

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΜΠ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ (I)**



**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ**  
**ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΠΑΡΑΔΟΣΕΙΣ ΤΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ**

8ο Εξάμηνο Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

**Γ. Κακάλη**

**Αν. Καθ. ΕΜΠ**

**Β. Ρηγοπούλου**

**Καθ. ΕΜΠ**

Αθήνα 2011

# I. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων είναι η βάση για την κατανόηση των διεργασιών που συμβαίνουν κατά τη θερμική επεξεργασία των υλικών και έχουν ευρεία εφαρμογή στην ανάπτυξη και χρήση των κεραμικών, πυριμάχων, γυαλιών, μετάλλων και κραμμάτων καθώς και άλλων υλικών που παράγονται ή/και χρησιμοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρόλο που στην πράξη οι σχετικές διεργασίες μπορεί να αποκλίνουν από την κατάσταση ισορροπίας, τα διαγράμματα φάσεων δίνουν πολύτιμες πληροφορίες για το σχεδιασμό, την αριστοποίηση των συνθηκών και τους περιορισμούς κατά τη παραγωγική διαδικασία και την χρήση των σχετικών υλικών. Στη συνέχεια δίνονται οι βασικοί ορισμοί και περιγράφεται συνοπτικά ο τρόπος αξιολόγησης διαγραμμάτων φάσεων.

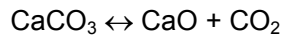
## ΟΡΙΣΜΟΙ

**Σύστημα** : τμήμα της ύλης το οποίο μπορεί να απομονωθεί πλήρως για να μελετηθούν οι οποιοσδήποτε αλλαγές που συμβαίνουν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Ένα σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από μικρότερα επιμέρους συστήματα τα οποία όλα μαζί συνθέτουν το ευρύτερο σύστημα. Η επιλογή των ορίων ενός συστήματος είναι αυθαίρετη και καθορίζεται από τις ανάγκες της μελέτης. Έτσι, οι αντιδράσεις στο μίγμα  $\text{CaO}$  και  $\text{SiO}_2$  μπορούν να μελετηθούν θεωρώντας

- ένα σύστημα δύο συστατικών, το σύστημα  $\text{CaO-SiO}_2$
- ένα σύστημα ενός συστατικού, το σύστημα  $\text{CaO}$  ή το σύστημα  $\text{SiO}_2$
- ένα σύστημα  $\text{CaO-SiO}_2$  σε μια περιορισμένη και καθορισμένη περιοχή σύστασης.

**Φάση** : τμήμα ενός συστήματος το οποίο παρουσιάζει φυσική ομοιγένεια και το οποίο έχει διακριτά όρια από το υπόλοιπο σύστημα. Ένα σύστημα μπορεί να αποτελείται από μία ή περισσότερες φάσεις. Οι φάσεις δεν πρέπει να συγχέονται με τις τρεις καταστάσεις της ύλης (αέρια, υγρή, στερεά). Τα αέρια, επειδή είναι πλήρως αναμίξιμα, αποτελούν πάντα μία ενιαία φάση, αλλά σε συστήματα υγρών ή στερεών μπορεί να εμφανίζονται περισσότερες της μίας φάσεις. Η κάθε φάση δεν είναι απαραίτητο να αποτελεί συνεχές σώμα (π.χ. ένα υγρό σε διασπορά μέσα σε άλλο υγρό) αλλά είναι απαραίτητο να έχει ενιαίες φυσικές ιδιότητες. Η ενιαία χημική σύσταση δεν είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τον καθορισμό μιας φάσης. Στα στερεά διαλύματα, π.χ., οι μεταβολές στη σύσταση δεν προκαλούν ασυνέχεια στη φυσική ομοιογένεια της φάσης. Η διάκριση των φάσεων βασίζεται κυρίως σε ιδιότητες όπως η πυκνότητα, η περίθλαση των ακτίνων Χ, οπτικές ιδιότητες.

**Συστατικά :** είναι ο ελάχιστος αριθμός χημικών ενώσεων ή στοιχείων, που είναι απαραίτητα για να καθορισθεί πλήρως η σύσταση της κάθε φάσης του συστήματος. Π.χ. στο σύστημα που αναφέρθηκε παραπάνω, τα συστατικά είναι τα CaO και SiO<sub>2</sub>. Τα Ca, Si και O δεν μπορούν να θεωρηθούν συστατικά του συστήματος γιατί είναι τρία και δεν πληρούν την προϋπόθεση του ελάχιστου δυνατού αριθμού. Απαραίτητη προϋπόθεση, επίσης για τον καθορισμό των συστατικών είναι να μεταβάλλονται ανεξάρτητα μεταξύ τους. Ας θεωρήσουμε την αντίδραση



Στην κατάσταση ισορροπίας έχουμε συνύπαρξη και των τριών ενώσεων οι οποίες όμως δεν αποτελούν συστατικά του συστήματος γιατί δεν είναι ανεξάρτητα μεταβαλλόμενες. Επιλέγοντας δύο από τις τρεις αυτόματα καθορίζεται και η ποσότητα της τρίτης.

**Βαθμός ελευθερίας :** είναι ο αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών (θερμοκρασία, πίεση και συγκέντρωση συστατικών) που πρέπει να καθορισθούν προκειμένου να περιγραφεί πλήρως ένα σύστημα. Ως βαθμός ελευθερίας μπορεί να ορισθεί και ο αριθμός των παραπάνω παραμέτρων που μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα χωρίς να αλλάζει η μικροδομή του συστήματος. Το σύστημα ενός καθαρού μετάλλου στο σημείο τήξης αποτελείται από δύο φάσεις (τήγμα και στερεό) και δεν έχει κανένα βαθμό ελευθερίας. Μια μικρή μεταβολή της θερμοκρασίας προκαλεί πλήρη τήξη ή πλήρη στερεοποίηση του υλικού.

### **ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ**

Ένα σύστημα θεωρείται ότι βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας όταν:

- i) δεν παρατηρείται καμμία αλλαγή στο είδος και τη σύσταση των φάσεων με την πάροδο του χρόνου, κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες
- ii) η κατάσταση αυτή είναι ανεξάρτητη του τρόπου με τον οποίο το σύστημα έρχεται στις συνθήκες ισορροπίας

Ο παραπάνω ορισμός ενέχει μία αδυναμία : την υποκειμενικότητα του όρου «χρόνος». Πολλές φορές οι μεταβολές σε ένα σύστημα είναι τόσο αργές που είναι δύσκολο να πιστοποιηθούν. Ένας περισσότερο ακριβής ορισμός της ισορροπίας είναι αυτός που βασίζεται στη θερμοδυναμική και ορίζει την κατάσταση ισορροπίας ως την κατάσταση της ελάχιστης ελεύθερης ενέργειας.

Η ελεύθερη ενέργεια ενός συστήματος είναι η ενέργεια που μπορεί να διατεθεί για παραγωγή έργου από το σύστημα και δίνεται από τη σχέση

$$G = E + PV - TS$$

όπου G: ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs

E: εσωτερική ενέργεια του συστήματος

P: πίεση

V: όγκος του συστήματος

T: θερμοκρασία

S: εντροπία του συστήματος

Ως εσωτερική ενέργεια του συστήματος ορίζεται η συνολική κινητική και δυναμική ενέργεια όλων των ατόμων και μορίων που περιέχονται στο σύστημα. Η εσωτερική ενέργεια δεν μπορεί να μετρηθεί απόλυτα, μπορούν όμως να μετρηθούν οι αλλαγές της εσωτερικής ενέργειας, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q - w \quad (2)$$

όπου  $E_2$  και  $E_1$  : η εσωτερική ενέργεια στην τελική και αρχική κατάσταση αντίστοιχα

$q$  : η ενέργεια που προστέθηκε στο σύστημα

$w$  : το έργο που έχει παραχθεί από το σύστημα

Όταν το σύστημα μεταβάλλεται χωρίς αντίστοιχη μεταβολή όγκου, το έργο που παράγεται είναι μηδενικό και η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ισούται με τη θερμότητα που απάγεται ή προσφέρεται στο σύστημα.

Αντίθετα, αν η μεταβολή γίνει κάτω από σταθερή πίεση (όπως συνήθως γίνεται σε συστήματα στερεών) η σχέση 2 γίνεται

$$\begin{aligned} \Delta E = E_2 - E_1 = q - w = q - P(V_2 - V_1) \quad (3) \\ q = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \end{aligned}$$

Ο όρος  $E+PV$  ορίζεται ως το θερμικό περιεχόμενο ή ενθαλπία του συστήματος. Η ενθαλπία ( $H$ ) και η εσωτερική ενέργεια ( $E$ ) είναι χρήσιμοι όροι γιατί έχουν χαρακτηριστικές και καθορισμένες τιμές για κάθε σύστημα σε συγκεκριμένες συνθήκες. Τα μεγέθη αυτά δε μπορούν να μετρηθούν απόλυτα. Στην πράξη, χρησιμοποιούνται οι διαφορές  $\Delta H$  και  $\Delta E$ . Αν η διαφορά, κατά τη διάρκεια μιας μεταβολής του συστήματος, είναι θετική το σύστημα απορροφά ενέργεια, ενώ αν είναι αρνητική το σύστημα αποβάλλει ενέργεια.

Η εντροπία  $S$  ορίζεται, συνήθως, ως το μέτρο της αταξίας του συστήματος. Ένας τέλειος κρύσταλλος, χωρίς αταξίες δομής και προσμίξεις, έχει μηδενική ενθαλπία σε θερμοκρασία 0 K. Με την αύξηση της θερμοκρασίας τα άτομα απορροφούν ενέργεια, η θερμική τους κίνηση γίνεται εντονότερη και η εντροπία αυξάνεται λαμβάνοντας τιμή που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το βαθμό αταξίας στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Η εντροπία ενός συστήματος δίνεται από τη σχέση

$$dS = dq / T$$

όπου  $dq$  η ενέργεια που απορροφάται. Όλες οι αυθόρμητες μεταβολές συνοδεύονται από αύξηση της εντροπίας του συστήματος και του περιβάλλοντος του, δηλαδή το σύστημα τείνει να μεταβεί σε μια πιο πιθανή κατάσταση.

Επειδή η ενέργεια  $q$  συνδέεται με ανακατατάξεις του πλέγματος και με τη θερμική κίνηση των ατόμων, αναφέρεται και ως μη ανακτήσιμη ενέργεια. Αντίθετα η ελευθερη ενέργεια κατά Gibbs ( $G=H-TS$ ) είναι η ανακτήσιμη ενέργεια του συστήματος. Όλες οι αυθόρμητες

μεταβολές συνοδεύονται απο μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Όταν η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας μηδενίζεται ( $\Delta G = \Delta H - TS = 0$ ) το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας και καμμία αλλαγή δεν μπορεί να γίνει χωρίς εξωτερική παρέμβαση.

### **ΚΑΝΟΝΑΣ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ**

Η σχέση μεταξύ των συστατικών, των φάσεων και των βαθμών ελευθερίας ενός συστήματος που βρίσκεται σε ισορροπία δίνεται απο τον κανόνα των φάσεων ή κανονα του Gibbs:

$$P + F = C + 2$$

Όπου P: το πλήθος των φάσεων

C: το πλήθος των συστατικών

F: οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος

Σε ένα σύστημα ενός συστατικού ο μέγιστος αριθμός ανεξάρτητων μεταβλητών είναι 2 (θερμοκρασία και πίεση). Τα συστήματα αυτά μπορούν εύκολα να παρασταθούν γραφικά σε διάγραμμα δύο αξόνων (πίεση και θερμοκρασία). Όταν υπάρχει μόνο μια φάση, οι βαθμοί ελευθερίας είναι 2. Αν συνυπάρχουν 2 φάσεις, ο βαθμός ελευθερίας είναι 1 (πίεση ή θερμοκρασία). Αυτό σημαίνει ότι καθορίζοντας μία από τις δύο μεταβλητές, η άλλη καθορίζεται αυτόματα. Στην περίπτωση συνύπαρξης τριών φάσεων δεν υπάρχει κανείς βαθμός ελευθερίας ( $F=0$ ).

Σε ένα σύστημα 2 συστατικών ο μέγιστος αριθμός ανεξάρτητων μεταβλητών είναι 3, πίεση, θερμοκρασία και συγκέντρωση του ενός συστατικού (η συγκέντρωση του άλλου προκύπτει με αφαίρεση). Οι πιθανοί συνδιασμοί P και F που είναι δυνατοί είναι οι εξής:

$C = 2$	$P = 1$	$F = 2$
$C = 2$	$P = 2$	$F = 1$
$C = 2$	$P = 3$	$F = 0$

Η γραφική παράσταση αυτών των συστημάτων απαιτεί διαγράμματα τριών μεταβλητών, αλλά στην πράξη χρησιμοποιούνται διαγράμματα 2 μεταβλητών που αντιστοιχούν σε καθορισμένη τιμή της τρίτης μεταβλητής (πίεση - θερμοκρασία, πίεση - συγκέντρωση ενός συστατικού, θερμοκρασία - συγκέντρωση ενός συστατικού).

Σε συστήματα τριών συστατικών ο μέγιστος αριθμός ανεξάρτητων μεταβλητών είναι 4, πίεση, θερμοκρασία και συγκεντρώσεις 2 συστατικών. Οι πιθανοί συνδιασμοί που προκύπτουν απο τον κανόνα των φάσεων είναι οι παρακάτω:

$C = 3$	$P = 1$	$F = 3$
$C = 3$	$P = 2$	$F = 2$
$C = 3$	$P = 3$	$F = 1$
$C = 3$	$P = 4$	$F = 0$

Ο κανόνας των φάσεων είναι ιδιαίτερα χρήσιμος αλλά πρέπει να τονισθεί ότι είναι κυρίως ποιοτικός γιατί σε κάθε περίπτωση επιτρέπει να υπολογισθεί ο μέγιστος αριθμός των

φάσεων που είναι δυνατόν να συνυπάρχουν αλλά δε δίνει καμμία πληροφορία για το είδος των φάσεων.

## ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ

### I. H<sub>2</sub>O

Το νερό συναντάται σε τρεις διαφορετικές φάσεις: υγρή, στερεά (πάγος) και αέρια (υδρατμοί). Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα ισορροπίας του συστήματος H<sub>2</sub>O.

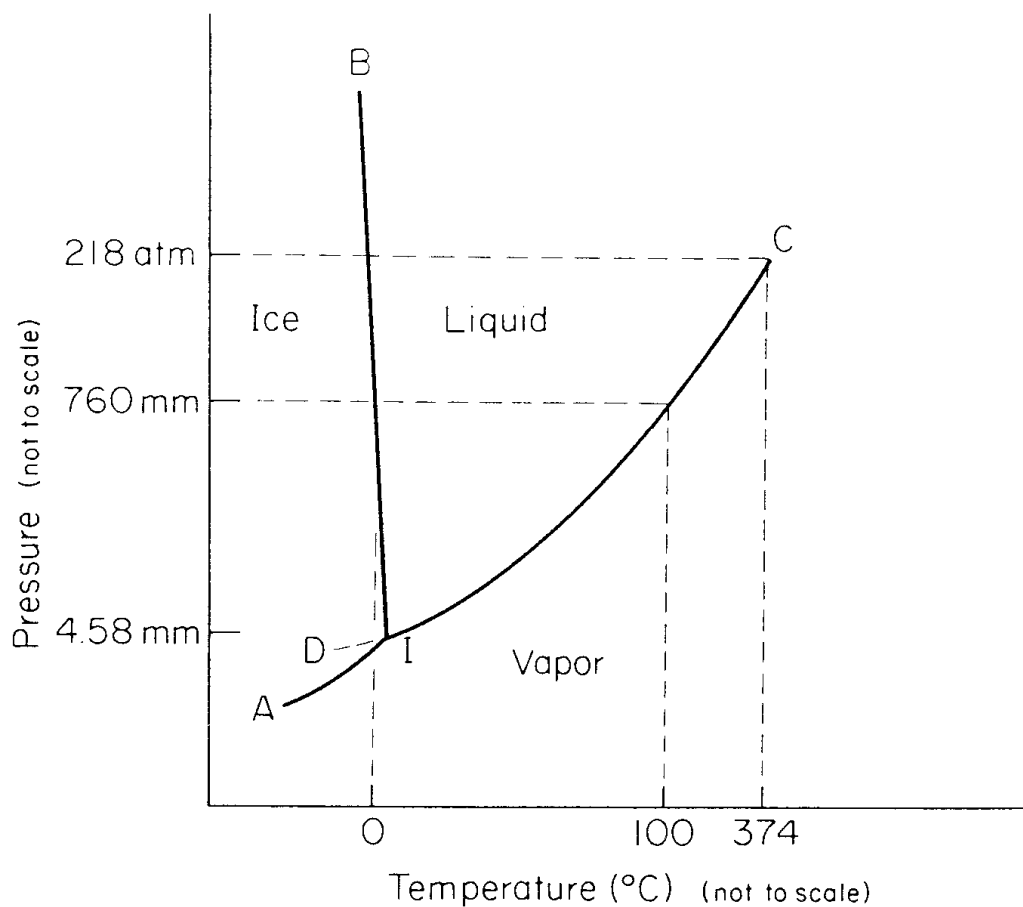
Οι αλλαγές που συμβαίνουν σε ατμοσφαιρική πίεση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία παριστάνονται επάνω στην ισοβαρική διακεκομμένη ευθεία: ο πάγος λιώνει σε 0 °C και το υγρό βράζει σε 100 °C .

Η καμπύλη IC παριστάνει τα σημεία βρασμού του υγρού ή τα σημεία συμπύκνωσης των υδρατμών. Αύξηση της πίεσης προκαλεί αύξηση του σημείου βρασμού (το νερό βράζει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε μεγάλο υψόμετρο όπου η ατμοσφαιρική πίεση είναι μικρότερη). Στο σημείο C, που καλείται κρίσιμο σημείο, η διάκριση μεταξύ υγρής και αέριας φάσης έχει χαθεί και το υγρό και οι ατμοί αποτελούν πια μία ομογενή φάση. Στην περίπτωση του νερού αυτό συμβαίνει σε θερμοκρασία 374 °C και πίεση 217.7 atm.

Η καμπύλη IB παριστάνει τις συνθήκες στις οποίες έχουμε ισορροπία πάγου και νερού. Κατα μήκος αυτών των καμπυλών για κάθε τιμή της μιας μεταβλητής (πίεση ή θερμοκρασία) υπάρχει μόνο μία καθορισμένη τιμή της άλλης μεταβλητής έτσι ώστε στο σύστημα να εξακολουθεί να υπάρχει ισορροπία δύο φάσεων (ο βαθμός ελευθερίας είναι 1).

Στο σημείο I υπάρχει ισορροπία και των τριών φάσεων. Αυτό συμβαίνει μόνο για ένα καθορισμένο ζεύγος τιμών θερμοκρασίας και πίεσης (ο βαθμός ελευθερίας του συστήματος είναι 0).

Η διακεκομμένη καμπύλη ID παριστάνει τη μετασταθή κατάσταση ισορροπίας του υπερψυκτού υγρού. Η κανονική ισορροπία διαφέρει από τη μετασταθή ισορροπία στο εξής σημείο: μία κατάσταση κανονικής ισορροπίας μπορεί να προσεγγισθεί με παραπάνω από ένα τρόπους και είναι ανεξάρτητη από τον τρόπο προσέγγισης, ενώ η κατάσταση της μετασταθούς ισορροπίας συνήθως επιτυγχάνεται με ένα συγκεκριμένο τρόπο (υπέρψυκτο νερό μπορούμε να έχουμε μόνο ψύχοντας το υγρό και όχι θερμαίνοντας τον πάγο). Η μετασταθής φάση είναι σταθερή σε μία περιορισμένη περιοχή συνθηκών (ID). Ακόμη όμως και στις συνθήκες αυτές μπορούμε να έχουμε μετατροπή της μετασταθούς φάσης στην αντίστοιχη σταθερή (πάγος) με προσθήκη της σταθερής φάσης ή με εξωτερική παρέμβαση (π.χ. ανάδευση ή ανατάραξη).



Σχήμα 1. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων H<sub>2</sub>O

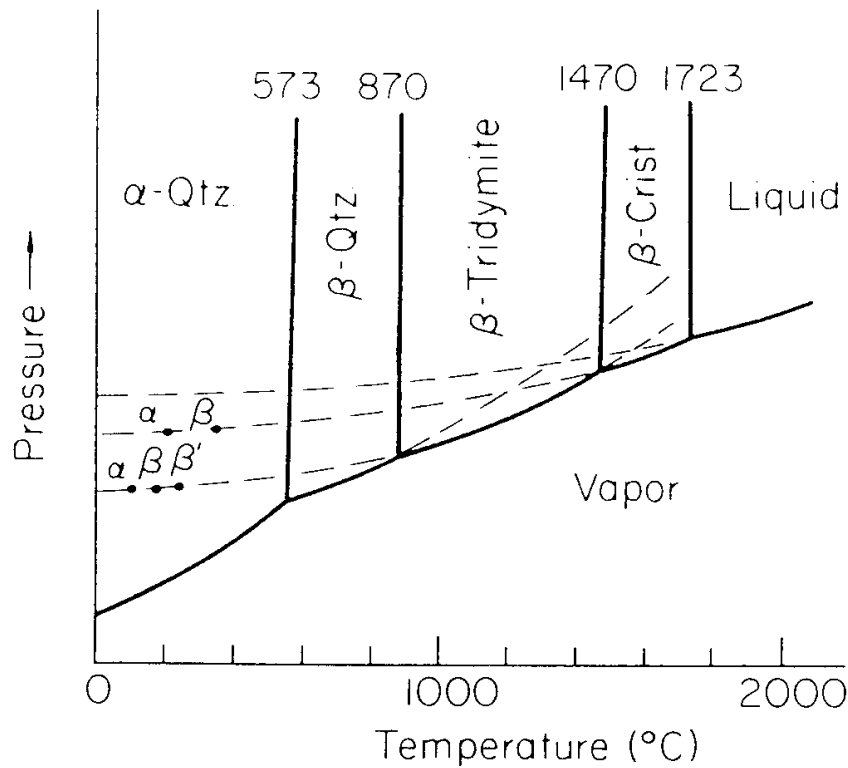
## II. SiO<sub>2</sub>

Στο Σχήμα 2 δίνεται το διάγραμμα φάσεων του οξειδίου του πυριτίου. Με διακεκομμένες γραμμές παριστάνονται οι μετασταθείς φάσεις. Όπως φαίνεται υπάρχουν 4 πολυμορφικές φάσεις του στερεού SiO<sub>2</sub> σε ατμοσφαιρική πίεση. Πολυμορφία καλείται η εμφάνιση υλικού της ίδιας χημικής σύστασης σε περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές.

Η σταθερή μορφή του SiO<sub>2</sub> σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι το α-quartz. Με θέρμανση τους 573 °C η φάση αυτή μετατρέπεται απότομα σε β-quartz, ενώ με ψύξη επανέρχεται σε α-quartz. Το β-quartz όταν θερμανθεί στους 870 °C μπορεί να μετατραπεί σε β-τριδιμίτη ή μπορεί να παραμείνει ως μετασταθές β-quartz το οποίο σε υψηλότερες θερμοκρασίες θα μετατραπεί σε μετασταθές β-χριστοβαλλίτη ή θα τακεί. Γενικά, οι μετατροπές μεταξύ πολυμορφικών φάσεων είναι ταχείες και αντιστρεπτές όταν οι αλλαγές της κρυσταλλικής δομής είναι περιορισμένες. Όταν οι μετατροπές προυποθέτουν ευρεία αναδιάταξη του



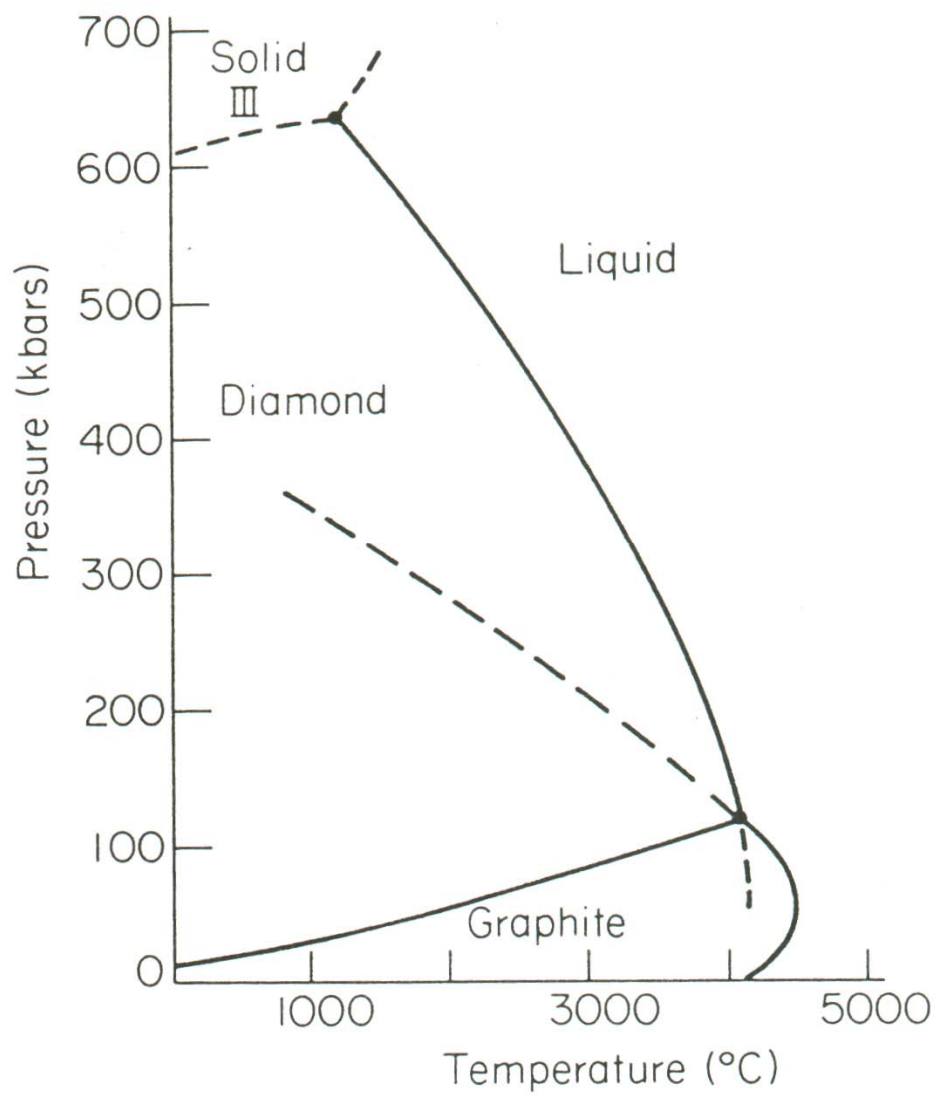
κρυσταλλικού πλέγματος, είναι αργές και τείνουν να είναι μη αντιστρεπτές ενώ η πιθανότητα σχηματισμού μετασταθούς φάσεως αυξάνεται.



Σχήμα 2. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων SiO<sub>2</sub>

### III. C

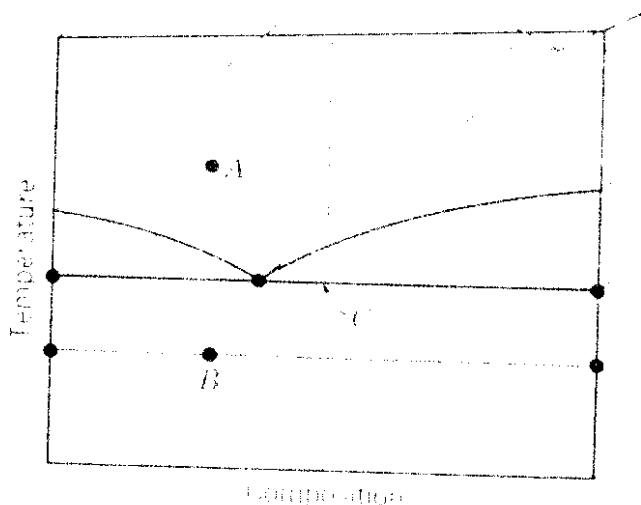
Το διάγραμμα αυτό παρουσιάζει ενδιαφέρον εξαιτίας των πολύχρονων προσπαθειών να παραχθούν τεχνητά διαμάντια από γραφίτη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3, η μετατροπή γραφίτη σε διαμάντι απαιτεί θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 4000 °C και πίεση σχεδόν 150 kbar. Η χρήση καταλλήλων καταλυτών μπορεί να μειώσει σημαντικά την πίεση και θερμοκρασία της μετατροπής.



Σχήμα 3. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων C

## ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΥΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Στα συστήματα 2 συστατικών πρέπει να προστεθεί και η μεταβλητή της σύστασης. Για να παρασταθεί γραφικά η περιοχή σταθερότητας μιας φάσης σε σχέση με την πίεση την θερμοκρασία και τη σύσταση πρέπει να χρησιμοποιηθούν τρισδιάστατα διαγράμματα, όπως αυτό που φαίνεται στο Σχήμα 4. Στην περίπτωση όμως στερεών υλικών, όπου το ενδιαφέρον εστιάζεται στην περιοχή της ατμοσφαιρικής πίεσης, η επίδραση της πίεσης μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Έτσι χρησιμοποιούνται συνήθως οι τομές του παραπάνω διαγράμματος όπου η πίεση είναι σταθερή και οι μεταβλητές είναι η θερμοκρασία και η σύσταση.



Σχήμα 4. Διάγραμμα σύστασης-θερμοκρασίας-πίεσης για διμερές σύστημα

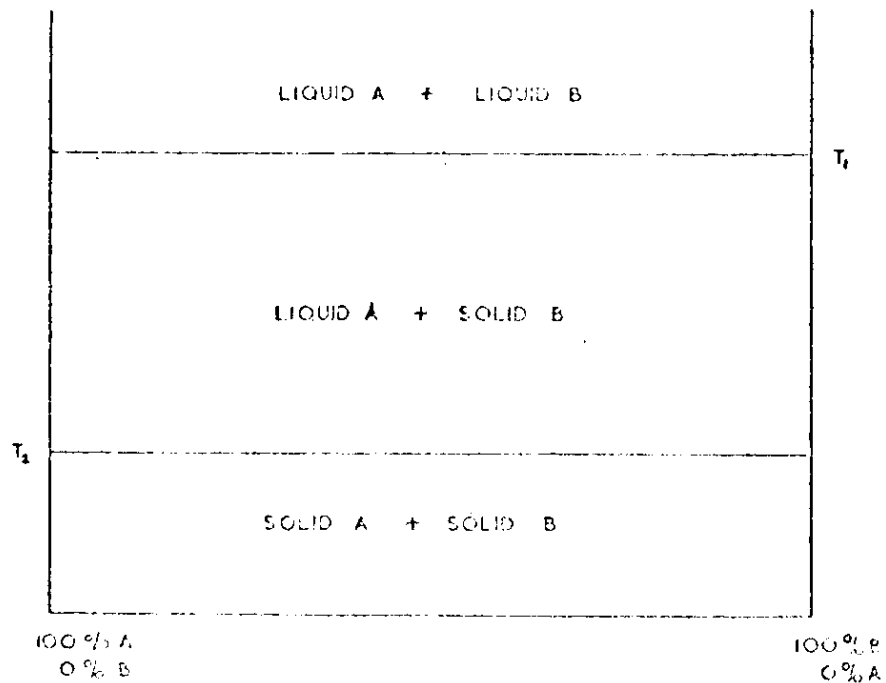
Τα διαγράμματα φάσεων δυο συστατικών μπορούν να ταξινομηθούν με τον παρακάτω τρόπο:

- τα δυο συστατικά είναι μη αναμείξιμα και στη στερεά και στην υγρή κατάσταση
- τα δυο συστατικά είναι πλήρως αναμείξιμα στην υγρή και μη αναμείξιμα στη στερεά κατάσταση
- τα δυο συστατικά σχηματίζουν σύνθετες ενώσεις
- τα δύο συστατικά είναι πλήρως αναμείξιμα και στην υγρή και στη στερεά κατάσταση
- τα δυο συστατικά να παρουσιάζουν μη αναμειξιμότητα στην υγρή κατάσταση

Για εποπτικούς λόγους οι παραπάνω περιπτώσεις θα εξετασθούν ξεχωριστά. Στην πραγματικότητα όμως, ένα σύστημα δυο συστατικών αποτελεί ένα συνδυασμό των παραπάνω καταστάσεων, όπου η κάθε μια εμφανίζεται σε ένα περιορισμένο εύρος θερμοκρασίας και σύστασης.

### ***I. Συστατικά μη αναμείξιμα στη στερεά και στην υγρή κατάσταση***

Στην περίπτωση αυτή τα δύο συστατικά σχηματίζουν δυο διακριτές, μη αναμείξιμες φάσεις τόσο στη στερεά όσο και στην υγρή κατάσταση. Το διάγραμμα φάσεων είναι απλό και παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5. Διάγραμμα ισορροπίας 2 συστατικών μη αναμείξιμων σε υγρή και στερεά κατάσταση

Τα δυο συστατικά A και B τήκονται σε θερμοκρασία  $T_2$  και  $T_1$  αντίστοιχα. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της  $T_1$  το σύστημα αποτελείται από δυο υγρά. Σύμφωνα με τον κανόνα του Gibbs ο βαθμός ελευθερίας είναι 1 ( $F=C+1-P=2+1-2=1$ ) και το σύστημα μπορεί να ψυχθεί χωρίς αλλαγή των φάσεων.

Στην θερμοκρασία  $T_1$  το συστατικό B αρχίζει να στερεοποιείται. Στο σύστημα τώρα υπάρχουν τρεις φάσεις, οι βαθμοί ελευθερίας είναι 0 και για να μεταβληθεί η θερμοκρασία μια φάση πρέπει να εξαφανισθεί. Αυτό ισχύει για όλες τις δυνατές συστάσεις του συστήματος και έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζεται μια οριζόντια γραμμή που αποτελεί το όριο των

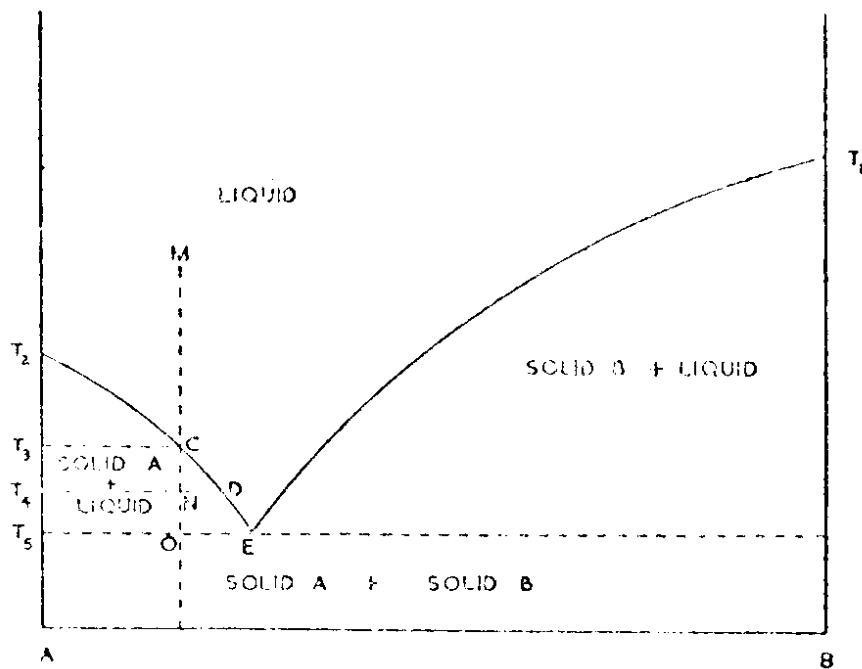
φάσεων στη θερμοκρασία αυτή, κάτω από την οποία μόνο δύο φάσεις, το στερεό B και το τήγμα A είναι θερμοδυναμικά σταθερές. Όλα τα παραπάνω ισχύουν και για τη θερμοκρασία  $T_2$  όπου στερεοποιείται το συστατικό A.

Συστήματα που παρουσιάζουν πλήρη μη αναμειξιμότητα σε υγρή και στερεά κατάσταση, είναι σπάνια αλλά υπάρχουν πολλά παραδείγματα όπου το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται σε μια περιορισμένη περιοχή συστάσεων όπως στο σύστημα  $\text{CaO/SiO}_2$ .

## II. Συστατικά μη αναμείξιμα στη στερεά και αναμείξιμα στην υγρή κατάσταση

Στα συστήματα αυτά σχηματίζεται μια ομοιογενής υγρή φάση αλλά κατά την ψύξη τα δυο συστατικά κρυσταλλώνονται ανεξάρτητα και παρόλο που οι δυο στερεές φάσεις μπορεί να αποτελούν ένα ομοιογενές μίγμα είναι διακριτές τόσο από χημική όσο και από φυσική άποψη.

Στο Σχήμα 6 δίνεται ένα διάγραμμα φάσεων των συστατικών A και B με σημεία τήξης  $T_2$  και  $T_1$  αντίστοιχα.



Σχήμα 6. Διάγραμμα φάσεων 2 συστατικών μη αναμειξιμων σε στερεή αλλά αναμειξιμων σε υγρή κατάσταση

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της  $T_1$  και για οποιαδήποτε σύσταση του μίγματος υπάρχει μια ενιαία υγρή φάση. Η προσθήκη όμως του ενός συστατικού στο άλλο προκαλεί μείωση του σημείου πήξης, η οποία μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση του Van't Hoff:

$$\Delta T = 0.02 \frac{T^2}{Q}$$

Όπου  $\Delta T$  η μείωση της θερμοκρασίας πήξης όταν 1 mole της ένωσης X προστίθεται σε 100g καθαρής ένωσης Ψ, T η θερμοκρασία πήξης του Ψ και Q η λανθάνουσα ενθαλπία σε cal/g. Όπως προκύπτει η μεταβολή του σημείου πήξης είναι ανεξάρτητη από το πρόσθετο με την προϋπόθεση ότι δεν σχηματίζεται ένωση ή στερεό διάλυμα κατά την ανάμειξη και τα δυο συστατικά διαχωρίζονται πλήρως κατά τη στερεοποίηση.

Έτσι κατά τη σταδιακή προσθήκη A στο B, η θερμοκρασία όπου αρχίζει η στερεοποίηση μειώνεται επίσης σταδιακά ακολουθώντας την καμπύλη  $T_1E$  (Σχήμα 6). Με το ίδιο τρόπο η προσθήκη του B στο A μετακινεί τη θερμοκρασία στερεοποίησης κατά μήκος της  $T_2E$ . Σε κάθε σημείο της  $T_1E$  η μόνη στερεά φάση που σχηματίζεται είναι το στερεό B, ενώ σε κάθε σημείο της  $T_2E$  το στερεό A. Στο σημείο E, όπου ενώνονται οι δύο καμπύλες και το οποίο αντιστοιχεί στη χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία είναι δυνατή η ύπαρξη υγρής φάσης, τα δυο συστατικά κρυσταλλώνονται ταυτόχρονα. Το σημείο αυτό ονομάζεται ευτηκτικό σημείο και η αντίστοιχη σύσταση ευτηκτική.

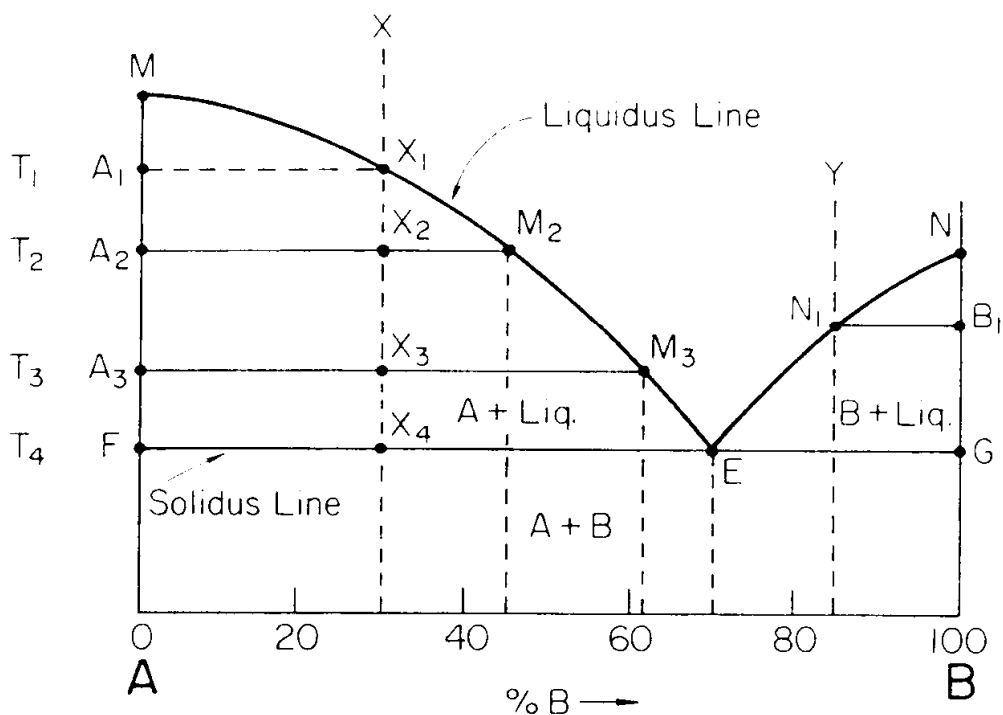
### **Ανάλυση Διαγραμμάτων Φάσεων**

Με βάση τα διαγράμματα φάσεων ένα μίγμα συγκεκριμένης σύστασης μπορεί να χαρακτηριστεί πλήρως σε κάθε θερμοκρασία γιατί εκτός από τις ποιοτικές πληροφορίες (αριθμός και είδος φάσεων) τα διαγράμματα παρέχουν και ποσοτικά στοιχεία (σύσταση και αναλογία φάσεων).

Παρακάτω αναπτύσσεται ο τρόπος προσδιορισμού των στοιχείων αυτών σε απλό ευτηκτικό διάγραμμα, η ίδια όμως μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοσθεί σε οποιοδήποτε είδος διαγραμμάτων φάσεων.

Το Σχήμα 7 παρουσιάζει ένα υποθετικό διμερές διάγραμμα με ένα ευτηκτικό σημείο.

Οι άξονες  $\chi$  και  $\psi$  παριστάνουν τη σύσταση του αρχικού μίγματος ή των μεμονωμένων φάσεων και τη θερμοκρασία, αντίστοιχα. Στο διάγραμμα φαίνονται όλες οι φάσεις που είναι δυνατόν να σχηματισθούν μεταξύ των A και B σε όλες τις θερμοκρασίες. Οι καμπύλες ME και EN ονομάζονται *liquidus* και αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες άνω των οποίων δεν είναι δυνατόν να υπάρχει στερεό υλικό. Η ευθεία FG ονομάζεται *solidus* και αντιστοιχεί στις θερμοκρασίες κάτω των οποίων δεν είναι δυνατόν να υπάρχει υγρή κατάσταση. Μεταξύ των καμπυλών *liquidus* και *solidus* στο σύστημα συνυπάρχουν σε ισορροπία τόσο η υγρή όσο και η στερεά κατάσταση.



Σχήμα 7. Διάγραμμα φάσεων διμερούς ευτηκτικού μίγματος

Η εφαρμογή του κανόνα των φάσεων στο διάγραμμα του Σχήματος 7 γίνεται ως εξής:

1. Όταν υπάρχει μόνο μια ενιαία φάση ο αριθμός των μεταβλητών που πρέπει να ορισθεί προκειμένου να περιγραφεί πλήρως το σύστημα είναι  $F=C-P+1=2-1+1=2$ . Επομένως και η σύσταση και η θερμοκρασία πρέπει να ορισθούν για να γίνει πλήρης καθορισμός του συστήματος.
2. Στην περίπτωση που έχουμε συνύπαρξη υγρής και στερεάς φάσης ο αριθμός των μεταβλητών είναι  $F=C-P+1=2-2+1=1$ . Επομένως αρκεί ο καθορισμός είτε της θερμοκρασίας είτε της σύστασης της υγρής φάσης (η υγρή φάση είναι η μόνη φάση μεταβαλλόμενης σύστασης). Αν καθορισθεί η σύσταση της υγρής φάσης η θερμοκρασία καθορίζεται αυτόματα γιατί υπάρχει μόνο μια θερμοκρασία στην οποία υγρό συγκεκριμένης σύστασης είναι σε ισορροπία με στερεό. Π.χ. αν η σύσταση της υγρής φάσης αντιστοιχεί στο σημείο  $M_2$ , τότε μπορούμε να έχουμε ισορροπία υγρού-στερεού μόνο στη θερμοκρασία  $T_2$  και για αρχική σύσταση του μίγματος 0-42% σε B. Αν καθορισθεί η θερμοκρασία τότε η σύσταση της υγρής φάσης καθορίζεται αυτόματα φέροντας την ισόθερμη ευθεία και βρίσκοντας το σημείο τομής με την αντίστοιχη liquidus καμπύλη. Η ισορροπία μεταξύ υγρού στερεού μπορεί να είναι ισορροπία A-υγρού είτε B-υγρού και αυτό καθορίζεται από την συνολική σύσταση του μίγματος. Αν η

σύσταση αυτή κυμαίνεται από 0 έως 70% σε B τότε η μόνη δυνατή κατάσταση ισορροπίας δυο φάσεων είναι υγρό-A. Στην περιοχή 70-100% σε B, η μόνη δυνατή ισορροπία είναι υγρό-B.

Με βάση το διάγραμμα φάσεων που δίνεται στο Σχήμα 7 μπορούν να περιγραφούν πλήρως οι μεταβολές που συμβαίνουν κατά την άνοδο ή πτώση της θερμοκρασίας σε ένα μίγμα γνωστής σύστασης. Ας θεωρήσουμε ένα μίγμα σύστασης X το οποίο ψύχεται σταδιακά. Μέχρι τη θερμοκρασία  $T_1$  το σύστημα αποτελείται από μια ενιαία υγρή φάση. Στο σημείο  $X_1$  αρχίζουν να σχηματίζονται κρύσταλλοι A. Σε όλα τα σημεία που βρίσκονται επάνω στη liquidus καμπύλη η ποσότητα του στερεού θεωρείται απειροελάχιστη (το ίδιο ισχύει για το υγρό και τα σημεία που βρίσκονται επάνω στη solidus καμπύλη). Καθώς μειώνεται η θερμοκρασία όλο και μεγαλύτερη ποσότητα A κρυσταλλώνεται με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται συνέχεια και η σύσταση της υγρής φάσης. Η σύσταση και η ποσότητα των φάσεων που συνυπάρχουν στη θερμοκρασία  $T_2$  μπορούν να υπολογισθούν με τη βοήθεια της ισόθερμης ευθείας και του κανόνα του μοχλού. Η ισόθερμη ευθεία είναι μία ευθεία παράλληλη προς τον άξονα των χ που περνά από το σημείο  $T_2$ . Οι τομές αυτής της ευθείας με τις καμπύλες που παριστάνουν τα όρια των φάσεων δίνουν τη σύσταση των φάσεων που υπάρχουν σε ισορροπία. Τα σημεία τομής που αντιστοιχούν στο  $X_2$  είναι τα  $A_2$  και  $M_2$ . Η σύσταση του στερεού επομένως είναι 100% A ενώ της υγρής φάσης είναι 55% A και 45% B. Η αναλογία των δυο φάσεων προκύπτει από τον κανόνα του μοχλού, σύμφωνα με τον οποίο το τμήμα  $X_2M_2$  είναι ανάλογο της ποσότητας του στερεού ενώ το τμήμα  $X_2A_2$  είναι ανάλογο της ποσότητας του υγρού. Η ποσοστιαία σύσταση του υλικού στο σημείο  $X_2$  είναι επομένως:

$$\% \text{ στερεού A} = (X_2M_2/A_2M_2) \times 100 = (15/45) \times 100 = 33\%$$

$$\% \text{ υγρής φάσης} = (A_2X_2/A_2M_2) \times 100 = (30/45) \times 100 = 67\%$$

Στο σημείο  $X_3$  με τον ίδιο τρόπο υπολογίζεται ότι το στερεό A είναι το 52% του υλικού ενώ το τήγμα το 48% του υλικού. Η σύσταση του τήγματος αντιστοιχεί στο σημείο  $M_3$  και είναι 37.5% σε A και 62.5% σε B.

Στον παρακάτω πίνακα δίνεται ένα παράδειγμα υπολογισμών που αφορούν την ψύξη του τήγματος με σύσταση X.

Υπολογισμοί κατά την ψύξη τήγματος 70% σε A και 30% σε B (Σχήμα 7)

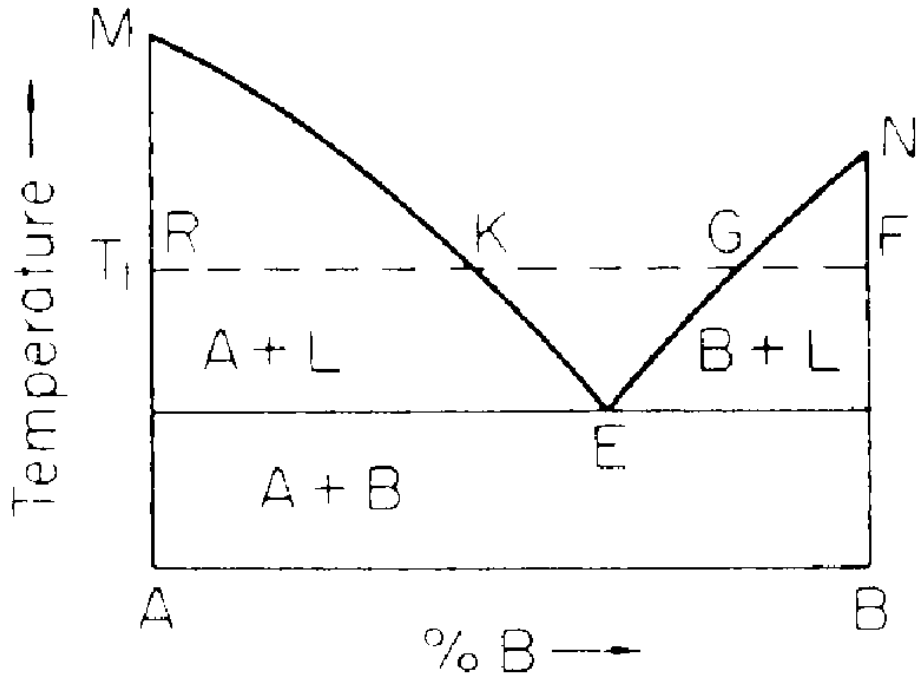
T (°C)	Αναλογία φάσεων	% (φάσεις)	% (σύσταση φάσεων)	Ανάλυση	
				A	B



$T_1$	30 μέρη τήγματος $\varepsilon^*$ μέρη στερεού	100 $\varepsilon$	A=70 B=30  A=100	70  <hr/> 70	30  <hr/> 30
$T_2$	30 μέρη τήγματος 15/45 μέρη στερεού	67 33	A=55 B=45  A=100	37  33 <hr/> 70	30  <hr/> 30
$T_3$	30 μέρη τήγματος 32.5/62.5 μέρη στερεού	48 52	A=37.5 B=62.5  A=100	18  52 <hr/> 70	30  <hr/> 30
$T_4$	30 μέρη τήγματος 40/70 μέρη στερεού	43 57	A=30 B=70  A=100	13  57 <hr/> 70	30  <hr/> 30

\*  $\varepsilon$  : απειροελάχιστη ποσότητα

Οι liquidus καμπύλες παριστάνουν συγχρόνως και καμπύλες διαλυτότητας. Ας θεωρήσουμε την ισόθερμη ευθεία RF στο Σχήμα 8. Αν προστεθεί μικρή ποσότητα B σε στερεό A που βρίσκεται στη θερμοκρασία  $T_1$ , θα σχηματισθεί μικρή ποσότητα τήγματος με σύσταση K. Αύξηση της προσθήκης του B προκαλεί συνεχή αύξηση της ποσότητας του τήγματος (σύστασης K) και αντίστοιχη μείωση του στερεού A. Στο σημείο K παραμένει μόνο μια απειροελάχιστη ποσότητα στερεού. Για συγκεντρώσεις μεταξύ K και G το σύστημα αποτελείται μόνο από τήγμα. Στο σημείο G το τήγμα γίνεται κορεσμένο σε B και απειροελάχιστη ποσότητα στερεού B κρυσταλλώνεται. Παραπέρα αύξηση της προσθήκης του B στο μίγμα προκαλεί συνεχή αύξηση του κρυσταλλικού B και αντίστοιχη μείωση του τήγματος. Η καμπύλη ME μπορεί να θεωρηθεί ως η καμπύλη διαλυτότητας του A στο τήγμα ενώ η NE ως η αντίστοιχη καμπύλη του B.



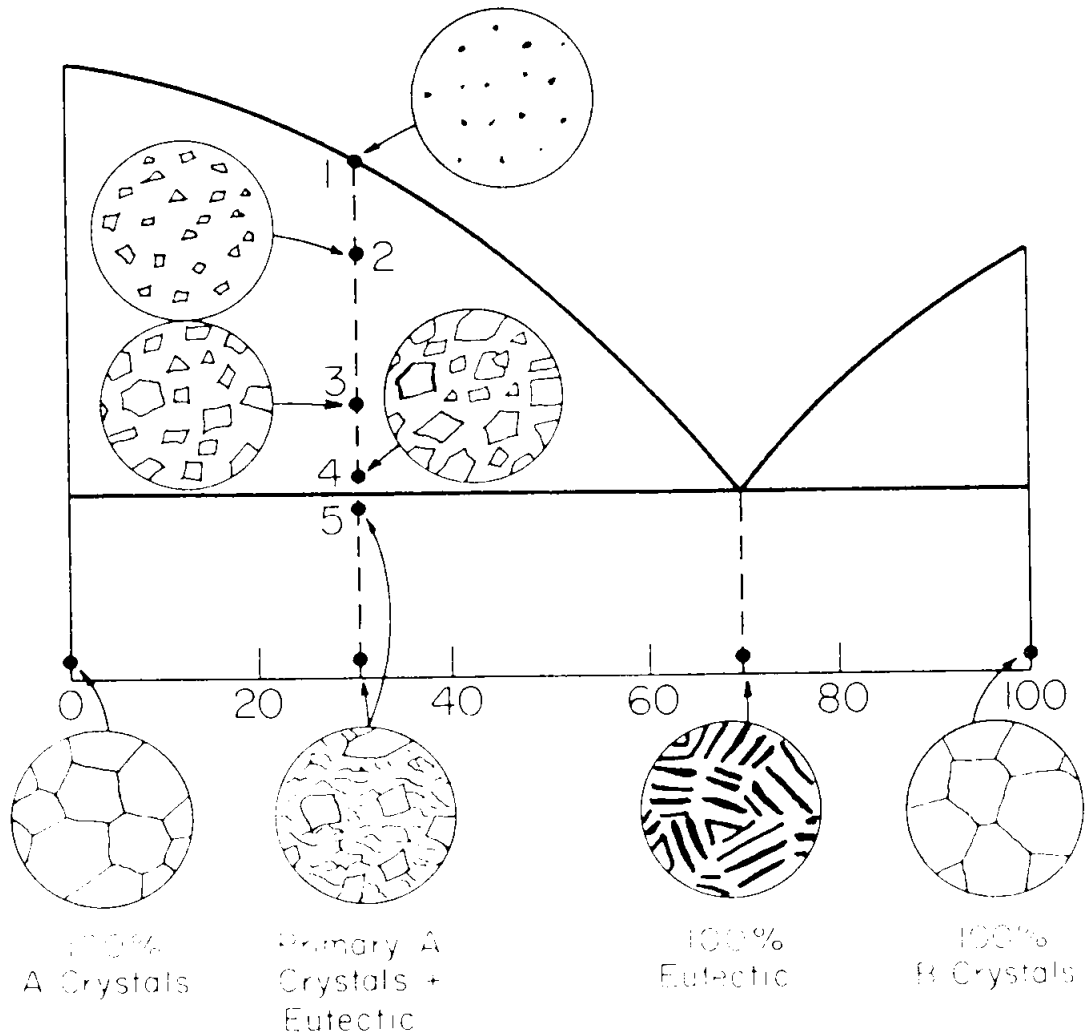
Σχήμα 8. Διάγραμμα φάσεων μίγματος A και B

### Δομή υλικού

Με βάση το Σχήμα 8 μπορούν να καταγραφούν όλες οι μεταβολές που γίνονται κατά την ψύξη τήγματος συγκεκριμένης σύστασης. Το σημείο πήξης του καθαρού συστατικού A είναι M. Προσθήκη του B στο A προκαλεί πτώση του σημείου πήξης κατά μήκος της liquidus καμπύλης ME. Κατά τη διάρκεια της ψύξης τήγματος X, οι πρώτοι κρύσταλλοι του A σχηματίζονται στο σημείο  $X_1$ . Παραπέρα ψύξη προκαλεί το σχηματισμό περισσότερων κρυστάλλων A ενώ συγχρόνως το τήγμα εμπλουτίζεται σε B. Η σύσταση του τήγματος μεταβάλλεται κατά μήκος της καμπύλης  $X_1E$ . Στο σημείο E στερεοποιείται και η τελευταία ποσότητα τήγματος σχηματίζοντας A και B. Στο σημείο E (ευτηκτικό σημείο) υπάρχει ισορροπία τήγματος και δυο κρυσταλλικών φάσεων.

Αντίστοιχα, κατά την ψύξη τήγματος με σύσταση Y, αρχίζει ο σχηματισμός κρυστάλλων B στο σημείο  $N_1$ . Το τήγμα εμπλουτίζεται σε A και η σύσταση του ακολουθεί σταδιακά την καμπύλη  $N_1E$ . Η τελευταία ποσότητα τήγματος στερεοποιείται πάλι στην ευτηκτική θερμοκρασία και έχει την ευτηκτική σύσταση. Το ευτηκτικό σημείο που ορίζεται από την τομή των δυο liquidus καμπυλών αντιπροσωπεύει το χαμηλότερο σημείο τήξης σε μίγμα A και B καθώς και την αντίστοιχη σύσταση του μίγματος αυτού.

Οι μεταβολές της δομής του υλικού κατά την ψύξη παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.

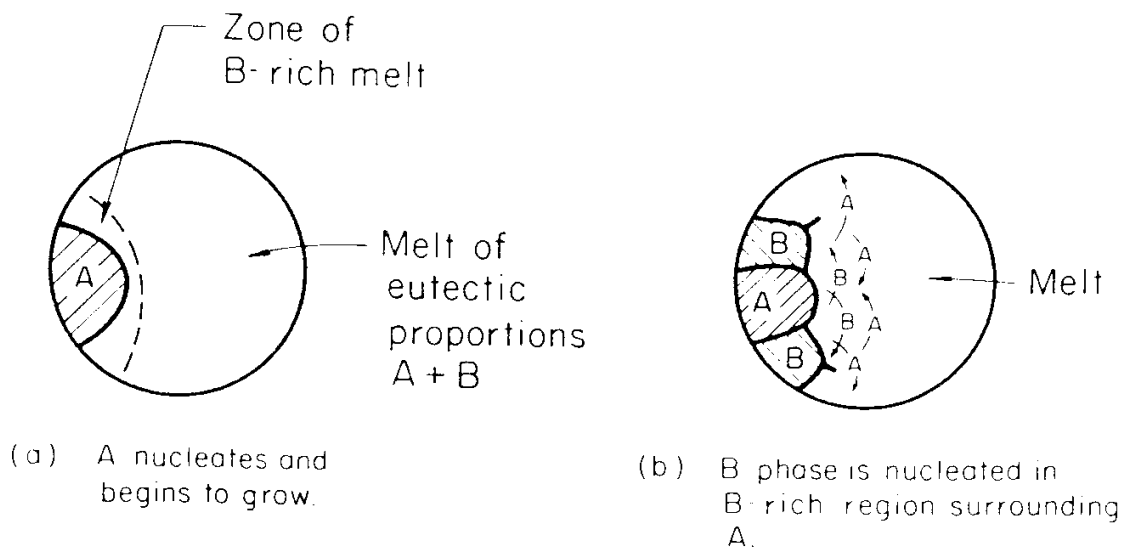


Σχήμα 9. Σχηματική απεικόνιση της δομής μίγματος κατά την ψύξη σε κατάσταση ισορροπίας

Στο σημείο 1 αρχίζει ο σχηματισμός των κρυστάλλων μέσα στο τήγμα. Το υλικό αποτελείται κυρίως από τήγμα. Στο σημείο 2 οι κρύσταλλοι έχουν αναπτυχθεί και καταλαμβάνουν περίπου το 1/3 του υλικού. Στα σημεία 3 και 4 παρατηρείται σταδιακή αύξηση της ποσότητας του στερεού. Στο σημείο 4 η σύσταση του τήγματος είναι σχεδόν η ευτηκτική σύσταση. Στο σημείο 5 το ευτηκτικό τήγμα έχει μετατραπεί σε ευτηκτικό μίγμα κρυστάλλων A και B. Πολύ συχνά η σύσταση ενός υλικού μετά την ψύξη εκφράζεται ως ποσοστό πρωτογενών κρυστάλλων και ευτηκτικού μίγματος.

Ενα διμερές τήγμα που έχει την ευτηκτική σύσταση, σχηματίζει ψυχόμενο μια χαρακτηριστική μικροδομή όπου τα δυο συστατικά είναι πλήρως διακριτά. Υπάρχουν διάφορες μορφές αυτής της μικροδομής με περισσότερο διαδεδομένη τη μορφή των διαδοχικών στρωμάτων A και B (Σχήμα 10). Το συστατικό A κρυσταλλώνεται πρώτο και οι

κρύσταλλοι αρχίζουν να αναπτύσσονται με αποτέλεσμα να εμπλουτίζεται η γύρω περιοχή σε B. Έτσι ευνοείται η σχηματισμός και η ανάπτυξη των κρυστάλλων του B ενώ συγχρόνως η γύρω περιοχή εμπλουτίζεται σε A. Τα στάδια αυτά επαναλαμβάνονται εναλλάξ δημιουργώντας μια δομή διαδοχικών στρωμάτων A και B. Ο έλεγχος της στερεοποίησης ευτηκτικού τήγματος έχει σημαντικές εφαρμογές γιατί μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή υλικών με επιθυμητές ιδιότητες. Ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες υλικών μπορεί να μεταβληθούν και να βελτιωθούν ελεγχοντας τη στερεοποίηση του τήγματος και επομένως τη μικροδομή του τελικού υλικού. Με τον ίδιο τρόπο μπορούν να παραχθούν σύνθετα υλικά αποτελούμενα από παράλληλες ίνες που αναπτύσσονται μέσα σε κατάλληλο matrix.

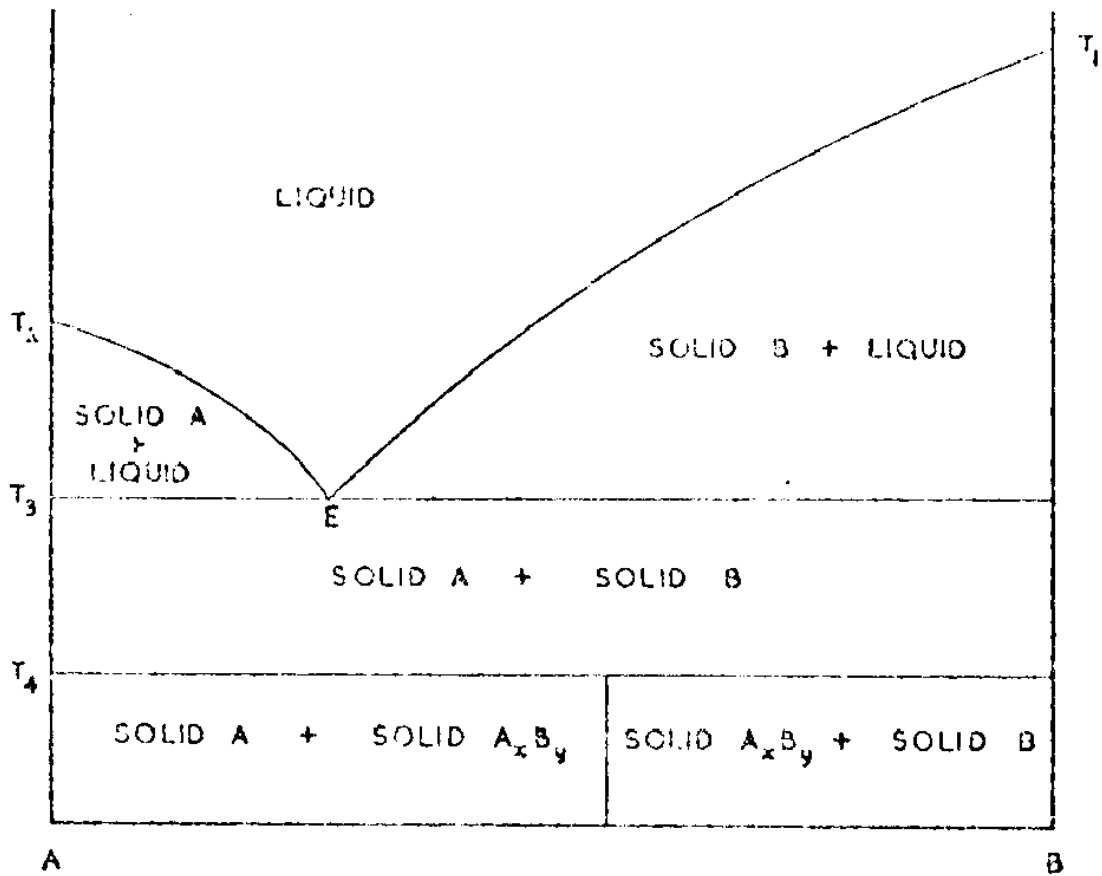


Σχήμα 10. Ανάπτυξη ευτηκτικής δομής κατά την ψύξη

### III. Συστατικά που σχηματίζουν ενδιάμεσες ενώσεις

Πολλές φορές τα συστατικά ενός συστήματος σχηματίζουν ενώσεις σταθερής χημικής σύστασης οι οποίες είναι σταθερές σε συγκεκριμένες θερμοκρασιακές περιοχές. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται ενδιάμεσες ενώσεις και μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις γενικές κατηγορίες.

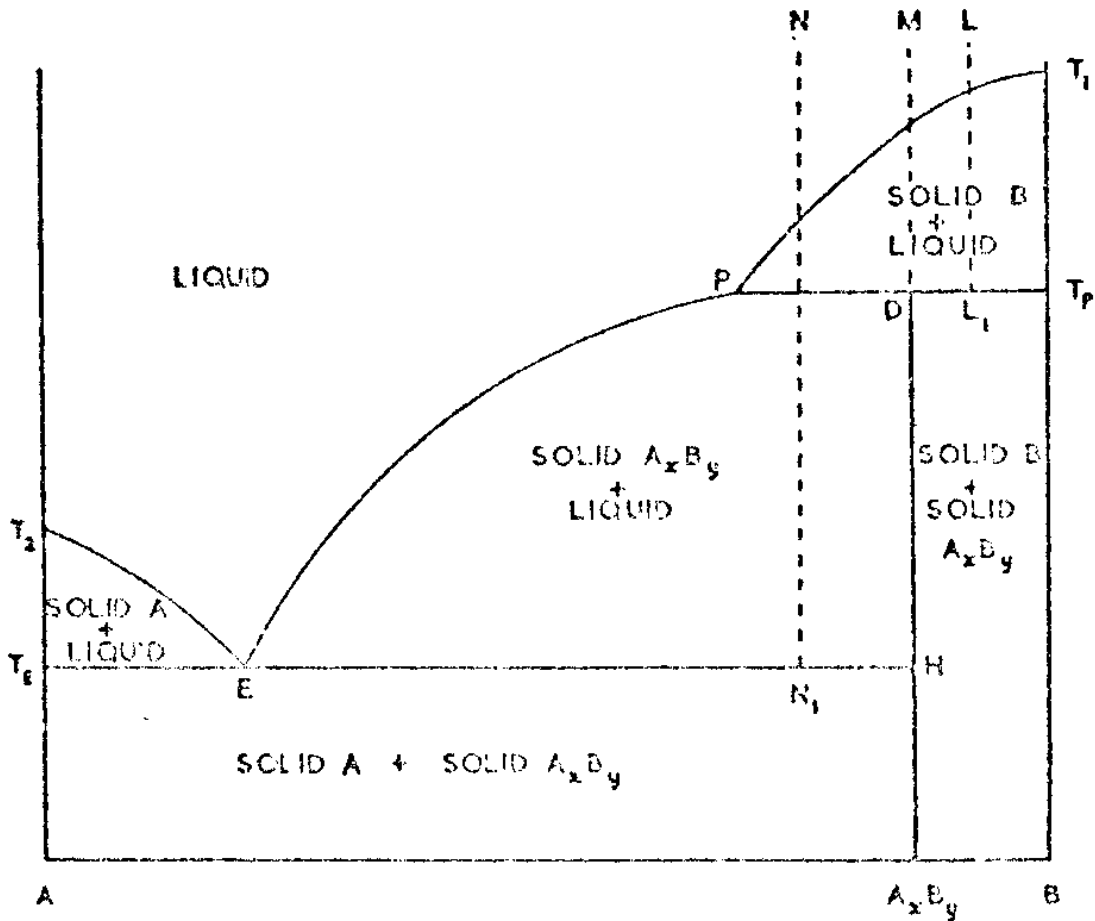
1. Ενώσεις που σχηματίζονται και διασπώνται σε θερμοκρασίες μικρότερες της ευτηκτικής. Στην περίπτωση αυτή το διάγραμμα φάσεων έχει τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα... Οι μετασχηματισμοί μεταξύ A, B και  $A_xB_y$  συμβαίνουν στη στερεά κατάσταση και όταν η θερμοκρασία γίνει μεγαλύτερη της  $T_4$  η ένωση  $A_xB_y$  διασπάται στις ισοδύναμες ποσότητες A και B.



Σχήμα 11. Διάγραμμα φάσεων διμερούς ευτηκτικού μίγματος. Σχηματισμός και διάσπαση ενώσεων σε θερμοκρασίες μικρότερες της ευτηκτικής.

2. Ενώσεις που σχηματίζονται σε θερμοκρασία μικρότερη της ευτηκτικής και διασπώνται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της ευτηκτικής.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 12, η ένωση  $A_xB_y$  είναι σταθερή για θερμοκρασίες μικρότερες της  $T_p$  αλλά με αύξηση της θερμοκρασίας διασπάται σε υγρή φάση και στερεό B. Ας παρακολουθήσουμε τις μεταβολές που συμβαίνουν κατά την ψύξη τριών μιγμάτων A και B διαφορετικής σύστασης. Το μίγμα L είναι πλουσιότερο στο συστατικό B από ό,τι η ένωση  $A_xB_y$ , το μίγμα M έχει την ίδια σύσταση με την ένωση  $A_xB_y$  και το μίγμα N είναι πτωχότερο σε B από την ένωση  $A_xB_y$ . Και τα τρία μίγματα είναι σε υγρή κατάσταση σε όλα τα σημεία που βρίσκονται επάνω από την καμπύλη  $T_1P$  αλλά τμήμα τους αρχίζει να στερεοποιείται όταν η ευθεία που αντιστοιχεί στη σύστασή τους τμήσει την παραπάνω καμπύλη. Σε όλες τις περιπτώσεις το στερεό που αποχωρίζεται από το τήγμα είναι το B, ενώ η σύσταση του τήγματος ακολουθεί την καμπύλη  $T_1P$ .



Σχήμα 12. Διάγραμμα φάσεων ευτηκτικού μίγματος. Σχηματισμός ενώσεων σε θερμοκρασία

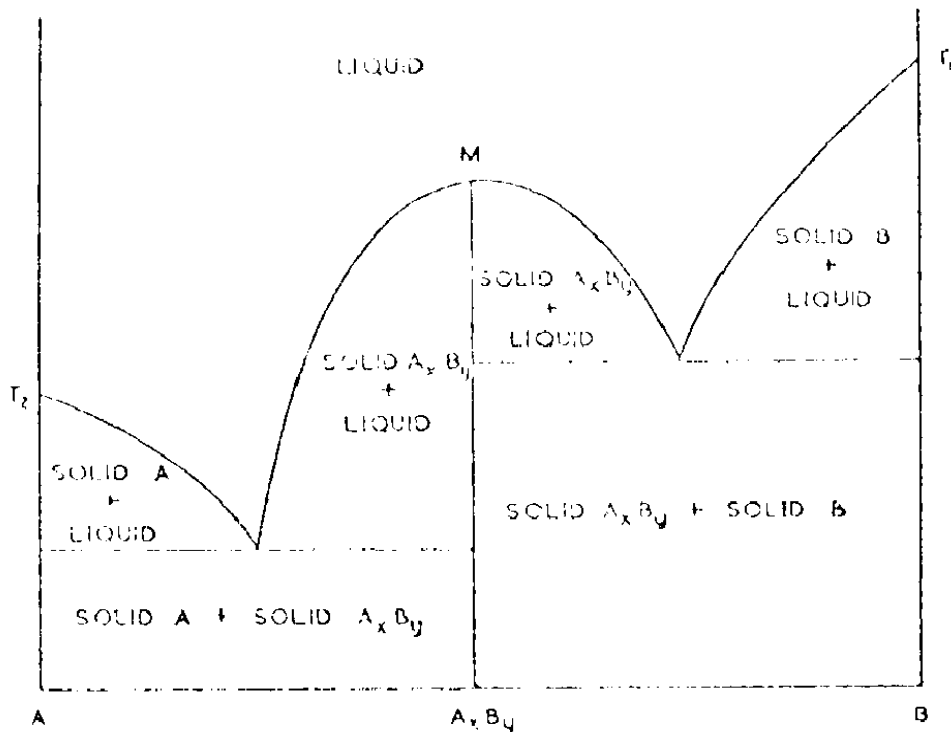
μικρότερη της ευτηκτικής και διάσπαση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της ευτηκτικής.

Όταν η θερμοκρασία προσεγγίσει την  $T_p$ , το στερεό B αρχίζει να διαλυτοποιείται στην υγρή φάση και η ένωση  $A_xB_y$  αρχίζει να στερεοποιείται. Στο σημείο αυτό έχουμε συνύπαρξη τριών φάσεων, επομένως ο βαθμός ελευθερίας του συστήματος είναι 0 και η θερμοκρασία πρέπει να παραμείνει σταθερή μέχρι να εξαφανισθεί μία από τις τρεις φάσεις. Στο μίγμα L, όταν όλο το A που υπάρχει στο τήγμα δεσμευθεί στην ένωση  $A_xB_y$  υπάρχει ακόμα περίσσεια B. Έτσι όλο το τήγμα καταναλώνεται και οι σταθερές φάσεις είναι οι B και  $A_xB_y$ . Στο μίγμα M το συστατικό B είναι ακριβώς όσο χρειάζεται για να αντιδράσει όλο το A και να σχηματισθεί η ένωση  $A_xB_y$ . Το σύστημα σε όλες τις χαμηλότερες θερμοκρασίες αποτελείται από καθαρό  $A_xB_y$ . Στο μίγμα N, όταν όλο το B που υπάρχει στερεό αντιδράσει με το A και σχηματισθεί η ένωση  $A_xB_y$ , υπάρχει ακόμα περίσσεια A. Έτσι όλο το τήγμα καταναλώνεται και οι σταθερές φάσεις είναι οι A και  $A_xB_y$ .

Όταν ένα μίγμα με συγκέντρωση μεταξύ P και E ψυχθεί, πρώτα αρχίζει να στερεοποιείται η ένωση  $A_xB_y$  και μόνο στην ευτηκτική θερμοκρασία θα κρυσταλλωθεί και το συστατικό A. Όταν η αρχική σύσταση είναι μεταξύ της ευτηκτικής και καθαρού A, αρχικά στερεοποιείται το A και στην ευτηκτική θερμοκρασία στερεοποιείται και η ένωση  $A_xB_y$ .

### 3. Ενώσεις που τήκονται χωρίς να διασπώνται

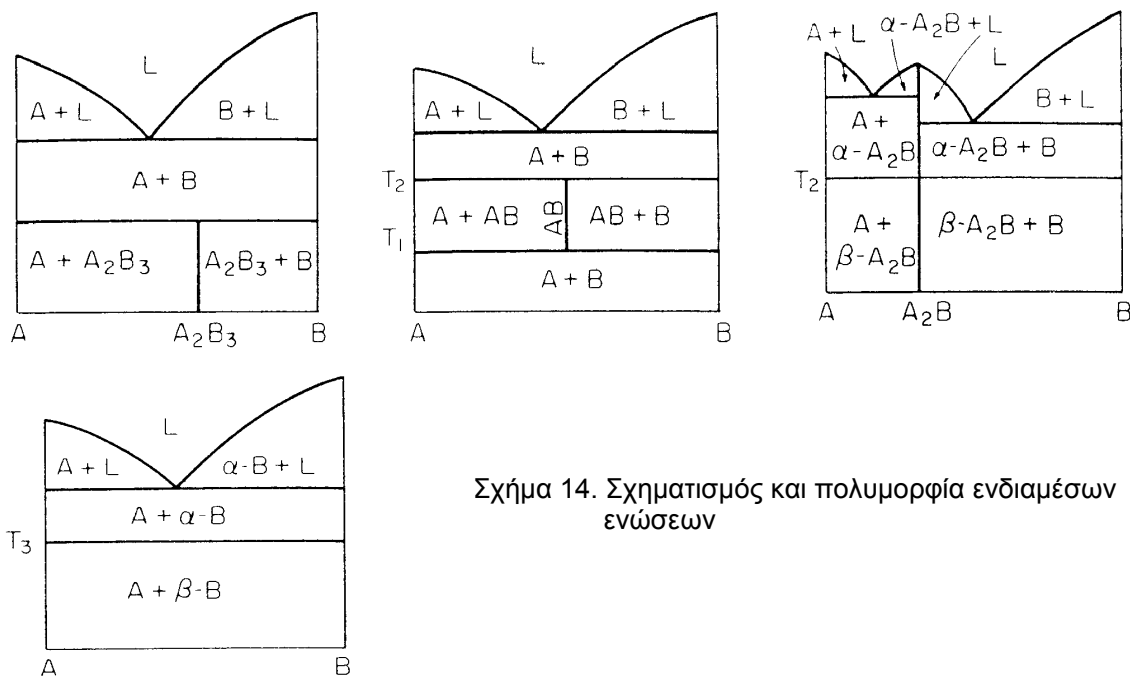
Όταν μια ενδιάμεση ένωση είναι σταθερή σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών και τήκεται χωρίς προηγουμένως να διασπάται, το διάγραμμα φάσεων έχει τη μορφή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 13.



Σχήμα 13. Διάγραμμα φάσεων διμερούς μίγματος. Σχηματισμός σταθερής ένωσης

Το χαρακτηριστικό του διαγράμματος είναι ένα μέγιστο στην καμπύλη που ορίζει τα όρια των στερεών φάσεων με την υγρή και το οποίο αντιστοιχεί στη σύσταση της υγρής φάσης. Το σημείο M είναι το σημείο τήξης της ένωσης  $A_xB_y$ . Το σύστημα στο σημείο αυτό έχει 0 βαθμούς ελευθερίας (1 συστατικό, 2 φάσεις). Για λόγους απλοποίησης, τα διαγράμματα αυτά μπορούν να διασπασθούν σε δυο απλά ευτηκτικά διαγράμματα, των συστατικών A -  $A_xB_y$  και  $A_xB_y$  - B αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 14 παρουσιάζονται μερικές ειδικές περιπτώσεις διαγραμμάτων φάσεων στα οποία παρατηρείται σχηματισμός ή πολυμορφία ενδιάμεσων ενώσεων.



Σχήμα 14. Σχηματισμός και πολυμορφία ενδιάμεσων ενώσεων

### VI. Συστατικά πλήρως αναμείξιμα στη στερεά και στην υγρή κατάσταση

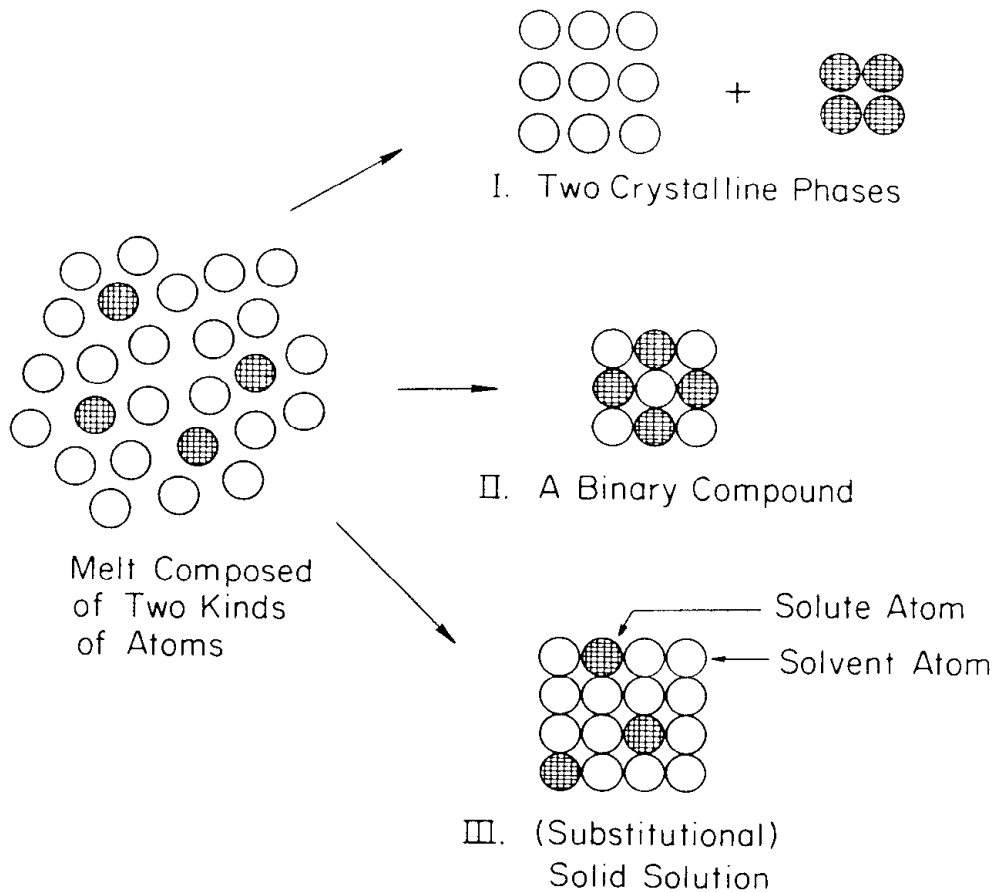
Στην περίπτωση αυτή τα δυο συστατικά του συστήματος τήκονται σε μια ενιαία υγρή φάση και στερεοποιούμενα σχηματίζουν στερεό διάλυμα.

#### Στερεα διαλύματα

Όταν ένα τήγμα που αποτελείται από δυο συστατικά στερεοποιείται, διακρίνονται τρία είδη πιθανών αντιδράσεων που παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχήμα 15. Το συστατικό που βρίσκεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση ονομάζεται διαλύτης ενώ το άλλο συστατικό ονομάζεται διαλελυμένο. Αν κατά τη στερεοποίηση, η ενσωμάτωση των ατόμων του διαλελυμένου συστατικού στο κρυσταλλικό πλέγμα του διαλύτη προκαλεί αύξηση της ενέργειας πλέγματος, τότε το συστατικό αυτό θα αποβληθεί και θα σχηματισθούν δύο διακριτές στερεές φάσεις (Σχήμα 15,I). Αν όμως η σύνδεση των δυο συστατικών (σε μια απλή ατομική αναλογία) προκαλεί μείωση της ενέργειας του συστήματος τότε μια χημική ένωση θα σχηματισθεί (Σχήμα 15,II). Στην τρίτη περίπτωση, τα άτομα του διαλελυμένου συστατικού ενσωματώνονται στο πλέγμα του διαλύτη με ένα τυχαίο τρόπο και μια ενιαία στερεά φάση σχηματίζεται. Η νέα αυτή φάση ονομάζεται στερεό διάλυμα και η σύσταση της μπορεί να μεταβληθεί μέσα σε περιορισμένα όρια χωρίς να εμφανίζεται νέα φάση. Τα στερεά διαλύματα δεν πρέπει να συγχέονται με τις υάλους γιατί έχουν σαφή κρυσταλλική δομή. Δεν πρέπει επίσης να συγχέονται με τις χημικές ενώσεις γιατί η αναλογία των συστατικών τους



μπορεί να μεταβάλλεται σε περιορισμένα όρια, αντίθετα με τις ενώσεις όπου τα συστατικά συνδέονται πάντα με τη συγκεκριμένη στοιχειομετρία.



Σχήμα 15. Πιθανές αντιδράσεις κατά τη στερεοποίηση τήγματος 2 συστατικών

Η ενσωμάτωση των ατόμων του δεύτερου συστατικού στο κρυσταλλικό πλέγμα του πρώτου μπορεί να γίνει με δυο τρόπους:

- i) αντικατάσταση: τα άτομα του διαλελυμένου συστατικού καταλαμβάνουν θέσεις των ατόμων του διαλύτη
- ii) παρεμβολή: τα άτομα του διαλελυμένου συστατικού τοποθετούνται σε κενά του πλέγματος του διαλύτη

Για να σχηματισθούν στερεά διαλύματα αντικατάστασης πρέπει να υπάρχουν ορισμένες προϋποθέσεις που αφορούν τις ομοιότητες των ατόμων διαλύτη και διαλελυμένης ουσίας:

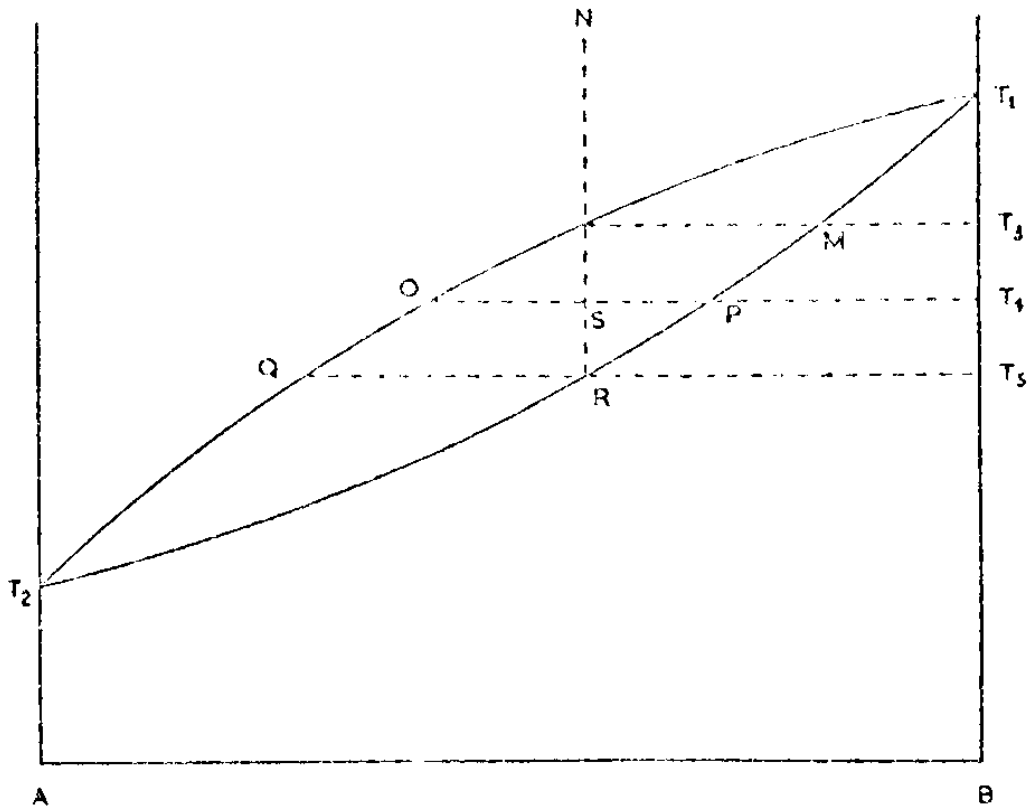
- i) μέγεθος: αν τα δυο είδη ατόμων έχουν παρόμοιο μέγεθος είναι δυνατός ο ευρύς σχηματισμός στερεού διαλύματος. Αν η διαφορά των μεγεθών υπερβαίνει το 15% η αντικατάσταση περιορίζεται σε μονοψήφια ποσοστά.

- ii) χημική συγγένεια: Αν υπάρχει ισχυρή χημική συγγένεια μεταξύ των ατόμων διαλύτη-διαλελυμένου συστατικού, τότε ο σχηματισμός χημικής ένωσης είναι περισσότερο πιθανός γιατί οδηγεί σε σημαντική μείωση της ελευθέρης ενέργειας του συστήματος. Ο σχηματισμός στερεού διαλύματος είναι περιορισμένος.
- iii) σθένος: αν υπάρχει διαφορά σθένους η αντικατάσταση προϋποθέτει δομικές αλλαγές (απομάκρυνση ή παρεμβολή και άλλων ιόντων) έτσι ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού με αποτέλεσμα να περιορίζεται η δυνατότητα σχηματισμού στερεού διαλύματος.
- iv) Κρυσταλλική δομή: η πλήρης διαλυτότητα στην περιοχή που ορίζεται από τις δυο ακραίες συγκεντρώσεις προϋποθέτει ότι οι κρυσταλλικές δομές των δυο συστατικών είναι παρόμοιες.

Το απλούστερο διάγραμμα φάσεων δύο συστατικών με πλήρη αναμειξιμότητα σε υγρή και στερεά κατάσταση δίνεται στο Σχήμα 16. Υπάρχουν δυο όρια φάσεων που παριστάνονται από δυο καμπύλες γραμμές. Η επάνω καμπύλη παριστάνει τις υψηλότερες θερμοκρασίες στις οποίες είναι δυνατή η ύπαρξη στερεάς φάσης σε οποιαδήποτε αναλογία των συστατικών. Αντίστοιχα η κάτω καμπύλη παριστάνει τις χαμηλότερες θερμοκρασίες στις οποίες είναι δυνατός ο σχηματισμός υγρής φάσης. Όπως φαίνεται η προσθήκη του A (συστατικό με χαμηλό σημείο τήξης) στο B μειώνει το σημείο τήξης του μίγματος, ενώ η προσθήκη B στο A το αυξάνει. Η περιοχή μεταξύ των δύο ορίων αντιστοιχεί σε ανομοιομόρφη τήξη, δηλαδή στη συνύπαρξη τήγματος και στερεού. Τα ακραία σημεία των οριζόντιων τμημάτων (π.χ. OP, QR) αντιστοιχούν στις συστάσεις της υγρής και στερεάς φάσης που συνυπάρχουν σε ισορροπία.

Οι αλλαγές φάσεων κατά την ψύξη περιγράφονται εύκολα με βάση το διάγραμμα του Σχήματος 16. Ας θεωρήσουμε ένα μίγμα σύστασης N το οποίο ψύχεται σταδιακά. Μέχρι τη θερμοκρασία  $T_3$  το σύστημα αποτελείται από μια ομοιογενή υγρή φάση. Στη θερμοκρασία  $T_3$  αρχίζει και στερεοποιείται φάση εμπλουτισμένη στο περισσότερο δύστηκτο συστατικό B, με σύσταση M. Στο σημείο αυτό υπάρχουν δυο φάσεις, άρα το σύστημα έχει ένα βαθμό ελευθερίας και μπορεί να ψυχθεί χωρίς μεταβολή στον αριθμό των φάσεων. Κατά την ψύξη οι συστάσεις της υγρής και στερεάς φάσης μεταβάλλονται συνεχώς κατά μήκος των αντίστοιχων καμπύλων. Αυτό που συμβαίνει στην πραγματικότητα είναι ότι η στερεά φάση αναδιαλύεται συνεχώς στην υγρή και ανακρυσταλλώνεται με διαφορετική σύσταση κάθε φορά. Στη θερμοκρασία  $T_4$  το σύστημα αποτελείται από υγρή φάση σύστασης O και στερεά φάση σύστασης P. Η αναλογία των δυο φάσεων μπορεί να υπολογισθεί από τον κανόνα του μοχλού:

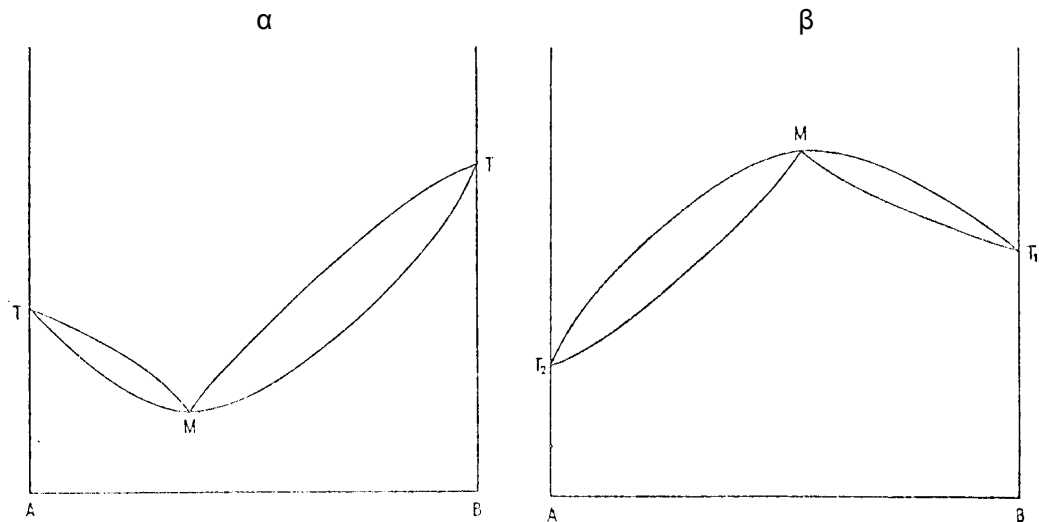
$$\frac{\text{ποσότητα υγρής φάσης με σύσταση O}}{\text{ποσότητα στερεάς φάσης με σύσταση P}} = \frac{PS}{SO}$$



Σχήμα 16. Διάγραμμα φάσεων 2 συστατικών πλήρως αναμειξιμων σε υγρή και στερεά κατάσταση

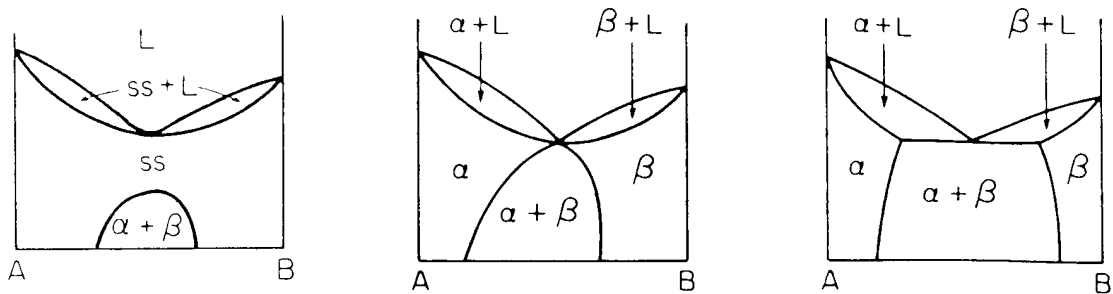
Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται με διαρκώς αυξανόμενη ποσότητα στερεάς φάσης, εμπλουτισμένης στο συστατικό A, μέχρι τη θερμοκρασία  $T_5$ . Στο σημείο αυτό η στερεά φάση έχει τη σύσταση του αρχικού μίγματος και η ποσότητα της υγρής φάσης είναι απειροελάχιστη. Μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί εξαφάνιση της υγρής φάσης και το σύστημα αποτελείται πια από μια ομοιογενή στερεά φάση η οποία δεν πρόκειται να μεταβληθεί κατά την ψύξη.

Είναι δυνατόν στα συστήματα αυτού του είδους να παρουσιάζεται σημείο ελαχίστου ή μεγίστου όπως φαίνεται στο Σχήμα 17. Στα σημεία αυτά οι καμπύλες που αναπαριστούν τη σύσταση της υγρής και στερεάς φάσης εφάπτονται και το μίγμα συμπεριφέρεται σαν καθαρή ένωση, δηλαδή τήκεται και στερεοποιείται πλήρως σε σταθερή θερμοκρασία. Μερικές φορές εμφανίζεται ασυνέχεια της διαλυτότητας στη στερεά κατάσταση η οποία αν επεκταθεί στην υγρή κατάσταση οδηγεί στο σχηματισμό ευτηκτικού συστήματος (Σχήμα 18)



Σχήμα 17. Διαγράμματα φάσεων 2 συστατικών που παρουσιάζουν μέγιστη (α) και ελάχιστη (β)

τιμή στερεάς διαλυτότητας



Σχήμα 18. Διαγράμματα φάσεων 2 συστατικών με αυξανόμενη ασυνέχεια στερεάς διαλυτότητας

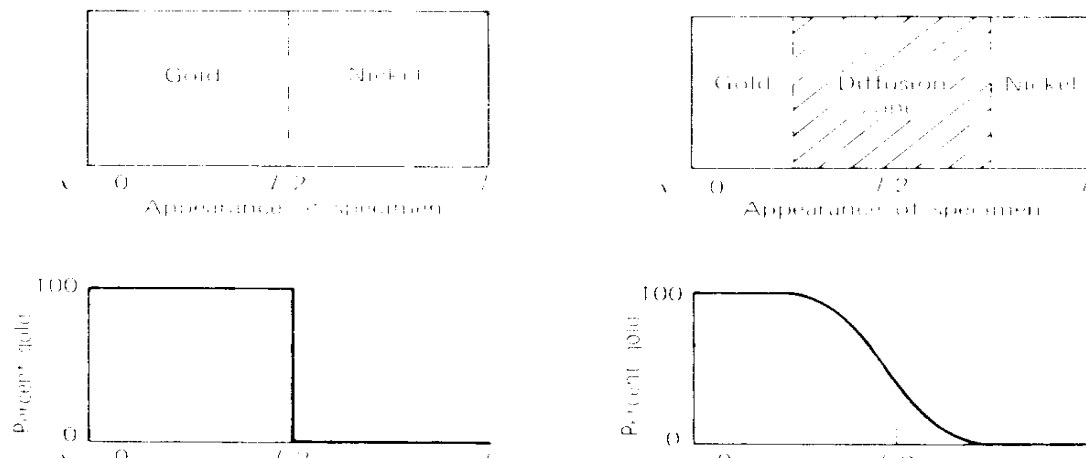
### V. Μερική μη αναμειξιμότητα στην υγρή κατάσταση

Στις περιπτώσεις II, III και IV που αναπτύχθηκαν παραπάνω θεωρήθηκε ότι τα δυο συστατικά είναι πλήρως αναμείξιμα στην υγρή κατάσταση σε κάθε αναλογία και σχηματίζουν μια φάση ενιαίας σύστασης. Περιπτώσεις μη αναμειξιμων υγρών σε όλες τις αναλογίες (περίπτωση I) είναι ασυνήθιστες αλλά συχνά παρουσιάζονται περιπτώσεις μη αναμειξιμότητας υγρών σε περιορισμένο εύρος θερμοκρασίας και συγκέντρωσης. Ένα τυπικό διάγραμμα αυτής της μορφής παρουσιάζεται στο Σχήμα 19.

Όπως φαίνεται μίγματα με σύσταση μεταξύ των τιμών M και N, παρουσιάζουν δυο ανεξάρτητες υγρές φάσεις στην περιοχή θερμοκρασιών  $T_3$ - $T_4$ . Μίγμα αρχικής σύστασης C αποτελείται από μια ενιαία υγρή φάση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτή που αντιστοιχεί στο σημείο O. Κάτω από αυτή τη θερμοκρασία σχηματίζονται δύο διακριτές και



υλικών με κατάλληλες χημικές αναλύσεις και να σχεδιασθεί η μεταβολή της συγκέντρωσης. Στο Σχήμα 20 παριστάνεται ένα ζεύγος διάχυσης Au-Ni και η μεταβολή της συγκέντρωσης πριν και μετά από θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία (900°C) για αρκετό χρόνο.



Σχήμα 20. Ζεύγος διάχυσης Au-Ni. a) πριν τη θερμική επεξεργασία, b) μετά από θερμική επεξεργασία

Τα άτομα μπορούν να κινούνται μέσα στα στερεά επειδή δεν είναι σταθερά αλλά εκτελούν γρήγορες, μικρού πλάτους ταλαντώσεις γύρω από τη θέση ισορροπίας. Το πλάτος των ταλαντώσεων εξαρτάται από τη θερμοκρασία αλλά σε κάθε θερμοκρασία ένα καθορισμένο ποσοστό ατόμων έχει την ικανότητα να μετακινηθεί σε γειτονικές θέσεις. Το ποσοστό αυτό αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς αυξάνεται η κινητική ενέργεια των ατόμων.

### Μηχανισμοί διάχυσης

Ακόμη και σε ένα αμιγές στερεό, τα άτομα μετακινούνται συνεχώς από ένα σημείο του κρυσταλλικού πλέγματος σε άλλο. Η διαδικασία αυτή, γνωστή ως **αυτοδιάχυση (self-diffusion)** μπορεί να διαπιστωθεί πειραματικά με τη χρήση ραδιενεργών στοιχείων. Αν εισάγουμε το ραδιενεργό ισότοπο του Au ( $Au^{198}$ ) στην επιφάνεια κανονικού Au ( $Au^{197}$ ), τα ραδιενεργά άτομα αρχίζουν να μετακινούνται και μετά από μακρό χρονικό διάστημα διαχέονται ομοιόμορφα σε όλο το δείγμα. Η διαδικασία αυτή είναι εξαιρετικά αργή. Έχει βρεθεί ότι σε καθαρά μέταλλα και σε θερμοκρασία λίγο μικρότερη του σημείου τήξης, ένα άτομο διανύει απόσταση ενός εκατοστού σε διάστημα τριών ετών. Έτσι παρόλο που αυτό το

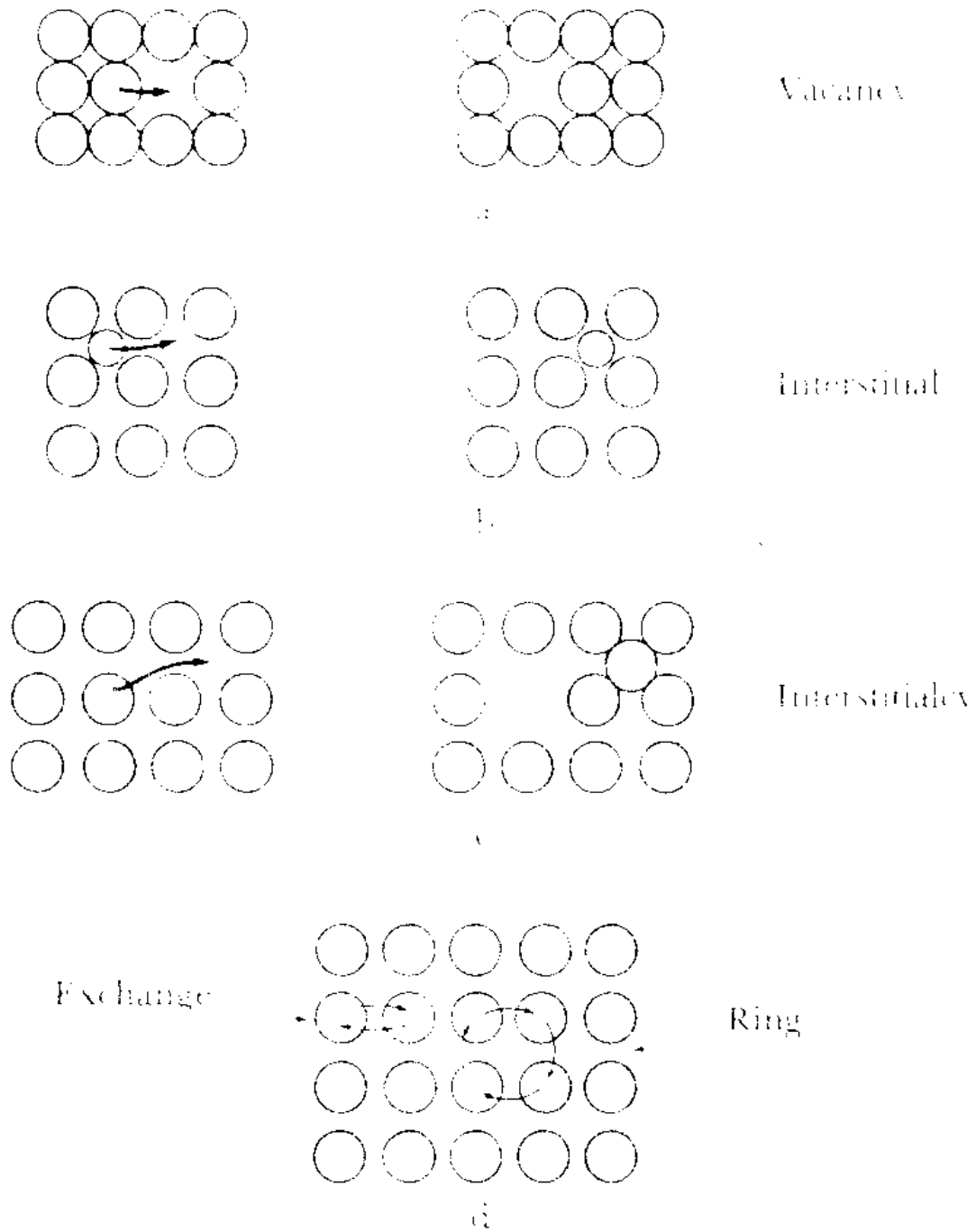
είδος διάχυσης συμβαίνει συνεχώς σε όλα τα υλικά, η επίδραση στη συμπεριφορά του υλικού είναι αμελητέα.

Στο Σχήμα 21 παριστάνονται διάφοροι μηχανισμοί διάχυσης που παρατηρούνται στα κρυσταλλικά υλικά.

Στη **διάχυση αταξιών (vacancy diffusion)**, ένα άτομο εγκαταλείπει τη θέση του για να μετακινηθεί σε κενή γειτονική θέση, δημιουργώντας έτσι μια νέα οπή στην αρχική του θέση. Η διάχυση, στην περίπτωση αυτή, μπορεί να περιγραφεί σαν μια συνεχή αντίρροπη κίνηση οπών και ατόμων. Οι αταξίες δομής είναι ένας σημαντικός παράγοντας στη διάχυση των στερεών, ο ρυθμός της οποίας εξαρτάται από το είδος και το ποσοστό των αταξιών καθώς και από τη θερμική κίνηση των ατόμων.

Όταν μικρά άτομα βρίσκονται σε ενδιάμεσες θέσεις του πλέγματος μπορούν να μετακινηθούν από μία ενδιάμεση θέση σε μια άλλη. Ο μηχανισμός αυτός αναφέρεται ως **interstitial diffusion**. Ένας άλλος πιθανός μηχανισμός είναι η μετακίνηση ενός ατόμου από κανονική θέση του πλέγματος σε ενδιάμεση θέση (**interstitialcy diffusion**). Τέλος τα άτομα μπορούν να μετακινηθούν με **απλή ανταλλαγή** ή με **κυκλική εναλλαγή (exchange or ring diffusion)**.

Στις περισσότερες περιπτώσεις των κρυσταλλικών στερεών, η διάχυση προκαλείται από την ύπαρξη αταξιών στο κρυσταλλικό πλέγμα ή από τη μετακίνηση ατόμων σε γειτονικές ενδιάμεσες θέσεις.



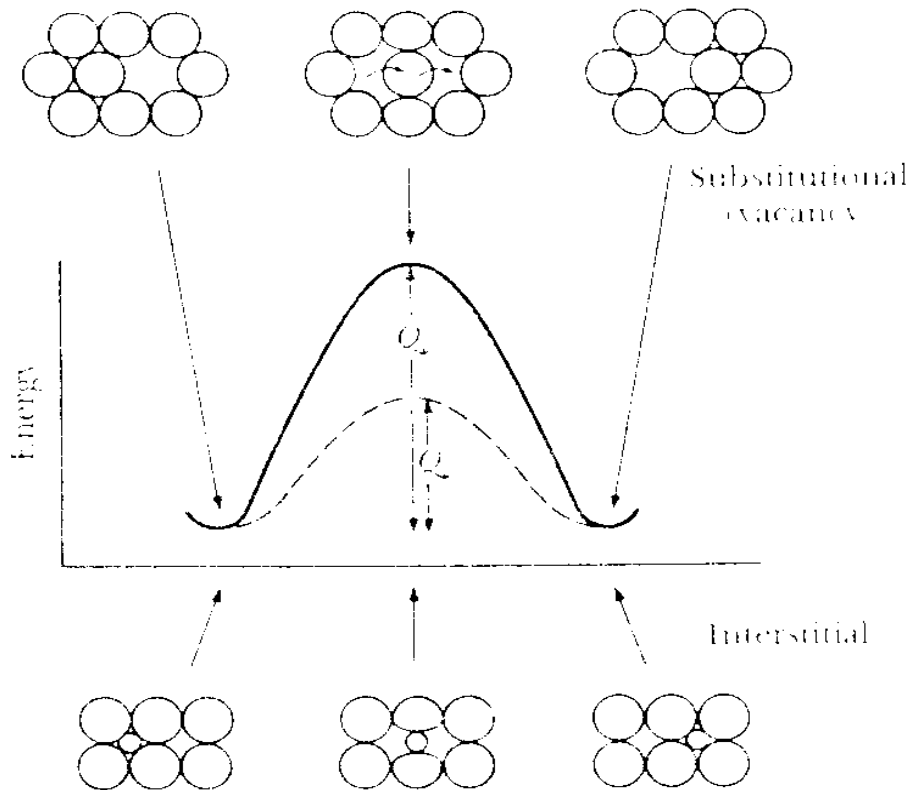
Σχήμα 21. Μηχανισμοί διάχυσης σε κρυσταλλικά στερεά

### Θερμική ενεργοποίηση της διάχυσης

Η μετακίνηση ενός ατόμου από μια θέση σε μια άλλη περιλαμβάνει πάντα τη διέλευση από ένα συγκεκριμένο σημείο που χαρακτηρίζεται από την υψηλότερη ενέργεια, συγκρινόμενο με



τα υπόλοιπα σημεία της διαδρομής. Το σημείο αυτό είναι το σημαντικότερο εμπόδιο στην κίνηση των ατόμων και μόνο ένα περιορισμένο ποσοστό ατόμων που έχει την απαιτούμενη ενέργεια για να το υπερβεί, θα μετακινηθεί τελικά. Στο Σχήμα 22 παρουσιάζεται η μεταβολή της ενέργειας κατά μήκος της διαδρομής ενός ατόμου που μετακινείται μέσω οπών ή ενδιάμεσων θέσεων. Το ενεργειακό φράγμα, ή η ενέργεια που πρέπει να προσφερθεί στο υλικό ώστε να είναι δυνατή η μετακίνηση των ατόμων ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης. Γενικά, η μετακίνηση των ατόμων σε ενδιάμεσες θέσεις του πλέγματος απαιτεί μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης από τη μετακίνηση των οπών. Στην πραγματικότητα, η ενέργεια ενεργοποίησης για τη μετακίνηση των οπών είναι το άθροισμα της ενέργειας που απαιτείται για τη δημιουργία της οπής και την ενέργεια που απαιτείται για τη μετακίνηση της.



Σχήμα 22. Μεταβολή ενέργειας κατά τη μετακίνηση ενός ατόμου

Ενας σημαντικός αριθμός διεργασιών στα υλικά παρουσιάζουν ένα κοινό στοιχείο: ο ρυθμός τους αυξάνεται εκθετικά με τη θερμοκρασία. Στην περίπτωση της διάχυσης, τόσο η θεωρία όσο και το πείραμα έχουν αποδείξει ότι η κίνηση των ατόμων ή των αταξιών περιγράφεται από την εξίσωση του Arrhenius:

$$\text{rate} = c \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

Όπου  $c$  είναι μια σταθερά,  $R$  είναι η σταθερά αερίων ( $8.31 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία (K) και  $Q$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (J/mole) η οποία απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η κίνηση. Η εξίσωση αυτή διατυπώθηκε μετά από στατιστική ανάλυση της πιθανότητας να έχει κάποιο άτομο την επιπλέον ενέργεια  $Q$  που απαιτείται για να μετακινηθεί. Ο ρυθμός κίνησης σχετίζεται με το πλήθος αυτών των ατόμων.

Η εξίσωση (1) μπορεί να γραφεί με την παρακάτω μορφή:

$$\ln(\text{rate}) = \ln(c) - Q/RT \quad (2)$$

Αν είναι γνωστός ο ρυθμός της κίνησης σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες, η ενέργεια ενεργοποίησης  $Q$  και η σταθερά  $c$  μπορούν να υπολογισθούν από τη γραφική παράσταση  $\ln(\text{rate})$  ως προς  $1/T$ . Η κλίση της ευθείας που προκύπτει είναι  $-Q/R$  ενώ η σταθερά  $c$  προκύπτει από την τομή της ευθείας με τον άξονα  $\psi$  ( $1/T=0$ ).

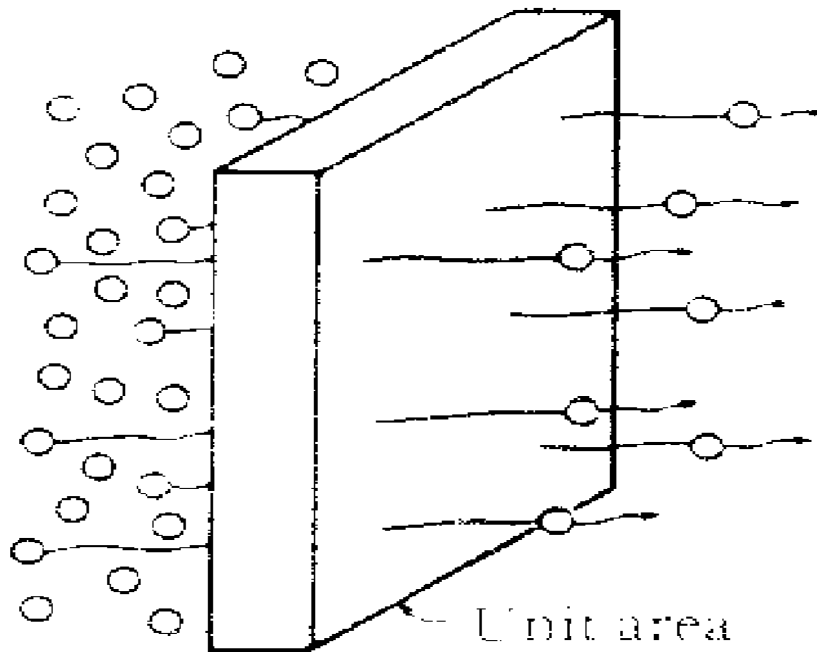
### **Ρυθμός διάχυσης**

Η ταχύτητα με την οποία τα άτομα διαχέονται μέσα σε ένα υλικό μπορεί να μετρηθεί ως η ροή των ατόμων, δηλαδή ο αριθμός ατόμων που διαπερνούν μια μοναδιαία επιφάνεια στη μονάδα του χρόνου (Σχήμα 23).

Στην περίπτωση που η ροή παραμένει σταθερή και ανεξάρτητη από το χρόνο, το φαινόμενο περιγράφεται από τον πρώτο νόμο του Fick:

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

Όπου  $J$  είναι η ροή των ατόμων ( $\text{άτομα}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ),  $D$  είναι ο συντελεστής διάχυσης ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) και  $dc$  είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης κατά μήκος της διαδρομής  $dx$  ( $\text{άτομα}/\text{m}^2 \cdot \text{m}$ ). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 23. Η ροή είναι αρχικά αυξημένη επειδή η τιμή  $\frac{dc}{dx}$  είναι αυξημένη και στη συνέχεια ελαττώνεται.



Σχήμα 23. Ροή ατόμων μέσω μιας μοναδιαίας επιφάνειας

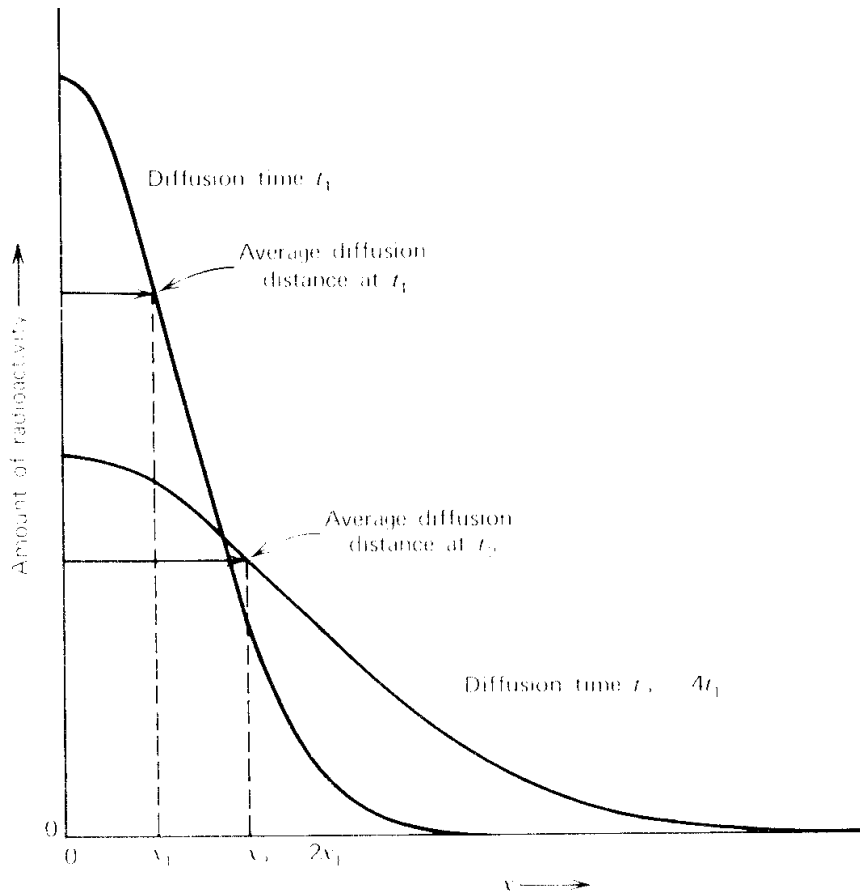
Στις περισσότερες περιπτώσεις, ωστόσο, ο ρυθμός της διάχυσης μεταβάλλεται με το χρόνο επειδή η συγκέντρωση αλλάζει συνεχώς. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται από το δεύτερο νόμο του Fick:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left( D \frac{dc}{dx} \right)$$

όπου  $\frac{dc}{dx}$  είναι ο ρυθμός της μεταβολής της συγκέντρωσης σε ένα καθορισμένο σημείο  $x$ . Αν θεωρηθεί ότι ο συντελεστής διάχυσης είναι σταθερός και ανεξάρτητος της συγκέντρωσης τότε ο δεύτερος νόμος του Fick φράφεται ως εξής

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

Στο Σχήμα 24 παρουσιάζεται η επίλυση του δεύτερου νόμου του Fick στην περίπτωση της διάχυσης του ραδιενεργού Au σε κανονικό Au. Όπως φαίνεται, σε δεδομένη θερμοκρασία, τετραπλασιασμός του χρόνου διάχυσης οδηγεί σε διπλασιασμό της μέσης απόστασης διάχυσης.



Σχήμα 24. Επίλυση του 2<sup>ου</sup> νόμου Fick για τη διάχυση ραδιενεργού Au σε Au

Τα είδη της διάχυσης είναι

I Διάχυση όγκου, ( volume diffusion) όπου το φαινόμενο προχωρεί διμέσου της συνολικής μάζας του υλικού. Η κίνηση των ατόμων ευνοείται σε περιοχές υψηλής ενέργειας όπου η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται.

II Επιφανειακή διάχυση( surface diffusion)

III Συνοριακή διάχυση( grain boundaries diffusion)

IV Διάχυση μέσω αταξιών (dislocation diffusion)

$Q_{vol} > Q_{gb} > Q_{surf}$   $Q$  = ενέργεια ενεργοποίησης για διάχυση

Σε συστήματα που έχει υπολογισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης για τους τρεις τύπους διάχυσης έχει βρεθεί ότι:  $Q_{vol} : Q_{gb} : Q_{surf} = 4:3:2$  ή  $4:2:1$

### III. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ

Υπάρχουν δύο γενικοί τύποι διαδικασιών με τους οποίους μια φάση μπορεί να μετατραπεί σε μια άλλη.

A) Αλλαγές με αρχικά μικρό βαθμό, αυξανόμενο αργότερα

B) Αλλαγές με αρχικά μικρό βαθμό, ελαττούμενο αργότερα.

Ο πρώτος τύπος μετατροπής καλείται **σπονδυλωτή διάσπαση ( spinodal )**

**Ο δεύτερος τύπος μετατροπής ορίζεται σαν** πυρήνωση και ανάπτυξη

Οι κινητικές και των δύο διαδικασιών μετατροπής των φάσεων μπορεί να είναι ταχείες ή βραδείες, εξαρτώμενες από παράγοντες όπως η θερμοδυναμικά οδηγούσα δύναμη, η ατομική κινητικότητα και οι ετεργένειες των υλικών.

Μοντέλο της θεωρίας της κινητικής του μετασχηματισμού των φάσεων

1. Θεωρούμε ότι ένα υλικό φέρεται γρήγορα από μια θερμοκρασία σε μια άλλη στην οποία η νέα φάση είναι θερμοδυναμικά σταθερή για ορισμένο χρόνο.
2. Αρχίζει ο μετασχηματισμός, σε μικρό χρονικό διάστημα και μικρή κλίμακα, ολίγων νέων σωματιδίων ( **πυρήνωση** )
3. Αυξάνει το μέγεθος και ο αριθμός των πυρήνων ώστε να εμφανισθεί σε όλη την κλίμακα η νέα φάση ( **ανάπτυξη** )

Στάδια πυρήνωσης και ανάπτυξης

#### **Πυρήνωση ( Nucleation)**

Συσώρευση ατόμων με διαδικασία διάχυσης

Δημιουργία ενδιάμεσων μετασταθών φάσεων

Σχηματισμός πυρήνων

#### **Ανάπτυξη ( Growth)**

Μετακίνηση υλικού μέσα από την αρχική φάση

Μετακίνηση υλικού στη διεπιφάνεια αρχικής – νέας φάσης

Μετακίνηση υλικού στη νέα φάση της νέας , σταθερής φάσης

Η σχέση των ρυθμών ανάπτυξης και πυρήνωσης καθορίζουν τη μορφή της νέας φάσης.

Ισχύει (N και G οι ταχύτητες πυρήνωσης και ανάπτυξης αντίστοιχα):

$N < G$  : υπάρχουν λίγοι πυρήνες με γρήγορη ανάπτυξη, δηλαδή λίγοι και μεγάλοι μεγέθους κόκκοι

Για  $N > G$  : υπάρχουν πολλοί πυρήνες με αργή ανάπτυξη, δηλαδή πολλοί και μικρού μεγέθους κόκκοι

### Είδη πυρήνωσης

- **Ομογενής πυρήνωση:** Η δημιουργία πυρήνων προέρχεται από μία ομογενή φάση π.χ. στερεοποίηση τήγματος καθαρού (ομογενούς) υλικού. Οι πυρήνες που σχηματίζονται θεωρούνται σφαιρικοί. Ο σχηματισμός των πυρήνων προϋποθέτει διεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων, γεγονός που απαιτεί αύξηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Όταν το σωματίδιο αποκτήσει ένα ικανοποιητικό μέγεθος, η ενέργεια της διεπιφάνειας είναι σχετικά μικρή σε σχέση με την ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα όγκου, πράγμα που οδηγεί σε αρνητική συνολικά ελεύθερη ενέργεια και δημιουργία νέας φάσης.
- **Ετερογενής πυρήνωση:** Πυρήνωση η οποία συμβαίνει σε επιφάνειες, σφάλματα δομής, όρια κόκκων και γενικά περιοχές παραμορφωμένης δομής που μπορούν να μειώσουν την κρίσιμη ελεύθερη ενέργεια. Γενικά η ετερογενής πυρήνωση απαιτεί μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης.

**Ανάπτυξη των κόκκων:** Είναι η διαδικασία με την οποία οι κόκκοι ενός υλικού, μεγαλώνουν συνεχώς κατά τη διάρκεια θερμικής κατεργασίας χωρίς αλλαγή στην κατανομή του μεγέθους των κόκκων. Η μεταβολή του μεγέθους των κόκκων συνεπάγεται και μεταβολή του πορώδους του υλικού.

## Άλλες διεργασίες κατά τη θερμική κατεργασία ανοργάνων υλικών

**Πρωτογενής ανακρυστάλλωση:** Είναι η διαδικασία με την οποία η πυρήνωση και η ανάπτυξη μιας νέας γενιάς κόκκων λαμβάνουν χώρα σε υλικό που έχει υποστεί πλαστική παραμόρφωση

- Αρχική κατάσταση: υλικό που έχει υποστεί πλαστική παραμόρφωση
- Μηχανισμός: πυρήνωση και ανάπτυξη νέων κόκκων
- Αποτέλεσμα: δημιουργία κόκκων χωρίς εσωτερικές τάσεις
- Κινούσα δύναμη: μείωση ελεύθερης ενέργειας (ενέργεια σε παραμορφωμένο πλέγμα = 0.5-1 cal/g)
- Στάδια: i) περίοδος εκκόλαψης: σχηματισμός εμβρύων, μετατροπή ασταθών εμβρύων σε πυρήνες, ii) περίοδος ανάπτυξης: αύξηση μεγέθους κόκκων

**Δευτερογενής κρυστάλλωση:** Καλείται και ανώμαλη ή ασυνεχής ανάπτυξη κόκκων. Είναι η διαδικασία με την οποία λίγοι μεγάλοι κόκκοι μεγαλώνουν σε βάρος μικρότερων κόκκων με συνέπεια τη μεταβολή των ιδιοτήτων του υλικού.

- Αιτία: προσμίξεις και πόροι εμποδίζουν την ομοιόμορφη ανάπτυξη των κόκκων
- Συνέπειες: αρνητικές για τις μηχανικές ιδιότητες, κατά περίπτωση για τις ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες.

**Πυροσυσσωμάτωση (Sintering):** Σύνθεση λεπτών κόνεων ή ινών προς σχηματισμό συμπαγούς υλικού με επιβολή θερμότητας ή και πίεσης .

- Μηχανισμός: αύξηση μεγέθους κόκκων, σχηματισμός συνδέσμων μεταξύ κρυστάλλων
- Αποτέλεσμα: αύξηση αγωγιμότητας, πυκνότητας και μηχανικών αντοχών
- Εφαρμογές: καρβίδια, κεραμομεταλλικά υλικά, πυρίμαχα, μέταλλα, πολυμερή
- Προετοιμασία υλικού: i) παρασκευή σκόνης, ii) συμπίεση (στενή επαφή κόκκων, καταστροφή επιφανειακών φιλμ). Η συμπίεση παραλείπεται αν προκαλούνται ανεπιθύμητοι προσανατολισμοί των κρυστάλλων.

## ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΤΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ

Διάβρωση είναι ως γνωστόν,κάθε αυθόρμητη ή βεβιασμένη ηλεκτροχημική , μηχανική, ή βιολογική αλλοίωση μιας μεταλλικής ή μη επιφάνειας που έχει σαν αποτέλεσμα την απώλεια υλικού.

Αυθόρμητη διάβρωση Όταν ( $\Delta G < 0$ )\_σε συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας,χωρίς την παρουσία υγρασίας.

Βεβιασμένη διάβρωση Η αλλοίωση που συντελείται ή εποταχύνεται κάτω από τεχνητές συνθήκες έντονου διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Η διάβρωση μελετάται στη διεπιφάνεια των φάσεων.

Είδη διάβρωσης

1. Ομοιόμορφη ή γενική( ισόπαχο στρώμα προϊόντος σε όλη την επιφάνεια).
2. Διάβρωση με βελονισμούς (τοπική διάλυση)
3. Ψαθυρή θραύση ( εξ αιτίας εσωτερικών μηχανικών τάσεων)
4. Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση( κοιλώματα,κρατήρες,στίγματα, εξ αιτίας υποπίεσεων λόγω στροβιλώδους ροής ρευστού)

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται παραδείγματα διάβρωσης χώρων που βρίσκονται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας σε βιομηχανικές μονάδες παραγωγής ταιμέντου, πυριμάχων, κεραμικών,υάλου , χάλυβα και θειικού οξέος.



Παραδείγματα διάβρωσης σε υψηλές θερμοκρασίες

Χώρος	Υλικό που διαβρώνεται	Διαβρωτικό περιβάλλον	Μέγεθος διάβρωσης
κάμιнос πυριμάχων	πυρίμαχη επένδυση τοιχωμάτων,οροφής	αέρια καύσης μαζούτ, εξαχνούμενα στοιχεία από τα προϊόντα	Μικρό, μικρή χημική & μηχανική διάβρωση
κάμιнос κεραμικών	πυρίμαχη επένδυση τοιχωμάτων,οροφής	Ως άνω	ως άνω,με επιπλέον επίδραση των αλκαλίων του εφυσάλωματος
κάμιнос κλίνκερ τσιμ. (περιστροφική)	πυρίμαχη επένδυση	ροή αερίων καύσης επαφή κλίνκερ/τοιχωμάτων,εξαχνούμενα αλκάλια,τριβές, μηχανική καταπόνηση λόγω περιστρεφόμενου φορτίου	μεγάλη χημική & μηχανική διάβρωση
ψυγείο κλίνκερ (με εσχάρες)	μεταλλικά τμήματα &τοιχώματα ψυγείου	το διάπυρο κλίνκερ	μέτρια μηχανική(πτώση κλίνκερ), μέτρια χημική(υδρατμοί)
ψυγείο κλίνκερ (πλανητικό)	πυρίμαχα&μεταλλικά τμήματα του ψυγείου	θερμοκρασία του κλίνκερ&τριβές μέσα στους σωλήνες	μέτρια μηχανική
κυκλώνες (τσιμέντα)	πυρίμαχη επένδυση	ροή θερμών αερίων καύσης,ροή φαρίνας	μηχανική, χημική λόγω αντίδρασης του φερόμενου υλικού με τα τοιχώματα
κάμιнос τήξης υάλου	πυρίμαχη επένδυση	ροή αερίων καύσης επίδραση της υαλόμαζας	σχετικά μεγάλη χημική&μηχανική
υψικάμιнос & λεκάνη τήξης χαλυβουργίας	επενδύσεις & μεταλλικά τμήματα	ροή αερίων,επίδραση αναγωγικών(κώκ)&ευτηκτικών,των παραγομένων σκωριών & του τηγμένου χάλυβα	σχετικά μεγάλη χημική & μηχανική

### III. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ( CASE STUDIES )

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια προσπάθεια εμπέδωσης των βασικών εννοιών επάνω στις διεργασίες Υψηλών Θερμοκρασιών που αναπτύχθηκαν στο πρώτο μέρος του βιβλίου, με την παρουσίαση εφαρμογών σε διάφορους τομείς της βιομηχανικής πράξης όπου παράγονται ανόργανα υλικά όπως τα τσιμέντα, τα πυρίμαχα και τα είδη υγιεινής (παραδοσιακά κεραμικά) καθώς και το γυαλί.

Η παρουσίαση αφορά μόνο στο στάδιο της έψησης και της ψύξης των παραγόμενων προϊόντων θεωρώντας ότι τα υπόλοιπα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας αναπτύσσονται στα αντίστοιχα τεχνολογικά εγχειρίδια.

Στην αρχή της παρουσίασης της εκάστοτε μελέτης περιπτώσεων, δίνεται μια πολύ περιληπτική περιγραφή ολόκληρης της παραγωγικής διαδικασίας ώστε να εξασφαλίζεται η στοιχειώδης σύνδεση με το αντικείμενο της εφαρμογής.

#### A. Η ΕΨΗΣΗ ΚΑΙ Η ΨΥΞΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΠΟΡΤΛΑΝΤ

Ως γνωστόν, το τσιμέντο παράγεται από τη συνάλεση του κλίνκερ με γύψο σε λεπτότητες γύρω στα 3.500 ως 4000 cm<sup>2</sup>/g (Blaine).

Οι βασικές πρώτες ύλες που αποτελούν το μίγμα που υφίσταται την κατεργασία στην υψηλή θερμοκρασία προκειμένου να παραχθεί το κλίνκερ, είναι ο ασβεστόλιθος και

η άργιλος. Εφόσον η άργιλος πληροί όλες τις προϋποθέσεις ικανοποιητικής χημικής σύστασης του κλίνκερ, αποτελεί και το μοναδικό εταίρο του ασβεστόλιθου, διαφορετικά, προστίθενται και άλλα υλικά όπως σχίστης, διάφορα πυριτικής σύστασης υλικά καθώς και υλικά πλούσια σε οξειδία του σιδήρου.

Υπάρχει μια ολόκληρη φιλοσοφία και τεχνογνωσία που έχει αναπτυχθεί γύρω από την επίδραση που έχουν η χημική και ορυκτολογική σύσταση όχι μόνο των βασικών πρώτων υλών αλλά και των διαφόρων προσθέτων στην τελική ποιότητα του κλίνκερ.

Ο οικονομικός παράγοντας παίζει επίσης, όπως σε όλες τις βιομηχανικές εφαρμογές, σημαντικό ρόλο.

Σε γενικές γραμμές, η παραγωγική διαδικασία περιλαμβάνει τα εξής στάδια

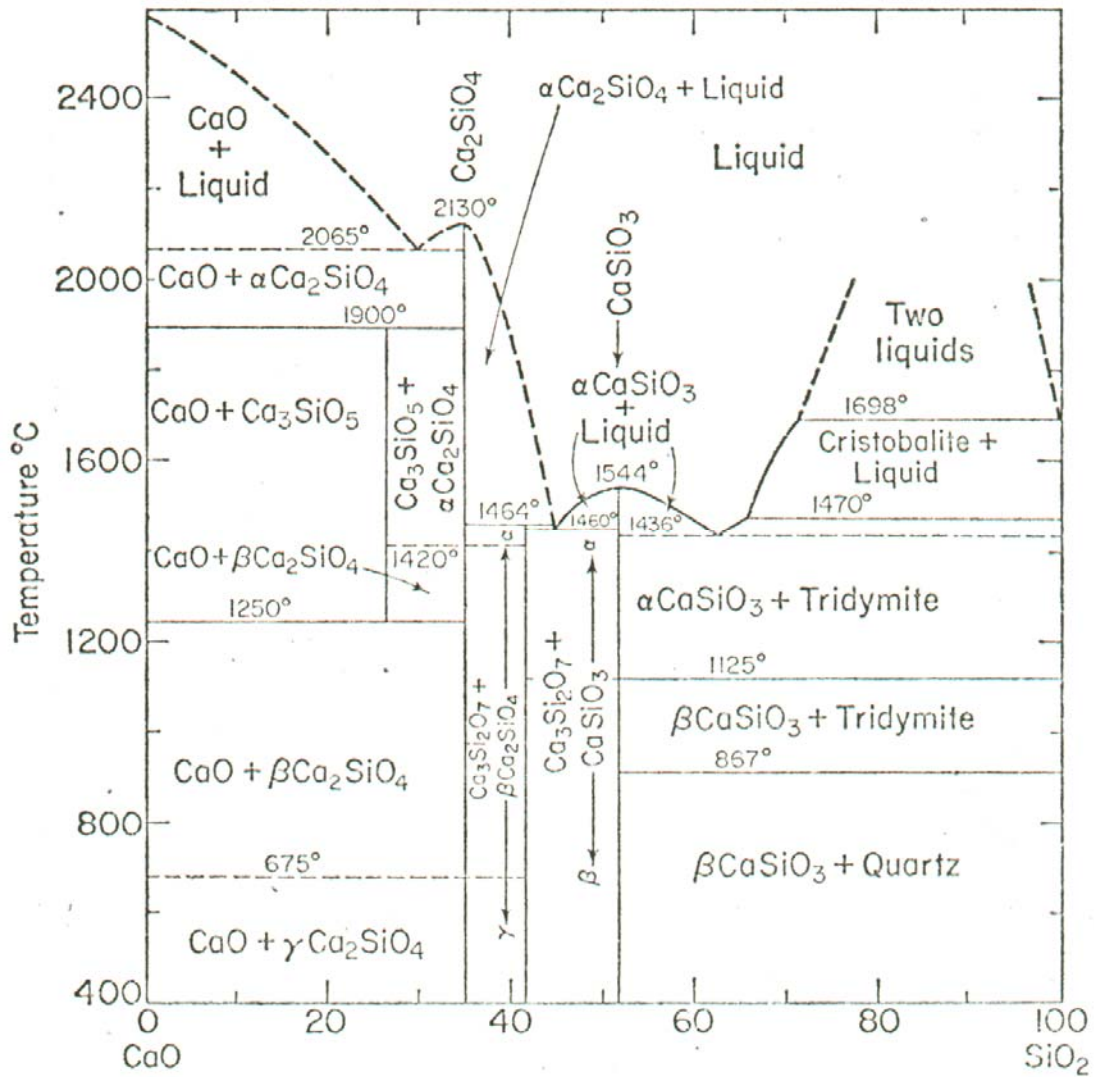
1. Θραύση, προομογενοποίηση και ομογενοποίηση των πρώτων υλών
2. Άλεση των πρώτων υλών για παραγωγή της φαρίνας
3. Έψηση της φαρίνας για παραγωγή κλίνκερ
4. Ψύξη του κλίνκερ

5. Συνάλεση του κλίνκερ με γύψο και άλλα κατά περίπτωση πρόσθετα για την παραγωγή του επιθυμητού τύπου τσιμέντου
6. Σάκκευση του τσιμέντου ή κατ'ευθείαν χύδην φόρτωση σε σιλό ή πλοία.

Στο Σχήμα 24 που ακολουθεί παρουσιάζεται η διαδικασία παραγωγής τσιμέντου.



Σε ό,τι αφορά στο διάγραμμα φάσεων **CaO / SiO<sub>2</sub>**, ξεκινώντας από την απόλυτα υγρή φάση (>2500 °C), το μίγμα ψυχόμενο σχηματίζει διαδοχικά τις φάσεις CaO, α-C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>S, β-C<sub>2</sub>S, γ-C<sub>2</sub>S. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, για ποσοστά οξειδίου του ασβεστίου >60%, το C<sub>3</sub>S σταθεροποιείται κάτω από τους 1900°C. Στην περίπτωση του τσιμέντου, πρακτικά η θερμοκρασία αυτή δεν υπερβαίνει τους 1400°C.



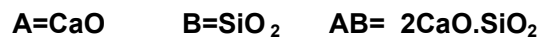
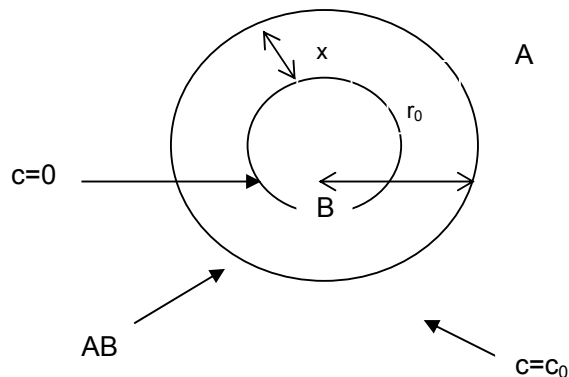
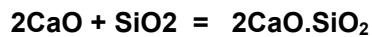
Σχήμα 25. Διμερές διάγραμμα φάσεων CaO/SiO<sub>2</sub>

Σχήμα 26. Διμερές διάγραμμα φάσεων CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Οι σχηματισμοί κάτω από αυτή τη θερμοκρασία είναι συνήθως αποτέλεσμα αντιδράσεων στερεού-στερεού που προωθούνται με διαδικασία διάχυσης, όπως περιγράφεται στο μοντέλο απόδοσης –χρόνου (Jander). Σαν παράδειγμα εφαρμογής του μοντέλου **Jander** δίνεται η αντίδραση σχηματισμού του πυριτικού διασβεστίου.

Τα στάδια της αντίδρασης  $A+B \rightarrow AB$  σύμφωνα με το μοντέλλο Jander είναι:

- A Δημιουργία ασθενών δεσμών στη διεπιφάνεια επαφής
- B Μεταφορά των ζευγών ιόντων
- Γ Σχηματισμός συμπαγούς μεμβράνης του προϊόντος
- Δ Ανάπτυξη νέας φάσης στο κρυσταλλικό πλέγμα
- Ε ανάπτυξη καινούργιου κρυσταλλικού πλέγματος (βλ. σχήμα)



$$D(\text{Si}) / D(\text{Ca}) = 1/1000 \quad (\text{επομένως η αντίδραση προχωρεί με διάχυση του Ca})$$

Εφόσον πρόκειται για διάχυση, εφαρμόζεται ο πρώτος νόμος του **Fick**

$$Dx/dr = D \cdot C_0 / x = K/x$$

Όπου  $x$ : πάχος της κλίνης του προϊόντος  
 $D$ : συντελεστής διάχυσης του ασβεστίου  
 $C_0$ : αρχική συγκέντρωση του CaO

Η ολοκλήρωση και η αντικατάσταση των οριακών συνθηκών  $x = 0$  και  $r = 0$ , δίνει

$$x^2 = 2K.t = 2D.C_0.t \quad (\text{A})$$

$$\psi = \frac{V_x}{V_{r0}} = \frac{4/3\pi r_0^3 - 4/3\pi (r_0 - x)^3}{4/3\pi r_0^3} \quad \text{που συνεπάγεται ότι}$$

$$x = r_0 (1 - \sqrt[3]{1 - \psi}) \quad (\text{B})$$

Όπου  $\psi$  : ο βαθμός μετατροπής του συστατικού B  
 $V_x, V_{r0}$  : ο μετασχηματισμένος και ο αρχικός όγκος του συστατικού B  
 $r_0$  : η αρχική ακτίνα των κόκκων του συστατικού B σε AB.

Οι παραπάνω εξισώσεις συνδυαζόμενες δίνουν τελικά την ονομαζόμενη εξίσωση απόδοσης – χρόνου του **Jander** :

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \psi})^2 = \frac{2DC_0}{r_0^2} . t = K'.\tau$$

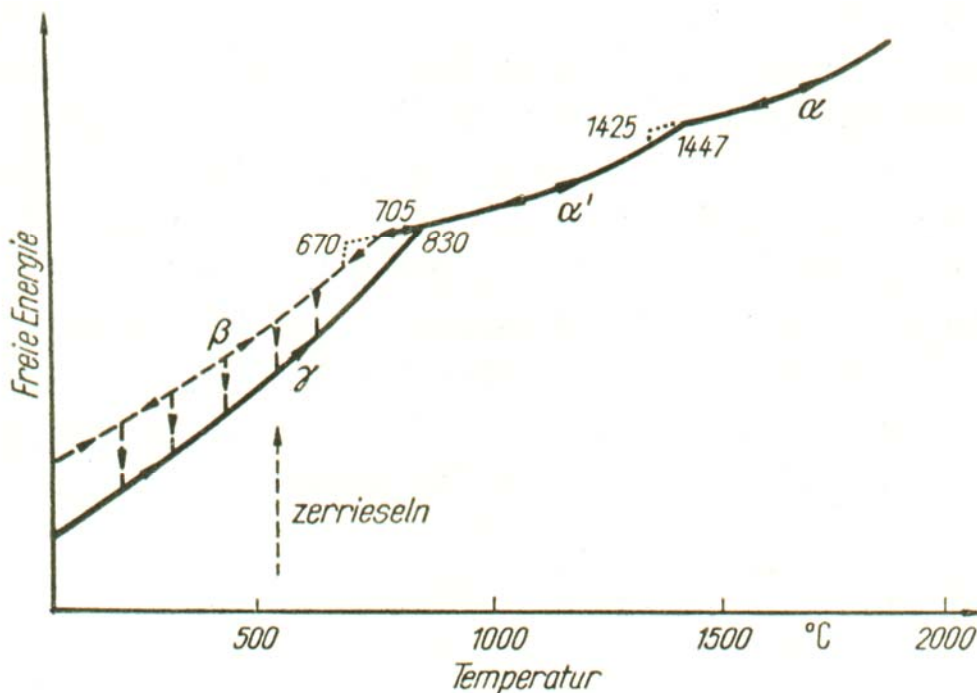
Η παραπάνω εξίσωση δίνει τη δυνατότητα να βρεθεί η μετατροπή του συστατικού B αν είναι γνωστά ο χρόνος έψησης και η αρχική μέση ακτίνα του κόκκου του B, ή να βρεθεί το επιθυμητό μέγεθος κόκκου για συγκεκριμένη μετατροπή και χρόνο έψησης κ.λ.π.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι στην περιοχή που αναγράφεται ο σχηματισμός του C<sub>2</sub>S (ουδέτερο μετά ασβεστίου άλας του ορθοπυριτικού οξέος με 65,1% CaO και 34,9% SiO<sub>2</sub>),



υπάρχει μια διακεκομμένη οριζόντια γραμμή στους  $675^{\circ}\text{C}$  που υποδηλώνει τη μετατροπή από  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  σε  $\beta\text{C}_2\text{S}$  κατά τη θέρμανση και αντίστροφα κατά την ψύξη.

Στο Σχήμα 28 φαίνεται το διάγραμμα φάσεων του πυριτικού διασβεστίου με συντεταγμένες την ελεύθερη ενέργεια και τη θερμοκρασία.



Σχήμα 28. Διάγραμμα φάσεων του πυριτικού διασβεστίου ( $\beta\text{C}_2\text{S}$ )

Η μετατροπή αυτή είναι σημαντική για τη διαδικασία της κλινκεροποίησης διότι αν κατά την ψύξη του κλίνκερ το θερμοκρασιακό αυτό όριο δεν ξεπεραστεί ταχύτατα (γρήγορη ψύξη), τότε το κλίνκερ χάνει τη συνοχή του και μετατρέπεται σε σκόνη (dusting του κλίνκερ).

Αυτό συμβαίνει γιατί το  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα (πυκνότητα  $3,28\text{ g/cm}^3$ ), ενώ το  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό (πυκνότητα  $2,95\text{ g/cm}^3$ ). Η αλλαγή αυτή στην πυκνότητα επιφέρει διόγκωση του πλέγματος και τελικά την αποσάθρωση των κόκκων. Επιπλέον το κλίνκερ που περιέχει  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  παρουσιάζει μειωμένες μηχανικές αντοχές καθώς και χειρότερη συμπεριφορά διάρκειας στο χρόνο (durability), εξ αιτίας της χαμηλής υδραυλικής αξίας του τελευταίου. Έχειδειχθεί μέσα από σχετικές έρευνες ότι μικρές ποσότητες οξειδίων του Καλίου, του Μαγνησίου και άλλων, σταθεροποιούν τη φάση  $\beta\text{C}_2\text{S}$ . Το θερμοκρασιακό όριο των  $675^{\circ}\text{C}$ , για τους λόγους που ήδη αναφέρθηκαν, χαμηλώνει στους  $525^{\circ}\text{C}$  περίπου.

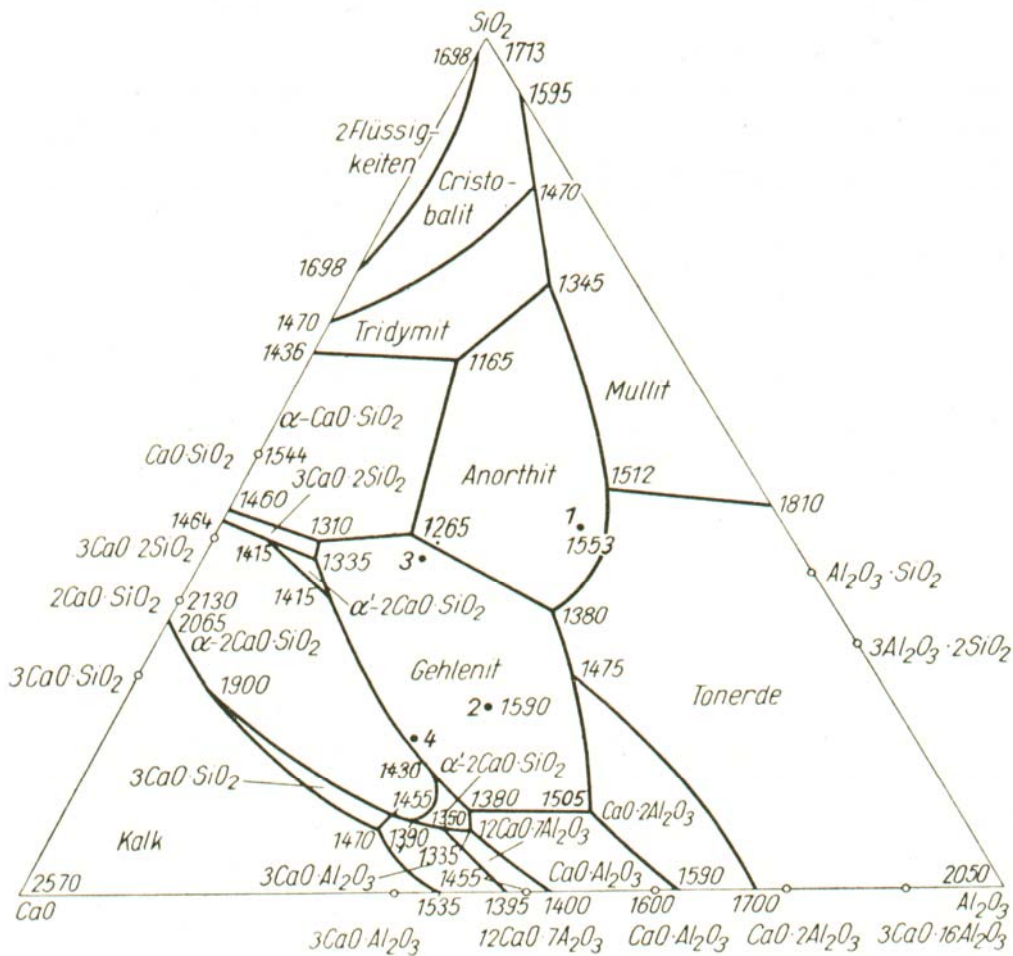
Στο διάγραμμα φάσεων **CaO / SiO<sub>2</sub>**, παρατηρείται επίσης ότι η πρώτη εμφάνιση της υγρής φάσης για την περιοχή των συστατικών C<sub>2</sub>S και C<sub>3</sub>S, εμφανίζεται μετά τους 1400<sup>0</sup>C. Στη βιομηχανική πράξη το όριο αυτό, ομοίως χαμηλώνει. Σε ό,τι αφορά στο σχηματισμό του C<sub>3</sub>S (73,7% CaO και 26,3% SiO<sub>2</sub>), φαίνεται ότι αυτός ευνοείται μεταξύ 1420 και 1900<sup>0</sup>C, διότι σε μεγαλύτερη θερμοκρασία διασπάται ταχύτατα. Το C<sub>3</sub>S παράγεται από την τήξη του βC<sub>2</sub>S, τη διαλυτοποίηση του CaO μέσα στο τήγμα και κατόπιν την αντίδρασή τους προς πυριτικό τριασβέστιο. Είναι προφανές επομένως γιατί επιβάλλεται η ταχεία ψύξη του κλίνκερ.

Τα διάφορα στερεά διαλύματα του C<sub>3</sub>S με μικρές ποσότητες οξειδίων οδηγούν στη δημιουργία της φάσης του αλίτη ενώ τα αντίστοιχα στερεά διαλύματα του βC<sub>2</sub>S οδηγούν στη φάση του βελίτη. Αυτές είναι και οι φάσεις που απαντώνται συνήθως στο κλίνκερ του τσιμέντου Πόρτλαντ.

Στο διάγραμμα φάσεων (Σχήμα 27) που αναφέρεται στο σύστημα **CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, σημαντικότερη διμερής ένωση είναι το αργιλικό τριασβέστιο (C<sub>3</sub>A). Η ως άνω φάση βρίσκεται στο μέρος του διαγράμματος που είναι εμπλουτισμένο σε οξείδιο του ασβεστίου. Στο πρώτο από τα αριστερά τμήμα του διαγράμματος για θερμοκρασία > 1550<sup>0</sup>C υπάρχει στερεό οξείδιο του ασβεστίου και τήγμα. Κάτω από τη θερμοκρασία αυτή αρχίζει και κρυσταλλώνεται το C<sub>3</sub>A.

Στο αμέσως επόμενο τμήμα του διαγράμματος παρατηρείται στερεό C<sub>3</sub>A και τήγμα μεταξύ των θερμοκρασιών 1400 και 1550<sup>0</sup> C. Το σύστημα αυτό ψυχόμενο δίνει στερεά C<sub>3</sub>A (62,3% CaO και 37,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (48,5% CaO και 51,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Το C<sub>3</sub>A θερμαινόμενο αποικοδομείται στους 1535<sup>0</sup> C, δίνοντας τήγμα και οξείδιο του ασβεστίου. Τόσο η σύσταση όσο και το ποσοστό της υγρής και στερεής φάσης μπορούν να υπολογισθούν εφαρμόζοντας το γνωστό κανόνα του μοχλού.

Σε όσα εκτέθηκαν παραπάνω έγινε αναφορά σε διμερή συστήματα φάσεων προκειμένου να κατανοηθούν οι επί μέρους σχηματισμοί των βασικών συστατικών του κλίνκερ. Στην πραγματικότητα, τα τέσσερα βασικά οξείδια CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> συνυπάρχουν και επομένως, τόσο οι αναλογίες στα συστατικά όσο και οι πιθανότητες συνδυασμού αντιδράσεων, μεταβάλλονται. Για το λόγο αυτό σαν επόμενο στάδιο στην παρούσα μελέτη περιπτώσεων ακολουθεί η αξιολόγηση του τριμερούς διαγράμματος φάσεων **CaO, SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (Σχήμα 28). Στο διάγραμμα αυτό παρατηρείται ότι για τις διάφορες θερμοκρασίες και αναλογίες οξειδίων, υπάρχει μια πληθώρα ενώσεων διπλών ή τριπλών οξειδίων. Στην περιοχή του διαγράμματος που είναι πλησίον της μεγαλύτερης αναλογία σε ένα οξείδιο, π.χ. σε οξείδιο του ασβεστίου, οι ενώσεις είναι αναλογικά εμπλουτισμένες στο οξείδιο αυτό.

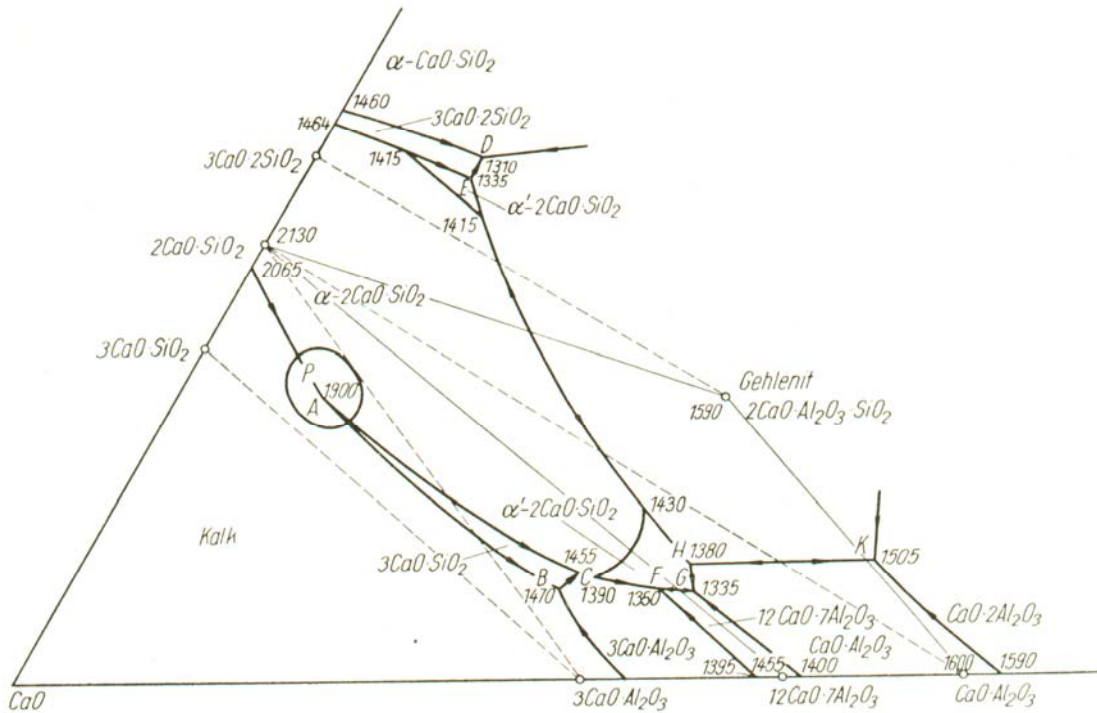


Σχήμα 28. Τριμερές διάγραμμα φάσεων CaO/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Στο Σχήμα 29 απεικονίζεται το τμήμα του τριμερούς συστήματος που αφορά την περιοχή του σχηματισμού φάσεων ενός κλίνκερ τσιμέντου Πόρτλαντ (περιγραμμένο με κύκλο). Στο σχήμα αυτό σκόπιμα δεν περιλαμβάνονται τα οξειδία που στην πράξη υπεισέρχονται στο μίγμα των πρώτων υλών είτε ως συστατικά αυτών είτε ως προσθήκες για τη βελτίωση της σύνθεσης της φαρίνας, για το λόγο ότι στην παρούσα μελέτη αυτό που ενδιαφέρει δεν είναι το σύνολο των ορυκτολογικών συστατικών που πρακτικά βρίσκονται μέσα στο κλίνκερ, αλλά ο τρόπος που η θερμοκρασία επιδρά στο σχηματισμό τους.

Το τρίγωνο ABC είναι εκείνο που, περιβαλλόμενο από τα συστατικά οξείδιο του ασβεστίου, πυριτικό διασβέστιο, πυριτικό τριασβέστιο και αργιλικό τριασβέστιο, καθορίζει την πορεία για το σχεδιασμό της επιθυμητής σύστασης των φάσεων του κλίνκερ τσιμέντου Πόρτλαντ που πρόκειται να παραχθεί. Η σύσταση και η αναλογία των φάσεων σε ένα τέτοιο τριμερές διάγραμμα φάσεων υπολογίζεται ομοίως με τη μέθοδο του κέντρου βάρους (συνδυασμένη εφαρμογή του κανόνα του μοχλού).

Παρατηρείται ότι υπάρχουν τέσσερα ευτηκτικά σημεία, E (m.p 1310°C), F (m.p 1335°C), G (m.p 1335°C), K (1505°C) και άλλα πέντε σημεία ανερχόμενης θερμοκρασίας B (m.p 1470°C), C (1455°C), D (1335°C), H (1380°C) και A (1900°C).



Σχήμα 29. Τριμερές διάγραμμα φάσεων CaO/SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Περιοχή σχηματισμού φάσεων του κλίνκερ

Ευτηκτικές συστάσεις στο Σχήμα 29:

- C: Quintupelpunkt  $\alpha$ -2 CaO · SiO<sub>2</sub>-3 CaO · SiO<sub>2</sub>-3 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Schmelzp. 1455° C; 58,3% CaO, 33,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,7% SiO<sub>2</sub>.
- D: Quintupelpunkt 3 CaO · 2 SiO<sub>2</sub>- $\beta$ -2 CaO · SiO<sub>2</sub>-2 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>.  
Schmelzp. 1335° C; 48,2% CaO, 11,9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 39,9% SiO<sub>2</sub>.
- H: Quintupelpunkt  $\beta$ -2 CaO · SiO<sub>2</sub>-CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>.  
Schmelzp. 1380° C; 48,3% CaO, 42,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9,7% SiO<sub>2</sub>.

Absteigender Gabelpunkt:

- A: Quintupelpunkt CaO- $\alpha$ -2 CaO · SiO<sub>2</sub>-3 CaO · SiO<sub>2</sub>.  
Schmelzp. 1900° C; 68,4% CaO, 9,2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 22,4% SiO<sub>2</sub>.

C: Quintupelpunkt  $\alpha$ -2 CaO · SiO<sub>2</sub>-3 CaO · SiO<sub>2</sub>-3 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Schmelzp. 1455° C; 58,3% CaO, 33,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,7% SiO<sub>2</sub>.

D: Quintupelpunkt 3 CaO · 2 SiO<sub>2</sub>- $\beta$ -2 CaO · SiO<sub>2</sub>-2 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>.  
Schmelzp. 1335° C; 48,2% CaO, 11,9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 39,9% SiO<sub>2</sub>.

H: Quintupelpunkt  $\beta$ -2 CaO · SiO<sub>2</sub>-CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>.  
Schmelzp. 1380° C; 48,3% CaO, 42,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9,7% SiO<sub>2</sub>.

*Absteigender Gabelpunkt:*

A: Quintupelpunkt CaO- $\alpha$ -2 CaO · SiO<sub>2</sub>-3 CaO · SiO<sub>2</sub>.  
Schmelzp. 1900° C; 68,4% CaO, 9,2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 22,4% SiO<sub>2</sub>.

Στην περίπτωση που είναι απαραίτητο να μελετηθεί πληρέστερα το σύστημα των φάσεων με την εισαγωγή και των υπολοίπων οξειδίων που βρίσκονται στο μίγμα των πρώτων υλών, τότε καταστρώνονται τετραμερή διαγράμματα ή επί μέρους υποσυστήματα που μελετώνται με τον ίδιο τρόπο.