

## Capitolo V

### DIAGRAMMI DI STATO

I metalli sono raramente utilizzati allo stato puro, ma piuttosto sotto forma di leghe.

Lo stato di equilibrio termodinamico delle leghe metalliche si studia mediante i diagrammi di fase.

Questi diagrammi sono importanti in quanto fanno riferimento ad uno stato di riferimento definito, e perché rappresentano lo stato verso il quale il sistema tende ad evolvere.

Le leghe metalliche sono dei sistemi mono o polifasici aventi delle proprietà generali simili a quelle dei metalli puri. Esse comprendono 2, 3, ..., n elementi (metallici o non).

I diagrammi di fase sono grafici che descrivono il numero delle fasi presenti in un sistema all'equilibrio, la loro composizione chimica e la quantità relativa di ciascuna di esse, in funzione di alcuni parametri come la temperatura, la pressione, la composizione globale del sistema stesso. Essi sono validi in condizioni di equilibrio termodinamico raggiunto e si possono costruire sperimentalmente o mediante calcolo.

Dicesi fase una porzione di materia fisicamente e chimicamente omogenea (unica struttura cristallografica, composizione chimica omogenea, unico stato di aggregazione, identico comportamento in ogni sua parte se sottoposta a sollecitazioni fisiche o chimiche). È proprio a tal proposito che una fase può essere costituita da più di un elemento o composto chimico purché si rispettino le caratteristiche precedentemente elencate, mentre un elemento o composto chimico può esistere come fasi diverse.

Ciascun sistema considerato è caratterizzato dal numero di gradi di libertà o varianza o numero di parametri intensivi (pressione, temperatura e composizione) che si possono variare a piacere senza cambiare il numero delle fasi del sistema. La varianza si individua inoltre dalla nota regola della fasi di Gibbs:  $V=C-f+n$  nella quale:

-V indica il numero di gradi di libertà necessari a specificare lo stato di equilibrio del sistema;

-C indica le specie chimiche necessarie a descrivere la composizione dello stesso;

f indica il numero di fasi presenti;

-n indica le variabili fisiche in esame.

La grande importanza dei diagrammi di fase scaturisce dalle loro molteplici utilità d'impiego in campo industriale e di ricerca. In particolare essi permettono di determinare le fasi presenti al variare di temperatura pressione e composizione di un sistema, di calcolare le quantità relative delle fasi presenti all'equilibrio, di determinare la solubilità massima di un componente in un altro, di conoscere la temperatura di fusione della varie fasi e, ultimo ma non meno importante, di determinare la temperatura a cui avvengono le trasformazioni di fase.

Essi possono essere studiati alla stregua di sistemi fisici la cui varianza è data dalla relazione di Gibbs:

$$v = n + 1 - \varphi \quad (6.1)$$

$\varphi$  = numero delle fasi

In effetti, i fattori di equilibrio sono la composizione chimica delle fasi presenti e la temperatura. La pressione, che ha poca influenza, è supposta costante e pari ad una atmosfera.

Ci interesseremo quasi unicamente delle leghe binarie per le quali  $n=2$  e quindi  $v = 3 - \varphi$

La composizione chimica globale è data dal tenore di ogni elemento.

Essa si esprime in massa % oppure in atomi % di ciascuno degli elementi. Essa sarà rappresentata sull'asse delle ascisse dei diagrammi di fase.

La temperatura sarà rappresentata sull'asse delle ordinate dei diagrammi di fase.

Considerando costante la composizione chimica globale  $X$  di una lega  $A - B$ , essa sarà rappresentata da una verticale nel piano  $T, X$  e caratterizzerà la lega studiata.

Al fine di dare una prima idea dell'aspetto di un diagramma di fase, schematizziamo il caso fittizio di una lega binaria  $A - B$  mettendo in evidenza i domini mono, bi e trifase in accordo con la varianza  $v = 3 - \varphi$

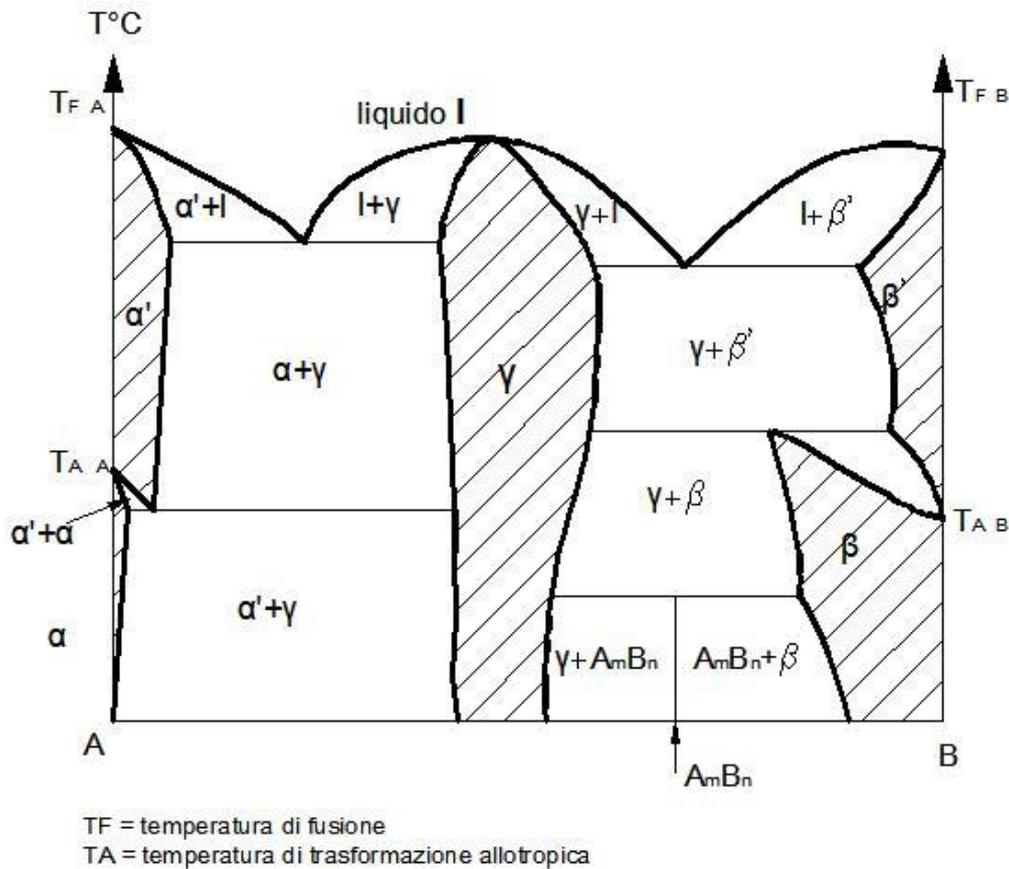


Figura 5.1: tipico diagramma di stato a due componenti.

In tale diagramma fittizio, gli elementi A e B presentano ognuno due forme cristalline denominate  $A\alpha$  e  $A\alpha'$ , da una parte, e  $B\beta$  e  $B\beta'$ , dall'altra. Il diagramma presenta 7 fasi differenti: fase liquida  $l$  ;

- $\alpha$  : soluzione solida primaria di B in  $A\alpha$  ;
- $\alpha'$  : soluzione solida primaria di B in  $A\alpha'$  ;
- $\beta$  : soluzione solida primaria di A in  $B\beta$  ;
- $\beta'$  : soluzione solida primaria di A in  $B\beta'$  ;
- $\gamma$ : soluzione solida intermedia ;
- $AmBn$  : composto intermetallico.

I domini monofasici, ai quali si deve aggiungere la verticale del composto  $AmBn$  sono tratteggiati. Tutti gli altri domini sono bifasici, a parte le linee orizzontali sulle quali sono in equilibrio tre fasi.

La curva al di sopra della quale non è presente altro che liquido è denominata liquidus.

La curva al di sotto della quale non è presente altro che solido è denominata solidus.

**Miscibilità illimitata**

Si tratta di diagrammi descrittivi il comportamento di due elementi completamente solubili uno nell'altro. E' il caso di leghe metalliche quali Cu-Ni o Ag-Au. Ogni punto sul diagramma indica se ci si trova in un sistema monofasico, liquido o solido, oppure bifasico.

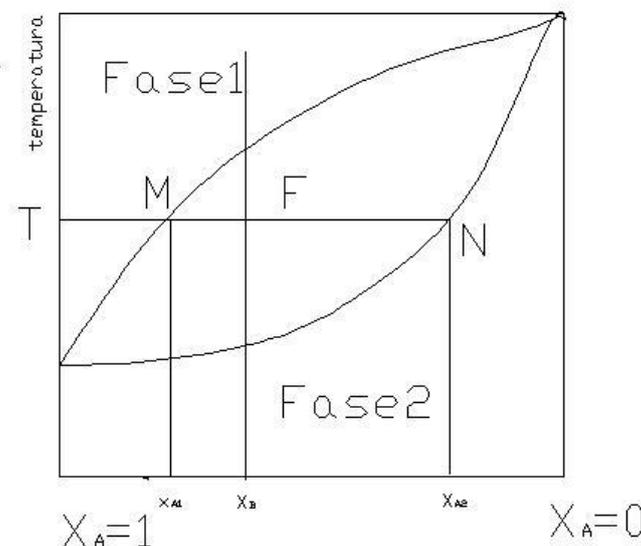
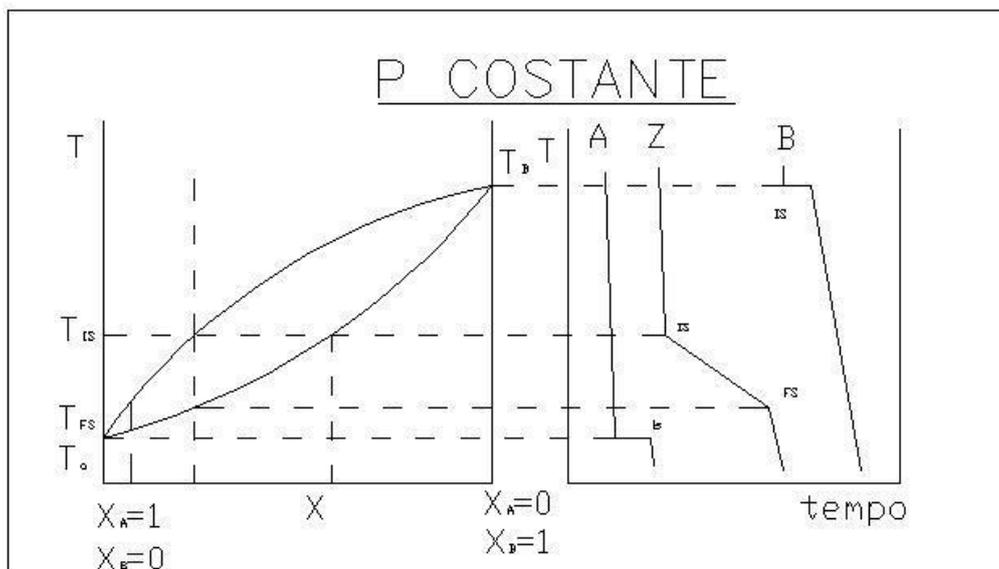


Figura 5.2: diagramma relative alla complete miscibilità tra i due componenti.

Analizziamo ora il comportamento delle fasi all'interno del campo di esistenza bifasico del diagramma di stato. Si tracciano le isoterme che attraversano il campo bifasico, si individuano i punti di intersezione con la linea del liquidus e del solidus, si tracciano le corrispondenti verticali che individuano la composizione del liquido e del solido rispettivamente.

Domini bifasici ( $n = 1$ )

Ad una temperatura  $T$  le composizioni delle due fasi in equilibrio sono perfettamente determinate. Due regole semplici permettono di precisare il problema

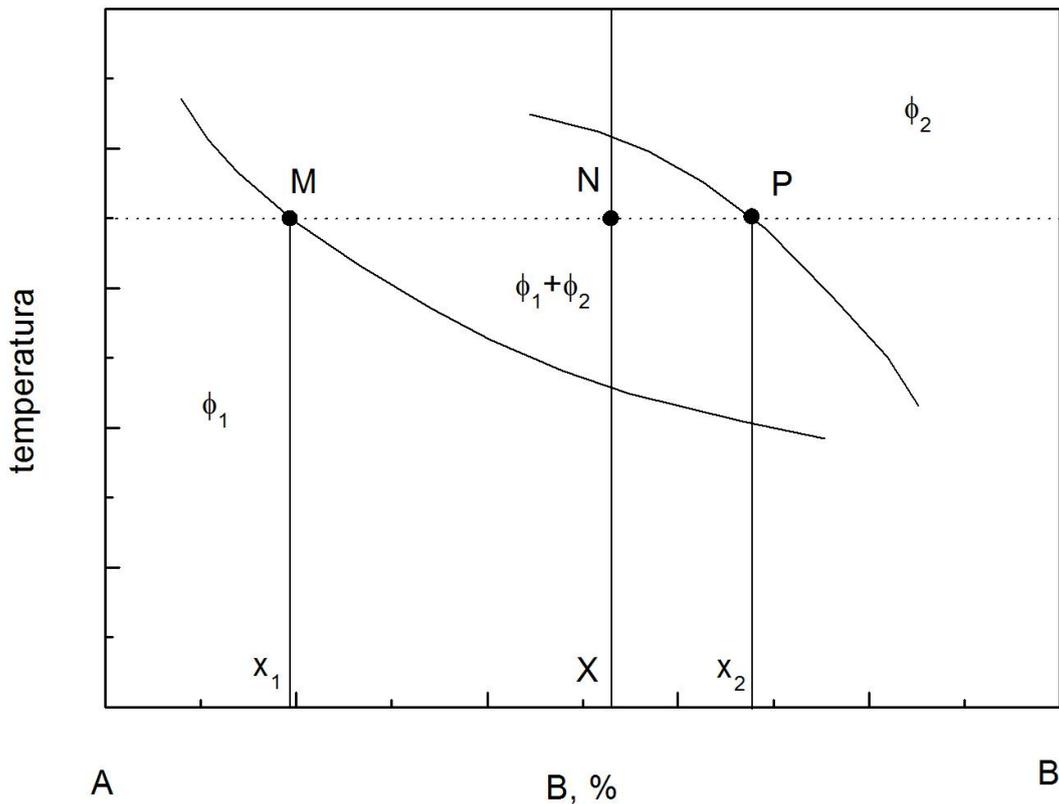


Figura 5.3: dominio bifasico in un diagramma a completa miscibilità.

- regola dell'orizzontale: ad una temperatura  $T$  tutte le leghe di composizione  $X$  (% massa di  $B$ ) tali che  $x_1 < X < x_2$  sono costituite da due fasi  $j_1$  e  $j_2$  :

$\phi_1$  di tenore  $x_1$  in  $B$  e  $(100 - x_1)$  in  $A$

$\phi_2$  di tenore  $x_2$  in  $B$  e  $(100 - x_2)$  in  $A$

- regola della leva (o dei segmenti inversi): alla temperatura  $T$ , la lega particolare il cui tenore in massa di  $B$  è  $X$  (punto  $N$ ) è caratterizzata da una determinata frazione in massa delle fasi  $\phi_1$  e  $\phi_2$ . Se  $m_1$ ,  $m_2$  ed  $m$  sono le masse rispettivamente di  $\phi_1$  e  $\phi_2$  e della lega, si ha che:

$$m_1 + m_2 = m$$

$$m_1(x_1/100) + m_2(x_2/100) = m(X/100)$$

$$m_1/m = (x_2 - X)/(x_2 - x_1) = PN/PM$$

$$m_2/m = NM/PM$$

## Studio particolare di una reazione eutettica

Fra le varie reazioni che possono essere descritte nei diagrammi di fase, le trasformazioni eutettiche ed eutetoidiche sono particolarmente importanti, in quanto danno luogo a delle microstrutture con morfologia caratteristica, ed inoltre perché presenti in numerosi diagrammi binari (Fe-C, Al-Si, Cu-Zn, Pb-Sn).

Tale diagramma può essere schematizzato per due elementi A e B come nella figura 5.4.

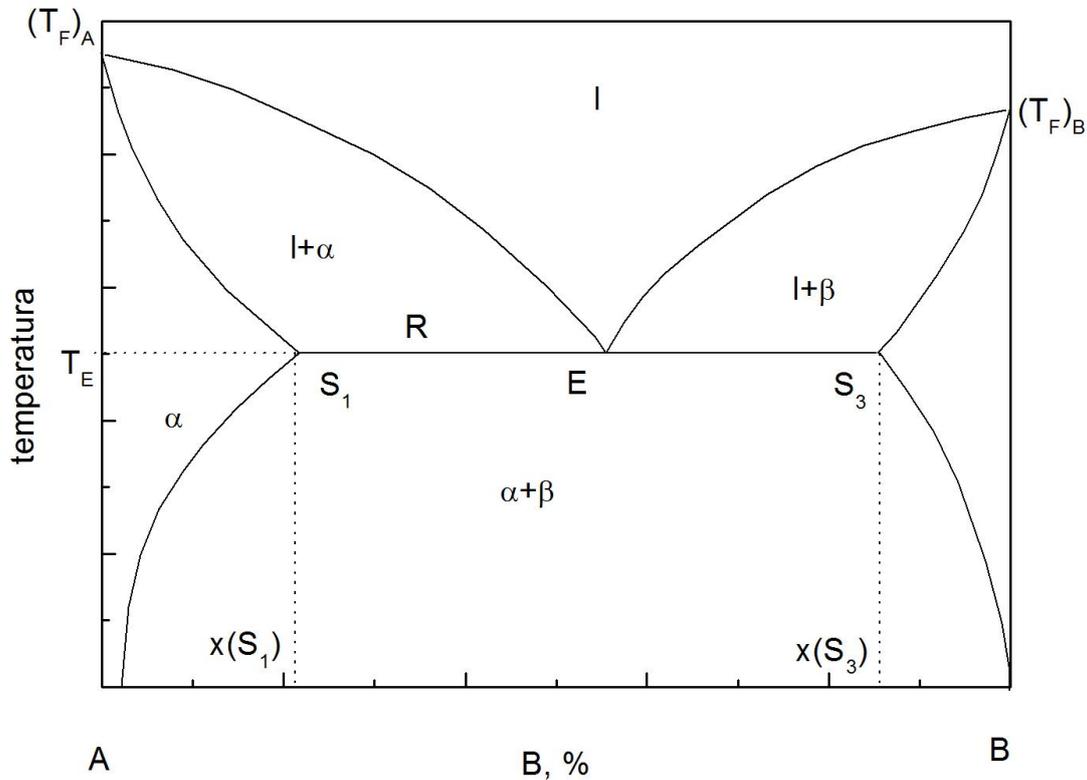


Figura 5.4: diagramma di stato con trasformazione eutettica.

Questo diagramma presenta tre domini monofasici:

- Il dominio liquido l ;
- Il dominio della soluzione solida primaria a di B in A;
- Il dominio della soluzione solida primaria b di A in B.

Alla temperatura  $T_E$  le leghe aventi una concentrazione X di B tale che

$$x(S_1) < X < x(S_2)$$

sono trifasiche e sono costituite da  $\alpha(S_1)$ , liquido (E),  $\beta(S_2)$ . Si mette in evidenza l'equilibrio eutettico

$$\text{liquido (E)} \rightleftharpoons \alpha(S_1) + \beta(S_2)$$

Vengono ora esposti alcuni dettagli delle trasformazioni subite dalla lega A-B

$$0 \leq X \leq x(S_1)$$

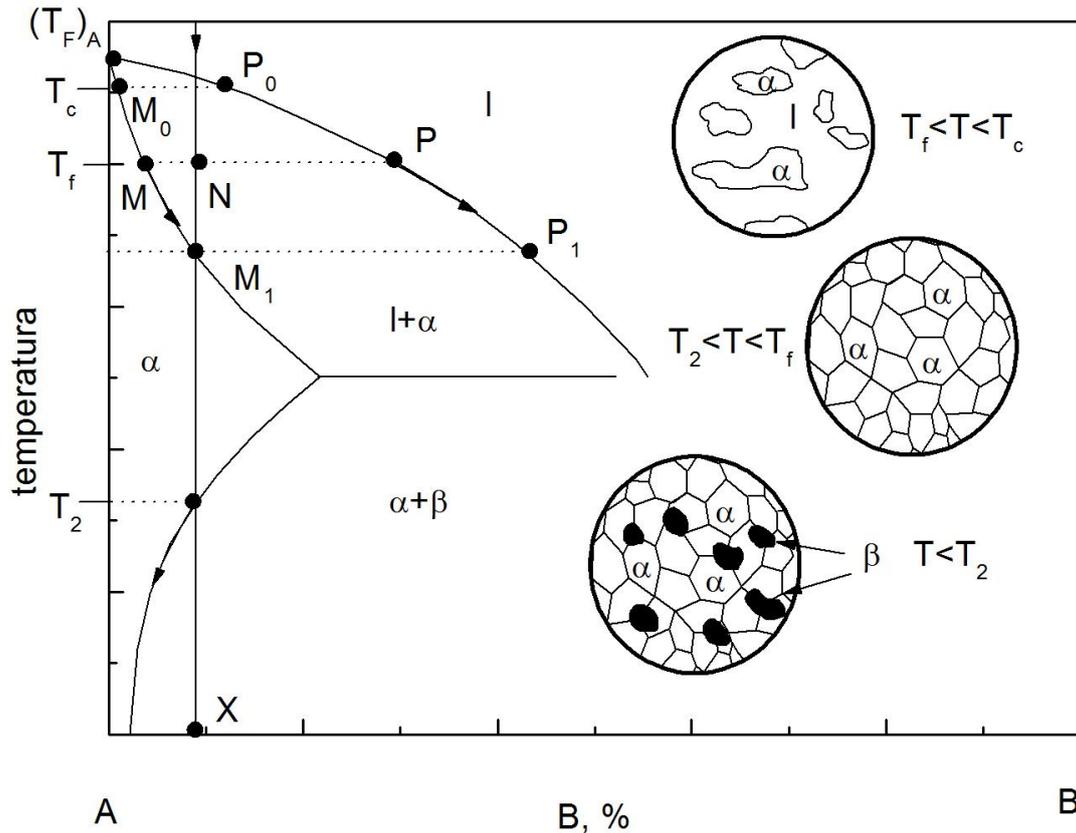


Figura 5.5: trasformazioni tipiche alla sinistra dell'orizzontale eutettica.

La verticale caratteristica di queste leghe non attraversa l'orizzontale eutettica.

La descrizione del raffreddamento è la seguente:

$T > T_c$  : la lega è allo stato di composizione omogenea X tutto liquido.

$T = T_c$  : è l'inizio della solidificazione. I primi cristalli hanno una composizione chimica pari a  $x(M_0)$ .

$T_c < T < T_f$  : la frazione del solido aumenta a detrimento della frazione del liquido. Per esempio alla temperatura T dell'orizzontale MP:

$$m(\alpha)/m = NP/MP$$

$$m(l)/m = MN/MP$$

Simultaneamente la composizione chimica delle due fasi varia. La composizione della fase liquida segue il liquidus  $P_0PP_1$ , mentre la soluzione solida a segue il solidus  $M_0MM_1$ .

$T = T_f$  :

La solidificazione termina.

Le ultime gocce di liquido hanno la composizione  $x(P_1)$ .

L'intervallo  $T_c - T_f$  si chiama intervallo di solidificazione.

$T_2 < T < T_f$  : La lega è allo stato di soluzione solida omogenea di composizione X.

$T = T_2$  : X è uguale al limite di solubilità di B in A.

$T < T_2$  L'eccesso di B dà luogo ad una soluzione solida b (A in B). Si ha la formazione di cristalli di fase b in quantità corrispondente alla regola della leva applicata al dominio bifasico  $a + b$ .

$$x(S_1) < X < x(S_3)$$

La verticale caratteristica attraversa l'orizzontale eutettica.

$$X = x(E)$$

La composizione della lega è pari a quella del punto eutettico.

Tale punto è quello che permette di ottenere il liquido alla temperatura più bassa di tutte le leghe A-B.

La descrizione del raffreddamento è la seguente:

$T > T_E$  : La lega è allo stato liquido di composizione omogenea X.

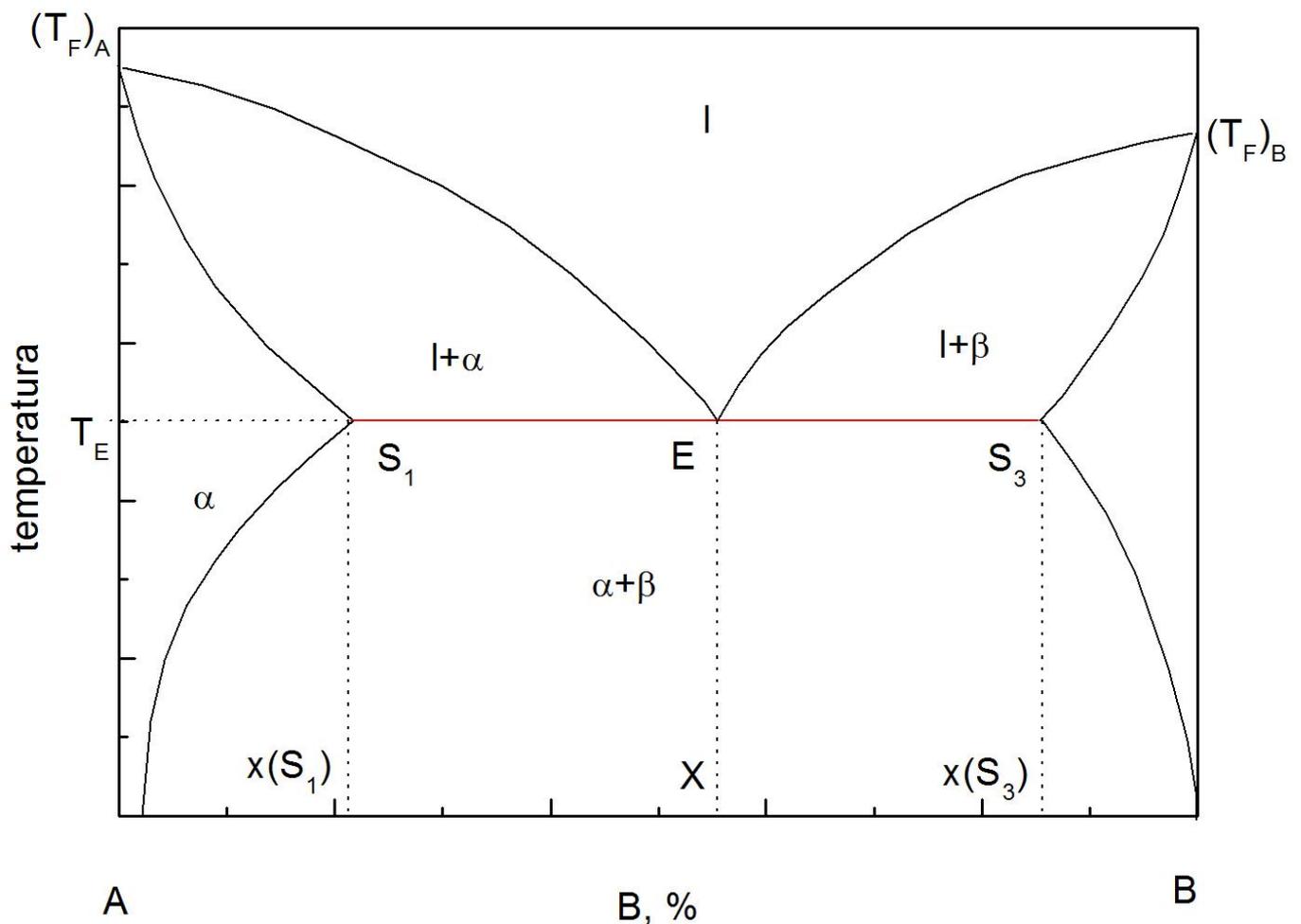
$T = T_E$  : Si hanno due nuove fasi,  $\alpha(S_1)$  e  $\beta(S_3)$ , per nucleazione a partire dal liquido, che non può più esistere al di sotto di  $T_E$ . Tale reazione è esotermica.

Se estrae il calore, si ha una trasformazione progressiva del liquido eutettico, fino alla sua scomparsa totale: la lega è quindi formata dalle due fasi  $\alpha(S_1)$  e  $\beta(S_3)$ , in proporzioni tali che

$$m(\alpha)/m = ES_3/S_1S_3$$

$$m(\beta)/m = S_1E/S_1S_3$$

$T < T_E$ : La composizione e la quantità delle due fasi a e b della lega eutettica evolvono secondo le regole dell'orizzontale e della leva.



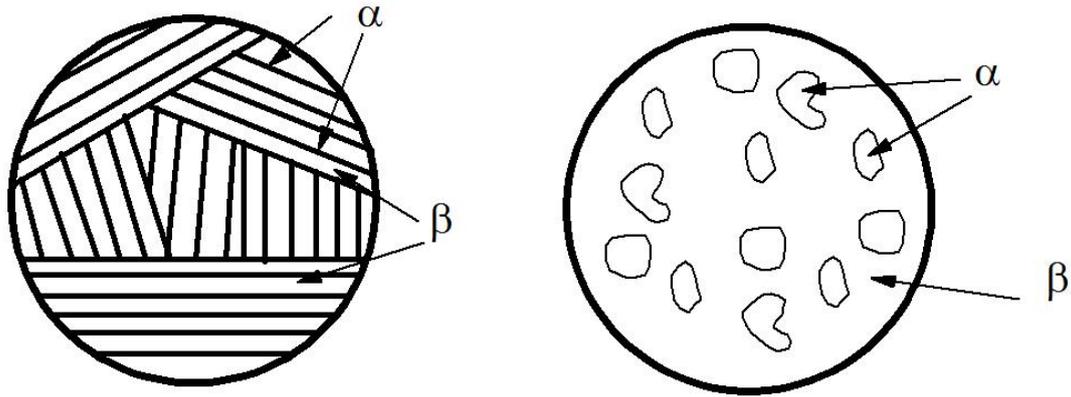
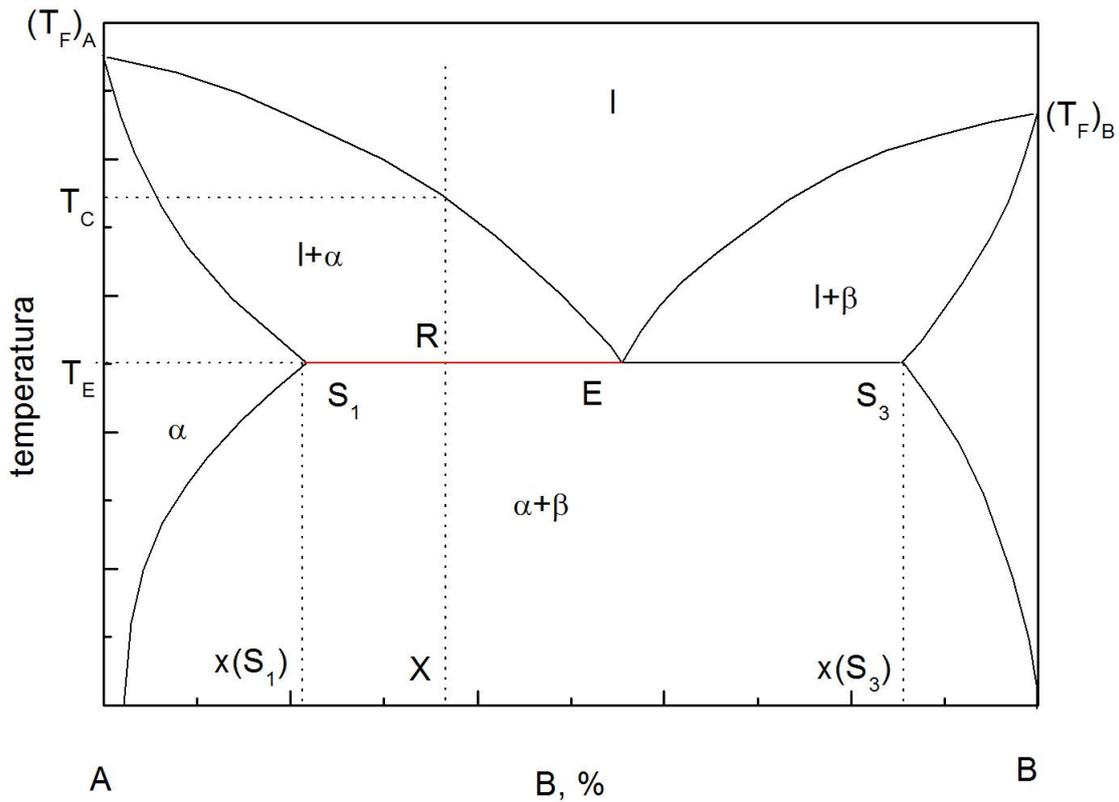


Figura 5.6: strutture tipiche dell'orizzontale eutettica.

$$x(S_1) < X < x(E)$$

Queste leghe sono chiamate ipoeutettiche. La descrizione del loro raffreddamento è la seguente:

$T = T_E + \varepsilon$  : la lega è bifasica . E' costituita da cristalli di soluzione solida a di composizione chimica  $S_1$  e da liquido eutettico. I grani di fase  $\alpha(S_1)$  che si formano prima dell'eutettico sono chiamati proeutettici.



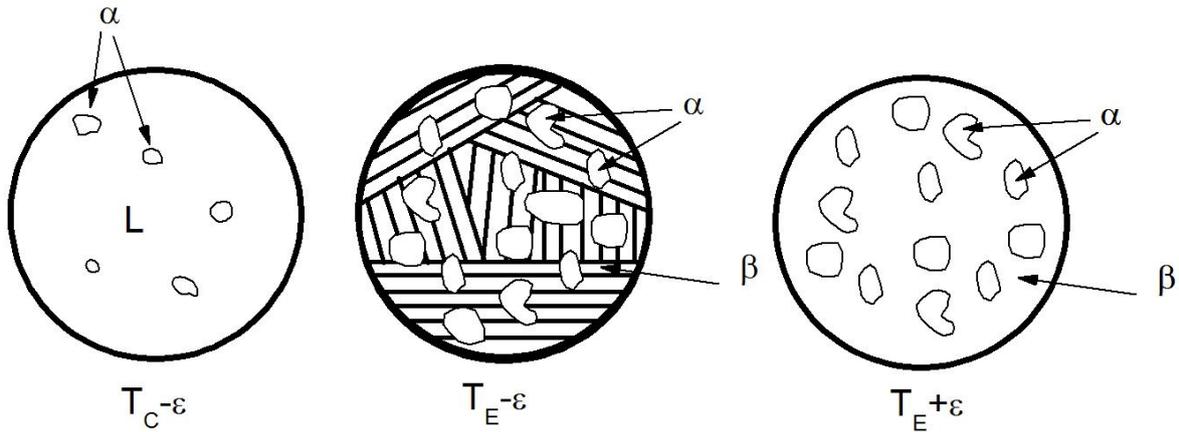


Figura 5.7: strutture tipiche delle trasformazioni ipoeutettoidiche.

$T = T_E$  : La soluzione solida proeutettica non subisce alcuna trasformazione.

Solo il liquido eutettico subisce la trasformazione eutettica.

Questa trasformazione è identica a quella della lega eutettica E, ma riguarda solo una parte della lega.

Tuttavia, nell'eutettico, la proporzione delle fasi a e b è la stessa dato che esse provengono sempre dallo stesso liquido E.

$T = T_E - \epsilon$  : la lega è bifasica. Il comportamento dei cristalli della soluzione solida  $\alpha$  di composizione chimica  $S_1$  e dei cristalli di soluzione solida  $\beta$  di composizione chimica  $S_3$  è dato dalle proporzioni seguenti:

$$\alpha(S_1): \frac{m(\alpha)}{m} = \frac{RS_3}{S_1S_3}$$

$$\beta(S_3): \frac{m(\beta)}{m} = \frac{S_1R}{S_1S_3}$$

Applicando inoltre la regola della leva al dominio  $a + b$ , non si fa distinzione fra la fase a proeutettica e la fase a eutettica. E' tuttavia preferibile dire che alla temperatura  $T_E - \epsilon$  la lega è costituita dai due costituenti:

-Il costituente  $\alpha$  proeutettico:  $m(\alpha \text{ proeut.})/m = RE/S_1E$

-Il costituente eutettico:  $m(\text{eut.})/m = S_1R/S_1E$

Evidentemente, sommando le masse di a proeutettiche ed eutettiche, si ritrova la massa totale precedente.

$$x(E) < X < x(S_3)$$

Tali leghe sono denominate ipereutettiche. Lo studio è simile a quello fatto per le leghe ipoeutettiche, con la fase  $\beta(S_3)$  che svolge il ruolo di fase proeutettica alla temperature  $T_E$ .

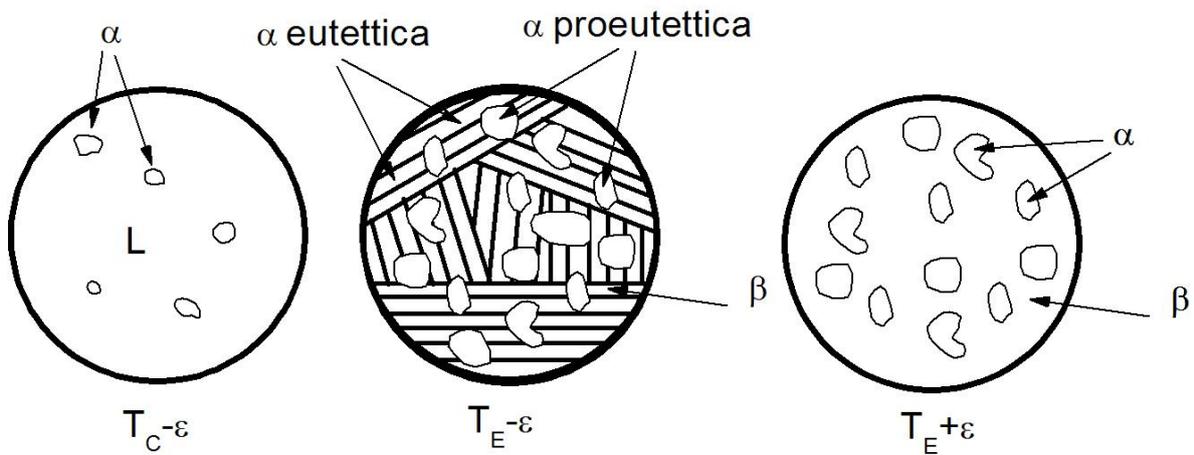
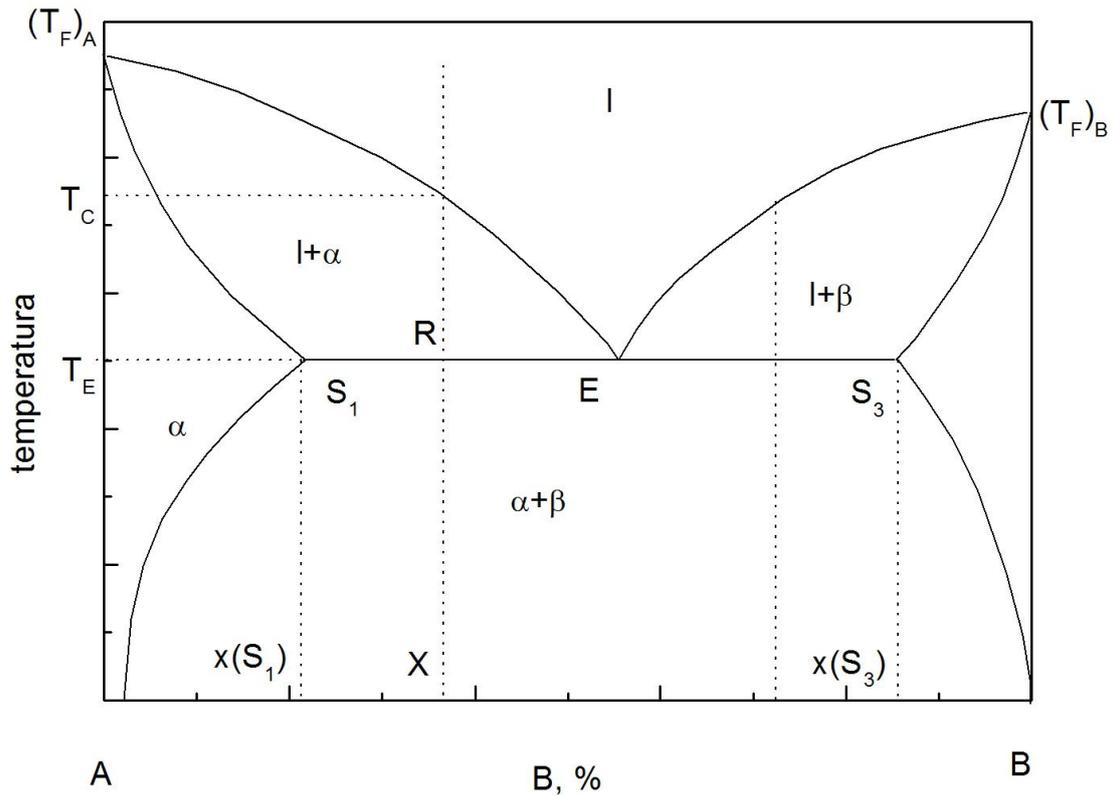


Figura 5.8: strutture tipiche della trasformazione eutettica.

**Diagramma costitutivo isotermico.**

Dato che la regola della leva è una funzione lineare di X, è facile rappresentare globalmente la costituzione delle leghe A - B ad una determinata temperatura, anche dal punto di vista dei costituenti.

Nella figura 5.9 è dato un esempio per un diagramma di fase ad una temperatura  $T_E - \epsilon$  (trasformazione eutettica terminata).

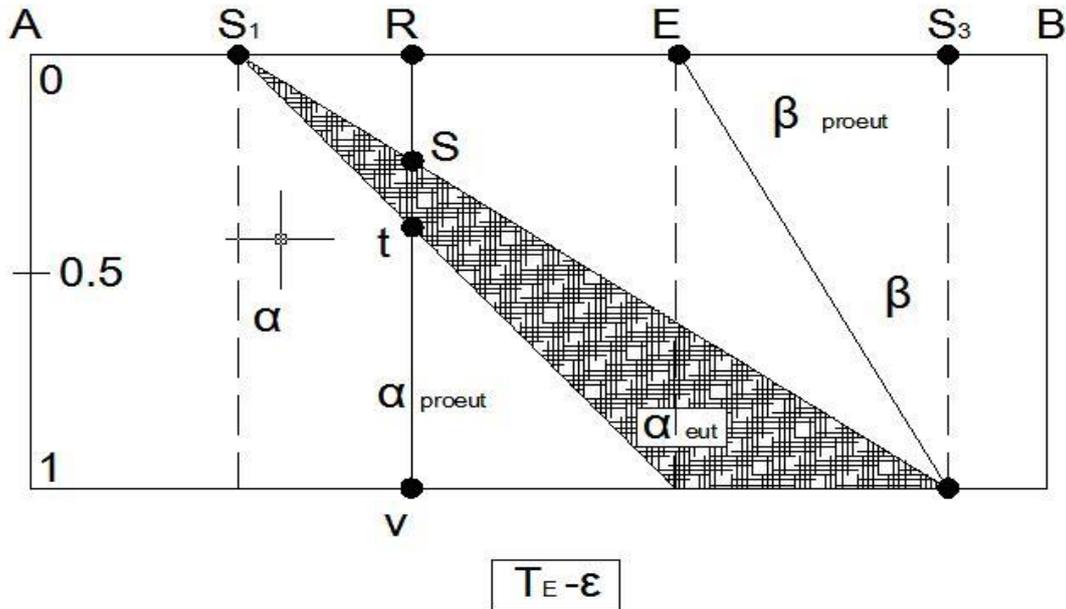


Figura 5.9: tipico diagramma isotermico.

Ad esempio, per la lega di composizione R, si possono determinare le seguenti fasi:

$$\text{costituente eutettico } \overline{Rt} \begin{cases} \overline{\beta_{eutettico}Rs} \\ \overline{\alpha_{eutettico}st} \end{cases}$$

costituente  $\alpha$  proeutettico  $\overline{tv}$

la quantità complessiva della fase  $\alpha$  è data da:  $\overline{sv} = \overline{st} + \overline{tv}$

Si parla di tale diagramma come un particolare ausilio all'analisi delle trasformazioni in lega, non già osservandole al raffreddamento della composizione stessa, ma ad una fissata temperatura. Il risultato è, come si evince dalla figura sovrastante, un diagramma alternativo in cui è possibile mettere in luce le porzioni di proeutettico e di eutettico presenti alla composizione in esame.

Nel caso specifico possiamo analizzare ad esempio la lega di composizione R, che alla temperatura  $T_E$  presenterà una porzione  $Rs$  di  $\beta$ -eutettico, una porzione  $st$  di  $\alpha$ -eutettico, ed infine una porzione  $tv$  di  $\alpha$ -proeutettico secondo l'equilibrio rivelato dalla relazione:  $\overline{sv} = \overline{st} + \overline{tv}$ .

### Studio particolare di una reazione peritettica

Rispetto al diagramma eutettico, i due rami del liquidus e del solidus sono situati da entrambi i lati della linea isotermica passante per P (punto peritettico), intersezione dei due liquidus.

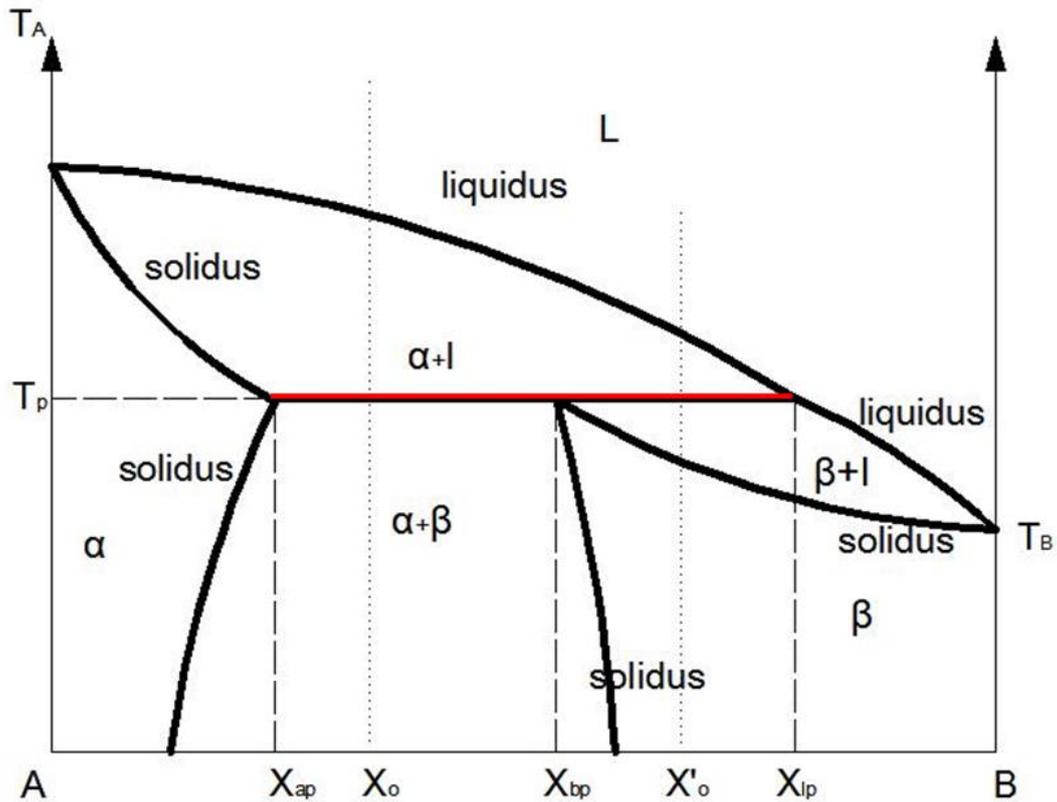


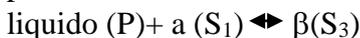
Figura 5.10: diagramma con trasformazione peritettica.

Questo tipo di diagramma è meno importante che il diagramma eutettico e tuttavia è caratteristico delle leghe Ag-Pt, Ag- Au, Cu-Sn ...

Un tale diagramma può essere schematizzato per due elementi A e B e presenta tre domini monofasici:

- Il dominio liquido l.
- Il dominio di soluzione solida primaria α di B in A.
- Il dominio di soluzione solida primaria β di A in B.

Alla temperatura peritettica  $T_p$  le leghe  $X$  di composizione chimica tale che  $x(S_1) < X < x(P)$  sono trifasiche e sono costituite da tre fasi,  $a(S_1)$ , liquido (P),  $b(S_3)$ . Si mette in evidenza l'equilibrio peritettico:



$$0 \leq X \leq x(S_1) \text{ oppure } x(P) \leq X \leq 100$$

Il caso è identico alla soluzione unica oppure alla parte equivalente del diagramma Eutettico.

$$x(S_1) < X < x(P)$$

La verticale di queste leghe attraversa l'orizzontale peritettica.

$$x = x(S_3)$$

$T > T_c$  : la lega è allo stato liquido di composizione omogenea  $X$ .

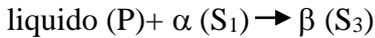
$T_p < T < T_c$  : la solidificazione ha luogo come nel caso della soluzione solida già descritta.

$T = T_p + e$  : la lega è bifasica. E' costituita da cristalli di soluzione solida  $a$  di composizione chimica  $S_1$  e da liquido peritettico di composizione  $P$  nelle proporzioni seguenti :

$$\alpha(S_1) : \frac{m(\alpha)}{m} = \frac{S_3 P}{S_1 P}$$

$$\text{liquido}(P): \frac{m(l)}{m} = \frac{S_1 S_3}{S_1 P}$$

$T = T_p$  : la soluzione solida  $\alpha(S_1)$  si trasforma integralmente nella soluzione solida  $\beta(S_3)$  consumando tutto il liquido (P) secondo la reazione:



A questa temperatura la natura della soluzione solida cambia, passando da  $\alpha(S_1)$  a  $\beta(S_3)$ .

$T < T_p$  : La soluzione solida  $\beta(S_3)$  si decompone formando dei cristalli di fase  $\alpha$ .

$$x(S_1) < X < x(S_3)$$

L'inizio della solidificazione fino alla temperatura  $T_p$  è identico al caso precedente.

$T = T_p + \varepsilon$  : la lega è bifasica ed i costituenti si trovano nelle proporzioni seguenti:

$$\alpha(S_1): \frac{m(\alpha)}{m} = \frac{RP}{S_1 P}$$

$$\text{liquido}(P): \frac{m(l)}{m} = \frac{S_1 R}{S_1 P}$$

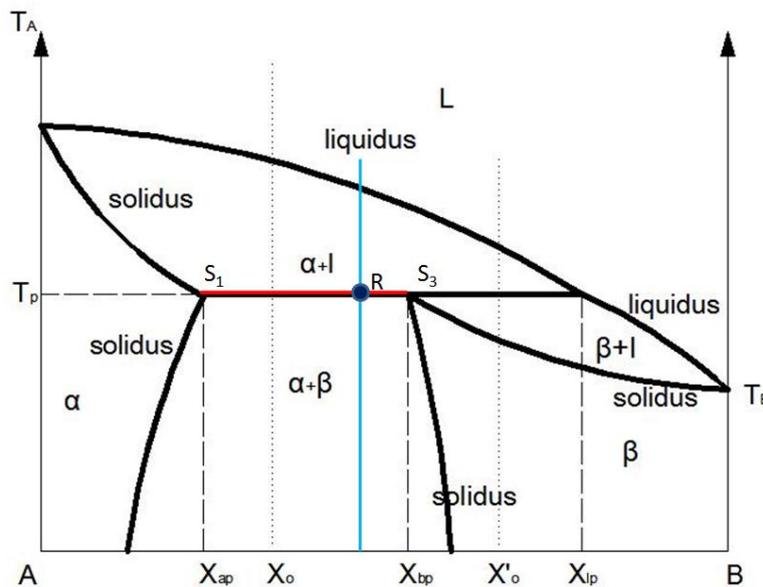


Figura 5.11: diagramma con trasformazione peritettica.

$T = T_p$  : la reazione peritettica ha luogo con formazione di fase  $\beta(S_3)$ .

Dato che la proporzione di liquido è troppo bassa perché la trasformazione sia totale, resta un eccesso di fase  $\alpha(S_1)$  non trasformata in presenza di  $\beta(S_3)$ .

$T < T_p$  : le due fasi  $\alpha(S_1)$  e  $\beta(S_3)$  evolvono in quantità e composizione, seguendo sempre le regole precedentemente esposte.

$$x(S_3) < X < x(P)$$

La solidificazione fino a  $T_p$  è sempre identica e la lega alla temperatura  $T_p + \varepsilon$  è bifasica con una fase solida  $\alpha(S_1)$  ed una liquida (P).

$T = T_p$  : ha luogo la trasformazione peritettica, ma, questa volta, con del liquido in eccesso. Si ha quindi in presenza di  $\beta(S_3)$ , del liquido (P) non trasformato.

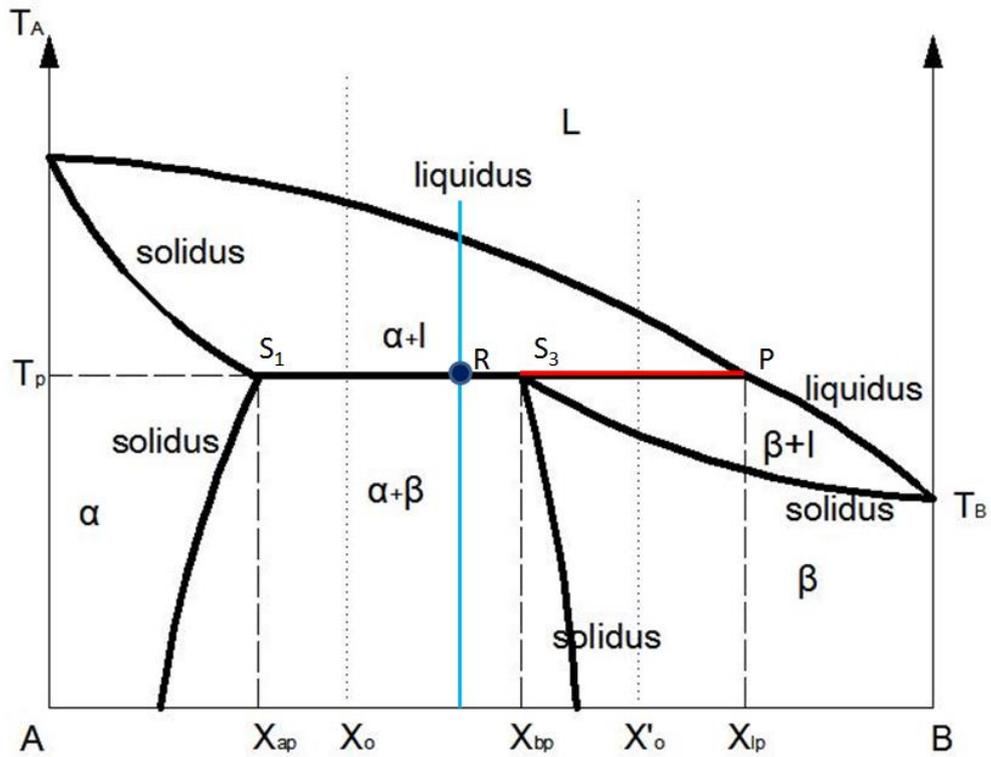


Figura 5.12: diagramma con trasformazione peritettica.

$T < T_p$  : la solidificazione prosegue.

La fase solida si accresce e, allo stesso tempo, la sua composizione chimica evolve.

Si ottiene una miscela di fasi  $\alpha + \beta$  oppure una fase unica  $\beta$  a seconda che la verticale attraversi o meno la linea di trasformazione  $\alpha + \beta$ .

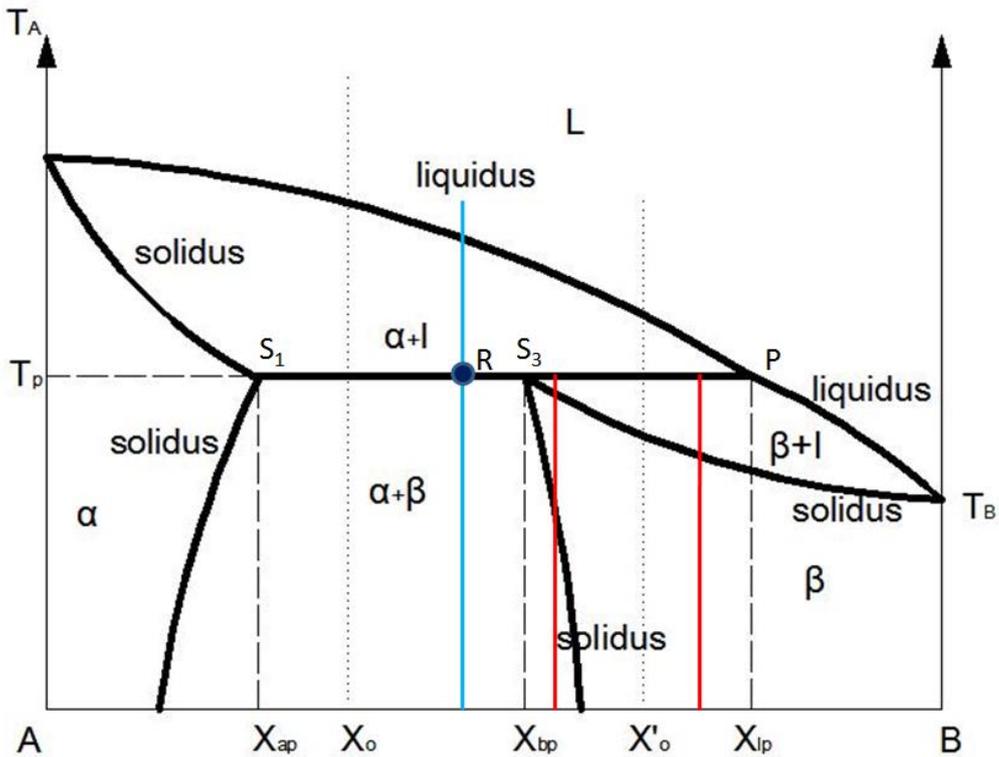
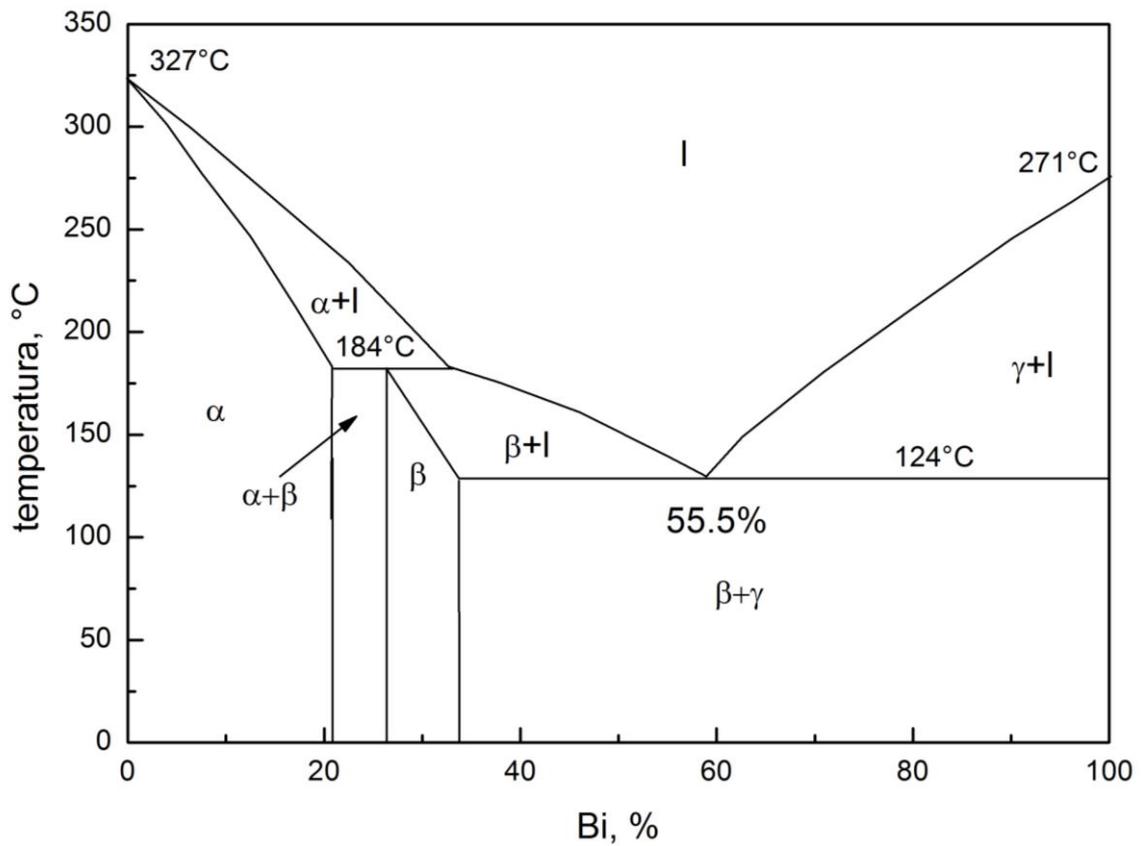
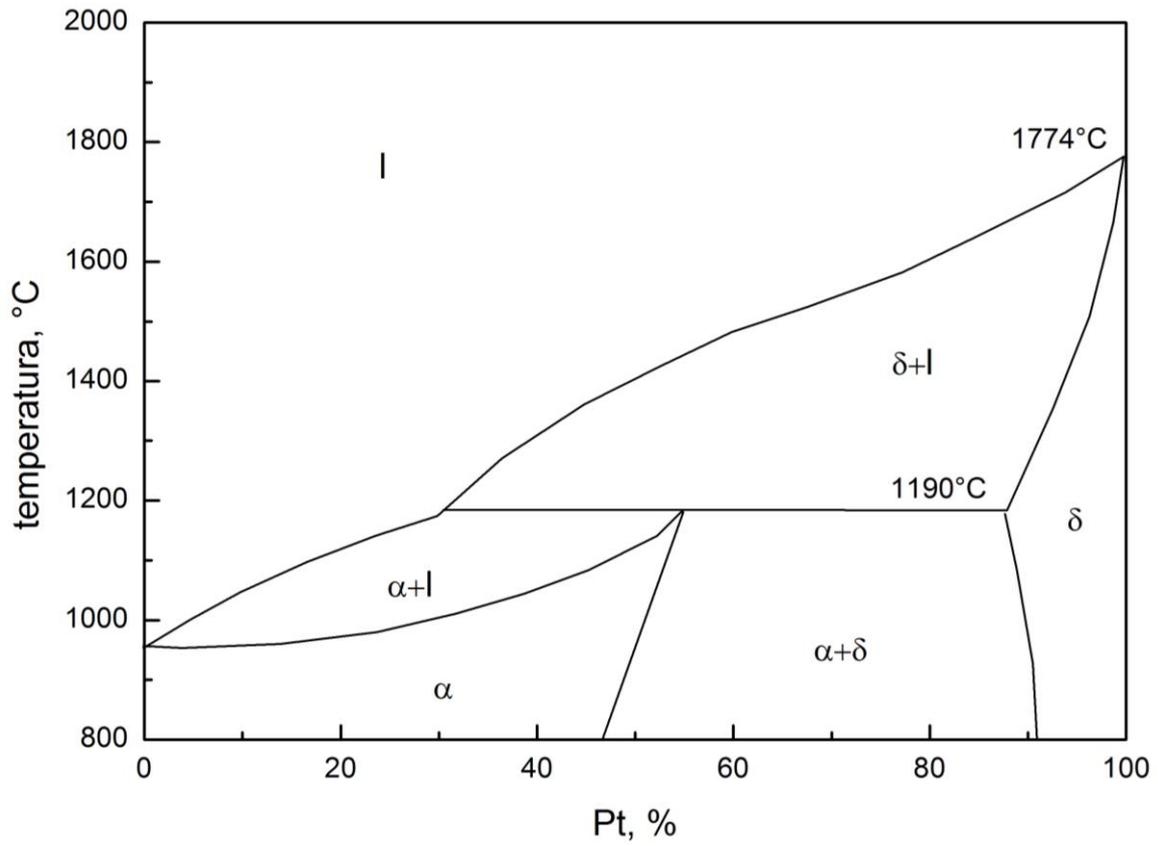


Figura 5.13: diagramma con trasformazione peritettica.

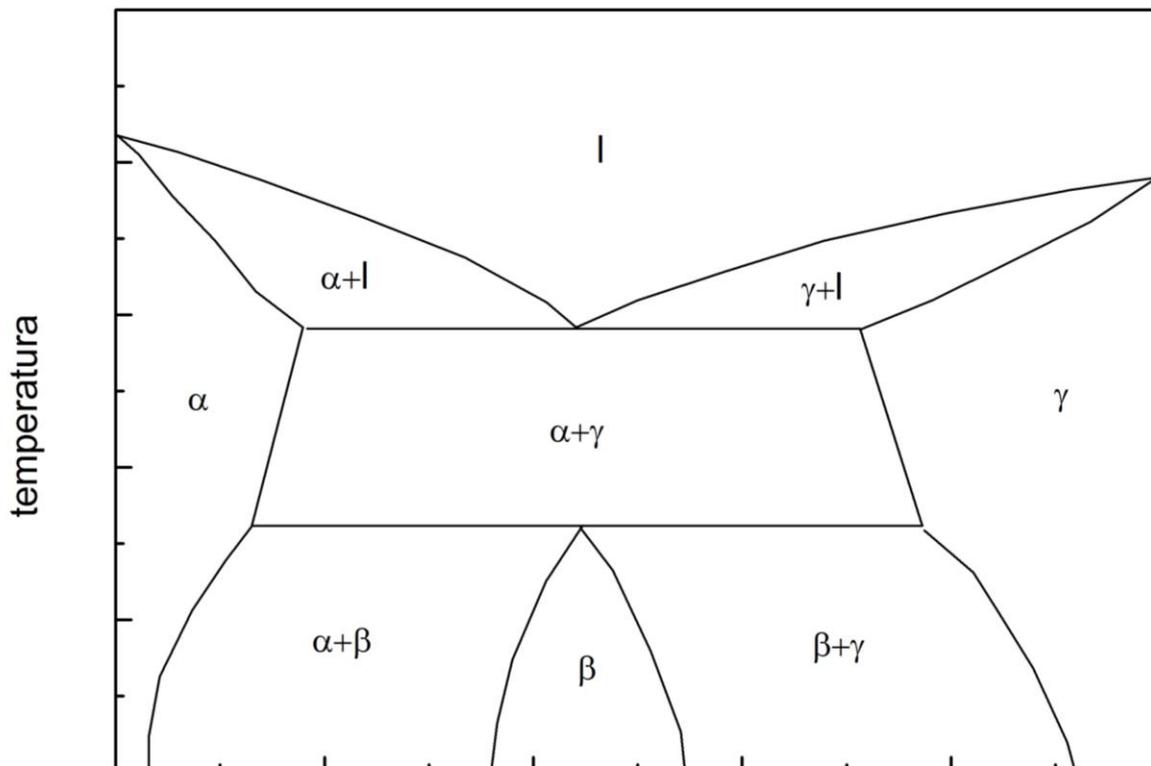
Nel sistema Pb-Bi la trasformazione peritettica è originata dalla decomposizione a 184 °C di una fase intermedia rombica (approssimativamente BiPb<sub>2</sub>) in liquido più fase  $\alpha$  solida.



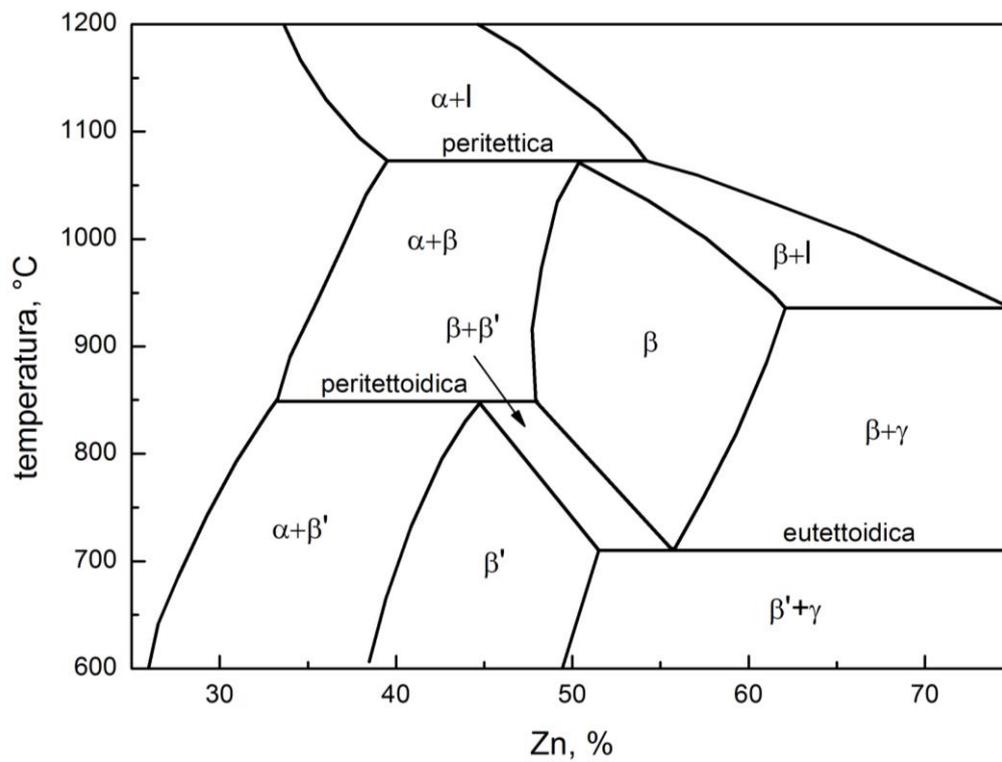
Nel sistema Ag-Pt la soluzione solida  $\alpha$  si decompone peritetticamente in liquido più fase  $\delta$ .



La trasformazione peritettoïdica è simile alla trasformazione peritetica ma, a differenza di questa, avviene tra fasi tutte allo stato solido:



In un esempio è indicata una zona del diagramma Ni-Zn nella quale compare una trasformazione peritettoidica a 810 °C. Sono, inoltre, evidenziate altre due trasformazioni caratteristiche: una peritettica a 1040 °C e una eutettoidica a 675 °C.



### **Diagrammi di fase di leghe reali.**

- Diagramma Cu-Sn (bronzi). Tale diagramma presenta in particolare:
  - Numerose fasi intermedie.
  - Delle trasformazioni peritettiche a 798, 755 e 415°C.

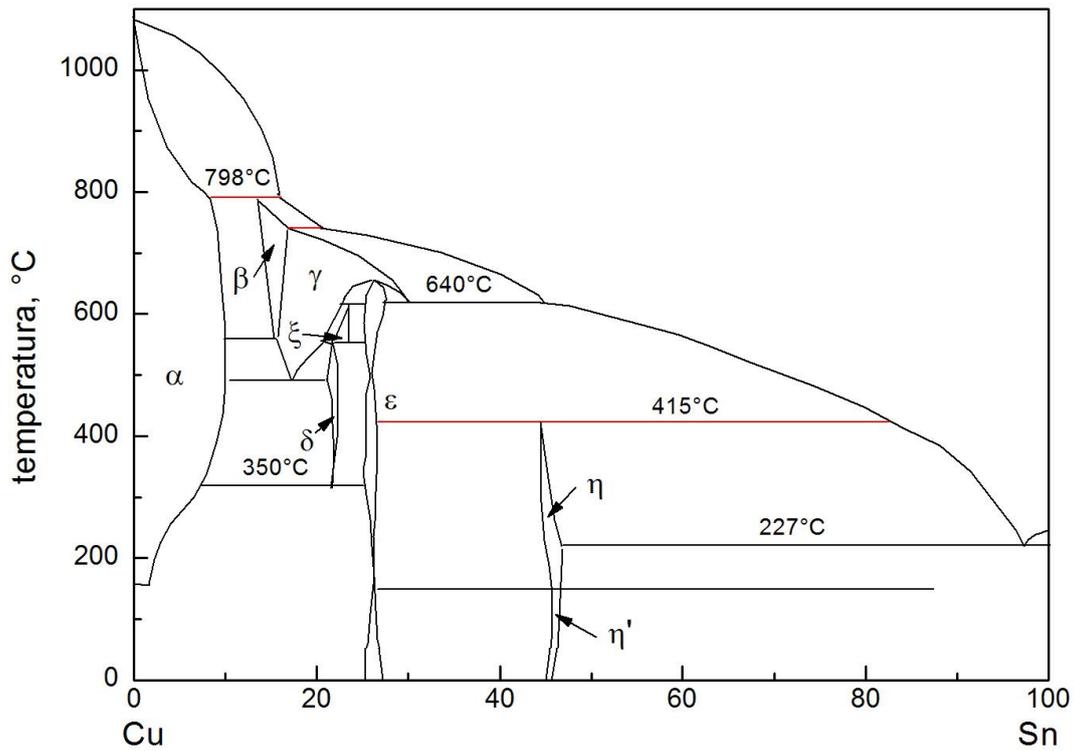


Figura 5.14: diagramma Cu-Sn.

- Una trasformazione eutettica a 227°C.
- Delle trasformazioni eutettoidiche a 586, 582, 520 e 350°C.
- Delle trasformazioni peritettoidiche a 640 ed a 590°C.
- Inoltre a 640°C si ha le reazione isoterma  $\gamma \leftrightarrow \epsilon + \text{liquido}$  ( 58.6 % Sn)

- Diagramma Al - Zn: Tale diagramma presenta in particolare:
  - Una reazione eutettica a 382°C.
  - Una lacuna di miscibilità chiusa allo stato solido associata ad una reazione monotettoidica:  $\alpha$  (78 % Zn)  $\leftrightarrow$   $\beta$  (99 . 4 %) +  $\alpha$ (31.6 %)

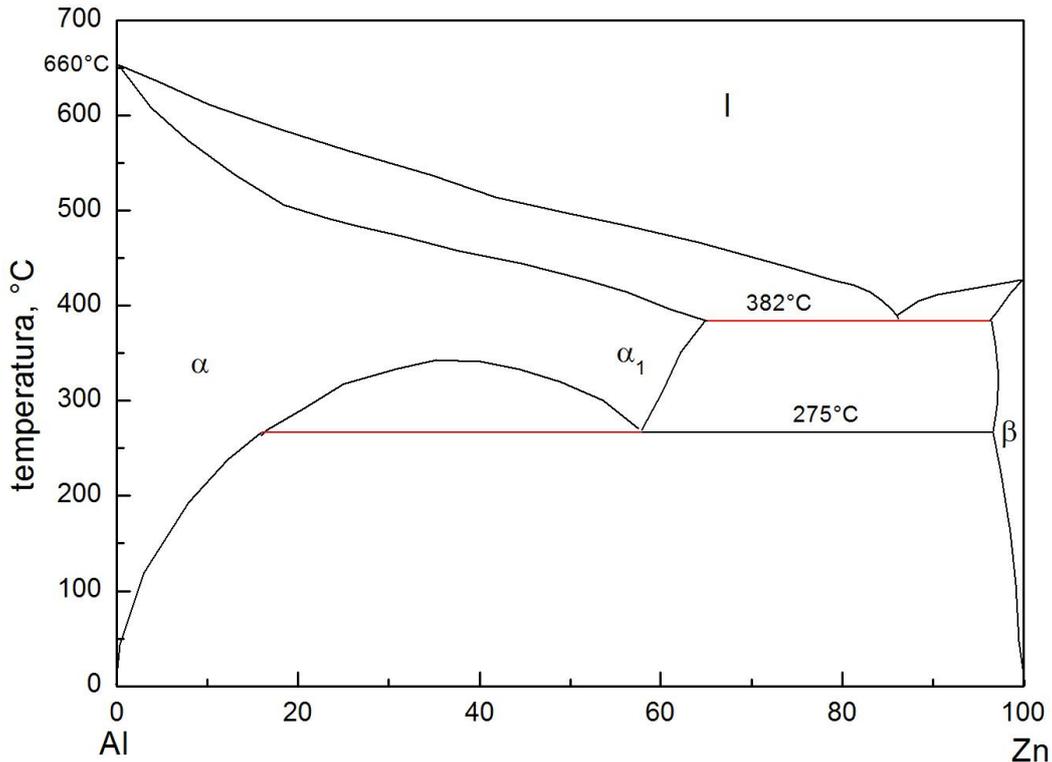


Figura 5.15: diagramma Al-Zn.

### Diagramma Al-Mg

Il Magnesio conferisce doti particolari di resistenza alla corrosione, oltre a buona resistenza a caldo ed ottime doti di duttilità e lavorabilità. Il Magnesio mostra una buona solubilità nell'alluminio (seconda solo allo zinco) e, per questo, leghe con concentrazioni minori del 7% non mostrano una apprezzabile precipitazione (tuttavia se sono presenti altri elementi questa percentuale diminuisce), ma è possibile comunque ottenere un discreto effetto indurente tramite la lavorazione a freddo, visto che il Magnesio permette di conservare un'ottima duttilità; infatti si tratta di leghe da incrudimento le cui caratteristiche meccaniche possono essere aumentate mediante laminazione a freddo.

L'eutettico Al-Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> si ha ad una concentrazione di 35% di Mg in peso ad una temperatura di 450 °C. Per causare la precipitazione di Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (fase  $\beta$ ), che ha un reticolo FCC (cubico a facce centrate), la lega deve essere trattata a temperature tra 200 e 300°C e per un tempo dipendente dalla temperatura scelta. La precipitazione avviene preferenzialmente sui piani {100}, seguita da quella sui piani {120}. La precipitazione può essere continua o discontinua, a seconda della temperatura di tempra adottata; quella continua genera una struttura di tipo "Widmanstaetten" (sono le figure geometriche caratteristiche di alcune meteoriti ferrose, date dalla crescita regolare di lamelle di Kamacite entro la Taenite), la cui dimensione principale decresce all'aumentare della temperatura di tempra e mostra un limitato effetto indurente. La modalità di formazione della fase  $\beta$  è importante anche per la resistenza alla corrosione: per ottimizzarla, essa deve presentarsi in particelle discrete priva di struttura tipo network a bordo grano, da evitare anche perché riduce drasticamente la duttilità.

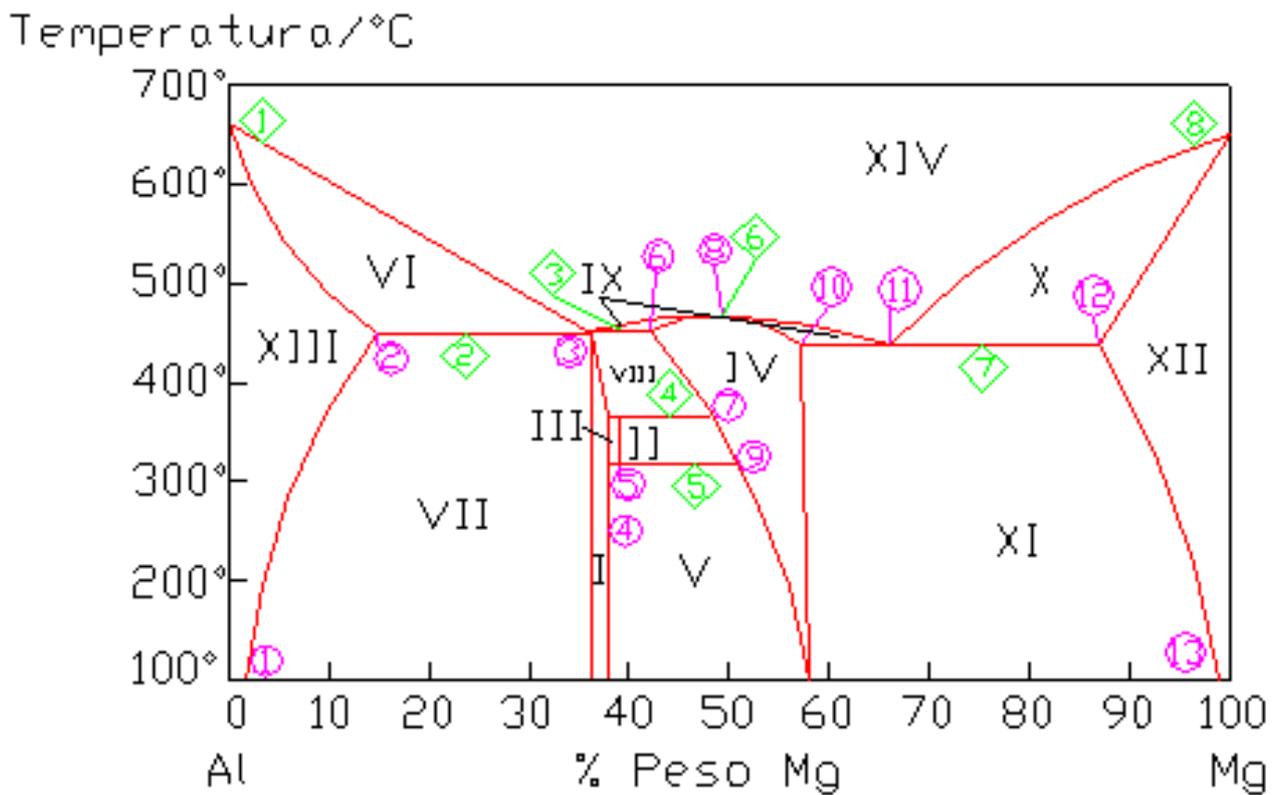


Figura 5.16: diagramma Al-Mg.

Fase	Composizione	Numero	% Peso di Mg
I	$Al_2Mg_2$	①	1,7 %
II	$Al_{30}Mg_{23}$	②	14,9 %
III	R	③	36,1%
IV	$Al_{12}Mg_{17}$	④	37,8 %
V	$Al_{140}Mg_{89}$	⑤	39 %
VI	(Al)+L	⑥	42 %
VII	(Al)+ $Al_2Mg_2$	⑦	48,4 %
VIII	$Al_2Mg_2+Al_{12}Mg_{17}$	⑧	50 %
IX	L+ $Al_{12}Mg_{17}$	⑨	51 %
X	(Mg)+L	⑩	58 %
XI	(Mg)+ $Al_{12}Mg_{17}$	⑪	66 %
XII	(Mg)	⑫	87,1 %
XIII	(Al)	⑬	99 %
XIV	L		

Numero	Temperatura
①	660°C
②	450°C
③	451,5°C
④	366°C
⑤	318°C
⑥	462°C
⑦	437°C
⑧	649°C

Si sono selezionate tutte quelle trasformazioni che comprendevano ogni possibile cambiamento di fase (sia da liquido a solido, che da solido a solido). Sono state esaminate tutte quelle trasformazioni che attraversavano punti caratteristici quali: eutettici e solidificazioni che non prevedono la permanenza della lega a temperatura costante (situazione che si verifica tutte quelle volte che alla linea eutettica, non vi è presenza di liquido secondo la regola della leva).

Scomponiamo ora il diagramma in 3 parti: dalla composizione tutto Al fino al 33,3 % in peso di Mg, dal 33,3% al 66,6 %, dal 66,6% fino alla composizione in cui abbiamo tutto Mg per rendere più chiari i punti in cui sono state effettuate le trasformazioni con cambiamento di fase.

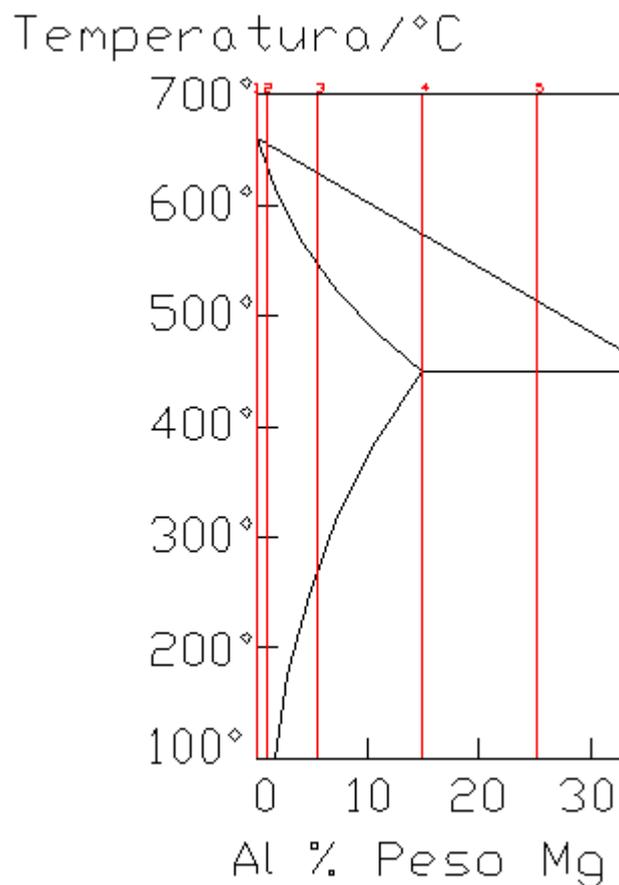


Figura 5.17: diagramma Al-Mg.

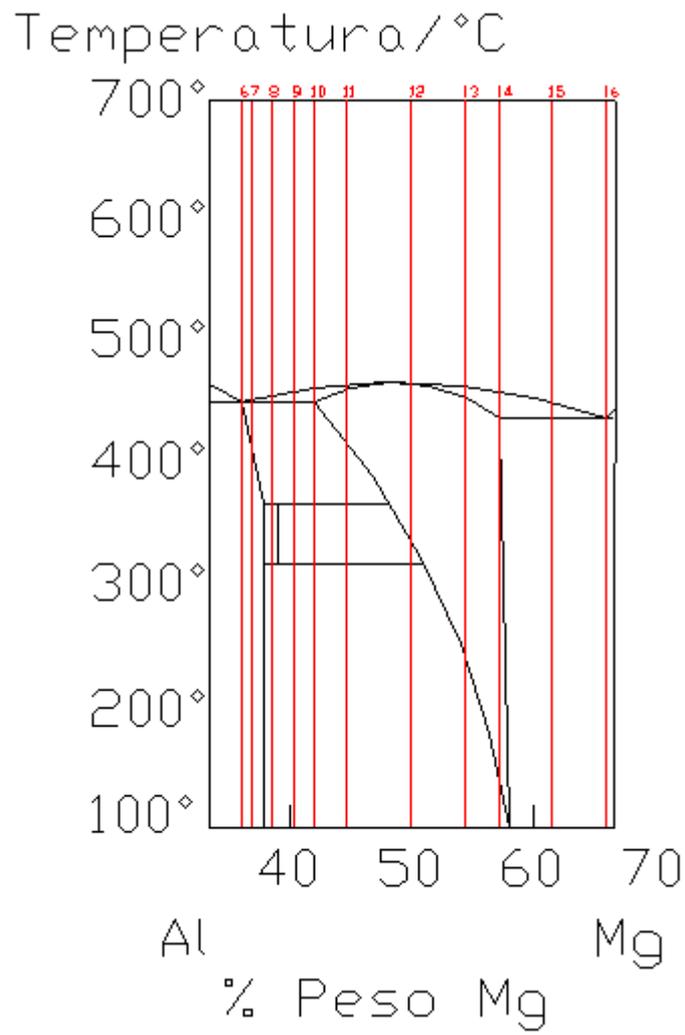


Figura 5.18: diagramma Al-Mg.

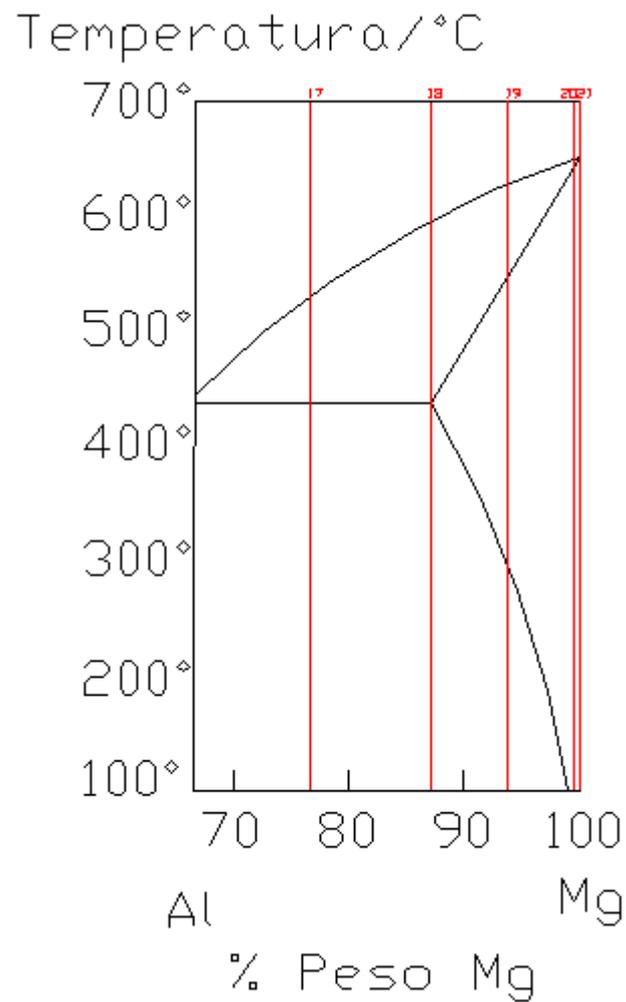


Figura 5.19: diagramma Al-Mg.

Trasformazione 1. Questa trasformazione riguarda il caso in cui si abbia una percentuale di Mg nulla. Il liquido inizia il suo raffreddamento e giunto alla temperatura di 660°C diviene fase (Al). La semplicità della curva di raffreddamento è dovuta alla particolare composizione della lega esaminata.

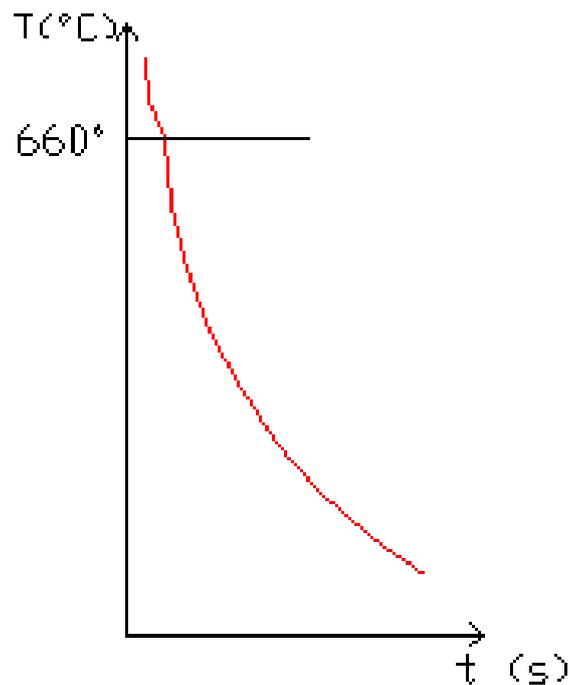


Figura 5.20: diagramma Al-Mg, trasformazione 1.

Trasformazione 2. Differente è il caso esaminato ora rispetto a quello precedente. Una minima percentuale di Mg è presente. La curva di raffreddamento diviene più complessa. A  $655^{\circ}C$  infatti compare la fase (Al) che non costituisce però la totalità della lega. Subito dopo tuttavia, a  $631,5^{\circ}C$ , la fase (Al) rappresenta per la lega chiaramente monofasica.

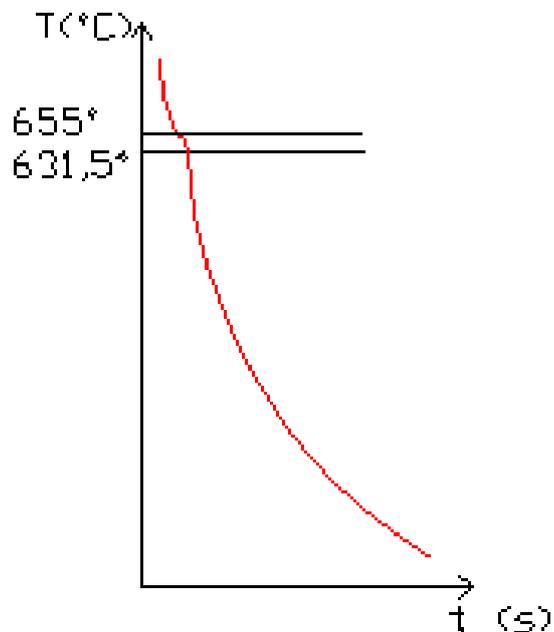


Figura 5.21: diagramma Al-Mg, trasformazione 2.

Trasformazione 3. In questa trasformazione vi è una percentuale di Mg maggior rispetto al punto 2. Nel liquido arrivato alla temperatura di  $628,5^{\circ}C$  inizia a cristallizzare la fase (Al) e la lega è ora

bifasica. Scendendo lungo la curva di raffreddamento a  $544,5^{\circ}\text{C}$  la lega è costituita solo dalla fase (Al). Successivamente a  $272^{\circ}\text{C}$  compare anche  $\text{Al}_2\text{Mg}_2$  e la lega rimane bifasica.

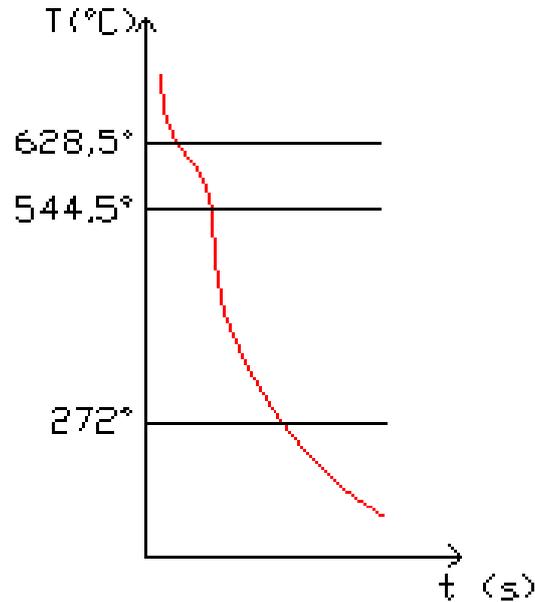


Figura 5.22: diagramma Al-Mg, trasformazione 3.

Trasformazione 4. Questa composizione è stata esaminata poiché è la prima di tre trasformazioni apparentemente simili. In realtà questa ha la particolarità di avere a temperatura eutettica una percentuale nulla di liquido in base alle considerazioni scaturite dalla regola della leva. Infatti non è presente alcun tratto a temperatura costante. La lega è bifasica ( $L + \text{Al}$ ) dopo  $574,5^{\circ}\text{C}$  e dopo un tratto caratteristico delle zone di raffreddamento con percentuali di liquido eutettico, a  $450^{\circ}\text{C}$  diviene composta da  $L + \text{Al}_2\text{Mg}_2$ .

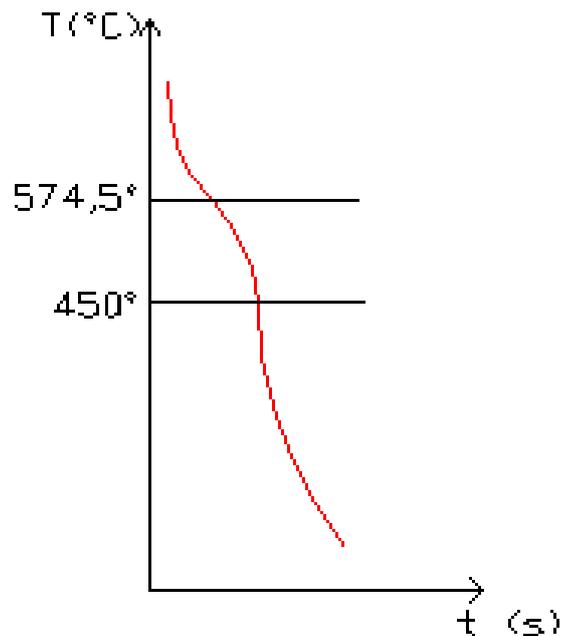


Figura 5.23: diagramma Al-Mg, trasformazione 4.

Trasformazione 5. Prendiamo ora in considerazione la prima trasformazione con il caratteristico gradino alla temperatura eutettica di 450°C. A 513°C accade ciò che è accaduto nella lega esaminata precedente a questa e la fase (Al) svolge il ruolo di proeutettico. Giunti a 450°C (temperatura eutettica) la curva di raffreddamento rimane costante e la lunghezza del gradino è direttamente proporzionale alla quantità di liquido presente proprio alla temperatura in questione. Quando tutto il liquido sarà solidificato compariranno le fasi (Al) e Al<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>.

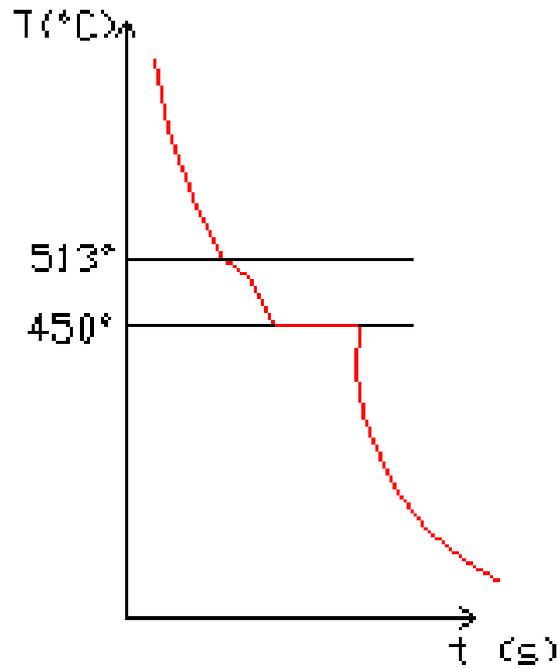


Figura 5.24: diagramma Al-Mg, trasformazione 5.

Trasformazione 5. Questa lega è una delle più importanti tra le vari combinazioni all'interno del diagramma. La lega infatti ha percentuali tali da passare proprio per il punto eutettico. Il gradino a tratto costante a 451.5°C sarà il più lungo possibile essendo la quantità di liquido massima. Come prima quindi, a solidificazione avvenuta, diverrà totalmente Al<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>.

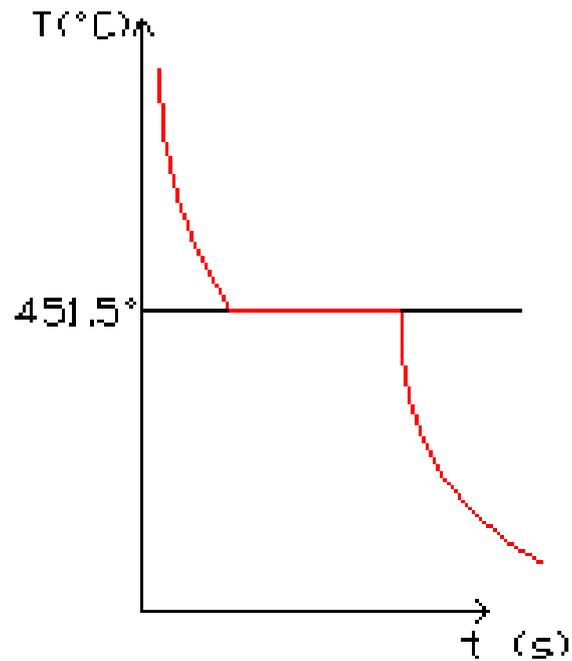


Figura 5.25: diagramma Al-Mg, trasformazione 5.

Trasformazione 7. Inizia ora una fase del diagramma abbastanza complessa a causa dell'aumento della percentuale di Mg. Alla temperatura di  $453.5^\circ\text{C}$  la lega è bifasica ed è composta dalla fase liquida e da  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  che è il proeutettico, ma già a  $451.5^\circ\text{C}$  (complice il fatto del ridotto dominio di questa parte bifasica del diagramma) si ha il gradino tipico delle trasformazioni precedenti. Dopo però, a differenza dei casi già analizzati, la lega è composta da  $\text{Al}_2\text{Mg}_2$  e  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  fino a  $407^\circ\text{C}$ . Da questo punto in poi si ha la sola presenza di  $\text{Al}_2\text{Mg}_2$ .

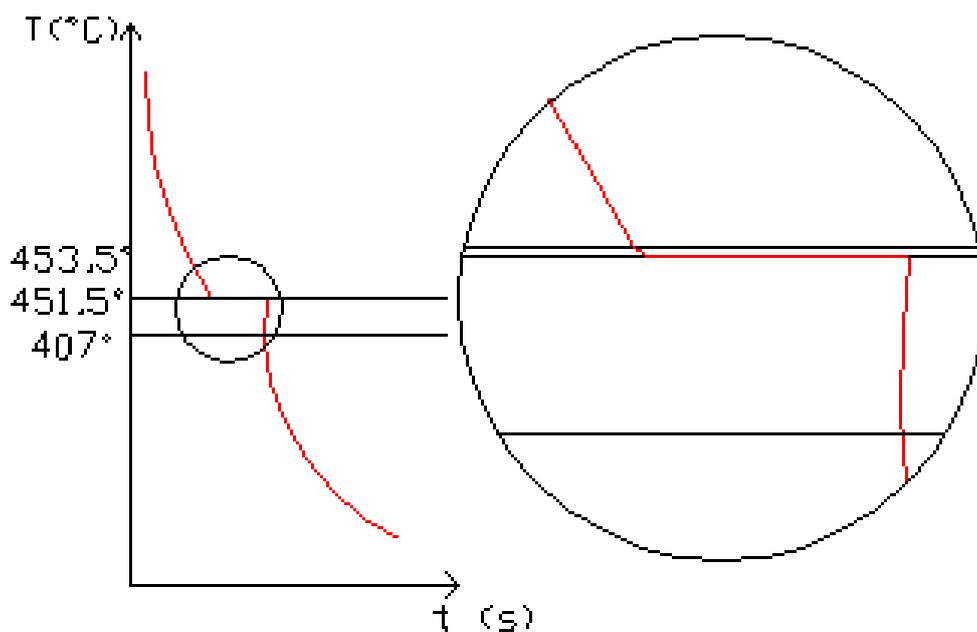


Figura 5.26: diagramma Al-Mg, trasformazione 7.

Trasformazione 8. Ora si vuole analizzare un caso per alcuni aspetti simili al precedente, ma con la comparsa di nuove fasi dopo la linea del solidus. Dopo la temperatura di  $457^{\circ}\text{C}$  inizia a comparire la fase  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ . Il liquido in eccesso darà poi luogo al tratto della curva alla temperatura costante di  $451.5^{\circ}\text{C}$ . Quando tutto sarà completamente solidificato, si ha solo presenza di  $\text{Al}_2\text{Mg}$  e  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  fino a  $366^{\circ}\text{C}$  dove compare la fase R che costituisce la totalità della lega. Dopo i  $318^{\circ}\text{C}$  si ha  $\text{Al}_{140}\text{Mg}_{89}$  e si è in condizioni monofasiche.

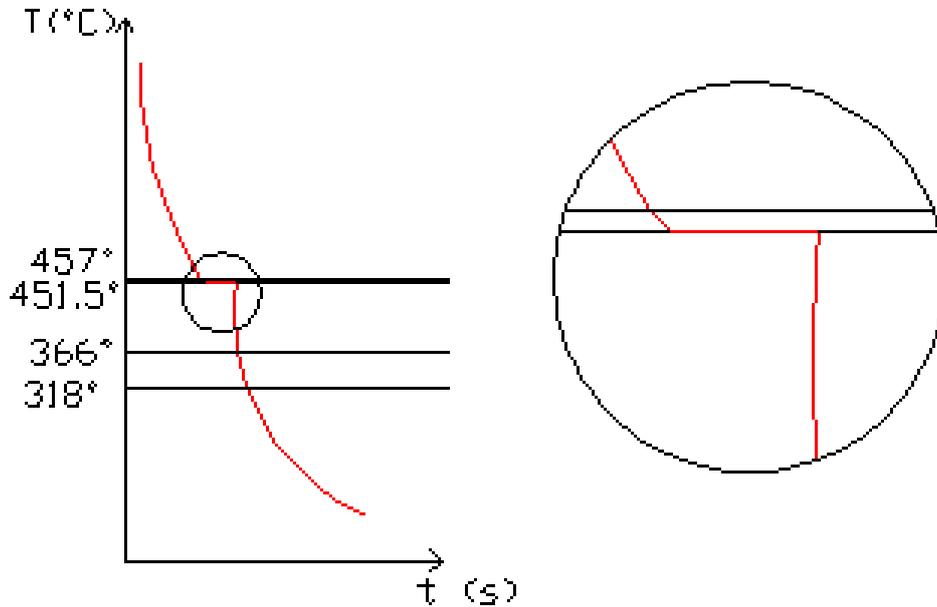


Figura 5.27: diagramma Al-Mg, trasformazione 8.

Trasformazione 9. Questa trasformazione è del tutto simile alla precedente. L'unica differenza consiste nell'intervallo da  $366^{\circ}\text{C}$  a  $318^{\circ}\text{C}$ . In questo intervallo infatti non c'è la fase R, ma la fase  $\text{Al}_{30}\text{Mg}_{23}$ . Un particolarità è la minor lunghezza del tratto costante.

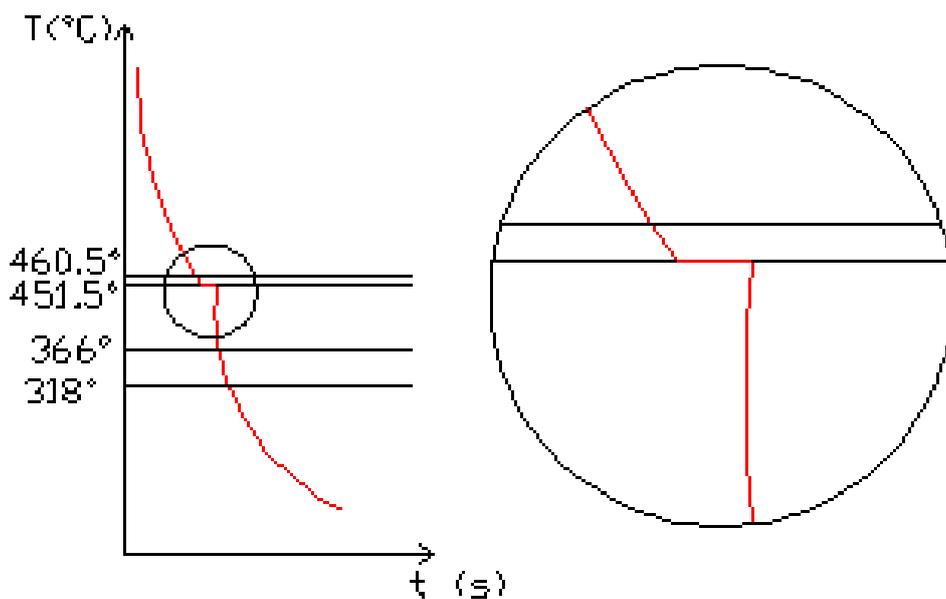


Figura 5.28: diagramma Al-Mg, trasformazione 9.

Trasformazione 10. Questa trasformazione rappresenta il raffreddamento di una lega con percentuali poco variabili rispetto al punto 9, ma non ha il gradino in quanto non vi è presenza di liquido in eccesso quando si giunge a temperatura eutettica.

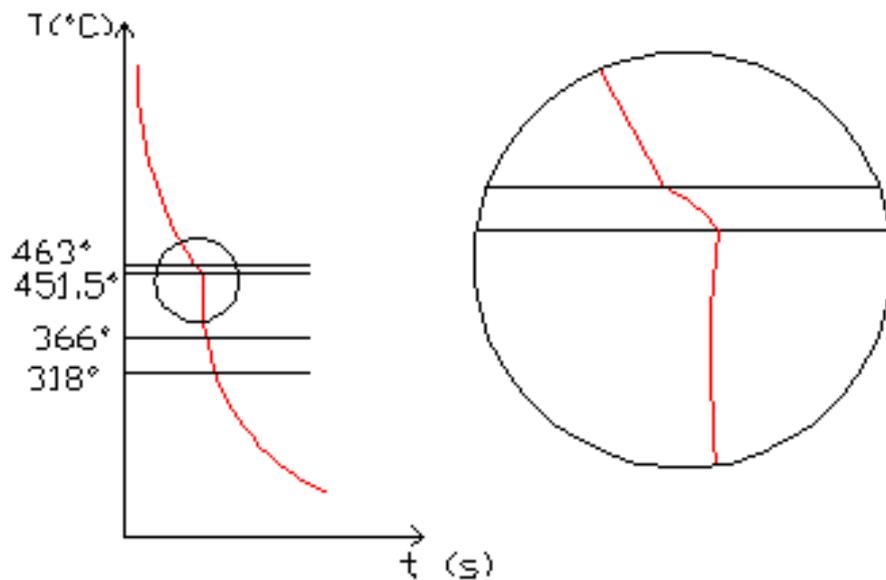


Figura 5.29: diagramma Al-Mg, trasformazione 10.

Trasformazione 11. Il liquido inizia a solidificare alla temperatura di  $466^{\circ}\text{C}$  e dopo un breve tratto a composizione  $\text{L}+\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ , a  $461.5^{\circ}\text{C}$  diviene interamente  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ . Scendendo ancora con la temperatura, da  $419^{\circ}\text{C}$  alla fase  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  si affianca la fase  $\text{Al}_2\text{Mg}_2$ . Alla temperatura di  $366^{\circ}\text{C}$  la lega è monofasica ed è composta per intero da  $\text{Al}_{30}\text{Mg}_{23}$  per poi rimanere dopo i  $318^{\circ}\text{C}$   $\text{Al}_{140}\text{Mg}_{89}$ .

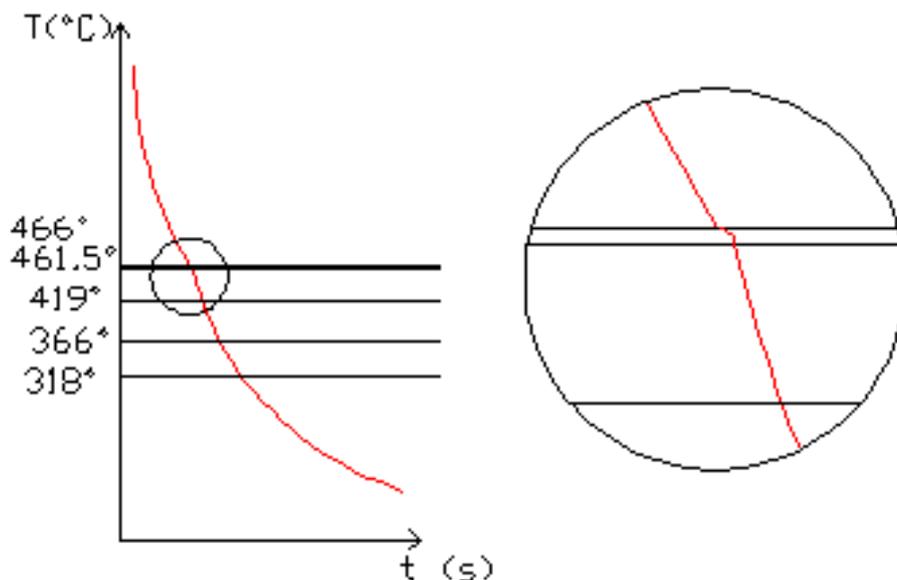


Figura 5.30: diagramma Al-Mg, trasformazione 11.

Trasformazione 12. La lega ora esaminata differisce dalle altre per la fase di solidificazione che avviene direttamente alla temperatura di  $467^{\circ}\text{C}$ . Il liquido solidificando diventa la fase  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ . intorno a  $335.5^{\circ}\text{C}$  poi, compare per un breve tratto (fino a  $318^{\circ}\text{C}$ ) la fase  $\text{Al}_{30}\text{Mg}_{23}$ . Dopo si ha la sola presenza di  $\text{Al}_{140}\text{Mg}_{89}$ .

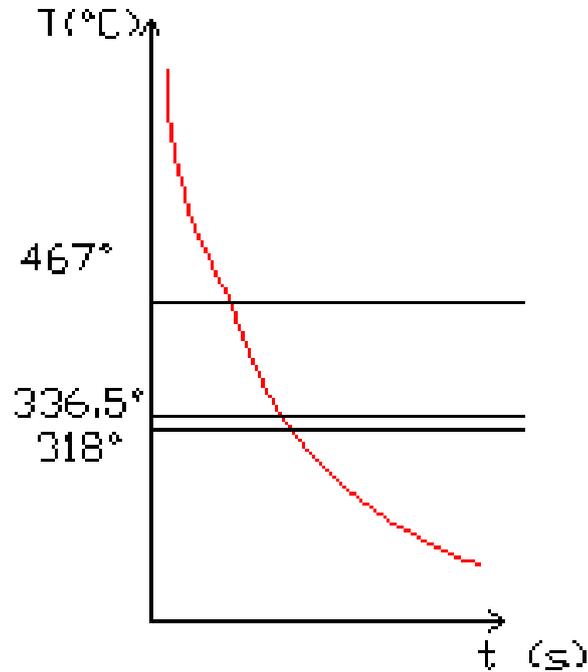


Figura 5.31: diagramma Al-Mg, trasformazione 12.

Trasformazione 13. Ora si ritorna alla situazione del punto 11. Dopo la fase liquida infatti, a  $464^{\circ}\text{C}$ , cristallizza la fase  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ . Dopo un tratto concavo caratteristico delle leghe bifasiche con liquido, a  $454.5^{\circ}\text{C}$  la lega è costituita da  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  fino ai  $240^{\circ}\text{C}$  dove si passa parte monofasica della curva con composizione totale di  $\text{Al}_{140}\text{Mg}_{89}$ .

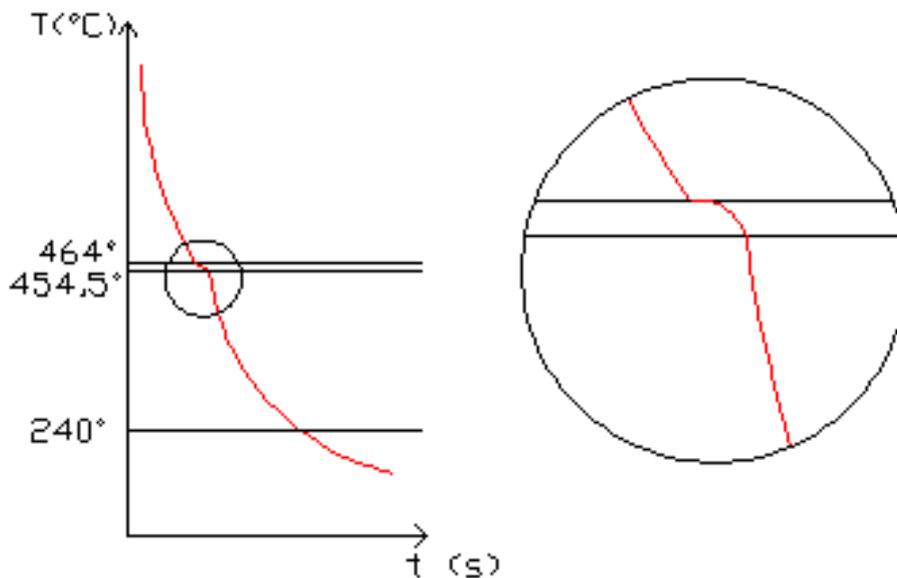


Figura 5.32: diagramma Al-Mg, trasformazione 13.

Trasformazione 14. Il liquido inizia la solidificazione ai 460°C. La lega rimane bifasica nell'intervallo 460°C-437°C ed è composta da L e da Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>. Successivamente rimane monofasica per un intervallo notevole di temperatura fino ai 143°C dove si ha la fase Al<sub>140</sub>Mg<sub>89</sub>.

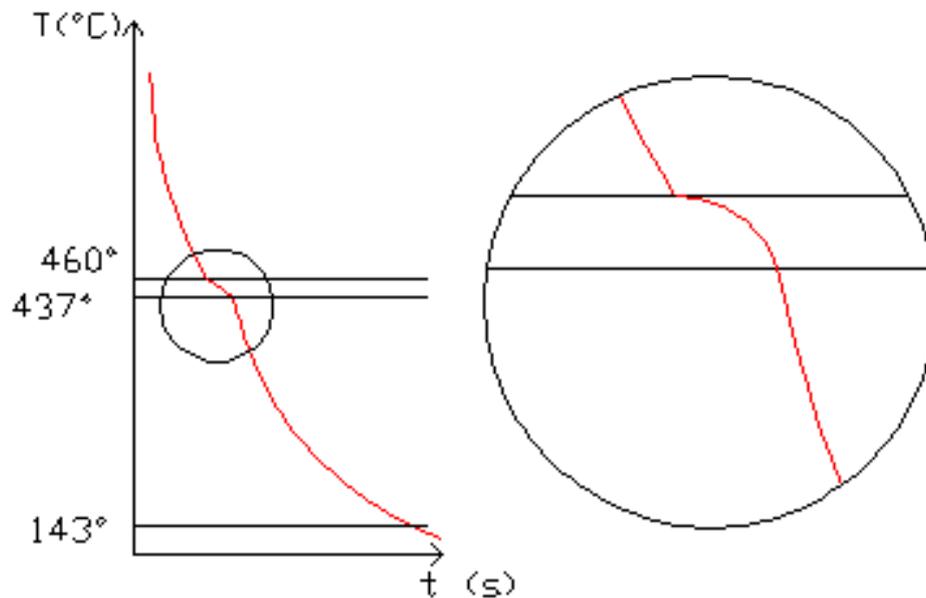


Figura 5.33: diagramma Al-Mg, trasformazione 14.

Trasformazione 15. Questa trasformazione presenta il gradino a temperatura costante. Infatti, dopo i 451°C inizia a cristallizzare la fase proeutettica Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> e a 437°C, essendovi presenza di liquido in eccesso, la temperatura rimane costante per un intervallo di tempo proporzionale come già detto alla quantità di liquido proprio alla temperatura eutettica. Dopo questa fase, la lega risulta composta solo ed esclusivamente da Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> e da (Mg).

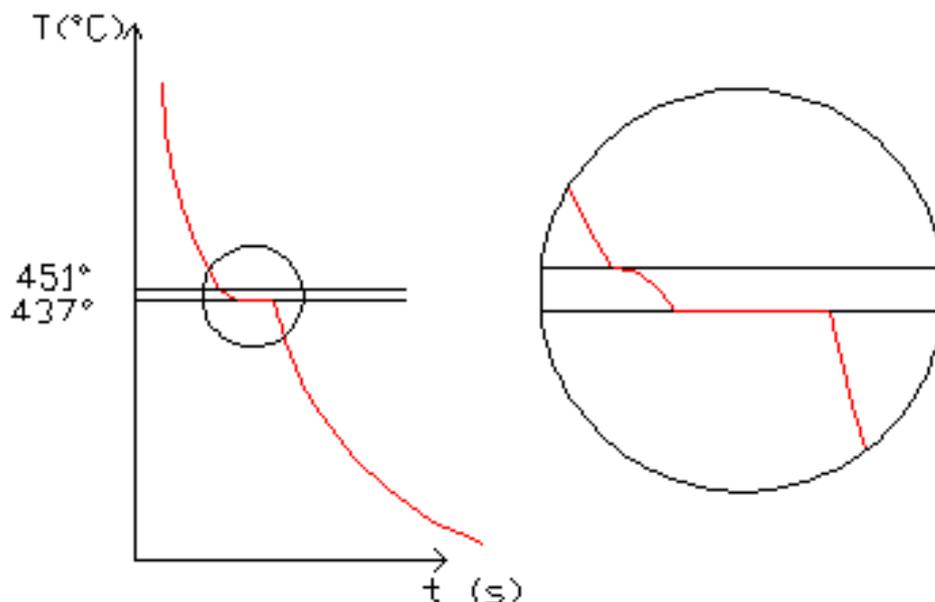


Figura 5.34: diagramma Al-Mg, trasformazione 15.

Trasformazione 15. Ecco dunque un'altra trasformazione eutettica. Il liquido solidificandosi a  $437^{\circ}\text{C}$  diviene direttamente una lega bifasica composta da  $\text{Al}_{140}\text{Mg}_{89}$  e  $(\text{Mg})$ . Non bisogna dimenticare anche adesso che la lunghezza del gradino è la massima possibile poiché il liquido in eccesso è in quantità notevoli rispetto a tutte le altre leghe esaminate.

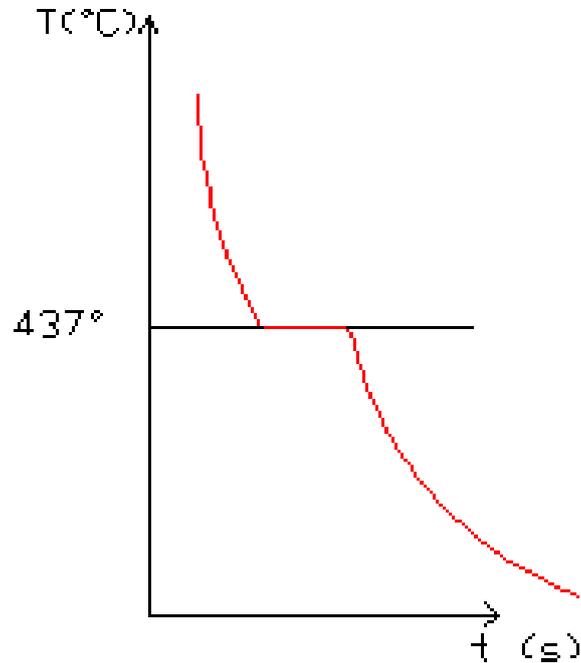


Figura 5.35: diagramma Al-Mg, trasformazione 15.

Trasformazione 17. La fase di proeutettico è ora svolta dalla fase  $(\text{Mg})$  che inizia a formarsi a  $531^{\circ}\text{C}$  e fino al tratto a temperatura invariante a  $437^{\circ}\text{C}$  la lega è bifasica. Dopo la temperatura eutettica compare anche a fase  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ .

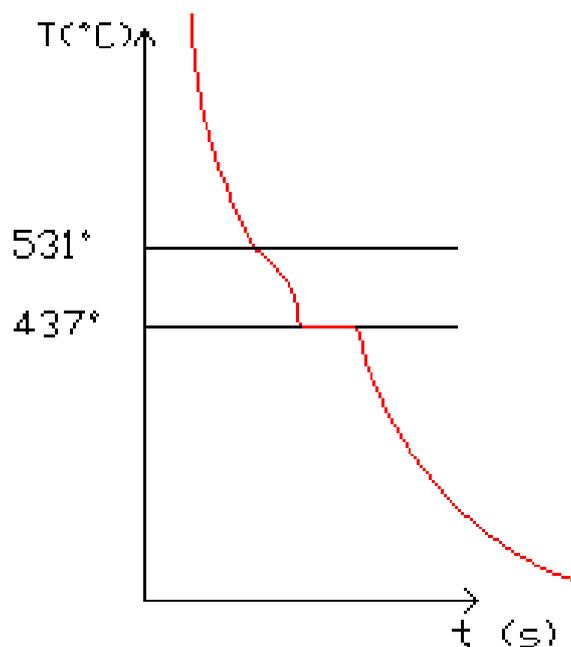


Figura 5.36: diagramma Al-Mg, trasformazione 17.

Trasformazione 18. Con le percentuali di questa composizione non si avrà liquido in eccesso alla temperatura eutettica e dopo la fase a curva concava si avrà direttamente quella parte di curva convessa che è la funzione di raffreddamento della miscela meccanica di (Mg) e Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>.

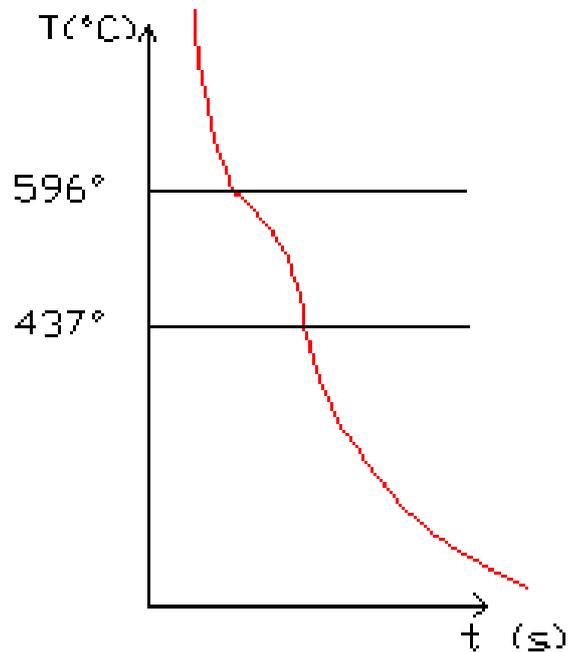


Figura 5.37: diagramma Al-Mg, trasformazione 18.

Trasformazione 19. Questa trasformazione è paragonabile alle prime esaminate. Nel liquido, dopo i  $624^{\circ}\text{C}$ , cristallizza la fase (Mg) che sarà la sola presente dopo i  $537^{\circ}\text{C}$ . Tuttavia, arrivati a  $314^{\circ}\text{C}$ , ricompare la fase Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>.

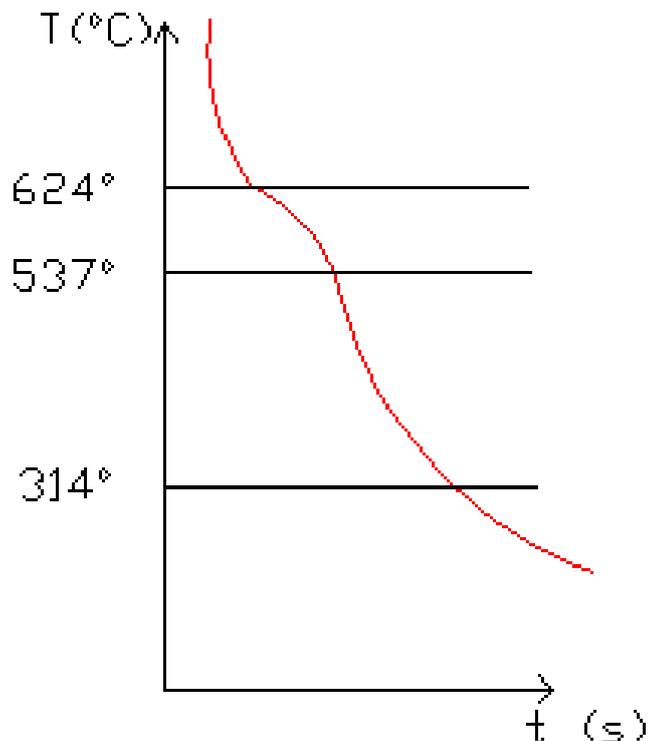


Figura 5.38: diagramma Al-Mg, trasformazione 19.

Trasformazione 20. Si ripete quanto detto al punto 19, ma con la variante che dopo i 641°C vi sarà solo ed esclusivamente la fase (Mg).

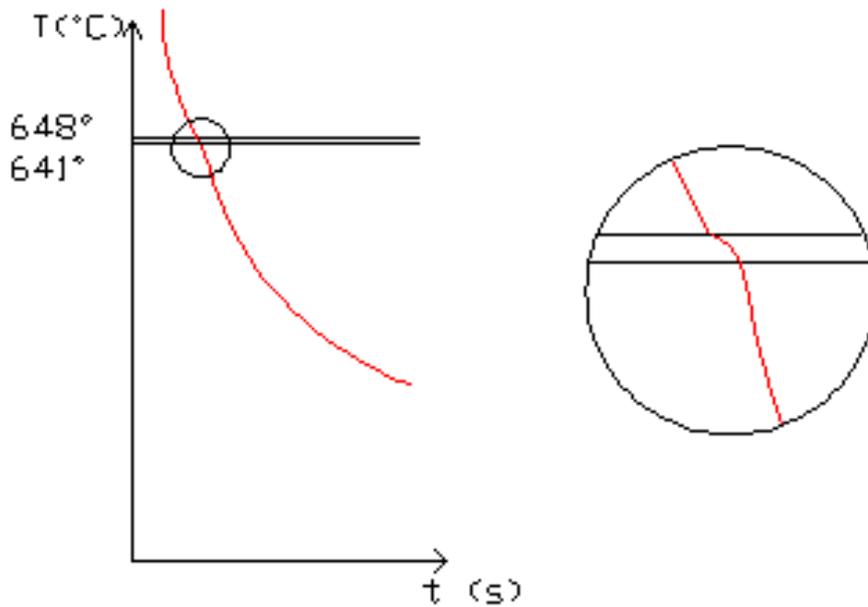


Figura 5.39: diagramma Al-Mg, trasformazione 20.

Trasformazione 21. Questa trasformazione, speculare alla prima esaminata, illustra il raffreddamento di una sostanza pura. Precisamente a 649°C, il liquido diventa Mg puro senza la contaminazione dell'alluminio. Per tale ragione la curva rimane sempre convessa, ma con pendenza variabile dalla fase liquida alla solida.

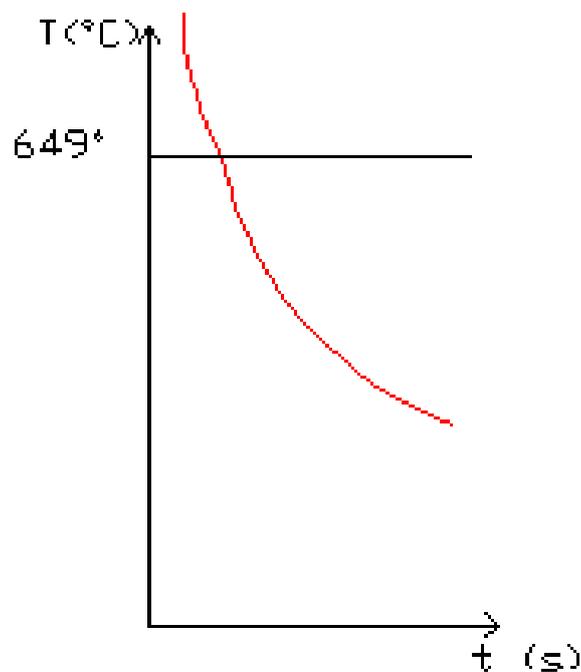


Figura 5.40: diagramma Al-Mg, trasformazione 21.

**Determinazione sperimentale di un diagramma di fase mediante l'analisi termica semplice.**

Il metodo più utilizzato per determinare le temperature delle trasformazioni di fase, in particolare del passaggio dallo stato liquido a quello solido, è lo studio delle curve di raffreddamento “ $T = f(t)$ ”. Si tratta di diagrammi di equilibrio, in cui la velocità di raffreddamento è necessariamente molto lenta.

L'analisi termica semplice è realizzata misurando continuamente la temperatura del metallo durante il raffreddamento mediante una termocoppia collegata all'asse Y di un registratore  $Y = F(\text{tempo})$

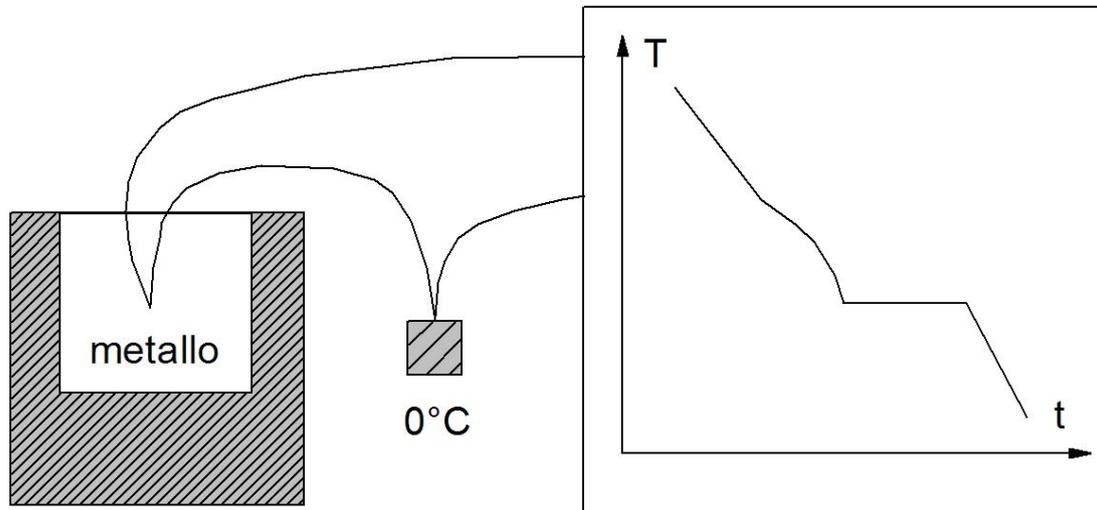


Figura 5.41: determinazione sperimentali delle trasformazioni di fase al variare della temperatura.

- Un metallo che si raffredda senza trasformazioni segue una legge di raffreddamento regolare, di tipo esponenziale.
- La formazione di una nuova fase si rende evidente mediante un effetto termico (emissione di calore) che corrisponde ad una anomalia sulla curva  $T = f(t)$ .
- Una reazione isoterma (solidificazione, trasformazione allotropica, reazione eutettica, peritettica, monotettica) si evidenzia con l'apparizione di un “pianerottolo” sul diagramma  $T = f(t)$ . L'effetto termico è proporzionale alla frazione della lega trasformata.

Nel caso di reazioni isoterme, la durata del “pianerottolo” è quindi la prima approssimazione proporzionale alla frazione della lega trasformata.

Ciò conduce alla costruzione del diagramma di Tamman, di cui vengono riportati i casi della trasformazione eutettica e peritettica

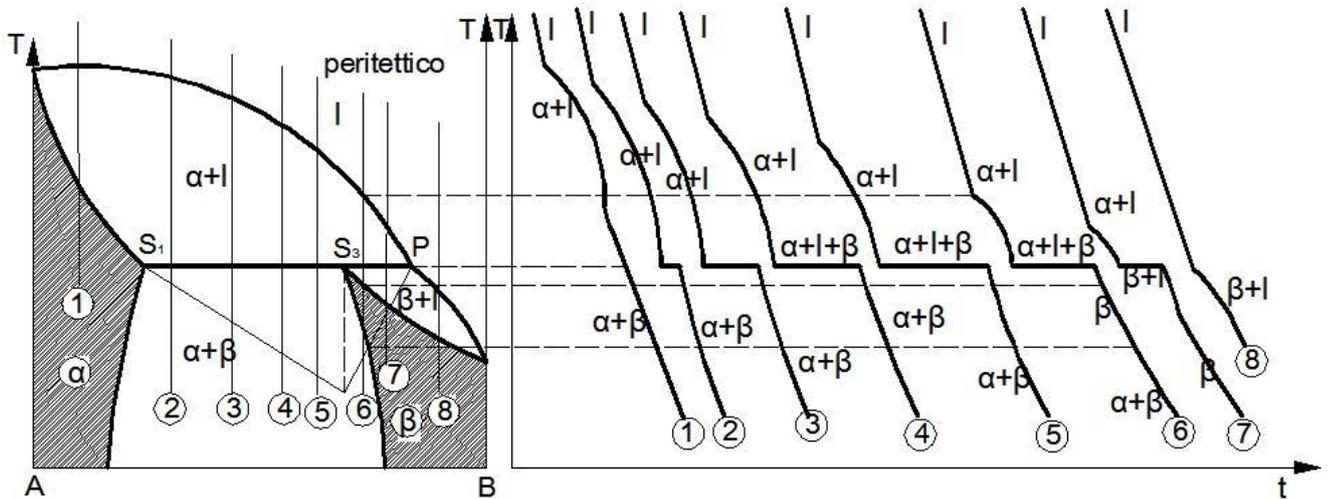
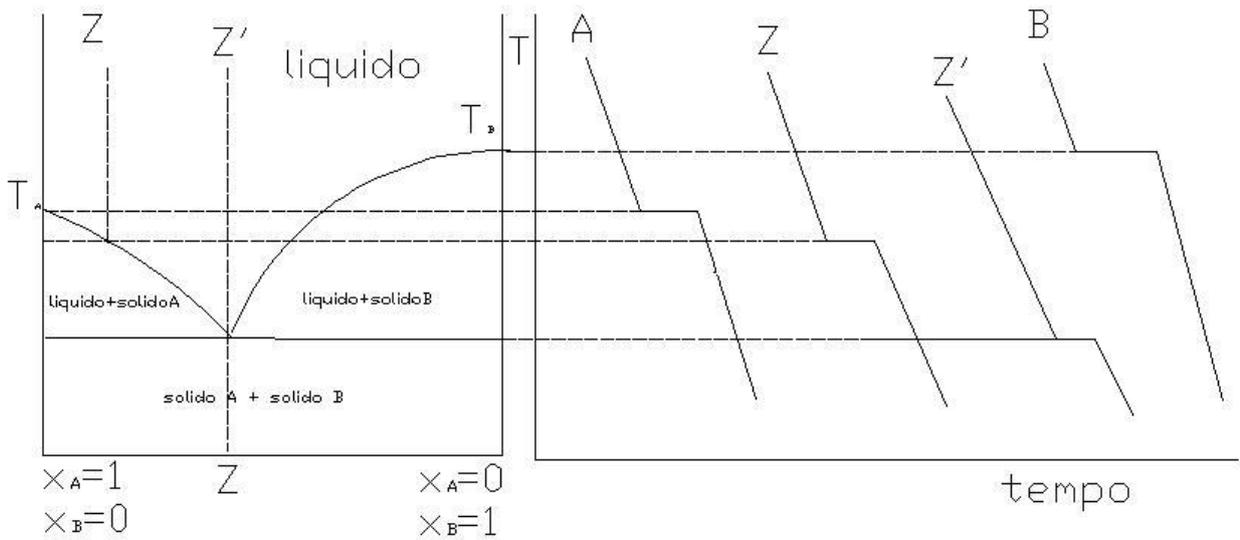


Figura 5.42: diagramma di Tamman per la trasformazione eutettica e peritettica..

Questo metodo consiste nel riportare verticalmente delle lunghezze proporzionali alla durata dei “pianerottoli”.

L’estrapolazione :

- a durata nulla da i punti S1 ed S3 (oppure P);
- a durata massima da il punto E (oppure S3).

**Fenomeni di segregazione.**

Le condizioni di realizzazione dell’equilibrio termodinamico necessita di velocità di raffreddamento molto lente, in modo che, in ogni istante, ognuna delle fasi presenti possa essere considerata come chimicamente omogenea.

Queste condizioni sono raramente realizzate.

L’omogenizzazione è assicurata dai fenomeni di diffusione.

Questa diffusione è più lenta in fase solida che in fase liquida e, in prima approssimazione, saranno ammesse le seguenti ipotesi:

- la diffusione è nulla nella fase solida;
- la diffusione è perfetta nella fase liquida.

Queste ipotesi permettono di descrivere qualitativamente il fenomeno della segregazione.

**Caso del diagramma di fase ad un fuso.**

Si consideri una lega di composizione  $X$

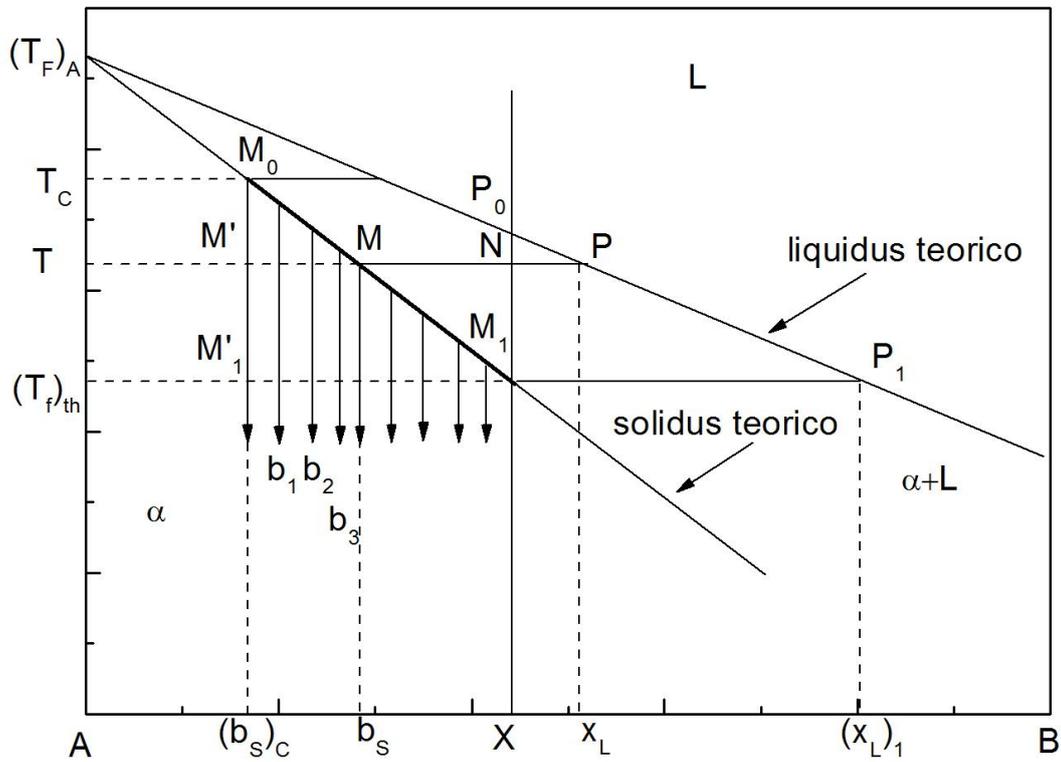


Figura 5.43: diagramma relativo ad una solidificazione reale con segregazione..

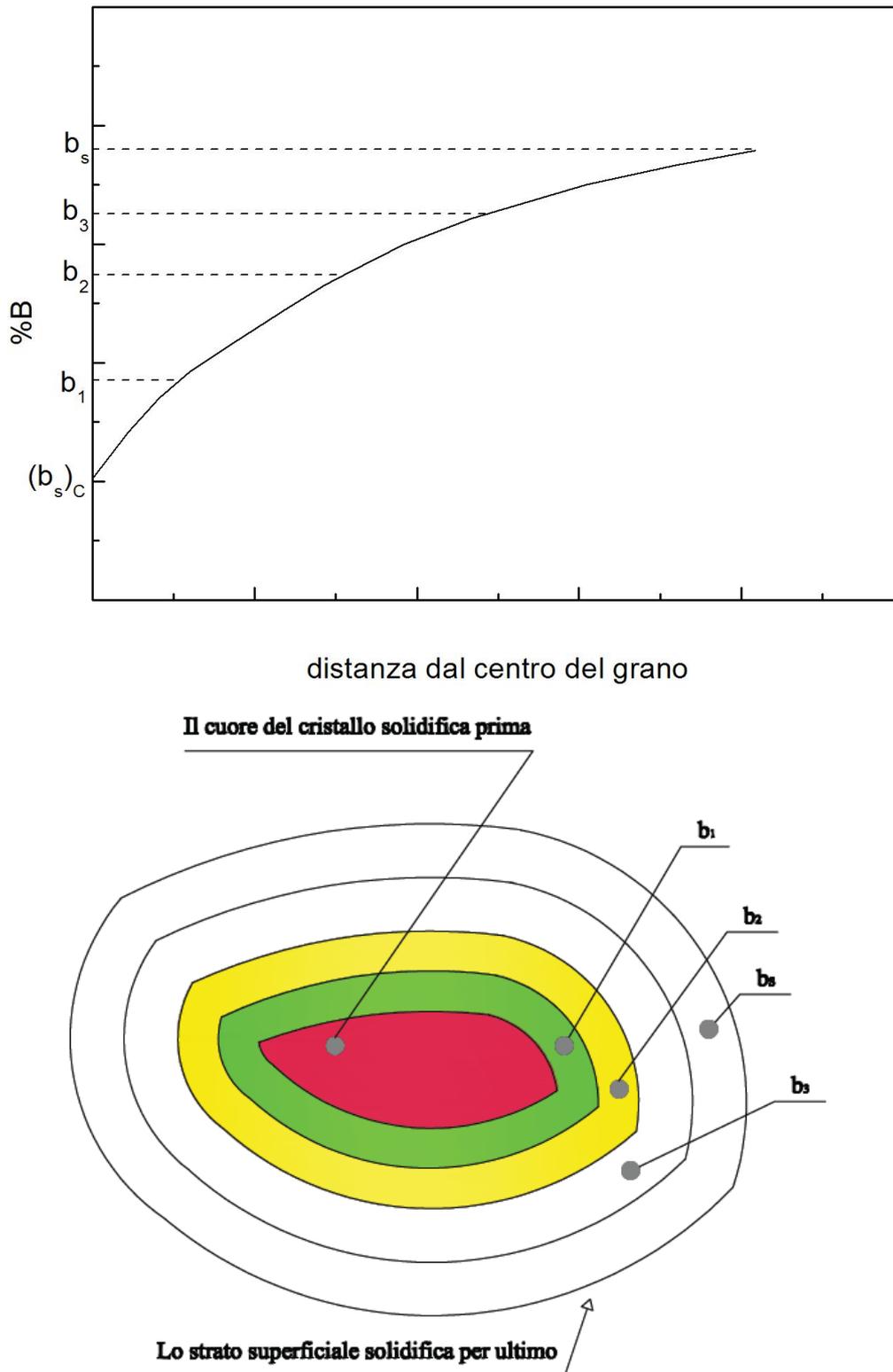


Figura 5.44: differenza di concentrazione in un solido in solidificazione a causa della segregazione.

Alla temperatura  $T_c$  di solidificazione iniziano ad aversi i primi nuclei di fase  $\alpha$  di composizione  $(x_s)_c$ .

Se la diffusione fosse perfetta fra le due fasi, la composizione delle fasi solide e liquide seguirebbero il solidus ed il liquidus di equilibrio teorico secondo  $M_0M_1$  e  $P_0P_1$ .

Alla temperatura  $T$  si avrebbero dei cristalli di fase  $\alpha$  omogenei di composizione  $x_s$  in presenza di una fase liquida omogenea di composizione  $x_l$ .

La solidificazione si arresterebbe alla temperatura  $(T_f)_{th}$ , in corrispondenza della quale le ultime tracce di liquido di composizione  $X$  si solidificherebbero.

In effetti, essendo la diffusione incompleta, la situazione, secondo le ipotesi elencate precedentemente, può essere descritta nel modo seguente.

Essendo supposta nulla la diffusione in fase solida, i diversi strati di solido che si depositano a partire dal liquido non evolvono e si ha l'equilibrio termodinamico solo in corrispondenza delle interfacce delle due fasi.

Alla temperatura  $T$  si ha quindi la presenza di un liquido omogeneo  $x_l$  e di una fase solida formata da grani di composizione eterogenea che va da  $(x_s)_c$  del cuore del grano fino a  $x_s$  dell'interfaccia. Secondo le ipotesi fatte, si può calcolare la composizione media della fase solida  $x_s$  ed ottenere una curva "solidus medio"  $x_s = f(T)$ .

Lo sviluppo della solidificazione può quindi essere descritta secondo lo schema della figura che tiene conto di una certa diffusione allo stato solido. In questo schema:

- $M_0-c$  rappresenta l'evoluzione della composizione del centro dei grani;
- $M_0-t$  rappresenta l'evoluzione della composizione della superficie dei grani (solidus teorico);
- $M_0-r$  rappresenta l'evoluzione della composizione media dei grani (solidus medio).

Come ulteriore conseguenza delle ipotesi fatte sulla diffusione allo stato liquido e solido, si ha che alla temperatura di fine solidificazione teorica resta ancora del liquido residuo la cui frazione è data dalla regola della leva applicata fra il liquidus ed il solidus medio:

$$m(1)/m = M'_1M_1 / M'_1P_1$$

La solidificazione termina alla temperatura  $(T_f)_r$ . La composizione media è  $X$ , ma varia dal centro al bordo del grano da  $x(M'_2)$  a  $x(M_2)$ .

Questo fenomeno è denominato "microsegregazione". Essa si differenzia dalla "macrosegregazione" che consiste in una eterogeneità chimica alla scala macroscopica di lingotto. L'esistenza dei fenomeni di microsegregazione ha delle conseguenze negative sulle proprietà delle leghe. Tale segregazione può essere corretta ricorrendo ad una ricottura di omogenizzazione che consiste, dopo un eventuale ritorno alla temperatura ambiente, in una permanenza del metallo ad una temperatura  $T_R$  la più elevata possibile senza che si abbia fusione parziale.

### ***Caso del diagramma di fase con una trasformazione eutettica.***

Qualora il diagramma presenta una trasformazione eutettica, la presenza dei fenomeni di segregazione può condurre alla formazione di un eutettico anche per leghe con una composizione tale che  $X < x(S_1)$

In effetti, se si considera il solidus medio alla temperatura  $T_E + \epsilon$ , la lega è costituita da un solido eterogeneo  $a$  e da una fase liquida di composizione  $x(E)$  tale che :

$$m(1)/m = S'_1N / S'_1E$$

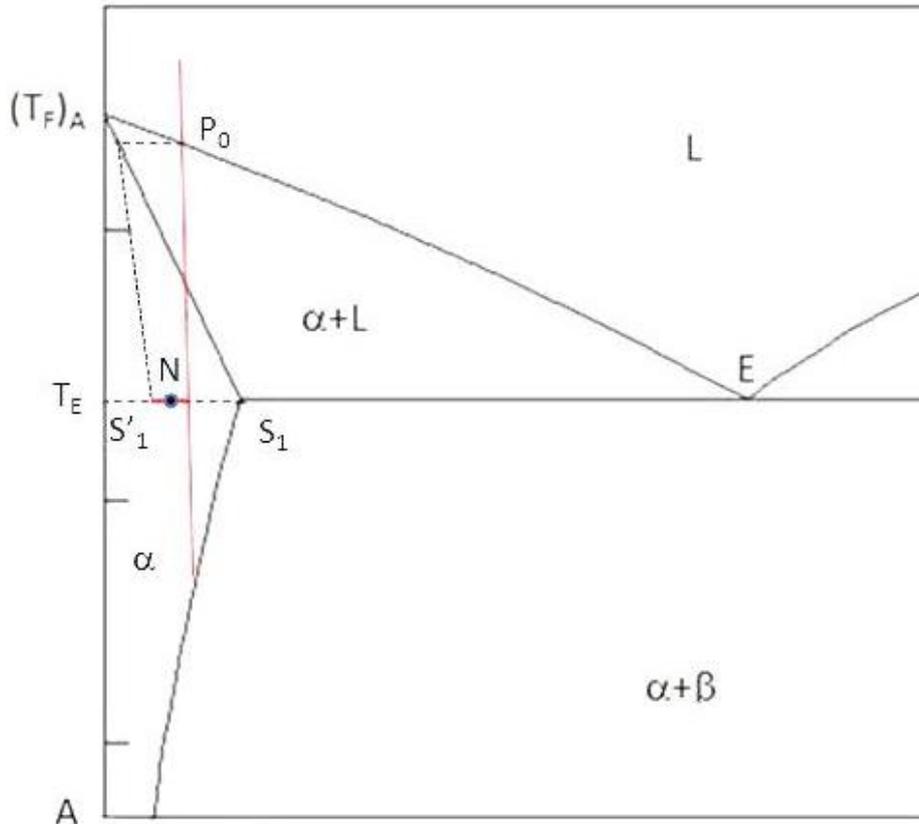


Figura 5.45: spostamento del punto di solidus a causa della segregazione..

Alla temperatura  $T_E$  il liquido eutettico dà luogo all'aggregato eutettico tale che:

$$m(\text{eut.})/m = S'_1N / S'_1E$$

La quantità di eutettico che si forma a seguito di fenomeni di segregazione è generalmente bassa, ma tale costituente è concentrato sui bordi grano. Un innalzamento della temperatura rischia di provocare una disgregazione del metallo, che in tal caso viene detto bruciato. In tal caso non resta che riportare il metallo completamente in fase liquida.

Ciò spiega perché la solubilizzazione delle leghe di alluminio, che presentano spesso un diagramma eutettico, si effettua ad una temperatura leggermente inferiore a  $T_E$ .

Eutettico formato ai bordi grano per  $X < x(S_1)$

Tali grafici si ottengono ponendo in un sistema cartesiano, sulle ascisse unità di composizione della lega in esame, sulle ordinate unità di temperatura decrescenti dall'alto verso il basso. Le curve, non altro che risultanti da composizioni di progressivi raffreddamenti alle diverse composizioni in cui la lega in esame può esistere, andranno a delineare sullo sfondo cartesiano i diversi domini di esistenza delle diverse fasi.

Diagramma di equilibrio delle leghe binarie i cui componenti A e B sono completamente solubili allo stato liquido e parzialmente solubili allo stato solido con formazione di eutettico.

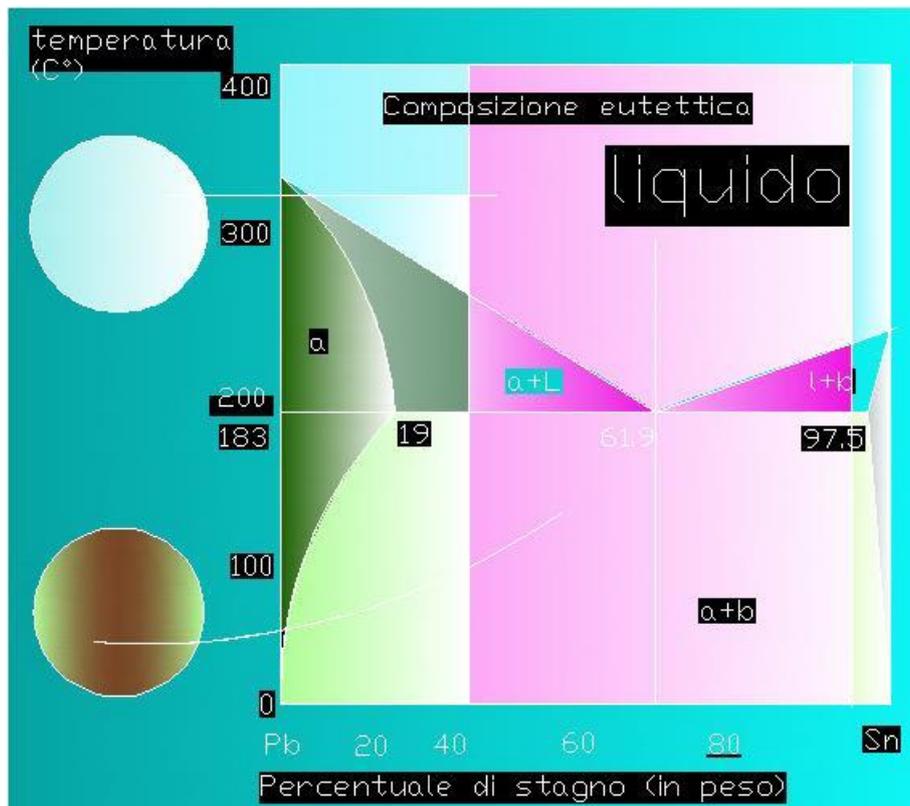


Figura 5.46: esempio di diagramma Pb-Sn.

Suddividendo così come in figura la regione cartesiana in fasce di interesse, si può individuare :

La regione a sinistra del diagramma in cui, per raffreddamento progressivo, la lega vede la formazione di cristalli  $\alpha$  a partire da una temperatura di poco superiore ai 300°C. A seconda della percentuale in peso di Sn nel Pb si andrà o meno ad intersecare la curva di diminuzione e di solubilità dello stagno nel piombo, con l'ottenimento a temperatura ambiente di solido  $\alpha$  o  $\alpha+\beta$ .

Nella zona rosa assistiamo alla formazione di cristalli solidi in compresenza di liquido residuo non appena la verticale della composizione interseca la linea di liquidus. Proseguendo con il raffreddamento, in corrispondenza della temperatura di 183 gradi, il liquido residuo ultimerà la sua solidificazione ed il composto di cristalli  $\alpha+\beta$  (con concentrazione eutettica) così ottenuto continuerà a raffreddare fino a temperatura ambiente. Una particolare attenzione è da riservarsi alla verticale tratteggiata in rosso che vede il liquido solidificare direttamente a temperatura costante di 183°C in cristalli solidi  $\alpha+\beta$  disposti a strati.

La regione a destra del diagramma in cui, dopo un iniziale fase liquida, la progressiva diminuzione della temperatura vede la comparsa, dato il dominio di composizione prossimo al componente puro stagno, di cristalli  $\beta$  in compresenza di liquido residuo che solidificherà alla temperatura eutettica e vedrà il progressivo raffreddamento del solido  $\alpha+\beta$  o  $\beta$  a seconda che si intersechi o meno la curva di diminuzione di solubilità del piombo nello stagno.

### Diagrammi ternari

I sistemi chimici a tre componenti (A, B, C) sono chiamati sistemi ternari.

Diagramma ternario in cui ogni coppia di componenti presenta un diagramma eutettico.

Ognuna delle coppie possibili fra i tre componenti A, B, C, ha un suo diagramma di stato liquido-solido con presenza di punto eutettico. Le  $T_i$  rappresentano le singole temperature.

La coppia A-B, per esempio, presenta (come le altre coppie) un eutettico  $D'$ , ed è rappresentata dalla faccia del prisma triangolare su cui giacciono i punti ( $T_A$ , A, B,  $T_B$ ,  $T_{D'}$ ). La parte superiore della faccia rappresenta la fase liquida L, sempre per la coppia A-B. Essendo però presenti tre componenti (all'interno del prisma), il sistema, a seconda dei rapporti A/B/C, ha le sue condizioni di equilibrio liquido-solido sulle tre superfici ternarie ( $T_A T_E' T_G' T_{D'}$ , rosso), ( $T_B T_F' T_G' T_{D'}$ , blu), ( $T_C T_F' T_G' T_{E'}$ , verde).

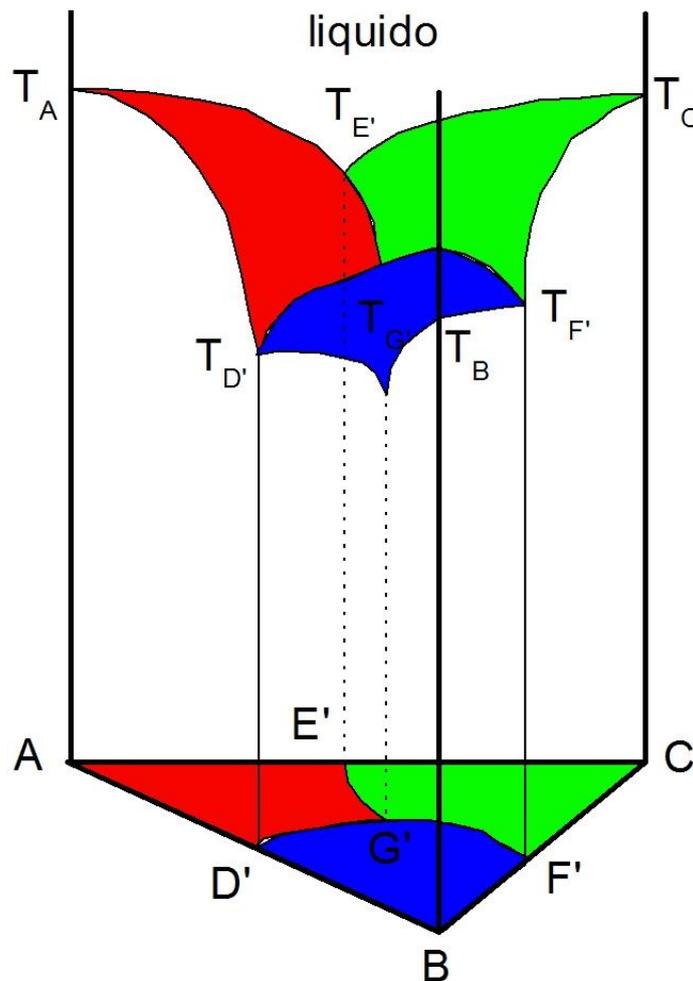


Figura 5.47: generico diagramma ternario tridimensionale.

In particolare, la superficie ( $T_A T_E' T_G' T_{D'}$ ) dà le condizioni in cui il solido A si separa dal liquido ternario.

Le curve generate dalle intersezioni tra due superfici, ( $T_{D'} T_{G'}$ ), ( $T_{E'} T_{G'}$ ), ( $T_{F'} T_{G'}$ ), sono le curve eutettiche ternarie, che rappresentano le condizioni di separazione di due fasi solide dal liquido (le fasi A puro e B puro per la curva  $T_{D'} T_{G'}$ , per esempio).

Queste tre curve si incontrano in un punto eutettico ternario, individuato dalla  $T_{G'}$ , che rappresenta la sola temperatura in cui il liquido può coesistere in equilibrio con le tre fasi solide A, B, C. E' un punto invariante ( $v = 3 + 2 - 4 = 1$ ) dato che la  $p$  è fissata.

Sotto  $T_{G'}$  il liquido non può esistere.

I punti D', E', F', G' sono le proiezioni di TD', TE', TF', TG', sul piano ABC, che, essendo perpendicolare all'asse del prisma, è isoterma; qualsiasi piano ad esso parallelo rappresenta perciò una sezione del prisma che individua una situazione isoterma.

Ognuna di queste sezioni dà una rappresentazione bidimensionale delle condizioni di equilibrio a quella temperatura. Per esempio, a  $T > T_A, T_B, T_C$ , è un triangolo equilatero che rappresenta solo la fase liquida.

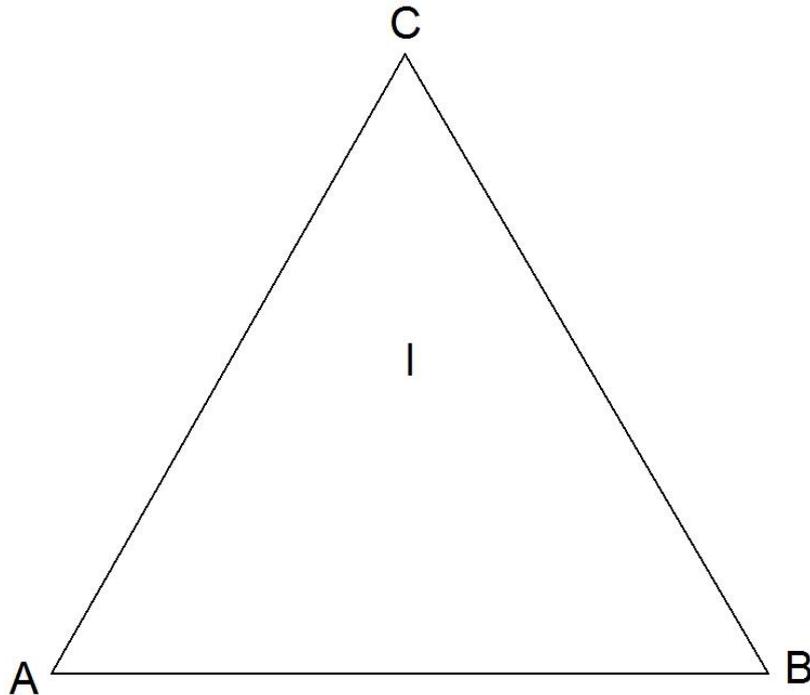


Figura 5.48: sezione isoterma al di sopra del liquidus per tutti e tre i componenti.

Sezione isoterma del diagramma tridimensionale ternario a  $T > T_A, T_B, T_C$ , Rappresenta una situazione in cui esiste solo la fase liquida, L, in cui i tre componenti sono completamente miscibili tra loro.

A  $T < T_G'$ , rappresenta solo le fasi solide A, B, C ed è il triangolo base del prisma già visto in figura.

Più interessanti sono le sezioni isoterme che intersecano la zona di esistenza delle curve di equilibrio ternario solido-liquido, per esempio a  $T > T_G'$ , ma di poco superiore:

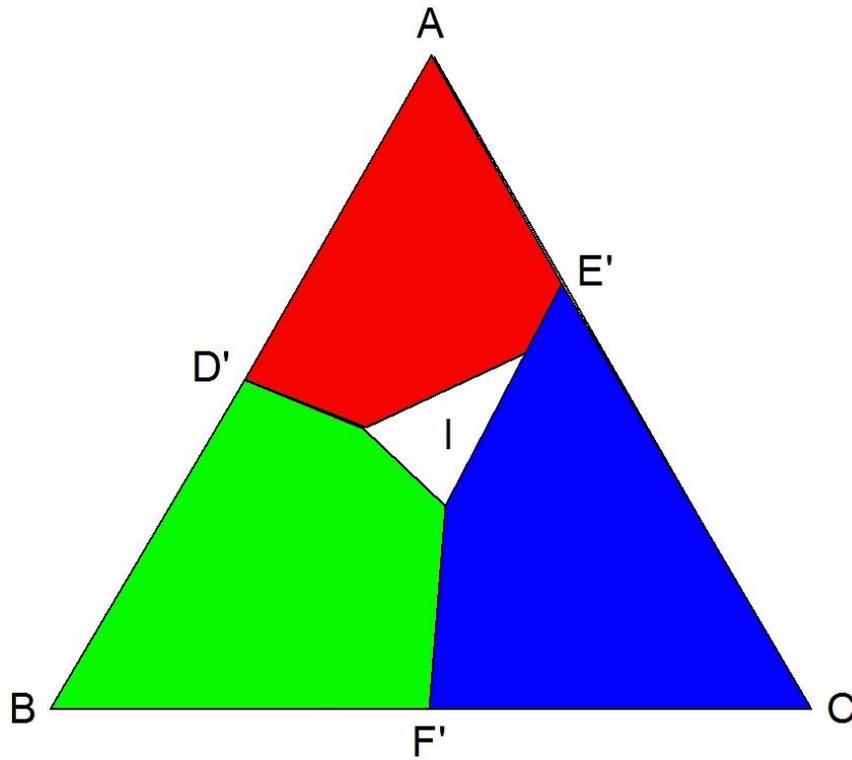


Figura 5.49: sezione isoterma al di sopra del punto eutettico ternario.

Sezione isoterma del diagramma tridimensionale ternario a  $T > T_{G'}$ . Il triangoloide interno, L, rappresenta la zona di esistenza della fase liquida. A E' D' identifica la zona di esistenza di A, B D' F' identifica quella di B, C F' E' identifica quella di C. D', E', F' sono le miscele eutetiche delle coppie AB, AC, BC.

Se la temperatura è invece un po' più alta, per esempio  $T = T_{D'}$ , ci troviamo esattamente alla temperatura dell'eutettico tra A e B:

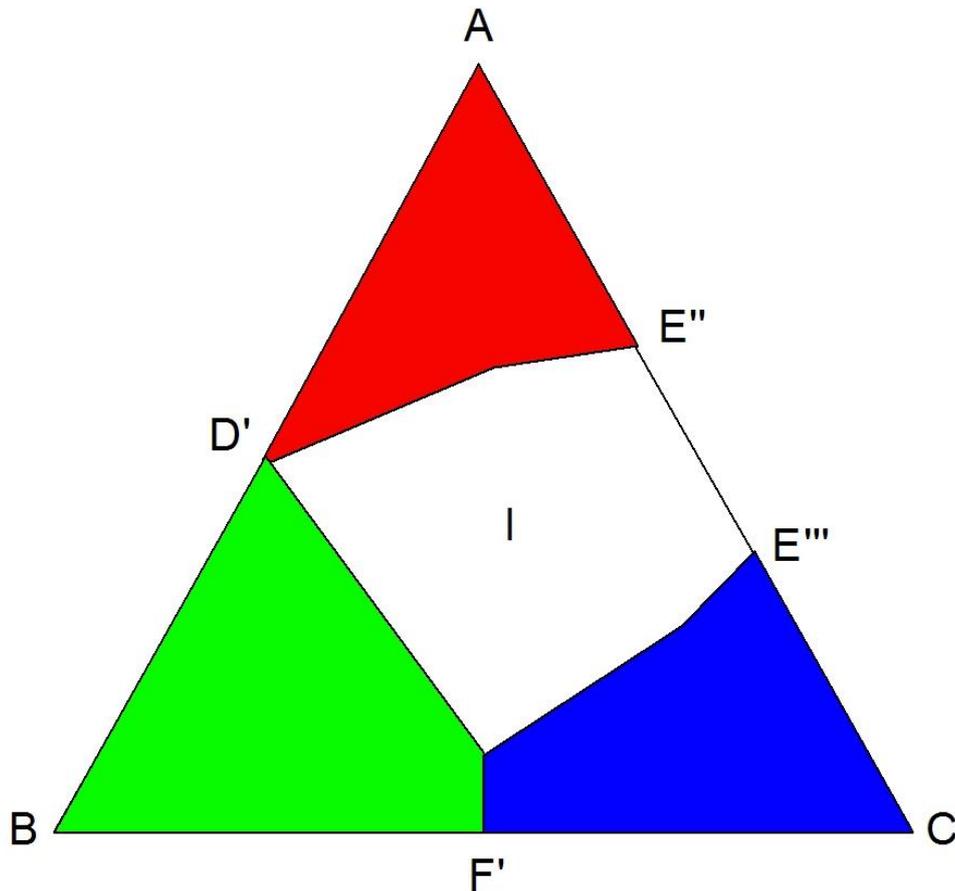


Figura 5.50: sezione isoterma del diagramma tridimensionale ternario a  $T = TD'$ .

Sezione isoterma del diagramma tridimensionale ternario a  $T = TD'$ .

Per il sistema AC siamo a temperatura superiore a quella del suo eutettico ( $TE'$ ), perciò esiste ancora la fase liquida tra  $E''$  e  $E'''$ .

Per il sistema BC invece la temperatura è inferiore a quella del suo eutettico ( $TF'$ ): non può esistere fase liquida con solo B e C a questa temperatura, dato che già tutto è solidificato e cristallizzato come B e C.

Per il sistema AB, infine siamo esattamente alla temperatura del suo eutettico ( $TD'$ ), perciò coesistono la fase liquida L e le fasi solide A e B.

Se aumentiamo ancora la temperatura, in modo essa sia inferiore a  $TA$ , ma superiore a  $TB$  e a  $TC$ :

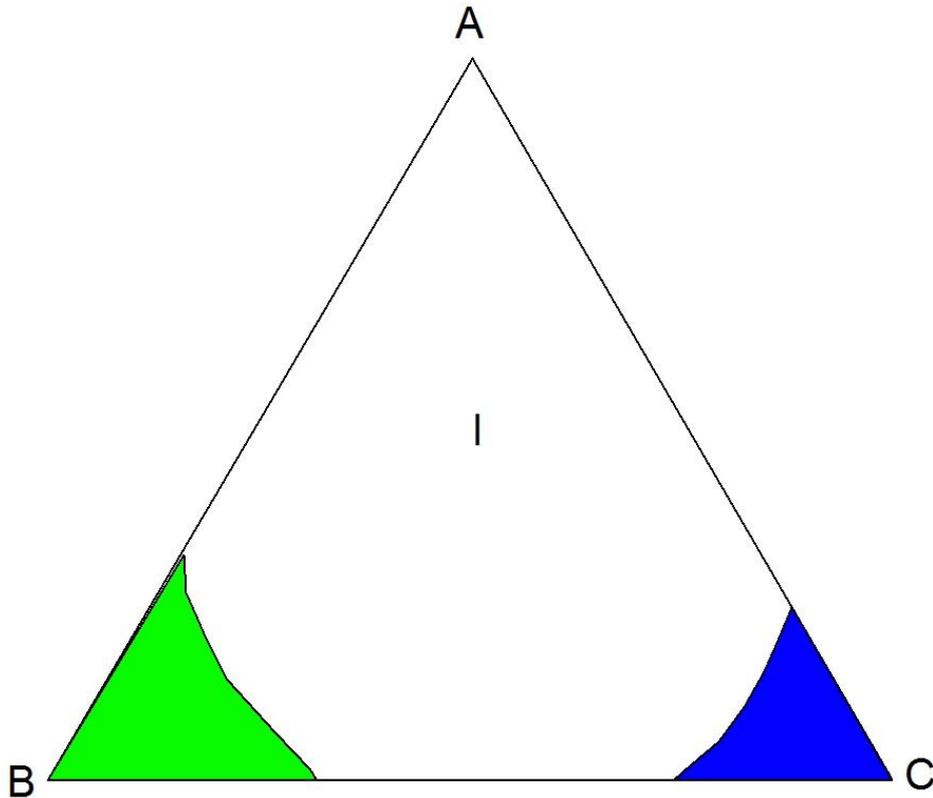


Figura 5.51: sezione isoterma del diagramma tridimensionale ternario a  $T$  compresa tra  $(TB, TC)$  e  $TA$ :  $TB, TC > T > TA$ .

Sezione isoterma del diagramma tridimensionale ternario a  $T$  compresa tra  $(TB, TC)$  e  $TA$ :  $TB, TC > T > TA$ .

A questa temperatura non può esistere A solido, e anche il campo di esistenza per B e per C è abbastanza ridotto.

Descriviamo come si leggono i diagrammi ternari.

Nelle diverse sezioni, temperatura e pressione sono considerati costanti.

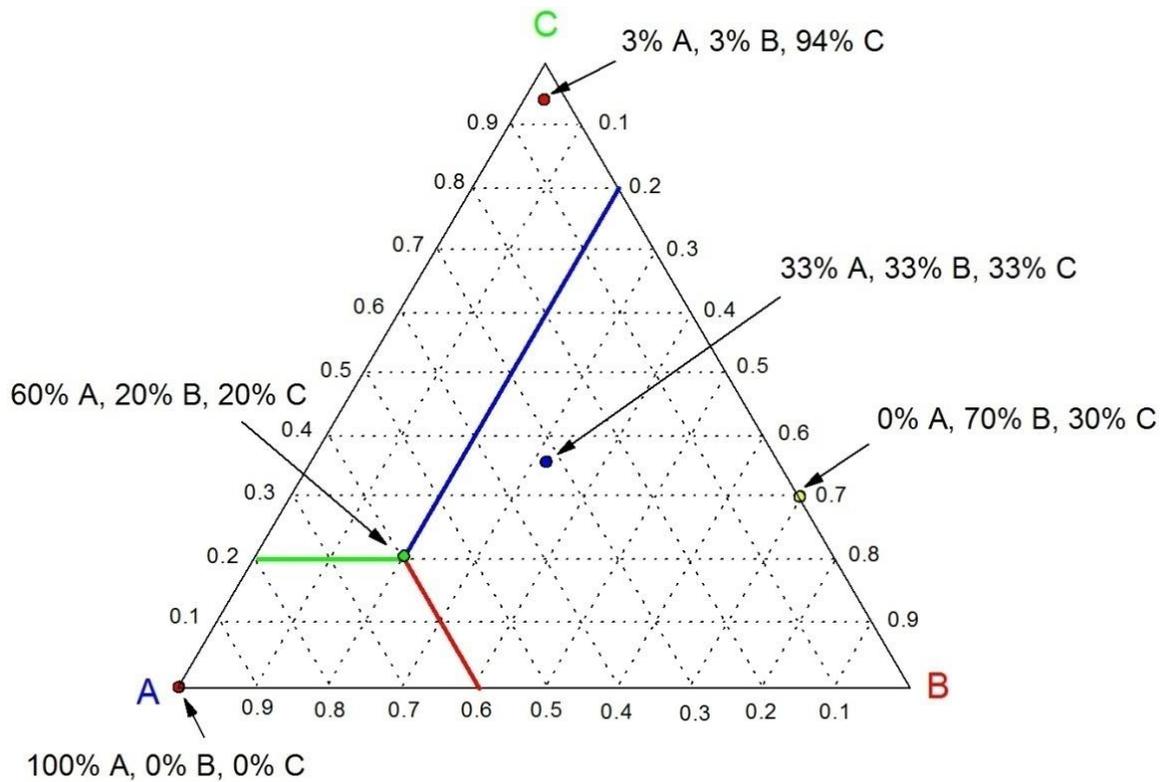


Figura 5.52: calcolo della composizione in diversi punti di una sezione isoterma.

Per leggere la composizione si traccia dal punto di interesse la parallela ad ogni singolo lato individuando dall'intercetta la quantità di ogni singolo elemento.

Descriviamo come si leggono i diagrammi ternari.

Se da un punto O interno al triangolo, tracciamo le parallele ai tre lati, i segmenti intercettati dal punto O e dai tre lati danno come somma il lato del triangolo.

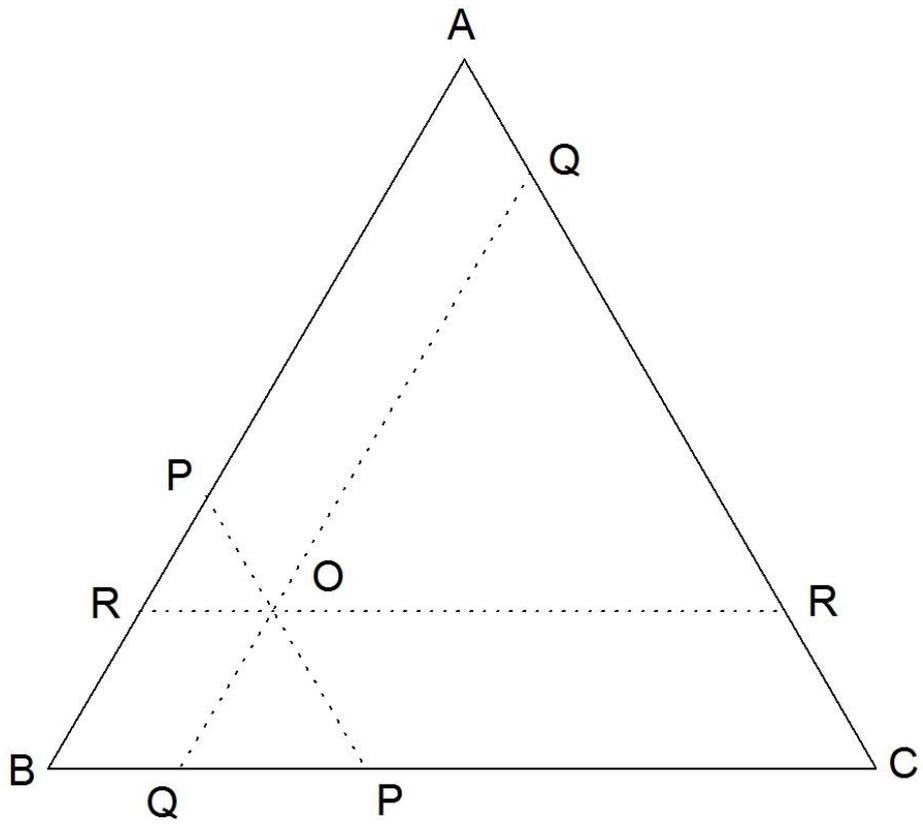
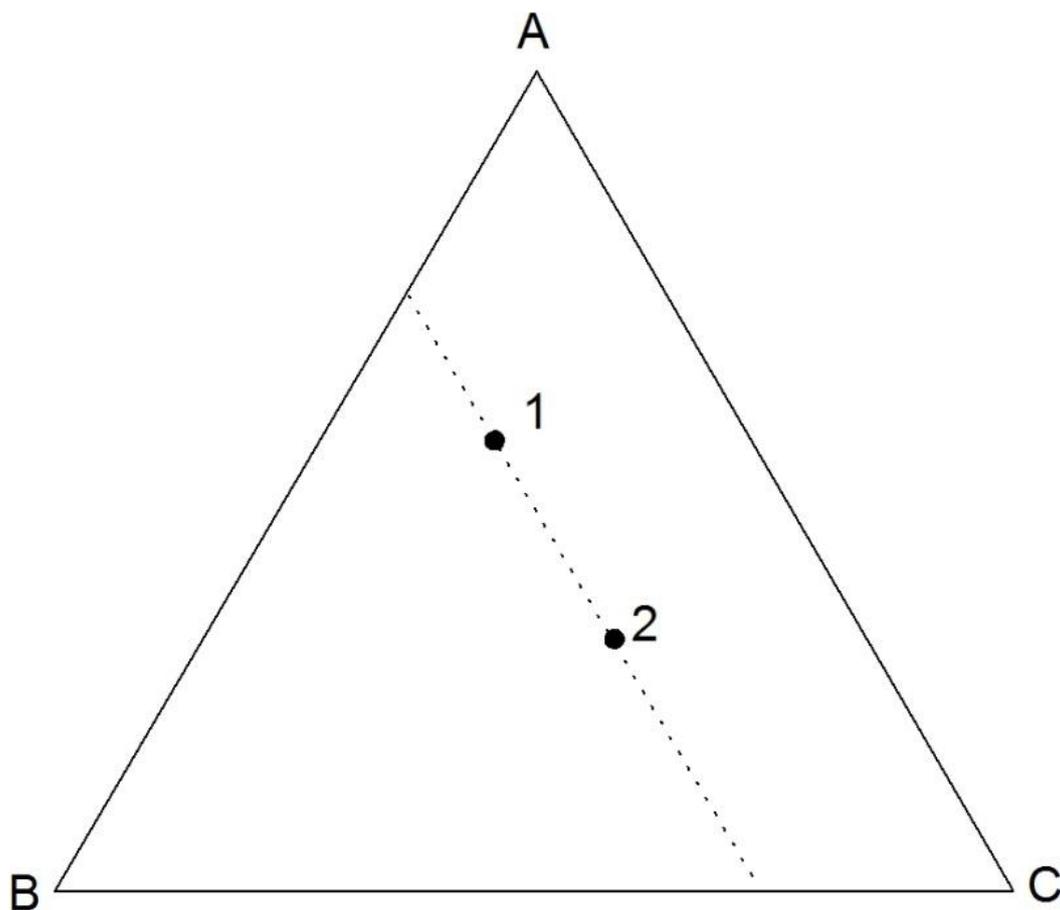


Figura 5.53: metodo di calcolo della composizione.

$$\begin{aligned} PA &= PB = \frac{2}{3} AB \\ RC &= RB = \frac{2}{3} AC \\ QB &= QA = \frac{2}{3} BC \end{aligned}$$

Rette parallele ad un lato



*Figura 5.54: retta di isoconcentrazione.*

Sono rette di isoconcentrazione dell'elemento giacente sullo spigolo opposto.

Nel caso specifico  $\%B(1) = \%B(2)$ .

Rette uscenti da un vertice

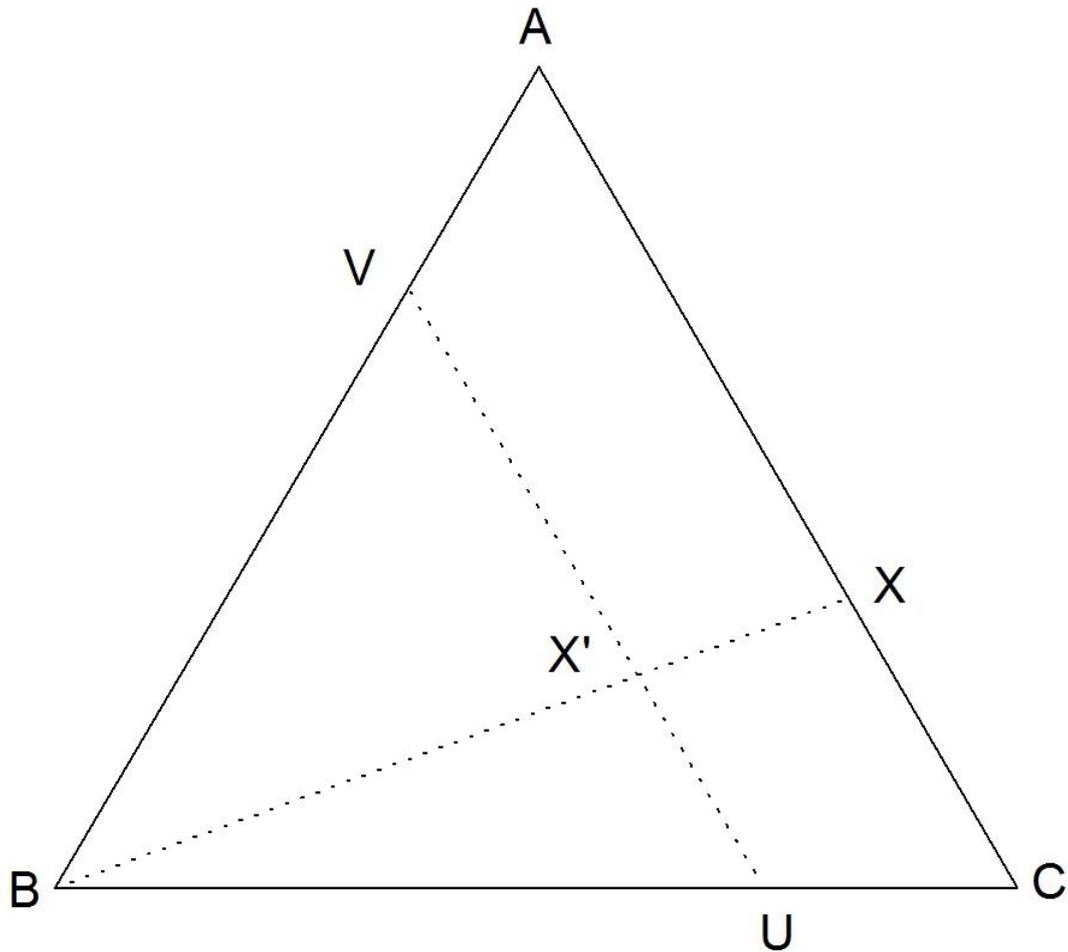


Figura 5.55: rapporto costante tra i costituenti per rette intersecanti un segmento uscente da un vertice.

Rappresentano miscele nelle quali il rapporto tra due costituenti (nel caso specifico A e C) rimane costante:

$$\frac{XC}{XA} = \frac{X'U}{X'V}$$

Regola delle fasi in un diagramma ternario

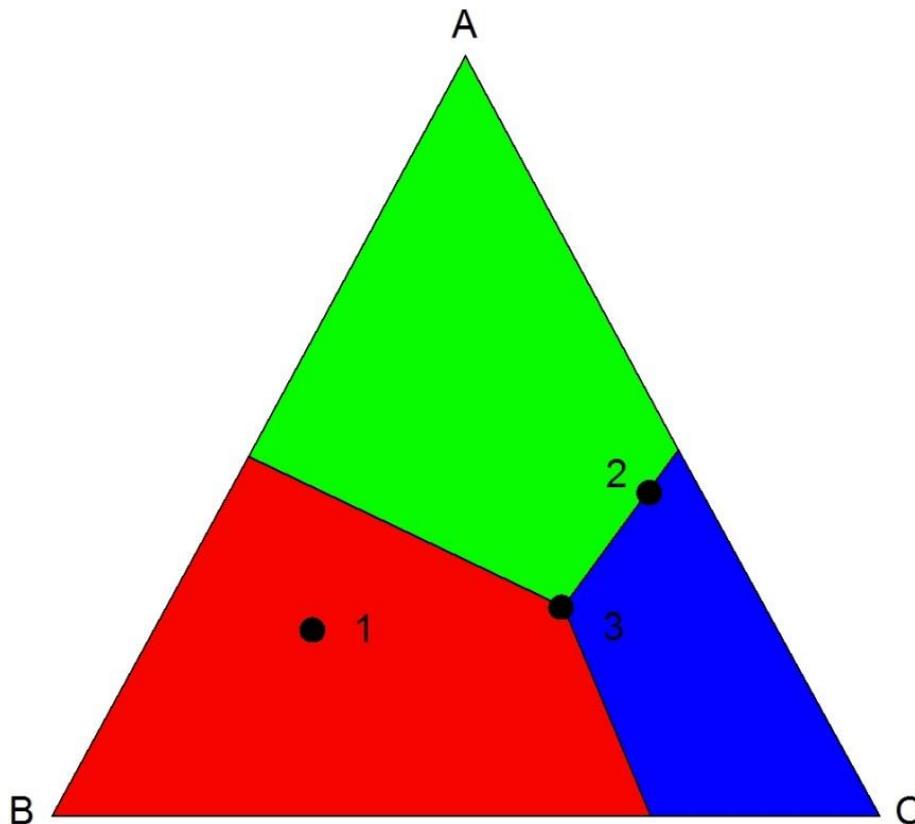


Figura 5.56: generica sezione isoterma allo stato solido.

Sul punto 1 che si trova nel campo di liquidus di B coesistono la fase B e il liquido. Per la regola delle fasi  $C=3$ ,  $F=2$  per cui  $V=3-2+1=2$ . Il sistema risulterà quindi divariante cioè il sistema può cambiare sia in composizione che in temperatura senza che vi sia variazione del numero di fasi presenti.

Sul punto 2 (sul linea di confine tra i campi di liquidus di A e di C) coesistono la fase A, la fase C ed il liquido. Per la regola delle fasi allora:  $C=3$ ;  $F=3$ , e quindi  $V=3-3+1=1$ . L'equilibrio è univariante, ovvero il sistema può cambiare in composizione ma la temperatura deve variare in accordo, senza alterare il numero di fasi presenti.

Sul punto 3 (all'intersezione dei tre campi di liquidus) coesistono la fase B, la fase C, la fase A ed il liquido. Per la regola delle fasi allora:  $C=3$ ;  $F=4$ , e quindi  $V=3-4+1=0$ . L'equilibrio è invariante, ovvero il sistema non può cambiare in composizione nè in temperatura senza alterare il numero di fasi presenti.

#### TEOREMA DI ALKEMADE

Ad ogni curva univariante di un diagramma ternario (curva su cui coesistono due solidi ed un liquido) corrisponde una linea di Alkemade, che è il segmento che unisce la composizione chimica dei due solidi in equilibrio sulla curva.

Il teorema di Alkemade recita:

- il senso di diminuzione della temperatura su una curva univariante si allontana dalla linea di Alkemade;
- se la retrotangente (la tangente seguita in senso inverso a quello di diminuzione della temperatura) tracciata da un punto della linea univariante interseca la linea di Alkemade, la curva univariante in quel punto è una curva di sottrazione (cotettica), ovvero dal liquido si formano le due fasi solide in equilibrio ( $liq \rightarrow A+B$ ).
- se la retrotangente tracciata da un punto della linea univariante non interseca la linea di Alkemade ma un suo prolungamento, il punto sulla linea univariante è un punto di reazione

(peritettico), ovvero una fase solida formatasi reagisce con il liquido per formare l'altra fase solida (es.:  $A+liq \rightarrow B$ ). La fase in reazione è quella più lontana dall'intersezione sul prolungamento;

d) se la curva univariante interseca la linea di Alkemade (p.es. a volte sui bordi del diagramma ternario), il punto di intersezione è un massimo della curva univariante.

In accordo alla regola della leva, i segmenti formati sulla linea di Alkemade dal punto di intersezione delle retrotangenti e dalle composizioni delle fasi solide danno le proporzioni relative delle fasi solide che cocrisallizzano istantaneamente dal liquido.

Dopo aver identificato il senso della diminuzione di temperatura sulle linee univarianti, nonché il tipo di curva univariante (cotettica, peritettica), è possibile identificare il tipo di punti invarianti, ovvero i punti di intersezione di tre linee univarianti (o di tre campi di liquidus contigui)

Questi concetti sono perfettamente validi anche se le fasi che cristallizzano sono soluzioni solide, nel qual caso occorre tenere conto della composizione della soluzione solida su ogni punto delle curve univarianti.

N.B. un composto è a fusione incongruente quando il punto (o il suo range di composizione se si tratta di una soluzione solida) non giace all'interno del suo campo di stabilità.

### COTETTICHE E CURVE DI REAZIONE

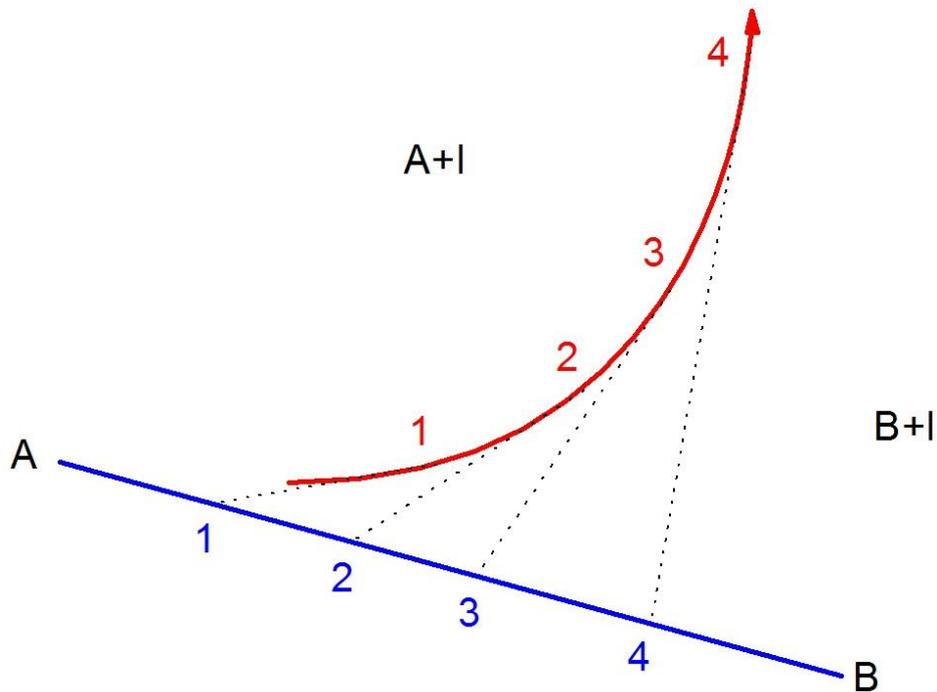
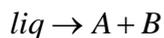


Figura 5.57: cotettica di Alkemade

Coeutettica, curva di sottrazione



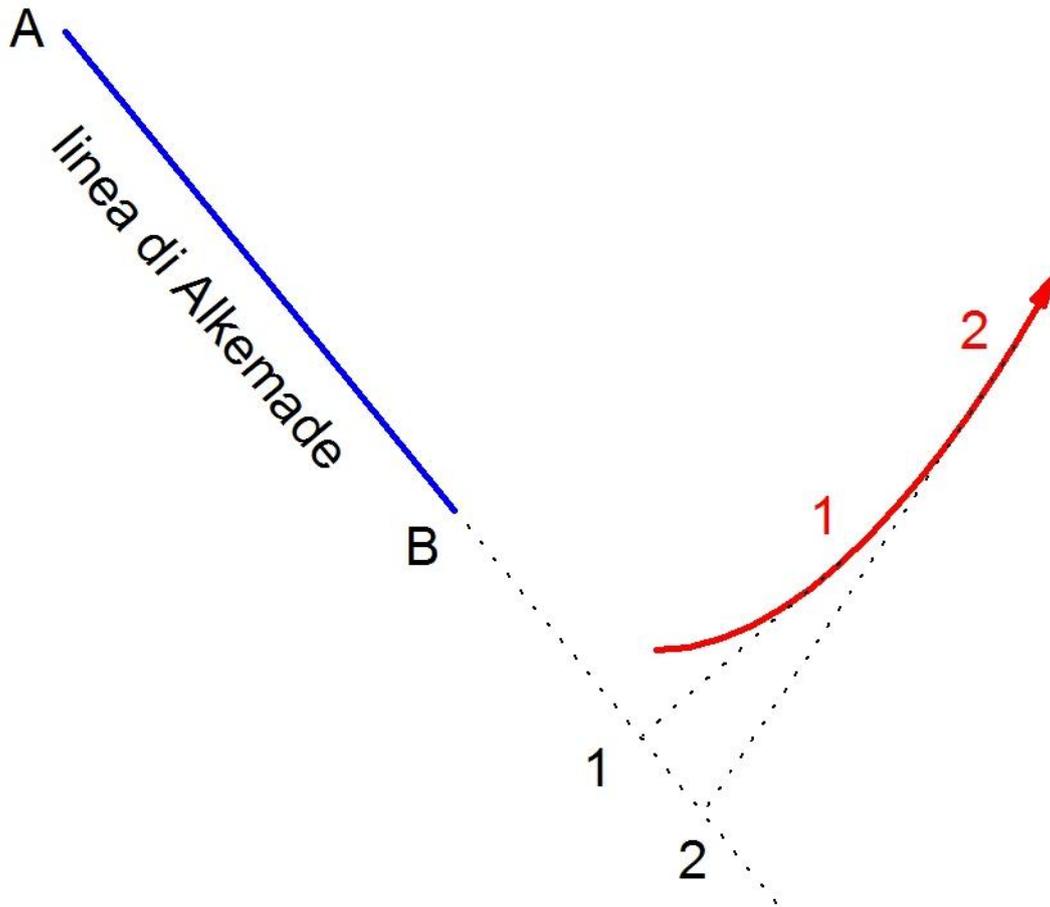
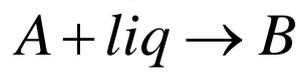


Figura 5.58: linea di Alkemade.

Reazione peritettica



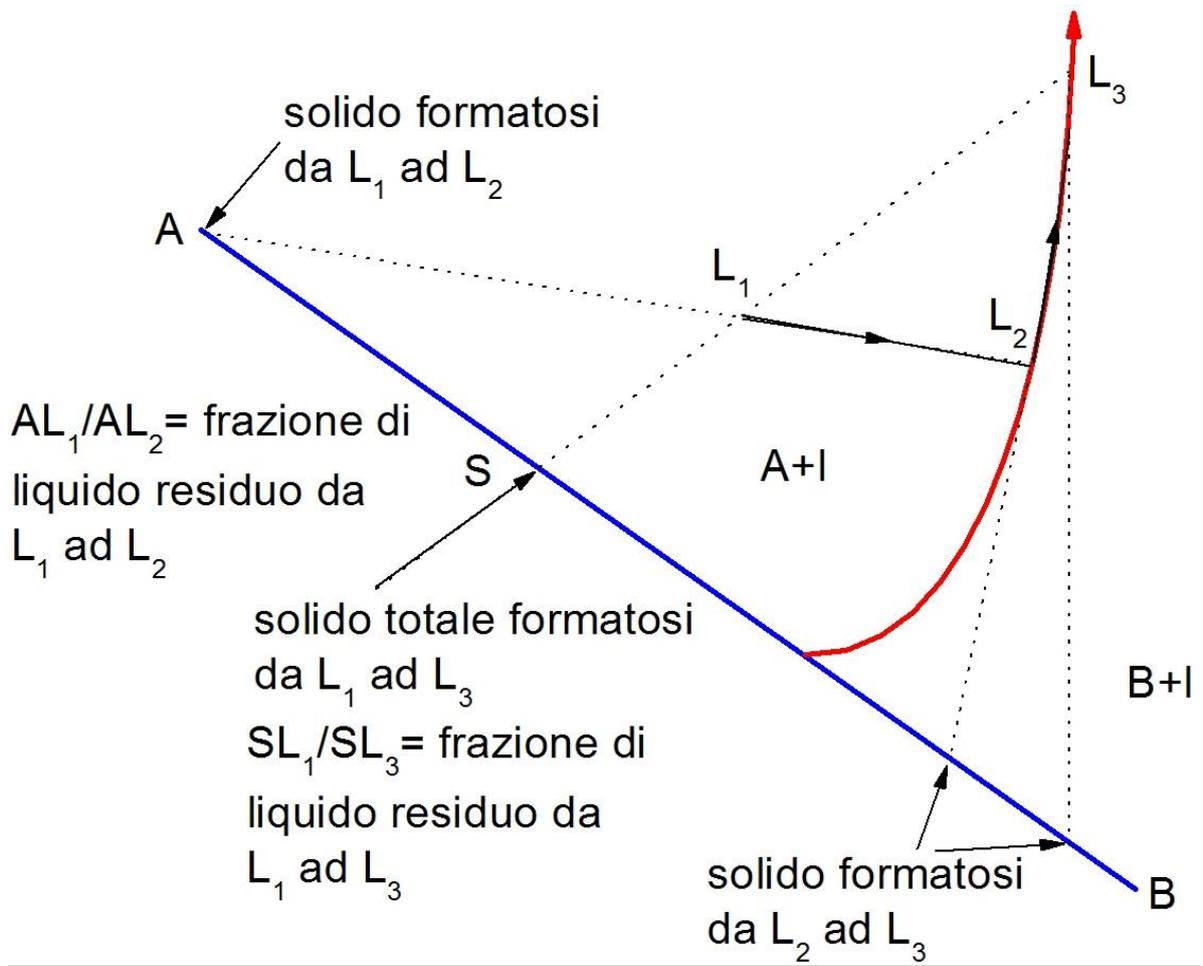


Figura 5.59: descrizione delle fasi attraverso la linea di Alkemade.

Regola della leva

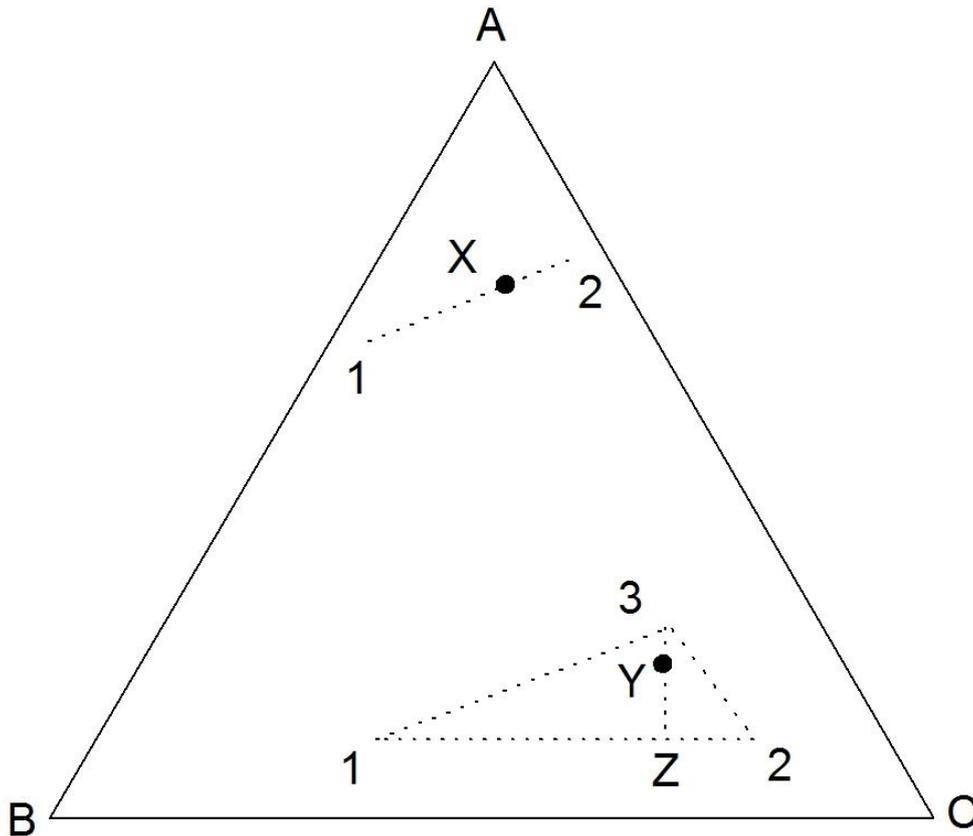


Figura 5.60: regola della leva per i diagrammi ternari.

$$\frac{X2}{X1} = \frac{m_1}{m_2}$$

$$\frac{3}{1+2} = \frac{YZ}{Y3}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{2Z}{1Z}$$

### TRIANGOLI DI ALKEMADE

Le linee di Alkemade hanno il loro corrispettivo bidimensionale nei triangoli di Alkemade, formati dalla composizione delle tre fasi solide che coesistono in un punto invariante.

Un liquido che è contenuto in un determinato triangolo di Alkemade deve concludere la sua cristallizzazione nel punto invariante in cui sono coesistenti le tre fasi solide del triangolo.

Se il punto invariante di pertinenza giace all'interno del triangolo di Alkemade, esso è un minimo termico (un eutettico ternario).

Se esso giace al di fuori del triangolo di Alkemade, esso non è un minimo termico, ed è quindi un punto di reazione.

I punti di reazione sono di due tipi.

I triangoli di Alkemade, nonchè le linee di Alkemade, per definizione non si possono intersecare; al massimo possono avere un lato in comune.

TOPOLOGIA DEI PUNTI INVARIANTI NEI DIAGRAMMI DI FASE TERNARI

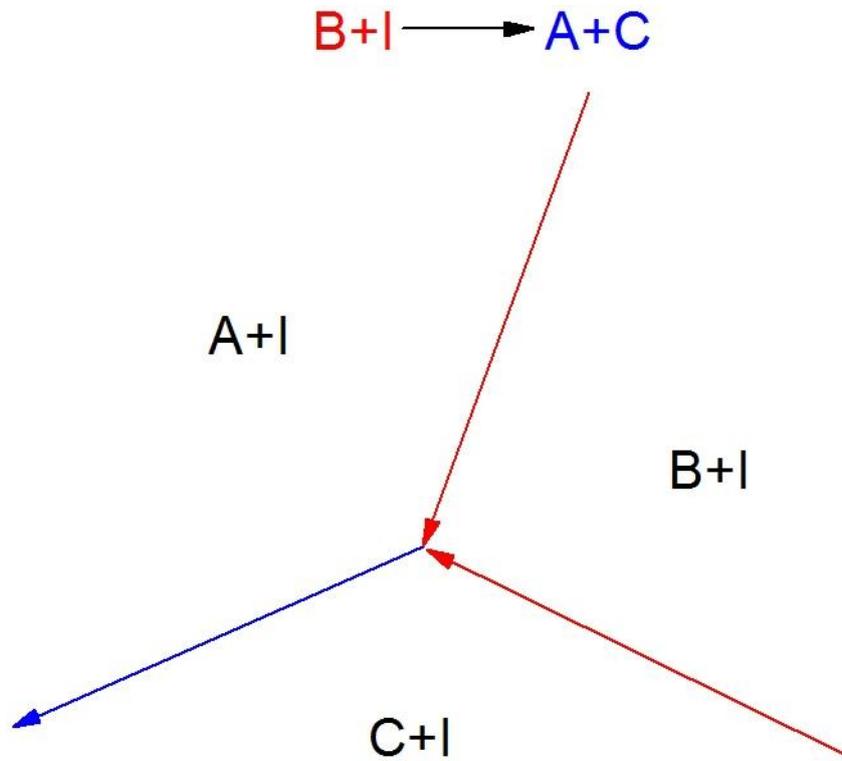


Figura 5.61: punto di reazione

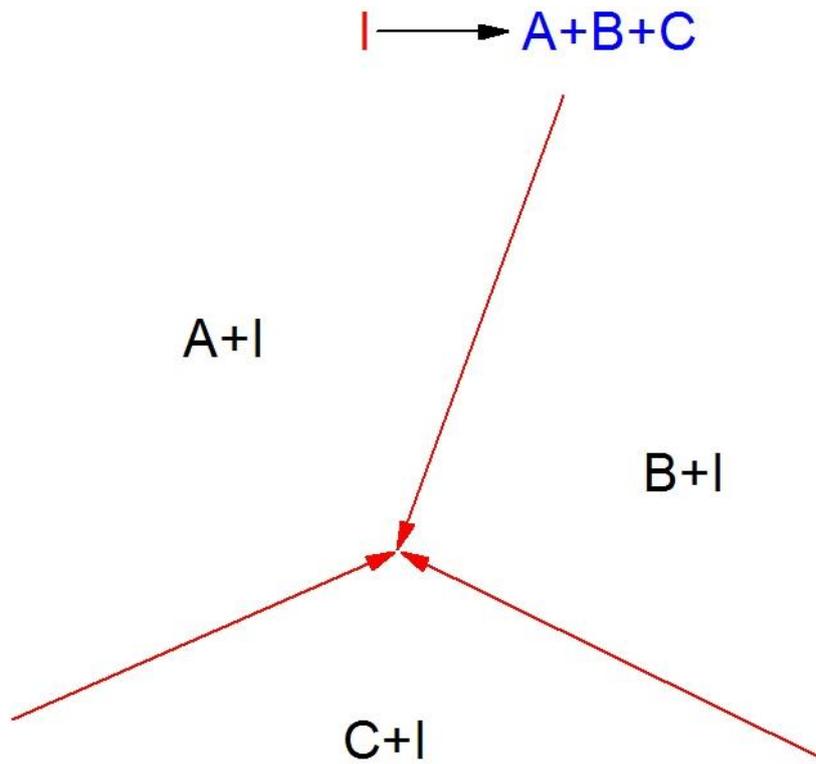


Figura 5.62: punto eutettico

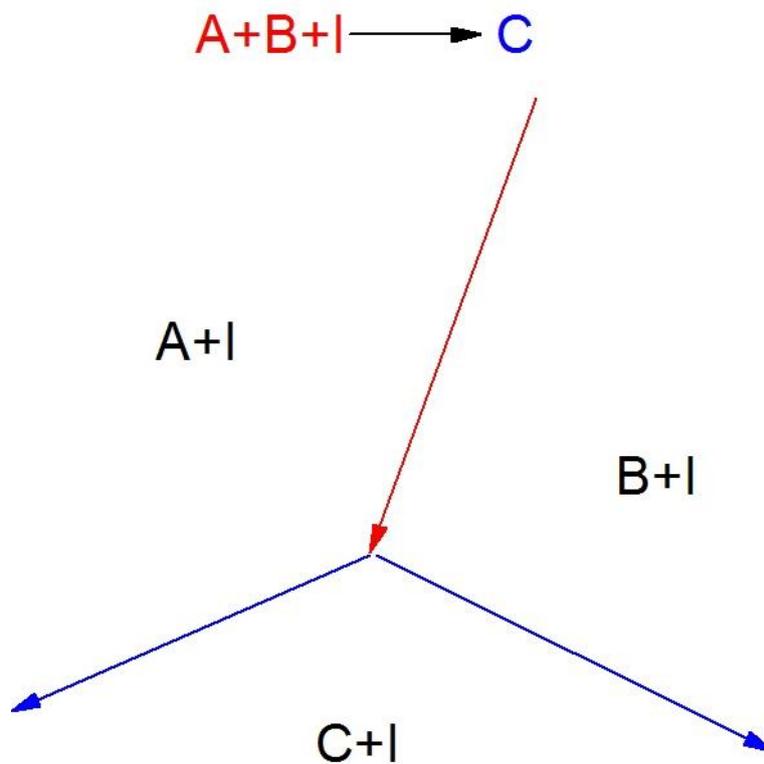


Figura 5.63: punto di distribuzione

TRAIETTORIE DI CRISTALLIZZAZIONE ALL'INTERNO DEL CAMPO DI STABILITA' DI MISCELE ISOMORFE

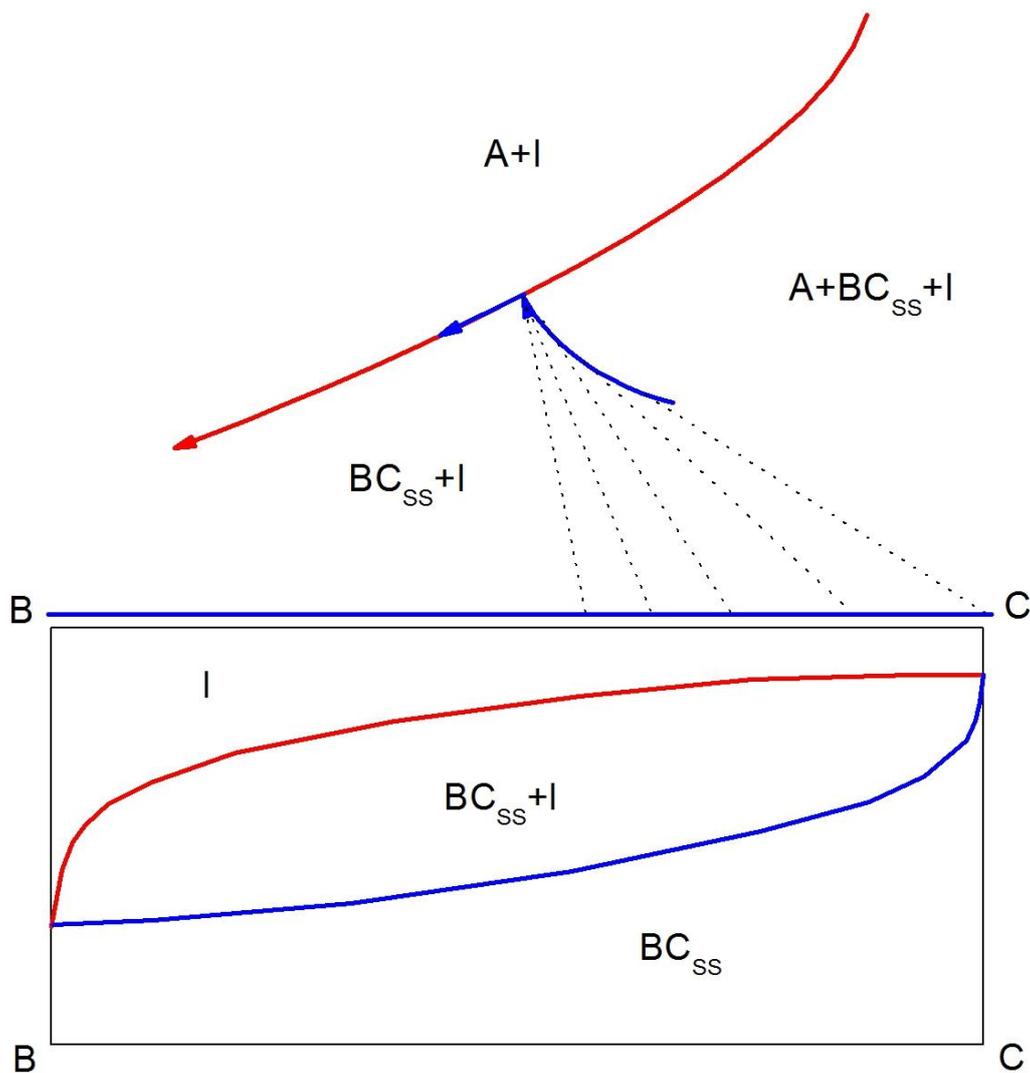


Figura 5.64: traiettorie di cristallizzazione all'interno del campo di stabilità di miscele isomorfe.

Le traiettorie di cristallizzazione all'interno del campo di stabilità di miscele isomorfe sono curve, anzichè segmenti di retta.

Questo è dovuto ovviamente al fatto che non cristallizza sempre una fase a composizione chimica fissa bensì una miscela di composizione variabile, sempre più ricca del componente bassofondente al diminuire della temperatura del sistema, e ricavabile dall'intersezione della retrotangente alla traiettoria di cristallizzazione con linea di composizione della miscela isomorfa.

La composizione della miscela può essere ottenuta proiettando dall' altra fase che cristallizza sulla cotettica la composizione del liquido sul linea di composizione della miscela isomorfa e riconducendo il liquido al diagramma binario corrispondente.

La concavità della traiettoria di cristallizzazione è rivolta sempre dal lato opposto a quello del termine della miscela di più bassa temperatura.

Le linee di Alkemade sulla curva cotettica congiungeranno le differenti composizioni della miscela isomorfa e dell'altra fase in cotettica.

#### ESEMPI DI DIAGRAMMI TERNARI

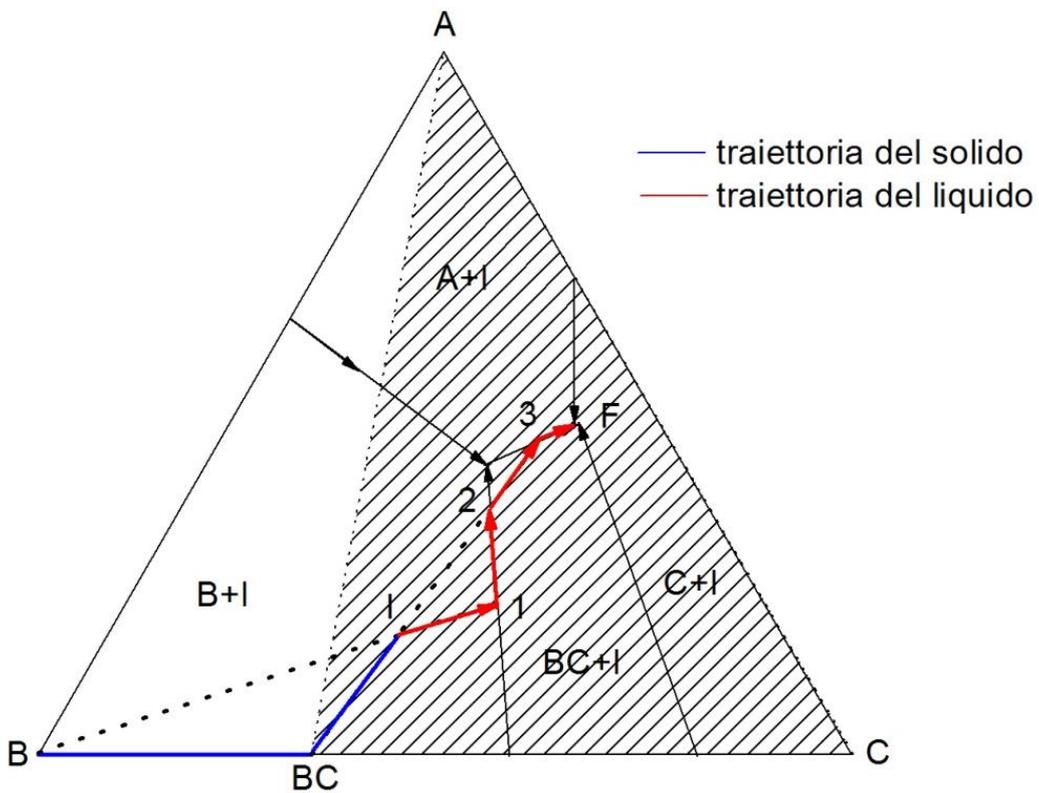
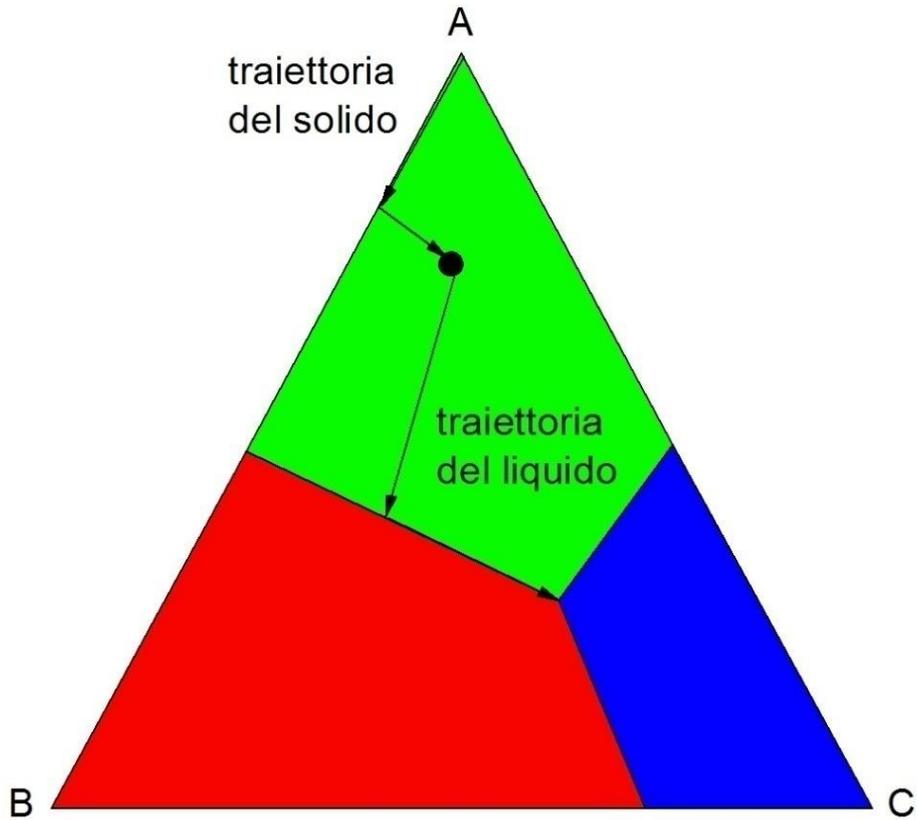


Figura 5.65: traiettorie di trasformazione in un diagramma ternario.

Liquidi nel triangolo bianco chiaro termineranno la cristallizzazione nel punto r, liquidi nel triangolo tratteggiato termineranno la cristallizzazione in F.

Da notare che il liquido nel punto 2 sarà colineare con il liquido iniziale e con BC. Questo significa che la reazione di B con il liquido sarà terminata, B si è esaurito, ed il liquido sarà in grado di entrare all'interno del campo di stabilità di BC, essendo il sistema diventato divariante.

DIAGRAMMA CON COMPOSTO A FUSIONE INCONGRUENTE E PUNTO DI DISTRIBUZIONE

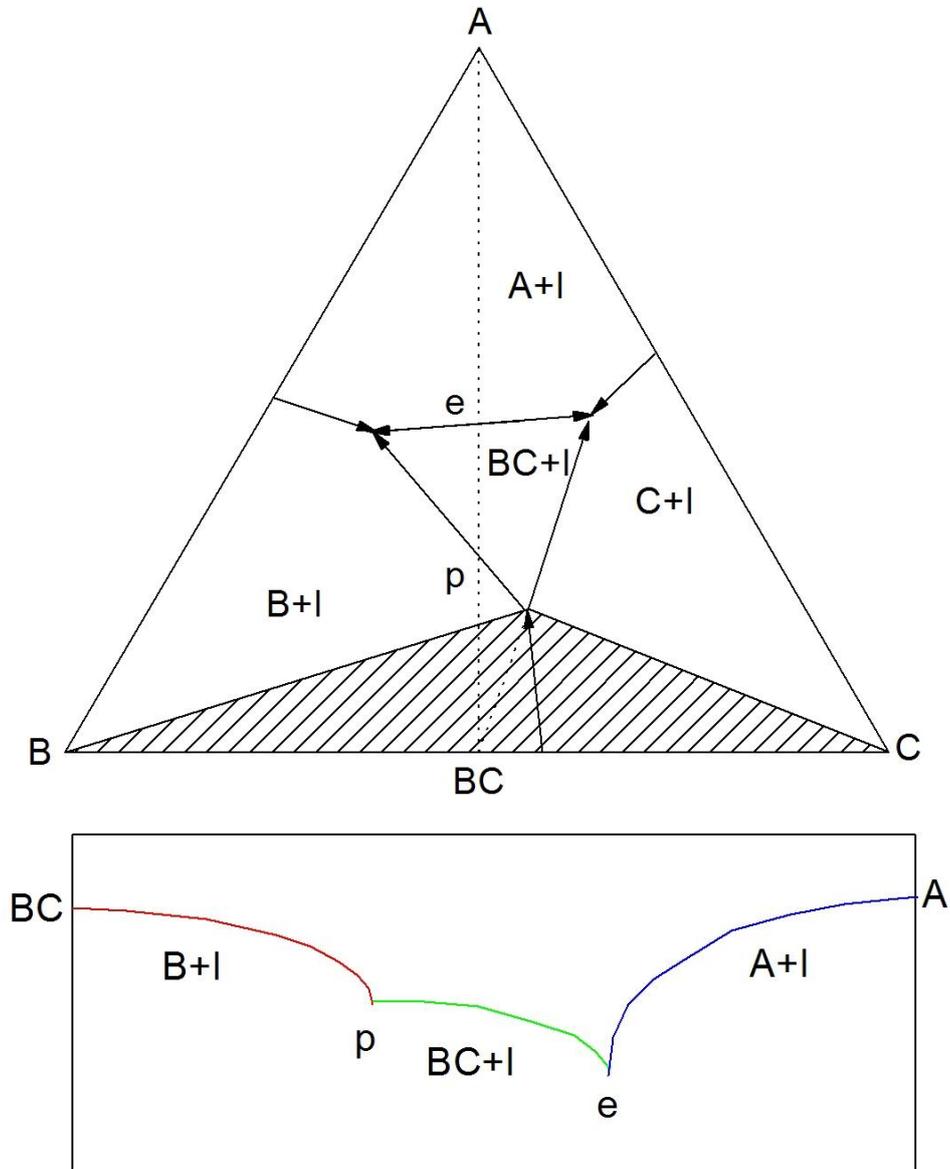


Figura 5.66: rappresentazione schematica del diagramma binario BC-A

Il triangolo tratteggiato indica le composizioni che evolveranno verso il punto di distribuzione (p). I liquidi potranno uscire dal punto di distribuzione verso sinistra o verso destra se provengono rispettivamente dai sottotriangoli BpBC oppure CpBC. Sono inoltre presenti curve peritetiche e barriere termiche

CRISTALLIZZAZIONE ALL'EQUILIBRIO E CRISTALLIZZAZIONE FRAZIONATA

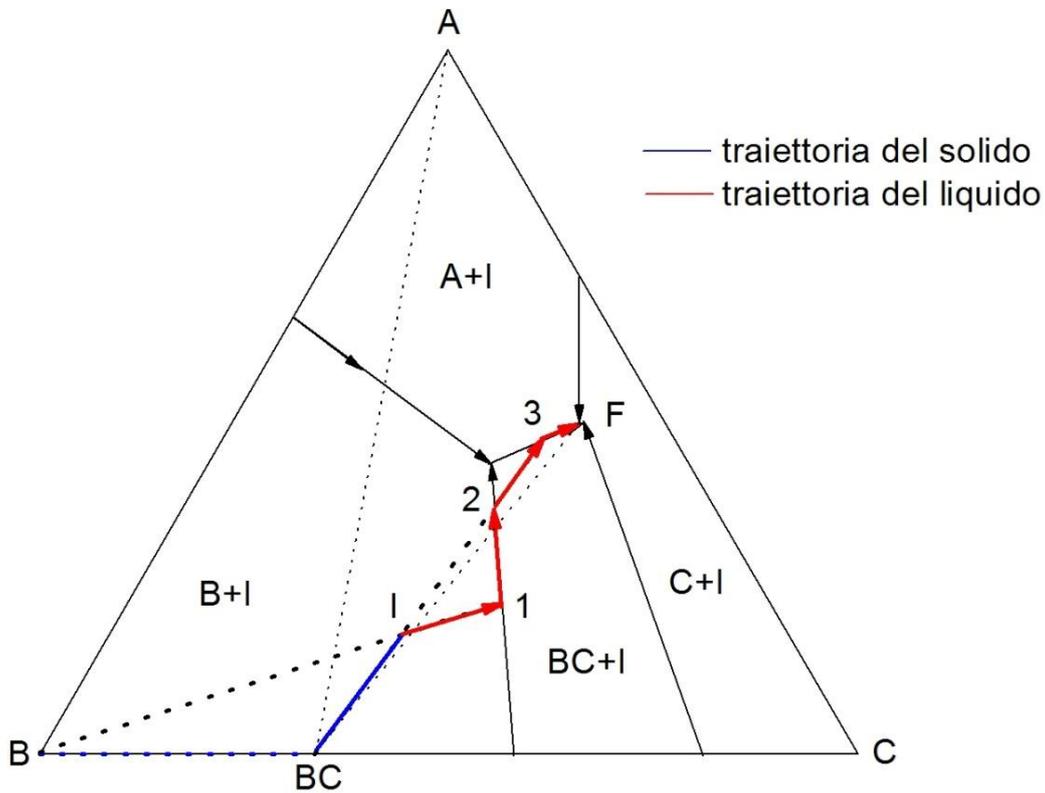


Figura 5.67: cristallizzazione frazionata.

a: cristallizzazione all'equilibrio. Il solido è sempre in contatto con il liquido e può quindi reagire per formare un'altro solido, cambiando gradualmente di composizione  
 solidi formatisi effettivamente: BC (da I a 3), BC+A (da 3 a F), BC+A+C (eutettico)

b: cristallizzazione frazionata. Il solido formatosi non reagisce con il liquido e si separa, permettendo al liquido residuo (che rappresenta il sistema) di spostarsi ben dentro il campo di BC, ed addirittura di andare in cotettica con C prima di raggiungere l'eutettico ternario  
 solidi formatisi effettivamente: B (da I a 1), BC (da 1 a 2), BC+C (da 2 a F), BC+A+C (eutettico)

Esempio di diagramma ternario con completa miscibilità dei tre componenti

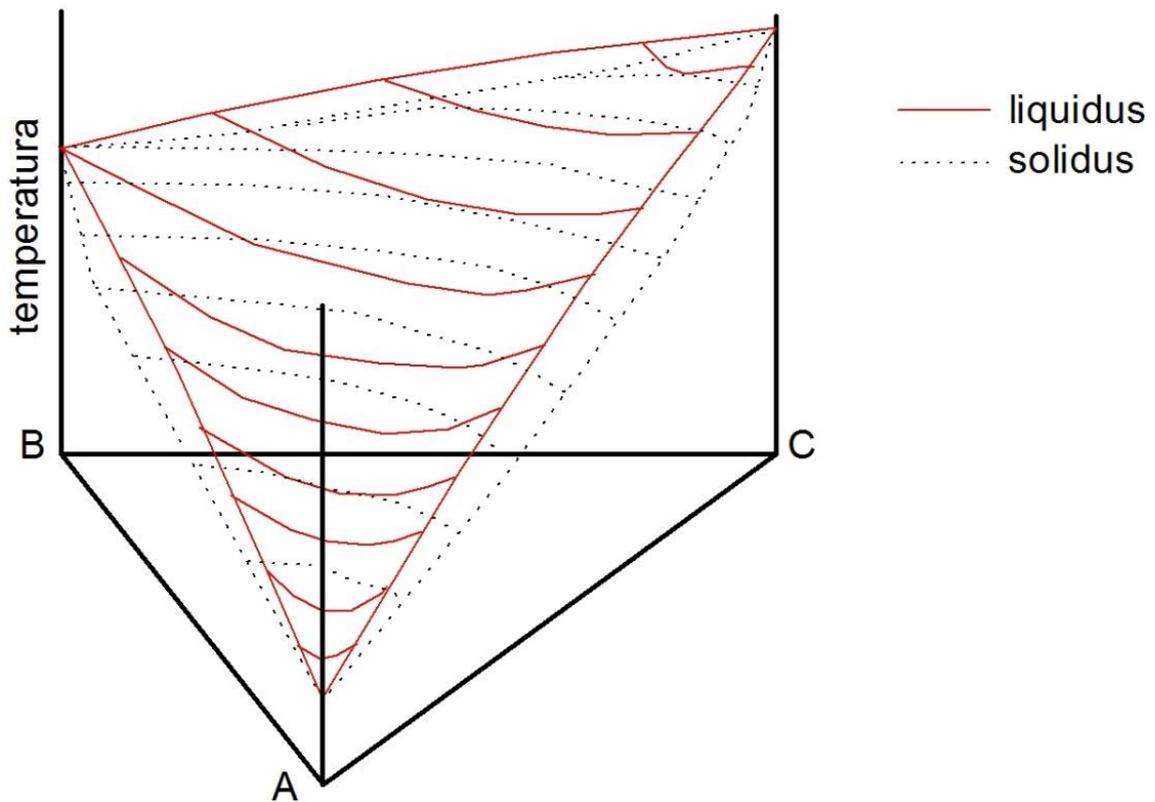


Figura 5.68: diagramma ternario con completa miscibilità dei tre costituenti.

Sulle facce del prisma si riconoscono i diagrammi binari. Le linee rappresentano intersezioni delle superfici di liquidus e solidus con sezioni isoterme.

Proiettando le sezioni su un piano:

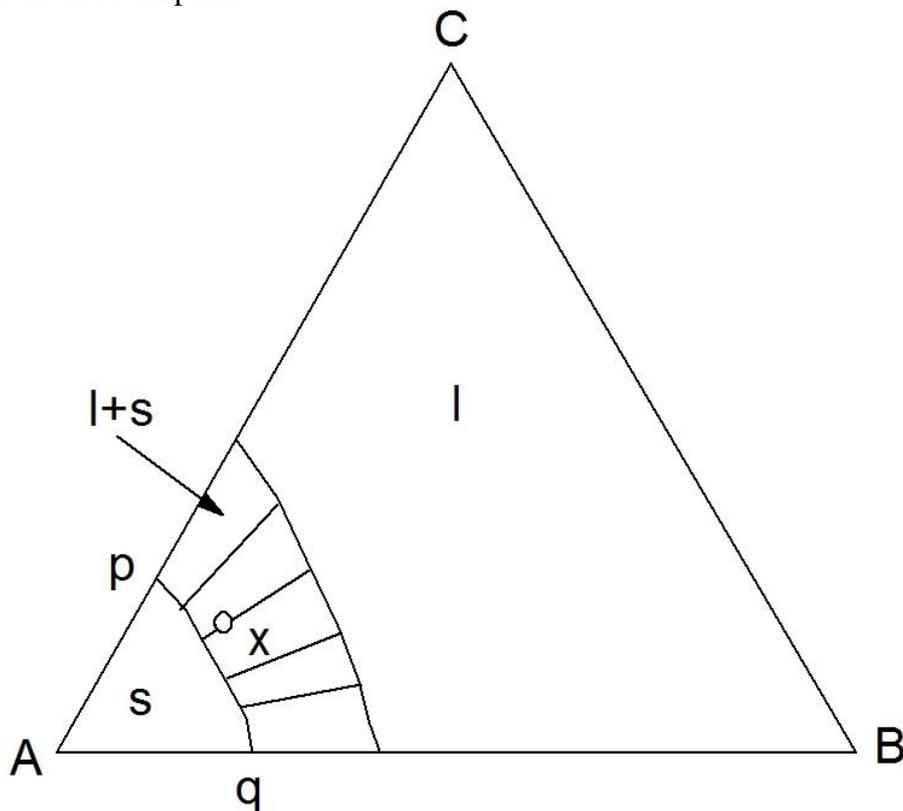


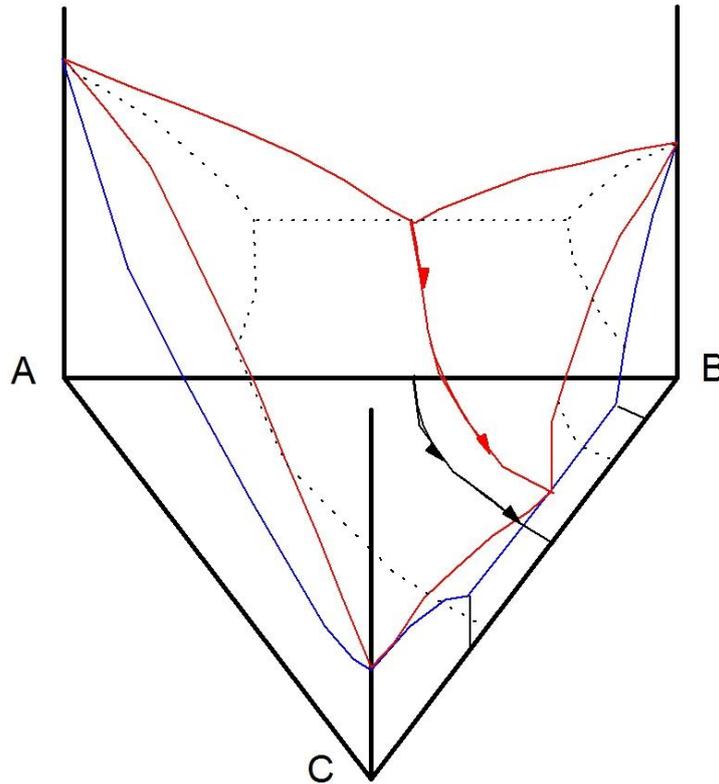
Figura 5.69: zone di coesistenza liquido-solido.

si riconoscono le regioni in cui è stabile una fase sola (s, l) oppure una miscela di fasi (l + s). Le composizioni delle fasi in equilibrio tra loro sono mostrate dalle linee interne.

Una sezione verticale individua in segmento sul triangolo di Gibbs e mostra le regioni di stabilità delle fasi o delle loro miscele in funzione della temperatura.

Diagrammi di stato con eutettici.

Esempio di due eutettici binari e proiezione sul triangolo di Gibbs.



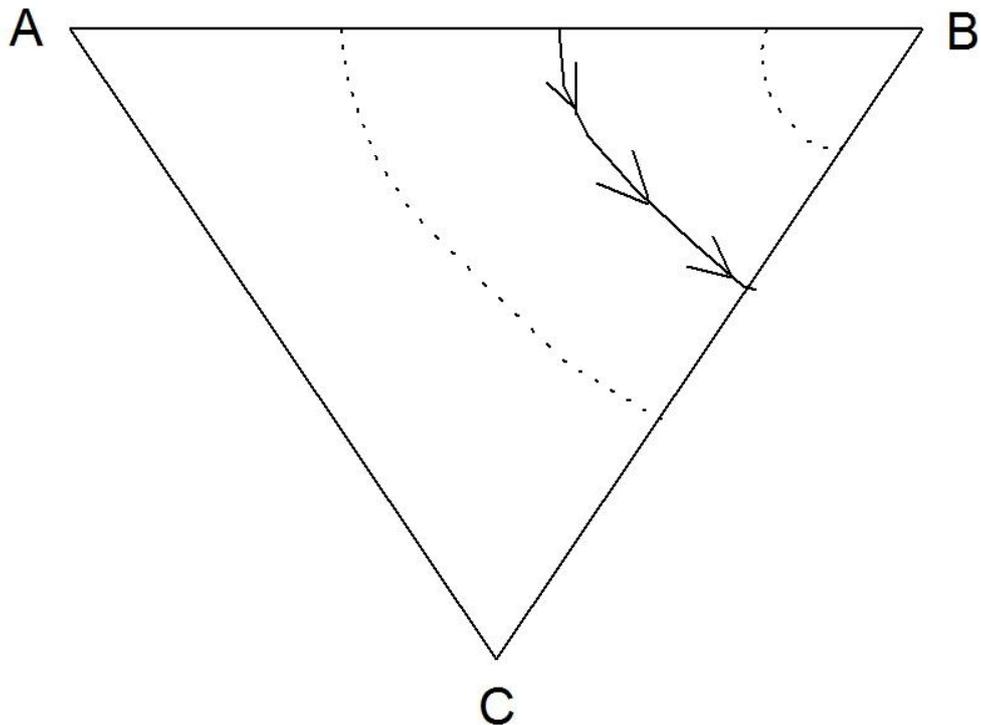


Figura 5.70: diagramma ternario con due eutettici binari.

Osserviamo ora le trasformazioni che avvengono durante il raffreddamento di una lega generica. La composizione del materiale è indicata dal punto nero.

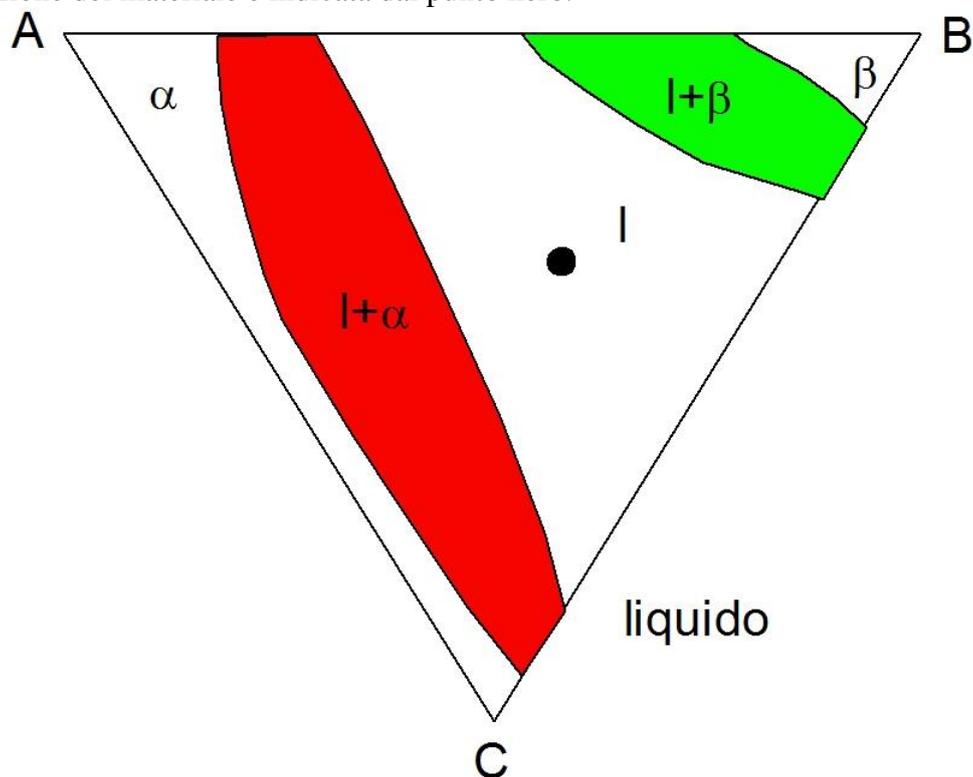


Figura 5.71: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero è allo stato liquido.

Liquido: la lega è liquida (varianza 3). In tutte le altre regioni del diagramma si hanno equilibri bifasici.

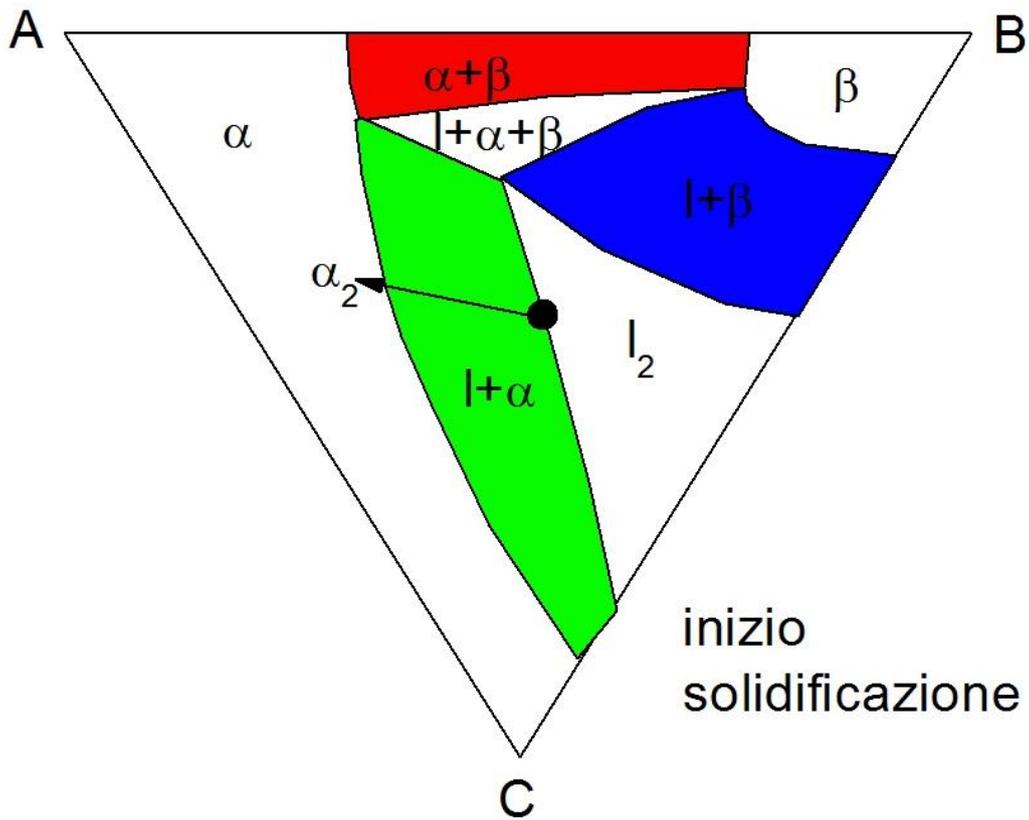


Figura 5.72: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero inizia la solidificazione.

Inizio solidificazione: la temperatura ha raggiunto il punto di liquidus per la lega. Inizia la solidificazione di  $\alpha$  (varianza 2).

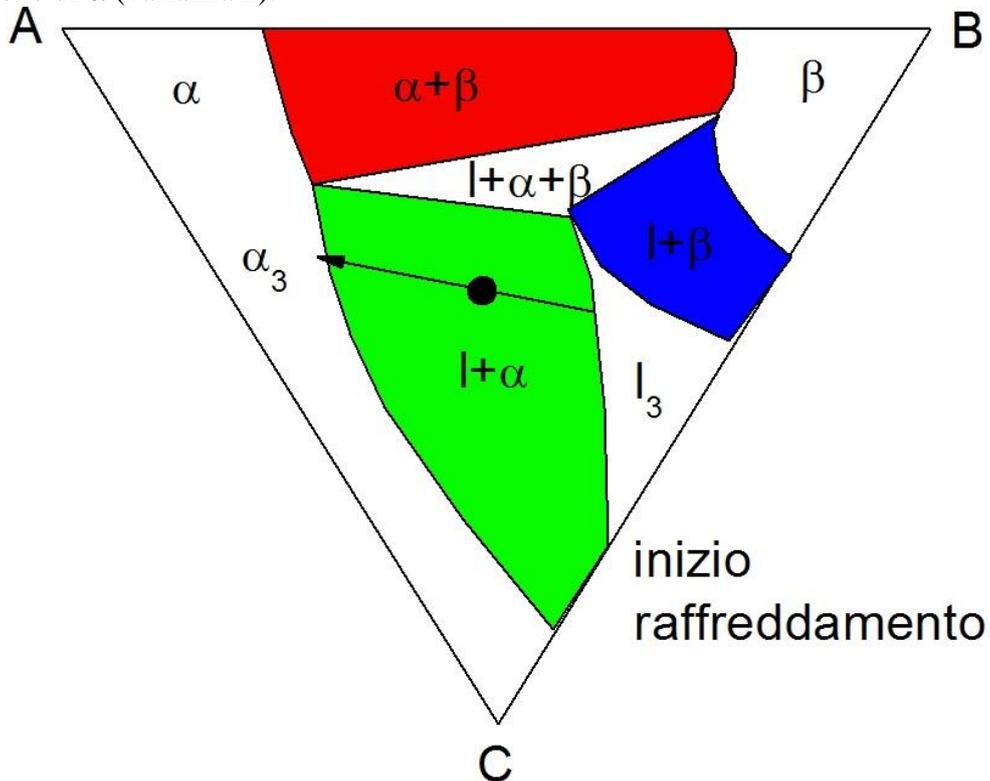


Figura 5.73: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero forma la fase solida  $\alpha$ .

Inizio raffreddamento: la lega è in campo bifasico. La freccia collega le composizioni in equilibrio.

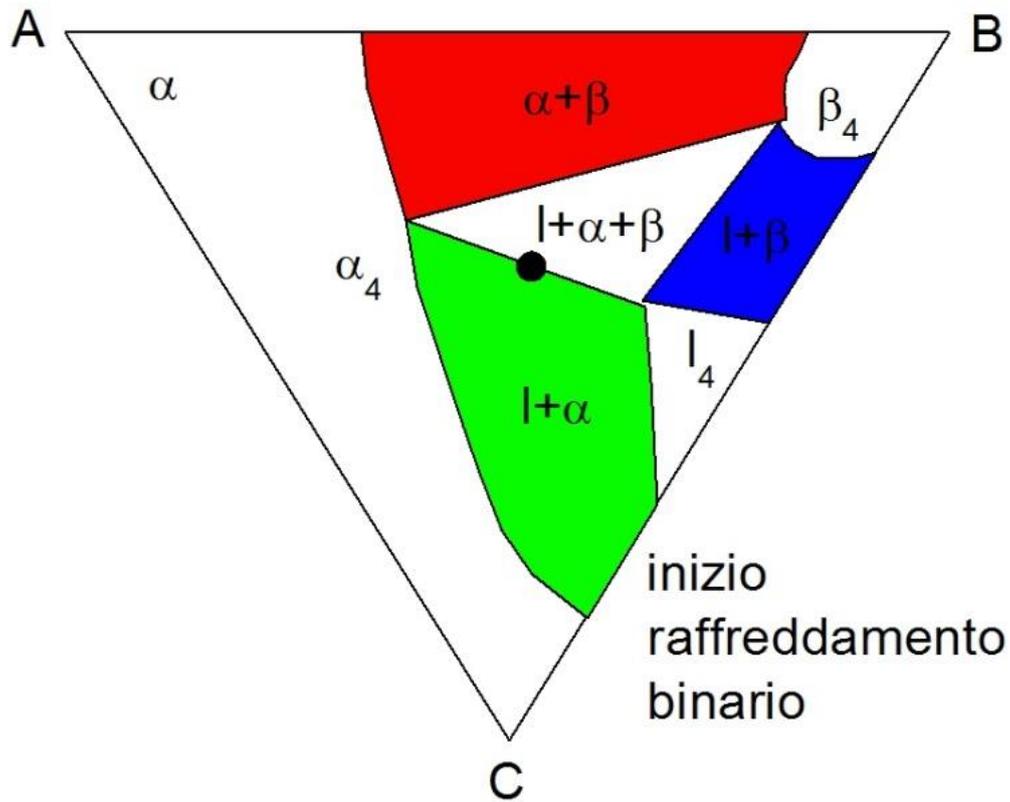


Figura 5.74: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero forma la fase solida  $\alpha$  e la fase solida  $\beta$ .

Inizio del raffreddamento binario: la lega si trova sul lato del triangolo che esprime l'equilibrio trifasico. Inizia anche la solidificazione di  $\beta$  (varianza 1).

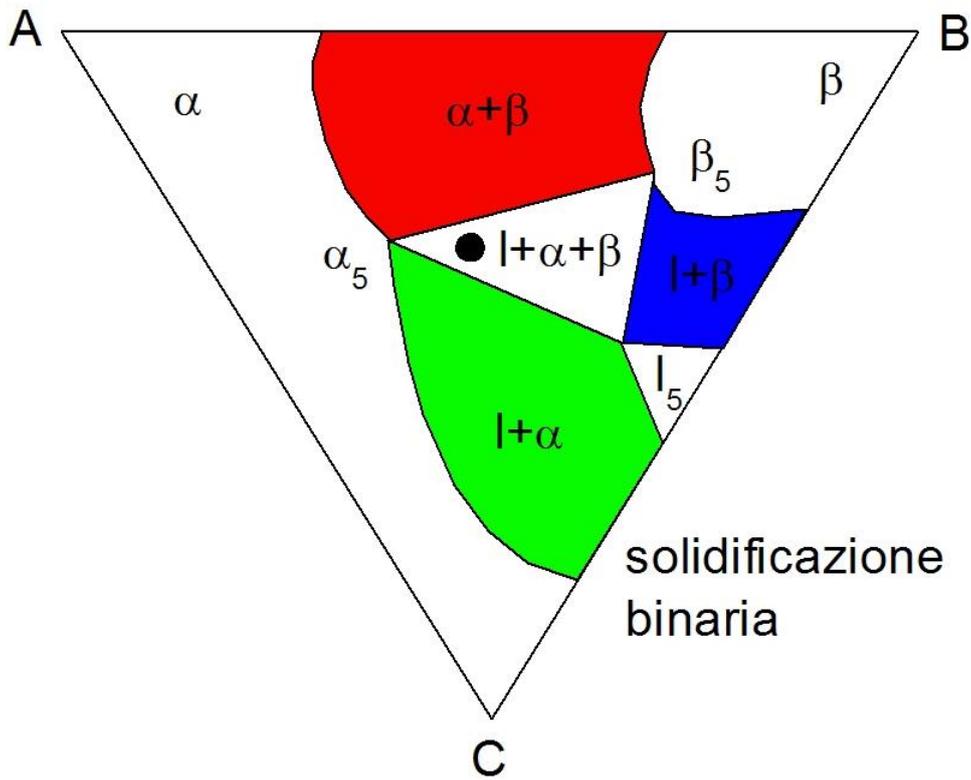


Figura 5.75: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero raffreda nella fase solida  $\alpha$  e  $\beta$ .

Solidificazione binaria: la lega è in campo trifasico. Le composizioni in equilibrio si trovano ai vertici del triangolo.

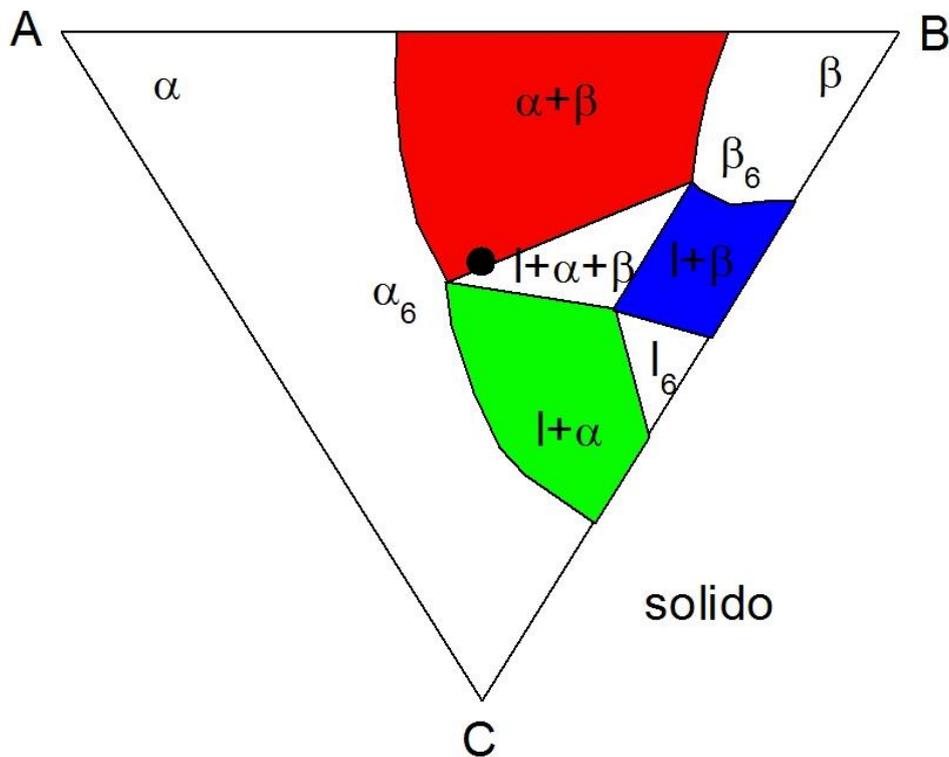


Figura 5.76: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero termina la solidificazione.

Solido: la temperatura ha raggiunto il punto di solidus per la lega. Finisce la solidificazione.

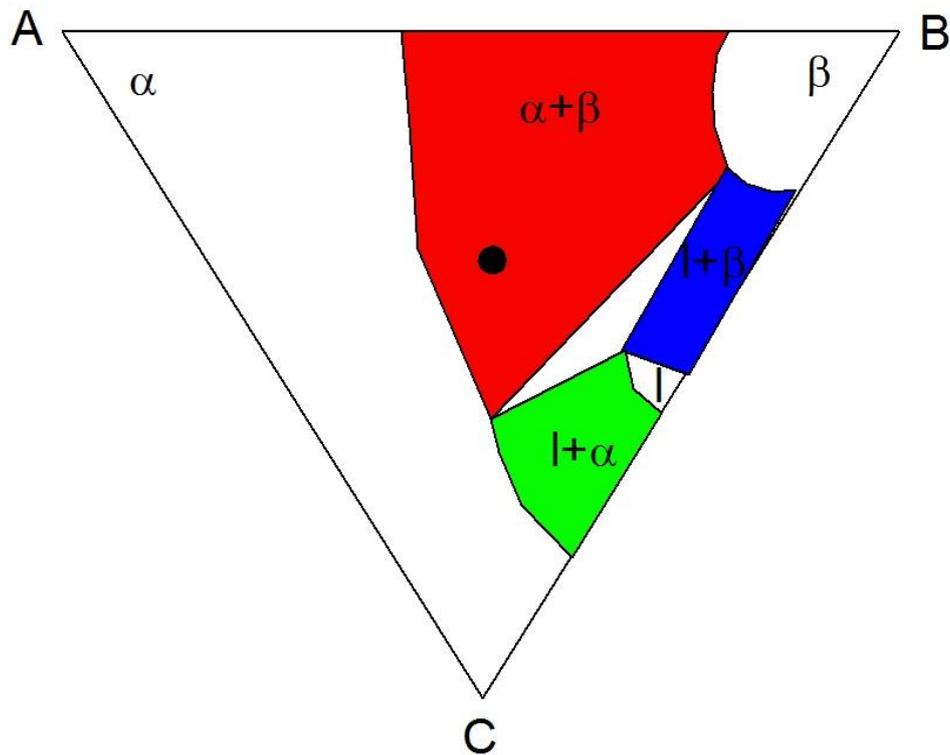


Figura 5.77: sezione isoterma in cui il composto individuato dal punto nero raffredda nella fase solida  $\alpha$  e  $\beta$ .

La lega è solida. In altre regioni del diagramma si hanno equilibri bifasici e trifasici che coinvolgono il liquido.

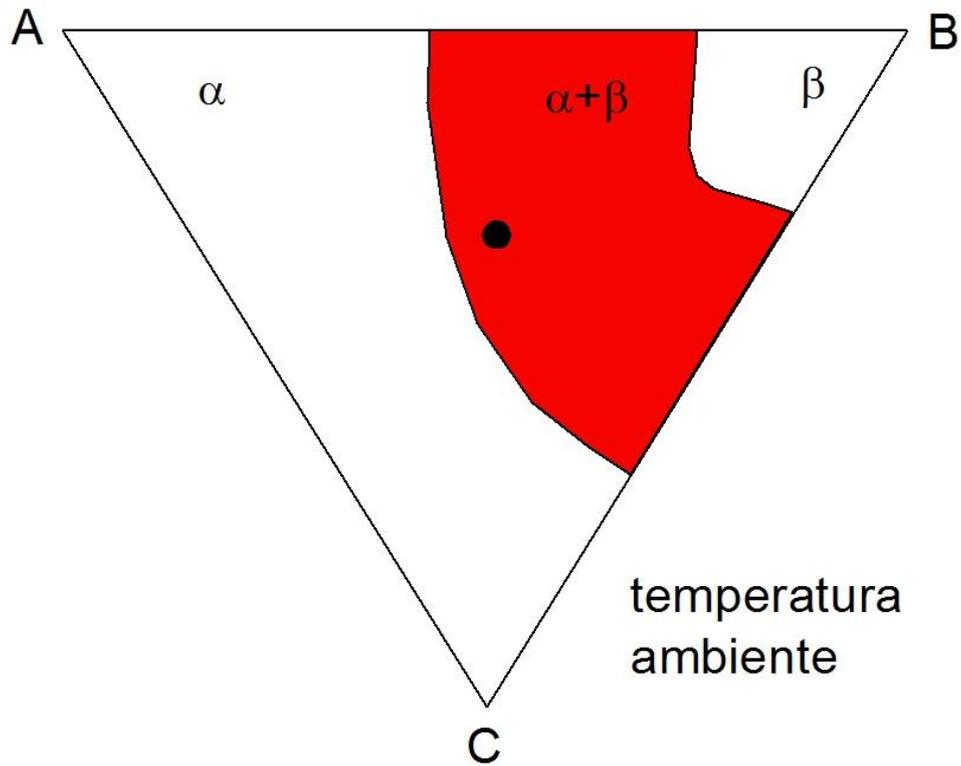


Figura 5.78: sezione isoterma a temperatura ambiente.

Temperatura ambiente: la sezione contiene una regione di coesistenza  $\alpha + \beta$  (varianza 2).

Eutettico ternario

Tre diagrammi binari eutettici danno luogo ad un diagramma eutettico ternario.

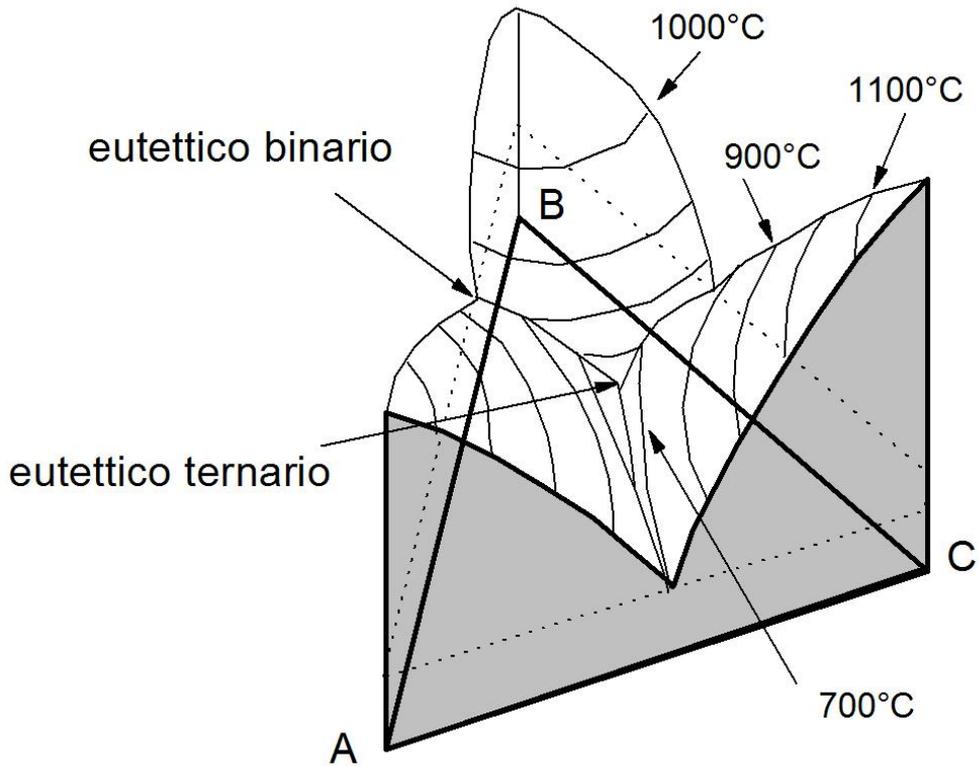
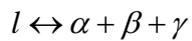


Figura 5.79: diagramma con eutettico ternario.



Le superfici sono zone bifasiche di coesistenza di una fase solida A, B o C e di un liquido di composizione derivante dalla posizione rappresentativa del sistema

$$V = 3 - 2 + 1 = 2$$

Le curve sono trifasiche e sono zone di coesistenza di due fasi solide AB, BC o AC e di un liquido di composizione espressa dal punto sulla curva

$$V = 3 - 3 + 1 = 1$$

La proiezione della superficie di liquidus mostra che l'eutettico ternario cade a temperatura inferiore a quelle dei tre binari.

L'eutettico ternario ha 4 fasi A, B, C e un liquido di composizione eutettica

$$V = 3 - 2 + 1 = 2$$

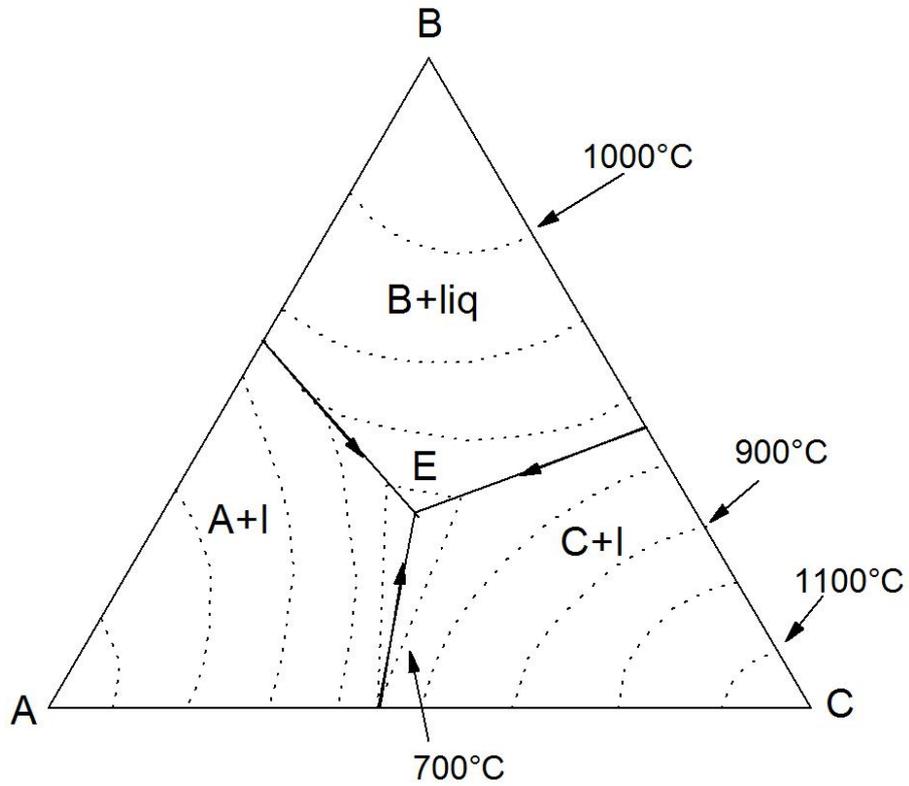


Figura 5.80: sezione isoterma mostrante l'eutettico ternario che cade a temperatura inferiore rispetto ai tre eutettici binari.

Osserviamo ora la situazione di differenti sezioni isoterme.  
 Temperatura superiore all'eutettico ternario:

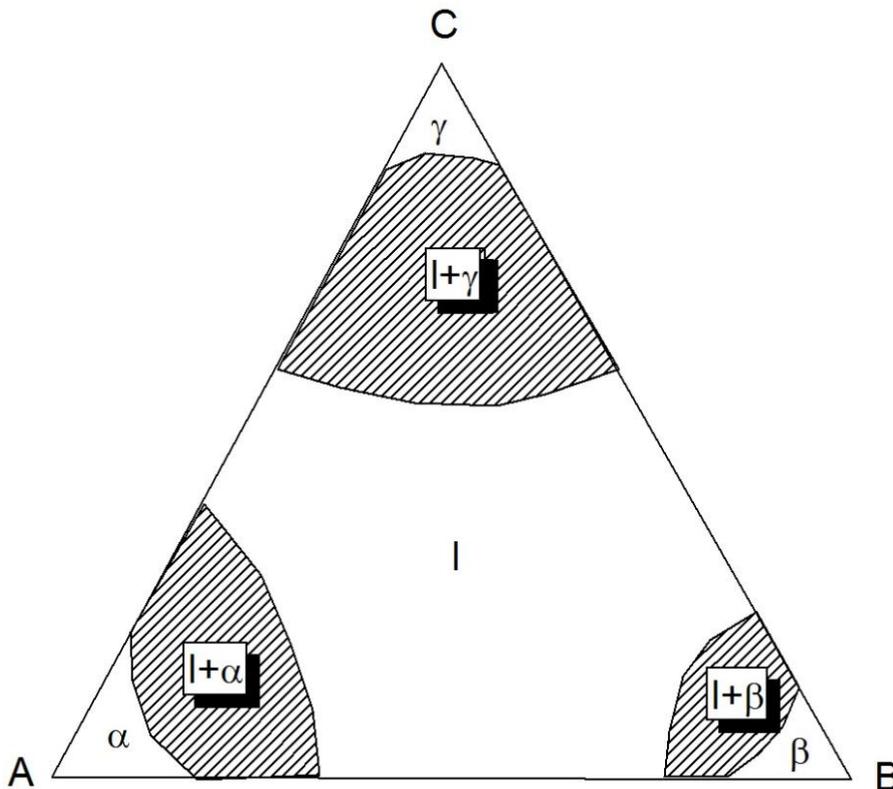


Figura 5.81: sezione isoterma con temperatura superiore a quella dell'eutettico ternario.

le fasi  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  si trovano ai vertici del triangolo. Si riconoscono tre regioni bifasiche.

Temperatura vicina all'eutettico ternario:

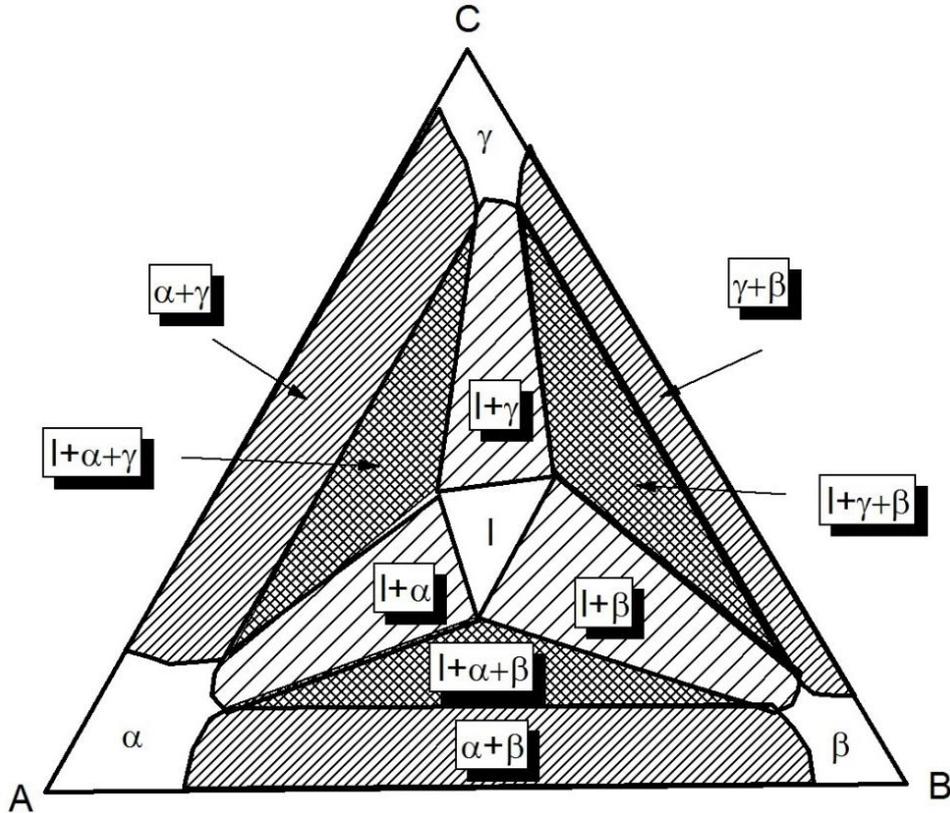


Figura 5.82: sezione isoterma con temperatura molto prossima a quella dell'eutettico ternario.

regioni trifasiche sono rappresentate come triangoli; al loro interno le composizioni in equilibrio si trovano ai vertici del triangolo.

Alla temperatura eutettica il liquido di composizione eutettica (cerchio nero) è in equilibrio con  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

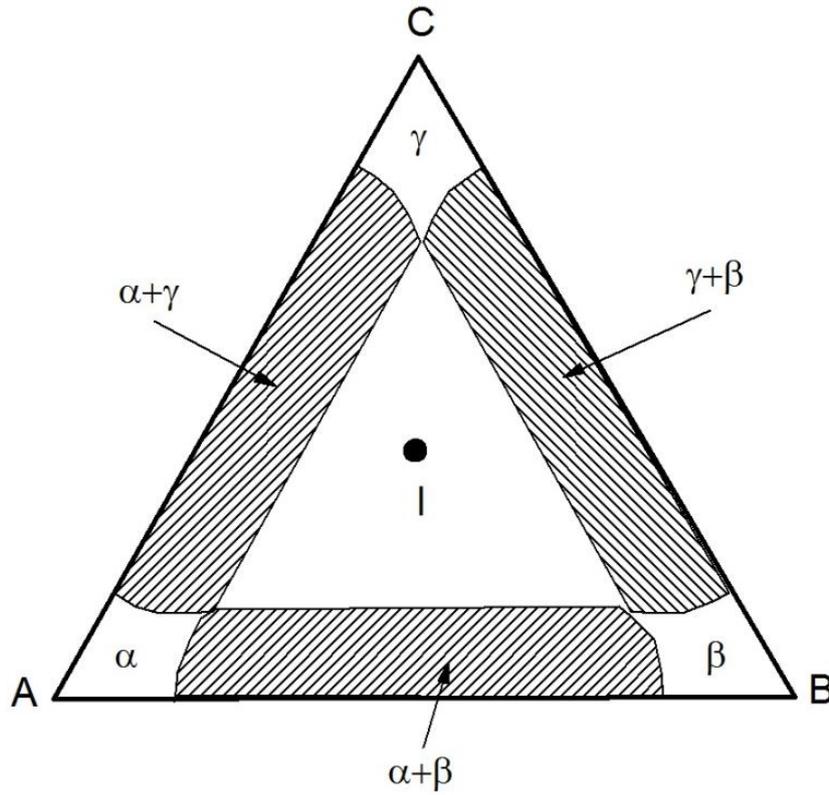


Figura 5.83: trasformazioni di un liquido di composizione eutettica.

Sotto la temperatura eutettica le fasi stabili sono date da

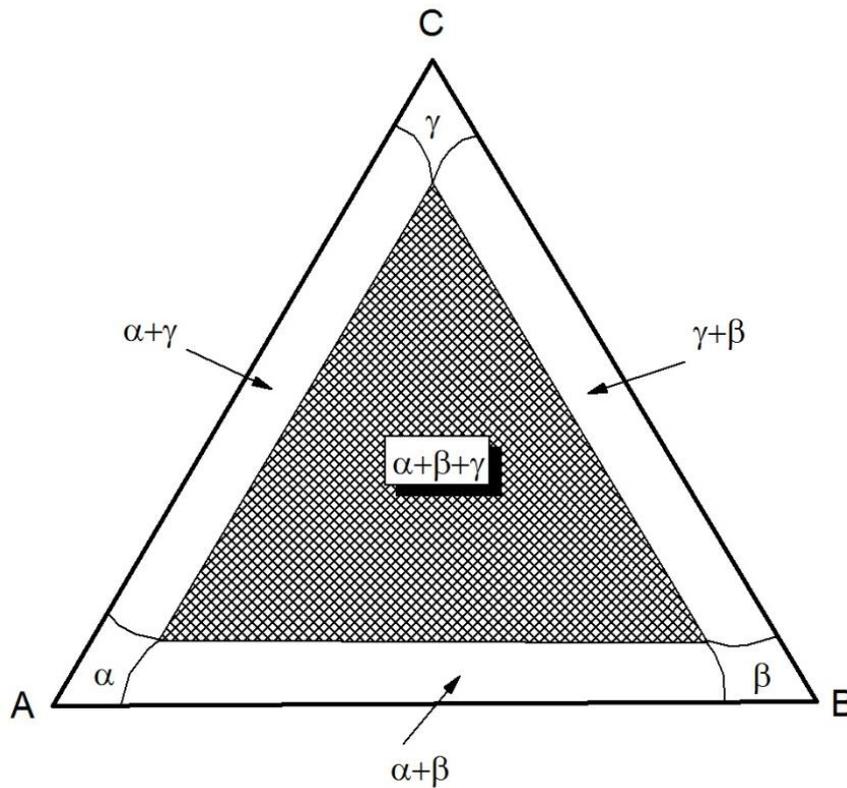


Figura 5.84: fasi solide presenti nel diagramma ternario.

La regola della leva nei campi trifasici dei ternari. Il punto P rappresenta la composizione della lega. Le frazioni delle fasi sono ottenute tracciando segmenti dal vertice al lato opposto attraverso P. Ogni segmento si spezza in due ottenendo la frazione della fase che sta al vertice e la somma delle frazioni delle fasi unite dal lato opposto. Pertanto:

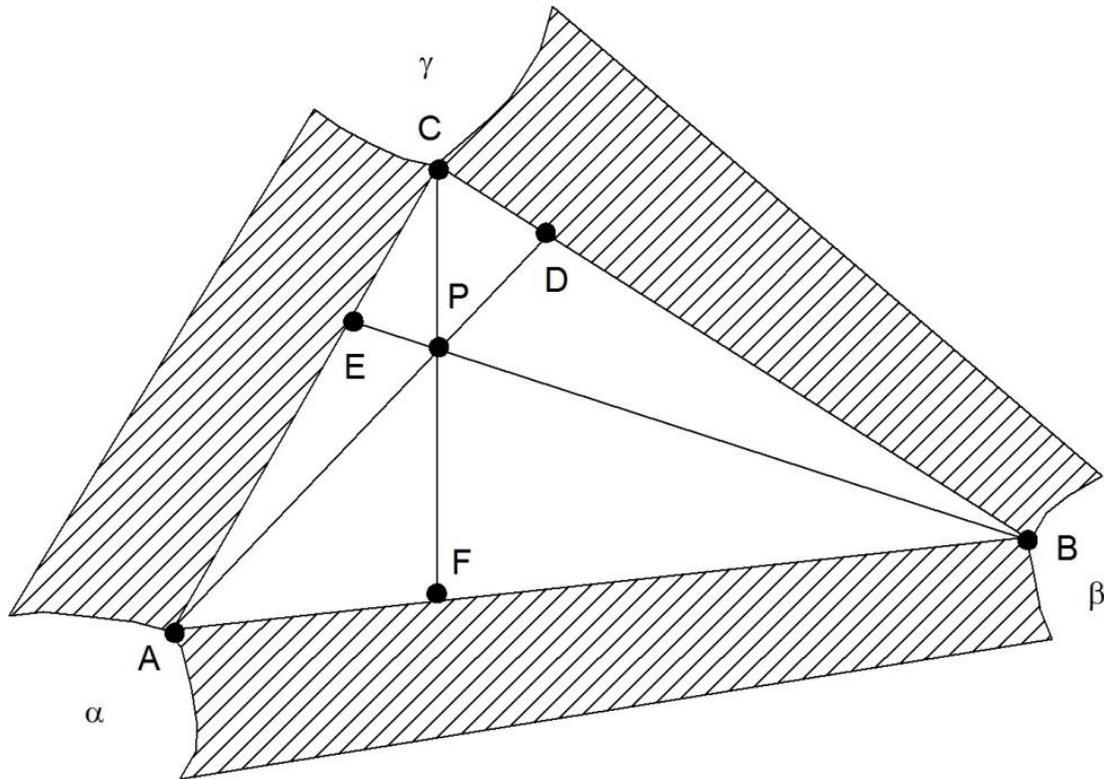


Figura 5.85: regola della leva nei campi trifasici.

$$f_{\alpha} = \frac{PD}{DA}$$

$$f_{\beta} = \frac{PE}{BE}$$

$$f_{\gamma} = \frac{PF}{CF}$$