

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

GIOVANNI MORAGLIO

**Sulla transizione ordine-disordine della lega  $\text{CdMg}_3$**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.6, p. 558–562.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1967\\_8\\_43\\_6\\_558\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_6_558_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

**Scienza dei metalli.** — *Sulla transizione ordine-disordine della lega CdMg<sub>3</sub>* (\*). Nota di GIOVANNI MORAGLIO, presentata (\*\*) dal Socio G. NATTA.

SUMMARY. — The order-disorder transition of the CdMg<sub>3</sub> alloy was examined from the thermal point of view, by an apparatus of differential thermal analysis, of calorimetric type, with higher performance in respect of normal DTA apparatus, as to sensitivity, accuracy and resolution power.

It was found that the transition: *a*) is practically complete in the range of temperature from 70° to 185°C, and *b*) occurs in two steps, corresponding to two peaks, the former being weaker at 100°–110°C, and the latter sharper at 154°C.

Transition enthalpy is 5.8 cal *g*<sup>-1</sup>, and entropy 0.65 cal/*g* atom °K, which indicates a degree of short-range order in the alloy above the transition. By a cooling rate through the transition as high as 4°C/min, the alloy practically reaches the highest possible order.

In corrispondenza delle transizioni ordine-disordine le leghe metalliche manifestano, come noto, eccezionali valori di diverse proprietà; tuttavia particolare attenzione viene in genere dedicata alle proprietà volumetriche ed alle proprietà termiche, per il loro interesse pratico e per le loro implicazioni teoriche.

In questa Nota si ritiene interessante presentare i risultati di misure delle caratteristiche entalpiche ed entropiche della transizione che subisce la lega CdMg<sub>3</sub> passando dalla configurazione superreticolare a quella di lega sostituzionale.

L'esame di questa trasformazione dal punto di vista termico è stato tentato tempo fa da Buck e coll. [1] sulla base di determinazioni elettrochimiche e termiche delle entalpie di formazione della lega a temperature superiori e inferiori a quella di transizione, senza peraltro raggiungere risultati definitivi.

Successivamente Welber e coll. [2] mediante determinazioni in calorimetro adiabatico, trovarono un calore di trasformazione di 6,5 cal *g*<sup>-1</sup>. Essi furono in grado di precisare i seguenti aspetti della transizione: *a*) il diagramma calore specifico-temperatura presenta due picchi: uno, piuttosto debole, intorno a 97°C e l'altro più marcato a 153°C; *b*) la transizione è compresa nel campo di temperatura tra 80° e 160°C.

Qualche anno più tardi, Moore e Raynor [3] conclusero che il processo ordine-disordine doveva essere invece atermico, mentre Howlett e Raynor [4] hanno rilevato poco più tardi un calore di transizione di 4,3 cal *g*<sup>-1</sup>. Questi ultimi Autori hanno anche potuto osservare che, oltre al picco principale

(\*) Lavoro eseguito all'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(\*\*) Nella seduta del 9 dicembre 1967.

intorno a 157°, vi era un picco a 140°, mentre era assente quello a 97° messo in evidenza da Welber. Recentemente lo studio della lega CdMg<sub>3</sub> è stato ripreso da Frantz e Gantois [5]. Questi, nel corso di un lavoro a carattere essenzialmente strutturalistico, hanno dimostrato la termicità della transizione, senza tuttavia attribuire un valore del calore in giuoco; inoltre il metodo di analisi termica differenziale da essi impiegato era evidentemente di scarso potere risolutivo e non ha consentito di mettere in rilievo alcun dettaglio sulle caratteristiche della transizione.

Si è ritenuto utile riprendere questo argomento con misure di analisi termica differenziale, eseguita mediante il « Differential Scanning Calorimeter » (D.S.C.) della Perkin-Elmer, le cui caratteristiche strumentali appaiono adatte a risolvere questo problema.

Questo tipo di apparecchio consente infatti misure dirette degli effetti termici dei materiali in esame, evitando le approssimazioni delle tarature che si rendono necessarie con gli strumenti di analisi termica differenziale più noti; inoltre la sua alta sensibilità permette l'impiego di piccole quantità di materiale con conseguente ottimo potere risolutivo.

La lega da sottoporre ad esame è stata preparata impiegando Cd puro ad un titolo maggiore del 99,9 %, e Mg con purezza assai prossima al 99,8 %. I due metalli, ciascuno in quantità esattamente stechiometrica per dare la lega voluta, sono stati fusi e mescolati in crogiolo di grafite, in atmosfera di argo, e quindi raffreddati. Previa politura meccanica dello strato superficiale, sono stati prelevati alcuni campioni per asportazione in diversi punti dal lingotto metallico. I campioni sono stati controllati mediante analisi dell'assorbimento atomico al fine di verificare il rapporto tra le quantità dei due metalli: la media dei risultati ha dato:

$$\frac{\text{atomi di Cd}}{\text{atomi di Mg}} = \frac{24,8}{75,2}.$$

La lega è stata quindi esaminata al D.S.C. sia sotto forma di scaglie ottenute mediante tornitura, sia sotto forma di piccolo pezzo unico: in ogni caso la quantità necessaria per l'analisi non superava i 20 milligrammi. Come velocità di riscaldamento sono stati scelti i valori standard di 8° e 16° C/minuto.

Il valore dell'entalpia di transizione, calcolabile dai termogrammi, è risultato indipendente sia dalla velocità impiegata nel riscaldamento, sia dalla pezzatura dei campioni: esso dipende invece dalla storia termica dei campioni stessi nel senso che il valore dell'entalpia di transizione aumenta con l'aumentare del tempo di ricottura del campione. Tuttavia, come verrà esposto in seguito, il limite massimo nell'entalpia di transizione si può già raggiungere con buone approssimazioni, preparando il campione per raffreddamento a velocità di 4° C/minuto tra 200° e 30° C.

I campioni con i quali è stata studiata la transizione, sono stati preparati per raffreddamento, nei limiti di temperatura sopra citati, alla velocità di 1° C/minuto.

In base a dodici prove è risultato:

$$\Delta H_{tr} = 5,8 \pm 0,3 \text{ cal } g^{-1} = 268 \pm 15 \text{ cal/g atomo.}$$

Il dato così rilevato risulta compreso tra quelli riportati nei precedenti citati lavori [2] e [4], anche se più prossimo al primo di essi.

In fig. 1 è riportato un termogramma tipico ottenuto in una delle prove effettuate. In esso è possibile rilevare, tra l'altro, che la transizione avviene in un campo piuttosto limitato di temperatura, come è da aspettarsi nel caso di una lega del tipo  $AB_3$ , anche se i limiti di temperatura entro cui è compresa la transizione sono più ampi di quelli segnalati dai precedenti lavori [2, 4].

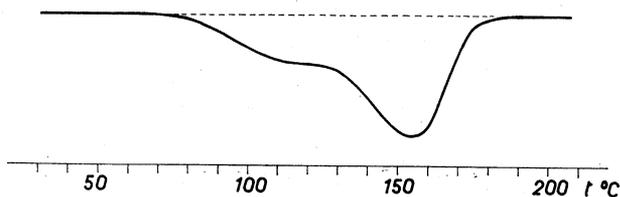


Fig. 1.

Più precisamente la transizione ha praticamente luogo tra  $70^\circ$  e  $185^\circ\text{C}$ , ed oltre ad un massimo a  $154^\circ$ , che coincide molto bene con quello rilevato da Welber, ne esiste un altro intorno a  $100 \div 110^\circ\text{C}$ , che corrisponde pure abbastanza bene a quello di  $97^\circ$  rilevato dallo stesso Autore. Numerosi tentativi da noi fatti per mettere in evidenza un eventuale picco a  $140^\circ\text{C}$ , quale quello riportato da Raynor [4], non hanno invece dato alcun risultato.

Di notevole interesse si presenta nelle trasformazioni termodinamiche, il calcolo della variazione di entropia che, com'è noto, si identifica col rapporto tra il calore di trasformazione e la temperatura assoluta.

Poiché tuttavia il processo di transizione qui considerato non è isoterma, il calcolo non risulta così immediato. Esso ha potuto essere effettuato suddividendo ciascun termogramma in strisce rispetto ai valori della temperatura, di dieci in dieci gradi: ciascuna striscia del diagramma poteva così essere considerata con buona approssimazione corrispondente ad un processo isoterma, avente luogo alla temperatura mediana della striscia. L'entropia globale si otteneva come sommatoria dei rapporti tra le entalpie parziali e le corrispondenti temperature medie.

Riferendo la variazione di entropia ad un grammo-atomo di lega è risultato:

$$\Delta S_{tr} = 0,65 \text{ cal/g atomo } ^\circ\text{K}$$

valore che è apprezzabilmente minore di 1,12, calcolabile per un corrispondente processo di miscelazione ideale.

La differenza può essere giustificabile in base al fatto che dopo la transizione resta distrutto l'ordine a lunga distanza, ma permane ancora un ordine a corta distanza; in altre parole la probabilità di occupazione delle posizioni reticolari da parte di ciascun atomo delle due speci atomiche non è casuale,

ma è influenzata dalla natura degli atomi con cui esso si trova in coordinazione reticolare. Ciò crea, in ultima analisi, dei contatti preferenziali rilevabili appunto quantitativamente dalle misure entropiche, se confrontate con il valore di  $\Delta S$  di un analogo processo di supposta completa casualità.

La persistenza di un certo grado di ordine a corta distanza al di sopra della transizione della lega  $\text{CdMg}_3$  è stata pure riscontrata mediante misure ai raggi X [5], anche se soltanto in via qualitativa.

Nella Tabella I sono riportati infine risultati tipici di determinazioni di entalpia di transizione in funzione della storia termica del campione. Le prove sono state tutte effettuate su un campione preparato per tornitura con velocità di riscaldamento di  $16^\circ \text{C}/\text{minuto}$ . La prima prova è stata fatta sul campione raffreddato da  $200^\circ \text{C}$  a temperatura ambiente a  $16^\circ \text{C}/\text{minuto}$ ; le prove successive sono state effettuate in modo analogo sul campione raffreddato a velocità decrescenti secondo il fattore 2.

TABELLA I.

*Entalpie di transizione della lega  $\text{CdMg}_3$  per varie velocità di raffreddamento da  $200^\circ \text{C}$  a temperatura ambiente.*

( $\Delta H$  misurati riscaldando il campione a  $16^\circ \text{C}/\text{minuto}$ ).

N. della prova	Velocità di raffreddamento ( $^\circ\text{C}/\text{minuto}$ )	$\Delta H$ di transizione ( $\text{cal } g^{-1}$ )
1	16	4,48
2	8	5,31
3	4	5,74
4	2	5,76
5	1	5,80
6	0,5	5,78

Dai dati riportati si nota che già nella terza prova l'ordinamento della lega, la cui entità è riflessa dal valore di  $\Delta H$ , ha praticamente raggiunto l'asintoto. Dai diagrammi si è pure potuto notare che il picco intorno a  $110^\circ$  diventa sempre più netto all'aumentare del tempo di ricottura del campione.

## CONCLUSIONI.

La transizione ordine-disordine della lega  $\text{CdMg}_3$  è stata esaminata dal punto di vista termico con un'apparecchiatura di analisi termica differenziale di tipo calorimetrico (D.S.C.), di migliorate prestazioni, per sensibilità, precisione e potere risolutivo, rispetto ai tradizionali apparecchi di A.T.D.

Si è rilevato quanto segue:

I) La transizione avviene praticamente in modo completo nel campo di temperatura compreso tra  $70^{\circ}$  e  $185^{\circ}\text{C}$ .

II) La transizione avviene in due tempi, corrispondenti a due picchi: uno più netto a  $154^{\circ}$  ed uno più attenuato a  $100^{\circ} \div 110^{\circ}\text{C}$ .

III) L'entalpia di transizione è di  $5,8 \text{ cal g}^{-1}$  e l'entropia di  $0,65 \text{ cal/g}$  atomo  $^{\circ}\text{K}$ .

Quest'ultimo valore dà la misura del grado di permanenza, al di sopra della transizione, di un ordine a corta distanza nella lega.

IV) Già per velocità di raffreddamento di  $4^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ , nell'effettuarsi della transizione, si ottiene praticamente il massimo ordinamento possibile della lega.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] T. M. BUCK, W. E. WALLACE e R. M. RULON, « J. Am. Chem. Soc. », 74, 136 (1952).
- [2] B. WELBER, R. WEBERER e F. TRUMBORE, « Acta Met. », 1, 374 (1953).
- [3] A. MOORE, G. V. RAYNOR, « Acta Met. », 5, 601 (1957).
- [4] G. V. RAYNOR, *The Physical Metallurgy of Magnesium and its Alloys*, Pergamon Press, 1959, p. 313.
- [5] C. FRANTZ e M. GANTOIS, « Compt. Rend. », 264, Serie C, 671 (1967).