

## DIAGRAMMI DI STATO

*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.*

I diagrammi di stato sono di solito *validi in condizioni di equilibrio termodinamico raggiunto*. Si possono costruire sperimentalmente (passando per trasformazioni lente), o mediante calcolo.

La condizione di equilibrio termodinamico è data dal *minimo dell'energia libera (o funzione di Gibbs:  $G = H - TS$ )*

- *Una fase è una porzione di materia fisicamente e chimicamente omogenea* (unica struttura cristallografica, composizione chimica omogenea, unico stato di aggregazione)
- *Una singola fase ha in ogni sua parte un identico comportamento se sottoposta a sollecitazioni fisiche o chimiche*
- *Può essere costituita da più di un elemento o composto chimico (soluzioni solide metalliche, composti intermetallici)*
- *Un elemento o composto chimico può esistere come fasi diverse* (acqua liquida, vapore d'acqua e ghiaccio, Fe  $\alpha$ , Fe $\gamma$ )

## REGOLA DELLE FASI DI GIBBS

**VARIANZA** di un sistema:

**numero di parametri intensivi** (pressione, temperatura e composizione) **che si possono variare a piacere senza cambiare il numero delle fasi del sistema.**

La varianza costituisce il numero di **gradi di libertà di un sistema.**

La regola delle fasi (o **Legge di Gibbs**):

$$V = C + f - \varphi$$

- $V$  = numero di gradi di libertà del sistema (o grado di varianza); cioè il numero di variabili stabilito il valore delle quali sono esattamente definite le condizioni (o lo stato) del sistema. Possono essere variabili fisiche (T, P) o chimiche (composizione delle fasi).
- $C$  = numero di componenti chimici indipendenti presenti (elementi o composti);
- $f$  = variabili fisiche (temperatura e pressione) **Se  $P=\text{cost} \Rightarrow f=1$  (solo T)**
- $\varphi$  = numero di fasi ;

I diagrammi di stato sono molto utili per diverse applicazioni:

- Determinare le fasi presenti al variare di temperatura, pressione e composizione di un sistema;
- Calcolare le quantità relative delle fasi presenti in un equilibrio;
- Determinare la solubilità massima di un componente in un altro;
- Conoscere la temperatura di fusione delle varie fasi;
- Determinare la temperatura a cui avvengono le trasformazioni di fase.

# ANALISI TERMICA

THERMAL ANALYSIS

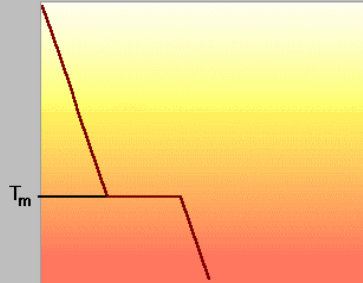
Single-Component Systems (1)

1 of 9

## Analisi termica

Se un sistema monocomponente, come un metallo puro, viene lasciato raffreddare dallo stato liquido a pressione costante, e la temperatura viene registrata in funzione del tempo, si ottiene una curva di raffreddamento dove la temperatura rimane costante finché la solidificazione non è terminata.

Temperature, T



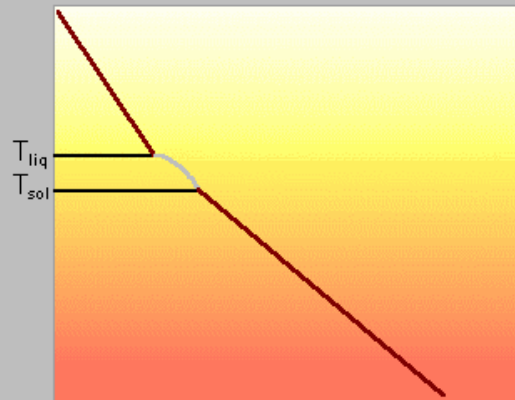
Time, t

Two-Component Systems - Exercise 1

5 of 9

Se una miscela di due componenti, come una lega, viene lasciata raffreddare dallo stato liquido a pressione costante, e la temperatura viene registrata in funzione del tempo, si ottiene una curva di raffreddamento, dove si individua una temperatura di inizio solidificazione ed una di fine solidificazione. La miscela cioè non solidifica a temperatura costante ma in un intervallo di temperatura.

Temperature, T



Time, t

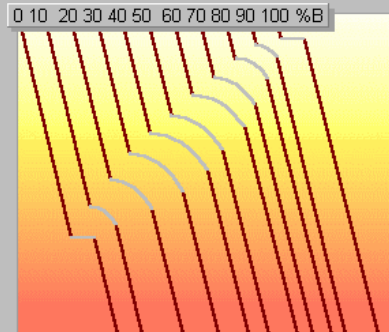
THERMAL ANALYSIS

Construction of Phase Diagram - Exercise

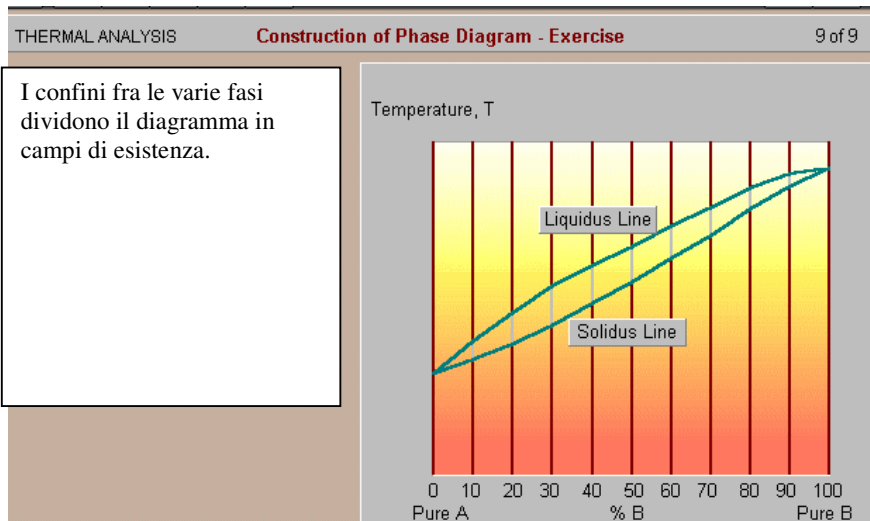
9 of 9

Per costruire un diagramma di stato dalle curve di raffreddamento dobbiamo conoscere le temperature di trasformazione per ogni composizione intermedia.

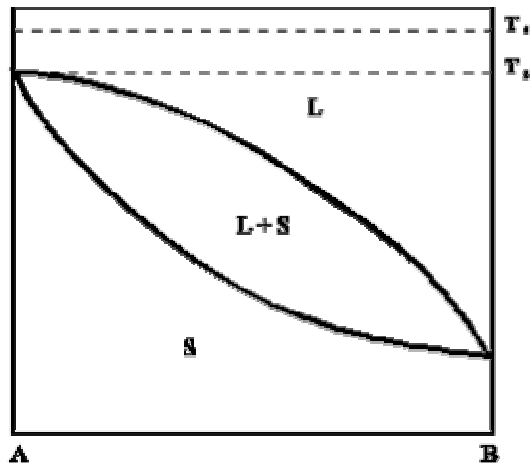
Temperature, T



Time, t



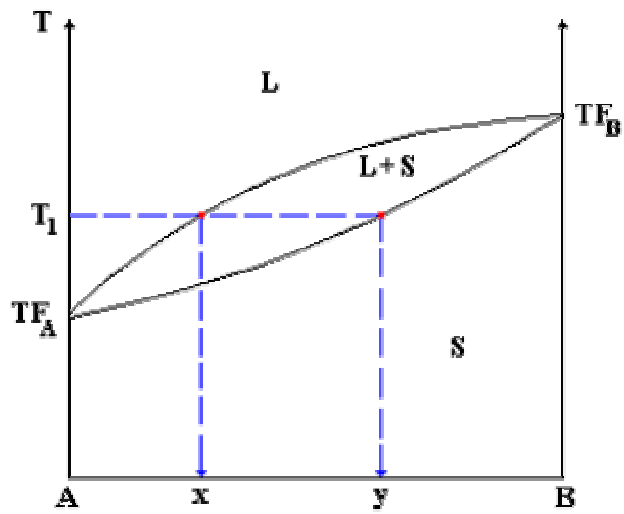
### MISCIBILITA' ILLIMITATA



Due componenti completamente solubili l'uno nell'altro sia allo stato solido sia allo stato liquido. Un punto sul diagramma di fase indica se ci si trova in un sistema monofasico (liquido, solido) o in un sistema bifasico.

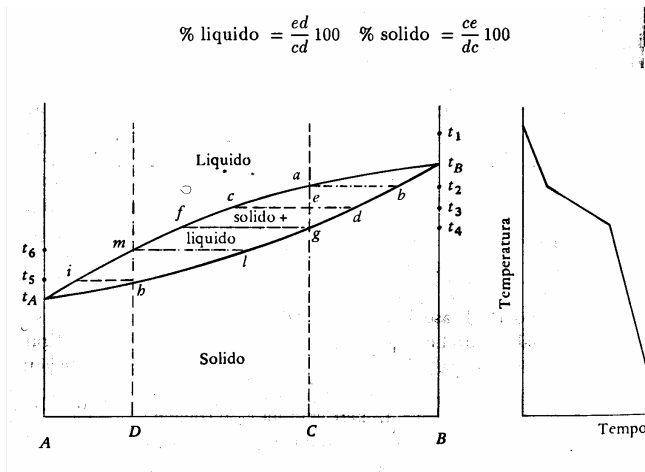
*Regola dell'orizzontale: composizioni delle fasi in equilibrio all'interno di una zona bifasica*

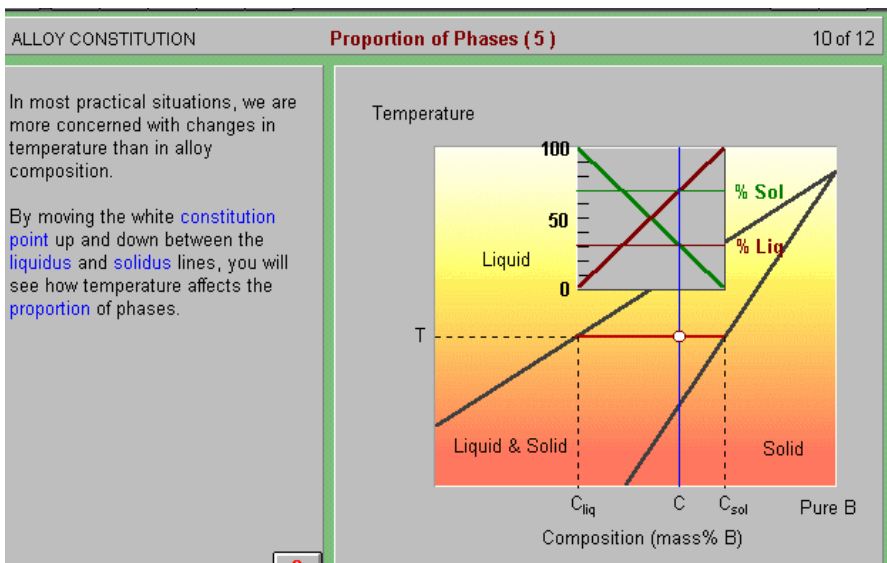
- ✓ Si traccia l'isoterma di interesse
- ✓ Si individuano i due punti di intersezione con la curva del liquidus e del solidus
- ✓ Si tracciano due linee verticali che individuano due punti sull'asse delle ascisse:
- ✓ **x = composizione del liquido**
- ✓ **y = composizione del solido**



**LEGGE DELLA LEVA**

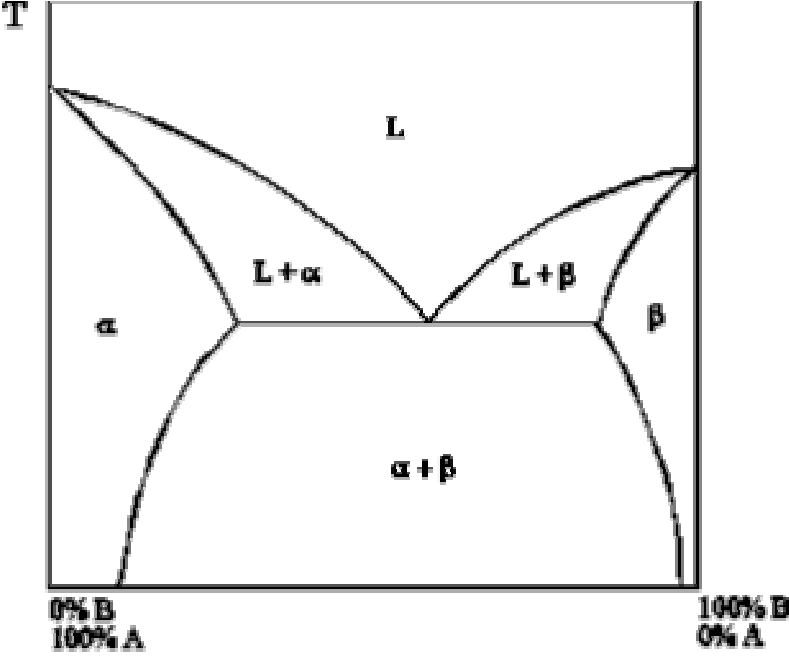
Definisce le percentuali delle fasi in una regione bifasica di un diagramma di stato di equilibrio.





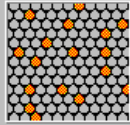
**Solubilita' parziale allo stato solido**

- Nella zona L: fase liquida alla concentrazione data;
- Nella zona L+ $\alpha$ : sistemi bifasici  $\Rightarrow$  una fase liquida ed una solida ( $\alpha$ ) di composizioni date dalle intersezioni delle isoterme con le rispettive curve di liquidus e solidus;
- Nella zona L+ $\beta$ : idem (fase solida  $\beta$ )
- Nelle zone  $\alpha$  e  $\beta$ : sistema solido monofasico (rispettivamente  $\alpha$  e  $\beta$ );
- Nella zona  $\alpha + \beta$ : sistemi bifasici costituiti da AsaturoB e BsaturatoA.



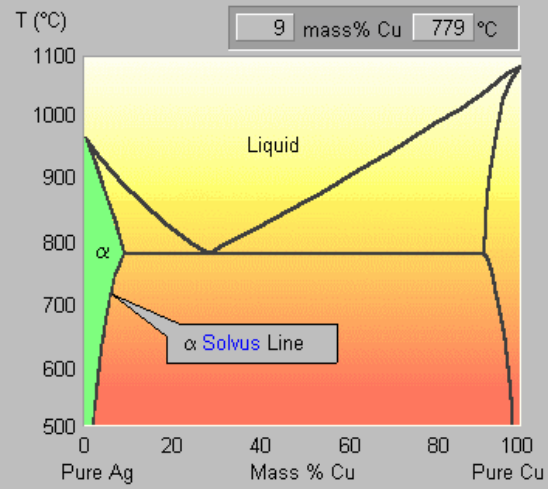
- Solid phases are usually denoted by Greek symbols.
- Here, the  $\alpha$  phase is a **solid solution** of Cu dissolved in Ag.
- The solubility of Cu in Ag varies with temperature.

Q



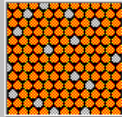
● Cu atom

○ Ag atom



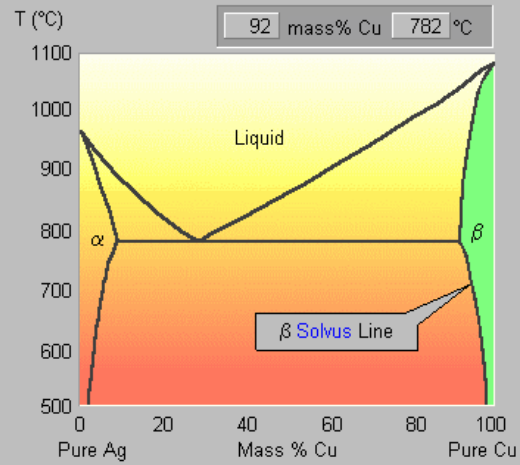
- The  $\beta$  phase is a **solid solution** of Ag dissolved in Cu.
- The max solubility of Ag in Cu is around 8% ( $\sim 779^\circ\text{C}$ ).
- This solubility decreases rapidly at lower temperatures.

0

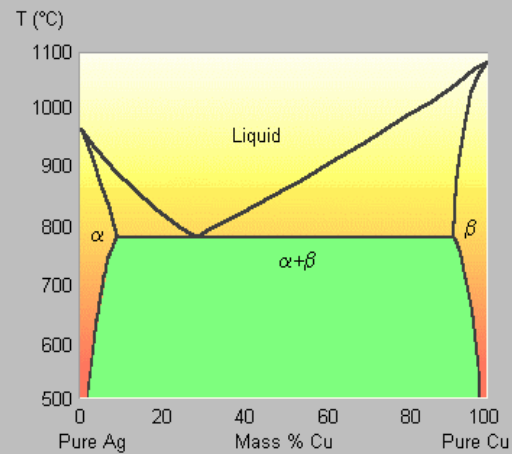


● Cu atom

○ Ag atom

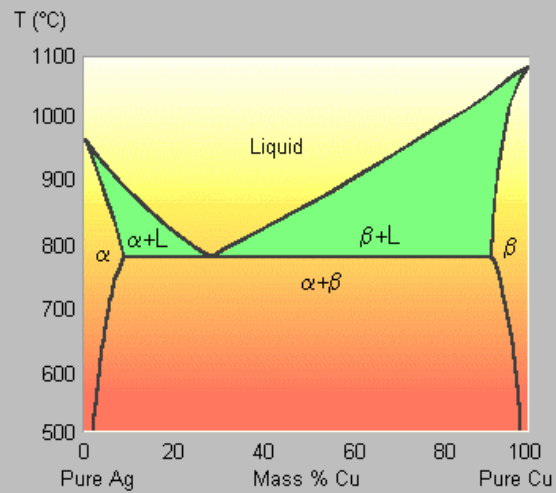


- In between these solubility limits, the alloy separates into two distinct **phases**,  $\alpha$  and  $\beta$ .



- At higher temperatures, there are 2 further **phase regions**:

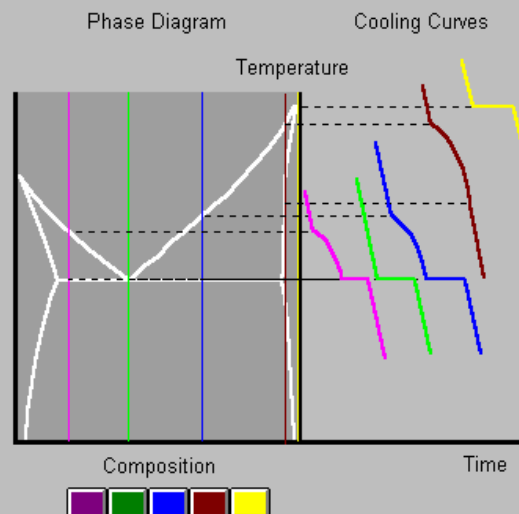
- For compositions less than the eutectic composition of 29%Cu,  $\alpha$  and liquid can exist in equilibrium.
- For compositions greater than the eutectic composition,  $\beta$  and liquid can exist in equilibrium.

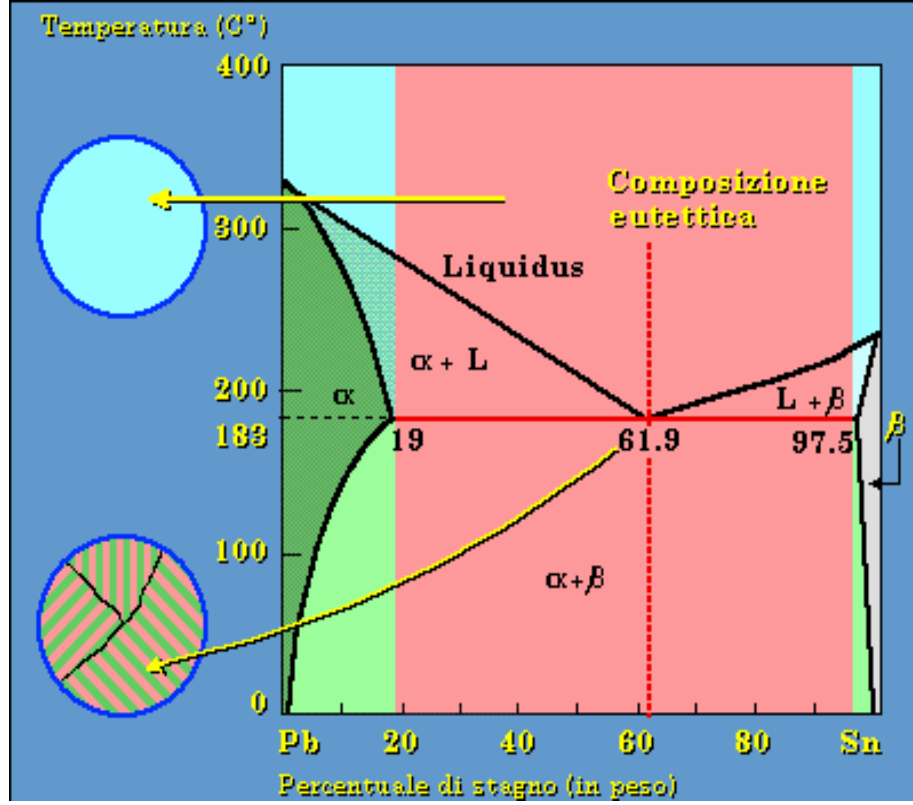


- This diagram shows the various types of cooling curves associated with **eutectic** alloy systems.
- Use the coloured buttons to toggle the different cooling curves on and off.

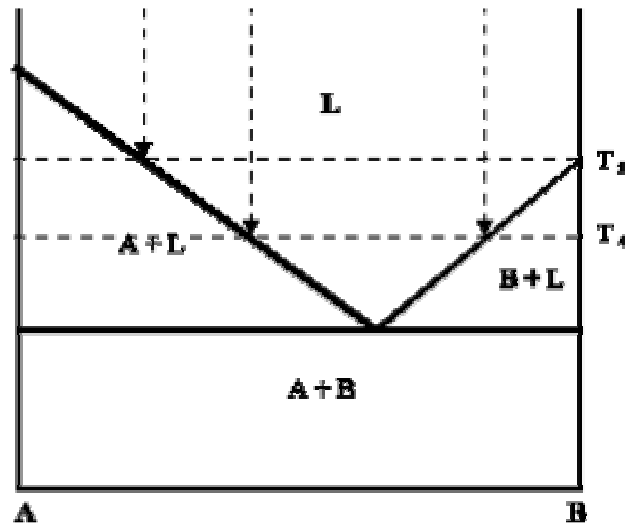
#### PURE COMPONENT

Single arrest at melting temperature.





### COMPLETA IMMISCIBILITA' nello stato solido



Due elementi o composti possono non risultare affatto miscibili.

**Miscibili nello stato liquido e immiscibili nello stato solido:**  
alla solidificazione si ottengono i due elementi/composti distinti.

## Trasformazione peritettica

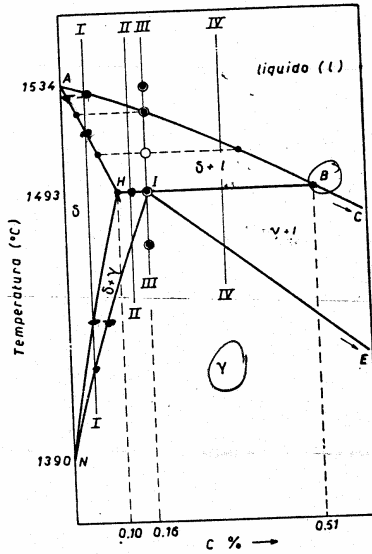
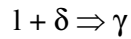


Fig. 3.51 - Trasformazione peritettica del diagramma Fe-C.



Come risultato di una trasf. peritettica in condizioni di non equilibrio si ha spesso una fase solida (quella che nuclea per prima dal liquido) circondata da una seconda (quella prodotta dalla trasformazione).

## COMPOSTO INTERMEDIO A FUSIONE CONGRUENTE

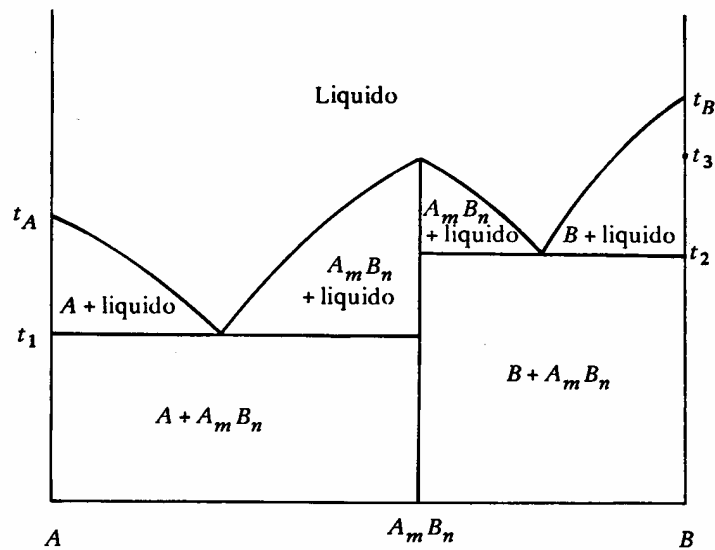
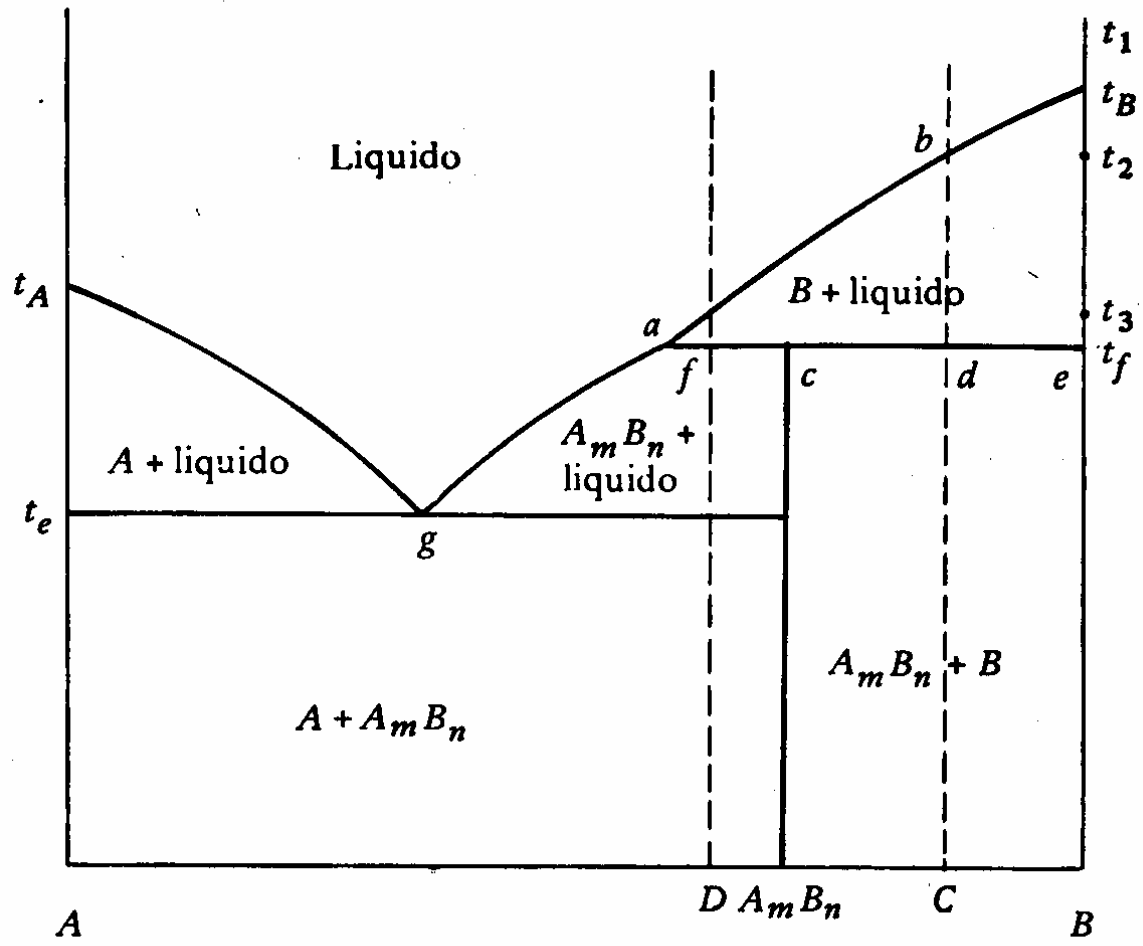
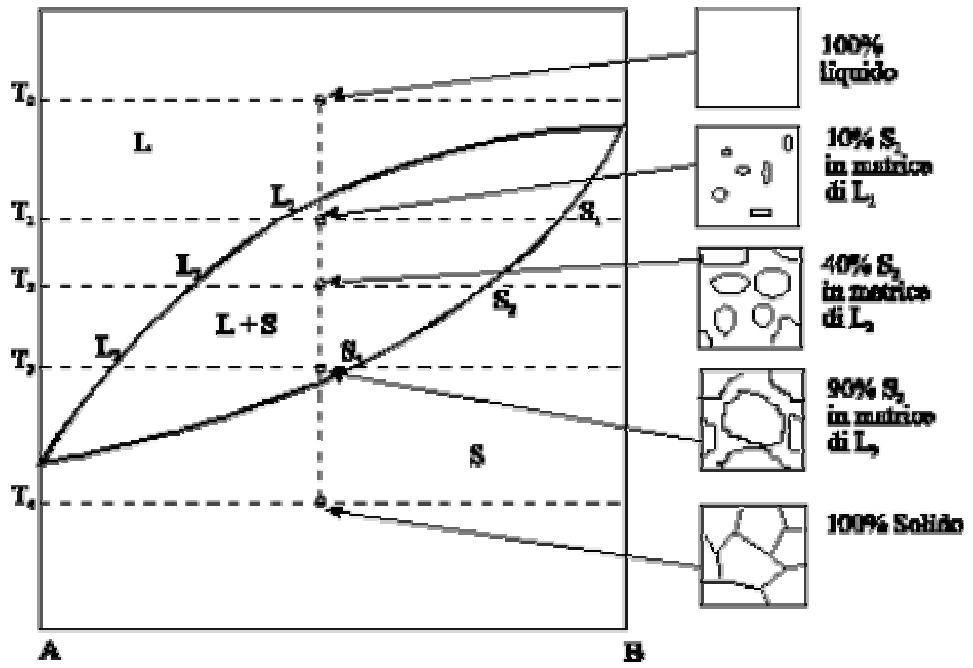


Fig. 6.8

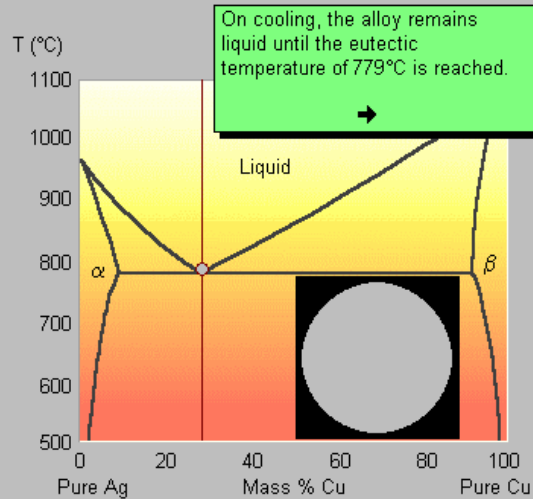
COMPOSTO INTERMEDIO A FUSIONE INCONGRUENTE



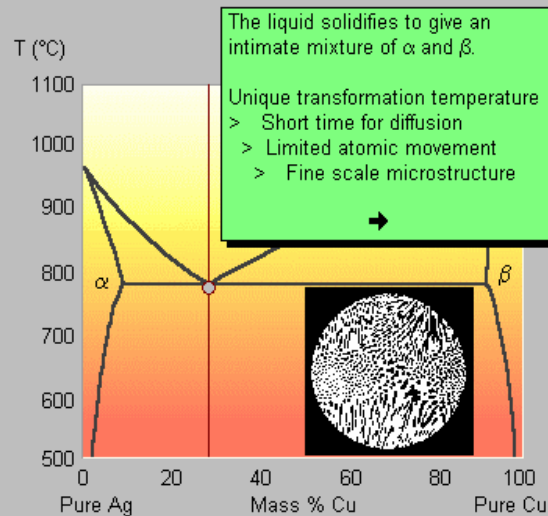
# SOLIDIFICAZIONE



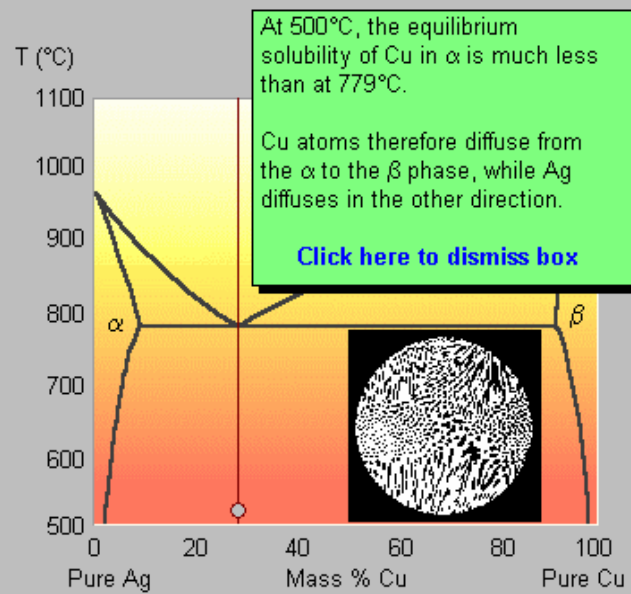
- We shall first look at the development of microstructure for the alloy of eutectic composition (29%Cu).
- Start by clicking on the button above the graph.
- After each stage of the animation, hit the → symbol to proceed.



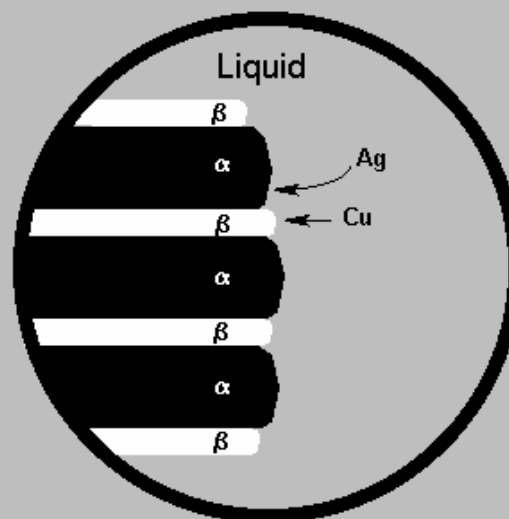
- We shall first look at the development of microstructure for the alloy of eutectic composition (29%Cu).
- Start by clicking on the button above the graph.
- After each stage of the animation, hit the → symbol to proceed.



- We shall first look at the development of microstructure for the alloy of eutectic composition (29%Cu).
- Start by clicking on the button above the graph.
- After each stage of the animation, hit the  $\rightarrow$  symbol to proceed.



- This is a close-up view of the eutectic structure forming from the liquid alloy.
- Diffusion occurs ahead of the interface so that the liquid is Ag-rich near the  $\alpha$  phase and Cu-rich in front of the  $\beta$ .
- On the previous page, we saw that the mass ratio of  $\beta$  to  $\alpha$  in the eutectic structure was about 2:7.
- The volume ratio, which determines what we actually see, will also depend on the densities of the 2 phases.

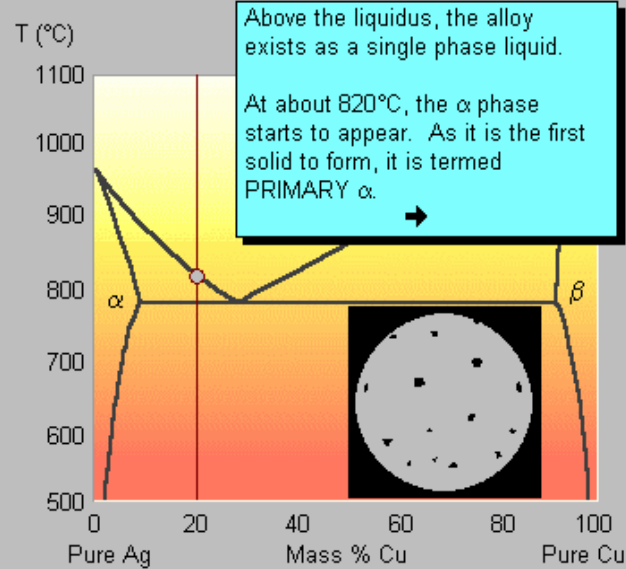


- In this alloy system, **hypoeutectic** alloys contain less Cu than the eutectic alloy.
- Here we shall look at the **equilibrium** cooling of a Ag-20%Cu alloy.

Start by clicking on the button above the graph.

Take time to compare the position of the grey temperature marker, the alloy microstructure and the textual descriptions.

After each stage of the animation, click on the → symbol to proceed.

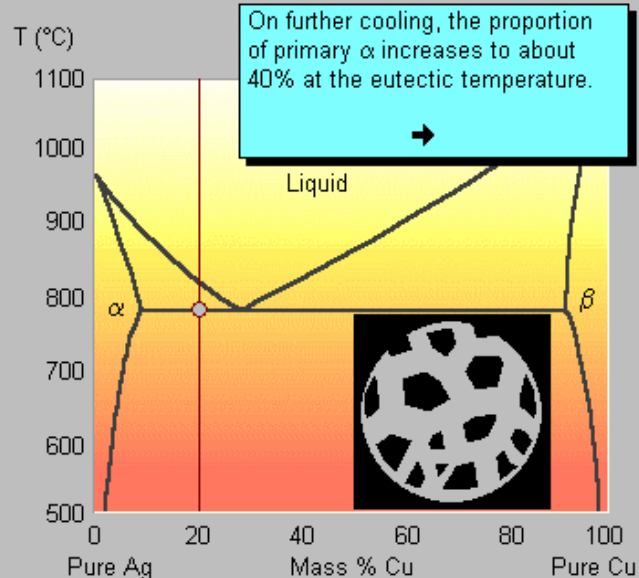


- In this alloy system, **hypoeutectic** alloys contain less Cu than the eutectic alloy.
- Here we shall look at the **equilibrium** cooling of a Ag-20%Cu alloy.

Start by clicking on the button above the graph.

Take time to compare the position of the grey temperature marker, the alloy microstructure and the textual descriptions.

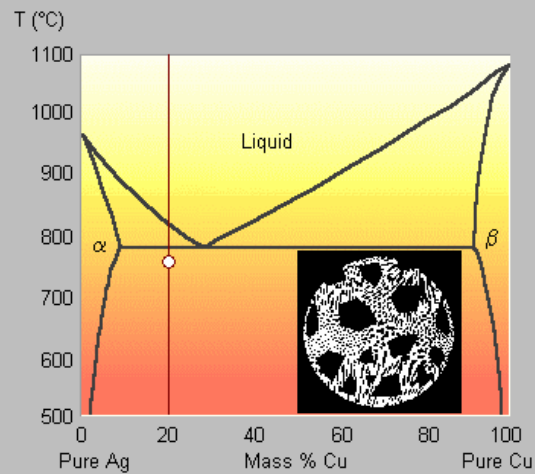
After each stage of the animation, click on the → symbol to proceed.



- You can move the white constitution point to view the microstructure at any temperature.

(NB The microstructure is only redrawn when you release the mouse button.)

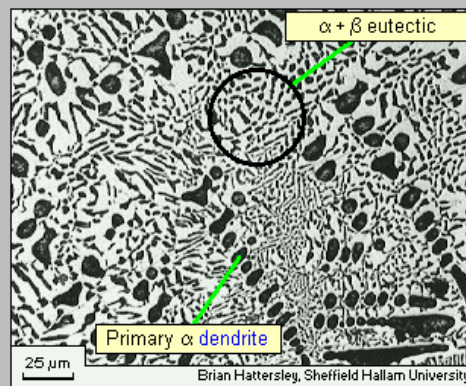
- If you drag the mouse over different areas of the microstructure, the phase(s) are shown in the message box at the top of the page.
- Click [here](#) to view real micrograph of a Ag - 28% Cu alloy.



- You can move the white constitution point to view the microstructure at any temperature.

(NB The microstructure is only redrawn when you release the mouse button.)

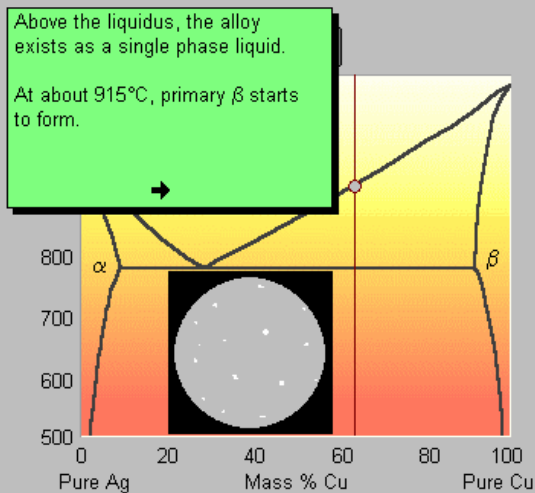
- If you drag the mouse over different areas of the microstructure, the phase(s) are shown in the message box at the top of the page.
- Click [here](#) to view real micrograph of a Ag - 28% Cu alloy.



- Hypereutectic alloys contain more Cu than the eutectic alloy.
- In this example we shall look at the equilibrium cooling of a Ag-65%Cu alloy.

Click on the button above the graph to start the solidification sequence.

After each stage of the animation, hit the → symbol to proceed.

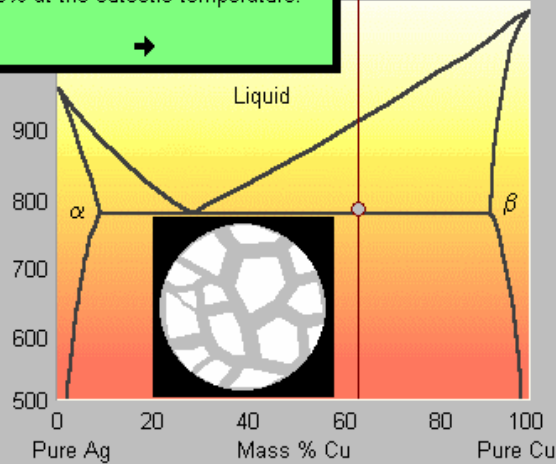


- **Hypereutectic** alloys contain more Cu than the eutectic alloy.
- In this example we shall look at the **equilibrium** cooling of a Ag-65%Cu alloy.

Click on the button above the graph to start the solidification sequence.

After each stage of the animation, hit the **→** symbol to proceed.

On further cooling, the proportion of primary  $\beta$  increases to about 55% at the eutectic temperature.



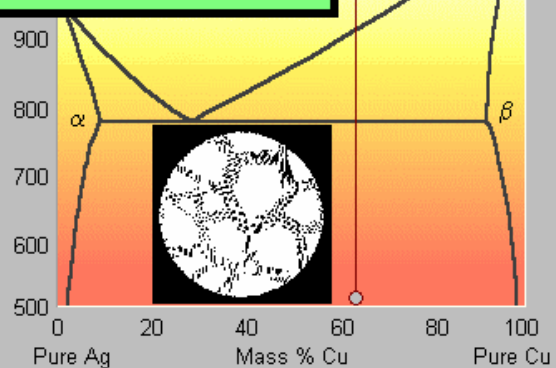
- **Hypereutectic** alloys contain more Cu than the eutectic alloy.
- In this example we shall look at the **equilibrium** cooling of a Ag-65%Cu alloy.

Click on the button above the graph to start the solidification sequence.

After each stage of the animation, hit the **→** symbol to proceed.

As the eutectic temperature is passed, the remaining liquid solidifies to give a eutectic mixture of  $\alpha$  and  $\beta$ .

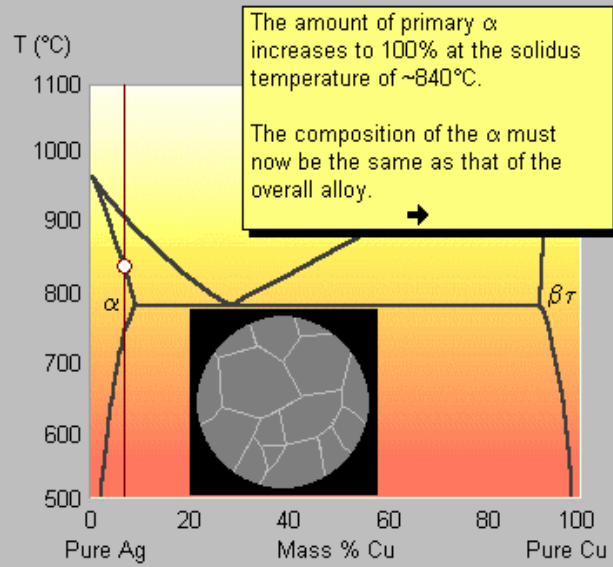
[Click here to dismiss box](#)



- This alloy has a composition that lies outside the range of eutectic compositions.

Click on the button above the graph to start the solidification sequence.

After each stage of the animation, click on the → symbol to proceed.



- This alloy has a composition that lies outside the range of eutectic compositions.

Click on the button above the graph to start the solidification sequence.

After each stage of the animation, click on the → symbol to proceed.

