فهرست مطالب

تعریف دیاگرام فازی سه تایی ۲

قانون فازی گیبس ۲

روش تعیین ترکیب در دیاگرام های سه تایی ۲

روش اول : استفاده از خطوط موازی ۲

روش دوم : استفاده از وترهای متناظر ۳

روش سوم : استفاده از ارتفاع های متناظر ۴

سیستم های سه تایی ایزومورف (همشکل) ۴

سیستم های سه تایی پیچیده تر ۵

دو بعدی سازی سیستم های سه تایی ۷

استفاده از مثلث ترکیبی ۷

قضیه آلکمید ۷

استفاده از مقطع همدما ۹

رسم مقطع همدما با استفاده از مثلث ترکیبی ۱۰

تعیین ترکیب و مقدار فازهای موجود ۱۲

استفاده از صفحه رابط (مقاطع عمودی دیاگرام فازی سه تایی) ۱۳

رسم صفحه رابط با استفاده از مثلث ترکیبی ۱۳

واکنش یوتکتیک سه تایی ۱۵

انجماد در یوتکتیک سه تایی ۱۵

مورفولوژی یوتکتیک سه تایی ۱۶

منابع و مراجع ۱۷

تعریف دیاگرام فازی سه تایی

دیاگرام فازی سه تایی نموداری است که تعادل بین فازهای مختلف را که از سه جزء ساخته می شوند را در یک فشار ثابت بصورت تابعی از دما تعیین می کند؛ معمولا این دیاگرام ها در فشار ۱ اتمسفر رسم می شوند زیرا در این فشار داده های آزمایشگاهی آسان تر بدست می آیند.

شایان ذکر است که این نمودارها به شکل استوانه ای با قاعده مثلث ترسیم می شوند.

قانون فازی گیبس

یکی از نکات مهم که در دیاگرام های سه تایی باید دقت شود که این دیاگرام از سه جزء ساخته شده نه از سه فاز. در این دیاگرام ها تعداد فازهای موجودرا می توان از قانون فازی گیبس بدست آورد(رابطه ۱).

$$P+F=C+2$$ رابطه۱

در رابطه فوق P معادل تعداد فاز، F درجه آزادی و C تعداد اجزاء است. اگر از رابطه ۱ در فشار ۱ اتمسفر استفاده شود ثابت ۲ با ثابت ۱ جایگزین می شود. به این ترتیب حداکثر تعداد فازها در دیاگرام فازی سه تایی ۴ است (هنگامی که درجه آزادی صفر شود یا واکنش های ۴ فازی رخ دهد.)

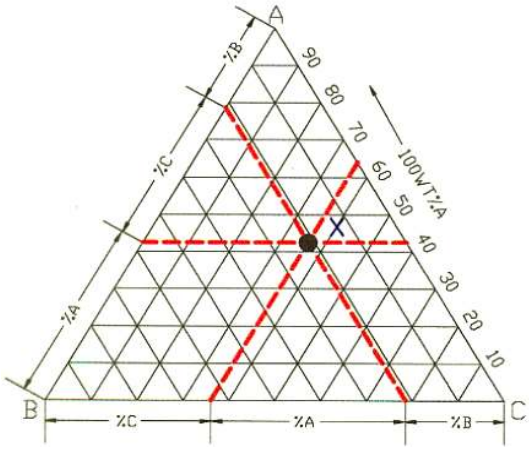
روش تعیین ترکیب در دیاگرام های سه تایی

دیاگرام های سه تایی به دلیل شکل سه بعدی پیچیده ای دارند به همین دلیل روش های مختلفی برای گزارش این نمودارها وجود دارد که درآینده بررسی خواهیم کرد. حال آنکه در حالت دوبعدی ترکیب را در مثلثی شامل سه گوشه (سه جزء سازنده نمودار) خواهیم دید. این مثلث به نام مثلث گیبس معروف است.

از سه روش مختلف می توان ترکیب یک نقطه واقع بر مثلث گیبس تعین نمود.

روش اول : استفاده از خطوط موازی

در این روش از نقطه مربوطه موازی سه ضلع مثلث سه خط عبور می دهیم (شکل۱).

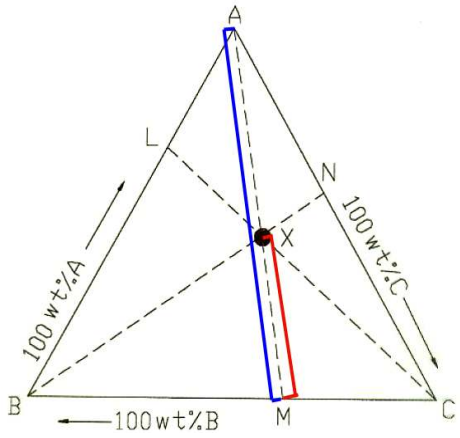


شکل1 . تعیین ترکیب هر نقطه در دیاگرام فازی سه تایی به روش خطوط موازی

حال از خطوط رسم شده تا اضلاع متناظر تفاوت ترکیبی وجود دارد که ایت تفاوت ترکیب معادل مقدار موجود از جزئی است که در گوشه روبرو ضلع مربوطه قرار گرفته می باشد. برای مثال درشکل۱ مقدار جزء A حدود ۴۰ درصد، مقدار جزء B حدود ۲۰ درصد و مقدار جزء C حدود ۴۰ درصد است.

روش دوم : استفاده از وترهای متناظر

در این روش نقطه مجهول را به هر گوشه مثلث وصل نموده و ادامه می دهیم تا ضلع مقابل را قطع کند (شکل۲).



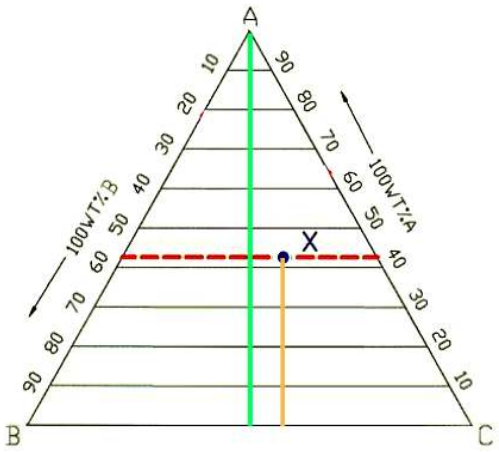
شکل2 . تعیین ترکیب هر نقطه در دیاگرام فازی سه تایی به روش وترهای متناظر

حال نسبت فاصله نقطه تا ضلع مقابل به فاصله ضلع تا گوشه را میتوان به عنوان مقدار درصد جزء قرار گرفته در گوشه گزارش نمود. برای مثال در شکل درص جزء A را می توان از معادله بدست آورد.

$$\%A = XM/AM \times 100$$

روش سوم : استفاده از ارتفاع های متناظر

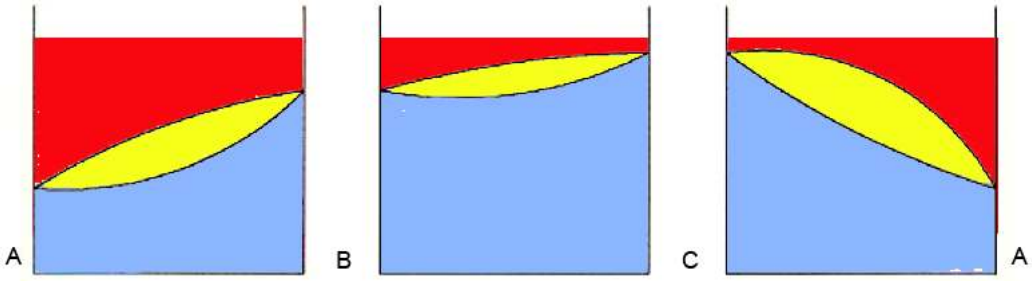
این روش شبیه روش دوم است تنها تفاوت این روش با روش قبلی استفاده از ارتفاع است بجای وتر (شکل۳).



شکل3 . تعیین ترکیب هر نقطه در دیاگرام فازی سه تایی به روش ارتفاع های متناظر

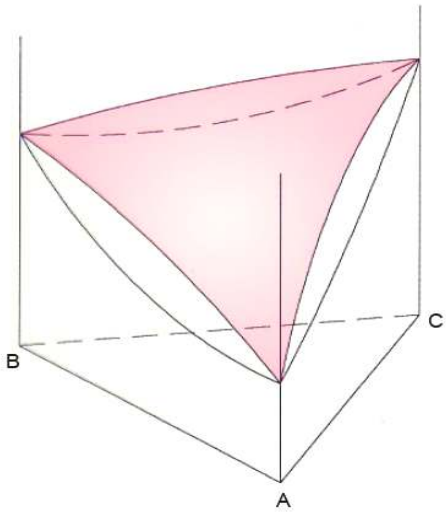
سیستم های سه تایی ایزومورف (همشکل)

ساده ترین سیسم های سه تایی سیسم ایزومورف است در این سیستم هر سه جزء A، B و C در یکدیگر حلالیت کامل دارند این امر به دلیل نزدیکی ساختار و خصوصیات شیمیایی این سه جزء طبق قانون هیوم – روتری است (شکل۴).

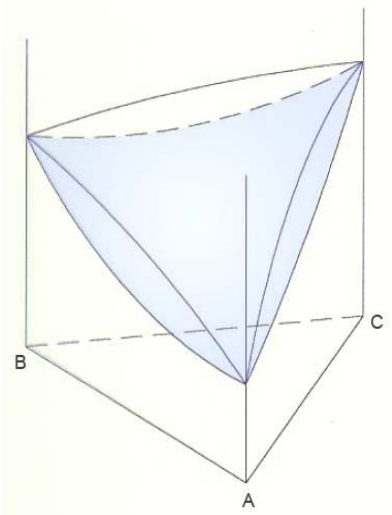


شکل4 . سیستم های ایزومورف دوتایی سازنده سیستم های ایزومورف سه تایی

در این سیستم حلالیت کامل وجود دارد و سه ناحیه شامل مایع، مایع در تعادل با جامد و جامد وجود دارد . مکان هندسی نقاطی که درآنها با افزایش دما تنها فاز مایع پایدار می شود، رویه مایع را می سازد (شکل۵) و مکان هندسی نقاطی که در آنها با کاهش دما تنها فاز جامد پایدار می شود، رویه جامد را می سازد (شکل۶).



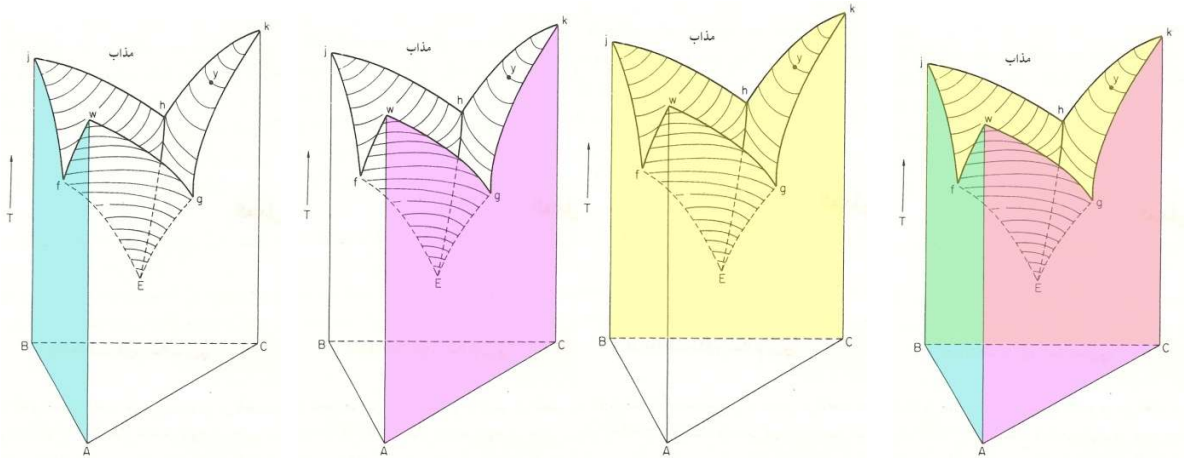
شکل ۵. رویه مایع ایزومورف سه تایی



شکل ۶. رویه جامد ایزومورف سه تایی

سیستم های سه تایی پیچیده تر

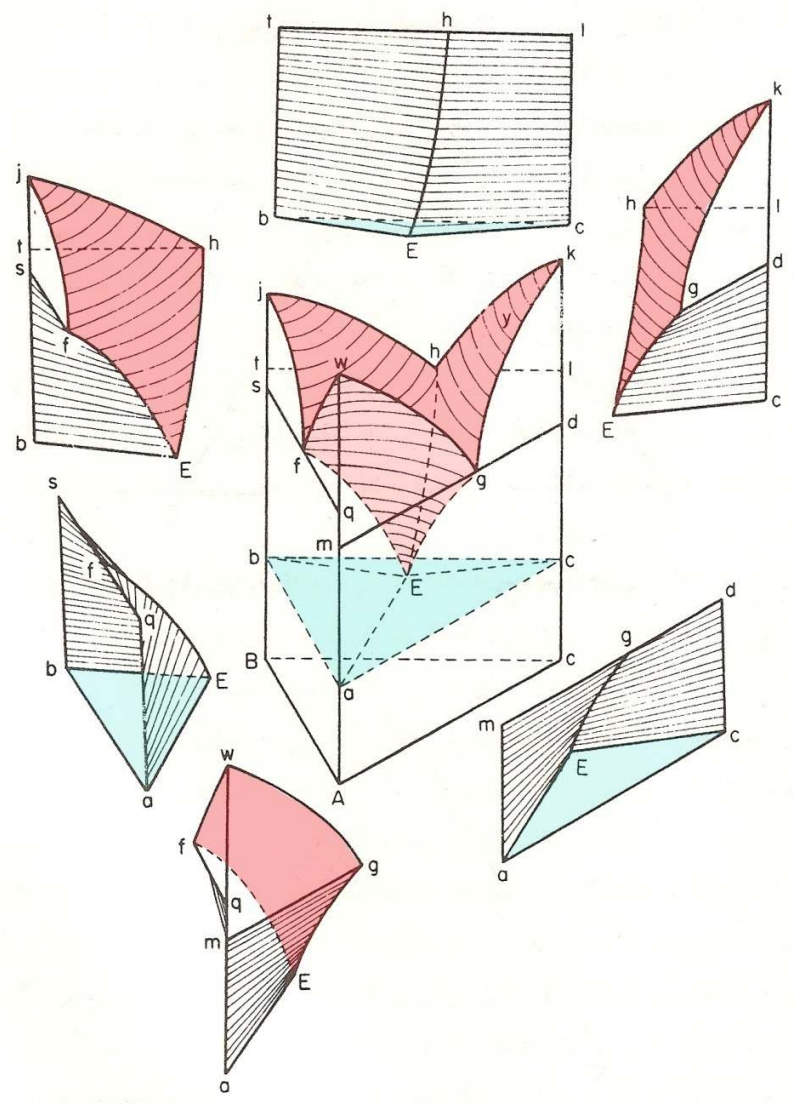
نمودارهای سه تایی با افزایش تعداد فازها به شدت پیچیده می شوند برای مثال نمودار سه تایی مربوط به اجزایی را در نظر بگیرید که در حالت جامد در هم حلالیت ندارند و دو به دو واکنش یوتکتیک دارند (شکل۷).



شکل ۷. دیاگرام سه تایی توتکتیکبا عدم حلالیت اجزاء

در این نمودار یک نقطه یوتکتیک سه تایی ایجاد می شود (نقطه E) که دمای این نقطه از هرسه نقطه یوتکتیک دوتایی پایین تر است.

اگر بخواهیم یک نمودار یوتکتیک سه تایی ساده با عدم حلالیت را بررسی نماییم دراین نمودار ۸ حجم پدیدارمی شود که هر یک از حجم ها مربوط به پایداری چند فاز مشخص است (شکل۸).



شکل ۸. تقسیم بندی حجمی دیاگرام سه تایی یوتکتیک با عدم حلالیت

حجم اول حجم تک فازی مایع است (حجم بالای رویه jfwgkhE همان رویه مایع)، حجم دوم حجم تک فازی جامد است (حجم محدود به قاعده دیاگرام و رویه abcE همان رویه جامد)، سه حجم داریم که فازی

مایع با اجزاء A، B و C در تعادل است که این سه حجم به ترتیب عبارتند از aEgwfqm و bEfihts و cEgkhid و همچنین سه حجم داریم که در آنها فاز مایع همزمان با دو جزء A,B و A,C و B,C در تعادل است که این سه حجم به ترتیب عبارتند از aEbsfq و aEcdgm و bEciht.

به این ترتیب می بینیم که برای نمایش دیاگرام های سه تایی به راهی دیگر باید اندیشید. بهترین راه برای ارائه ساده تر دیاگرام فازی سه تایی استفاده از دیاگرام های دو بعدی است.

دو بعدی سازی سیستم های سه تایی

برای دو بعدی سازی دیاگرام های سه تایی سه روش وجود دارد :

۱. استفاده از مثلث های ترکیبی
۲. استفاده از مقطع همدما
۳. استفاده از صفحه رابط

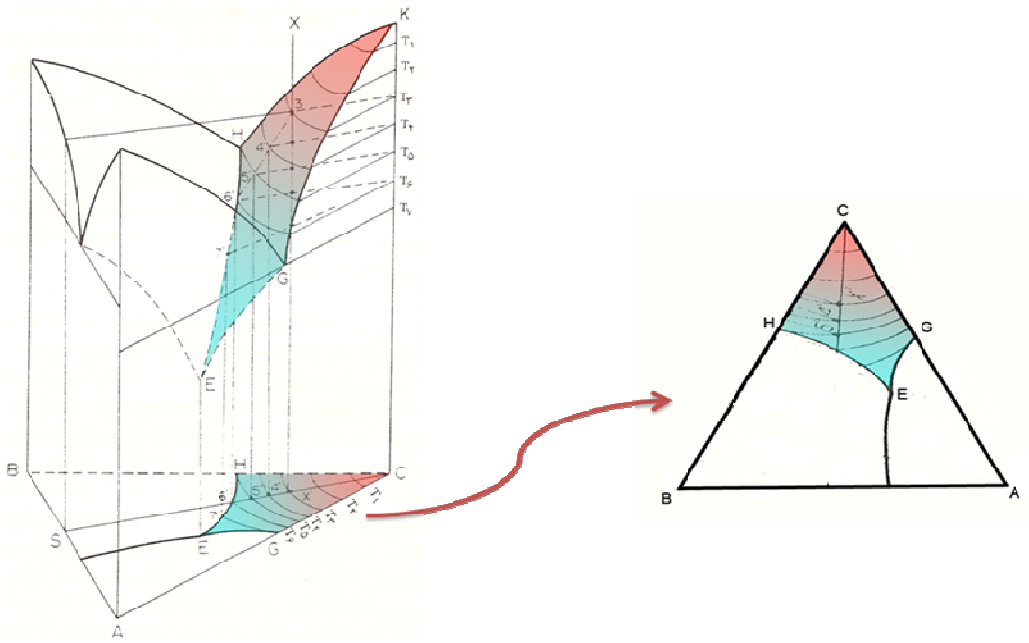
استفاده از مثلث ترکیبی

در این روش ابتدا دیاگرام فازی سه تایی را باید با صفحات منظم همدما قطع نمود تا فصل مشترک این صفحات و رویه های دیاگرام فازی سه تایی به صورت منحنی هایی ظاهر شود (برش زدن را هر ۵۰ یا ۱۰۰ درجه بسته به نوع نمودار انجام می دهیم حال آنکه دماهای بحرانی هم برای برش زدن به این دماها اضافه می شوند.) و سپس منحنی ها را بر روی قاعده نمودار تصویر می کنیم (شکل۹) تصویر منحنی ها بر روی قاعده همان مثلث ترکیبی است که در حالت دو بعدی کاملترین اطلاعات را پیرامون دیاگرام فازی سه تایی به ما میدهد.

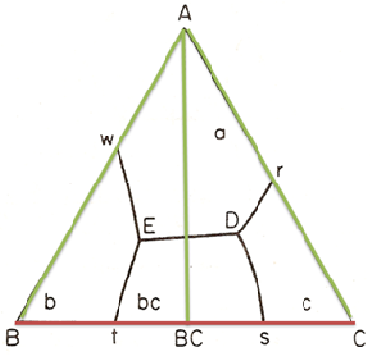
قضیه آلکمید

یکی از قضایای بسیار مهم در دیاگرام های سه تایی قضیه آلکمید است برای توضیح این قضیه ابتدا باید خطوط رابط و خطوط آلکمید را تعریف کنیم.

خطوط رابط خطوطی هستند که دو جزء یا ترکیب مشخص را به هم وصل میکنند. حال آنکه خطوط آلکمید خطوط رابطی هستند که دو ترکیب یا دو جزء همسایه را به هم وصل می نمایند. برای مثال در شکل۱۰ خطوط A-BC,A-B,A-C, BC-C,B-BC خطوط رابطی هستند که الکمید نیز هستند و خط B-C خط رابط است ولی آلکمید نیست.



شکل ۹. رسم مثلث ترکیبی

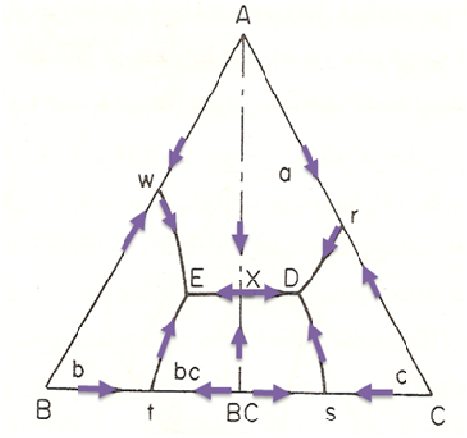


شکل ۱۰. خطوط رابط و خطوط آلکمید

طبق قضیه آلکمید خطوط آلکمید از دو قانون جالب تبعیت می کنند:

۱. هر ناحیه محصور به سه خط آلکمید را می توان به عنوان یک مثلث ترکیبی جداگانه بررسی نمود در نتیجه نقاطی که روی خط آلکمید هستند همزمان بر روی دو مثلث آلکمید قرار گرفته اند در نتیجه پس از انجماد باید به دو جزء دو طرف خط آلکمید تجزیه شوند.

۲. محل برخورد هرخط آلکمید با مرز فازی ماکزیمم دمای مرز فازی و مینیمم دمای آن خط آلکمید است. معمولا در دیاگرام های سه تایی با یک فلش که نوک فلش جهت کاهش دما است تغییرات حدودی دما را نشان می دهند. به سادگی می توان با با استفاده از قانون دوم جهت کاهش دما را در شکل ۱۱ نشان داد.



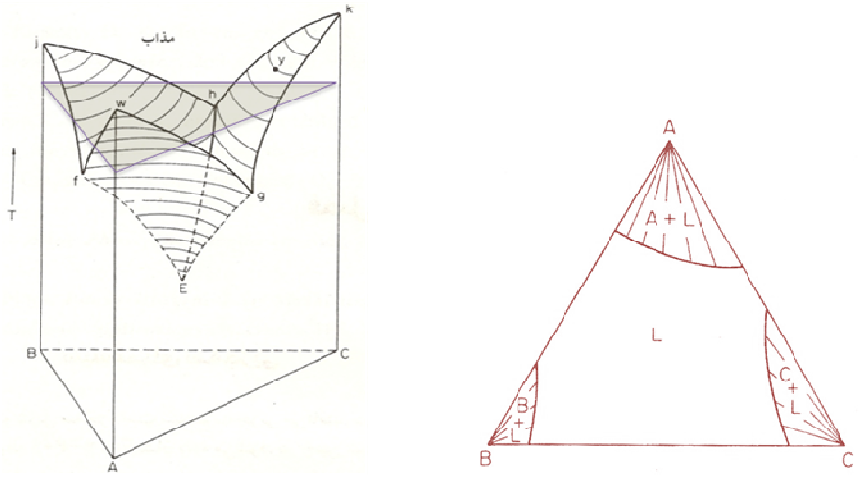
شکل ۱۱. تعیین دما با استفاده از قضیه آلکمید

استفاده از مقطع همدما

مقطع همدما مقطعی است که فصل مشترک هر صفحه موازی قاعده را با دیاگرام فازی سه تایی نشان میدهد. شکل ۱۲

در این مقطع برای هر فاز یک سری خطوط داریم که این خطوط باید بر منحنی فصل مشترک در آن دما عمود شود این خطوط همان خطوط اهرم است.

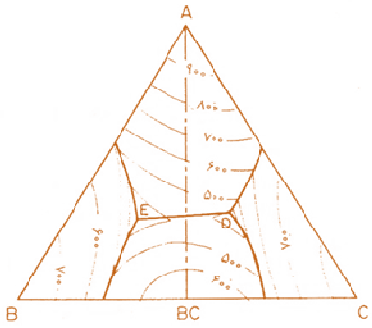
این مثلث عملا فازهای موجود را در یک دمای خاص به ما میدهد با آنکه مطالعه این مقطع بسیار ساده و مهم می باشد اما این مقطع نمی تواند نمایانگر کلیه اطلاعات دیاگرام فازی سه تایی باشد به همین دلیل باید به دنبال راهی بود که از طریق آن بتوان از مثلث ترکیبی مقطع همدما را بدست آورد.



شکل ۱۲. رسم مقطع همدما

رسم مقطع همدما با استفاده از مثلث ترکیبی

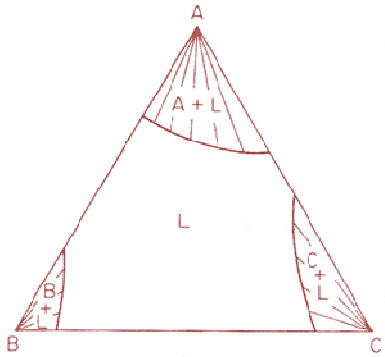
برای رسم مقطع همدما باید به کانتور های دما در مثلث ترکیبی دقت نمود این کار با بررسی یک نمونه انجام می دهیم. می خواهیم مقطع همدما مربوط به دماهای ۷۰۰، ۶۰۰، ۴۰۰ و ۳۰۰ درجه را برای مثلث ترکیبی شکل۱۳ رسم کنیم.



شکل ۱۳. مثلث ترکیبی برای رسم مقطع همدما

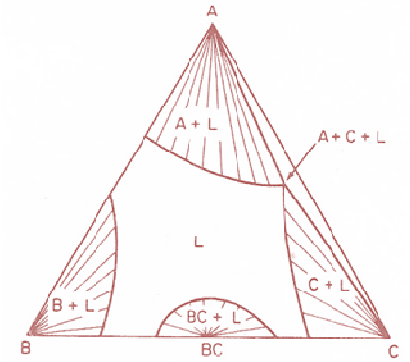
برای رسم مقطع در دمای ۷۰۰ درجه ابتدا در شکل منحنی های مربوط به ۷۰۰ درجه را پیدا می کنیم این منحنی در واقع مرزهای بین فازی در مقطع همدما است. حال منحنی های که در آنها دمای تعادل کمتر از ۷۰۰ درجه است در دمای ۷۰۰ درجه چون دما بالاتر از دمای تعادل است فاز مایع پایدار است. شکل۱۴ نشان می دهد که خطوط مرزی فاز مایع از روی منحنی ۷۰۰ درجه بدست می آید و فاز مایع هم در جایی که

کانتورهای زیر ۷۰۰ درجه قرار گرفته واقع شده است حال باید از گوشه ها یا همان ترکیبات ثابت به مرز ناحیه وصل کنیم و نامگذاری کنیم.



شکل ۱۴. مقطع همدما در ۷۰۰ درجه

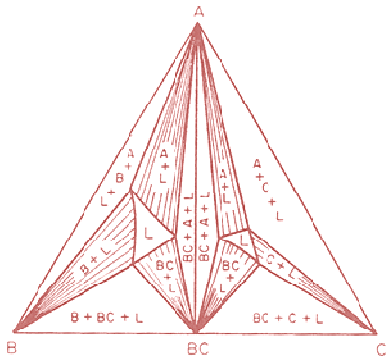
سپس به رسم مقطع همدما در ۶۰۰ درجه می پردازیم. در این دما ها ابتدا کانتور ۶۰۰ درجه را پیدا می کنیم و کانتورهایی کمتر از ۶۰۰ درجه فاز مایع را نشان می دهند. اما نکته جالب اینست که در دمای ۶۰۰ درجه مرز مایع با هم برخورد داسته و باید گوشه های مثلث که همان ترکیب های ثابت است به این مرزها وصل کنیم و به این ترتیب علاوه بر جزء AB که پایدار است یک ناحیه جدید هم به وجود می آید که این ناحیه یک ناحیه سه فازی است. شکل۱۵



شکل ۱۵. مقطع همدما در ۶۰۰ درجه

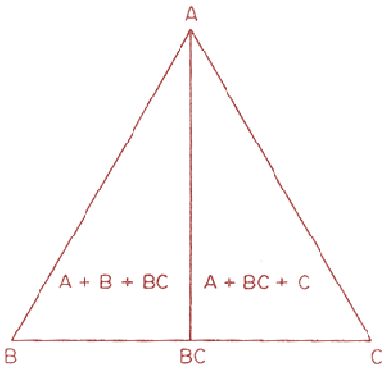
سپس به رسم مقطه همدما در۴۰۰ درجه می پردازیم در این بخش هم ابتدا مرزهای ناحیه مایع را رسم مس کنیم و به نامگذاری فاز مایع می پردازیم وسپس فاز های با ترکییب ثابت و نواحی دو فازی را مشخص می کنیم

و سپس نواحی سه فازی را مشخص می کنیم نکته جالب در رسم این مقطع بهره جستن از مثلث آلکمید برای ساده تر کردن نامگذاری و تفکیک مثلث های جدید ترکیبی است. شکل۱۶



شکل۱۶. مقطع همدما در ۴۰۰ درجه

سپس به رسم مقطع همدما در دمای ۳۰۰ درجه می پردازیم. چون این دما از دمای همگی کانتورها پایین تر است پس فاز مایعی در دما وجود ندارد و بسادگی با استفاده از قضیه آلکمید می توان فاز جامد را نامگذاری کرد.شکل۱۷

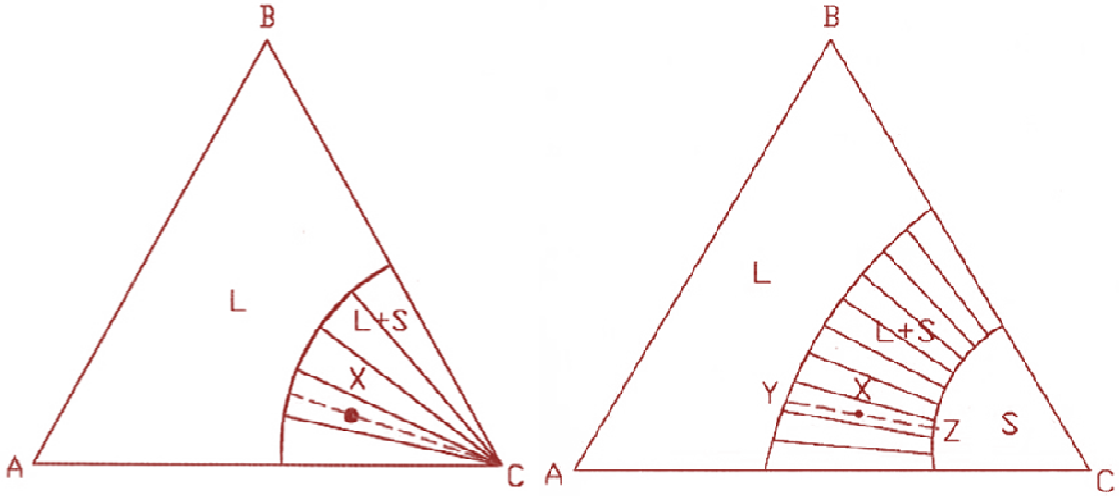


شکل۱۷. مقطع همدما در ۳۰۰ درجه

تعیین ترکیب و مقدار فازهای موجود

برای تعیین ترکیب فازهای موجود در یک نقطه خاص بایستی حتما مقطع همدمای دیاگرام فازی سه تایی موجود باشد و از روی آن ترکیب فازها مشخص شود؛ به این ترتیب که برای تعیین ترکیب خطوط سرمایش را

در مقطع همدما رسم می کنیم این خطوط حتما بر مرزهای بین فازی عمود هستند. شکل ۱۸ خطوط سرمایش را برای حالتی که ترکیبی متغیر و مایع با هم در تعادلند را نشان می دهد و شکل ۱۹خطوط سرمایش را برای حالتی یک فاز ثابت و مایع تعادل دارند نشان می دهد. برای تعیین ترکیب فازهای موجود در هر ناحیه کافیست خط سرمایشی که از آن نقطه عبور می کند را رسم نموده و محل تقاطع این خط با خط مرزی فازهای موجود در آن نقطه را نشان می دهد؛ برای تعیین میزان هر یک از فازها کافیست که از قانون اهرم ها استفاده کنیم برای مثال در شکل ۱۸ درصد فاز مایع، XZ/YZ x۱۰۰ و درصد فاز جامد، YX/YZ x۱۰۰ است.



شکل۱۸. خطوط همدما برای تعادل ترکیب متغیر و مایع

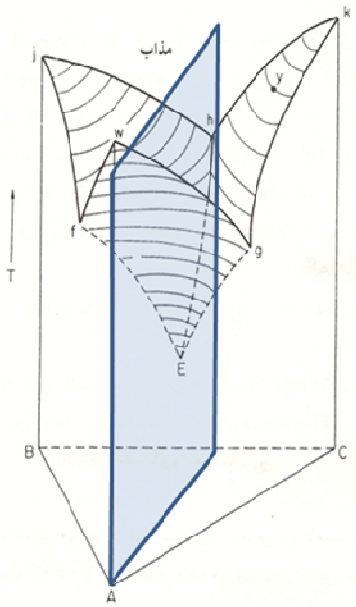
شکل۱۹. خطوط همدما برای تعادل ترکیب ثابت و مایع

استفاده از صفحه رابط (مقاطع عمودی دیاگرام فازی سه تایی)

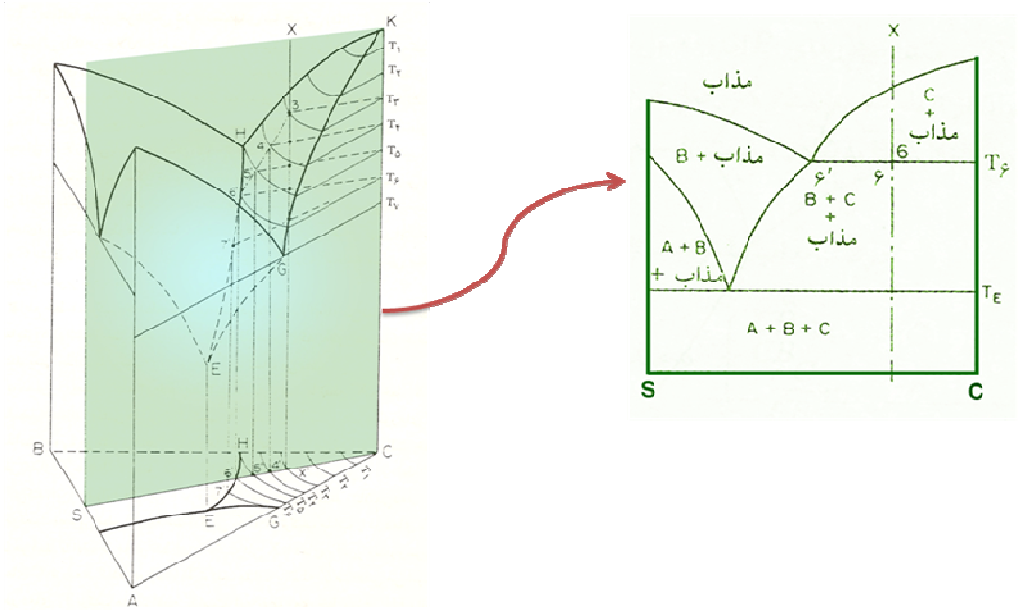
این مقطع، مقطع عمودی دیاگرام فازی سه تایی است و در این مقطع به سادگی می توان بررسی نمود که با افزایش یک جزء خاص به ترکیب مشخصی چه اتفاقی برای آن ترکیب رخ می دهد. شکل۲۰

رسم صفحه رابط با استفاده از مثلث ترکیبی

برای رسم صفحه رابط یک دیاگرام فازی سه تایی از روی مثلث ترکیبی بایستی ابتدا مقاطع همدما در دماهای بحرانی برای آن مقع رسم شود و از روی آنها صفحه رابط رسم شود. شکل۲۱ صفحه رابط را برای خط رابط SC برای دیاگرام فازی سه تایی داده شده نشان می دهد.



شکل۲۰. رسم صفحه رابط

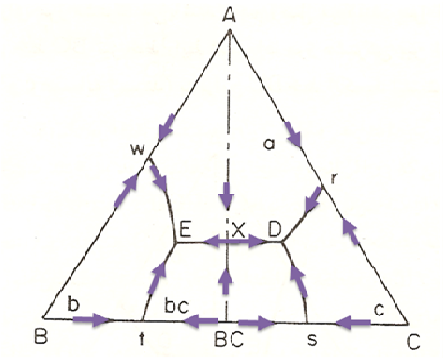


شکل۲۱. دماهای لازم برای رسم صفحه رابط از روی مقطع همدما

برای دماهای مورد احتیاج برای سرم صفحه را شامل دماهای ذوب جزء S و جزء C و دمای یوتکتیک دوتایی A و B و دمای T_6 و دمای T_E می باشد.

واکنش یوتکتیک سه تایی

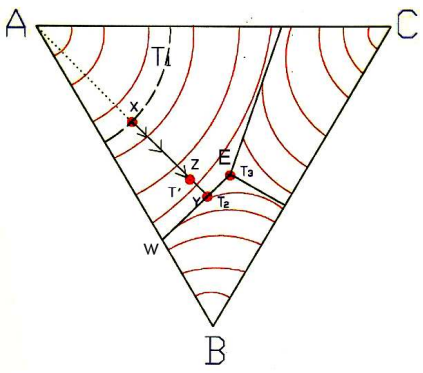
واکنش یوتیک سه تایی تبدیل یک مایع به سه جامد است در مثلث ترکیبی این واکنش با نقطه ای که محل تقاطع سه خط است و این خطوط با کاهش دما به این نقطه می رسند، متناظر است. در مثلث های ترکیبی که کانتور دما وجود دارد این نقطه به وضوح مشخص است حال آنکه اگر مثلث ترکیبی شامل کانتورهای دما نباشد باید از قضیه آلکمید جهت کاهش دما را بدست آورد و نقطه یوتکتیک را مشخص نمود. برای نمونه در شکل ۲۲ دو نقطه E و D نقاط یوتکتیک سه تایی می باشند.



شکل۲۲. دیاگرام سه تایی دارای دو نقطه یوتکتیک تحلیل شده توسط قضیه آلکمید

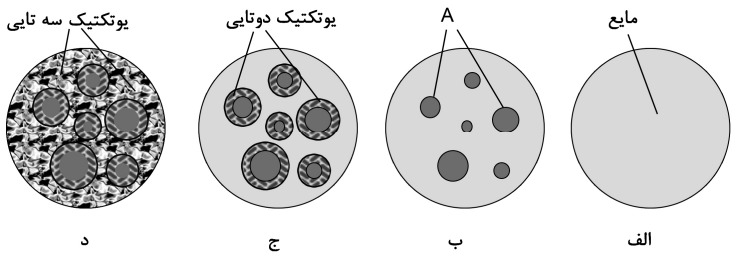
انجماد در یوتکتیک سه تایی

مطابق شکل ۲۳ فرض کنید می خواهیم نقطه X را تعادلی سرد کنیم تا منجمد شود اولا حتما این ترکیب به نحوی سرد می شود که پس از جوانه زنی و انجماد حداکثر دو فاز، مایع به ترکیب یوتکتیک برسد و انجماد یوتکتیک رخ دهد. ثانیا مسیر این فرآیند یعنی رسیدن ترکیب مایع به ترکیب یوتکتیک یک مسیر مشخص بود و در جهت کاهش دما و روی خطوط سرمایش در هر دما می باشد.



شکل۲۳.مسیر سرد شدن نقطه X در حین سرد شدن تعادلی

همانطور که در شکل ۲۳ هم آورده شده نقطه X (با مورفولوژی شکل ۲۴ الف) در دمای T۱ با سرد شدن تغییر ترکیب داده به ترکیب نقطهY می رسد این مسیر تغییر ترکیب همان خط سرمایش است و در حین سرد شدن حتما تغییر باید روی این خط باشد مانند دمای T' که ترکیب معادل نقطه Z (با مورفولوژی شکل ۲۴ ب) است و پس از رسیدن به نقطه Y با سرد شدن روی مرز فازی به سمت دمای کمتر حرکت می کند (با مورفولوژی شکل ۲۴ ج) تا به ترکیب یوتکتیک برسد و سپس مایع ناگهانی جامد شود (مورفولوژی شکل ۲۴ د).



شکل۲۴.تغییرات مورفولوژی نقطه X درحین سرد شدن

مورفولوژی یوتکتیک سه تایی

مورفولوژی چنین ساختاری شامل جامد رسوب شده اولیه A است که از نقطه X تا Y رسوب نموده تا ترکیب از X به Y برسد و سپس آلیاژ یوتکتیک A و B (نقطه W) رسوب می کند تا ترکیب از نقطه Z به نقطه E برسد و سپس انجماد رخ دهد و میزان فازها هم از قانون اهرم‌ها بدست می آید مطابق جدول زیر.

بررسی مورفولوژی نقطه A پس از سرد شدن در شکل ۲۳

جزء منجمد شده	ترکیب جزء			درصد جزء
	درصد A	درصد B	درصد C	
عنصر A	۱۰۰	۰	۰	XY/AY x 100= 47
یوتکتیک دوتایی A و B	۲۹	۷۱	۰	(AX/AY)x(YE/WE) x 100= 17/49
یوتکتیک سه تایی A و B و C	۲۰	۵۰	۳۰	(AX/AY)x(WY/WE) x 100= 35/51
مجموع	۵۹/۱۷۴۱	۳۰/۱۷۲۹	۱۰/۶۵۳۰	۱۰۰

منابع و مراجع

1. F. N. Rhines, “Phase diagrams in metallurgy”, Mc Graw Hill book company, 1956.
2. Bergeron, Clifton G., “Introduction to phase equilibria in ceramics”, American ceramic society, 1984, 76-151.