

***INGEGNERIA MECCANICA***

***CORSO DI TECNOLOGIA DEI MATERIALI***

***DIAGRAMMI DI STATO***

***INGEGNERIA MECCANICA - CORSO DI TECNOLOGIA DEI MATERIALI***

# Cambiamento di Fase nei Materiali e Rilevanza Industriale

- In qualsiasi applicazione o industria in cui la **struttura** di un materiale **cambia** da una forma all'altra, sia per progettazione che accidentalmente, ci sono conseguenze ingegneristiche che devono essere prese in considerazione.

Esempi di tali industrie sono:

- Industrie di **fonderia** in cui il metallo fuso è solidificato nello stampo
  - Industrie di **saldatura** in cui il materiale solido di alimentazione viene fuso per unire due componenti e solidificato di nuovo
  - Industria di **trattamenti termici** in cui avvengono cambiamenti di fase allo stato solido del materiale
  - Le industrie **energetiche** utilizzano il cambiamento di fase nei materiali per immagazzinare e rilasciare energia
  - L'industria delle **centrali elettriche** utilizza il passaggio da liquido a vapore per turbine di potenza
- Pertanto, è fondamentale che tutti gli ingegneri comprendano il concetto di **cambiamento di fase** e la sua influenza sul comportamento dei materiali

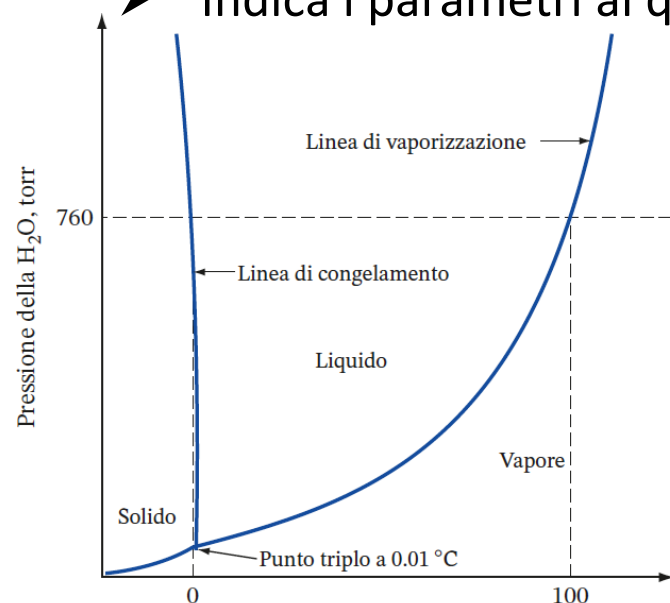
# Equilibrio di Fase

- Che cos'è una **fase**? Una regione in un materiale che ha **struttura, proprietà e composizione uniformi** e mantiene un **confine distinto** con altre fasi differenti:
  - Ghiaccio, acqua e vapore acqueo sono tre fasi distinte di H<sub>2</sub>O dovute a differenze nello stato (solido, liquido e vapore).
  - Fibra di vetro e matrice epossidica (vetro-resina) sono entrambi solidi, ma sono fasi distinte a causa di differenze nella composizione
  - Il ferro a temperatura ambiente (CCC) e superiore a 912°C (CFC) sono entrambi solidi e hanno la stessa composizione, ma sono fasi distinte a causa di differenze nella struttura (CCC contro CFC)
- Che cosa è l'**equilibrio**? Lo stato di un sistema quando **tutte le forze e le energie** sono **bilanciate** determinando un sistema **stabile** senza tendenza a cambiare con il tempo.
- Quando nel sistema è presente più di una fase con variabili influenti come pressione, temperatura e composizione, è necessaria l'analisi delle fasi.

# Diagramma di Fase

## **Diagramma di fase (o di stato):**

- Rappresentazione grafica delle fasi presenti in un sistema di materiale a diverse temperature, pressioni e composizioni
- Sono sviluppati basandosi sull'assunzione che le condizioni di equilibrio sono il risultato di un lento raffreddamento (ci si avvicina all'equilibrio, ma mai completamente mantenuto)
- Indica i parametri ai quali le fasi cambiano e coesistono



Discussione in classe: Discutete cosa succede alla temperatura di fusione del ghiaccio con l'aumento della pressione  
Che cos'è il punto triplo?

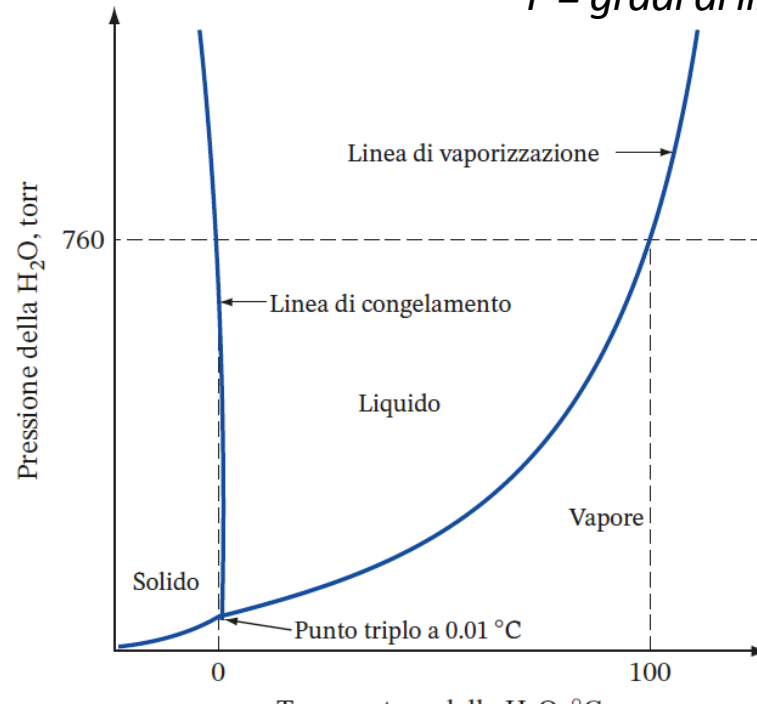
Diagramma di stato Pressione-Temperatura per l'acqua pura

# Regola delle Fasi di Gibbs

- Utilizzando considerazioni termodinamiche, Gibbs sviluppò una relazione che determina il numero di fasi che possono coesistere in equilibrio in un dato sistema

$$P + F = C + 2$$

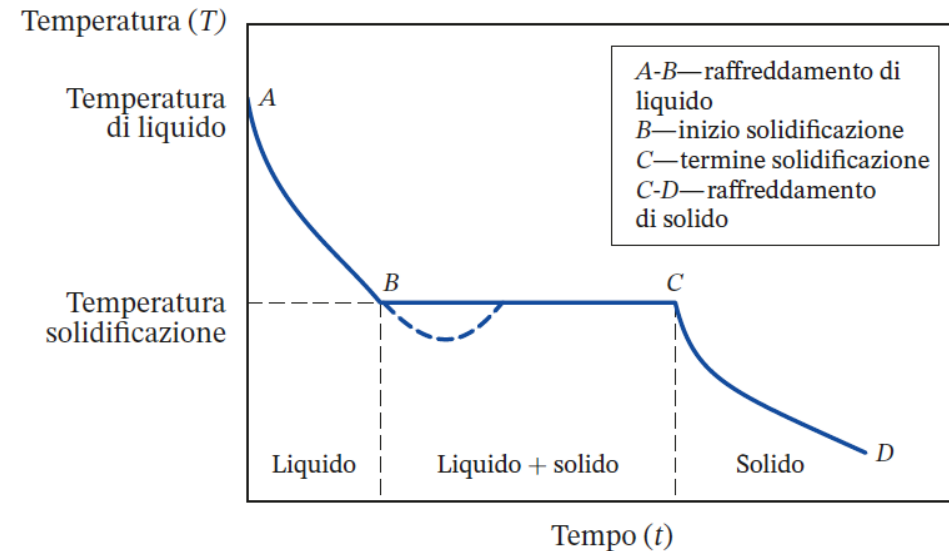
$P$  = numero di fasi che coesistono in un sistema  
 $C$  = numero di componenti  
 $F$  = gradi di libertà



- Per esempio, per l'acqua pura, al punto triplo, coesistono 3 fasi,  $P = 3$
- C'è un componente (acqua) nel sistema,  $C = 1$
- Quindi, il grado di libertà  $F$  è  
 $3 + F = 1 + 2$        $F = 0$
- $F$  indica il numero di variabili che possono essere cambiate senza variare il numero delle fasi in quel punto

## Curve di Raffreddamento

- La **temperatura** del metallo fuso viene registrata **in funzione del tempo** mentre si raffredda a temperatura ambiente - **curva di raffreddamento**
- C'è un netto cambiamento di pendenza ogni volta che c'è cambiamento di fase
- Per un metallo puro, la curva di raffreddamento mostra una regione piana a una specifica temperatura, in cui il liquido si trasforma in solido (cambio di fase da liquido a solido)
- Per i metalli puri, la regione piana o *plateau* indica arresto termico: calore perso = calore fornito dal metallo che si sta solidificando
- Nella regione di *plateau*, c'è una miscela di due fasi in equilibrio.



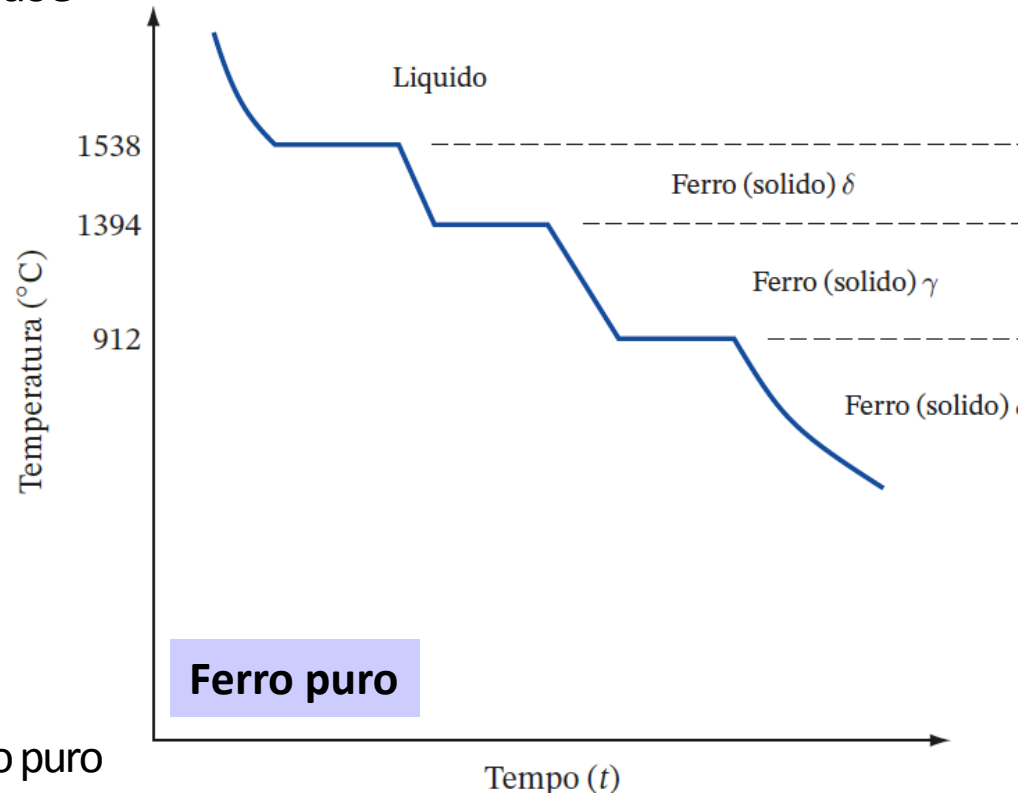
I metalli puri solidificano ad una specificata temperatura con alcuni sottoraffreddamenti richiesti (linea tratteggiata), ma le leghe solidificano in un intervallo di temperature.

# Curve di Raffreddamento

- Le curve di raffreddamento rilevano tutti i cambiamenti di fase, comprese le trasformazioni da liquido a solido e da solido a solido
- Le informazioni raccolte dalle curve di raffreddamento sono utilizzate per sviluppare diagrammi di fase

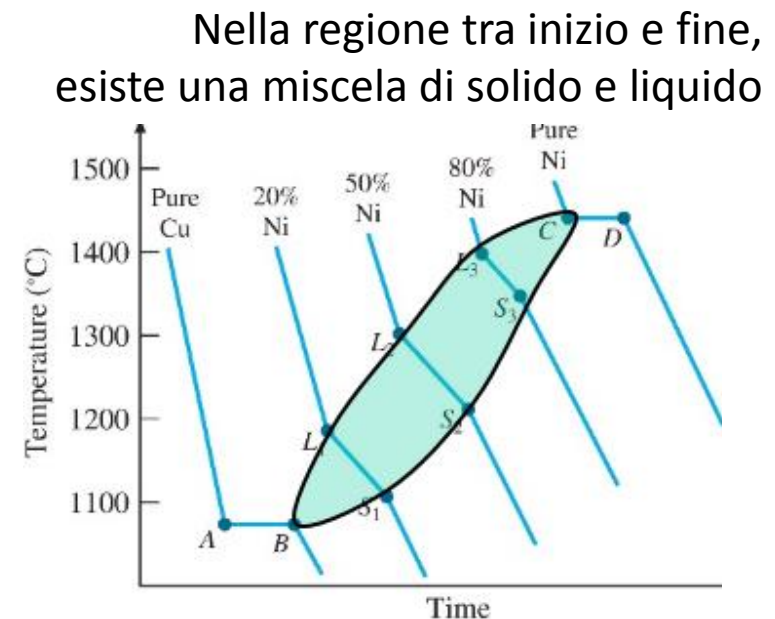
Discussione in classe: Discutete le caratteristiche principali della curva di raffreddamento del ferro puro. Cosa indica ogni *plateau*?

Curva di raffreddamento del ferro puro



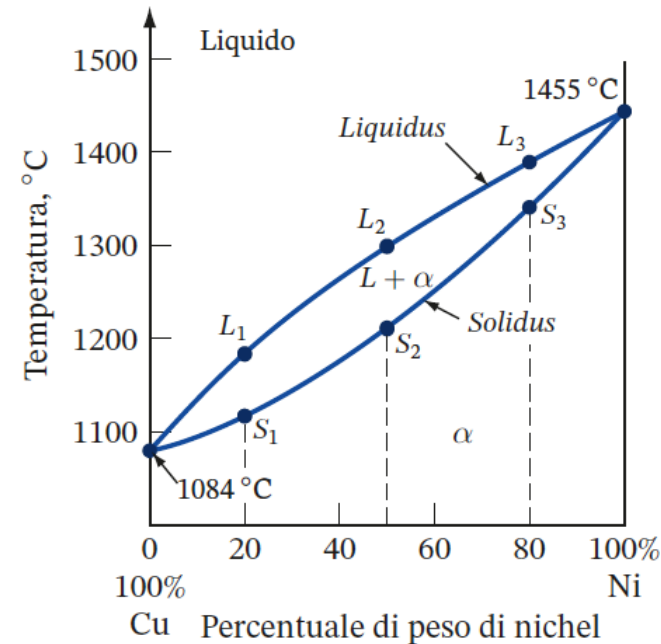
## Diagramma di Stato da Curve di Raffreddamento

- Per **costruire** un diagramma di stato per un **sistema binario**, ad esempio Cu-Ni, viene costruita prima una serie di curve di raffreddamento a diverse composizioni metalliche, si veda la figura in basso per varie composizioni Cu-Ni
- Sono identificati i punti di variazione di pendenza nelle curve di raffreddamento
- Nota: Cu e Ni puri solidificano a temperature specifiche
- Tuttavia, altre leghe **iniziano** la solidificazione ad una temperatura e la solidificazione termina ad una temperatura inferiore
- Se si collegano tutti i punti "inizio" e tutti i punti di "fine" per composizioni date, si ottiene un **diagramma di stato**
- Sopra la linea "inizio", la lega è tutta liquida
- Sotto la linea "fine", la lega è tutta solida



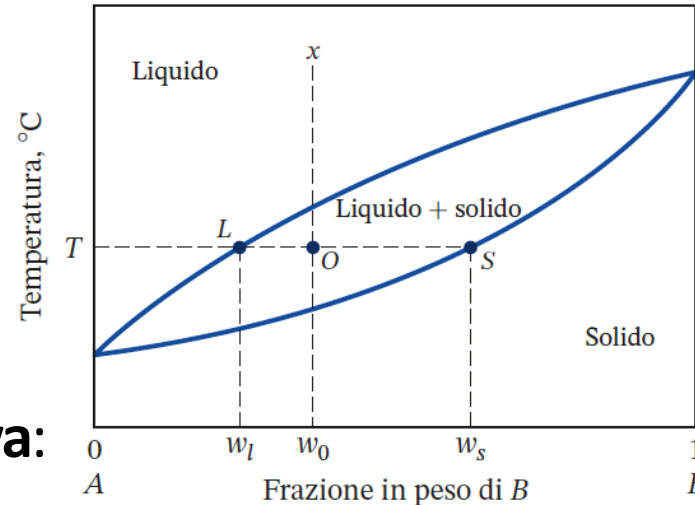
## Sistema di Lega Binaria Isomorfa

- Nel **sistema di lega binaria Cu-Ni**, il diagramma di fase costruito dalle curve di raffreddamento, è riportato in Figura
- Notare la regione liquida (**L**), la regione solida ( **$\alpha$** ) e la regione di miscela (**L +  $\alpha$** )
- La linea che indica l'inizio del processo di solidificazione è detta **liquidus**
- La linea che indica il completamento del processo di solidificazione è chiamata **solidus**
- Questo particolare sistema di lega è chiamato **sistema binario isomorfo** perché i due componenti sono completamente solubili l'uno nell'altro sia allo stato liquido che solido (non formano una terza fase)



## La Regola della Leva

- Nella regione di miscela (L +  $\alpha$ ), la composizione delle fasi liquido (L) e solido ( $\alpha$ ) a qualsiasi temperatura può essere determinata disegnando una linea (*tie line*) che parte dalla **composizione della lega complessiva,  $w_0$** , ad una determinata temperatura (T) (la linea orizzontale è la linea LOS)
- La composizione nel punto L è la composizione del liquido,  **$w_l$** , nella miscela
- La composizione al punto S è la **composizione del solido,  $w_s$** , nella miscela
- La quantità di ogni fase può essere determinata applicando la **Regola della Leva**:

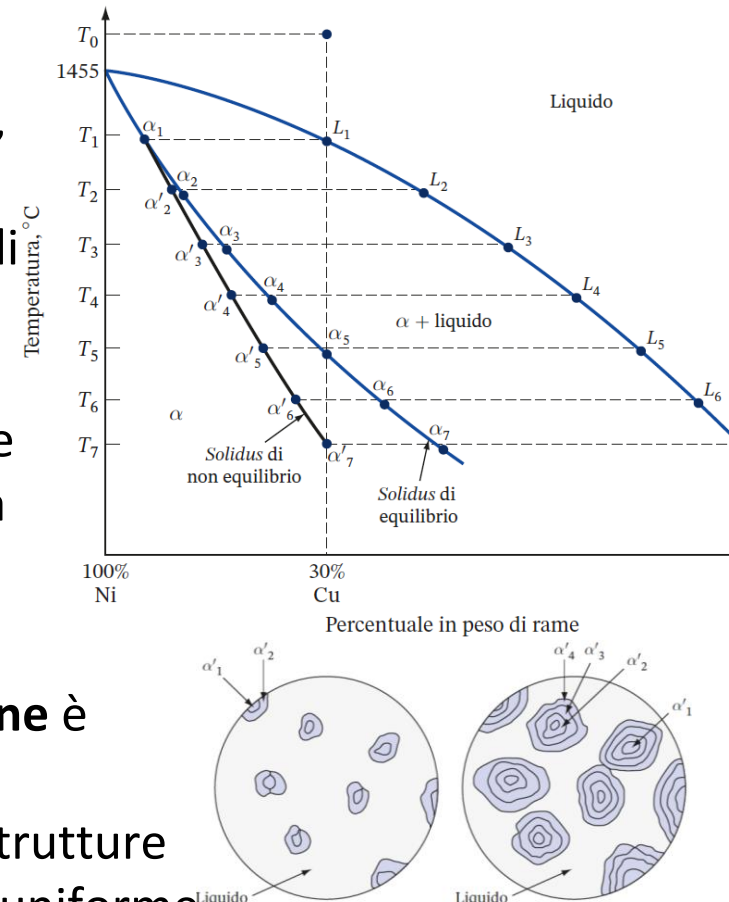


$$\text{Frazione in peso della fase solida} = X_S = \frac{\omega_0 - \omega_l}{\omega_s - \omega_l}$$

$$\text{Frazione in peso della fase liquida} = X_L = \frac{\omega_s - \omega_0}{\omega_s - \omega_l}$$

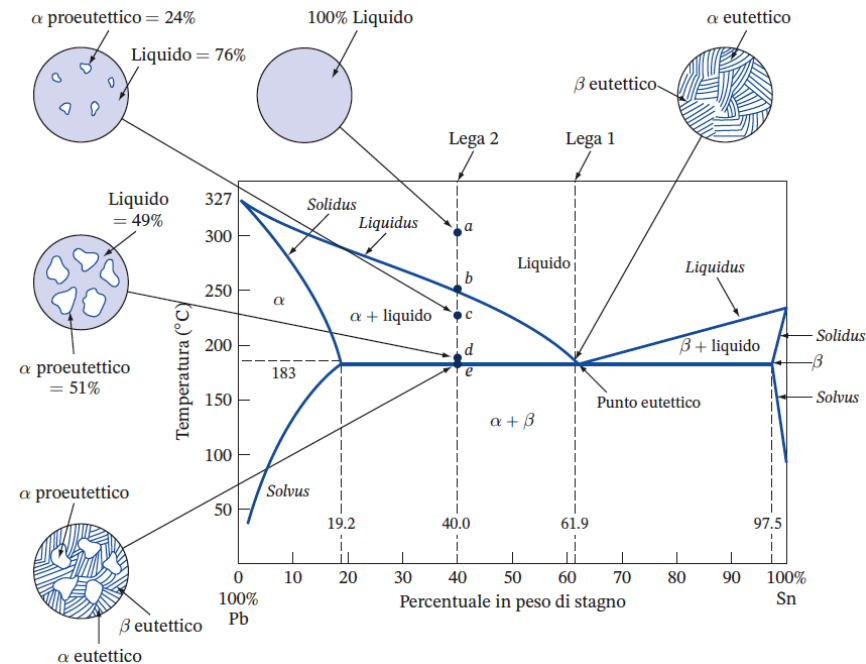
# Solidificazione Non in Equilibrio di Leghe

- Tutti i diagrammi di fase sono costruiti sulla base di velocità di raffreddamento molto lente per avvicinarsi all'equilibrio
- Se la velocità di raffreddamento è elevata, prevarrà una **solidificazione non in equilibrio** delle leghe spostando il solido di equilibrio verso sinistra
- Il raffreddamento rapido si traduce in una **microstruttura a grani** di solidi con diverse composizioni (vedi figura in basso a destra)
- Si formano spesso microstrutture a grani in getti, ma non sono desiderabili
- Il trattamento termico di **omogeneizzazione** è svolto sulle leghe fuse (al di sotto della temperatura di fusione) per eliminare le strutture a grani e produrre una microstruttura più uniforme



## Sistema Eutettico di Lega Binaria

- A differenza dei componenti di un sistema binario isomorfo (Cu-Ni), in alcuni sistemi di leghe binarie, i due componenti hanno una solubilità solida limitata l'uno nell'altro; ad esempio Pb-Sn; **eutettico binario**
- Le regioni di solubilità solida limitata ad ogni estremità del diagramma sono designate come  $\alpha$  e  $\beta$ , dette **soluzioni solide terminali**
- La fase  $\alpha$  è una **soluzione solida ricca di piombo** e la fase  $\beta$  è una **soluzione solida ricca di stagno**
- $\alpha$  può disciogliere un massimo di 19.2% Sn nella sua struttura, mentre  $\beta$  può dissolvere un massimo di 2.5% in peso di Pb nella sua struttura
- La solubilità massima si verifica a **183 °C**, la posizione dell'**isoterma eutettica**
- In tutti i sistemi binari eutettici, c'è una lega specifica che ha la **più bassa temperatura di fusione**, chiamata **lega eutettica**
- La composizione di questa lega per il sistema Pb-Sn è 61.9% Pb – 38.1% Sn, detta **composizione eutettica**

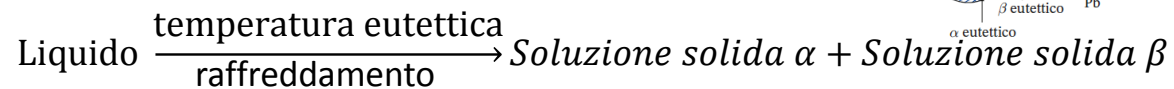


# Sistema Eutettico di Lega Binaria

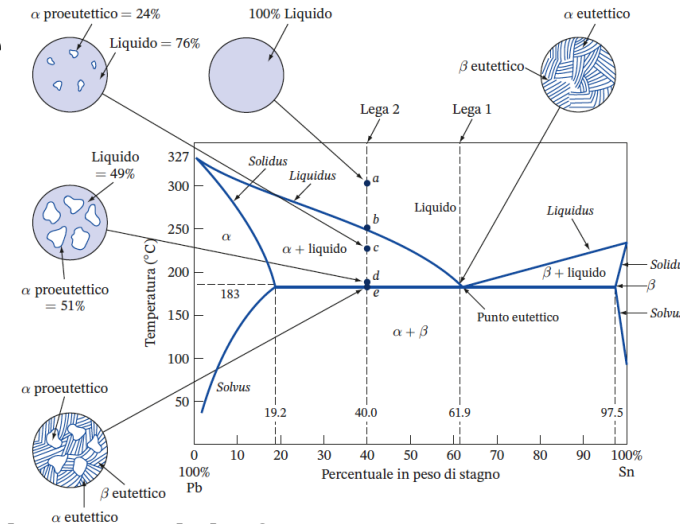
- Leghe con Pb % in peso superiore a 19.2 e inferiore a 61.9 sono chiamate **leghe ipoeutettiche**
- Leghe con Pb % in peso superiore a 61.9 e minori di 97.5 sono chiamati **leghe ipereutettiche**

- Per la lega 1 in figura, la **lega eutettica**, dopo il raffreddamento da uno stato liquido, si trasforma direttamente in una miscela di due solidi ( $\alpha + \beta$ )

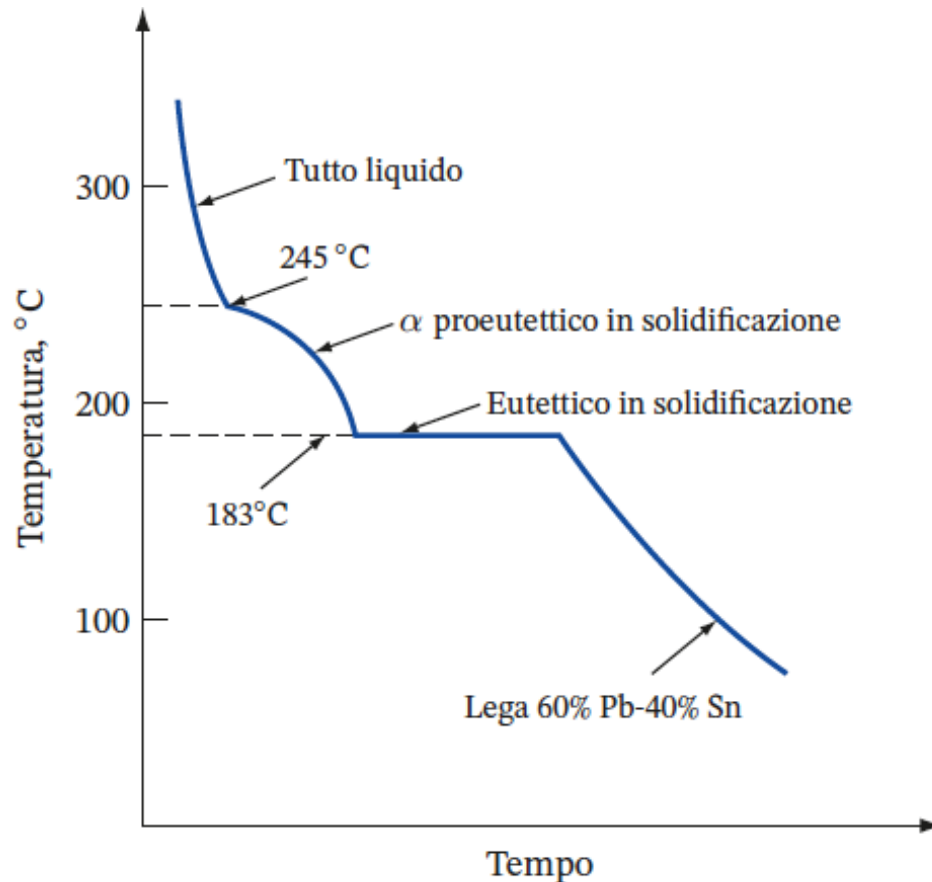
- La reazione si chiama **reazione eutettica**:



- La microstruttura della lega ipoeutettica contiene solidi dalla regione ( $\alpha + L$ ) chiamata **primaria o proeutettica  $\alpha$**  in aggiunta alla fase eutettica
- La microstruttura della lega ipereutettica contiene solidi dalla regione ( $\beta + L$ ) chiamata **primaria o proeutettica  $\beta$**  in aggiunta alla fase eutettica
- La lega eutettica contiene **solo** la microstruttura **eutettica**



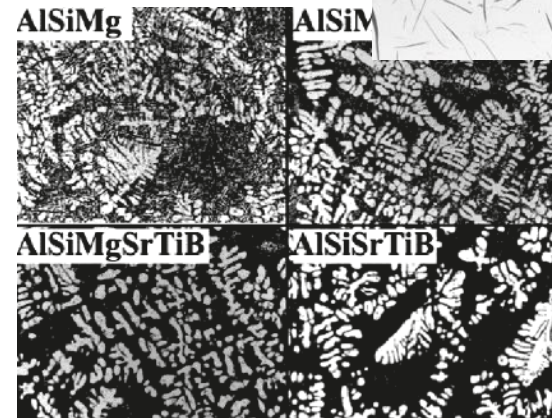
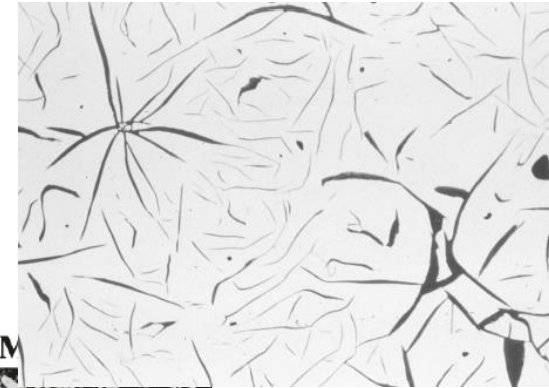
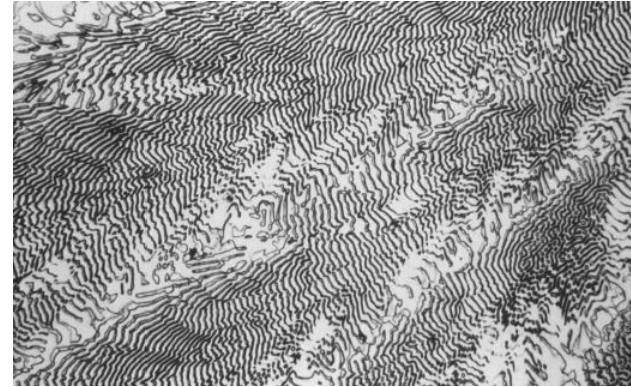
## Lento Raffreddamento della Lega 60% Pb – 40% Sn



- Liquida a 300 °C
- A circa 245 °C si forma il primo solido – **solido proeutettico**
- Appena sopra 183 °C la composizione  $\alpha$  segue la linea di *solidus* e la% in peso di Sn varia tra 40 e 61.9%
- Alla temperatura eutettica, si solidifica tutto il liquido restante
- Un ulteriore raffreddamento abbassa il contenuto di Sn in  $\alpha$  e di Pb in  $\beta$

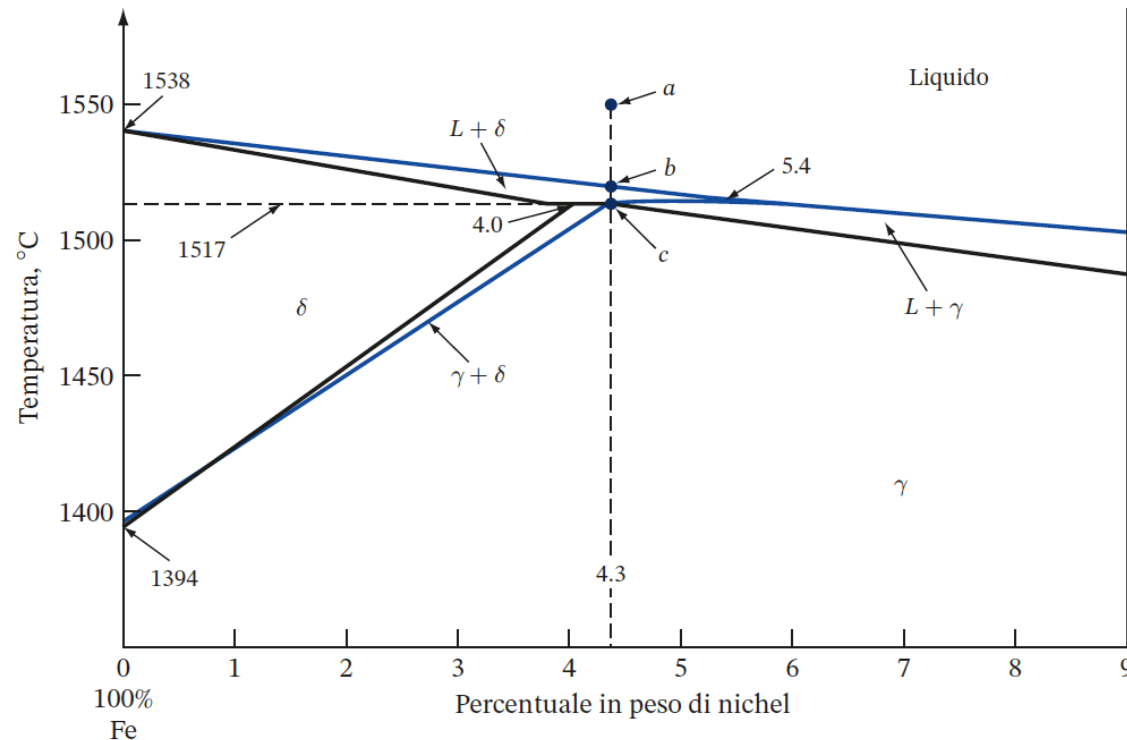
## Strutture Eutettiche

- La microstruttura eutettica al 100% è costituita da fasi  $\alpha$  (scure) e  $\beta$  (chiare) stratificate (lega Pb-Sn)
- La microstruttura di ghisa ipereutettica è costituita da fasi primarie  $\beta$  carburo di ferro (bianco) ed eutettico (stratificato)
- La microstruttura di leghe ipoeutettiche è costituita da fasi primarie  $\alpha$  (bianche) ed eutettiche (scure)



## Sistema Peritettico di Lega Binaria

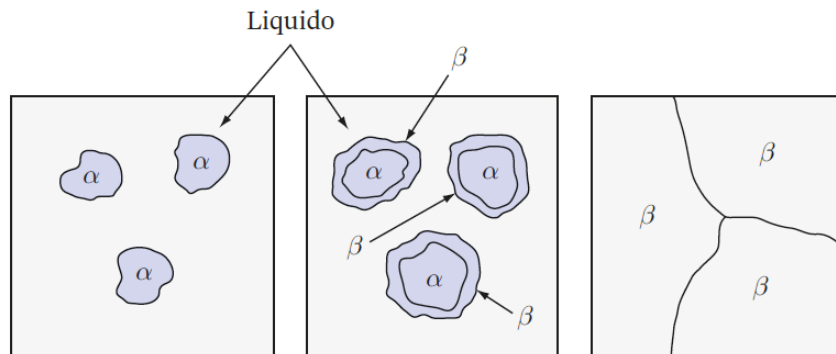
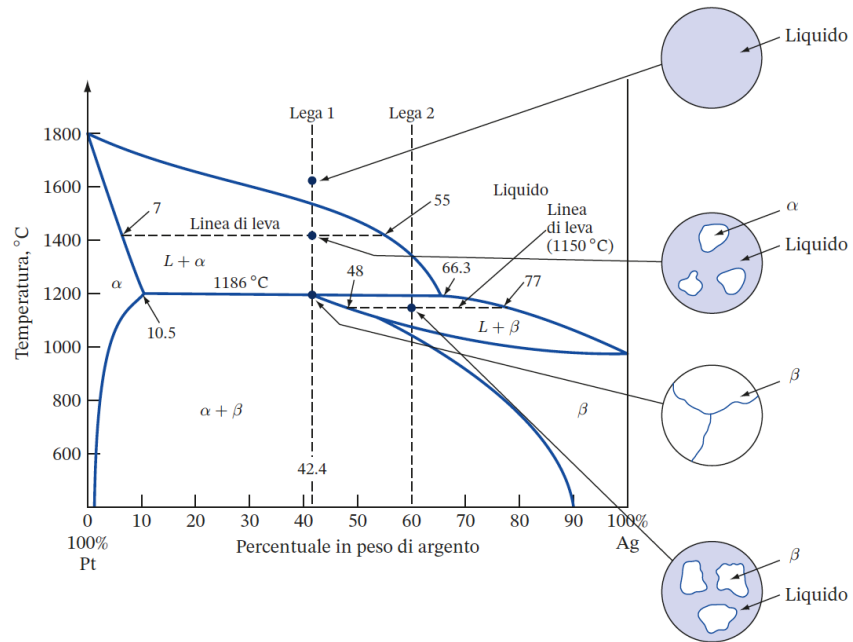
- **Reazione peritettica:** la fase liquida reagisce con una fase solida per formare una nuova e differente fase solida
- $Liquido + \alpha \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \beta$



- La reazione peritettica avviene quando una lega di Fe-4.3% Ni in peso raffreddata lentamente passa dalla temperatura peritettica pari a 1517 °C
- Il punto peritettico è invariante, cioè avviene a una specifica temperatura e composizione

Liquido (5.4% in peso Ni) +  $\delta$  (4.0% in peso Ni)  $\xrightarrow{\text{raffreddamento}}$   $\gamma$  (4.3% in peso Ni)

# Sistema di Lega Peritettica



- A 42.4 % Ag e a 1400 °C**

Fasi presenti	Liquido	Alfa
Composizione	55% Ag	7%Ag
Quantità di Fasi	42.4 – 7	55-42.4
	55 – 7	55 - 7
	= 74%	= 26%

- A 42.4% Ag e 1186 °C – ΔT**

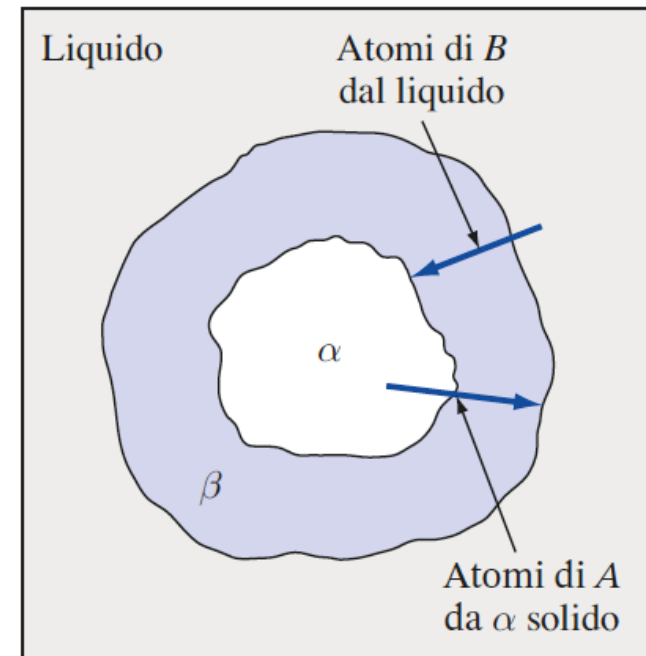
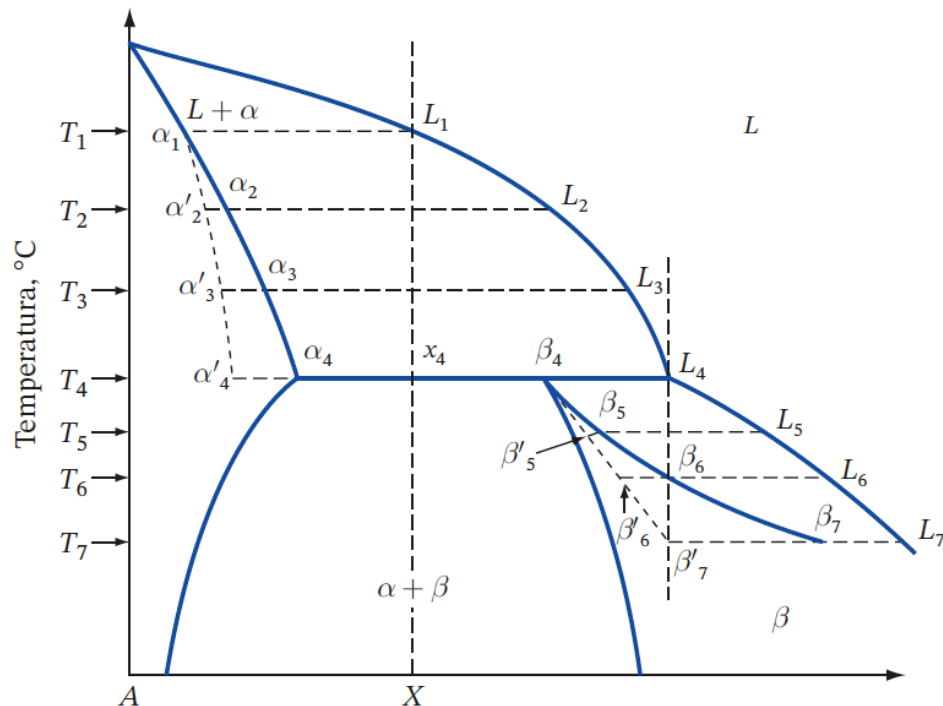
Fasi presenti	solo beta
Composizione	42.4% Ag
Quantità di Fase	100%

- A 42.4% Ag and 1186 °C + ΔT**

Fasi presenti	Liquido	Alfa
Composizione	66.3% Ag	10.5%Ag
Quantità di Fasi	42.4 – 10.5	66.3-42.4
	66.3 – 10.5	66.3–10.5
	= 57%	=43%

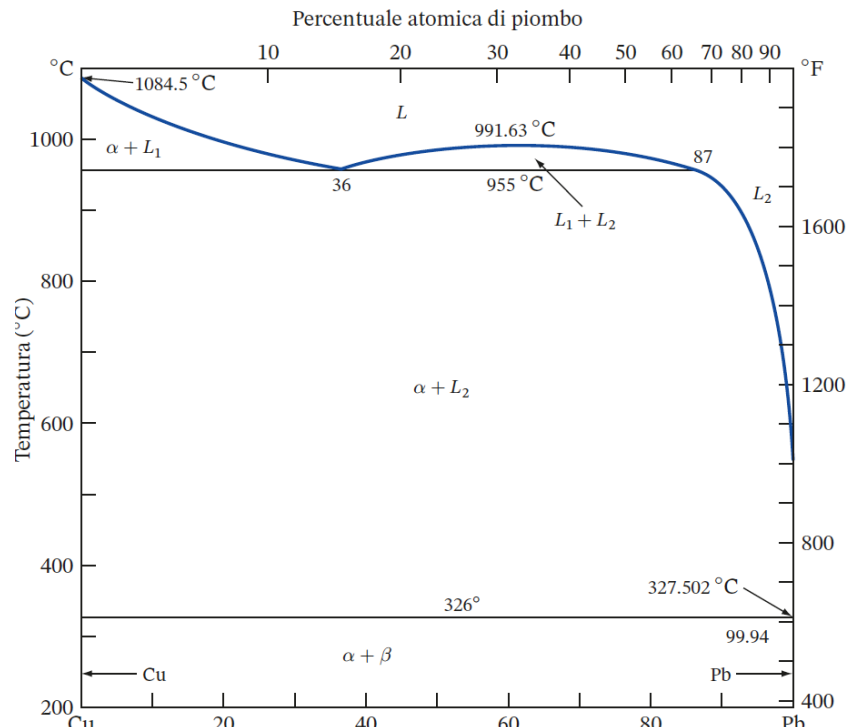
## Solidificazione Rapida in un Sistema Peritettico

- **Circondamento:** durante la reazione peritettica,  $L + \alpha \rightarrow \beta$ , la fase beta è presente attorno alla fase alfa
- La fase  $\beta$  costituisce una barriera di diffusione formando un nucleo di fase alfa



## Sistemi Binari Monotettici

- **Reazione monotettica:** la fase liquida si trasforma in una fase solida e un altro liquido
- $Liquido \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \alpha + L_2$

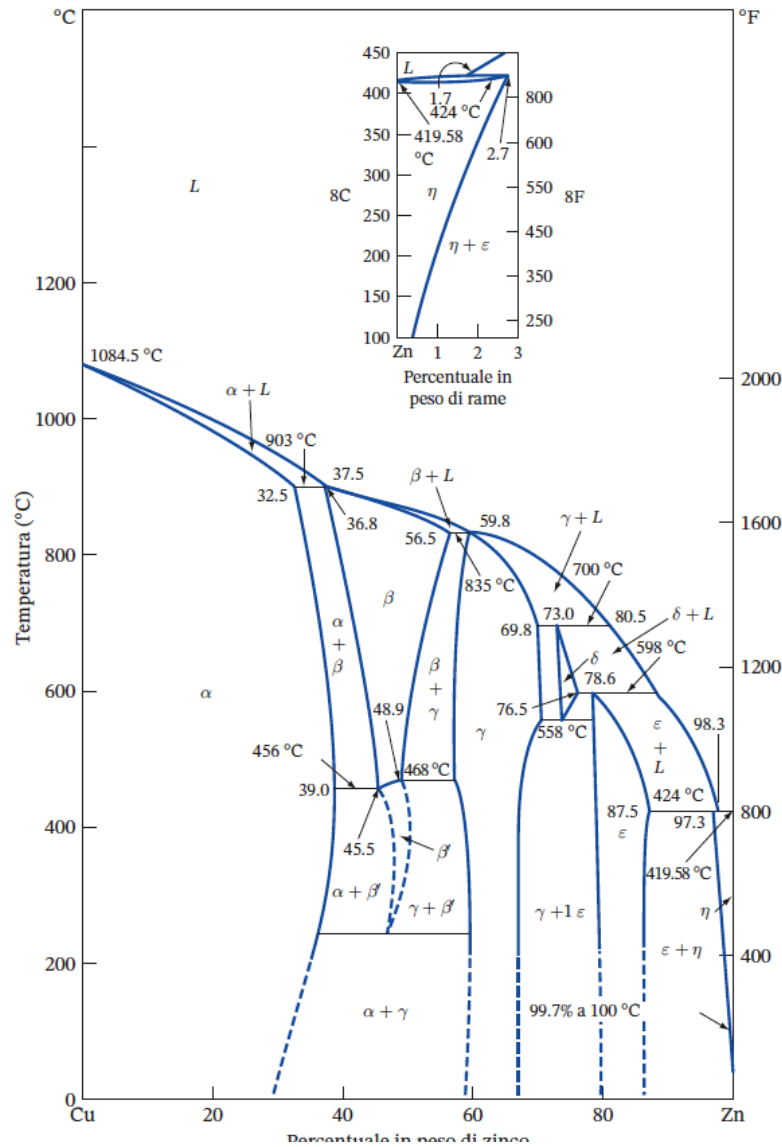


- I due liquidi sono immiscibili
- *Esempio:* il sistema rame-piombo a 955°C e 36% Pb

**Tabella 6.1** Fasi e tipi di reazioni invarianti che avvengono nei diagrammi di fase binari

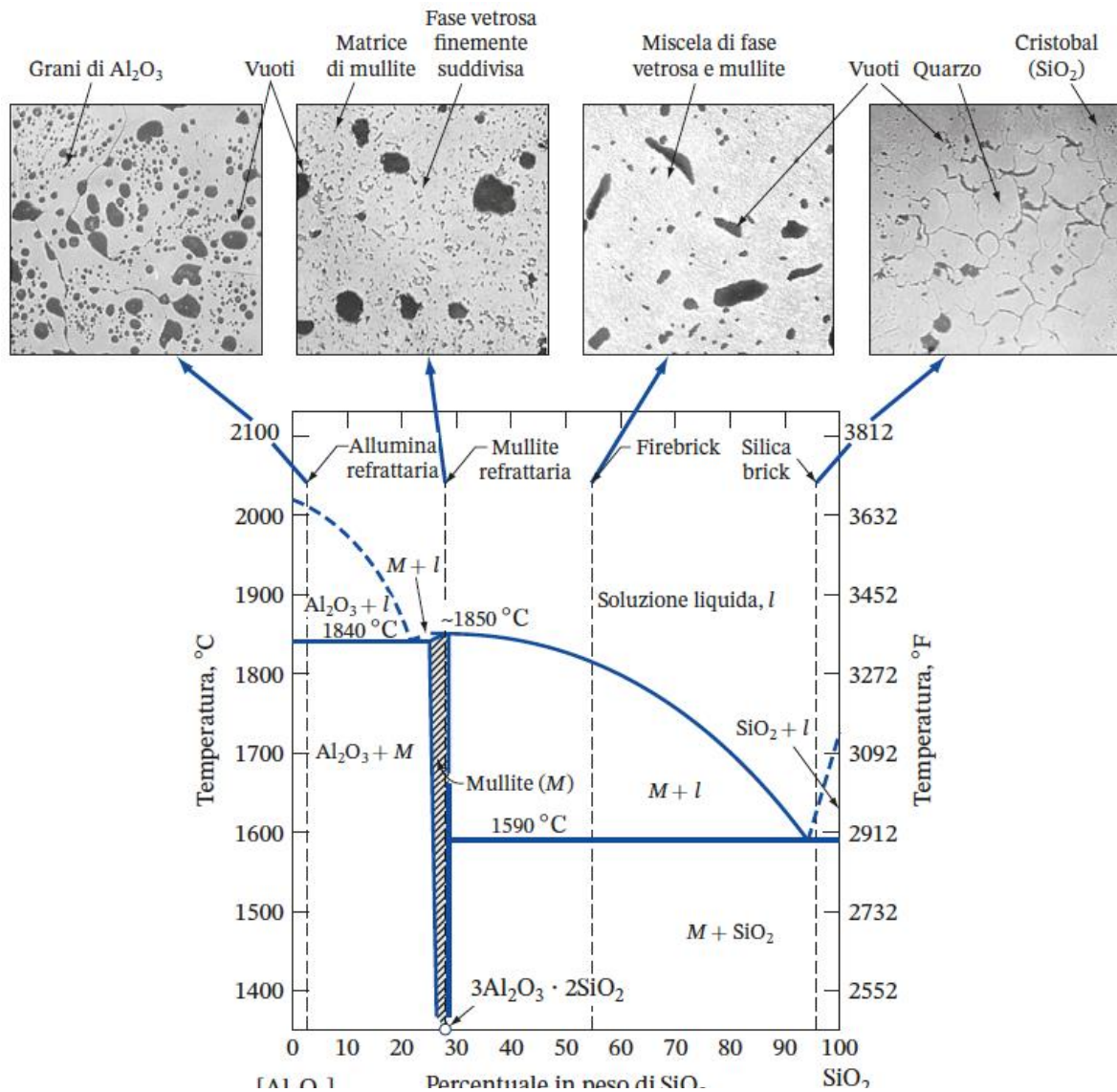
Nome della reazione	Equazione	Diagramma di stato caratteristico
Eutettico	$L \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \alpha + \beta$	$\alpha \leftarrow \begin{array}{c} L \\ \vee \end{array} \rightarrow \beta$
Eutettoide	$\alpha \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \beta + \gamma$	$\alpha \leftarrow \begin{array}{c} \alpha \\ \vee \end{array} \rightarrow \gamma$
Peritettico	$\alpha + L \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \beta$	$\alpha \leftarrow \begin{array}{c} \phantom{L} \\ \wedge \\ \beta \end{array} \rightarrow L$
Peritettoide	$\alpha + \beta \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \gamma$	$\alpha \leftarrow \begin{array}{c} \phantom{\gamma} \\ \wedge \\ \beta \end{array} \rightarrow \gamma$
Monotettico	$L_1 \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \alpha + L_2$	$\alpha \leftarrow \begin{array}{c} L_1 \\ \vee \\ L_2 \end{array} \rightarrow L_2$

# Fasi e Composti Intermedi



- **Fasi terminali:** fasi che si trovano alla fine del diagramma di stato
- **Fasi intermedie:** fasi che si trovano in un intervallo di composizioni all'interno del diagramma di stato
- **Esempi:** il diagramma Cu-Zn presenta sia fasi terminali sia fasi intermedie
- Cinque punti peritettici invarianti e un punto eutettico

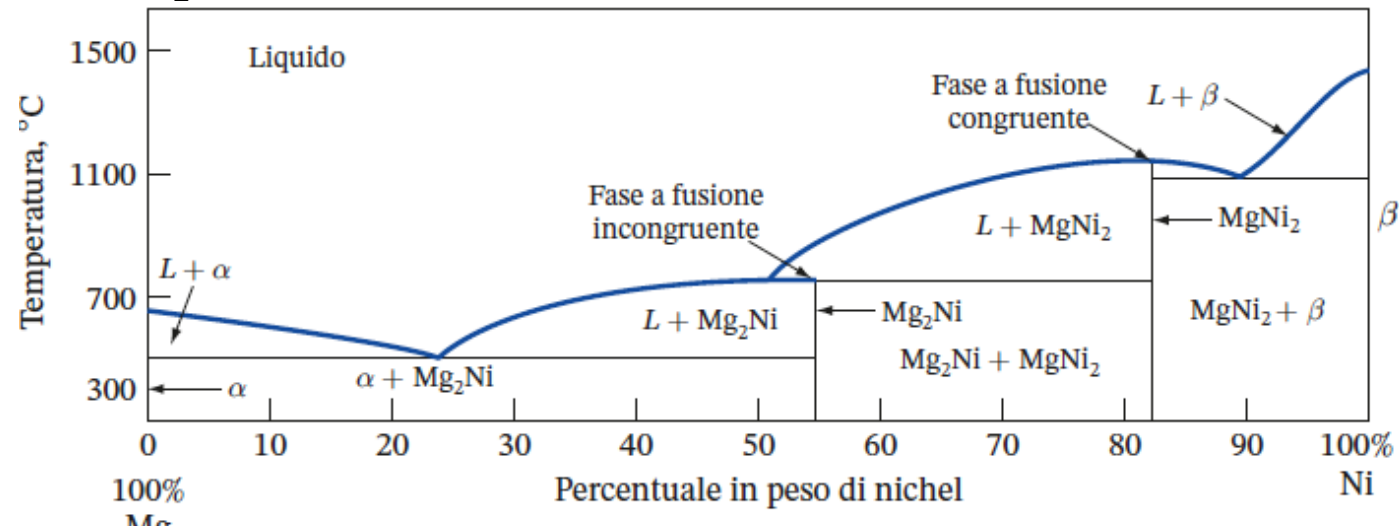
# Fasi Intermedie nei Ceramici



Nel sistema  $\text{Al}_2\text{O}_2 - \text{SiO}_2$ , si forma una fase intermedia detta mullite, che comprende il composto  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

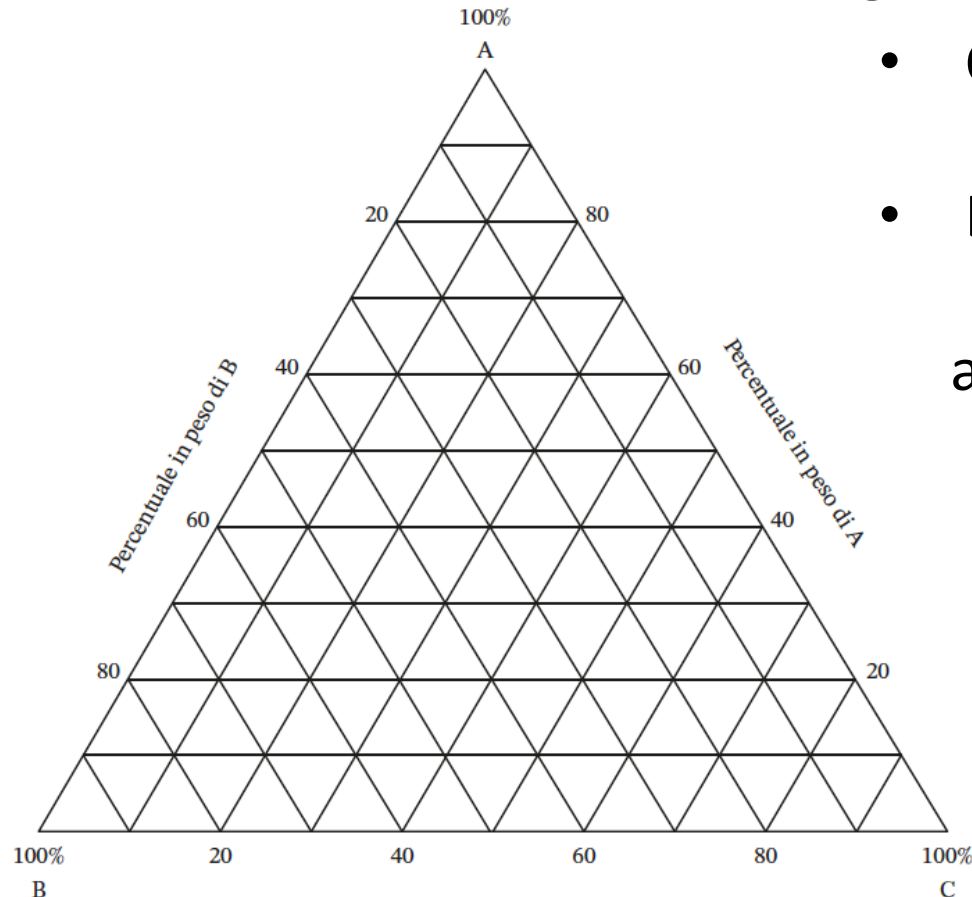
## Composti intermedi

- In alcuni diagrammi di stato, si formano composti intermedi – **composti stechiometrici**
- La percentuale di legame ionico/covalente dipende dalla elettronegatività
- Esempio: il diagramma di stato Mg-Ni contiene
  - $\text{Mg}_2\text{Ni}$  : composto con fusione congruente
  - $\text{MgNi}_2$  : composto con fusione incongruente



# Diagrammi di Stato Ternari - 1

- Tre componenti
- Costruito utilizzando un triangolo equilatero come base

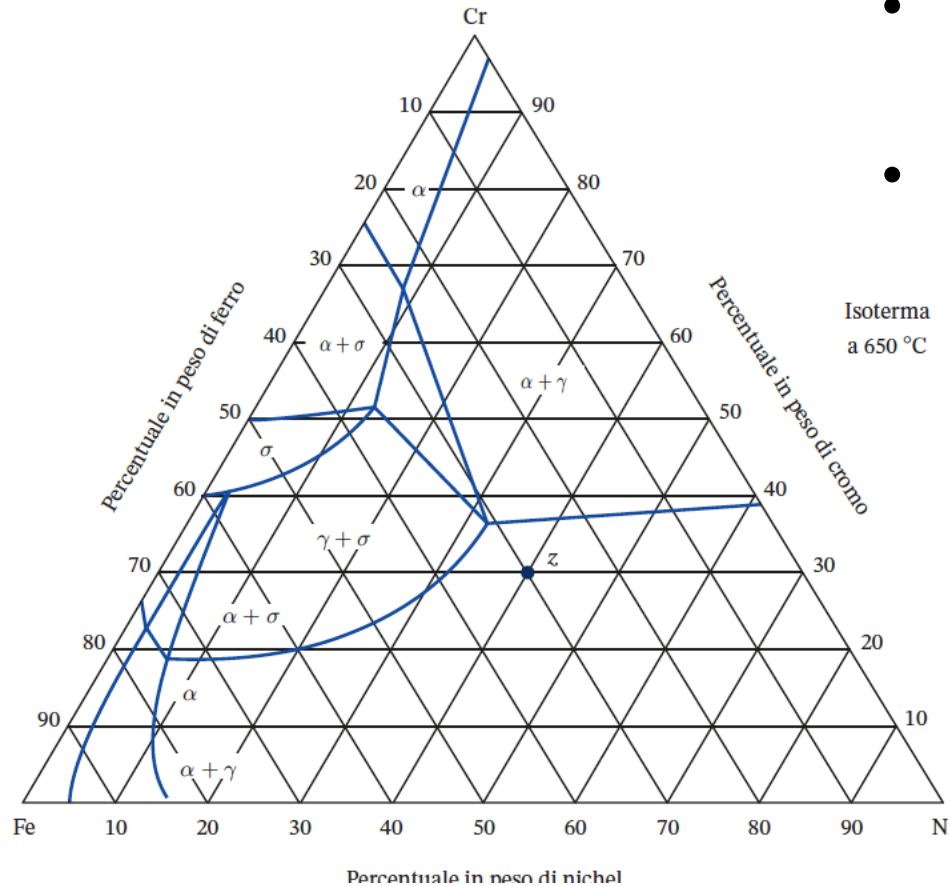


- Componenti puri ai vertici del triangolo
- La composizione di lega binaria è rappresentata agli spigoli

La temperatura può essere rappresentata uniforme nell'intero diagramma di stato  
→ sezione isoterma

## Diagrammi di Stato Ternari - 2

- *Esempio:* diagramma di stato Ferro - Cromo - Nichel



- Per questo sistema, reazione isoterma a 650 °C
- La composizione di ogni metallo in ogni punto del diagramma di stato può essere trovata disegnando una perpendicolare dal vertice del metallo puro al lato opposto e calcolando la lunghezza % della linea in quel punto