

Dip. di Ing. Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale

Università Federico II di Napoli

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica

Corso di «Materiali» (A.A. 2023/24)

(Prof. Fabio Iucolano)

**Diagrammi di stato binari
in fase condensata**



Diagrammi di stato

- Introduzione -

Attraverso i diagrammi di stato è possibile descrivere le trasformazioni (cambiamenti di fase) che uno o più composti di un sistema possono presentare, in **condizioni di equilibrio**.



N.B. Per trasformazioni in «condizioni di equilibrio» si intendono quelle che avvengono in seguito a **raffreddamenti molto lenti**.

I diagrammi di stato consentono quindi di:

- Valutare **quante e quali fasi sono presenti** in un sistema al variare della composizione e della temperatura **in condizioni di equilibrio**,
- Valutare **la massima solubilità di un elemento in un altro, allo stato solido** ed in condizioni di equilibrio;
- Conoscere **la temperatura alla quale una miscela** raffreddata in condizioni di equilibrio **inizia a solidificare**, e l'intervallo di temperatura della solidificazione;
- Conoscere **la temperatura alla quale iniziano a fondere le varie fasi**.



Regola di Gibbs (o delle fasi)

$$V = n + f - \varphi$$

V = grado di **varianza** ovvero il numero di variabili (chimiche o fisiche) che possono essere modificate senza alterare l'equilibrio del sistema.

n = **numero dei componenti chimici indipendenti**, ovvero il minimo numero di individui chimici (elementi o composti) la cui percentuale descrive in modo completo la composizione di ognuna delle fasi del sistema.

f = **fattori fisici attivi**, ovvero quelle grandezze fisiche la cui variazione altera gli equilibri che si stabiliscono nel sistema.

φ = **numero delle fasi** presenti all'equilibrio. Per fase si intende «una porzione omogenea del sistema, che in ogni suo punto presenta le stesse caratteristiche fisiche e chimiche, e che si differenzia da altre porzioni, da cui è separata da superfici ben definite, per diversità di microstruttura e/o composizione chimica».

Remember!!!

Se, nel corso di una trasformazione (reazione) $V=0$, si dice che la trasformazione è **invariante**, nel senso che avviene tutta ad una stessa temperatura.

Esempio: I passaggi di stato delle sostanze pure.



DI
C
Ma
PI

Dipartimento
di Ingegneria Chimica,
dei Materiali e della
Produzione Industriale
Università degli Studi
di Napoli Federico II

Diagrammi di stato

- Esempi di fasi -

Fase: una porzione omogenea del sistema, che in ogni suo punto presenta le stesse caratteristiche fisiche e chimiche, e che si differenzia da altre porzioni, da cui è separata da superfici ben definite, per diversità di microstruttura e/o composizione chimica.

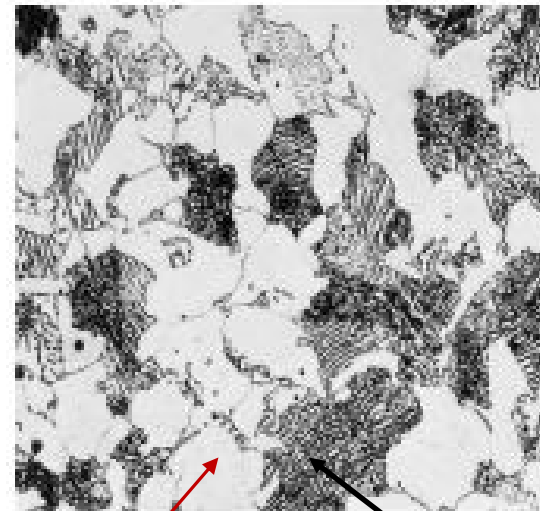
Acqua e olio



Acqua e ghiaccio



Acciaio ipoeutetoidico



*Ferrite
pro-eutettoidica*

Pearlite



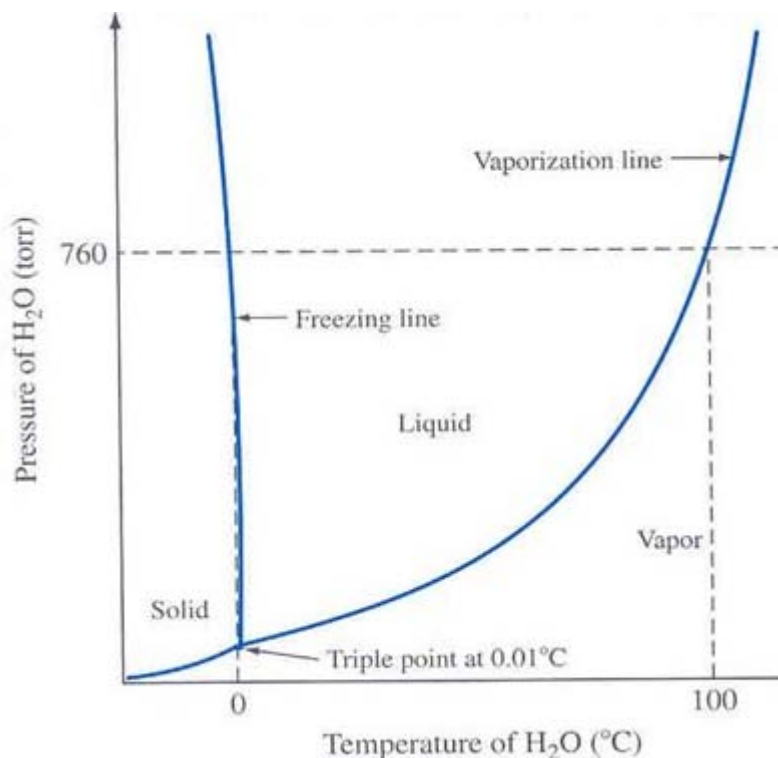
DI
C
Ma
PI

Dipartimento
di Ingegneria Chimica,
dei Materiali e della
Produzione Industriale
Università degli Studi
di Napoli Federico II

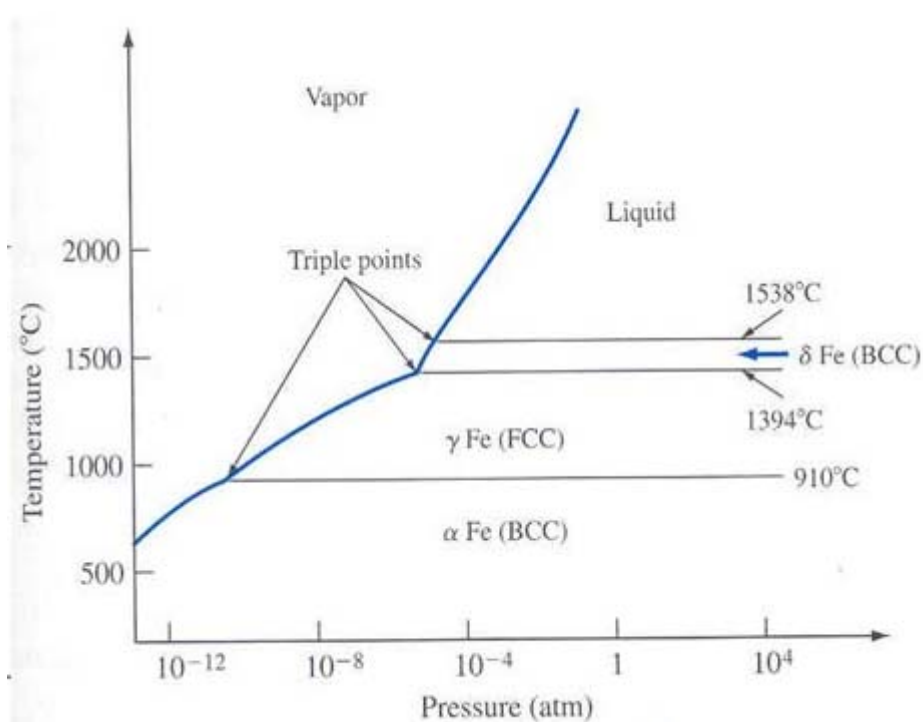
Diagrammi di stato

- Esempi di sostanze pure -

Acqua



Ferro



N.B. In montagna l'acqua bolle ad una temperatura più bassa rispetto ai $100^{\circ}C$.

Ad esempio, ad una quota di circa 3000 mt, la pressione atmosferica è circa 0.7 atm (circa 500 torr), e dunque il passaggio di stato $L \rightarrow V$ avviene circa ad $80^{\circ}C$.



DI
C
Ma
PI

Dipartimento
di Ingegneria Chimica,
dei Materiali e della
Produzione Industriale
Università degli Studi
di Napoli Federico II

Diagrammi di stato

- Ipotesi di lavoro -

- Sistemi a due componenti → diagrammi di stato binari

- Equilibri liquido-solido → P non è un fattore fisico attivo

$$V = n + f - \varphi$$



$$V = 3 - \varphi$$



- Completa miscibilità in fase liquida

- Fase Solida

Miscibilità totale

Miscibilità parziale

Miscibilità nulla



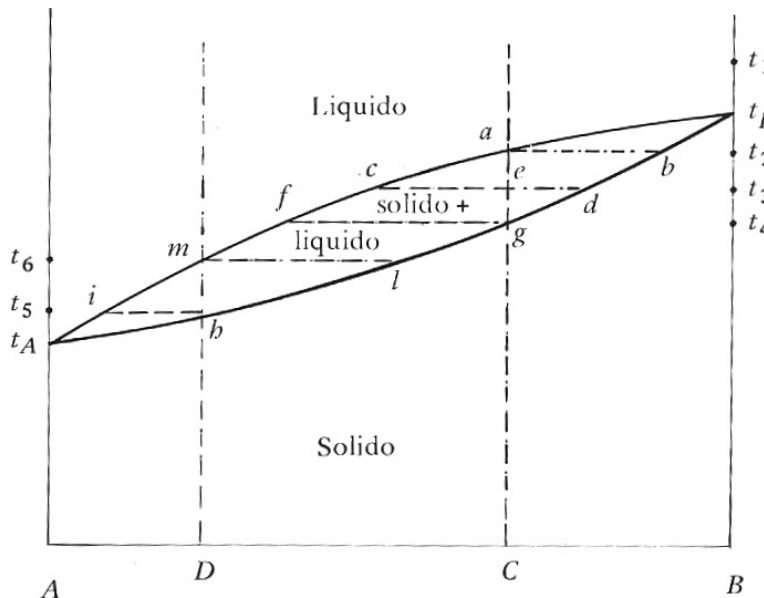
Diagramma di stato binario

- Miscibilità totale in fase solida -

- Per **soluzione solida** si intende che gli atomi o le molecole di un componente possono trovare posto nella struttura dell'altro.
- Una soluzione solida può essere **sostituzionale** o **interstiziale**: di solito le s.s. sostituzionali sono costituite da due specie atomiche circa delle stesse dimensioni e le s.s. interstiziali sono di solito formate da atomi di dimensioni molto diverse.



Le soluzioni solide che si formano in tutte le proporzioni dei componenti (miscibilità totale in fase solida) **sono solo sostituzionali**. Affinché ciò avvenga devono esser soddisfatte alcune condizioni, note come regole di Hume-Rothery.



Esempi: Cu/Ni; Au/Ag

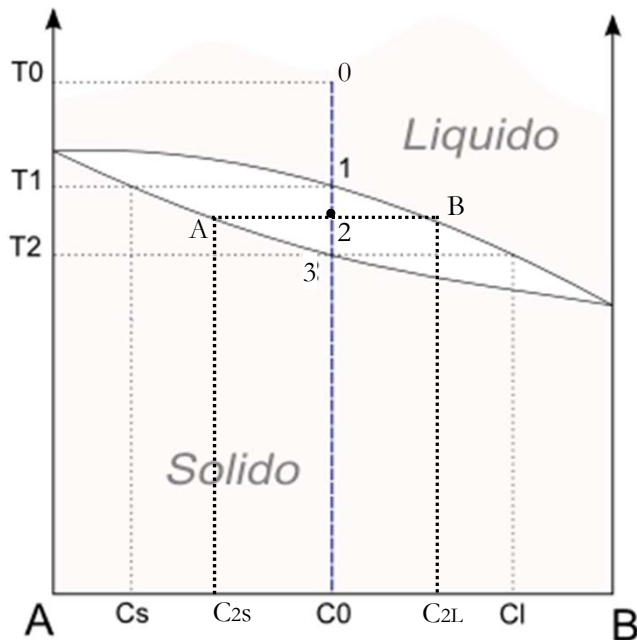


Diagramma di stato binario

- Miscibilità totale in fase solida -

In condizioni di equilibrio, in funzione della composizione e della T , si potranno avere:

- una sola fase liquida (al di sopra della curva del *liquidus*)
- equilibrio di una fase liquida ed una solida (all'interno della lente)
- una sola fase solida (soluzione solida, al di sotto della curva del *solidus*)



Raffreddamento miscela composizione C_0

- **Punto 0:** C_0, T_0 1 fase liquida
- **Punto 1:** dal liquido, di composizione C_0 , solidifica il primo cristallo di solido, avente composizione C_S
- **Punto 2:** equilibrio tra una fase Liq. (composizione C_{2L}) ed una fase Sol. (composizione C_{2S})
- **Regola della leva:** $\%Liq = (A2/AB) \cdot 100$ $\%Sol = (B2/AB) \cdot 100$
- **Punto 3:** resta l'ultima goccia di liquido (di composizione C_L) ed un solido di composizione C_0



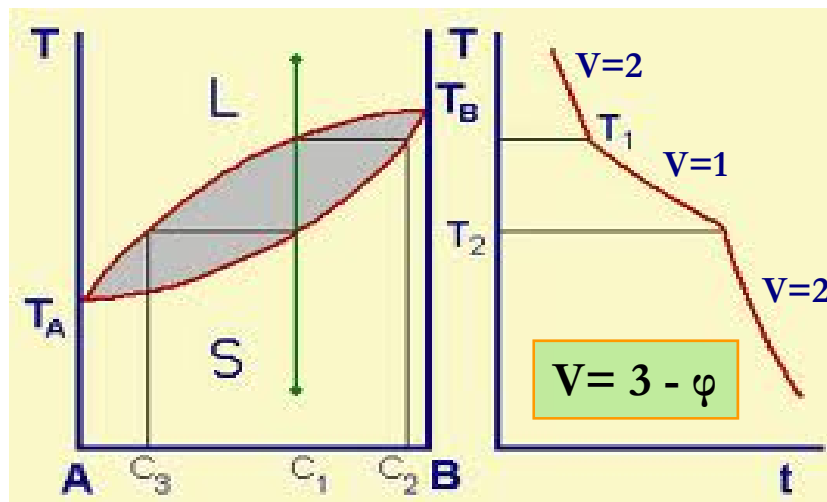
N.B. Se ci sono due fasi all'equilibrio, la regola della leva serve per valutare le frazioni % in massa dell'una e dell'altra, e non per valutare la loro composizione!



Diagramma di stato binario

- Miscibilità totale in fase solida -

- La **curva di raffreddamento di una miscela di composizione C_1** descrive in che modo, durante il raffreddamento, varia la temperatura in funzione del tempo.
- Nel caso in esame, durante il raffreddamento di una miscela binaria, la varianza non si annulla mai, e dunque la solidificazione della miscela non avviene mai a T costante (come nel caso di una sostanza pura) ma in un intervallo di T [T_1 - T_2].



Se raffreddassimo il composto A puro o il composto B puro, allora avremmo $n=1$, e dunque $V=0$ in corrispondenza del passaggio di fase!

N.B.1 La pendenza dei vari tratti della curva di raffreddamento è puramente indicativa, e dipende dai calori specifici della sostanza in esame.

N.B. 2 La diminuzione di pendenza nel passaggio da $V=2$ a $V=1$ è dovuta al fatto che il fenomeno della solidificazione è esotermico.

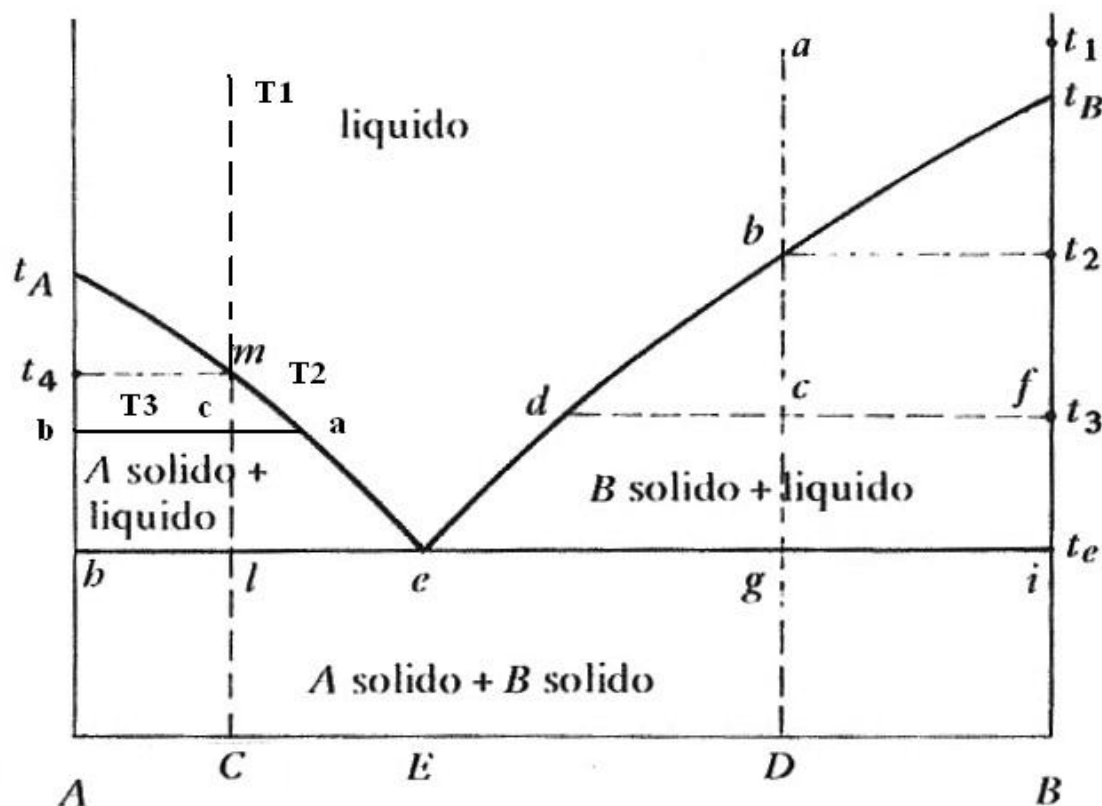


DI
C
Ma
PI

Dipartimento
di Ingegneria Chimica,
dei Materiali e della
Produzione Industriale
Università degli Studi
di Napoli Federico II

Diagramma di stato binario

- Miscibilità nulla in fase solida -



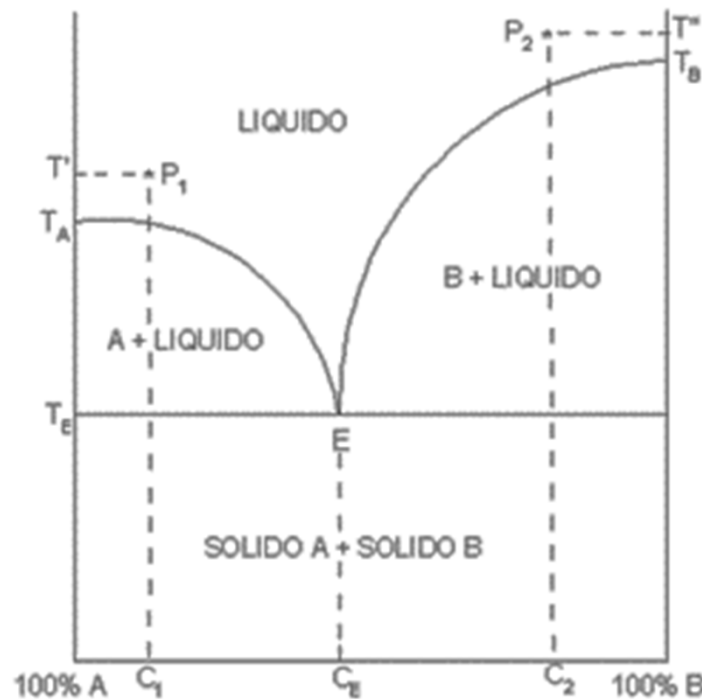
Esempi: Pb/Ag; Si/Al; Pb/Sb



Diagramma di stato binario

- Miscibilità nulla in fase solida -

In questo caso, arrivati alla temperatura eutettica (T_E), nel sistema coesistono 3 fasi all'equilibrio, e dunque la varianza è pari a zero!



$L \rightarrow A + B$ trasformazione eutettica

$V = 0$ trasformazione invariante

Pertanto, raffreddando una miscela fino alla T_E , la trasformazione del liquido restante (di composizione C_E) nei due solidi A e B, avviene a T costante.



Una miscela di composizione eutettica, al raffreddamento, si comporta come una sostanza pura!!

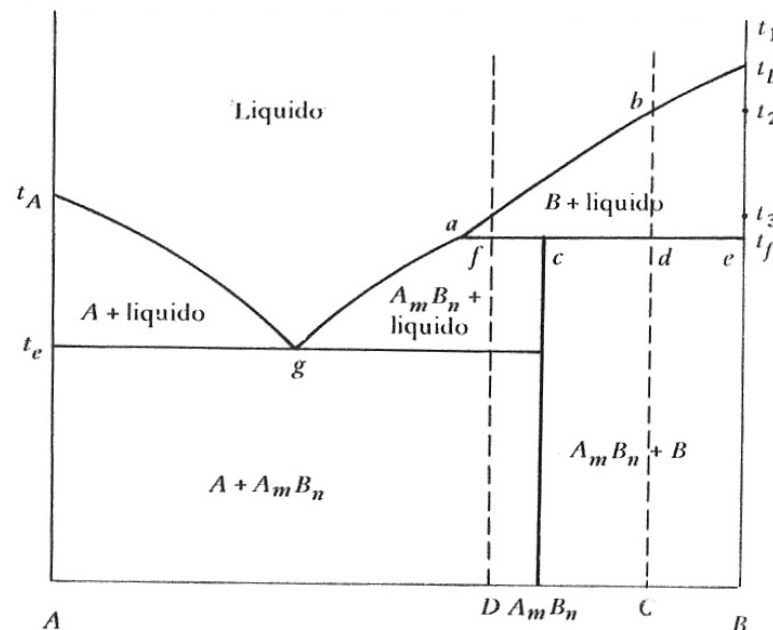
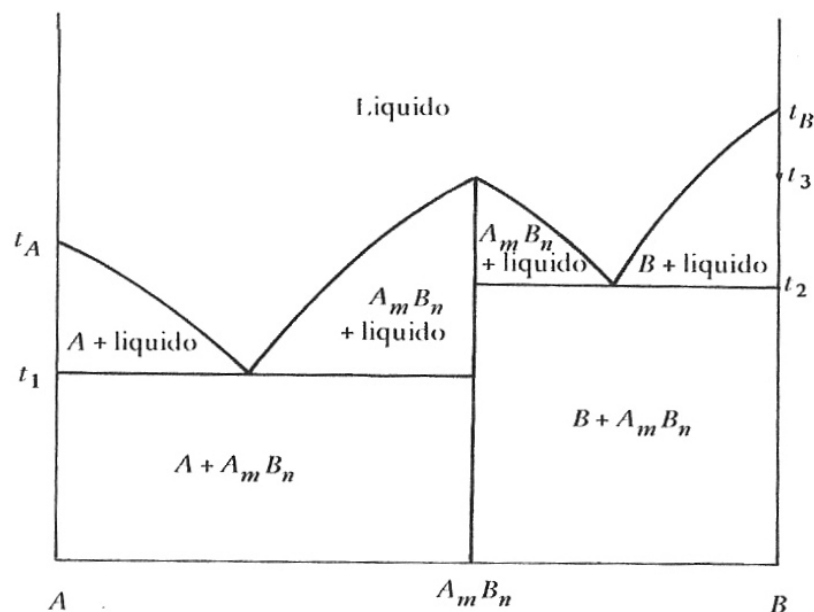


DI
C
Ma
PI

Dipartimento
di Ingegneria Chimica,
dei Materiali e della
Produzione Industriale
Università degli Studi
di Napoli Federico II

Diagramma di stato binario

- Formazione di composti intermedi A_mB_n -



Composto intermedio a fusione congruente

Portato a fusione, il solido A_mB_n dà luogo ad un liquido che ha la stessa composizione del solido di partenza.

Composto intermedio a fusione incongruente

Portato a fusione, il solido A_mB_n dà luogo ad un liquido e ad un altro solido, entrambi di composizione diversa dal solido di partenza.

N.B. La fusione incongruente, se vista come raffreddamento, diventa : $L + B \rightarrow A_mB_n$

Tale reazione è anch'essa invariante, e prende il nome di **peritettica**!



DI
C
Ma
PI

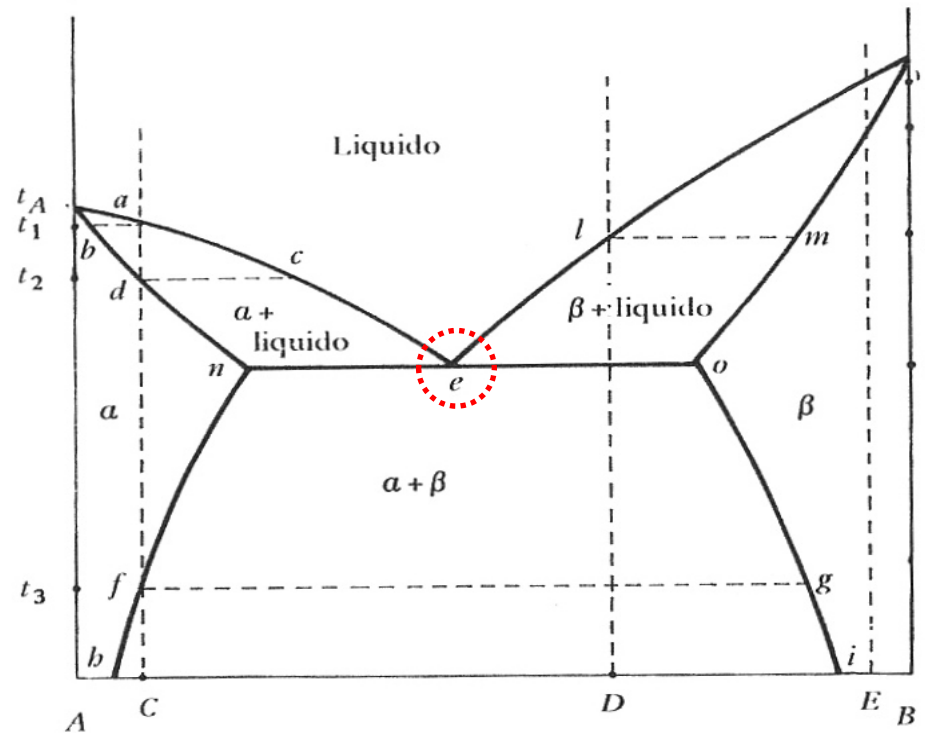
Dipartimento
di Ingegneria Chimica,
dei Materiali e della
Produzione Industriale
Università degli Studi
di Napoli Federico II

Diagramma di stato binario

- Miscibilità parziale in fase solida -

α = sol. solida di B (soluto) in A (solvente)

β = sol. solida di A (soluto) in B (solvente)



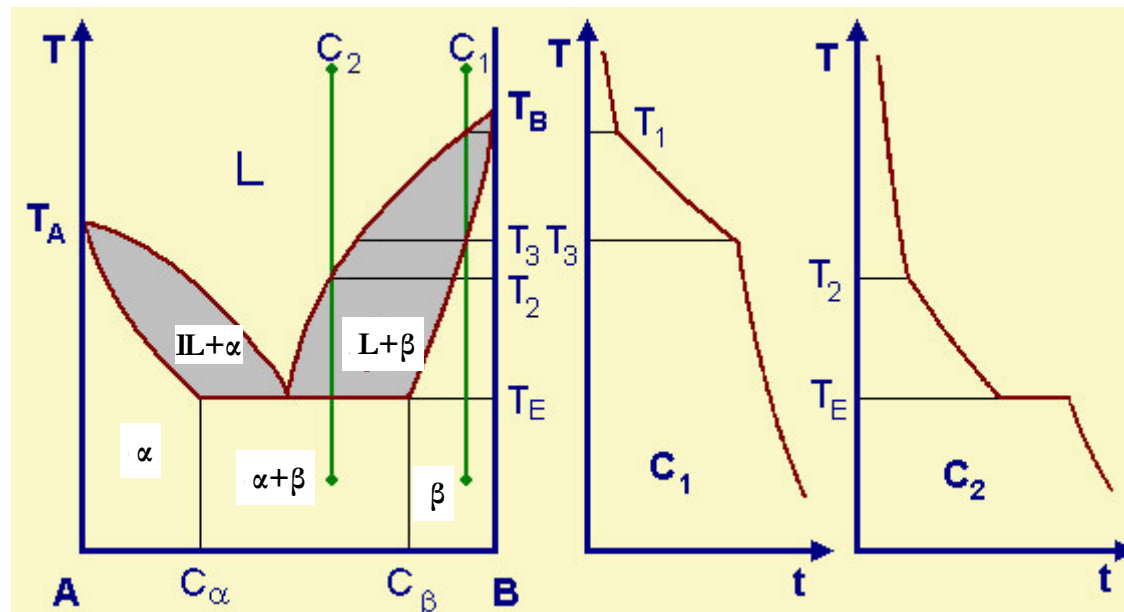
e = eutettico: $L \rightarrow \alpha + \beta$



Diagramma di stato binario

- Miscibilità parziale in fase solida -

- Raffreddando una **miscela di composizione C_1** non si incontra la trasformazione eutettica, e dunque non c'è nessun arresto termico.
- Raffreddando una **miscela di composizione C_2** si incontra la trasformazione eutettica ($L \rightarrow \alpha + \beta$) e dunque vi è un arresto termico alla temperatura T_E .





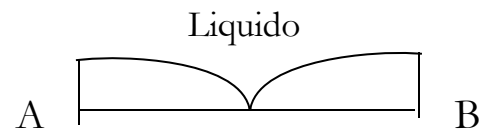
DI
C
Ma
PI

Dipartimento
di Ingegneria Chimica,
dei Materiali e della
Produzione Industriale
Università degli Studi
di Napoli Federico II

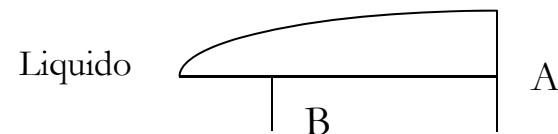
Diagramma di stato binario

- Riepilogo trasformazioni invarianti -

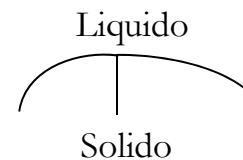
Eutettica: Liquido $\xrightarrow{\text{raff.}}$ A + B



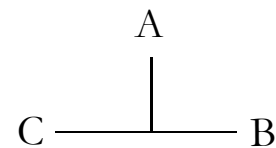
Peritettica: Liquido + A $\xrightarrow{\text{raff.}}$ B



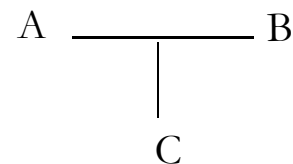
Fusione congruente: L $\xrightarrow{\text{raff.}}$ S (della stessa comp. di L)



Eutettoidica: A $\xrightarrow{\text{raff.}}$ B + C



Peritettoidica: A + B $\xrightarrow{\text{raff.}}$ C



Polimorfa: $\alpha A \xrightarrow{\text{raff.}}$ βA

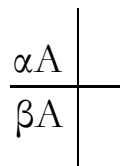
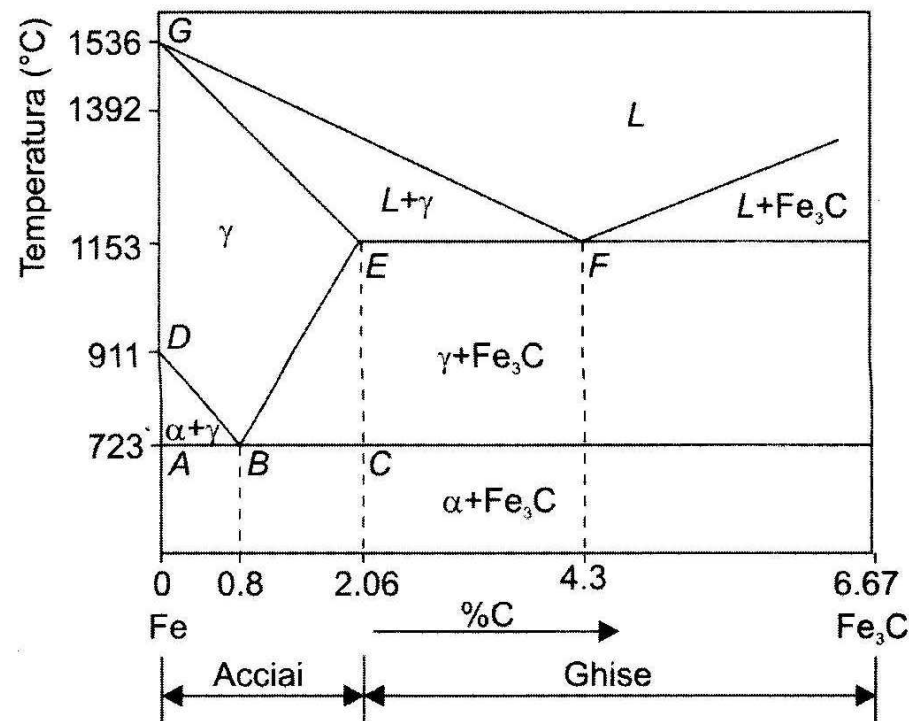




Diagramma di stato Fe-Fe₃C semplificato

Le microstrutture di equilibrio (cioè quelle che si ottengono in seguito a raffreddamenti molto lenti) di un acciaio, possono essere previste in base al diagramma di stato ferro-cementite.



Ipotesi:

- $P = \text{cost} = 1 \text{ atm}$
- Si trascura la solubilità di C nel Fe- α
- Si trascura la presenza della Ferrite- δ

L = Fase liquida

α = Ferrite

γ = Austenite

Fe₃C = Cementite