

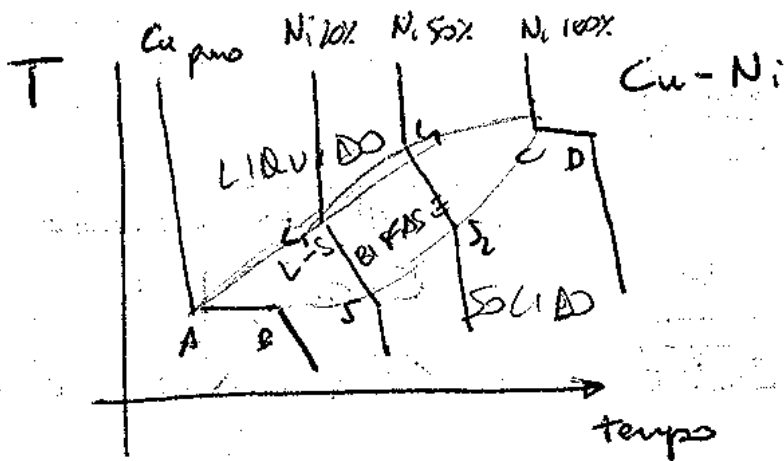
## Diagrammi di stato

Stato del sistema in funzione di <sup>composizione</sup> ~~temperatura~~ e temperatura (2 variabili di stato). Per sistemi isobari.

Come verificare le fasi che costituiscono il sistema?

Bisogna calcolare l'energia libera per ogni stato

$G = H - TS$ . Nella maggior parte dei casi  $H$  e  $S$  non sono noti o almeno non sono noti in modo preciso.



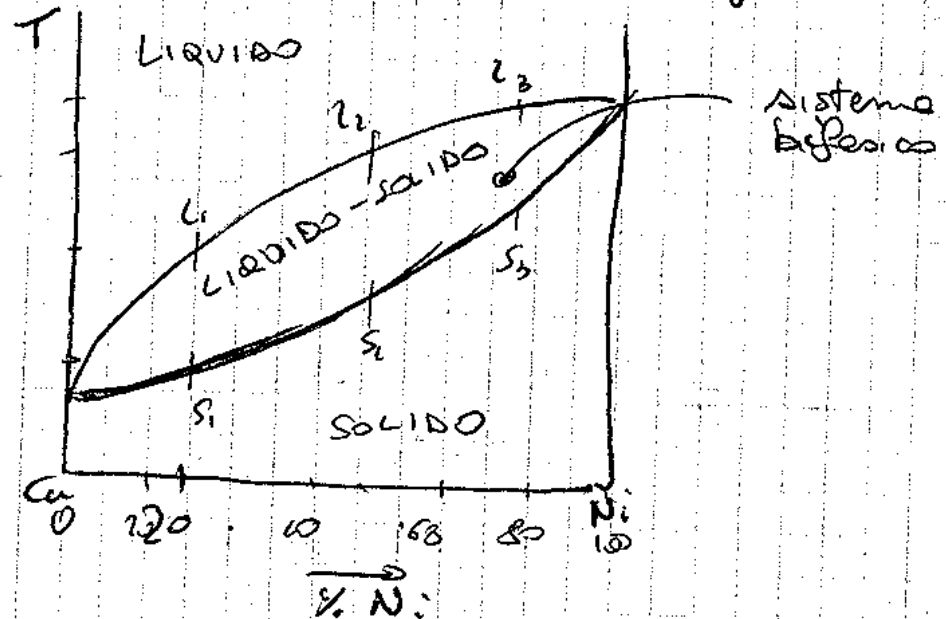
Il Cu-Ni presenta perfetta miscibilità sia allo stato solido che a quello liquido.

L'andamento delle curve non è esattamente rettilineo perché il calore specifico dipende dalle temperature. Tra i punti A e B e C e D si ha la solidificazione del metallo. Gli stati L-S sono gli stati di passaggio liquido solido per la soluzione.

Durante la solidificazione il sistema emette energia. Se questa energia viene sottratta dall'esterno

allora  $T$  non viene, altrimenti ~~la~~ la temperatura diminuisce. Il punto vero è quello di Cu puro e Ni puro, il secosto è quello della soluzione (la soluzione non mesce e fornire tanta energia quanto è il calore ambientale).

Come si costruisce un diagramma di stato



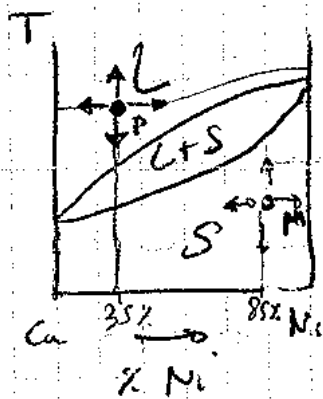
Regola delle fasi:

$$v = n + f - \varphi$$

$n$ : grado di libertà  
 $f$ : n° fasi  
 $\varphi$ : n° componenti chimici  
 numero delle fasi costituenti il sistema

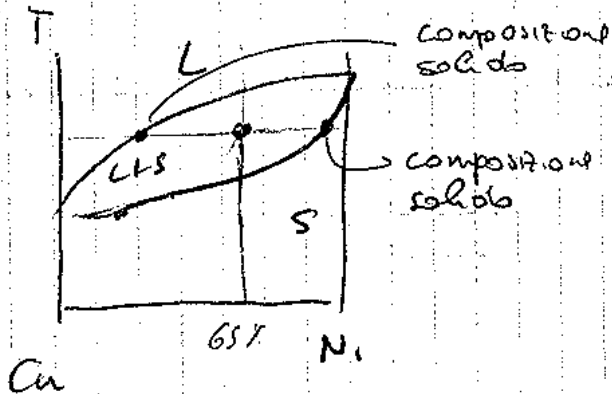
Per noi:  $n = 2$  per noi  $f = 1$   $\varphi$   $\begin{cases} 1 \rightarrow v = 2 \\ 2 \rightarrow v = 1 \end{cases}$

- $v = 0$  se 3 fasi in equilibrio
- $v = 1$  compi bifasici
- $v = 2$  compi monofasici

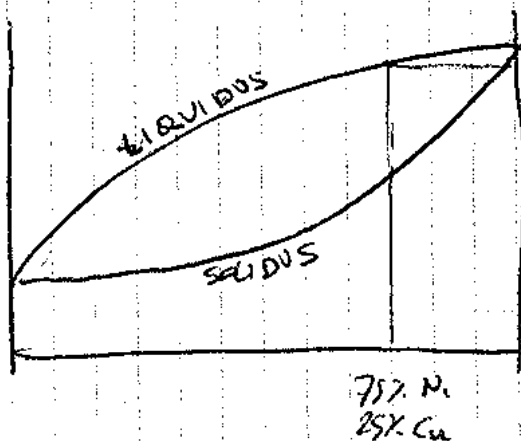


Il punto P indicato ha 2 gradi di libertà. In un sistema a 2 componenti, per variare entro certi limiti la temperatura e anche la composizione.

Il punto M ha 2 gradi di libertà.



Composizione solido 20%  
Composizione liquido 70%  
Comp. 20% Cu  
70% Ni

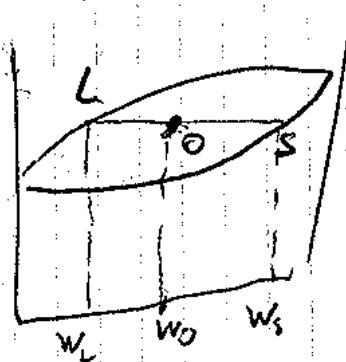


tutte le altre fasi sono definite - quindi c'è solo 1 grado di libertà.

### Regole della Leve

Supponiamo di avere un sistema rappresentato da  $W_0$

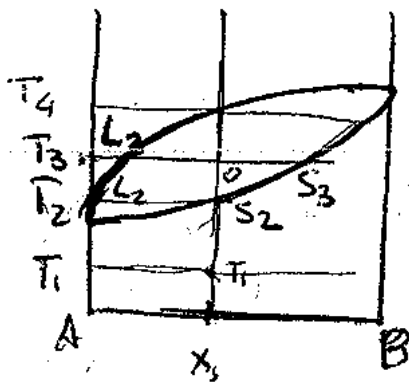
il sistema  $W_0$  ha temperatura  $T$  e composizione in frazione in peso



$$W_0 = W_L X_L + W_S X_S = W_L (1 - X_S) + W_S X_S$$

$$W_0 = W_L + X_S (W_S - W_L)$$

$$X_S = \frac{W_0 - W_L}{W_S - W_L} = \frac{L_0}{L_S} \quad X_L = \frac{S_0}{L_S}$$



Parada de  $T_1$  e  $T_2$   
 Quando a composição  
 constante se aproxima da  
 temperatura  $T_2$ . In questo

caso si mira a fornire un liquido in  
 q.tà infinitesime che ha una composizione  
 per la maggior parte di A. Nel caso in  
 cui si ragiona in q.tà infinitesime non  
 si può utilizzare la regola delle leve.  
 Non meno che T eunite, eunite anche  
 il processo fusivo. Il processo fusivo  
 termine questo si appropia la curva di  
 liquidus (temperatura  $T_4$ ). Tra  $T_2$  e  $T_4$  abbiamo  
 proporzioni definite di solido e liquido.

la regola delle leve ci consente di rispondere  
 e quanti chili di solido o di liquido in  
 un sistema bifasico -

Supponiamo

$$X_{AL} = 0,8$$

$$X_{AS} = 0,45$$

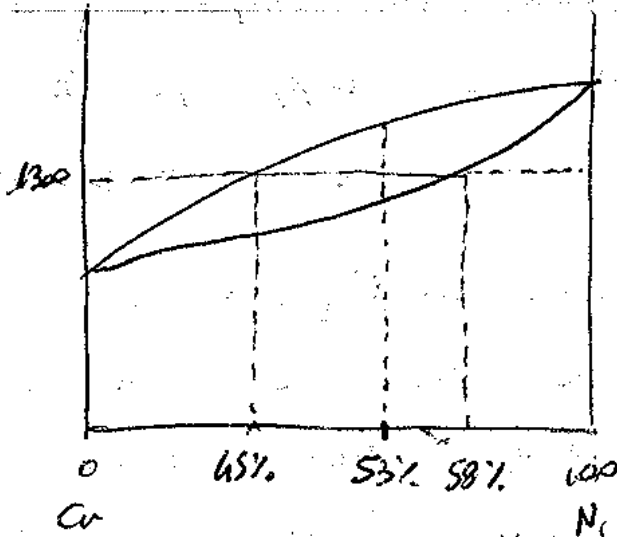
$$\%L(C;T) = \frac{OS_3}{L_3 S_3} \cdot 100$$

$$\%S = \frac{L_3 O}{S_3 L_3} \cdot 100$$

$$X_L ( ) = \frac{OS_3}{L_3 S_3}$$

$$X_S ( ) = \frac{L_3 O}{L_3 S_3}$$

Esempio



$$W_0 \begin{cases} 53\% \text{ Ni} \\ 47\% \text{ Cu} \end{cases}$$

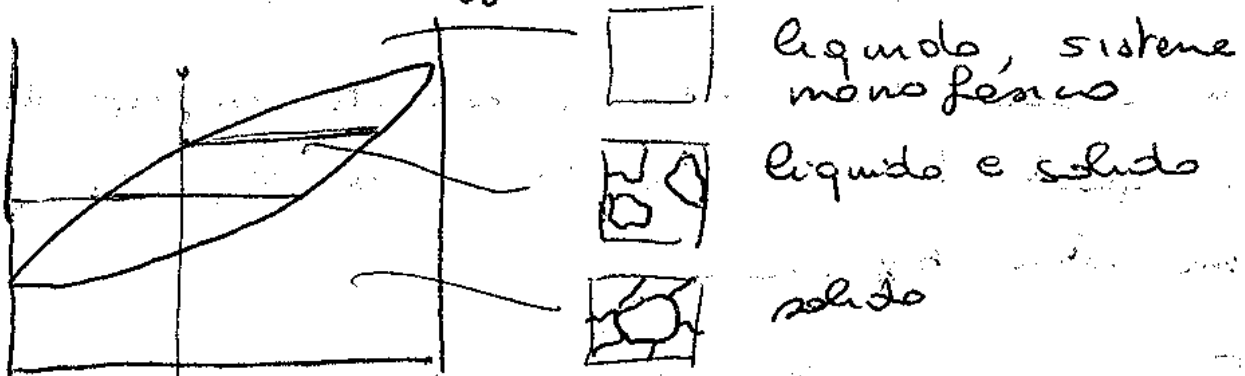
$$W_L \begin{cases} 45\% \text{ Ni} \\ 55\% \text{ Cu} \end{cases}$$

$$W_S \begin{cases} 58\% \text{ Ni} \\ 42\% \text{ Cu} \end{cases}$$

$$\%L = \frac{58 - 53}{58 - 45} \cdot 100 = \frac{5}{13} \cdot 100 = 38,46\%$$

$$\%S = \frac{53 - 45}{58 - 45} \cdot 100 = \frac{8}{13} \cdot 100 = 61,54\%$$

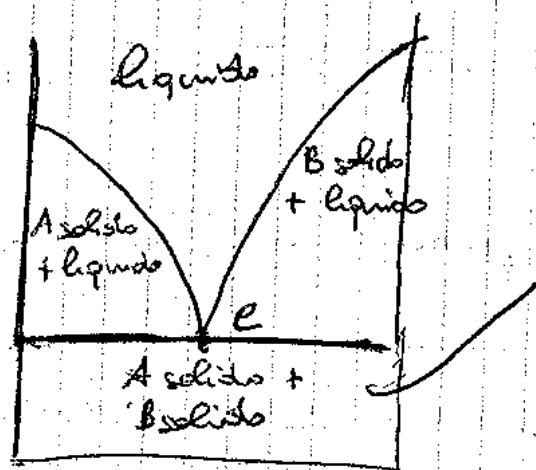
Consideriamo il raffreddamento del sistema



Quando il punto rappresentativo muove le curve di liquidus si forma una q.tà di solido infinitesimale. Se il punto rappresentativo è all'interno del sistema bifase avrà una concentrazione di liquido ed una di solido. A temperature ancora più basse il punto entra nelle fasi

solida ed il metenele si presenta come un solido policristallino.

In generale non tutti gli elementi possono creare soluzioni solide per qualsiasi composizione. In alcuni casi la miscibilità allo stato solido è nulla e cause di incompatibilità di dimensioni.



il punto eutettico

si hanno grani cristallini formati da solo A o solo B. (Esempio granito).

A B

Al di sotto delle curve di solidus abbiamo un campo bifasico.

Le curve di liquidus non è monotona.

È formata da due curve che convergono nel punto e.

Esempio: congelamento di acqua e sale.

Voglio congelare una soluzione di acqua e sale.

Quando sotto zero mi trovo e formano cristalli

di acqua, ma le concentraz. di sale aumentano

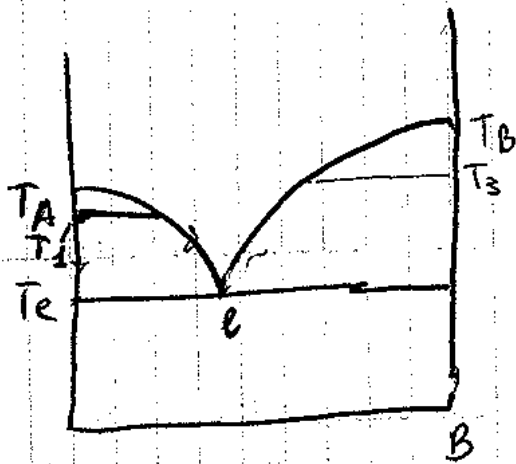
perché diminuisce acqua liquida. Dov'è scritto

con la temperatura per far formare nuovo ghiaccio. Ma la concentrazione di sale aumenta. Si continua così fino a che la soluzione è satura, stato in cui inizia a formarsi cristalli di sale.

È il principio delle crioferme in chimica.

Il punto in cui la soluzione è satura è il punto noto come "e". In questo caso la temperatura resta costante finché sia sciolto nel solvente. Sono con stano entrambi allo stato solido.

Ripetere i ragionamenti di prima ma con la miscelabilità nulla.



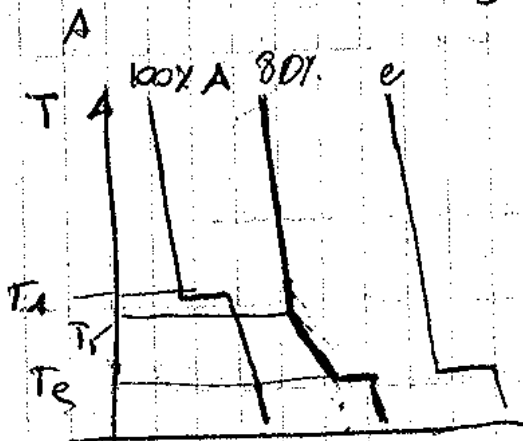
Comincio con un sistema A puro.

Se  $T > T_A$  stato liquido.

Se  $T = T_A$  A solidifica

fino a questo e tutto solido poi  $T_A$  come e

diminuisce



Curve solidificat. da

A

80% A

la solidificazione inizia a

$T = T_A$  - la concentrazione di

solido è 100% A, mentre

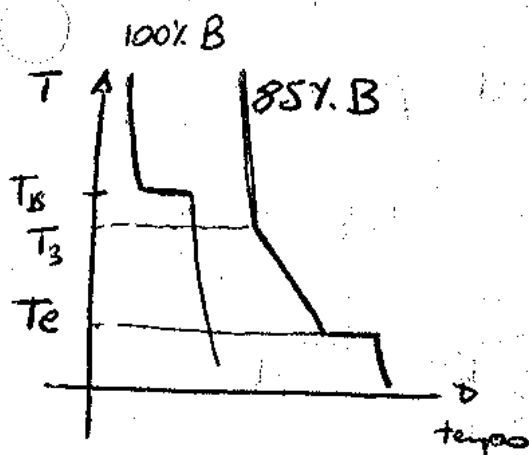
quella di liquido si muove sulla

curva.

Quando si raggiunge  $T_e$  la temperatura rimane stabile fino a quando A e B sono solidificati.

### Composizione dell'eutettico

Si rimane nel campo del liquido fino a  $T_e$ .  $T$  rimane costante finché non solidifica il composto per.  $T$  torna a scendere una volta che A e B sono entrambi solidi.



### B puro

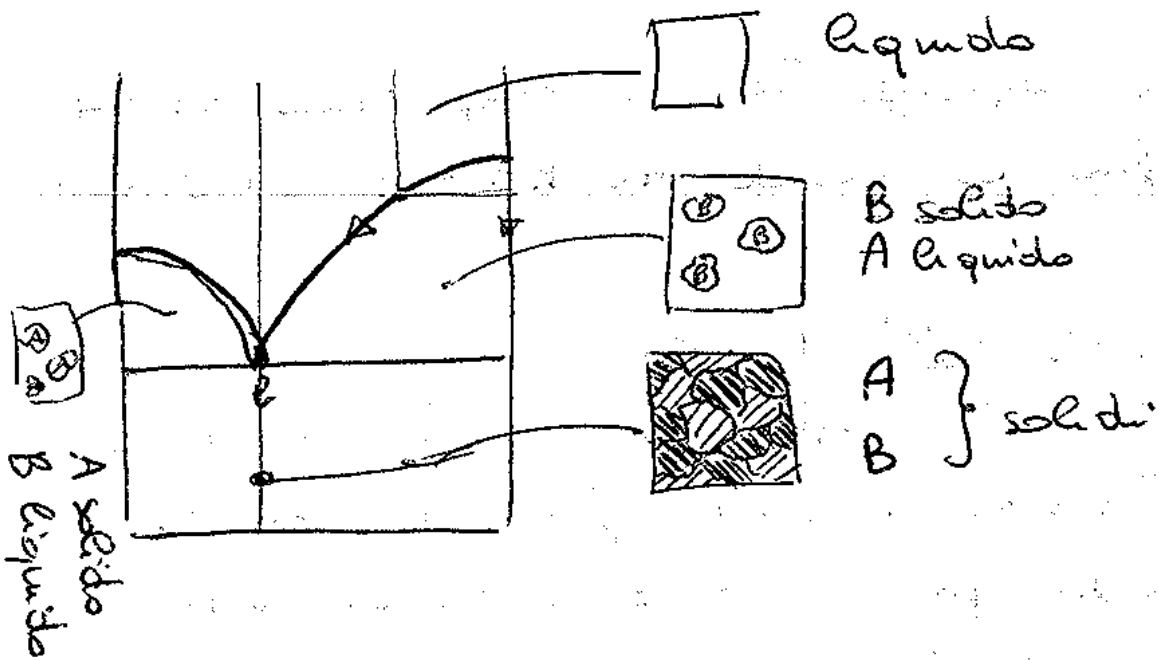
Alle temperature  $T_B$  si ha la solidificazione.

La temperatura rimane cost. finché non si è conclusa la solidificazione.

### 85% B

Inizia a solidificare a  $T = T_3$ . Si separano cristalli di B allo stato solido, ma A rimane liquido (il punto rappresentativo di B è sull'asse B: 100%, quello di A è sulle curve di liquidus). A  $T = T_e$  inizia a solidificare anche A. La temperatura rimane costante, fino a che A e B non sono entrambi solidi. Dopo la temperatura torna a scendere.



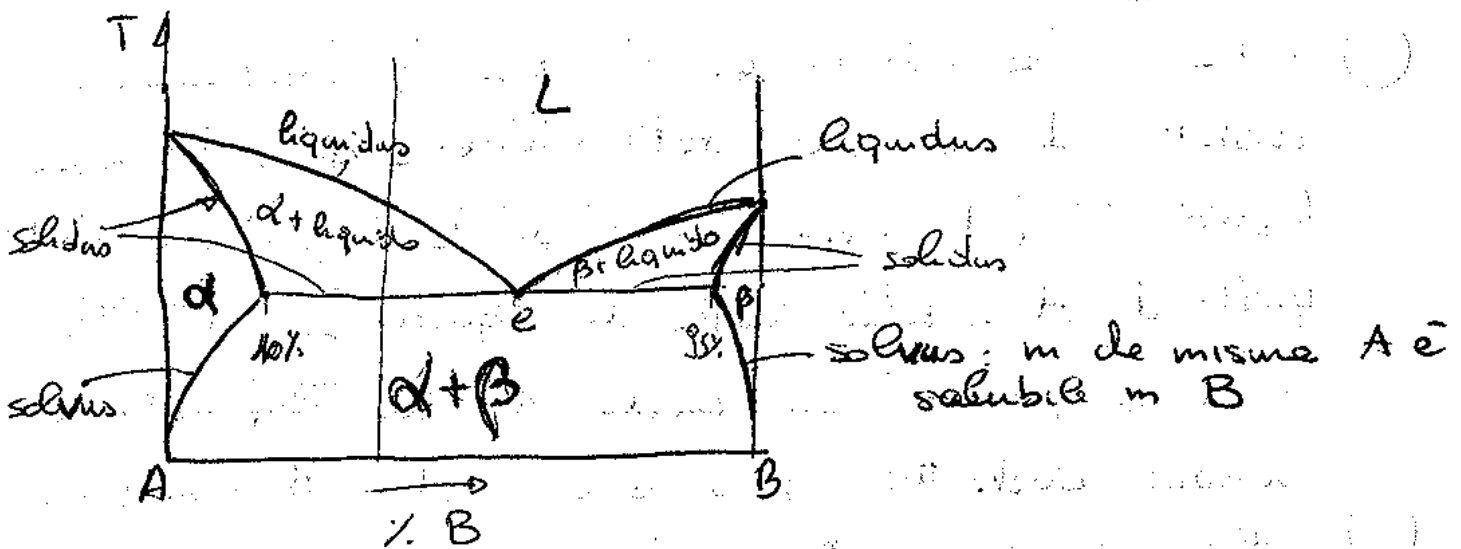


Se si ha concentrazione esattamente si ha che il solido avrà ~~no~~ molti cristalli piccoli.

Se invece la concentrazione di B è maggiore di quella esattamente si ha

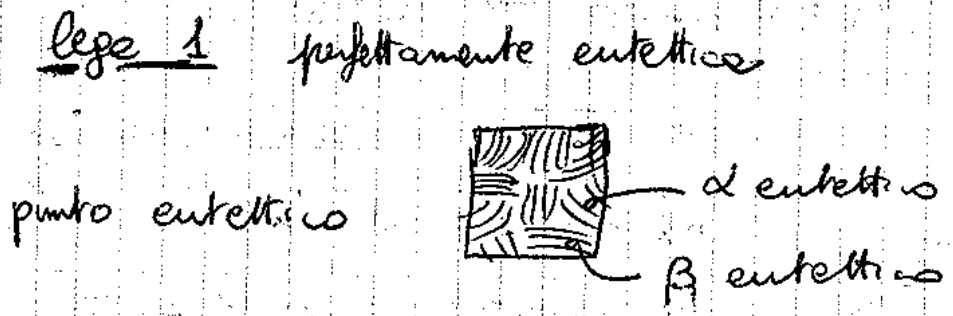
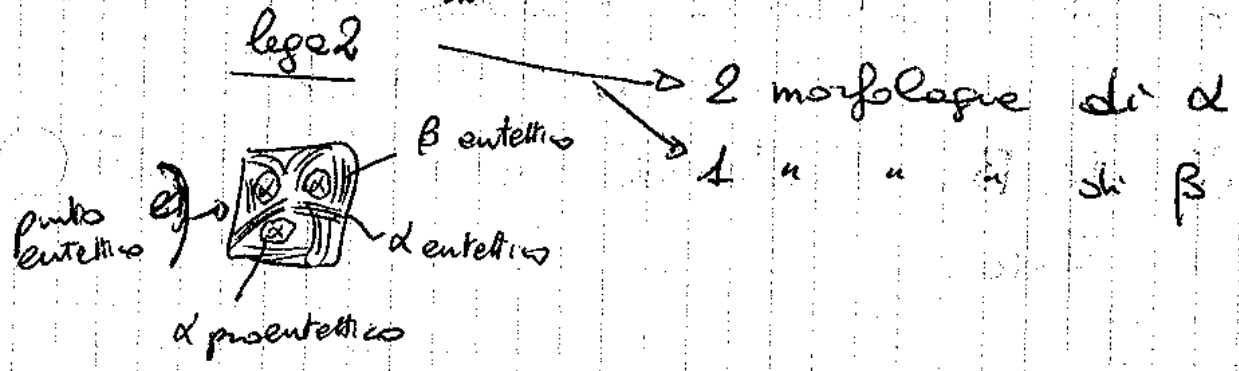
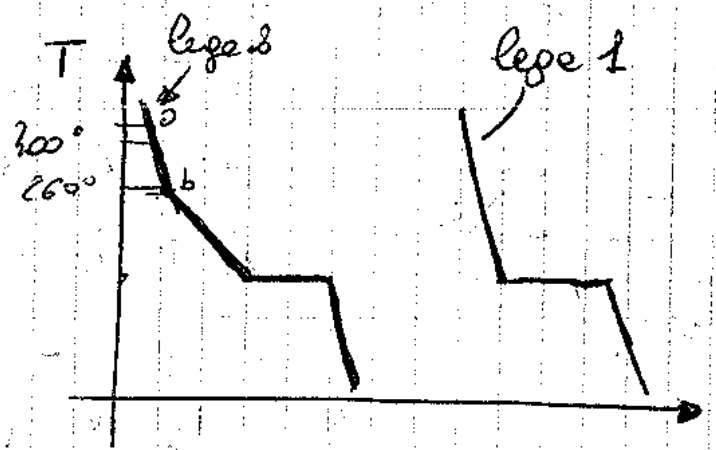
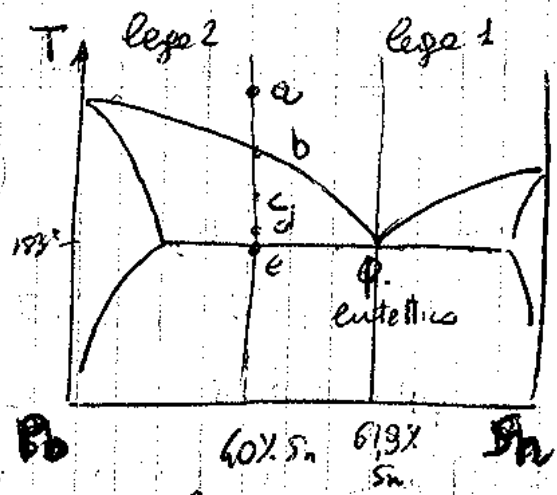


### MISCIBILITA' PARZIALE allo stato SOLIDO



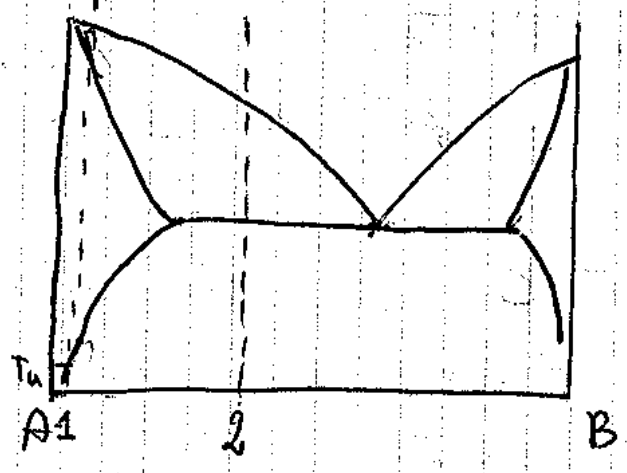
β e α soluzioni solide, non corrispondono ad A e B, ma hanno lo stesso reticolo di A e B.

Condensio Pb-Sn.



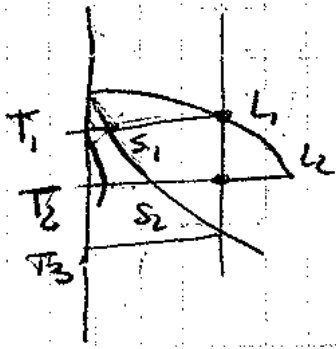
1 morfologie di  $\alpha$   
1 morfologie di  $\beta$

Letture di un grafico di trasformazione



1) liquido  
 $\downarrow$   
 $\alpha + \text{liquido}$   
 $\downarrow$   
 $\alpha$   
 $\downarrow$   
 $\alpha + \beta$

Nello stato  $\alpha + \text{liquido}$

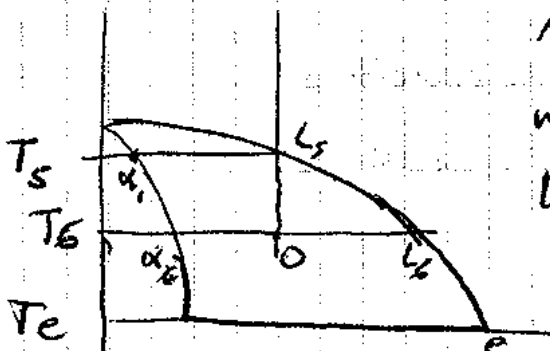


A  $T = T_1$  si ha una p.tè infinitesima di  $\alpha$  solido.

A  $T = T_2$  si ha una composizione di  $\alpha$  pari a  $S_2$  e di liquido pari a  $L_2$ .

A  $T = T_3$  il punto rappresentativo muove  
 le curve di solidus. Si forma il solido  $\alpha$   
 A  $T_4$  si interseca le curve di solvus. Si creano  
 cristalli di  $\beta$ . Questo vale solo se il raff.  
 è molto lento.

2) Liquido  $\rightarrow \alpha + \text{liquido} \rightarrow \alpha + \beta$



A  $T = T_s$  si genera una quantità  
 infinitesima di  $\alpha$   
 la composizione di  $\alpha$  e del liquido  
 varia mano che  $T$  diminuisce.

$$\%L = \frac{d_6 O_e}{\alpha_6 L_6} \cdot 100$$

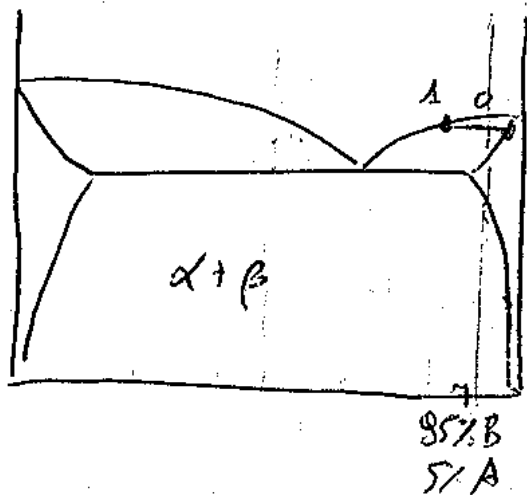
la composizione del liquido tende al valore eutettico  
 mano e mano che  $T \rightarrow T_e$ .

Per  $T = T_e$  si creano due fasi  $\alpha$  e  $\beta$  di composizione  
 eutettica

A  $T = T_e$  si ha  $v = 0$ . le 3 fasi esistono  
 contemporaneamente. Quando si scende sotto  $T_e$  allora  
 le fasi sono solo  $\alpha$  e  $\beta$

Una Tufforia per  $T < T_c$  si ha la variazione di concentrazione di  $\alpha$  e  $\beta$ . Questo è possibile solo se si considerano variazioni lente di  $T$  e si ammettono fenomeni di diffusione.

Analizziamo il sistema:



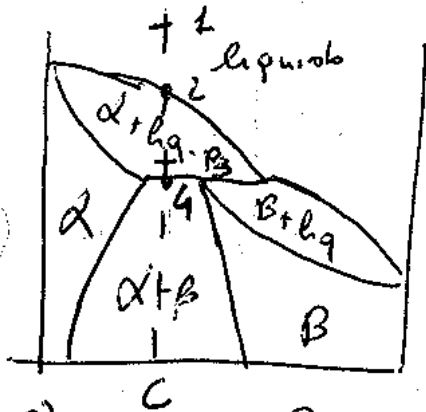
95% B  
5% A  
Tutto liquido  
↓  
anche nelle fase  $\beta + A$  liquido  
↓  
soluzione  $\beta +$   
↓  
 $\alpha + \beta$

1)  $\%L_{T_1} = \frac{0.1}{0.1+0.2} \cdot 100$

In questo caso non si forma un'unica sol. solida perché le sol. di A in B e  $< 5\%$ .

Nel punto eutettico si hanno 3 fasi (punto in cui si hanno 3 fasi).

DDS con tresf. PERITETTICA



In caso consiste la tresf. peritettica

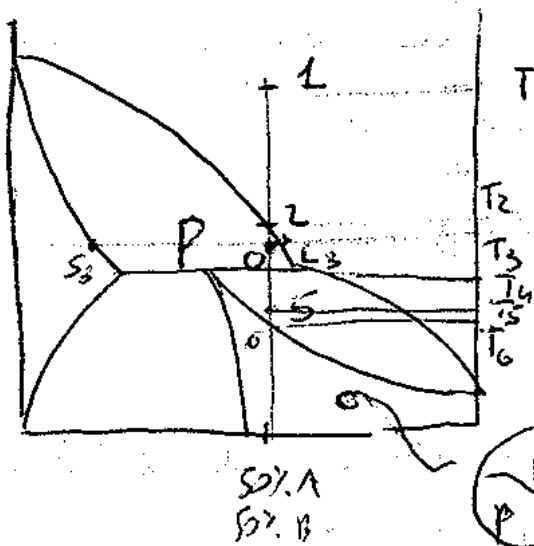
composiz. C : 70% A  
30% B

1) solo liquido

2) inizio solidificazione al di sotto si ha lo stato bifasico liquido +  $\alpha$

3) Coesistenza  $\alpha$  + liquido - Per trovare le percentuali usare la regola delle leve.

4) Temperatura peritettica - equilibrio tra liquido + fase  $\alpha$  e liquido e  $\beta$ .  
 Al di sotto della temperatura  $T_p$  si ha  $\alpha + \beta$   
 $\alpha$  reagisce con il liquido per dare  $\beta_p$   
 ( $\beta$  peritettico) - Se



1) liquido

2) il liquido inizia a solidificare

$$3) \%L_3 = \frac{OS_3}{S_3L_3} \cdot 100$$

$$\% \alpha_3 = \frac{OL_3}{S_3L_3} \cdot 100$$

4)  $T_p$ : temperatura peritettica

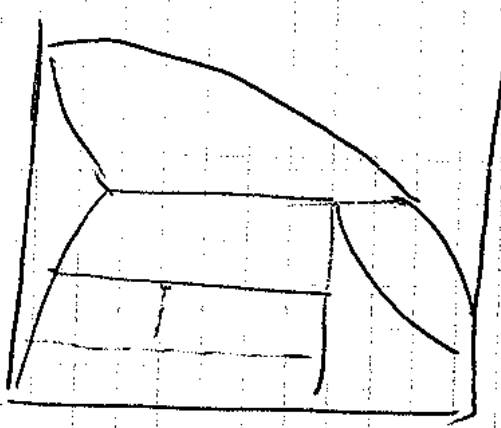
Compare la 3<sup>a</sup> fase  $\beta$ . la temperatura rimane costante finché è presente  $\alpha$ . Dopo di che la temperatura torna a scendere.

5) Coesistenza  $\beta$  e liquido

6) si forma solo più  $\beta$ .

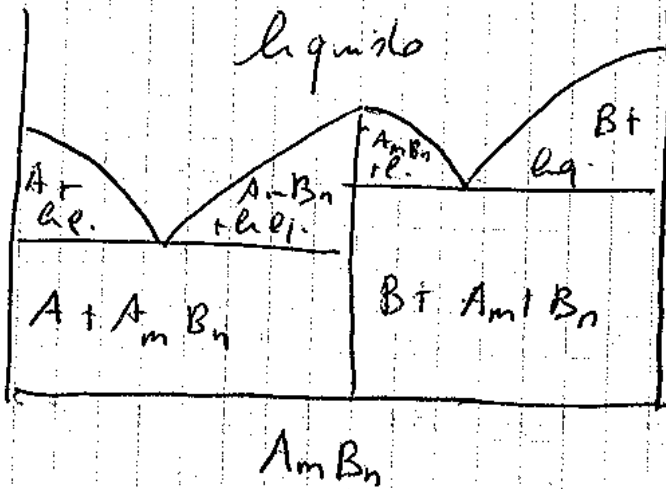
A temperatura ambiente si ha solo +  $\beta$ .

Nel punto P si ha coesistenza di  $\alpha$ ,  $\beta$  e liquido.

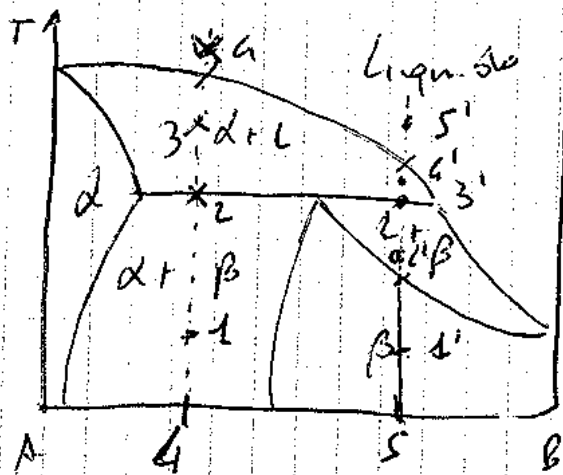


Nelle fase  $\alpha + \beta$   
 Al diminuire della  
 temperatura varia la  
 composizione di  $\alpha$  e  $\beta$ .

DDS con composto intermedio e fusione congruente



Considera il riscaldamento di un sistema  
 pentettico



Sistema 4

- 1)  $\alpha + \beta$  pentettico.
- 2) Coesistenza  $\alpha$ ,  $\beta$  e liquido  
 Temperature costante finché  
 non ci sarà solo più  $\alpha$  e  
 $\beta$ .
- 3) Si ha solo più  $\alpha + L$

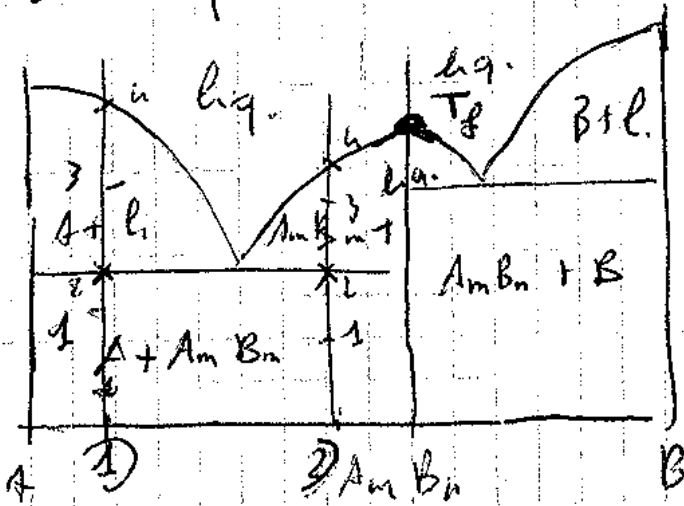
i) si ha solo più liquido

Sisteme 5

- 1') Si ha solo  $\beta$
- 2') Si ha  $\beta + \text{liquido}$
- 3') Temperature peritettica - Si ha coesistenza di  $\alpha, \beta$  e liquido. Temperatura costante finché non scompare  $\beta$ .
- 4')  $\alpha + \text{liquido}$
- 5') tutto liquido

SPS con composto intermedio congruente.

Si forma un composto intermedio tra A e B. Il diagramma di stato non è altro che la composizione di uno tra A e  $A_m B_n$  e l'altro tra  $A_m B_n$  e B. I due diagrammi di stato presenteranno solubilità nulle allo stato solido, ne totale allo stato liquido.



Sisteme 4

- 1) A +  $A_m B_n$
- 2) Scompare  $A_m B_n$  temperature eutettica

3) si ha solo  $A + liq.$  - Per trovare le composizioni si usa la regola delle leve.

4) Curva di liquidus - A temperature maggiore scoppia  $A$  e rimane la soluzione liquida.

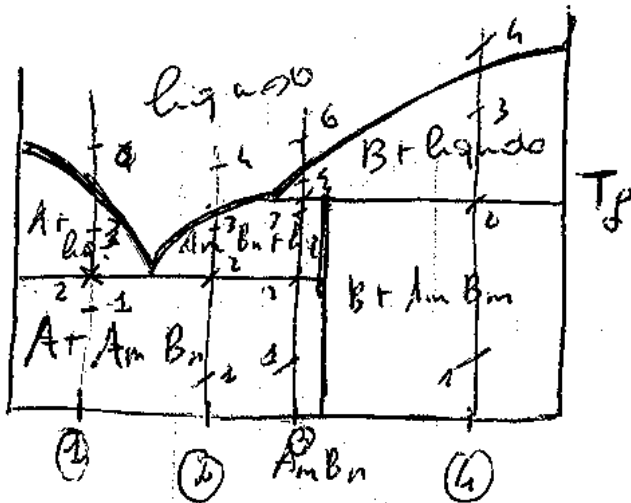
Lo stato è simile a 1 con la differenza che alla  $T = T_3$  si ha  $A_m B_n + liquido$ .

N.B:

Congruente vuol dire che quando fonde ha una composizione uguale a quella del solido che partanta.

$T_f$  è la temperatura di fusione di  $A_m B_n$ .

Non tutti i composti presentano fusione congruente. Un composto ha fusione incongruente se c'è una delle pure fasi di fusione a fondo in liquido con composizioni diverse da quella del solido.



$T_f$ : temperatura di fusione di  $A_m B_n$

4 possibili percorsi

Sistema 1

1)  $A + A_m B_n \rightarrow$  2) 3 fasi  $T$  maggiore di  $T_f$  non scoppia  $A_m B_n$



- 3) A + liquido      4) liquido

STATO 2

- 1)  $A_m B_n + A \rightarrow$  2) 3 fasi. T costante finché A non scarse  
 3)  $A_m B_n + \text{liquido} \rightarrow$  4) liquido

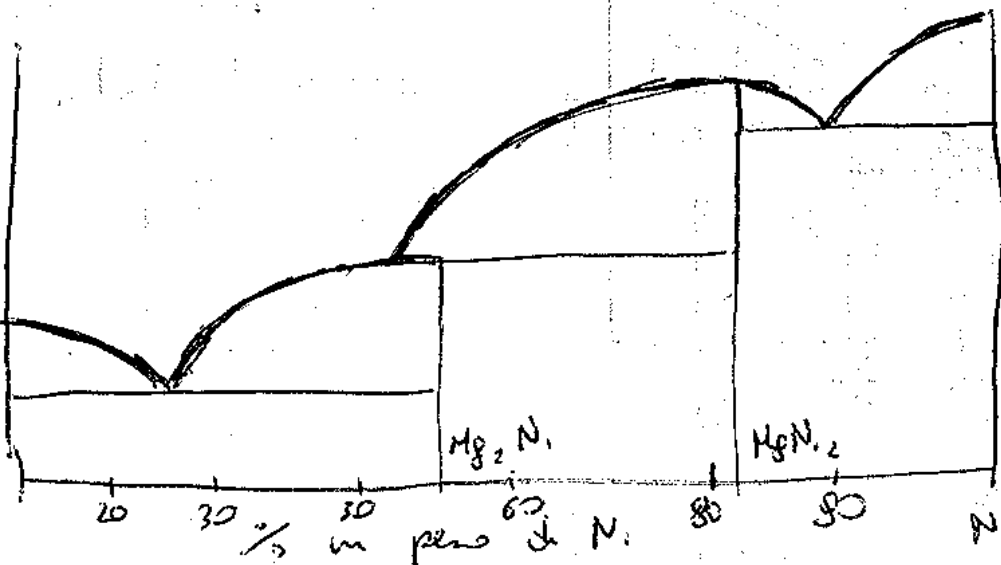
STATO 3

- 1)  $A_m B_n + A \rightarrow$  2) 3 fasi. T costante finché non scarse A  
 3)  $A_m B_n + \text{liquido} \rightarrow$  4) 3 fasi:  $A_m B_n$ , B, liquido. T cost  
 fino a che non scarse  $A_m B_n$   
 5)  $B + \text{liquido} \rightarrow$  6) liquido.

SISTEMA 4

- 1)  $B + A_m B_n$       2) 3 fasi: T cost. finché non scarse  $A_m B_n$   
 3)  $B + \text{liquido}$       4) liquido.

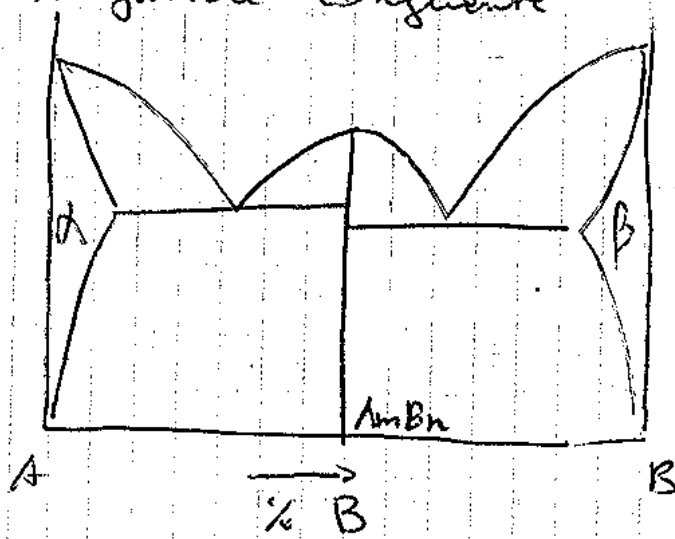
DDS Mg-N<sub>2</sub>



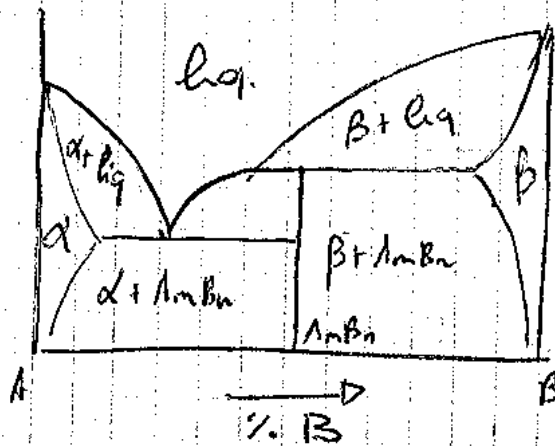
Come si modifica il DDS se si possono formare delle soluzioni in comp. di A pur o B pur?

CI A fusione congruente

(CI: composto intermedio)



Composto intermedio a fusione incongruente

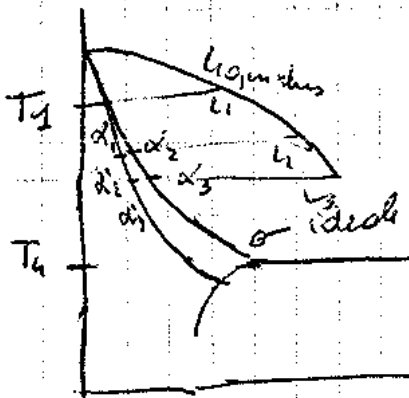


Non è vero che  $\alpha$  non è una soluzione in cui il resto di atomi di A sono tutti atomi di  $AmBn$ .  
 $\alpha$  è una soluzione in cui atomi di A sono sostituiti da atomi di B.  
 Idem per  $\beta$ .

## SOLIDIFICAZIONE IN CASO DI NON EQUILIBRIO TERMODINAMICO

I DDS sono validi solo se il processo è lento in modo da essere sempre in equilibrio termodinamico.

Se la perf. non è sufficientemente lenta delle dimensioni rispetto al DDS.



Se lo raffreddamento non è sufficientemente lento le curve di <sup>solidus</sup> ~~solidus~~ si spostano verso sx perché il solido cristallizza verso destra di quanto dovrebbe...

Si ha un altro problema: la curva di solidus mostra una curvatura di solidus a temperatura minore. Di conseguenza si ha che si fonde del liquido a temperatura minore.

Questo è il fenomeno di KÖNIG

A livello più l'ultima zona di solidificazione avrà una regione q.t. di B. Quindi il solido ha composizione chimica diversa.

## MATERIALI METALLICI

Caratteristiche:

- duttilità: deformati senza fratturarsi. Comporta il fatto che si può micrometare e nebuch. in deformat. plastica.
- tenacità e frattura: subire urti senza fratturarsi (se urto troppo forte si frattura)
- temperatura di fusione abbastanza elevate (da  $600^{\circ}\text{C}$  a sopra i  $1000^{\circ}\text{C}$ ). la fusione di un materiale metallico è quasi sempre possibile.
- durezza: un modo per definirne era la resistenza al graffio. Molto correlato con