

Università degli Studi di Trieste
Dipartimento di Ingegneria e Architettura
A.A. 2019-2020

Corso di Laurea in Ingegneria Civile ed Ambientale
Corso di Chimica e Tecnologia dei Materiali

Modulo 2: Tecnologia dei Materiali

- Lezione 4: Equilibrio e Diagrammi di Fase -

Barbara Codan
bcodan@units.it

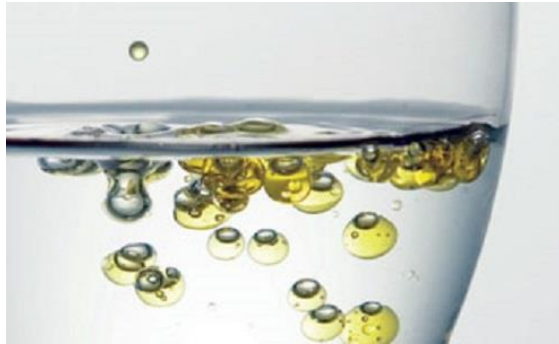
Dipartimento di Ingegneria e Architettura
Università degli Studi di Trieste

Fasi e Diagrammi di Fase

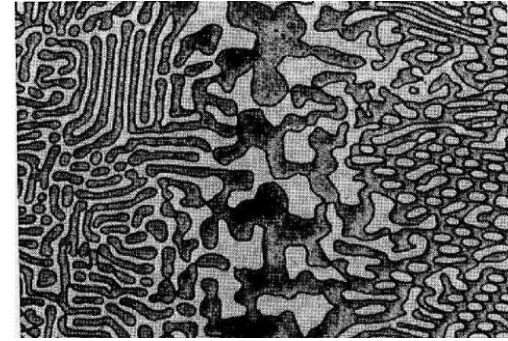
Fase: porzione di un sistema fisicamente omogenea e compresa all'interno di un volume ben delimitato e potenzialmente separabile.



Acqua e ghiaccio



Acqua e olio



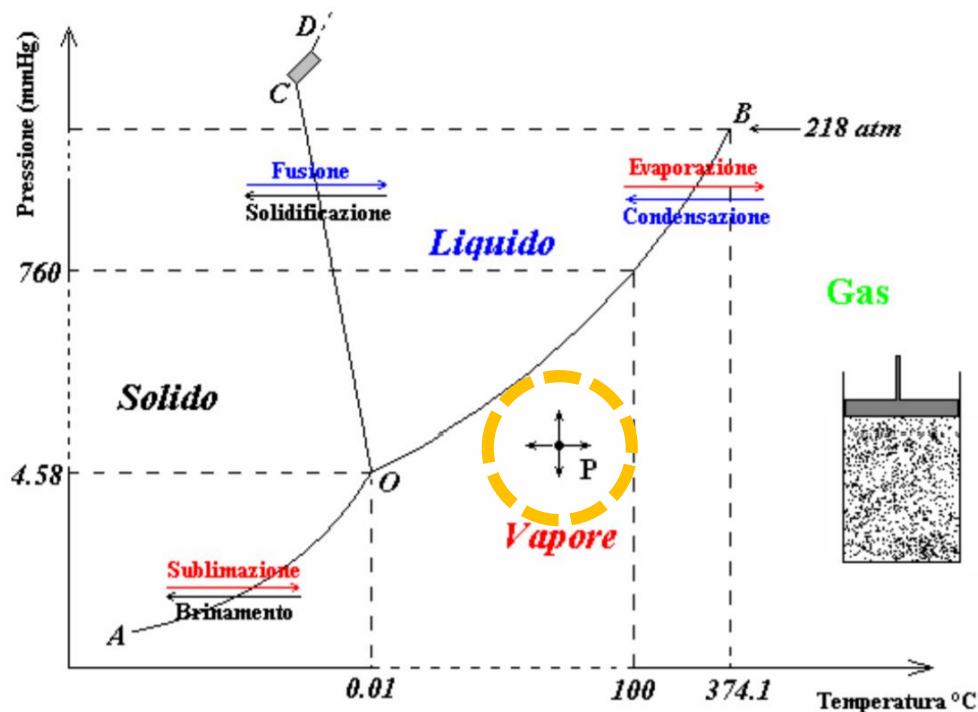
Lega eutettica rame
alluminio

- Una singola fase ha in ogni sua parte un identico comportamento se sottoposta a sollecitazioni fisiche o chimiche
- Può essere costituita da più di un elemento chimico (es. soluzioni solide)
- Un elemento o composto chimico può esistere come fasi diverse (es. acqua)

Fasi e Diagrammi di Fase

- Regola delle Fasi o Regola di Gibbs – Consente di determinare il numero di gradi di libertà (variabili indipendenti), V , di un sistema con un numero di componenti C e di fasi P : **$V = C + 2 - F$**
dove:
 - V è la varianza, ovvero il numero di gradi di libertà
 - C è il numero di component chimici indipendenti
 - F è il numero delle fasi presenti all'equilibrio
- Diagramma di fase – Diagramma che descrive la stabilità termodinamica delle diverse fasi possibili di un sistema, al variare di variabili termodinamiche e della composizione

Regola di Gibbs – esempio (1/3)

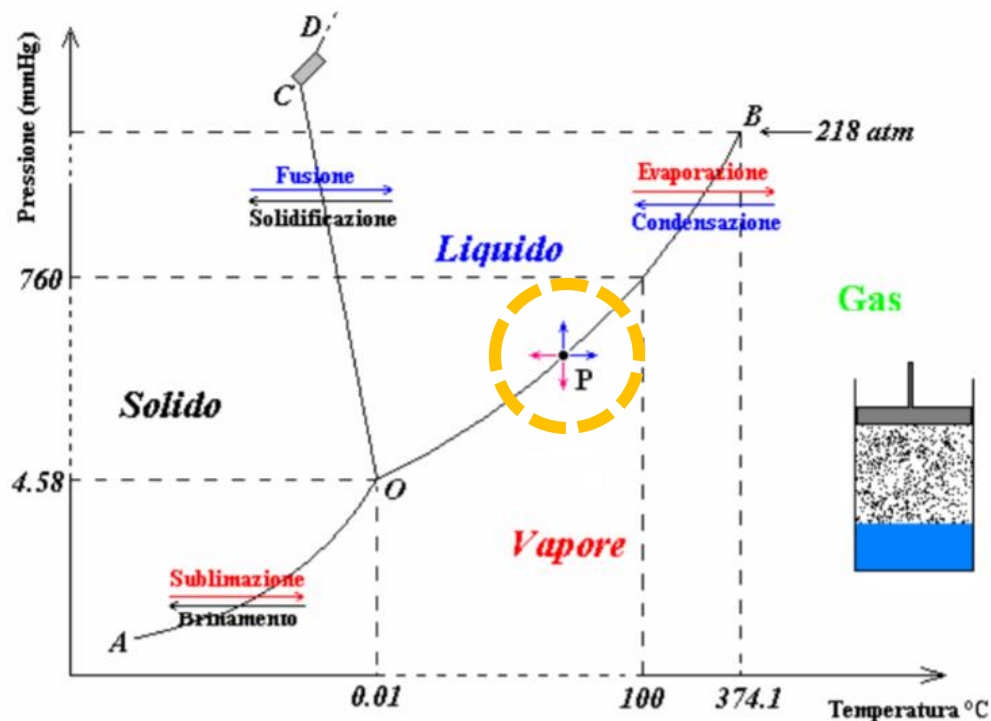


Il sistema rappresentato dal punto P è un recipiente in cui l'acqua è sotto forma di vapore è alla pressione P e alla temperatura T;

$$V = C + 2 - F = (1 + 2 - 1) = 2 \rightarrow \text{ sistema bivariante}$$

Pressione e temperatura possono variare (entro certi valori) e il numero delle fasi rimane costante (vapore)

Regola di Gibbs – esempio (2/3)

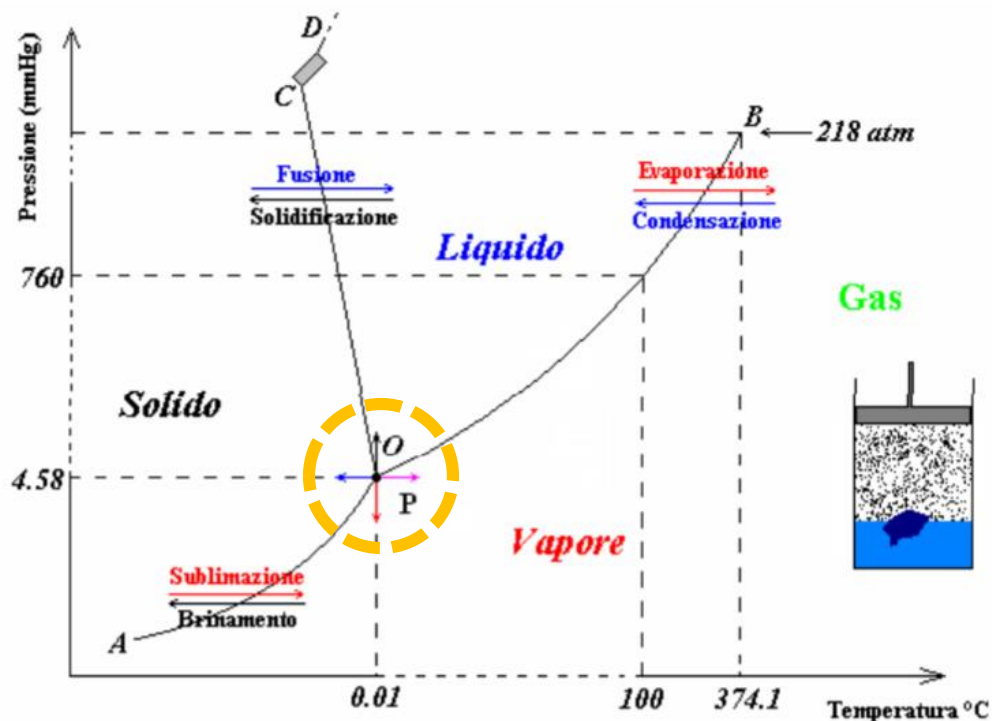


Il sistema rappresentato dal punto P è un recipiente in cui l'acqua liquida è in equilibrio con il vapore alla pressione P e alla temperatura T:

$$V = C + 2 - F = (1 + 2 - 2) = 1 \rightarrow \text{sistema monovariante}$$

Può variare un unico parametro e l'altro varia di conseguenza in modo da mantenere il sistema bifasico (acqua liquida e vapore)

Regola di Gibbs – esempio (3/3)

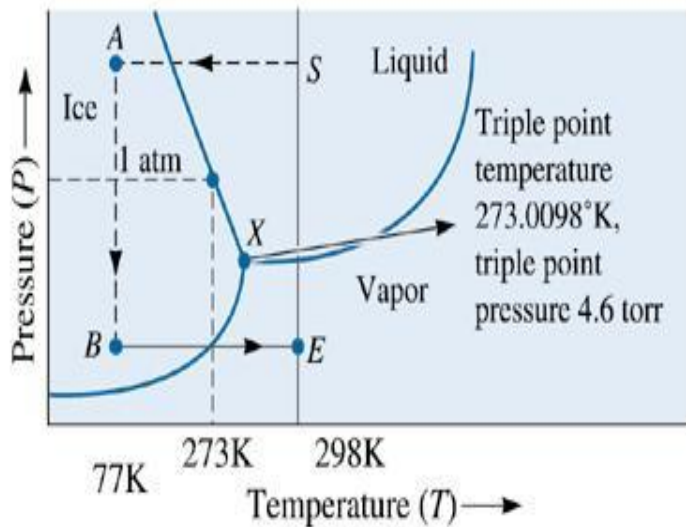


Il sistema rappresentato dal punto P è un recipiente in cui l'acqua liquida è in equilibrio con il ghiaccio e il vapore alla pressione P di 4,58 torr e alla temperatura T di 0,01°C:

$$V = C + 2 - F = (1 + 2 - 3) = 0 \rightarrow \text{sistema zerovariante}$$

Non si può variare alcun parametro, perché in caso di variazione di uno qualsiasi una fase sparisce e non è garantito il sistema trifasico.

Diagrammi di Fase Monocomponente



(a)

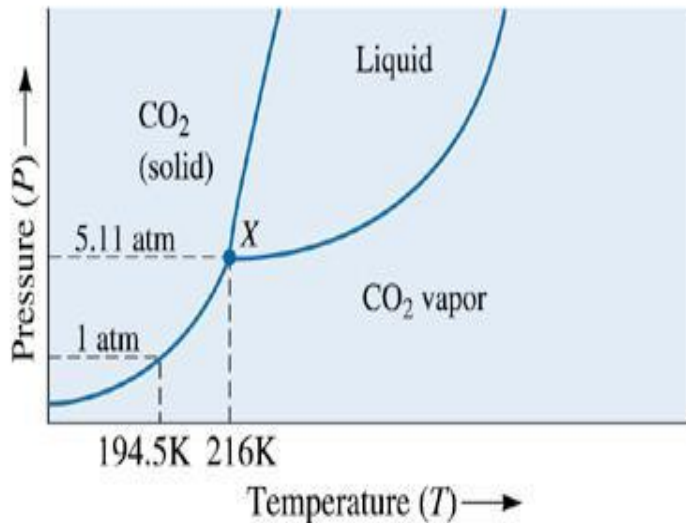
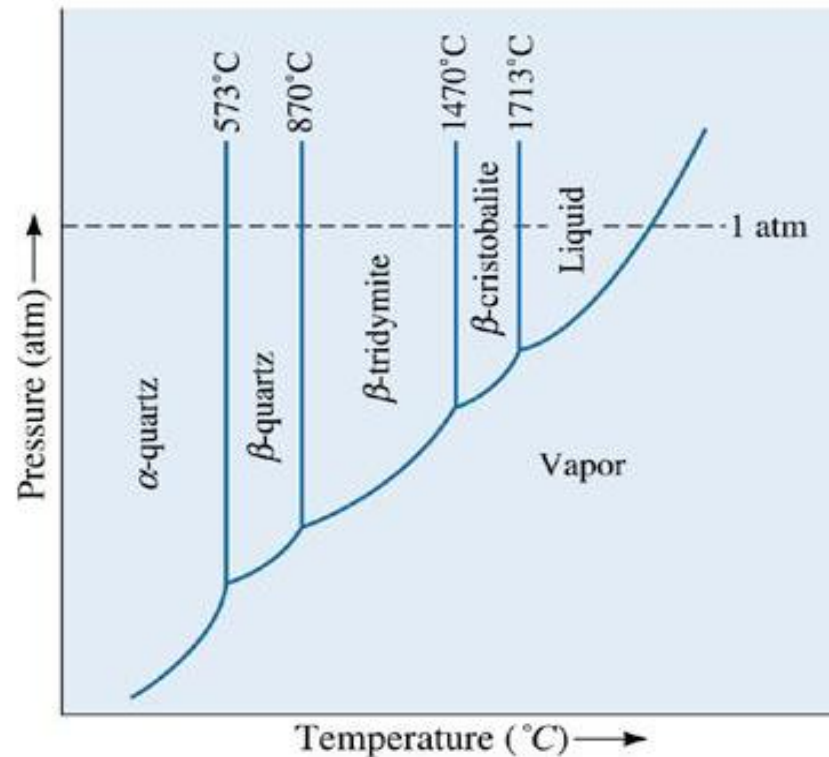


Diagramma pressione-temperatura per H_2O . La temperatura del punto triplo è $273,0098\text{K}$, mentre la pressione del punto triplo è $4,6$ torr. Si noti la linea solido-liquido inclinata a sinistra. Alla pressione normale (1 atm o 760 torr), la temperatura di fusione è di 273K . Un possibile schema per la liofilizzazione è mostrato come a partire dal punto S e seguendo la linea tratteggiata a sinistra.

Diagramma pressione-temperatura per CO_2 . Molti studi stanno valutando le applicazioni di CO_2 supercritica da utilizzare come solvente per applicazioni relative alla lavorazione di materie plastiche e prodotti farmaceutici.

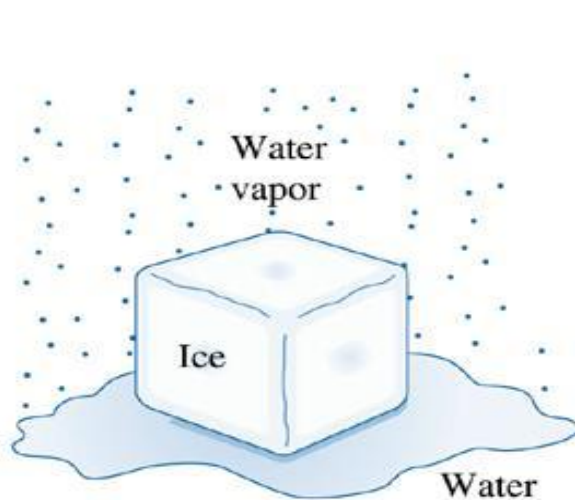
Diagrammi di Fase Monocomponente

- uno sguardo alla fase solida -

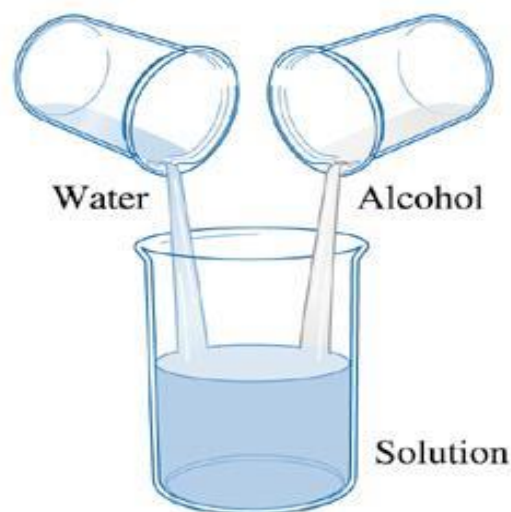


Il caso della silice (ossido di silicio) mostra come nella fase solida possano esserci molte fasi diverse

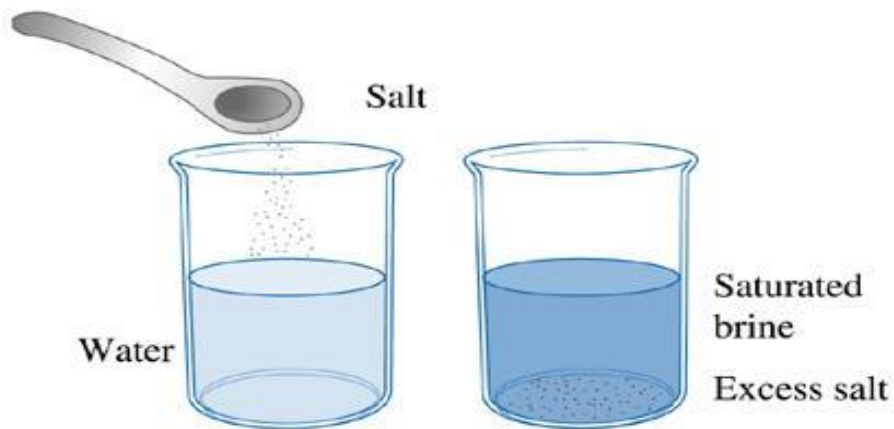
Solubilità



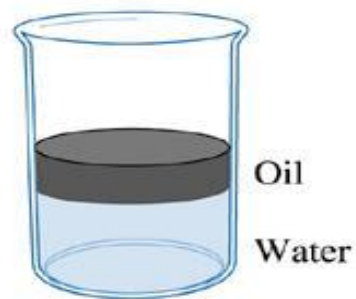
(a)



(b)



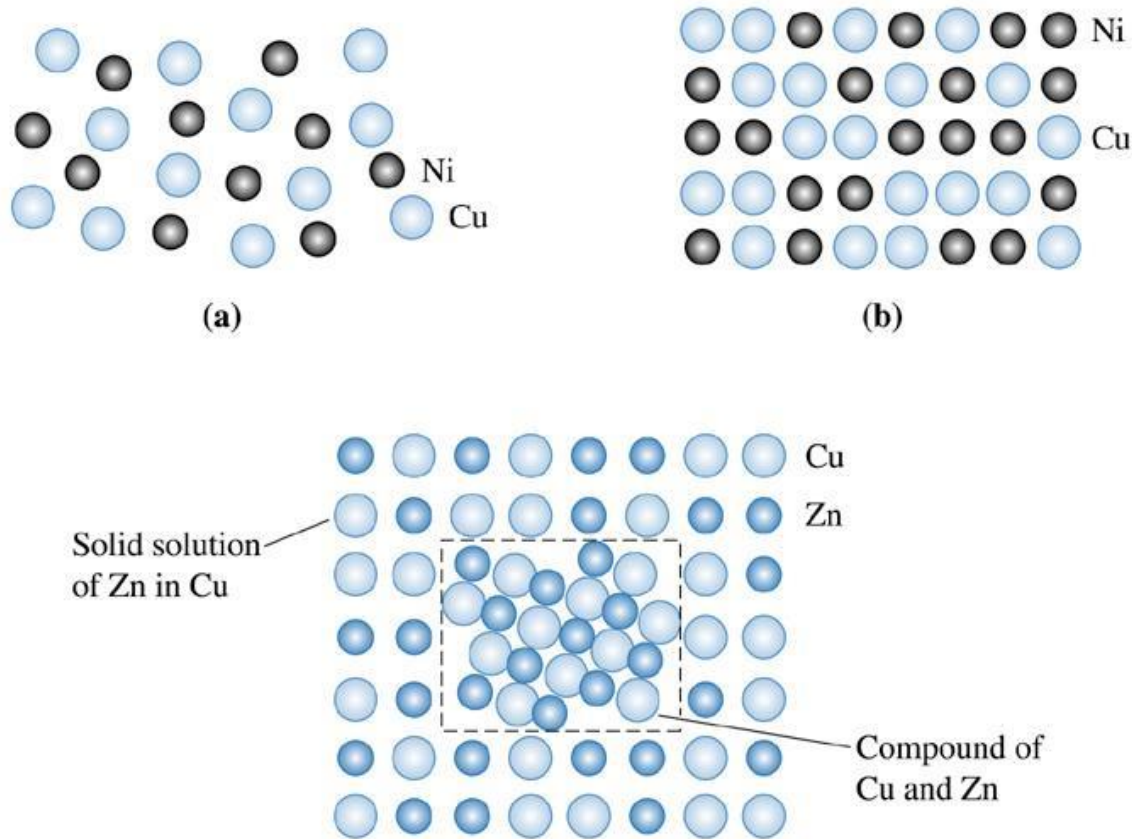
(c)



(d)

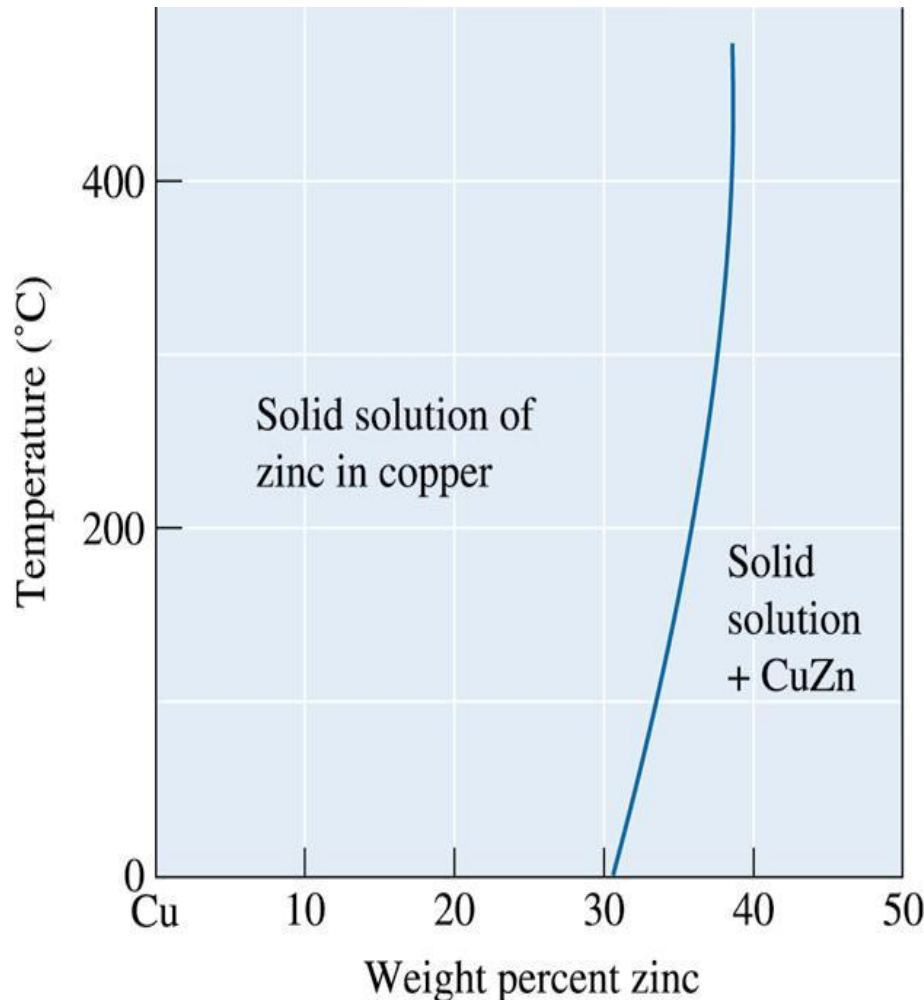
Solubilità completa, limitata, insolubilità

Solubilità nei solidi



(a) Il rame liquido e il nichel liquido sono completamente solubili l'uno nell'altro. (b) Le leghe di rame-nichel solido mostrano una solubilità solida completa, con atomi di rame e nichel che occupano siti reticolari casuali. (c) Nelle leghe di rame-zinco contenenti oltre il 30% di Zn, si forma una seconda fase a causa della solubilità limitata dello zinco nel rame.

Solubilità parziale nei solidi e il concetto di limite di solubilità



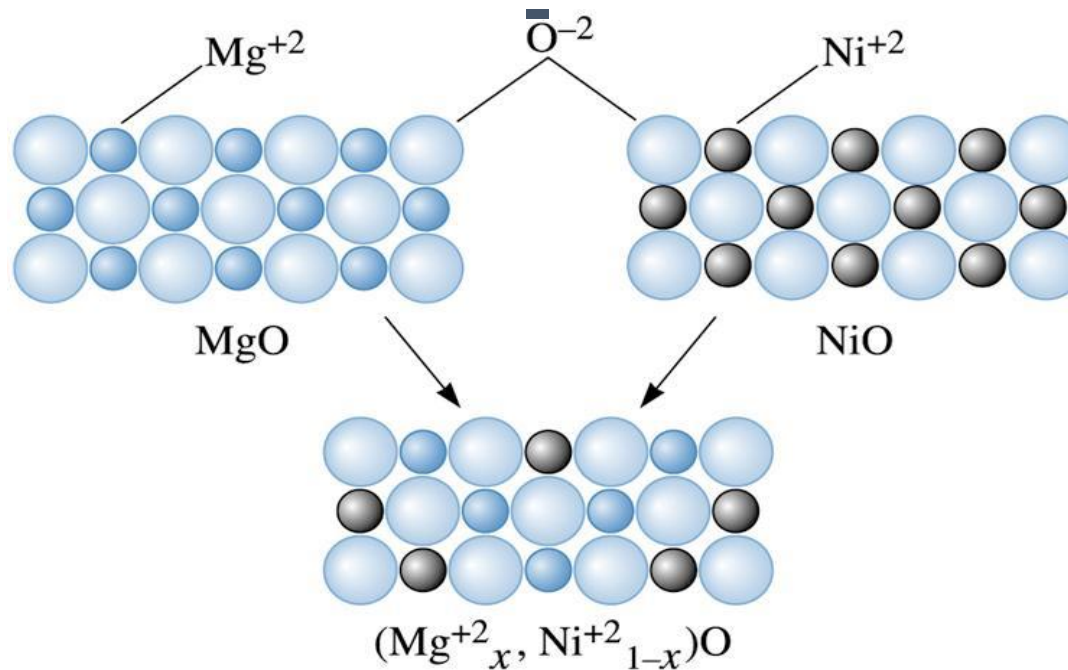
Solubilità dello zinco in rame. La linea continua rappresenta il limite di solubilità; quando viene aggiunto zinco in eccesso, viene superato il limite di solubilità e coesistono due fasi.

Condizioni per la solubilità completa: regole di Hume-Rothery

- **Le regole di Hume-Rothery** – rappresentano le condizioni che una lega o un ceramico devono soddisfare per la solubilità solida completa. Tali regole sono necessarie ma non sufficienti affinché i materiali mostrino tale caratteristiche.
- **Le regole:**
 - i raggi atomici non devono differire per più del 15%
 - stessa struttura cristallina
 - simile elettronegatività
 - stessa valenza

Solubilità completa

- un esempio in composti ossidi ceramici



©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[™] is a trademark used herein under license.

MgO e NiO hanno strutture cristalline simili, raggi ionici e valenze; quindi i due materiali ceramici possono formare soluzioni solide.

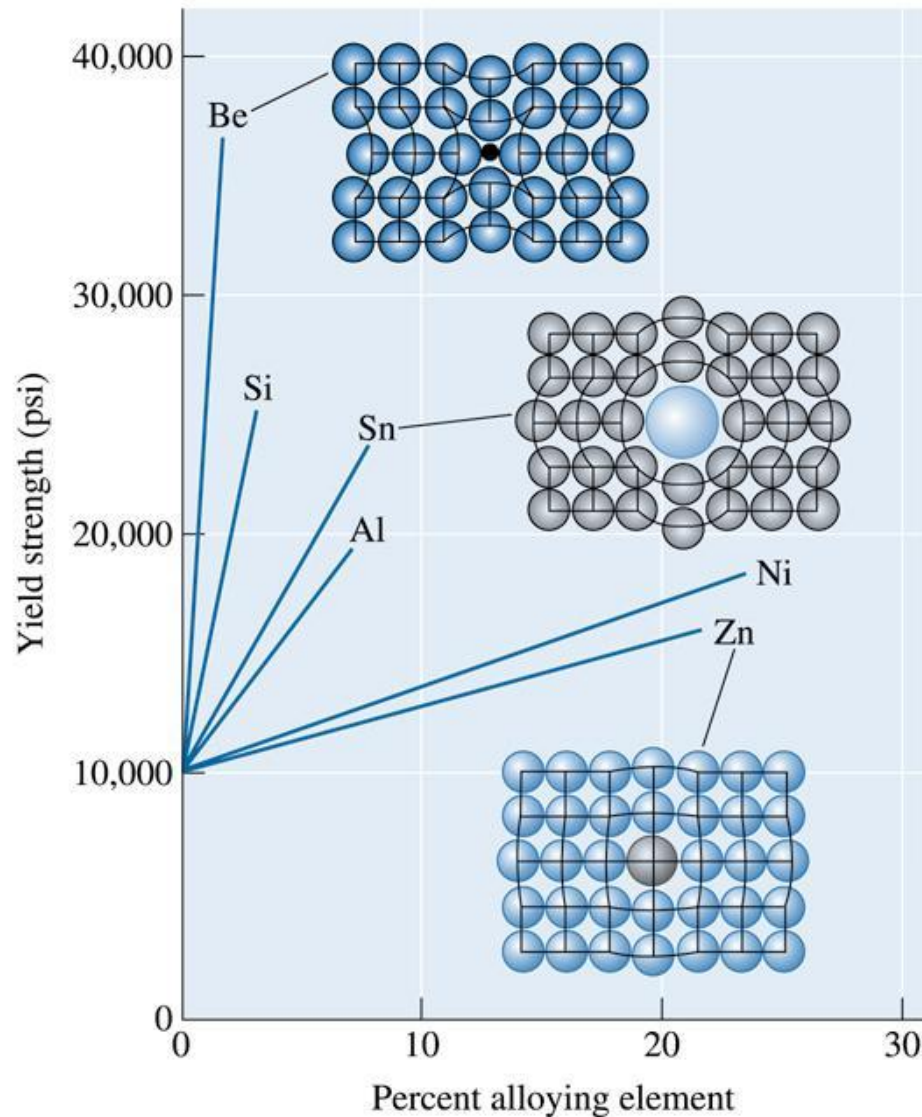
Rafforzamento per soluzione solida

(solid solution strengthening)

- **Rafforzamento per soluzione solida** - Aumentare la resistenza di un materiale metallico attraverso la formazione di una soluzione solida.
- **Rafforzamento per dispersione** - Rinforzo, tipicamente utilizzato in materiali metallici, mediante la formazione di dispersioni ultrafini di una seconda fase.

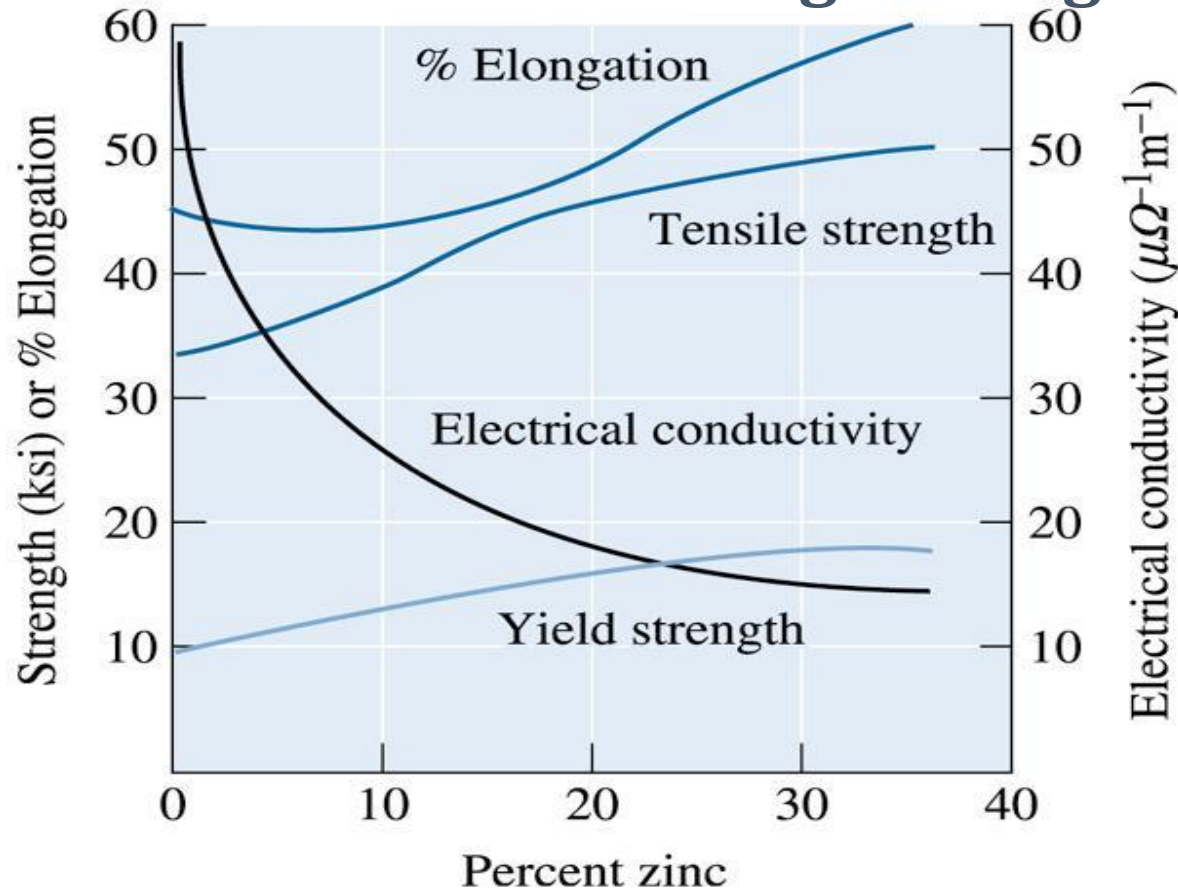
Rafforzamento per soluzione solida

- solid solution strengthening



Rafforzamento per soluzione solida

- solid solution strengthening



Effetto delle aggiunte di zinco al rame sulle proprietà della lega rinforzata con soluzione solida. L'aumento dell'allungamento % all'aumentare del contenuto di zinco **non** è tipico del rafforzamento della soluzione solida.

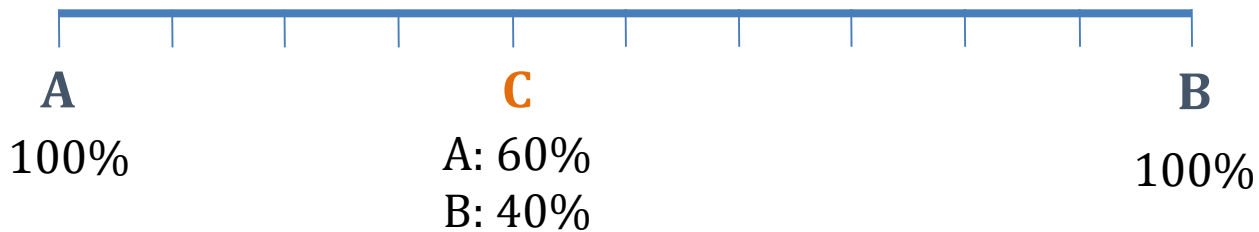
Diagrammi di stato binari

Definizioni:

- ❑ **Diagramma di fase binario** - Un diagramma di fase per un sistema con due componenti.
- ❑ **Diagramma di fase ternaria** - Un diagramma di fase per un sistema con tre componenti.
- ❑ **Diagramma di fase isomorfo** - Un diagramma di fase in cui i componenti mostrano solubilità solida illimitata.
- ❑ **Temperatura di Liquidus** - La temperatura alla quale il primo solido inizia a formarsi durante la solidificazione.
- ❑ **Temperatura del Solidus** - La temperatura sotto la quale tutto il liquido si è completamente solidificato.

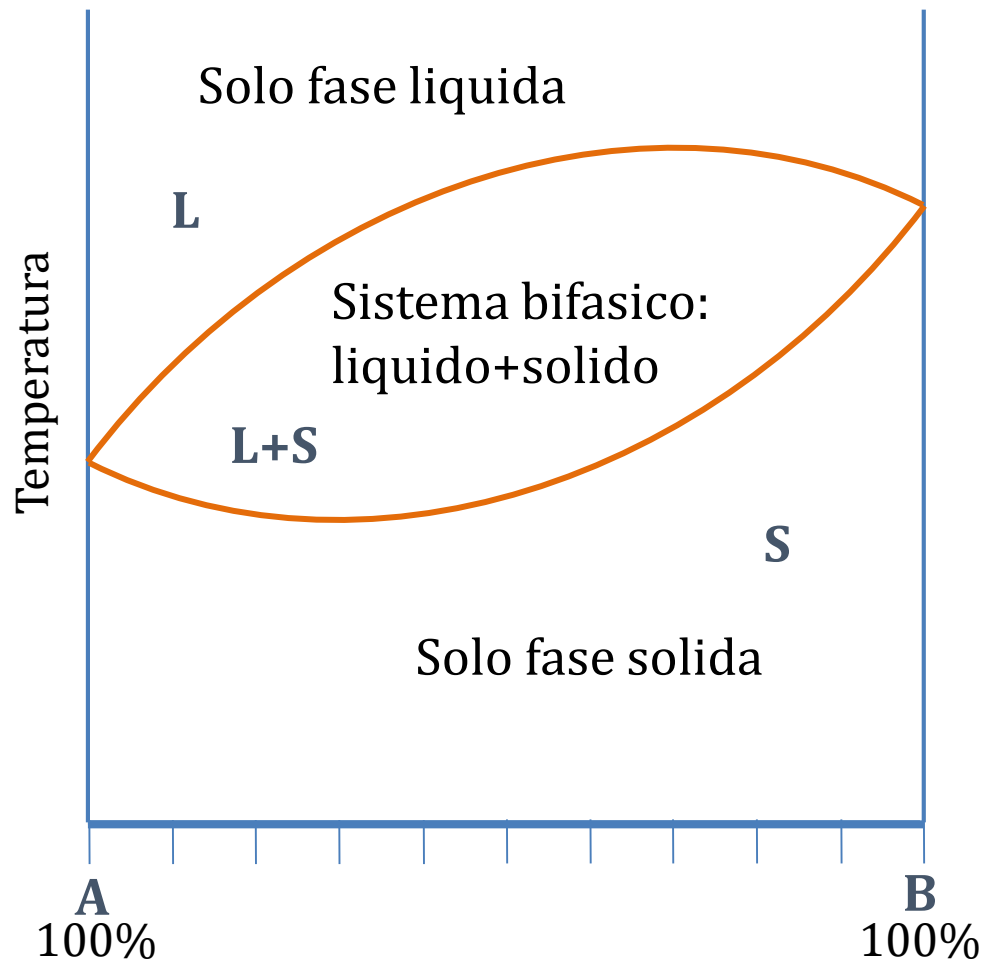
Diagrammi di stato binari

La composizione viene riportata sull'ascissa che viene suddivisa in cento parti; ad ogni punto corrisponde una percentuale dei due componenti.



Ad esempio al punto C corrisponde una composizione di 60% di A e di 40% di B

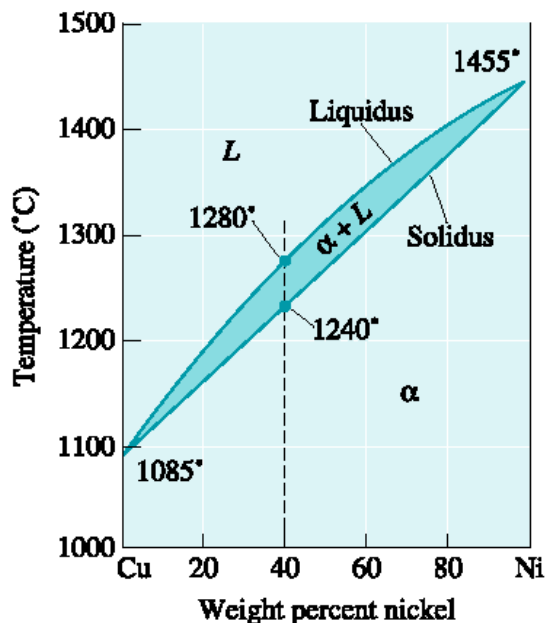
Diagrammi di stato binari



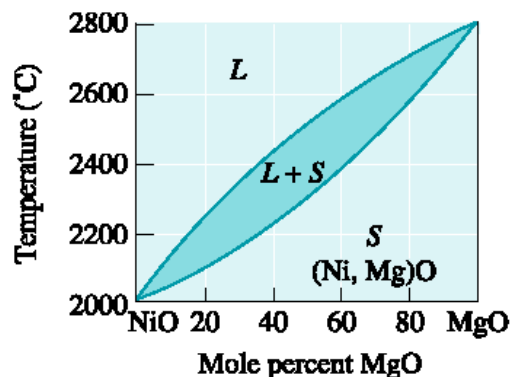
Miscibilità completa allo stato liquido e solido

Diagrammi di stato binari

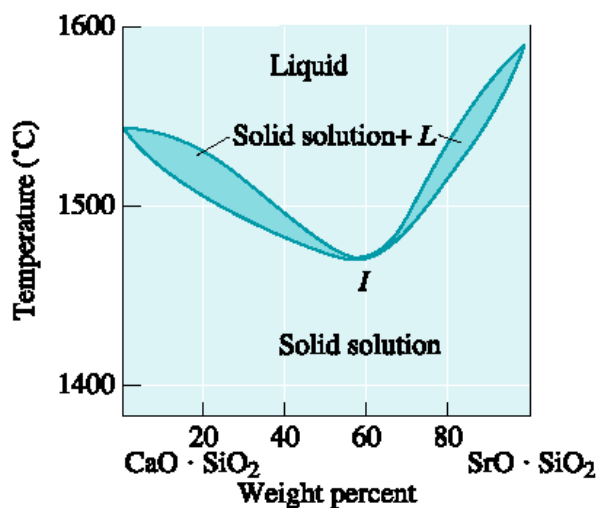
Esempi di diagrammi binari
isomorfi (con solubilità
completa)



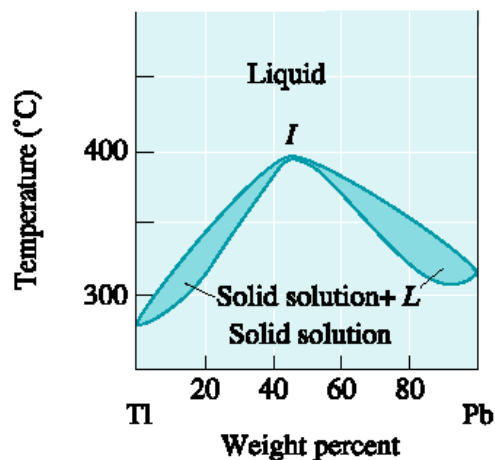
(a)



(b)



(c)



(d)

(a) The equilibrium phase diagrams for the Cu-Ni and NiO-MgO systems. (b) The liquidus and solidus temperatures are shown for a Cu-40% Ni alloy. (c) and (d) Systems with solid solution maxima and minima. (Source: Adapted from Introduction to Phase Equilibria, by C.G. Bergeron, and S.H. Risbud. Copyright © 1984 American Ceramic Society. Adapted by permission.)

Regola di Gibbs Rule per un diagramma di fase isomorfo

Determinare i gradi di libertà in una lega di Cu-40% - Ni a (a) 1300°C, (b) 1250°C, e (c) 1200°C.

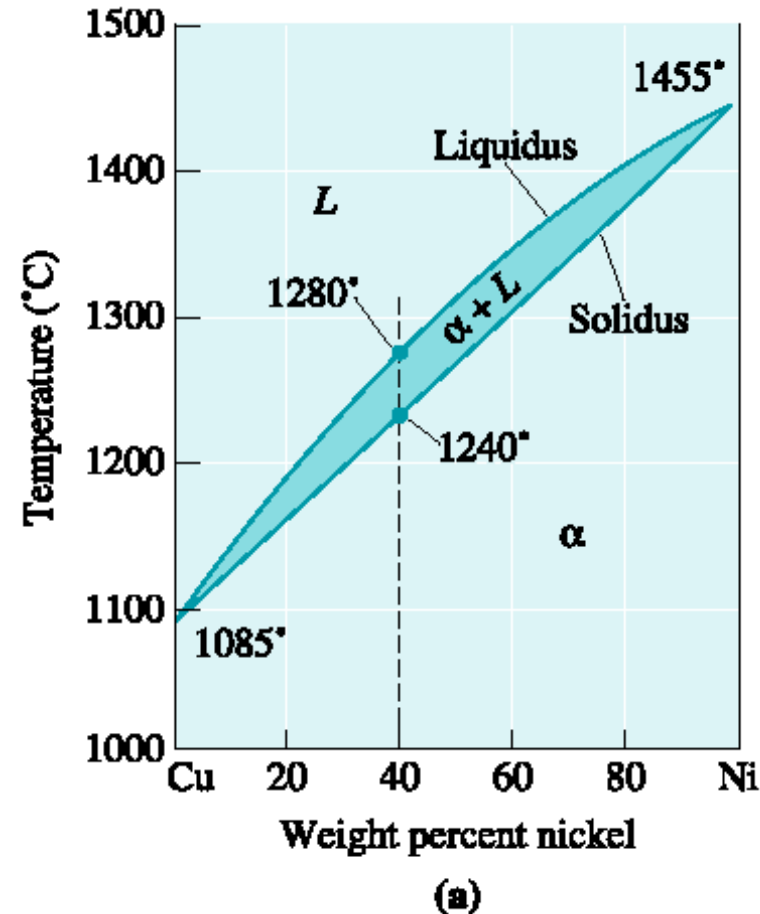
SOLUZIONE

Questo è un sistema binario, quindi $C = 2$. Le due componenti sono Cu e Ni. Si assuma costante la pressione.

Quindi la regola di Gibbs diventa: $V = C + 1 - F$

(a) A 1300°C, $F = 1$, poiché è presente un'unica fase (liquido), mentre $C = 2$, poiché sono presenti sia gli atomi di rame sia di nickel. Quindi si ha:

$$V = C + 1 - F \rightarrow V = 2 + 1 - 1 \rightarrow V = 2$$



Regola di Gibbs Rule per un diagramma di fase isomorfo

Determinare i gradi di libertà in una lega di Cu-40% - Ni a (a) 1300°C, (b) 1250°C, e (c) 1200°C.

SOLUZIONE (continua)

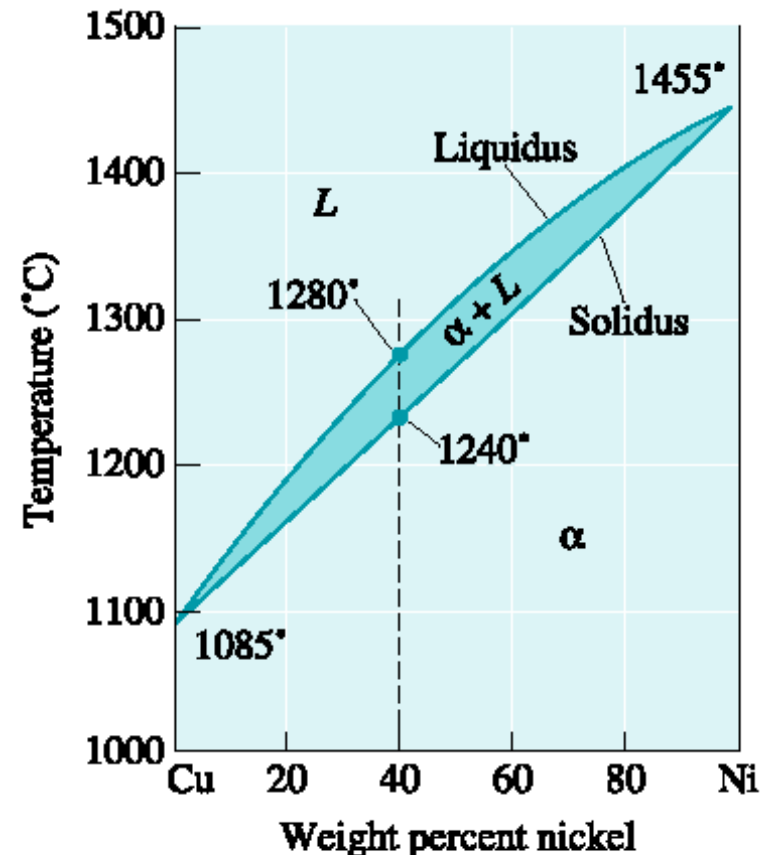
(b) A 1250°C, $F = 2$, poiché sono presenti sia la fase liquida che quella solida; $C = 2$, poiché sono presenti sia gli atomi di rame sia di nickel.

Quindi:

$$V = C + 1 - F \rightarrow V = 2 + 1 - 2 \rightarrow V = 1$$

(c) A 1200°C, $F = 1$, perché è presente solo la fase solida, mentre $C = 2$, perché sono presenti entrambi gli atomi. Si ha nuovamente:

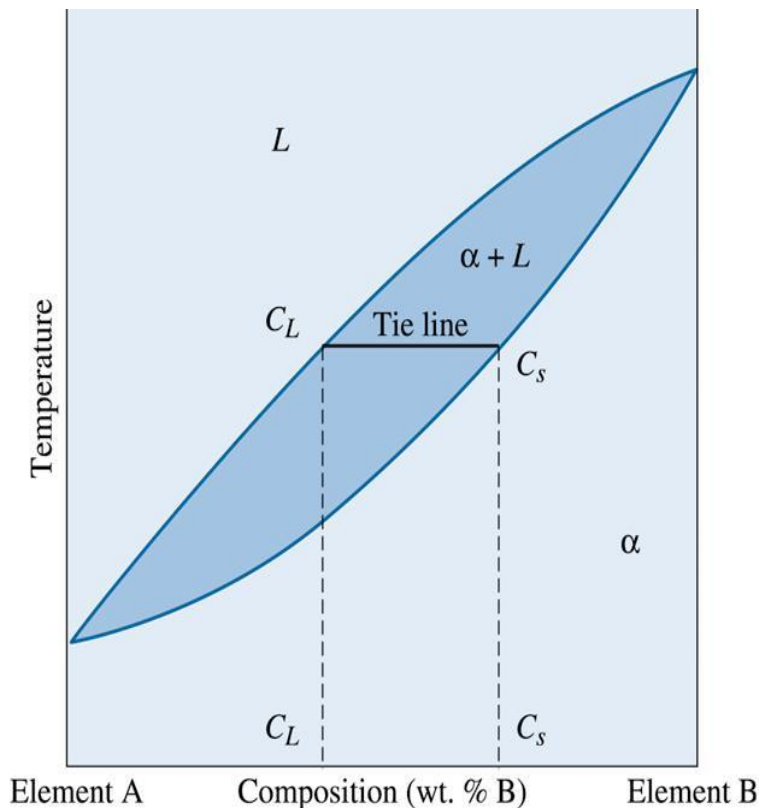
$$V = C + 1 - F \rightarrow V = 2 + 1 - 1 \rightarrow V = 2$$



(a)

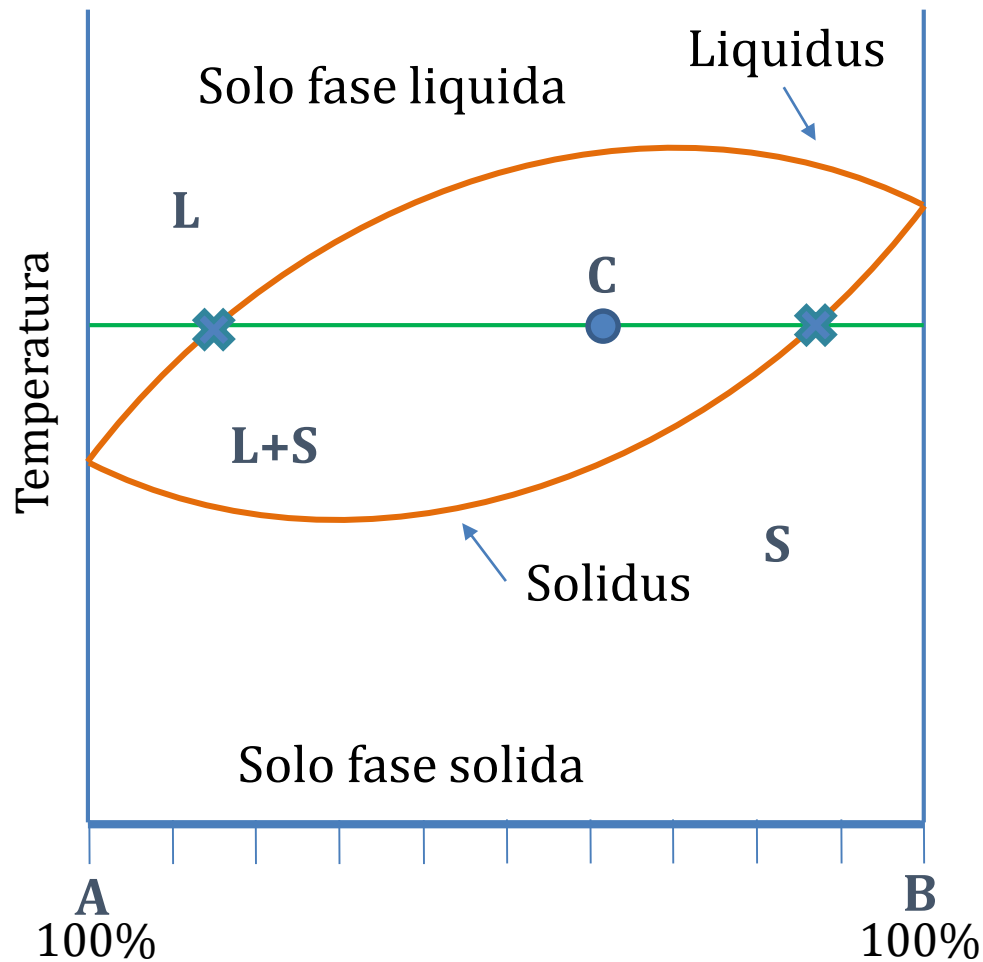
Regola di Gibbs per diagrammi di fase isomorfi

Nella regione di coesistenza tra le fasi, vi è un solo grado di libertà nel sistema. Temperatura e composizione non sono indipendenti e il loro legame è rappresentato dalla **tie line** (linea di collegamento)

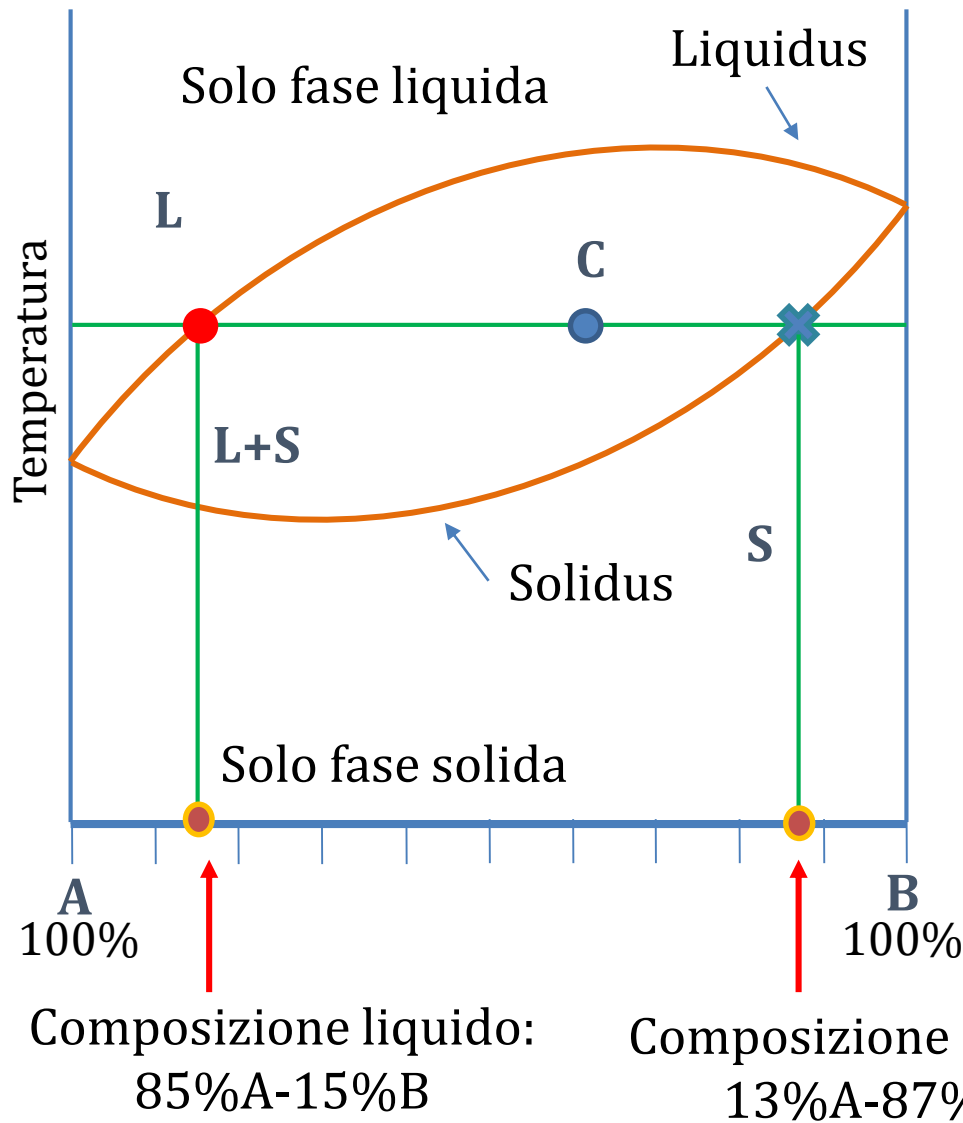


Un ipotetico diagramma di fase binaria tra gli elementi A e B. Quando una lega è presente in una regione a due fasi, una **linea di collegamento alla temperatura di interesse fissa la composizione delle due fasi**. Questa è una conseguenza della regola della fase di Gibbs, che prevede solo un grado di libertà.

Diagrammi di stato binari – composizione delle fasi

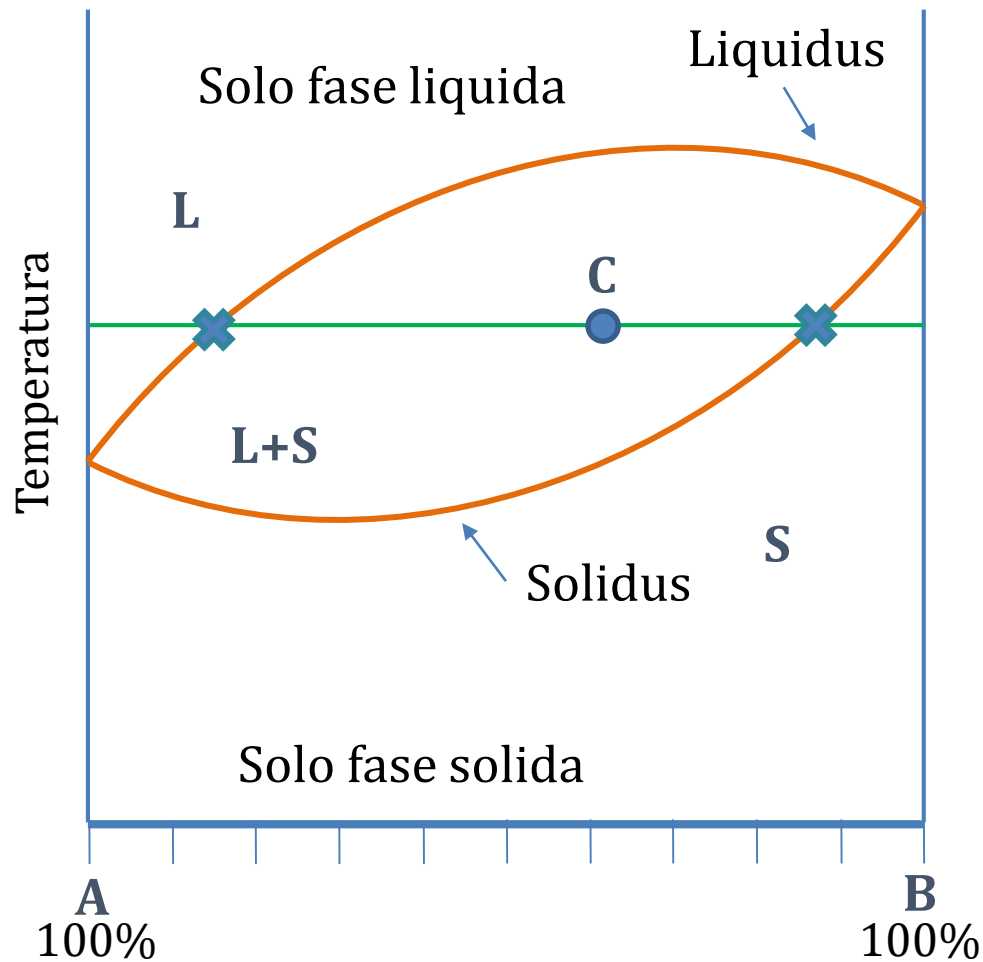


Miscibilità completa allo stato liquido e solido



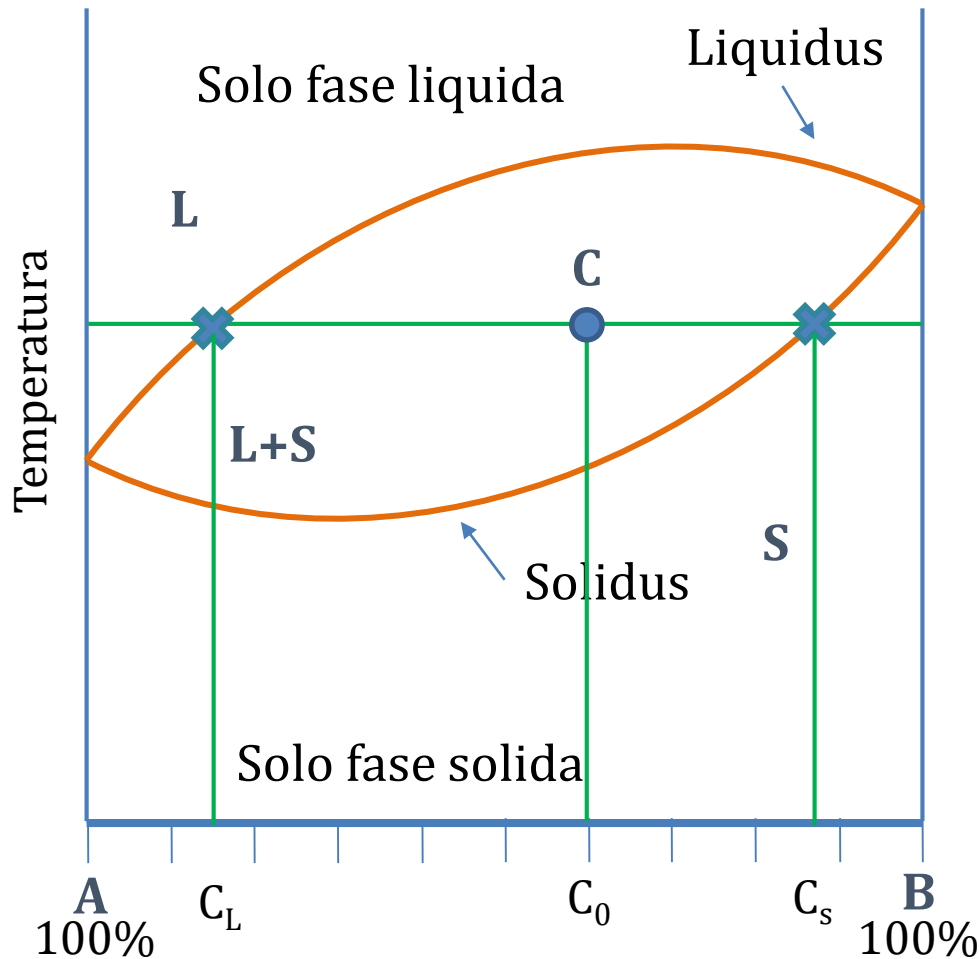
1. Tracciare l'isoterma passante per il punto di interesse
2. Individuare i punti di intersezione di questa linea con le curve di liquidus (●) e di solidus (✕)
3. La **composizione del liquido** è il valore sull'asse x corrispondente all'intersezione dell'isoterma con la linea di liquidus
4. La **composizione del solido** è il valore sull'asse x corrispondente all'intersezione dell'isoterma con la linea di solidus

Diagrammi di stato binari – % delle fasi – regola della leva



Miscibilità completa allo stato liquido e solido

Regola della leva



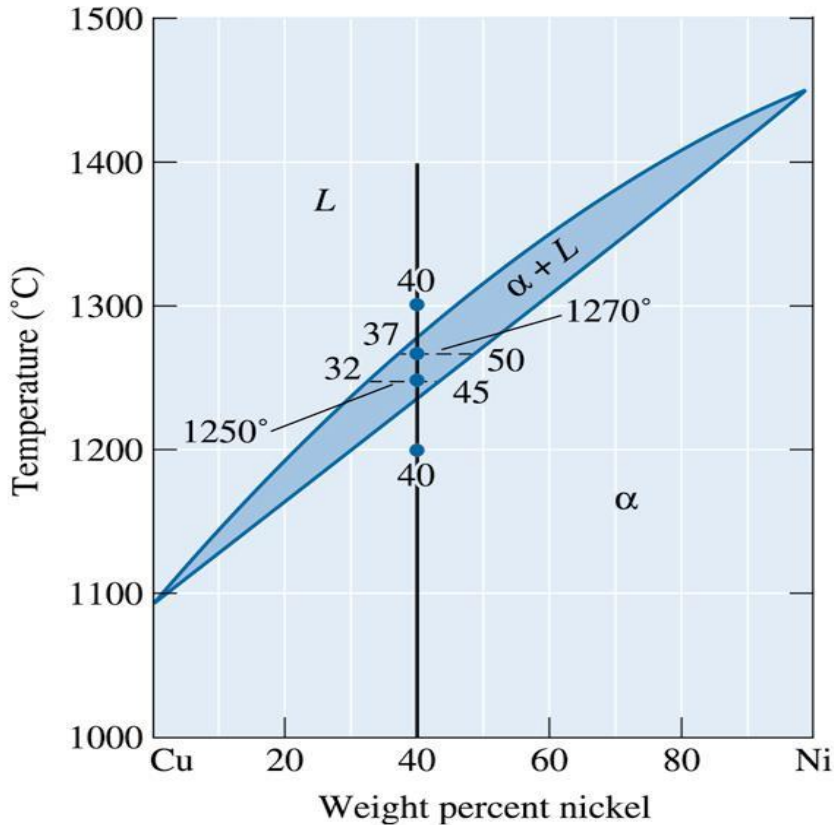
1. Tracciare l'isoterma passante per il punto di interesse
2. Individuare i punti di intersezione di questa linea con le curve di liquidus (●) e di solidus (✕)
3. La percentuale delle due fasi presenti nel punto prestabilito della regione bifasica è definita dalle regole della leva:

$$\bullet \quad \%L = \frac{(C_S - C_0)}{(C_S - C_L)} \cdot 100$$

$$\bullet \quad \%S = \frac{(C_0 - C_L)}{(C_S - C_L)} \cdot 100$$

Esempio: Composizione delle fasi in un diagramma Cu-Ni

Determinare la composizione di ogni fase in una lega Cu-40% Ni a 1300°C, 1270°C, 1250°C e 1200°C.



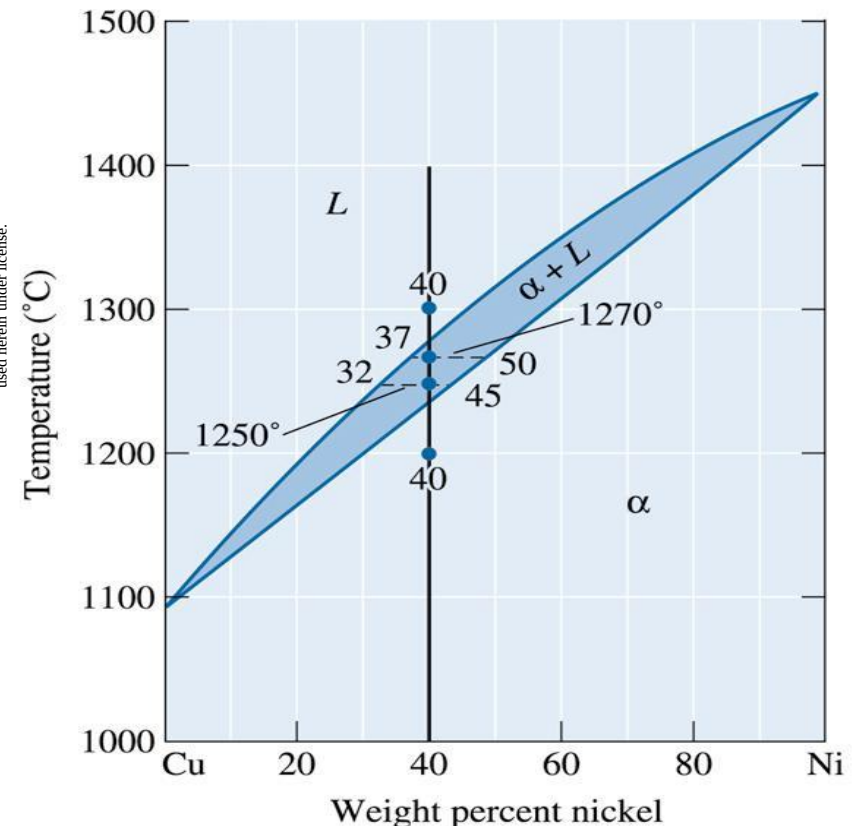
Linea di collegamento e composizione delle fasi per una lega Cu-40% Ni a diverse temperature

SOLUZIONE

La linea verticale a 40% Ni rappresenta la composizione complessiva della lega:

- 1300°C: è presente solo liquido, che quindi deve contenere il 40% di Ni, ovvero la stessa della composizione della lega.
- 1270°C: a questa temperatura sono presenti 2 fasi. Il liquido contiene il 37% di Ni, mentre il solido 50% di Ni.
- 1250°C: Sono presenti 2 fasi. La tie line a questa temperatura mostra che il liquido contiene il 32% di Ni, mentre il solido il 45%.
- 1200°C: E' presente solo la fase solida α , quindi il solido deve contenere il 40% di Ni.

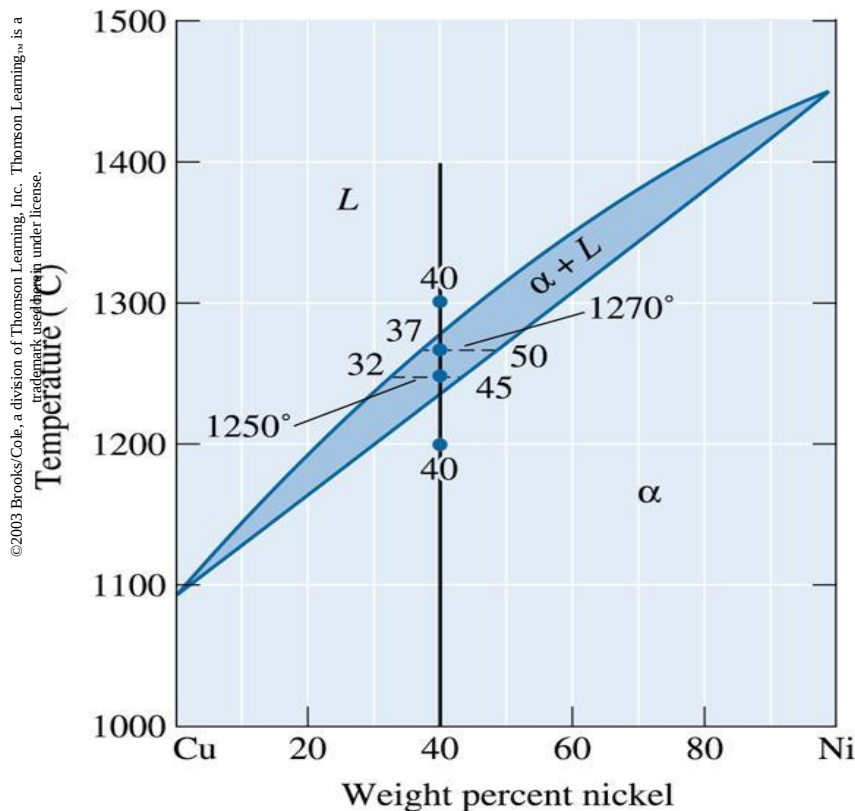
© 2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson LearningTM is a trademark used herein under license.



Esempio:

Solidificazione di una lega Cu-40% Ni

Determinare la quantità di ogni fase in una lega Cu-40% Ni a 1300°C, 1270°C, 1250°C e 1200°C.



Linea di collegamento e
composizione delle fasi per la lega
Cu-40% Ni a diverse temperature

Example 9.10 SOLUTION

$$-1300^{\circ}C : 100\%L$$

$$-1270^{\circ}C : \%L = \frac{50 - 40}{50 - 37} \times 100 = 77\%$$

$$\% \alpha = \frac{40 - 37}{50 - 37} \times 100 = 23\%$$

$$-1250^{\circ}C : \%L = \frac{45 - 40}{45 - 32} \times 100 = 38\%$$

$$\% \alpha = \frac{40 - 32}{45 - 32} \times 100 = 62\%$$

$$-1200^{\circ}C : 100\% \alpha$$

Example:

Design of a Melting Procedure for a Casting

You need to produce a Cu-Ni alloy having minimum yield strength of 20,000 psi, a minimum tensile strength of 60,000 psi, and a minimum % elongation of 20%. You have in your inventory a Cu-20% Ni alloy and pure nickel. Design a method for producing castings having the required properties.

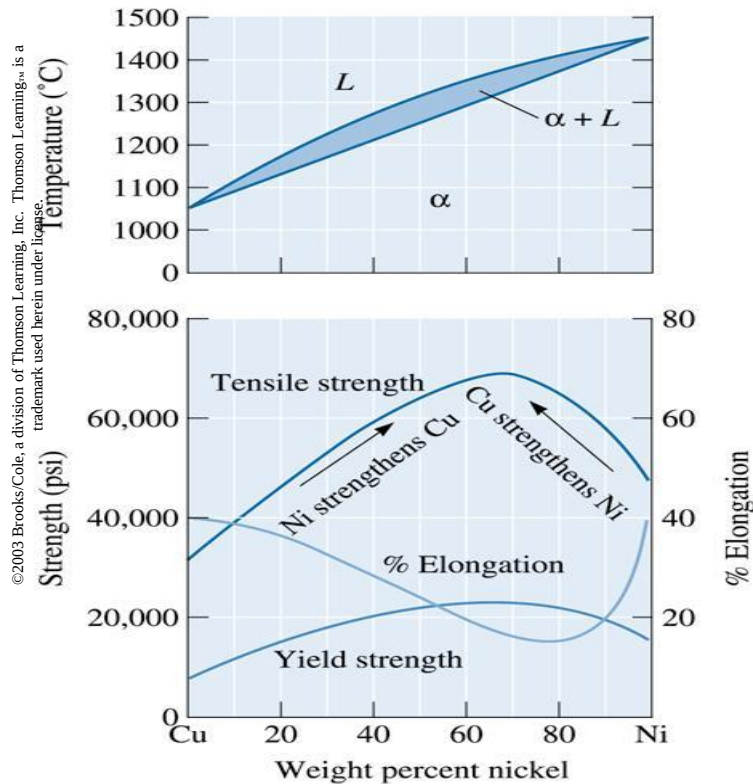


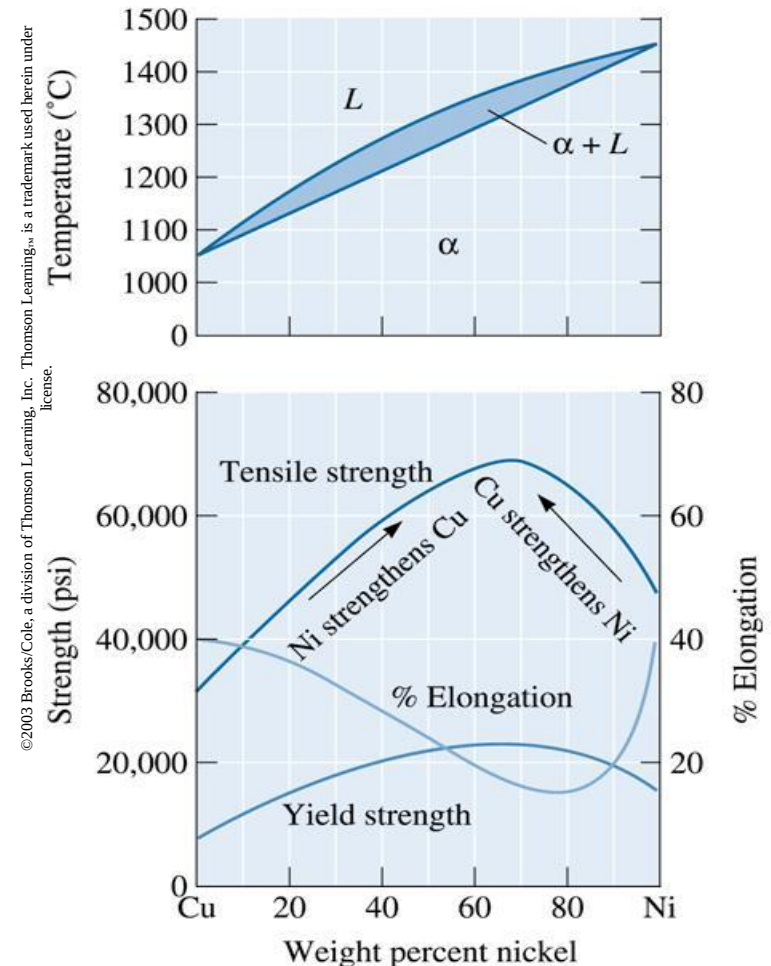
Figure 9.15 The mechanical properties of copper-nickel alloys. Copper is strengthened by up to 60% Ni and nickel is strengthened by up to 40% Cu.

SOLUTION

From Figure 9.15, we determine the required composition of the alloy. To satisfy all of these conditions, we could use:

Cu-90% Ni or Cu-33% to 60% Ni

We prefer to select a low nickel content, since nickel is more expensive than copper. In addition, the lower nickel alloys have a lower liquidus, permitting castings to be made with less energy being expended. Therefore, a reasonable alloy might be Cu-35% Ni.



SOLUTION (Continued)

To produce this composition from the available melting stock, we must blend some of the pure nickel with the Cu-20% Ni ingot. Assume we wish to produce 10 kg of the alloy. Let x be the mass of Cu-20% Ni alloy we will need. The mass of pure Ni needed will be $10 - x$.

Since the final alloy consists of 35% Ni, the total mass of Ni needed will be:

$$(10 \text{ Kg})(35\% \text{ Ni} / 100\%) = 3.5 \text{ Kg Ni}$$

Now let's write a mass balance for nickel. Nickel from the Cu-20% alloy + pure nickel added = total nickel in the 35% alloy being produced.

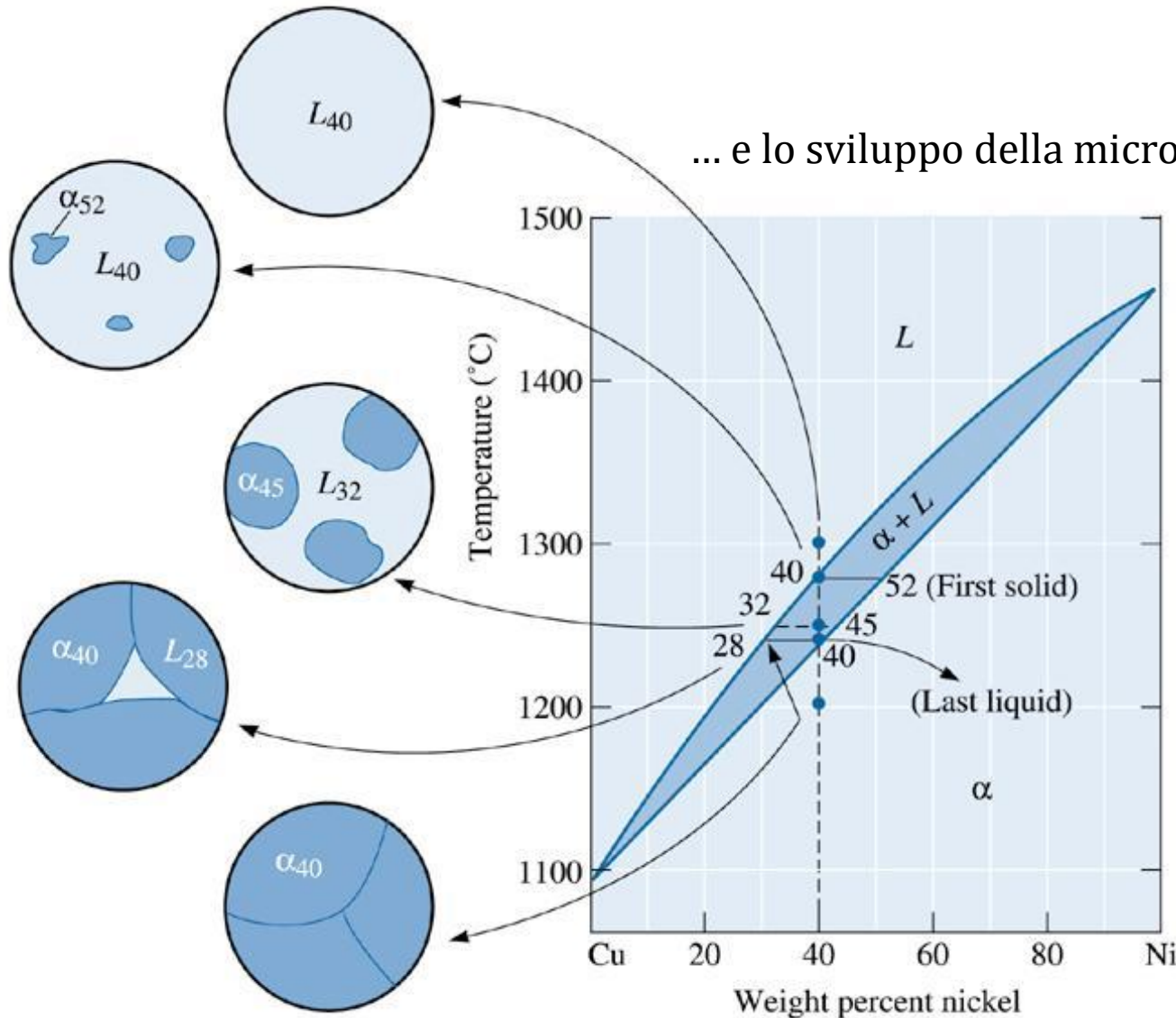
$$0.2x + 10 - x = 3.5$$

$$6.5 = 0.8x$$

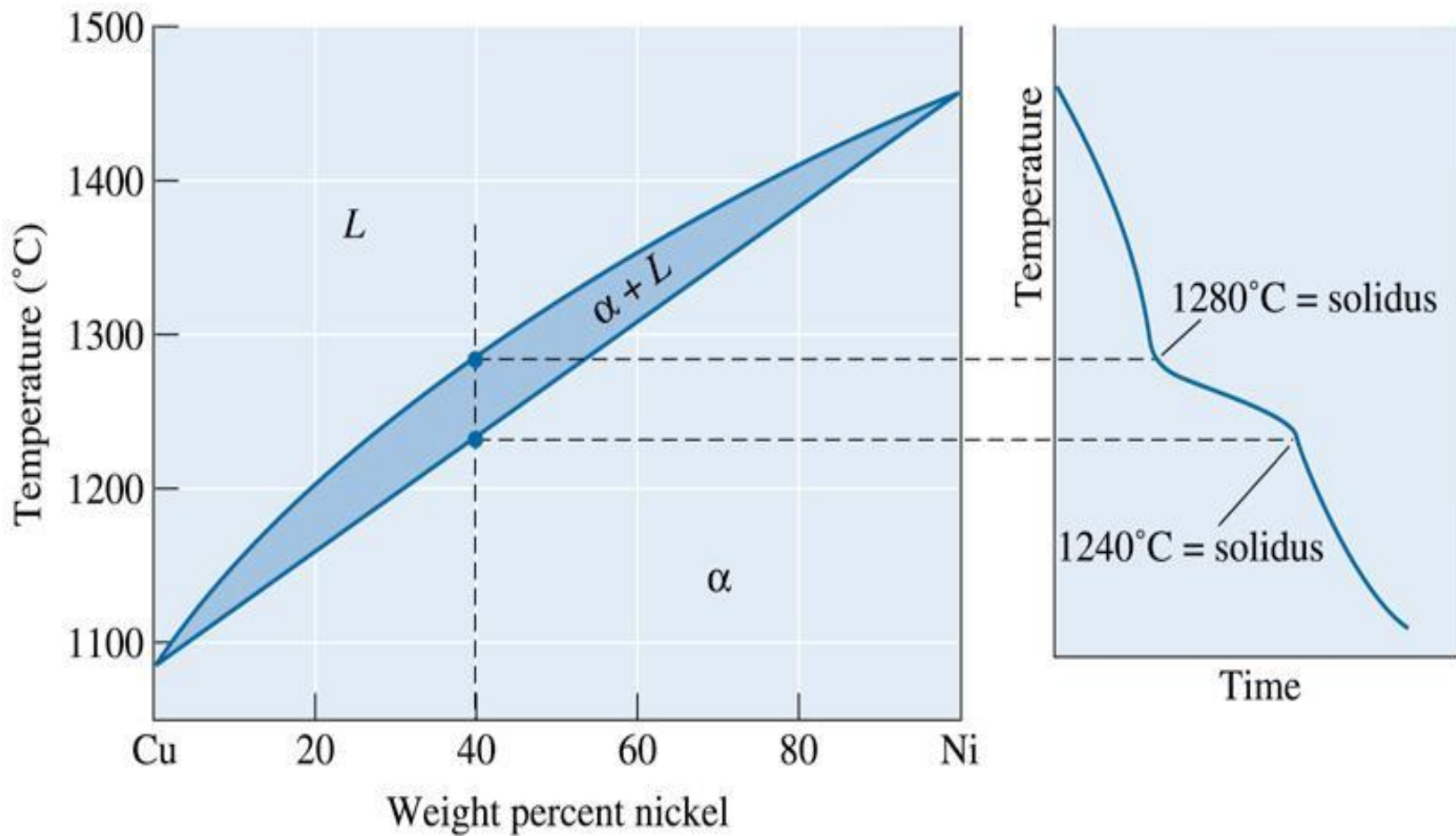
$$x = 8.125 \text{ kg}$$

Solidificazione di una lega

... e lo sviluppo della microstruttura associata



Il cambiamento nella struttura di una lega Ni Cu-40% durante la solidificazione dell'equilibrio. Gli atomi di nichel e rame devono diffondersi durante il raffreddamento per soddisfare il programma di fase e produrre una struttura di equilibrio uniforme.



©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

La curva di raffreddamento per una lega isomorfa durante la solidificazione. Si assume che le velocità di raffreddamento siano sufficientemente basse da consentire il raggiungimento dell'equilibrio termico. Le variazioni di pendenza della curva di raffreddamento indicano le temperature di liquidus e solidus, in questo caso per una lega Ni Cu-40%.

Solidificazione

Solidificazione → attraversamento del sistema bifasico → continue modifiche delle composizioni delle fasi liquida e solida.

EQUILIBRIO:

grani di composizione omogenea (diversa da quella che aveva ciascun grano al momento della sua formazione).

NON-EQUILIBRIO:

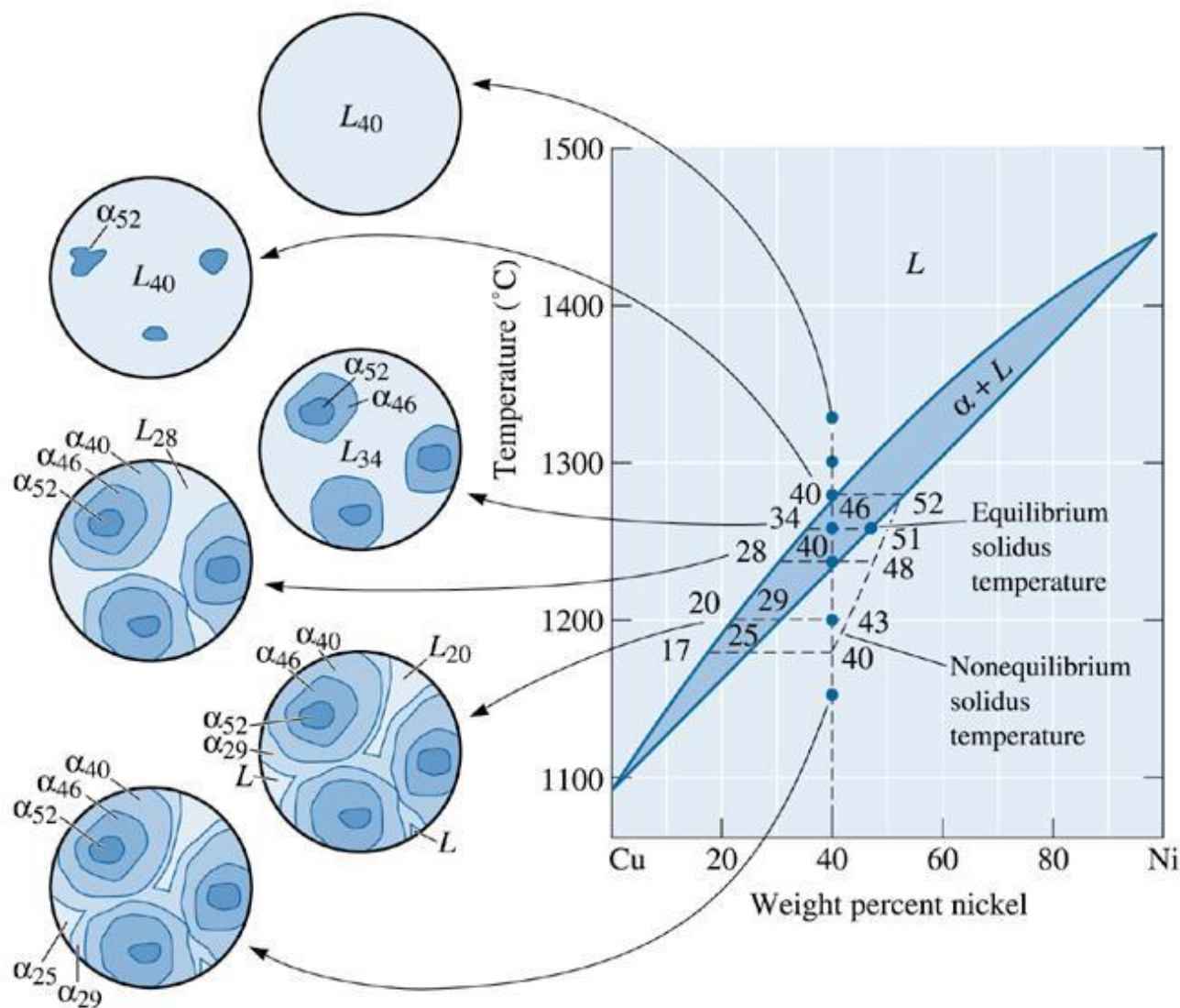
grani di composizione diversa (ciascun grano ha una composizione vicina a quella che aveva quando si è formato).

Solidificazione di non equilibrio e segregazione

- **Segregazione:** presenza di differenze di composizione in un materiale, spesso causate da un tempo di diffusione insufficiente durante la solidificazione.
- **Microsegregazione:** segregazione chimica nei prodotti fusi, nota anche come segregazione interdendritica.
- **Trattamento termico di omogeneizzazione:** Il trattamento termico utilizzato per ridurre la microsegregazione causata durante la solidificazione di non equilibrio.
- **Macrosegregazione:** La presenza di differenze di composizione in un materiale su grandi distanze causate dalla solidificazione di non equilibrio.
- **Atomizzazione a spruzzo:** Un processo in cui leghe o metalli fusi vengono spruzzati usando un ugello ceramico.

Esempio: Solidificazione di non equilibrio per una lega Cu-Ni

Calcolare la composizione e la quantità di ogni fase in una lega Cu-40% Ni, che si presenta in condizioni di non equilibrio (Figure 9.18) a 1300°C, 1280°C, 1260°C, 1240°C, 1200°C, e 1150°C. Confrontare i risultati con le composizioni di equilibrio e la quantità per ogni fase.



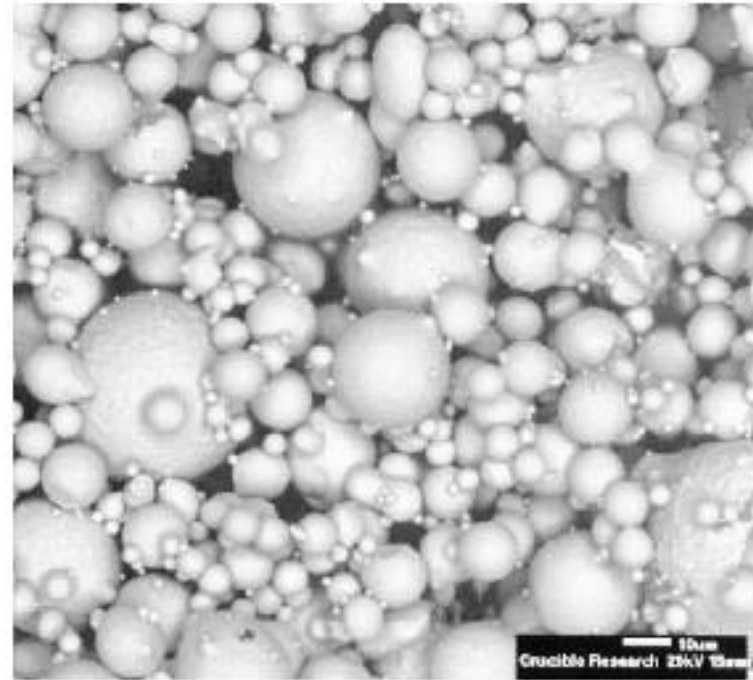
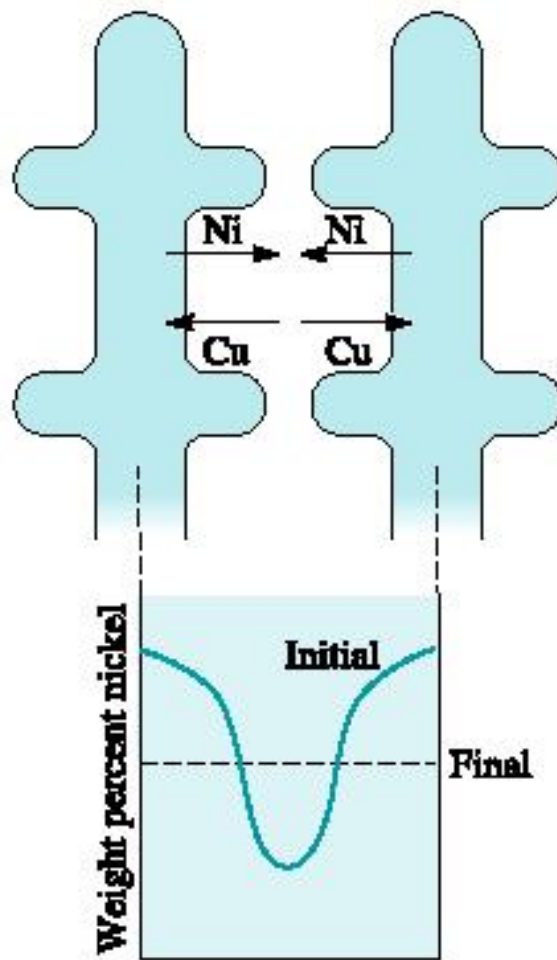
Evoluzione della struttura della lega Cu-40% Ni durante la solidificazione di non equilibrio. Se il tempo a disposizione non permette la diffusione nel solido, si viene a produrre una struttura segregata.

SOLUZIONE

Usiamo la linea di collegamento fino alla temperatura di equilibrio del solidus per calcolare la composizione e le percentuali delle fasi secondo la regola della leva. Analogamente, la curva della temperatura del solido non in equilibrio viene utilizzata per calcolare le percentuali e le concentrazioni delle diverse fasi formate in condizioni di non equilibrio.

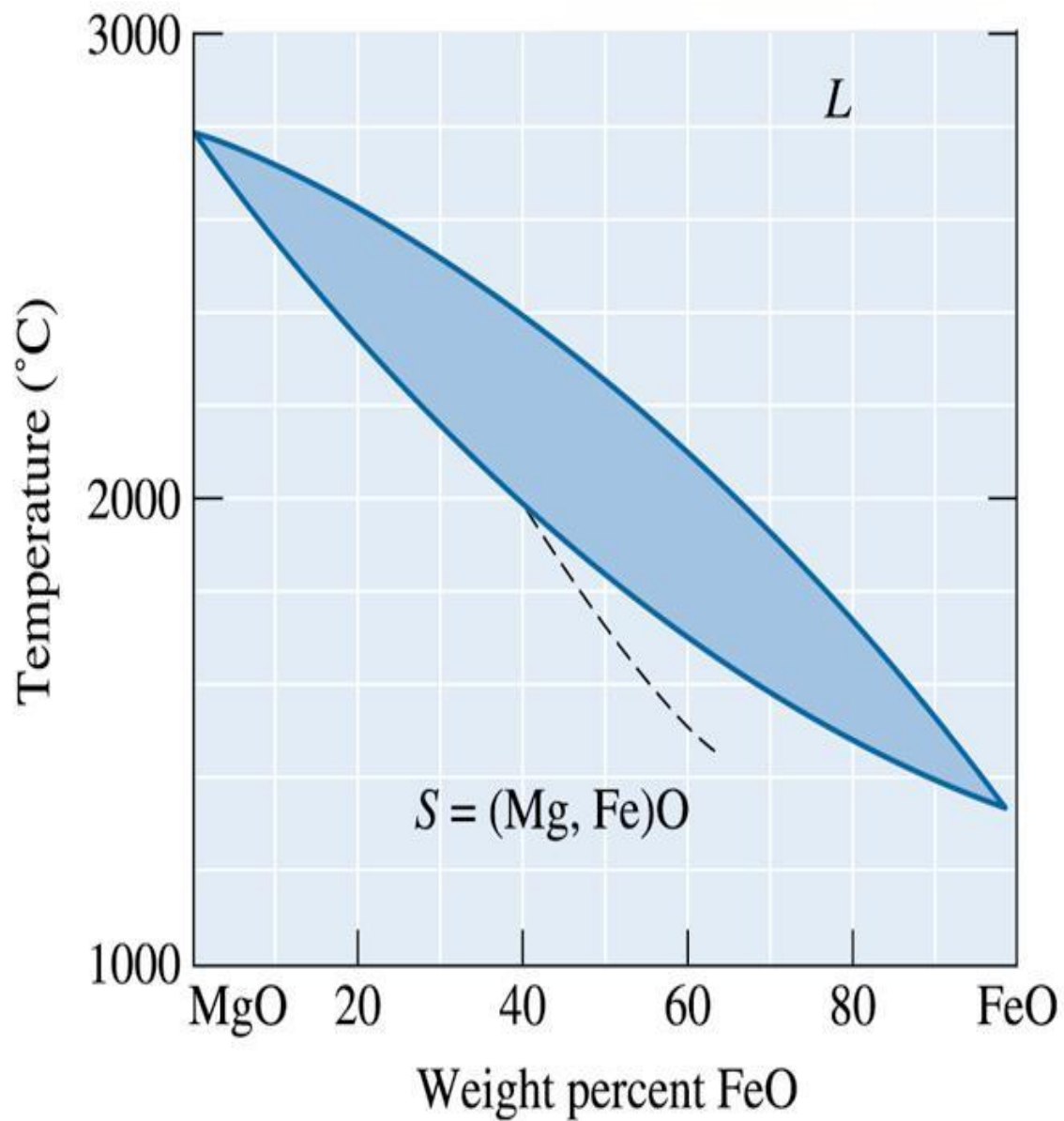
SOLUZIONE (Continua)

Temperature	Equilibrium	Nonequilibrium
1300°C	$L: 40\% \text{ Ni } 100\% L$	$L: 40\% \text{ Ni } 100\% L$
1280°C	$L: 40\% \text{ Ni } 100\% L$ $\alpha: 52\%, \text{ Ni } \sim 0\%$	$L: 40\% \text{ Ni } 100\% L$
1260°C	$L: 34\% \text{ Ni } \frac{46 - 40}{46 - 34} = 50\% L$ $\alpha: 46\% \text{ Ni } \frac{40 - 34}{46 - 34} = 50\% \alpha$	$L: 34\% \text{ Ni } \frac{51 - 40}{51 - 34} = 65\% L$ $\alpha: 51\% \text{ Ni } \frac{40 - 34}{51 - 34} = 35\% \alpha$
1240°C	$L: 28\% \text{ Ni } \sim 0\% L$ $\alpha: 40\% \text{ Ni } 100\% \alpha$	$L: 28\% \text{ Ni } \frac{48 - 40}{48 - 28} = 40\% L$ $\alpha: 48\% \text{ Ni } \frac{40 - 28}{48 - 28} = 60\% \alpha$
1200°C	$\alpha: 40\% \text{ Ni } 100\% \alpha$	$L: 20\% \text{ Ni } \frac{43 - 40}{43 - 20} = 13\% L$ $\alpha: 43\% \text{ Ni } \frac{40 - 20}{43 - 20} = 87\% \alpha$
1150°C	$\alpha: 40\% \text{ Ni } 100\% \alpha$	$\alpha: 40\% \text{ Ni } 100\% \alpha$

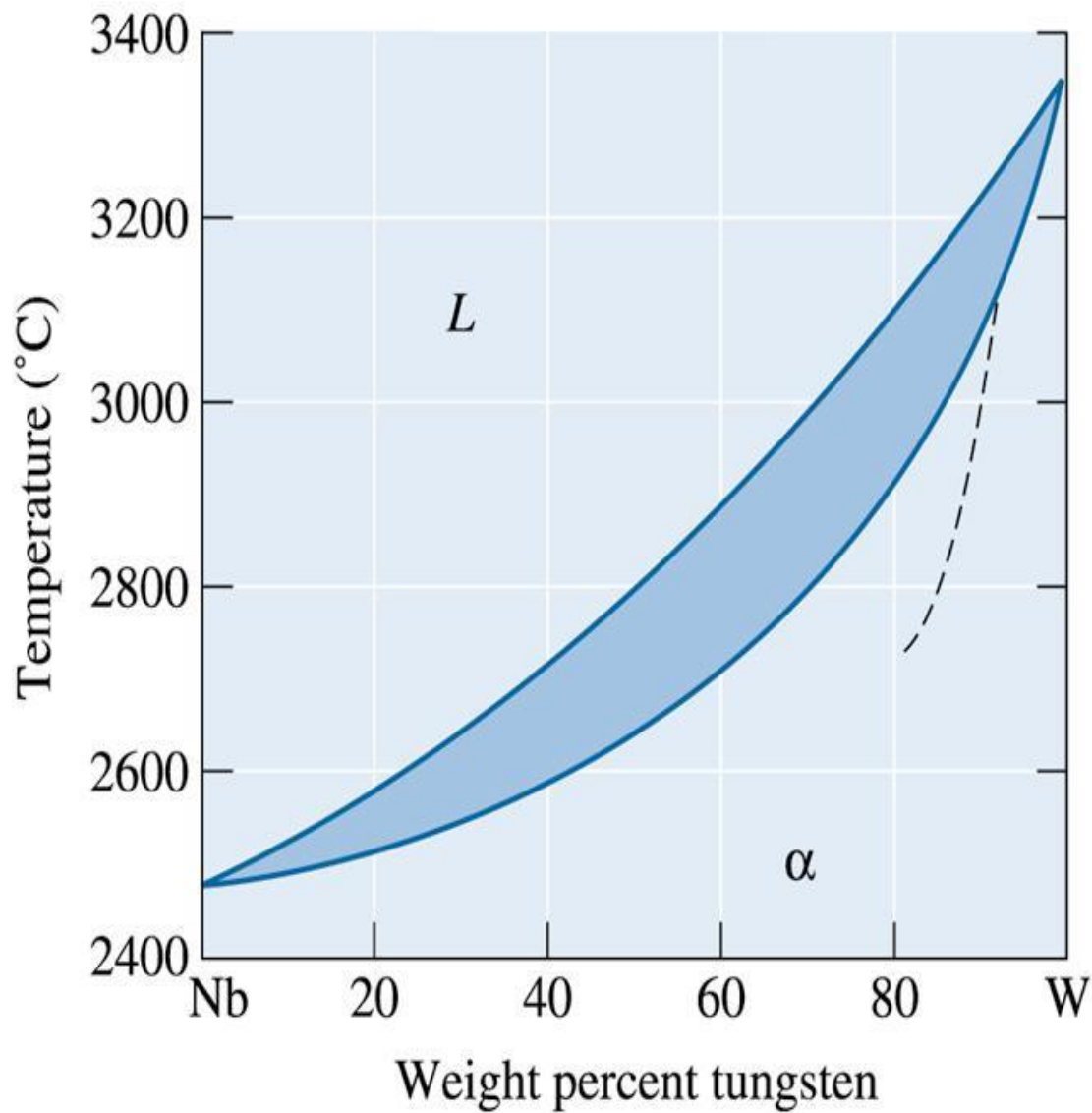


La microsegregazione tra i dendriti può essere ridotta mediante un trattamento termico di omogeneizzazione. La contro-diffusione di atomi di nichel e rame può eventualmente eliminare i gradienti di composizione e produrre una composizione omogenea.

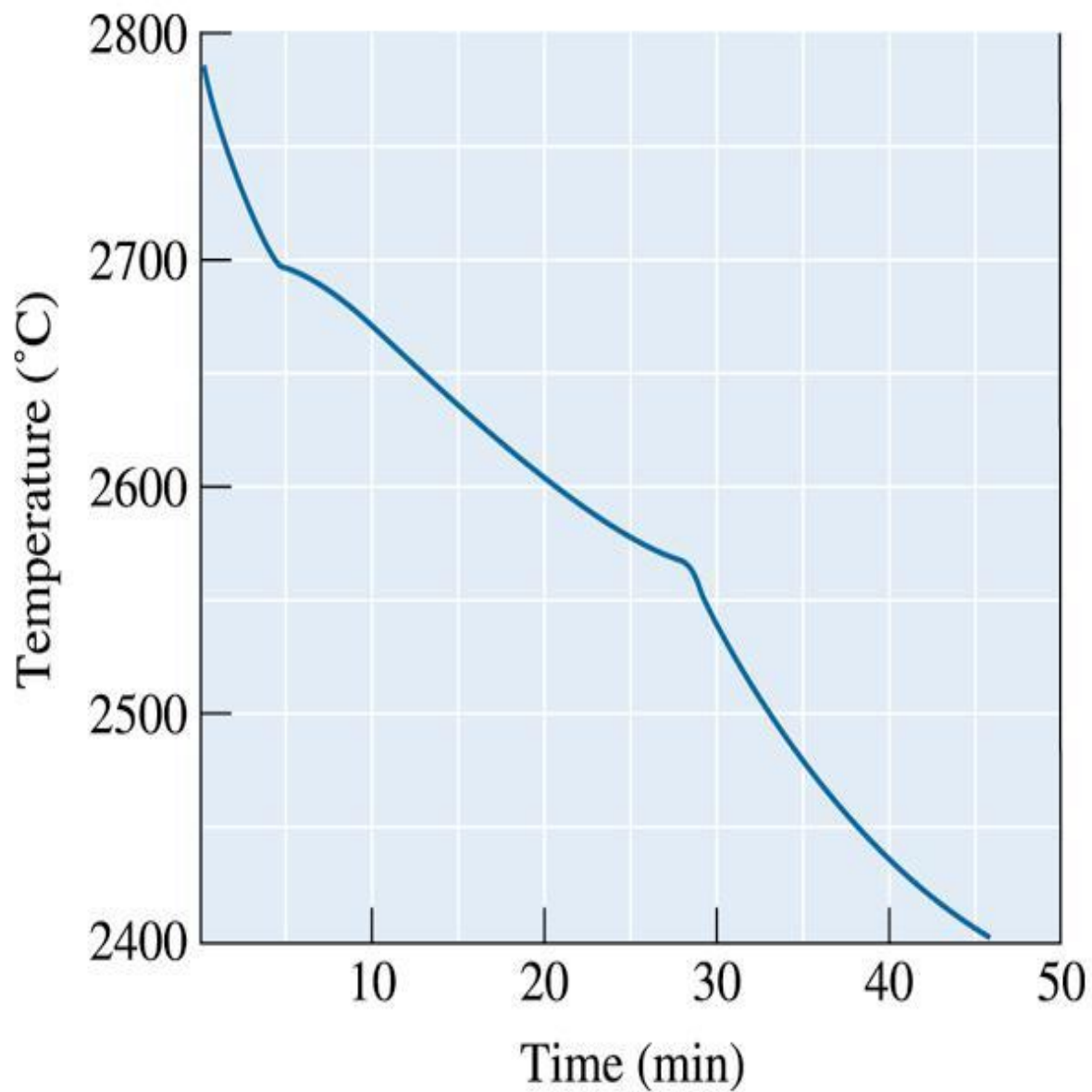
Atomizzazione
spray di polveri di
superleghe.



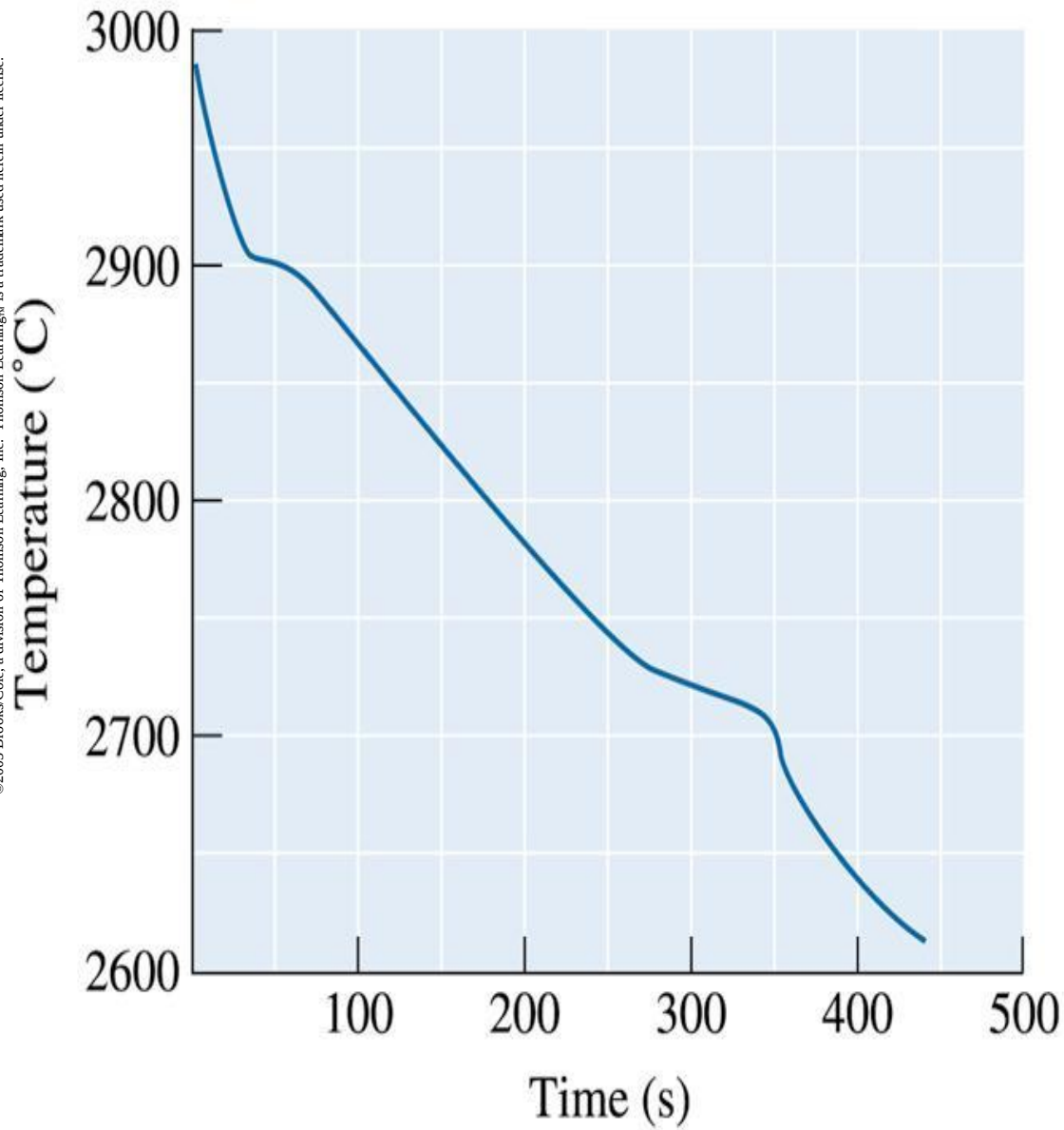
Il diagrama di stato per un Sistema MgO-FeO



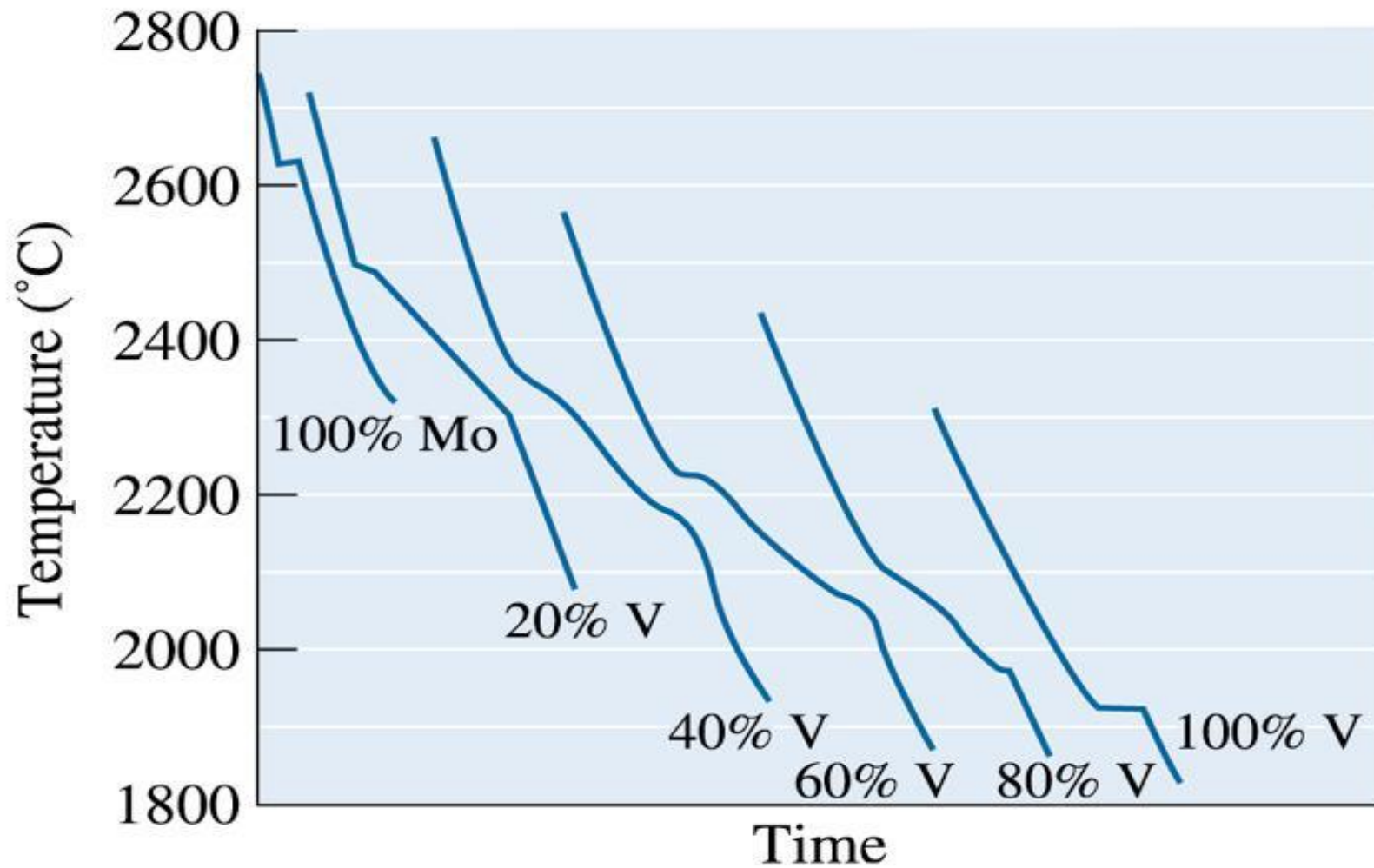
Il diagrama di stato per un Sistema Nb-W



Curva di raffreddamento
per un ceramico NiO-MgO



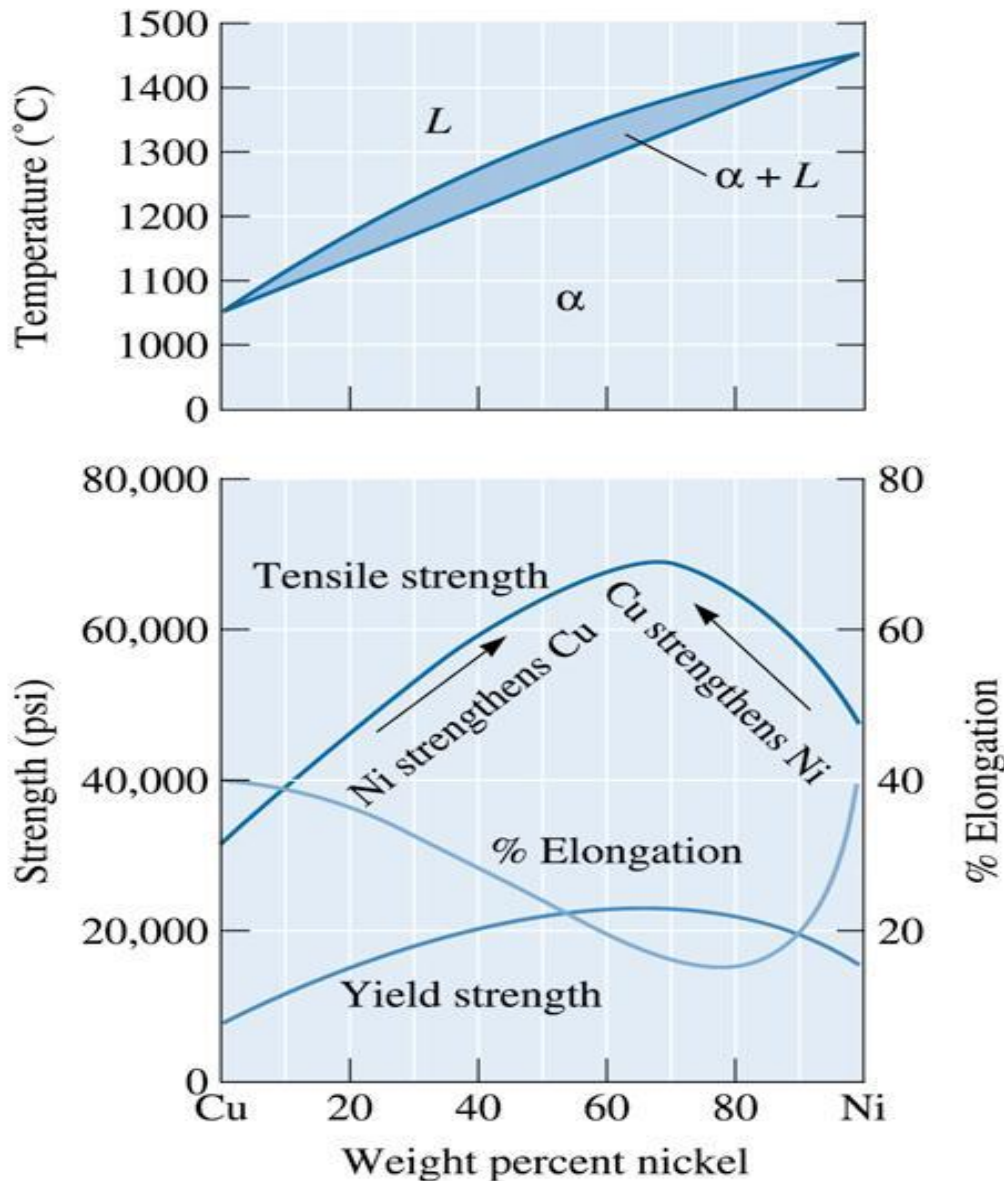
Curva di raffreddamento
per una lega Nb-W



©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

Curve di raffreddamento per una serie di leghe Mo-V

Proprietà e diagrammi di fase

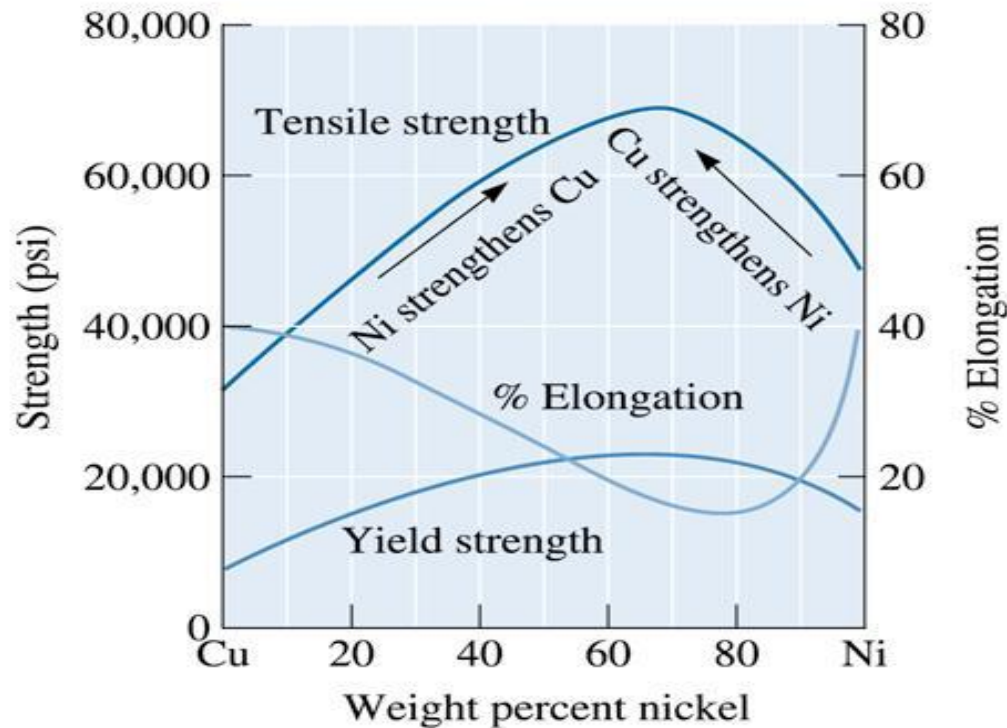
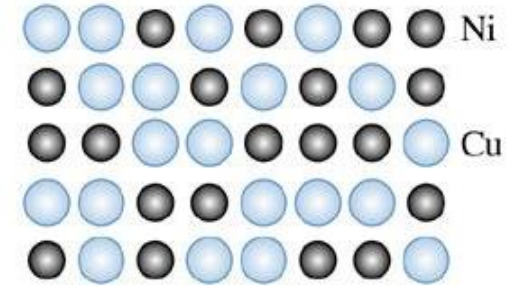
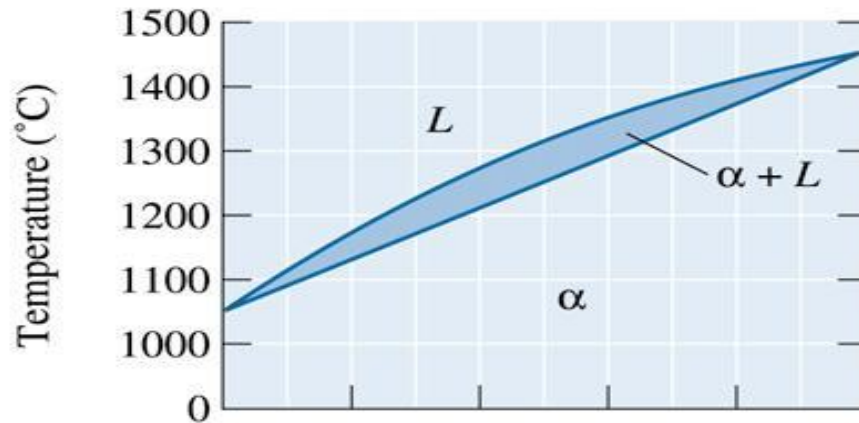


Nel caso di una lega Cu-Ni, le proprietà Meccaniche variano con la composizione e in particolare:

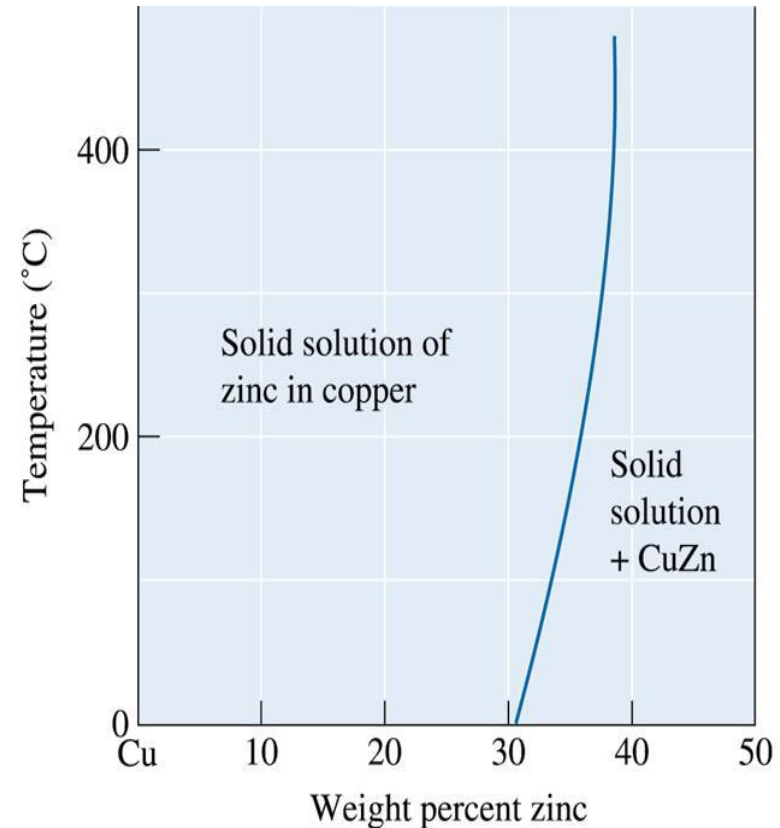
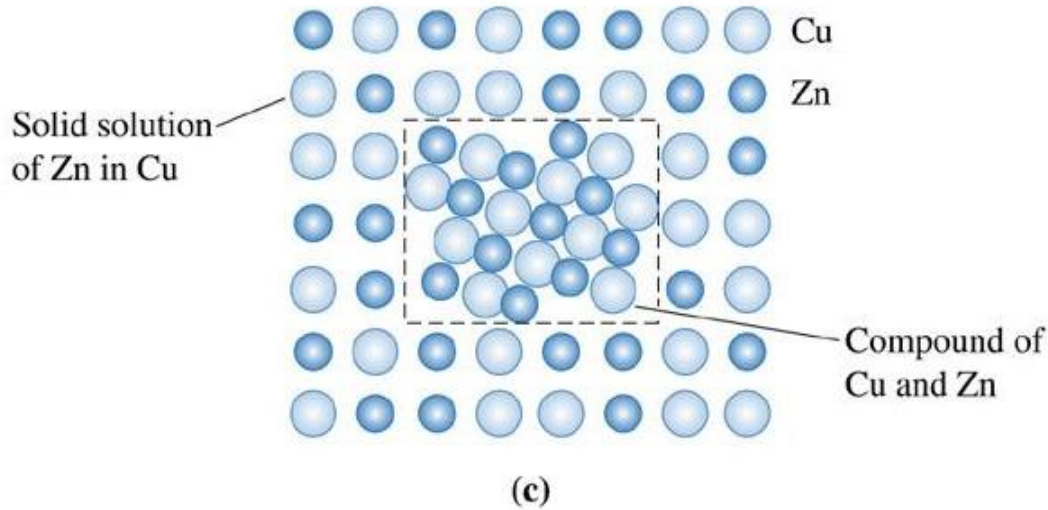
- Il rame aumenta le sue proprietà meccaniche fino al 60% di nickel
- Il nickel aumenta le sue proprietà meccaniche fino al 40% di rame

Diagrammi binari con solubilità parziale

Ricordiamo: Solubilità completa



Cosa succede quando la solubilità non è completa?

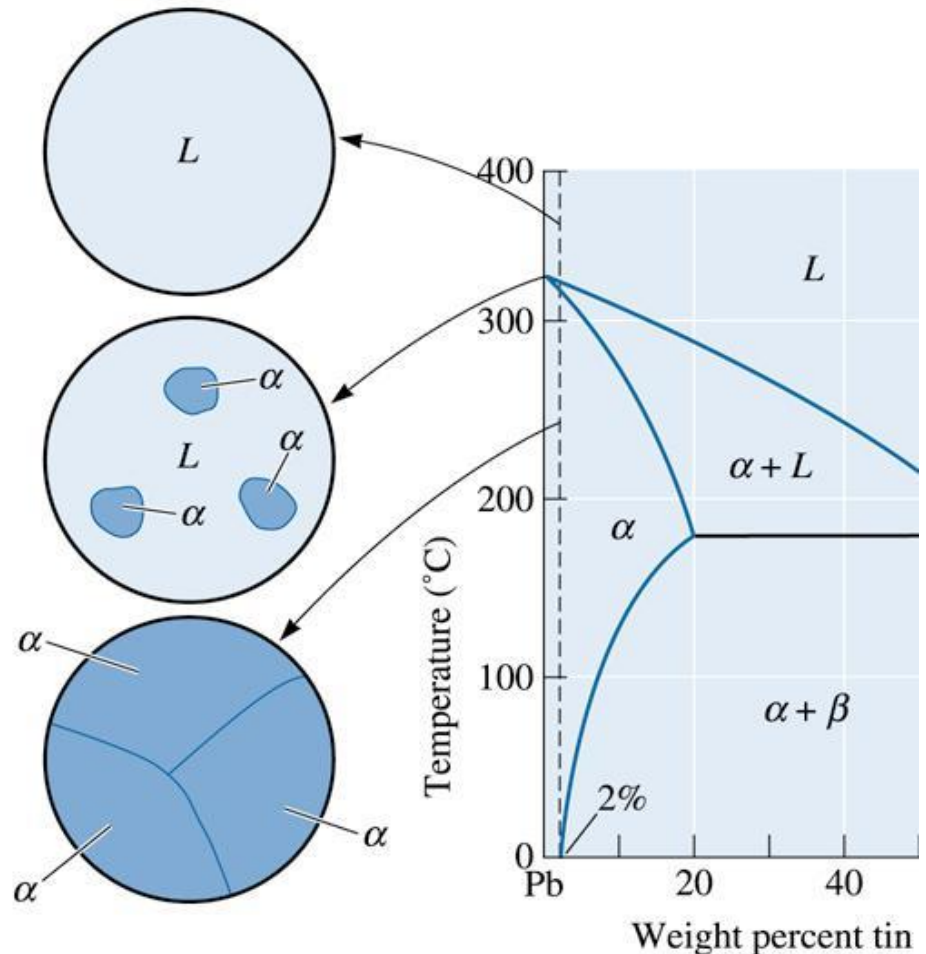


Cosa succede quando la solubilità non è completa?

Il diagramma cambia, si riscontra un limite di solubilità tra le fasi solide.

Sviluppo della microstruttura

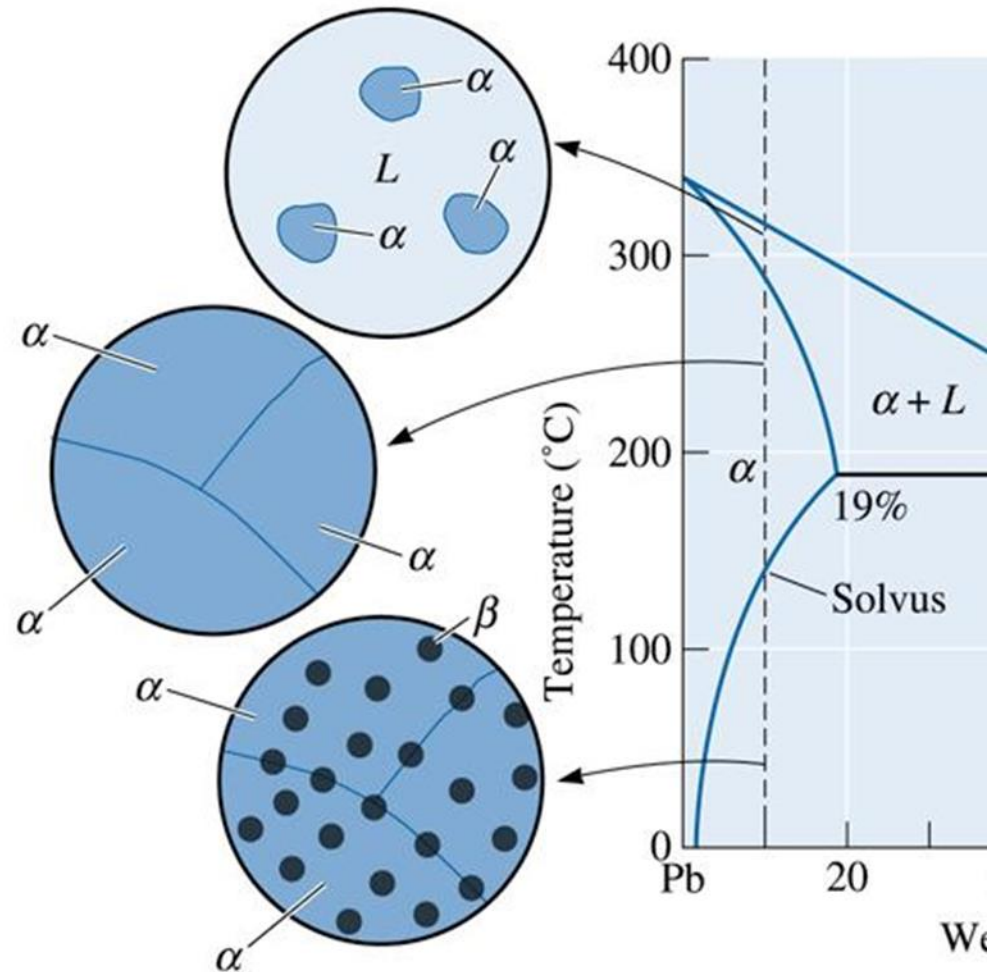
Caso 1: la composizione è inferiore al limite di solubilità alla temperatura di utilizzo (per es. ambiente)

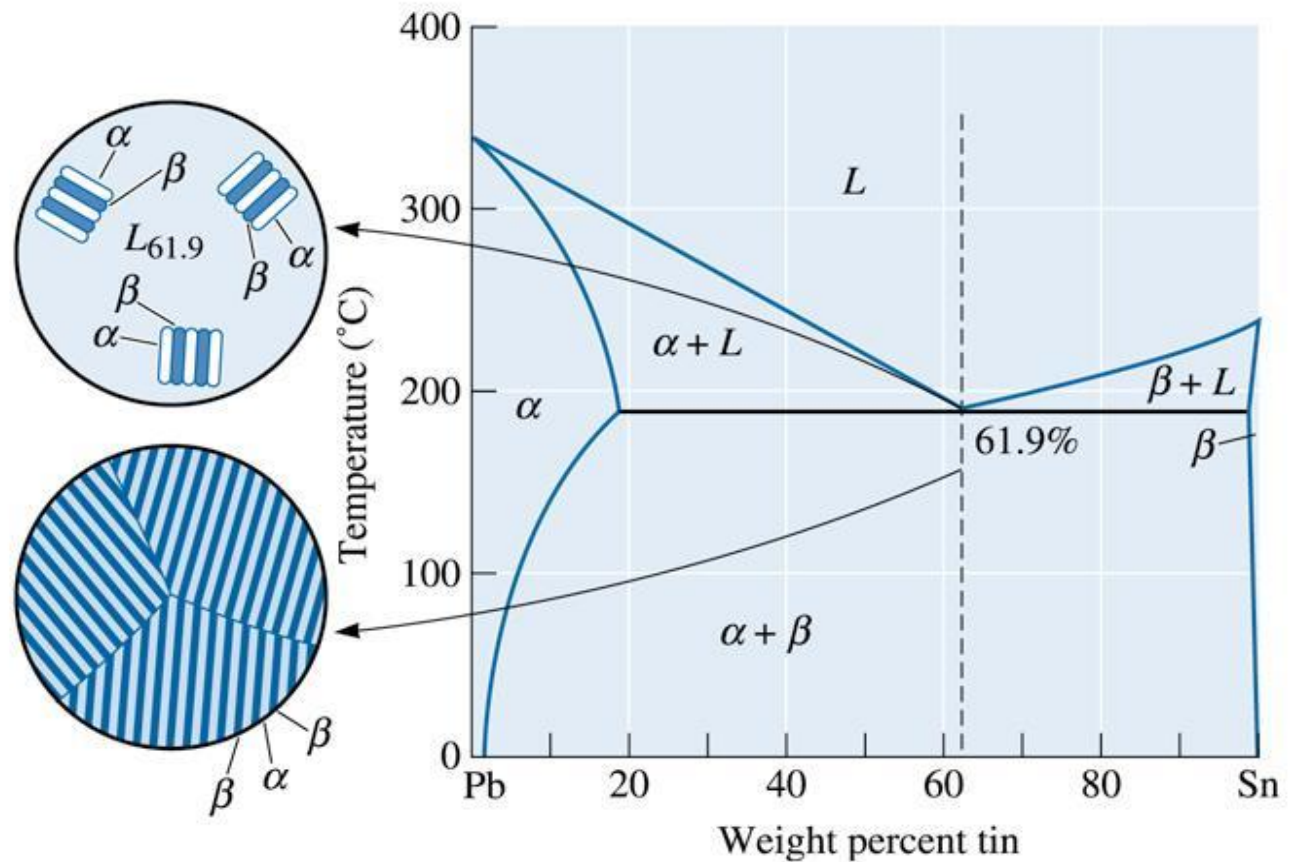


Sviluppo della microstruttura

Caso 2: la composizione è compresa tra il limite di solubilità alla temperatura di utilizzo (per es. ambiente) e la massima solubilità (in questo esempio: 19%).

→ Precipitazione di una fase fine e dispersa





Sviluppo della microstruttura

Caso 3: composizione eutettica

Diagramma binario eutettico

Molto spesso l'equilibrio in sistemi bicomponente include una particolare temperatura e composizione dette **eutettiche**, che individuano il **punto eutettico**.

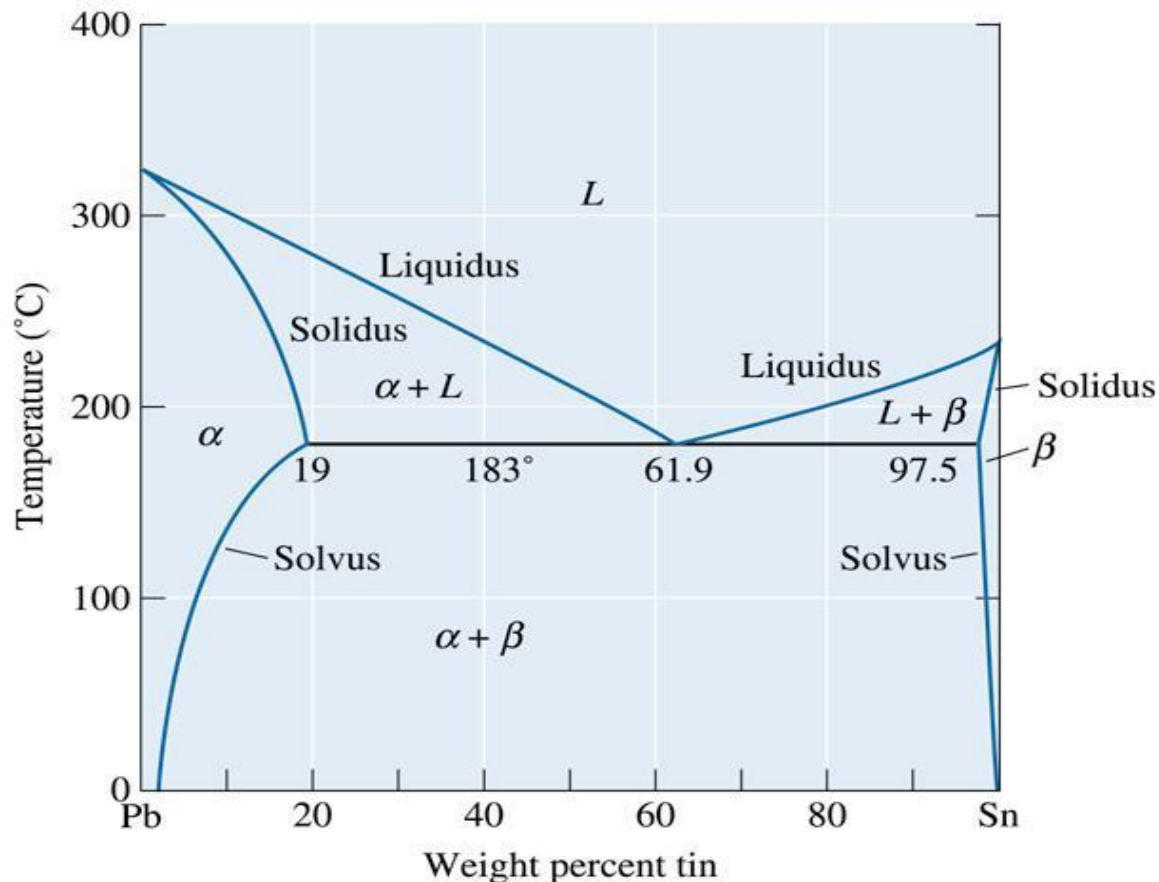


Diagramma binario eutettico

- **Punto eutettico** – Una coppia di valori di temperatura e composizione, in cui coesistono tre fasi: un liquido e due solidi. Una lega liquida con composizione eutettica si trasforma, mediante raffreddamento, direttamente nelle due fasi solide. Non ci sono gradi di libertà.
- **Solvus** - Una curva di solubilità che separa una regione monofasica da una regione con due fasi solide, ovvero rappresentano i limiti di solubilità dei due componenti. Nel diagramma avremo nel solido zone monofasiche (i componenti sono completamente solubili fra loro), a solidi dove osserviamo due diverse fasi (una fase costituita da A sciolto in B e una fase opposta).
- **Isopleta** - Una linea su un diagramma di fase che mostra una composizione chimica costante.

Diagramma binario eutettico

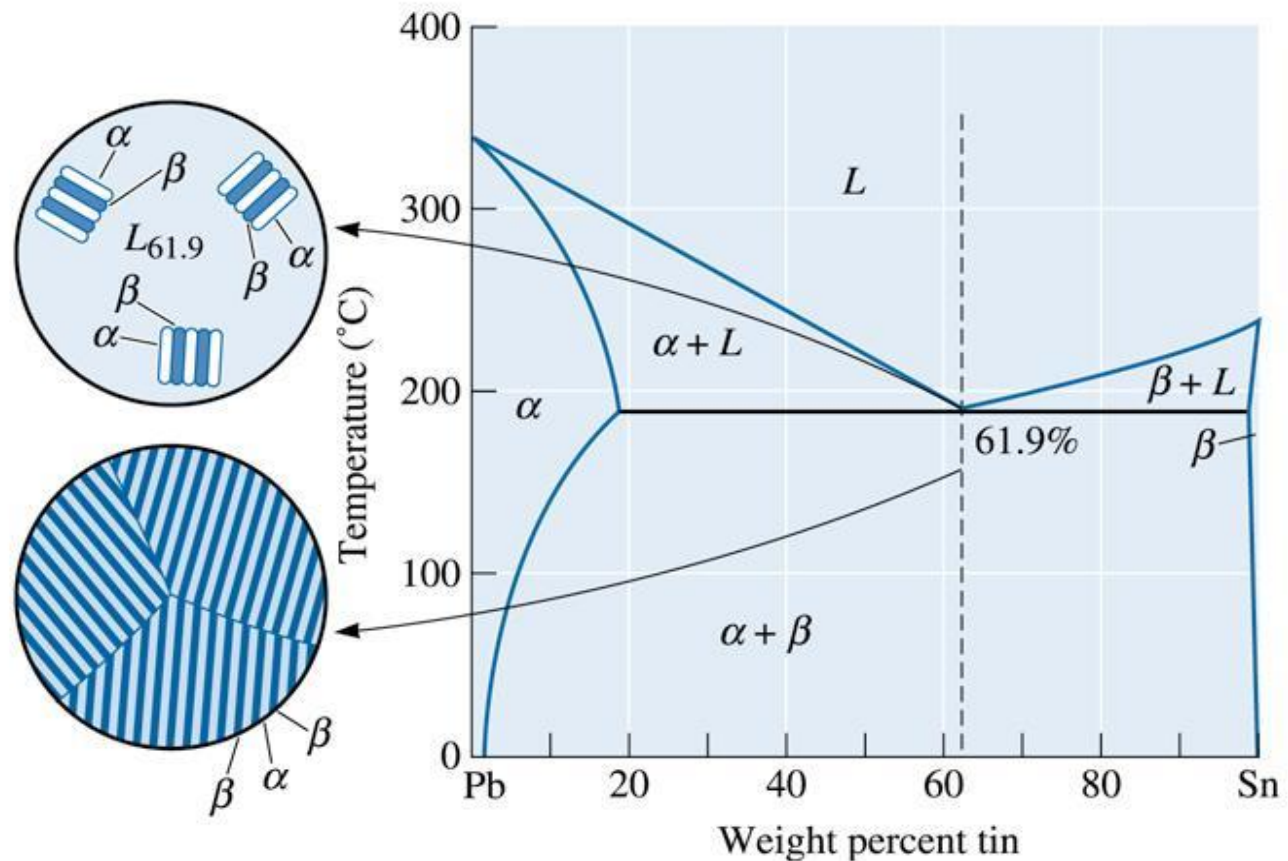
- **Lega ipoeutettica** - Una composizione della lega tra quella dell'estremità sinistra della linea di collegamento che definisce la reazione eutettica e la composizione eutettica.
- **Leghe ipereutettiche** - Una composizione della lega tra quella dell'estremità destra della linea di legame che definisce la reazione eutettica e la composizione eutettica.

Diagramma binario eutettico

Sviluppo della microstruttura

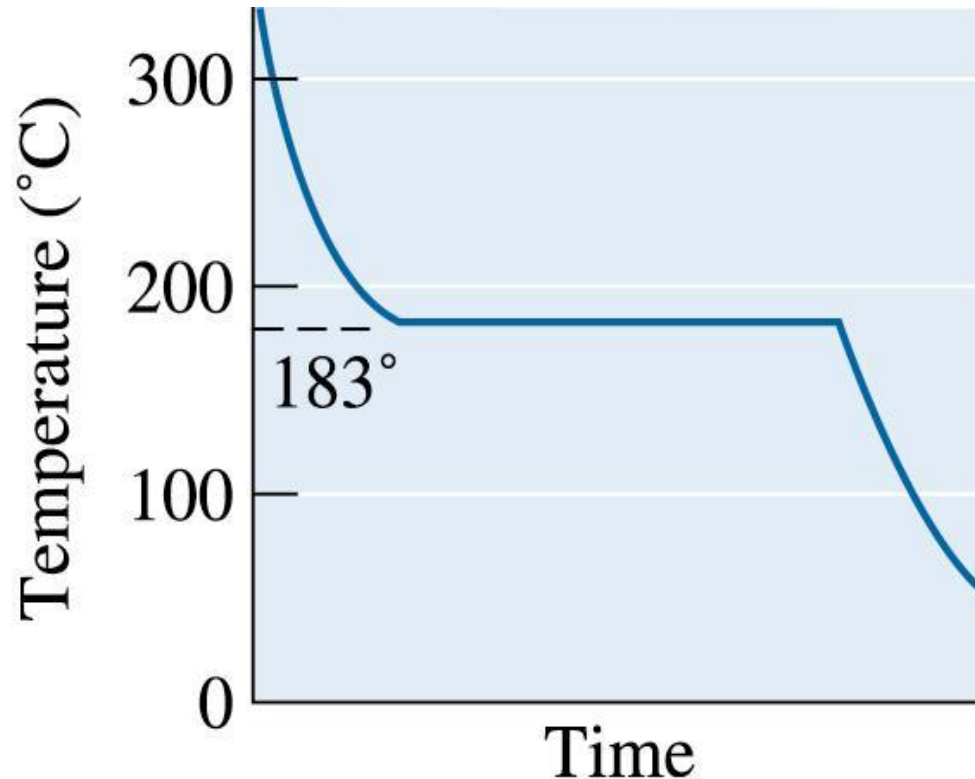
Caso 3: composizione eutettica

→ Formazione della microstruttura eutettica o perlitica (tipicamente costituita da fini lamelle)



Solidificazione e microstruttura di una lega eutettica Pb-61,9% Sn.

Curva di raffreddamento per una composizione eutettica

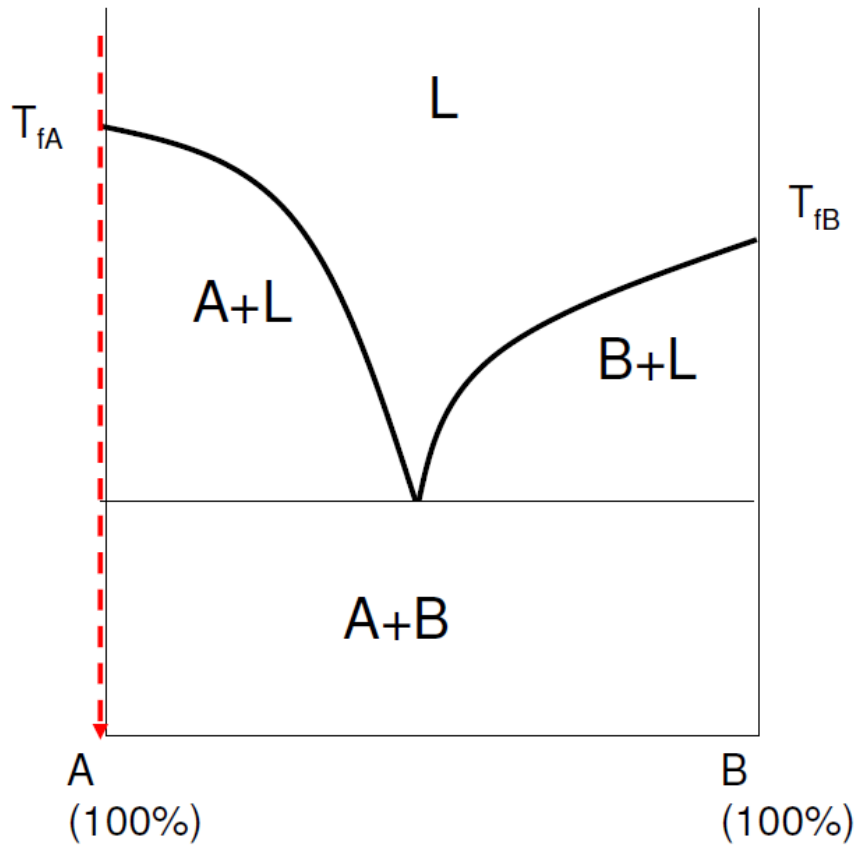


(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

La curva di raffreddamento per una lega eutettica è un semplice arresto termico, poiché all'eutettico si solidifica o si scioglie a una singola temperatura.

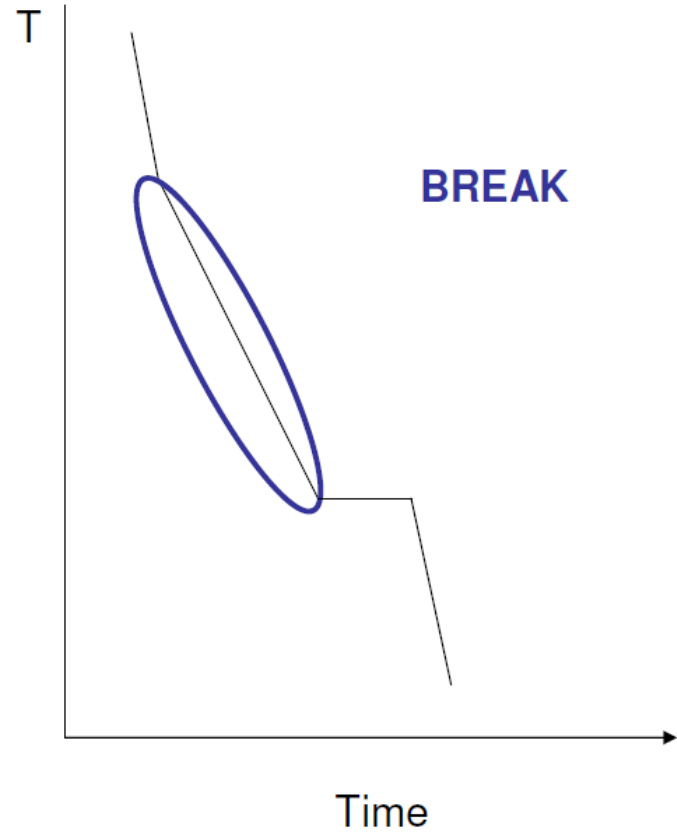
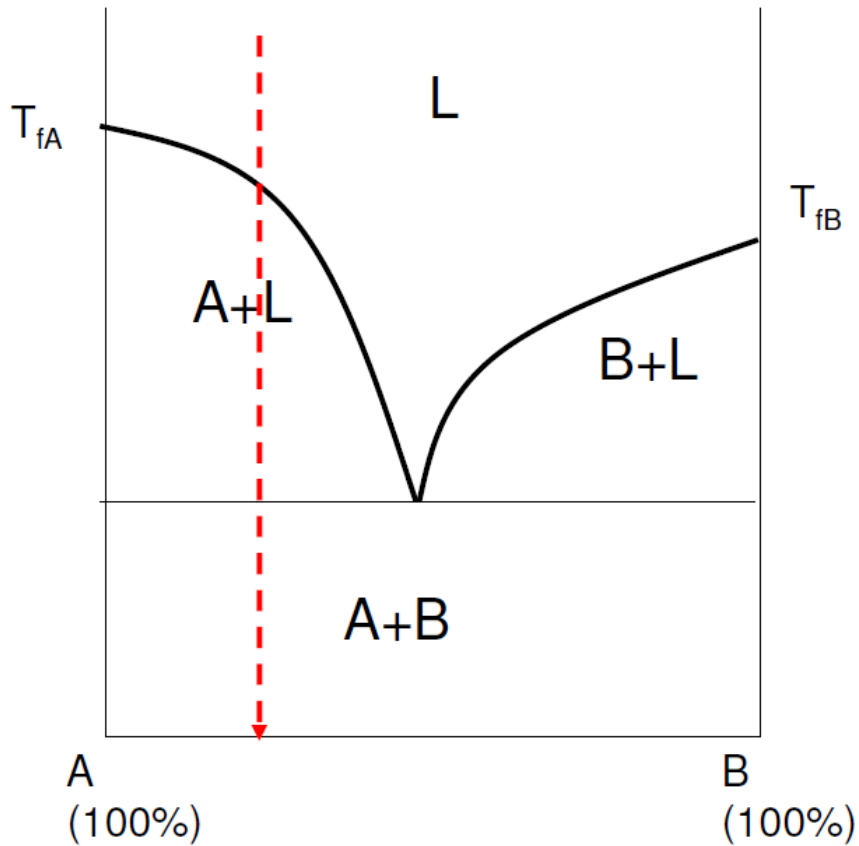
Curva di raffreddamento

COMPONENTE PURO (e.g. A)



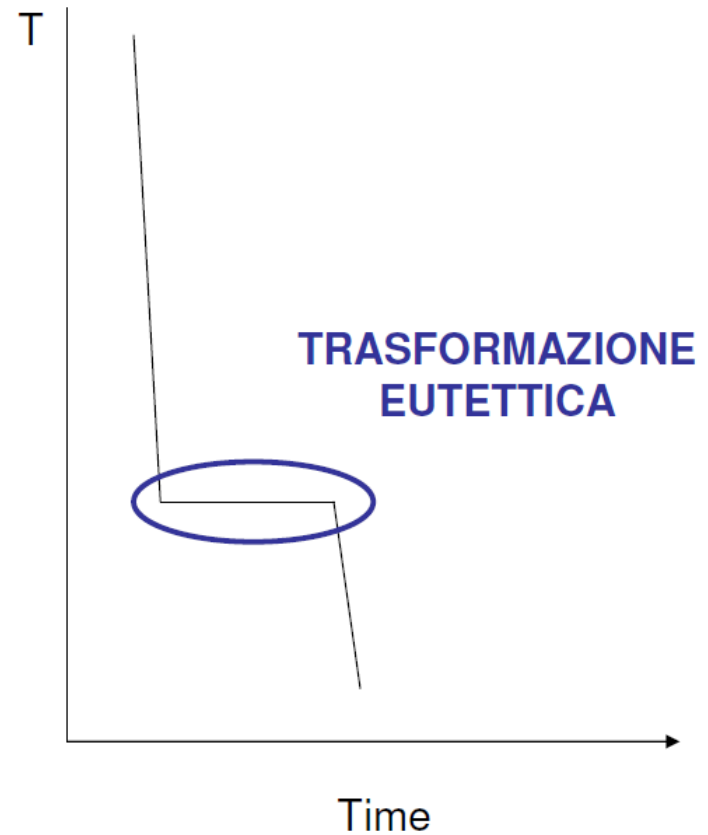
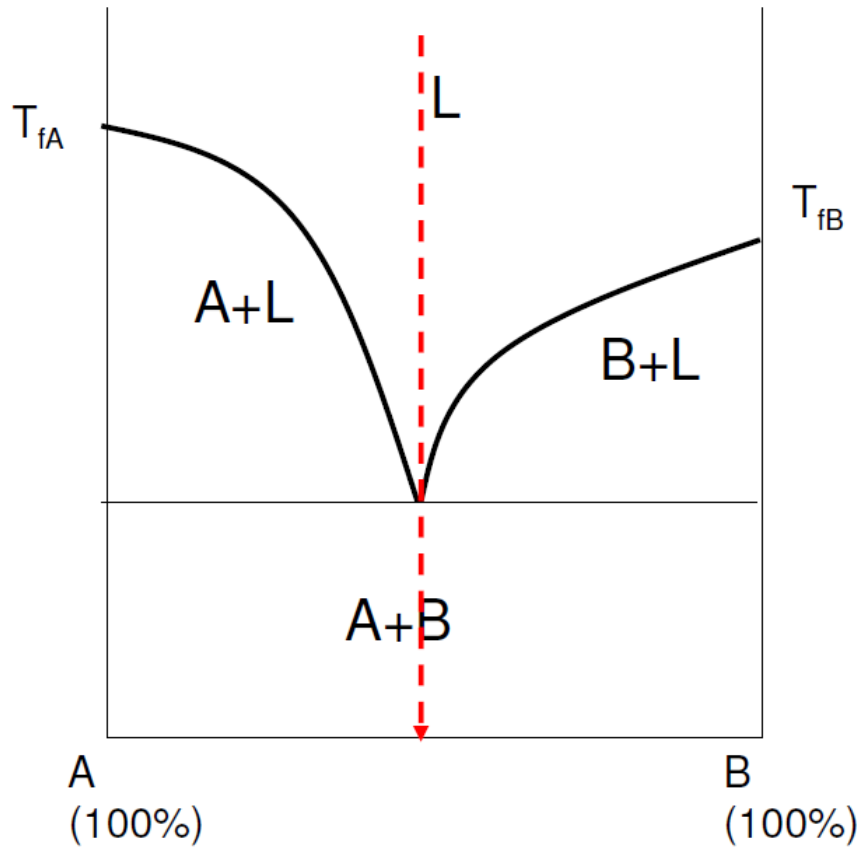
Curva di raffreddamento

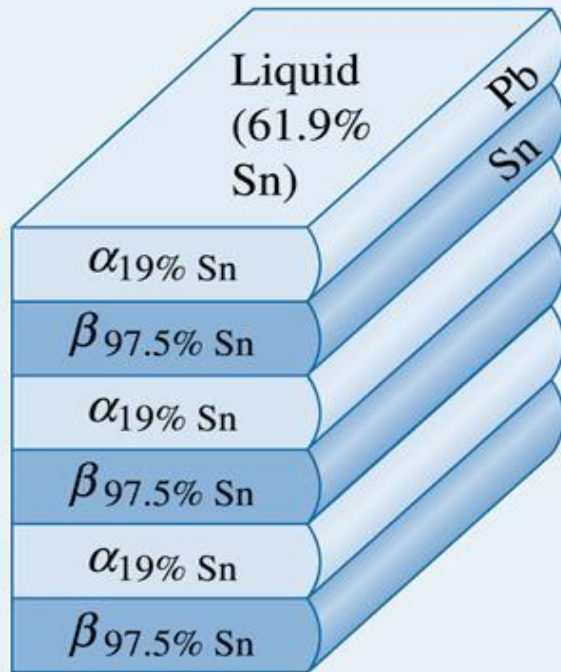
LEGA IPO-EUTETTICA



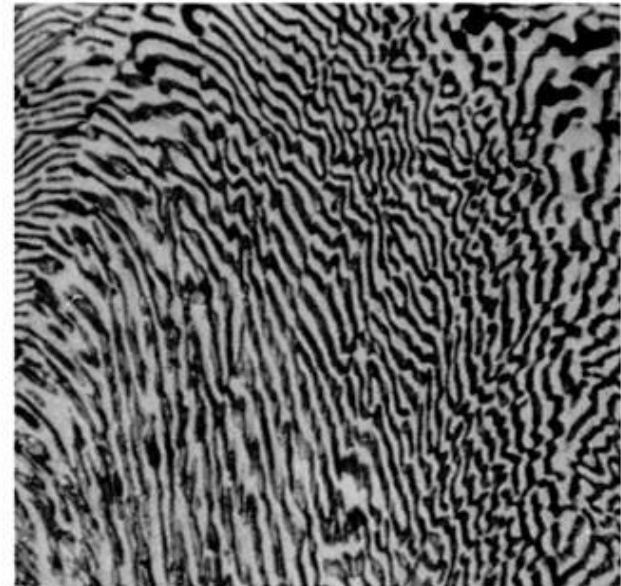
Curva di raffreddamento

LEGA EUTETTICA





(a)



(b)

(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[™] is a trademark used herein under license.

Ridistribuzione dell'atomo durante la crescita lamellare di un eutettico piombo-stagno. Gli atomi di stagno dal liquido si diffondono preferibilmente alle lamelle β e gli atomi di piombo si diffondono alle lamelle α .

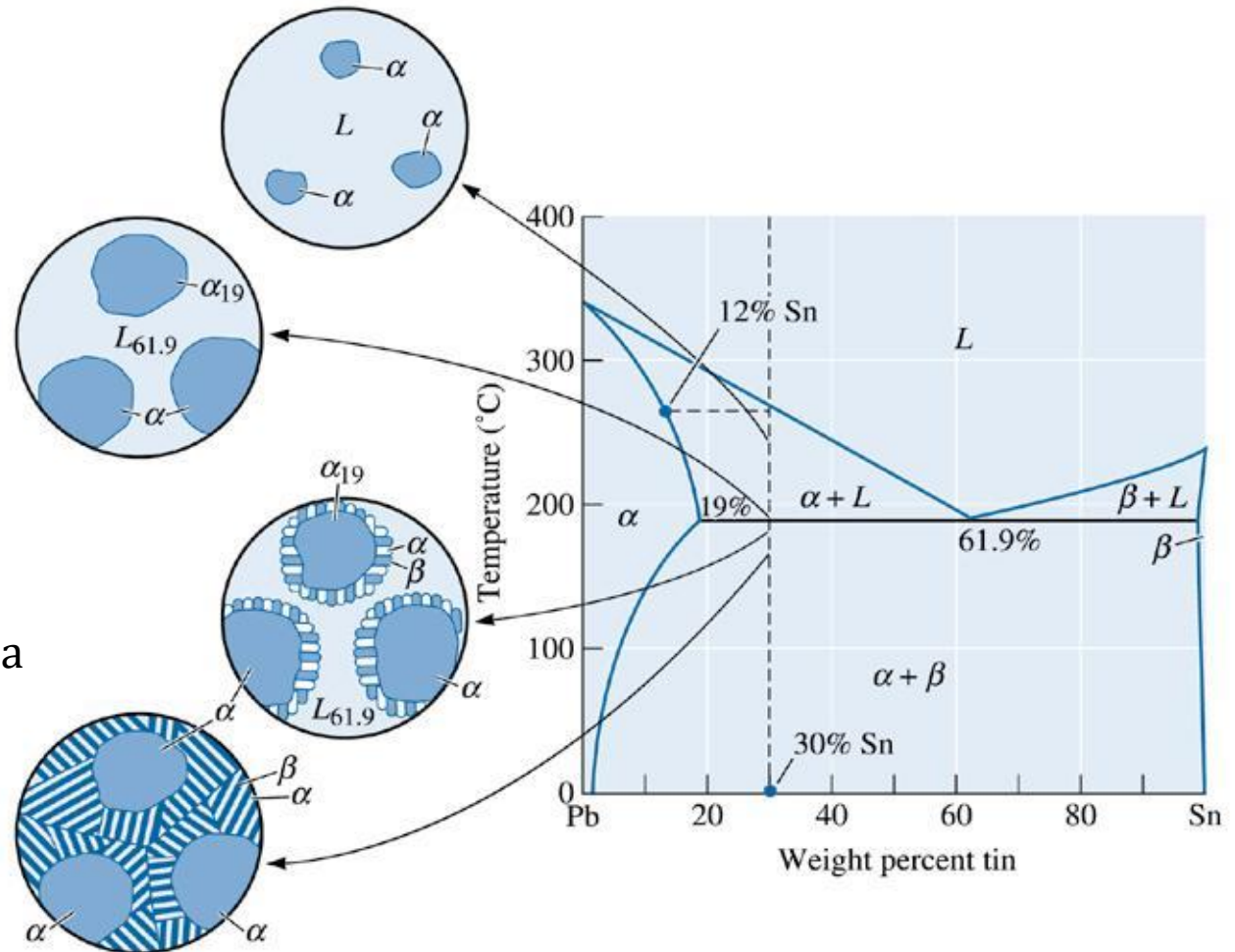
Fotomicrografia dei microcostituenti eutettici piombo-stagno (x400).

Diagramma binario eutettico

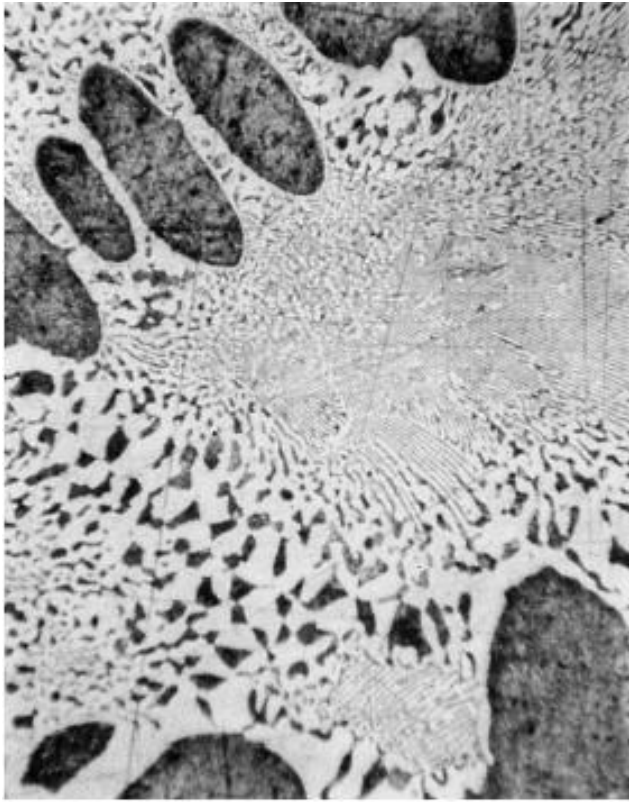
Sviluppo della microstruttura

Caso 4: composizione ipoeutettica (o ipereutettica)

→ Precipitazione di una fase primaria dal liquido. Alla temperatura eutettica il liquido rimasto si trasforma direttamente nella microstruttura eutettica



Solidificazione e microstruttura di una lega ipoeutettica (Pb-30% Sn).



(a)

Una lega piombo-stagno
ipoeutettica.

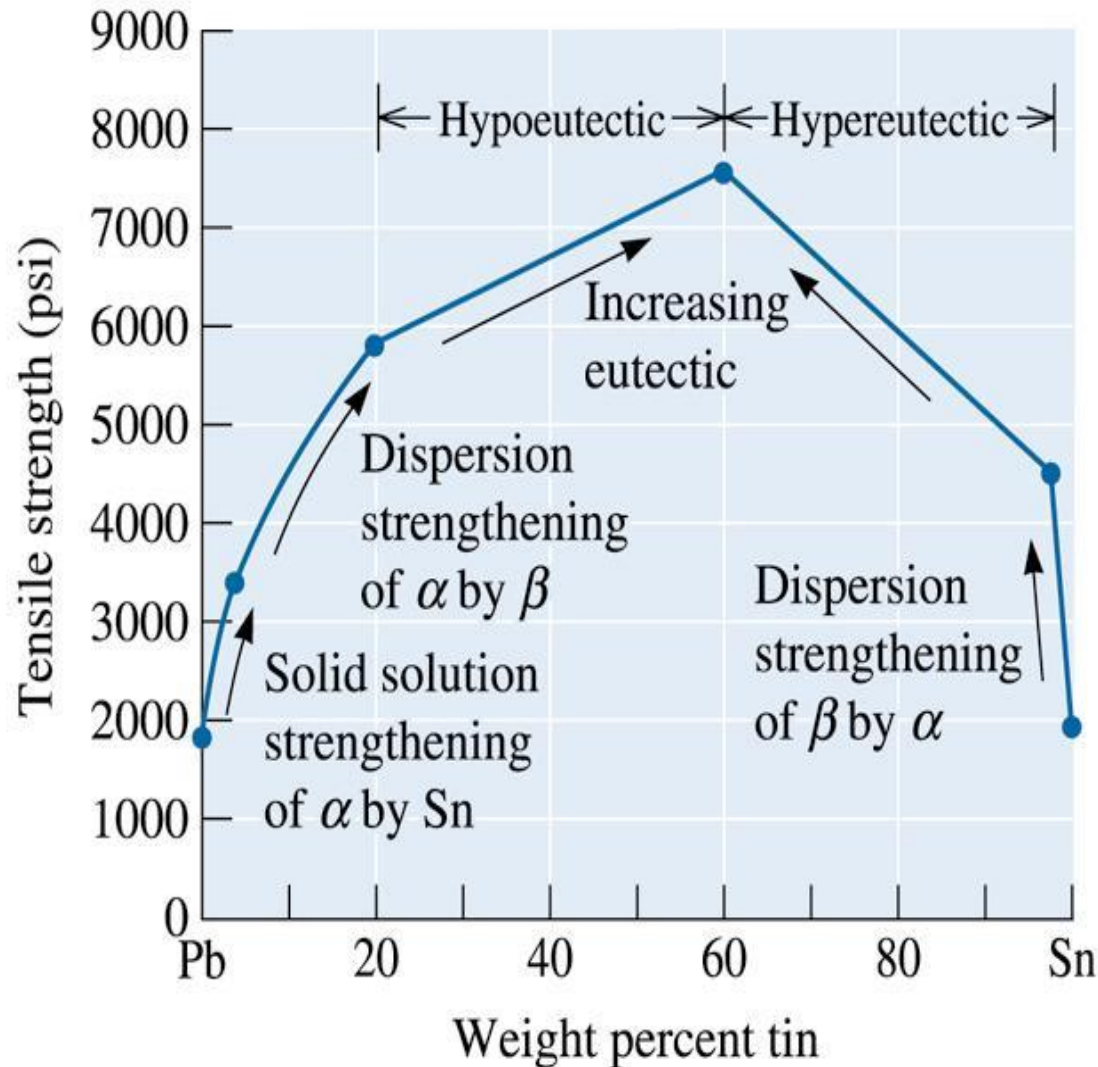


(b)

Una lega di piombo-stagno
ipereutettica.

Il costituente scuro è il solido α ricco di piombo, il costituente chiaro è il solido β ricco di stagno e la struttura sottile lamellare è l'eutettico (x400).

Equilibrio, microstruttura e proprietà meccaniche di leghe binarie eutettiche



L'effetto della composizione e del meccanismo di rafforzamento sulla resistenza al trazione delle leghe piombo-stagno.

Esempi di diagrammi e microstrutture in sistemi eutettici

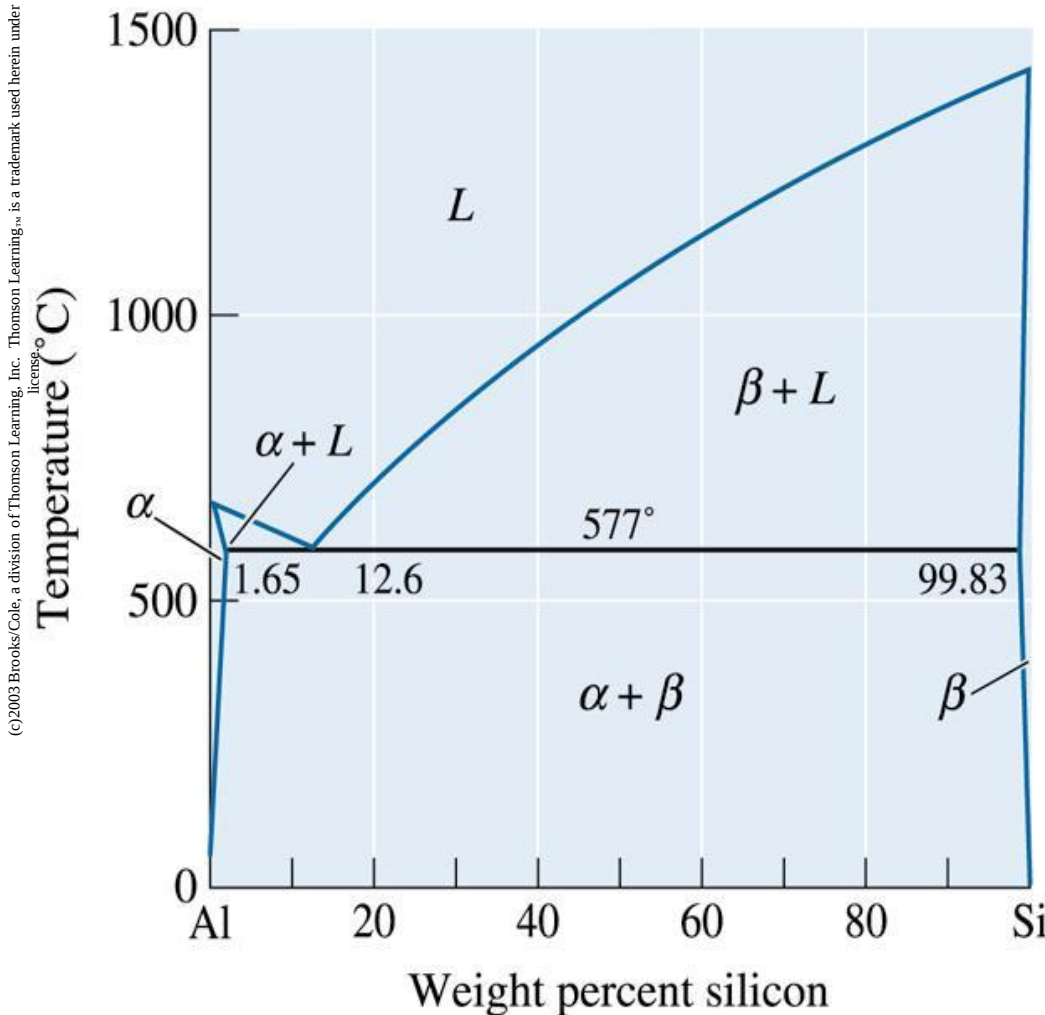
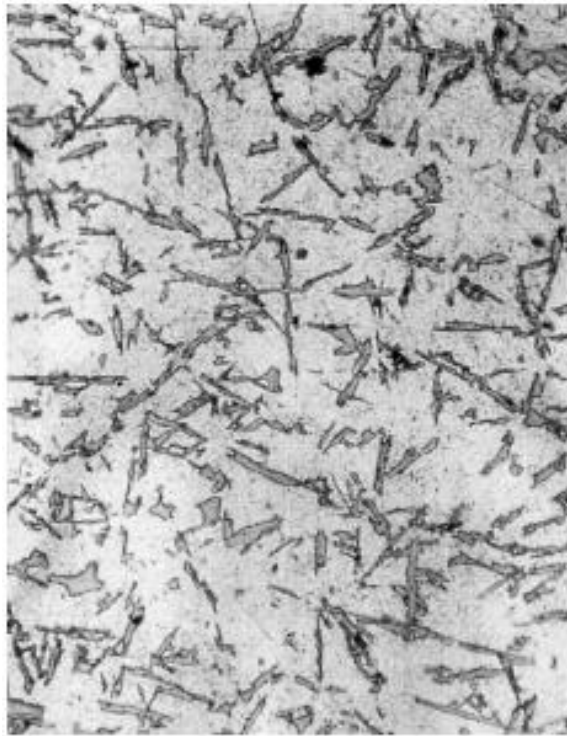
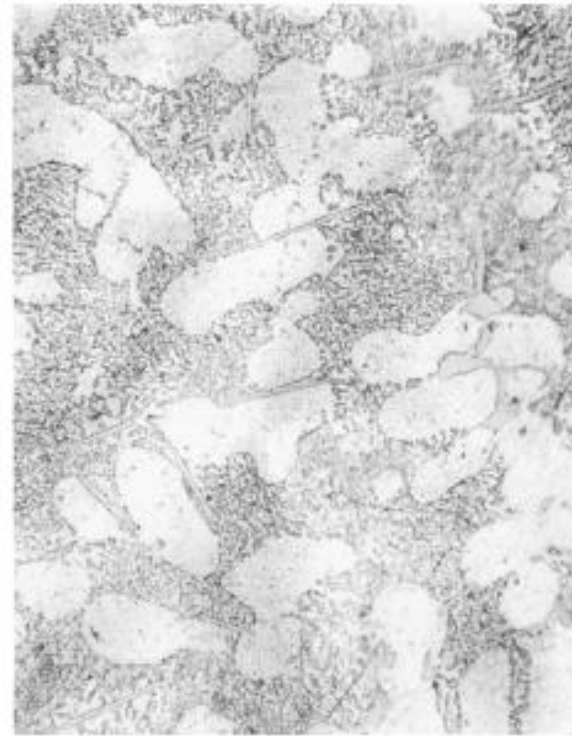


Diagramma di fase Al-Si

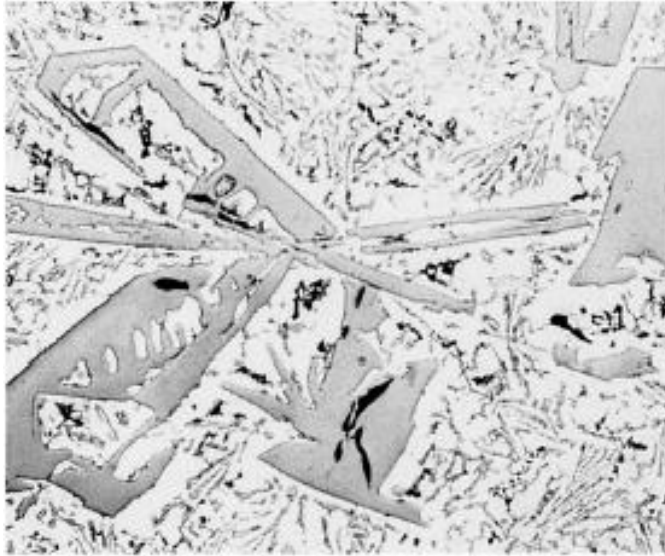


(a)

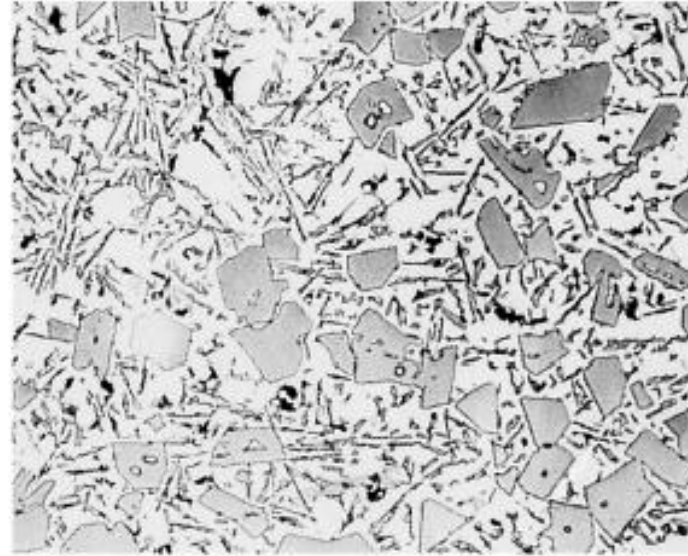


(b)

Microstrutture eutettiche tipiche: (a) lamelle di silicio aghiformi nell'eutettico di silicio di alluminio (x100) e (b) barre di silicio arrotondate nell'eutettico di alluminio-silicio modificato (x100).



(a)



(b)

L'effetto dell'indurimento con fosforo sulla microstruttura delle leghe di alluminio-silicio ipereutettiche: (a) silicio primario grossolano e (b) silicio primario fine, raffinato dall'aggiunta di fosforo (x75)

(From ASM Handbook, Vol. 7, (1972), ASM International, Materials Park, OH 44073.)

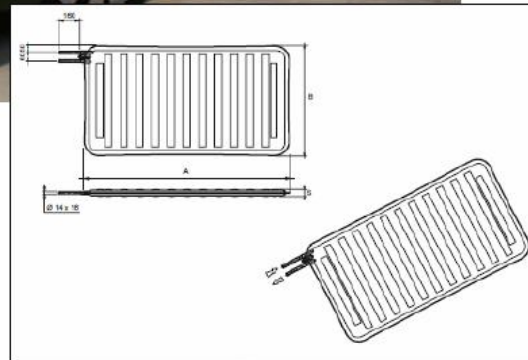
Esempi di applicazioni per l'eutettico



Le piastre eutettiche sono impiegate per il trasporto e la distribuzione di cibi surgelati e gelati.

Il meccanismo di funzionamento è basato sul fatto che la soluzione interna alle piastre presenta un punto di fusione-congelamento costante (l'eutettico).

Nella notte la soluzione viene congelata e durante il giorno sottrae calore all'ambiente fino a fusione.



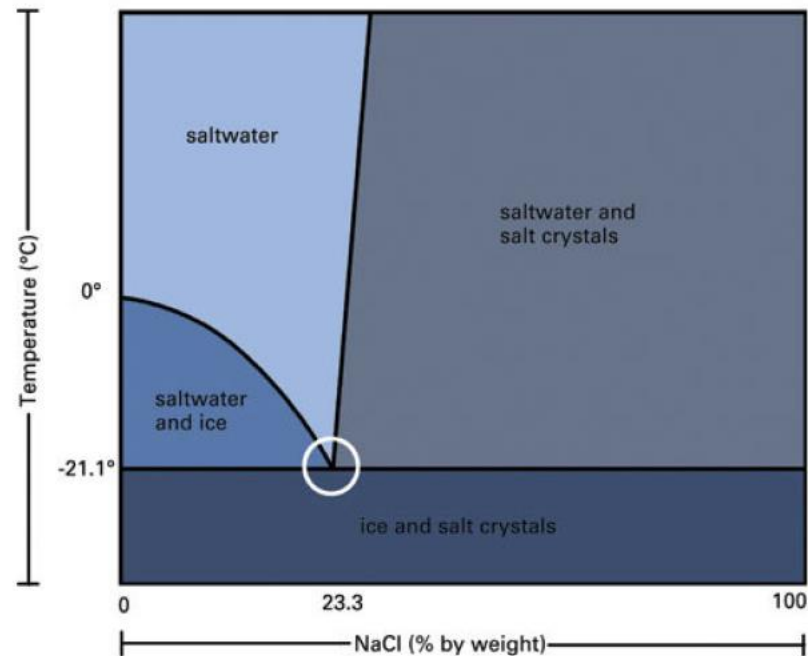
Esempi di applicazioni per l'eutettico

Perché si mette il sale (NaCl) sulle strade in inverno per evitare la formazione di ghiaccio?

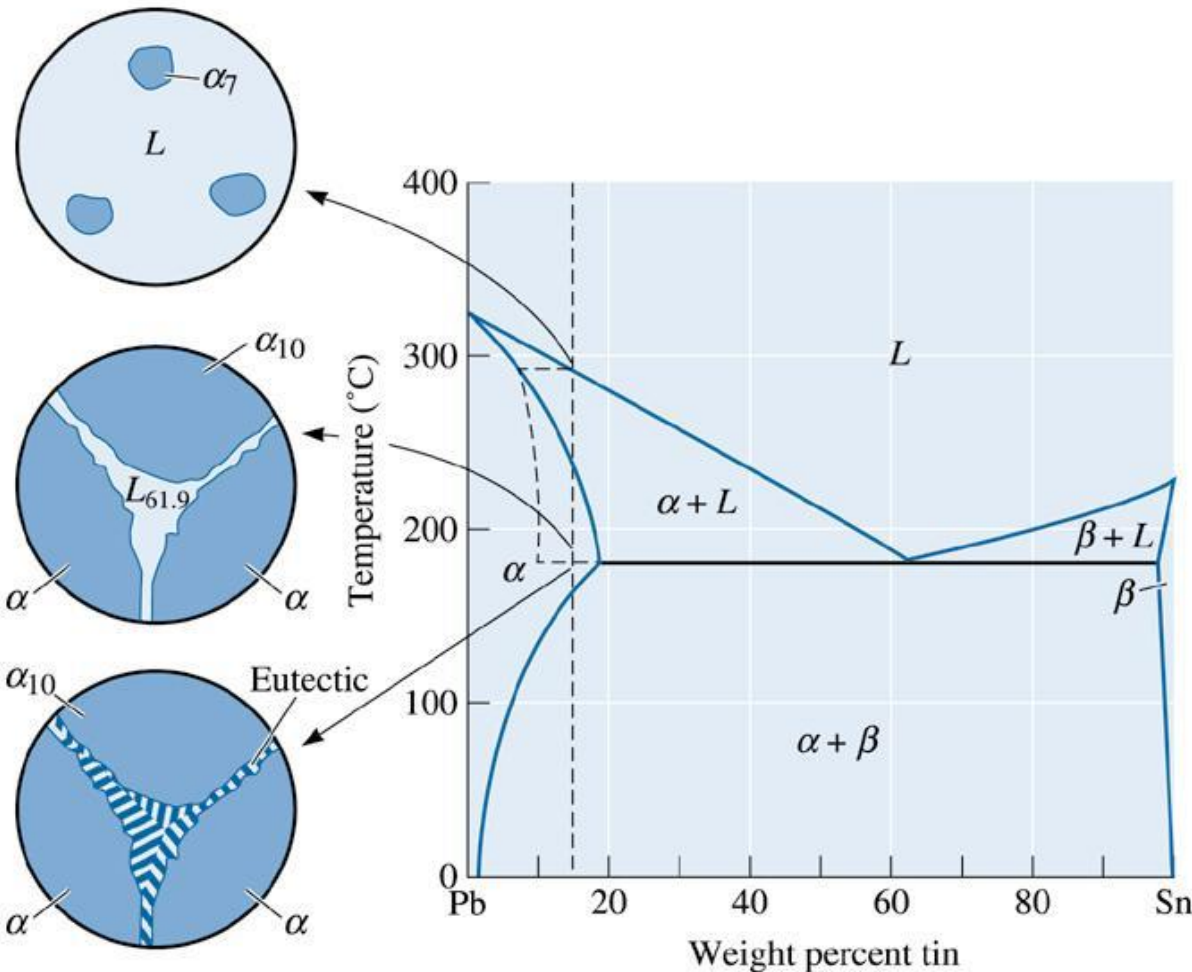
$$T_{\text{melt}} \text{ ice} = 0^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{melt}} \text{ NaCl} = 804^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{melt}} (\text{ice} + \text{NaCl}) = -21.3^{\circ}\text{C}$$



Raffreddamento di non equilibrio all'eutettico



Solidificazione al non equilibrio e microstruttura di una lega Pb-15% Sn. Si possono formare i microcostituenti dell'eutettico se la temperature di solificazione è troppo rapida.

Ulteriori Possibili Trasformazioni a Tre Fasi (oltre alla trasformazione eutettica)

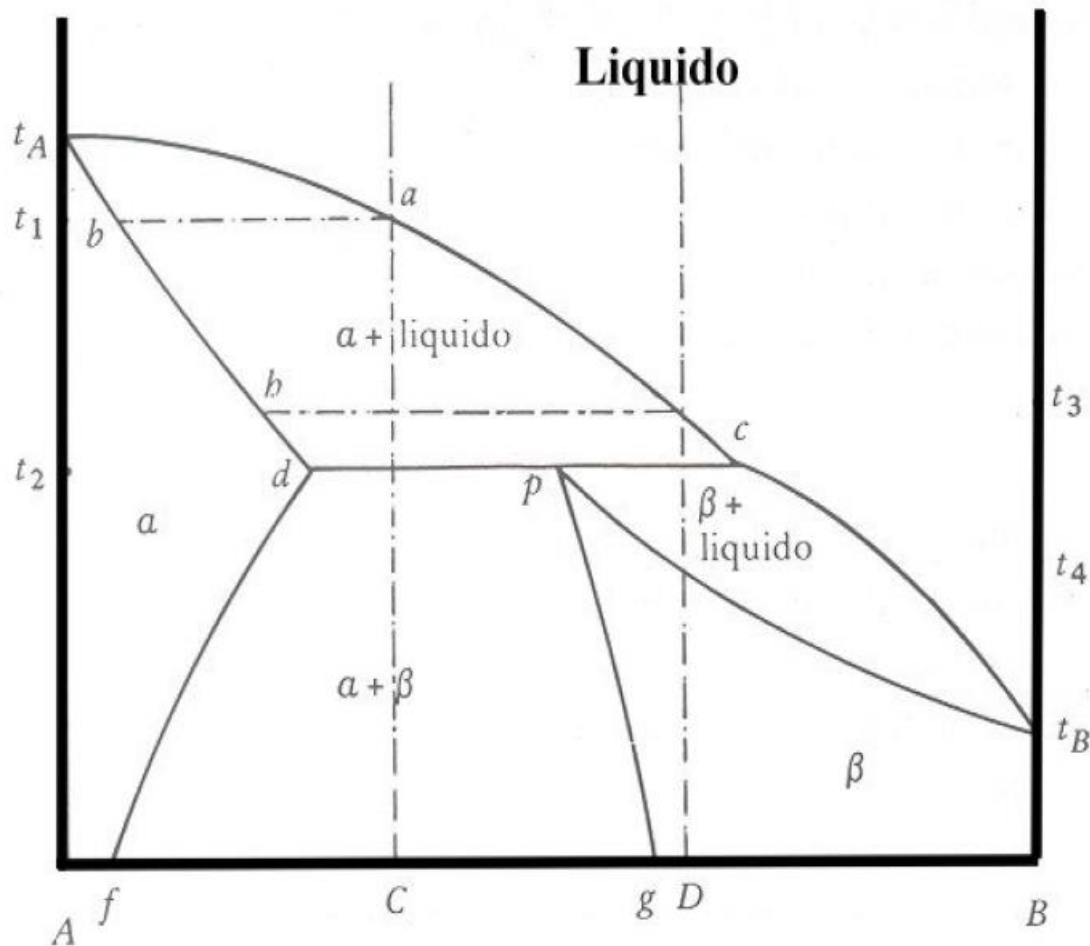
- **Peritettico** - Una reazione trifase in cui un solido e un liquido si combinano per produrre un secondo solido al raffreddamento.
- **Eutettico** - Una reazione trifase in cui un liquido si trasforma in un solido bifase.
- **Monotettico** - Una reazione trifase in cui un liquido si trasforma in un solido e un secondo liquido in raffreddamento.
- **Divario di miscibilità** - Una regione in un diagramma di fase in cui due fasi, essenzialmente con la stessa struttura, non si mescolano o non hanno solubilità l'una nell'altra.
- **Divario di miscibilità metastabile** - Un divario di miscibilità che si estende al di sotto del liquidus o esiste completamente al di sotto del liquidus.

Ulteriori Possibili Trasformazioni a Tre Fasi (oltre alla trasformazione eutettica)

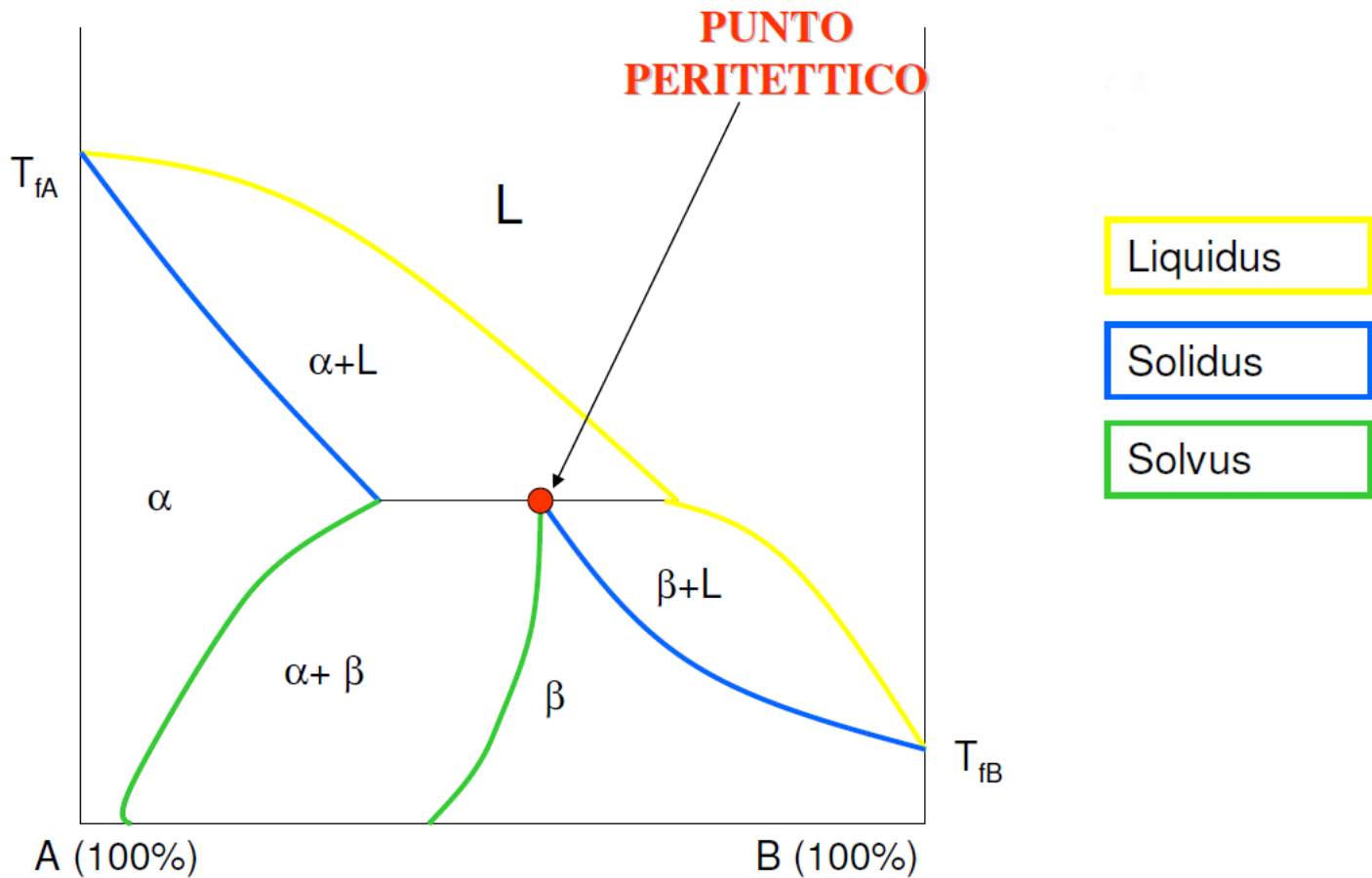
Eutectic	$L \rightarrow \alpha + \beta$	
Peritectic	$\alpha + L \rightarrow \beta$	
Monotectic	$L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$	
Eutectoid	$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$	
Peritectoid	$\alpha + \beta \rightarrow \gamma$	

Trasformazione peritettica

Al raffreddamento $\alpha + L \rightarrow \beta$

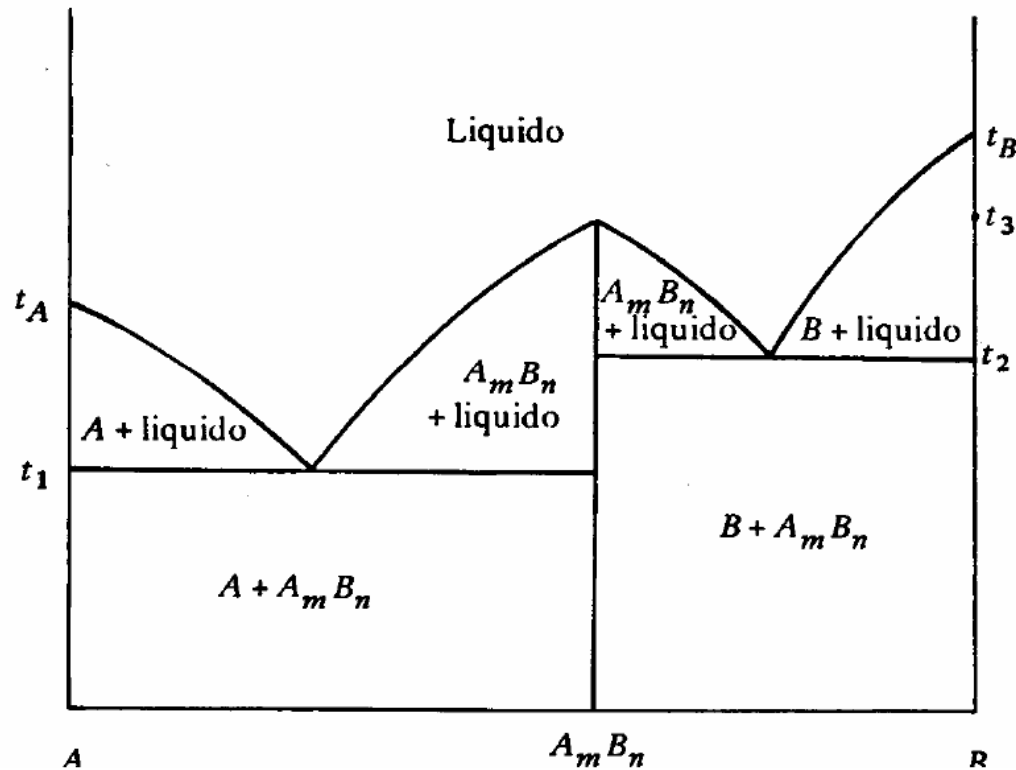


Trasformazione peritettica



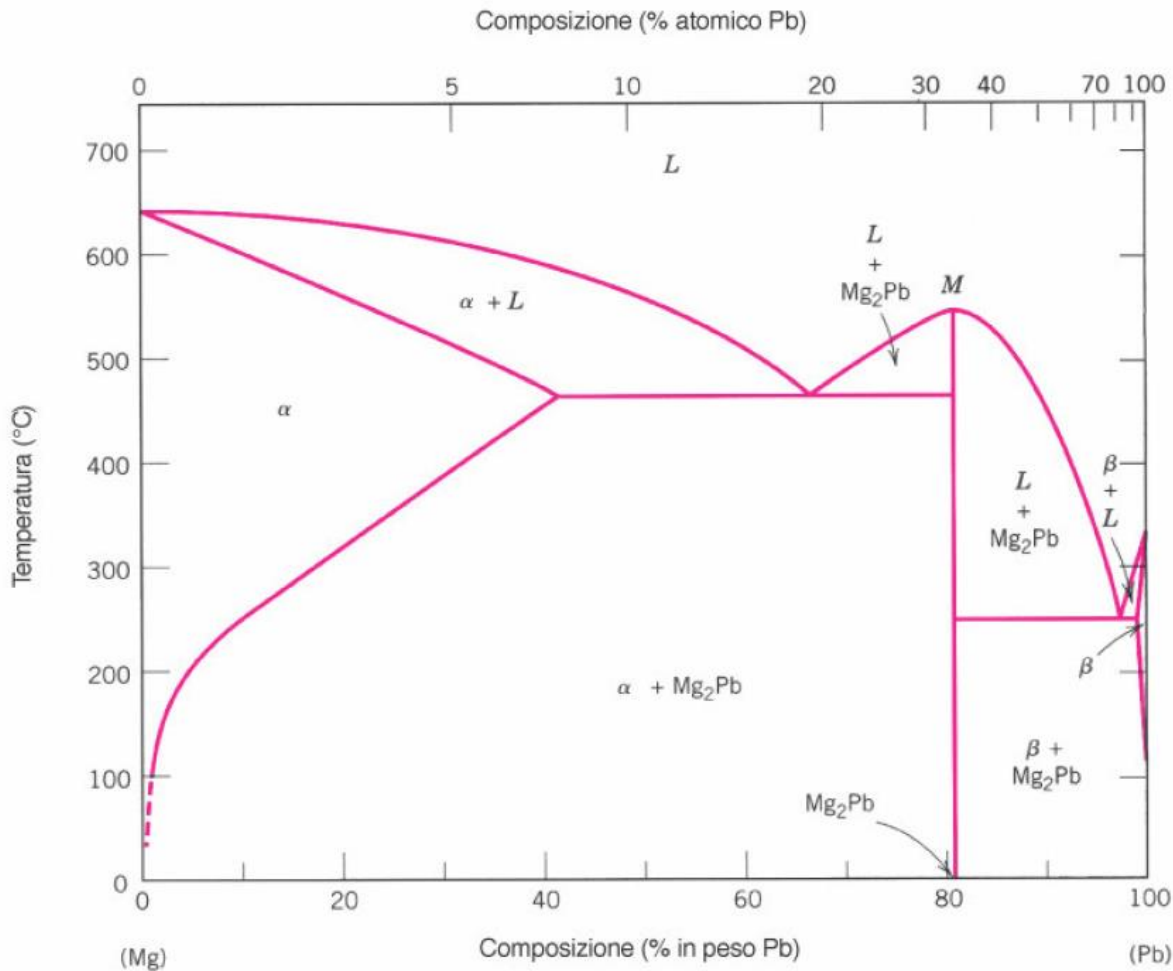
Composto a fusione congruente

Un composto si differenzia da una soluzione solida perché ad esso corrisponde una formula chimica ben definita.



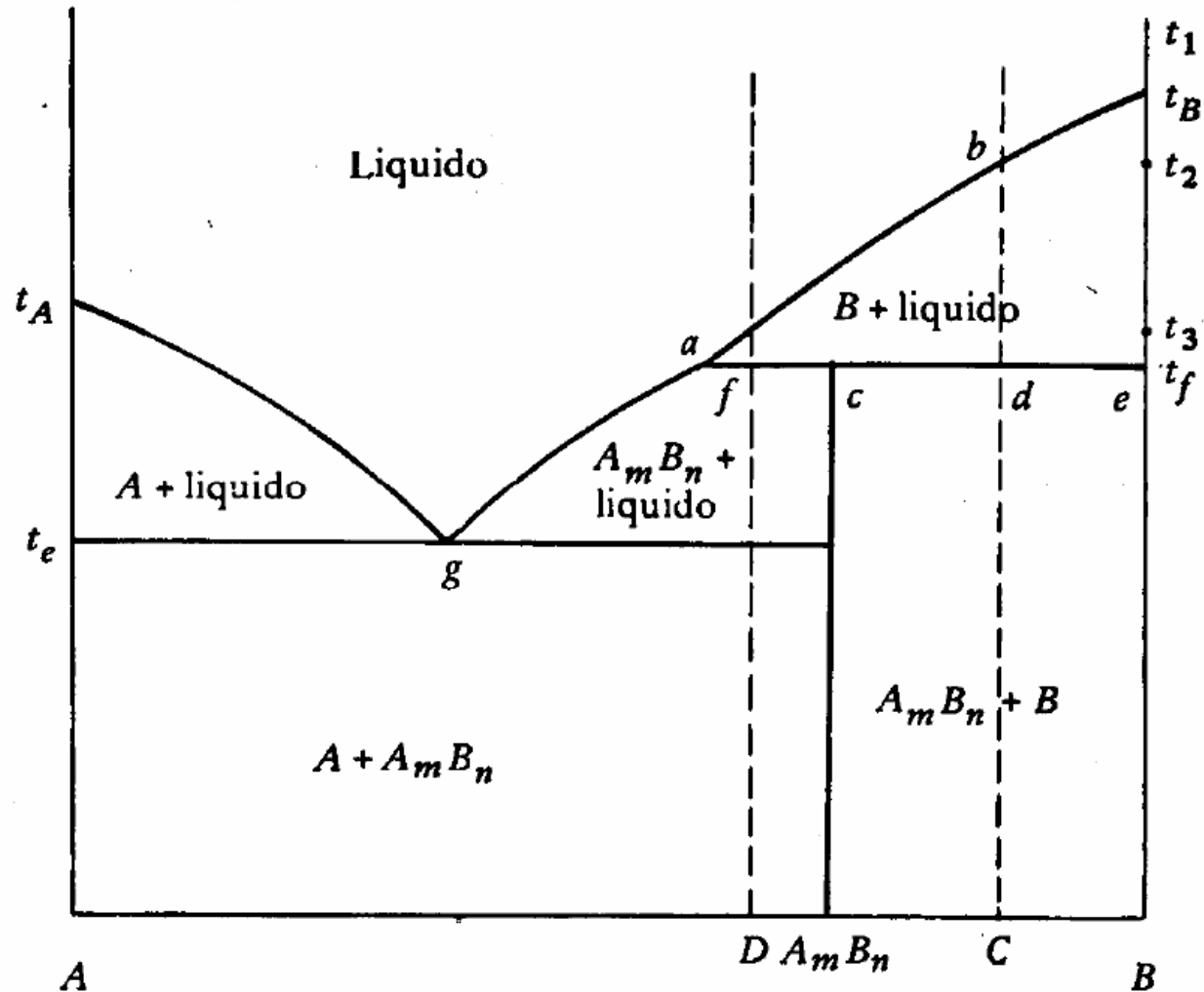
Congruente → il liquido che si forma alla fusione ha la stessa composizione del solido di partenza

Composto a fusione congruente

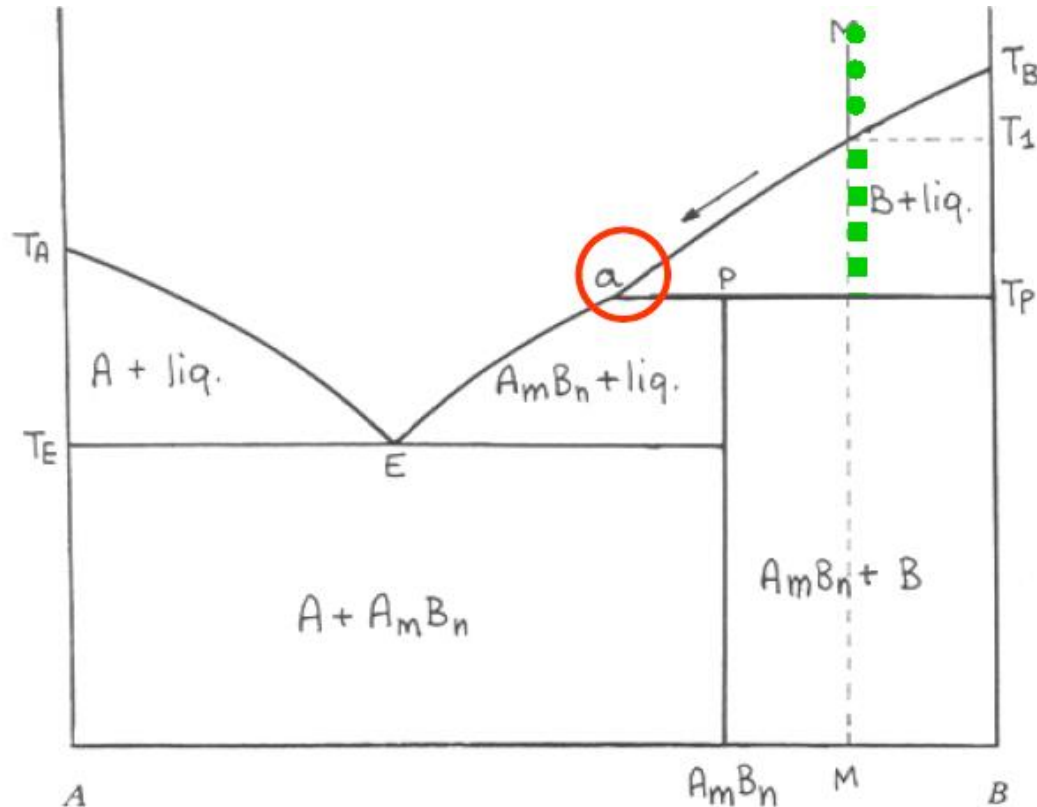


Esempio di diagramma di stato con composto a fusione congruente: diagramma Mg-Pb

Composto a fusione incongruente

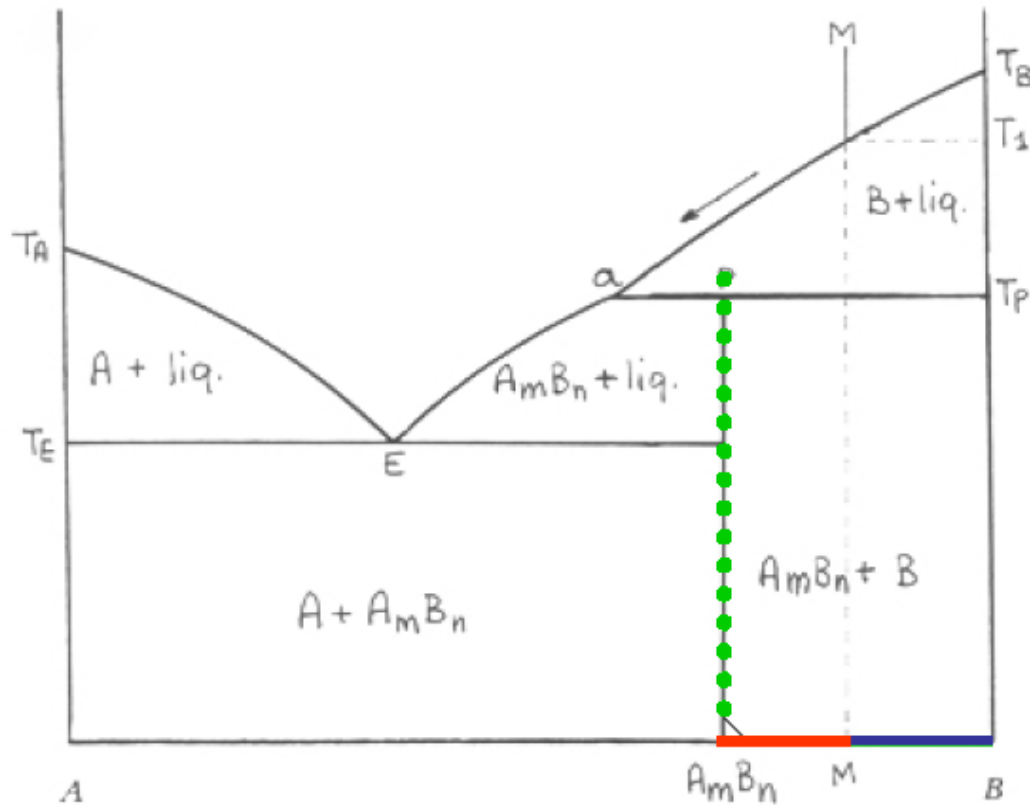


Composto a fusione incongruente - 1



Se si raffredda un liquido di composizione M alla temperatura T_1 cominciano a separarsi cristalli di B di deposizione primaria; il processo continua fino alla temperatura T_P mentre la composizione del liquido raggiunge il punto a .

Composto a fusione incongruente - 2



A T_P costante tutto il liquido di composizione a reagisce con una parte del solido B per dare il composto $A_m B_n$; a trasformazione conclusa sono presenti le due fasi solide $A_m B_n$ e B.

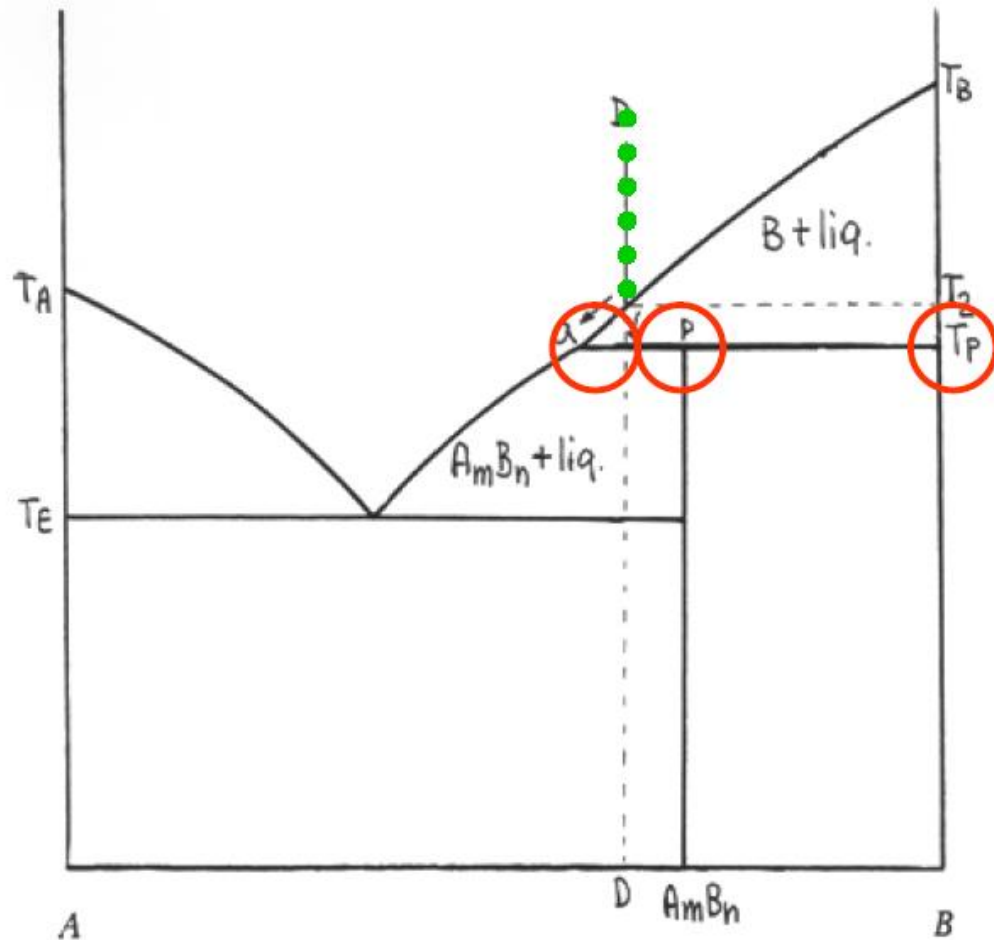
La percentuale di $A_m B_n$ è data da:

$$\left[\frac{(B-M)}{(B-A_m B_n)} \right] \cdot 100;$$

 quella di B da:

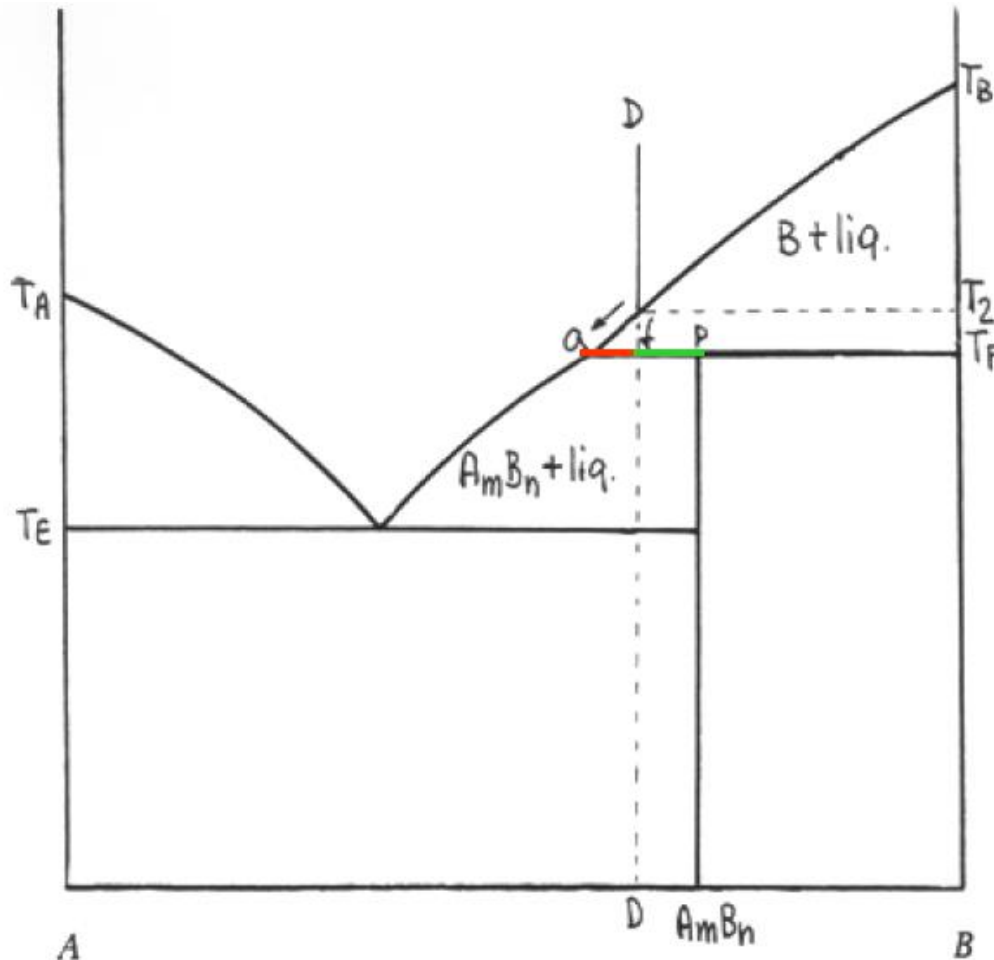
$$\left[\frac{(M-A_m B_n)}{(B-A_m B_n)} \right] \cdot 100.$$

Composto a fusione incongruente - 3



Se si raffredda un liquido di composizione D alla temperatura T_2 comincia a formarsi B solido che, alla temperatura T_P , reagisce tutto con una parte del liquido di composizione a per dare il composto A_mB_n .

Composto a fusione incongruente - 4



Conclusa la trasformazione, il liquido a e il solido A_mB_n sono presenti nelle seguenti proporzioni:

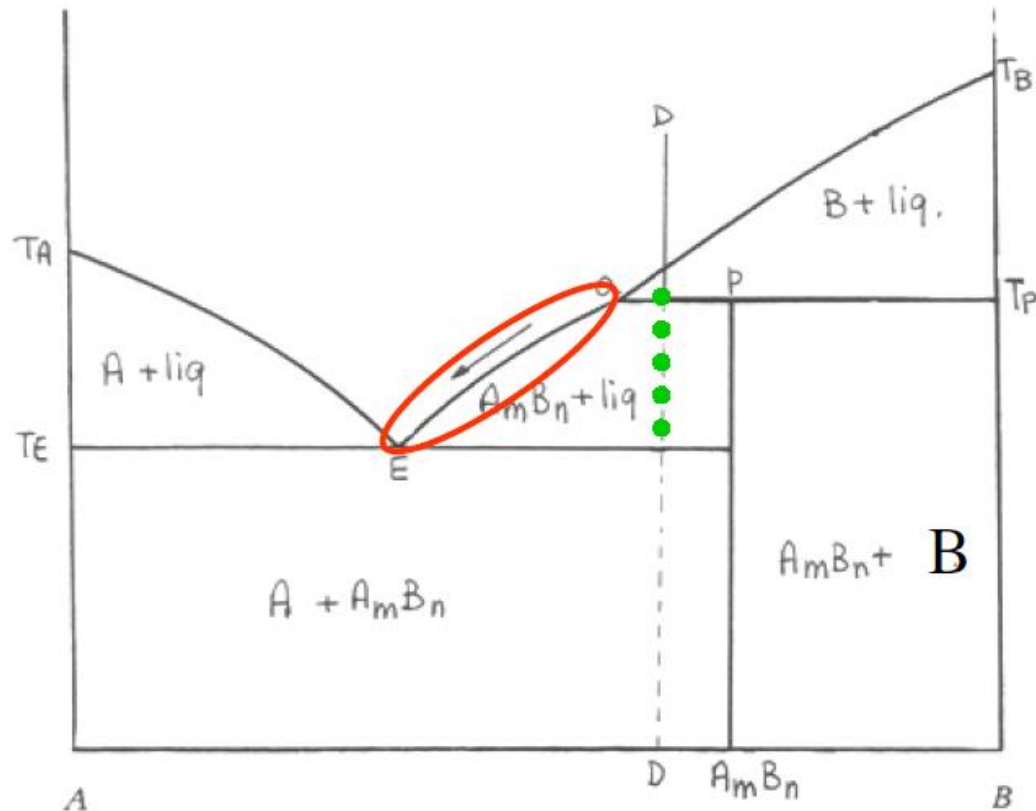
percentuale di liquido

$$a = (p-f)/(p-a) \cdot 100;$$

percentuale di solido

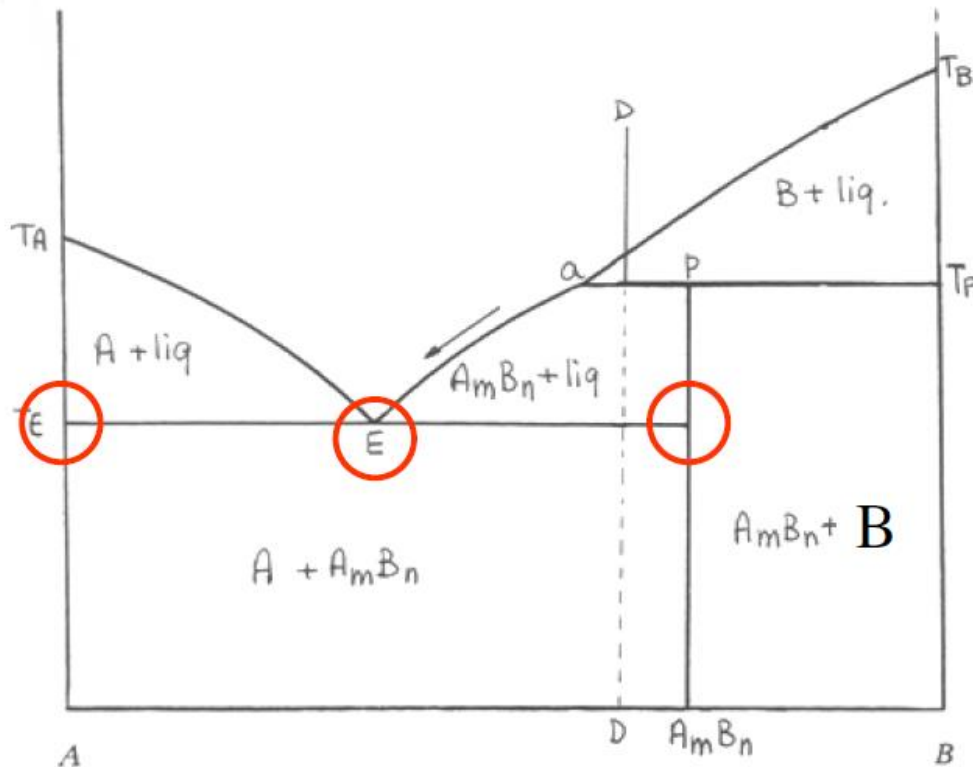
$$A_mB_n = (f-a)/(p-a) \cdot 100.$$

Composto a fusione incongruente - 5



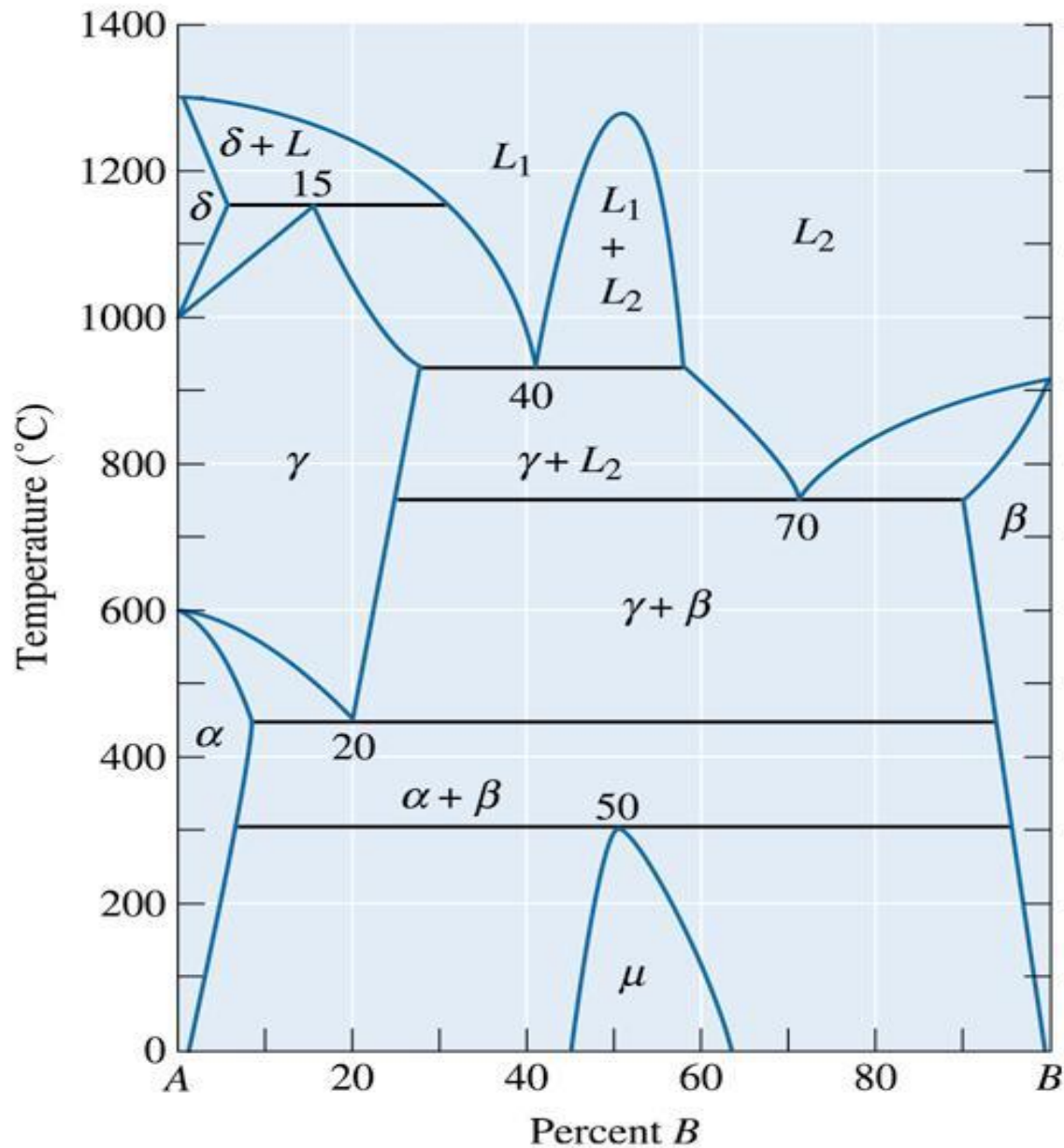
Tra la temperatura T_P e quella eutettica T_E , dal liquido continua a separarsi il composto A_mB_n mentre la composizione del liquido varia lungo la curva aE.

Composto a fusione incongruente - 6

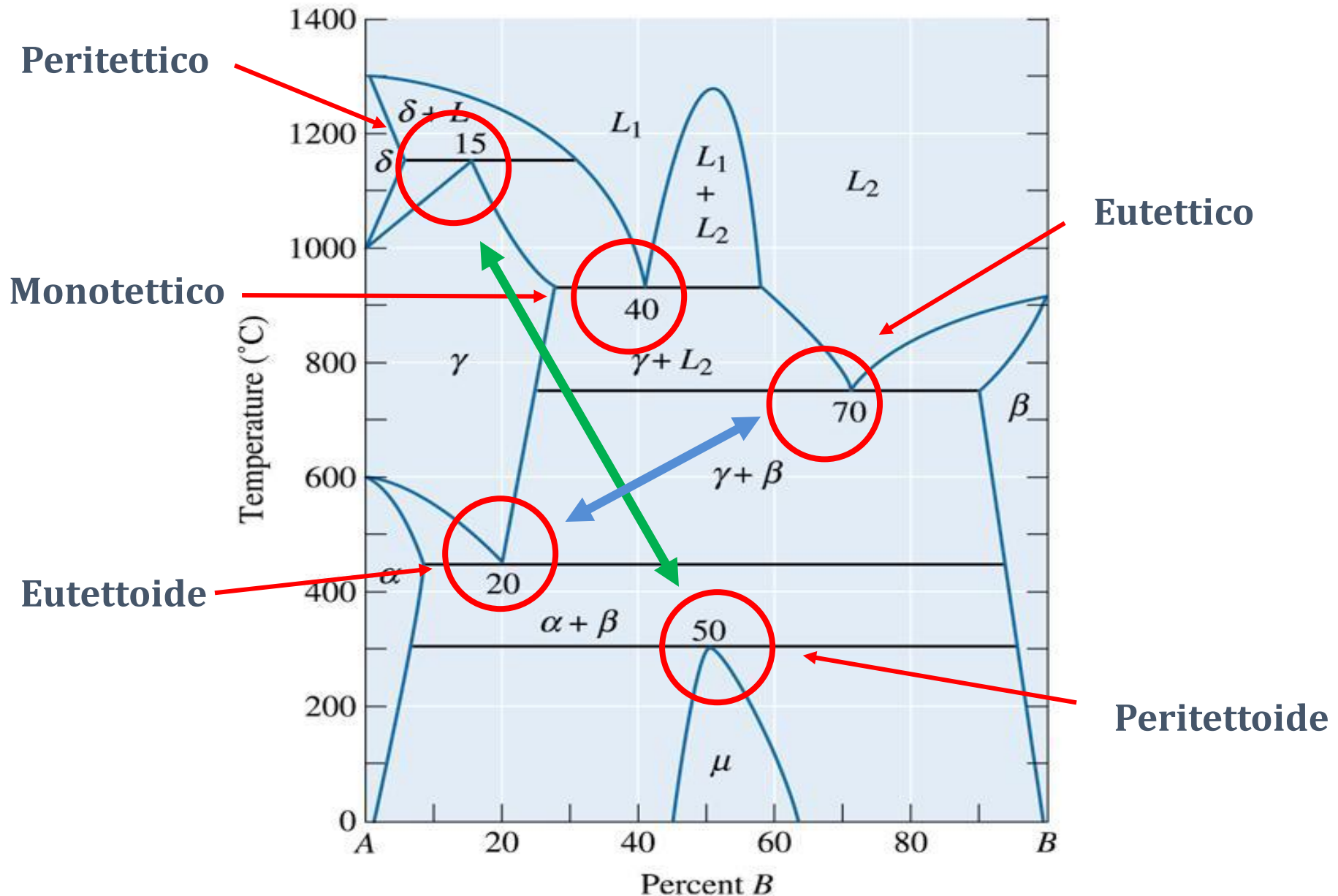


Alla temperatura T_E , costante, dal liquido eutettico di composizione E si separano contemporaneamente cristalli fini (lamellari/globulari) di A e di A_mB_n .

Possibili Trasformazioni a Tre Fasi

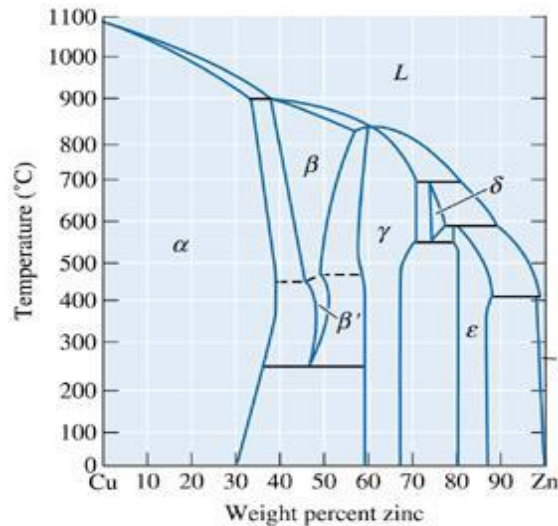


Possibili Trasformazioni a Tre Fasi

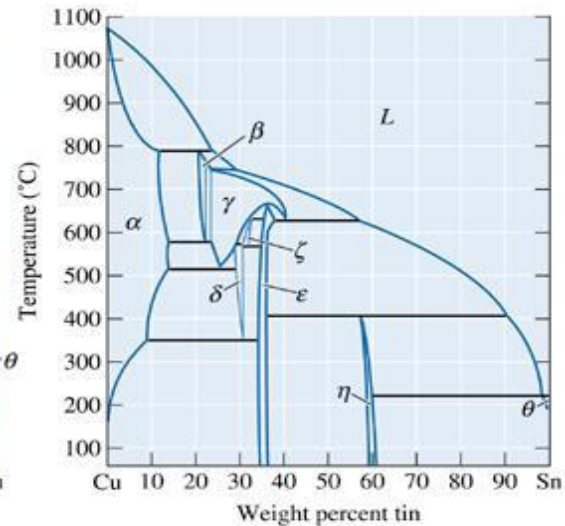


Esempi di diagrammi di fase che presentano reazioni trifase

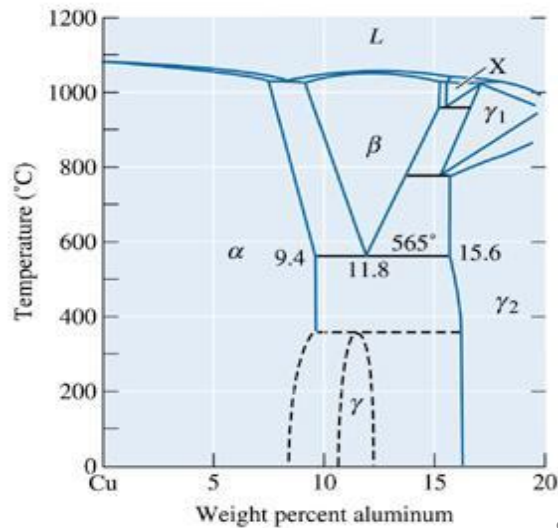
(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, is a trademark used herein under license.



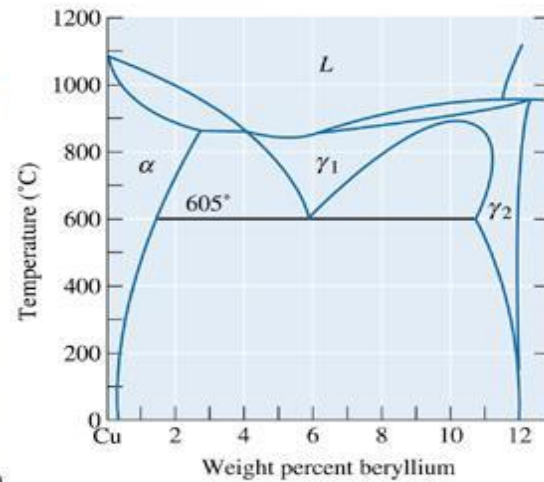
(a)



(b)



(c)

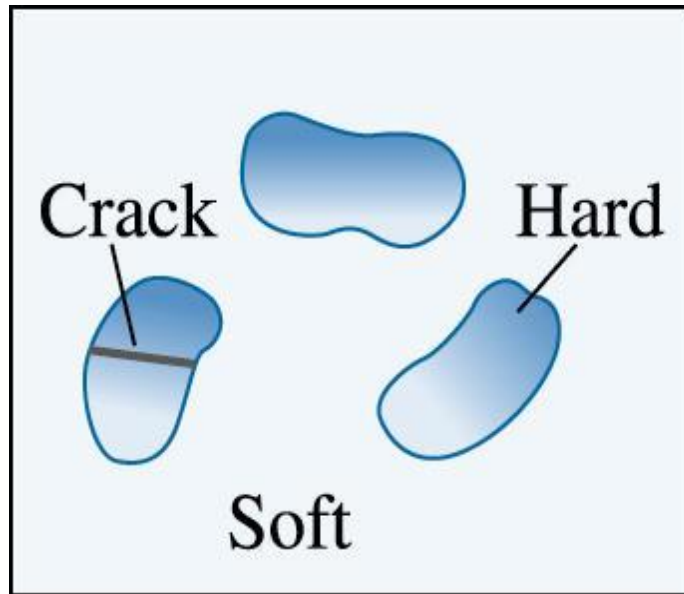


(d)

Rafforzamento per dispersione

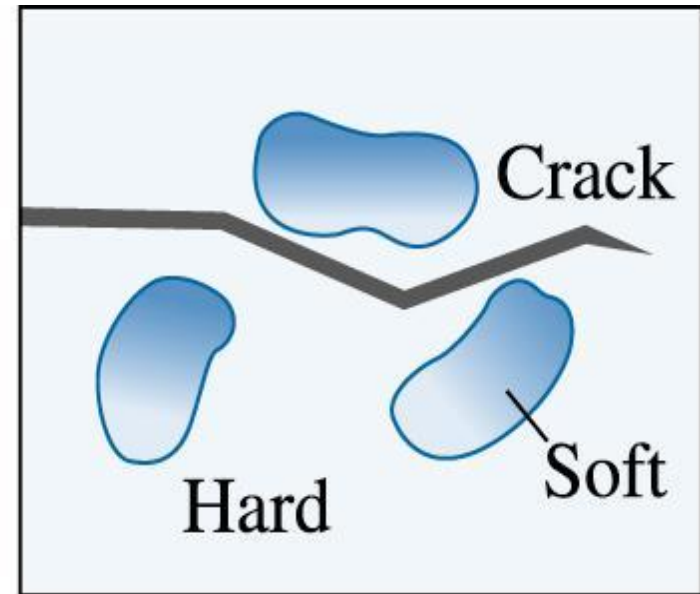
- **Rafforzamento della dispersione** - Aumentare la resistenza di un materiale formando più di una fase.
- **Matrice** - La fase solida continua in una microstruttura complessa.
- **Precipitato** - Una fase solida che si forma dalla fase matrice originale quando viene superato il limite di solubilità.
- **Eutettico** - Una reazione invariante trifase in cui una fase liquida si solidifica per produrre due fasi solide.

Considerazioni sul rafforzamento per dispersione (1/4)



Good

vs.



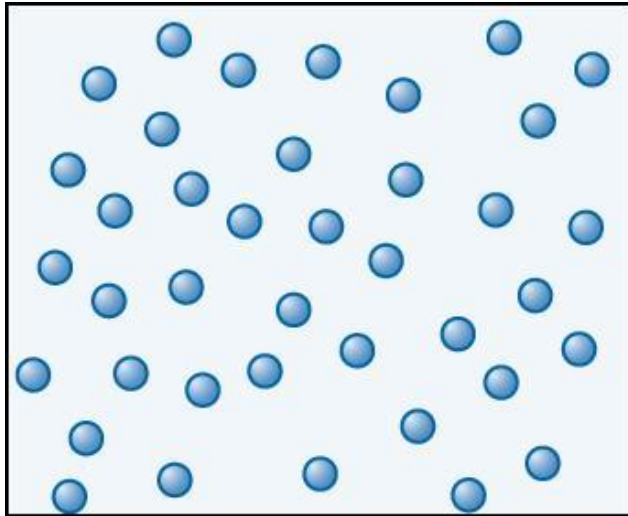
Poor

(a)

(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

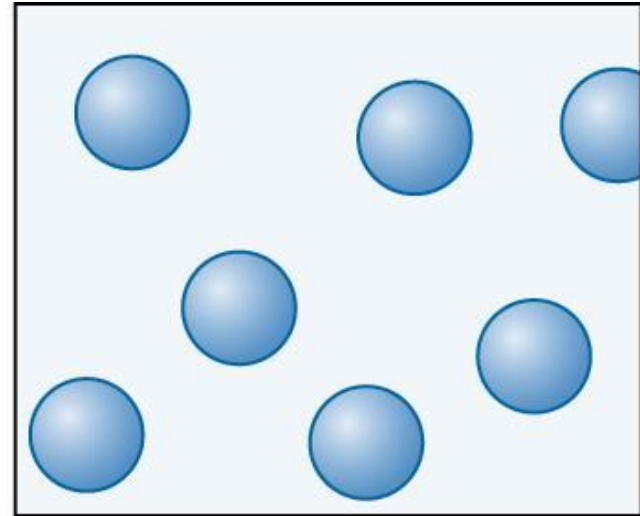
La fase precipitata deve essere più resistente e discontinua.

Considerazioni sul rafforzamento per dispersione (2/4)



Good

vs.



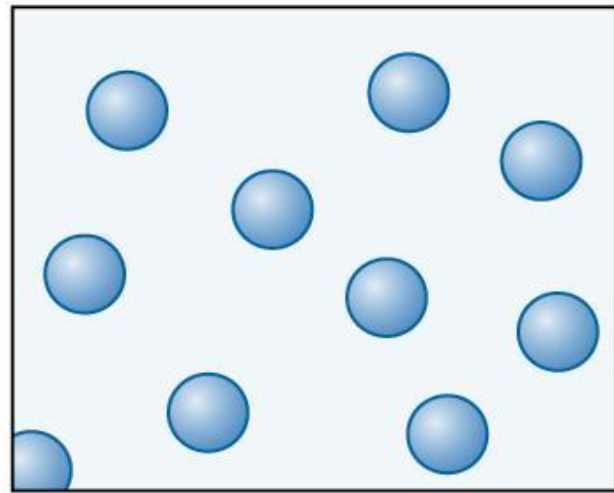
Poor

(b)

(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learningsm is a trademark used herein under license.

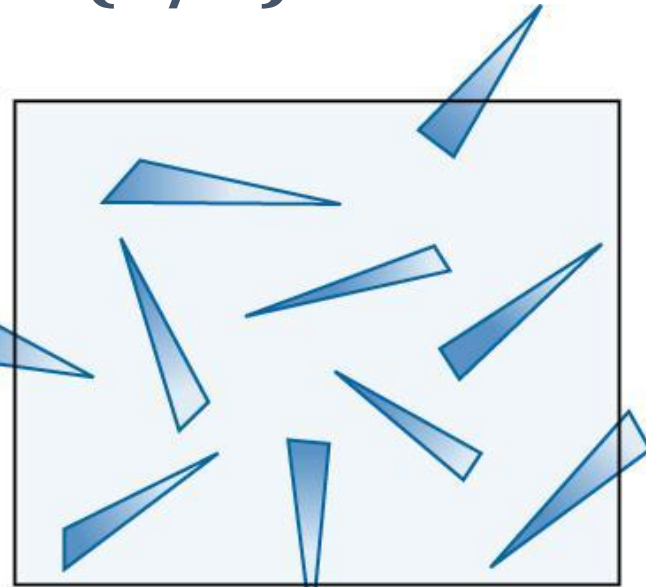
La fase precipitata deve essere piccola e numerosa.

Considerazioni sul rafforzamento per dispersione (3/4)



Good

vs.



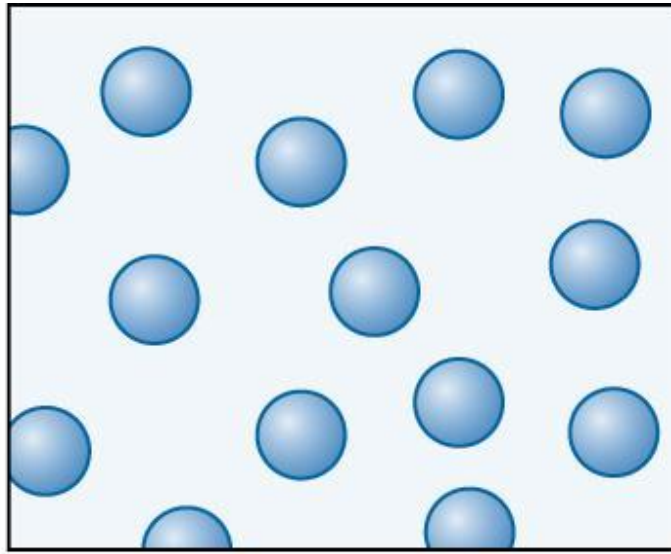
Poor

(c)

(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[™] is a trademark used herein under license.

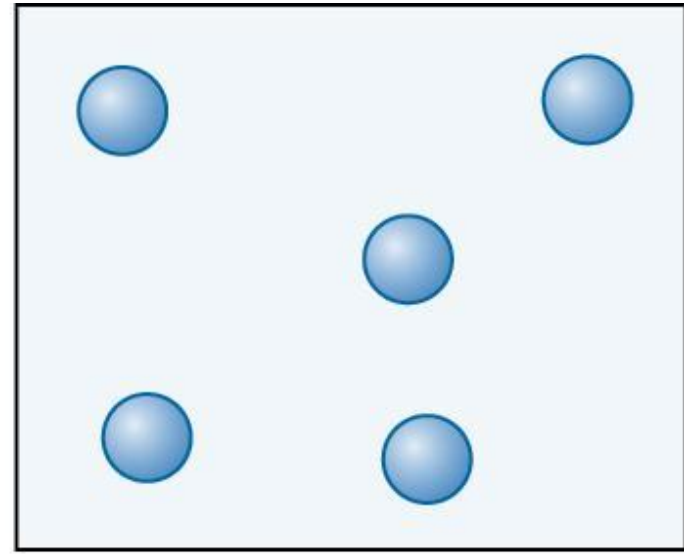
La fase precipitata deve essere arrotondata piuttosto che aghiforme.

Considerazioni sul rafforzamento per dispersione (4/4)



Good

vs.



Poor

(d)

(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

Una quantità alta di fase dispersa aumenta la resistenza.

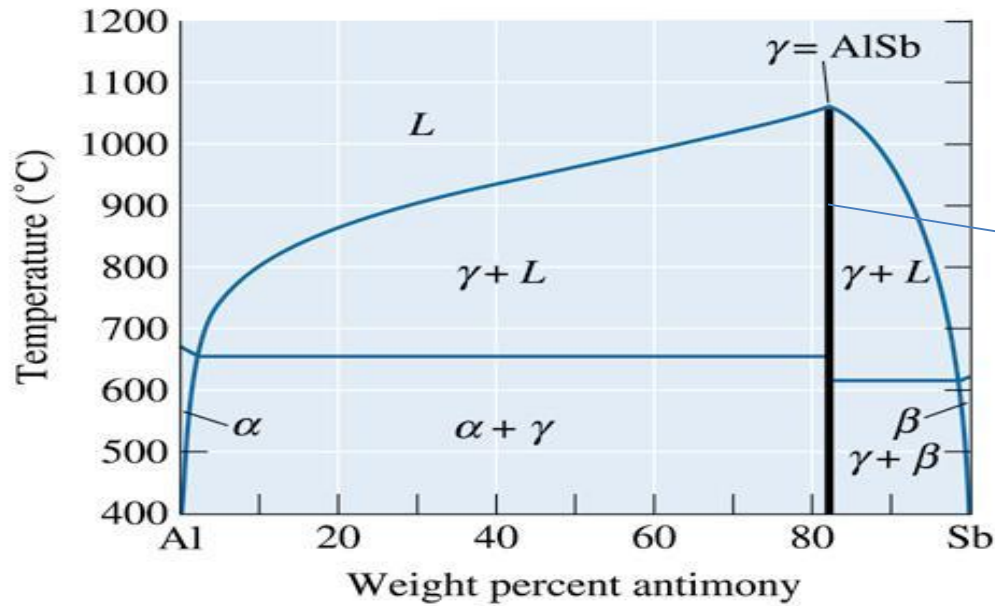
Composti intermetallici

- **Composto intermetallico:** un composto formato da due o più metalli con composizione, struttura e proprietà uniche.
- **Composto intermetallico stechiometrico:** una fase formata dalla combinazione di due componenti in un composto avente una struttura e proprietà diverse da entrambi i componenti.
- **Composto intermetallico non stechiometrico:** una fase formata dalla combinazione di due componenti in un composto avente una struttura e proprietà diverse da entrambi i componenti.
- **Struttura cristallina ordinata:** Soluzioni solide in cui i diversi atomi occupano siti specifici, piuttosto che casuali, nella struttura cristallina.

TABLE 10-1 ■ Properties of some intermetallic compounds

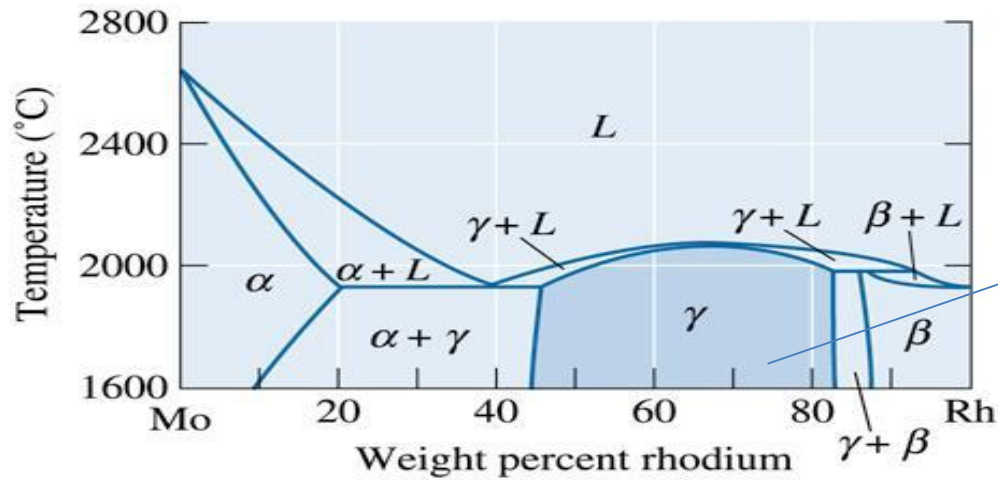
Intermetallic Compound	Crystal Structure	Melting Temperature (°C)	Density $\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$	Young's Modulus (GPa)
FeAl	Ordered BCC	1250–1400	5.6	263
NiAl	Ordered FCC (B2)*	1640	5.9	206
Ni ₃ Al	Ordered FCC (L1 ₂)*	1390	7.5	337
TiAl	Ordered tetragonal (L1 ₀)*	1460	3.8	94
Ti ₃ Al	Ordered HCP	1600	4.2	210
MoSi ₂	Tetragonal	2020	6.31	430

**Also known as. (Source: Adapted from Mechanical Behavior of Materials, by M.A. Meyers and K.K. Chawla. Copyright © 1998 Prentice Hall. Adapted by permission of Pearson Education.)*



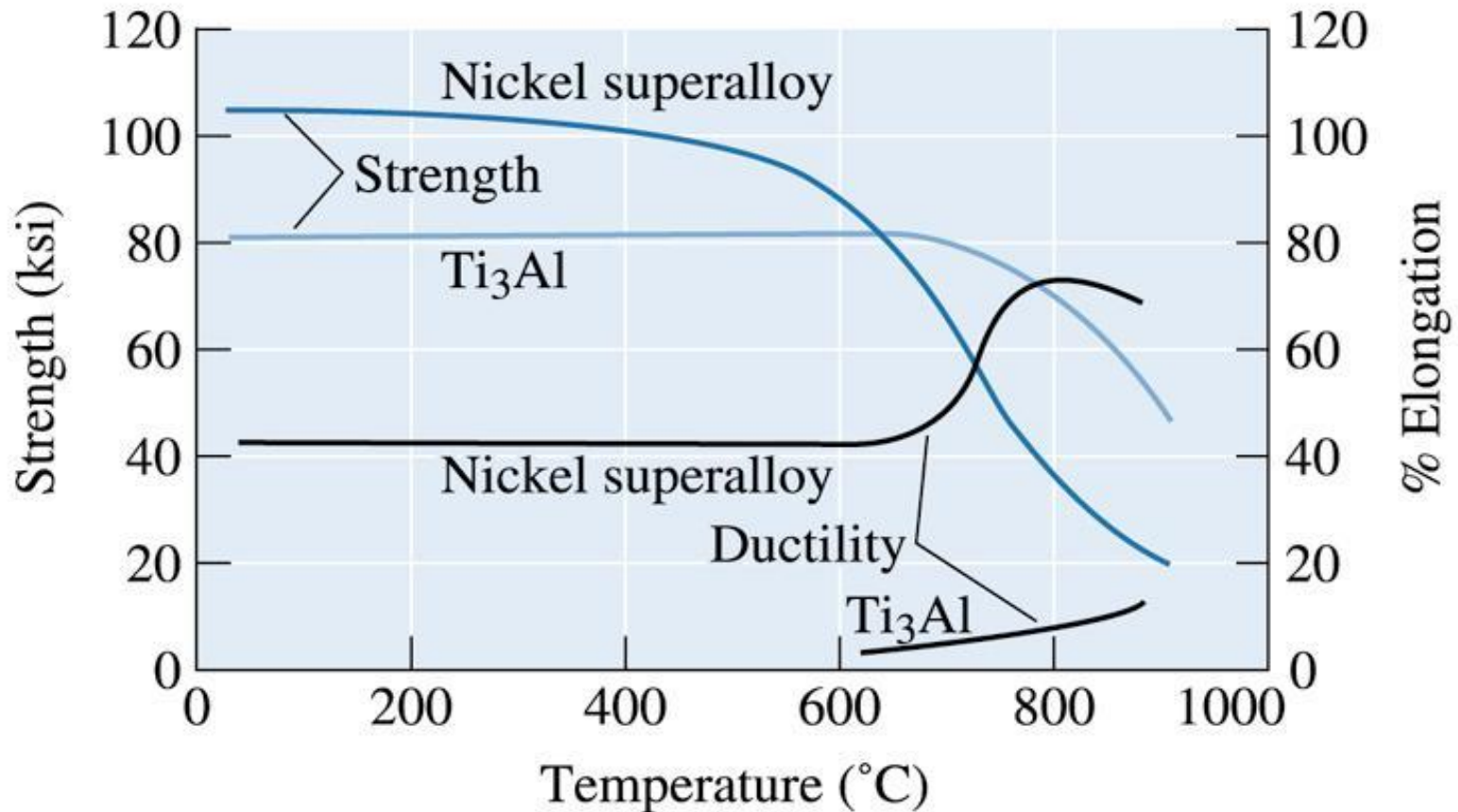
(a)

Intermetallico stechiometrico



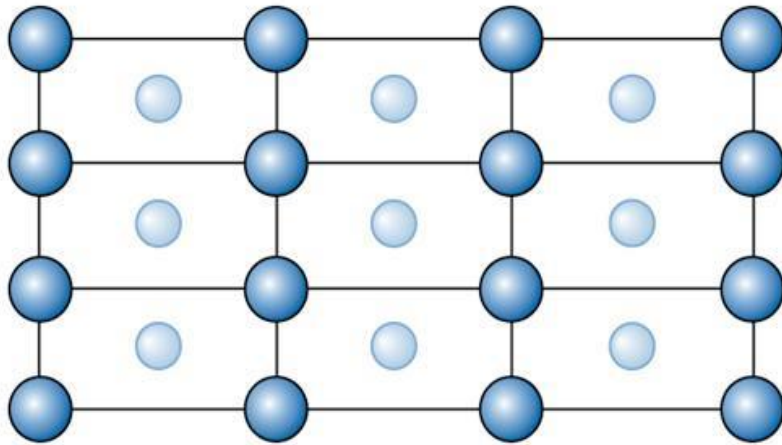
(b)

Intermetallico non-stechiometrico



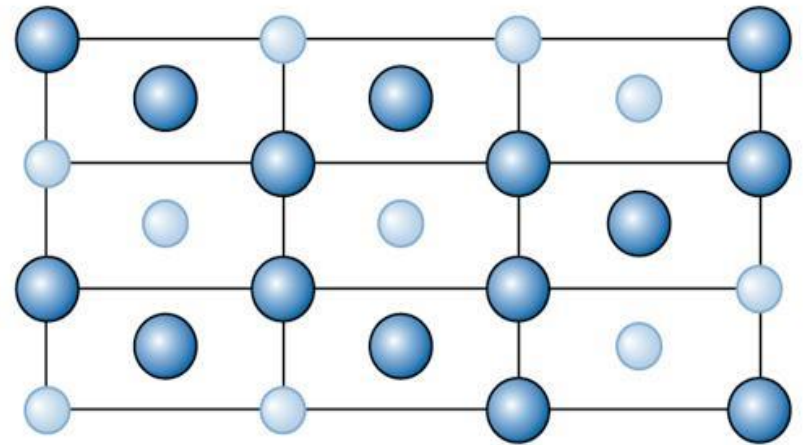
(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

La resistenza e la duttilità del composto intermetallico Ti_3Al rispetto a quella di una superlega di nichel convenzionale. Ti_3Al mantiene la resistenza a temperature più elevate più a lungo rispetto alla superlega di nichel.



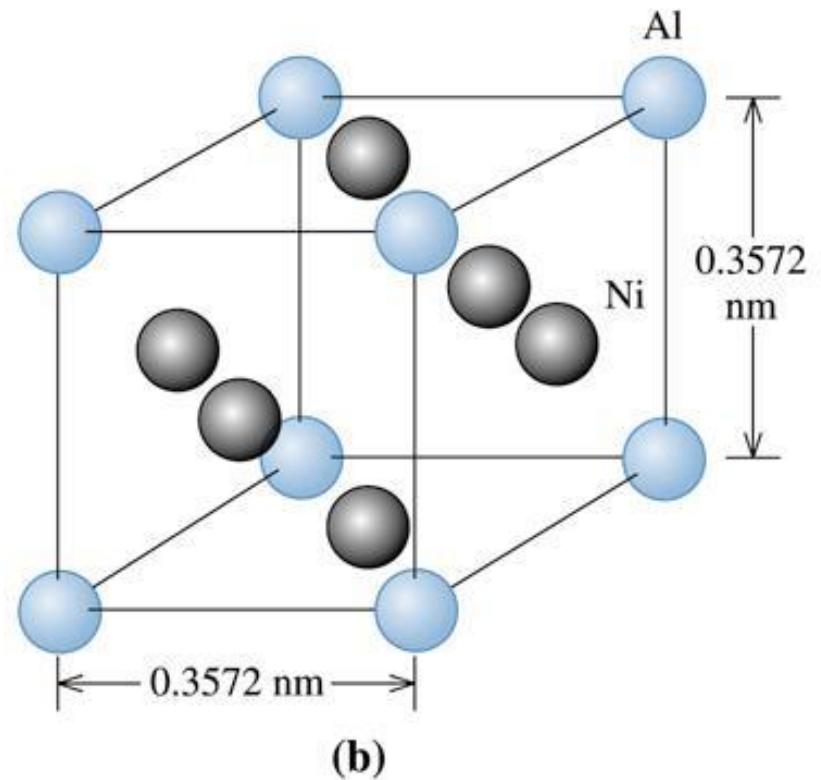
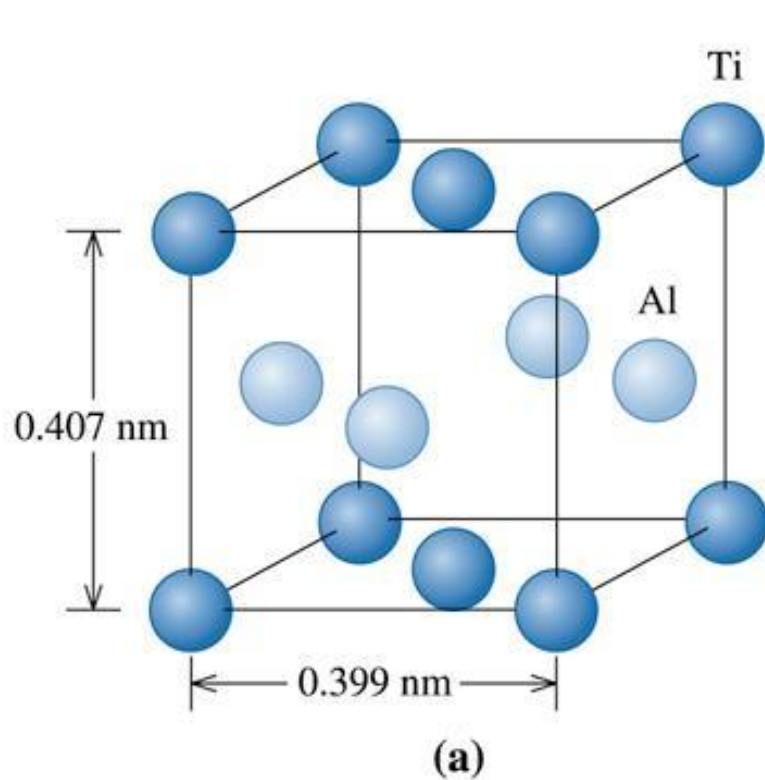
(a)

In una struttura ordinata, gli atomi sostituenti occupano punti reticolari specifici,



(b)

mentre in struttura normale, gli atomi costituenti sono posizionati casualmente in punti reticolari diversi.



(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[™] is a trademark used herein under license.

Le celle unitarie di due composti intermetallici: (a) TiAl ha una struttura tetragonale ordinata e (b) Ni₃Al ha una struttura cubica ordinata.

Materials Selection for an Aerospace Vehicle

Design a material suitable for the parts of an aerospace vehicle that reach high temperatures during re-entry from Earth orbit.

Example 10.1 SOLUTION

- ❑ The material must **withstand the high temperatures** (1600°C - 1700°C) generated as the vehicle enters Earth's atmosphere.
- ❑ Some **ductility** is needed to provide damage tolerance to the vehicle. Finally, the material should have a **low density**.
- ❑ **TiAl and Ni₃Al** have good high-temperature properties and oxidation resistance and, at high temperatures, have at least some ductility.
- ❑ Thus, **carbon or aramid fiber-matrix composites** (based on KevlarTM), coated properly to protect oxidation, also will be very good choices for outer space applications.

Diagrammi ternari

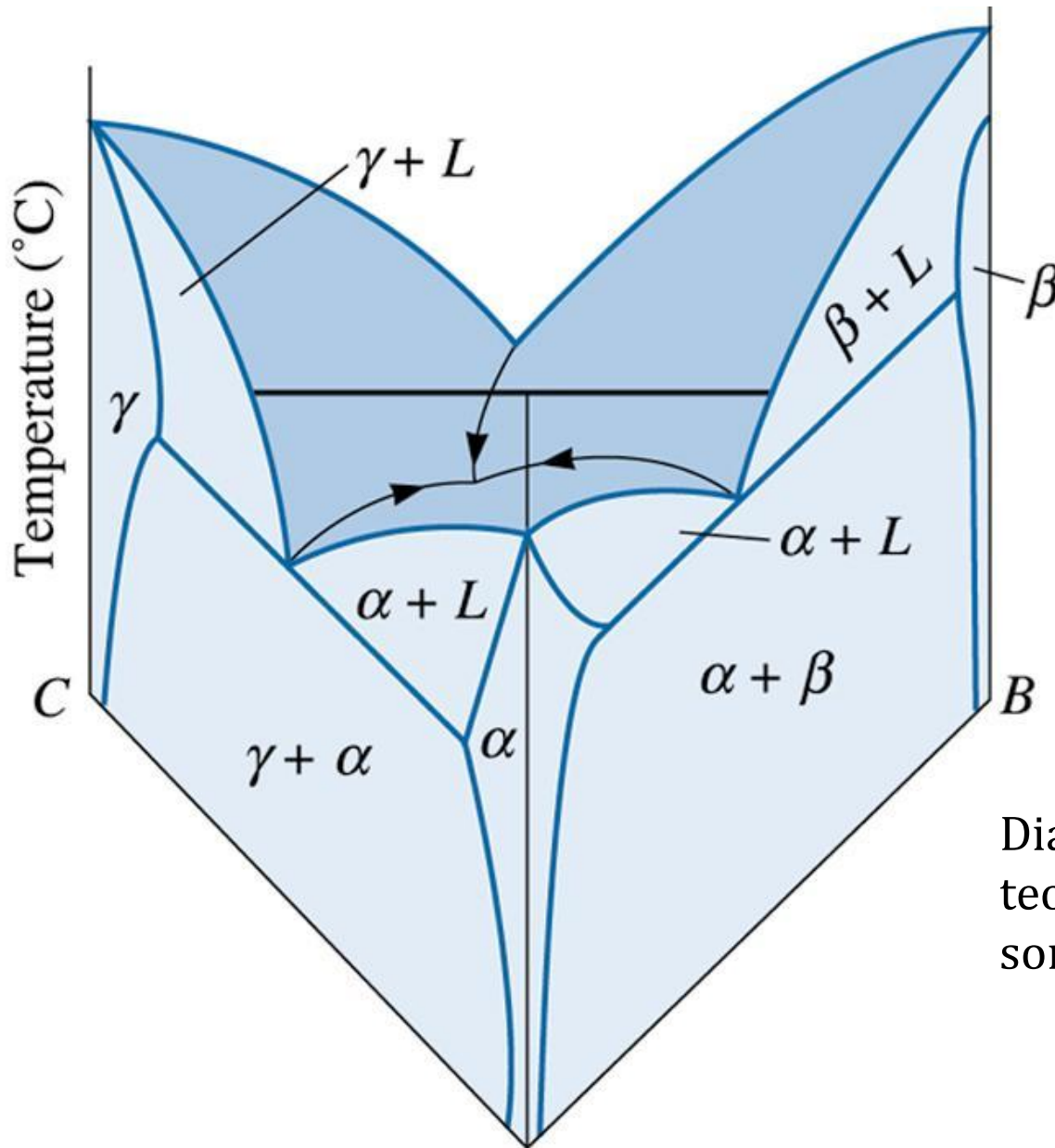


Diagramma di fase ternario teorico. I diagrammi binari sono presenti sulle facce.

