

مقدمه :

اساسی ترین کاربرد ترمودینامیک در متالورژی فیزیکی پیش بینی حالت تعادل

برای یک آلیاژ است .

در بررسی های مربوط به دگرگونی های فازی ما همیشه با تغییر سیستم به

سمت تعادل روبه رو هستیم . بنابراین ترمودینامیک به صورت یک ابزار

بسیار سودمند می تواند عمل کند . باید توجه داشت که ترمودینامیک به

صورت یک ابزار بسیار سودمند می تواند عمل کند . باید توجه داشت که

ترمودینامیک به تنهایی نمی تواند سرعت رسیدن به حالت تعادل را تعیین کند .

۱- تعادل :

یک فاز به عنوان بخشی از یک سیستم تعریف می شود که دارای خصوصیات

و ترکیب شیمیایی یکنواخت و همگنی بوده و از نظر فیزیکی از دیگر بخشهای

سیستم جداشدنی است . اجزای تشکیل دهنده یک سیستم خاص عناصر

مختلف یا ترکیب های شیمیایی است که سیستم را بوجود می آورد و ترکیب

شیمیایی یک فاز یا یک سیستم را می توان با مشخص کردن مقدار نسبی هر

جزء تشکیل دهنده تعیین کرد .

به طور کلی دلیل رجداد یک دگرگونی این است که حالت اولیه یک آلیاژ نسبت به حالت نهایی ناپایدارتر است اما پایداری یک فاز چگونه تعیین می شود؟ این

پرسش به وسیله ترمودینامیک پاسخ داده می شود. برای دگرگونی هایی که

در دما و فشار ثابت رخ می دهد پایداری نسبی یک سیستم از انرژی آزاد

گیس G آن سیستم مشخص می شود.

انرژی آزاد گیس یک سیستم به صورت زیر تعریف می شود:

$$G=H-TS \quad (1-1)$$

که H آنتالپی T دمای مطلق و S آنتروپی سیستم است. آنتالپی میزان

گنجایش حرارتی سیستم مورد نظر است و به وسیله رابطه زیر بیان می شود

$$H=E+PV \quad (1-2)$$

که E انرژی درونی سیستم P فشار و V حجم سیستم است. انرژی درونی

مجموع انرژی های پتانسیل و جنبشی اتم های درون یک سیستم است. در

جامدات انرژی جنبشی تنها ناشی از حرکت ارتعاشی اتم ها است در حالی که

در مایعات و گازها انرژی جنبشی افزون بر حرکت ارتعاشی اتم ها انرژی

انتقالی و انرژی دورانی اتم ها و مولکول ها و گازها انرژی جنبشی افزون بر

حرکت ارتعاشی اتم ها انرژی انتقالی و انرژی دورانی اتم ها و مولکول های داخل یک مایع یا گاز را نیز در برمیگیرد . انرژی پتانسیل نیز بر اثر اندرکنش

ها یا پیوند بین اتم های درون یک سیستم به وجود می آید . هنگامی که یک دگرگونی یا واکنش رخ می دهد حرارت جذب شده یا حرارت آزاد شده به تغییرات در انرژی درونی سیستم ارتباط پیدا می کند اما تغییرات حرارت تابعی از تغییر حجم سیستم نیز بوده و عبارت PV نمایانگر این موضوع است بنابراین در فشار ثابت تغییرات H نشانگر حرارت جذب شده یا آزاد شده است .

هنگامی که یک فاز متراکم (جامد یا مایع) را بررسی می کنیم و عبارت PV در مقایسه با E مقدار بسیار کوچکی است که آن را نادیده می گیرند و H عبارت دیگری که در رابطه مربوط به G پدیدار می شود آنتروپی (S) بوده که بیانگر میزان بی نظمی سیستم است .

هنگامی که یک سیستم را در (حالت) تعادل می دانند که در پایدارترین حالت خود قرار گرفته باشد یعنی با گذشت زمان هیچ تغییری در سیستم ایجاد نشود . یک نتیجه مهم از قوانین ترمودینامیک کلاسیک این است که در دما و فشار ثابت یک سیستم بسته (یعنی سیستمی که جرم و ترکیب شیمیایی آن

ثابت است) هنگامی در تعادل پایدار قرار دارد که انرژی آزاد گیبس آن

کمترین مقدار ممکن را داشته باشد یا به شکل ریاضی:

$$dG=0 \quad (1-3)$$

با توجه به تعریف G (معادله ۱-۱) ملاحظه می شود که پایدارترین حالت

هنگامی رخ می دهد که سیستم کمترین آنتالپی و بیشترین آنتروپی را دارا

باشد. بنابراین در دماهای پایین فازهای جامد پایدارتر است چون قویترین

اتصال بین اتمی را داشته بنابراین کمترین انرژی درونی (آنتالپی) را دارد.

در دماهای بالا چون عبارت TS - عبارت غالب است بنابراین فازهایی با بی

نظمی بیشتر همچون مایعات و گازها که اتم های آنها به آسانی حرکت کرده و

جابه جا می شود پایدارتر است.

تعادل که به وسیله معادله ۱-۳ تعریف می شود را می توان به صورت

ترسیمی نیز نشان داد. اگر انرژی آزاد تمام حالت های فرضی ممکن یک

سیستم را محاسبه کنیم آرایش پایدار حالتی خواهد بود که انرژی آزاد آن

کمترین مقدار است. این موضوع در شکل یک نشان داده شده است و با این

فرض که انرژی مربوط به هر یک از آرایش های اتمی مختلف به صورت نقطه

ای روی منحنی موجود قرار می گیرد آرایش یا نظم A نشانگر وجود تعادل

پایدار است . در این نقطه تغییرات کوچک در ترتیب اتم ها با یک تقریب مرتبه

اول تغییری در G ایجاد نمی کند یعنی معادله ۱-۳ برقرار است . اگر چه

همیشه آرایش ها و نظم های دیگری مانند B وجود دارد که در آن نقاط انرژی

آزاد به طور موضعی کمینه است و معادله ۱-۳ را نیز تصدیق می کند ولی

کمترین مقدار ممکن G را ندارد . چنین حالت ها یا آرایش هایی را به منظور

جدا کردن از حالت پایدار حالت تعادل نیمه پایدار می نامند . حالت های میانی

که $dG \neq 0$ را حالت ناپایدار می نامند و فقط در کارهای عملی و به طور

لحظه ای هنگام انتقال از یک حالت پایدار به حالت دیگر به وجود می آید . اگر

بر اثر نوسان های دمایی اتم ها یک نظم یا آرایش حالت میانی بیاید این نظم

بسرعت تغییر می کند و اتم ها دوباره نظم یکی از حالت های دارای انرژی

آزاد کمینه را به خود می گیرند . اگر بواسطه تغییری در دما یا فشار برای

مثال یک سیستم از حالت پایدار به حالت نیمه پایدار حرکت کند با گذشت

زمان سیستم به حالت تعادل پایدار جدیدی تغییر حالت می دهد .

شکل یک : تغییرات شماتیک انرژی آزاد گیبس نسبت به نظم و وضعیت اتمها .

آرایش یا نظم A کمترین انرژی آزاد را دارد . بنابراین هنگامی که سیستم در

تبادل پایدار است دارای چنین نظمی خواهد بود. آرایش B یک تبادل نیمه پایدار است.

بر اساس قوانین ترمودینامیک هر دگرگونی که به کاهش انرژی آزاد سیستم می انجامد امکان پذیر است. بنابراین یک معیار یا ملاک لازم برای هر دگرگونی فازی رابطه زیر است:

(۱-۴)

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0$$

G_1 و G_2 به ترتیب انرژی های آزاد حالت های اولیه و نهایی سیستم است.

برای یک دگرگونی لازم نیست که بکباره و به طور مستقیم به حالت تبادل

پایدار نهایی برسد بلکه دگرگونی می تواند در چندین مرحله و گذر از یک

سری حالت های نیمه پایدار میانی به حالت پایدار نهایی برسد.

۲- سیستم های یک جزئی:

در این قسمت تغییرات فازی را بررسی می کنیم که در یک سیستم یک جزئی

در اثر تغییر دما و در یک فشار ثابت (برای مثال یک اتمسفر) ایجاد می شود

. سیستمی که از یک جزء تشکیل شده می تواند یک عنصر خالص یا یک نوع

مولکول باشد که در محدوده دمایی مورد نظر تجزیه نمی شود. به منظور

تعیین فازهای پایدار و یا دماهای مختلف فازهایی که با یکدیگر در تعادل است باید تغییرات G با دما (T) را بتوان محاسبه کرد.

۱-۲-۱ انرژی گیبس به صورت تابعی از دما

گرمای ویژه بیشتر مواد بسادگی قابل اندازه گیری و به آسانی در دسترس است و معمولاً مانند شکل دو (الف) با دما تغییر می کند. گرمای ویژه مقدار حرارتی است (بر حسب ژول) که باید به ماده داده شود تا دمای آن یک درجه کلون افزایش یابد در فشار ثابت این کمیت به وسیله C_p بیان می شود

و برابر است با:

$$(۲-۱) \\ C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

بنابراین با آگاهی از تغییرات C_p با دما (T) می توان تغییرات H با T را

محاسبه کرد. در بررسی های مربوط به دگرگونی فازها یا واکنش های شیمیایی فقط تغییرات توابع ترمودینامیکی مورد نیاز است. در نتیجه H را می توان با گزینش مرجعی نسبت به آن مرجع اندازه گیری کرد که معمولاً نقطه مرجع را پایدارترین حالت یک عنصر خالص در دمای 298.15 K (25°C) در نظر

می گیرند و به این نقطه آنتالپی صفر ($H = 0$) را نسبت می دهند . تغییرات H با دمای T با انتگرال گیری از رابطه (۲-۱) به دست می آید یعنی :

(۲-۲)

$$H = \int_{298}^T C_p dT$$

تغییرات H با T به طور ترسیمی در شکل دو ب نشان داده شده است شیب منحنی $H - T$ همان C_p است . تغییرات آنتروپی با دما نیز از C_p به دست

می آید با توجه به ترمودینامیک کلاسیک داریم :

(۲-۳)

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

اگر آنتروپی در صفر مطلق را صفر در نظر بگیریم با انتگرال گیری از رابطه ۲-۳ داریم :

(۲-۴)

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

تغییرات S با دما در شکل دو پ نشان داده شده است .

شکل دو الف) تغییرات C_p با دما (ب) تغییرات آنتالپی (H) با دمای مطلق برای یک فلز خالص (پ) تغییرات آنتروپی (S) با دمای مطلق.

سرانجام تغییرات G با دما از ترکیب شکل های دو الف و ب براساس معادله ۱-۱ در شکل سه به دست می آید. هنگامی که دما و فشار با هم تغییر می کند انرژی آزاد گیبس براساس نتایج حاصل از ترمودینامیک کلاسیک به دست می آید. برای یک سیستم با جرم و ترکیب شیمیایی ثابت داریم:

(۲-۵)

$$dG = SdT + VdP$$

در فشار ثابت $dP = 0$ و

(۲-۶)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

براساس این رابطه در فشار ثابت دما G با سرعت $-S$ کاهش می یابد.

موقعیت نسبی منحنی های انرژی آزاد فازهای جامد و مایع در شکل چهار

نشان داده شده است. در تمام دماها فاز مایع دارای یک آنتالپی (انرژی

درونی) بزرگتر نسبت به فاز جامد است بنابراین در دماهای پایین $G^L > G^S$.

اما فاز مایع دارای آنتروپی بزرگتری نسبت به فاز جامد است و انرژی آزاد

گیس مایع با افزایش دما بسیار سریع تر از فاز جامد کاهش می یابد بنابراین

در دماهای پایین تر از T_m فاز جامد کمترین انرژی آزاد را دارد و بنابراین

فاز پایدار فاز جامد است در حالی که در دمای بالای T_m فاز مایع فاز پایدار

بوده و حالت تعادل سیستم مایع است. در دمای T_m هر دو فاز G یکسانی

دارند و هر دو فاز مایع و جامد می توانند در تعادل با یکدیگر قرار گیرند.

بنابراین T_m دمای تعادلی ذوب در فشار مورد نظر است.

اگر یک جزء از دمای صفر مطلق آغاز به گرم شدن کند حرارت سبب افزایش

آنتالپی با سرعتی در امتداد خط ab در شکل چهار می شود که C_p (جامد)

آن را تعیین می کند. در حالی که انرژی آزاد در امتداد خط ae کاهش خواهد

یافت. در دمای T_m حرارت اعمال شده به سیستم به افزایش دما نمی انجامد

بلکه به صورت گرمای نهان ذوب (L) صرف تبدیل جامد به مایع می شود)

خط bc در شکل چهار). توجه کنید که در دمای T_m به نظر می رسد که

گرمای ویژه بی نهایت باشد چون حرارت افزوده شده تغییری در دمای

سیستم ایجاد نمی کند (بنابراین با توجه به فرمول (۱-۲) از آنجا که تغییرات

دما (ΔT) صفر بوده ولی تغییرات آنتالپی غیر صفر است بنابراین C_p به

سمت بی نهایت میل می کند).

هنگامی که تمام جامد به مایع تبدیل شد آنتالپی سیستم از خط cd پیروی می کند درحالی که انرژی آزاد گیبس در امتداد خط ef کاهش می یابد. در

دماهایی بالاتر از آنچه که در شکل ۴-۱ نشان داده شده است انرژی آزاد فاز گازی (در فشار یک اتمسفر) کمتر از فاز مایع می شود در نتیجه فاز مایع به

گاز تبدیل می شود. اگر فاز جامد بتواند ساختارهای بلوری متفاوتی بخود

بگیرد (چند شکلی یا چند ریختی) منحنی های انرژی آزاد هر کدام از این

ساختارها را می توان جداگانه رسم کرد و محل تقاطع این منحنی ها با یکدیگر

دماهایی را نشان می دهند که در واقع تعادلی برای دگرگونی های چند ریختی است.

شکل چهار: تغییرات آنتالپی (H) و انرژی آزاد (G) با دما برای فازهای

جامد و مایع یک فلز خالص. L گرمای نهان ذوب و T_m دمای تعادلی ذوب

می باشد.

۲-۲ اثرهای فشار:

تاکنون دماهای تعادل را در یک فشار خاص (برای مثال یک اتمسفر) مورد

بحث قرار دادیم. در فشارهای دیگر دمای تعادل تغییر خواهد کرد. برای مثال

شکل ۵ تأثیر فشار را بر دماهای تعادلی آهن خالص نشان می دهد. افزایش

فشار کاهش دمای تعادلی α/γ را سبب می شود و دمای تعادلی ذوب را

افزایش می دهد. در فشارهای بسیار بالا $\varepsilon - \text{Fe}$ با ساختارهای hcp پایدار

می شود. دلیل این تغییرات از معادله (۲-۵) به دست می آید. در دمای ثابت

انرژی آزاد یک فاز با افزایش فشار افزایش می یابد به گونه ای که:

(۲-۷)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

در حالتی که دو فاز با حجم های مولی متفاوت با یکدیگر در تعادل باشند در

یک دمای خاص با افزایش فشار انرژی آزاد آنها به یک اندازه افزایش نمی یابد

در نتیجه حالت تعادل با تغییر فشار از بین می رود. تنها راه برای اینکه با

تغییر فشار حالت تعادل باقی بماند تغییر همزمان دمای تعادل است. اگر دو

فاز در حال α و β باشند با بکار بردن معادله (۲-۵) برای یک مول از هر

دو فاز داریم:

(۲-۸)

$$dG^\alpha = V_m^\alpha dp - S^\alpha dT$$

$$dG^\beta = V_m^\beta dp - S^\beta dT$$

اگر α و β در تعادل با یکدیگر باشند $G^\alpha = G^\beta$ بنابراین $dG^\alpha = dG^\beta$ و

(۲-۹)

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{eq} = \frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{V_m^{\beta} - V_m^{\alpha}} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

بنابراین اگر فشار به اندازه dp افزایش یابد این معادله مقدار تغییر دمای لازم

(dT) برای ثبات حالت تعادل بین دو فاز را به ما می دهد . معادله را می توان

به شکل ساده تری نیز نوشت از معادله ۱-۱ داریم :

$$G^{\alpha} = H^{\alpha} - TS^{\alpha}$$

$$G^{\beta} = H^{\beta} - TS^{\beta}$$

بنابراین با توجه به اینکه $\Delta G = G^{\beta} - G^{\alpha}$ و به همین ترتیب برای دیگر

پارامترها داریم :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

چون در حالت تعادل $G^{\alpha} = G^{\beta}$ و $\Delta G = 0$ پس :

$$\Delta H - T\Delta S = 0$$

در نتیجه معادله ۲-۹ به صورت زیر درمی آید :

(۲-۱۰)

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{eq} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

این معادله را معادله کلوزیوس - کلاپیرون می نامند . چون آهن γ دارای

حجم مولی کوچکتری نسبت به آهن α است بنابراین $\Delta V = V_m^\gamma - V_m^\alpha < 0$

در حالی که $\Delta H = H^\gamma - H^\alpha < 0$ (به همان دلیل که یک مایع دارای آنتالپی

بزرگتری نسبت به یک جامد است) بنابراین $\frac{dP}{dT}$ مقداری است منفی یعنی

اینکه افزایش فشار دمای تعادلی دگرگونی را کاهش می دهد . از سوی دیگر

دمای تعادل δ/L با افزایش فشار افزایش می یابد زیرا حجم مولی فاز مایع

بیشتر از فاز δ است . سرانجام مشاهده می شود که افزایش فشار گستره

ناحیه ای را افزایش می دهد که فاز γ در آن پایدار است (یعنی گستره ی

ناحیه ای که فاز با حجم مولی کوچکتر در آن قرار می گیرد) . ناحیه $\gamma - Fe$

در شکل ۵) .

شکل ۵ تأثیر فشار روی دیاگرام فاز تعادلی آهن خالص

۳- محلول های دوتایی :

در سیستمهای دارای یک جزء ترکیب شیمیایی تمامی فازها یکسان بوده و برای بررسی و تعیین حالت تعادل متغیرهای موجود دما و فشار سیستم است

. در آلیاژها ترکیب شیمیایی نیز متغییر است در نتیجه برای درک تغییرات

فازی افزون بر آگاهی از تغییرات انرژی آزاد گیبس یک فاز برحسب دما و

فشار باید تغییرات آن را برحسب ترکیب شیمیایی نیز بدانیم .

۱-۳-۱ انرژی آزاد گیبس محلول های دوتایی

انرژی آزاد گیبس یک محلول دوتایی دربردارنده اتم های A و B را می توان

به روش زیر از انرژی های آزاد مواد خالص A و B محاسبه کرد . فرض

کنید که A و B خالص دارای ساختار بلوری یکسانی است و می توان به هر

نسبتی با یکدیگر بیامیزد و یک محلول جامد با ساختار بلوری همانند را ایجاد

کند . فرض کنید که یک مول از محلول جامد همگن از آمیختن X_A مول از A

با X_B مول از B با یکدیگر ساخته شده باشد بنابراین برای یک مول از محلول

می توان نوشت :

$$(۱-۳)$$

$$X_A + X_B = ۱$$

$$- \cdot X_B \text{ و}$$