

# principi di DIAGRAMMI DI STATO dei MATERIALI – [CHIM-FIS1]

versione#B1 – Prof.A.Tonini – [www.andytonini.com](http://www.andytonini.com)

**INDICE:** - [DIAGR.STATO](#) – [DIAGR.Fe/C](#) - [APPENDICI](#) - [DIAGR.ACQUA](#) – [CURVE RAFFREDDAM.](#) - [ES.REGOLA LEVA](#) -

→nell'Industria chimica sono spesso eseguite operazioni che coinvolgono passaggi di stato!

## ■ GLOSSARIO:

**DIAGRAMMA DI STATO:** grafico nel quale vengono descritte quante e quali fasi di un sistema sono presenti al variare di pressione/temperatura/composizione del sistema stesso, per calcolare le quantità in gioco, le composizioni, le temperature di passaggio di stato e le trasformazioni di fase;

**SOSTANZE:** elementi – composti;

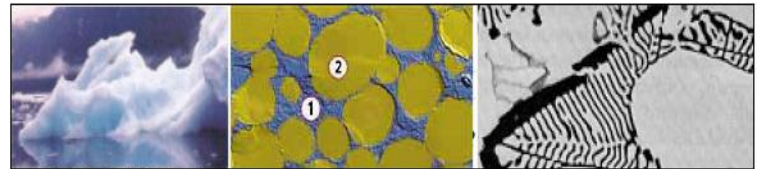
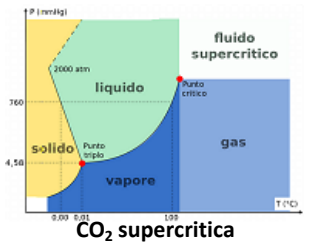
**FASE:** porzione di materia fisicamente distinguibile, con caratteristiche uniformi (T,densità,composizione, comportamento...);

**SISTEMA:** porzione di **materia** oggetto di studio:

- a 1 sostanza = **elemento, composto**, [a 1 o più fasi];
- a più sostanze=**miscugli** omogenei [=soluzioni, a 1 fase S/L/G se completamente miscibili, altrimenti a più fasi];
- =**miscugli eterogenei** (più fasi);

**PASSAGGIO DI STATO:** passaggio spontaneo da stato di aggregazione a altro, o da fase ad altra, a determinata T e p;

**TEMPERATURA DI PASSAGGIO DI STATO:** T alla quale le 2 fasi sono in equilibrio, e a quella p, con En.Gibbs minima;



## ■ STUDIO DEI DIAGRAMMI DI STATO = comportamento di sistemi a 2 componenti

N.B.: →tutte le trasformazioni di fase si fanno avvenire **lentamente**, in condizioni di **equilibrio**, altrimenti possono cambiare strutture e proprietà (vedi trattamenti termici dei materiali);

### ES.1 – MISCELA 2 COMPONENTI COMPLETAMENTE MISCIBILI- L/S - es. Cu//Ni

DESCRIZIONE:

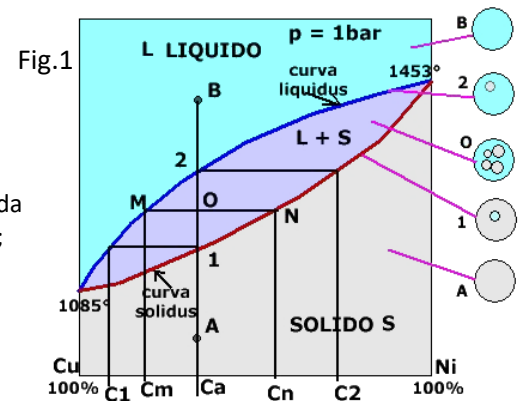
p.to A: soluzione solida omogenea Cu+Ni, 1 fase, composizione  $C_A$ ;

p.to B: soluzione liquida omogenea Cu+Ni, 1 fase, composizione  $C_A$ ;

**ZONA CENTRALE:** miscuglio solido + liquido; p.es. al p.to O il liquido ha composizione  $C_m$ , il solido  $C_n$ ;

#### COMPORTEMENTO:

- riscaldando da A→B, al p.to 1 si forma la prima goccia liquido composizione  $C_1$ ;
- riscaldando fino al p.to O: miscuglio formato da Solido (composizione  $C_n$ ) + Liq.(composiz. $C_m$ );
- riscaldando al p.to 2: ultimo solido di composizione  $C_2$ ;
- riscaldando fino al p.to B: tutto liquido;
- e viceversa da B→A;



curva **solidus**: ↑ [1] inizio della fusione; curva **liquidus**: ↓ [2] inizio di solidificazione;

● **REGOLA DELLA LEVA:** →determinazione grafica delle **quantità** in gioco; [vedi Es. in [appendice](#)]

al p.to O: quantità di liquido  $X_L = \frac{N-O}{N-M} = \frac{(C_n - C_a)}{(C_n - C_m)}$  in concentrazioni;

quantità di solido  $X_S = \frac{O-M}{N-M} = \frac{(C_a - C_m)}{(C_n - C_m)}$  in concentrazioni;

● **REGOLA DELLE FASI (Gibbs):** →det. della **VARIANZA** o **N° di gradi di libertà**, sufficienti a definire lo stato del sistema;

$V = C - F + N$ ; V= varianza; C= componenti (elementi/composti); F= fasi; N= n° variabili fisiche (p.es. 2 = T; p);

Es. diagramma [fig.1]: ● punto 1 o 2 →  $V = 2 - 2 + 1 = 1$ : data T si determina la Composizione, e viceversa;

[N.B.: p fissata, N=1] ● punto A o B →  $V = 2 - 1 + 1 = 2$ : determinato se si conosce T e Composizione;



### ES.2 – SOLUZIONI SOLIDE PARZIALMENTE MISCIBILI: L/S - es. leghe Cu//Ag – leghe Pb//Sn - ...

miscibilità **completa** allo stato liquido, **parziale** a quello solido;

DESCRIZIONE:

p.to 1 e p.to A: 1 fase = liquido;

p.to C: zona α+L; 2 fasi= fase liq. + fase solida α;

[zona β+L: 2 fasi= fase liq. + fase solida β];

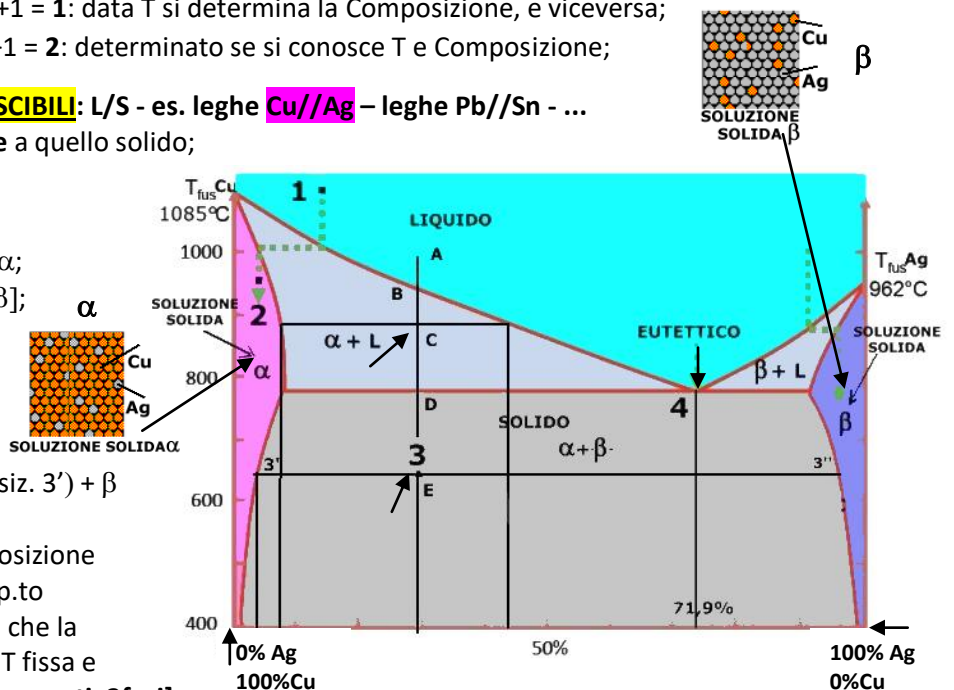
p.to 2: 1 fase solida α;

α= soluzione solida Cu + Ag in quantità limitata;

[β= soluz. solida Ag+Cu in quantità limitata];

p.to 3 [E]: 2 fasi solide = α(soluz.solida composiz. 3') + β (soluz.solida composiz. 3'')

p.to 4: **eutettico**=miscela di sostanze, a composizione determinata e fissa [come se sost.pura], il cui p.to fusione è inferiore a quello di singole sostanze che la compongono, e il passaggio di stato avviene a T fissa e senza variazione di composizione [ $V=0$ , 2 componenti, 3fasi];



[INDICE]

**ES.3 – DIAGRAMMA Fe//C – [vedi altro documento su proprietà dei materiali]**

→ comprensione delle proprietà e possibili lavorazioni di acciai e ghise; → diagramma di stato Fe-cementite [fig.1 a lato];

**ZONE:** [vedi anche seg.]

**LIQUIDO Fe fuso:** Fe + C, (1 fase);

**fase δ:** soluzione solida C in Feδ (1 fase) =FERRITE δ;stabile a T=1534°C;

**fase γ:** soluzione solida C in Feγ (1 fase) =AUSTENITE; la struttura cristallina del ferro γ C.F.C., favorisce una maggiore solubilità del carbonio, dal diagramma si nota infatti un campo di stabilità dell'austenite decisamente più ampio; stabile fino a T=1493°C;

**fase α:** soluzione solida C in Feα (1 fase) =FERRITE; la presenza di atomi di carbonio nel reticolo CCC del ferro α produce delle notevoli distorsioni, per questo la solubilità del carbonio nel ferro α è molto limitata –stabile fino a T=910°C;

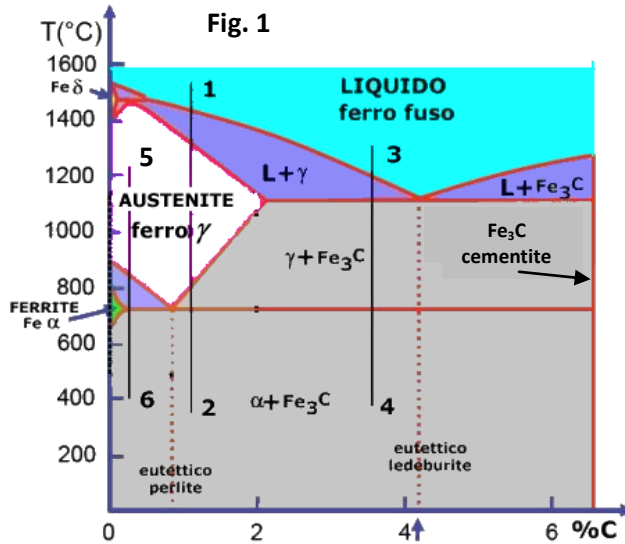
**PERLITE:** eutettoide (formato da solido) di ferrite+Fe<sub>3</sub>C(cementite), al 0,8%C T=723°C, (2 fasi);

**LEDEBURITE:** eutettico di cementite Fe<sub>3</sub>C + austeniteFe<sub>γ</sub>, T=1147°C C4,30%;

**CEMENTITE:** composto intermetallico duro e fragile, costituito da ferro e carbonio, in percentuale di C al 6,67% in massa; si tratta quindi di un carburo di ferro indicato con il simbolo Fe<sub>3</sub>C; la struttura cristallina è in grani di solidi intermetallici, è formata quindi da celle tutte uguali fra di loro; è uno dei costituenti strutturali dell'acciaio a temperatura ambiente;

**COMPORAMENTO A RAFFREDDAMENTO LENTO:** lettura del diagramma fig.2 -

- 1°caso 1→2: [1]liquido → liq.+solido austeniteγ → solido austeniteγ →solido austeniteγ+Fe<sub>3</sub>C (l'austenite espelle degli atomi di C dalla struttura che formano Fe<sub>3</sub>C=cementite) → [2]solido ferriteα+Fe<sub>3</sub>C (il C espulso si combina in Fe<sub>3</sub>C) -
- 2°caso 3→4: [3]liquido →liquido +solido austeniteγ → solido austeniteγ+Fe<sub>3</sub>C→ [4]solido perlite+Fe<sub>3</sub>C -
- 3°caso 5→6: [5]solido austeniteγ → solido ferriteα+ austeniteγ (l'austenite cambia struttura da γ a α, con espulsione degli atomi di C dalla struttura) → [6]solido ferriteα+perlite (il C espulso si combina in una nuova struttura di C+Fe<sub>3</sub>C=perlite)–

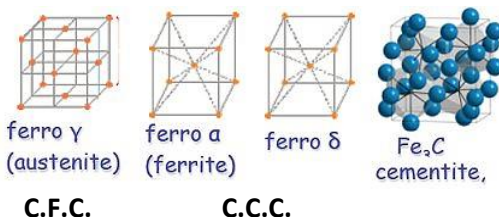


vedi trasformazioni Fig. 2  
1→2 e 5→6

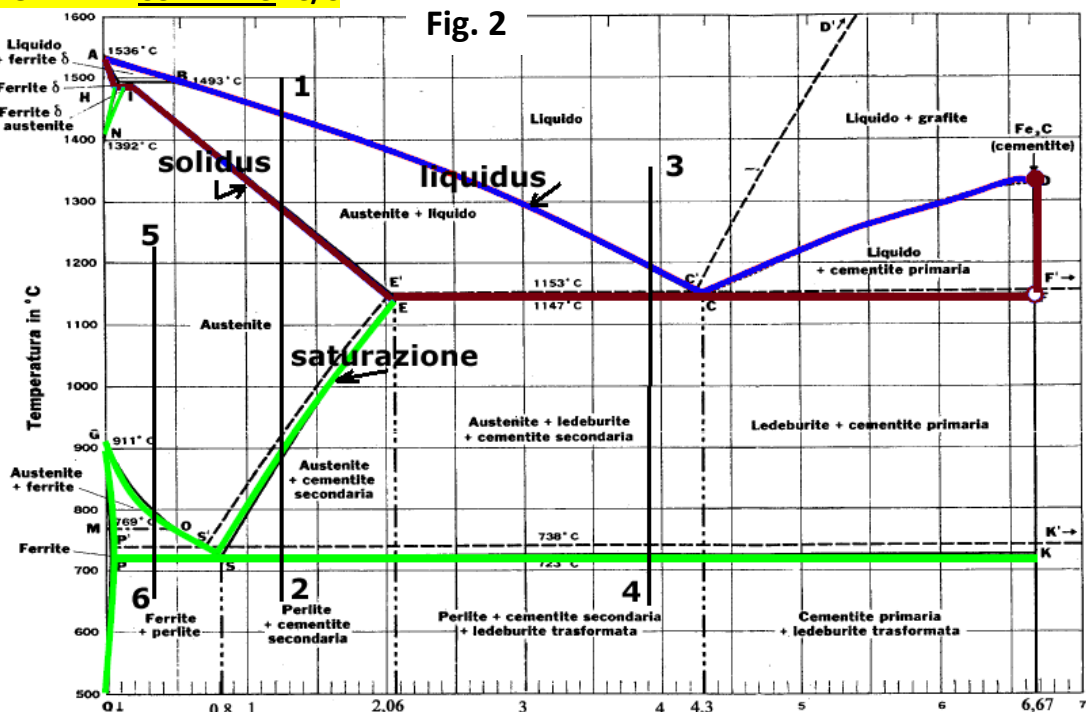


**CARATTERISTICHE DELLE FASI**

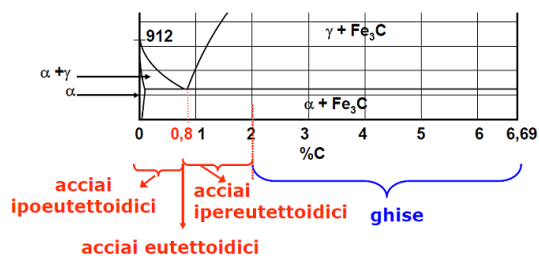
	FERRITE α	AUSTENITE γ	FERRITE δ
campo stabilita'	fino a 910°C	910°÷1390°	1390°÷1534°
tipo cella	C.C.C	C.F.C.	C.C.C
solubilità per C	0,02% a 723°	2,06% a 1147°	0,08% a 1493°
propr. magnetiche	magn.fino768°	paramagnetico	paramagnetico



**DIAGRAMMA COMPLETO Fe/C –**



- curve importanti:
- curva **liquidus**: A-B-E-D
- curva di **solidus**: A-J-C-E-FD
- curve di  **saturazione** (passaggi di fase): G-E'-C-E-F; G-P-E'-H-T-K;P-O; fig: trasformazioni 5-6
- linea **continua**: diagramma Fe-Fe<sub>3</sub>C;
- linea  **tratteggiata**: diagramma Fe-C.grafite;



**ACCIAI – leghe Fe/C:**

- Dolci** C: 0.10% ÷ 0.25% ;
- Semiduri** C: 0.25% ÷ 0.75% ;
- Duri** C: 0.75% ÷ 1.35% ;
- Durissimi** C: > 1.35% ;

**ANNOTAZIONI FASI Fe/C:**

**CEMENTITE** : composto intermetallico duro e fragile, costituito da ferro (93,33% in peso) e carbonio (6,67% in peso), chimicamente è un carburo di ferro Fe<sub>3</sub>C; è uno dei costituenti degli acciai, leghe ferro-carbonio, o più correttamente leghe "metastabili" ferro-cementite; la cementite infatti si può decomporre nelle fasi più stabili di ferro e grafite, ma per la maggior parte delle condizioni di uso il Fe<sub>3</sub>C è molto stabile. Presenza negli acciai di cementite: aumenta le proprietà meccaniche di durezza e resistenza; favorisce un comportamento fragile della lega.

**FERRITE** : soluzione solida interstiziale composta da ferro alfa (reticolo cubico a corpo centrato o "CCC") e carbonio; è la struttura normale degli acciai alla temperatura ambiente. Presenta proprietà magnetiche che perde ad alte temperature quando diviene paramagnetico.

**AUSTENITE**: soluzione solida di tipo interstiziale di carbonio nel ferro γ (reticolo cubico a facce centrate o "CFC"); è stabile solo ad alta temperatura (sopra i 723 °C) fino al punto di fusione 1495 °C con un tenore in peso di carbonio dello 0,17%; non ha proprietà magnetiche e può contenere al massimo il 2,06% in peso di carbonio alla temperatura di 1148 °C.

A seconda della modalità di raffreddamento, l'austenite si trasforma in perlite, bainite o martensite, trasformazione che ha importanza nella tempra dell'acciaio. La presenza nella soluzione solida, oltre al ferro e al carbonio, di altri metalli in lega modifica la temperatura minima per ottenere l'austenite: molibdeno, cromo e silicio tendono a innalzarla, manganese e nichel cobalto tendono ad abbassarla; negli acciai inossidabili austenitici, l'austenite è stabile a temperatura ambiente.

**MARTENSITE**: struttura cristallina che si forma partendo dall'austenite delle leghe ferro-carbonio, in seguito ad un rapido raffreddamento ha una grande quantità di carbonio presente nel ferro (α), ciò perché il carbonio presente nel reticolo cubico non riesce ad uscire visto il rapido raffreddamento.

**PERLITE**: struttura caratteristica delle leghe ferro carbonio (con tenore di carbonio inferiore al 2,06% in peso) note come acciai. È costituita da un aggregato lamellare di ferrite e cementite, ottenuto dalla trasformazione diretta dell'austenite per raffreddamento (**eutettoide**); la microstruttura della perlite è caratterizzata dall'alternarsi regolare di lamelle. Nel caso della perlite, ad alternarsi sono la ferrite e la cementite. La perlite inizia a formarsi sul bordo dei grani austenitici con la nucleazione di un cristallo di ferrite; il carbonio presente viene espulso dal nucleo di ferrite e lo spazio circostante ne risulta pertanto più ricco. Questo darà quindi origine a dei nuclei di cementite che affiancano il nucleo ferritico. I nuclei si accresceranno fino ad occupare tutto l'ex grano austenitico. Le lamelle che si formano non hanno però una precisa orientazione, grazie alla diversa orientazione dei bordi grano da cui nucleano. Il materiale risulta pertanto isotropo.

**SORBITE**- la sorbite è una struttura cristallina che si ottiene portando la martensite a circa 500°C, raffreddandola in modo lento. Questa struttura presenta una buona durezza ma anche una discreta resilienza, inoltre ha una buona resistenza a trazione. È la struttura più ricorrente negli acciai da ricostruzione (o bonificati).

**LEDEBURITE**: eutettico austenite-cementite;

[\[INDICE\]](#)

**APPENDICI e APPROFONDIMENTI:-----**

**A1. – DIAGRAMMA: MISCIBILITA' TOTALE A STATO LIQUIDO, NULLA A STATO SOLIDO: Es.: Acqua/glicole et.**

p.es. A=acqua T<sub>fus</sub>=0°C; B=glicole etilenico (T<sub>fus</sub>=-13°C);

p.es. Au(1063°)//Tallio(303,5°); p.es. Bi//Cd;

DESCRIZIONE - 4 regioni diverse, 1 eutettico:

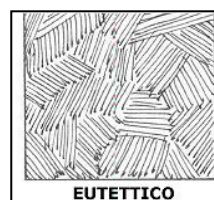
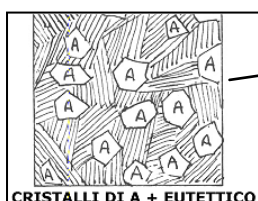
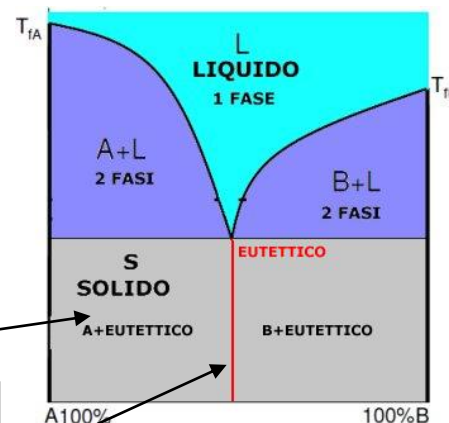
Liquido L (1 fase);

Liquido + solidoA (2 fasi);

Liquido + solidoB (2 fasi); solido A + B (2 fasi);

1 EUTETTICO: solidoA + solidoB;

→alla solidificazione si ottengono i due componenti distinti in una unica struttura cristallina:



[INDICE]

**A2. – DIAGRAMMA A UN COMPONENTE – Es.: ACQUA**

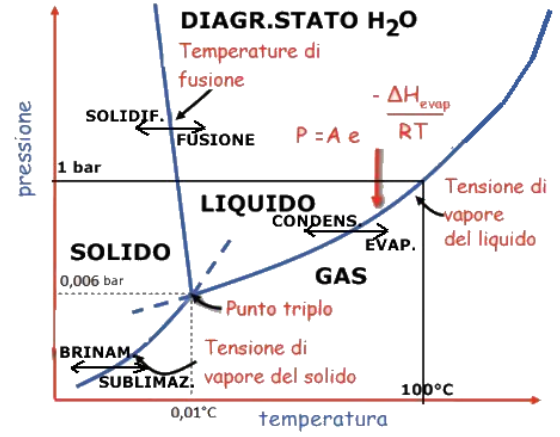
CARATTERISTICHE:

le curve in **blu** rappresentano i confini tra fasi;

Tebollizione [press.vapore=p esterna] a 1 bar 100°C;

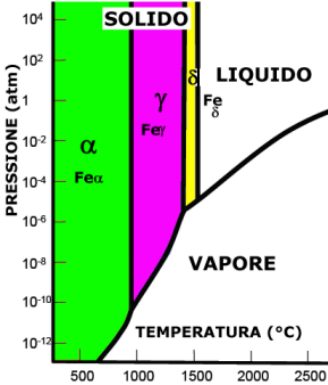
punto **triplo**: quello a cui la superficie di separazione tra fasi scompare, con presenza di 1 fase, **FLUIDO CRITICO**, simile ad un gas, denso come un liquido ordinario;

→ **PUNTO TRIPLO**:  $p_c=0,006 \text{ bar}$  [611Pa],  $T_c=0,01^\circ\text{C}$  [273,15K];



**ES.6 – DIAGRAMMA A UN COMPONENTE**

– Es.: FERRO



- zona  $\alpha$ : Fe reticolo cubico a corpo centrato o "CCC"
- zona  $\gamma$ : Fe reticolo cubico a facce centrate o "CFC";
- zona  $\delta$ : Fe reticolo cubico a corpo centrato o "CCC"

[INDICE]

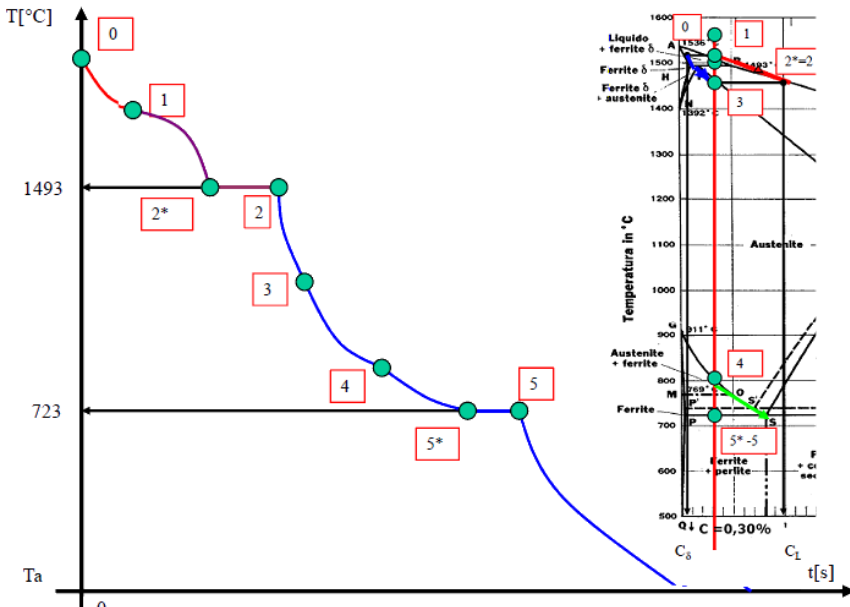
**A3. – studio del COMPORTAMENTO A RAFFREDDAMENTO delle leghe ferrose in equilibrio – DIAGR. T//tempo -**

**ESEMPIO DI CURVE DI RAFFREDDAMENTO per leghe Fe/C con C=0,30%**

DESCRIZIONE DEL RAFFREDDAMENTO:

- 0-1: STATO LIQUIDO, SOLUZIONE 0,30% C
- DA 1: SOLIDIFICAZIONE, CRISTALLO FERRITE  $\delta$ ; PROSEGUE LA SOLIDIFICAZIONE, LIQ + FERRITE;
- 2\*-2: FERRITE  $\delta$ +L: INIZIO/FINE REAZ.PERITETTICA, SCAMBI DI ATOMI PER FORMARE NUOVO SOLIDO=AUSTENITE  $\gamma$ ;
- 2-3: PROSEGUE LA SOLIDIFICAZIONE L(a CL)+ $\gamma$ (A 0,30);
- 3-4: SOLIDO AUSTENITE  $\gamma$  (0,30%);
- 4-5\*: SEGREGAZIONE DELLA FERRITE;
- 5\*-5: L'AUSTENITE HA 0,8% C, E SI TRASFORMA IN PERLITE A 723°C(0,80% C);
- 5: TERMINE DELLA TRASFORMAZIONE: PERLITE (0,80% C)+FERRITE, FINO A T AMBIENTE;

CURVA DI RAFFREDDAMENTO PER C = 0,30%

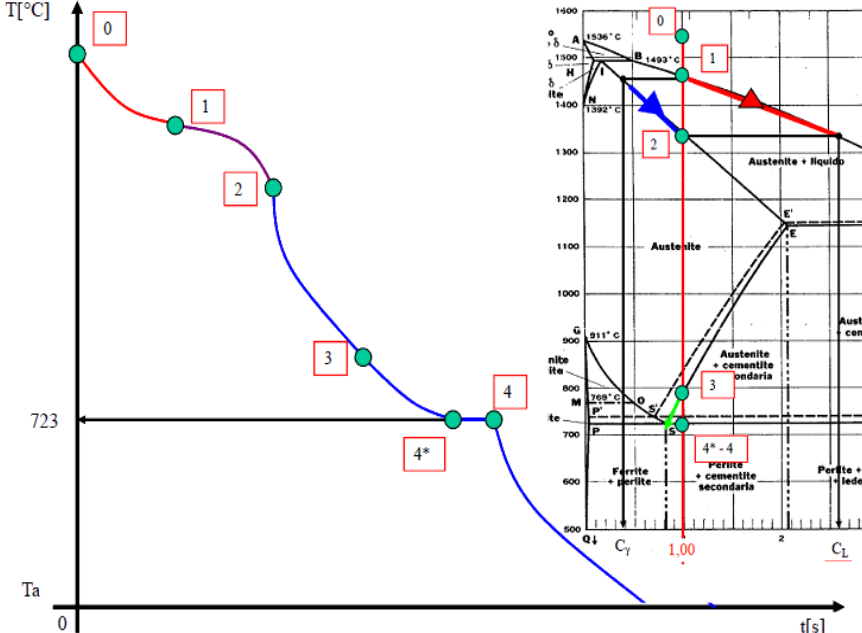


**ESEMPIO DI CURVE DI RAFFREDDAMENTO per leghe Fe/C con C=1,00%**

DESCRIZIONE DEL RAFFREDDAMENTO:

- 0-1: STATO LIQUIDO, SOLUZIONE 1,00% C;
- DA 1: SOLIDIFICAZIONE, CRISTALLO AUSTENITE  $\gamma$ ;
- PROSEGUE LA SOLIDIFICAZIONE, LIQ + AUSTENITE;
- 2-3: SOLIDO AUSTENITE  $\gamma$  (1% C);
- DA 3: INIZIO SEGREGAZIONE DI CEMENTITE (SEC.) FINO AL PUNTO 4\* CON AUSTENITE A 0,8%;
- 4\*- 4: TRASFORMAZIONE DI AUSTENITE IN PERLITE 0,8%, ISOTERMICAMENTE A 723°C;
- 4: AVREMO PERLITE (0,8% C) + CEMENTITE; FINO A T AMBIENTE;

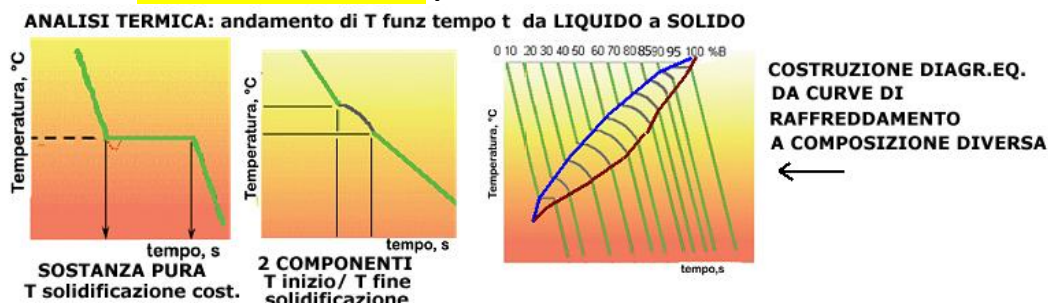
CURVA DI RAFFREDDAMENTO DI C = 1,00%



**A4. – ALCUNE STRUTTURE DELLE LEGHE Fe/C:**

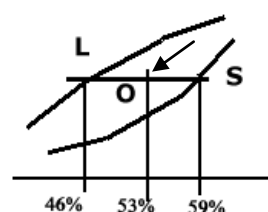


**A5. – COSTRUZIONE DELLE CURVE DI EQUILIBRIO** partendo dall'analisi termica -

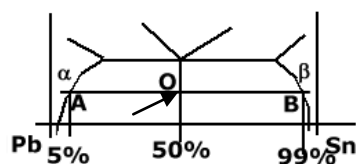


**A6. – ESERCIZI SU REGOLA DELLA LEVA:**

[\[INDICE\]](#)



**diagr Ni//Cu completamente miscibili –**  
 dato il diagramma, p.ti L e S, det. **CONCENTRAZIONI** al punto O (liquido + solido):  
 → liquido  $L\% = (59-53)/(59-46) \times 100 = 46,2\%$   
 → solido  $S\% = (53-46)/(59-46) \times 100 = 53,8\%$   
 $L\% + S\% = 100\%$



**diagr Pb//Sn - soluzioni solide parzialm.miscibili–**  
 dato il diagramma, p.ti A e B, det. **CONCENTRAZIONI** al punto O (solido  $\alpha + \beta$ ):  
 →  $\% \alpha = BO/AB = (99-50)/(99-5) \times 100 = 52,12\%$   
 →  $\% \beta = AO/AB = (50-5)/(99-5) \times 100 = 47,88\%$   
 $\% \alpha + \% \beta = 100\%$

**A7. - DOMANDE PER LA VERIFICA – [da [www.itiscannizzaro.it/moodle/mod/resource/view.php?id=6995](http://www.itiscannizzaro.it/moodle/mod/resource/view.php?id=6995)]**

PRIMA PARTE – DOMANDE DI TEORIA -

1. Perché si studiano i diagrammi di stato
2. Che cosa è un diagramma di stato
3. In che condizioni sono validi i diagrammi di stato
4. A che cosa servono i diagrammi di stato
5. Definizioni base
6. Che cosa significa fase e qual è la differenza fra fase e stato o cambiamento di stato di aggregazione
7. Quali sono le caratteristiche di una fase
8. Che cosa significa essere in presenza di un equilibrio di fase
9. Che cosa dice la regola delle fasi e a che cosa serve
10. Che cosa si intende per diagrammi di fase binari
11. Significato di punto eutettico e di trasformazione eutettica
12. Che cosa si intende per soluzione intermedia, composto intermedio
13. Come faccio a calcolare le composizioni percentuali di una fase liquida o solida relativa ad un determinato punto del diagramma di stato

SECONDA PARTE - ESERCIZI -

1. Dato un certo valore di temperatura e concentrazione descrivere le zone del diagramma relative al valore dato presenti principalmente tenendo come esempio il diagramma Fe-C
2. Dato il diagramma Fe-C sotto una temperatura nota quali tipi di Fe esistono o i composti
3. Quanti punti eutettici ci sono presenti nel diagramma dato
4. Partendo da un punto assegnato del diagramma dire che cosa succede se io raffreddo fino ad una data temperatura
5. Ricavare dato un diagramma di fase binario la curva di raffreddamento

[\[INDICE\]](#)