

# 7. Solidificazione e diagrammi di stato

---

7.1 Introduzione

7.2 Diagrammi di stato di sostanze pure

- fase, regola di Gibbs

7.3 Leghe binarie con completa miscibilità

- solubilità, soluzione solida, regola della leva
- solidificazione

7.4 Leghe binarie eutettiche

- la reazione eutettica, solidificazione nel sistema eutettico
- solidificazione e precipitazione
- correlazione con proprietà meccaniche

7.5 Riassunto

7.6 Domande di verifica

# 7.1 Introduzione

---

Diagrammi di stato sono rappresentazioni grafiche delle fasi presente in un sistema a diverse temperature  $T$  e composizioni (e anche pressioni).

Diagrammi di stato sono validi per condizioni di equilibrio (raffreddamento lento).

Si definisce una fase una porzione omogenea (sul livello microstrutturale) di un materiale che si differenzia da altri porzioni per diversità di microstruttura o composizione chimica.

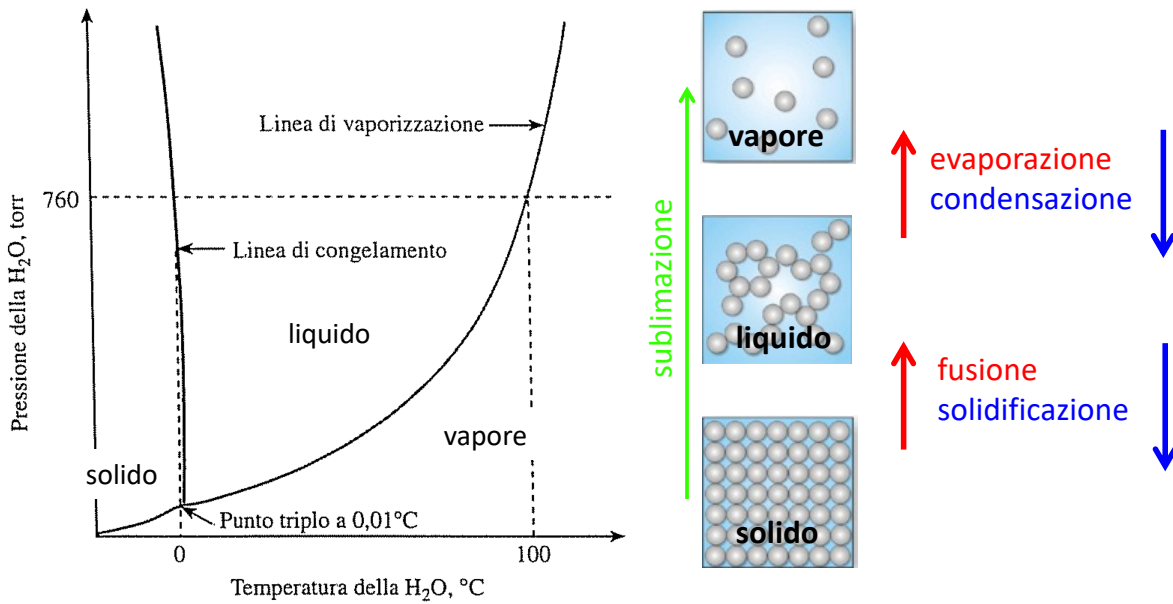
Esempio: una sostanza chimica  $H_2O$  ma tre fasi...

- ghiaccio, solido, struttura cristallina
- liquido, molecole  $H_2O$  sono legati ma liberi di muoversi
- vapore, molecole  $H_2O$  in fase gassosa, completamente liberi

**Domanda:**

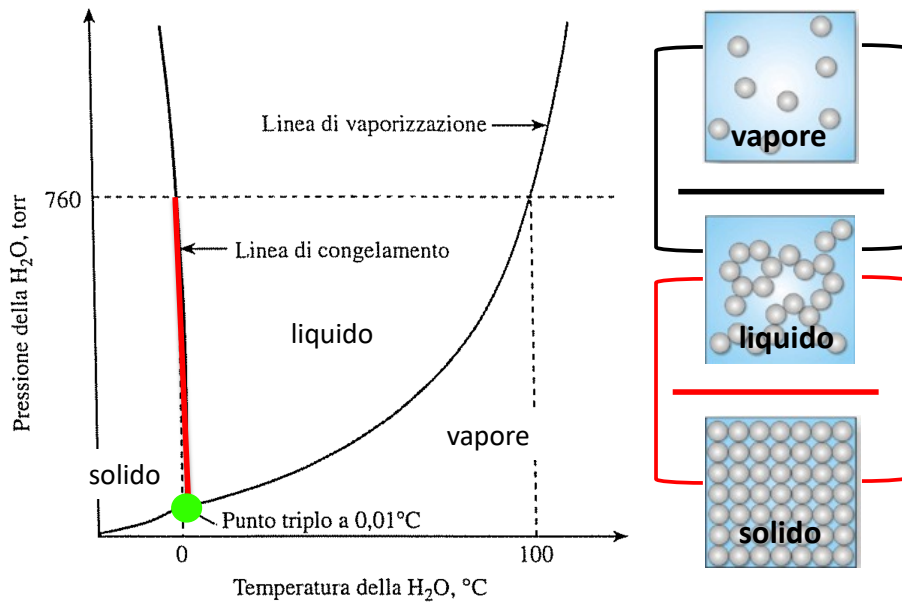
## 7.2 Diagramma di stato sostanze pure - acqua

Una sostanza pura può esistere in fase **solida**, **liquida** e fase di **vapore**.



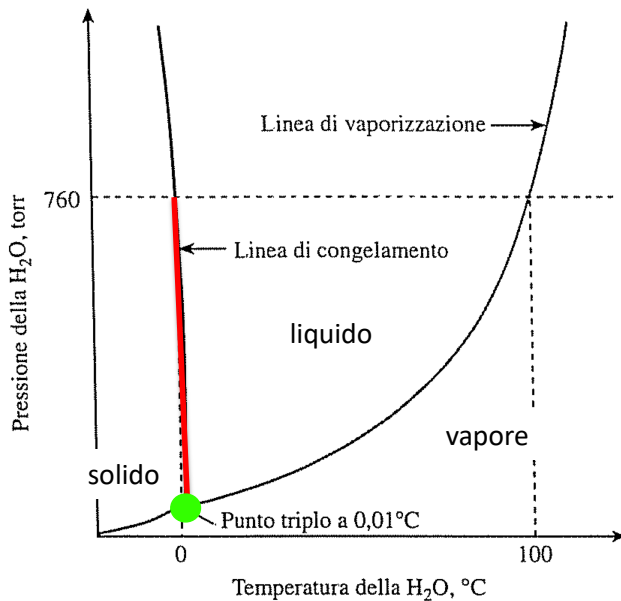
## 7.2 Diagramma di stato sostanze pure - acqua

Una sostanza pura può esistere in fase **solida**, **liquida** e fase di **vapore**.



## 7.2 La regola delle fasi (regola di Gibbs)

La regola di Gibbs:  $F + V = C + 2$ , F = fasi, C = componenti, V = grado di libertà



All interno di una fase:

$F = 1, C = 1 \rightarrow V = 2$   
si può variare T e P

Su una linea:

$F = 2, C = 1 \rightarrow V = 1$   
si può variare o T o P

Punto triplo:

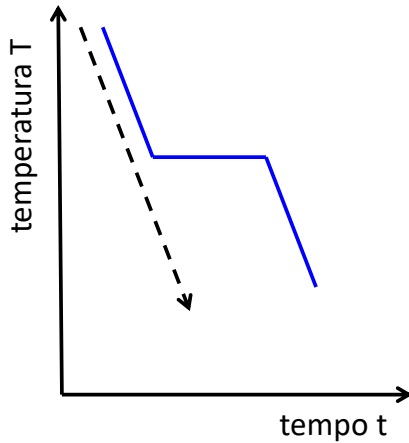
$F = 3, C = 1 \rightarrow V = 0$   
sia T sia P sono fissi

A pressione costante:  $F + V = C + 1$ , F = fasi, C = componenti, V = grado di libertà

## 7.2 Determinare il diagramma di stato

---

Per determinare un diagramma di stato si misurano sperimentalmente le curve di raffreddamento (o di riscaldamento). Esempio di sostanze pure:



La velocità di raffreddamento del liquido (fuso) è costante.

Ad un certo punto la temperatura del liquido (fuso) rimane costante.

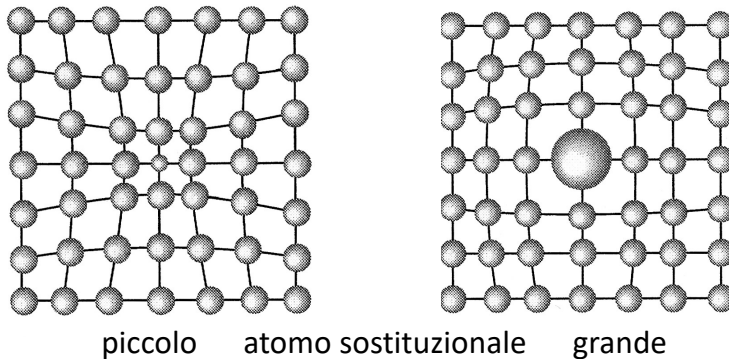
**Domanda:** come si chiama questa temperatura ?  
Che cosa si osserva ?

**Spiegare** perché si osserva l'arresto della T per un certo tempo.

## 7.3 Leghe con miscibilità completa

---

Creare una lega significa aggiungere alla matrice altri atomi (sostituzionali). Dal punto di vista del reticolo questo crea un difetto di punto (vedi cap. 4.1).



La solubilità e anche la miscibilità completa dipende dalle caratteristiche degli atomi della matrice e dell' atomo sostituzionale.

Aggiungere intenzionalmente atomi sostituzionali = **alligazione**.

## 7.3 Condizioni per la miscibilità completa

---

La miscibilità completa e la formazione di un cristallo a nello stato solido per tutte le concentrazioni da 0 a 100% è possibile se i due atomi soddisfano le seguenti condizioni:

- 1) Differenza del raggio atomico  $\Delta r < 15\%$
- 2) I due metalli devono avere lo stesso reticolo cristallino
- 3) La differenza di elettronegatività deve essere piccola

### Esempio:

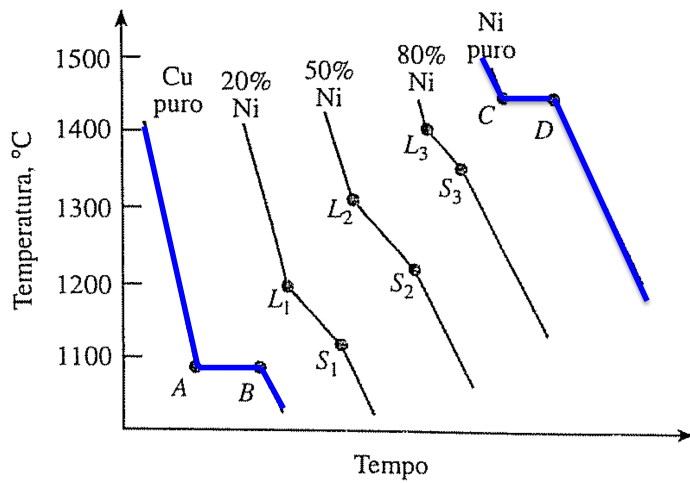
Leghe di rame	Cu/Pb	$\Delta r$ 37%	$\Delta EN$ 0.2	CFC/CFC
	Cu/Ni	$\Delta r$ -2%	$\Delta EN$ 0	CFC/CFC miscibilità completa
	Cu/Zn	$\Delta r$ 4%	$\Delta EN$ 0.3	CFC/EC

La lega Cu/Ni dimostra solubilità (miscibilità) completa nello stato solido.

**Miscibilità completa:** gli atomi devono avere lo stesso reticolo e raggio simile

## 7.3 Curve di raffreddamento – leghe binarie

Curve di raffreddamento della lega binaria Cu-Ni con completa miscibilità



**Sostanze pure:** Cu e Ni  
punto di arresto  
temperatura di fusione  $T_{fus}$

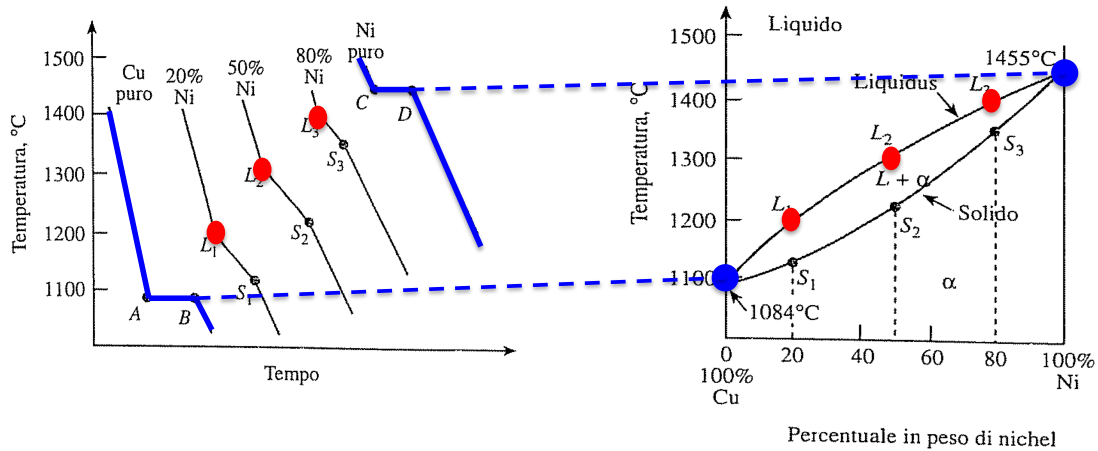
**Leghe:** Cu 20, 50, 80% Ni  
flessione nella curva  
punto L, inizio solidificazione  
Punto S, fine solidificazione

**Sostanza pura:** punto di solidificazione / fusione  $T_{fus}$

**Leghe:** intervallo di solidificazione / fusione, punto L e S

## 7.3 Diagramma di stato – leghe binarie

Come si ottiene il diagramma di stato dalle curve di raffreddamento della lega binaria Cu-Ni con completa miscibilità

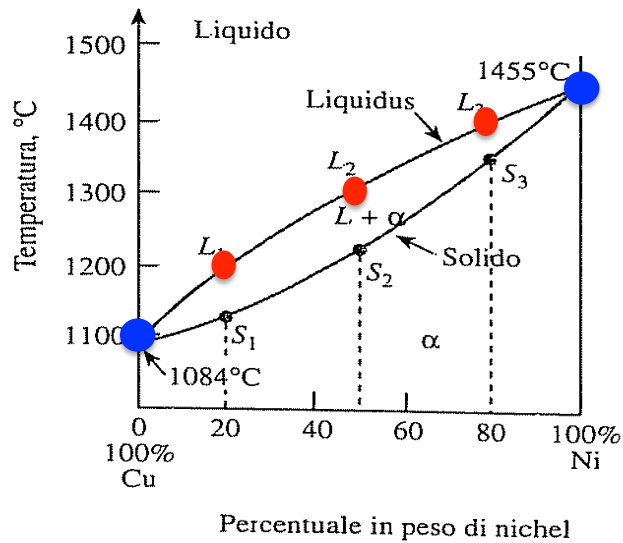


**Sostanza pura:** punto di solidificazione / fusione  $T_{fus}$

**Leghe:** intervallo di solidificazione / fusione, punto L e S

## 7.3 Diagramma di stato – leghe binarie

Diagramma di stato della lega binaria Cu-Ni con completa miscibilità

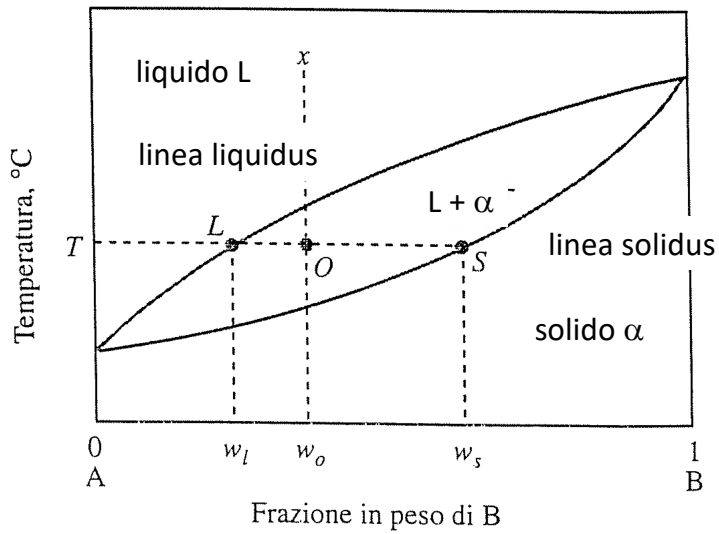


**Domanda:**  
Numero di fasi ? Quali sono ?

Miscibilità completa: fase solida  $\alpha$  da 0 – 100% Ni

## 7.3 Leggere il diagramma di stato

Quale informazioni si ottengono di un diagramma di stato ?

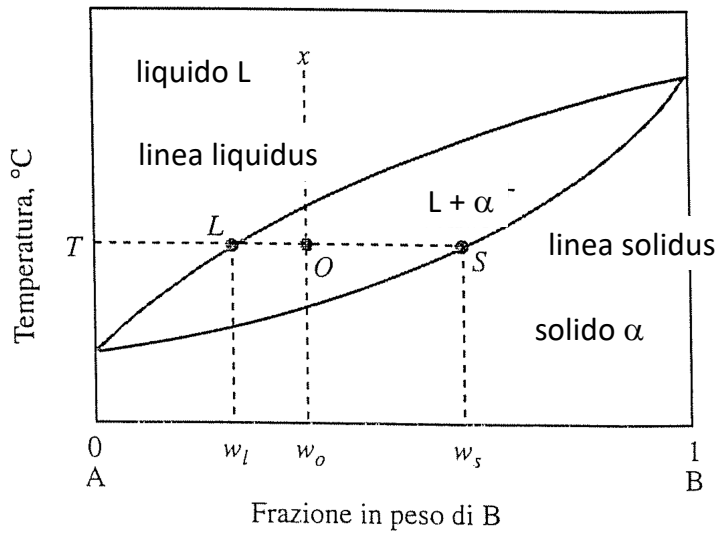


- 1) **Numero e tipo di fasi**
- 2) **Composizione  $c$  delle due fasi per una lega  $x$  a temperatura  $T$**   
 $c$  liquido  $\rightarrow$  liquidus  
 $c$  solido  $\rightarrow$  solidus

Miscibilità completa: fase solida  $\alpha$ , Cu da 0 – 100% Ni

## 7.3 Il diagramma di stato – regola della leva

Con “la regola della leva” si può determinare la **quantità** delle fasi presenti.



Procedura: per una data lega x e temperatura T si ha:

- Punto **O** all' intersezione
- Punto **L** sul liquidus
- Punto **S** sul solidus

La quantità (percentuale) Q della fase  $\alpha$  si calcola con il braccio opposto:

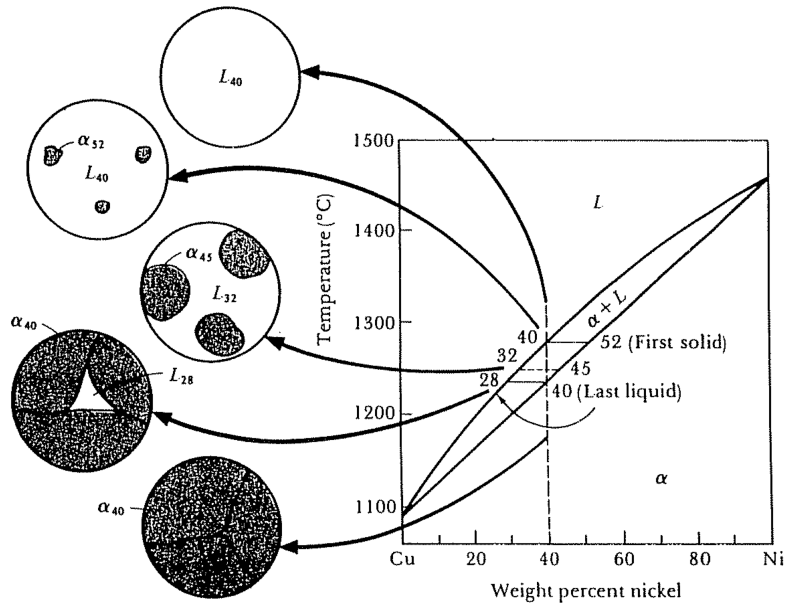
$$Q = (LO/LS) \cdot 100$$

$$Q = 100 \cdot (w_0 - w_l) / (w_s - w_l)$$

Composizione: lato “giusto”, quantità lato opposto.

## 7.3 Solidificazione e diffusione

Con “la regola della leva” si può determinare la **quantità** delle fasi presenti.



Composizione: lato “giusto”, quantità lato opposto.

## 7.3 Proprietà meccaniche e diagramma di stato

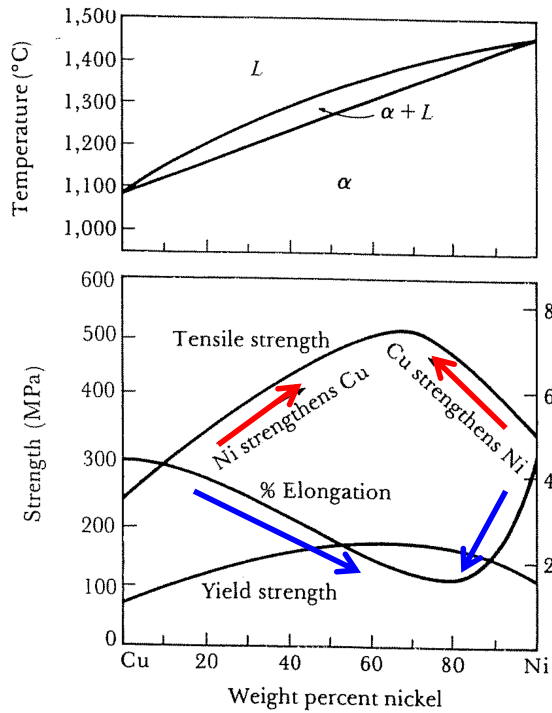


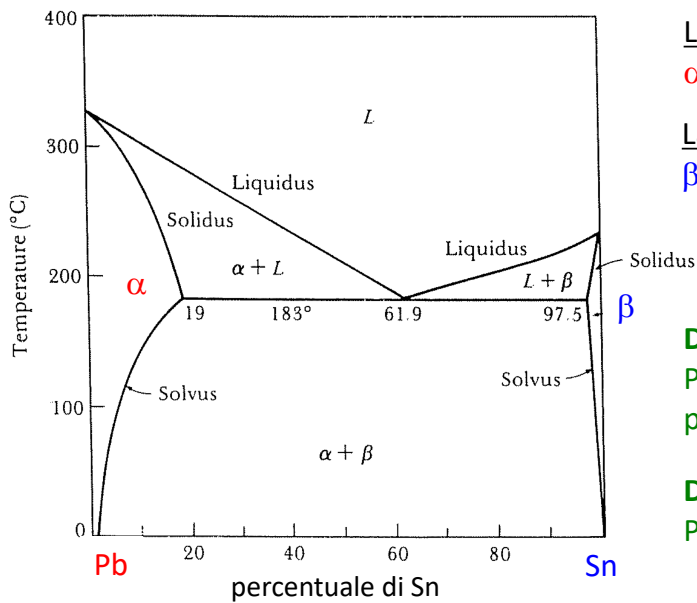
Diagramma di stato con completa miscibilità Cu-Ni

Aggiungendo atomi sostituzionali (Ni nel Cu o Cu nel Ni) **la resistenza aumenta** e la **duttilità diminuisce**.

**Spiegare questi due fenomeni.**

## 7.4 Leghe binarie eutettiche

La maggior parte delle leghe è costituito da atomi metallici con limitata solubilità allo stato solido. Un esempio è la lega stagno Sn / piombo Pb.



Lato piombo Pb: si crea il solido **crystallo**  $\alpha$  con solubilità massima di Sn di 19%

Lato stagno Sn: si crea il solido **crystallo**  $\beta$  con solubilità massima di Pb di 2.5%

**Domanda:**

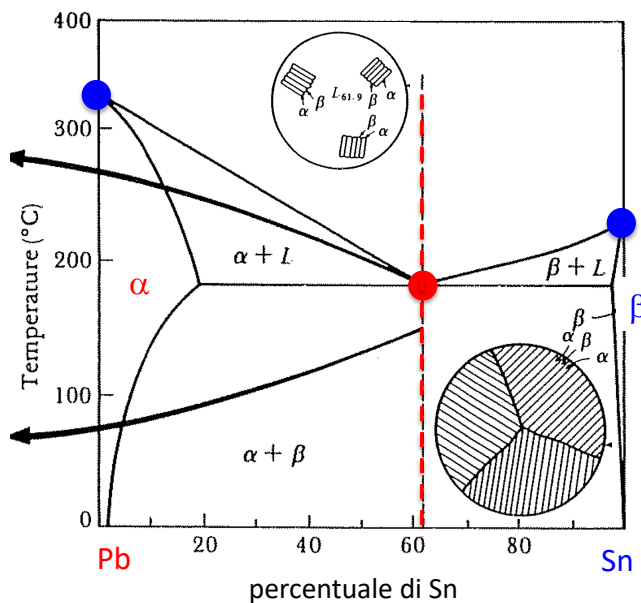
Perché si scioglie molto più stagno nel piombo  $\alpha$  che piombo nel stagno  $\beta$  ?

**Domanda:**

Perché la linea del solvus è così curva ?

## 7.4 La reazione eutettica

Un **eutettico** è una miscela precisa di due atomi con un punto di fusione più basso dei due metalli che lo costituiscono. Per Pb/Sn 61.9% Sn, 38.1% Pb



$T_{\text{fus}}$  piombo Pb 327 °C ●  
 $T_{\text{fus}}$  stagno Sn 212 C ●  
 $T_{\text{fus}}$  eutettico 183 °C ●

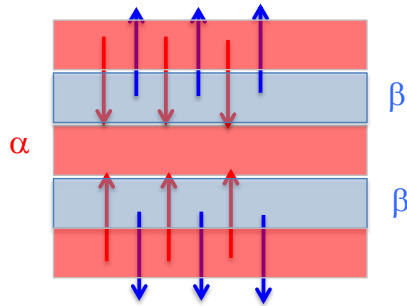
Reazione eutettica:  $L \rightarrow \alpha + \beta$   
Liquido  $\rightarrow$  solido  $\alpha$  + solido  $\beta$   
Una fase si decompone in due

La **microstruttura** dell' eutettico  
è molto fine e lamellare  $\alpha \beta$

## 7.4 La reazione eutettica

La reazione eutettica avviene ad un punto triplo (183 °C, 61.9% Sn) dove tre fasi esistono simultaneamente: L,  $\alpha$  e  $\beta$ . Il grado di libertà è zero.

Reazione eutettica:  $L \rightarrow \alpha + \beta$ , la fase L (62% Sn) si decompone in due fasi con **composizioni molto diverse**:  $\alpha$  81% Pb,  $\beta$  97.5% Sn



nucleazione  $\alpha$  (81% Pb)

richiede molti atomi di Pb (**diffusione**).

La zona a fianco di  $\alpha$  viene depauperato in Pb ricco in Sn ed il cristallo cambia a  $\beta$  (97.5% Sn)

Il resto di Pb viene espulso (**diffusione**).

La zona a fianco di  $\beta$  viene arricchito in Pb

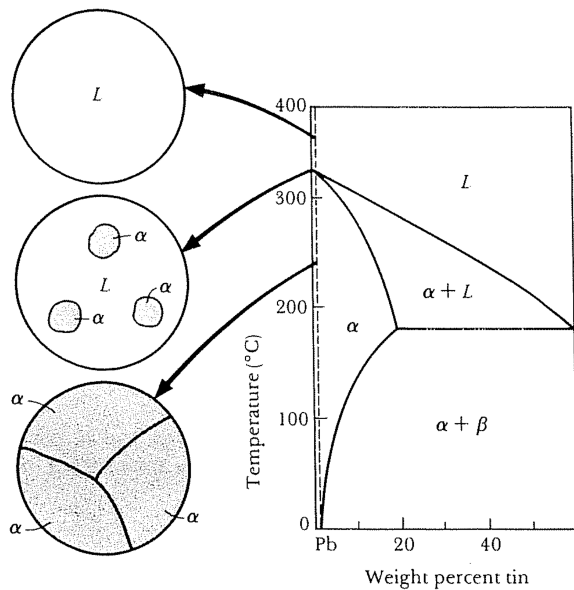
Il cristallo cambia a  $\alpha$  (81% Pb)

Il resto di Sn viene espulso (**diffusione**).

Il risultato della trasformazione eutettica è una struttura **lamellare molto fine**

## 7.4 Solidificazione – lega Pb 1% Sn

La lega Pb 1% Sn a temperatura ambiente consiste solamente in cristallo  $\alpha$ .

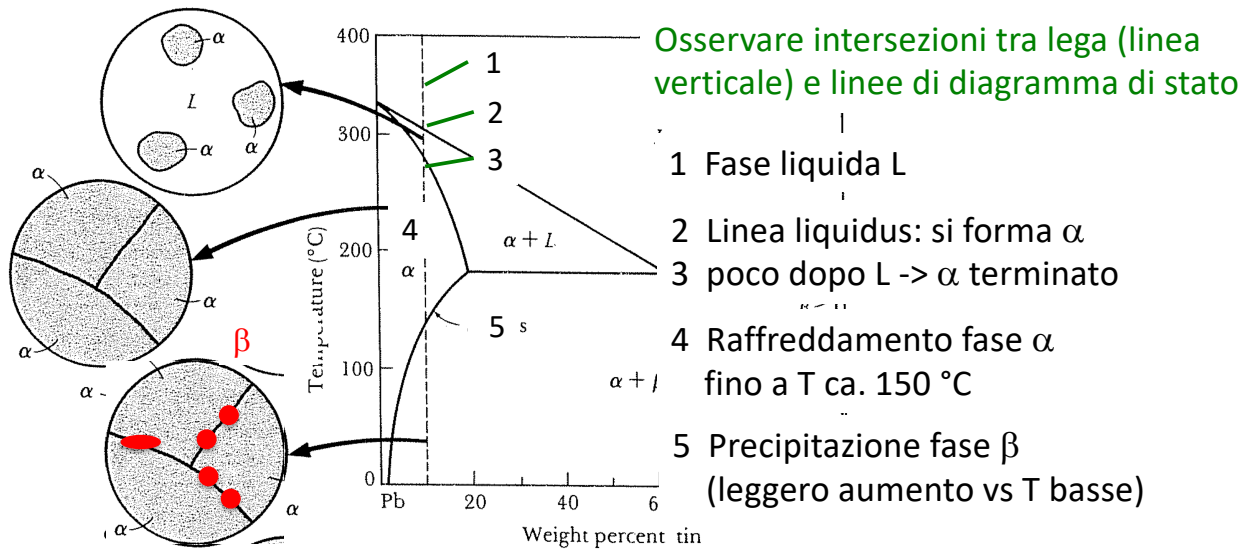


Osservare intersezioni tra lega (linea verticale) e linee di diagramma di stato

- 1 Fase liquida L
- 2 Linea liquidus: si forma  $\alpha$  poco dopo L  $\rightarrow$   $\alpha$  terminato
- 3 Raffreddamento fase  $\alpha$  fino a T ambientale

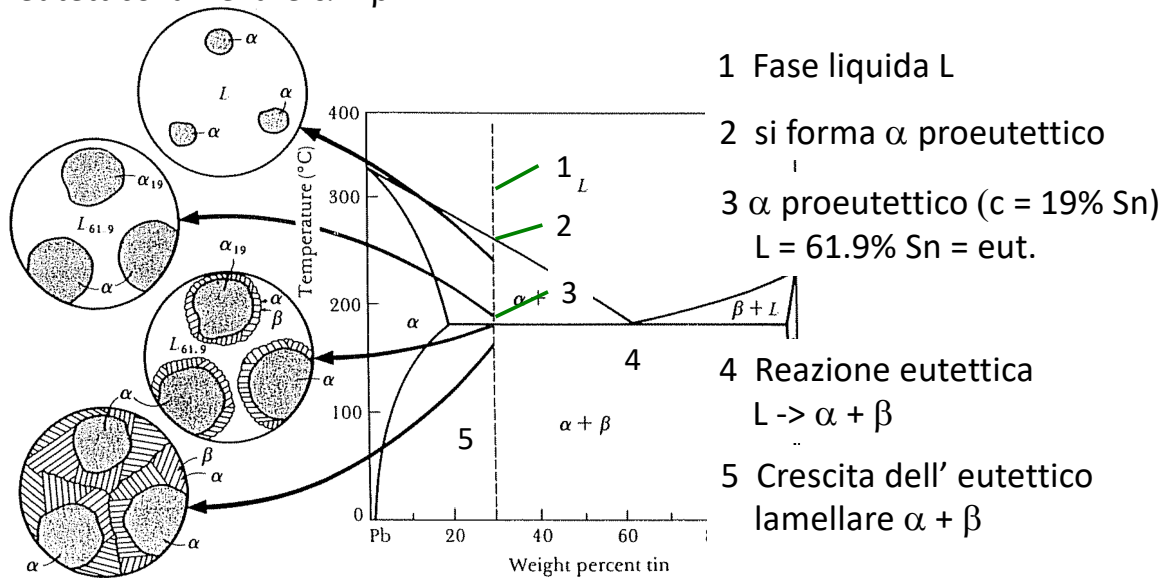
## 7.4 Solidificazione – lega Pb 10% Sn

La lega **Pb 10% Sn** a temperatura ambiente consiste in cristalli  $\alpha$  e  $\beta$ .



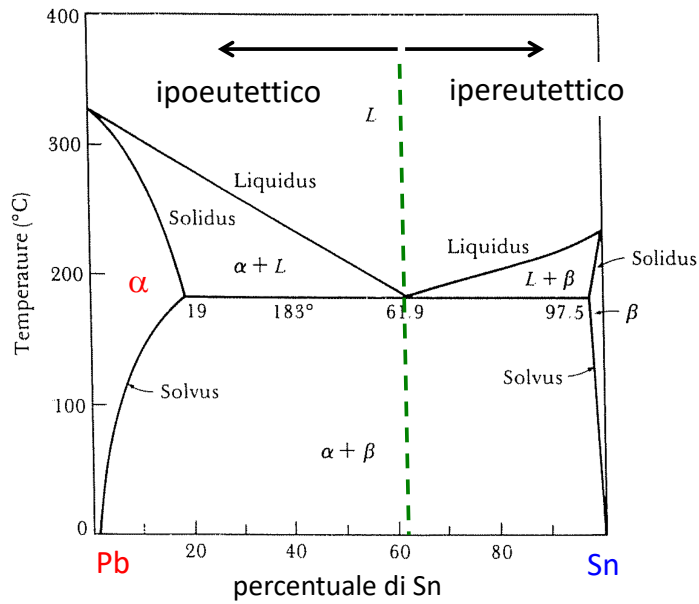
## 7.4 Solidificazione – lega Pb 30% Sn

La lega **Pb 30% Sn** a temperatura ambiente consiste in cristalli  $\alpha$  proeutettico in eutettico lamellare  $\alpha + \beta$ .



## 7.4 Solidificazione lega eutettica

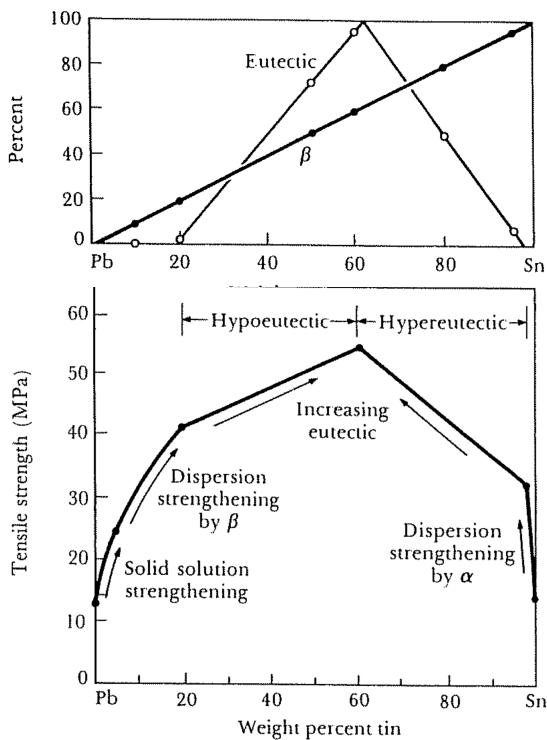
Indicare i passi che avvengono durante la solidificazione della lega eutettica.



**Domanda:**

Qual'è la percentuale di  $\alpha$  e di  $\beta$  nell' eutettico ?

## 7.4 Proprietà meccaniche e diagramma di stato



Nelle leghe eutettiche si osservano tre meccanismi di rafforzamento

61.9 % Sn = 100% **eutettico**

-> massima della resistenza

**eutettico** esiste tra 19 e 97.5% Sn

Nella zona di cristallo  $\alpha$  e  $\beta$  dove si possono formare precipitati la resistenza aumenta per **dispersione**.

Nella zona di cristallo  $\alpha$  la resistenza aumenta per **soluzione solida**.

## 7.5 Riassunto

---

Diagrammi di stato sono rappresentazioni grafiche delle fasi presente in un sistema a diverse temperature e composizioni in condizione di equilibrio.

## 7.6 Domande di verifica

---

Descrivere la microstruttura di un eutettico e spiegare perché si forma quasi sempre in questa maniera.

Indicare le condizioni per completa miscibilità di una lega binaria nello stato solido.

Come cambia lo spessore delle lamelle dell' eutettico con la velocità di raffreddamento ?

Spiegare perché la resistenza meccanica di una lega binaria con completa miscibilità è massima a circa 50%.

Spiegare la differenza tra fase e microstruttura.

Perché leghe eutettiche vengono utilizzati spesso per fare saldature ?