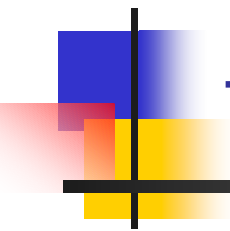


Inżynieria materiałowa: wykorzystywanie
praw termodynamiki a czasem... walka z
termodynamiką



Kilka definicji

■ Faza

- Definicja Gibbsa = stan materii jednorodny wewnętrznie, nie tylko pod względem składu chemicznego, ale również własności fizycznych.

■ Składnik

- Chemicznie niezależna substancja należąca do danego układu.
- Liczba składników: minimalna liczba chemicznie niezależnych substancji potrzebnych do zdefiniowania składu wszystkich faz układu.
- $c = \# \text{ wszystkie składniki} - \# \text{ reakcje między nimi}$.

Kilka definicji

- Energia swobodna

$$G = \sum_{j=1}^p G^{j\text{-tej fazy}}$$

$$\mu_i^j = \frac{\partial G_i^j}{\partial n_i^j}$$

Reguła faz Gibbsa

Mamy p faz i c chemicznie różnych składników.

- Skład każdej fazy można opisać podając ułamki molowe każdego składnika w tej fazie
 - faza p może być określona poprzez: $x_1, x_2, \dots, x_c$. Wiemy również, że suma wszystkich składników musi być równa 1.

$$\sum_i x_i = 1$$

- Zatem, wystarczy podać $c-1$ ułamków molowych, a c -ty wyniknie sam z sumy.
- Zdefiniowanie całego układu wymaga podania $p(c-1)$ zmiennych.
- Aby opisać, z kolei, stan układu, potrzebujemy takie zmienne jak T i p . Zazwyczaj są to tylko temperatura i ciśnienie (2), czasem tylko temperatura, czasem również np. pole magnetyczne, pole elektryczne itp.
 - Zatem, najczęściej potrzebujemy $p(c-1)+2$ zmiennych, aby kompletnie opisać stan całego układu.

Reguła faz Gibbsa

- Kiedy układ jest w równowadze termodynamicznej?
- Gdy jego energia swobodna jest minimalna:

$$\delta G = 0$$

$$G = \sum_{j=1}^p G^j \quad j - \text{tej fazy} \qquad \mu_i^j = \frac{\partial G^j}{\partial n_i^j}$$

$$\delta G = \sum_{j=1}^p \delta G^j = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^c \mu_i^j \delta n_i^j = 0$$

Reguła faz Gibbsa

$$\delta G = \sum_{j=1}^p \delta G^j = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^c \mu_i^j \delta n_i^j = 0$$

- Każdy proces zachodzący w układzie heterogenicznym, w którym nie przebiegają reakcje chemiczne, można rozłożyć na procesy cząstkowe, w których tylko jeden składnik przechodzi z jednej fazy do drugiej. Wtedy, mamy:

$$\sum_{i=1}^2 \mu_i^1 \delta n_i^j = 0 \Rightarrow \mu_i^1 \delta n_i^1 + \mu_i^2 \delta n_i^2 = 0$$

$$\text{oraz : } \delta n_i^1 = -\delta n_i^2$$

$$\text{zatem : } \mu_i^1 = \mu_i^2$$

Reguła faz Gibbsa

- Prowadząc analogiczne rozumowanie dalej, otrzymujemy wynik, że potencjały chemiczne i-tego składnika we wszystkich fazach muszą być identyczne. Taki warunek musi być spełniony dla wszystkich składników.

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \mu_i^4 = \dots = \mu_i^p$$

•
•
•
•

Reguła faz Gibbsa

- Czyli, aby dana faza była w równowadze termodynamicznej, potencjały chemiczne każdego ze składników w każdej fazie muszą być równe.
 - To daje $p-1$ równań dla każdego z c składników.
 - Razem, mamy $c(p-1)$ równań, które muszą być jednocześnie spełnione.

- Ilość stopni swobody, f , układu jest równa liczbie zmiennych minus liczba warunków (równań)

$$f = p(c - 1) + 2 - (p - 1)c$$

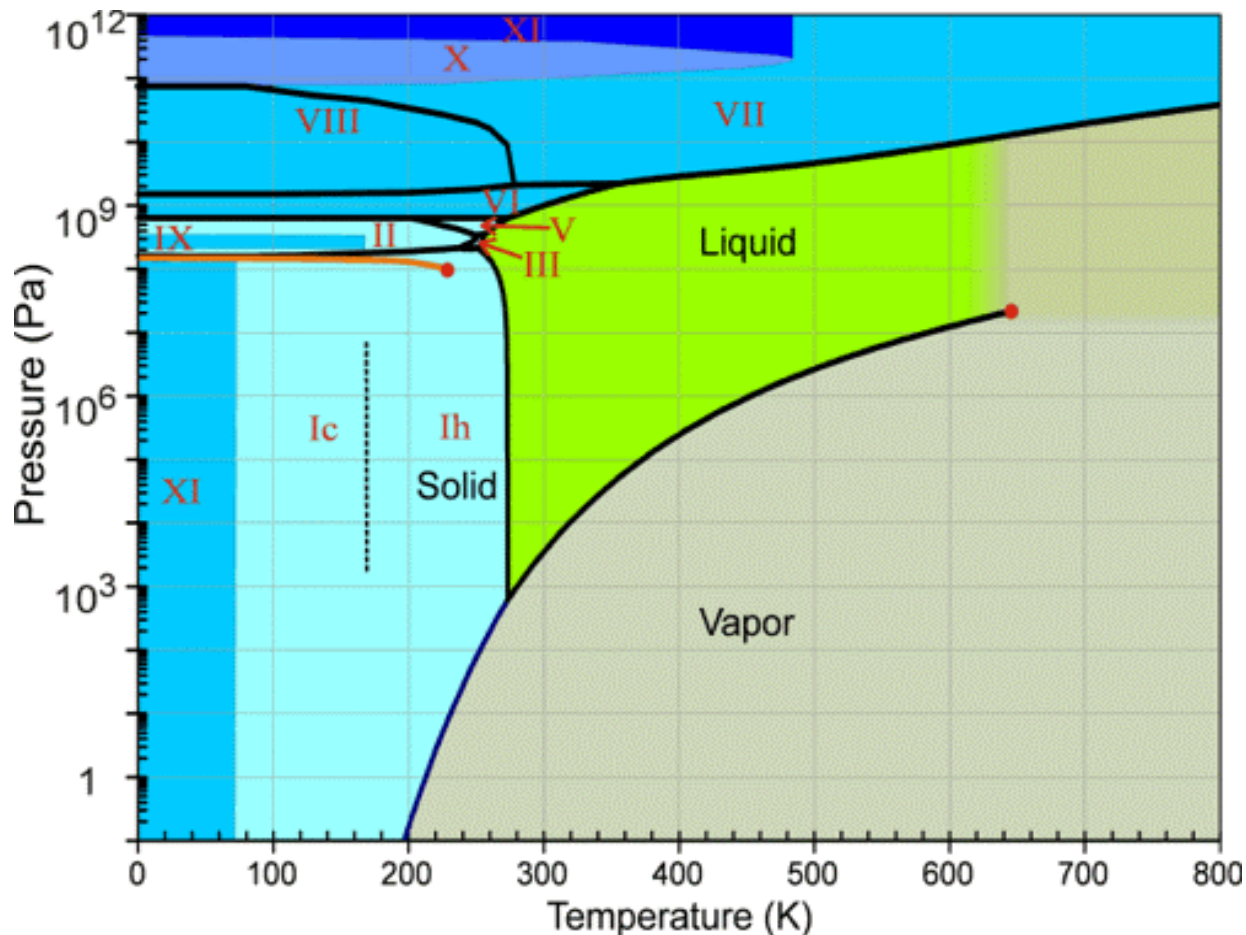
$$f = c - p + 2$$

Przykłady diagramów fazowych

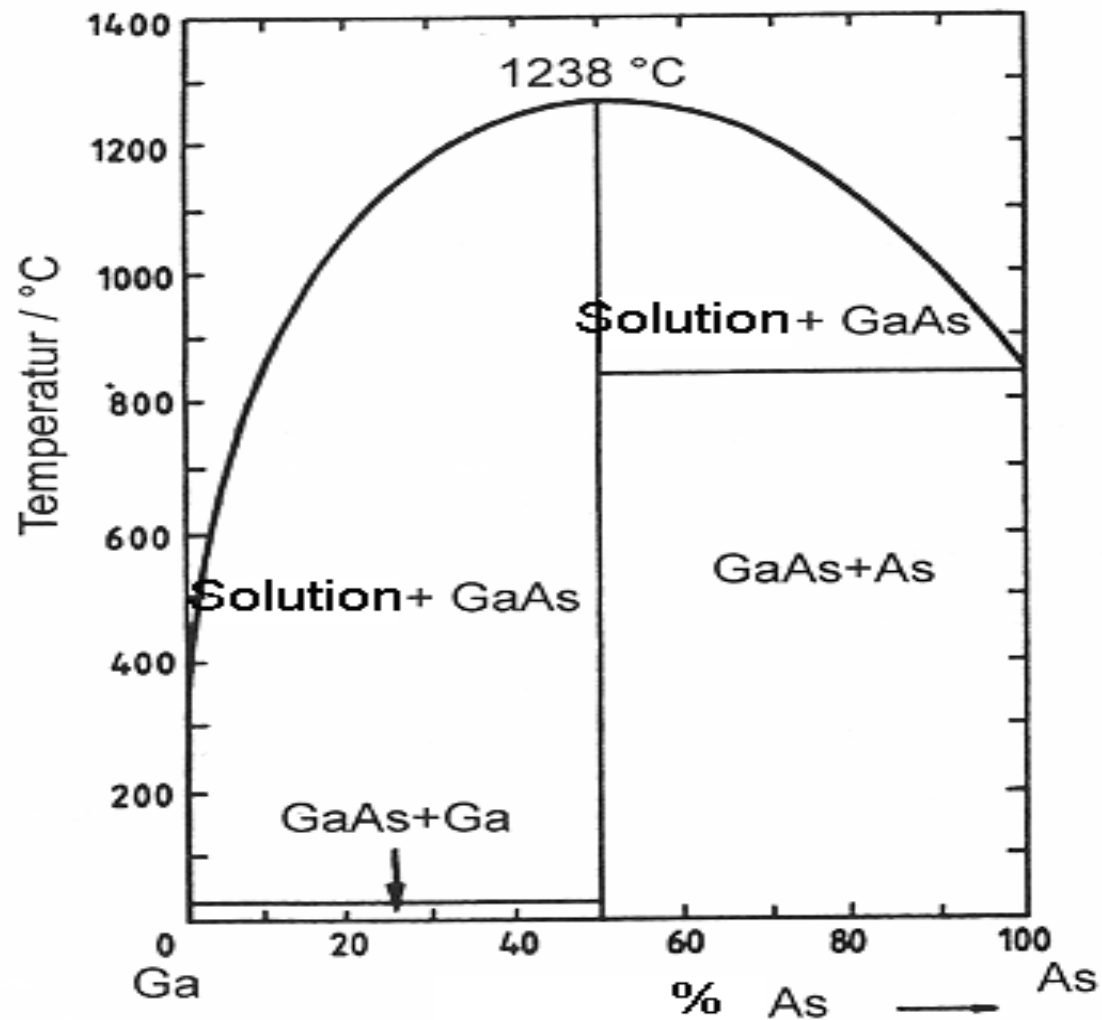
$$f = c - p + 2$$

$$c = 1$$

$$f = 3 - p$$

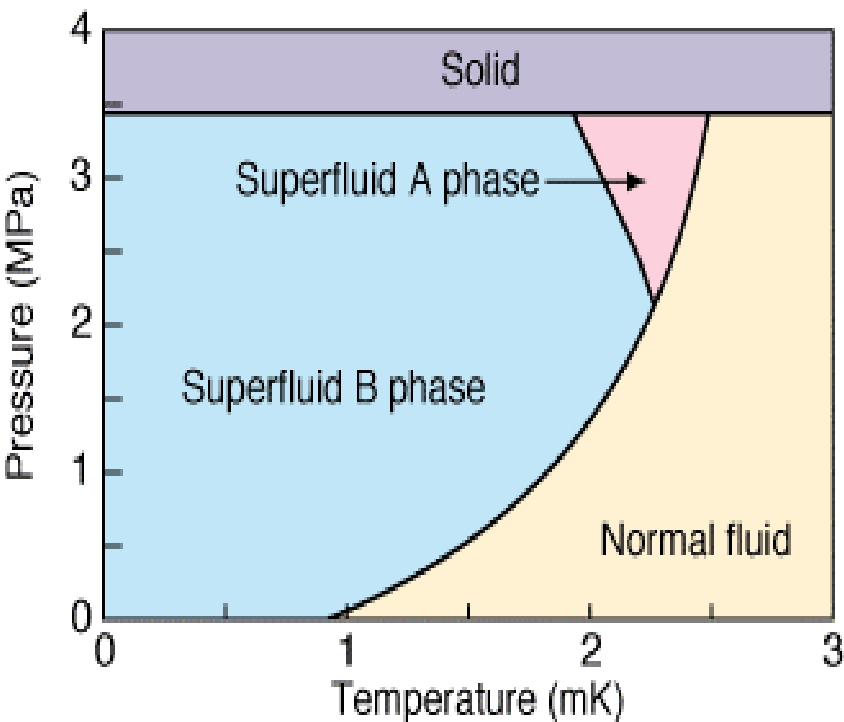


Przykłady diagramów fazowych

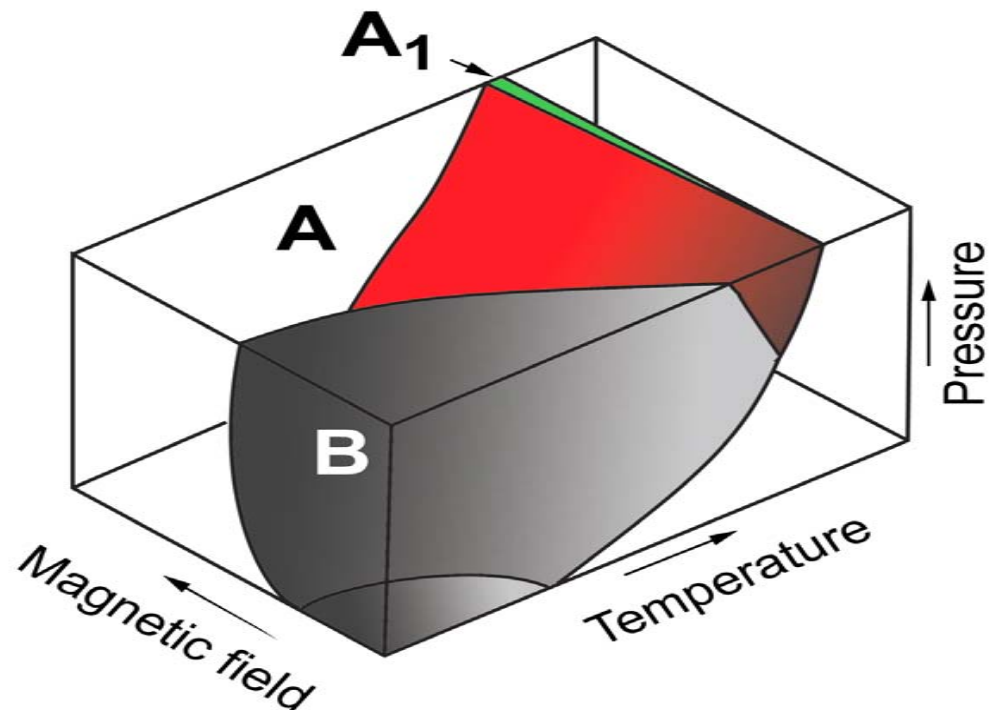


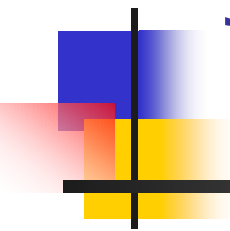
Hel 3

Istnieją dwie nadciekłe fazy helu 3.



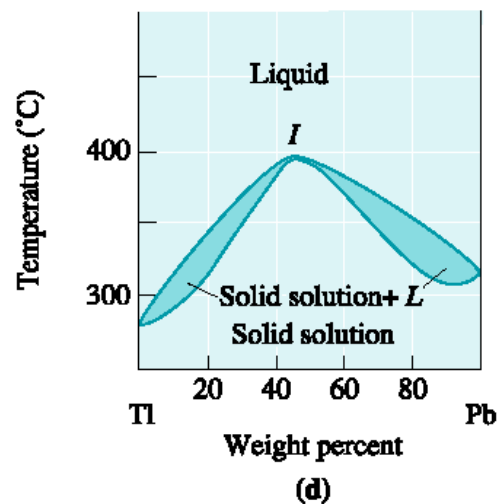
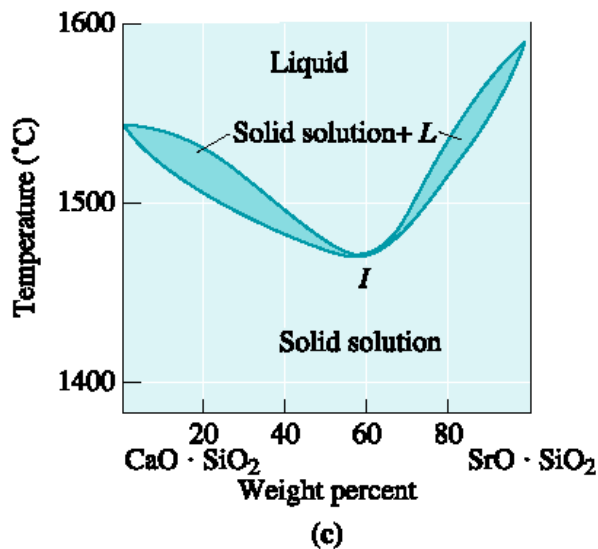
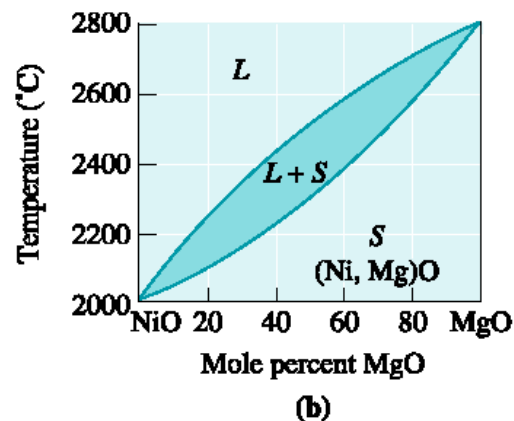
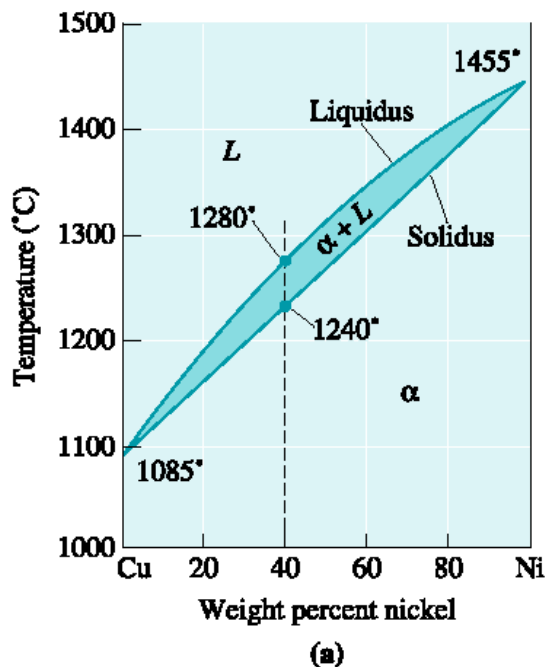
W silnym polu magnetycznym nawet trzy.





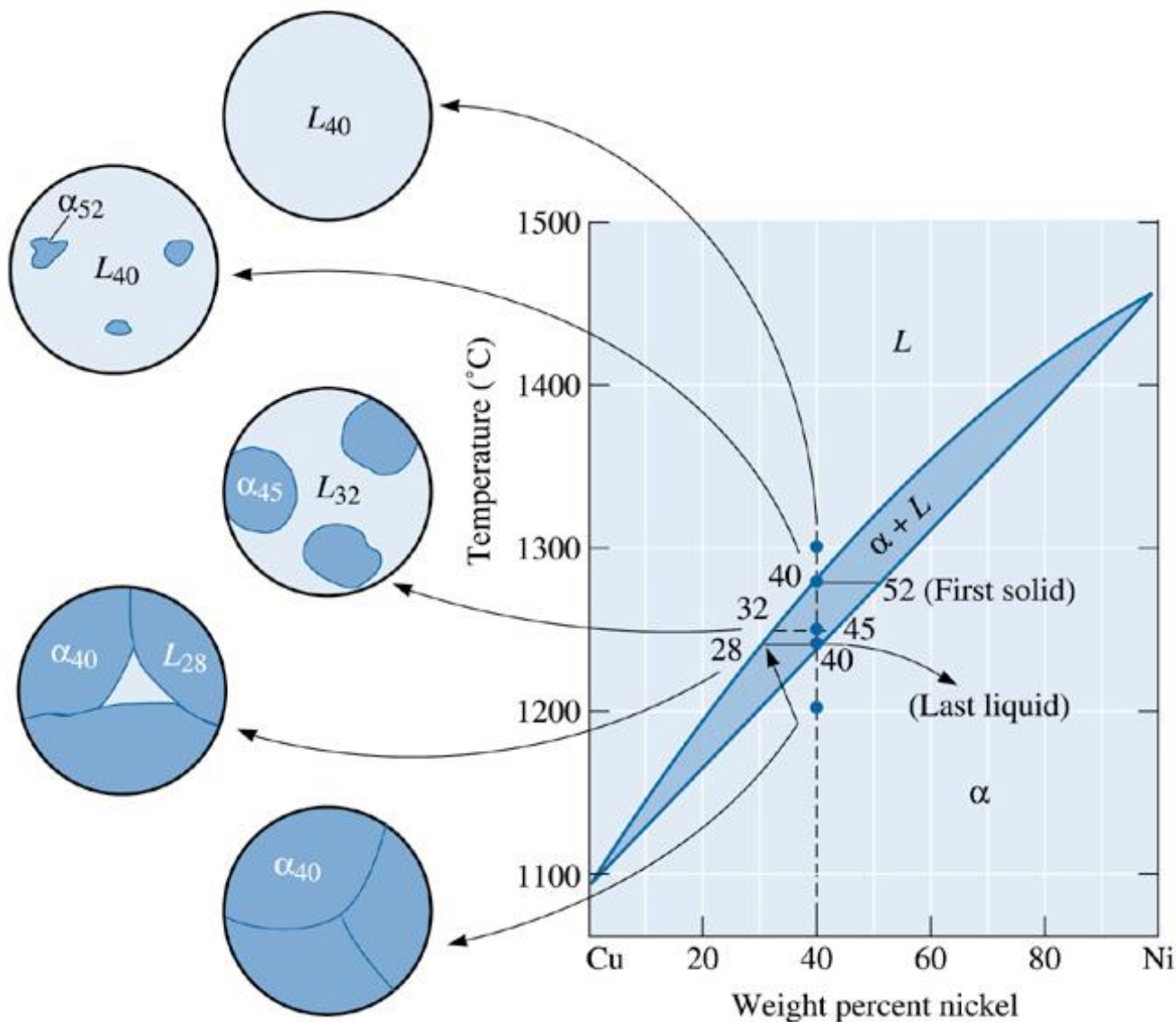
Jak się naprawdę korzysta z układów równowagi fazowej

DWA SKŁADNIKI



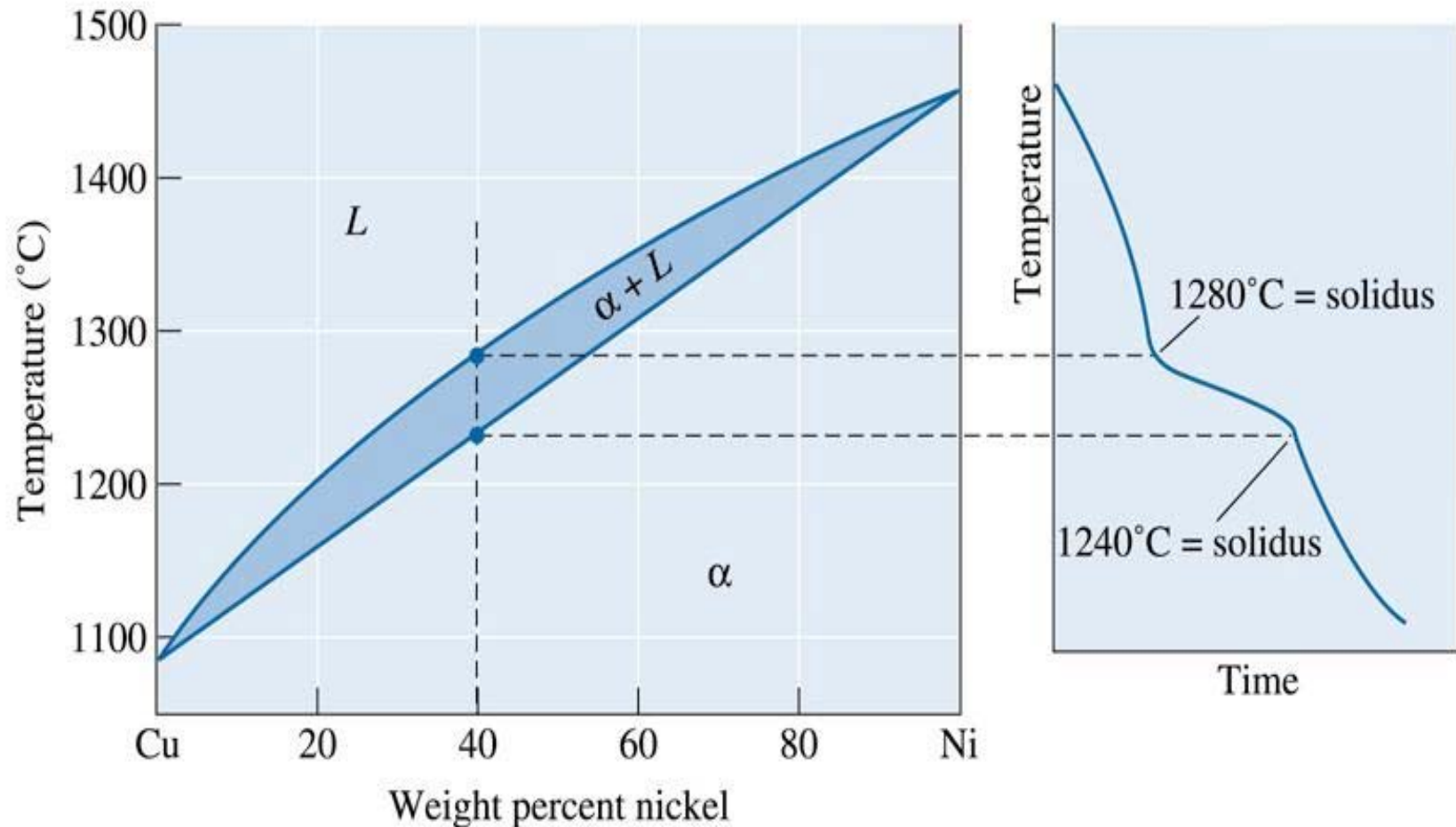
Układy równowagi fazowej pomiędzy dwoma składnikami tworzącymi roztwory stałe w całym zakresie stężeń.

Przebieg krystalizacji stopu w warunkach równowagowych

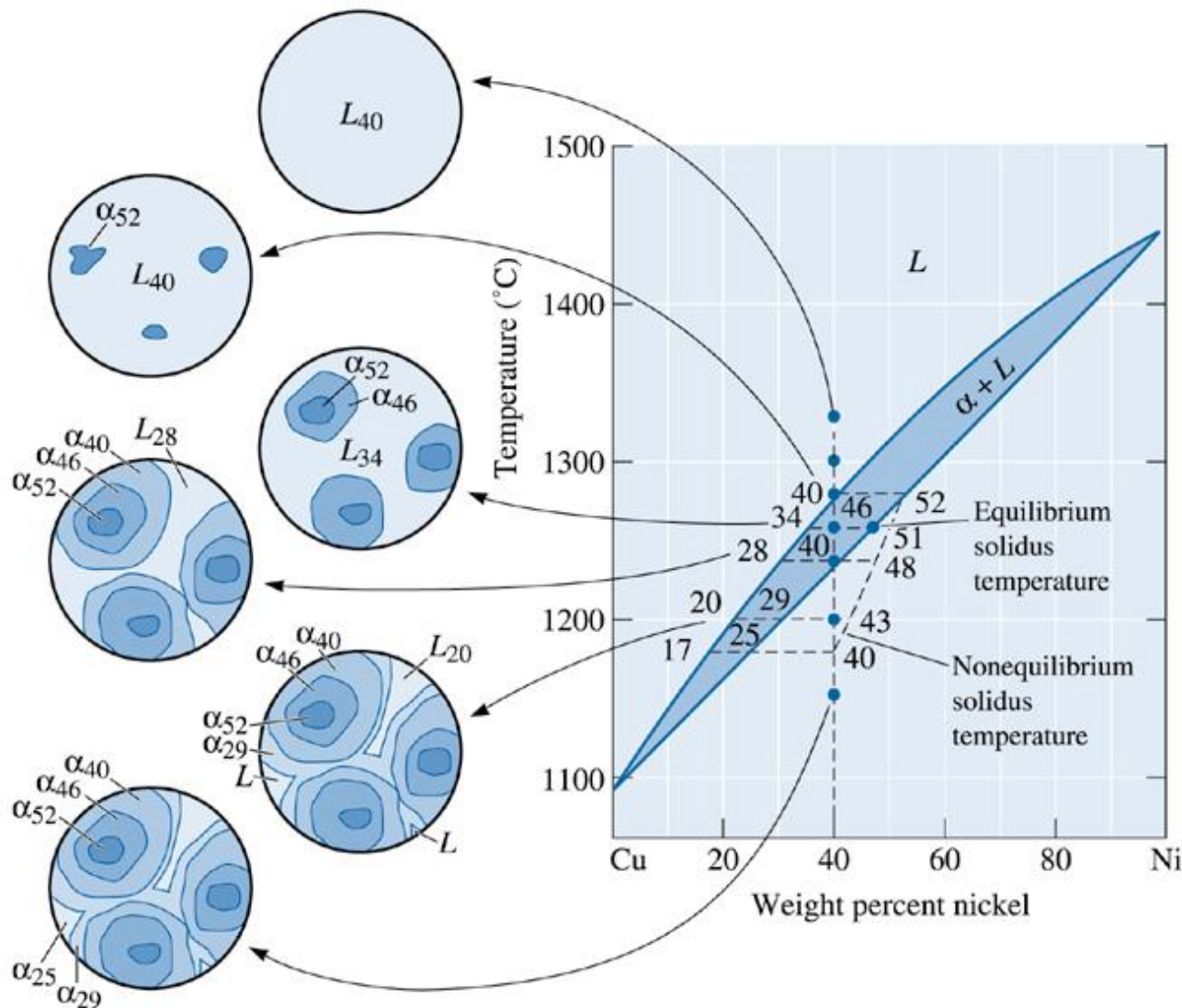


CZAS!

Przebieg krystalizacji stopu w warunkach równowagowych

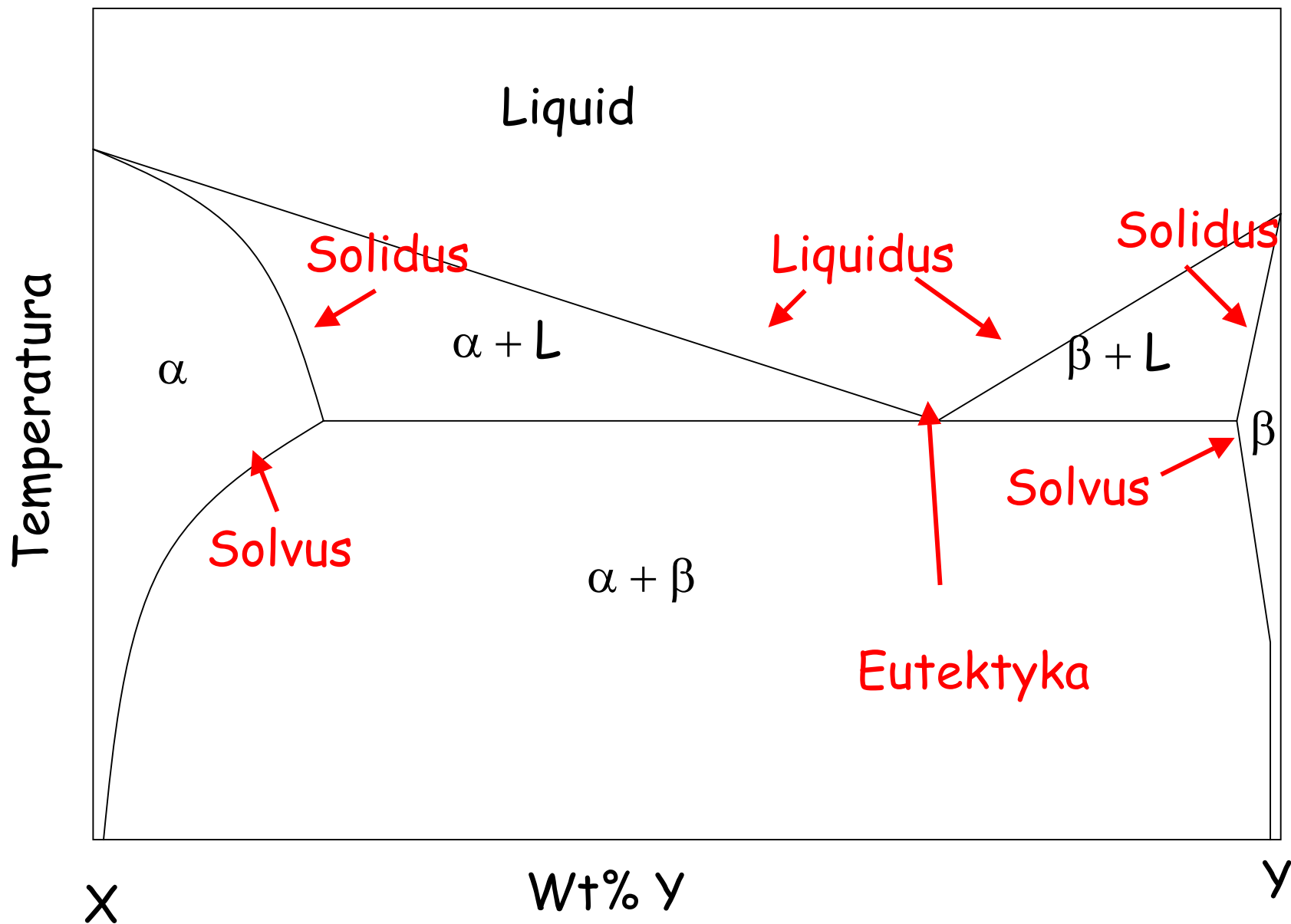


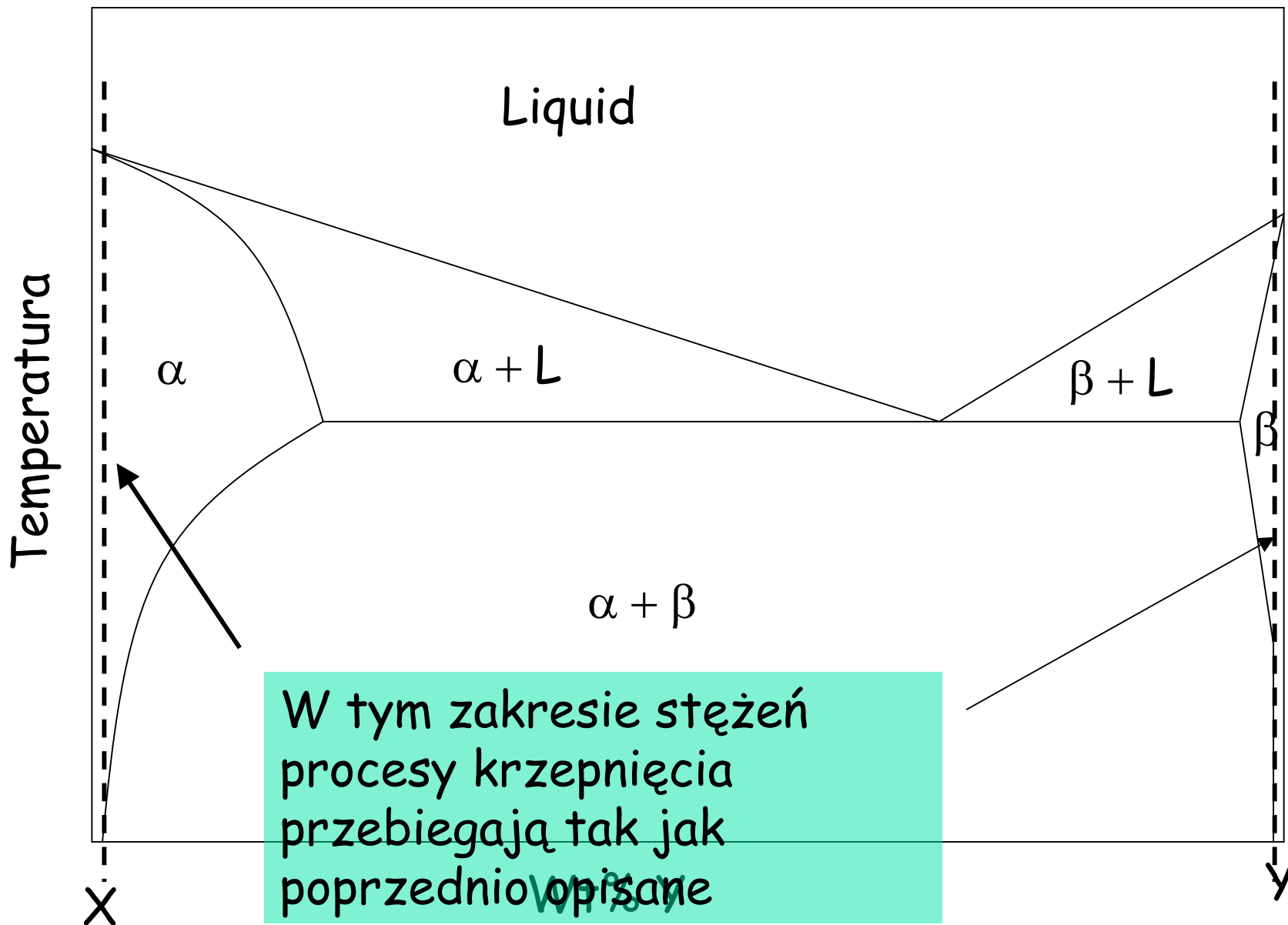
Przebieg krystalizacji stopu w warunkach nierównowagowych



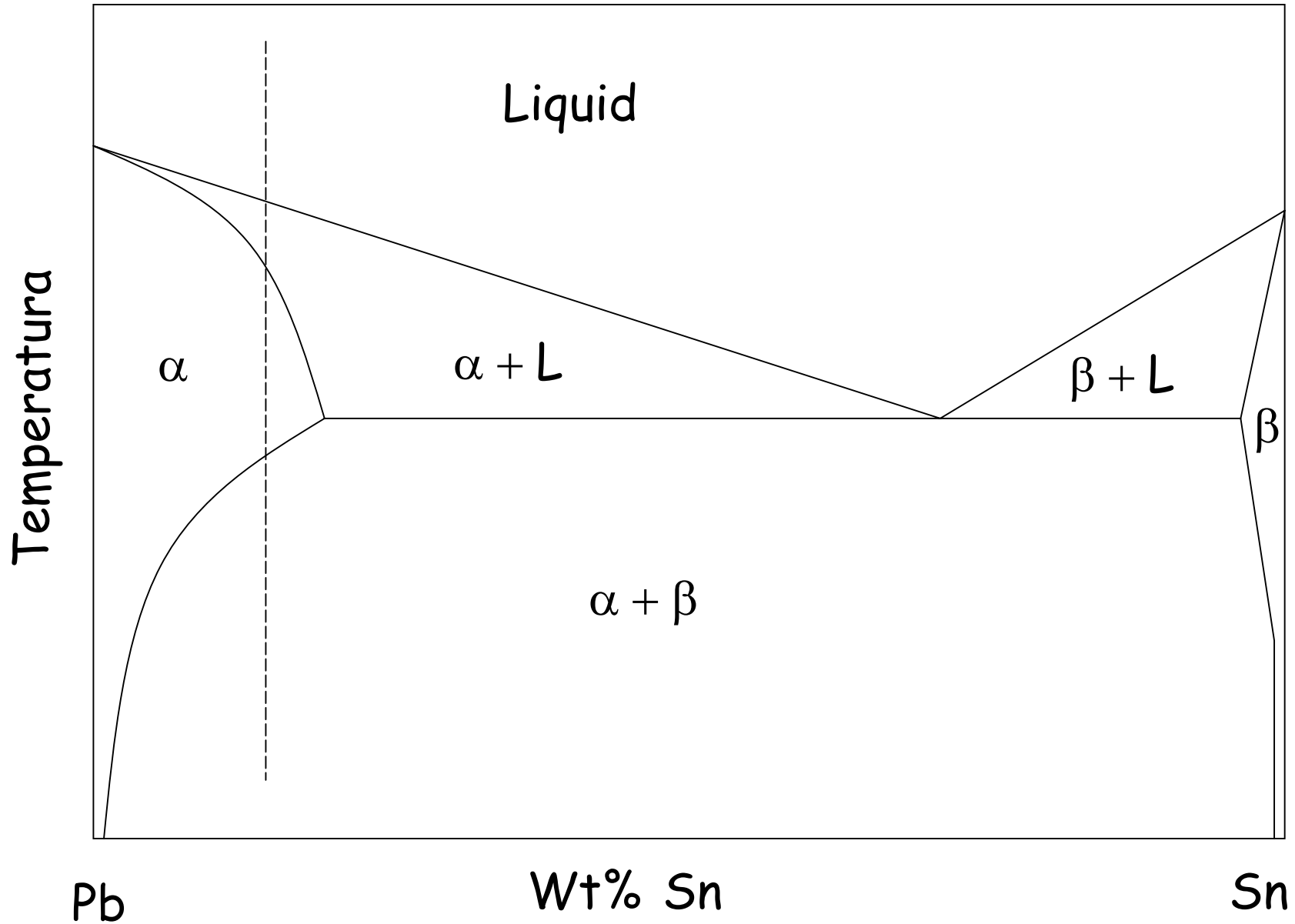
Dyfuzja nie zdąży
zajść w
odpowiednim
stopniu:
niejednorodny skład
stopu.

Układy równowagi fazowej pomiędzy dwoma składnikami tworzącym roztwory stałe tylko w ograniczonym zakresie stężeń (mamy, zatem, trzy fazy)

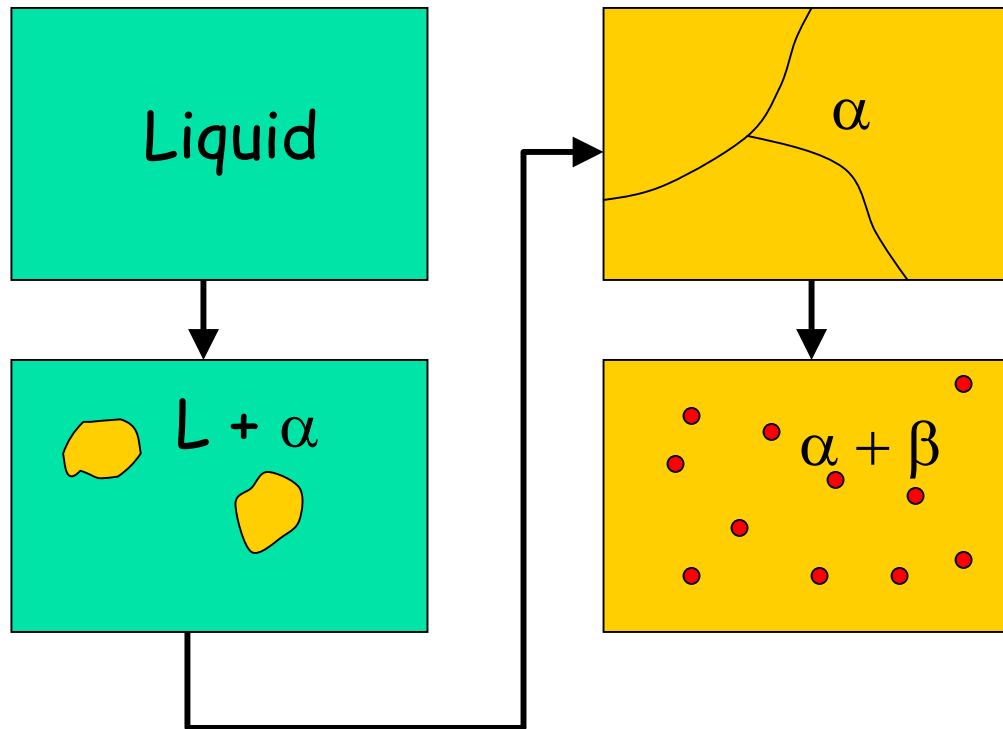
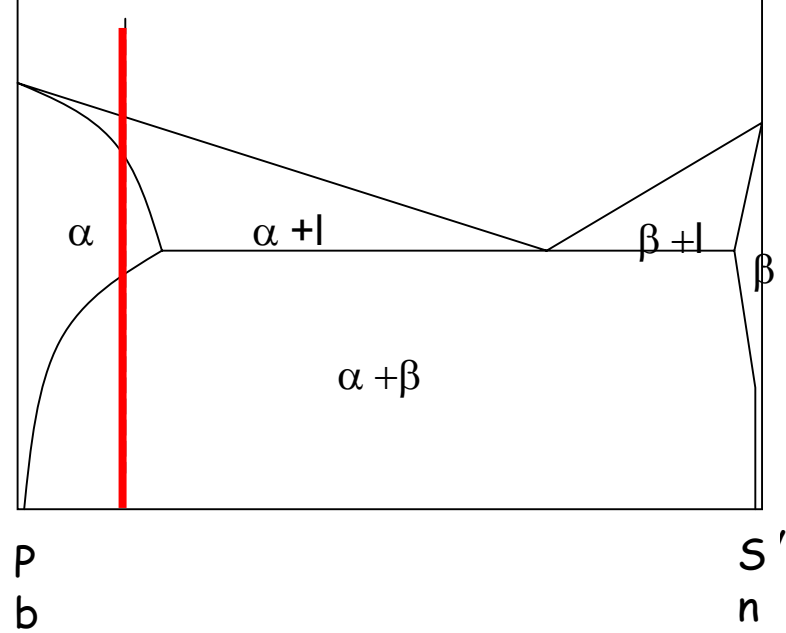




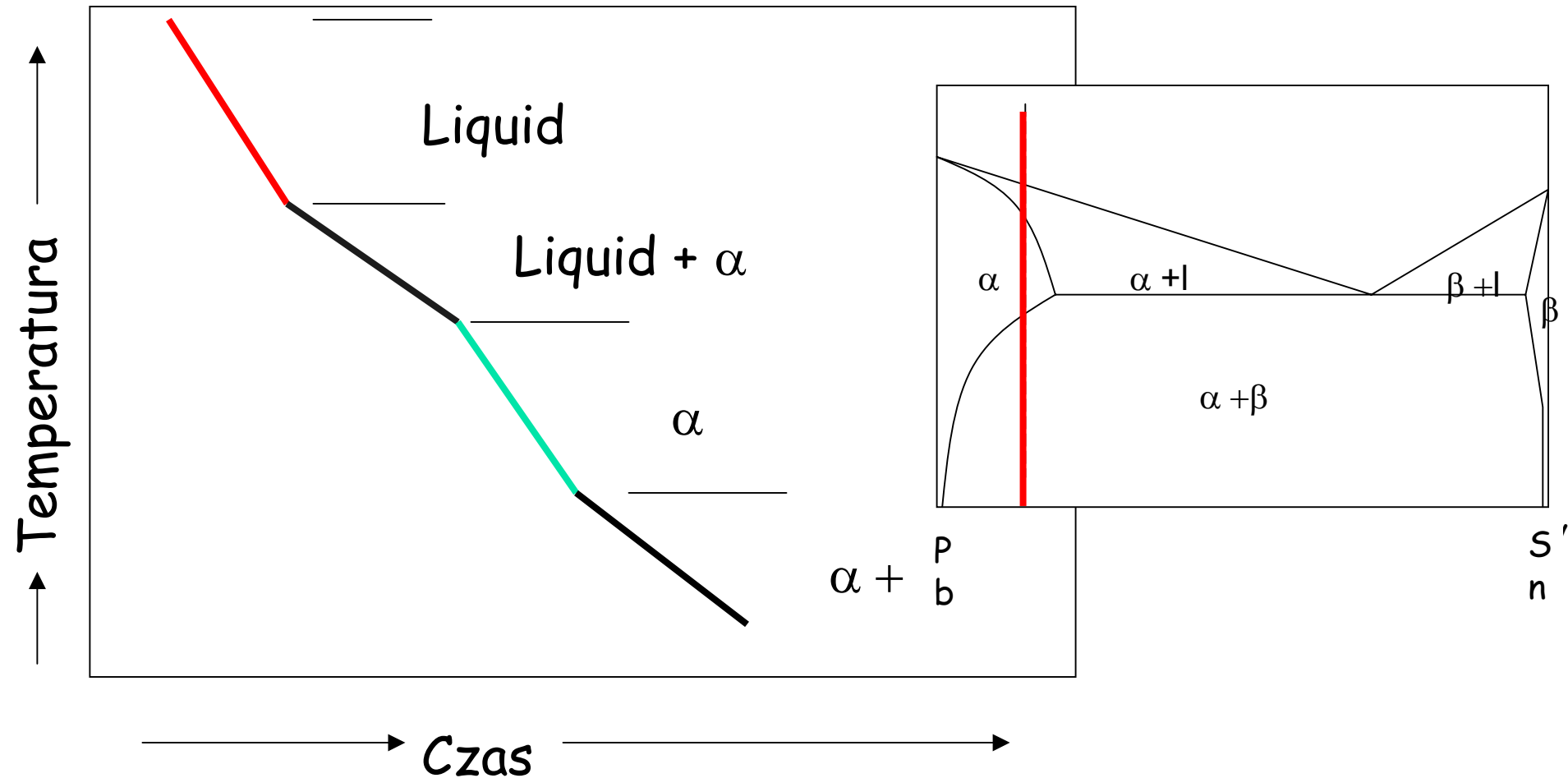
Pb-Sn



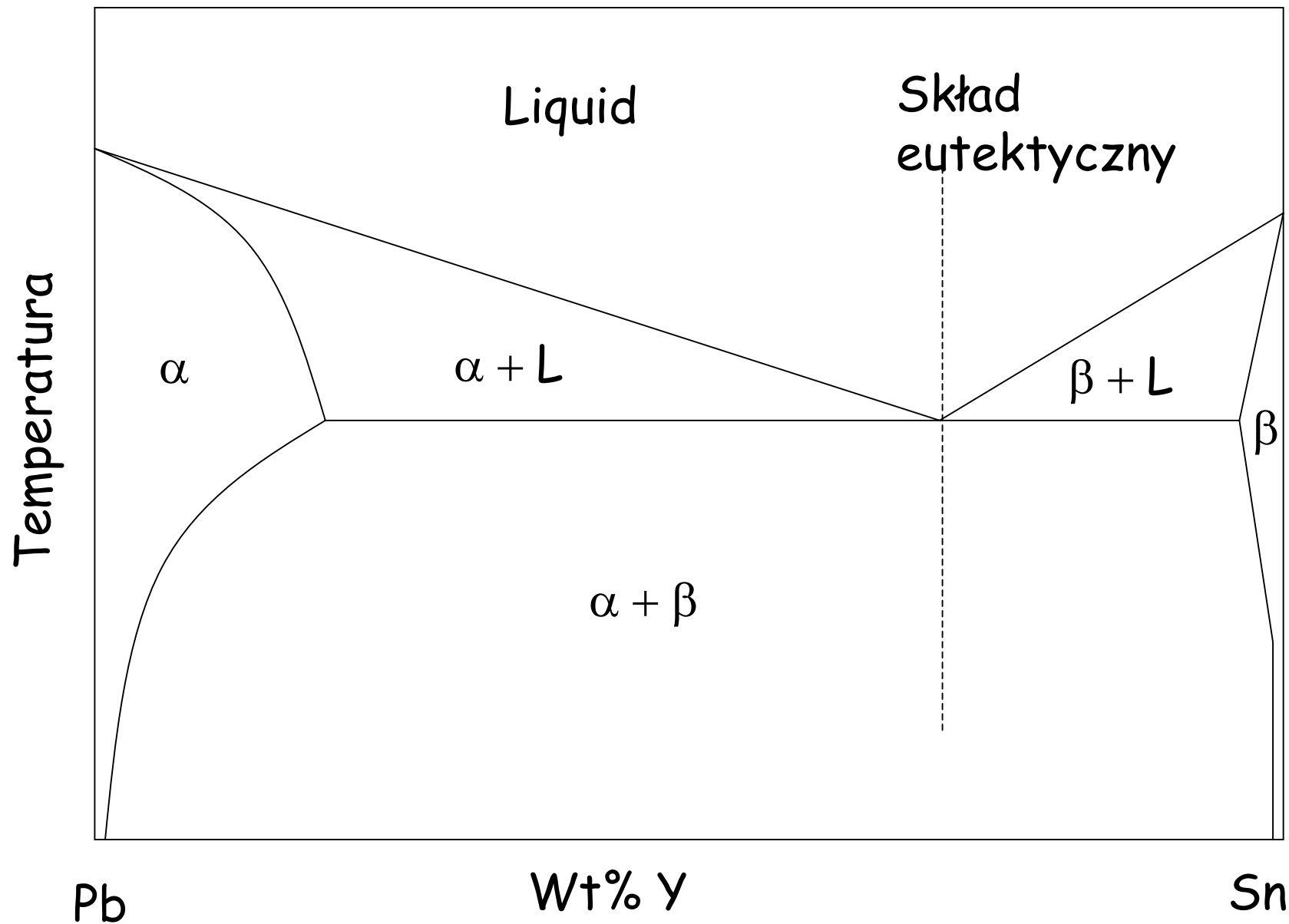
Przebieg chłodzenia



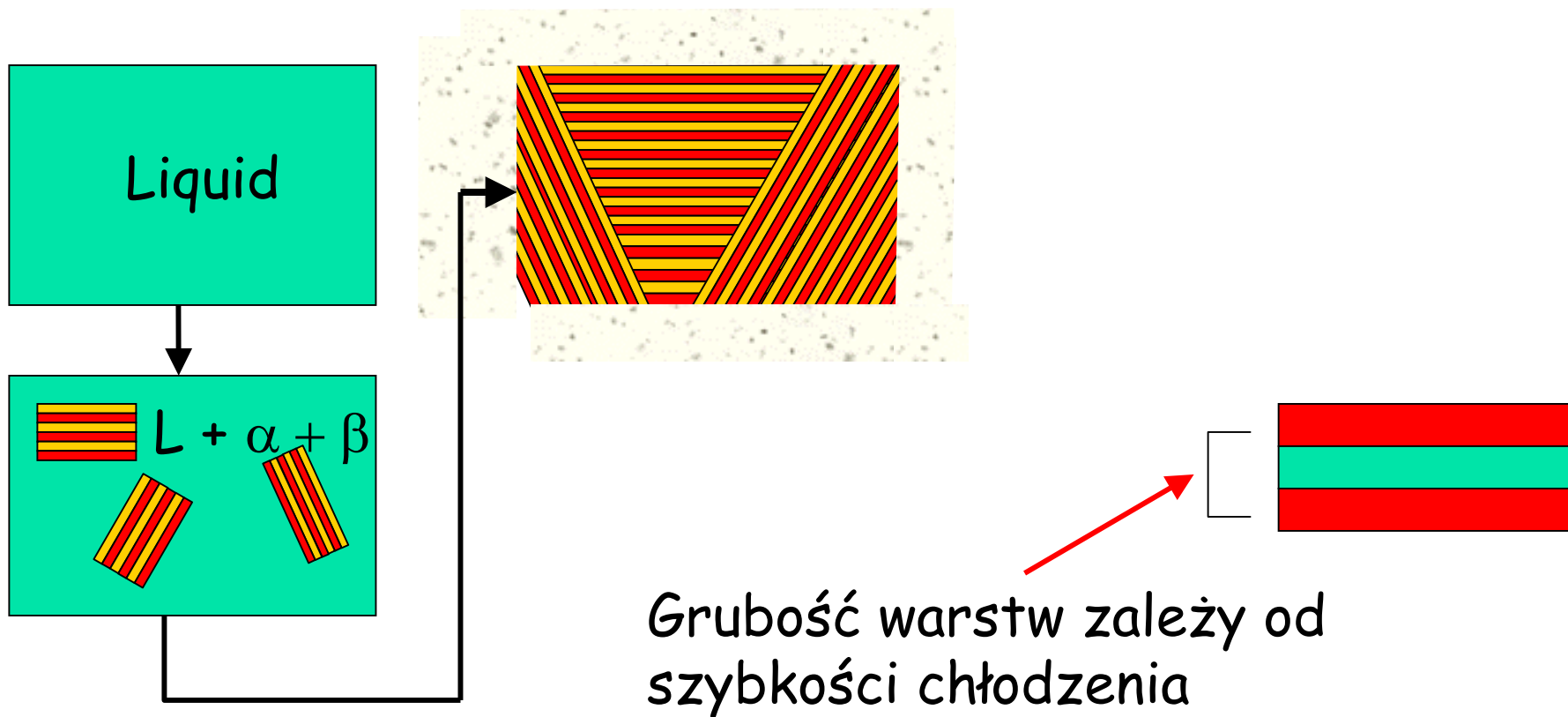
Krzywa chłodzenia



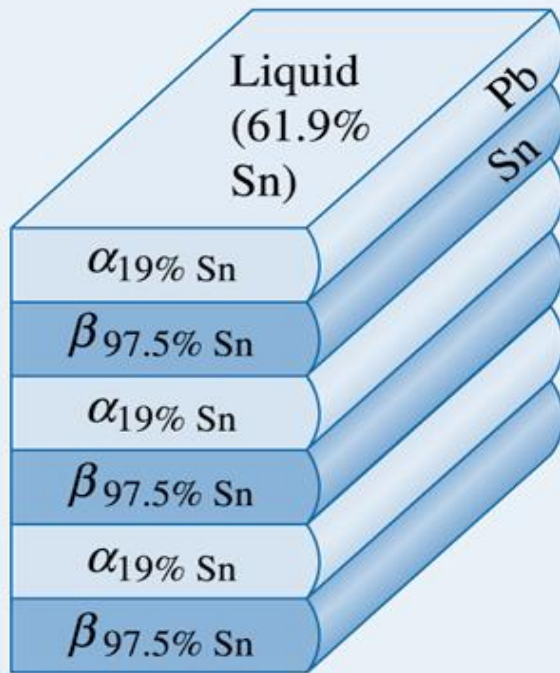
Pb-Sn: Skład eutektyczny



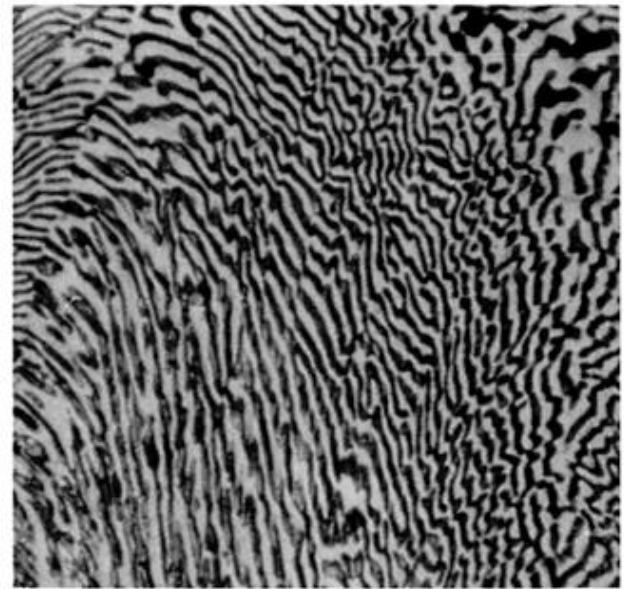
Przebieg chłodzenia



Mikrostruktura stopu o składzie eutektycznym: przykład

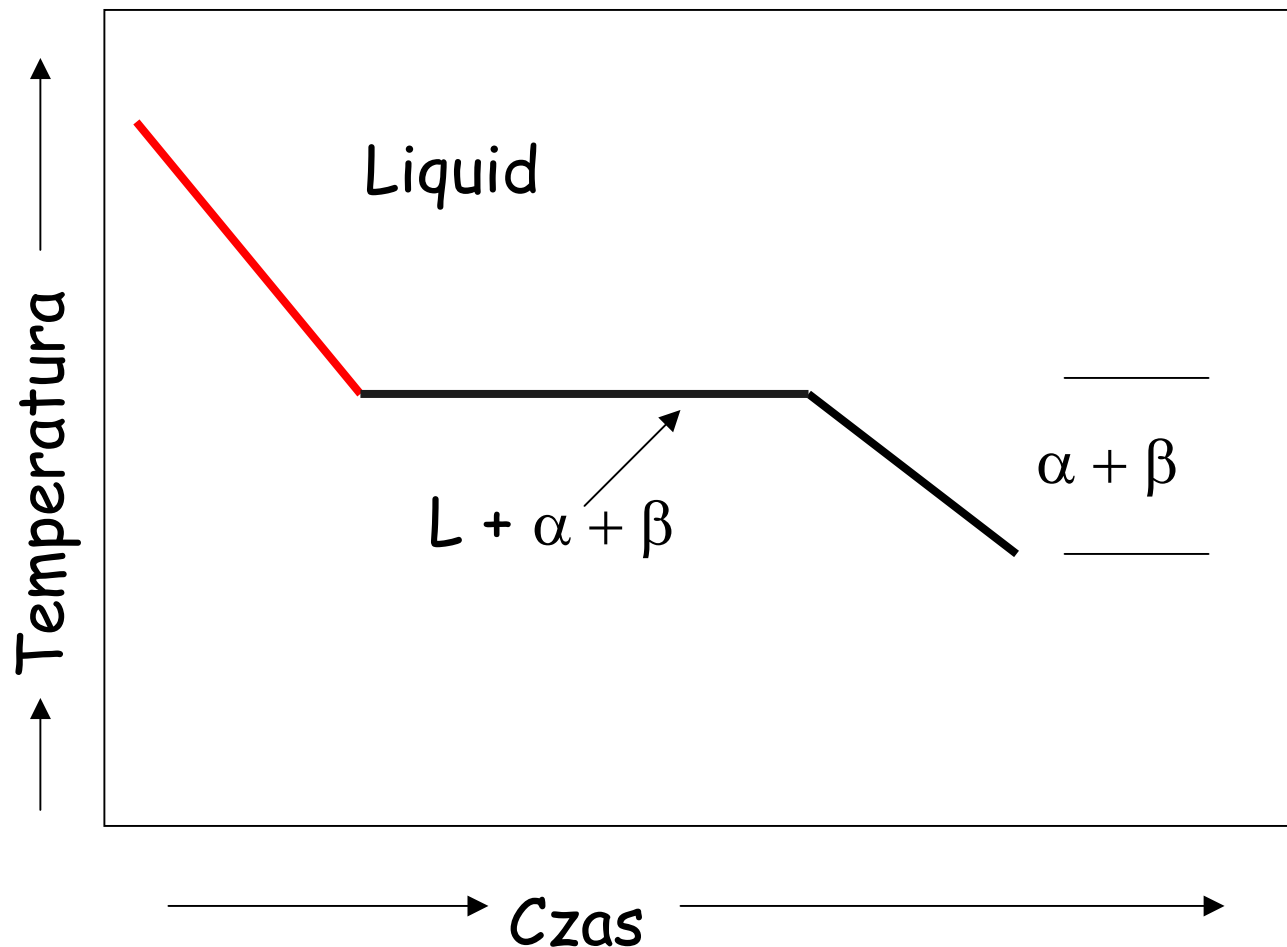


(a)



(b)

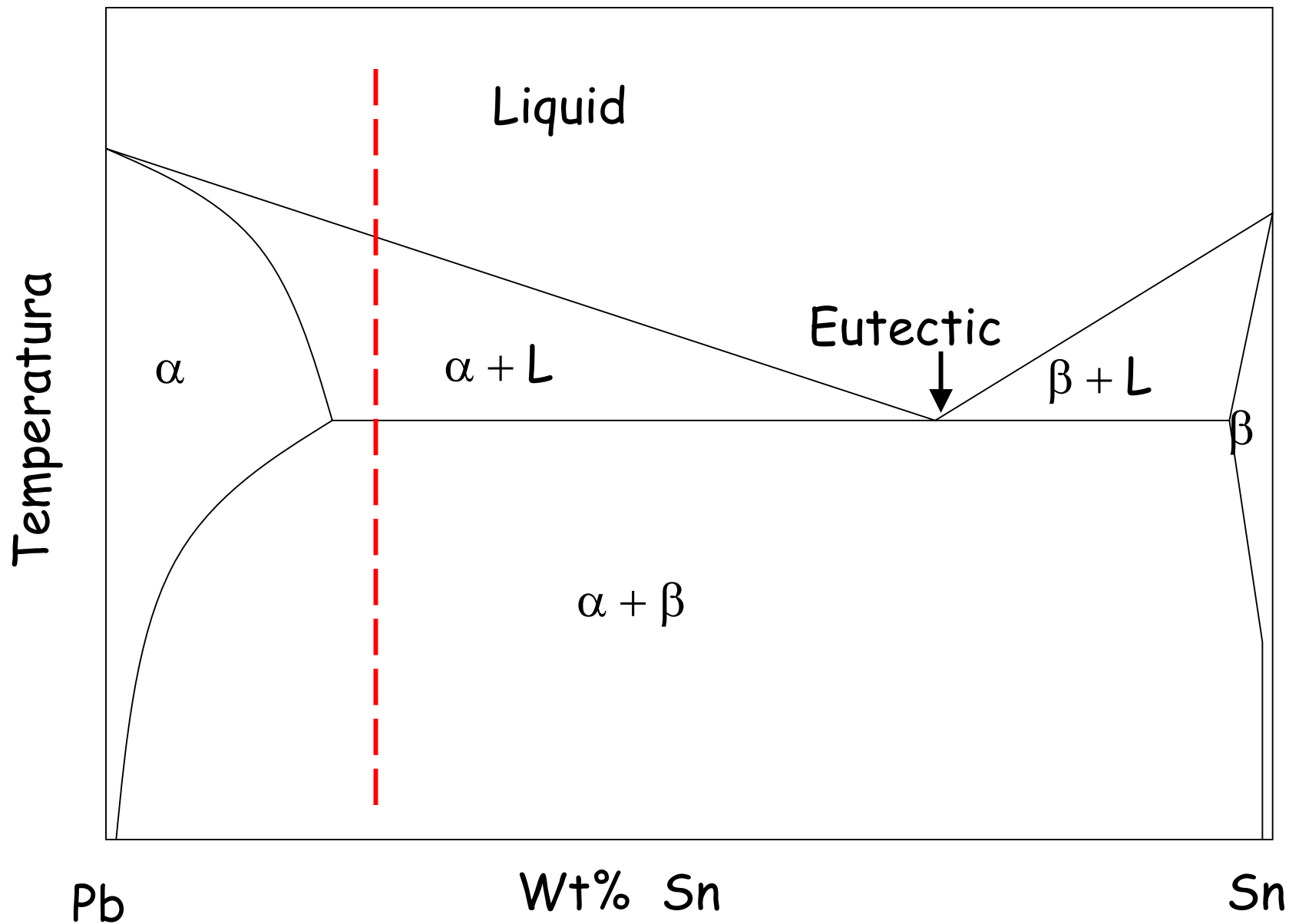
Krzywa chłodzenia



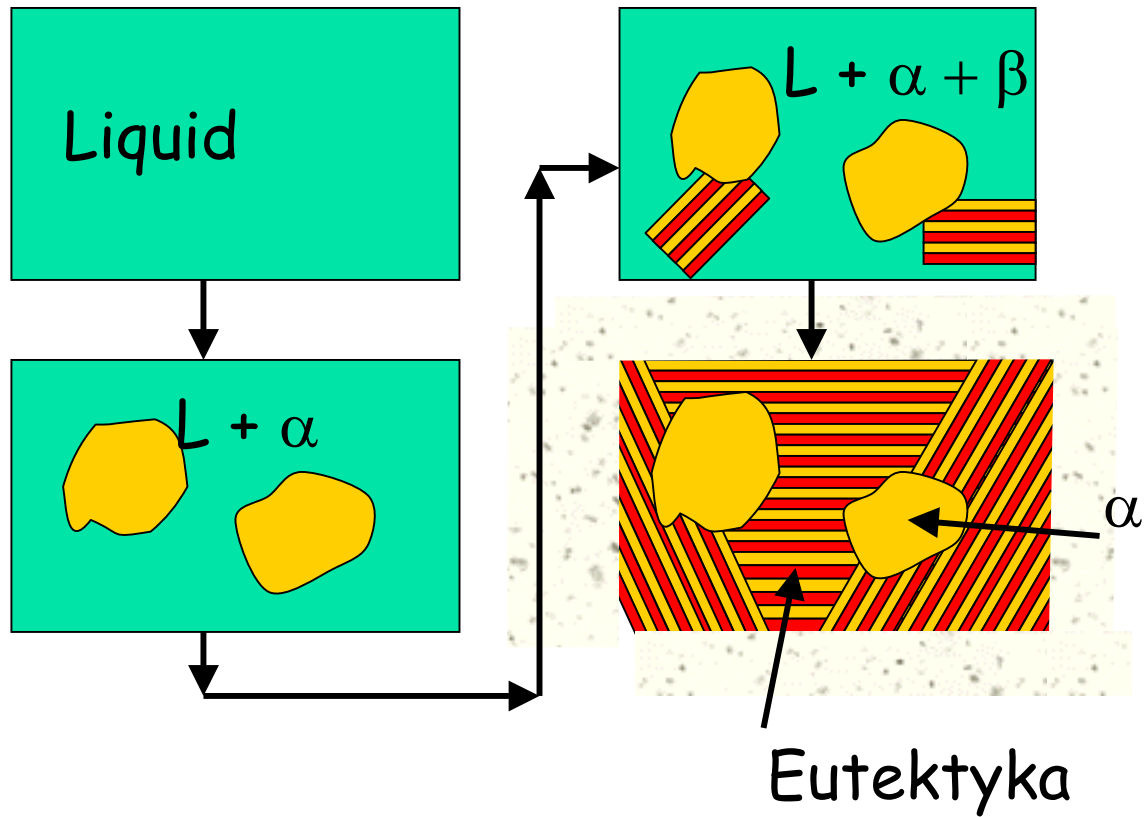
Tzw „cyna do lutowania jest eutektycznym stopem Pb i Sn. Dlaczego?

Niska i dobrze określona temperatura topnienia

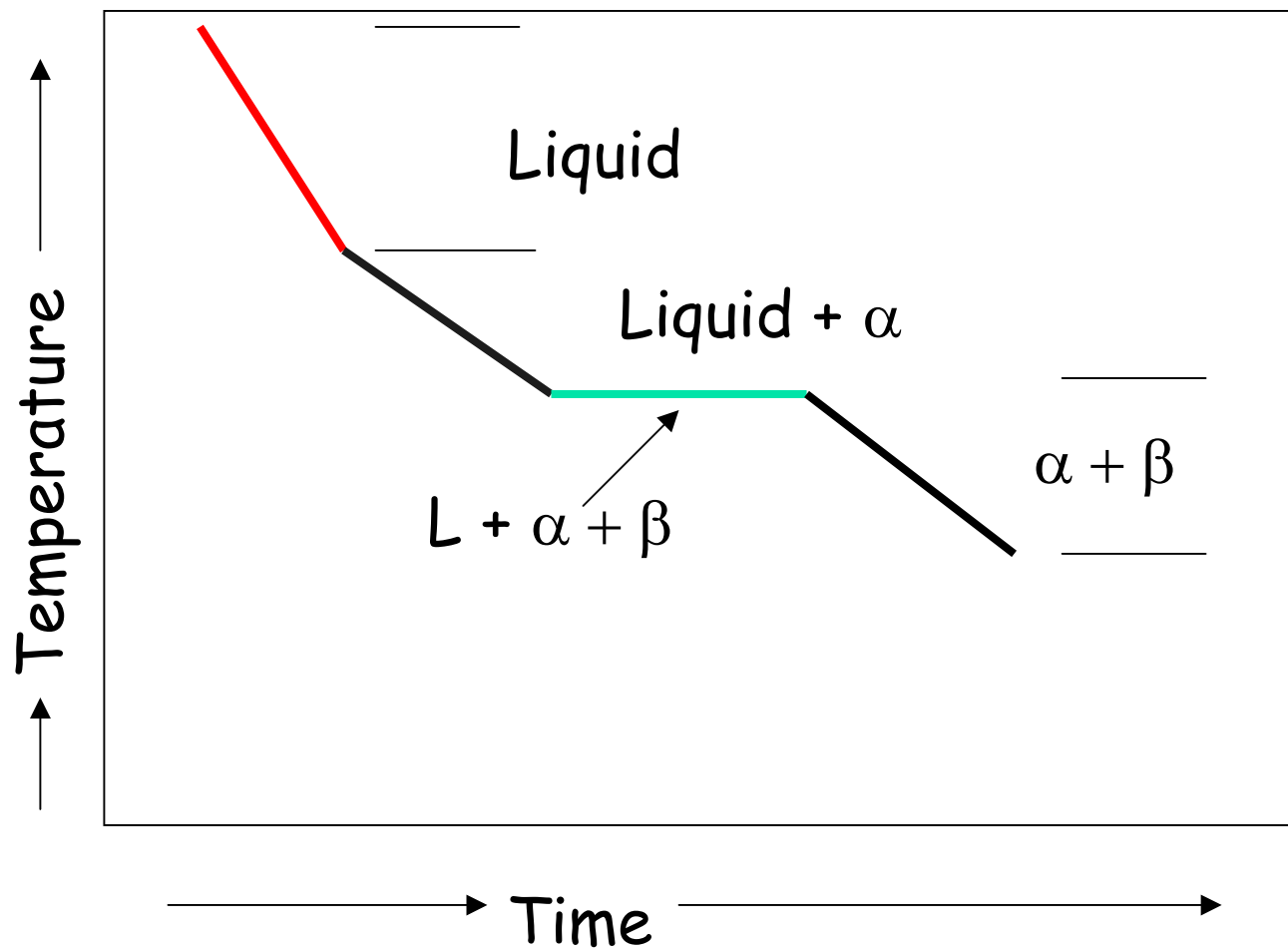
Pb-Sn: skład podeutektyczny



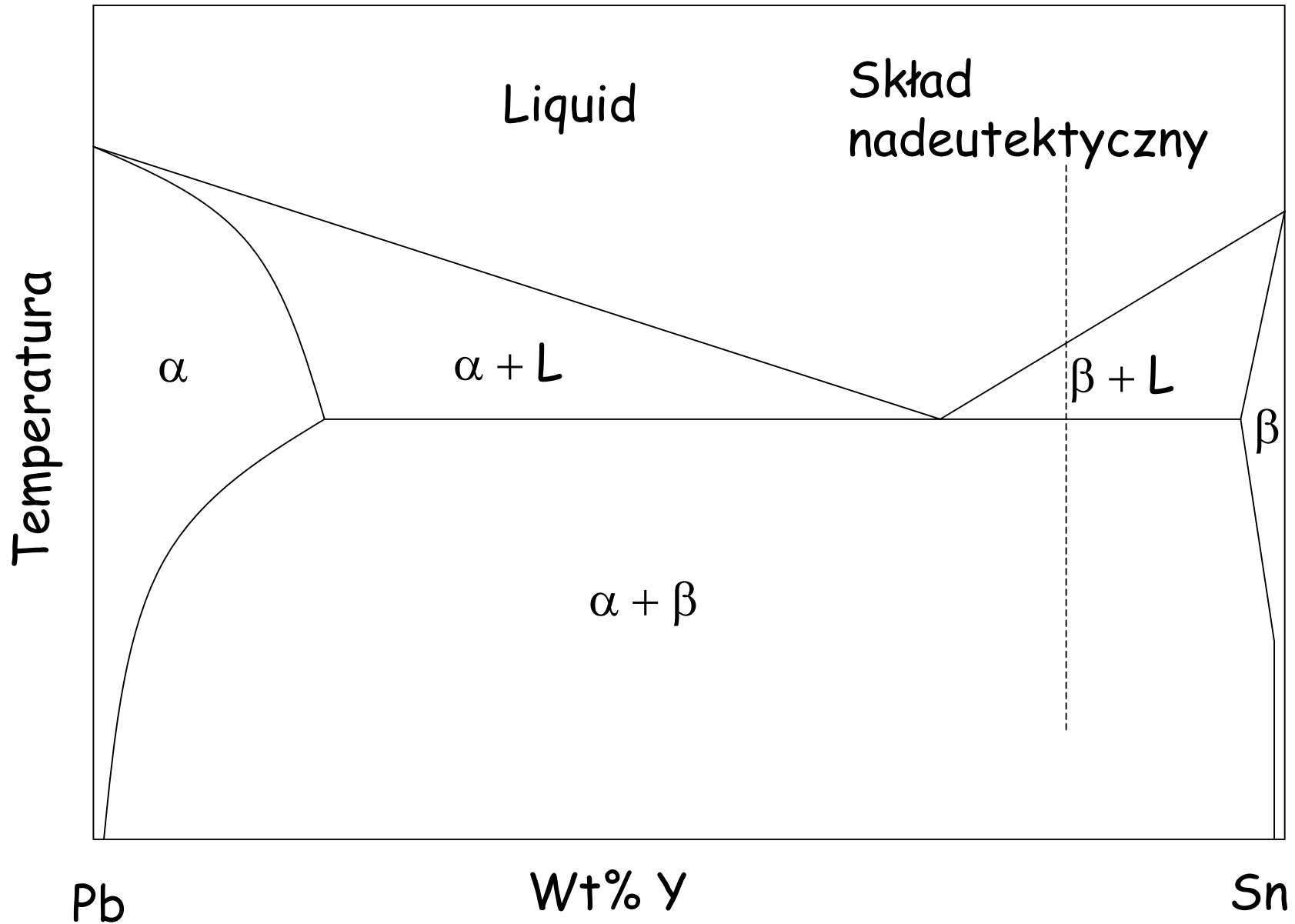
Przebieg chłodzenia



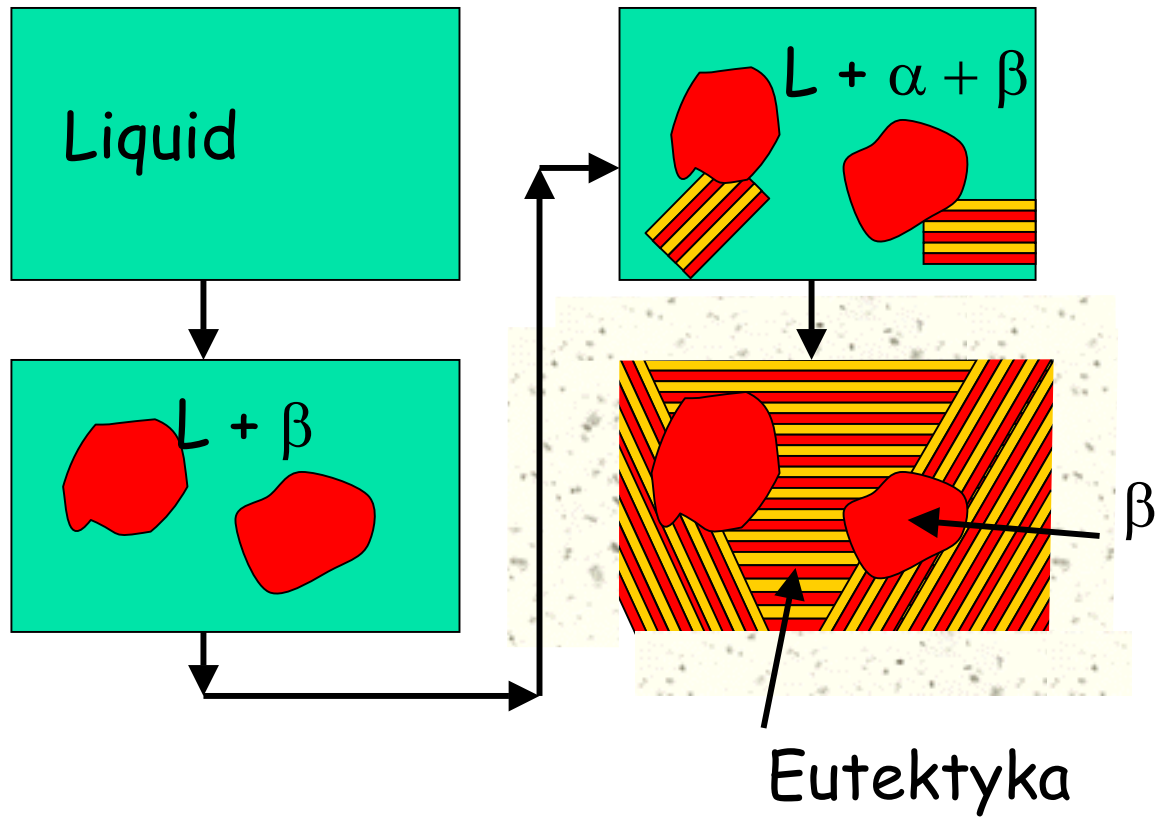
Krzywa chłodzenia



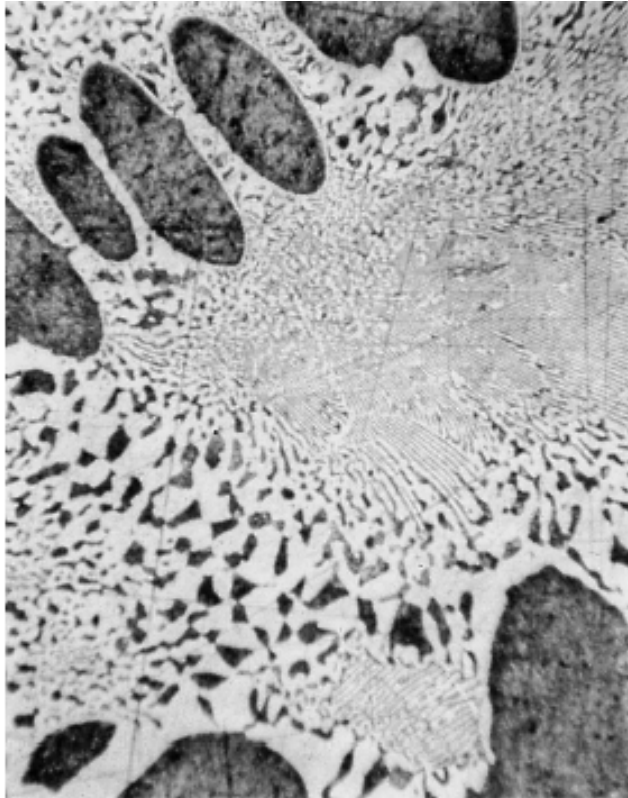
Skład nadeutektyczny



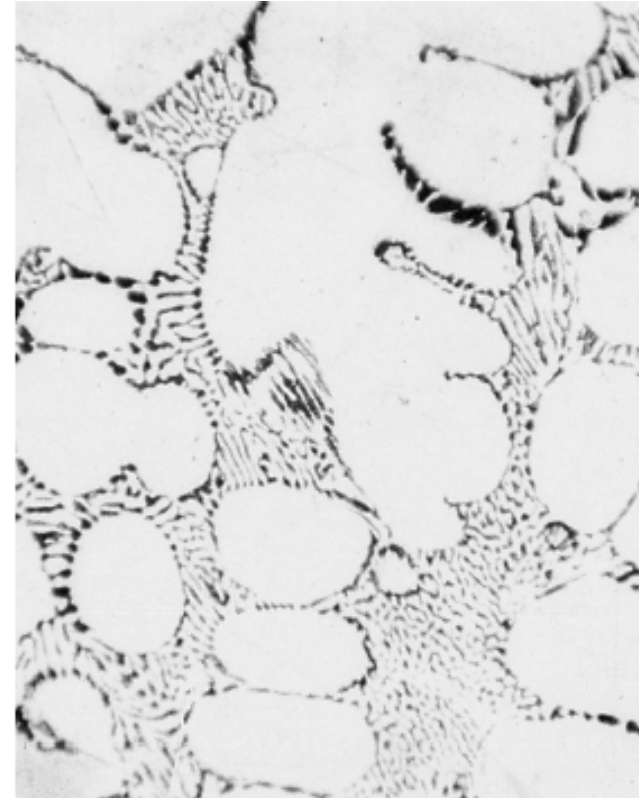
Przebieg chłodzenia



Mikrostruktura pod- i nadeutektycznego stopu: przykład.



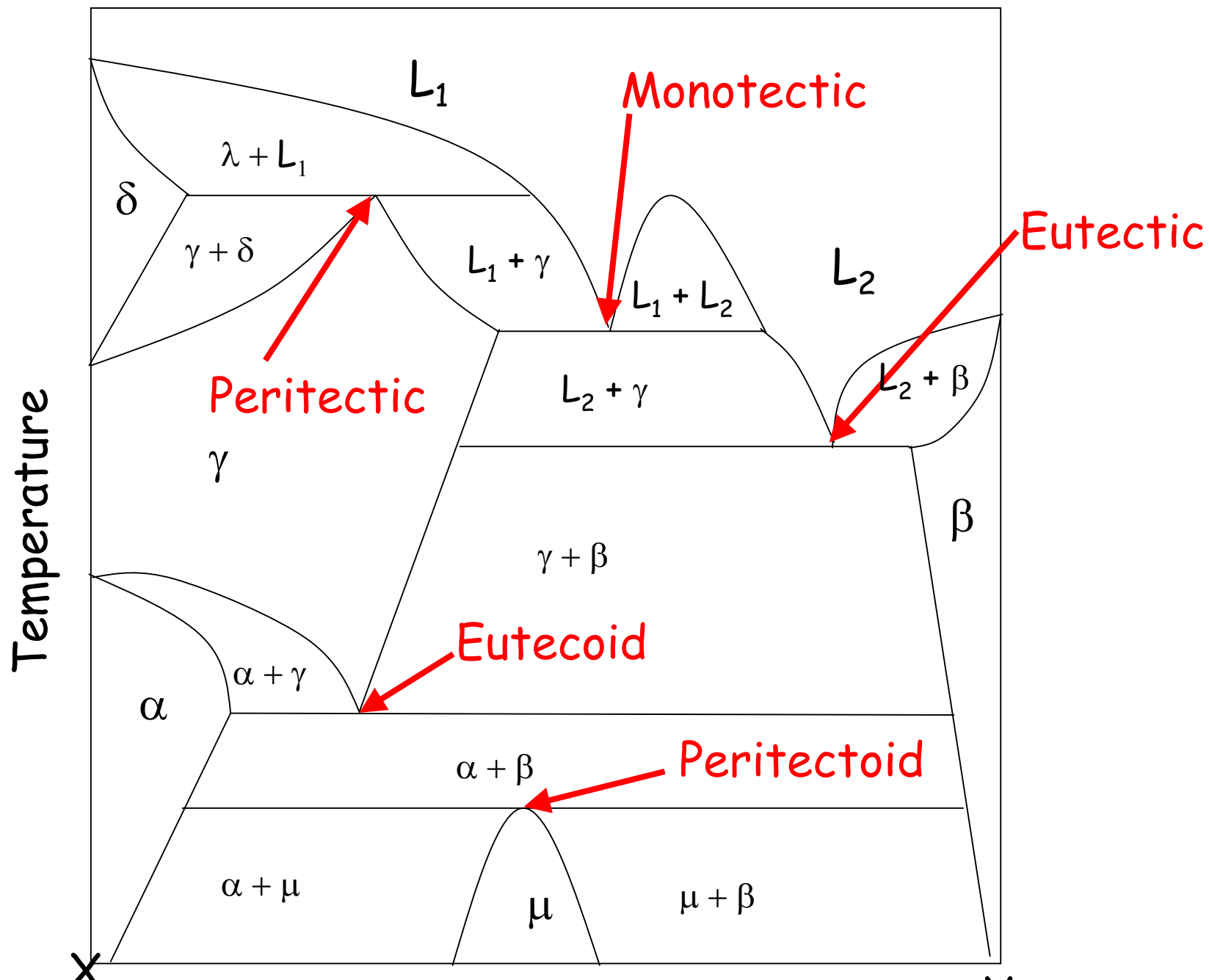
(a)

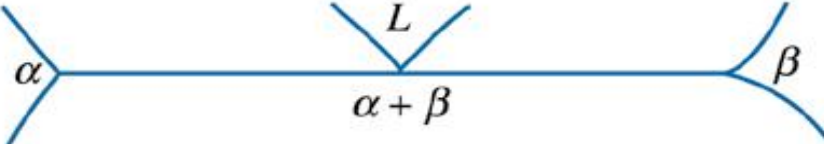
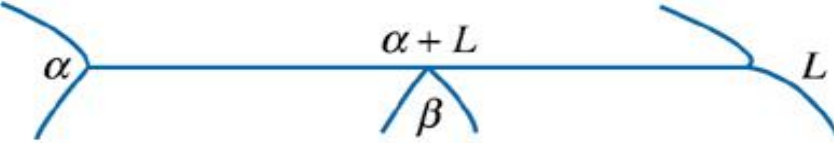
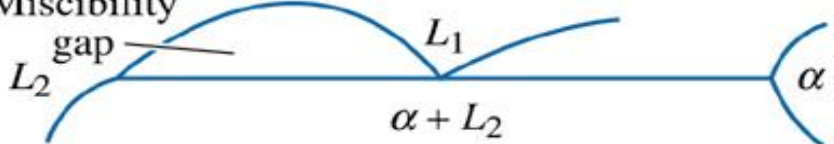
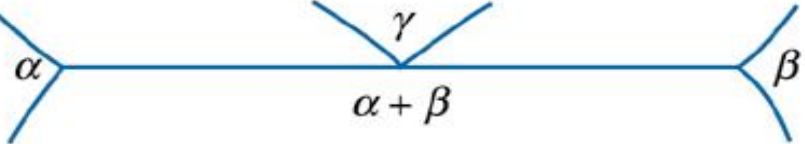
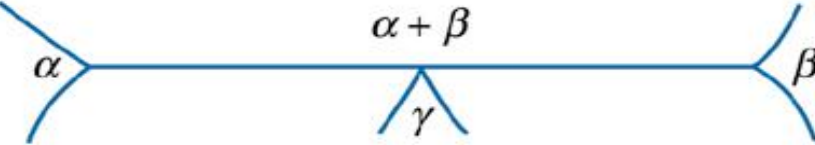


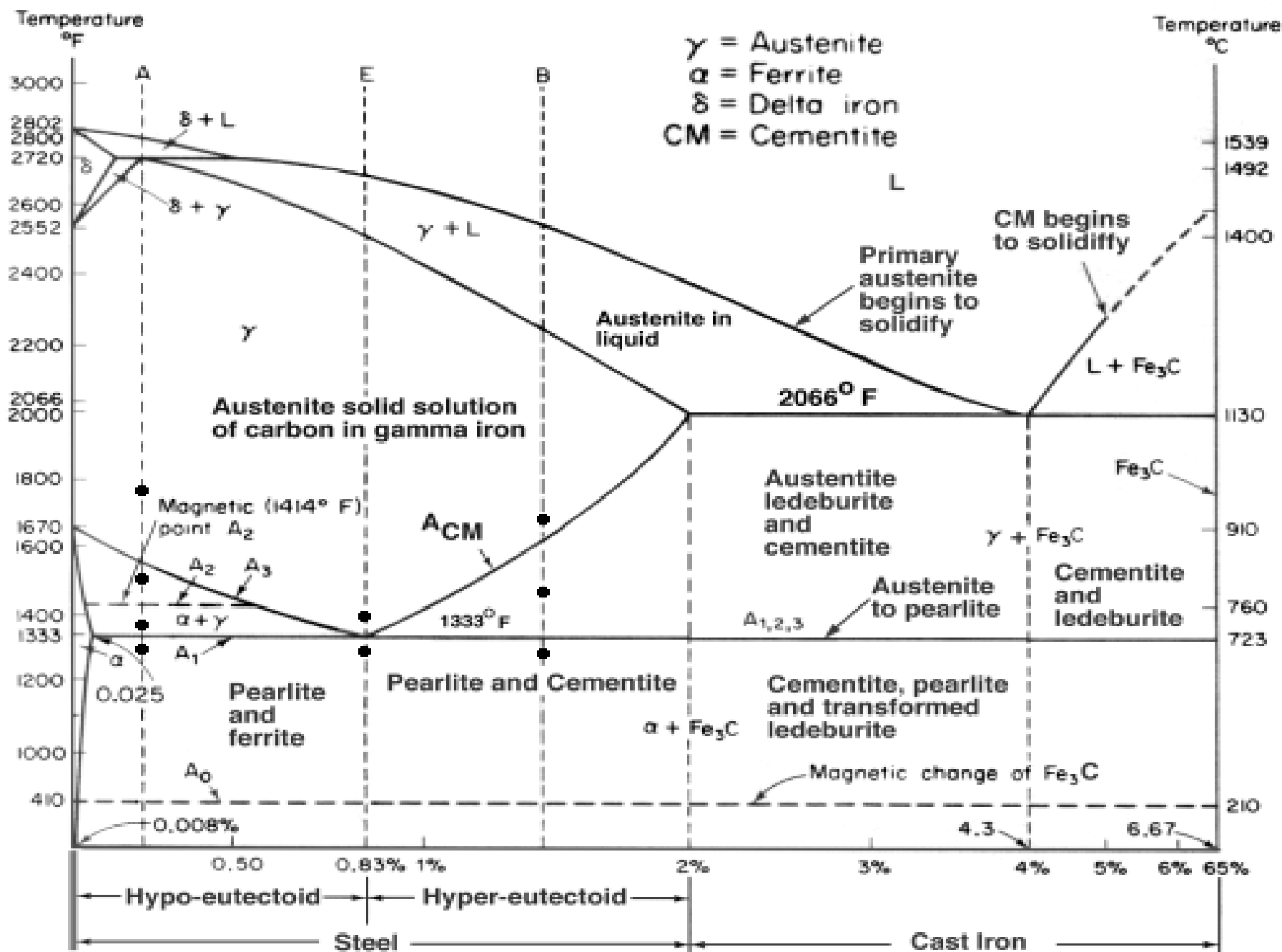
(b)

(a) podeutektyczny stop Pb-Sn. (b) Nadeutektyczny stop. Ciemne: stop bogaty w ołów α , jasny: stop bogaty w cynę β , płytki: stop eutektyczny (x400).

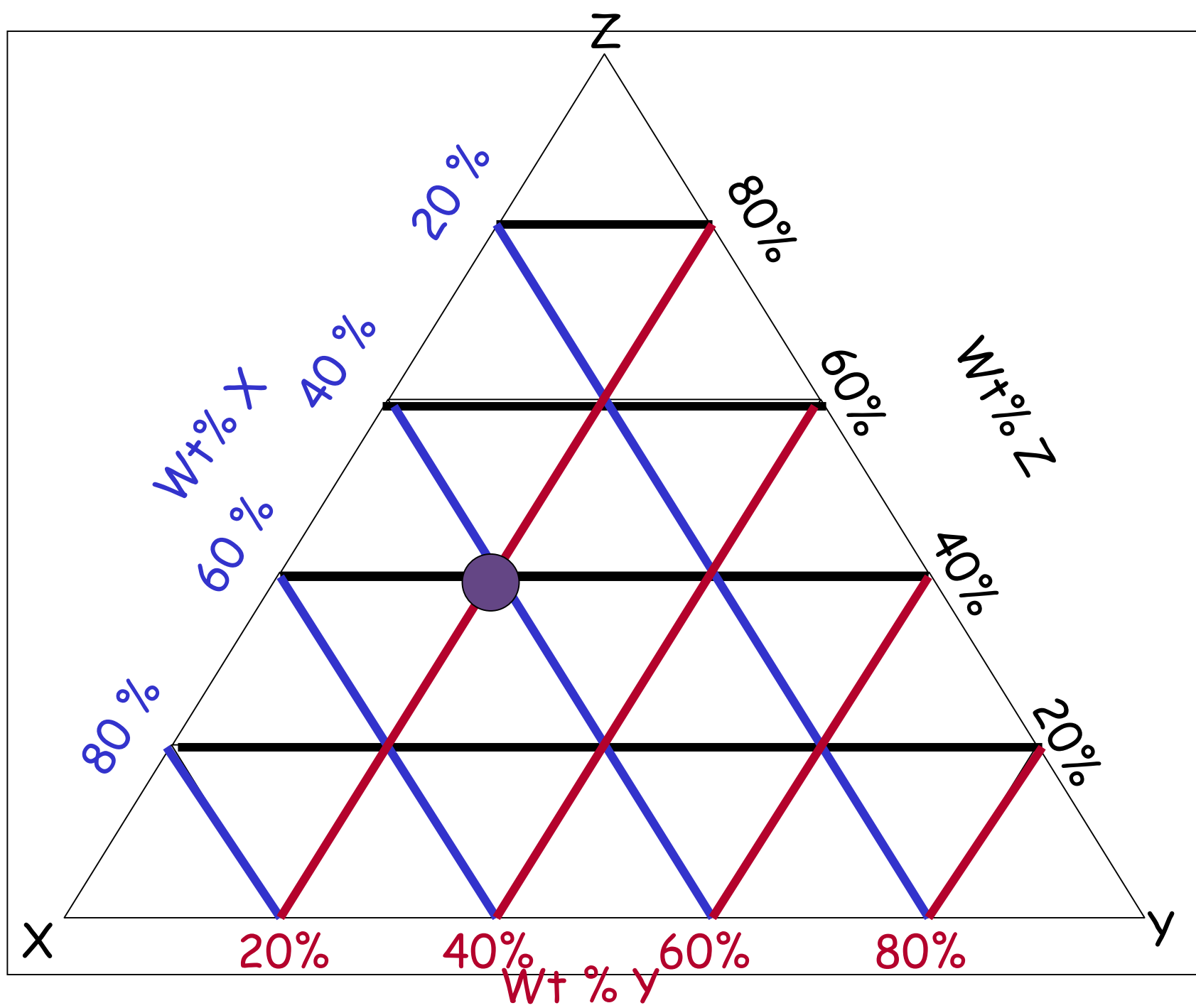
Inny przykład diagramów fazowych:



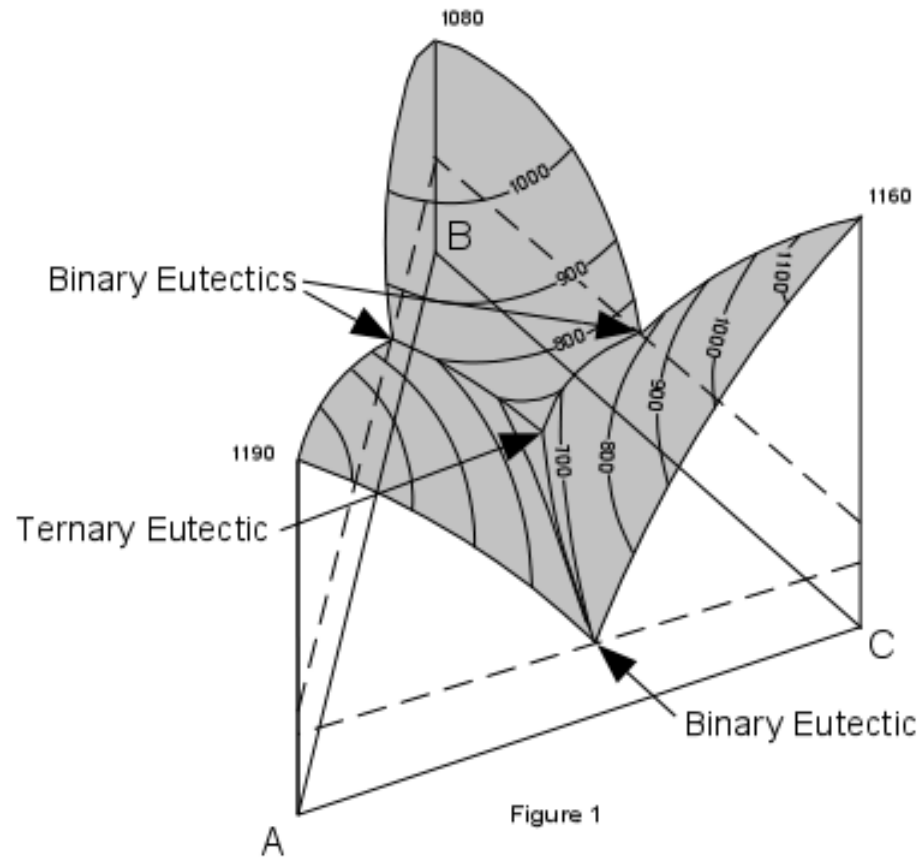
Eutectic	$L \rightarrow \alpha + \beta$	
Peritectic	$\alpha + L \rightarrow \beta$	
Monotectic	$L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$	
Eutectoid	$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$	
Peritectoid	$\alpha + \beta \rightarrow \gamma$	



Trójskładnikowe układy równowagi fazowej



Potrzebna czwarta oś:



Najczęściej rysuje się „poziomice” na 2D rysunku:

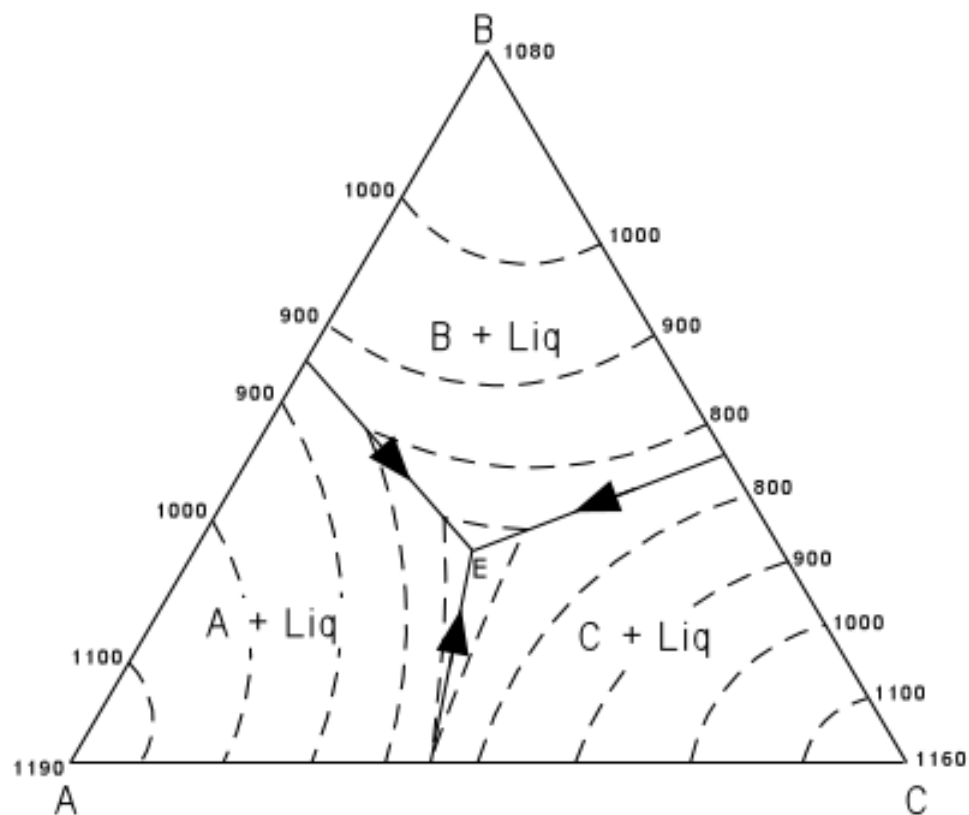
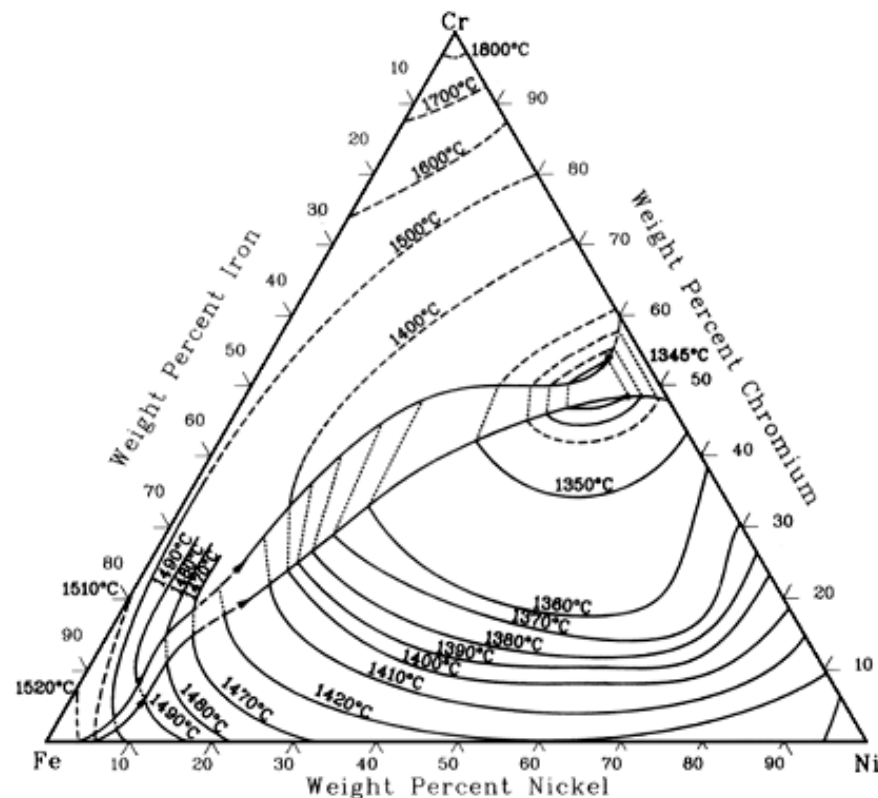
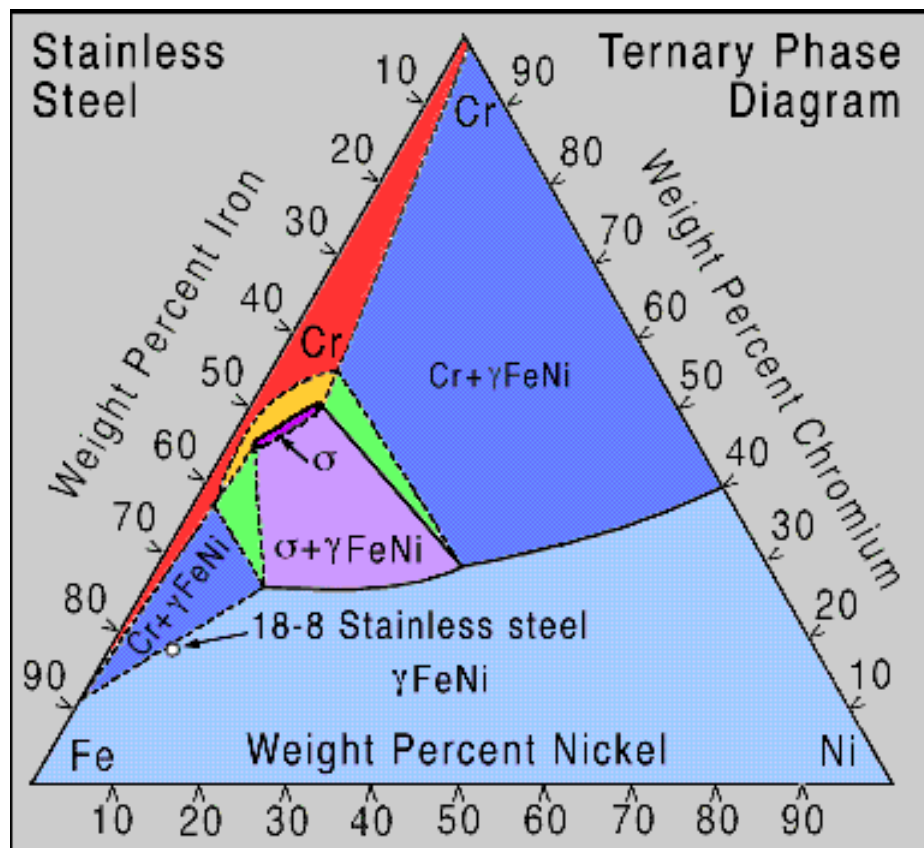
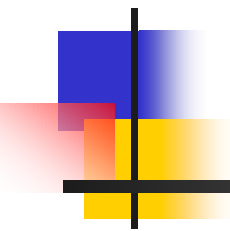


Figure 2

Lub układ r-gi fazowej w jednej temperaturze

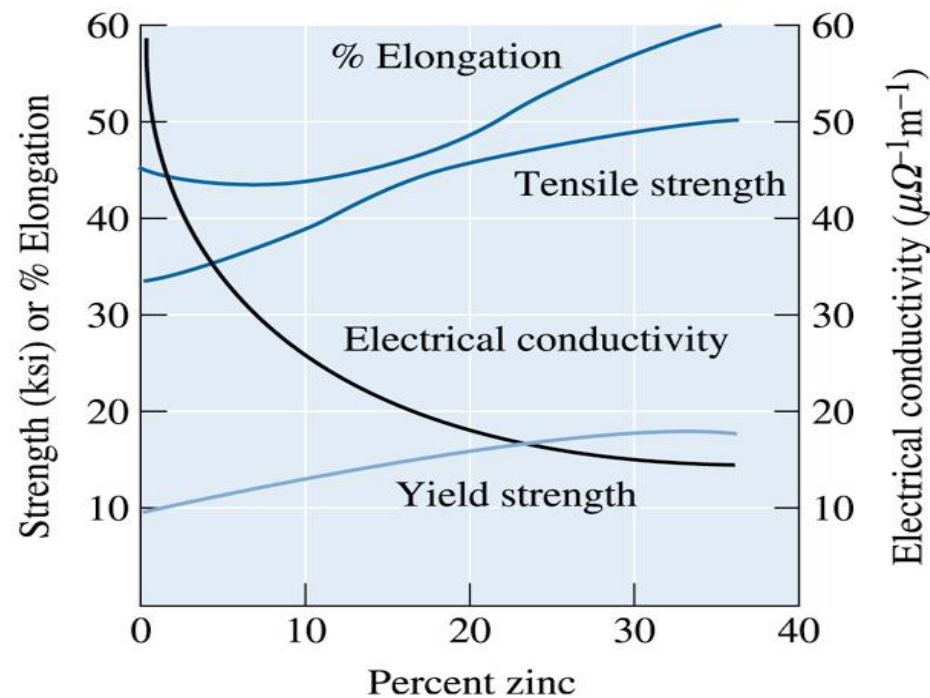
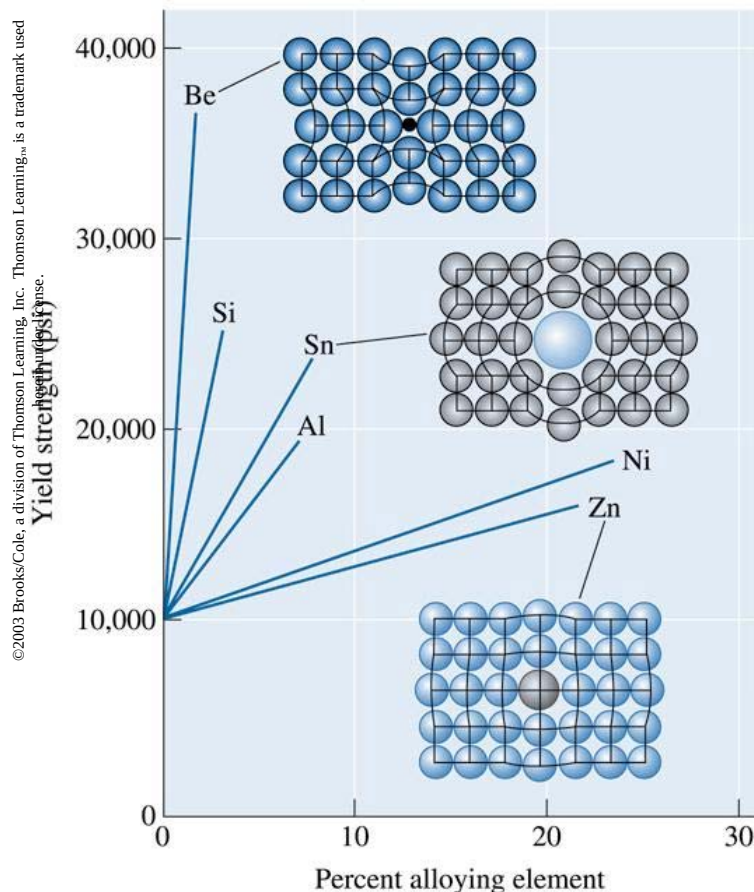




Z układów równowagi fazowej można
wyciągnąć wnioski dotyczące właściwości
materiału

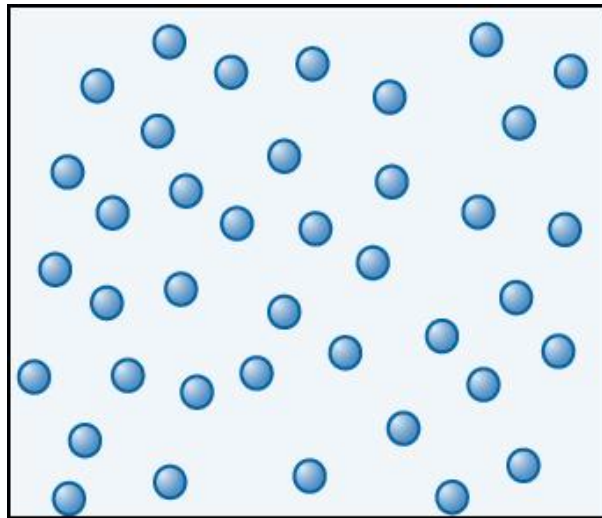
Zwiększenie wytrzymałości roztworów stałych

Przykład: Cu + dodatki



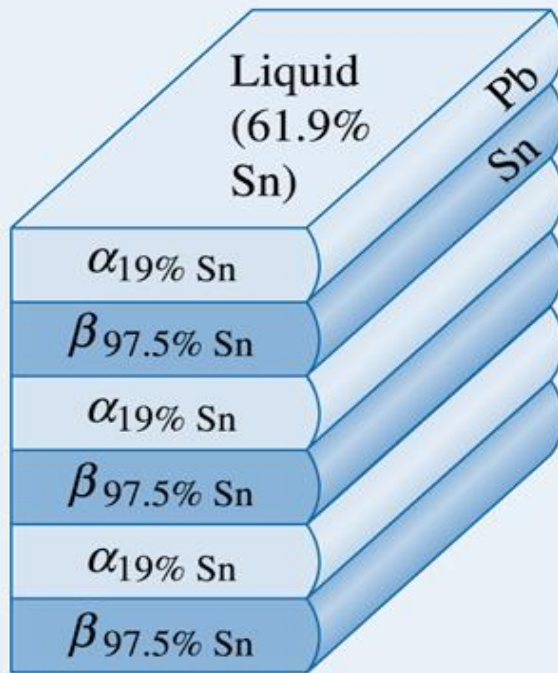
©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, Inc. is a trademark used herein under license.

Wzmocnienie za pomocą wydzieleni innej fazy: gdy nie tworzy się roztwór stały

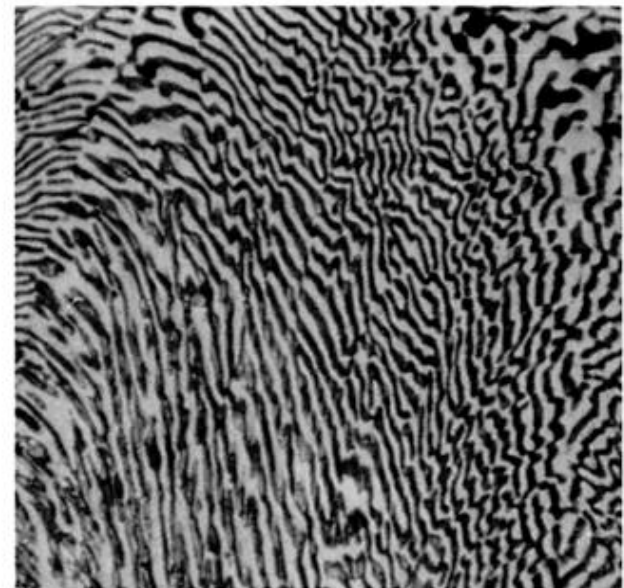


V

Stop o składzie eutektycznym jest twardy i wytrzymały (ale może być kruchy)



(a)

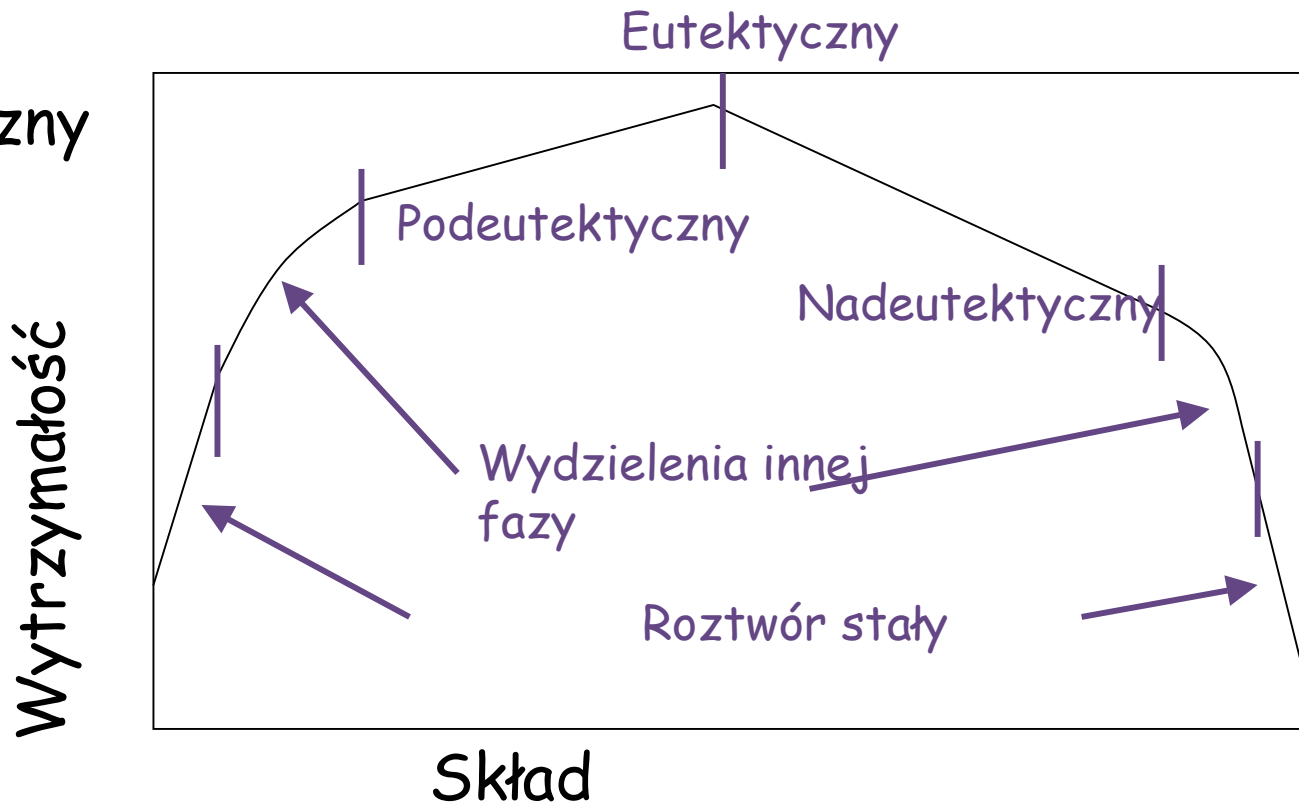


(b)

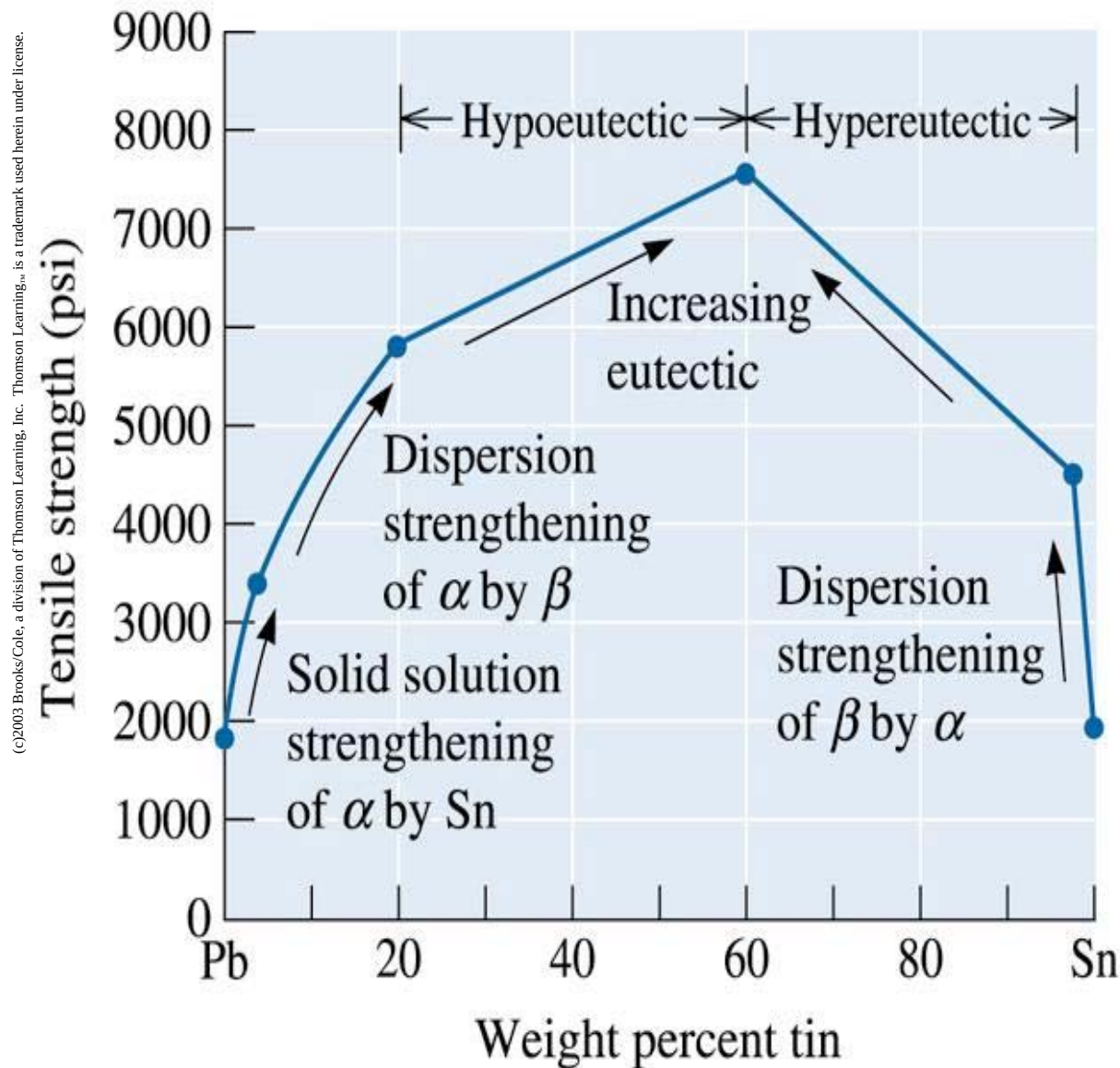
W rezultacie: Jaki skład stopu jest najlepszy?

- Oczywiście, zależy to od przeznaczenia materiału. Skład stopu ma jednak istotny wpływ na właściwości mechaniczne:

Hipotetyczny
stop



Prawdziwy stop



Przemiany fazowe

Istnieje wiele różnych przemian fazowych.

- Krzepnięcie, topnienie, parowanie, sublimacja.
- Przemiana paramagnetyk-ferromagnetyk.
- Przemiana przewodnik-nadprzewodnik.
- Przemiana porządek - nieporządek
 - Przykład: brąz może być w stanie uporządkowanym lub nie (uporządkowanie atomów cynku względem miedzi).
- Przemiana ciekły – nadciekły hel.
- Przemiany pomiędzy różnymi strukturami krystalicznymi.

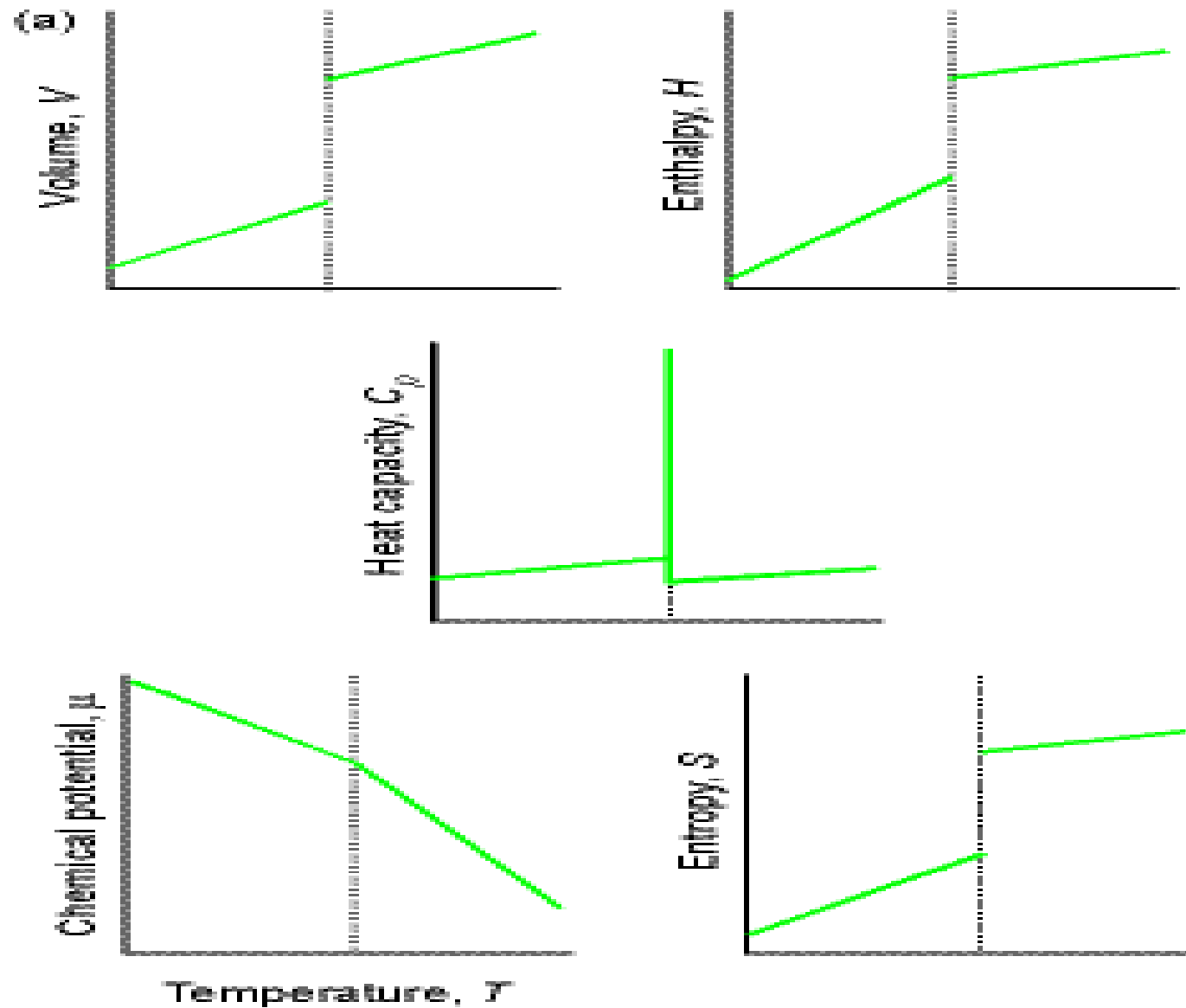
Przemiany fazowe pierwszego rzędu

- Pierwsza pochodna μ względem T jest nieciągła.
- Pojemność cieplna jest nieskończenie duża w czasie przemiany ($T=\text{const}$).

$$C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p$$

- Istnieje ciepło utajone przemiany.
- wykres V vs (P lub T) jest nieciągły, ponieważ $\Delta V_{\text{trs}} \neq 0$.
- wykres S vs (P lub T) jest nieciągły, ponieważ $\Delta S_{\text{trs}} \neq 0$.
- wykres H vs (P lub T) jest nieciągły, ponieważ $\Delta H_{\text{trs}} \neq 0$.

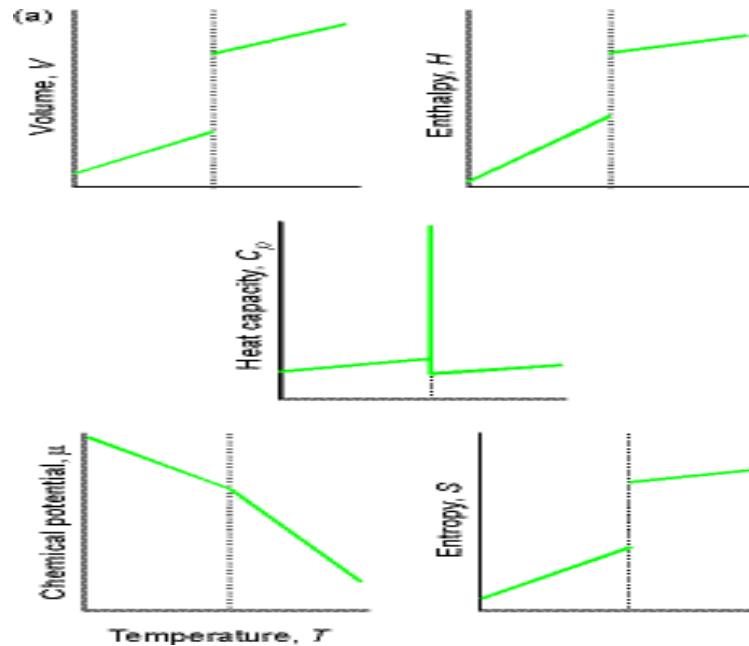
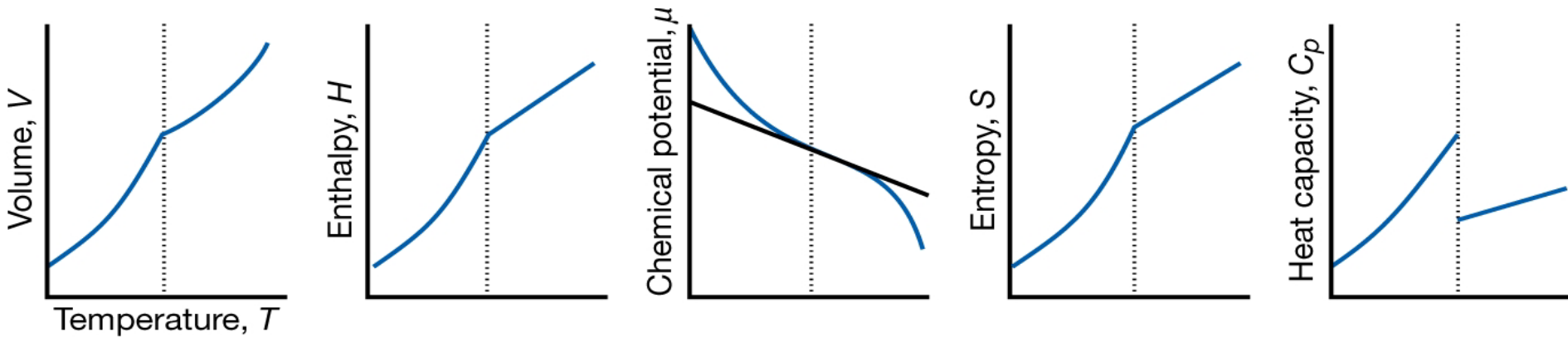
Przemiany fazowe pierwszego rzędu



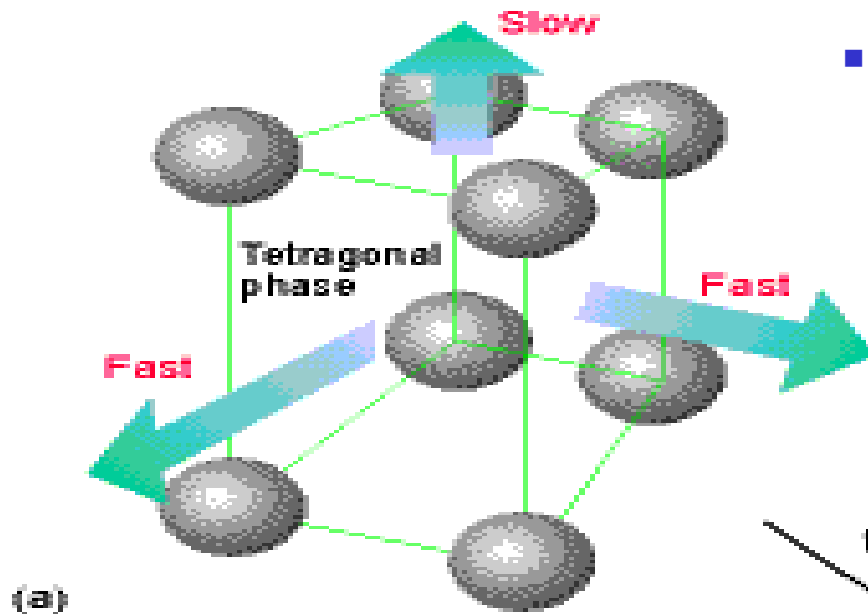
Przemiany fazowe drugiego rzędu

- Pierwsza pochodna μ względem T lub P jest ciągła, ale druga pochodna jest nieciągła.
- Pojemność cieplna jest nieciągła, ale nie nieskończona.
- $\Delta V_{\text{trs}} = 0$, $\Delta S_{\text{trs}} = 0$, i $\Delta H_{\text{trs}} = 0$ zatem wykresy V , S , i H vs. T lub P są ciągłe.

Przemiany fazowe drugiego rzędu

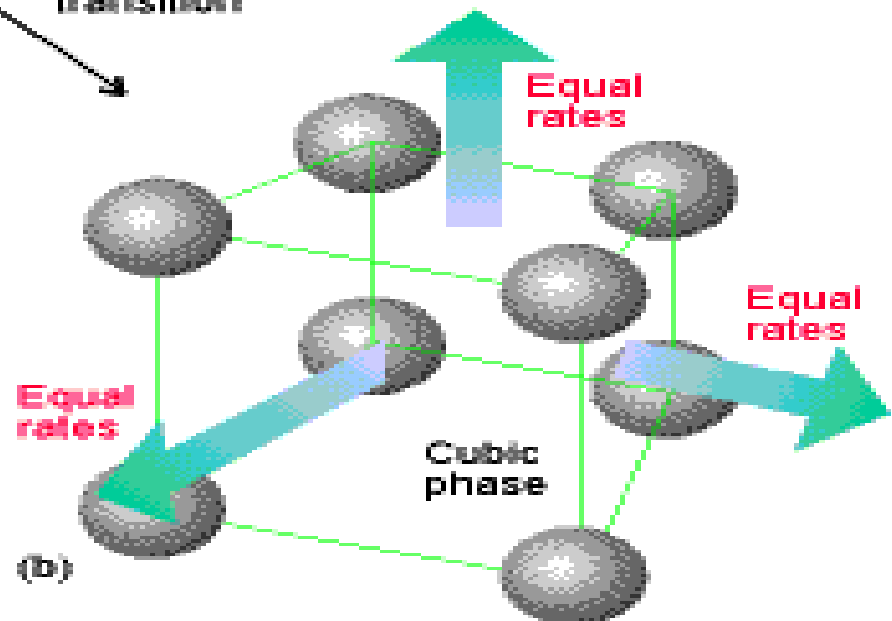


Przemiany fazowe drugiego rzędu



- Faza tetragonalna rozszerza się bardziej w dwóch kierunkach niż w trzecim i staje się regularna.
 - Nie ma przegrupowania atomów, zatem nie ma entalpii przemiany
 - Jest nieciągłość pojemności cieplnej itd.

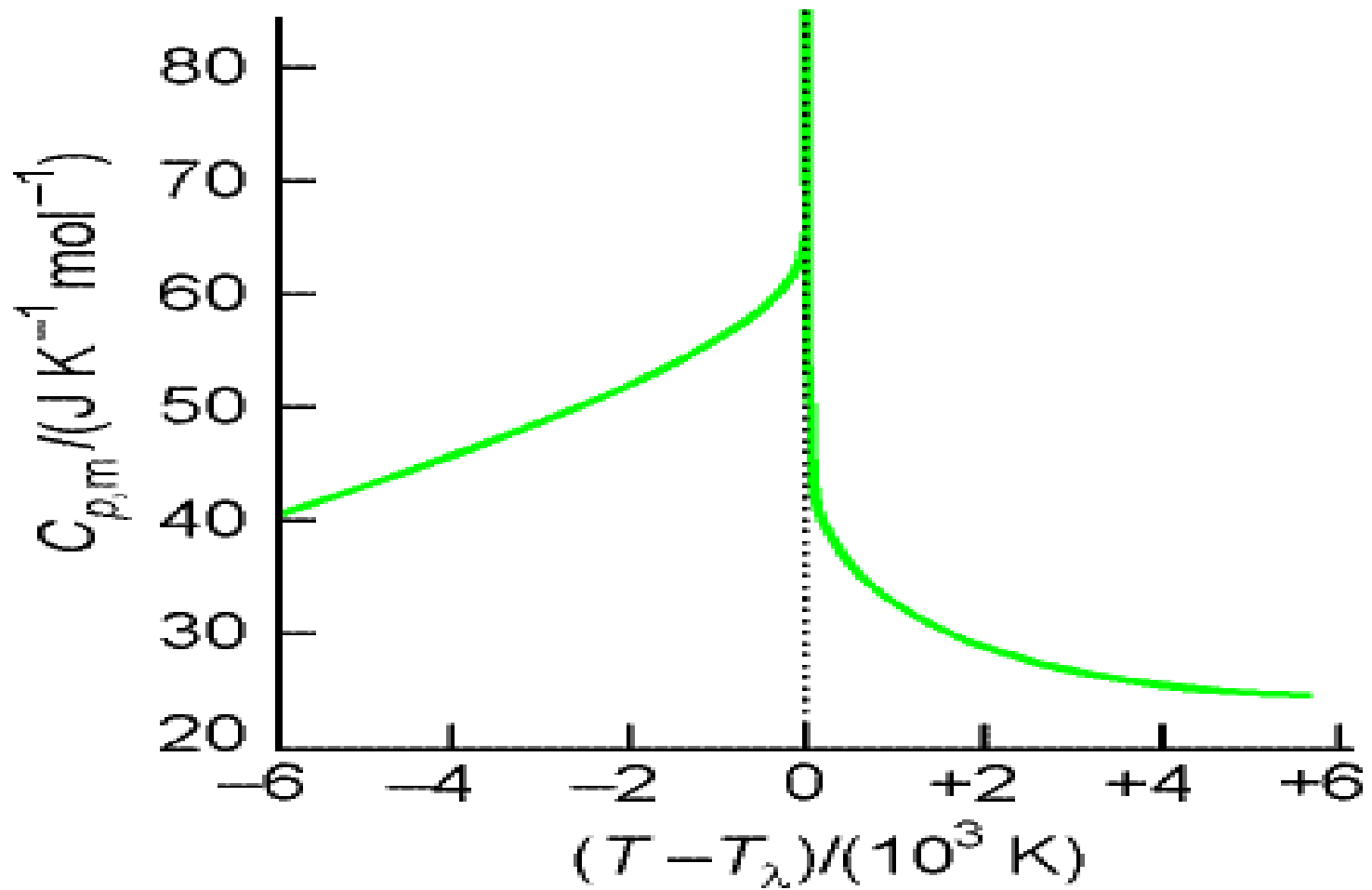
Phase transition

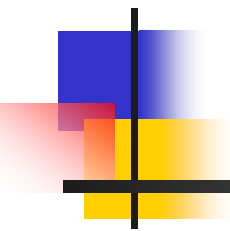


Przemiana λ

- Pierwsza pochodna potencjału chemicznego jest nieciągła.
 - Jak II rzędu.
- Pojemność cieplna jest nieskończona w punkcie przemiany.
 - Jak I rzędu
 - Nazwa przemiany pochodzi od kształtu zależności pojemności cieplnej od temperatury.

Przemiana λ





Reguła faz Gibbsa: przemiany fazowe wcale nie są tak proste, jak to wynika z reguły Gibbsa

Przyczyny: przesycenie pary, przegrzenie,
przechłodzenie cieczy, energia związana z
powierzchnią rozdziału między dwoma fazami,

...

Przykład: dlaczego pada deszcz?

- Krople deszczu: układ składający się z małych, kulistych kropelek w równowadze z otaczającą parą
 - Założenie: stałe T i P
 - Potencjał chemiczny kropli jest tym mniejszy, im kropla jest większa i to jest przyczyną, dlaczego krople rosną aż stają się wystarczająco duże, aby spaść.
- Taka prosta sytuacja jest, gdy krople już są utworzone. Ale dlaczego w ogóle powstają?
 - Małe krople mają baaardzo duży potencjał chemiczny!.
 - Oznacza to, że:
 - Wprawdzie para jest termodynamicznie niestabilna względem cieczy objętościowej, ale:
 - Jest stabilna względem mikroskopijnych kropelek.
 - Następuje przesycenie pary.

Przykład:dlaczego pada deszcz?

- Na szczęście krople jednak się tworzą!
 - Spontaniczne zarodkowanie jest zaniedbywalne.
 - Najważniejszą rolę odgrywają jony:
 - Oddziaływania typu jon- dipol i jon- indukowany dipol między jonami i cząsteczkami wody powoduje obniżenie energii swobodnej i jest podstawą nukleacji chmur.

Przegrzanie i przechłodzenie

- Przegrzanie cieczy o temperaturze wrzenia:
 - W nieobecności zarodków, tworzenie bąbli jest niekorzystne ponieważ ciecz jest stabilna względem bąbli, które muszą powstać aby zaszło wrzenie (mimo, że ciecz jest niestabilna względem pary)
- Przechłodzenie cieczy w punkcie krzepnięcia:
 - W nieobecności zarodków, tworzenie kryształów jest niekorzystne (mały kryształ ma dużą energię swobodną z powodu przyczynku od energii powierzchniowej).
 - Wodę można przechłodzić do -40°C , przegrzać do 280°C w 1 atm.