

DIAGRAMMI DI STATO

Scopo e approssimazione

I diagrammi di stato binari sono uno dei vari metodi che vengono utilizzati per poter capire quando un certo elemento può essere contenuto nel reticolo cristallino di un altro, a che temperatura e con quale percentuale. Tramite questi grafici è possibile definire anche alcune proprietà meccaniche del materiale analizzato. In generale tali grafici sono delle semplificazioni importanti che però non forniscono dei dati fruibili durante la progettazione e quindi le approssimazioni non modificano sensibilmente ciò che di fatto accade. In generale tre sono le approssimazioni che vengono apportate:

1. Si considera che il sistema chimico sia chiuso rispetto all'ambiente e che su di esso possa agire solo la temperatura, non si considera la pressione perché si lavora a pressione costante.
2. Il sistema chimico è costituito attivamente solo da due elementi: A e B
3. Il sistema chimico ha tutto il tempo necessario per far avvenire le trasformazioni allo stato solido: siamo in approssimazione di tempo più o meno infinito perché si considera che per ogni punto e per ogni temperatura il tempo a disposizione sia infinito. Siamo all'equilibrio.

Come già affermato l'effetto di tali approssimazioni non è così lontano da cosa succede realmente. A partire dunque da queste approssimazioni si crea una rappresentazione grafica che mostra al variare della temperatura ciò che è presente nel sistema chimico. Il diagramma di stato è quindi una rappresentazione grafica di un sistema costituito da due componenti all'equilibrio.

La temperatura e fasi

In generale preso come riferimento una certa temperatura T_m la temperatura di fusione, dall'inglese *melting* temperatura, si avrà che:

- $T < T_m$ solido
- $T > T_m$ liquido

Esiste dunque una temperatura per la quale il sistema è in fase solida o liquida. In un sistema chimico definiamo fase una porzione del sistema stesso omogenea dal punto di vista delle caratteristiche meccaniche, della composizione chimica e dello stato di aggregazione. Importanti sono dunque le proprietà meccaniche in quanto dipendono dalla composizione chimica. All'interno del grafico le fasi del sistema sono indicate con un punto pieno; il sistema invece con un pallino vuoto. Esiste una regola, detta delle fasi, che consente di collegare il numero degli elementi presenti, la temperatura e le fasi in un'unica relazione: $v = c + m - f$ dove v è la varianza del sistema che indica i gradi di libertà, c è il numero di elementi presenti, m è il numero di fattori che influiscono sugli elementi e f è il numero di fasi del sistema. È possibile dunque avere diversi valori di varianza; in generale possiamo affermare che se:

- $v = 0$ il sistema è invariante
- $v = 1$ ci si può muovere come fase ma non come composizione
- $v = 2$ ci si può muovere sia come fase che come composizione

Regola della leva

Ogni fase è costituita chimicamente da una fase solida e una fase liquida. In tale fase la composizione chimica della fase solida (c_s) e della fase liquida (c_l) sono diverse e dunque è necessario che la loro media sia esattamente il valore letto nel grafico. Ovviamente la percentuale totale della fase solida (q_s) più la composizione percentuale della fase liquida (q_l) deve darci il cento per cento la fase stessa. Per capire quanta fase solida e quanta liquida siano realmente presenti bisogna aver presente che la composizione totale (q_{tot}) è uguale alla composizione del liquido più quella del solido.

$$\begin{cases} q_{tot} = q_s + q_l \\ c_m * 100 = q_s c_s + q_l c_l \end{cases} \quad \begin{cases} q_s = \frac{c_l - c_m}{c_l - c_s} \\ q_l = \frac{c_m - c_s}{c_l - c_s} \end{cases}$$

Questa formula è nota come regola della leva poiché nel grafico, una volta messe in evidenza le diverse fasi, è rappresentata proprio una leva.

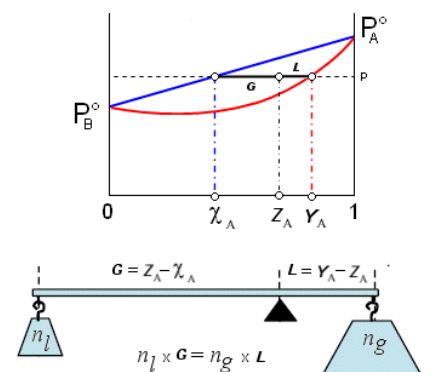


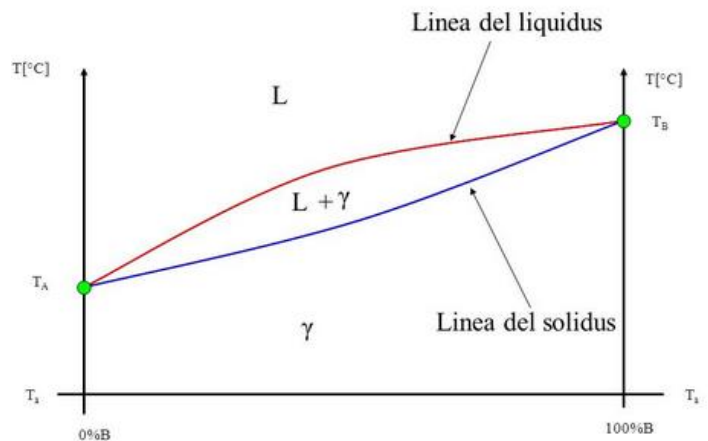
Diagramma di stato e curva di raffreddamento

A partire dallo studio dei diagrammi di stato è possibile ricavare un nuovo grafico noto come curva di raffreddamento che rappresenta la transizione dello stato della materia: sull'asse verticale viene indicata la temperatura mentre sull'asse orizzontale è indicato il logaritmo del tempo. In corrispondenza di $v = 0$ si ha un'orizzontale.

Linea del liquidus e del solidus

All'interno del grafico è possibile identificare due linee particolari che prendono il nome di:

1. Liquidus cioè è il luogo geometrico in un diagramma di fase che indica la temperatura al di sopra della quale esiste la fase liquida e al di sotto della quale comincia il processo di solidificazione con la coesistenza di fuso e cristalli, con questi ultimi che man mano cominciano a formarsi.
2. Solidus cioè il luogo geometrico in un diagramma di fase che rappresenta il confine tra lo stato solido e quello liquido.



Tipi di diagrammi

Esistono diversi tipi di diagrammi di stato:

1. Sistemi binari con solubilità allo stato solido:
 - Completa miscibilità allo stato solido = due sostanze possono coesistere in soluzione solida
 - Parziale miscibilità allo stato solido = due sostanze possono parzialmente coesistere in soluzione solida
 - Immiscibilità allo stato solido = due sostanze non possono coesistere in soluzione solida poiché i loro raggi atomici sono troppo diversi e dunque non possono coesistere nello stesso sistema cristallino
2. Sistemi binari che formano composti intermetallici

Composti intermetallici

Le linee verticali di un qualsiasi diagramma di stato rappresentano composti intermetallici che si dividono in due categorie:

1. Congruenti = sostanze che giungano inalterate alla temperatura di fusione
2. Incongruenti = sostanze che si decompongono ancor prima di giungere alla temperatura di fusione. Tramite queste linee verticali è possibile spezzare un diagramma di stato complesso in diagrammi più semplici.

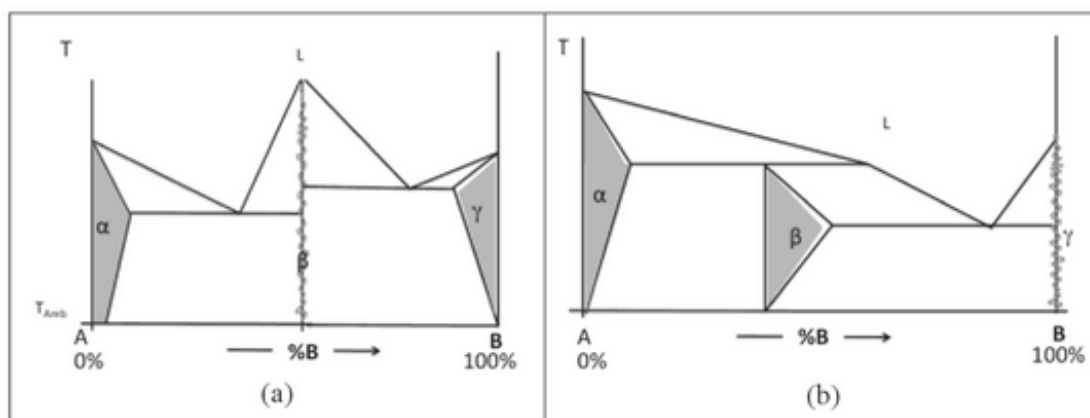
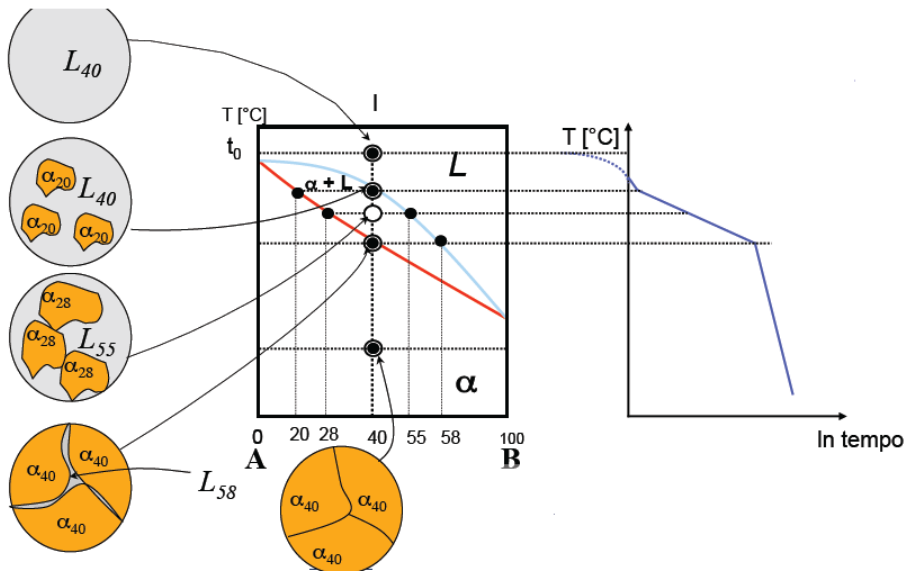
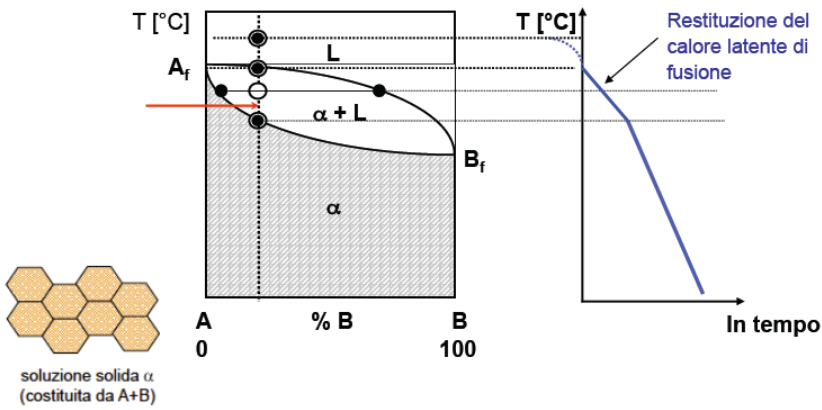
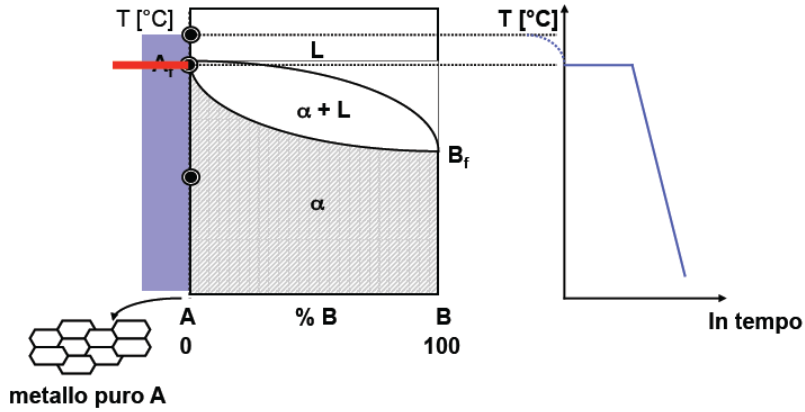


Figura 5.30 - Diagrammi di stato complessi con formazione di intermetallici (β): congruenti (a); incongruente (b).

Completa miscibilità

In questo caso i due elementi si trovano completamente miscelati allo stato solido, in modo dunque da formare un'unica fase, la soluzione solida.

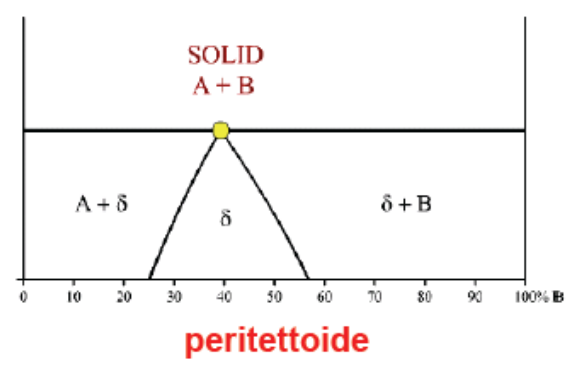
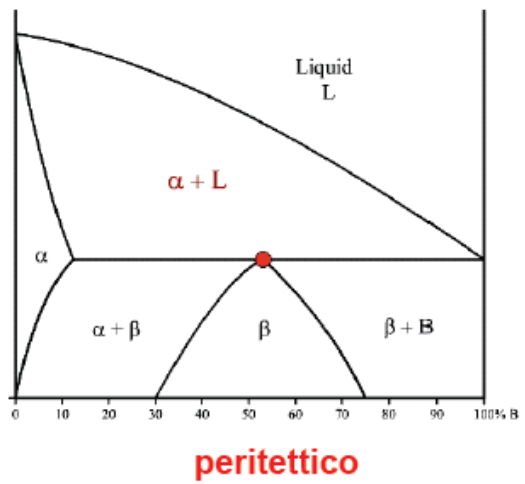
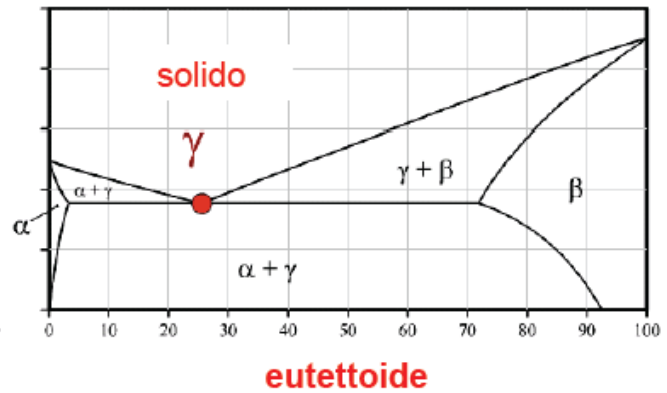
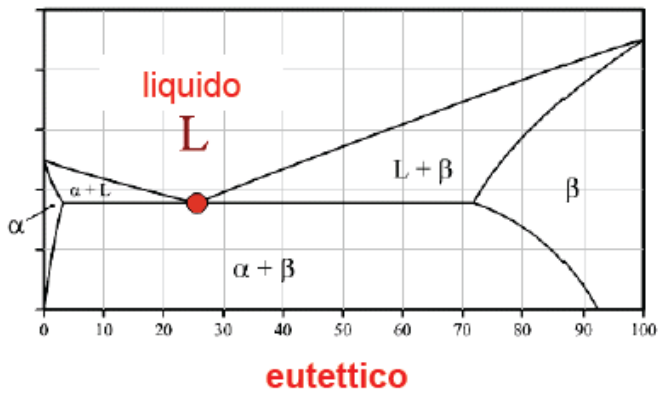
Grafico: In questo grafico si ha dunque una fase liquida sopra la linea del liquidus, una fase solida costituita interamente da α sotto la linea del solidus, in cui l'elemento è completamente cristallizzato, e infine una fase costituita da liquido + α nella porzione compresa tra le due linee. A diverse percentuali di B in A si ottiene una diversa curva di raffreddamento: in generale nel momento in cui si ha l'elemento A puro si disegna un'orizzontale nel grafico della curva di raffreddamento poiché i metalli puri solidificano a temperatura costante e tale temperatura non cambia fino a che tutto il metallo si è solidificato.



Parziale miscibilità: introduzione

Soprattutto a basse temperature è possibile trovare zone in cui i due elementi non sono presenti come un'unica fase, quanto piuttosto come due fasi distinte. Tale fenomeno, noto come parziale immiscibilità, è causato dalla poca mobilità e dilatazione atomica degli elementi stessi che portano più facilmente alla formazione di lacune di miscibilità che con il tempo potrebbero diventare sempre più grandi fino a intersecare la linea del solidus (intorno al 50% circa). Tale comportamento da origine a un nuovo diagramma di stato in cui è presente un'orizzontale che può essere:

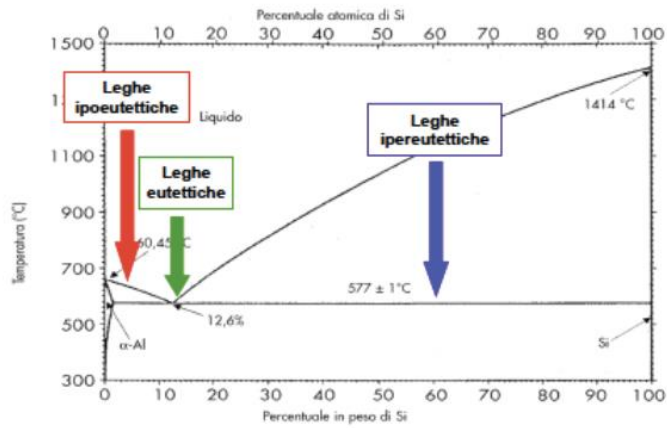
1. Eutettica = una miscela di sostanze il cui punto di fusione è più basso di quello delle singole sostanze che la compongono [Se da una fase liquida si passa ad $\alpha + \beta$]
2. Eutettoidica = Se da una fase gamma si passa ad una fase $\alpha + \beta$
3. Peritettica = una miscela di una fase liquida (contenente due componenti A e B) e due fasi solide α (più ricca di A) e β (più ricca di B) costituite entrambi dagli stessi componenti A e B, presenti però in proporzioni differenti nelle due fasi solide [Se da liquido + una fase α si passa a β]
4. Peritettoidica = Se da una fase gamma + una fase α si passa a β



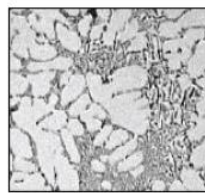
Parziale miscibilità: eutettico (ipo / iper)

In generale chiamiamo leghe eutettiche quelle leghe il cui punto di fusione è più basso di quello delle singole sostanze che la compongono; ipoeutettiche quelle leghe le cui composizioni percentuali sono a sinistra delle leghe eutettiche e ipereutettiche quelle che si trovano a destra.

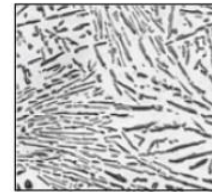
Grafico: Analizziamo ora il grafico della solidificazione di una lega che presenta un eutettico. È importante sottolineare che le leghe appartenenti ai sistemi eutettici possono assumere microstrutture differenti a seconda della composizione:



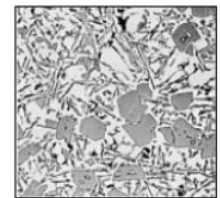
- Lega I = prendendo in considerazione la verticale che coincide esattamente con il composto A si nota che si è in presenza del solo metallo puro costituito interamente dal composto A
- Lega II = prendendo ora in considerazione una verticale che non intersechi l'orizzontale dell'eutettico e studiandone sistemi e fasi si nota che dal liquido si passa un composto costituito dalla fase α e da liquido. Diminuendo la temperatura si ottiene del materiale composto solo dalla fase α e poi, raffreddando ancora il sistema si ottiene una soluzione solida α con β smiscelato. Lo smiscelamento è uno dei molti meccanismi per ottenere particelle incongruenti: a brodo gran si ottiene infatti una fase nuova (fase α) diversa dalla fase del grano stesso (fase β). Chiamiamo punto singolare il punto in cui da bivalente il sistema diventa monovariante: in questo punto nel grafico della curva di raffreddamento ci sarebbe un cambiamento di pendenza che risulta però irrilevante, la pendenza dunque rimane invariata ma si segna questo punto con un pallino.
- Lega III = prendendo ora in considerazione una verticale che intersechi l'orizzontale dell'eutettico. Con il diminuire della temperatura si la formazione di una soluzione solida α e un composto eutettico.
- Lega IV (lega eutettica) = si prende una verticale che interseca la linea del liquidus esattamente nel punto minimo si nota che tutto il liquido si trasforma in una fase solida, o composto eutettico, fatta di α e di β . α e β vengono identificati come due cristalli diversi: è infatti estremamente difficile sperarli. Sia da un punto di vista termico che da quello cinetico le due fasi separate non sono in grado di formare un cristallo di α e uno di β : ciò che si crea è dunque un unico cristallo che però è fatto da lamelle di α e placchette di β : all'interno dello stesso cristallo detto bifasico o eutettico sono contenute due fasi: sia α che β . Questo cristallo non è quindi omogeneo. Definisco costituente strutturale quella porzione del sistema chimico identificabile dal punto di vista dello stato di aggregazione non necessariamente omogenea. Se omogenea è si parla di fase; la fase è dunque un sottoinsieme del costituente strutturale.



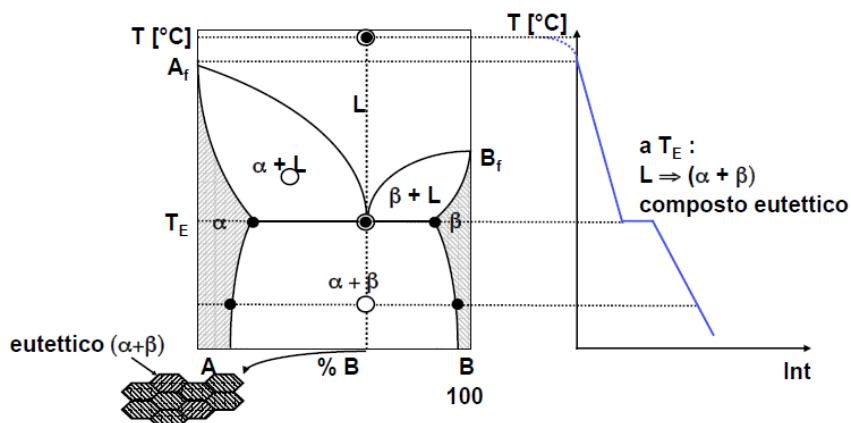
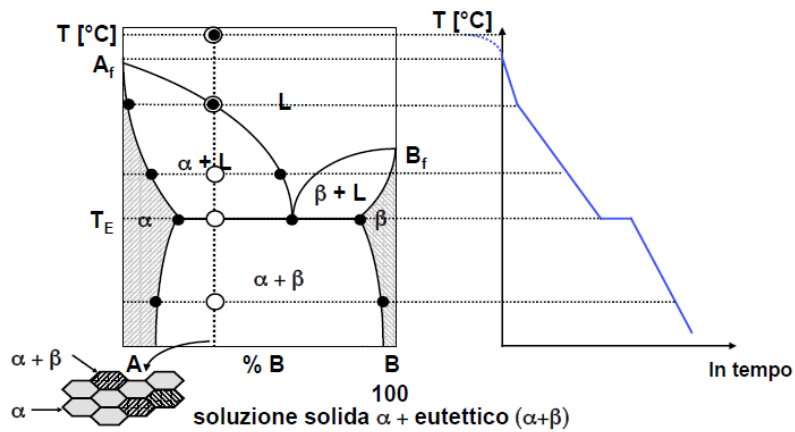
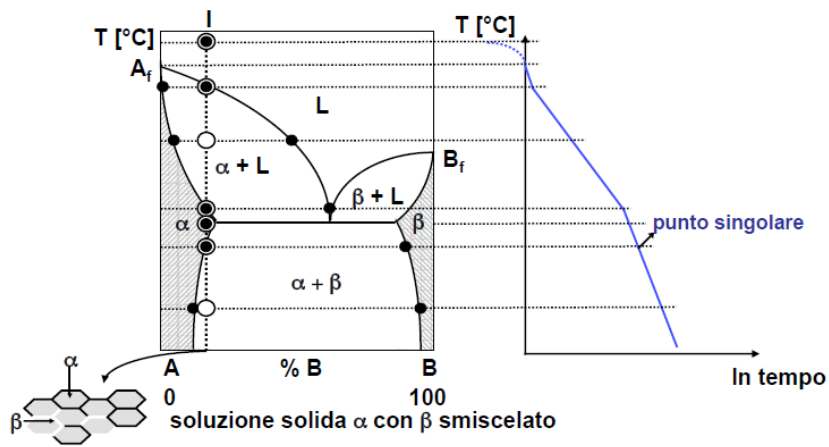
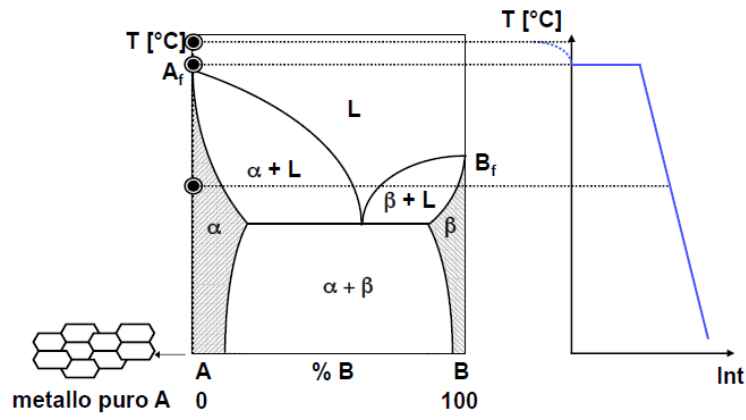
Lega ipoeutettica Al-7Si



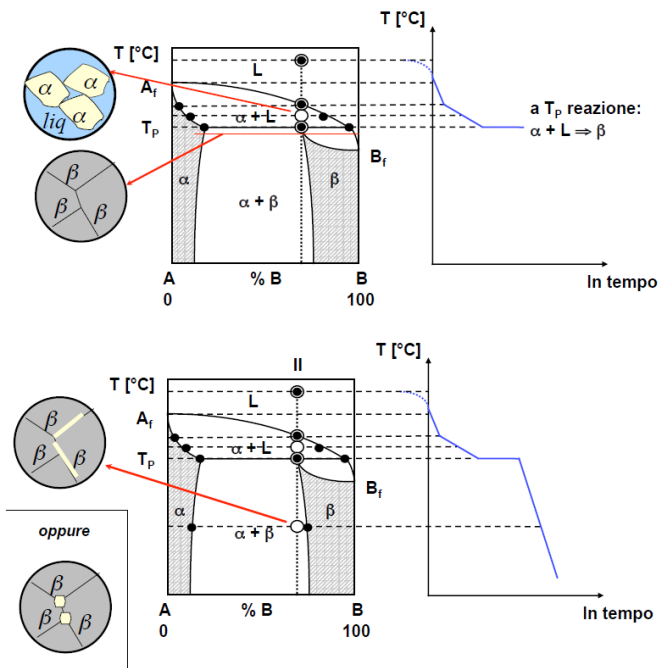
Lega eutettica Al-13Si



Lega ipereutettica Al-19Si



Parziale miscibilità: peritettico



Completa immiscibilità

In questo tipo di situazione non esiste una fase α e una β ma solo i cristalli costituiti da A e cristalli da B.

Grafico: Analizziamo ora il grafico della solidificazione di una lega che presenta una completa immiscibilità allo stato solido. Studiando il grafico a diverse percentuali di B in A:

- Lega I = prendendo in considerazione la verticale passando per il punto minimo del liquidus si nota che da liquido, raffreddando il materiale, iniziano a formarsi i cristalli di A e poi, superato l'eutettico, si formano anche dei cristalli lamellari costituiti da placchette di A alternate a placchette di B.
- Lega II = prendendo in considerazione la verticale passante per il punto minimo del liquidus si nota che da liquido, diminuendo la temperatura, si forma un composto eutettico interamente lamellare costituito da placchette di A alternate a placchette di B

