

ترمودینامیک و اهمیت نمودارهای حالت مواد در بررسی تغییرات ساختارهای متالورژیک و مینرالوژیک

سید محمد امین امامی

E-Mail: sma_emami@yahoo.de
emami@mpch.mpg-mainz.de

چکیده

ترمودینامیک در دنیای علمی حال حاضر نقش بسیار زیادی را در کنترل فرایندهای شیمیایی بازی می‌کند. در این راستا این بخش از علم شیمی - فیزیک نقش عمده ای را در بسیاری از شاخه های علوم مختلف ایفا کرده است. یکی از اهداف این شاخه چگونگی بررسی و تحلیل نتایج حاصل از آزمایشات شیمی دستگاهی و شیمی تجزیه میباشد. در این راستا از اهداف بسیار مهم نمودارهای ترمودینامیکی فهم مناطق پایداری، نیمه پایداری و ناپایداری در یک ترکیب شیمیایی، سنگ و یا یک آلیاژ است و در قدم بعدی چگونگی رفتار مواد در کنار یکدیگر در شرایط مشابه می‌باشد. مقاله زیر شرح مختصری بر چگونگی حداکثر استفاده از داده های ترمودینامیکی با ذکر پاره‌ای از مثالهای مختلف در این رابطه است. در این ارتباط به بررسی تغییرات خصوصیات رفتاری برخی سنگها، سرباره‌های قدیمی ذوب فلزات و آلیاژها در محدوده های مختلف اکسیداسیون و احیاء بر روی اشیاء فلزی باستانی و یا محصولات طبیعی پرداخته می‌شود.

۱. مقدمه

یک ماده و یا چند ماده به صورت آلیاژ و یا یک کانی معدنی، چه فلزی یا غیر فلزی، خصوصیات رفتاری ماده مزبور را مورد مطالعه قرار داده و سعی در فهم و چگونگی تغییرات ساختاری و رفتاری ماده مزبور در شرایط مختلف محیطی می‌باشد.

هدف کلی از این مطالعات شناخت و چگونگی فعل انفعالات شیمیایی در بوجود آوردن یک سنگ، کانی و یا یک ترکیب فلزی (آلیاژی) می‌باشد. همچنین شرایطی که مواد تحت آن شرایط وضعیت ساختاری خود را تغییر داده و حتی در برخی موارد تحت تأثیر تغییرات شرایط محیطی چون درجه حرارت و فشار، از ماده‌ای به ماده‌ای دیگر تبدیل می‌گردند.

برای بهتر توجیه و تفسیر کردن فازهای مینرالوژیک، متالورژیک و در نتیجه فهم بهتر چگونگی ساختارهای شیمیایی، و رفتار این فازها در کنار یکدیگر آشنایی با نمودارهای ترمودینامیک ضروری میباشد. با توجه به این مهم پیش نیازی ذهنی قبلی در زمینه های مختلف چون شیمی معدنی، شیمی فیزیک، کانی شناسی و ریاضی ضروری می‌باشد. دقت و توجه کافی در مورد آشنایی با شاخه های گفته شده در بالا زمینه‌ای است برای تفهیم هر چه ساده‌تر این شاخه از علم شیمی - فیزیک در مینرالوژی و یا عبارتی صحیح‌تر، در علم مواد. مطالعه در ساختار مواد مختلف و چگونگی تشریح و بررسی فازهای مینرالوژیک، برای متخصصین این علم از اهمیت زیادی برخوردار است، چرا که با مطالعه و بررسی بر روی ساختار

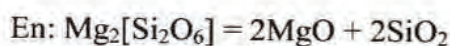
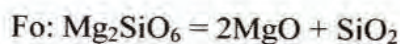
۲. آشنایی با نکات اولیه در فهم و تفسیر فازهای مینرالوژیک

مبادله میشود، و در یک سیستم باز هم ماده و هم انرژی با محیط اطراف سیستم مبادله میگردد.

در طبیعت مواد فقط با سیستمهای باز سرو کار دارد و از آنجایی که تنورهای و قوانین ترمودینامیک تنها با سیستمهای بسته و نیمه بسته سرو کار دارند، لذا در این رابطه قوانین، قراردادهای خاصی را می پذیرند. ترکیب شیمیایی یک سیستم را فازهای یک سیستم تشکیل می دهند و فرمول شیمیایی یک ترکیب شیمیایی همواره از فازهای جامد سیستم مشتق میگردد. در این رابطه دو حالت مختلف وجود دارد:

۱. فاز جامد در سیستم شامل یک مخلوط کریستالی است، همانند سری ایزومورفی پلاژیوکلاز. در این حالت فرمول شیمیایی هر جز از این مخلوط بعنوان یک ترکیب شیمیایی خاص معرفی میگردد. بعنوان مثال در سری ایزومرفی پلاژیوکلاز برای کانی آلپیت فرمول شیمیایی $Ca[Al_2Si_2O_8]$ و برای آنورتیت $Na[AlSi_3O_8]$ مشخص میگردد. تغییرات فرمول شیمیایی در چنین سیستمهای ایزومرفی باعث ایجاد تغییرات رنگ در سطح کانی شده. این تغییرات به صورت زونها و رگه های متوالی رنگی در سطوح مرزی کانیها دیده میشود. بعنوان مثال در کانی ملیت از زیر گروه پروکسینها تغییرات Ca و Mg از سطح بسمت داخل به صورت یک سری ایزومرفی، در تصویر ۱ دیده میشود.

۲. فاز جامد در سیستم با توجه به درصد وزنی ترکیبات مخلوط شده ترکیبات یا کانیهای متفاوتی را بروز میدهند. بعنوان مثال در سیستم $MgO - SiO_2$ علاوه بر دو فاز نامبرده، ترکیب فازهای میانی نظیر کانی فرستریت (Mg_2SiO_4) و انستاتیت $(Mg_2[Si_2O_6])$ را میتوان به صورت زیر توصیف کرد.



در علم کانی شناسی و مواد، فاز به محدوده ای گفته میشود که در آن محدوده، یک ماده یا ترکیب شیمیایی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ثابتی را از خود نشان میدهد. فاز خالص به محدوده ای گفته می شود که در آن ناحیه تنها یک ماده خصوصیات ثابتی را از خود نشان میدهد. فاز مرکب به محدوده ای گفته می شود که در آن ناحیه چند ترکیب شیمیایی یا یک کانی خصوصیات ثابت و شرایط پایداری را از خود نشان می دهند. در بررسی فازهای مینرالوژیک یا عبارتی بررسی ساختارهای مینرالوژیک، بحث اصلی بر روی تغییرات فازهای مختلف در کنار یکدیگر از دیدگاه ترمودینامیک است. این بدین معنی است که تغییرات محدوده پایداری فازهای مشخص در یک سیستم، بستگی مستقیم به تغییرات فاکتورهای ثابتی نظیر درجه حرارت، فشار، ترکیب شیمیایی، Ph و Eh در سیستم مورد بحث دارد.

محدوده تشکیل هر فاز بعنوان محدوده تعادلی این فاز در سیستم شناخته میشود و تغییرات هر فاز در حد میکروسکوپی مورد بحث و بررسی قرار می گیرد. مجموعه ای از فازهای اصلی و فرعی بوجود آمده، معرف یک سیستم است.

با توجه به فازهای مختلف، سیستمهای متفاوتی مورد بحث و بررسی قرار می گیرند که بشرح زیر میباشد:

I. با توجه به تعداد فازهای موجود در یک سیستم، سیستم را هموژن (Homogen)، یعنی سیستمی که تنها از یک فاز تشکیل شده، و یا هتروژن (Heterogen)، یعنی سیستمی که از چند فاز تشکیل شده، مینامند.

II. با توجه به تعداد عناصر موجود در سیستم، سیستم را یک عنصری یا چند عنصری مینامند.

III. با توجه به قابلیت تبادل ماده و انرژی بین مرزهای یک سیستم با محیط اطراف، سیستم را به سه نوع بسته، نیمه بسته و باز تقسیم می کنند. مرزهای یک سیستم بسته اجازه تبادل نه ماده و نه انرژی را از سیستم با محیط اطراف میدهد. در سیستم نیمه بسته تنها انرژی با محیط هم جوار

در این رابطه کانیها به کانیهای جدیدی تبدیل میگردد که حتی از خصوصیات ساختاری جدیدی برخوردار می‌باشند. تصویر ۲.

۳. قوانین فازها

قانون فازها در یک سیستم در حال تعادل که بنام قانون گیبس (Gibbs) هم عنوان میشود، بین سه پارامتر مهم موجود در یک سیستم وجود دارد که عبارتند از:

$$P + F = K + 2$$

(۱) تعداد فازهای موجود در سیستم، P

(۲) تعداد ترکیبات موجود در سیستم، K

(۳) ضریب آزادی در سیستم مورد بحث، که عبارتست از عوامل تغییر دهنده حالات یک سیستم، بدون در نظر گرفتن تغییر در تعداد فازها، F

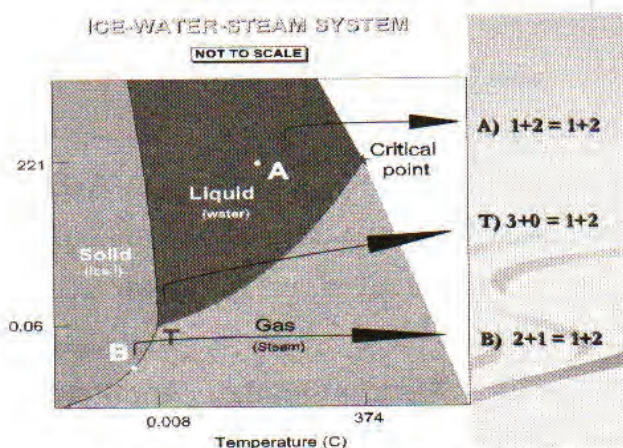
در این رابطه بایستی متذکر شد که هر فاز قسمتی است که تمام ترکیبات را حتی به مقدار کم بطور کامل شامل است، و از طرف دیگر این ترکیبات در این ناحیه با یکدیگر واکنشی ندارند. بعنوان مثال میتوان نمودار حالت آب، بخار و یخ را در حالات مختلف تشریح کرد. (نمودار ۱). در این نمودار تعادل فازهای مختلف تحت شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفته و باعث اثبات قانون گازها میشود.

در این نمودار قانون Gibbs در سه منطقه مختلف

مورد بررسی قرار گرفته و در هر حالت وضعیت تعادلی قانون فازها را میتوان مشاهده نمود. متغیر اصلی در این روابط ضریب آزادی در سیستم میباشد. ضریب آزادی در حقیقت شرایط متغیر محیطی است که باعث تغییر در شرایط ساختاری ماده مزبور میگردد. در نمودار زیر درجه آزادی با توجه به دو متغیر فشار و درجه حرارت معرفی میگردد.

در محدوده A تغییرات دو متغیر درجه حرارت و فشار باعث وجود یک ترکیب در یک ناحیه مشخص میگردد. این محدوده در حقیقت محدوده پایداری آب به صورت مایع میباشد. درجه آزادی در این ناحیه ۲ معرفی میگردد، چرا که تغییرات هر دو متغیر در محدوده مشخص تغییری در حالت ماده در این محدوده نخواهد داد. در ناحیه B، با یک محدوده مرزی با تغییرات خطی در امتداد یک مرز مشخص سروکار داریم. در این ناحیه تغییر تک تک هر متغیر درجه حرارت و فشار باعث تغییر حالت فیزیکی ترکیب آب مورد نظر میگردد. به عبارتی با تغییر هر متغیر تغییری نیز در ماده مورد بحث خواهیم داشت. به همین دلیل درجه آزادی در نواحی مرزی ۱ معرفی میگردد. در نواحی مرزی در یک سیستم همواره دو فاز در کنار یکدیگر پایدار میباشند. برای حفظ این تعادل بایستی با تغییر یک متغیر، تغییرات متغیر دومی را بر مبنای آن تصحیح کرد. در ناحیه T، یک نقطه در سیستم تعریف میگردد که تنها در این نقطه خاص سه فاز مختلف در کنار یکدیگر پایدار میباشند. این نقطه دارای درجه آزادی ۰ میباشد چرا که با تغییر هر یک از متغیرهای فوق نقطه مزبور از محل خود خارج شده و دیگر سه فاز در کنار یکدیگر پایدار نمی‌باشند.

تغییرات ضریب آزادی در سیستمهای مختلف علاوه بر فاکتورهایی چون حرارت و فشار، بستگی به فاکتورهایی چون ترکیب شیمیایی، E_h و Ph و تغییرات فشار اکسیژن در محیط و یا در سیستم دارد.



نمودار ۱. نمودار حالت آب در سه حالت جامد، مایع و گاز

۴. نمودارهای ذوب با متغیرهای حرارت و

ترکیب شیمیایی

نمودارهای ذوب بسته به نوع مواد و شرایط ترمودینامیکی خود دارای خصوصیات فیزیک و شیمیایی مختلفی در حین سرد شدن از خود نشان می دهند. این نمودارها عبارتند از:

۱. نمودار تعادلی ذوب با محدوده ایتکتیک

۲. نمودار تعادلی ذوب پیوسته

۳. نمودار تعادلی ذوب ناپیوسته

در نمودارهای ذوب با محدوده ایتکتیک همانطوری که در نمودار ۲ نشان داده شده دو فاز **A** و **B** با سرعتهای متفاوتی سرد شده ولی در یک محدوده که همان نقطه ایتکتیک باشد با یکدیگر ظاهر میشوند. درصد ترکیبی مواد یا آلیاژها در چنین سیستمی با توجه به حالت تعادلی موجود در سیستم قابل توضیح و فهم است. در این شکل مسیر سرد شدن ترکیب شیمیایی **I** از زمانی که در مخلوط مذاب است تا زمانی که با ترکیب شیمیایی مشخصی کریستالیزه میگردد نشان داده شده. در طول این محور تغییرات ترکیب شیمیایی **I** تا قسمت نهایی یعنی **I'** قابل اندازه گیری و تخمین است. این بدین معنی است که با دانستن ترکیب شیمیایی احتمالی یک ترکیب میتوان ساختار میکروسکوپی آن را بعنوان مدلی در درجه حرارت مشخص و شرایط دمایی مشخص معرفی نمود.

در این راستا در طول محور این همواره با مشخص کردن خطوطی به موازات محور **X** میتوان به درصد مواد تشکیل دهنده ترکیب مخلوط پی برد. این مقدار عددی حتی میتواند در ناحیه ای که ترکیبات **A** و **B** با مخلوط **A+B** همراه است مشخص کننده ترکیب کلی مخلوط گردد. این قانون که در نمودار ۲ مشخص گردیده، بنام قانون **Lever** معروف است. مثال ذکر شده در بالا در حقیقت مدلی از نمودار انجماد **Diopside - Anorthite** و **Albite - Quartz** میباشد.

در نمودارهای تعادلی پیوسته با دو یا چند نقطه ایتکتیک سرو کار داریم که باعث پدیدار شدن ترکیبات

واسطه ای چون ترکیبات **AB₂** میگردد. در مقاطع میکروسکوپی چنین ترکیباتی هم فازهای اصلی **A** و **B** مشخص است و هم ترکیبات مابین آنها. در حقیقت برای بررسی و مطالعه بر روی مقاطع میکروسکوپی چنین آلیاژهایی بایستی دو فاز خالص و یک فاز مخلوط را در کنار یکدیگر مشاهده کرد. چنین مثالی برای سیستم تعادلی **CaAl₂O₄ - Wollastinite** میتوان تعریف نمود. نمودار ۳.

در سیستمهای تعادلی غیر پیوسته با یک نقطه ایتکتیک سروکار داریم اگر چه در میان نمودار انجماد یک ترکیب شیمیایی واسطه نیز پدیدار میگردد (**XY₂+L**). چنین ترکیبی حد واسطی را در مقاطع میکروسکوپی شاید به سختی بتوان تشخیص داد، مگر در شرایط خاصی که در طی آن شرایط محیطی فرایند سرد شدن یا خیلی سریع است و یا بطور ناقص. نمودار ۴.

۵. نمودارهای تعادل با متغیرهای **Ph** و **Eh**

در چنین نمودارهایی بیشتر تغییرات بر حسب محیط بوجود آورنده ترکیب و یا محیط قرار گیری ترکیب عنوان میشود. چنین محیطی بسته به شرایط خود یا اسیدی و یا قلیایی تعریف می گردند. این دسته از نمودارها بیشترین کاربرد را در علم زمین شناسی و معدن از لحاظ نحوه تشکیل و بوجود آمدن کانیها، و از طرف دیگر در قسمت خوردگی و اکسیداسیون یا احیاً باعث فهم چگونگی چنین فرایندهایی و جهت آنان و نحو تغییر محصولات در چنین شرایطی میشود.

از جمله مسائلی که همواره در بررسی اشیاء قدیمی چه به صورت شی و چه به صورت سرباره ذوب مطرح بوده نحوه کار و چگونگی فرایندهای تأثیر گذار بر روی یک نمونه و یا فلز بوده است.

با فهم و تفسیر چنین نمودارهایی در میابیم که یک ترکیب تحت شرایط خاص محیطی چه رفتارهایی را از خود نشان داده و در چه جهتی تغییر ماهیت میدهد. برای تفهیم هر چه بهتر چنین

نمودارهایی به بررسی نمودار پایداری فلز مس در شرایط محیطی مختلف میپردازیم.

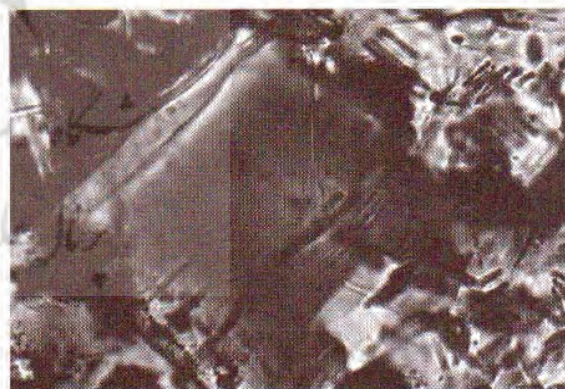
در نمودار ۵، محدوده های پایداری کانیهای چون مالاکیت، کوپریت، کالکوزین، مس طبیعی و کولین که همگی کانیهای مس میباشند، بر حسب متغیرهای محیطی نظیر Eh و Ph نشان داده شده است. در چنین نموداری ترکیباتی نظیر $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{S} - \text{CO}_2$ در درجه حرارت حدود ۲۶ درجه سانتیگراد و فشار ۱ bar نشان داده شده. این نمودار بطور اخص نشان دهنده پایداری کانیهای مس در تحت شرایط گفته شده می باشند. با توجه به این نمودار میتوان فهمید که ترکیباتی نظیر مالاکیت و کوپریت بعنوان کانیهای محصولات هوازدگی در شرایط Eh بالا در سنگهای قلیایی تا خنثی پایداری بیشتری را از خود نشان میدهند. کالکوزین و کولین در این نمودار به عنوان کانیهای مشخصه ثانوی در شرایط با Eh کم و تحت شرایط احیاناً شونده وجود می آیند، و از حوضه پایداری نسبتاً بالایی برخوردارند. با توجه به این

نمودار مشخص میگردد که برای تشکیل و بوجود آمدن کانی کالکوزین مقدار Ph محیط نقش زیادی را بازی نمیکند چرا که تحت شرایط مختلف از لحاظ Ph این کانی در هر حال بوجود میاید. این در حالتی است که شرایط تشکیل کولین تنها در یک محیط اسیدی فراهم گشته است.

با توجه به این نمودار و فرض اینکه شرایط محیطی تشکیل یک سنگ یا یک شی فلزی برای ما مشخص باشد میتوان با معین کردن محدوده احتمالی قرار گیری آن نمونه به صورت یک خط عمودی از بالا تا پایین، به این نکته پی برد که در شرایط قرار گیری از لحاظ Ph با چه ترکیباتی از لحاظ Eh مواجه خواهیم بود، و چه ترکیباتی را در کنار یکدیگر پایدار خواهیم یافت. درک نمودارهایی چنین، کمک بسیار بزرگی است در قبال تفسیر عکسهای میکروسکوپی از یک نمونه سنگ یا فلز برای محققینی که در این رابطه به فعالیت مشغول میباشند.



شکل ۲. پروکسن در انواع انستاتیت و فورستريت با رنگ مشخصه هر فاز، بزرگنمایی $\times 50$ با نور پلاریزه



شکل ۱. کانی ملیلیت از سری ایزومرفی آکرمائیت گلنیت، بزرگنمایی $\times 20$ با نور پلاریزه

- 1 . Matthes. S , Mineralogie, Springer 6. Auflage 2000
- 2 . Riedel. E , Allgemeine und Anorganische Chemie, WdeG 1999
- 3 . Emami A , Mineralogische Untersuchungen zur Kupfermetallurgie, 2002, Diplomarbeit, Mainz-Universität



پروپوزیشن گاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی