

# Φυσική

## ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

### Ενότητα 5: Διαγράμματα φάσεων και ελεύθερη ενέργεια Gibbs

Γρηγόρης Ν. Χαϊδεμενόπουλος



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ  
*επένδυση στην κοινωνία της γνώσης*

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ  
2007-2013  
πρόγραμμα για την ανάπτυξη

ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



# Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Διαγράμματα φάσεων και ελεύθερη

ενέργεια Gibbs

# Σκοποί ενότητας

- Να περιγράψουμε την ελεύθερη ενέργεια των καθαρών μετάλλων, των στερεών διαλυμάτων και των ενδομεταλλικών ενώσεων
- Να κατανοήσουμε τις έννοιες της ενθαλπίας και εντροπίας ανάμειξης για τον σχηματισμό ενός στερεού διαλύματος
- Να κατανοήσουμε την έννοια του χημικού δυναμικού
- Να περιγράψουμε την κατασκευή των διαγραμμάτων φάσεων από τα αντίστοιχα διαγράμματα ελεύθερης ενέργειας

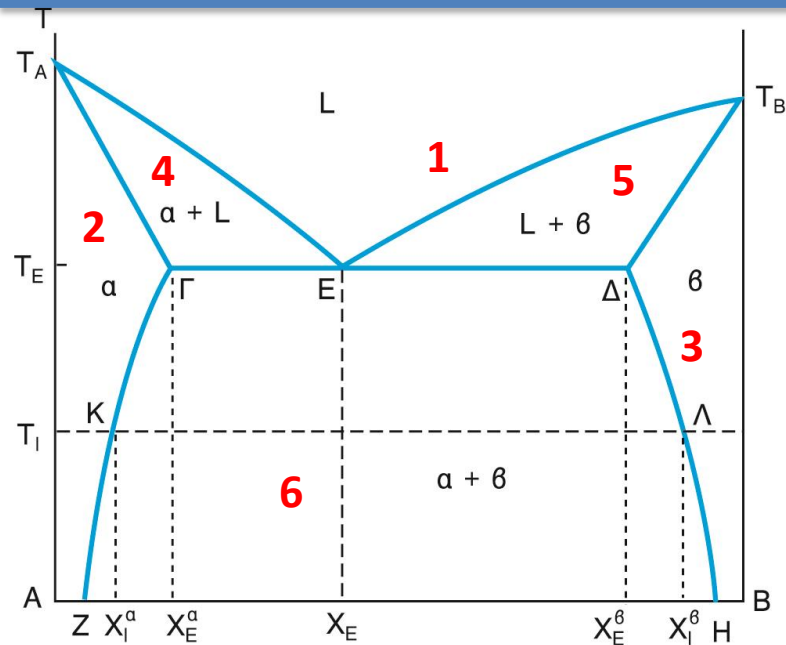
# Περιεχόμενα

1. Περιοχές διαγράμματος φάσεων
2. Ελεύθερες ενέργειες
3. Ελεύθερη ενέργεια καθαρών μετάλλων
4. Ελεύθερη ενέργεια στερεών διαλυμάτων
5. Ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης ανάμειξης
6. Επίδραση της  $\Delta H_m$  και της θερμοκρασίας
7. Γραφική παράσταση ελεύθερης ενέργειας
8. Χημικό δυναμικό
9. Συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ δύο φάσεων – Κοινή εφαπτομένη
10. Κατασκευή απλού διαγράμματος φάσεων
11. Κατασκευή διαγράμματος φάσεων με ευτηκτικό σημείο
12. Αμετάβλητες Αντιδράσεις

---

## Ενότητα 6: Διαγράμματα φάσεων και ελεύθερη ενέργεια Gibbs

# Περιοχές διαγράμματος φάσεων 1 (1)



Το διάγραμμα φάσεων είναι ένας χάρτης που για κάθε θερμοκρασία και σύσταση κράματος δείχνει από ποιές φάσεις αποτελείται το κράμα σε θερμοδυναμική ισορροπία. Με άλλα λόγια ποιές φάσεις ή συνδυασμός φάσεων ελαχιστοποιούν την ελεύθερη ενέργεια Gibbs,  $G$ .

Περιοχή 1: Η  $G$  ελαχιστοποιείται όταν το κράμα είναι 100% υγρό (L)

Περιοχή 2: Η  $G$  ελαχιστοποιείται όταν το κράμα είναι 100% φάση  $\alpha$

Περιοχή 3: Η  $G$  ελαχιστοποιείται όταν το κράμα είναι 100% φάση  $\beta$

Περιοχή 4: Η  $G$  ελαχιστοποιείται όταν το κράμα είναι μίγμα φάσεων  $\alpha+L$

Περιοχή 5: Η  $G$  ελαχιστοποιείται όταν το κράμα είναι μίγμα φάσεων  $\beta+L$

Περιοχή 6: Η  $G$  ελαχιστοποιείται όταν το κράμα είναι μίγμα φάσεων  $\alpha+\beta$

# Ελεύθερες ενέργειες 2 (1)

Στα καθαρά μέταλλα η ελεύθερη ενέργεια είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας, π.χ.

$$G_A = G_A(T)$$

Στις στοιχειομετρικές ενδομεταλλικές ενώσεις, η ελεύθερη ενέργεια είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας, π.χ. για σεμεντίτη

$$G_{Fe_3C} = G(T)$$

Στα στερεά διαλύματα η ελεύθερη ενέργεια είναι συνάρτηση τόσο της θερμοκρασίας όσο και της σύστασης, π.χ. για τη φάση α

$$G_a = G(T, X_B)$$



# Ελεύθερη ενέργεια καθαρών μετάλλων 3 (1)

Όταν γνωρίζουμε την εξάρτηση της ειδικής θερμότητας από την θερμοκρασία μπορούμε να υπολογίσουμε την ελεύθερη ενέργεια  $G(T)$

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

$$G = H - TS$$

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

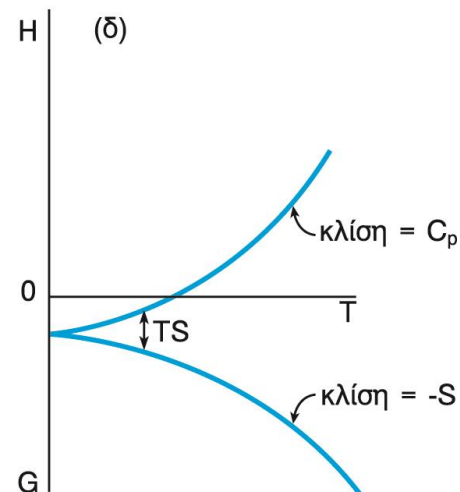
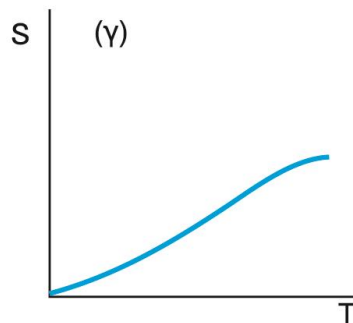
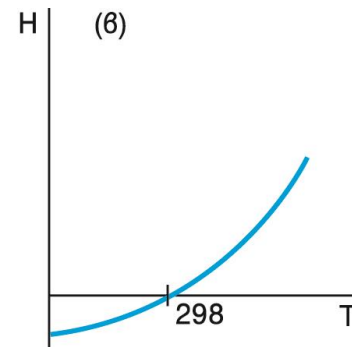
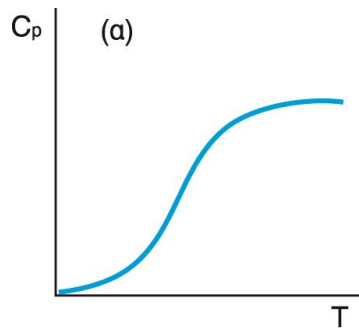
Σημείωση για τα όρια ολοκλήρωσης

Για  $T=298\text{K}$  έχουμε  $H=0$  βάσει συμβάσεως

Για  $T=0$  έχουμε  $S=0$

# Ελεύθερη ενέργεια καθαρών μετάλλων 3 (2)

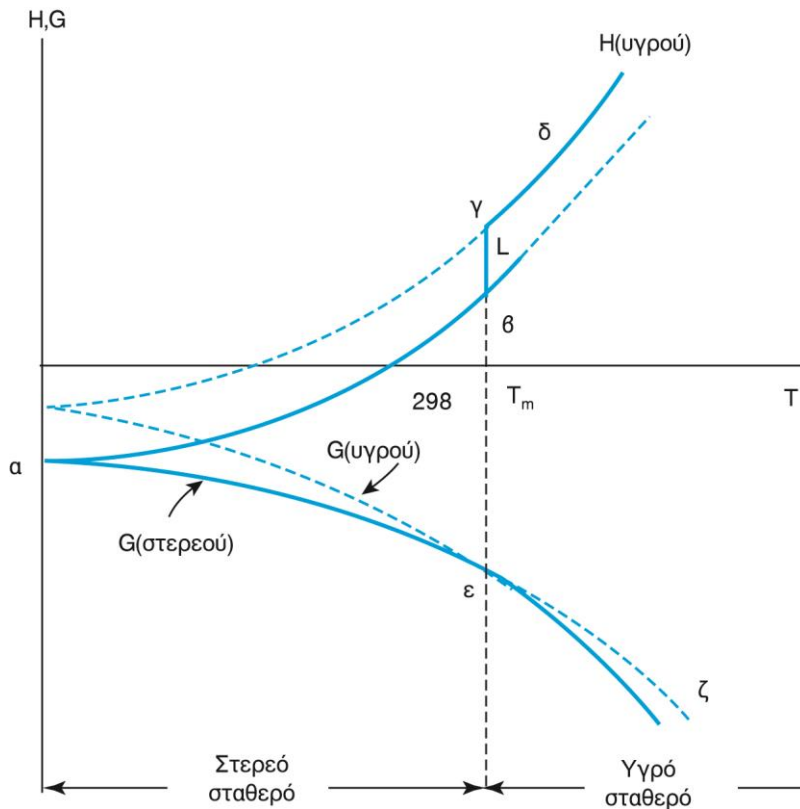
Μεταβολή των  $C_p$ ,  $H$ ,  $S$  και  $G$  με την θερμοκρασία για ένα καθαρό μέταλλο



Διαγράμματα φάσεων και ελεύθερη  
ενέργεια Gibbs

# Ελεύθερη ενέργεια καθαρών μετάλλων 3 (3)

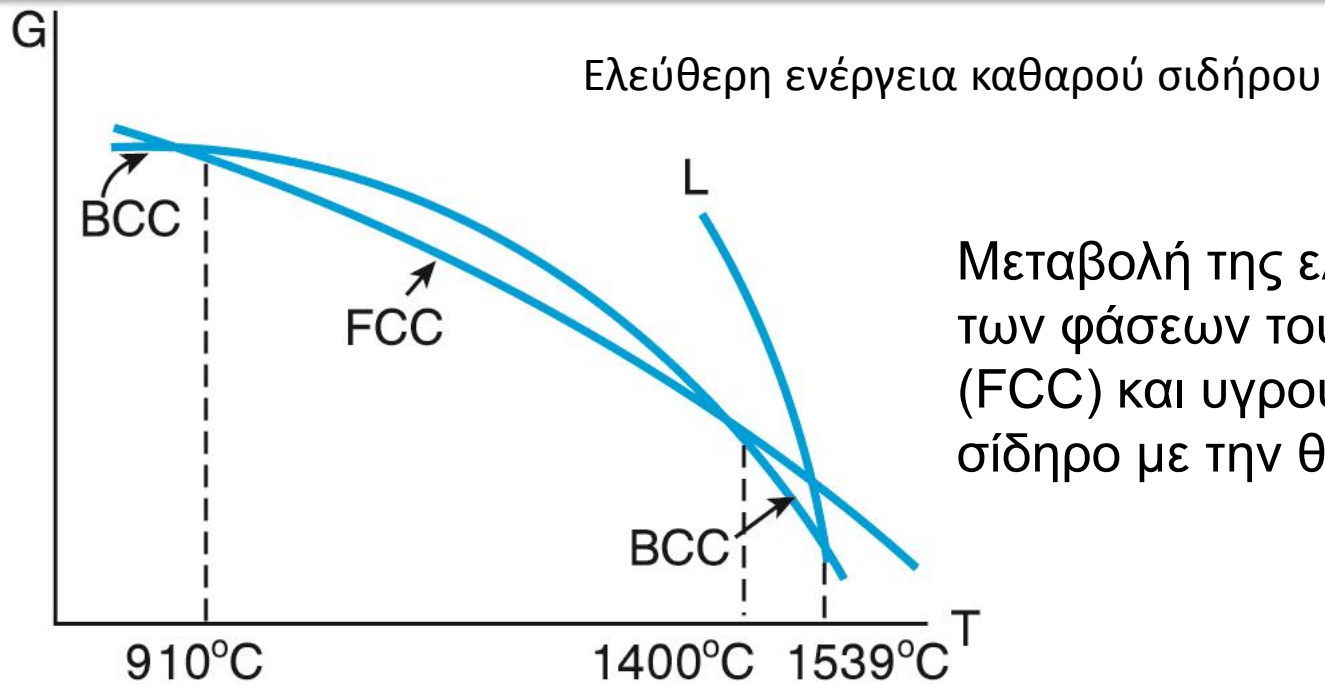
Μετασχηματισμός φάσης σε καθαρό μέταλλο



Μεταβολή της ενθαλπίας ( $H$ ) και της ελεύθερης ενέργειας ( $G$ ) της στερεάς και της υγρής φάσεως ενός καθαρού μετάλλου με την θερμοκρασία.  $L$  είναι η λανθάνουσα θερμότητα τήξεως και  $T_m$  η θερμοκρασία τήξεως

Στο σημείο τήξεως οι καμπύλες ελεύθερης ενέργειας του στερεού και τού υγρού διασταυρώνονται. Για  $T < T_m$  χαμηλότερη  $G$  έχει το στερεό, ενώ για  $T > T_m$  χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια έχει το υγρό.

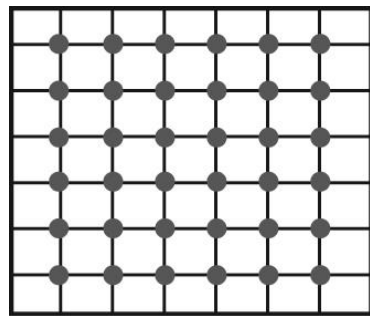
# Ελεύθερη ενέργεια καθαρών μετάλλων 3 (4)



Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας των φάσεων του  $\alpha$ -Fe (BCC),  $\gamma$ -Fe (FCC) και υγρού (L) στον καθαρό σίδηρο με την θερμοκρασία.

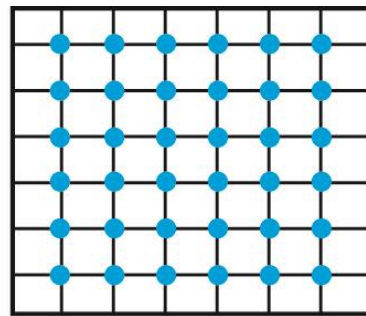
Στα σημεία που οι καμπύλες διασταυρώνονται συμβαίνουν μετασχηματισμοί φάσεων  
Στους 910°C : BCC  $\rightarrow$  FCC  
Στους 1400°C : FCC  $\rightarrow$  BCC  
Στους 1539°C : BCC  $\rightarrow$  L (τήξη)

# Ελεύθερη ενέργεια στερεών διαλυμάτων 4 (1)



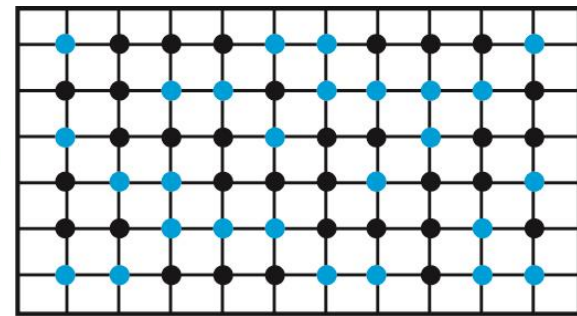
Μέταλλο A  
n άτομα A

+



Μέταλλο B  
N - n άτομα B

=



Στερεό διάλυμα A - B  
N πλεγματικές θέσεις

Πριν την ανάμειξη

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B$$

Μετά την ανάμειξη

$$G_2 = G_1 + \Delta G_m$$

Ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

# Ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης ανάμειξης 5 (1)

Σε ένα στερεό διάλυμα A-B, υπάρχουν δεσμοί A-A, B-B και A-B. Η ενθαλπία ανάμειξης εξαρτάται από την διαφορά της ενέργειας του ετεροειδούς δεσμού A-B από τον μέσο όρο των ενεργειών των ομοειδών δεσμών A-A και B-B. Αυτή η διαφορά εκφράζεται με την παράμετρο  $\Omega$ .

$$\Omega = ZN \left[ H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{BB}}{2} \right]$$

Η ενθαλπία ανάμειξης είναι τότε

$$\Delta H_m = \Omega X_A X_B$$

Το πρόσημο της ενθαλπίας ανάμειξης εξαρτάται από το πρόσημο του  $\Omega$

Η εντροπία ανάμειξης είναι

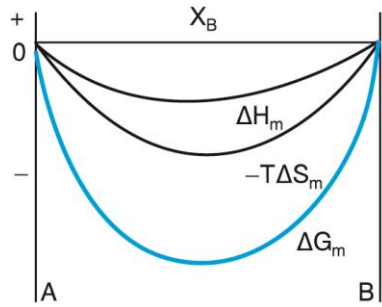
$$\Delta S_m = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Η ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης είναι

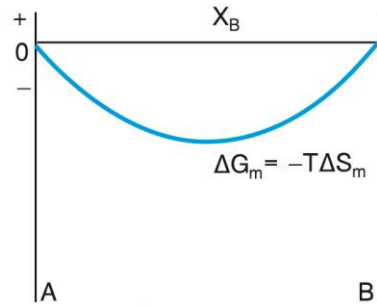
$$\Delta G_m = \Omega X_A X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

# Επίδραση της $\Delta H_m$ και της θερμοκρασίας 6 (1)

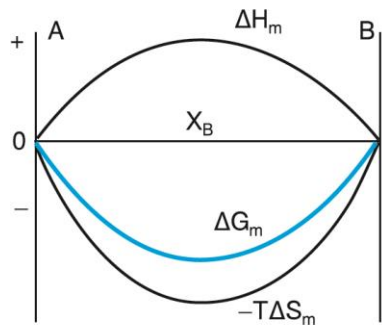
Επίδραση της ενθαλπίας αναμείξεως  $\Delta H_m$  και της θερμοκρασίας στην ελεύθερη ενέργεια αναμείξεως  $\Delta G_m$  για τον σχηματισμό στερεού διαλύματος



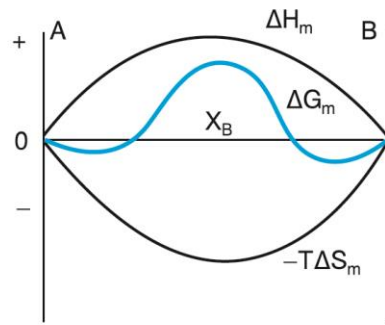
(α)  $\Delta H_m < 0$



(β)  $\Delta H_m = 0$



(γ)  $\Delta H_m > 0$ , υψηλή T



(δ)  $\Delta H_m > 0$ , χαμηλή T

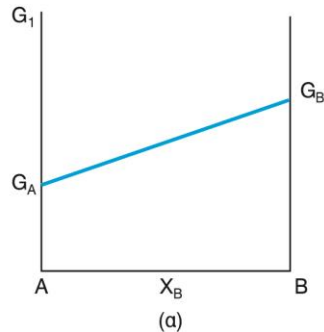
Για  $\Delta H_m < 0$  και  $\Delta H_m = 0$  έχουμε πλήρη στερεά διαλυτότητα στη συγκεκριμένη θερμοκρασία

Για  $\Delta H_m > 0$  ο σχηματισμός του στερεού διαλύματος εξαρτάται από τη θερμοκρασία

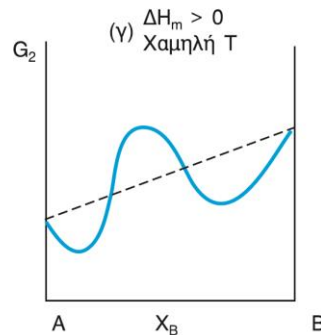
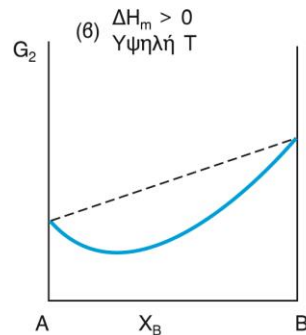
Σε υψηλή T: υπερτερεί ο όρος  $\Delta S_m$  και έχουμε πλήρη στερεά διαλυτότητα

Σε χαμηλή T: διαχωρισμός του διαλύματος σε δύο φάσεις (στερεά διαλύματα)

# Γραφική παράσταση ελεύθερης ενέργειας 7 (1)



Πριν την ανάμειξη



Μετά την ανάμειξη

Γραφικές παραστάσεις ελεύθερης ενέργειας (α) πριν την ανάμειξη  $G_1$  και μετά την ανάμειξη  $G_2$  όταν (β)  $\Delta H_m > 0$  και η θερμοκρασία είναι υψηλή και (γ)  $\Delta H_m > 0$  και η θερμοκρασία είναι χαμηλή.



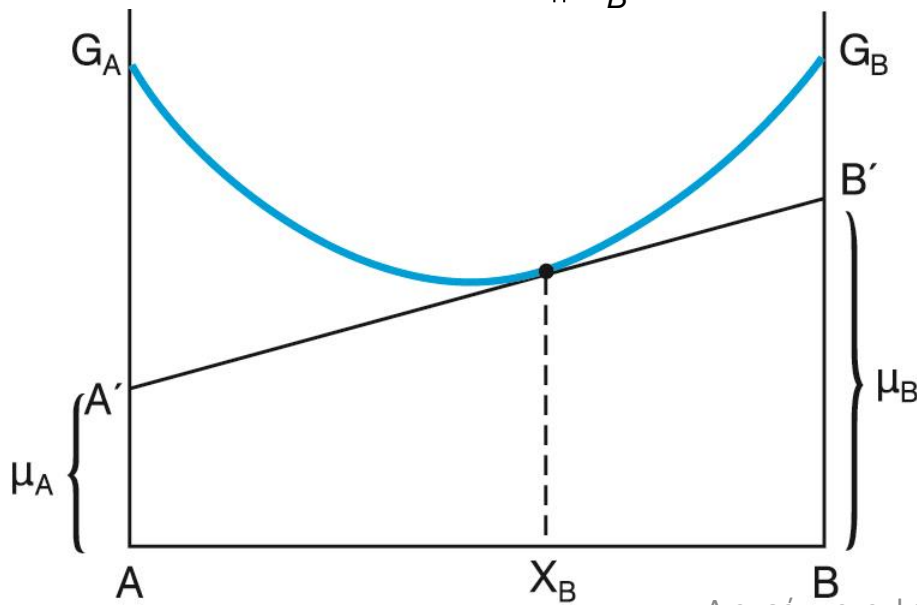
# Χημικό δυναμικό 8 (1)

Το χημικό δυναμικό ενός συστατικού μας δείχνει πως επιδρά η σύσταση στην ελεύθερη ενέργεια

$$m_A(X_A) = \frac{\mu_A}{X_A}$$

$$m_B(X_B) = \frac{\mu_B}{X_B}$$

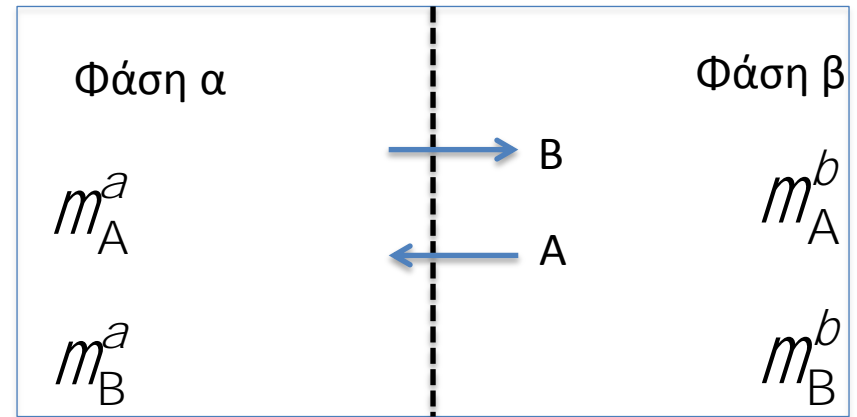
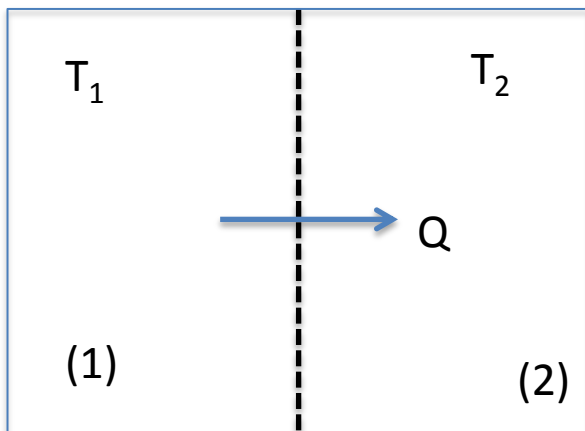
Για σταθερή πίεση και θερμοκρασία



Τα χημικά δυναμικά των συστατικών σε ένα στερεό διάλυμα εξαρτώνται από τη σύσταση και ορίζονται από τα σημεία τομής της εφαπτομένης με τους κάθετους άξονες.

# Χημικό δυναμικό 8 (2)

Χημικό δυναμικό και θερμοδυναμική ισορροπία



Όταν  $T_1 > T_2$ , μεταφέρεται θερμότητα από το (1) στο (2) και επέρχεται θερμική ισορροπία όταν  $T_1 = T_2$

Η διαφορές μεταξύ των χημικών δυναμικών ενεργοποιούν την μεταφορά μάζας (διάχυση). Μεταφέρονται συστατικά A και B μεταξύ των δύο φάσεων. Όταν εξισωθούν τα χημικά δυναμικά στις δύο φάσεις επέρχεται θερμοδυναμική ισορροπία.

$$m_A^a = m_A^b$$

$$m_B^a = m_B^b$$



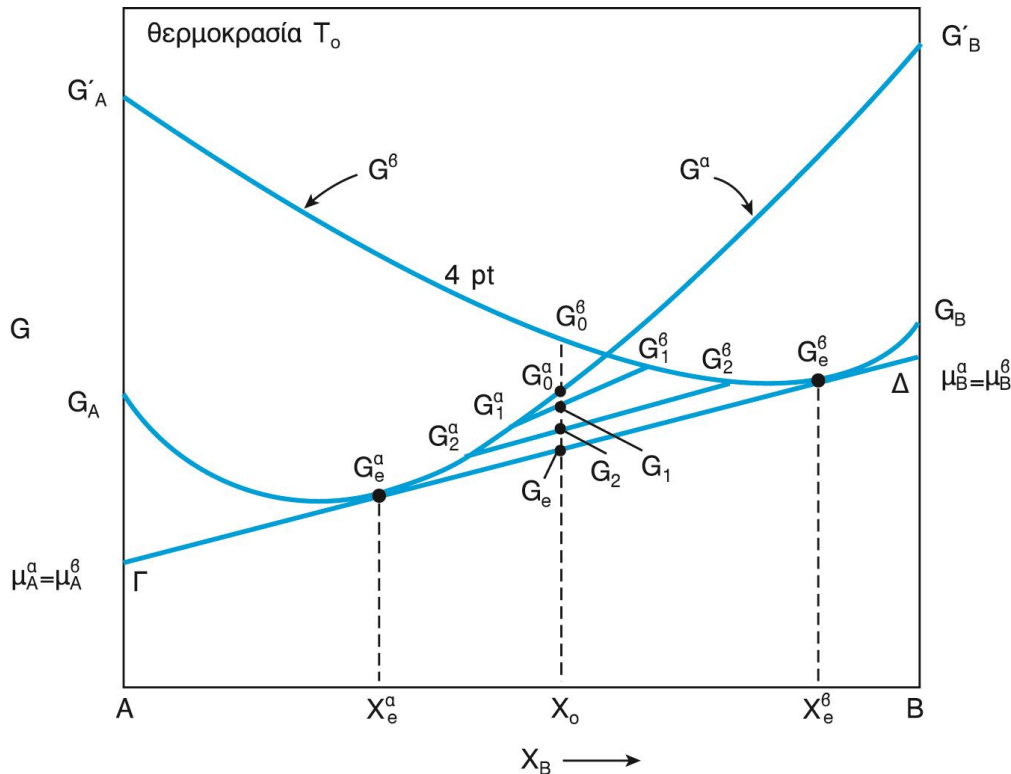
$G_{\min}$



ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ  
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Διαγράμματα φάσεων και ελεύθερη ενέργεια Gibbs

# Συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ δύο φάσεων – Κοινή εφαπτομένη 9 (1)



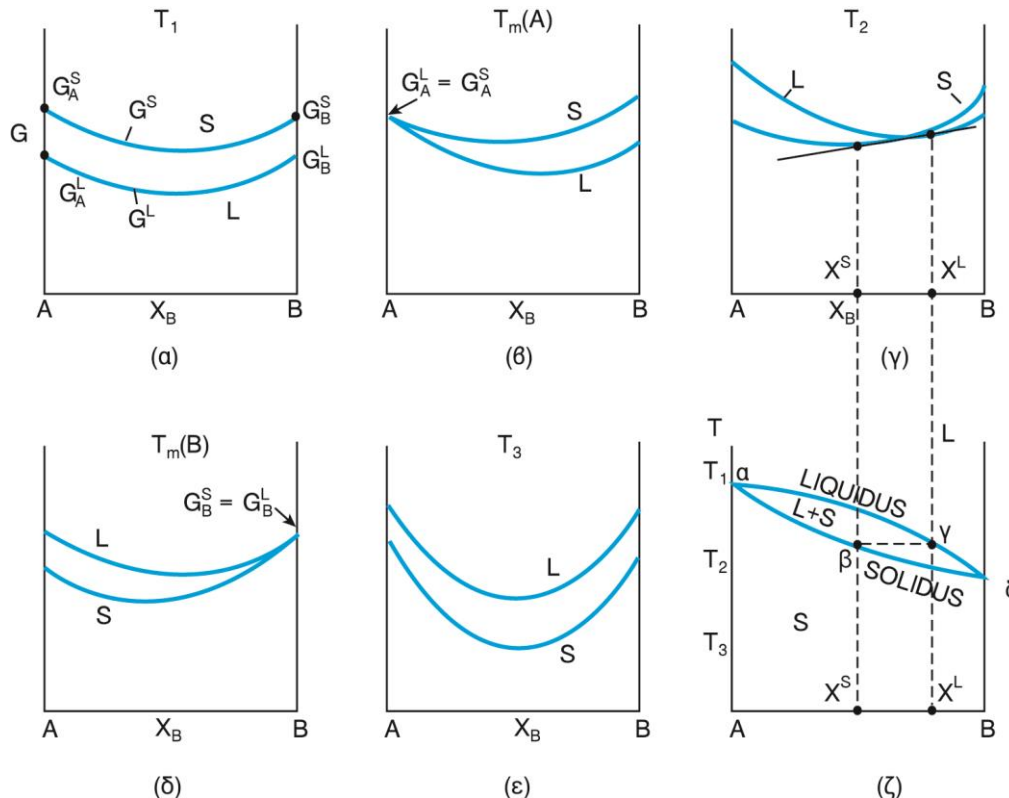
Σε μία θερμοκρασία  $T_0$  η κοινή εφαπτομένη στις καμπύλες  $G$  των δύο φάσεων  $\alpha$  και  $\beta$  ορίζει τα σημεία επαφής που αντιστοιχούν στις συστάσεις των φάσεων σε θερμοδυναμική ισορροπία

Τα ποσοστά των φάσεων ορίζονται με τον κανόνα του μοχλού

$$f_\alpha = \frac{X_e^\beta - X_0}{X_e^\beta - X_e^\alpha}$$

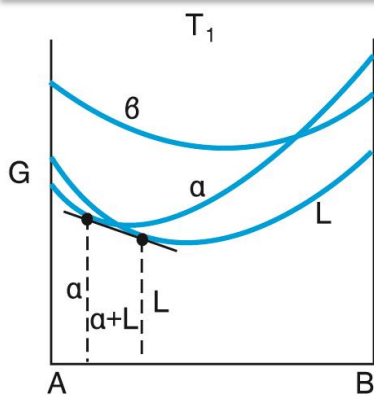
$$f_\beta = \frac{X_0 - X_e^\alpha}{X_e^\beta - X_e^\alpha}$$

# Κατασκευή απλού διαγράμματος φάσεων 10 (1)

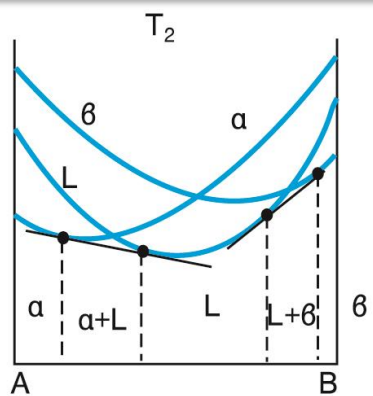


Γνωρίζοντας τις συναρτήσεις ελεύθερης ενέργειας του στερεού και του υγρού μπορούμε να κατασκευάσουμε το διάγραμμα φάσεων που φαίνεται στο (ζ)

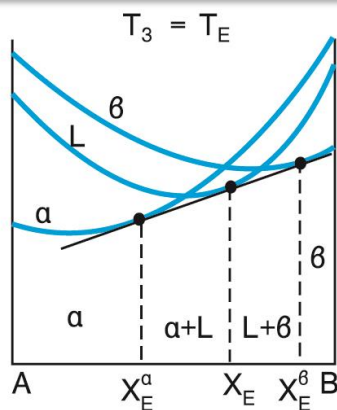
# Κατασκευή διαγράμματος φάσεων με ευτηκτικό σημείο 11 (1)



(α)

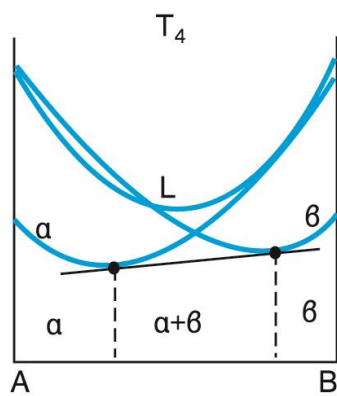


(β)

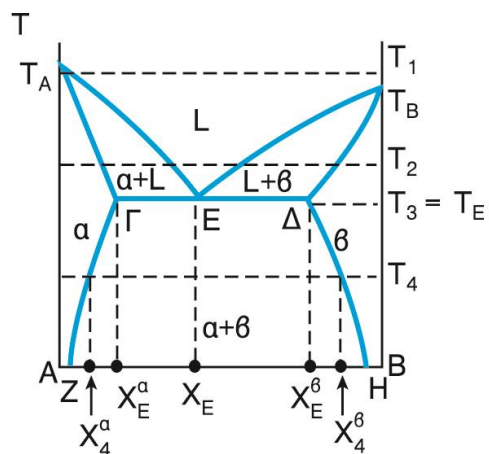


(γ)

Η κατασκευή ευτηκτικού διαγράμματος φάσεων από τις καμπύλες ελεύθερης ενέργειας για δύο μέταλλα A και B με διαφορετική κρυσταλλική δομή



(δ)



(ε)

Οι γραμμές του διαγράμματος φάσεων είναι ο γεωμετρικός τόπος των σημείων επαφής της κοινής εφαπτομένης

# Αμετάβλητες Αντιδράσεις 12 (1)

Αντίδραση	Ονομασία	Παράδειγμα
$L = \alpha + \beta$	ευτηκτική αντίδραση	Ag-Cu (780°C)
$\gamma = \alpha + \beta$	ευτηκτοειδής αντίδραση	Fe-C (723°C)
$L_1 = \alpha + L_2$	μονοτηκτική αντίδραση	Cu-Pb (995°C)
$\alpha = \beta + L$	μετατηκτική αντίδραση	Ag-Li (317°C)
$L + \alpha = \beta$	περιτηκτική αντίδραση	Fe-Ni (1512°C)
$\alpha + \beta = \gamma$	περιτηκτοειδής αντίδραση	Al-Cu (686°C)
$L_1 + L_2 = \alpha$	συντηκτική αντίδραση	K-Zn (592°C)