

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 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 یگنواخت 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 رخداد 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 گیبس G آن سیستم مشخص می شود .

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

$$G=H-TS$$

(۱-۱)

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.

$$H=E+PV \quad (۱-۲)$$

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 گاز ها انرژی جنبشی افزون بر حرکت ارتعاشی اتم ها انرژی انتقالی و انرژی دورانی اتم ها و مولکول ها و گاز ها 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 $H \approx E$. عبارت دیگری که در رابطه مربوط به G پدیدار می شود آنتروپی (S) بوده که بیانگر میزان بی نظمی سیستم است.

هنگامی 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

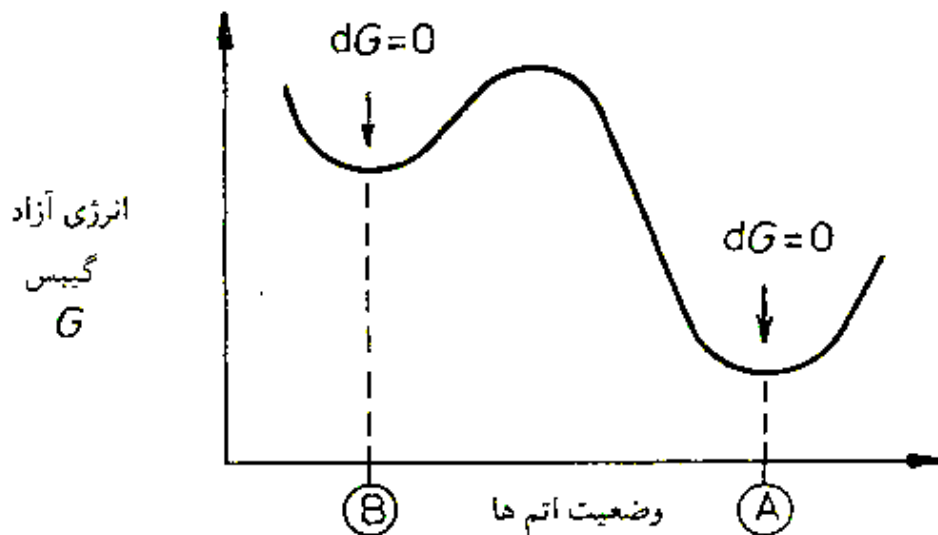
قوانین ترمودینامیک کلاسیک این است که در دما و فشار ثابت یک سیستم بسته (یعنی سیستمی که جرم و ترکیب شیمیایی آن ثابت است) هنگامی در تعادل پایدار قرار دارد که انرژی آزاد گیبس آن کمترین مقدار ممکن را داشته باشد یا به شکل ریاضی :

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

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 گیس نسبت به نظم و وضعیت اتمها . آرایش یا نظم A کمترین انرژی آزاد را دارد . بنابراین هنگامی که سیستم در تعادل پایدار است دارای چنین نظمی خواهد بود . آرایش B یک تعادل 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 :

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (1-4)$$

G_1 و G_2 به ترتیب انرژی های آزاد حالت های اولیه و نهایی سیستم است. برای یک دگرگونی لازم نیست که یکباره و به طور مستقیم به حالت تعادل 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.

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 کلوین افزایش یابد در فشار ثابت این کمیت به وسیله C_p بیان می شود و برابر است با :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2-1)$$

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 ۲۹۸ K ($25^\circ C$) 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 :

$$H = \int_{298}^T C_p dT \quad (2-2)$$

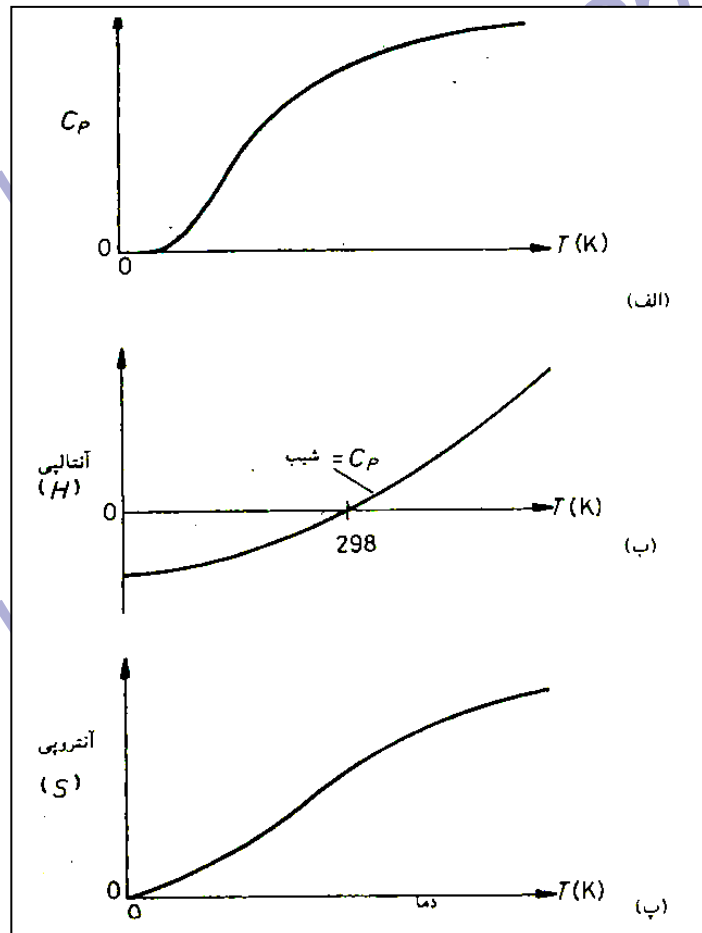
تغییرات H با T به طور ترسیمی در شکل دو ب نشان داده شده است شیب منحنی H - T همان C_p است . تغییرات آنتروپی با دما نیز از C_p به دست می آید با توجه به ترمودینامیک کلاسیک داریم :

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (2-3)$$

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

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (2-4)$$

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



شکل دو الف) تغییرات C_p با دما (ب) تغییرات آننتالپی (H) با دمای مطلق برای یک فلز خالص (پ) تغییرات آنترنپی (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 :

$$dG = SdT + VdP \quad (2-5)$$

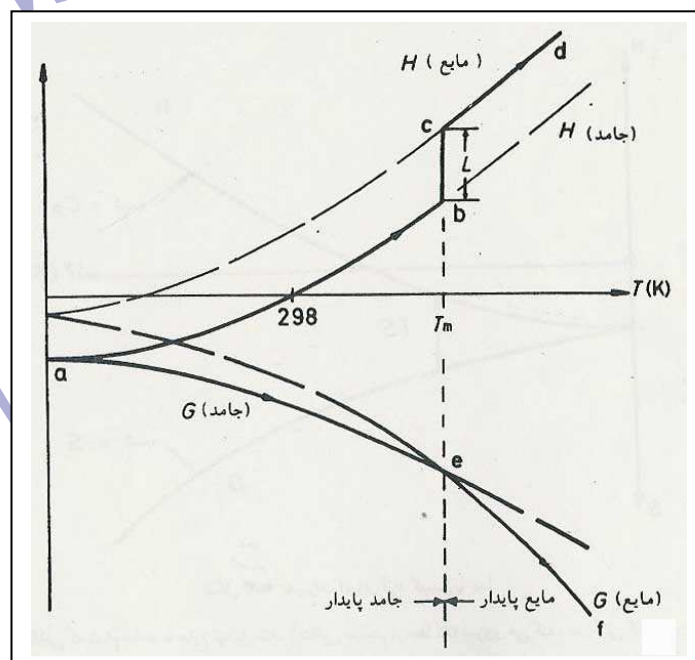
در فشار ثابت $dP = 0$ و

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (2-6)$$

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 گیبس 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 سه: 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 نوب را افزایش می دهد. در فشارهای بسیار بالا $\epsilon - Fe$ 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 :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (2-7)$$

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:

$$\begin{aligned} dG^{\alpha} &= V_m^{\alpha} dp - S^{\alpha} dT \\ dG^{\beta} &= V_m^{\beta} dp - S^{\beta} dT \end{aligned} \quad (2-8)$$

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

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{eq} = \frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{V_m^{\beta} - V_m^{\alpha}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (2-9)$$

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 ۹-۲ به صورت زیر درمی آید:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (2-10)$$

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

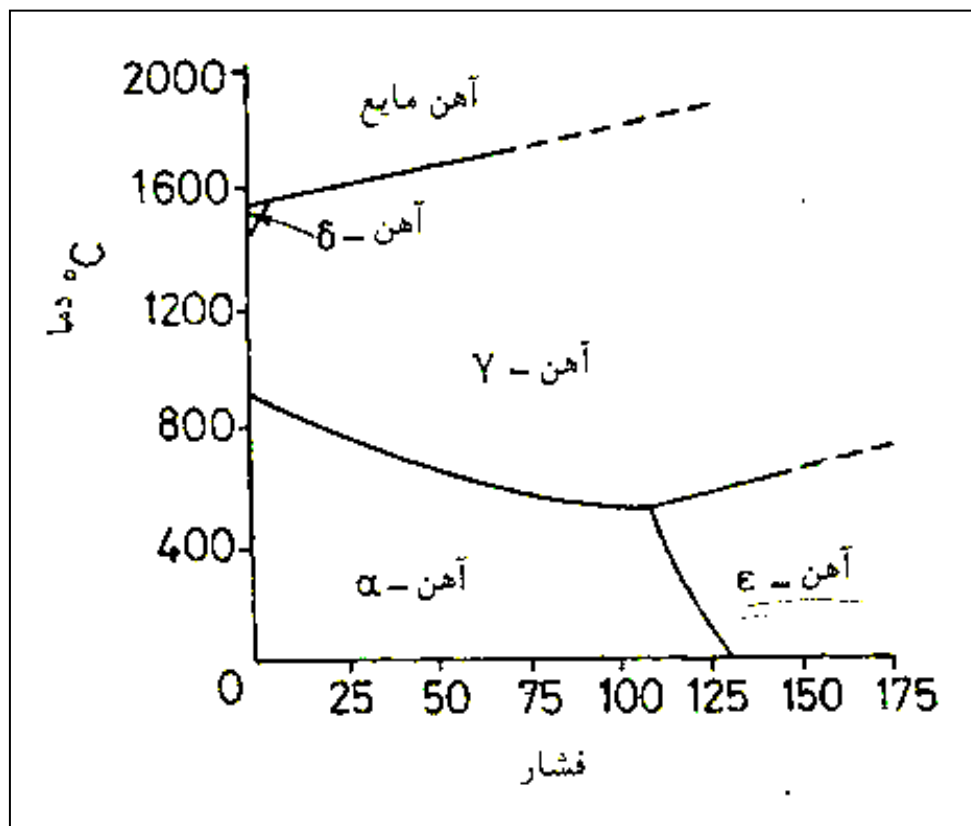
$\Delta H = H^{\gamma} - H^{\alpha} < 0$ (به همان دلیل که یک مایع دارای آنتالپی بزرگتری نسبت به یک

جامد است) بنابراین $\frac{dP}{dT}$ مقداری است منفی یعنی اینکه افزایش فشار دمای تعادلی

دیگرگونی 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 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 :

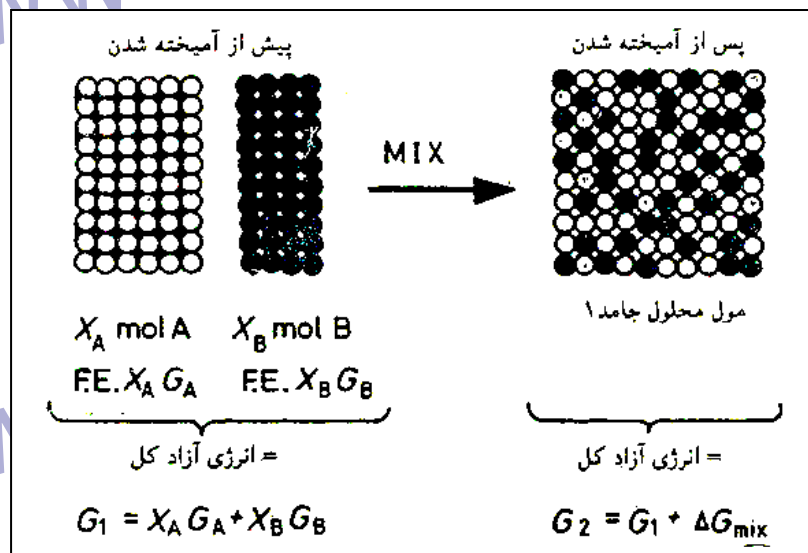
در سیستمهای دارای یک جزء ترکیب شیمیایی تمامی فازها یکسان بوده و برای بررسی و تعیین حالت تعادل متغیرهای موجود دما و فشار سیستم است. در آلیاژها ترکیب شیمیایی نیز متغیر است در نتیجه برای درک تغییرات فازی افزون بر آگاهی از تغییرات انرژی آزاد گیبس یک فاز برحسب دما و فشار باید تغییرات آن را برحسب ترکیب شیمیایی نیز بدانیم.

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:

$$X_A + X_B = 1 \quad (3-1)$$

X_B و X_A به ترتیب کسر مولی A و B در آلیاژ است. به منظور تعیین انرژی آزاد آلیاژ با توجه به شکل شش عمل آمیخته شدن می تواند در دو گام انجام گیرد. آنها عبارتند از:



شکل پنج: انرژی آزاد آمیخته شدن

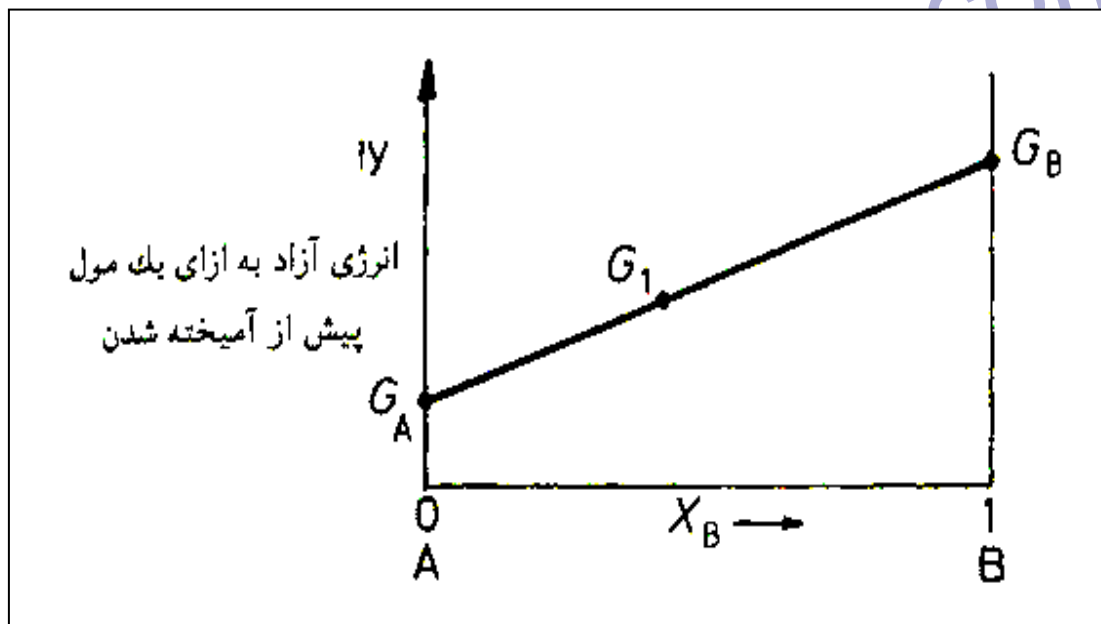
۱- کنار یکدیگر آوردن X_A مول از A خالص و X_B مول از B خالص

۲- اجازه به اتم های A و B به منظور آمیخته شدن با یکدیگر برای ایجاد یک محلول جامد همگن.

پس از گام یک، انرژی آزاد سیستم برابر خواهد بود با:

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \text{ J mol}^{-1} \quad (3-2)$$

G_A و G_B به ترتیب انرژی آزاد مولی A خالص و B خالص در دما و فشار آزمایش بالا است. G_1 می تواند همانند شکل هفت به طور مناسبی روی یک نمودار انرژی آزاد مولی مشخص شود که انرژی آزاد مولی به صورت تابعی از X_A یا X_B رسم شده است. برای هر آلیاژی با ترکیب شیمیایی خاص خود G_1 روی یک خط راست بین G_A و G_B قرار گیرد.



شکل هفت: تغییرات G_1 (انرژی آزاد پیش از آمیخته شده) با ترکیب شیمیایی آلیاژ (X_B یا X_A)

انرژی آزاد سیستم در حین آمیخته شده اتم های A و B ثابت باقی نمی ماند و پس از گام ۲ انرژی آزاد محلول جامد G_2 به صورت زیر بیان می شود.

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{mix} \quad (3-3)$$

ΔG_{mix} تغییر در انرژی آزاد گیبس ناشی از آمیخته شده است. چون

$$G_1 = H_1 - TS_1$$

$$G_2 = H_2 - TS_2$$

بنابراین با جایگزین کردن در معادله (۳-۳) خواهیم داشت:

$$\Delta H_{mix} = H_2 - H_1$$

و

$$\Delta S_{mix} = S_2 - S_1$$

در نتیجه:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (3-4)$$

ΔH_{mix} حرارت جذب شده یا آزاد در طول گام ۲ است، یعنی ΔH_{mix} حرارت محلول شدن است و در صورت چشمپوشی از تغییرات حجم در طول فرآیند، ΔH_{mix} تنها تغییر در انرژی درونی (E) پیش و پس از آمیخته شدن را نشان می دهد ΔS_{mix} تفاوت در آنتروپی بین حالت های آمیخته شده و پیش از آمیخته شدن است.

۲-۳- محلول ایده آل:

ساده ترین نوع آمیختن که نخست بررسی می شود، هنگامی است که $\Delta H_{mix} = 0$ ، در این حالت به محلول حاصل، محلول ایده آل گفته می شود و تغییر در انرژی آزاد به هنگام آمیختن فقط ناشی از تغییر آنتروپی سیستم است، یعنی:

$$\Delta G_{mix} = -T\Delta S_{mix} \quad (3-5)$$

در ترمودینامیک آماری، آنتروپی به طور کلی به وسیله معادله بولتزمن به بی نظمی مرتبط می شود، یعنی

$$S = k \ln \omega \quad (3-6)$$

K ثابت بولتزمن و ω معیار بی نظمی است، آنتروپی یک محلول جامد دربردارنده دو عبارت است (دو عامل در به وجود آوردن آنتروپی همیاری دارد) یکی عبارت حرارتی S_{th} و دیگری عبارت مربوط به شیوه آرایش اتم ها S_{config} .

در مورد آنتروپی حرارتی ω تعداد راههایی است که انرژی حرارتی جامد را می توان در میان اتم ها تقسیم کرد، یعنی تعداد کل راه هایی که ارتعاشات درون جامد می تواند انجام گیرد. در محلول ها، بی نظمی اضافی به دلیل راههای مختلفی است که اتم ها می تواند مرتب شود. این موضوع S_{config} اضافی را به ما می دهد که ω مربوط به آن نشانگر تعداد حالت های جدانشدنی و قابل تشخیصی است که اتم ها می تواند در محلول داشته باشد (یعنی ω تعداد حالت های غیر تکراری را تعیین می کند که اتم ها می تواند چیده شود*).

اگر هیچگونه تغییر حجم یا تغییر حرارتی در طول آمیختن وجود نداشته باشد تنها عامل موثر در ΔS_{mix} تغییر در آنتروپی مربوط به شیوه آرایش اتم ها S_{config} است. پیش از آمیختن، اتم های A و B به طور جداگانه از یکدیگر قرار گرفته است. بنابراین تنها یک راه قابل جدا شدن برای آرایش اتم ها وجود دارد. در نتیجه $S_1 = K \ln 1 = 0$ و از این رو $\Delta S_{mix} = S_2$.

فرض کنید که آمیخته A و B، یک محلول جامد تشکیل دهد و احتمال اینکه تمام حالت های آرایش اتم های A و B یکسان باشد در این صورت، تعداد راههای جدایی پذیر آرایش اتم

ها در موقعیت اتمی برابر خواهد بود با:

$$\omega_{config} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! + N_B!} \quad (3-7)$$

N_A تعداد اتم های A و N_B تعداد اتم های B است. چون ما بررسی های خود را روی یک مدل از محلول انجام می دهیم، یعنی N_a اتم (عدد آوگادرو)

$$N_A = X_A N_a$$

و

$$N_B = X_B N_b$$

با جایگزین کردن روابط به دست آمده در رابطه ۳-۶ و ۳-۷ و بکار بردن تقریب استرلینگ ($\ln N! \approx N \ln N - N$) و رابطه $N_a K = R$ (ثابت جهانی گازها) داریم:

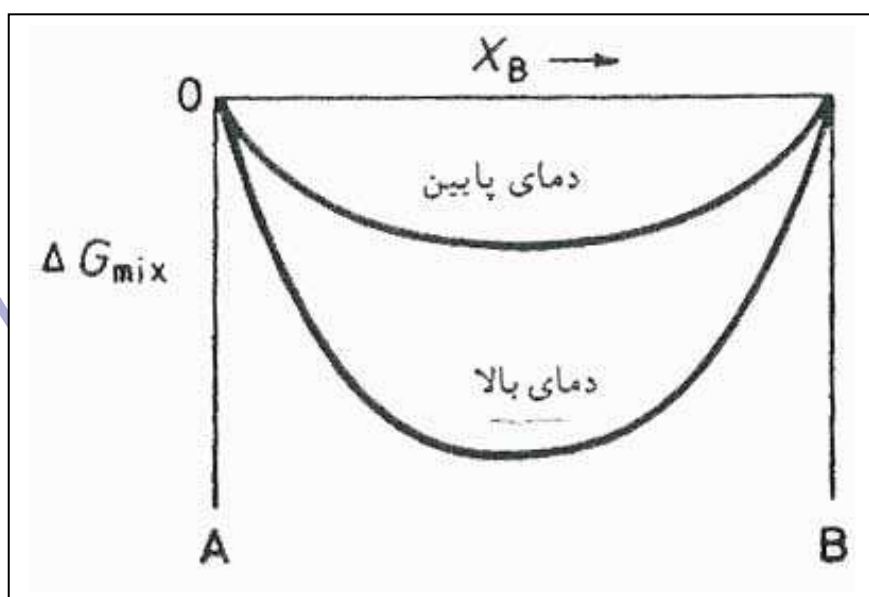
$$\Delta S_{mix} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (3-8)$$

باید توجه داشت که چون X_A و X_B کوچک تر از یک بوده، ΔG_{mix} مثبت است.

یعنی هنگام آمیختن، آنتروپی افزایش می یابد. انرژی آزاد آمیختن ΔG_{mix} از معادله ۳-۵ به فرم زیر به دست می آید:

$$\Delta S_{mix} = -RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (3-9)$$

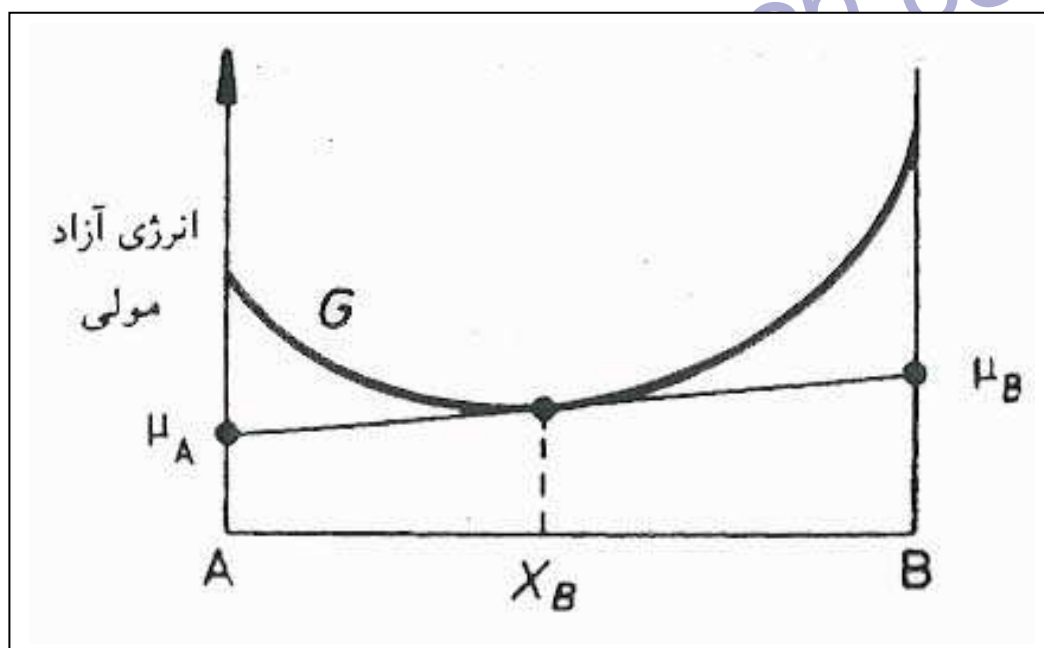
شکل هشت ΔG_{mix} را به صورت تابعی از دما و ترکیب شیمیایی نشان می دهد.



شکل هفت: انرژی آزاد آمیختن برای یک محلول ایده آل.

۳-۳- پتانسیل شیمیایی

هنگامی که G به عنوان تابعی از X_A و X_B شناخته می شود می توان μ_A و μ_B را با امتداد دادن خط مماس بر منحنی B تا دو سوی نمودار انرژی آزاد مولی همانند شکل نه به دست آورد.



شکل هشت: رابطه بین منحنی انرژی آزاد برای یک محلول و پتانسیل شیمیایی اجزا

از شکل نه کاملاً مشخص است که μ_B و μ_A به طور بسیار منظمی با ترکیب شیمیایی فاز تغییر می کنند.

۳-۴- محلول های باقاعده:

دوباره به مدل محلول جامد باز می گردیم، تا کنون فرض بر این بود که $\Delta H_{mix} = 0$ ، ولی در عمل این مورد در حالت های استثنایی دیده می شود و معمولاً عمل آمیختن، حرارت زا یا حرارت گیر است. مدل ساده ای که تا کنون برای یک محلول ایده ال بکار می بردیم، با استفاده از آنچه که رهیافتی شیمیایی مانند نامیده می شود، می تواند عبارت ΔH_{mix} را نیز دربرگیرد. در روش شیمیایی مانند فرض می شود که حرارت آمیختن ΔH_{mix} فقط

ناشی از انرژی پیوند بین اتم های مجاور است. شرط اعتبار این فرض، این است که حجم های A و B خالص برابر باشد و در حین آمیختن تغییر نکند به گونه ای که فاصله بین اتم ها و انرژی های پیوند مستقل از ترکیب شیمیایی باشد.

ساختار یک محلول جامد دوتایی به طور شماتیک در شکل ۱۰ نشان داده شده است. در این ساختار سه نوع پیوند وجود دارد.

۱- پیوندهای A-A با انرژی ϵ_{AA}

۲- پیوندهای B-B با انرژی ϵ_{BB}

۳- پیوندهای A-B با انرژی ϵ_{AB}

با نسبت دادن انرژی صفر به حالتی که اتم های در فاصله نسبتاً زیادی از یکدیگر قرار گرفته است و هیچگونه تاثیری روی یکدیگر ندارد، انرژی های ϵ_{AA} و ϵ_{BB} و ϵ_{AB} مقادیری منفی خواهد بود و با افزایش قدرت پیوندها، انرژی ها منفی تر می شود. انرژی داخلی محلول E به تعداد پیوندهای موجود از هر نوع یعنی P_{AA} و P_{BB} و P_{AB} بستگی دارد، به طوری که:

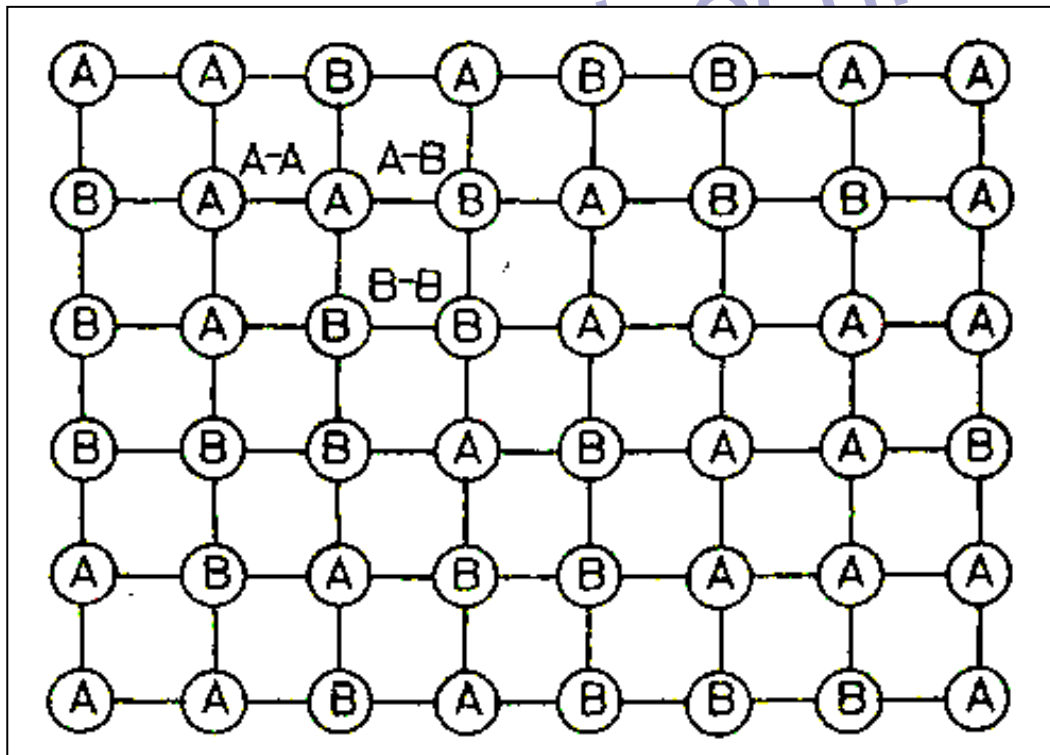
$$E = P_{AA}\epsilon_{AA} + P_{BB}\epsilon_{BB} + P_{AB}\epsilon_{AB}$$

پیش از آمیختن A و B خالص به ترتیب فقط پیوندهای A-A و B-B وجود دارد و با توجه به رابطه بین P_{AA} و P_{BB} و P_{AB} ، در محلول می توان نشان داد که تغییر در انرژی داخلی هنگام آمیختن برابر خواهد بود با:

$$\Delta H_{mix} = P_{AB}\epsilon \quad (3-10)$$

که

$$\epsilon = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \quad (3-11)$$



شکل نه: انواع مختلف پیوند بین اتمی در یک محلول جامد

یعنی ϵ اختلاف بین انرژی پیوند A-B و میانگین انرژی پیوندهای A-A و B-B است. اگر $\epsilon = 0$ ، بنابراین $\Delta H_{mix} = 0$ پس محلول، محلول ایده آل است. در این حالت اتم ها به طور کاملاً تصادفی قرار گرفته است و نظم خاصی ندارد و آنتروپی آمیختن از رابطه (۸-۳) به

دست می آید. در چنین محلولی می توان نشان داد:

$$P_{AB} = N_a z X_A X_B \text{ bonds } \text{mil}^{-1} \quad (3-12)$$

که N_a عدد آوگادرو و Z تعداد پیوندها به ازای یک اتم است. اگر $\epsilon < 0$ ، اتم های درون محلول ترجیح می دهد که اتم های نوع دیگر آنها را دربرگیرد. در نتیجه P_{AB} افزایش می یابد، در حالی که اگر $\epsilon > 0$ ، P_{AB} کمتر از مقدار P_{AB} برای یک محلول با نظام تصادفی است. به هر حال پیش بینی می شود که ϵ اختلاف زیادی از صفر نداشته باشد و معادله

(۳-۱۲) در چنین حالتی هنوز یک تقریب مناسب است. پس:

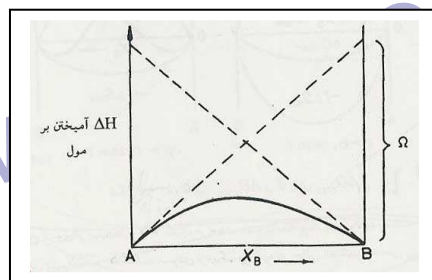
$$\Delta H_{mix} = \Omega X_A = \Omega X_A X_B \quad (3-13)$$

که

$$\Omega = N_a z \varepsilon \quad (3-14)$$

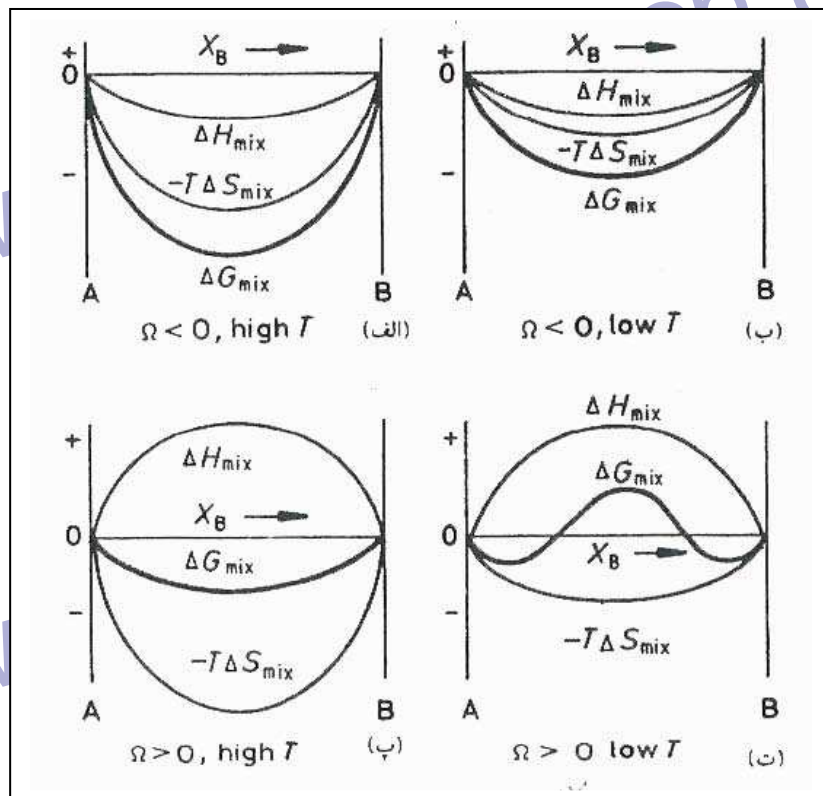
محلول واقعی که به خوبی از معادله (۳-۱۳) پیروی می کند، محلول های با قاعده نامیده می شود. تغییرات ΔH_{mix} با ترکیب شیمیایی، سهمی شامل است و شکل ۱۱ حالتی را که $\Omega > 0$ نشان می دهد مماس بر منحنی در نقاط $X_A = 0$ و $X_A = 1$ مقدار Ω را نشان می دهد. تغییرات انرژی آزاد هنگام آمیختن یک محلول با قاعده به وسیله گروابط (۳-۴)، (۳-۸) و (۳) و (۳-۱۳) به صورت زیر بیان می شود.

$$\Delta G_{mix} = \underbrace{\Omega X_A X_B}_{\Delta H_{mix}} + \underbrace{RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)}_{-T\Delta S_{mix}} \quad (3-15)$$



شکل ده: تغییرات ΔH_{mix} با ترکیب شیمیایی برای یک محلول با قاعده

این رابطه برای مقادیر مختلف Ω و دما در شکل ۱۲ نشان داده شده است. برای محلول های حرارت زا $\Delta H_{mix} < 0$ و آمیختن به کاهش انرژی آزاد در تمامی دماها منجر می شود (شکل ۱۲، الف و ب). هنگامی که $\Delta H_{mix} > 0$ ، رفتار محلول پیچیده تر است. در دماهای بالا، به ازای تمام غلظت های $T\Delta S_{mix}$ بزرگتر از ΔH_{mix} است. منحنی انرژی آزاد در تمام نقاط دارای شعاع انحنای مثبت است (شکل ۱۲، پ). از سوی دیگر در دماهای پایین $T\Delta S_{mix}$ کوچکتر از ΔH_{mix} می شود و ΔG_{mix} در نواحی میانی دارای یک انحنای منفی خواهد بود (شکل ۱۲، ت).



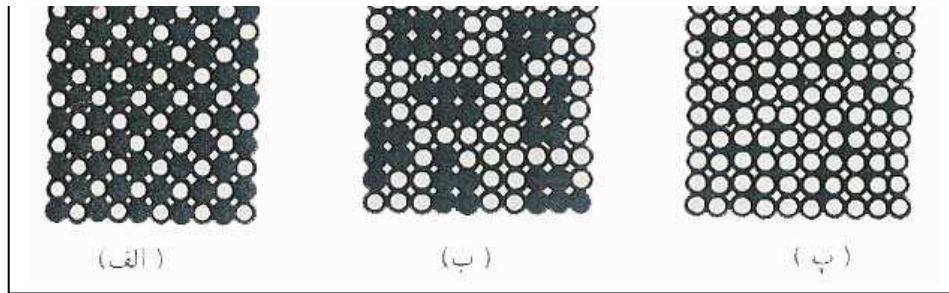
شکل یازده: تاثیر ΔH_{mix} و T روی ΔG_{mix}

۵-۳- محلول واقعی:

مدل پیشین اگرچه اثرهای آنتروپی ساختاری و ترتیب اتم ها و همچنین پیوند بین اتم ها را روی انرژی آزاد یک محلول دوتایی توصیف می کند، ولی کاربرد عملی این مدل نسبتاً محدود است. این مدل سبب ساده شدن بیش از حد واقعیت می شود و در نتیجه نمی تواند ارتباط بین ΔG_{mix} با ترکیب شیمیایی و دما را به درستی پیش گویی کند.

همانگونه که تا کنون اشاره شد در آلیاژهایی که آنتالپی آمیختن صفر نباشد ($\epsilon, \Omega \neq 0$) این فرض به دور از واقعیت بوده که نظم و ترتیب تصادفی اتم ها ترتیب یا پیدارترین ترتیب اتم ها است و مقدار ΔG_{mix} محاسبه شده کمترین مقدار انرژی را ارائه نمی دهد. نظم و ترتیب واقعی اتم ها حالتی خواهد بود بین کمترین درونی و بیشترین آنتروپی یا بی نظمی به گونه ای که به کمینه انرژی آزاد برسیم. در سیستم هایی با $\epsilon < 0$ به همراه افزایش تعداد پیوندهای A-B یعنی با منظم شدن اتم ها همانند شکل ۱۳، الف انرژی سیستم کاهش می یابد. اگر $\epsilon > 0$ انرژی درونی با افزایش تعداد پیوندهای A-A و B-B، یعنی تجمع اتم های همانند در نواحی سرشار از A و سرشار از B، کاهش می یابد (شکل ۳، ب). در هر صورت با افزایش دما، میزان نظم یا خوشه ای بودن کاهش می یابد، چون اهمیت آنتروپی افزایش می یابد.

در سیستم هایی که اندازه اتم ها متفاوت است، روش شیمیایی مانند تغییر در انرژی درونی هنگام آمیختن را کمتر از آنچه هست برآورد خواهد کرد، چون تأثیر میدان های کرنش کشسان، منشا یک عبارت انرژی کرنشی در ΔH_{mix} را مد نظر قرار نمی دهند. هنگامی که اختلاف اندازه ها زیاد است، این اثر می تواند بر عبارت شیمیایی چیره شود.



شکل ۱۳: نمایشی شماتیک از محلول های جامد (الف) جانشین منظم شده (ب) خوشه ای شدن (پ) بین نشین تصادفی و

نامنظم

هنگامی که اختلاف اندازه ها بین اتم ها بسیار زیاد است، محلول های جامد بین نشین از نظر انرژی مناسب تر است (شکل ۱۳، پ) و مدل های جدید ریاضی برای توصیف این محلول ها مورد نیاز است.

در سیستم هایی با پیوند شیمیایی قوی بین اتم ها، گرایش زیادی برای تشکیل فازهای بین فلزی وجود دارد. ترکیبات بین فلزی متفاوت از محلول هایی است که از اجزای خالص به وجود آمده است، چون ساختار بلوری متفاوتی دارد و ممکن است بسیار منظم شده باشد.

۳-۶ فازهای منظم شده:

اگر اتم های درون یک محلول جامدنشین به طور کاملاً تصادفی مرتب شده باشد تمام موقعیت های اتمی معادل یکدیگر است و احتمال اینکه یک موقعیت اتمی خاص در شبکه را اتم A اشغال کرده باشد برابر با درصد اتم های A در محلول X_A است و همچنین برای اتم های B و X_B خواهد بود. در چنین محلول هایی P_{AB} ، یعنی تعداد پیوندهای A-B از معادله (۳-۱۲) به دست می آید. اگر $\Omega < 0$ و تعداد پیوندهای A-B بزرگ تر از مقدار به دست آمده از معادله (۳-۱۲) باشد، گفته می شود که محلول دارای نظم در فواصل کوتاه است. با تعریف یک پارامتر (S)SRO می توان میزان منظم بودن سیستم را درجه بندی کرد به گونه ای:

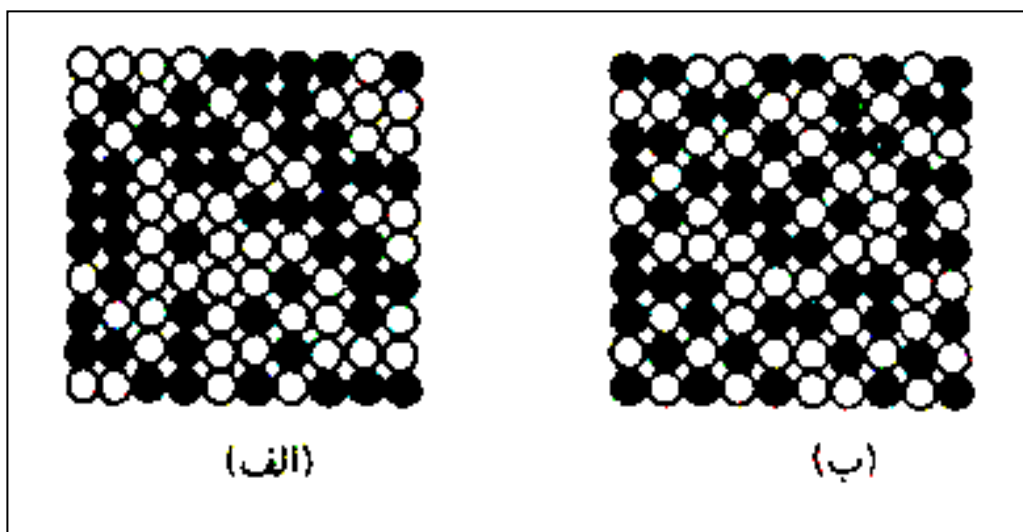
$$s = \frac{P_{AB} - P_{AB}(random)}{P_{AB}(max) - P_{AB}(random)}$$

که $P_{AB}(max)$ بیشینه تعداد پیوندهای ممکن $P_{AB}(random)$ تعداد پیوندهای یک محلول تصادفی است. شمل ۱۴ اختلاف بین یک محلول تصادفی یا نامنظم و یک محلول منظم شده در فواصل کوتاه را مشخص می کند.

در محلول هایی که ترکیب شیمیایی آنها تقریباً نسبت ساده (A:B) دارد، نوع دیگری از نظم بین اتم ها وجود دارد که در شکل ۱۴ الف نشان داده شده است. این نوع نظم را نظم در فواصل طولانی می نامند در چنین حالتی موقعیت های اتمی معادل یکدیگر نیست و برخی موقعیتی ها به اتم های A (موقعیت های A) و برخی به اتم های B (موقعیت های B) مربوط است. چنین محلولی به عنوان یک فاز متفاوت (منظم شده) جدا از محلول تصادفی یا تقریباً تصادفی یا نامنظم در نظر گرفته می شود.

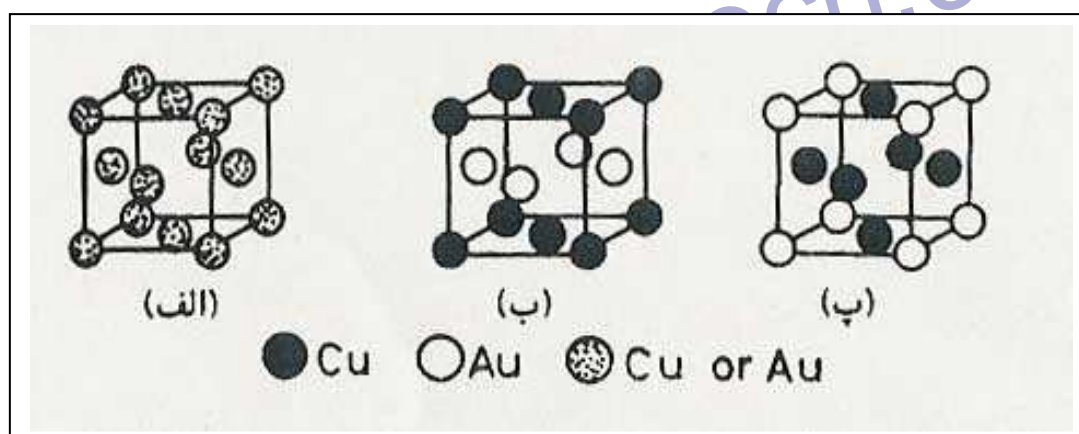
به عنوان مثالی ویژه، آلیاژ Cu-Au را در نظر بگیرید. Cu و Au هر دو دارای ساختار fcc است و کاملاً در یکدیگر حل می شود. در دماهای بالا، اتم های Au می تواند در هر موقعیتی قرار گیرد و همانند شکل ۱۵ الف شبکه به صورت یک ساختار fcc است که اتم ها به طور تصادفی در هر نقطه ای قرار گرفته است. در دماهای پایین محلول هایی با $X_{Cu} = X_{Au} = 0.5$ ، یعنی آمیخته ای ۵۰/۵۰ از Cu/Au، ساختاری منظم شده را به وجود می آورد که اتم های Cu، Au در لایه های متوالی همانند شکل ۱۵، ب مرتب شده است. در این ساختار، موقعیت های اتمی معادل یکدیگر نیست و شبکه به عنوان یک فراشبکه از CuAu توصیف می شود. در آلیاژهایی با ترکیب شیمیایی Cu Au، نوعی دیگر از فراشبکه به وجود می آید که در شکل ۱۵ پ نشان داده شده است.

آنتروپی آمیختن ساختارهایی با نظم در فواصل طولانی، بی نهایت کوچک است و با افزایش دما، میزان نظم کاهش می یابد تا اینکه در بالاتر از یک دمای بحرانی نظم در فواصل طولانی به طور کلی از بین می رود. هنگامی که ترکیب شیمیایی دقیقاً ترکیب لازم برای ایجاد یک فراشبکه است



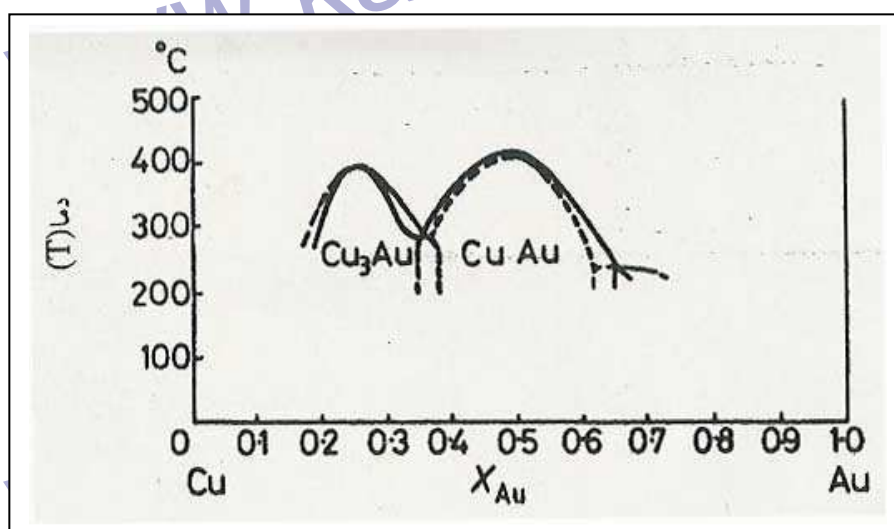
(ب) همانند آلیاژ با نظم در فواصل کوتاه P_{AB} ، $P_{AB}(\max) \approx 200$ ، $S = \frac{(132 - 100)}{200 - 100} = 0.32$

دمای بحرانی بیشترین مقدار خود را دارد. در مواردی که ترکیب شیمیایی از حالت ایده آل برای فراشبکه اندکی انحراف دارد، یعنی برخی از موقعیت های اتمی خالی است با اینکه برخی از اتم ها در موقعیت های نادرستی قرار گرفته است نظم در فواصل طولانی بوجود می آید، ولی دمای بحرانی پایین تر است و با افزایش دما آلیاژ در دماهای پایین تری نظم خود را از دست می دهد. شکل ۱۶ را ببینید.



(ب): فراشبکه CuAu

(پ): فراشبکه Cu₃Au



شکل ۱۶: بخشی از نمودار فازی مس، طلا که نشان دهنده نواحی پایداری فراشبکه CuAu و Cu₃Au است.

در شکل ۱۷ مرسوم ترین شبکه های منظم شده در سیستم های دیگر نشان داده است، در این شکل همراه با هر ساختار نشانه ساختاری مربوط و مثال هایی از آلیاژهایی با آن

ساختار ارائه شده است. در آخر بحث باید توجه داشت که دمای بحرانی برای از بین رفتن نظم در فواصل طولانی با افزایش Ω یا Ω_{mix} افزایش می یابد و در برخی سیستم ها فاز منظم شده تا دمای نوب پایدار باقی می ماند.

(الف) : $AgMd, NiAl, FeCo, CuZn : L20$

(ب) : $Pt_3Fe, Ni_3Al, NiAl, Ni_3Fe, Ni_3Mn, Au_3Cu, Cu_3Au : LI_2$

(پ) : $FePt, CoPt, CuAu : LI_0$

(ت) : $Fe_3Be, Fe_3Di, Fe_3Al : DO_3$

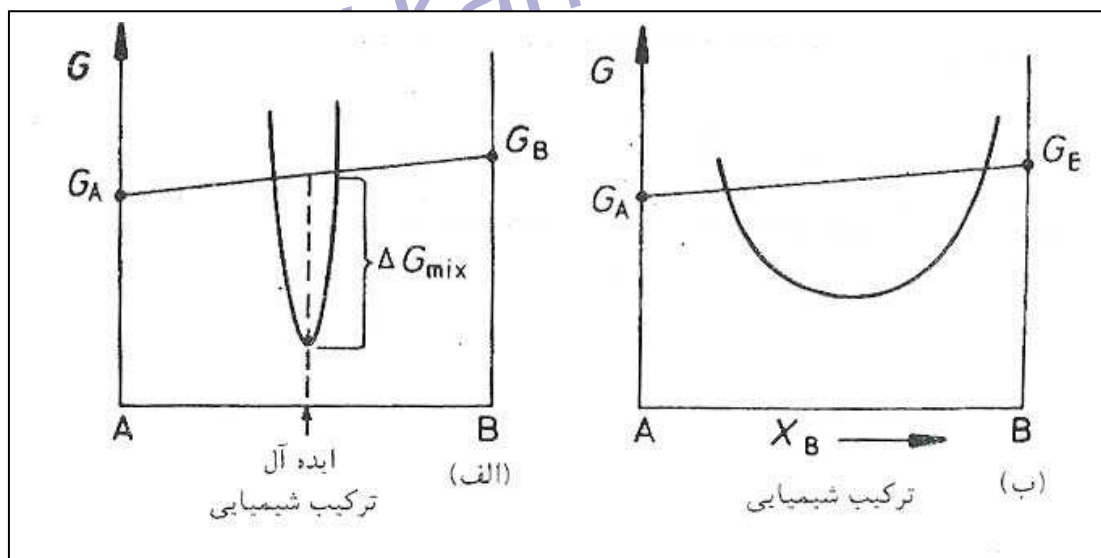
(ث) : $Ni_3Sn, Ti_3Al, Cd Mg_3, DO_{19}$

۷-۳- فاز میانی:

در اغلب موارد پس از عمل آمیختن اتم ها برای رسیدن به حداقل انرژی آزاد، اتم ها آرایش و ساختاری را به خود می گیرد که از ساختار مولفه ها و اجزای تشکیل دهنده در حالت خالص خود متفاوت است. در چنین مواردی ساختار جدید را در اصطلاح یک فاز میانی می نامند.

فازهای میانی اغلب در یک نسبت اتمی خاص به وجود می آید و در نتیجه به کیمه شدن انرژی آزاد بزرگ تر می شود و منحنی G یک شکل U مانند را به خود می گیرد شکل ۱۸ را ببینید. گستره یا از ترکیب شیمیایی که منحنی انرژی آزاد در آن با معنی است. به ساختار فاز و نوع پیوندهای بین اتمی (فلزی، یونی یا کووالانت) بستگی دارد. هنگامی که یک انحراف کوچک غلظت به افزایش سریع G می انجامد، فاز ترجیح می دهد به صورت

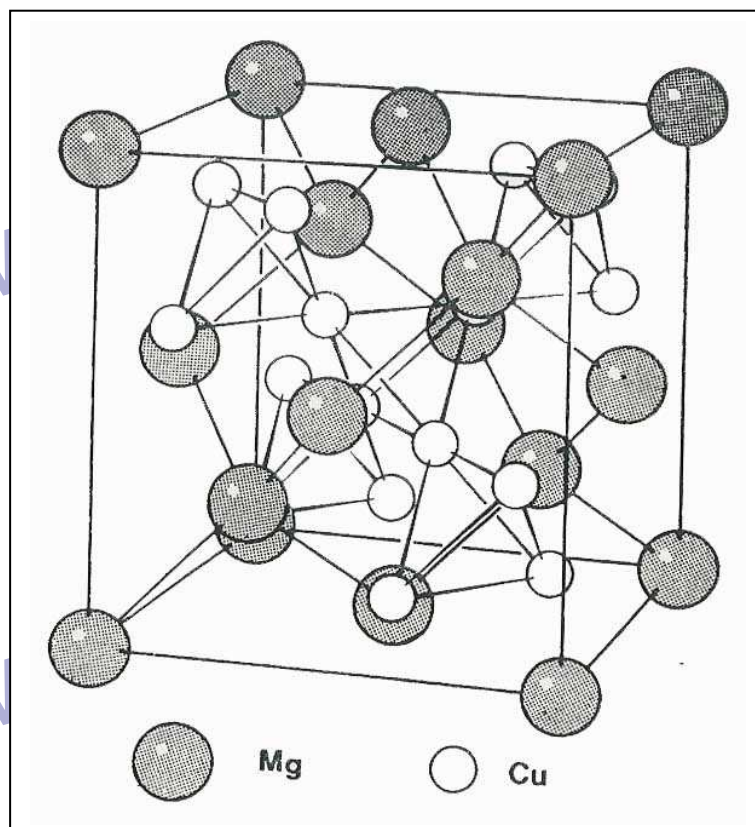
ترکیب بین فلزی باشد و معمولاً با نسبت عنصری مشخص است، یعنی یک فرمول A_mB_n دارد که m و n اعداد صحیح است (شکل ۱۸ الف). در ساختارهای دیگر تغییرات در ترکیب شیمیایی می تواند با قرارگرفتن آنها در موقعیت نادرست یا خالی ماندن برخی موقعیت های اتمی تحمل شود.



شکل هجده، ۱۸: منحنی انرژی آزاد برای فازهای میانی (الف) برای یک ترکیب بین فلزی با گستره پایداری باریک (ب) برای یک فاز میانی با گستره ی پایداری گسترده.

در نتیجه در چنین مواردی، انحنای منحنی G کمتر خواهد بود (شکل ۱۸، ب) در برخی از فازهای میانی می تواند دگرگونی های بی نظمی به نظم صورت گیرد، یعنی اینکه یک ترکیب تقریباً نامنظم که در دماهای بالا پایدار است، در دماهای پایین تر از دمای بحرانی به ساختاری منظم و از نظر انرژی تبدیل می شود. چنین دگرگونی برای مثال در فاز β سیستم Cu-Zn رخ می دهد.

ساختار فاز میانی به وسیله سه عوامل اساسی تعیین می شود: اندازه نسبی اتم، ظرفیت اتم و الکترونگاتیوی. هنگامی که اختلاف شعاع اتمی اجزاء نزدیک به ضریب $1/1 - 1/6$ باشد، اگر اتم ها خود را به یکی از شکل هایی به نام فازهای لای، همچون $MgCu_2$ ، $MgZn_2$ و $MgNi_2$ در شکل ۱۹ مرتب کند، فضاها به طور موثرتری پر شده و بلور بیشترین فشردگی را دارد. مثال دیگری که اندازه اتمی ساختار را تعیین می کند، تشکیل ترکیبات بین نشین MX ، M_2X ، MX_2 و M_6X است. M می تواند Cr، V، Ti، Zr و X نیز می تواند H و B و C و N باشد. در این حالت اتم های M یک شکل مکعبی یا هگزاگونال به هم فشرده به خود می گیرند و اتم های X که به اندازه کافی کوچک است در فضاهای خالی بین اتم های M قرار می گیرد.



شکل نوزده: ساختار $MgCu_2$ (یک فاز لای *)

در فازهایی که در اصطلاح فازهای الکترونیکی نامیده می شود، مانند برنج α و β ظرفیت نسبتی اتم ها اهمیت پیدا می کند. انرژی آزاد این فازها به تعداد الکترون های ظرفیت در یک واحد شبکه بستگی دارد و تعداد الکترون های ظرفیت نیز بر حسب ترکیب شیمیایی تغییر می کند، چون اتم ها دارای ظرفیت های متفاوت است.

الکترونگاتیویته یک اتم نشانگر میزان قدرت یک اتم در جذب الکترون به خود است و در سیستم هایی که دو جزء دارای الکترونگاتیویته بسیار متفاوت نسبت به یکدیگر است، پیوندهای یونی تشکیل شده، یک ترکیب با وضعیت طبیعی به وجود می آورد، برای مثال Mg^{+2} و Sn^{4-} به طور یونی در ترکیب Mg_2Sn به یکدیگر پیوند می خورد.

۴- نمودارهای فاز دوتایی:

در بخش های پیش نشان داده شد که چگونه حالت تعادل یک آلیاژ را می توان از منحنی های انرژی آزاد در یک دمای خاص به دست آورد. در بخش های آینده چگونگی تاثیر دما بر تعادل بررسی می شود.

۴-۱- یک نمونه فاز ساده:

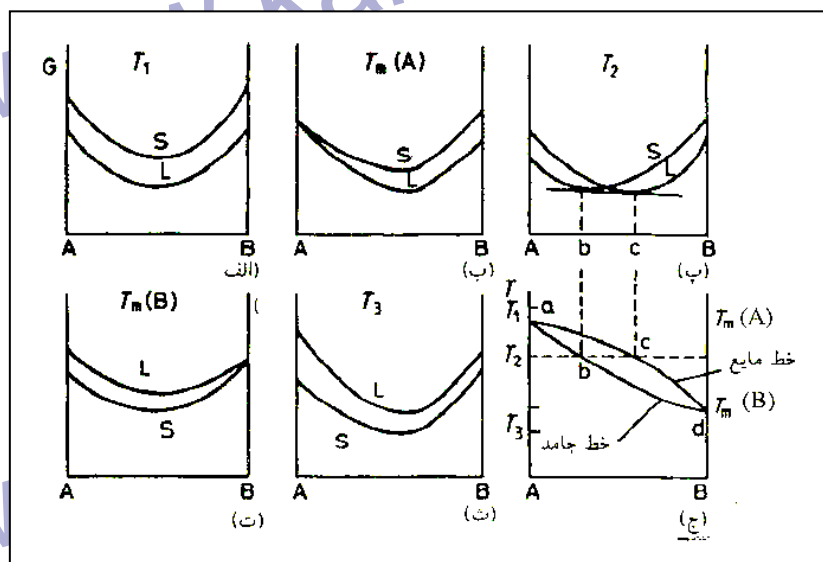
برای آغاز کار، آسان ترین حالت، یعنی هنگامی را در نظر می گیریم که A و B در هر دو حالت جامد و مایع کاملاً در یکدیگر قابل حل است و تشکیل محلول های ایده آل می دهد. انرژی آزاد A و B خالص همچنانکه در شکل ۴ نشان داده شده است با دما تغییر خواهد کرد. دماهای تعادلی ذوب اجزای خالص هنگامی است که $G^S = G^L$ ، یعنی در $T_m(A)$ و

$T_m(B)$ انرژی آزاد هر دو فاز با افزایش دما کاهش می یابد و این تغییرات برای آلیاژ A-B مهم است، چون آنها موقعیت های نسبی G_A^S ، G_B^S ، G_A^L ، G_B^L را روی نمودار انرژی

آزاد مولی آلیاژ در دماهای مختلف تعیین می کند. (شکل ۲۰).

در دماهای بالا $T_1 > T_m(A) > T_m(B)$ حالت پایدار خالص A و خالص B فاز مایع است و برای این حالت ساده ما فرض می کنیم در تمامی غلظت های میانی فاز مایع دارای انرژی آزاد کمتری نسبت به جامد است. (شکل ۲۰، الف).

کاهش دما دو تاثیر خواهد داشت. اول اینکه G_B^L و G_A^L بسیار بیشتر از G_B^S و G_A^S افزایش می یابد، دوم اینکه انحنای منحنی G به دلیل تاثیر کمتر $T\Delta S_{mix}$ در انرژی آزاد کاهش می یابد.



شکل ۲۰: به دست آوردن یک نمودار فازی ساده از منحنی های انرژی آزاد برای مایع (L) و جامد (S).

در دمای $T_m(A)$ بر اساس شکل ۲۰، $G_A^S = G_A^L$ و این موضوع همانند نقطه a روی نمودار فاز A-B است (شکل ۲۰، ج). در مایی پایین تر، یعنی T_3 منحنی های انرژی آزاد به صورت شکل ۲۰، پ خواهد بود و مماس مشترک نشان می دهد که در ناحیه بین A و b حالت پایدار آلیاژهای فاز جامد، در ناحیه بین B و c حالت پایدار فاز مایع و در ناحیه بین b و c حالت تعادل ترکیبی از دو فاز مایع و جامد با ترکیب شیمیایی c و b است. این نقاط روی نمودار فاز تعادلی در دمای T_3 مشخص شده است.

در دماهای بین T_2 و $T_m(B)$ ، G^L به افزایش سریع تر خود نسبت به G^S ادامه می دهد، در نتیجه نقاط b و c در شکل ۲۰، پ هر دو به سمت راست حرکت خواهد کرد و اثر این نقاط خطوط مایع شدن و جامد شدن را در نمودار فازی به وجود می آورد. سرانجام در دمای $T_m(B)$ دو نقطه b و c در نقطه یا به یکدیگر می رسد که این نقطه، نقطه ی d در شکل ۲۰، ج است. در دمای پایین تر از $T_m(B)$ ، انرژی آزاد فاز جامد در هر نقطه ای کمتر از انرژی آزاد فاز مایع بوده و حالت پایدار تمام آلیاژها یک فاز جامد منفرد است.

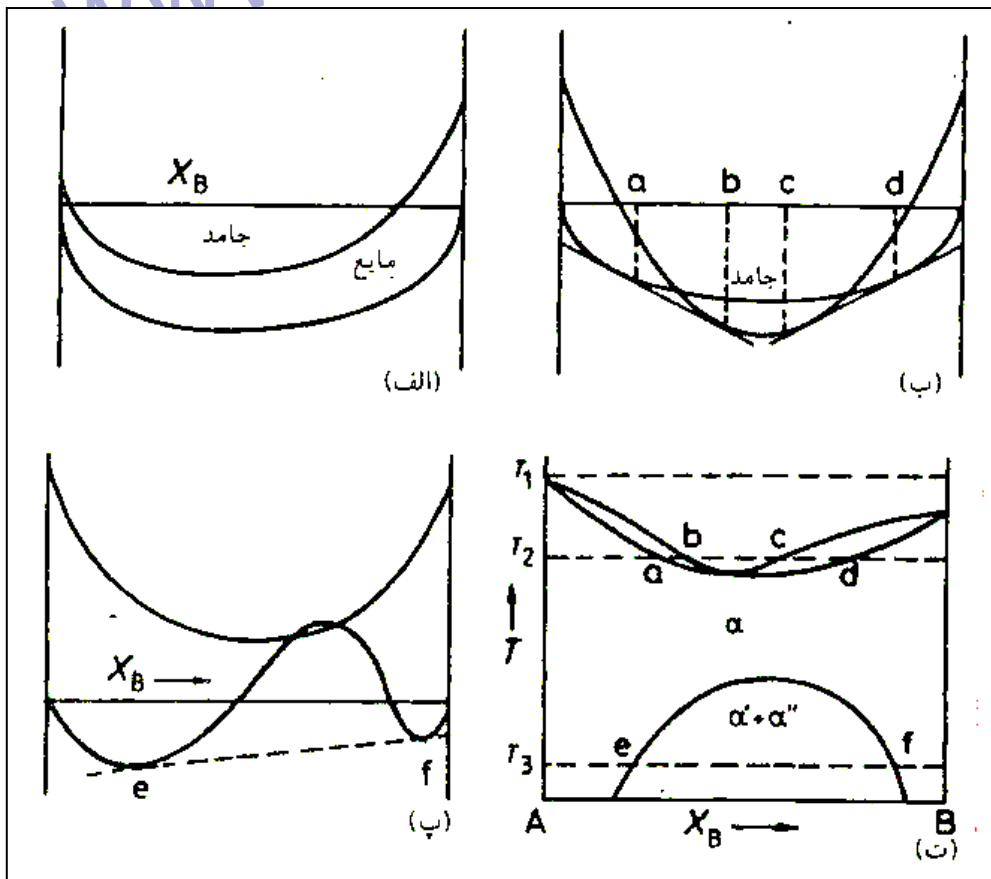
۲-۴- سیستم های با نقص در منطقه انحلال:

شکل ۲۱ منحنی های انرژی آزاد برای سیستمی را نشان می دهد که فاز مایع تقریباً ایده آل است، ولی ΔH_{mix} فاز جامد بزرگتر از صفر است ($\Delta H_{mix} > 0$)، یعنی اتم های A و B یکدیگر را دفع می کند. بنابراین در دماهای پایین (T_2) فرض می شود که منحنی انرژی آزاد فاز جامد در نقاط میانی دارای یک انحنای منفی است (شکل ۲۱ ب) و پایدارترین حالت فاز جامد به صورت آمیخته ای از دو فاز a' و a'' با ترکیب های f و e خواهد بود. با افزایش دما، چون عبارت $-T\Delta S_{mix}$ بزرگتر می شود.

دو نقطه e و f به هم نزدیک تر شده و سرانجام از بین می روند. این موضوع در نمودار فاز شکل ۲۱ ت نشان داده شده است. ناحیه $a' + a''$ را در اصطلاح نقص منطقه انحلال می نامند.

اثر ΔH_{mix} مثبت در جامد در دماهای بالاتر ظاهر می شود و به تشکیل آمیخته ای با نقطه ذوب کمینه می انجامد. علت اینکه چرا تمام آلیاژها در دمایی پایین تر از دمای ذوب هر دو جزء ذوب می شود را به طور کیفی بدین گونه می توان بیان کرد که چون اتم های

نوع مخالف یکدیگ را دفع می کنند، در نتیجه این امر سبب می شود که جامد در دماهایی پایین از دمای ذوب A خالص یا B خالص به فاز مایع ممکن تجزیه و تبدیل می شود.



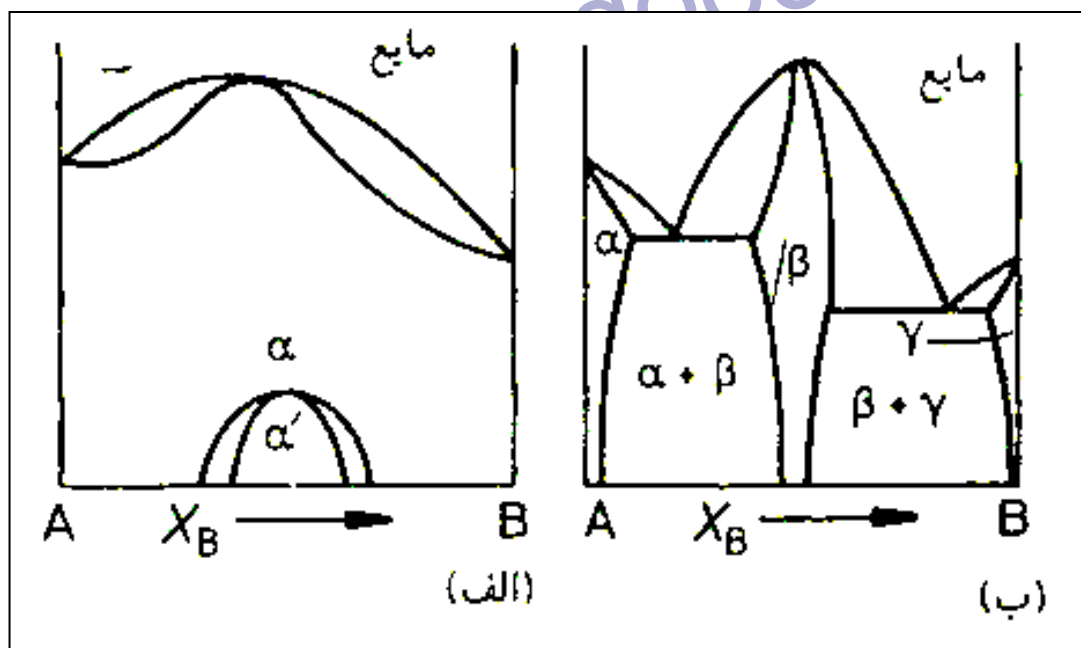
منحنی های انرژی آزاد بر حسب ترکیب شیمیایی در (الف) T_1 ، (ب) T_2 و (پ) T_3 .

۳-۴- آلیاژهای منظم شده:

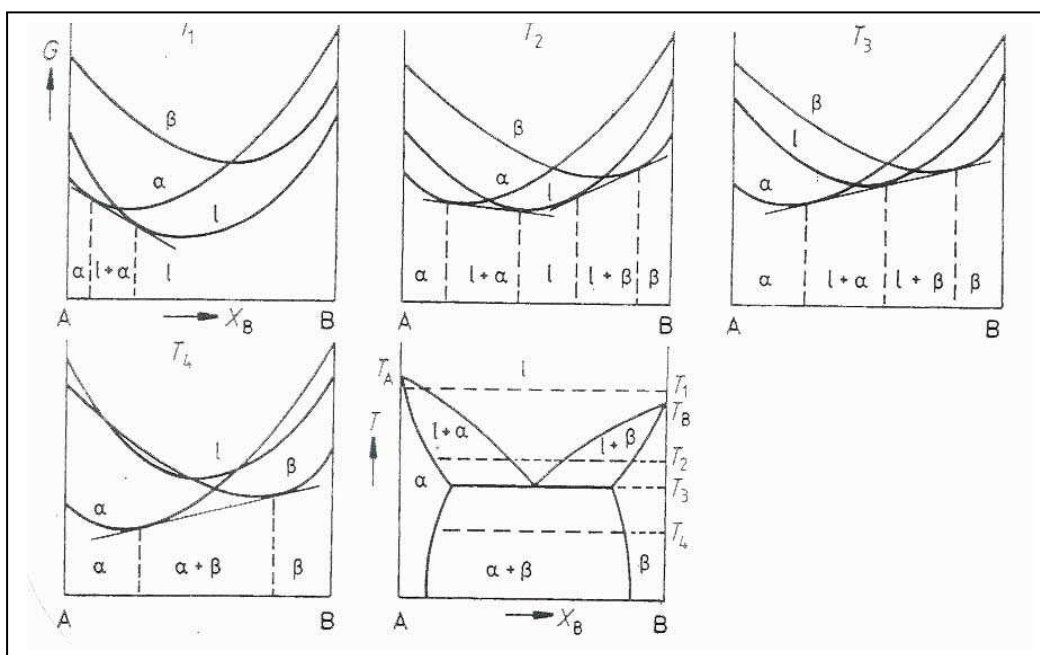
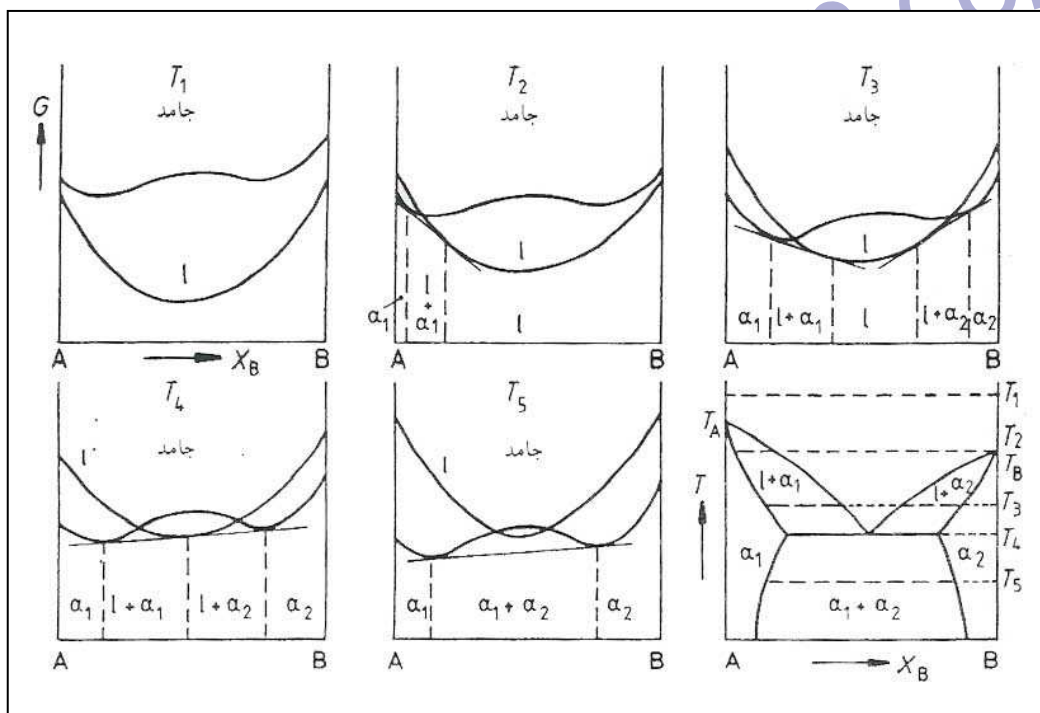
حالت متضاد با حالت پیش هنگامی به وجود می آید که $\Delta H_{mix} < 0$ در چنین سیستم هایی ذوب شدن آلیاژها دشوارتر است و ممکن است آمیخته ای با نقطه ذوب بیشینه به وجود آید. این نوع آلیاژها همانطور که در شکل ۲۲ الف نشان داده شده است گرایش دار در دماهای پایین منظم شود. اگر پیوند بین اتم های ناهمسان بسیار قوی باشد، فاز منظم شده حتی تا دمای ذوب نیز ممکن است باقی بماند.. شکل ۲۲-ب.

۴-۴- سیستم های اوتکتیک ساده:

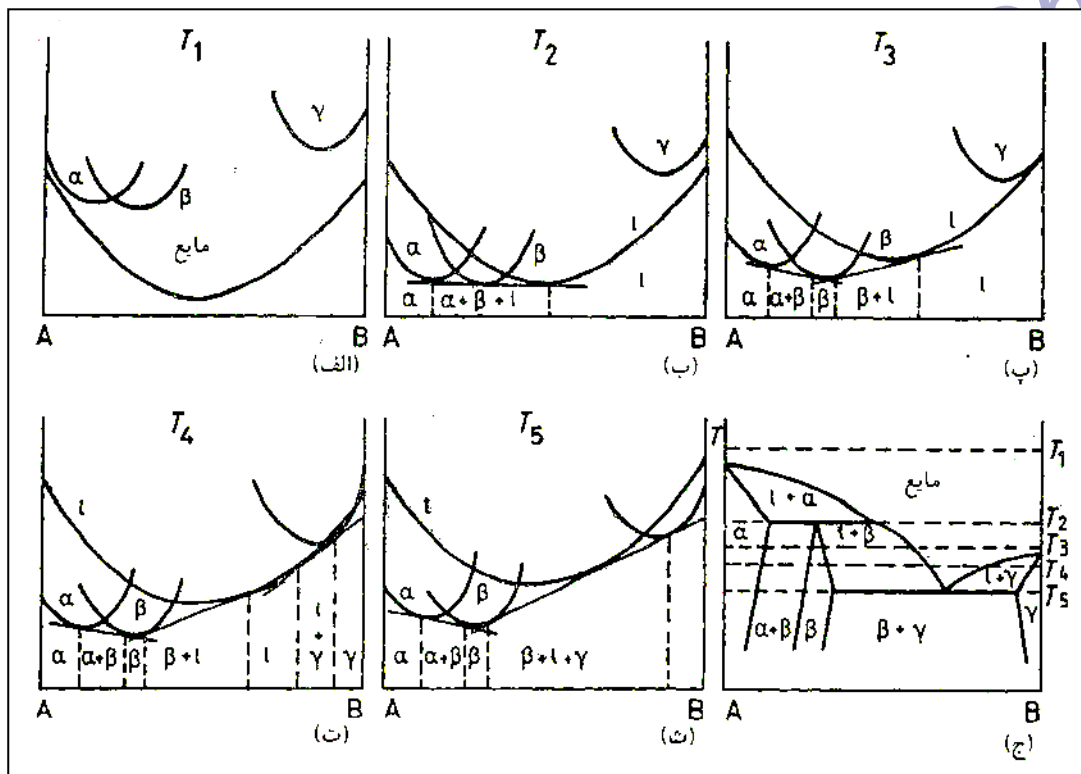
اگر ΔH_{mix}^S بسیار بزرگ تر از صفر باشد منطقه نقص انحلال شامل ۲۱ ت می تواند درون فاز مایع گسترش یابد و در این حالت یک نمودار فاز اوتکتیک ساده همانند شکل ۲۳ به وجود می آید. یک نمودار فاز همسان هنگامی به وجود می آید که A و B دارای ساختار بلوری متفاوت است، این حالت در شکل ۲۴ روشن شده است.



شکل ۲۲: (الف) نمودار فازی هنگامی که $\Delta H_{mix}^S < 0$ ، (ب) همانند (الف) اما ΔH_{mix}^S منفی تر است.



شکل ۲۴: رسم نمودار فاز اول اوتکتیک هنگامی که فازها جامد ساختار بلوری متفاوتی دارد.



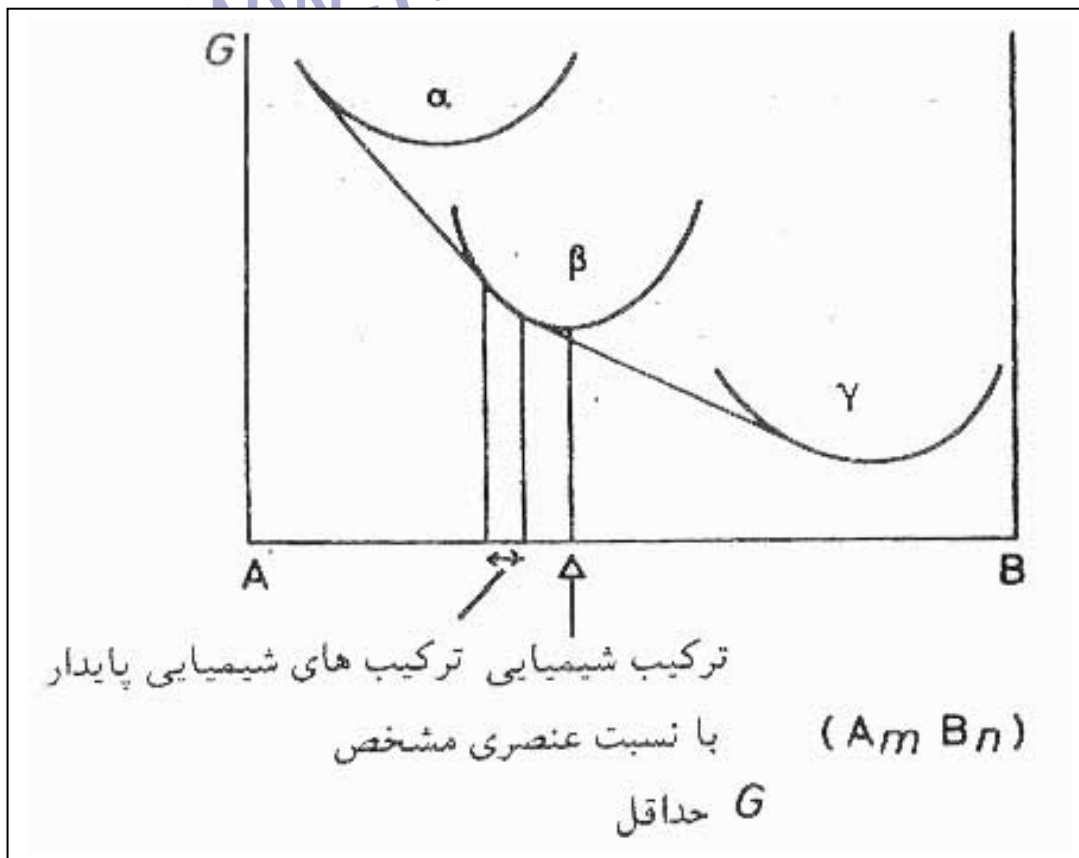
شکل ۲۵: رسم یک نمودار فاز مرکب

۴-۵- نمودارهای فازی در بردارنده فازهای میانی:

در مواردی که فازهای میانی پایدار می تواند تشکیل شود، منحنی های انرژی آزاد اضافی در نمودار فازی پدیدار می شود. یک مثال از این حالت در شکل ۲۵ نشان داده شده، در این شکل چگونگی ارتباط یک دگرگونی پری تکتیک با منحنی های انرژی آزاد روشن شده است.

نتیجه ای جالب از رسم مماس مشترک، این است که گسترده ی غلظتی که یکی فاز در آن پایدار است حتما بایسته نیست غلظتی که به ازای آن، فاز دارای کمینه انرژی آزاد است را نیز در بر گیرد، بلکه در این گستره فقط باید انرژی آزاد این فاز نسبت به دیگر فازها کمترین باشد، شکل ۲۶. این موضوع می تواند دلیل تفاوت ترکیب شیمیایی یک فاز در حال تعادل با آنچه را توضیح دهد که به وسیله ساختار بلوری پیش بینی می شود. به عنوان مثال فاز θ در سیستم Cu-Al معمولاً به صورت فرمول $CuAl_7$ نمایش داده می

شود، در حالی که ترکیب شیمیایی $X_{A_1} = 2/3$ و $X_{Cu} = 1/3$ در گسترده ای قرار نمی گیرد که θ روی نمودار فازی پایدار است.



شکل ۲۶: نمودار انرژی آزاد برای نشان دادن اینکه گستره ی ترکیب شیمیایی که یک فاز پایدار است به انرژی آزاد دیگر فازهای در حال تعادل بستگی دارد.

۵- تاثیر سطوح مشترک بر تعادل:

منحنی های انرژی آزادی که تا کنون رسم شد بر اساس انرژی های آزاد مولی مقادیر بسیار بزرگی مواد از یک تک بلور بدون نقص بود و تاثیر سطوح مرز دانه ها و سطح مشترک بین فازها نادیده گرفته شد. در محلول های واقعی این عامل افزون بر سایر نقایص کریستالی همچون نابجایی ها وجود دارد که انرژی آزاد فازها را بالا می برد. بنابراین هنگامی به کمینه انرژی آزاد یک آلیاژ (یعنی حالت تعادل) می رسمیم که تمام

سطوح مشترک و نابجایی ها از بین رفته باشد، ولی در عمل در یک دوره پذیرفته شده ای از زمان نمی توان به چنین حالتی دست یافت.

در مراحل اولیه دگرگونی های فازی، برای مثال هنگامی که یک فاز β به صورت ذرات

بسیار ریز در فازی دیگر مانند α به وجود می آید، تأثیر سطوح مشترک بین فازی

بسیار مهم می شود (شکل الف). اگر فاز α از فشار یک اتمسفر (۱ atm) متأثر باشد، فاز

β در معرض یک فشار اضافی ΔP قرار می گیرد که این فشار اضافی ناشی از انحنای

سطح مشترک α/β است، همانگونه که یک حباب صابونی یک فشار اضافی ΔP روی

مواد درون خود اعمال می کند. اگر γ انرژی سطح مشترک α/β باشد و ذرات کره های

با شعاع r باشد، ΔP تقریباً برابر خواهد بود با:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

بر اساس تعریف، انرژی آزاد گیبس، عبارت PV را دربر می گیرد، بنابراین افزایش فشار

P منجر به افزایش انرژی آزاد G می شود. بر اساس معادله (۵) -

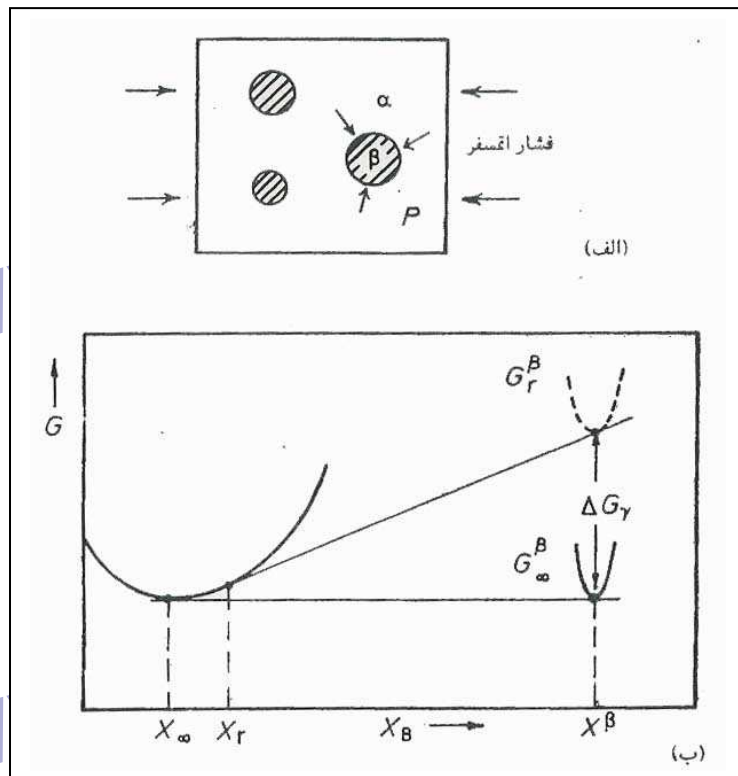
(۲) در دمای ثابت:

$$\Delta G = \Delta P.V$$

بنابراین منحنی مربوط به β در نمودار، انرژی آزاد - ترکیب شیمیایی شکل ۲۷ ب به اندازه ΔG_y بالاتر از حالت قرار می گیرد که سطح مشترک α/β صفحه ای است. مقدار ΔG_y برابر است با:

$$\Delta G_y = \frac{2\gamma V_m}{r}$$

V_m حجم مولی فاز β است، این افزایش انرژی آزاد ناشی از انرژی بین سطحی به عنوان اثر موینگی یا اثر گیبس - تامسون شناخته می شود.



شکل ۲۷: تاثیر انرژی سطحی بر حالات ذرات کوچک