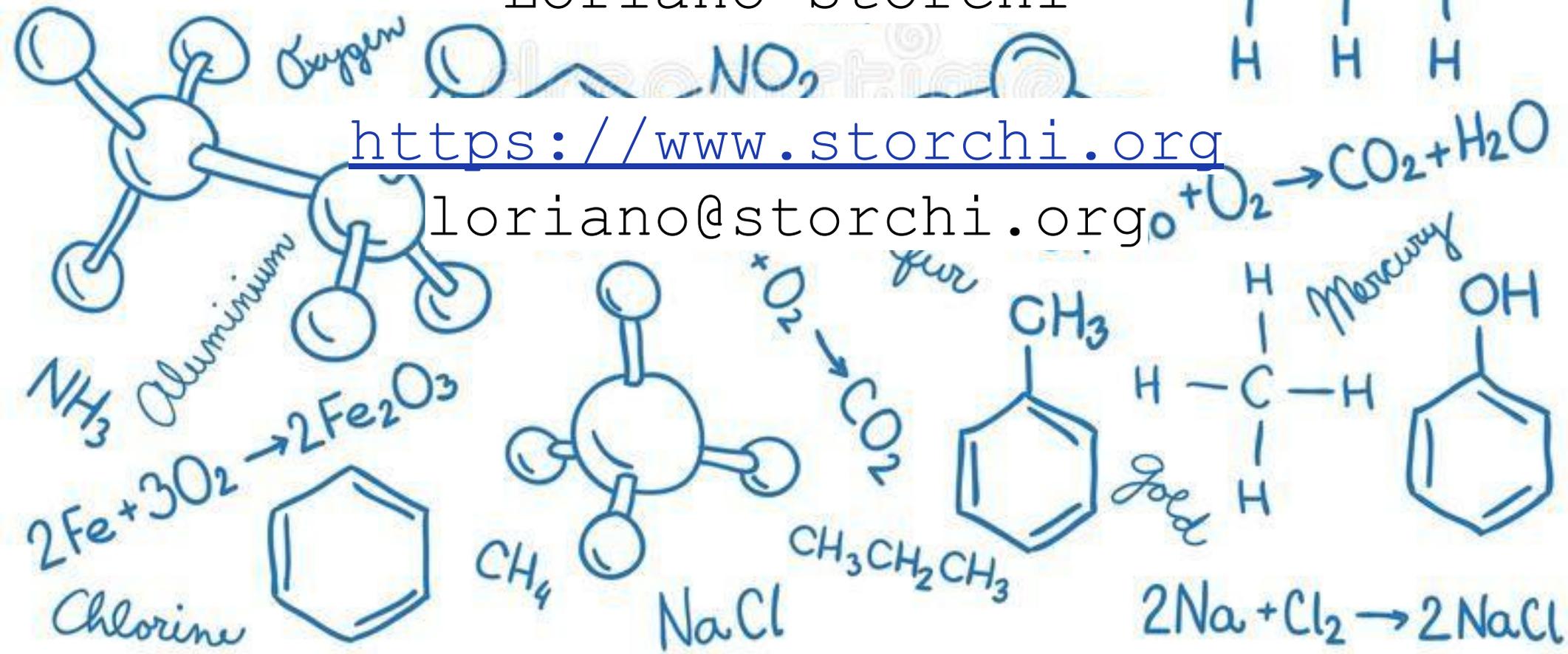
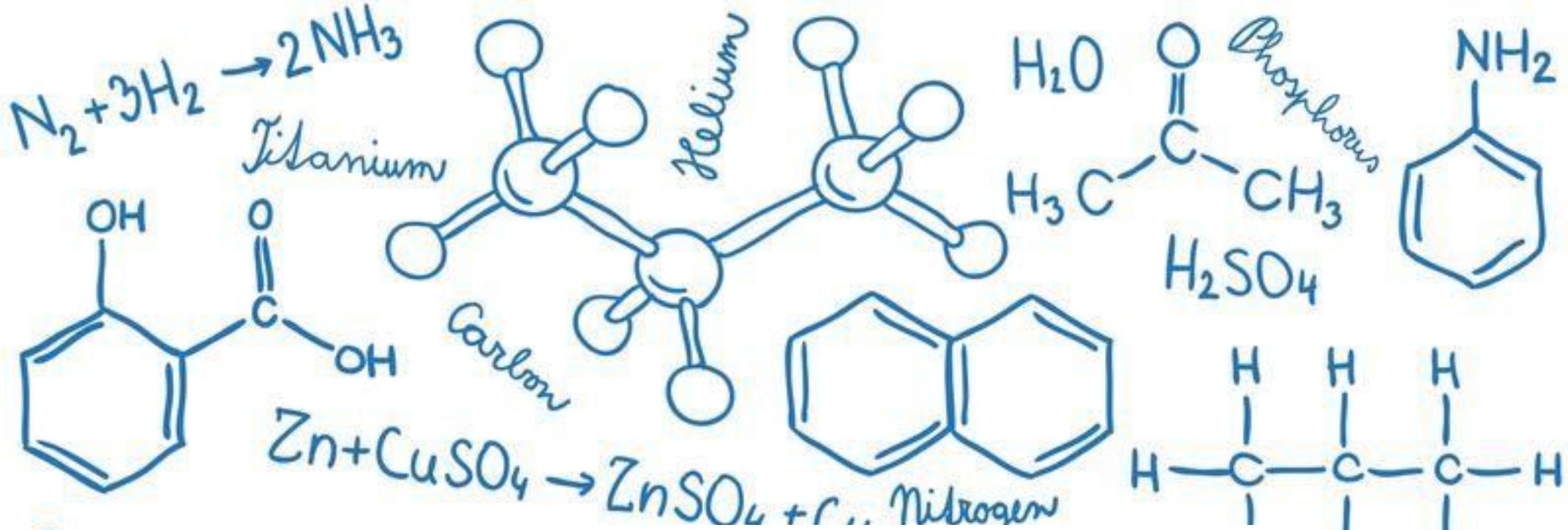


Loriano Storchi

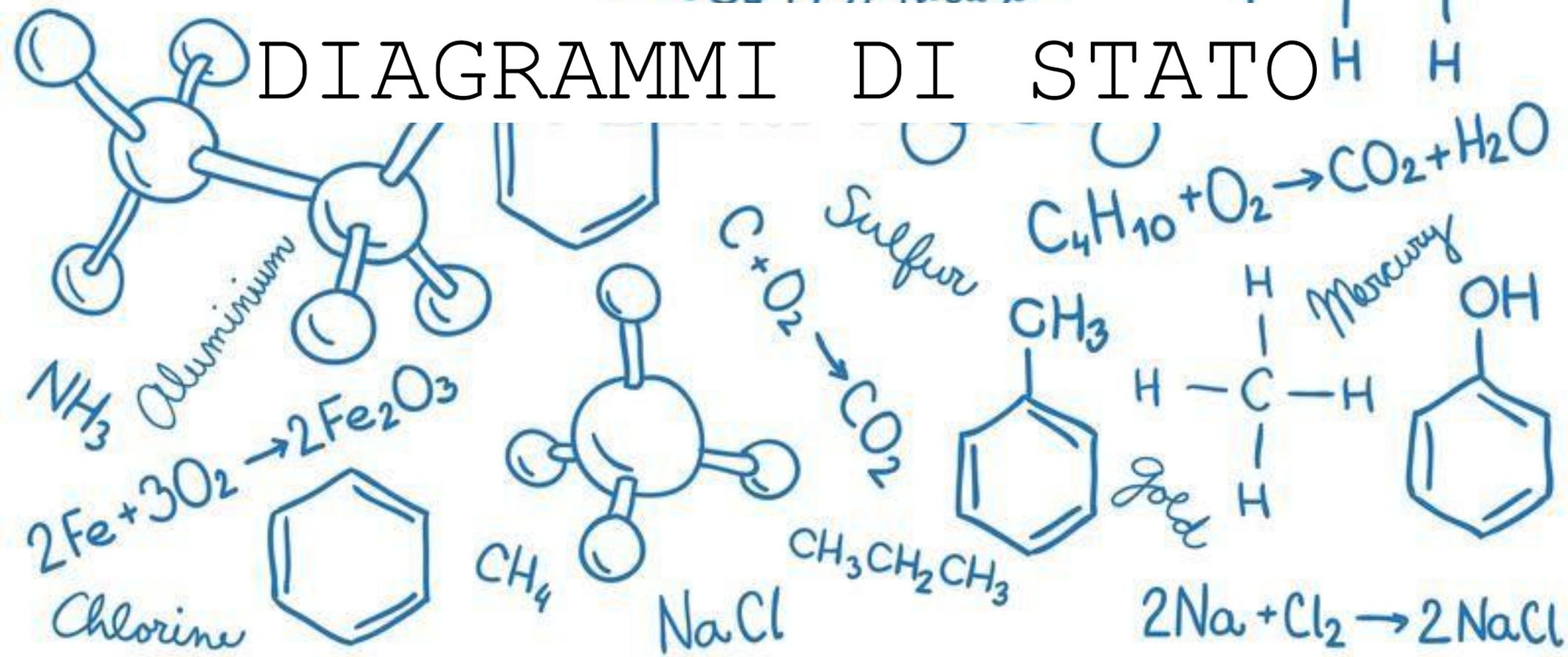
<https://www.storchi.org>

loriano@storchi.org

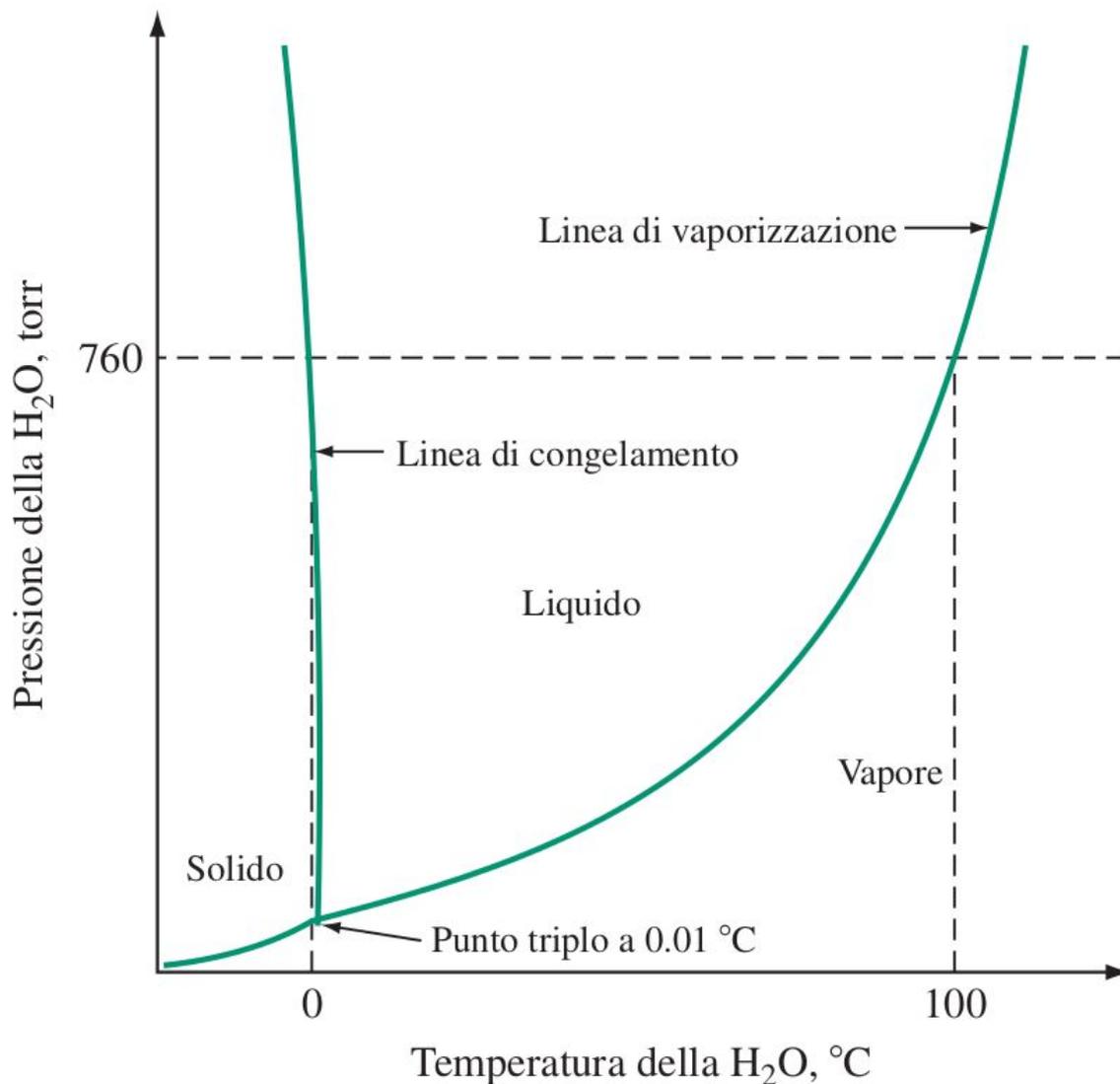




# DIAGRAMMI DI STATO

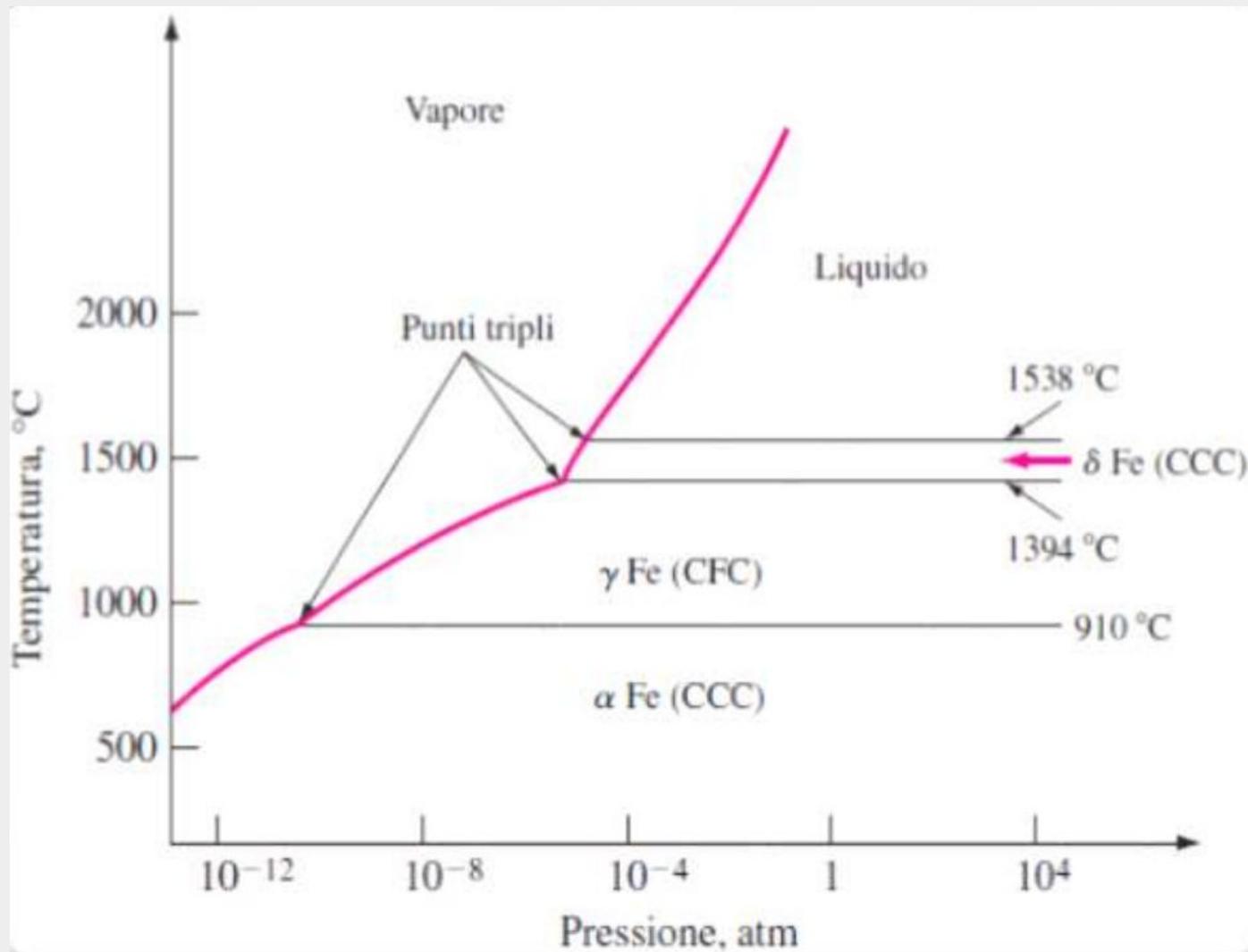


# Diagrammi di stato: sostanze pure



Richiamiamo i concetti di base usando : Diagramma di stato approssimato di equilibrio pressione-temperatura per l'acqua pura.

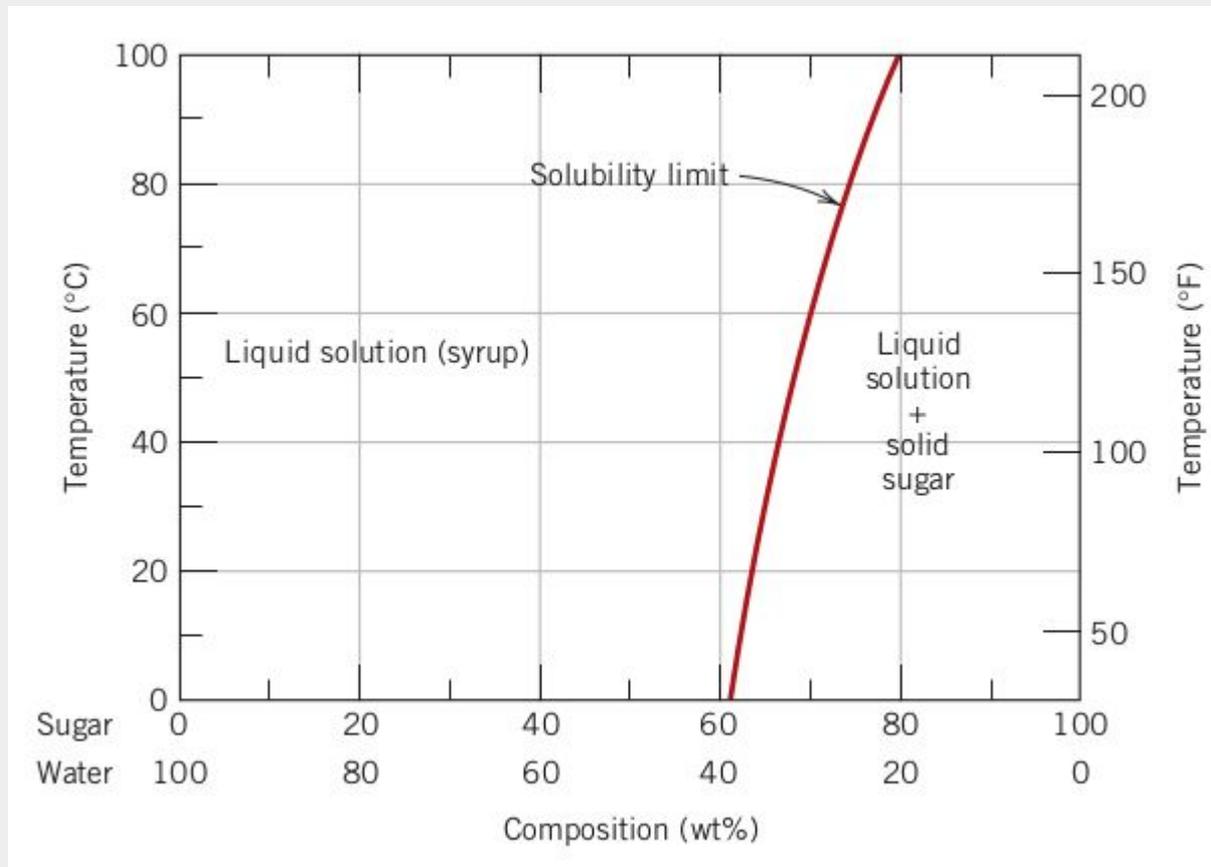
# Diagrammi di stato: sostanze pure



Nel caso del Ferro sono presenti tre fasi solide distinte: Fe- $\alpha$ , Fe- $\gamma$  e Fe- $\delta$

# Diagrammi di stato: Soluzioni

Una fase e' definita come una porzione omogenea di un sistema che ha **caratteristiche fisiche e chimiche uniformi**



Una soluzione di **sciroppo ed acqua** dipendentemente dalla **quantita' di zucchero** (e dalla sua solubilita' ad una data temperatura) **avremo e no un precipitato solido**

Quindi avremo o una soluzione o una miscela di liquido e solido

# Diagrammi di stato: Gibbs

Richiamiamo la regola di Gibbs

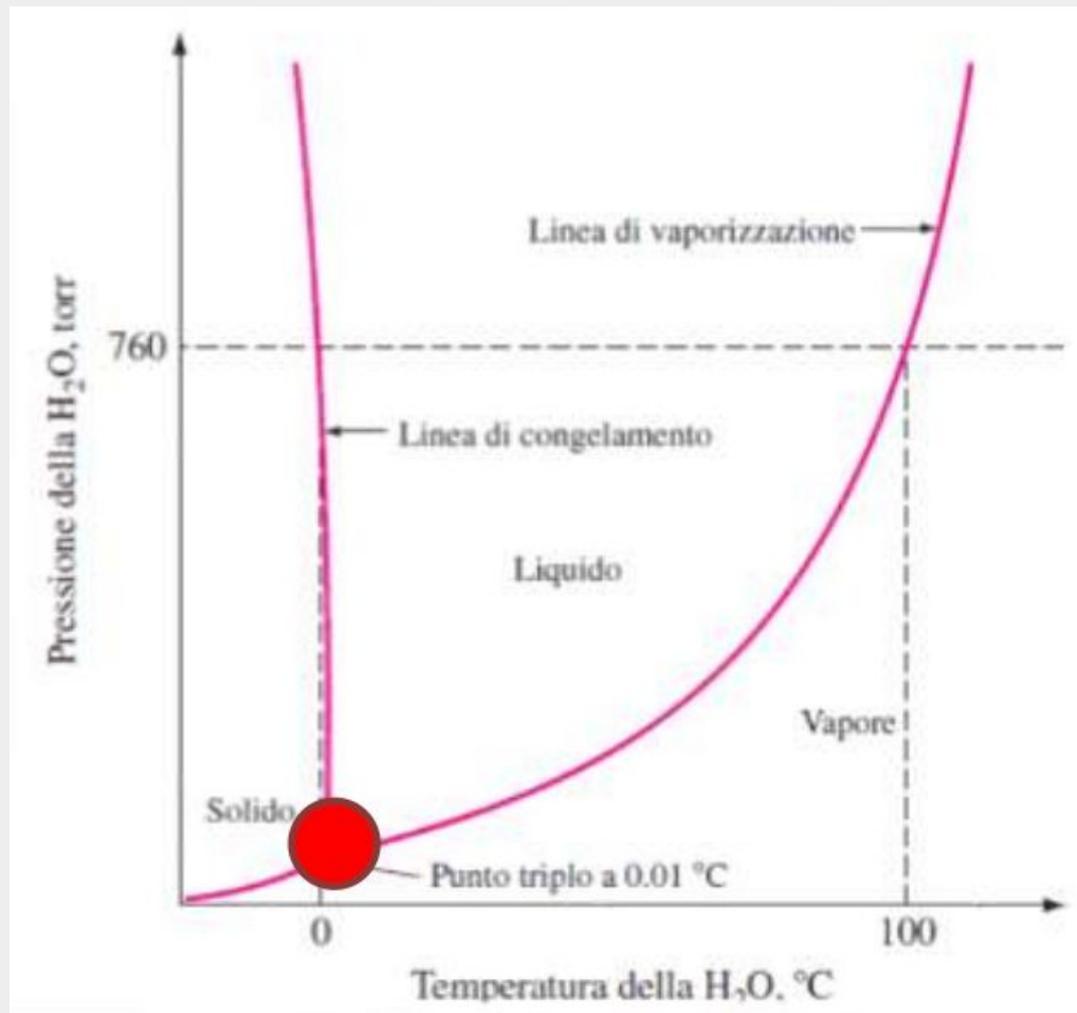
$$F + V = C + N$$

- **F = numero di fasi che coesistono in un sistema**
- **V = gradi di libertà (numero di variabili: pressione, temperatura e composizione) che posso cambiare senza variare il numero delle fasi in equilibrio. Oppure il numero di variabili che devo specificare per definire completamente il sistema.**
- **C = numero di componenti (un elemento, un composto o una soluzione del sistema, ad esempio C = 2 nella soluzione acqua e zucchero)**
- **N = il numero delle variabili non di composizione (temperatura e pressione)**

# Diagrammi di stato: Gibbs

Caso acqua pura  $N = 2$  perche' ho pressione e temperatura e  $C = 1$ :

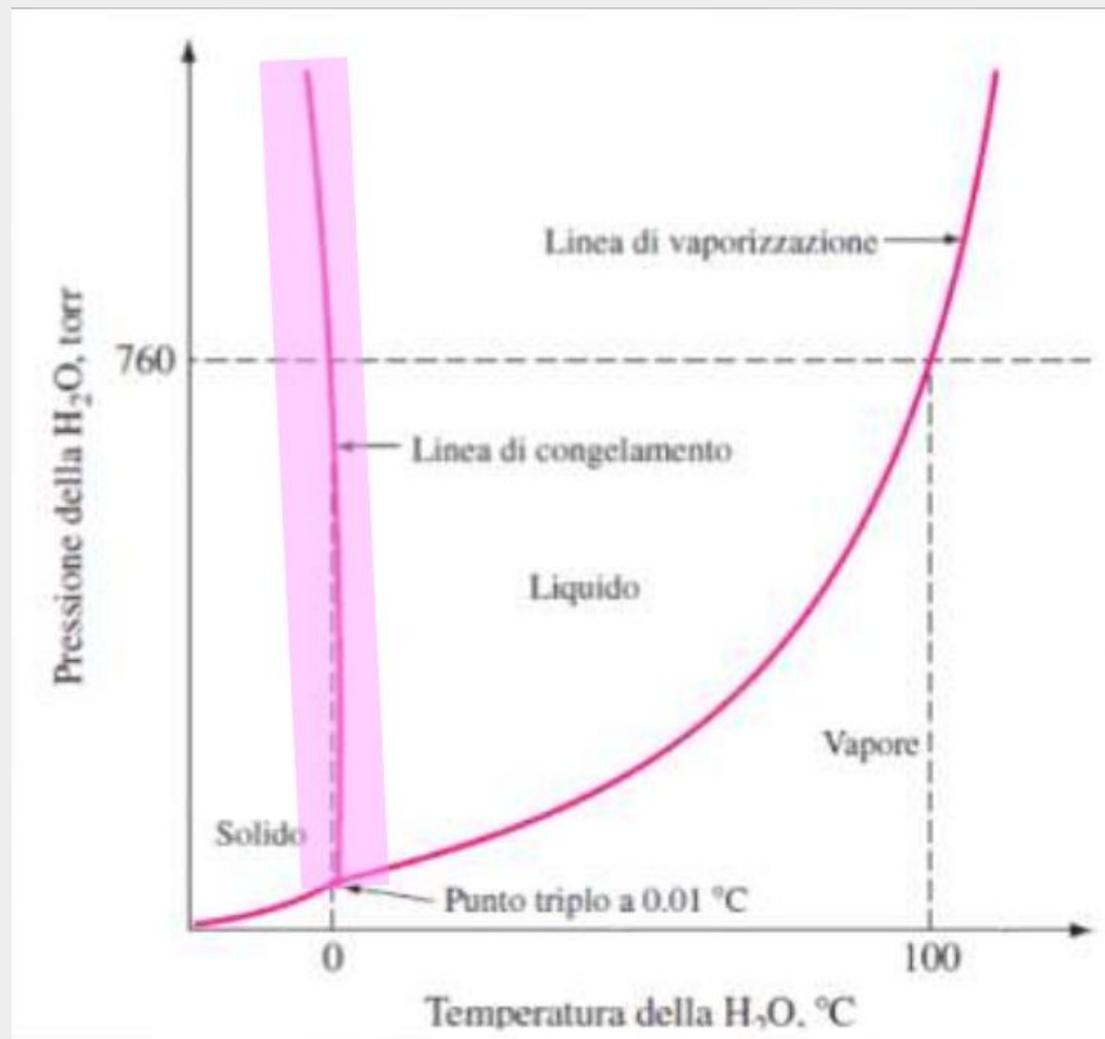
- $F + V = 1 + 2$
- se sono sul punto triplo ho 3 fasi:
  - $3 + V = 3 \rightarrow V = 0$   
non ho gradi di liberta'



# Diagrammi di stato: Gibbs

Caso acqua pura  $N = 2$  perche' ho pressione e temperatura e  $C = 1$ :

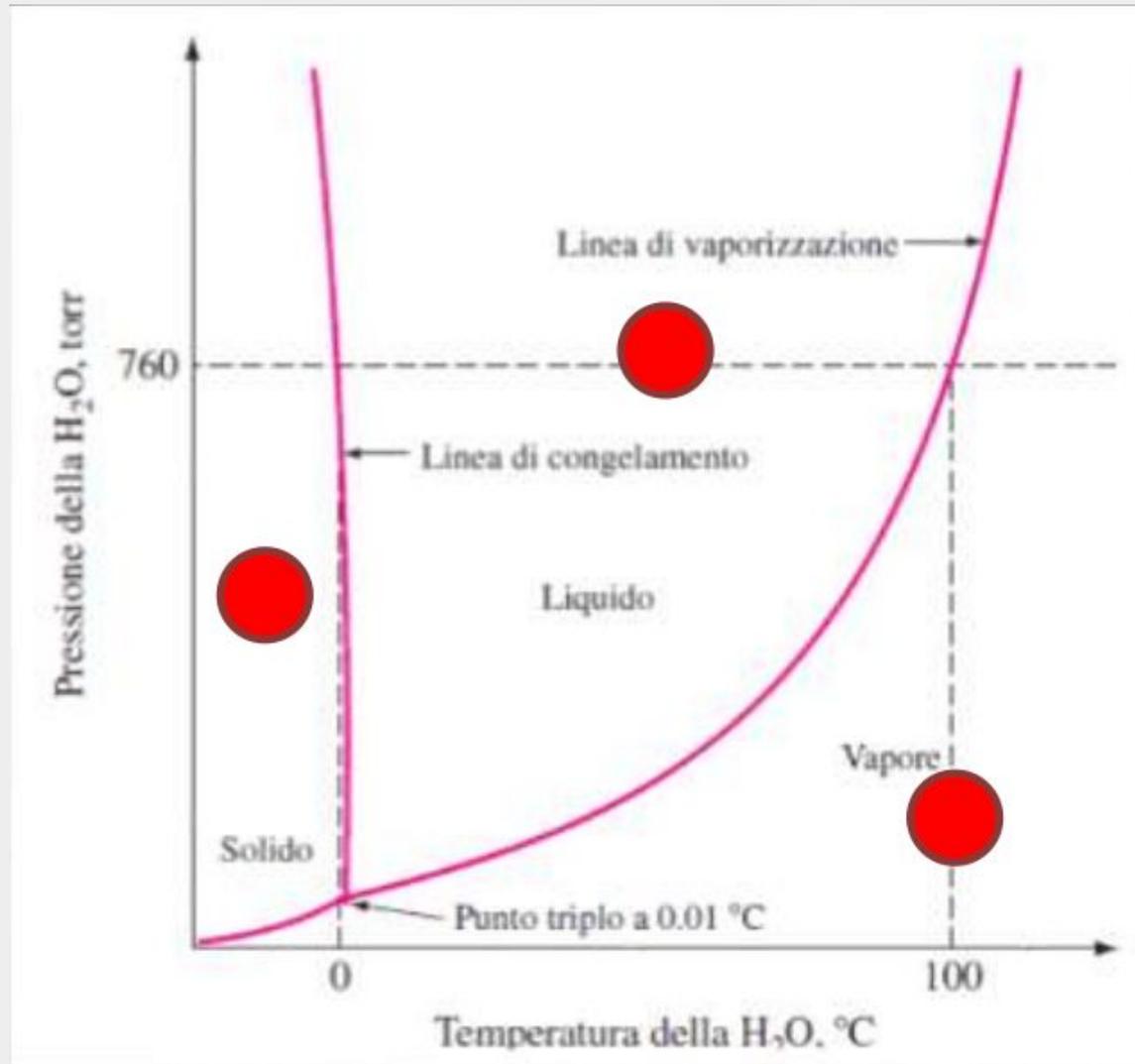
- $F + V = 1 + 2$
- se sono lungo la linea di equilibrio liquido solido ho 2 fasi:
  - $2 + V = 3 \rightarrow V = 1$   
una sola variabile puo' essere cambiata indipendentemente



# Diagrammi di stato: Gibbs

Caso acqua pura  $N = 2$  perche' ho pressione e temperatura e  $C = 1$ :

- $F + V = 1 + 2$
- in ogni altra zona avro' una sola fase:
  - $1 + V = 3 \rightarrow V = 2$   
due variabili possono essere cambiate indipendentemente

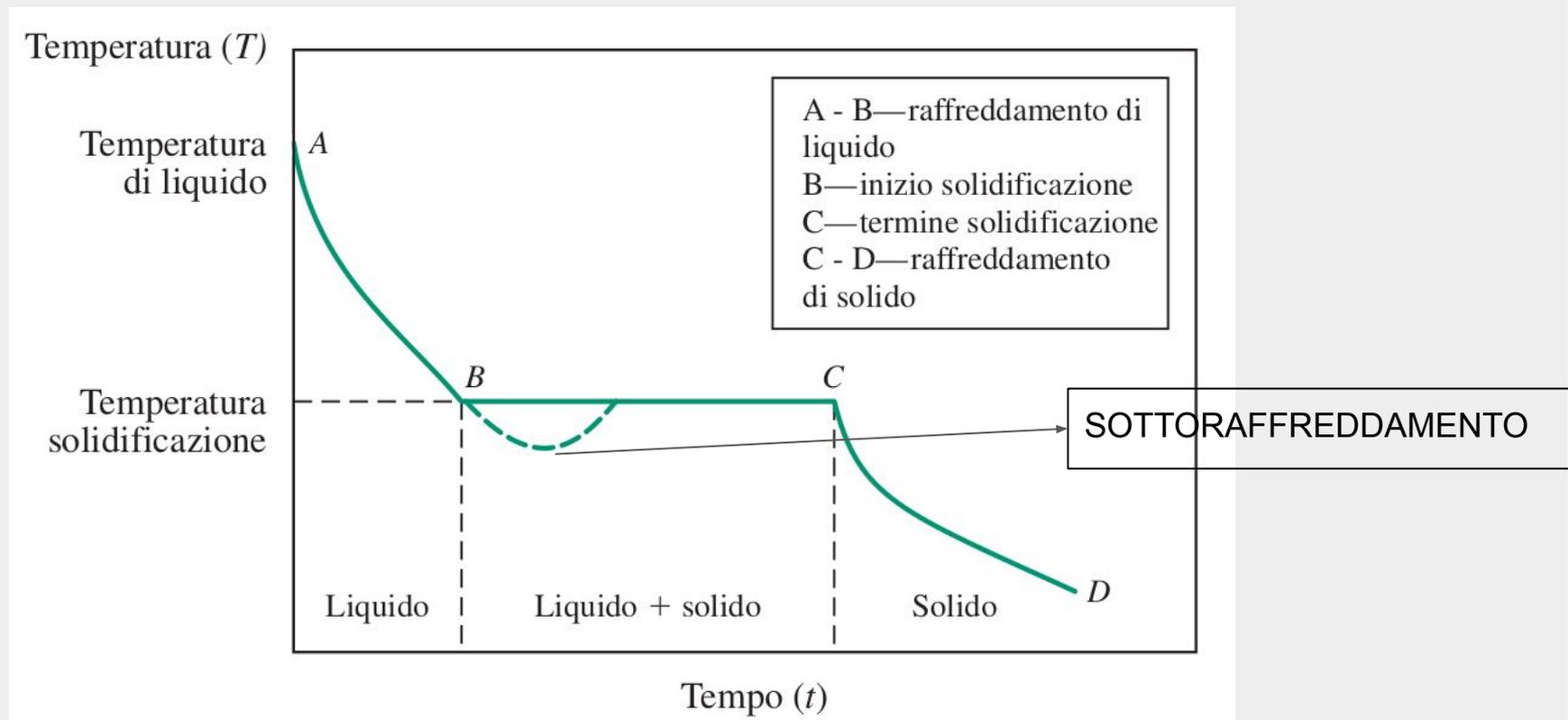




# Diagrammi di stato: Sistemi binari isomorfi

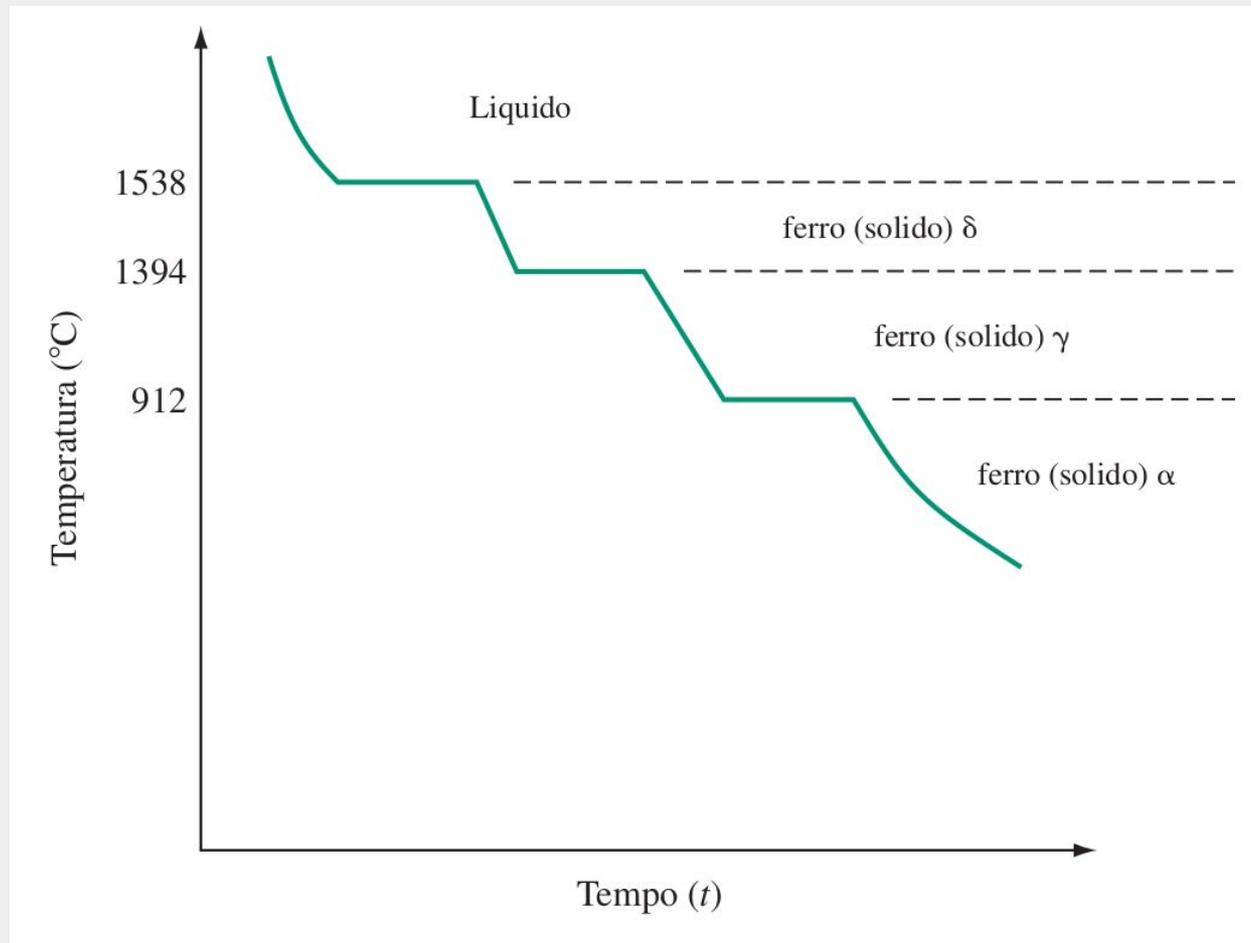
Curve di raffreddamento, usate per determinare le temperature di transizione di fase

- Utilizzate per determinare la temperatura di transizione di fase
- Valori di tempo e temperatura del metallo fuso che raffredda



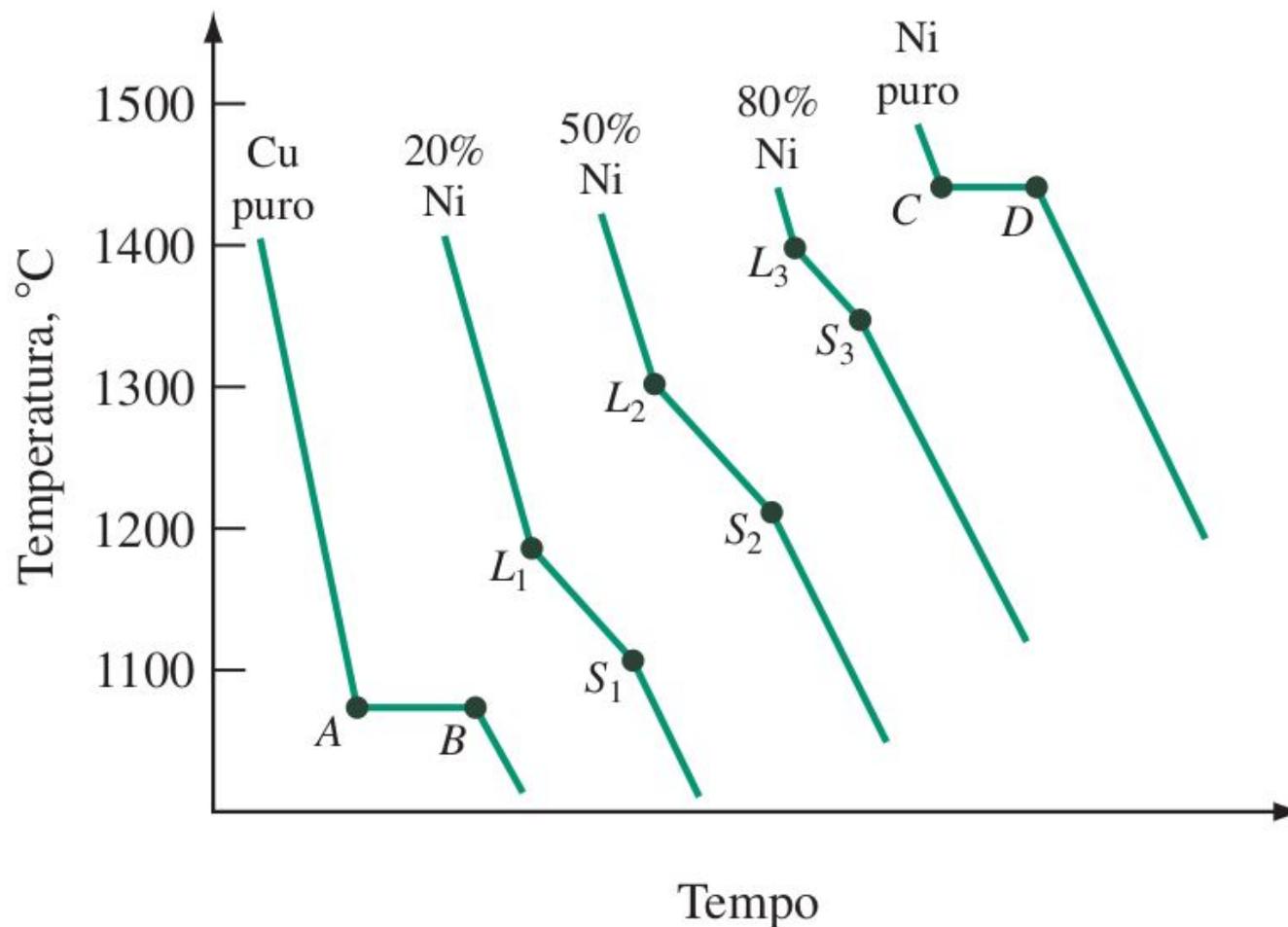
# Diagrammi di stato: Sistemi binari isomorfi

**La curva di raffreddamento può fornire informazioni riguardanti la trasformazione di fase allo stato solido nei metalli**



# Diagrammi di stato: Sistemi binari isomorfi

Leghe: **solidificano in un intervallo di temperature** (no arresto termico),  $T$  di solidificazione di una lega è la  $T$  a cui il processo è completo



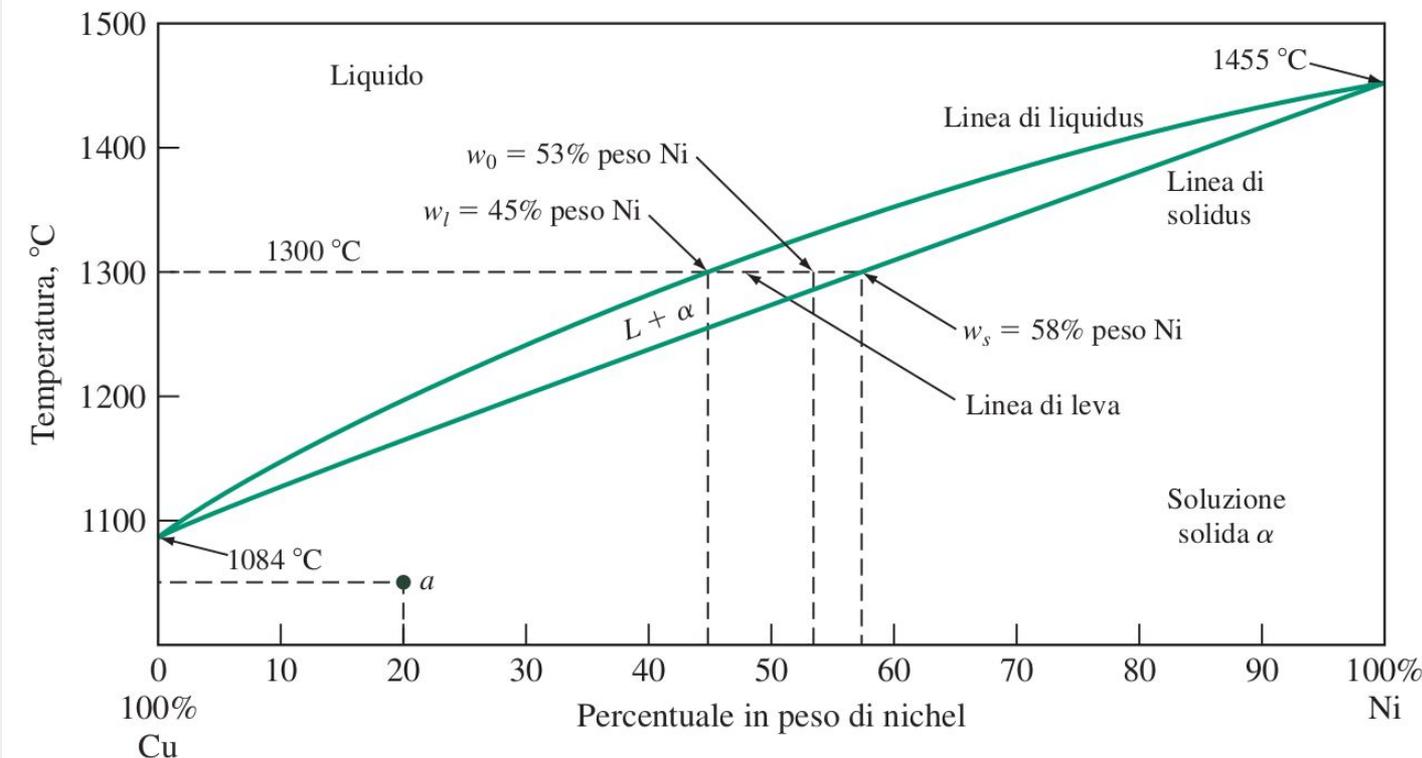
Si considerano i punti di cambio di pendenza delle curve di raffreddamento (arresti termici) e si costruisce il diagramma di stato

Maggiore è il numero delle curve di raffreddamento, più accurato è il diagramma di stato risultante

# Diagrammi di stato: Sistemi binari isomorfi

**Lega binaria isomorfa: se i due elementi sono completamente solubili, quindi esiste una sola struttura cristallina (pressione esterna costante ad 1 atm)**

- Consideriamo ad esempio Cu-Ni

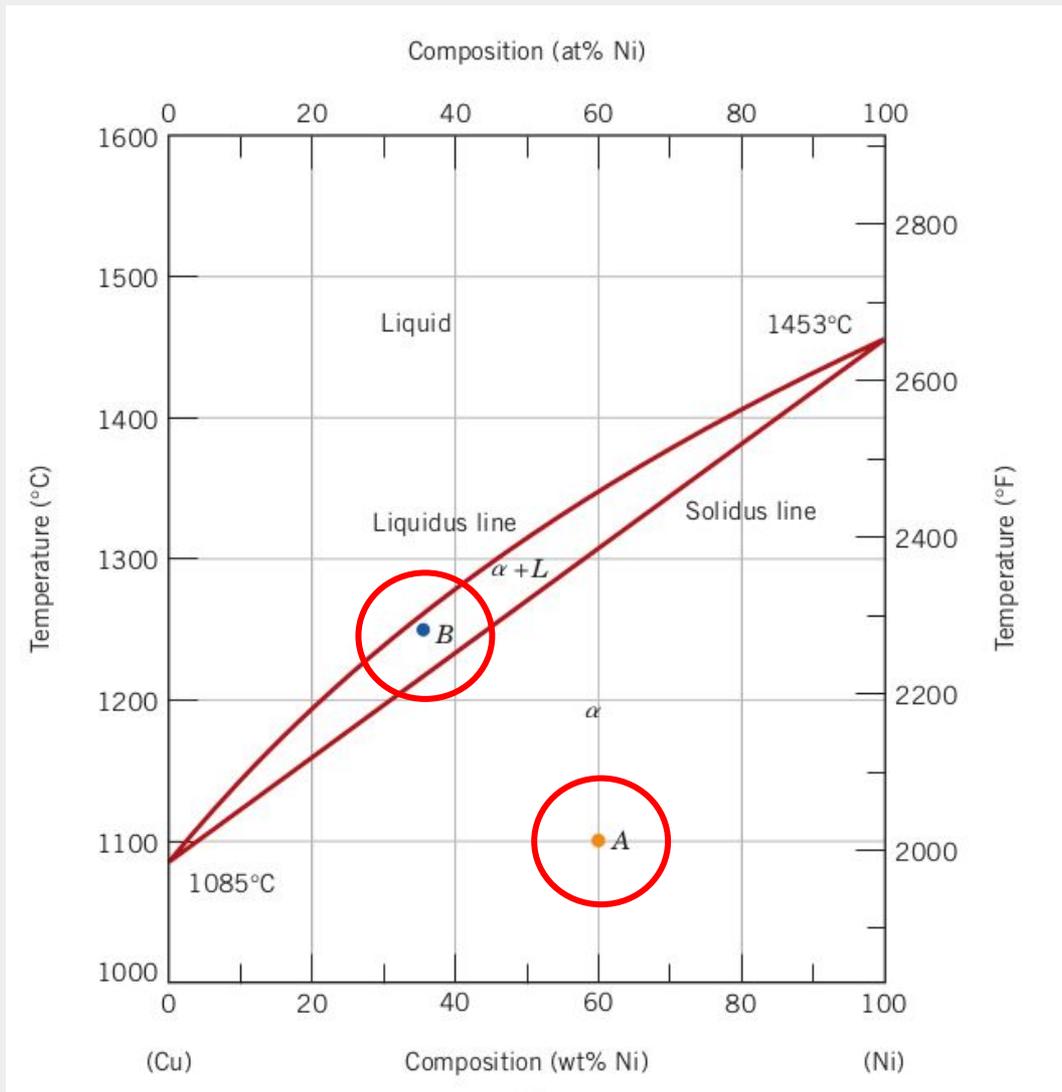


27	28	29	30
Co	Ni	Cu	Zn
Cobalt	Nickel	Copper	Zinc
58.933	58.693	63.546	65.38
45	46	47	48
Rh	Pd	Ag	Cd
Rhodium	Palladium	Silver	Cadmium

**Gli elementi devono essere simili chimicamente e fisicamente come visto**

# Sistemi binari isomorfi: fasi presenti

## Interpretazione del diagramma: fasi presenti



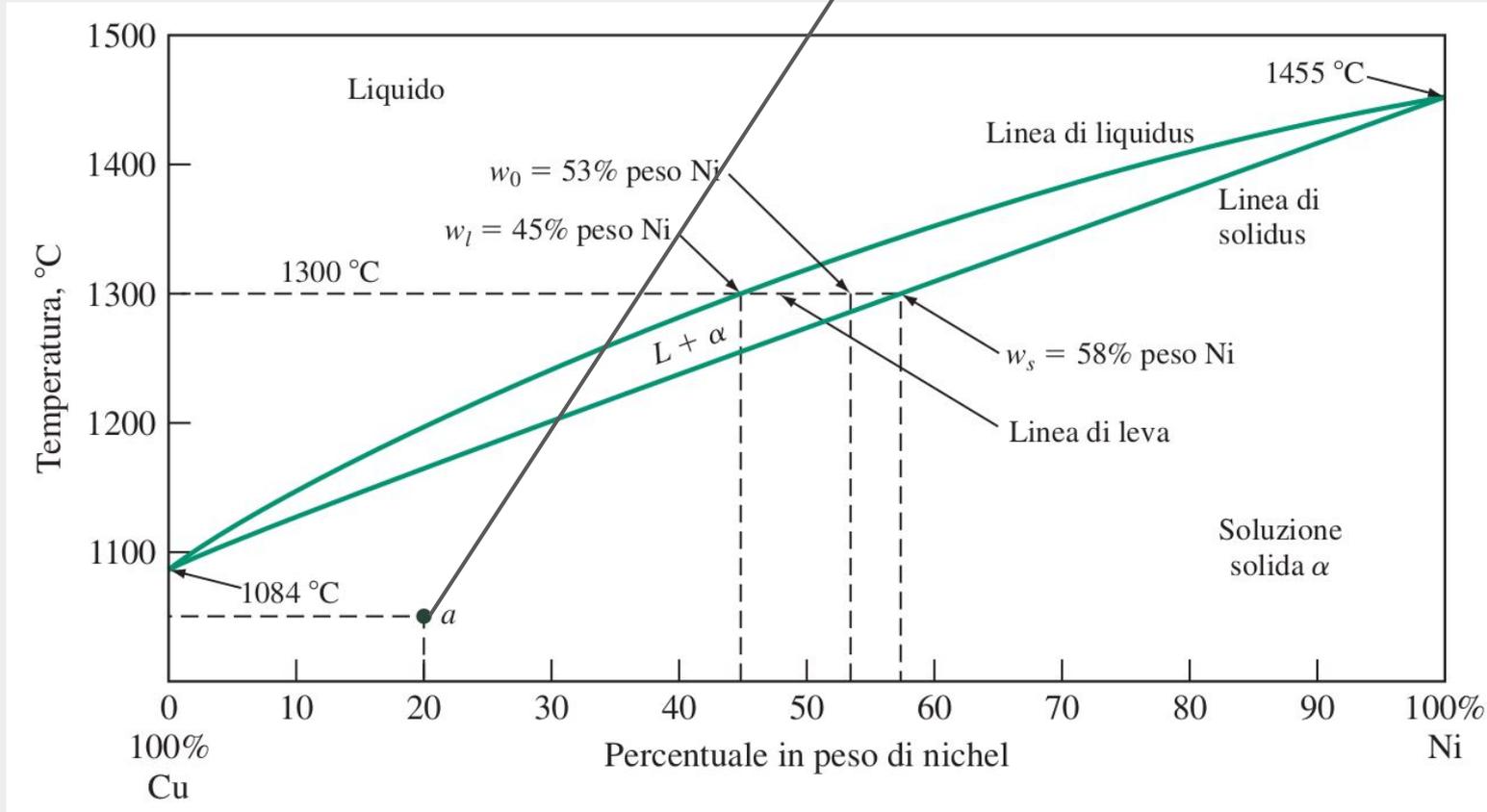
**A: 60 %Ni - 40% Cu a 1100°C ho solo fase alfa**

**B: 35% Ni - 65% Cu a 1250°C ho fase alfa e liquido in equilibrio**

# Sistemi binari isomorfi: composizioni delle fasi

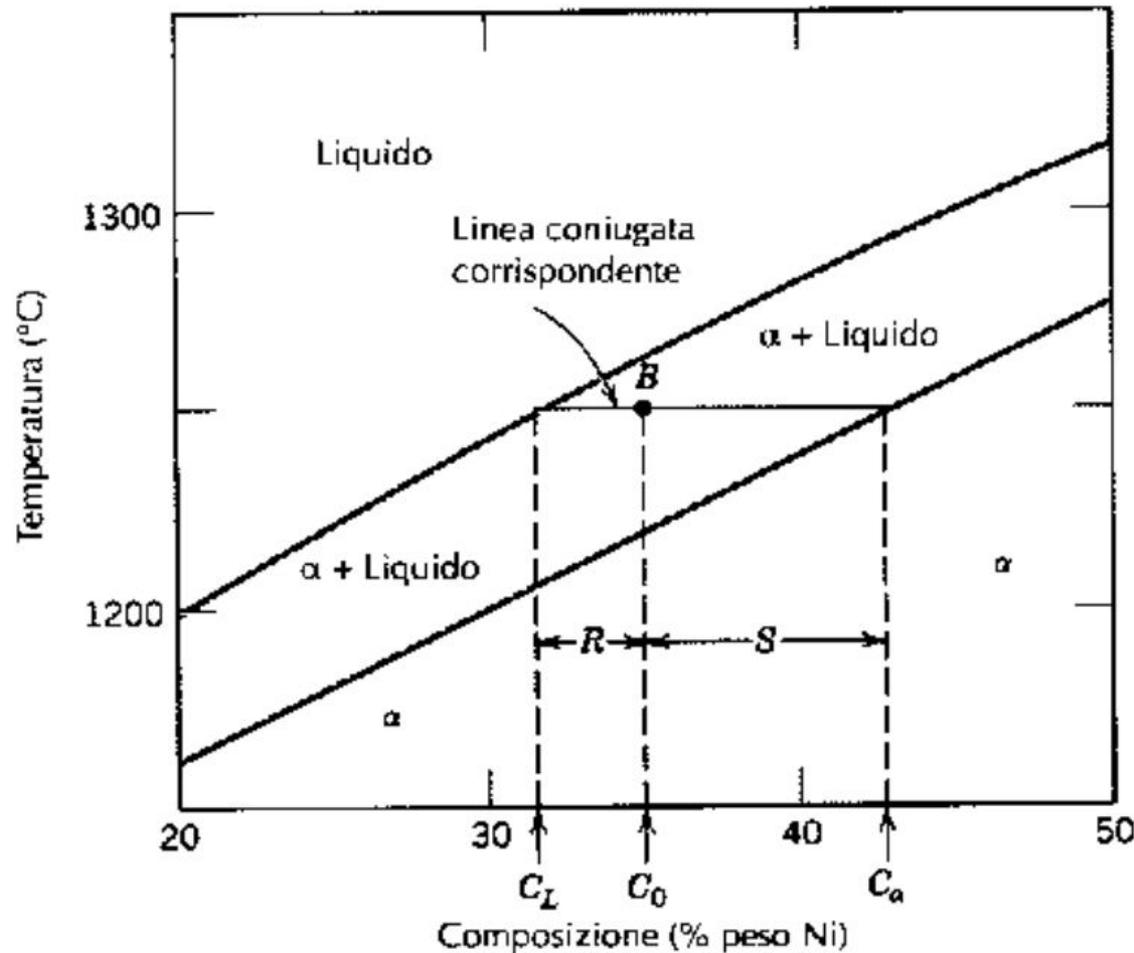
## Interpretazione del diagramma: **composizione delle fasi**

Nella zona monofasica uguale alla composizione delle lega



# Sistemi binari isomorfi: composizioni delle fasi

## Interpretazione del diagramma: **composizione delle fasi**

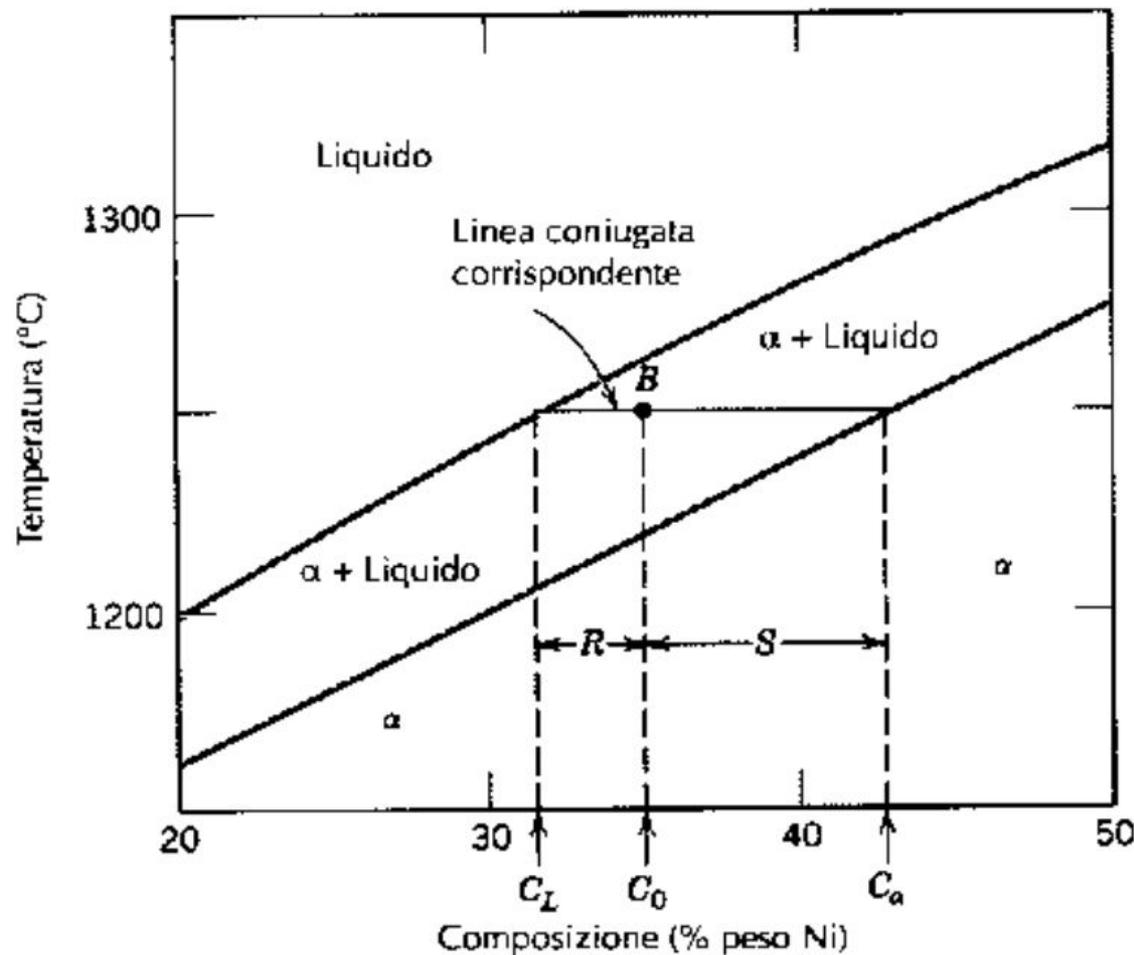


1. Si traccia la linea parallela all'asse X nel punto considerato
2. si vedono le intersezioni con la linea liquidus e solidus
3. Si tracciano due linee parallele all'asse delle Y e si leggono le composizioni di fase alfa e liquida

in B ad esempio fase liquida  $C_L$  (31.5% Ni - 68.5% Cu) e  $C_\alpha$  (solida alfa 42.5% Ni = 57.5% Cu)

# Sistemi binari isomorfi: quantità delle fasi presenti

Interpretazione del diagramma: **determinazione della quantità di fasi presenti (Regola della LEVA)**



1. Graficamente si procede come visto sopra, poi si mette a sistema il bilancio di materia con il rapporto dei due bracci della leva
2. La frazione di una fase è data dal rapporto fra la lunghezza della linea dal punto scelto verso l'altra fase, e la lunghezza complessiva del segmento che separa le due fasi

# Sistemi binari isomorfi: quantità delle fasi presenti

Interpretazione del diagramma: **determinazione della quantità di fasi presenti (Regola della LEVA)**

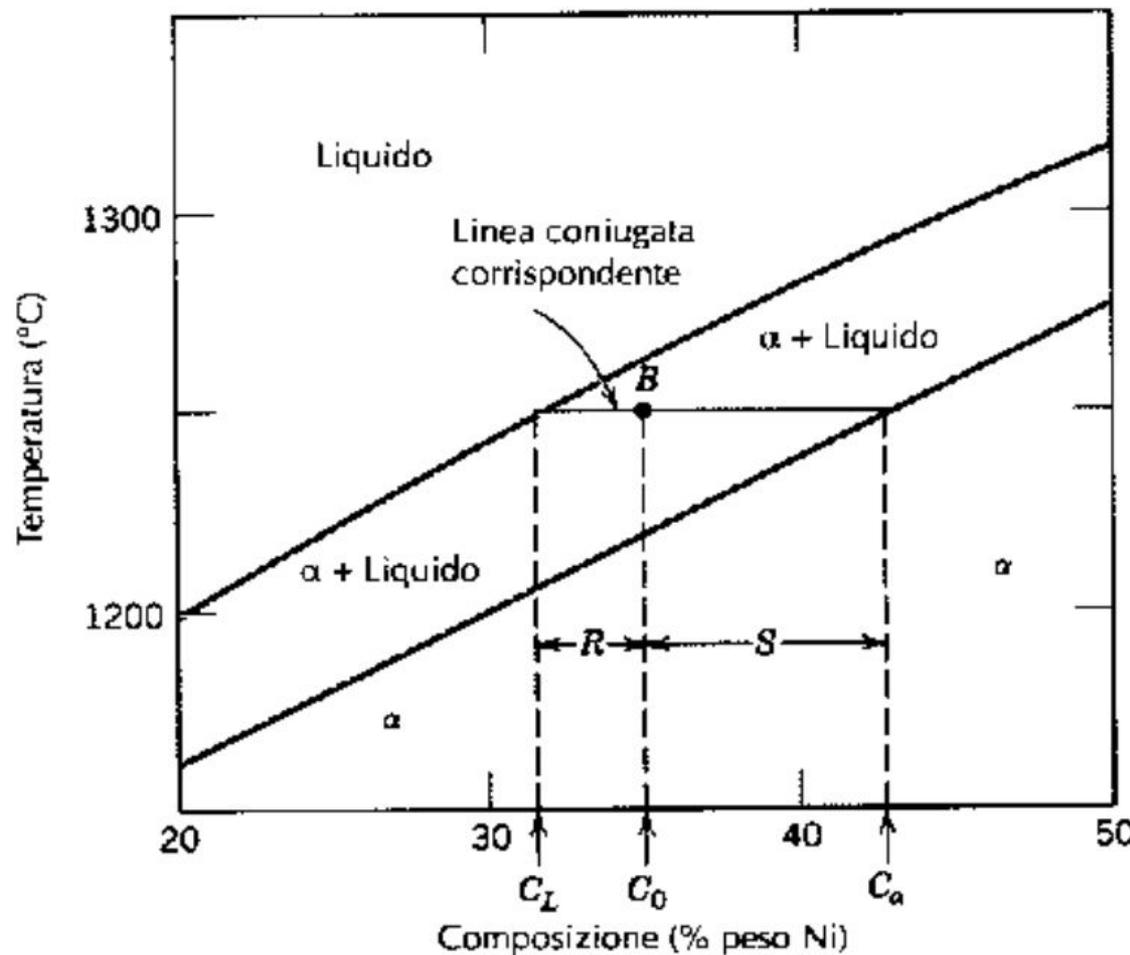
Se identifichiamo con  $W_L$  e  $W_S$  la frazione della fase liquida e solida (alfa):

$$W_L = \frac{S}{R + S}$$

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L}$$

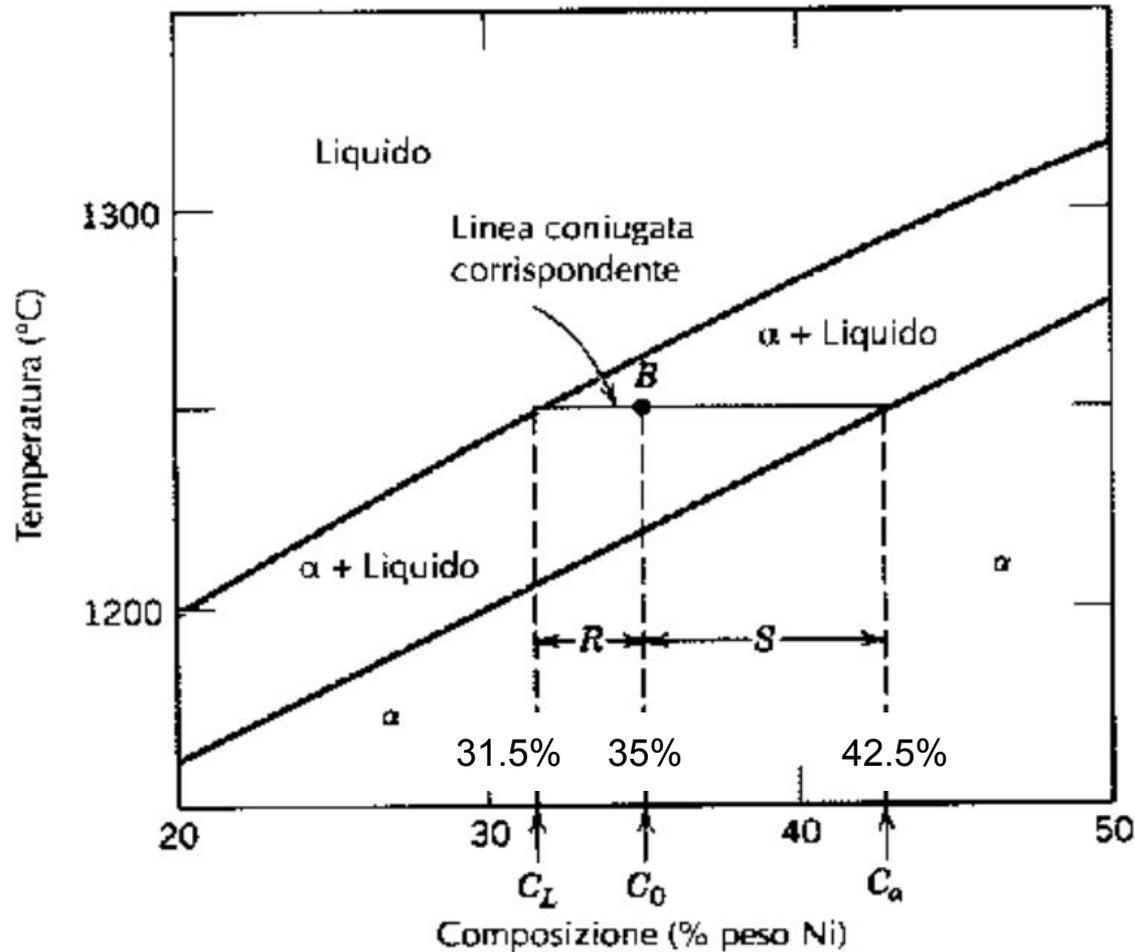
$$W_\alpha = \frac{R}{R + S}$$

$$= \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}$$



# Sistemi binari isomorfi: quantità delle fasi presenti

Esempio numerico  $T = 1250^\circ\text{C}$  e composizione 35% Ni e 65% Cu

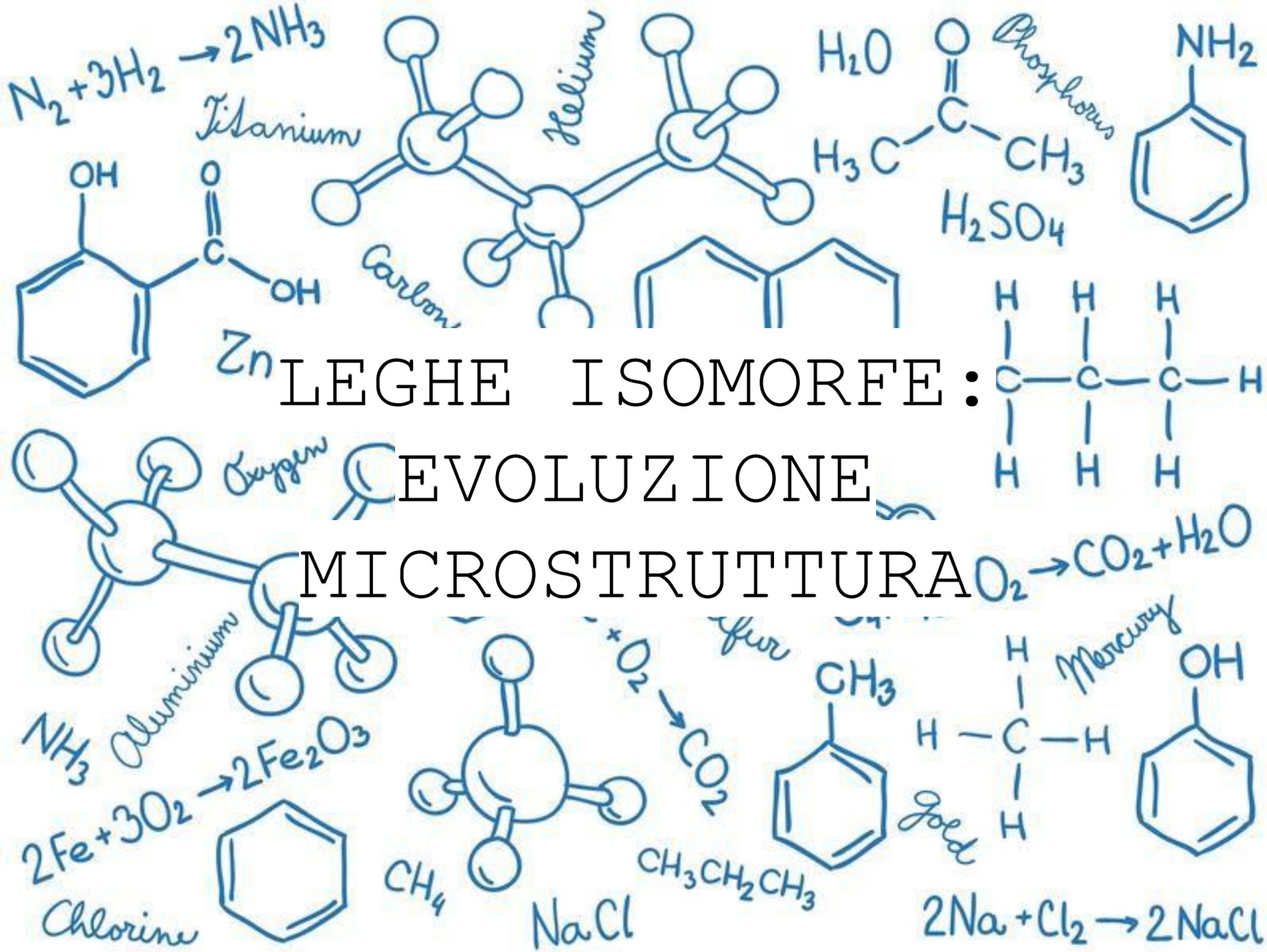


$$W_L \Rightarrow \frac{42.5 - 35}{42.5 - 31.5} = 0.68$$

$$W_\alpha \Rightarrow \frac{35 - 31.5}{42.5 - 31.5} = 0.32$$

# Sistemi binari isomorfi: sommario

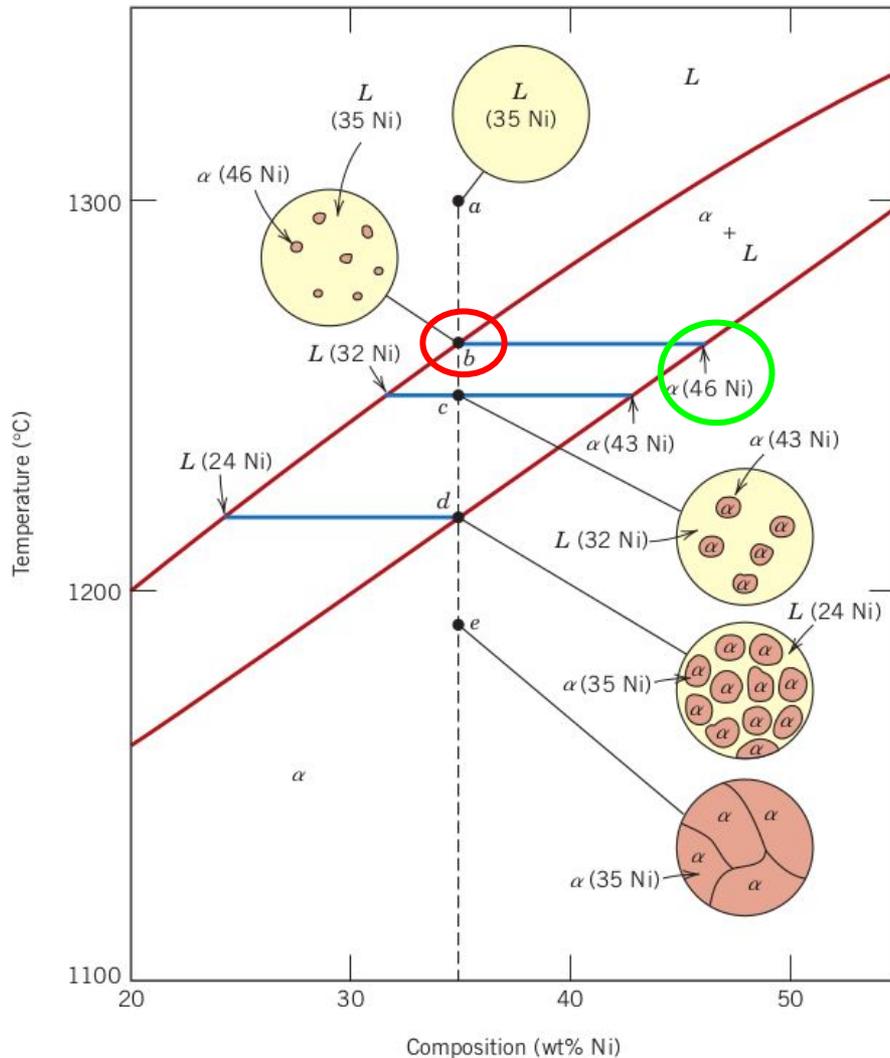
1. La composizione delle fasi viene espressa in percentuale in peso dei componenti (nel caso specifico % Cu e % Ni)
  - a. **Se siamo nella situazione di fase unica la composizione delle fasi e' uguale a quella totale della lega stessa**
  - b. **Se sono presenti due fasi: si considera semplicemente una linea orizzontale quindi l'intersezione con la linea Solidus e Liquidus ci darà la composizione delle fasi**
2. Per determinare la **quantità frazionaria delle fasi** (quindi frazione in massa della fase liquida ed alfa in questo caso)
  - a. **Se siamo nella zona monofasica ovvio avremo una frazione unitaria per quella fase**
  - b. **Se siamo in una zona bifasica si utilizzerà la regola della leva come visto**



# Leghe isomorfe

Vediamo cosa succede alla microstruttura della lega isomorfa Cu-Ni mentre raffreddo (35% Ni e 65% Cu)

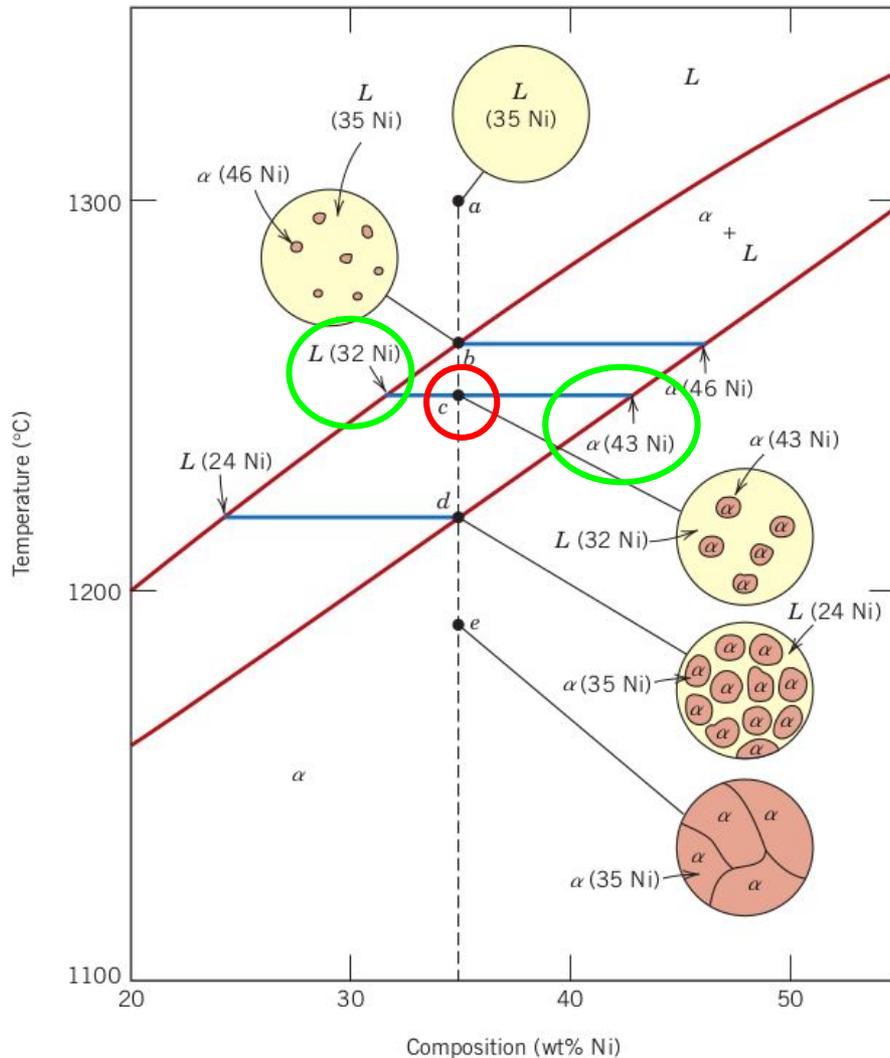
- Nel **punto b** primi cristalli  $\alpha$  [46% Ni e 54% Cu] la fase liquida (frazione circa 1) e' ancora costituita da [35% Ni e 65% Cu]  $T = 1260^\circ\text{C}$



# Leghe isomorfe

Vediamo cosa succede alla microstruttura della lega isomorfa Cu-Ni mentre raffreddo (35% Ni e 65% Cu)

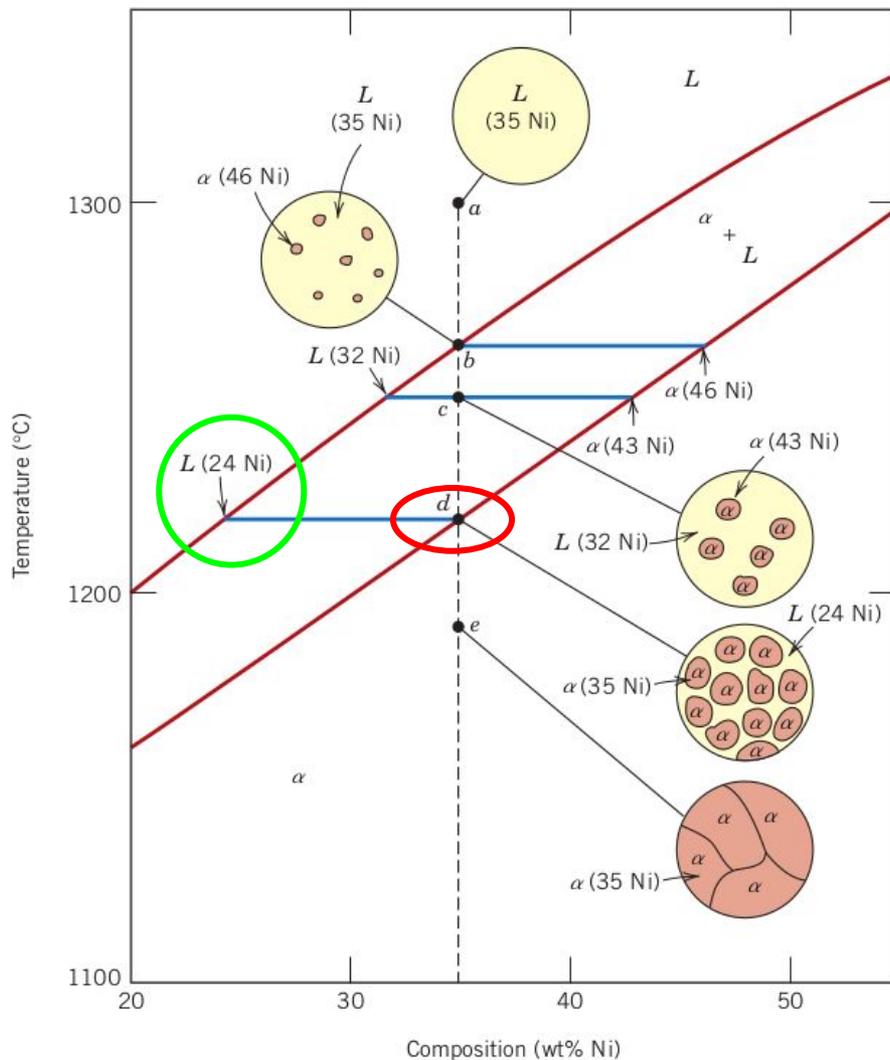
- Nel **punto c** avremo una composizione della fase  $\alpha$  [43% Ni e 57% Cu] la fase liquida e' costituita da [32% Ni e 68% Cu]  $T = 1250^\circ\text{C}$ . La **frazione relativa delle due fase si puo' determinare usando la regola della leva**



# Leghe isomorfe

Vediamo cosa succede alla microstruttura della lega isomorfa Cu-Ni mentre raffreddo (35% Ni e 65% Cu)

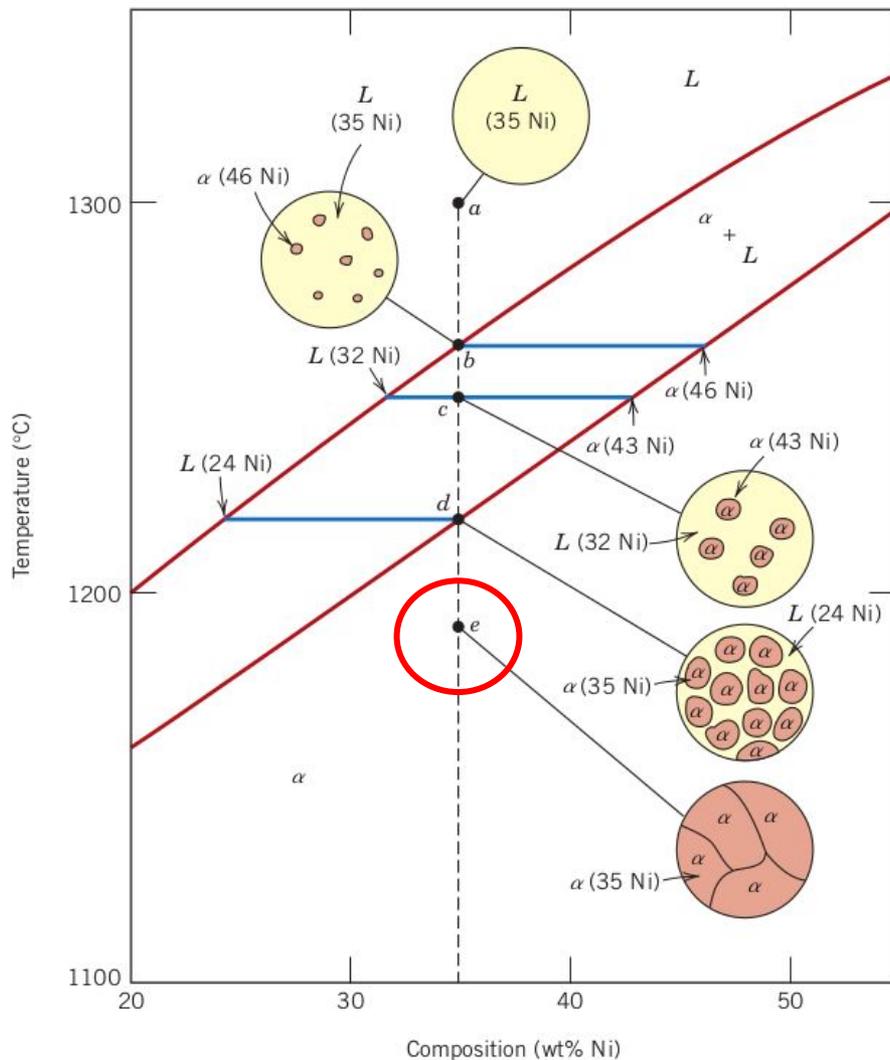
- Nel **punto d** la solidificazione è praticamente completa con ovviamente  $\alpha$  [35% Ni e 65% Cu] la **pochissima fase liquida** rimasta è costituita circa da [24% Ni e 76% Cu]  $T = 1220^\circ\text{C}$ .



# Leghe isomorfe

Vediamo cosa succede alla microstruttura della lega isomorfa Cu-Ni mentre raffreddo (35% Ni e 65% Cu)

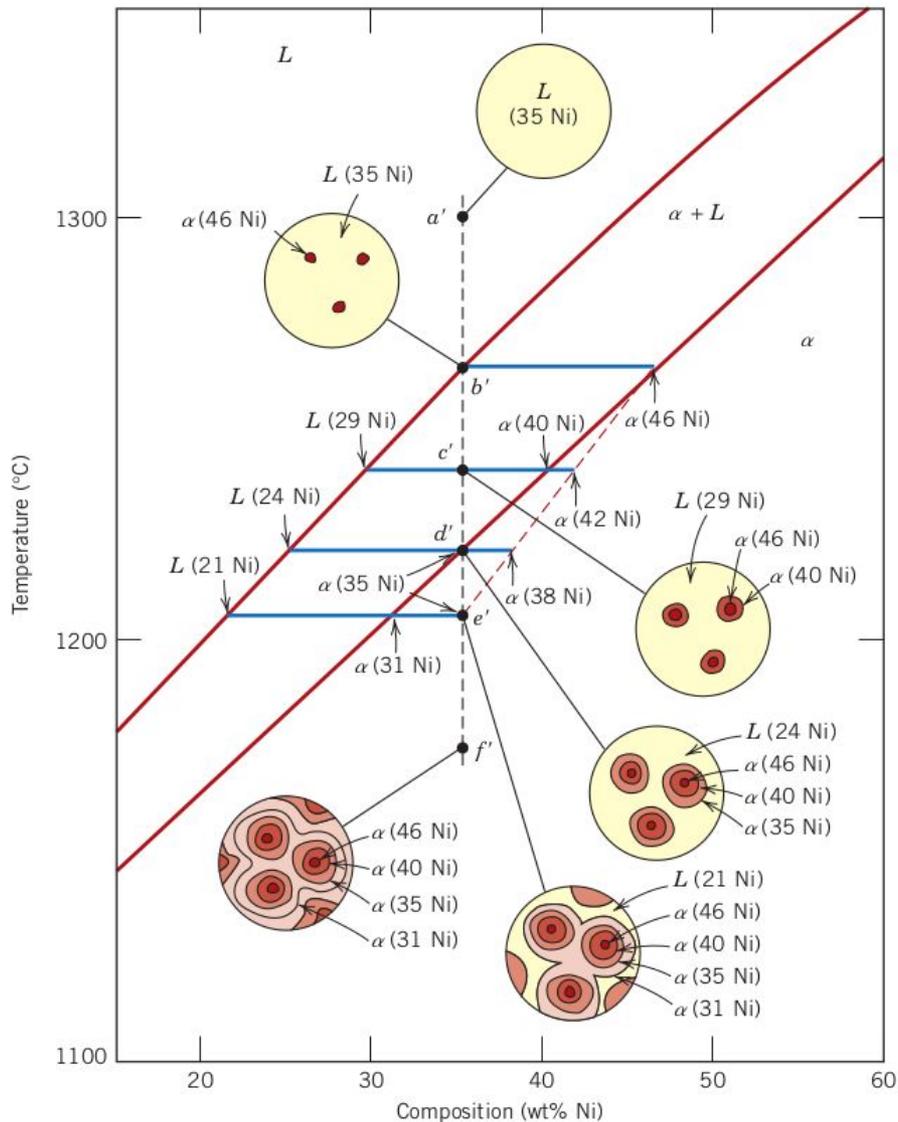
- Nel punto **e** avremo una sola fase solida ( $\alpha$ ) policristallina [35% Ni e 65% Cu]



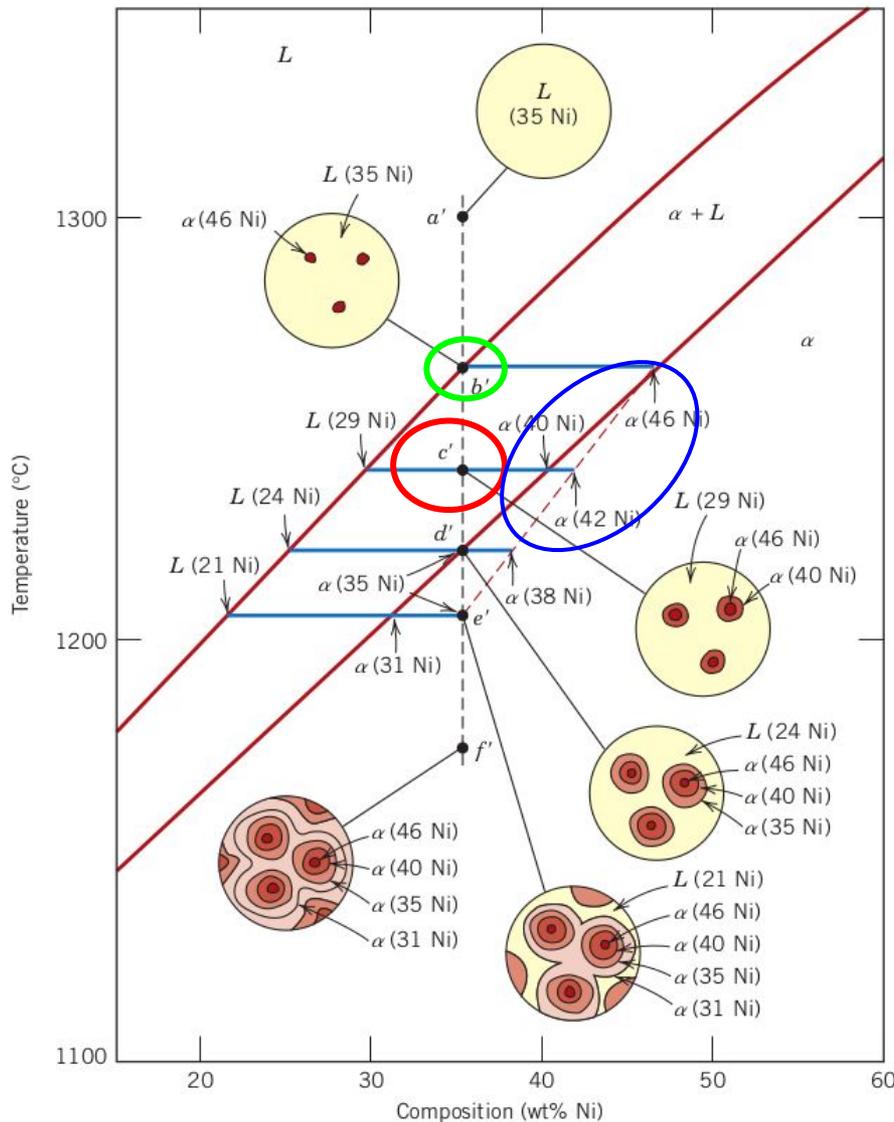
# Leghe isomorfe: raffreddamento di non-equilibrio

Vediamo cosa succede alla microstruttura della lega isomorfa Cu-Ni mentre raffreddo **“velocemente”** (35% Ni e 65% Cu)

La formazione di strutture ed il riarrangiamento delle composizione della fase solida e liquida durante il raffreddamento e' un fenomeno **diffusivo**, e la **diffusione avviene su tempi piu' lunghi nella fase solida rispetto a quella liquida**. La **fase solida richiede tempi piu' lunghi per eliminare i gradienti di concentrazione**



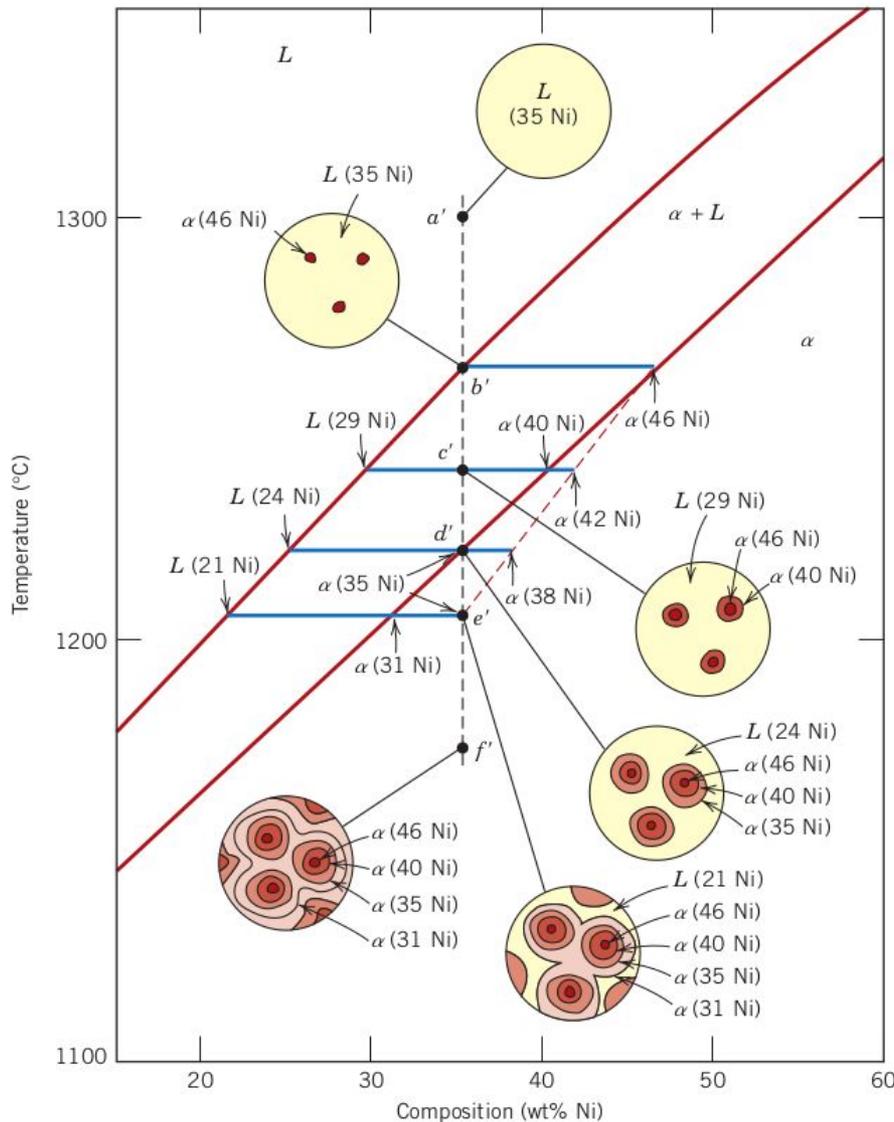
# Leghe isomorfe: raffreddamento di non-equilibrio



**Al punto c' , mentre la fase liquida ha avuto modo di adattarsi e quindi ha una composizione 29% Ni - 71% Cu.**

**La fase solida (α) e' in pratica ferma al punto b' (non ha avuto tempo di adattarsi) quindi a circa 46% Ni - 64% Cu ,al centro del grano, e 40% Ni - 60% Cu man mano che ci spostiamo verso la parte piu' esterna del grano. Quindi la fase solida sara' complessivamente circa 42% Ni - 58% Cu (valore medio)**

# Leghe isomorfe: raffreddamento di non-equilibrio



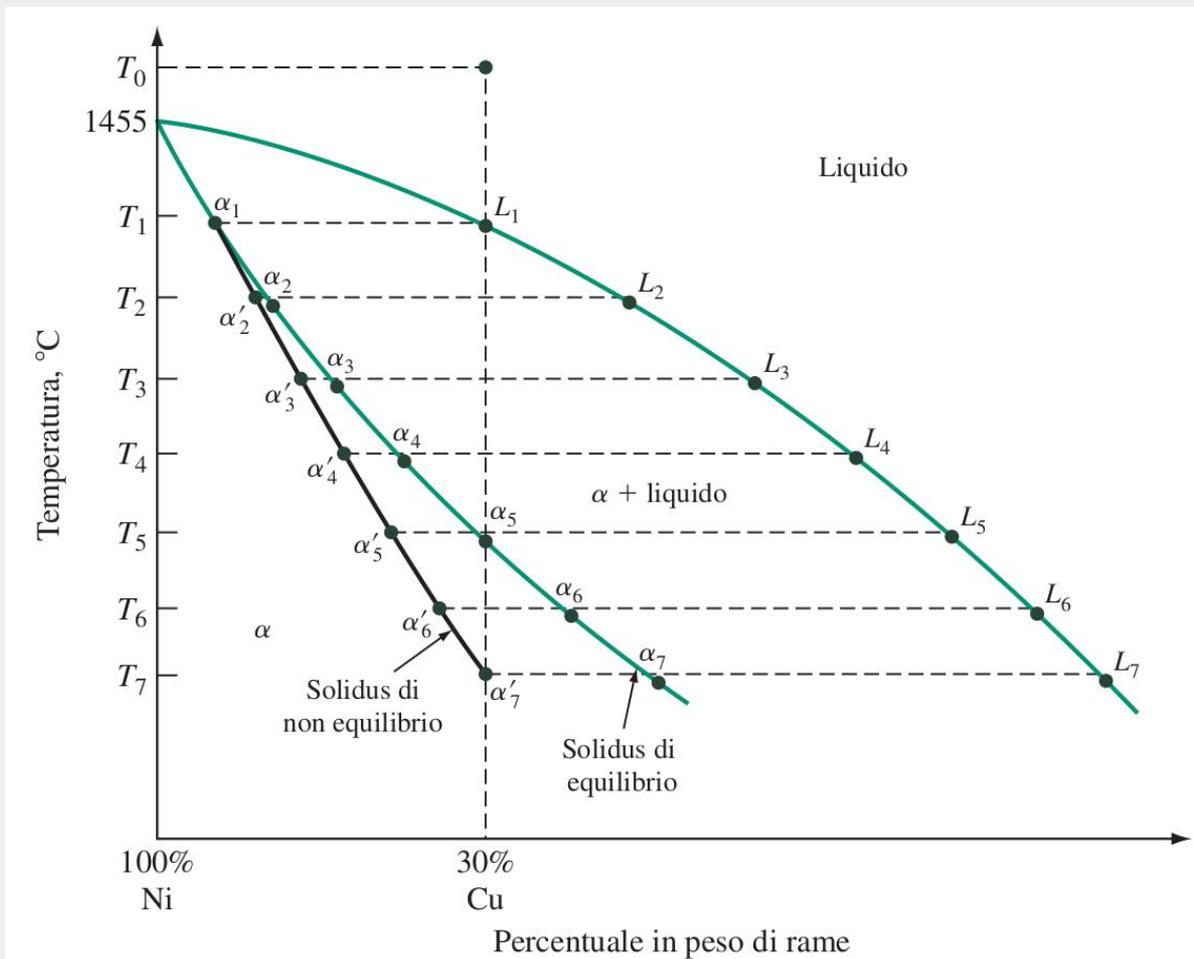
**Il risultato complessivo e' uno spostamento l'ottenimento di una fase solida con una distribuzione non uniforme delle percentuali in peso dei due elementi (Cu e Ni) [fenomeno detto segregazione].**

**Al centro avremo una percentuale maggiore dell'elemento più altofondente [Ni in questo caso]**

**Compromesse caratteristiche meccaniche [esempio alzo ta temperatura la parte esterna dei grani fonde prima di quella della fase solida ottenuta all'equilibrio]**

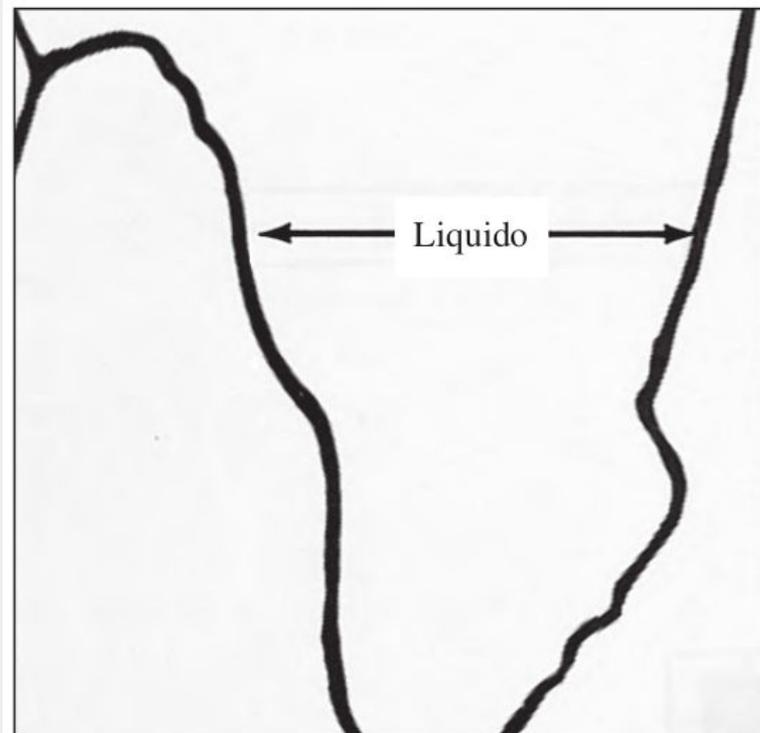
# Leghe isomorfe: raffreddamento di non-equilibrio

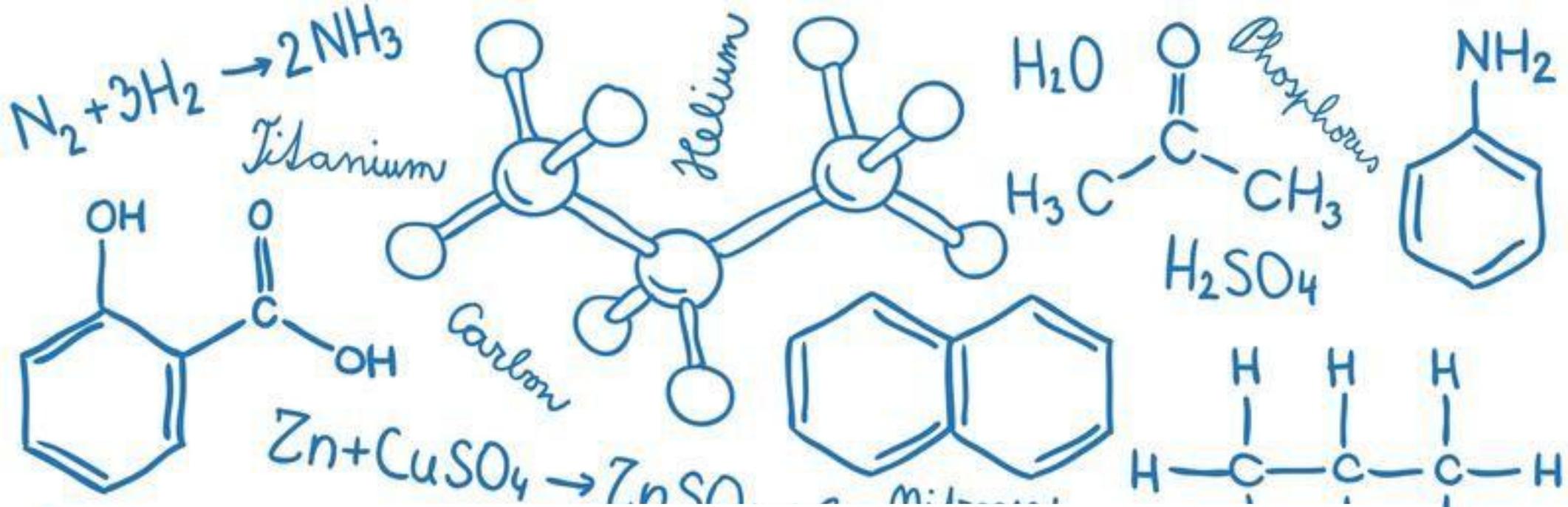
**Complessivamente la fase solida segue una linea solidus di non equilibrio tratteggiata in figura**



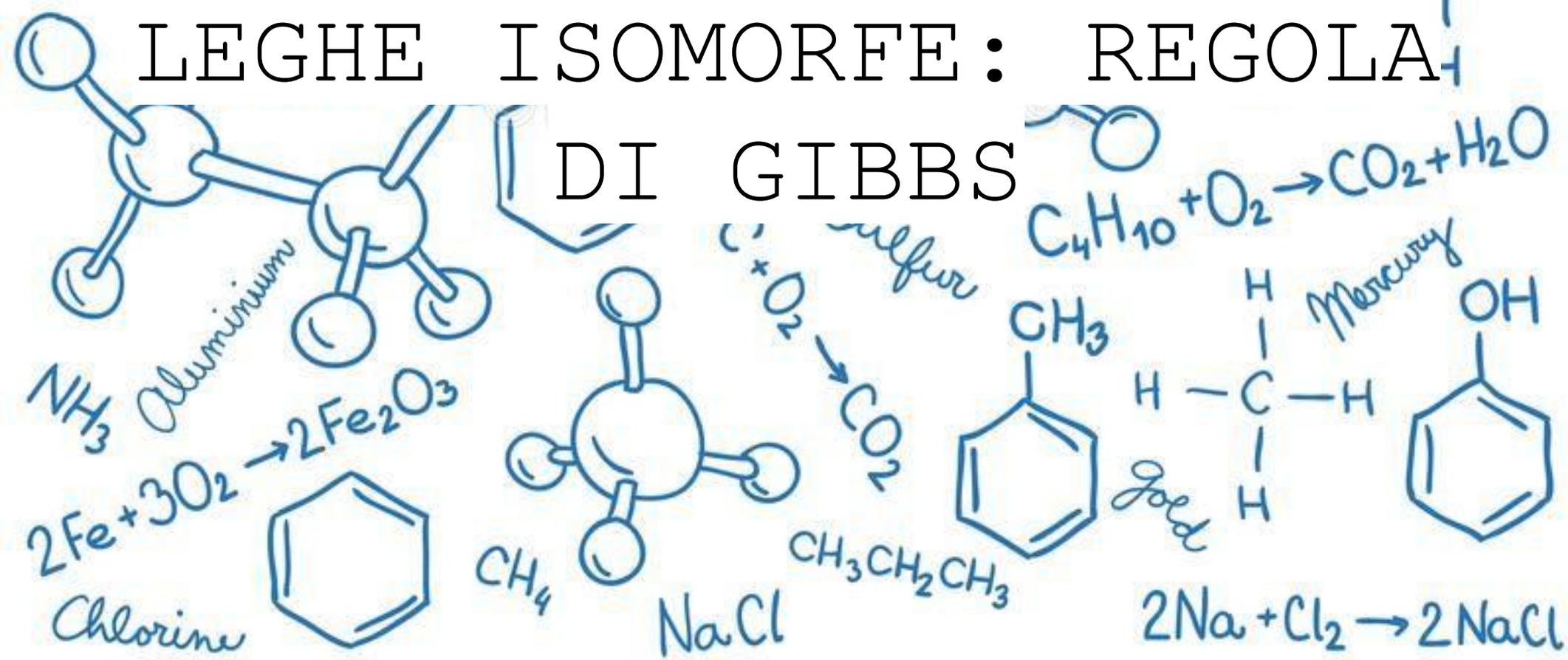
# Leghe isomorfe: raffreddamento di non-equilibrio

Liquefazione in una lega 70%Ni-30%Cu dovuta ad un riscaldamento solo leggermente superiore alla temperatura di solidus. La regione del bordo di grano aveva iniziato a fondersi e, dopo successivo raffreddamento, la zona fusa si è arricchita in Cu, facendo apparire i bordi di grano come ampie linee scure.





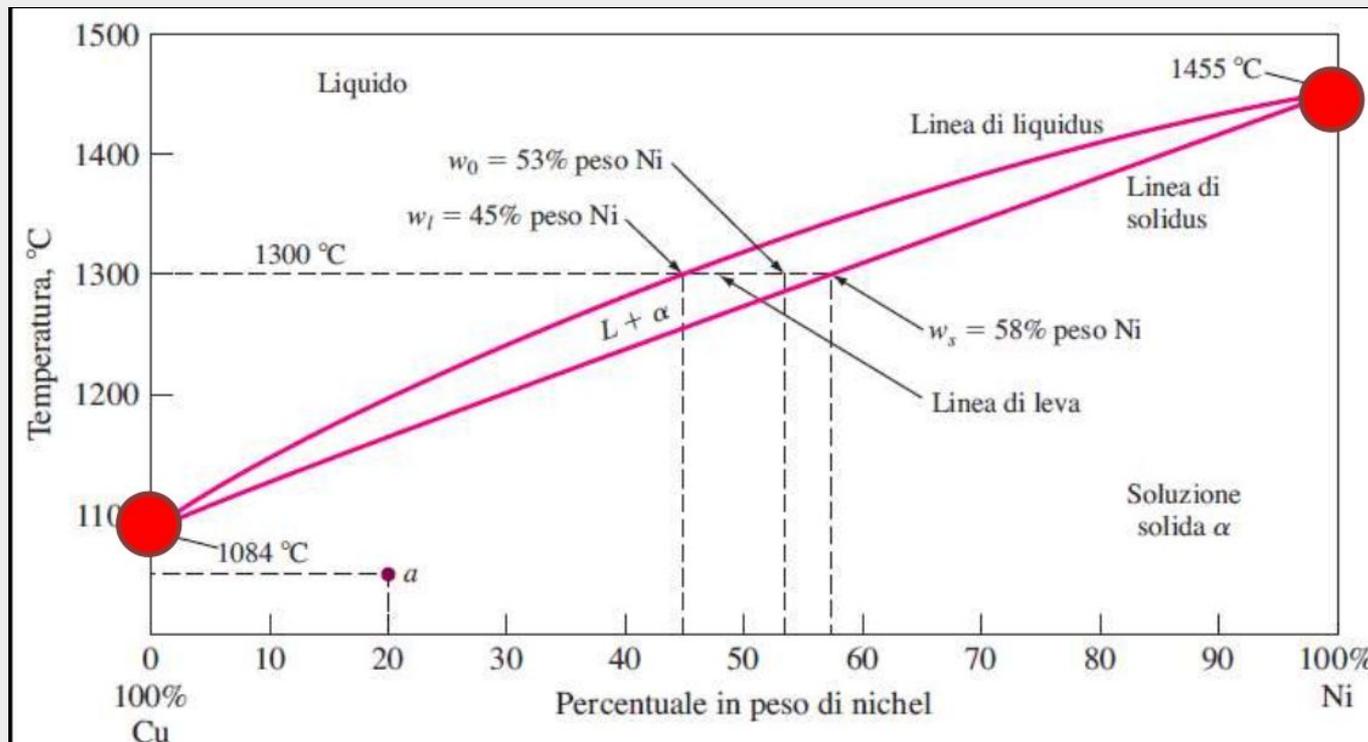
# LEGHE ISOMORFE: REGOLA DI GIBBS



# Leghe Isomorfe

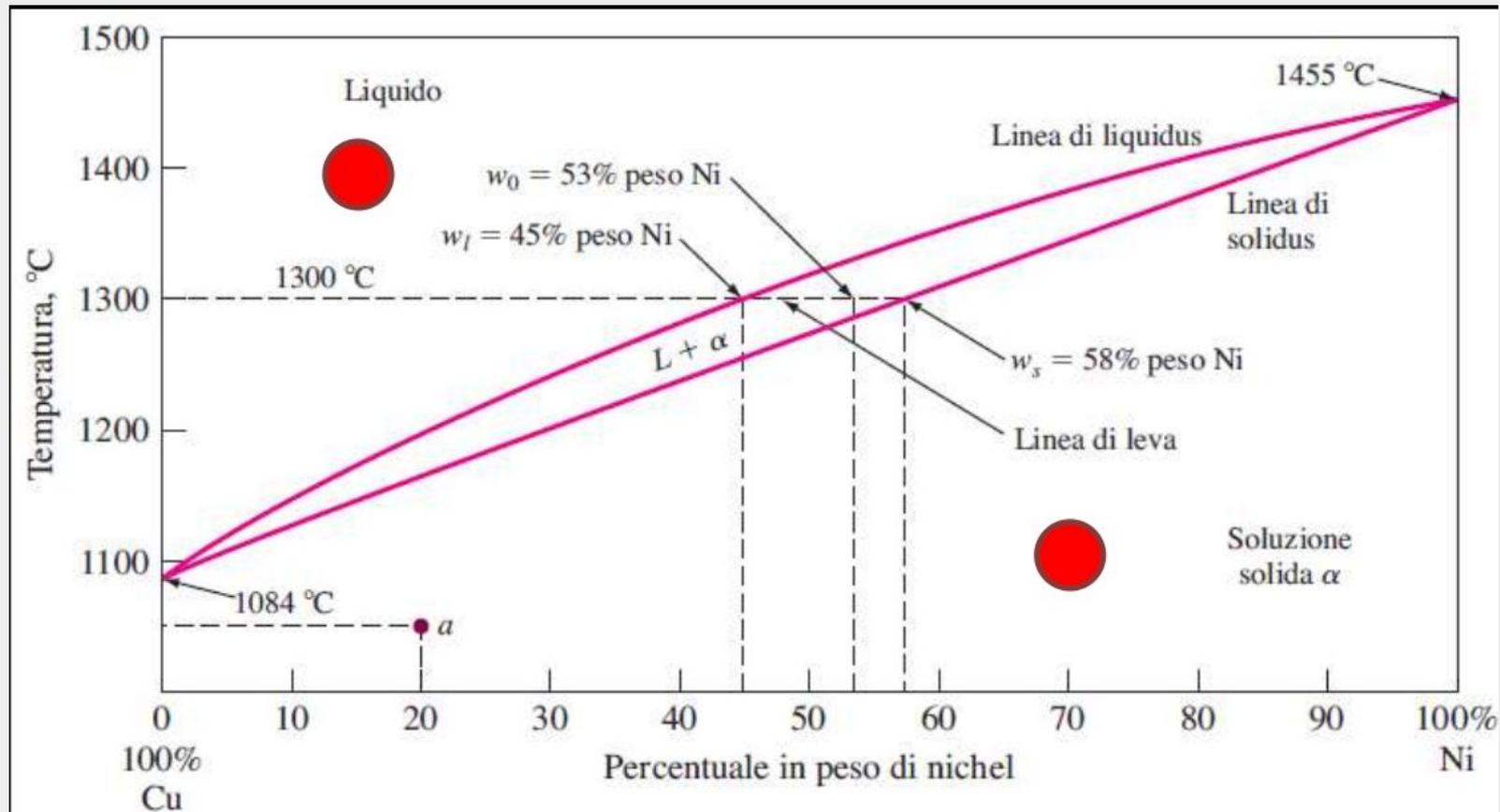
In questo caso abbiamo **N=1** variabili (perché esclusa la composizione ho solo la temperatura).  $\rightarrow V = C + N - F$  e quindi  $V = C + 1 - F$

Poi **C = 1** nella zona dei componenti puri e avremo quindi  $V = 1 + 1 - F$ , ( $F=2$  due fasi equilibrio solido liquido) quindi  $V = 0$ , non ho gradi di libertà'

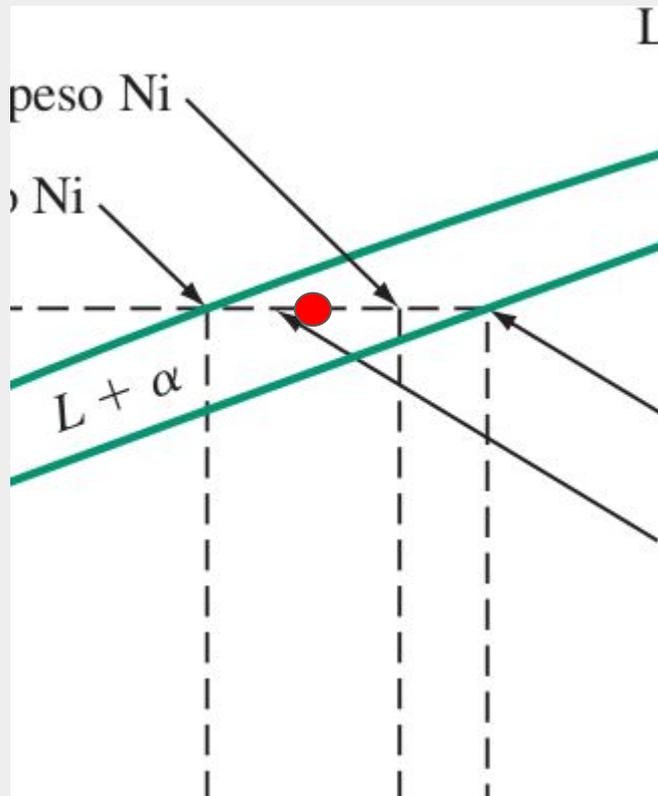


# Leghe Isomorfe

In questo caso abbiamo  $C = 2$  (due componenti Cu e Ni) Fase unica quindi  $F = 1$  da cui  $V = 2$  cioè due gradi di libertà' (Posso **variare sia composizione che temperatura** mantenendo la microstruttura di questo stato)



# Leghe Isomorfe

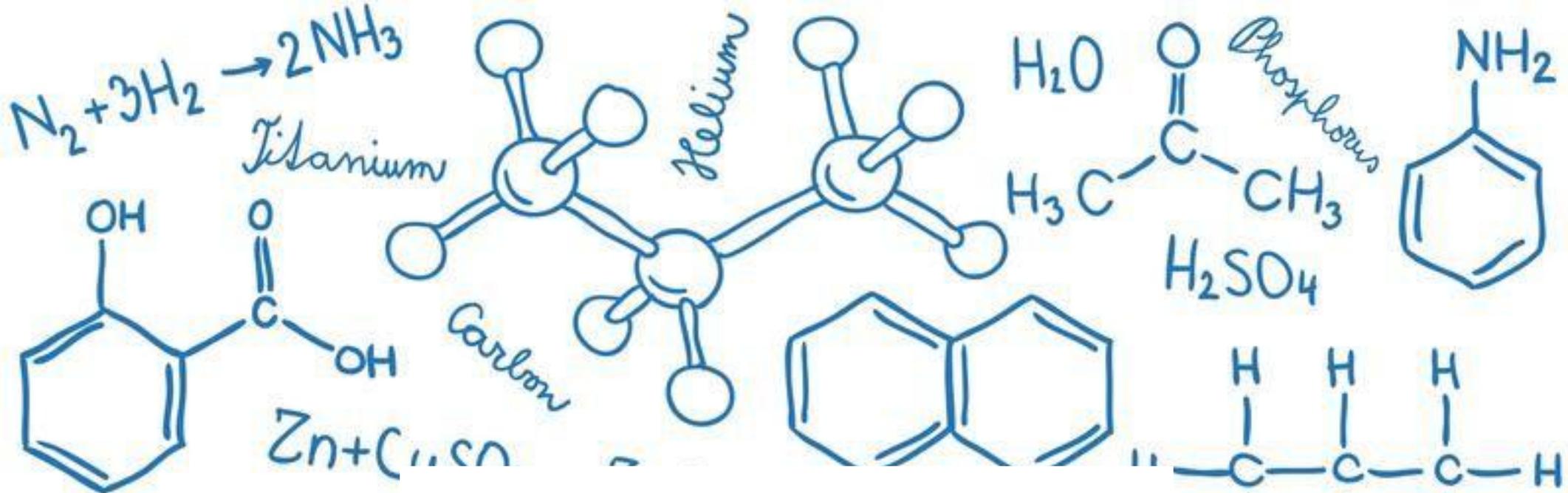


Che cosa succede nella zona in cui ho due fasi ? abbiamo  $F=2$  (due fasi liquida e  $\alpha$ ),  $C=2$  (due componenti Ni e Cu) quindi:

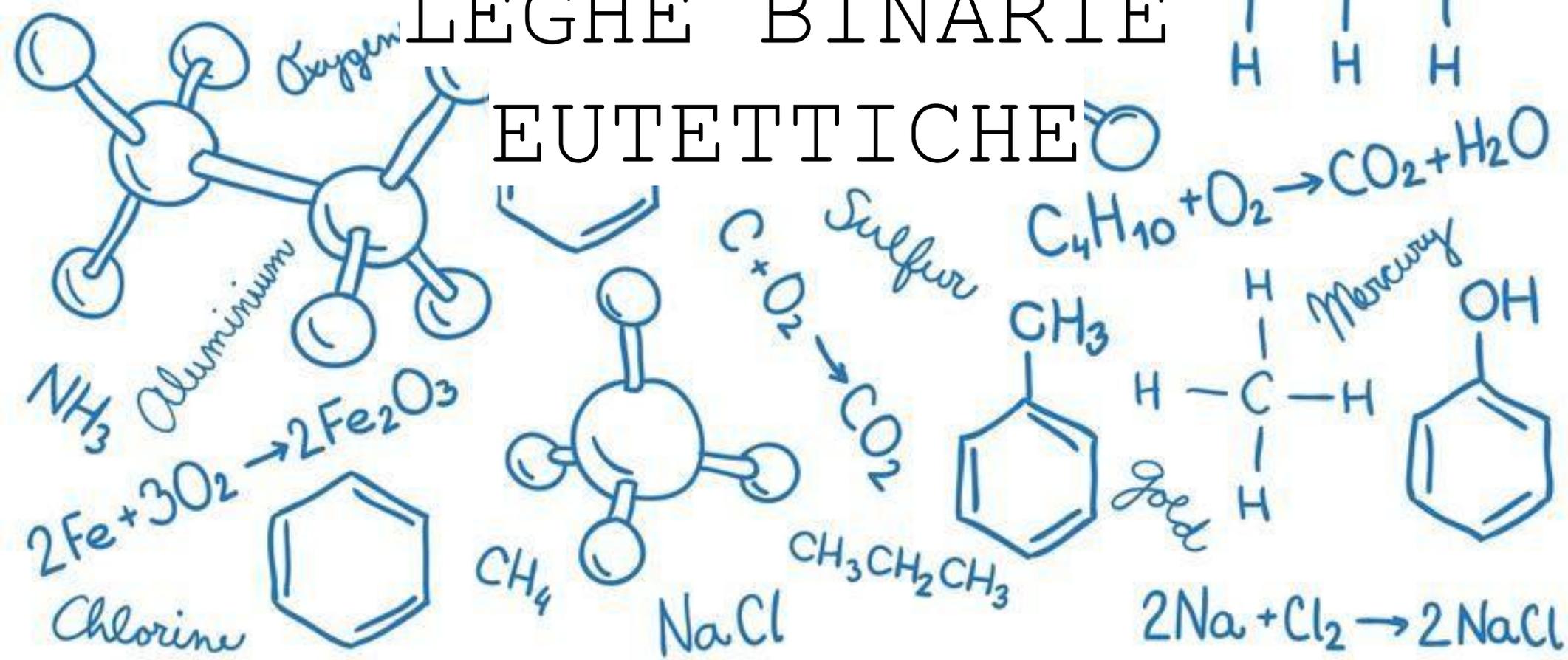
$$F + V = C + 1 \Rightarrow V = 1$$

Quindi in questo caso basta stabilire o la Temperatura o la composizione per definire completamente il sistema

Se **specifico la temperatura** posso muovermi tranquillamente lungo la linea tratteggiata (entro la zona bifasica) e **la composizione (in termini di %Cu e %Ni) della fase liquida o della fase  $\alpha$  non cambia**, sono quindi interessato alla composizione delle due fasi e non alla composizione globale della lega). **Alternativamente posso fissare la composizione di una delle due fasi (ad esempio  $C_\alpha$ )** e in quel modo avrò la composizione della fase liquida. (La **microstruttura è fissa dunque**)

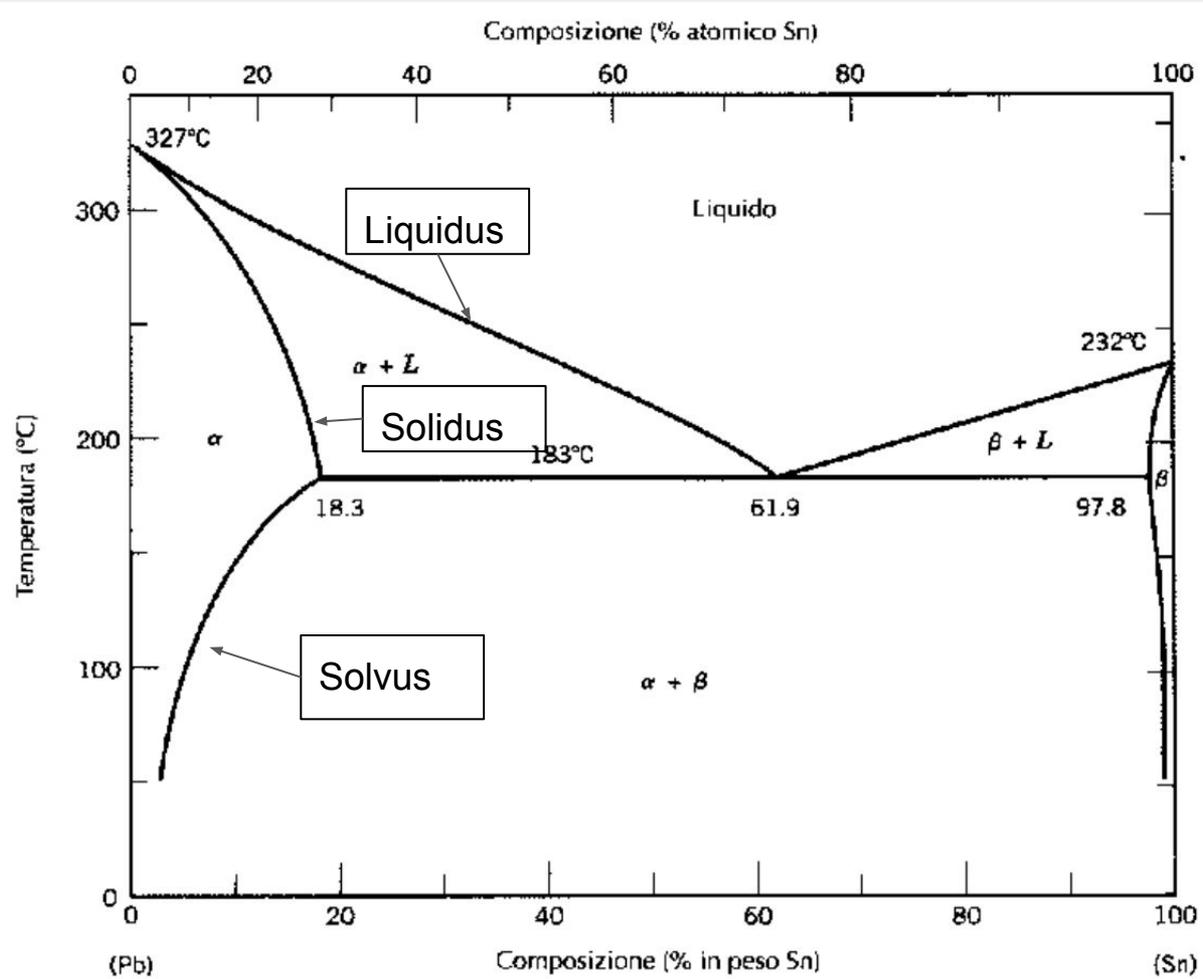


# LEGHE BINARIE EUTETTICHE



# Leghe Binarie Eutettiche

Molte leghe sono costituite da metalli con **una solubilità limitata**. Consideriamo ad esempio il sistema Pb-Sn

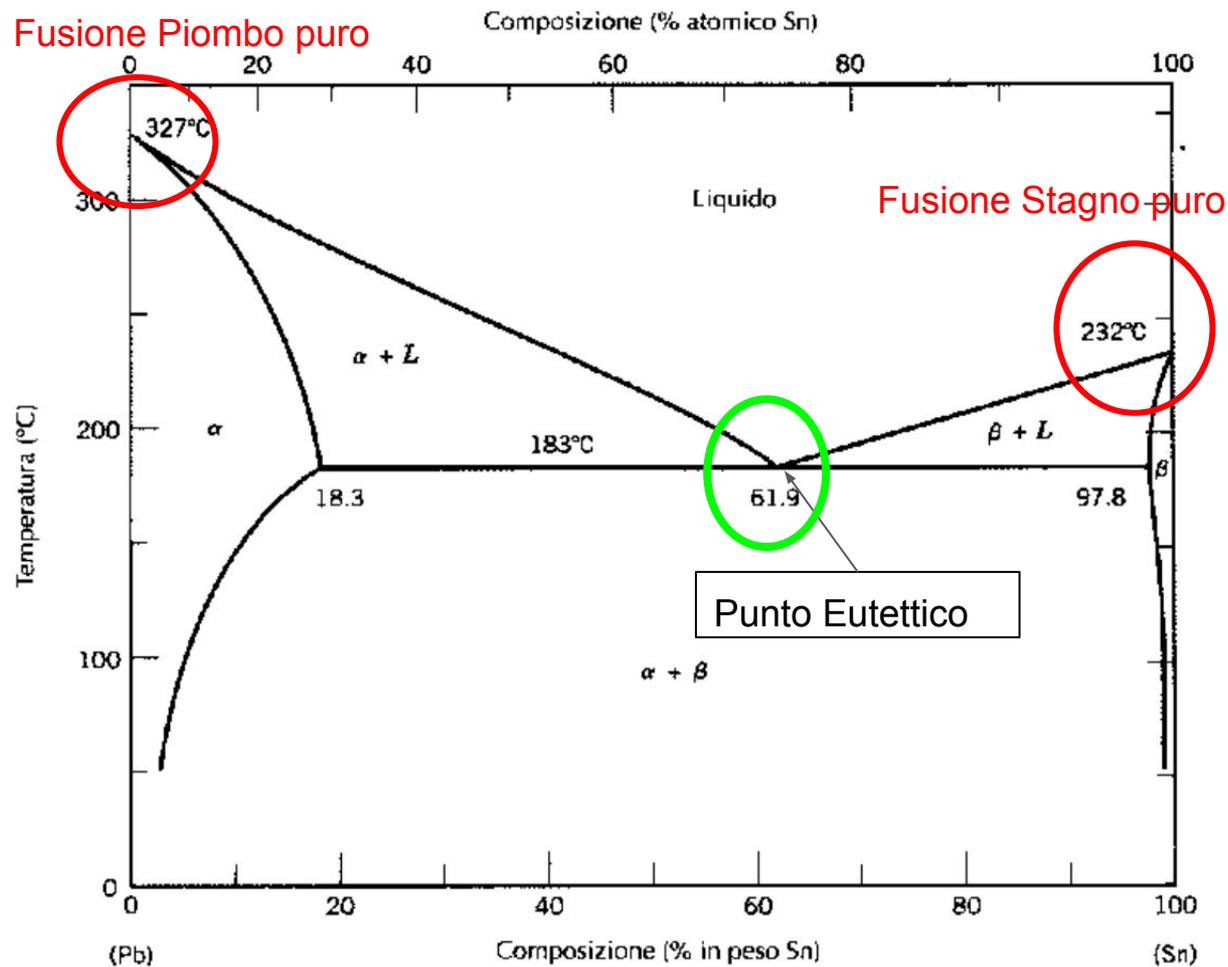


$\alpha$  e  $\beta$  sono due fasi solide in cui il soluto e' Sn e Pb rispettivamente

Abbiamo **tre regioni bifasiche** in questo caso, In ognuna di queste regioni posso usare la **regola della leva** nelle determinazioni delle quantità relative delle fasi

# Leghe Binarie Eutettiche

Molte leghe sono costituite da metalli con una solubilità limitata. Consideriamo ad esempio il sistema Pb-Sn



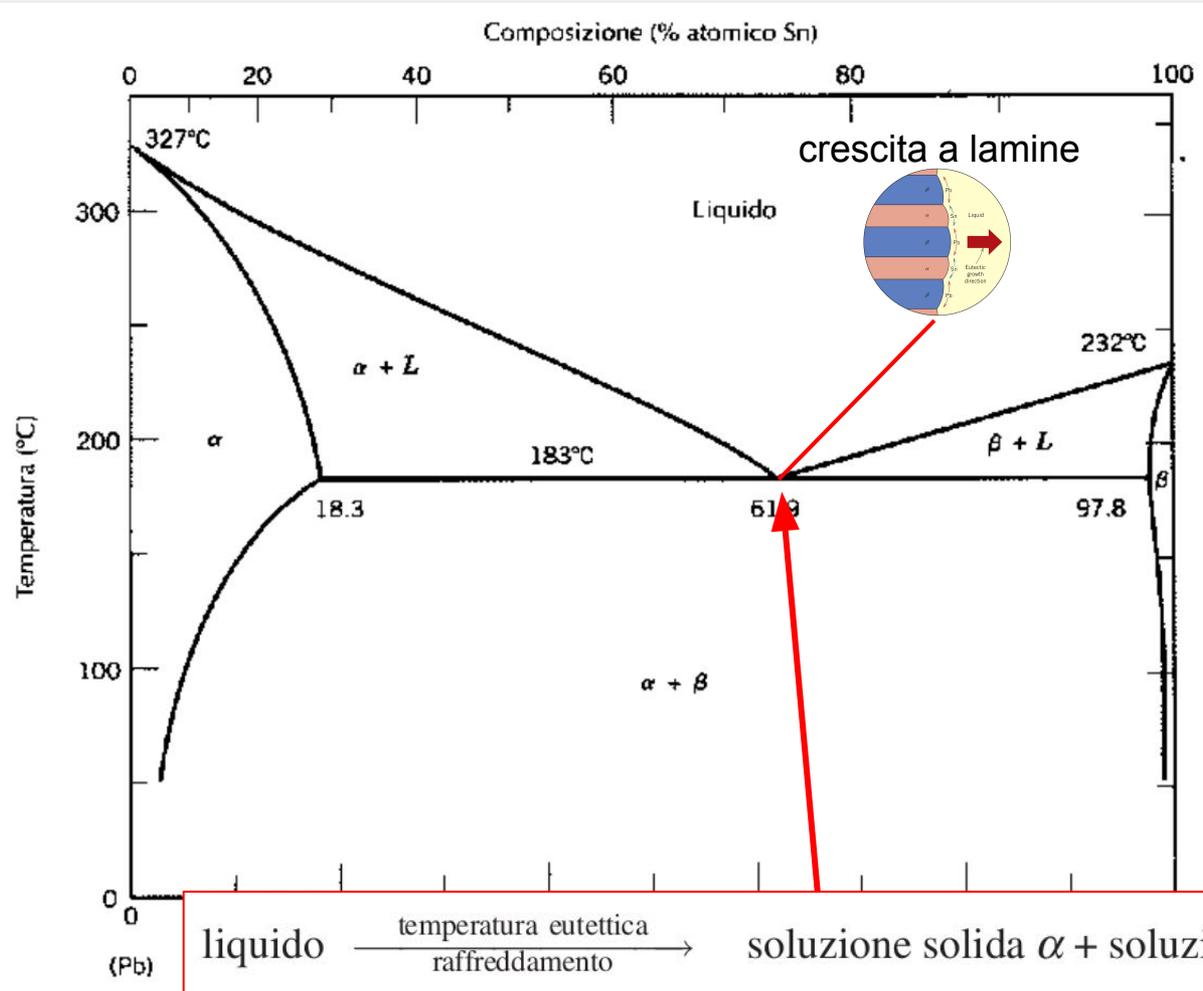
Alla **temperatura eutettica** la solubilità di Sn in Pb e di Pb in Sn è massima

Il punto eutettico mi permette di individuare anche quale sia la **temperatura più bassa a cui può esistere la fase liquida**

Nel caso specifico la lega alla composizione eutettica è usata ad esempio come materiale per le saldature a bassa temperatura

# Leghe Binarie Eutettiche

Molte leghe sono costituite da metalli con una solubilità limitata. Consideriamo ad esempio il sistema Pb-Sn

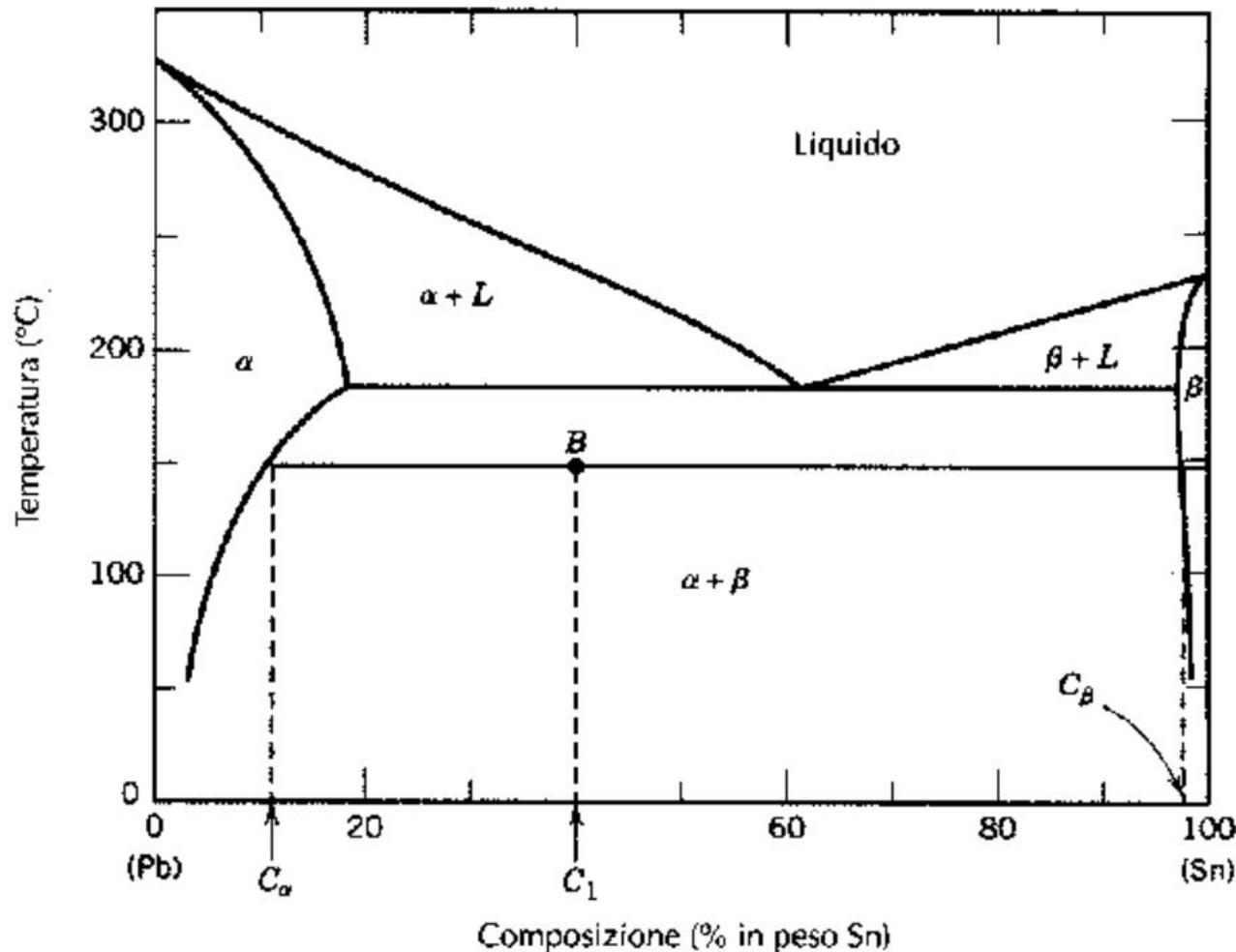


Alla composizione eutettica, man mano che raffreddo, la fase liquida si trasforma in due fasi solide  
**trasformazione eutettica**

**Trasformazione invariante, secondo Gibbs  $V = 0$  zero gradi di libertà (notate passaggio a T costante, arresto termico, simile a sostanza pura, ma qui si passa da liquido a bifase)**

# Leghe Binarie Eutettiche: esempio leva e composizione

Lega 40% Sn e 60% Pb a 150°C



**Zona bifasica con:**  
 **$\alpha$  [circa 10% Sn e circa 90% Pb]**  
 **$\beta$  [circa 2%Pn e circa 98% Sn ]**

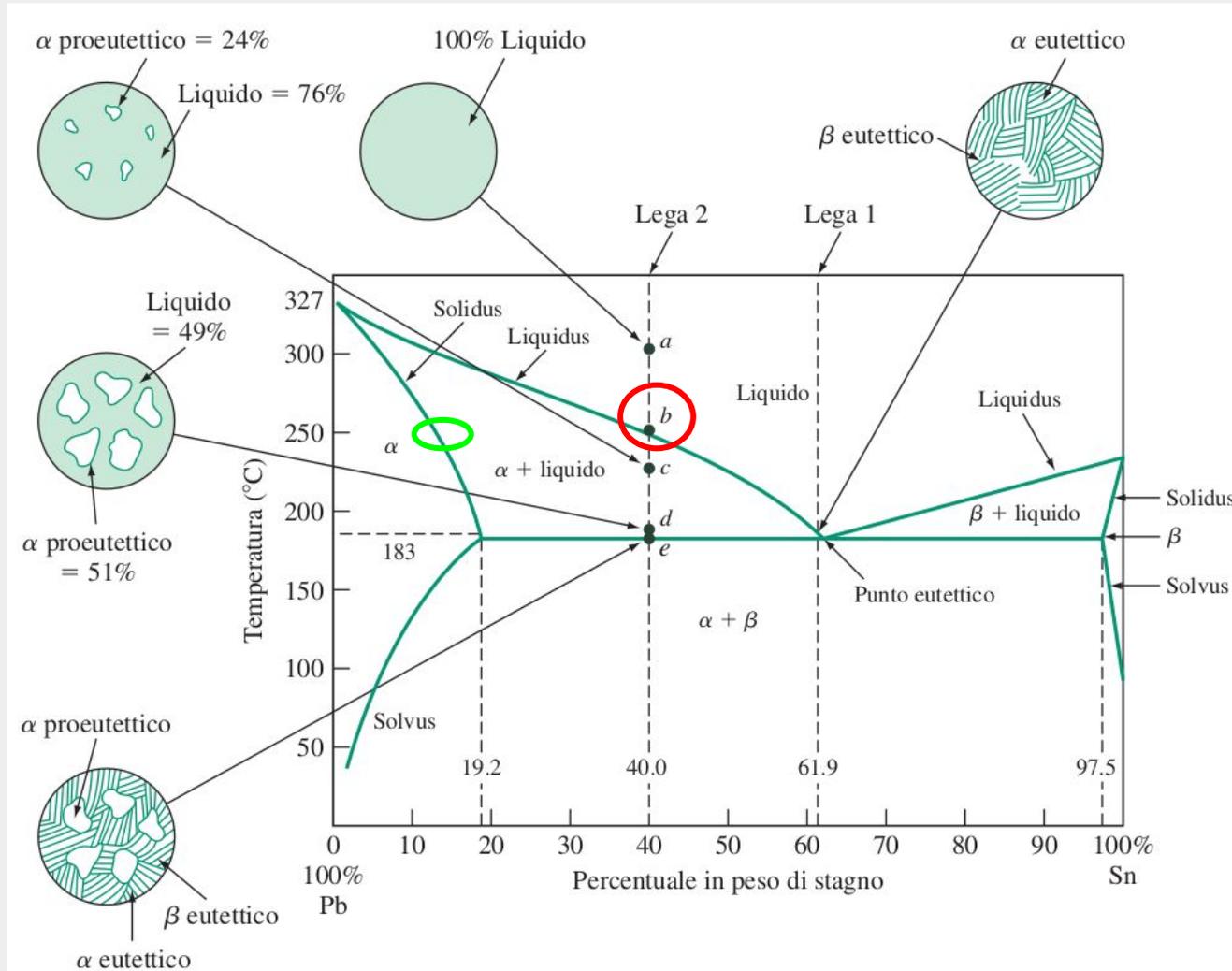
**le quantita' delle due fasi le determiniamo con la regola della leva**

$$W_\alpha = \frac{C_\beta - C_1}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{98 - 40}{98 - 10} = 0.66$$

$$W_\beta = \frac{C_1 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{40 - 10}{98 - 10} = 0.34$$

# Leghe Binarie Eutettiche

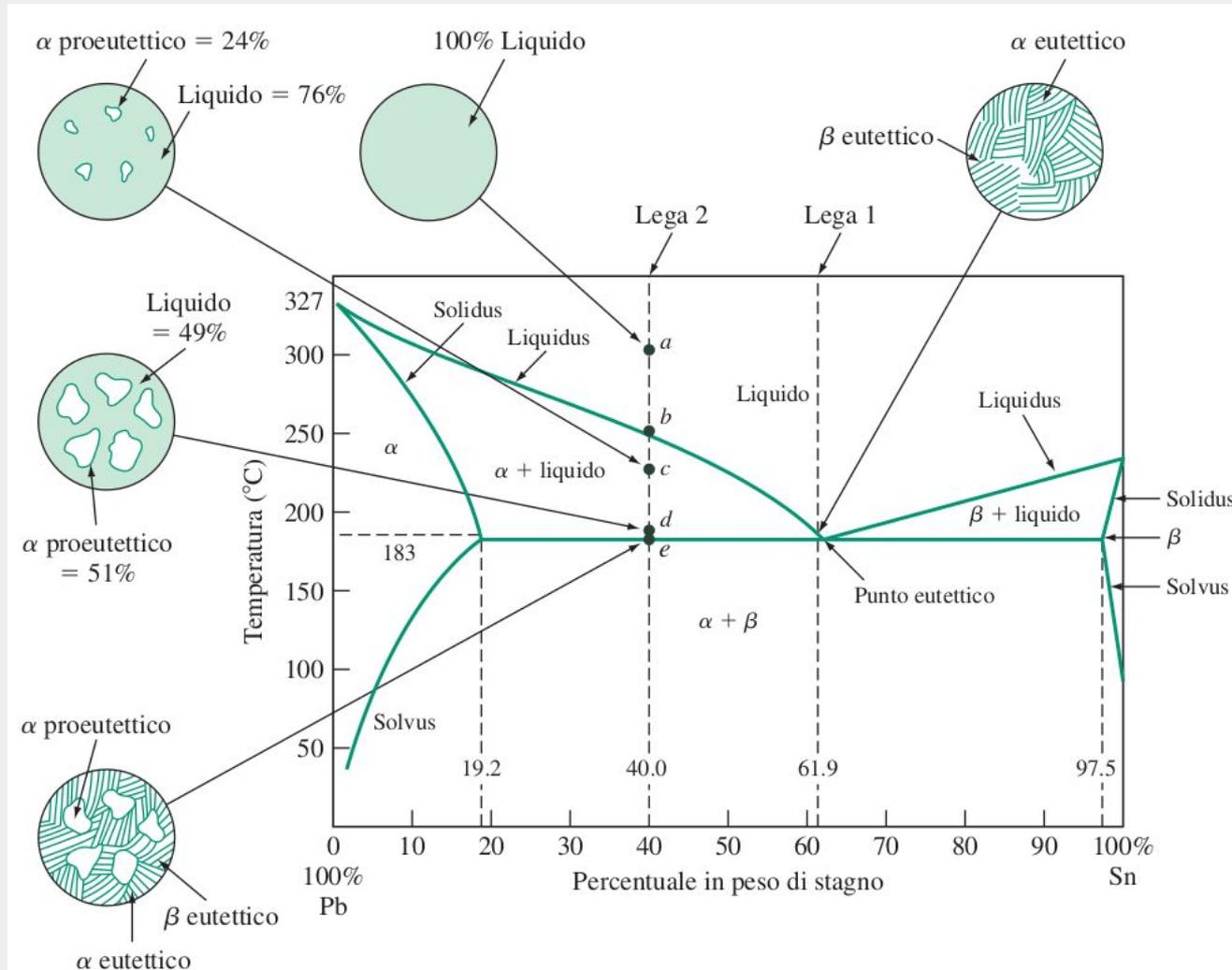
## Legha 40% Sn e 60% Pb raffreddamento



In b si forma il primo solido proeutettico o primario ( $\alpha$  circa 12% in Sn leggo la composizione nella curva solidus)

# Leghe Binarie Eutettiche

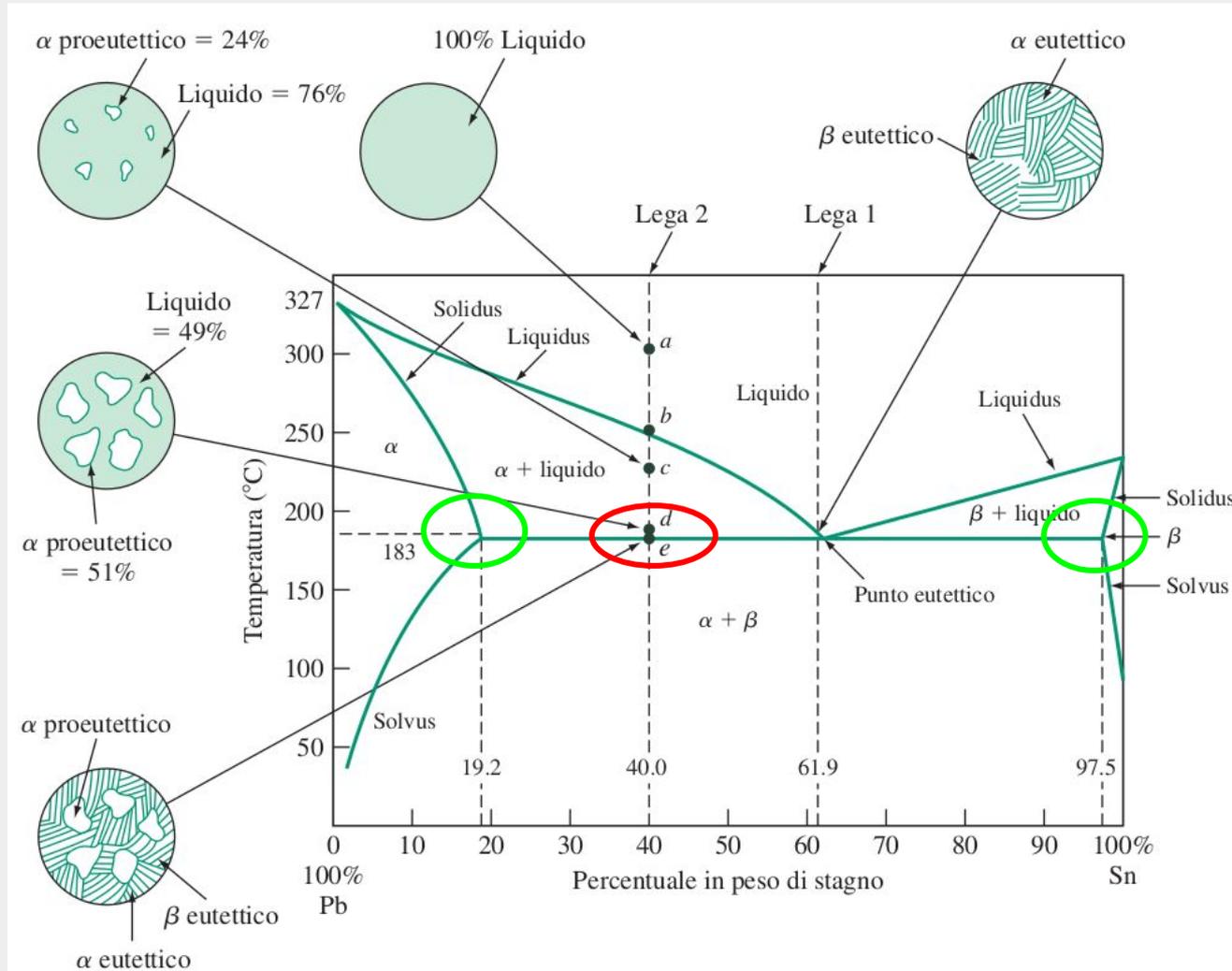
Legha 40% Sn e 60% Pb raffreddamento



**Durante il passaggio nella zona bifasica la composizione della fase solida alfa segue la curva solidus, mentre ovviamente quella della fase liquida la composizione della curva liquidus (la percentuale della due fasi  $\Rightarrow$  regola della leva)**

# Leghe Binarie Eutettiche

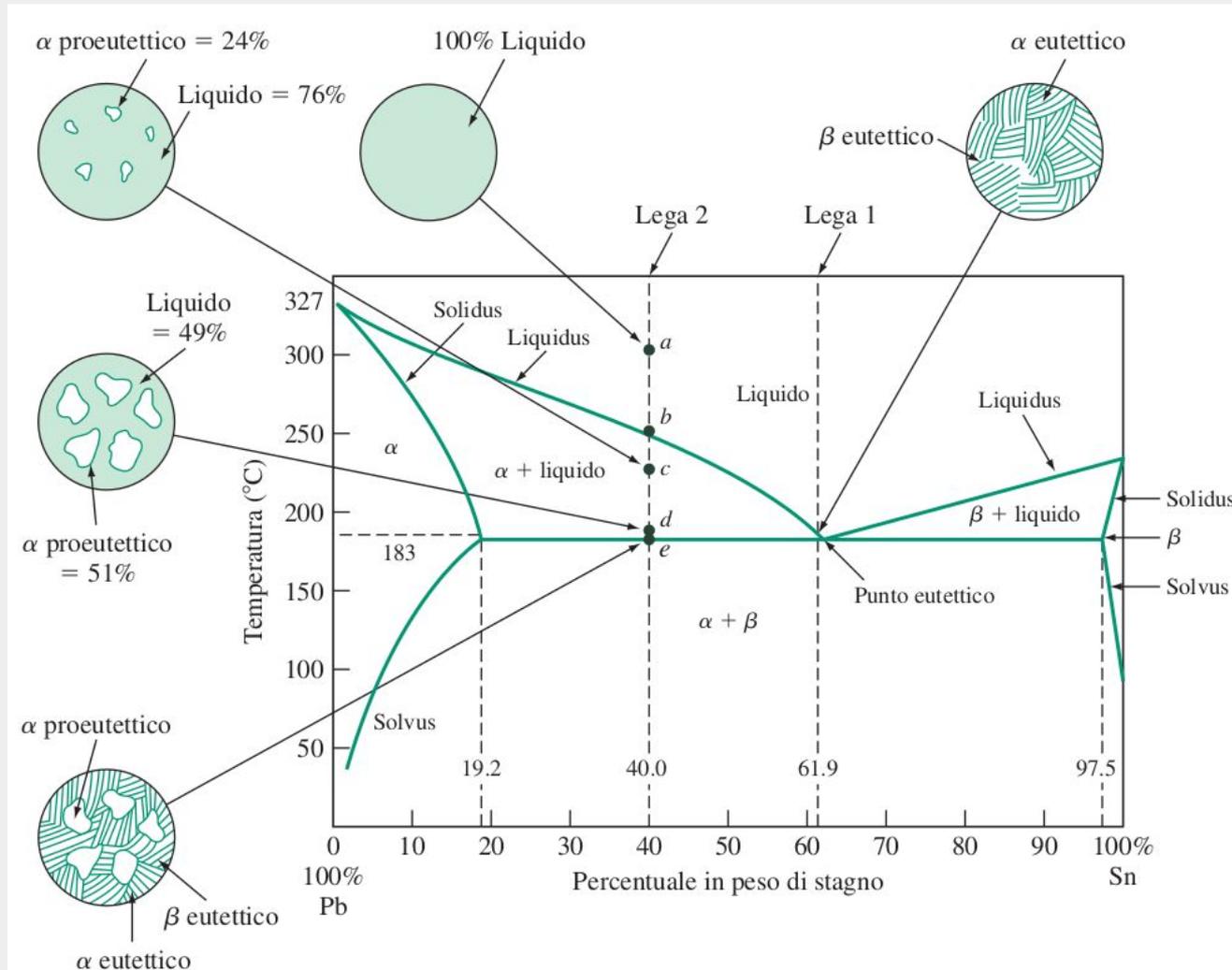
## Legha 40% Sn e 60% Pb raffreddamento



Arrivati alla **T eutettica** si ha una trasformazione a temperatura costante. A questo punto **fase  $\alpha$  [19.2% Sn] e fase  $\beta$  [97.5% Sn] miscela eutettica**

# Leghe Binarie Eutettiche

## Legha 40% Sn e 60% Pb raffreddamento



A T inferiori alla temperatura eutettica, la fase  $\alpha$  si arricchisce di Pb e la fase  $\beta$  di Sn, ma a queste T la diffusione nel solido e' lenta e quindi difficilmente si raggiunge l'equilibrio (rimangono parti di alfa primaria)

# Leghe Binarie Eutettiche

Lega 40% Sn e 60% Pb raffreddamento

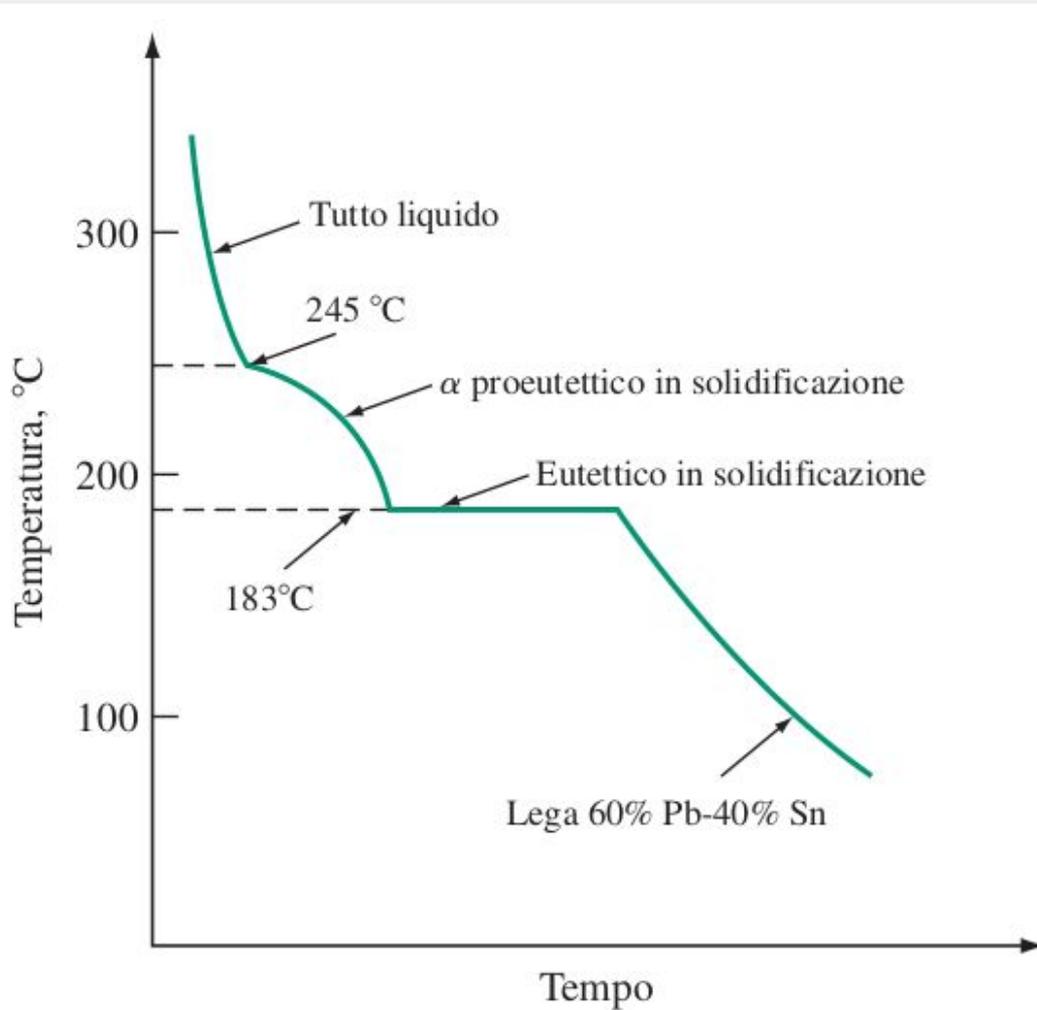
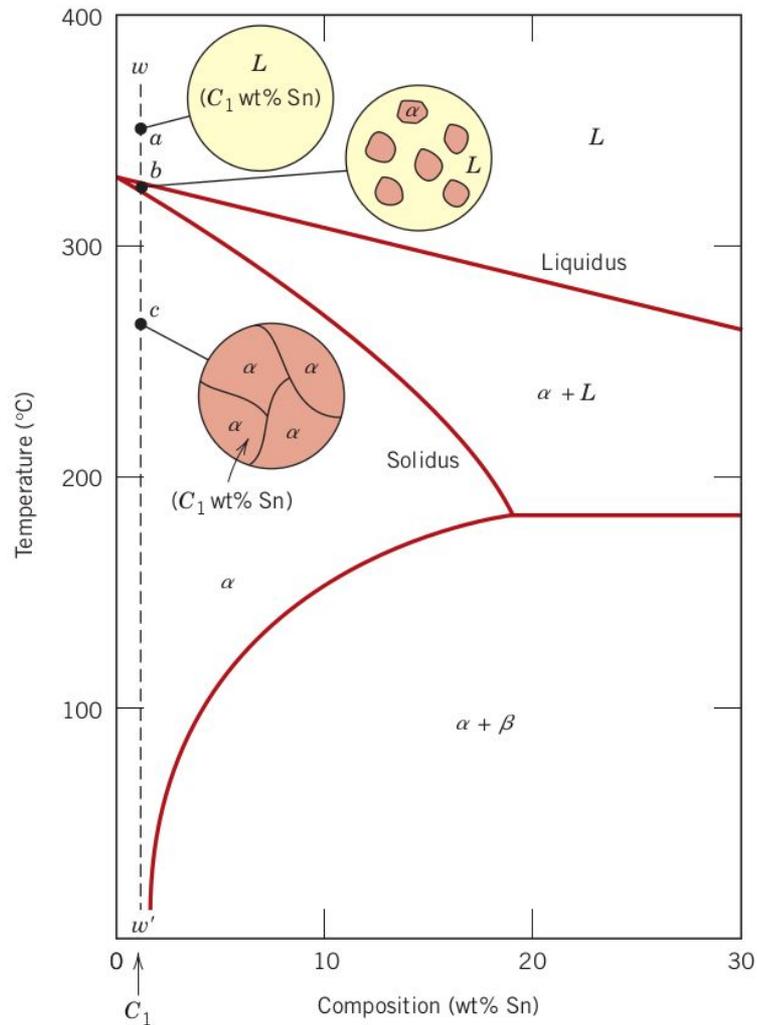


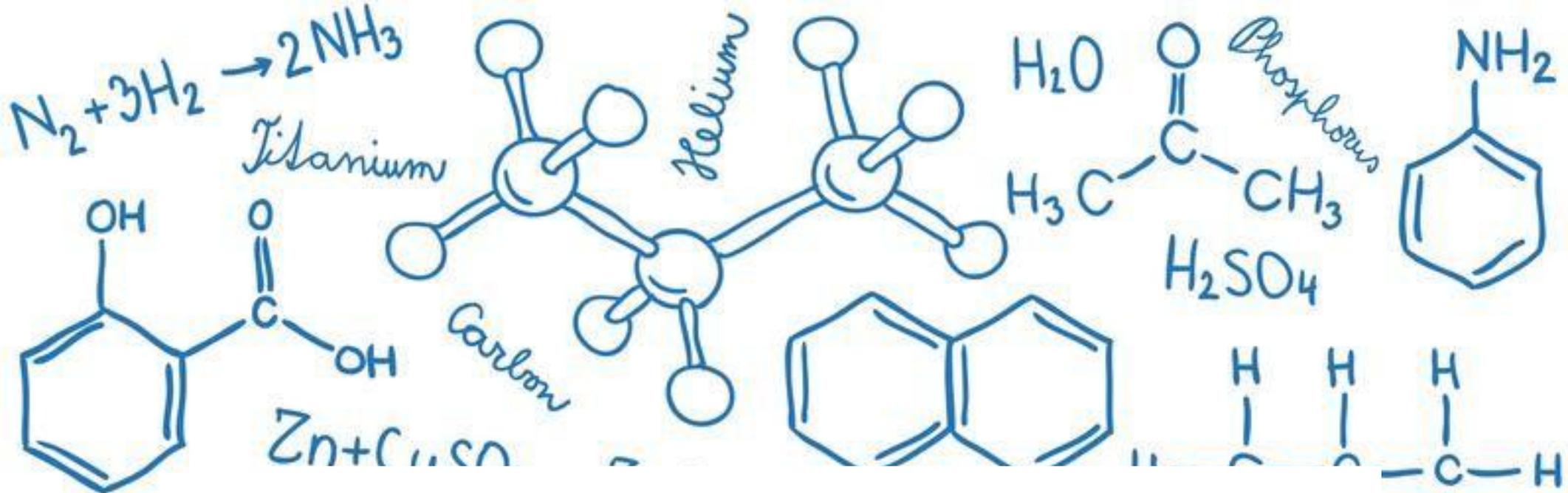
Diagramma schematico  
temperatura-tempo di  
raffreddamento

# Leghe Binarie Eutettiche

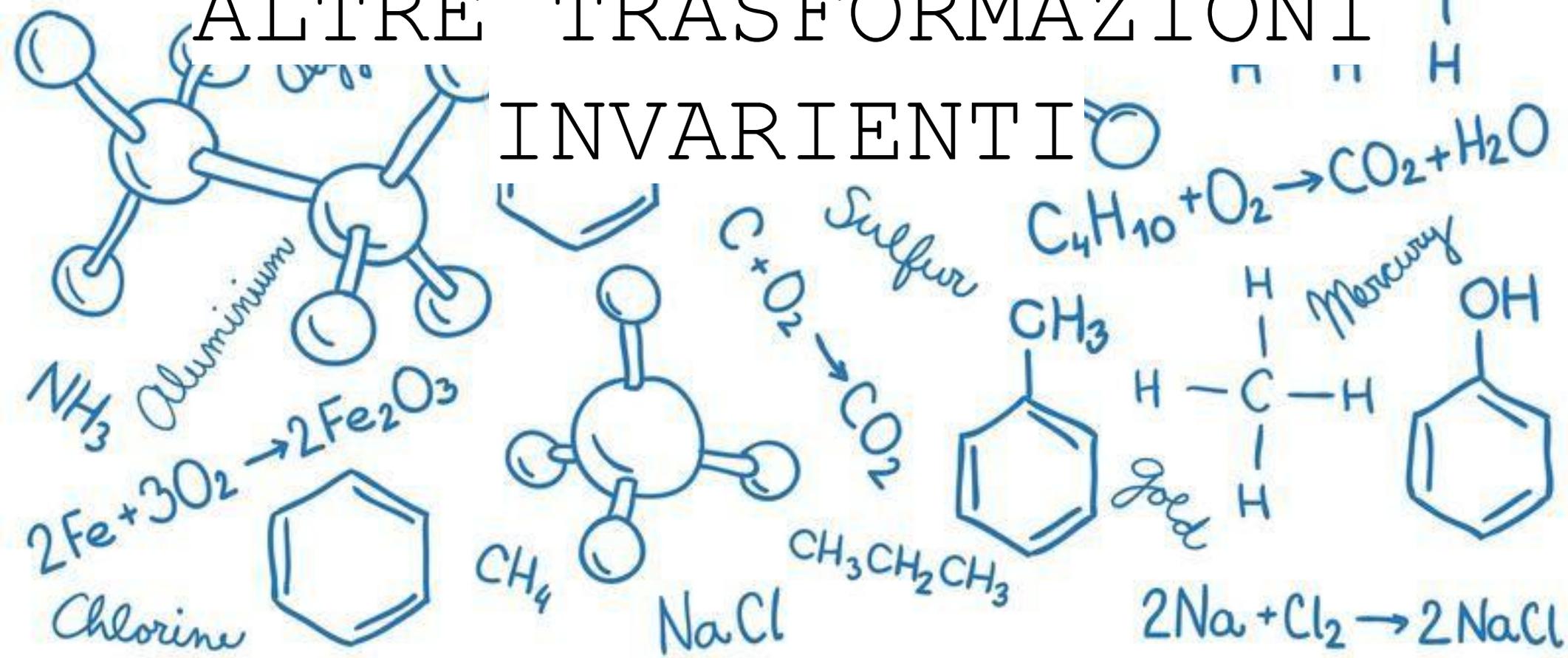
## Un considerazione finale



**Lega in cui abbiamo Pb e Sn come soluto fino alla massima solubilità a T ambiente (circa 2% Sn)**

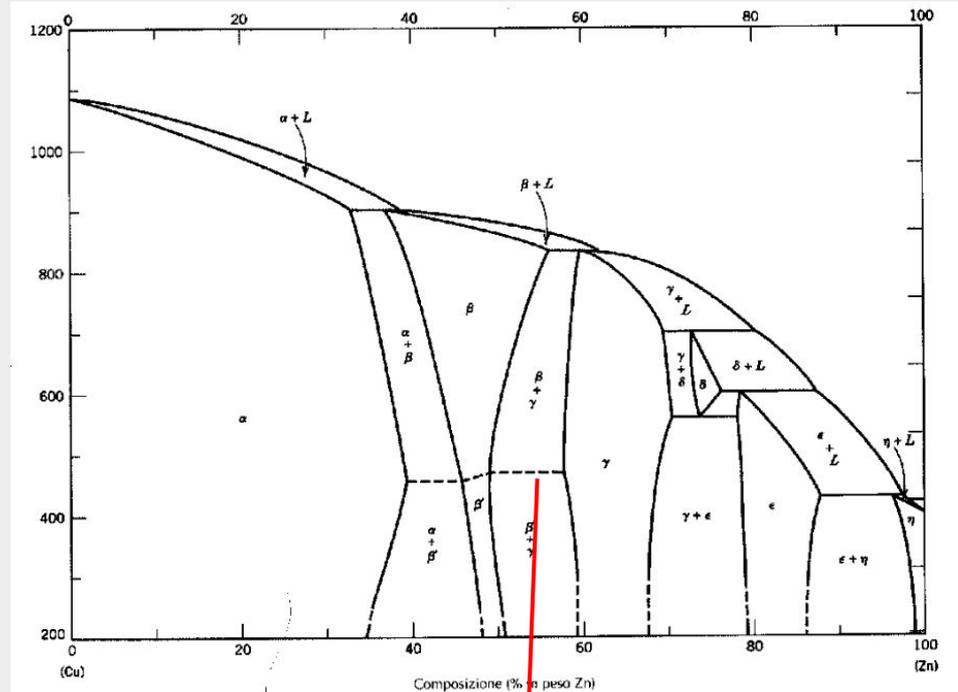
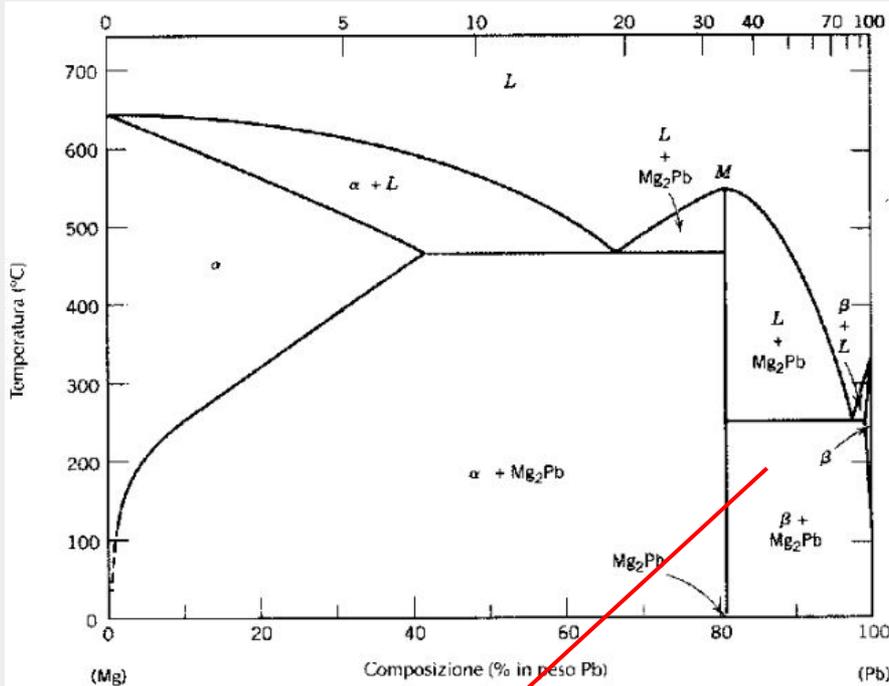


# ALTRE TRASFORMAZIONI INVARIANTI



# Diagrammi di fase

Posso avere ovviamente diagrammi di fase piu' complessi

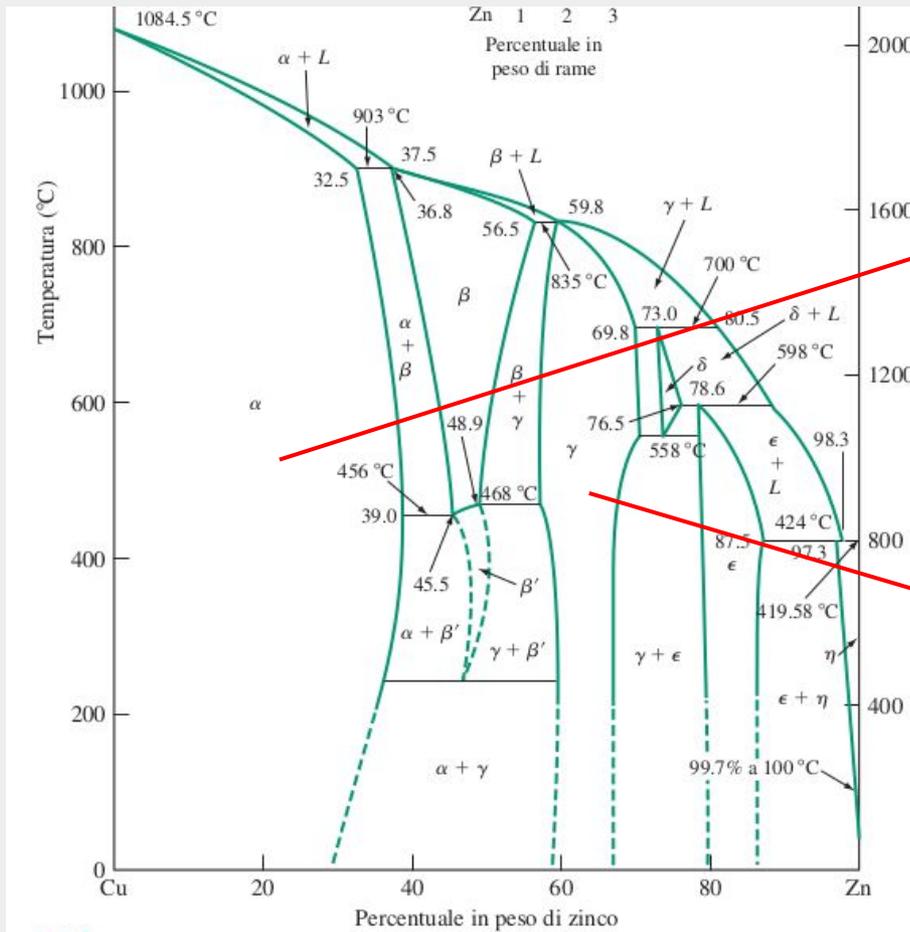


Invece che una soluzione solida in questo caso abbiamo un composto intermedio (composti intermetallici), che ovviamente hanno una formula chimica ed percentuali in peso fisse (linea verticale ⇒ natura stechiometrica del composto)

Linee tratteggiate: Valori non certi a causa, come detto, di una lenta velocita' di diffusione nel solido, quindi tempi lunghissimi per raggiungere l'equilibrio

# Diagrammi di fase

Posso avere ovviamente diagrammi di fase piu' complessi con situazioni



Fasi Limite sono le soluzioni solide che abbiamo trovato alle estremità dei diagrammi di fase,

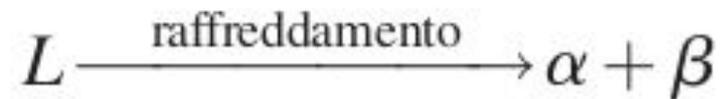
Fasi intermedie: soluzioni solide che si ottengono in un intervallo di composizione di esistenza interno al diagramma di stato (sostituzione atomica)

# Diagrammi di fase

Oltre ai punti eutettici quindi posso avere altre trasformazioni invarianti (che coinvolgono quindi tre fasi )

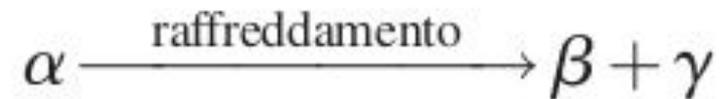
Eutettico

Trasformazione Eutettica



Eutettoide

Trasformazione Eutettoidica



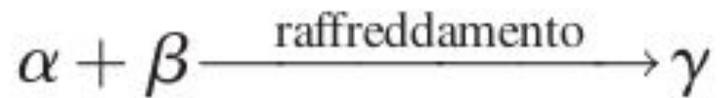
Peritettico

Trasformazione Peritettica



Peritettoide

Trasformazione Peritettoidica



Monotettico

Trasformazione Monotettoidica

