

5. FAZNI DIJAGRAMI

5.1. Uvod

Svojstva čistih elemenata najčešće nemaju tehnološku primjenu; primjerice silicij, koji je na sobnoj temperaturi izolator, postaje primjenjiv tek kad mu se kontrolirano doda mala količina elemenata stvarajući čvrste otopine (dopiranje), ili aluminij, koji tek dodavanjem nekoliko postotaka bakra i manje od jednog postotka Mg, Mn i Si dobiva upotrebljiva mehanička svojstva. Ako smjesa (spoj) različitih elemenata ima određenu koncentraciju elemenata i strukturu onda se takva kombinacija elemenata naziva faza. Materijali se mogu pojavljivati kao jednofazni ili višefazni. Kombinacijom različitih faza dobivaju se razne mikrostrukture koje imaju veliki utjecaj na fizička svojstva materijala.

Još ne tako davno za fazu koja se sastojala isključivo od metala koristio se naziv legura ili slitina ("alloy"), što je ujedno značilo da je vodič struje. Za spojeve metalnih elemenata (Cu, Ti, Al, ...) s nemetalnim elementima kao kisik, dušik, ugljik, itd., koristio se naziv keramika. No s vremenom je takva striktna podjela počela nestajati, primjerice za dvofazni materijal koji se sastoji od tvrdog volframovog karbida (WC) i oko 10 vol.% Co počeo se koristiti izraz "tvrda slitina" i danas se slitinom naziva bilo koja kombinacija elemenata koja sadrži barem jedan metal. Primjerice, mješavina dvaju kemijskih spojeva, silicijevog nitrida (Si_3N_4) i korunda (Al_2O_3) u literaturi se nalazi pod imenom tvrda slitina ("hard alloy") $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ i naziva se "sialon".

Uzevši u obzir sve izraze koji se koriste u literaturi možda je najjednostavnije koristiti općenito izraz kemijski spoj ("chemical compound"). Ako želimo naglasiti da se radi o spojevima metala, onda se koristi izraz legura ili slitina ("alloy").

Ako u čisti element A ("solvent" ili "matrix") dodajemo neki drugi element B ("solute") tako da njegovi atomi zamjenjuju atome većinskog elementa na regularnim mjestima kristalne rešetke elementa A, takvu mješavinu zovemo čvrsta otopina ("solid solution"), konkretnije supstitucijska čvrsta otopina ("substitutional solid solution"). U slučaju da se otopljeni atomi elementa B nalaze u intersticijskom položajima, mješavinu zovemo intersticijska čvrsta otopina ("interstitial solid solution").

U slučaju da između dva elementa postoji afinitet* za stvaranje nove strukture, određenog kemijskog sastava, primjerice A_3B , onda se to zove intermedijatni spoj ("intermediate compounds"), odnosno u slučaju metalnih elemenata intermetalni spoj/intermetalik ("intermetallic compound"), odnosno još preciznije stehiometrijski intermedijatni spoj ("stoichiometric intermediate compound"), da ga razlikujemo od spoja koji se proteže u određenom intervalu koncentracije i naziva se nestehiometrijski intermedijatni spoj ("nonstoichiometric intermediate compound").

Da bismo se u mnoštvu različitih ravnotežnih faza, u različitim kombinacijama po dva elementa (binarni spojevi) iz periodičkog sustava lakše "snašli" i primijenili u praksi, koristimo se t.z. faznim dijagramima (u našem slučaju binarnim faznim dijagramima (postoje naravno i ternarni spojevi, itd.; ali zadržat ćemo se samo na spojevima dvaju elemenata) čiji izgled nam odmah daje podatak koje se ravnotežne faze pojavljuju u ovisnosti o koncentraciji i temperaturi.

Proučavanje ravnotežnih faza i načina kako se te faze pretvaraju (mijenjaju sastav i strukturu) ovisno o temperaturi i tlaku zauzima centralno mjesto praktički u svim granama znanosti o materijalima. Iako su u realnim sistemima odstupanja od ravnotežnog stanja stalna pojava, poznavanje ravnotežnog stanja, ravnotežne faze, pod danim uvjetima, jest osnovni preduvjet za razumijevanje većine procesa. Ravnotežna stanja se najlakše uočavaju pomoću grafičkog prikaza u obliku t.z. faznog dijagrama. Najopćenitiji i najviše korišteni su fazni dijagrami kod kojih se na ordinatu nanosi temperatura, a na apcisu sastav (obično istovremeno maseni/težinski s gornje strane grafa i atomski s donje strane grafa). Praktična strana faznih dijagrama je u njihovoj jednostavnoj i vrlo praktičnoj primjeni.

Pogledom na neki fazni dijagram, primjerice Cu-Mg (**slika 5-1**), odmah se uočava:

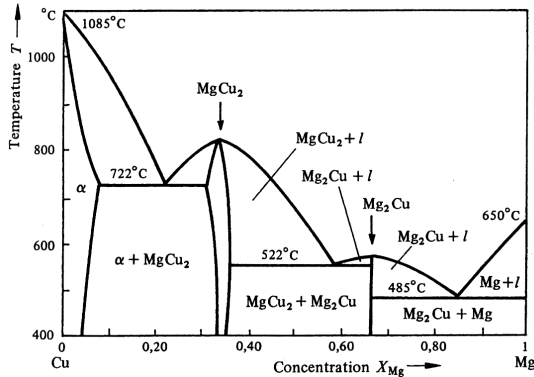
- koje faze se pojavljuju za određene koncentracije i za određene temperature (stehiometrijska Mg_2Cu i nestehiometrijska MgCu_2),
- koliko iznose ravnotežne topivosti jednog elementa u drugome (Mg je topiv u Cu do otprilike 8at.%, a bakar nije topiv u magneziju),
- na kojoj temperaturi se u ravnotežnim uvjetima taljevina počinje skrućivati i koliki je temperaturni interval koegzistencije krutine i taljevine,
- temperature na koje se treba sistem grijati da bi se dobila određena struktura.

Već smo govorili da dva elementa A i B čine čvrstu otopinu ("solid solution") ako se element B ("solute") otapa u matrici osnovnog elementa A ("solvent"). Ako vrijedi i obrnuto kažemo da su elementi međusobno topivi ("mutual solubility", oni su "miscible"). Općenito veliki broj elemenata pokazuje određenu topivost u

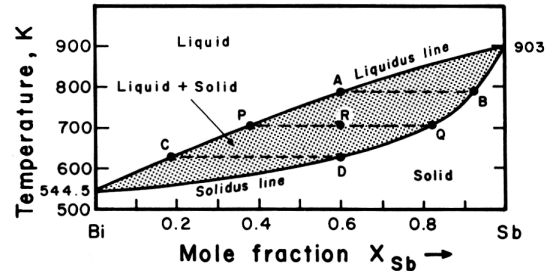
* *Važnu ulogu igra t.z. elektronegativnost. Ako su elementi klasificirani kao elektropozitivni znači da se mogu "odreći" nekoliko svojih valentnih elektrona i postaju pozitivni ioni. To su uglavnom elementi s lijeve strane tablice elemenata. Elementi s desne strane tablice se pak smatraju elektronegativnim jer rado prihvaćaju elektrone (ionska veza) ili pak rado izmjenjuju elektrone s drugim atomima (kovalentna veza). Općenito, elektronegativnost raste od lijeva prema desno i od dolje prema gore. To drugim riječima znači da atomi u principu to radije prihvaćaju elektrone što im nedostaje manje elektrona da popune vanjsku kvantnu ljusku odnosno što su im orbitale bliže jezgri, što pogoduje stvaranju spojeva (W. Gordy, W. J. Orville, *Electronegativity of the elements*, J. Chem. Phys. 24 (1956) 439-444).*

čvrstom stanju, čak i onda kada se konstituenti različitih struktura. Pitanje je samo koliko ta topivost iznosi. Tako se primjerice može otopiti samo 0.2t.%P (ortorombska struktura) u γ -Fe (FCC), odnosno 39t.%Zn (HCP) u Cu (FCC), a da ne dođe do promjene strukture.

Mnogi fazni dijagrami su slični te se grupiraju pod raznim zajedničkim imenima. Diskusiju ćemo početi s najjednostavnijima.



Slika 5-1



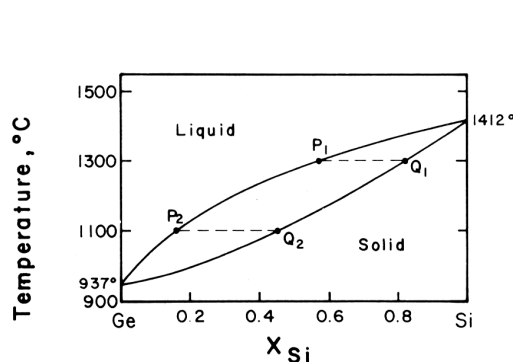
Slika 5-2

5.2. Potpuna međusobna topivost elemenata ("complete miscibility")

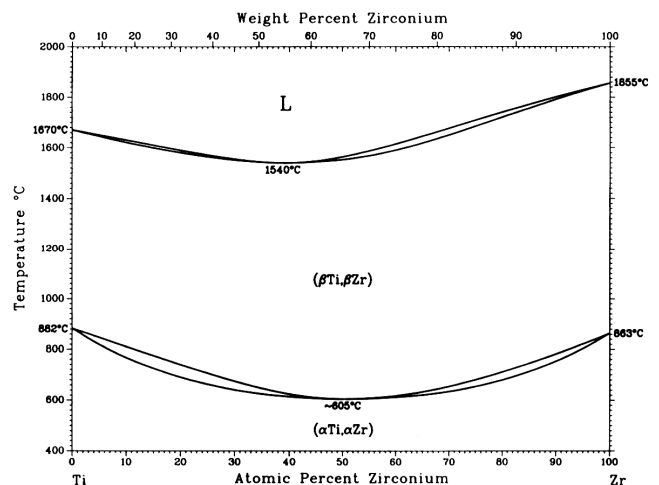
Neki elementi su međusobno topivi u cijelom području koncentracije i temperature ("complete mutual solid solubility"). Osnovni preduvjet za kompletnu topivost (kasnije ćemo vidjeti da nije dovoljan) je taj da oba elementa kristaliziraju u istoj kristalnoj strukturi i imaju približno jednake polumjere atoma. Takvi sistemi zovu se i izomorfni i nema ih puno: primjerice Bi-Sb (**slika 5-2**) i Ge-Si (**slika 5-3**) kao i Nb-W. Za takve dijagrame se često kaže da imaju oblik cigare ("cigar-shaped") ili leće ("lens-shaped") i u cijelom području koncentracije postoji samo jedna struktura/faza. Zanimljiv je slučaj Ti-Zr (**slika 5-4**) gdje Ti i Zr imaju alotropske faze međusobno topive (heksagonske na nižim i kubne na višim temperaturama). Taj fazni dijagram nam pokazuje još i jednu posebnost, t.z. oblik dvostruke leće ("two-lens shaped"). Postoci elemenata iskazuju se bilo u masenim/težinskim, bilo u atomskim postocima. Na faznim dijagramima se najčešće to ne označava posebno, jer je lako razlikovati "atomsku" od "težinske/masene" ljestvice; atomska je naime linearna.

Postoje međutim slučajevi da su elementi međusobno topivi po cijelom području koncentracije na višim temperaturama, dok na nižim temperaturama postoji t.z. procjep topivosti ("miscibility gap"), kao primjerice kod Cr-W (**slika 5-5**) gdje se pojavljuju dvije čvrste otopine α_1 i α_2 (dvofazno područje) koje imaju istu strukturu ali različiti kemijski sastav. No u nekim faznim dijagramima se ispod linije netopivosti pojavljuje t.z. spinodala ili spinoda ("spinodal"). Takvi sistemi su primjerice Cu-Ni (**slika 5-6**) i Au-Ni (**slika 5-7**) koje dodatno karakterizira t.z. spinodala (crtkana linija na dijagramima) koja označava posebnu vrstu faznih pretvorbi, t.z. spinodalni/spinodni raspad, o čemu će biti više riječi u poglavlju o faznim pretvorbama.

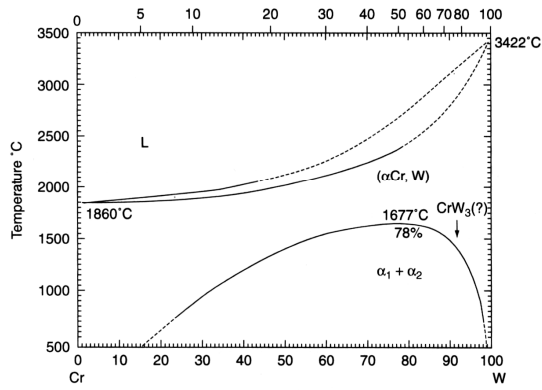
Imamo na neki način i treću mogućnost, a to je potpuna međusobna topivost na višim temperaturama, dok se na nižim temperaturama pojavljuju uređene faze (superrešetke). O tome više u poglavlju 6. o čvrstim otopinama. Primjeri takvih faznih dijagrama prikazani su na **slikama 5-8** (Au-Cu) i **5-9** (Cd-Mg).



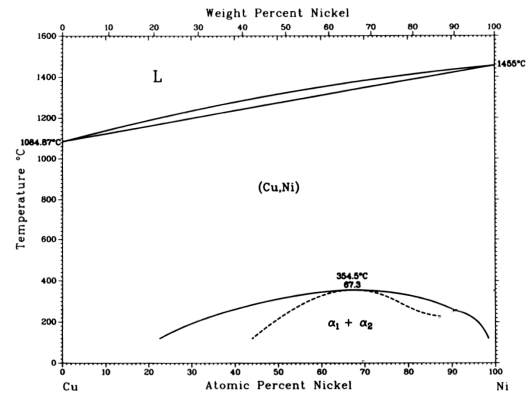
Slika 5-3



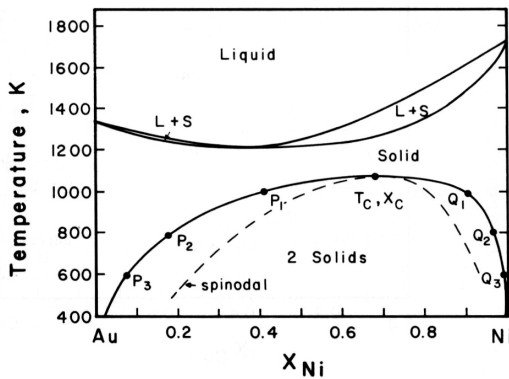
Slika 5-4



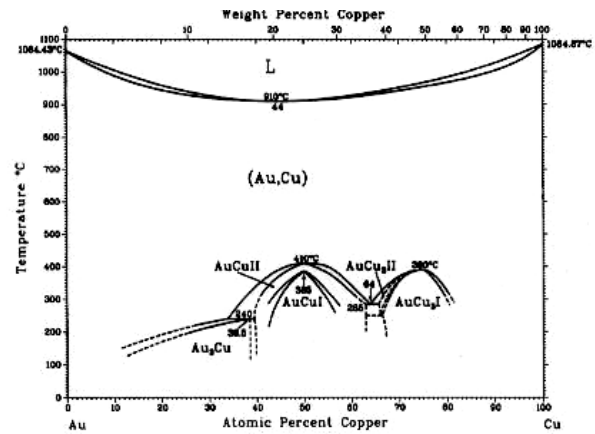
Slika 5-5



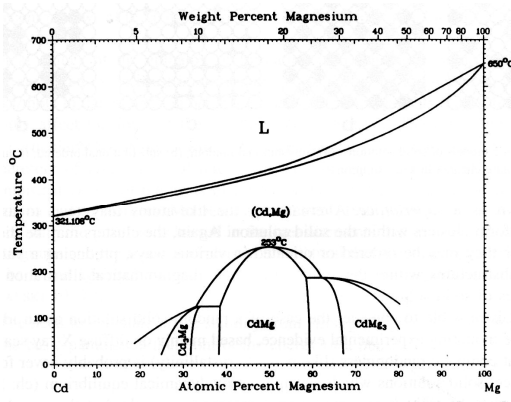
Slika 5-6



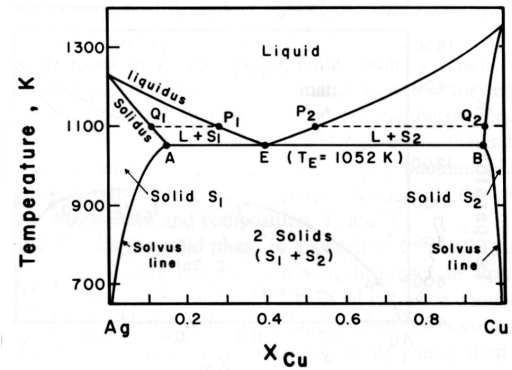
Slika 5-7



Slika 5-8



Slika 5-9



Slika 5-10

5.3. Pravilo poluge ("lever rule") i Gibbsovo pravilo faza ("Gibbs phase rule")

Objasnilo na primjeru faznog dijagrama Bi-Sn (slika 5-2) t.z. pravilo poluge u faznim dijagramima ("lever rule" ili "inverse segment rule"), odnosno kako se iz faznog dijagrama jednostavno određuje omjer faza u nekom dvofaznom području. Primjerice, unutar cigare (omjer čvrste faze i taline, u točki R na 700°C i sastava Bi+40at.%Sb, postotak čvrste faze (č) iznosi

$$c(\%) = \frac{a}{a+b}, \text{ odnosno u brojkama}$$

$$c(\%) = \frac{0.60 - 0.37}{0.82 - 0.37} \times 100 = 51\%, \quad (R-P/Q-P)$$

a tekuće faze (t)

$$t(\%) = \frac{b}{a+b}, \text{ odnosno}$$

$$t(\%) = \frac{0.82 - 0.6}{0.82 - 0.37} \times 100 = 49\%, \quad (Q-R/Q-P)$$

Gibbsovo pravilo faza pak povezuje broj jednadžbi potrebnih za opisivanje sistema u ravnoteži s brojem varijabli potrebnih da se opiše sistem. Broj stupnjeva slobode je broj promjenljivih (varijabli) koje se mogu mijenjati neovisno, a da se ne utječe na broj faza u ravnoteži. To je ustvari razlika između broja promjenljivih i broja jednadžbi koje opisuju ravnotežno stanje.

Promjenljiva: Promjenljiva sistema je sastav svake faze i vanjske promjenljive. Ako je C broj komponenata (elemenata ili spojeva), onda je C-1 broj neovisnih članova potrebnih da se izrazi sastav/kompozicija svake faze. Primjerice za opisivanje sastava α faze trebamo znati iznos koncentracije elementa A u α fazi (c_A^α), elementa B u α fazi (c_B^α), sve do c_{C-1}^α . Broj kompozicijskih varijabli je C-1 a ne C, jer kad se jednom sastav svih komponenti osim zadnje zna, onda je zadnja određena. Ako imamo P faza s C-1 kompozicijskih varijabli za svaku fazu, onda je ukupni broj kompozicijskih varijabli P(C-1).

Vanjske varijable: Standardne vanjske promjenljive su temperatura i tlak (a može biti primjerice i magnetsko polje). Međutim kako se ravnotežno stanje opisuje kod konstantnog tlaka (atmosferski), tlak nije varijabla. Ako broj vanjskih varijabli označimo s E, i jedina promjenljiva je temperatura, onda je E=1.

Jednadžbe: Za fazu u ravnotežnom stanju nema pogonske sile za promjenu sastava, znači slobodne energije moraju biti jednake. Jednadžbi ima C(P-1).

Stupnjevi slobode: Broj stupnjeva slobode F je broj varijabli koje se mogu neovisno mijenjati a da se ne mijenjaju faze u ravnoteži. To je broj varijabli koje nisu fiksirane, tako da je to jednako broju varijabli P(C-1)+E minus broj jednadžbi C(P-1), dakle

$$F = P(C-1) + E - C(P-1) \text{ ili}$$

$$F = C + E - P, \text{ ili } P + F = C + E$$

Za konstantni tlak ali promjenljivu temperaturu (E=1) imamo Gibbsovo pravilo faza

$$F = C - P + 1$$

5.4. Eutektički fazni dijagrami ("eutectic phase diagrams"); djelomična/ograničena međusobna topivost elemenata ("partial/limited mutual solid solubility")

5.4.1. Bez prisustva intermedijatnih faza

Čak ako konstitutivni elementi imaju istu kristalnu strukturu, ne moraju biti potpuno međusobno topivi (primjerice Ag-Cu: **slika 5-10**), a samo po sebi je razumljivo da je potpuna topivost isključena, ako su konstitutivni elementi različite strukture, primjerice Cd (HCP) i Pb (FCC) (**slika 5-11**).

Uočimo horizontalnu liniju AB na **slici 5-10** koja određuje t.z. eutektičku temperaturu, a točka E definira eutektički sastav. Eutektička točka ima dvije posebnosti. U točki E taljevina se hlađenjem pretvara u dvije čvrste faze, taljevina \leftrightarrow čvrsta faza 1 + čvrsta faza 2, i to je najniža temperatura taljenja slitine (naziv eutektik potječe iz grčkog jezika od riječi eutectic-"dobro se tali"). Uočimo da su u točki E (eutektička točka) na temperaturi T_E tri faze u ravnoteži, taljevina l_E i čvrste otopine α_E i β_E . Takvu točku, gdje su tri faze u ravnoteži zovemo invarijantna točka (postoji više vrsti invarijantnih točaka koje imaju svoja imena i po njima se tako mogu zvati i fazni dijagrami; shematska **slika 5-12**).

Čvrsta otopina na strani elementa A označava se s α -A ili samo (A), dok na strani elementa B imamo oznaku β -B ili jednostavno (B) te ih nazivamo primarne ili krajnje čvrste otopine ("primary or terminal solid solutions"). Naime, u nekim sistemima može se pojaviti čvrsta otopina u sredini faznog dijagrama te u tom slučaju govorimo u sekundarnoj čvrstoj otopini. Krajnje čvrste otopine karakterizira ovisnost topivosti o temperaturi do eutektičke linije gdje je ravnotežna topivost maksimalna.

Postoje eutektički fazni dijagrami gdje imamo topivost s obje strane (**slika 5-10**), samo s jedne strane (**slika 5-11**), ili je praktički nema ni s jedne strane.

Ako u reakciji talina \leftrightarrow čvrsta faza 1 + čvrsta faza 2 (shematska **slika 5-12a**), talinu zamijenimo s čvrstom fazom, imamo reakciju čvrsta faza \leftrightarrow čvrsta faza 1 + čvrsta faza 2, a točka, gdje su sve tri faze u ravnoteži zove se **eutektoidna** točka, odnosno horizontalna linija eutektoidna temperatura, a reakcija eutektoidna (točka E na **slici 5-14**, dijela povećanog faznog dijagrama Cu-Zn: **slika 5-13**; $\delta \leftrightarrow \gamma + \epsilon$; također shematska **slika 5-12b**).

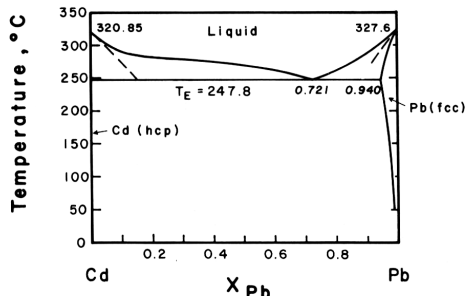
5.4.2. Eutektički fazni dijagrami sa stehiometrijskim i nestehiometrijskim intermedijatnim spojevima

Stehiometrijskim intermedijarni spojevi pojavljuju se za vrlo dobro definirane kemijske sastave A_xB_y , gdje su x i y cijeli brojevi (primjerice faza Mg_2Pb u faznom dijagramu Mg-Pb; **slika 5-15**) koji općenito kristaliziraju u strukturi različitoj od konstitutivnih elemenata A i B, dok nestehiometrijski spojevi postoje u određenom intervalu koncentracija (faza γ u faznom dijagramu na **slici 5-13** i na shematskoj **slici 5-16**).

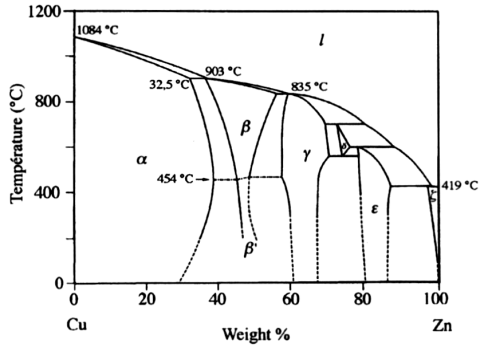
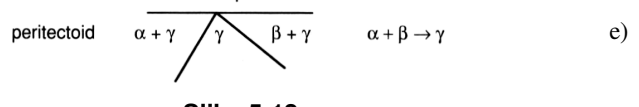
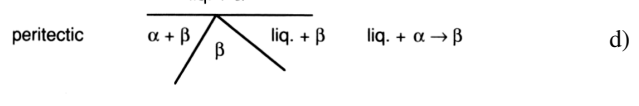
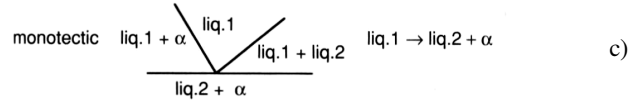
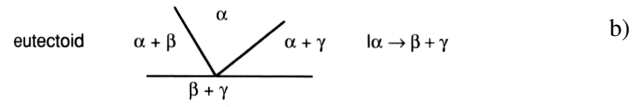
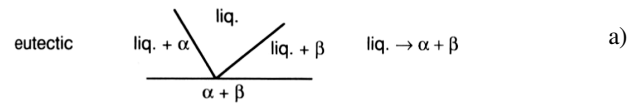
Na faznom dijagramu Cu-Mg (**slika 5-1**) imamo i primjer stehiometrijske faze Mg_2Cu faze i nestehiometrijske faze oko sastava $MgCu_2$, pa se onda obično piše $Mg_{1-x}Cu_x$ ($0.65 < x < 0.68$).

S točke gledišta čvrste topivosti, spojevi se mogu također smatrati neke vrste čvrstih otopina nastalih legiranjem, a pogotovo spojevi koji se protežu u dosta širokom području koncentracija i vrlo su slični pravim čvrstim otopinama (sekundarna čvrsta topivost). Za praktične svrhe, postojanje velikog područja topivosti ima veliki utjecaj na primjenu, jer se pogodnim odabirom koncentracije mogu postići željena mehanička i ostala fizička svojstva.

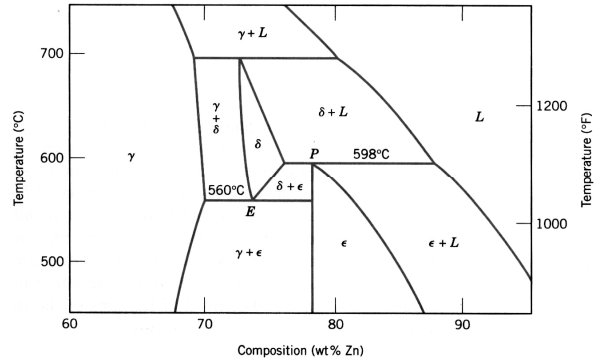
Slika dijagrama Cu-Mg (**slika 5-1**) ujedno pokazuje da možemo u binarnim faznim dijagramima imati više eutektičkih točaka; u ovom konkretnom primjeru imamo tri.



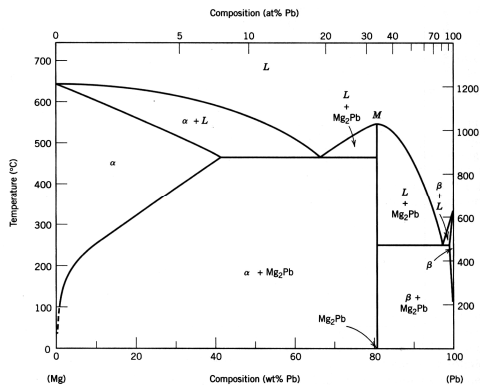
Slika 5-11



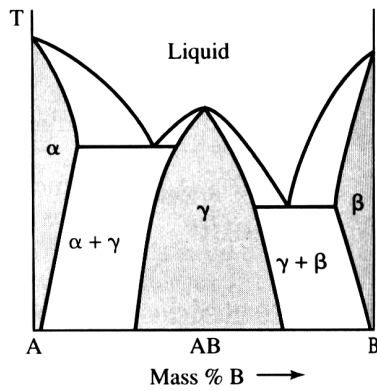
Slika 5-13



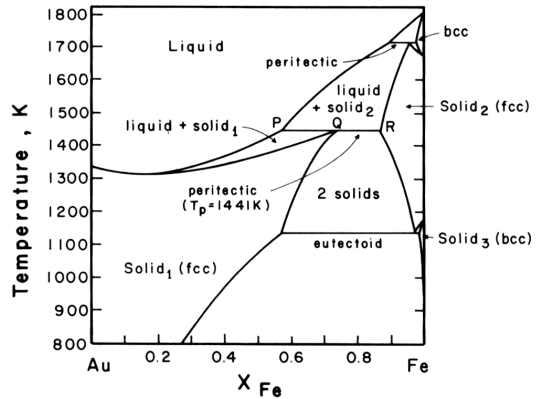
Slika 5-14



Slika 5-15



Slika 5-16



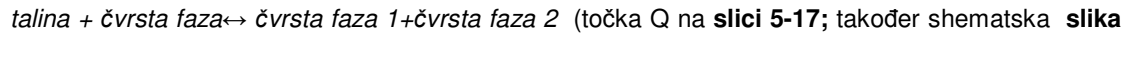
Slika 5-17

5.5. Peritektički fazni dijagrami

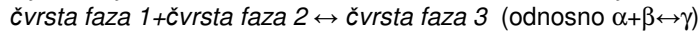
Peritektičke fazne dijagrame karakterizira peritektička točka u kojoj imamo u ravnoteži faze talina + čvrsta faza s gornje strane peritektičke točke i čvrsta faza s donje strane peritektičke točke (točka P na **slici 5-14**) i reakcija koja se događa u peritektičkoj točki P je:



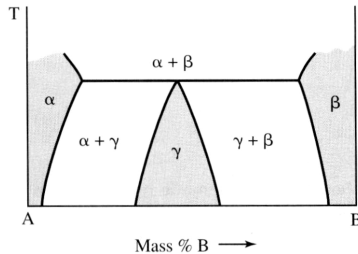
ili



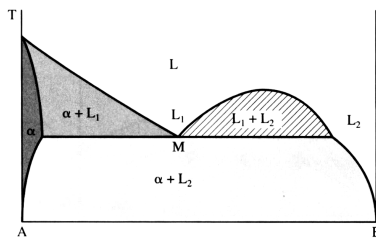
U slučaju da umjesto taljevine imamo čvrstu fazu, onda imamo reakciju



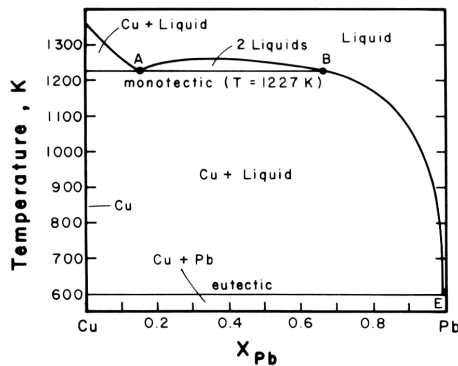
i govorimo o peritektoidnoj točki, odnosno peritektoidnoj reakciji (shematski **slika 5-12e**; shematski fazni dijagram na **slici 5-17a**). To je ustvari inverzni primjer eutektoidne reakcije. Primjer je dio faznog dijagrama Fe-C na **slici 5-18**, gdje imamo eutektičnu, peritektičnu (insert (c)) i eutektoidnu točku (insert (b)).



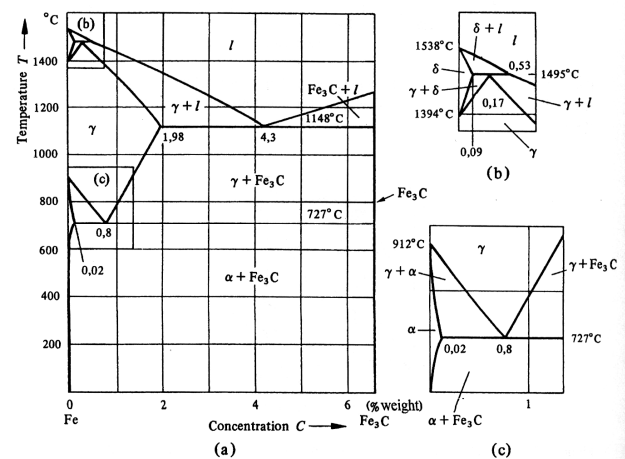
Slika 5-17a



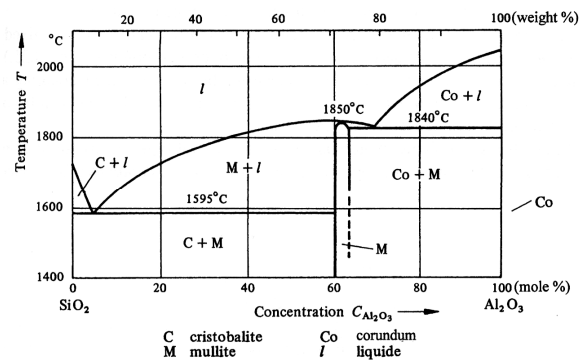
Slika 5-19



Slika 5-20



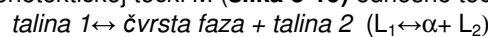
Slika 5-18



Slika 5-21

6.6. Monotektički fazni dijagrami

Neki metali se na određenim temperaturama ne miješaju ni u tekućem stanju (analogno: voda i ulje) tako da se pojavljuje procjep u tekućoj topivosti, što se na faznim dijagramima uočava pomoću linije koja ima oblik kupole, unutar koje postoje dvije taljevine (shematski prikaz **slika 5-19**) odnosno takav dijagram ima sistem Cu-Pb (**slika 5-20**). U monotektičkoj točki M (**slika 5-19**) odnosno točki A (**slika 5-20**) imamo reakciju



(također shematska **slika 5-12c**)

Napomena: Ponekad možemo imati binarne fazne dijagrame iako se radi o više elemenata. Primjerice, u slučaju slitine SiO₂ (kristobalid) i Al₂O₃ (korund) radi se o tri elementa. Pri tome smjesu/legiranje SiO₂ - Al₂O₃ promatramo kao da se radi o dvofaznom dijagramu (**slika 5-21**). Taj dijagram sadrži fazu nazvanu mulit (M), koja se koristi kao vatrostalna opeka. Slični slučajevi su i Al₂O₃-Cr₂O₃, NiO-MgO, itd.

W.G. Gordy, W.J. Orville Thoma, *Electronegativities of the Elements*, J. Chem. Phys. 24 (1956) 439-444.

J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Part I, Pergamon, Amsterdam, 2002.

J. P. Mercier, G. Zambelli, Eds. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, Paris, 2002

- R. W. Cahn and P. Haasen, Eds, *Physical Metallurgy Vol. I*, North-Holland, Amsterdam, 1996.
 W. F. Hosford, *Materials Science: An Intermediate Text*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007
 R. E. Hummel, *Understanding Materials Science*, Springer, Berlin, 1997.
 A. R. West: *Basic State Chemistry*, Wiley&Sons, New York, 2002.
 W. D. Callister, *Materials Science and Engineering-An Introduction*, Wiley&Sons, New York, 2003.

5.7. Termodinamičke osnove izračunavanja faznih dijagrama

U početku su se fazni dijagrami određivali dugotrajnim i često skupim eksperimentima a tek razvojem računala i softvera moglo se pristupiti teorijskom izračunavanju faznih dijagrama. No prvo pogledajmo/definirajmo nekoliko termodinamičkih veličina.

Ravnotežni fazni dijagrami se zasnivaju na principu kako se Gibbsova slobodna energija sistema mijenja sa sastavom, temperaturom i tlakom. Ravnotežno stanje odgovara stanju najniže Gibbsove slobodne energije.

Gibbsova slobodna energija je definirana kao $G = U + pV - TS$, gdje je U unutarnja energija, S entropija sistema i T temperatura. Zbroj $U + pV$ zove se entalpija sistema i označava se slovom H ($H = U + pV$)

NAPOMENA:

Uočimo da je razlika između unutarnje energije i entalpije u članu pV . Procijenimo ga za atmosferski standardni tlak (p približno 100 kPa) i odaberimo jedan tipičan molni volumen od 20 cm³; to daje za pV vrijednost oko 2 J, što je zanemarivo malo prema unutarnjim energijama koje su za metale i slitine reda veličina kJ. Spomenimo još da se pV praktički ne mijenja s temperaturom tako da imamo važan zaključak da je za standardni tlak

$$H \approx U,$$

*te se često u literaturi te dvije veličine, dakle **unutarnja energija U i entalpija H upotrebljavaju bez razlike**, tako da to može djelovati zbunjujuće.*

Pomoću entalpije možemo Gibbsovu funkciju pisati $G = H - TS$

Razlika $U - TS$ zove se Helmholtzova slobodna energija F ($F = U - TS$)

NAPOMENA:

*Zaključili smo da je entalpija približno jednaka unutarnjoj energiji ($H \approx U$), dakle možemo u relaciji za Helmholtzovu slobodu energiju $F = U - TS$ zamijeniti U s H , dakle Helmholtzova funkcija $F \approx H - TS$, što opet znači da uslijed veze $G = H - TS$ izlazi $F \approx G$ tako da se i te dvije veličine, dakle **Helmholtzova funkcija F i Gibbsova funkcija G, u literaturi metala i slitina vrlo često upotrebljavaju bez razlike**, što također može djelovati zbunjujuće.*

No iako se Helmholtzova i Gibbsova energija često koriste bez razlikovanja, pravilnije je upotrebljavati Gibbsovu slobodnu energiju (jer promatramo sisteme kod konstantnog tlaka i temperature, a ne kod konstantnog volumena i temperature).

Prema relaciji $G = H - TS$, na apsolutnoj nuli je entalpija ta koja određuje stanje sistema, dakle u ravnotežnom stanju entalpija mora biti minimalna. Povećanjem temperature imat ćemo "suprotstavljanje" između entalpije i entropije koje će definirati iznos Gibbsove slobodne energije. U svakom slučaju sistem će biti u termodinamičkoj ravnoteži, kada je slobodna energija G minimalna.

Širina područja čvrste topivosti, stabilnost faza, temperaturna stabilnost faza odnosno struktura koje se pojavljuju za dani kemijski sastav sve je na neki način rezultat "rivalstva" između brojnih mogućih struktura koji bi mogle biti stabilne za dani sistem. To "rivalstvo" se zasniva na odgovarajućim vrijednostima Gibbsove slobodne energije svake faze i promjeni te energije s temperaturom, tlakom, sastavom i drugim mogućim parametrima. Glavni doprinos promjeni entropije dolazi od statističkog miješanja atoma (ΔS_{mix}), no mogu postojati i doprinosi od titranja (ΔS_{vib}), raspodjele magnetskih momenata, okupljanja atoma i drugih konfiguracijskih utjecaja dugog doseg.

Posljednjih se godina, a uz pomoć dobrih računalnih programa, može kvantitativno primjenom termodinamike predvidjeti izgled faznih dijagrama. Osnovne jednačbe su naravno na osnovi Gibbsove slobodne energije faza. Postoji nekoliko softvera kao Lukas program iz 1982.g, ThermoCalc iz 1987.g., MTDATA iz 1988.g, ChemSage iz 1990.g., FACT iz 1977.g., i jedan od najkorištenijih PANDAT iz 2000.g. Citirajmo A. P. Sutton-a i R. W. Balluffi-a iz 1995 g. : "*it is now possible to calculate, using the atomic number and some local density functional as the only input, the following properties more or less routinely: the stability of elements and alloys in various observed or hypothetical crystal structures (as a function of atomic volume or of some affine transformation such as a shear), equilibrium lattice constants, stacking faults and surface energies, elastic constants, phonon dispersion relations, band structures and Fermi surfaces, and the relaxed atomic and electronic structures and energies of periodic interfaces with small planar unit cells*". Ulaženje u bilo kakve detalje spomenutih programa daleko prelazi okvire sadržaja kolegija. Zainteresirani mogu pogledati odgovarajuću literaturu. Jedno posebno područje istraživanja bavi se tom problematikom; od 1977.g. izlazi specijalizirani časopis CALPHAD Journal (kratica od **C**alculation of **P**hase **D**iagrams) čiji naslov sam po sebi govori o sadržaju objavljenih članaka (P.J. Spencer, *A brief history of CALPHAD*, Calphad 32 (2008) 1-8).

U ovom poglavlju na vrlo jednostavan ćemo način pokazati kako se može izračunati minimalna Gibbsova energija na nekoj temperaturi kao funkcija koncentracije što je osnova za izračunavanje faznog dijagrama.

Pretpostavimo da imamo dva međusobno topiva elementa A i B. Stvaranjem čvrste otopine mijenja se Gibbsova slobodna energija miješanja

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

Prilikom stvaranja čvrste otopine entalpija se može povećati, smanjiti ili ostati nepromijenjena. Ako se ne mijenja ($\Delta H_m = 0$) otopina se zove idealna čvrsta otopina. Ako je $\Delta H_m > 0$ dolazi do hlađenja uslijed apsorpcije topline prilikom stvaranja otopine, što znači da su veze AA i BB jače nego veze AB. Međutim ako postoji jaka privlačnost između atoma A i B, $\Delta H_m < 0$ i toplina se oslobađa zagrijavajući uzorak. Za svaku ostvarenu vezu AB, moraju se prekinuti dvije veze AA i BB. Znači promjena entalpije (unutarnje energije) miješanja iznosi

$$\Delta H_m = P_{AB} \varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2$$

gdje je P_{AB} broj veza AB po molu, a ε_{AB} , ε_{AA} i ε_{BB} su energije veza AB, AA i BB. Procijenimo P_{AB} za slučaj nasumične čvrste otopine;

$$P_{AB} = (n_o/z^2) X_A X_B,$$

gdje je n_o Avogadrov broj, z koordinacijski broj a X_A i X_B molni udjeli

Uvrštavajući u ΔH_m dobivamo

$$\Delta H_m = X_A X_B \Omega \quad \Omega = (n_o/z^2) [\varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2]$$

Prema statističkoj mehanici promjena entropije jednaka je $\Delta S_m = K \ln(p)$, gdje je p broj mogućih mikroskopskih stanja sistema. Ako su n_A i n_B broj atoma u molu onda vrijedi $n_o = n_A + n_B = 6.02 \times 10^{23}$ i n_o je broj mogućih mjesta, onda se prvi atom A može staviti na n_o mogućih mjesta, drugi na $(n_o - 1)$ mjesta, itd., dakle

$$p = [n_o (n_o - 1) \dots (n_o - n_A + 1)] / n_A!$$

$$p = n_o! / (n_A! n_B!) \quad \text{odnosno} \quad \Delta S_m = K [\ln(n_o!) - \ln(n_A!) - \ln(n_B!)]$$

Uz pomoć poznate Stirlingove formule, $\ln(x!) = x \ln x - x$, slijedi

$$\Delta S_m = K [n_o \ln(n_o) - n_A \ln(n_A) - n_B \ln(n_B) - n_o + n_A + n_B],$$

$$\Delta S_m = K [(n_A + n_B) \ln(n_o) - n_A \ln(n_A) - n_B \ln(n_B)] = K [(n_A \ln(n_o) + n_B \ln(n_o) - n_A \ln(n_A) - n_B \ln(n_B))],$$

$$\Delta S_m = -K [(n_A \ln(n_A/n_o) + n_B \ln(n_B/n_o))] ; \text{ kako vrijedi } X_A = n_A/n_o \text{ i } X_B = n_B/n_o \text{ uz } R = K n_o$$

slijedi $\Delta S_m = -R [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$ za nasumičnu čvrstu otopinu. U suprotnom slučaju, ΔS_m će biti nešto manji. Dakle

$$\Delta G_m = \Delta H_m + RT [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

Uočimo da je drugi član uvijek negativan jer su X_A i X_B uvijek manji od 1 te je \ln negativan. ΔH_m može također biti negativno ili pozitivno tako da je u konačnici ΔG_m pozitivno ili negativno. Uvrštavajući za ΔH_m imamo konačno

$$\Delta G_m = X_A X_B \Omega + RT [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B] \quad ***$$

Ako je Ω manje, elementi A i B su međusobno potpuno topivi, no topivost će biti ograničena ako je Ω veće od nule. Takav slučaj promjene slobodne energije za djelomična topivost (graf relacije ***) prikazan je **na slici 5-22**. Strelice prikazuju granične topivosti. Primjerice, topivost elementa B odgovara minimumu

$$d(\Delta G_m)/dX_B = 0$$

Pišimo relaciju *** na drugi način, jer je $X_A = 1 - X_B$

$$\Delta G_m = X_B(1-X_B)\Omega + RT [(1-X_B) \ln(1-X_B) + X_B \ln X_B] \text{ i derivirajmo;}$$

$$d(\Delta G_m)/dX_B = \Omega (1-2X_B) + RT [(-1) \ln(1-X_B) + (1-X_B) (-1/(1-X_B)) + 1 \ln X_B + X_B 1/X_B]; \text{ izjednačimo s nulom}$$

$$0 = \Omega (1-2X_B) + RT [-\ln(1-X_B) - 1 + \ln X_B + 1]$$

$$0 = \Omega (1-2X_B) + RT \ln[X_B/(1-X_B)]$$

$$RT \ln[X_B/(1-X_B)] = \Omega (2X_B - 1)$$

Za malu topivost $X_B \rightarrow 0$, $1-2X_B \rightarrow 1$, $1-X_B \rightarrow 1$, slijedi:

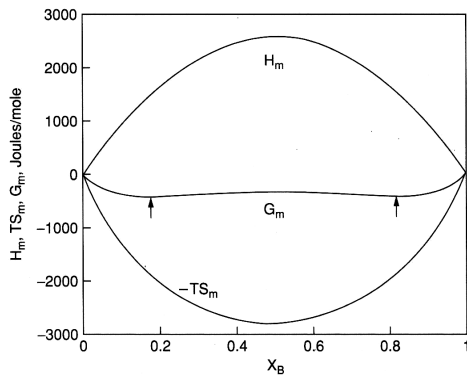
$$RT \ln X_B \rightarrow -\Omega$$

$$\text{odnosno } X_B \approx \exp[-\Omega / RT].$$

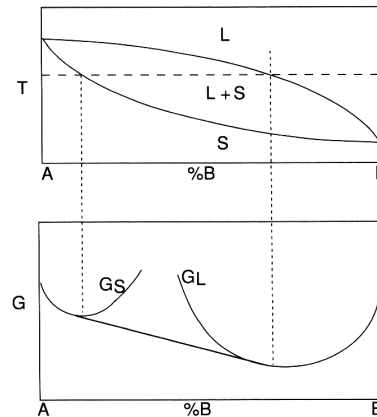
Primjer: Izračunati topivost B u A na 860°C ako je $\Omega = -30000\text{J/mol}$. Uvrštavajući $R=8.314\text{ J/kmol}$ i $T=1133\text{ K}$ dobiva se $X_B \approx 0.079$.

Ako se slobodna energija za svaku fazu nacrtu u ovisnosti o sastavu na nekoj temperaturi, slobodna energija sistema u dvofaznom području se određuje pomoću zajedničke tangente na minimume slobodnih energija obju faza. Točke gdje tangente dodiruju minimume daju nam topivost. Na **slici 5-23** se vidi veza između slobodne energije i sastava za sistem elemenata koji su potpuno topivi.

Na **slici 5-24** je primjer jednostavnog eutektičkog faznog dijagrama i izgled slobodnih energija za 4 odabrane temperature. Na najnižoj temperaturi T_1 postoji ravnoteža između dvije čvrste otopine α i β . Na eutektičkoj temperaturi T_2 vidimo zajedničku tangentu za faze α , tekućinu/taljevinu i β -fazu. Za temperaturu T_3 imamo tri krivulje, za čvrstu otopinu α (G_α), za tekućinu (G_L) i za čvrstu otopinu β (G_β). Dvije tangente nam daju odgovarajuće ravnotežne točke na faznom dijagramu. Konačno, na temperaturi T_4 najniža vrijednost slobodne energije odgovara tekućini za sve koncentracije. Da bismo mogli konstruirati/nacrtati fazni dijagram, potrebno je izračunati vrijednosti slobodne energije praktički s razmakom desetinke stupnjeva, te je očito da je bez upotrebe računala to praktički nemoguće.

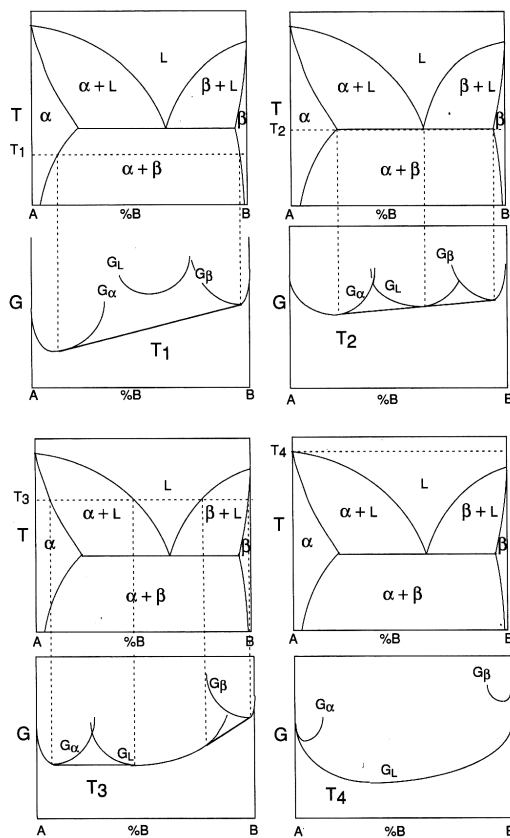


Slika 5-22

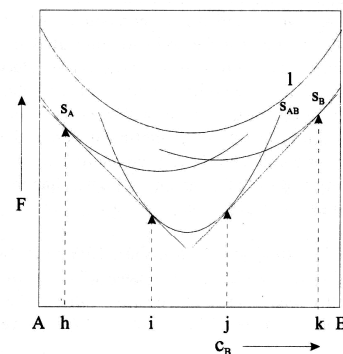


Slika 5-23

Na **slici 5-25** je slučaj krivulja slobodne energije za fazni dijagram u kojem imamo dvije ograničene topivosti; čvrstu otopinu elementa A u elementu B i obratno (oznake S_A i S_B) i intermetalni spoj (S_{AB}), a nacrtana je i slobodna energija za tekućinu (l). Tangente na minimume slobodnih energija pojedinih faza daju nam granične točke. Do točke h na dijagramu imamo čvrstu otopinu S_A , između h i i je dvofazno područje $S_A + S_{AB}$, između i i j je područje intermetalne faze S_{AB} , između j i k je ponovo dvofazno područje $S_{AB} + S_B$, a između točaka k i B A se topi u B; to je ravnotežno područje faze S_B .



Slika 5-24



Free energy as a function of composition at a certain temperature, illustrating equilibrium between an intermetallic compound AB and the primary and terminal solid solution of B in A and A in B, respectively. l: liquid state; S_A : solid solution of B in A; S_B : solid solution of A in B; S_{AB} : solid intermetallic; straight lines: common tangents.

Slika 5-25

Bez obzira što sada postoje snažna i brza računala te mnogobrojni programi, vrlo često se u literaturi i danas nađe podatak da je slobodna energija za neke faze računana prema t.z. Miedemovoj polu-empiričkoj metodi. To je razlog zašto ćemo u skraćenom obliku objasniti Miedemov model.

J. W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys, Part I*, Pergamon, Amsterdam, 2002.
 J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, Paris, 2002.
 R. W. Cahn and P. Haasen, Eds, *Physical Metallurgy Vol. I*, North-Holland, Amsterdam, 1996.
 W. F. Hosford, *Materials Science: An Intermediate Text*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
 H. Bakker, *Enthalpies in Alloys- Miedema's Semi-Empirical Model*, Eds. M. Magini and F.H Wöhlbier, Trans Tech Publication LTD, Zürich (1998).
 Y. A. Chang et al., *Phase diagram calculation: past, present and future*, Progress in Materials Science 49 (2004) 313-345.

5.8. Miedema-ov model izračunavanja promjene entalpije

5.8.1 Uvod

Početak tog, možemo reći dosta neuobičajenog, modela seže u početke 60-tih godina. To je bilo doba, kada su znanstvenici očekivali da će se svi problemi moći rješavati u okviru kvantne mehanike, pa tako i u fizici čvrstog stanja i fizici materijala. Međutim, svakidašnja realnost je bila posve drugačija. Većina praktičnih problema je bila previše komplicirana da bi se mogla relativno jednostavno riješiti. Andries Miedema, tada profesor na "University of Amsterdam" (kasnije je od 1971. g. nastavio raditi u "Philips Research Laboratories"), proučavajući izračunate topline stvaranja raznih intermetalnih spojeva s velikim brojem raspoloživih eksperimentalnih podataka, došao je do spoznaje da, iako ne negirajući principe kvantne fizike, mora postojati neki jednostavniji način od strogo kvantnog pristupa. Zaključio je da je dovoljno uzimati samo nekoliko fundamentalnih veličina koje su karakteristične za pojedine metale i spojeve. U početku su bili njegovi kolege vrlo skeptični prema njegovim idejama, jer se osnove modela nisu bazirale na kvantnoj fizici, međutim s vremenom je uspio uvjeriti svoje kolege, koji su se bavili fizikom materijala, da su njegove ideje dobre, jer omogućuju da se na vrlo jednostavan način dobiju rezultati, za koje bi inače bili potrebni dugotrajni kvantno mehanički proračuni.

Uspješnost njegovog modela možda najbolje potvrđuje primjer računanja u Brookhaven National Laboratory 1987.g. gdje je na jednom konkretnom primjeru Jim Deavenport nakon jednomjesečnog računanja na superkompjuteru Gray 1 dobio rezultat, koji se razlikovao samo za nekoliko kilo joula od rezultata što ga je dobio primjenom Miedema-ovog modela nakon nekoliko minuta korištenjem običnog džepnog računala (rezultati su reda veličine desetaka kJ, tako da je razlika od nekoliko kJ praktički zanemariva).

Detalji Miedemavog modela nalaze se u knjigama:

F.R.de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niessen, *Cohesion in Metal in Transition Metals Alloys*, eds: F.R.de Boer and D.G. Pettifor, Nort-Holland, Amsterdam, 1988.

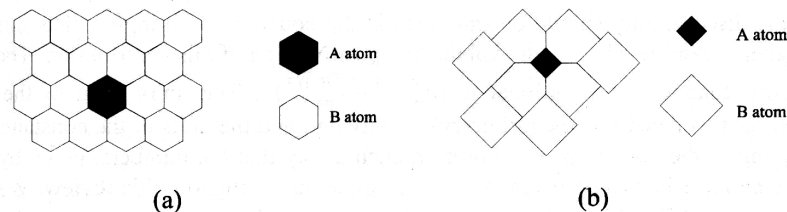
H. Bakker, *Enthalpies in Alloys- Miedema's Semi-Empirical Model*, Eds. M. Magini and F.H. Wöhlbier, Trans. Tech. Publication LTD, Zürich (1998)

Izložiti ćemo samo najosnovnije ideje Miedemavog modela.

5.8.2. Tri veličine

Miedema uzima atome kao male gradbene blokove (kockice). U dvokomponentnom sistemu, na mjestima kontakata dvaju različitih atoma (pod različiti atom smatra se da se razlikuju po rednom broju), u slučaju čvrste otopine, dolazi do određenih energijskih promjena (unutarnje energije \approx entalpije) koje se mogu opisati pomoću tri veličine.

Prva veličina koja utječe na entalpiju legiranja definira se preko kontaktne površine u odnosu na atome otopljenog metala A, i proporcionalna je s $V_A^{2/3}$, gdje je V_A molni volumen otopljenog atoma A (jer se i entalpija obično izražava u kJ po molu atoma A (u jedinicama $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$), dakle promatra se količina metala u čvrstom stanju koji ima broj atoma jednak Avogadrovoj konstanti, $N_{\text{avog}} = 6.022 \times 10^{23}$ (slika 5-26) i gleda kontaktne plohe između atoma A i B. Atomi osnovnog metala (matrice, otapala, osnovna faza) označeni su s B, a otopljenog ili dodanog metala sa A.



Two-dimensional schematic of an A atom in excess of B. The contact of A with B is at the boundary of the drawn Wigner-Seitz cells. (a): atoms of equal size; (b): A atoms smaller than B atoms.

Slika 5-26

Druga veličina se pojavljuje kao posljedica uslijed promjene entalpije prilikom legiranja i definira se kao radna funkcija ("work function"). Miedema joj daje oznaku ϕ . Ta radna funkcija, koja se definira za svaki element, u neku ruku je nešto kao neki potencijal kojeg "osjećaju" vanjski elektroni atoma i slični elektronegativnosti. Negativni umnožak $-\epsilon\phi$ daje energiju-entalpiju (rad) koja je potrebna da odvede elektron negativnog naboja $-e$ u beskonačnost, dakle ϕ je + predznaka i izražava se u voltima.

Ako je $\phi_A > \phi_B$, elektronski naboj će prelaziti s B na A, dajući negativan doprinos entalpiji, ako je A otopljen u B. Promjena entalpije je onda proporcionalna s $-(\phi_A - \phi_B)^2$, jer je elektronski naboj $|\Delta Z| \propto |\phi_A - \phi_B|$ prenešen preko te "potencijalne" razlike uz odgovarajući dobitak u entalpiji $|\Delta Z \times \Delta\phi|$. Taj negativni dio entalpije uslijed legiranja nazvan je ΔH^{inter} (A u B negativni dio), a oznaka *inter* stoji umjesto *interfacial*, znači dio entalpije koji se odnosi na efekt "međuplošnog" dodira različitih atoma. Kvadrat $-(\phi_A - \phi_B)^2$ se mora pojavljivati uslijed činjenice da mora postojati isti utjecaj na entalpiju, bez obzira je li $\phi_A > \phi_B$ ili $\phi_A < \phi_B$. U oba slučaja se prenosi isti električni naboj i isti je prenos li se od A na B ili obrnuto.

Treća veličina proizlazi iz činjenice da na granici otopljenog atoma i otapala postoji neka razlika u prosječnim gustoćama elektrona n_{ws} (indeks $_{ws}$ dolazi od Wigner-Seitz) pojedinih atoma A i B u čistom stanju, te bi se javljao prilikom legiranja diskontinuitet u elektronskim gustoćama, što nije dozvoljeno. Znači, mora postojati kontinuirani prijelaz na granici dovodeći elektrone u viša energijska stanja, što daje pozitivan znak tom članu. Promjena entalpije je onda proporcionalna s

$$(n_{A_{ws}}^{1/3} - n_{B_{ws}}^{1/3})^2,$$

a uzima se također na kvadrat iz istih razloga kao kod drugog faktora.

Dakle, prilikom legiranja samo navedene tri veličine, koje figuriraju kao konstante (V , φ i n_{ws}) utječu na procjenu promjene entalpije. Numeričke vrijednosti tih konstanti su tabelirane za praktički sve elemente.

Za "međuplošnu" ("interfacijal") entalpiju (koja se često zove kemijska entalpija; npr. za otapanje atoma A i B), Miedema je našao empiričku relaciju:

$$\Delta H^{\text{inter}}(A \text{ u } B) = \frac{V_A^{2/3}}{(1/2)\left(\frac{1}{n_{wsA}^{1/3}} + \frac{1}{n_{wsB}^{1/3}}\right)} \{-P(\Delta\varphi)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2\} \quad (1)$$

gdje su P i Q također određene konstante. Očito je ukupna promjena entalpije zbroj negativnog i pozitivnog dijela, t.j. može biti na kraju + ili - ovisno o relativnim apsolutnim iznosima članova u vitičastoj zagradi.

Vrijednosti za $\Delta H^{\text{inter}}(A \text{ u } B)$ se ne moraju računati jer ih je Miedema izračunao i tabelirao za sve moguće kombinacije, i one su osnova za daljnja izračunavanja. Mogu biti pozitivne ili negativne vrijednosti. Npr. negativni predznak znači da atomi A "vole" biti u kontaktu s atomima B.

Dakle, prilikom legiranja tri spomenute veličine, koje se pojavljuju kao konstante (V , φ i n_{ws}) određuju promjenu entalpije prilikom legiranja. Bitna je ovdje činjenica da je Miedema tabelirao numeričke vrijednosti tih konstanti za sve elemente i također izračunao vrijednosti $\Delta H^{\text{inter}}_{A \text{ u } B}$ (i također tabelirao) za veliki broj binarnih kombinacija, te su lako dostupne i osnova su za sva daljnja računanja.

Koja je fizička pozadina te jednadžbe? Vidjeli smo da ukupna promjena međuplošne entalpije $\Delta H^{\text{inter}}_{A \text{ u } B}$ može biti pozitivna ili negativna. Npr. negativni predznak znači da atomi A "vole" biti u kontaktu s atomima B.

Vidimo da se pojavljuju u jednadžbi (1) dvije konstante P i Q. Kažimo i o tome nekoliko riječi. Kao što smo spomenuli, javljaju se u uzrazu (1) dva faktora od kojih ovisi konačni predznak promjene entalpije. Jedan daje negativan doprinos kao kvadratična razlika funkcije rada φ dvaju metala, a drugi daje pozitivan doprinos kao kvadratična razlika trećeg korijena iz gustoća na granici Wigner-Seitzove ćelije n_{ws} .

Ako je zbroj obaju faktora negativan, mogu se stvarati legiranjem intermetalni spojevi, odnosno da sigurno ne postoje intermetalni u faznom dijagramu dvaju metala, ako je pozitivni kemijski doprinos veći od negativnog kemijskog doprinosa u apsolutnim vrijednostima. Dakle, postojanje intermetalnih spojeva u binarnim faznim dijagramima ukazuje na takvu negativnu međuplošnu ("interfacijal") promjene entalpije.

Isto vrijedi za nerazrijeđenu čvrstu topivost. Očekuje se negativna međuplošna promjena entalpije, ako se jedan ili više intermetalnih spojeva pojavljuje u faznom dijagramu, odnosno pozitivna ako postoji poprilična čvrsta topivost.

Podsjetimo se na osnovnu relaciju (1) promjene međuplošne entalpije;

$$\Delta H^{\text{inter}}(A \text{ u } B) \propto \{-P(\Delta\varphi)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2\}$$

Ako ovakva relacija ima smisla, onda stavljajući

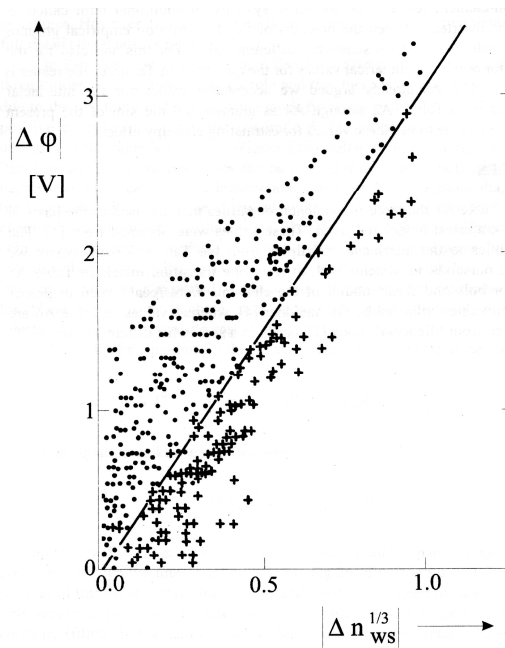
$$-P(\Delta\varphi)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 = 0$$

(dakle nema afiniteta za stvaranje intermetalnih spojeva) moramo dobiti linearnu ovisnost odnosno pravac $|\Delta\varphi|$ vs $|\Delta n_{ws}^{1/3}|$, koji bi trebao razdvajati područja s negativnim odnosno pozitivnim promjenama međuplošnih ("interfacijal") entalpija.

Na **sluci 5-27** prikazan je takav graf za brojne slitine prijelazni metal-prijelazni metal, na kojem su uočljiva dva područja: binarni sistemi s negativnom promjenom međuplošne entalpije (puni kružići) koji sadrže intermetalne faze, odnosno binarni sistemi s pozitivnom promjenom međuplošne entalpije (kružići) koji ne sadrže intermetalne faze a međusobna topivost je manja od 10%.

U prvom dijelu smo vidjeli da je promjena međuplošne entalpije proporcionalna površinskoj kontaktnoj plohi kao $V_A^{2/3}$, i da cijela relacija (1) izgleda kao:

$$\Delta H^{\text{inter}}(A \text{ u } B) = \frac{V_A^{2/3}}{(1/2)\left(\frac{1}{n_{wsA}^{1/3}} + \frac{1}{n_{wsB}^{1/3}}\right)} \{-P(\Delta\varphi)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2\}$$



$|\Delta\phi|$ versus $|\Delta n_{ws}|^{1/3}$ for binary solid alloys of two transition metals. Filled circles: in the binary system one or more compounds exist; crosses: no intermetallic exist or both solid solubilities are smaller than 10 at.%. The straight line clearly separates both regions

Slika 5-27

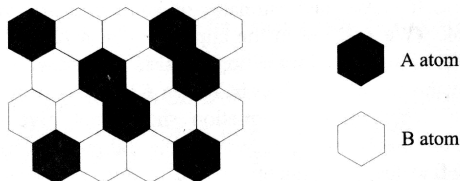
gdje izraz u nazivniku ustvari označava duljinu elektrostatskog zasjenjenja, koje određuje širinu dipolnog sloja uzrokovanog transferom elektrona. Analizirajući dostupne podatke promjene entalpije stvaranja binarnih slitina prijelazni-prijelazni metal, Miedema je dobio za P vrijednost $P=14.1$ (naravno u odgovarajućim jedinicama).

Analiza sličnog grafa koji se dobiva za slitine prijelazni metal-neprijelazni metal ukazuje da se mora unijeti dodatni član s oznakom $-R$ unutar zagrada jednadžbe (1), kao i da P ima malo drugačiju vrijednost.

Treba svakako naglasiti da je prethodno navedeno samo osnova Miedema-ovog modela, i da se je potrebno bolje udubiti u problematiku da bi se shvatila kompleksnog modela koji ipak daje u krajnjoj liniji jednu nevjerojatnu jednostavnost i unutarnju logičnost. Ne smije se biti previše opterećen dubokom pozadinom fizičkih principa modela niti tražiti fundamentalna objašnjenja, ako uopće postoje. Najvažnija činjenica tog poluempirijskog modela jesu rezultati koje predviđa model i koji se iznenađujuće dobro slažu s eksperimentalnim opažanjima. U nastavku ćemo dati nekoliko konkretnih primjera primjene Miedema-ovog modela.

5.8.3. Nekoliko konkretnih primjera

Procjena promjene entalpije stvaranja razrijeđene čvrste otopine



Two-dimensional schematic of Wigner-Seitz cells of A and B atoms of equal size in a random alloy.

Slika 5-28

Očito nije svejedno kolika je koncentracija atoma A. U svakom slučaju mora vrijediti $c_A + c_B = 1$. Uz pretpostavku da se radi o atomima jednakih promjera koji čine razrijeđenu ($c_A < c_B$) nasumičnu čvrstu otopinu (slika 5-28), te je prosječni kontakt između dvaju atoma uvjetovan koncentracijom c_B , Miedema definira promjenu entalpije u ovisnosti o koncentraciji kao c_B

$$\Delta H^{\text{chem}} (1 \text{ mol od A}) = c_B \Delta H^{\text{inter}} (A \text{ u B}) \quad (2)$$

i naziva rezultat promjena kemijske entalpije (jer ovisi o koncentraciji). Naravno za čisti metal $c_A = 0$ i dobiva se tabelirana promjena međuplošne entalpije ΔH^{inter} . Obično se to definira prema jednom molu svih atoma tako da jednadžba glasi

$$\Delta H^{\text{chem}} (1 \text{ mol atoma A}) = c_A c_B \Delta H^{\text{inter}} (A \text{ u B}) \quad (3)$$

Ako volumeni atoma nisu jednaki, npr. A su manji, onda su površine u kontaktu između atoma A i B veće nego kad su u kontaktu-dodiru međusobno atoma A. Miedema uvodi onda korekcijsku veličinu (nazvao ju je površinska koncentracija) kao

$$c_A^s = \frac{c_A V_A^{2/3}}{c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3}} \quad (4)$$

Slično naravno za c_B^s . Mora naravno uvijek vrijediti $c_A^s + c_B^s = 1$, i promjena kemijske entalpije glasi

$$\Delta H^{\text{chem}} (1 \text{ mol atoma A}) = c_B^s \Delta H^{\text{inter}} (A \text{ u B}) \quad (5)$$

odnosno po jednom molu svih atoma

$$\Delta H^{\text{chem}} (\text{po jednom molu}) = c_A c_B^s \Delta H^{\text{inter}} (A \text{ u B})$$

Računski primjer:

Procijeniti promjenu kemijske entalpije nasumične čvrste otopine Fe+8at.%Al

$\Delta H^{\text{inter}} (\text{Al u Fe}) = -91 \text{ kJ}$ (iz tabela)

$V_{\text{Al}} = 10$, $V_{\text{Fe}} = 7.09$ (iz tabela), pomoću formule (4) slijedi

$$c_{\text{Fe}}^s = \frac{0.92 \times 3.69}{0.08 \times 4.64 + 0.92 \times 3.69} = 0.90$$

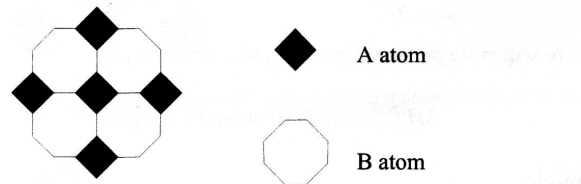
$\Delta H^{\text{chem}} (1 \text{ mol atoma A}) = 0.91 \times (-91) \cong -82 \text{ kJ}$

$\Delta H^{\text{chem}} (\text{po molu atoma}) = 0.08 \times (-82) \cong -7 \text{ kJ}$

Treba uočiti da promjena kemijske entalpije u principu nije jedini doprinos entalpiji stvaranja čvrstih otopina. Treba uzeti u obzir entalpiju koja se pojavljuje uslijed elastičnog naprezanja uslijed različitih veličina atoma otapala i otopljenih atoma, kao i uslijed različitosti struktura. Zato pogledajmo kako možemo računati entalpiju stvaranja intermetalnih spojeva, gdje su navedena dva faktora odsutna, dakle za spojeve gdje se oba atoma dobro uklapaju u novu strukturu, koja je različita od struktura obiju komponenti.

Procjena promjene entalpije stvaranja intermetalnog spoja

Intermetalne faze kristaliziraju u uređenim strukturama, tako da se može uočiti više podrešetaka u svakoj strukturi. Dvodimenzijaska slika jednog intermetalnog spoja formule AB, dakle jednaki broj atoma A i B u spoju, ali zato različitih veličina atoma, prikazana je **na slici 5-29**.



Two-dimensional schematic of Wigner-Seitz cell of an intermetallic compound AB with unequal sizes of the constituents.

Slika 5-29

Prema navedenom izravno slijedi da su kontaktne površine između atoma A i B veće nego u neuređenom spoju istog sastava. Također vidimo da atomi B nisu samo u kontaktu s atomima A već i međusobno, što nije slučaj za atome A. Relativnu površinu atoma A u kontaktu sa suprotnim atomima B označimo s f_B^A , i ako je za slučaj nasumično raspoređenih atoma to jednako c_B^s , onda je za intermetalni spoj, gdje atomi A uopće ne dolaze u međusobni kontakt, već samo s atomima B, očito $f_B^A > c_B^s$, ima maksimalni iznos, dakle praktički 1. Iz toga slijedi da je kontaktna površina za atome B prema A manja od jedan jer je dio atoma B u međusobnom kontaktu, dakle $f_A^B < 1$.

Empirički karakter Miedemaovog modela je u procjeni iznosa kontaktne površine. Uspoređujući eksperimentalne vrijednosti za promjenu entalpiju stvaranja za različite koncentracije, s međupovršinskim entalpijama izračunatih prema modelu, Miedema je dobio relaciju

$$f_B^A = c_B^s \{1 + 8 (c_A^s c_B^s)^2\} \quad (7)$$

Uočimo da je član u zagradi korekcijski faktor prema neuređenoj slitini. Također, jednadžba uzima da je kontaktna površina neovisna o specifičnoj kristalnoj strukturi spoja. U slučaju da je koncentracija B atoma mnogo veća od A, ili ako su atomi B mnogo veći od A, onda je, kao što smo već rekli $f_B^A \approx 1$, promjena entalpije stvaranja spoja iznosi

$$\Delta H^{\text{form}} (1 \text{ mol atoma A}) = f_B^A \Delta H^{\text{inter}} (A \text{ u B})$$

odnosno

$$\Delta H^{\text{form}} (1 \text{ mol atoma A}) = c_A f_B^A \Delta H^{\text{inter}} (A \text{ u B}) \quad (9)$$

a jednadžba daje ukupnu promjenu entalpije stvaranja intermetalnog spoja, jer u takvim spojevima kemijska entalpija je jedina entalpija koja se pojavljuje.

Računski primjer:

Procijeniti promjenu entalpije stvaranja za intermetalni spoj AlFe_3 .

$\Delta H^{\text{inter}} (\text{Al u Fe}) = -91 \text{ kJ}$ (iz tabela)

$V_{\text{Al}} = 10$, $V_{\text{Fe}} = 7.09$ (iz tabela) i pomoću formule (4) slijedi

$$c_{\text{Fe}}^{\text{s}} = \frac{0.75 \times 3.69}{0.25 \times 4.64 + 0.75 \times 3.69} = 0.70$$

$c_{\text{Al}}^{\text{s}} = 1 - c_{\text{Fe}}^{\text{s}} = 0.30$

$f_{\text{Fe}}^{\text{Al}} = c_{\text{Fe}}^{\text{s}} \{1 + 8 (c_{\text{Fe}}^{\text{s}} c_{\text{Al}}^{\text{s}})^2\} = 0.95$

ΔH^{chem} (po molu atoma) = $c_{\text{Al}} f_{\text{Fe}}^{\text{Al}} \Delta H^{\text{inter}} = 0.25 \times 0.95 \times (-91) \approx -22 \text{ kJ}$

(eventualna korekcija uslijed različite veličine atoma nije uzeta u obzir).

Na osnovi ove relacije izračunate su promjene entalpija stvaranja prijelaznih metala s praktično svim ostalim elementima i podaci su tabelirani. Praksa pokazuje dobro slaganje s eksperimentalnim podacima. Za preciznije slaganje molni volumeni se korigiraju s obzirom na promjenu volumena uslijed legiranja. Pogledajmo i taj slučaj:

Korekcije volumena uslijed legiranja

Na početku smo pokazali, da u slučaju otapanja atoma A u matrici B dolazi do kontakta između različitih atoma, što uzrokuje prijelaz elektronskog naboja ΔZ od jedne vrste atoma na drugu te daje negativni član u promjeni međuplošne ("interfacijal") entalpije jednakoj $-|\Delta Z \times \Delta \varphi|$, tako da možemo pisati

$$\Delta H^{\text{inter}} (A \text{ u B, negativni član}) = -|\Delta Z \times \Delta \varphi| \quad (10)$$

Pretpostavimo da je $\varphi_A > \varphi_B$; tada će naboj biti prenijet od B na A i atom A će se povećati, dok će se susjedni atomi B smanjiti. Iznos povećanja se lako nađe jer se prenijeti naboj mora akomodirati na granici Wigner-Seitzove ćelije, gdje je elektronska gustoća n_{ws}^A . Povećanje volumena biti će proporcionalno omjeru tih elektronskih gustoća,

$$\Delta V_A \sim \frac{|\Delta Z|}{n_{\text{ws}}^A}$$

Proporcionalnost umjesto jednakosti imamo uslijed toga, jer je n_{ws} proizvoljna jedinica gustoće a ne elektronski naboj po jedinici volumena. Uz pomoć jednadžbe (10) dobivamo povećanje volumena za konkretni slučaj kao

$$\Delta V_A \sim \frac{|\Delta Z|}{n_{\text{ws}}^A} = |\Delta H^{\text{inter}} (A \text{ u B, negativni dio})| / (n_{\text{ws}}^A |\Delta \varphi|) \quad (12)$$

Uvrštavajući u (12) negativni faktor jednadžbe (1) dobivamo promjenu volumena (negativnu ili pozitivnu)

$$\Delta V_A (1 \text{ mol atoma A}) = \alpha (\varphi_A - \varphi_B) / n_{\text{ws}}^A \quad (13)$$

uz

$$\alpha = 1.5 \frac{V_A^{2/3}}{\left(\frac{1}{n_{\text{wsA}}^{1/3}} + \frac{1}{n_{\text{wsB}}^{1/3}}\right)} \quad (14)$$

gdje je 1.5 empirička konstanta.

Smanjenje volumena atoma B oko atoma A će onda biti uslijed transfera naboja od B na A (ako je $\varphi_A > \varphi_B$)

$$\Delta V_B \text{ (po molu atoma A)} = -\alpha (\varphi_A - \varphi_B) / n_{ws}^B \quad (15)$$

tako da otapanje jednog mola atoma A u B u jako razrijeđenoj otopini uzrokuje ukupnu promjenu volumena

$$\Delta V(1 \text{ mol atoma A}) = \alpha (\varphi_A - \varphi_B) (1/n_{ws}^A - 1/n_{ws}^B) \quad (16)$$

U nerazrijeđenoj otopini imat ćemo promjenu volumena

$$\Delta V^{\text{alloy}} (1 \text{ mol atoma A}) = f_B^A \alpha (\varphi_A - \varphi_B) (1/n_{ws}^A - 1/n_{ws}^B) \quad (17)$$

gdje je $f_B^A = c_B^S$ za neuređenu slitinu (izraz (7))

$$f_B^A = c_B^S \{1 + \beta (c_A^S c_B^S)^2\}$$

Ako se veličine atoma A i B u slitini jako razlikuju od veličine atoma čistih komponenata, treba to također uzeti u obzir, jer se kontaktne površine razlikuju.

Računski primjeri:

Prvi primjer: Ako se pokuša procijeniti promjenu volumena atoma Al i Fe u intermetalnom spoju AlFe_3 dobiva se da su te promjene relativno velike, te ako se to uzme u obzir prilikom računanja promjene entalpije stvaranja spoja, dobiva se praktički isti rezultat, dakle -22 kJ. Znači, na entalpiju praktički ne utječu promjene volumena, koje nisu vrlo velike. U sljedećem poglavlju ćemo pogledati takve slučajeve.

Drugi primjer: Procijeniti promjenu entalpije stvaranja za intermetalni spoj CoGa

Početna relacije je (9):

$$\Delta H^{\text{form}} (1 \text{ mol atoma A}) = c_A f_B^A \Delta H^{\text{inter}} (A \text{ u B})$$

$$c_A = 0.5, \Delta H^{\text{inter}} \text{ (iz tabela)} = -74 \text{ kJ}, f_{Ga}^{\text{Co}} = 0.84 \Rightarrow \Delta H^{\text{form}} = -31 \text{ kJ}$$

Kratki zaključak jest da smo sada u mogućnosti procijeniti promjenu entalpije stvaranja za intermetalne spojeve. Ako je vrijednost pozitivna, takav spoj se neće stvoriti. Ako je promjena entalpije stvaranja negativna, možemo dobiti ravnotežnu intermetalnu fazu, ovisnu o entalpijama stvaranja mogućih susjednih spojeva. Uočimo da se nigdje ne spominje tip kristalne strukture. Praksa pokazuje da specifična kristalna struktura nema presudan utjecaj na navedenu problematiku.

Čvrsta topivost

1. Elastična ("mismatch") entalpija uslijed razlike atoma

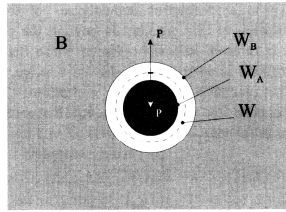
Uvodne napomene

Uzmimo slučaj binarnog sistema Mn-Y. Pregledom faznog dijagrama uočava se postojanje triju intermetalnih spojeva, Mn_{12}Y , Mn_{23}Y_6 i Mn_2Y , što odmah navodi na zaključak da Mn atomi "vole" biti okruženi s trijevima, i obrnuto. To potvrđuje i negativni iznos promjene međuplošne entalpije,

$$\Delta H^{\text{inter}} (\text{Mn u Y}) = -5 \text{ kJ},$$

a istovremeno se opaža da je topivost Mn u Y zanemariva. Je li to logično? Uočimo da se Y atomi ponašaju kao veliki, a Mn kao mali i da intermetalni spojevi "biraju" takvu strukturu u kojoj će se moći smjestiti različite dvije vrste atoma po veličini, a da bude kristalna rešetka što manje elastično napregnuta. Kažemo da treba promjene tako zvane elastične entalpije ili "mismatch" entalpije imati što manju pozitivnu vrijednost. U čvrstoj otopini uslijed velike razlike u atomima, promjena "mismatch" entalpije je osjetna (155 kJ) i ne može biti kompenzirana već spomenutom promjenom međuplošne entalpije (-5 kJ), čak ako uzmemo još u obzir i t.z. promjenu strukturne entalpije (o tome bit će govora malo kasnije) u iznosu - 3 kJ. Dakle termodinamički faktori ne pogoduju stvaranju čvrste topivosti, što se slaže s opažanjima.

Kao osnova za procjenu neslaganja ("mismatch") uzima se elastična teorija za kontinuum (D.J. Eshelby, *Solid State Physics*, editors F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 1994, Vol. 16, p. 276). To je ustvari makroskopski pristup, međutim praksa pokazuje da se može uspješno primjenjivati na elastična svojstva kristalne rešetke ako se ona promatra kao elastični kontinuum (slikovito kao komad "gume"). Pogledajmo vrlo jednostavan pristup primjene Eshelby-eve teorije elastičnog kontinuuma na naš slučaj. Uzmimo da su atomi B matrice taj elastični kontinuum u kojem napravimo sfernu rupu (oznaka W_B) veličine atoma matrice B u koju treba smjestiti prilagoditi otopljeni atom volumena W_A . Uslijed različitih veličina atoma (recimo $W_A < W_B$) rupa će se samo djelomično popuniti (**slika 5-30**) tako da će se preostali dio volumena ($W_A - W_B$) morati popuniti elastičnom deformacijom i atoma A i atoma B. Atom A će se morati povećati i otpor tom povećanju određen je elastičnim modulom kompresije K_A , dok se matrica prilagođuje preko naprezanja u obliku deformacije smicanjem koja je pak određena modulom smicanja G_B .



'Rubbery' sphere A with volume W_A accommodated in a hole of size W_B in a rubber medium B. The empty space is filled by expansion of the A atom and by shear in the matrix B until a final size W is attained. The pressure p is continuous across the interface.

Slika 5-30

Dobiva se na kraju kao rezultat

$$\Delta H^{\text{elast}}(A \text{ u } B) = \frac{2K_A G_B (W_A - W_B)^2}{4G_B W_A + 3K_A W_B} \quad (28)$$

Sad ćemo uočiti zašto smo uzeli slovo W za volumen a ne V kao malo prije. Razlog je taj da bi se ta dva pristupa moglo razlikovati i međusobno povezati. U prošlom poglavlju smo imali (relacija 13):

$$\Delta V_A (1 \text{ mol atoma A}) = \alpha (\varphi_A - \varphi_B) / n_{\text{ws}}^A \quad (13)$$

dakle možemo pisati

$$W_A = V_A + \Delta V_A = V_A + \alpha \frac{(\varphi_A - \varphi_B)}{n_{\text{ws}}^A}$$

Ako je $\varphi_A > \varphi_B$, veličina otopljenog atoma se povećava, jer imamo transfer elektrona od atoma B na A, time se automatski povećava i "rupa", jer expandira na račun matrice (dakle ΔV_B je negativno) i u tom slučaju imamo za atom matrice B

$$W_B = V_B - \Delta V_B = V_B - \alpha \frac{(\varphi_A - \varphi_B)}{n_{\text{ws}}^B} \quad (30)$$

Uočimo razliku između atoma i rupe. Ako se atom B smanji, rupa u mediju B se povećava kada se u nju smjesti atom A ako je $\varphi_A > \varphi_B$.

Računski primjer:

Ako pokušamo otopiti atome A_{Al} u B_{Fe} onda, uslijed $\varphi_A < \varphi_B$, elektronski naboj će biti prenijet od Al na Fe uslijed čega će se atom aluminija smanjiti. Rezultati iz relacija (29) i (30) uvršteni u (28) daju

$$\Delta H^{\text{elast}}(1 \text{ mol Al u Fe}) = 13 \text{ kJ}$$

No kako je $\Delta H^{\text{inter}}(1 \text{ mol Al u Fe}) = -91 \text{ kJ}$

ukupni broj je negativan i može se očekivati da će Al biti topljiv u Fe što se i opaža.

2. Promjena strukturne entalpije

Pokazali smo da je promjena entalpije za otopinu atoma A i B određena promjenom međuplošne entalpije ΔH^{inter} uslijed preraspodjele elektronskog naboja prilikom legiranja te promjena "mismatch" entalpije ΔH^{elast} ako su atomi različite veličine. Miedema dolazi do spoznaje da se mora u slučaju otapanja prijelaznog metala u drugom prijelaznom metalu uzeti još jedan, treći član, koji proizlazi iz spoznaje da kristalna struktura čistih prijelaznih metala ovisi o broju valentnih elektrona. Naime 3- i 4-valentni prijelazni metali preferiraju fcc ili hcp rešetku, dok 5- i 6-valentni kristaliziraju u bcc rešetki, a 7-10 valentni preferiraju opet fcc ili hcp rešetku.

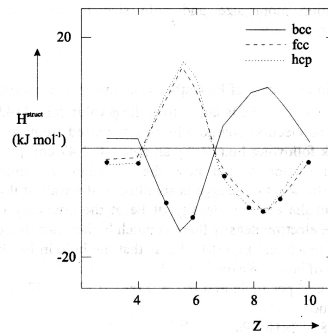
Djelomično na temelju empiričkih zaključivanja, djelomično na osnovi teorijskih proračuna Miedema dolazi do krivulje **na slici 5-31**. Iz slike proizlazi da fcc i hcp metali imaju istu promjenu strukturne entalpije, te primjerice 5-valentni vanadij koji ima bcc rešetku, treba otprilike 20 kJ po atomu da bi prešao u fcc strukturu.

Dakle, ako otapamo ili legiramo mol atoma A u matrici B, a atomi imaju različitu rešetku, onda prilikom legiranja moramo preći sa strukturne entalpija atoma A na strukturnu entalpiju B, što daje čisti efekt $E^{\text{struk}}(B) - E^{\text{struk}}(A)$. Ali to nije sve. Atomi A koji se virtualno transformiraju u atome B (jer postaju dijelovi njegove rešetke), imaju različiti broj valentnih elektrona te moramo pomoću krivulje na **slici 5-31** uzimati nagib krivulje u točki koja odgovara atomu B kao

$$\frac{\partial E^{\text{struk}}(B)}{\partial Z}$$

Prema tome, promjena strukturne entalpije će se uslijed razlike valentnih elektrona $Z_A - Z_B$ promijeniti za

$$(Z_A - Z_B) \frac{\partial E^{\text{struk}}(B)}{\partial Z}$$



Structural enthalpies of transition metals as a function of number of valence electrons

Slika 5-31

Dakle, ukupna promjena strukturne entalpije po molu otopljenog metala A bit će

$$\Delta H^{\text{struk}}(A \text{ u } B) = (Z_A - Z_B) \partial E^{\text{struk}}(B) / \partial Z + (E_A^{\text{struk}} - E_B^{\text{struk}})$$

Te vrijednosti je Miedema pomoću krivulje na **slici 5-31** izračunao i unio u tablice.

Računski primjer :

Otapajući Fe (Z=8) u Cr (Z=6) prema tablici daje $\Delta H^{\text{struk}} = +30$ kJ po molu otopljenog Fe, odnosno otapajući Co (Z=9) u Mn (Z=7) prema tablici daje $\Delta H^{\text{struk}} = -12$ kJ po molu otopljenog Co.

Ako zbrojimo dosadašnje zaključke, imamo za promjenu ukupne entalpije vezanu za otapanje jednog mola atoma A u matrici B

$$\Delta H^{\text{sol}}(A \text{ u } B) = \Delta H^{\text{chem}}(A \text{ u } B) + \Delta H^{\text{elast}}(A \text{ u } B) + \Delta H^{\text{struk}}(A \text{ u } B) \quad (32)$$

Trebamo upamtiti da to vrijedi za relativno razrijeđenu otopinu gdje uzimamo da je promjena kemijske entalpija po molu otopljenog metala identična s promjenom međuplošne entalpije. Za srednje razrijeđenu otopinu moramo upotrijebiti izraz (33) za kemijski član

$$\Delta H^{\text{chem}}(1 \text{ mol atoma } A) = c_B^S \Delta H^{\text{inter}}(A \text{ u } B) \quad (33)$$

a promjena elastične entalpije se računa prema (28), s time da trebamo u slučaju dvaju prijelaznih metala dodati još treći, strukturni član. Postupak računanja za jako koncentrirane otopine raspraviti ćemo kasnije.

Čvrsta topivost u slučaju pozitivne promjene entalpije

Jedna od mogućih primjena Miedema-ovog modela je procjena čvrste topivosti u slučaju pozitivne promjene entalpije. Za vrlo razrijeđenu otopinu A u B možemo pisati:

$$G(P, T, N_A) = G_0(P, T) + N_A g_A - kT \ln \Omega \quad (36)$$

gdje je $G_0(P, T)$ slobodna energija čistog B, a g_A je povećanje slobodne energije po dodanom otopljenom atomu ($g_A = h_A - T s_A$). Prisjetimo se da za mol otopljenih atoma promjena Gibbsove energije iznosi

$$\Delta G_A = \Delta H_A - T \Delta S_A \quad (**)$$

N_A je broj otopljenih atoma, k je Boltzmannova konstanta, a Ω je broj mogućih načina na koji se mogu otopljeni atomi i atomi otapala rasporediti po mjestima rešetke $N = N_A + N_B$:

$$\Omega = \frac{N!}{N_A(N - N_A)!}$$

Pomoću Stirlingove formule za velike brojeve i definirajući c_A i c_B kao dio od ukupnog broja mjesta u rešetki zauzetih atomima A i B, dobivamo t.z. idealnu entropiju miješanja

$$S_{\text{mix}} = kT \ln \Omega = -Nk \{c_A \ln c_A + (1 - c_A) \ln(1 - c_A)\} \quad (38)$$

Uvrstimo u (36) i podsjetimo se da je $c_A = N_A/N$:

$$G(P, T, N_A) = G_0(P, T) + N c_A g_A + NkT \{c_A \ln c_A + (1 - c_A) \ln(1 - c_A)\} \quad (39)$$

Shvaćajući da G mora biti minimalna, moramo relaciju (39) derivirati po c_A i izjednačiti s nulom, znači:

$$\begin{aligned} dG(P, T, N_A) / dc_A = 0 &= N g_A + NkT \{ \ln c_A + c_A / c_A - \ln(1 - c_A) - (1 - c_A) / (1 - c_A) \} \\ &= N g_A + NkT \{ \ln c_A - \ln(1 - c_A) \} = \end{aligned}$$

$$= g_A + kT \ln \{c_A / (1 - c_A)\} \quad \text{a kako je } c_A \ll 1$$

$$\begin{aligned} \text{slijedi po atomu prema } g_A &= h_A - T s_A \\ c_A &= \exp(s_A/k) \exp(-h_A/kT) \end{aligned}$$

$$\text{odnosno po molu prema } **: c_A = \exp(\Delta S_A/R) \exp(\Delta H_A/RT) \quad (41)$$

Glavni doprinos promjeni entropije ΔS_a je ustvari promjena vibracijske entropije koja dolazi zbog promjene frekvencije fononskog spektra uslijed unošenja atoma A, i reda veličine je plinske konstante R. Jednadžba (41) daje maksimalnu moguću topivost na nekoj temperaturi.

Računski primjer :

Kolika je topivost Ni u fcc β -La na 700 K?

$$\Delta H^{\text{chem}}(\text{Ni u La}) = -81 \text{ kJ po molu Ni}$$

$$\Delta H^{\text{elast}}(\text{Ni u La}) = +129 \text{ kJ po molu Ni}$$

$$\Delta H^{\text{struc}}(\text{Ni u La}) = -11 \text{ kJ}$$

dakle, $\Delta H_{\text{ni}} = +37 \text{ kJ po molu otopljenog Ni}$

Uvrstivši u (41) i uzimajući da je promjena entropije reda veličine R dobiva se za topivost Ni u β -La 0.4at.%, dakle mala topivost.

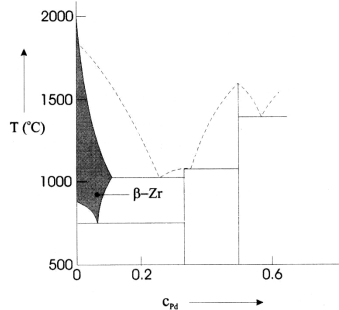
Analizirajmo još malo termodinamički aspekt jednadžbe (38). Diferencirajmo po c_B , uz $c_A = 1 - c_B$, i uzimajući 1 mol atoma A plus B:

$$\partial S^{\text{mix}} = \frac{d S^{\text{mix}}}{d c_B} \partial c_B = \frac{d}{d c_B} \{-R(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)\} \partial c_B = -R \ln \frac{c_B}{1 - c_B} \partial c_B \quad (42)$$

Zaključujemo da za $c_B \rightarrow 1$ (vrlo razrijeđena otopina) i $\partial S^{\text{mix}} \rightarrow \infty$, tako da se entropija miješanja enormno povećava uslijed unošenja prvog atoma A ili atoma nečistoće, što ima nesagledive posljedice za pokušaje dobivanja savršeno čistih metala. Naime, iz toga slijedi da će uvijek biti nečistoća u metalu i da je vrlo skupocjeno i teško dobiti ultra čiste metale (činjenica koju smo već diskutirali prilikom točkastih defekata a sada smo samo potvrdili da to proizlazi iz Miedemaovog modela).

Važnost strukturnog člana entropije

Objasnilo to na primjeru faznog dijagrama Zr-Pd (slika 5-32), u kojem je vidljivo da je topivost Pd u Zr nula na niskim temperaturama, a poprilična na višim temperaturama (osjenčano područje). Kako bi se to moglo objasniti? Uočimo također da Zr ispod 863°C kristalizira u HCP rešetki, a iznad u BCC rešetki.



The Zr-rich side of the phase diagram of the Zr-Pd system

Slika 5-32

Promjena strukturne entalpije za otapanje Pd ($Z=10$) u hcp Zr ($Z=4$) je pozitivna i velika (+36 kJ po molu Pd), dok je u BCC strukturi negativna za otprilike isti iznos (-38 kJ po molu). Prilikom legiranja u prvom redu postoji "natjecanje" između čvrste otopine i intermetalnog spoja. Prvi intermetalni spoj se pojavljuje za koncentraciju Zr_2Pd . S obzirom da je $V_{\text{Zr}} > V_{\text{Pd}}$, kako u spoju tako i u čvrstoj otopini, atomi Pd su potpuno okruženi sa Zr atomima

($f_{\text{Zr}}^{\text{Pd}} \approx 1$). To znači da su po molu Pd promjene međupovršinske, odnosno kemijske entalpije čvrste otopine i entalpija stvaranja spoja otprilike istog iznosa i jedino promjene "mismatch" i strukturne entalpije određuju relativne položaje krivulja čvrste otopine i intermetalnog spoja.

Ti relativni položaji određuju topivost Pd u Zr. Promjena entalpije uslijed "mismatch-a" je uvijek pozitivna, dok je promjena strukturne entalpije pozitivna za HCP čvrstu otopinu, a negativna za BCC čvrstu otopinu. To znači da je krivulja slobodne energije za hcp čvrstu fazu (niske temperature) smještena iznad krivulje koja odgovara BCC fazi (više temperature) što uzrokuje zanemarivu topivost na nižim i relativno veliku topivost na višim temperaturama, u skladu s faznim dijagramom.

Još neke primjene Miedema-ovog modela

1. Entalpija stvaranja i entalpija kohezije intermetalnih spojeva

Da bi se moglo o tome raspravljati moramo prvo diskutirati o nečemu što zovemo entalpija sublimacije ("atomisation"). Prema Miedema-ovom modelu, bitna razlika između čvrstog tijela i skupa pojedinačnih atoma, koji međusobno ne djeluju, je u ogromnom površinskom kontaktu između atoma i vakuuma s jedne strane i jednog atoma i drugih atoma u čvrstom tijelu.

Kako možemo pomoću nekog makroskopskog modela zamisliti sublimaciju čvrstog tijela. Recimo, možemo zamisliti da trebamo upotrijebiti neku energiju da prekinemo veze između atoma koji su međusobno vezani Coulonovim silama, kao npr. u ionskim kristalima. Ali taj princip ne vrijedi kod metala. Miedema predlaže model u kojem postoji ogromni površinski kontakt između pojedinog atoma i vakuuma u slučaju slobodnog atoma za razliku od atoma u čvrstom tijelu, gdje su svi atomi okruženi s drugim atomima (osim na površini, naravno). Uslijed toga treba postojati jednostavna veza između površinske energije metala A i njegove energije sublimacije kao

$$H_a^{\text{atomizacija}} = c_0 \gamma V^{2/3} \quad (43)$$

gdje je c_0 konstanta koju treba odrediti, γ je površinska energija metala u J m^{-2} (usporedbom s eksperimentalnim podacima za energiju sublimacije Miedema je vrijednosti za pojedine metale tabelirao) a $V^{2/3}$ u m^2 je mjera za površinu atoma. Uočimo da oznaku Δ za energiju sublimacije, odnosno entalpiju sublimacije, koristimo bez oznake Δ , jer uzimamo kao referentno stanje za slobodni atom i uzimamo to stanje kao "nultu" entalpiju sistema.

Usporedbom s eksperimentalnim iznosom energijom sublimacije Miedema je dobio za konstantu vrijednost $c_0 = 4,5 \cdot 10^8$.

Energija $H_a^{\text{atomizacija}}$ je naravno pozitivna, jer moramo dovesti energiju da izdvojimo atom iz kristala, dok je kohezijska energija naravno negativna.

Ovo razmatranje ćemo sada iskoristiti za diskusiju pojma kohezijska energija intermetalnog spoja.

Upoznali smo činjenicu da se promjena entalpije stvaranja slitine definira (relacija 9) kao povećanje ili smanjenje (dobitak odnosno gubitak) entalpije prilikom legiranja. Eksperimentalno se to uočava kao toplinski efekt te se uslijed toga to najčešće zove toplina stvaranja ("heat of formation").

Za bilo koju slitinu sastava c_A i c_B (mora naravno vrijediti $c_A + c_B = 1$) promjena entalpije je definirana kao:

$$\Delta H^{\text{form}} (1 \text{ mola atoma}) = H^{\text{coh}} (\text{slitine}) - c_A H^{\text{coh}}(A) - c_B H^{\text{coh}}(B) \quad (50)$$

Prema apsolutnim vrijednostima, kohezijske entalpije su naravno jednake entalpijama sublimacije. Što se tiče reda veličine, kohezijske energije se mjere u stotinama kilojoula, a energije stvaranja su desetaka kilojoula.

Eksperimentalno se toplina stvaranja mjeri u posebnim kalorimetrima gdje se posebno mjeri energija otapanja c molova atoma A, pa c molova atoma B i na kraju slitina AB. Razlika daje entalpiju stvaranja. Uslijed velikih eksperimentalnih pogrešaka pokazuje se da se dobiva točnije rezultate računanjem pomoću Miedeamovog modela

Računski primjer:

Izračunati promjenu entalpije kohezije intermetalnog spoja CoGa.

Pomoću jednadžbe (43) dobiva se:

$$H_{\text{Co}}^{\text{atomizacija}} = 407 \text{ kJ} = - H_{\text{Co}}^{\text{coh}}$$

$$H_{\text{Ga}}^{\text{atomizacija}} = 257 \text{ kJ} = - H_{\text{Ga}}^{\text{coh}}$$

$$\Delta H_{\text{CoGa}}^{\text{form}} (\text{našli smo prije}) = -31 \text{ kJ}$$

te pomoću jednadžbe (50) imamo:

$$\Delta H_{\text{CoGa}}^{\text{coh}} = 0,5 \times H_{\text{Co}}^{\text{coh}} + 0,5 \times H_{\text{Ga}}^{\text{coh}} + \Delta H_{\text{CoGa}}^{\text{form}}$$

$$\Delta H_{\text{CoGa}}^{\text{coh}} = -363 \text{ kJ po molu atoma.}$$

2. Entalpija stvaranja razrijeđenih čvrstih otopina

Dosadašnja razmatranja su pokazala da je izračunavanje promjene entalpije za slučaj čvrste otopine mnogo kompliciraniji slučaj nego izračunavanje promjene entalpije u stvaranju intermetalnog spoja. U slučaju razrijeđenih čvrstih otopina imamo prema jednadžbi (32):

$$\Delta H^{\text{sol}}(A \text{ u } B) = \Delta H^{\text{chem}}(A \text{ u } B) + \Delta H^{\text{elast}}(A \text{ u } B) + \Delta H^{\text{struk}}(A \text{ u } B)$$

nekoliko faktora koji utječu na promjenu entalpije topivosti jednog mola atoma A u matrici metala B. Prvo imamo kemijski doprinos uslijed preraspodjele elektronskog naboja na međuplohi ("interface"), onda imamo "mismatch" entalpiju uslijed različitih veličina atoma, i kod međusobne topivosti prijelaznih metala imamo još strukturni član.

3. Entalpija stvaranja koncentriranih čvrstih otopina

Već smo našli energiju stvaranja intermetalnog spoja i razrijeđene čvrste otopine. Pogledajmo slučaj "koncentrirane" čvrste otopine, dakle slučaj kada imamo otprilike isti broj jednih i drugih atoma (to možemo ustvari nazvati kompletna međusobna topivost). Slično kao kod razrijeđenih čvrstih otopina imamo tri člana, od kojih se zadnji pojavljuje samo kada se radi o prijelaznim metalima. Dakle pišemo istu jednadžbu (32) samo u zagradi umjesto A i B stavljamo "ss":

$$\Delta H^{\text{form}}(\text{ss}) = \Delta H^{\text{chem}}(\text{ss}) + \Delta H^{\text{elast}}(\text{ss}) + \Delta H^{\text{struk}}(\text{ss}) \quad (51)$$

Međutim, uslijed velike koncentracije jednih atoma u drugima, pojavljuju se određene poteškoće, koje će se najlakše prikazati pomoću diskusije "kemijskog" člana, s napomenom da to više manje vrijedi za sva tri člana.

Početni problem: u slučaju omjera atoma A i B kao 1:1, treba li promjenu kemijske entalpije računati prema atomu A ili atomu B? Miedema je to jednostavno riješio preko usrednjenja na slijedeći način:

$$\Delta H^{\text{chem}}(\text{ss}) = c_A c_B [c_B \Delta H^{\text{inter}}(A \text{ u } B) + c_A \Delta H^{\text{inter}}(B \text{ u } A)] \quad (52)$$

gdje je $c_A c_B \Delta H^{\text{inter}}(A \text{ u } B)$ promjena kemijske entalpije po molu atoma. Oba izraza $c_A c_B \Delta H^{\text{inter}}(A \text{ u } B)$ i $c_B c_A \Delta H^{\text{inter}}(B \text{ u } A)$ u praksi nisu jednaki. Prvi faktor se množi s c_B da se dobije odgovarajući dio entalpije i na to se

dodaje drugi član množen s c_A kako bi se uzela u obzir preostala entalpija. Promjena kemijske entalpije prema gornjem izrazu je uvijek nula, ako je bilo koja koncentracija nula, kao što i treba biti.

Slično se onda primjenjuje na elastični dio entalpije

$$\Delta H^{\text{elast}}(\text{ss}) = c_A c_B [c_B \Delta H^{\text{elast}}(A \text{ u } B) + c_A \Delta H^{\text{elast}}(B \text{ u } A)] \quad (53)$$

gdje se u prvom članu u zagradi $c_B \Delta H^{\text{elast}}(A \text{ u } B)$ uzima u obzir činjenica da materijal u kojem se otapa A nisu samo atomi B već samo djelomično. Određene korekcije se moraju raditi i u "strukturnom" članu kada imamo kombinaciju prijelazni metal-prijelazni metal.

Umjesto zaključka mogli bismo reći da problem nije baš jako važan, jer metali praktički nemaju potpunu međusobnu topivost, a ako i imaju što je slučaj Ag-Au sistem, radi se o više manje atomima jednake veličine, kemijskog ponašanja i kristalne strukture. No treba se sjetiti da se to odnosi na ravnotežne uvjete, a da praksa pokazuje da se posebnim metodama kao što je ekstremno brzo hlađenje iz taljevina, kodepozicija, intenzivno mljevenje i druge (o tim metodama kasnije) mogu dobiti koncentrirane čvrste otopine koje se protežu za koncentracije mnogo veće od ravnotežnih i za objašnjenje stvaranja tih metastabilnih koncentriranih čvrstih otopina može se onda primijeniti Miedemaov model.

Računski primjer:

Izračunati promjenu entalpije stvaranja za čvrstu otopinu Ni+50at.%Zr.

Iz jednadžbe (52) izlazi: $\Delta H^{\text{chem}}(\text{ss}) = -48 \text{ kJ}$,

iz jednadžbe (53) izlazi: $\Delta H^{\text{elast}}(\text{ss}) = +23 \text{ kJ}$,

za $\Delta H^{\text{struct}}(\text{ss})$ dobiva se $= -3 \text{ kJ}$

te onda ukupno prema relaciji (51): $\Delta H^{\text{form}}(\text{ss}) = -28 \text{ kJ}$ po molu atoma.

Poseban primjer: Problem anomalne difuzije Au u Ag

Spektakularna promjena volumena može se koji puta dogoditi prilikom otapanja jednog elementa u drugome. Difuzija je proces koji se obično događa skokovima atoma u prazna mjesta kristalne rešetke. S obzirom da takvih mjesta, odnosno praznina baš nema mnogo, takva difuzija je dosta spori proces. S druge strane npr. ugljik vrlo brzo difundira u željezu, jer je atom ugljika mali pa može koristiti intersticijske položaje, kojih ima mnogo i uglavnom su prazni, pogotovo kod malih koncentracija ugljika. No uočeno je također da određeni metali pokazuju anomalno brzu difuziju. Tako je primjerice uočeno za srebro i zlato, koji s kemijskog stanovišta imaju praktično jednake promjere atoma, a da se jako razlikuju u procesu difuzije. Srebro se ponaša u okviru očekivanja, dok zlato difundira mnogo brže. Može li se to objasniti pomoću Miedemaovog pristupa?

Brzinu difuzije određuje iznos koeficijenta difuzije, D ; što je veća vrijednost koeficijenta difuzije, brža difuzija. Koeficijent intersticijske difuzije, D_i , je za nekoliko redova veličina veći od supstitucijskog koeficijenta D_s . Ako imamo postotak c_i intersticijskih nečistoća otopljenih u intersticijskim položajima koji nije zanemariv u odnosu na supstitucijske položaje, onda difuzija može biti brza, jer možemo pisati za rezultatni koeficijent difuzije, koji se može mjeriti (npr. pomoću radioaktivnih nečistoća) kao

$$D = \frac{c_s}{c_s + c_i} D_s + \frac{c_i}{c_s + c_i} D_i \quad (58)$$

Ako je $D_i \gg D_s$, onda i u slučaju da je $c_i < c_s$, difuzija će biti brza.

Na osnovi eksperimentalnih činjenica, da je koeficijent difuzije $D_{\text{Au}} \gg D_{\text{Ag}}$, očekujemo da se atomi Au u otopini ponašaju kao da imaju manji efektivni volumen nego atomi srebra. Prema izrazu (17),

$$\Delta V^{\text{alloy}} (1 \text{ mol atoma } A) = f_B^A \alpha (\varphi_A - \varphi_B) (1/n_{\text{ws}}^A - 1/n_{\text{ws}}^B)$$

za $f_B^A = 1$ imamo jednadžbu (16) za razrijeđenu čvrstu otopinu:

$$\Delta V (1 \text{ mol atoma } A) = \alpha (\varphi_A - \varphi_B) (1/n_{\text{ws}}^A - 1/n_{\text{ws}}^B).$$

Računi pokazuju da je vrijednost ΔV prema toj jednadžbi za Cu, Ag i Au u Pb, U, Pr, Tl i Sn uvijek negativna. Ustvari, događa se kao da plemeniti metali privlače naboj i time postaju veći, a atomi matrice oko atoma nečistoće manji. Kao rezultat toga slijedi da se intersticijska mjesta povećavaju, jer atomi matrice oko nečistoće postaju manji te se tako može akomodirati više nečistoća u intersticijskim mjestima. Drugim riječima, "mismatch" entalpija se dodatno smanjuje i broj intersticijskih nečistoća se povećava.

Pojava je uvijek izraženija za Au nego za Ag, tako da Au ima uvijek manji efektivni volumen od srebra te može difundirati i preko intersticijskih položaja u Ag. Na taj način je Miedema riješio 20 godina nerješiv problem brze difuzije Au u Ag.

Zaključak: Treba ipak biti objektivan i priznati da se s obzirom na aproksimativni karakter Miedemaovog modela ne može očekivati potpuno ispunjenje predviđanja. No model općenito pokazuje dosta dobro slaganje s eksperimentima i njegova "predvidljivost" se ispunjava u oko 90% slučajeva.

5.9. Eksperimentalno određivanje faznih dijagrama

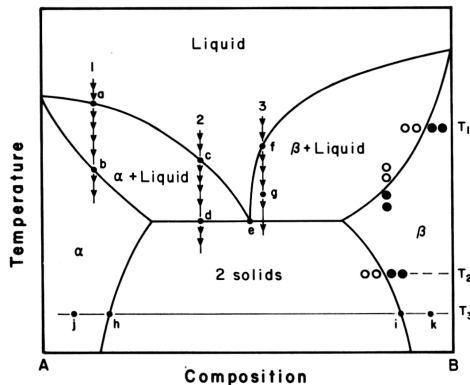
Objasnimo ukratko najvažnije metode:

1) Termička analiza

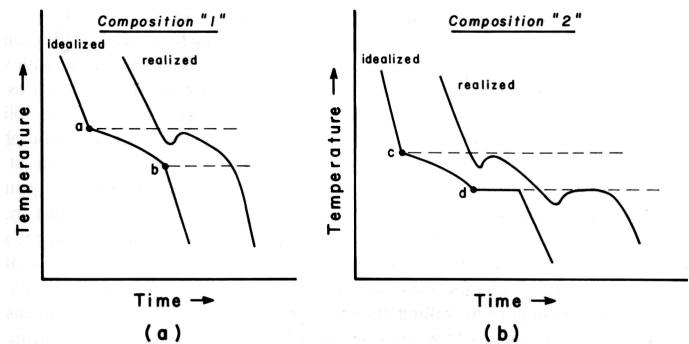
"Liquidus" temperature se obično određuju pomoću krivulja hlađenja. Promotrimo primjer binarne slitine A-B sastava 1 (**slika 5-33**). Taljevina, oko 50 g, stavi se u peč u posebnoj posudici i ugrije iznad temperature taljenja. Peč se polako hladi, oko 1°C po minuti, i prati se temperatura taljevine (najbolje da je termočlanak stavljen direktno u talinu). Dobivaju se krivulje kao na **slici 5-34**. U točki **a** počinje očvršćivanje, što se uočava oslobađanjem topline i zadržkom u padu temperature. Nakon što je sva talina prešla u čvrsto stanje, prestaje oslobađanje topline (točka **b**) i pad temperature se nastavlja linearno. Za koncentraciju 2, krivulja izgleda malo drugačije. Plato označava temperaturu eutektika.

Lijeve krivulje na **slikama 5-34 a i b** su idealne, a u realnosti se dobiva malo drugačiji izgled (desne krivulje na **slikama 5-34a i b**), pa ih treba znati "čitati". Naime, uvijek prvo dolazi podhlađenja, i uzorak se mora prvo malo podhladiti da bi počela nukleacija nove faze. Podhlađenje se smanjuje ako se taljevina miješa ili trese za vrijeme hlađenja. U stvarnom pokusu treba obračati pažnju i na druge faktore, npr. u peći ne smije postojati temperaturni gradijent i slično. Problemi se također javljaju ako je "liquidus" krivulja vrlo strma kao primjerice na mjestu "3" na **slici 5-33**. Snižavajući temperaturu od f prema g, pojavljuje se samo malo kristalne tvari, dakle oslobođena količina topline je mala, te je vrlo teško uočiti na eksperimentalnim krivuljama neke promjene. U takvim slučajevima metoda kaljenja je prikladnija. Također za temperature iznad 1000°C , preciznost mjerenja temperature mora biti oko 1°C , dok se za temperature ispod 100°C mora raditi sa preciznošću oko 0.25°C . Treba također znati da se oko termočlanka talina počinje najprije očvršćivati, itd. U svakom slučaju, praksa pokazuje da je bolje raditi u pokusu grijanja nego hlađenja.

U novije doba ne radi se na ovaj način, već se koristi t.z. metoda diferencijalne termičke analize (DTA), gdje se istovremeno mjeri promjena temperature uzorka i standarda, svaki u svojoj posudici u istoj peći.



Slika 5-33



Slika 5-34

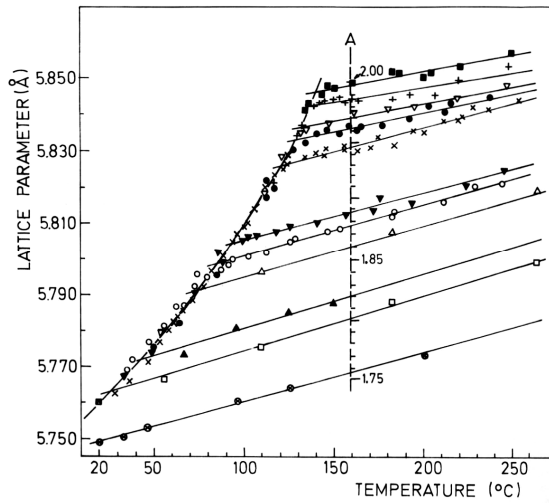
2) Metoda kaljenja i strukturna analiza

Princip metode kaljenja možemo objasniti također na dijagramu **slike 5-33**. Na temperaturi T_1 , prikazane su 4 koncentracije sastava, dvije u dvofaznom području, i dvije u jednofaznom području. Smjesa se drži na toj temperaturi dovoljno dugo da se postigne ravnotežno stanje, naglo se ohladi/kali (recimo bacanjem u vodu ili ulje) te se mikroskopskim ispitivanjem strukture vrlo lako uočava jesmo li bili u dvofaznom ili jednofaznom području. Dodajmo da se to uglavnom potvrđuje rentgenskom difrakcijom.

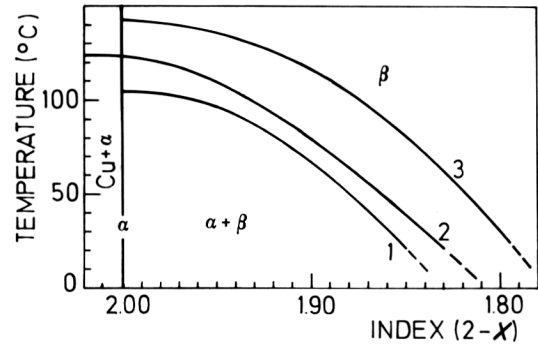
To vrijedi i za slučaj temperature T_2 . Rentgenskom difrakcijom uzoraka može se bez problema ustvrditi s koje strane "crte" se nalaze uzorci.

3) Analiza in-situ rentgenskom difrakcijom

Već smo spomenuli rentgensku analizu kaljenih uzoraka. To još više dolazi do izražaja npr. u slučaju temperature T_3 . Uzorci duž linije od j do k, homogeniziraju se na toj temperaturi, onda kale, odnosno ako imamo visoko-temperaturni difraktometar, mogu se raditi pokusi direktno in-situ. Mjeri se brid jedinične ćelije, a kako se brid jedinične ćelije mijenja s promjenom koncentracije, vrlo se lako može pratiti povećanje koncentracije elementa u čvrstoj otopini. U trenutku kada se parametar rešetke više ne mijenja, ostaje konstantan, ušli smo u dvofazno područje, gdje bi se morale uskoro pojaviti i linije druge faze (brid jedinične ćelije je "osjetljiviji" nego pojavljivanje nove faze). Na **slici 5-35** je primjer takvog in-situ mjerenja brida jedinične ćelije za sistem Cu-Se i pomoću dobivenih rezultata je određen fazni dijagram (**slika 5-36**) u području mjerenih koncentracija Cu_{2-x}Se ($2.02 \geq 2-x \geq 1.79$) (A. Tonejc, *Phase diagram and some properties of Cu_{2-x}Se* ($2.01 \geq 2-x \leq 1.75$), J. Mater. Sci. 15 (1980) 3090-3094).



Slika 5-35



Phase diagram of the Cu_{2-x}Se ($2.01 \geq 2-x \geq 1.79$) obtained by different authors: 1. Takahashi *et al.* [5], 2. Murray and Heyding [2], 3. Tonejc *et al.* [4].

Slika 5-36

4) Dopunske tehnike: dilatometrija, mikro-tvrdoća, magnetska mjerenja

J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, Paris, 2002

R. W. Cahn and P. Haasen, Eds, *Physical Metallurgy Vol. I*, North-Holland, Amsterdam, 1996.