

Termodynamika fázových rovnováh, rovnovážne diagramy

- hlavné nezávislé premenné veličiny T a p
- fázové rovnováhy pri istom chemickom zložení a T, p
- rovnovážne diagramy zobrazujú rozsah rovnovážnej koexistencie a podávajú kvalitatívny a kvantitatívny popis
- termodynamické princípy sú kľúčové pre porozumenie materiálových vlastností

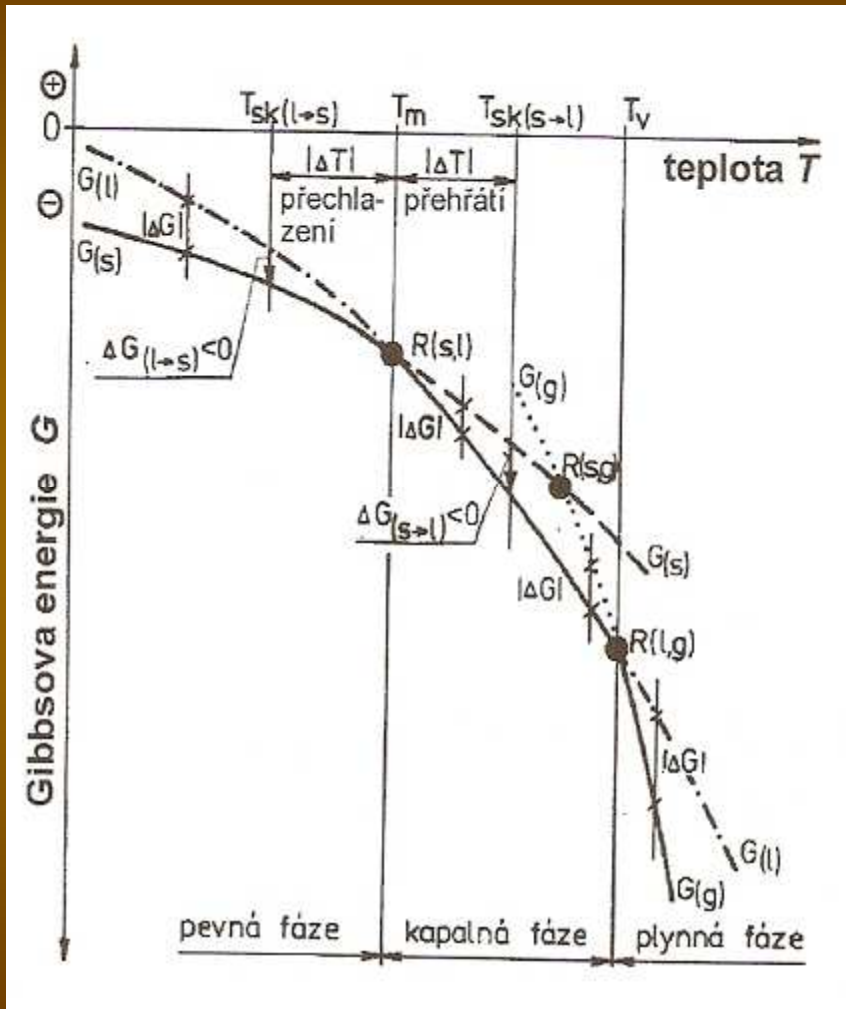
Quíz: Kedy sú dve fázy pri danej T, p v rovnováhe?

Odpoveď

- samovoľné deje (fázové premeny) prebiehajú v súlade s rovnovážnymi diagramami len teoreticky (k štartu je potrebná hnacia sila, napr. podchladenie taveniny → kryštalizácia)
- ✓ konštruovanie diagramov má význam pre zliatiny kovov, polovodiče, keramické materiály, najrôznejšie chemické technológie atď.
- ✓ využitie výpočtových počítačových modelov (potrebné základy termodynamiky)
- ✓ posudzujú rozsah miešateľnosti zložiek, sklon zliatin k odmiešavaniu atď...

Ukážka samovoľného termodynamického deja a rola ΔG

Izobarické fázové premeny čistých látok



$G_{(s)} = G_{(l)}$ pri T_m
teoretická teplota tavenia (kryštalizácie)

$|\Delta T|$ odpovedá $|\Delta G|$

hybná sila fázovej premeny

Obr. 1 Závislosť Gibbsovej energie pevnej, kvapalnej a plynnej fázy čistej látky na teplote pri konštantnom tlaku

Sústava – časť hmoty, ktorú termodynamicky skúmame (fázy a zložky)

Zložka – nezávislé chemické individuum sústavy (prvok alebo zlúčenina), jednoznačne vyjadrujúce zloženie každej fázy

Počet zložiek ! – počet všetkých nezávislých individuí zmenšených o počet samostatných chemických reakcií, ktoré môžu medzi zložkami vzniknúť

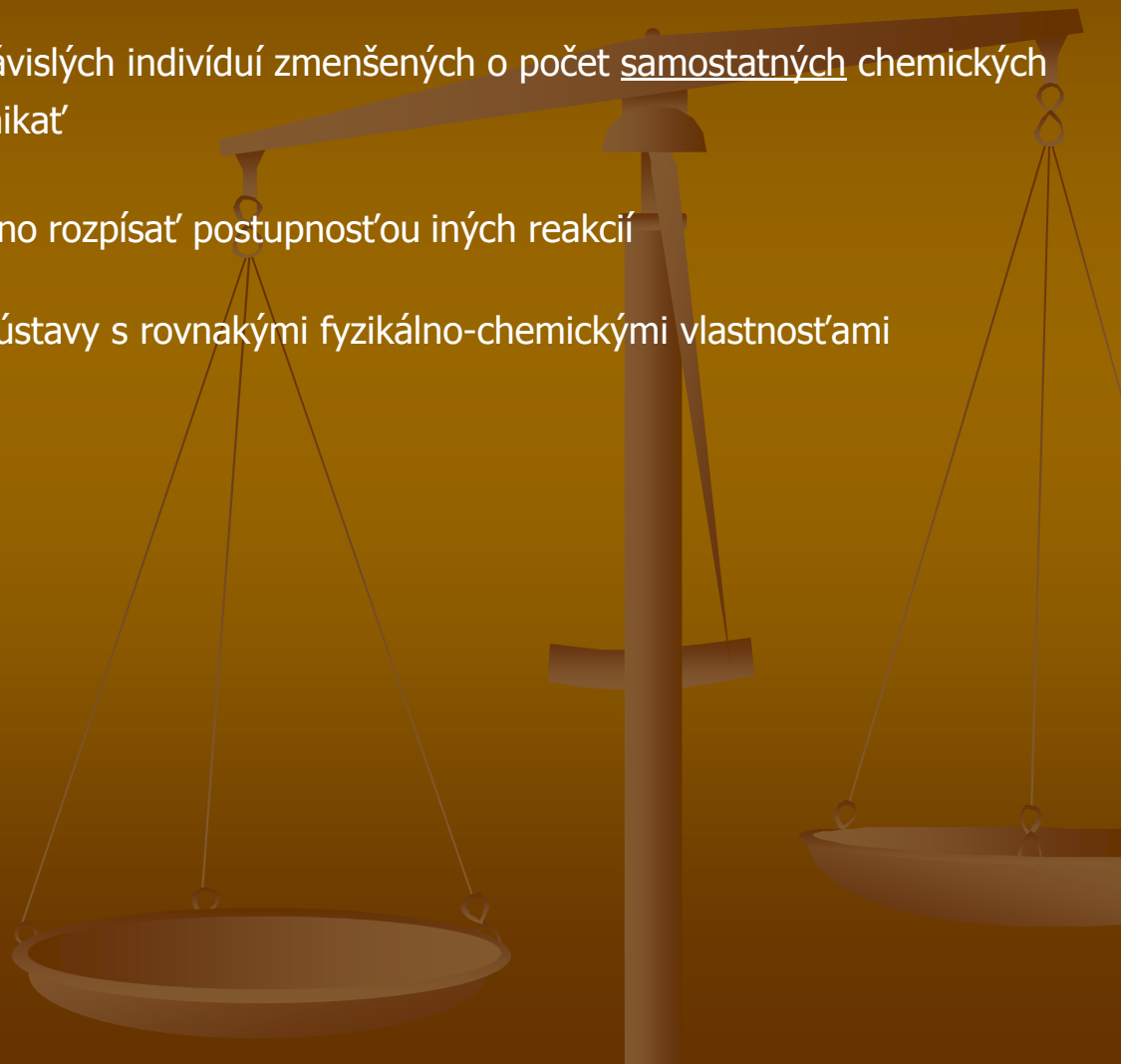
samostatná chemická reakcia – nemožno rozpísať postupnosťou iných reakcií

Fáza – geometricky ohraničená časť sústavy s rovnakými fyzikálno-chemickými vlastnosťami

↙ homogénna ($f=1$)
↘ heterogénna

↙ reaktanty
↘ produkty

- plynné skupenstvo (g)
- kvapalné skupenstvo (l)
- tuhé skupenstvo (s)



Zložky termodynamické sústavy:

Vzájomne nezávislé chemické individuá – prvky alebo zlúčeniny (ozn. A, B, C ...)

Podľa počtu zložiek:

- Jednozložkové – napr. čistá meď
- Dvojsložkové (binárne) – mosadz (zliatina Cu-Zn)
- Trojsložkové (ternárne) - dural (Al-Cu-Mg)
- Štvorzložkové (kvartérne) - antikoročná oceľ (Fe-C-Cr-Ni)
- Viaczložkové (polykomponentné) – vysokopevná oceľ (Fe-C-Ni-Cr-Mo-Ti-Al)

Tuhá (pevná) fáza:

- a) Čisté látky (prvky)
- b) Tuhé roztoky – substitučné
– intersticiálne
- c) Intermediálne fázy – elektrochemické zlúčeniny
 - s prevažne iónovou väzbou
 - s prevažne kovalentnou väzbou
 - zlúčeniny určené veľkostným faktorom
 - substitučné zlúčeniny
 - elektrónové zlúčeniny

J. Willard **GIBBS**

Gibbsovo fázové pravidlo

$$v = k - f + 2$$

T, p, c

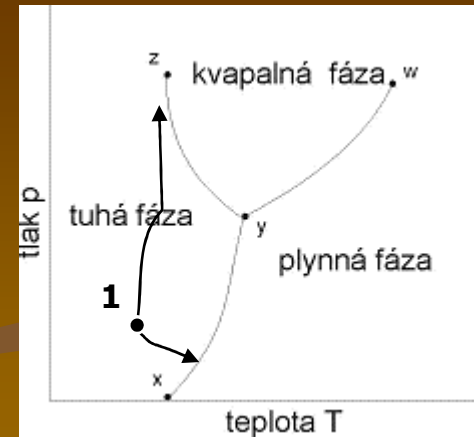
*

Jednozložková sústava (A)

ak $f = 1$ (bivariantná sústava $\nu = 2$) T, p

ak $f = 2$ (univariantná sústava $\nu = 1$) T alebo p

ak $f = 3$ (invariantná sústava $\nu = 0$)



—
yz – rovnovážna koexistencia tuhej a kvapalnej fázy (dvojfázová univariantná rovnováha)

bod y – trojitý bod (invariantná sústava)

bod 1: $f=1$ určená T a p ($\nu=2$) až do dosiahnutia bodu na krivke yz alebo yx

Dvojzložkové sústavy (A, B)

ak $f = 1$ (trivariantná sústava $\nu = 3$)

T, p, c

ak $f = 2$ (bivariantná sústava $\nu = 2$)

T, c alebo T, p a pod.

ak $f = 3$ (univariantná sústava $\nu = 1$)

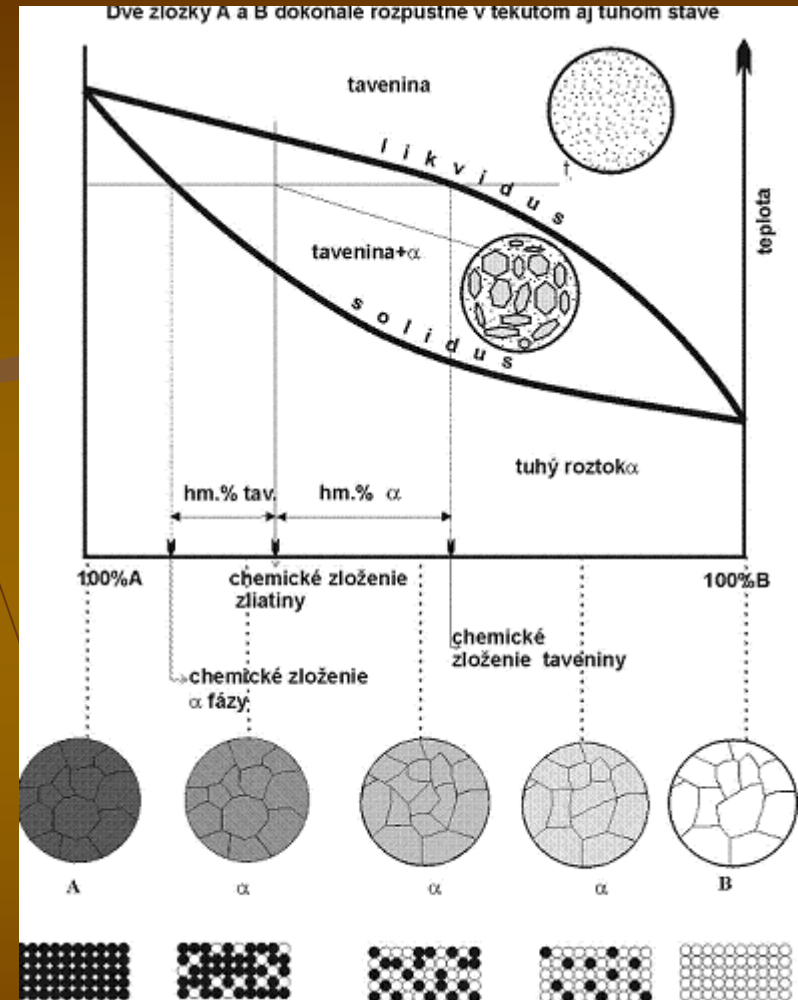
napr. len T

ak $f = 4$ (invariantná sústava $\nu = 0$)

Dvojzložková homogénna sústava:

- zobrazovanie v trojrozmernom diagrame (nepraktické)

- plošné diagrame \rightarrow izotermické ($T = \text{konšt.}$)
 \rightarrow izobarické ($p = \text{konšt.}$) rezy 3D diagramov

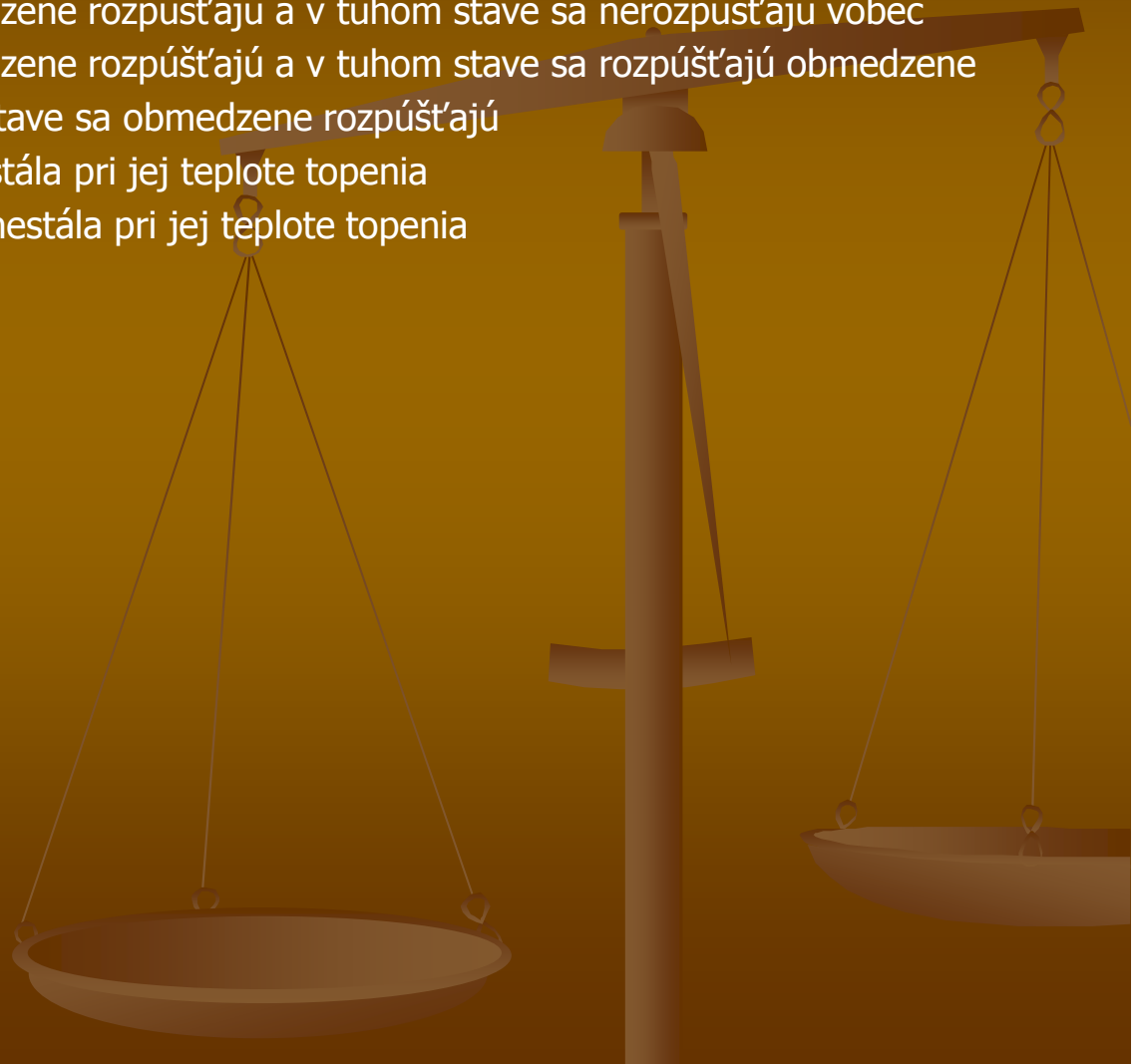


Kondenzované dvojzložkové sústavy (neobsahujú plynnú fázu):

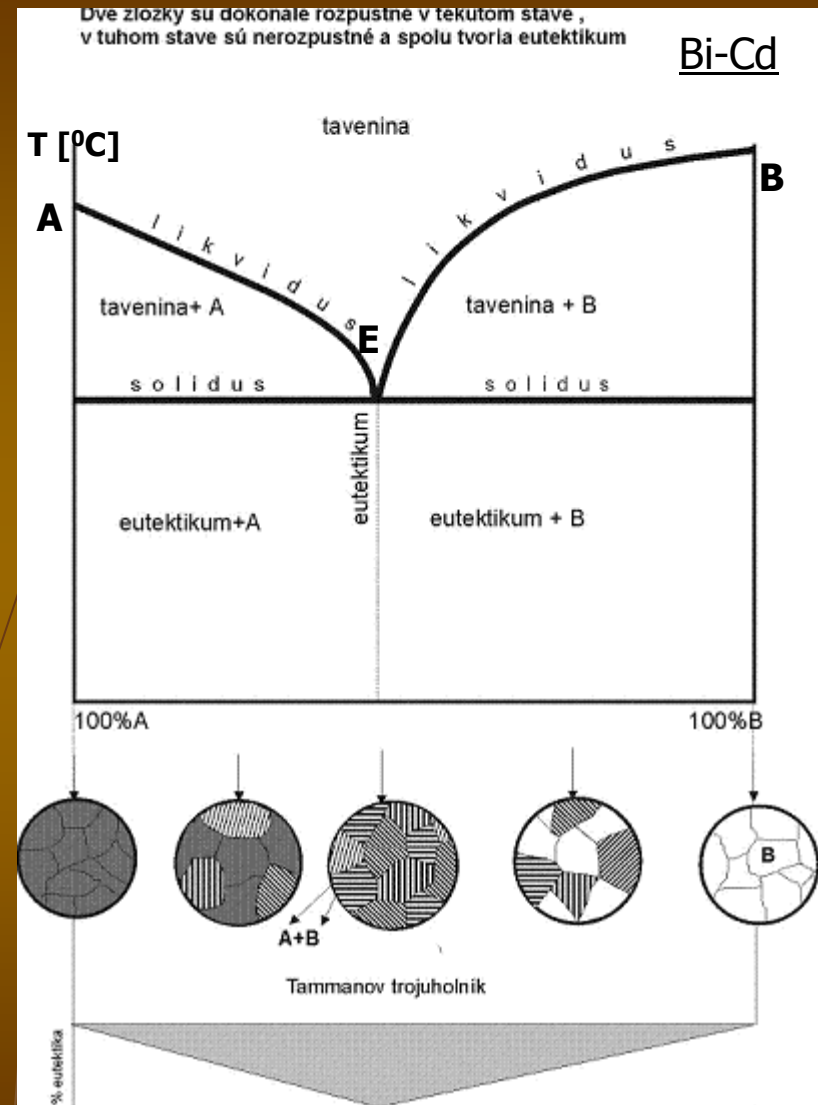
6 skupín:

- sa neobmedzene rozpúšťajú v tuhom aj kvapalnom stave
- v kvapalnom stave sa neobmedzene rozpúšťajú a v tuhom stave sa nerozpúšťajú vôbec
- v kvapalnom stave sa neobmedzene rozpúšťajú a v tuhom stave sa rozpúšťajú obmedzene
- v kvapalnom stave a v tuhom stave sa obmedzene rozpúšťajú
- tvoria tuhú zlúčeninu, ktorá je stála pri jej teplote topenia
- tvoria tuhú zlúčeninu, ktorá je nestála pri jej teplote topenia

Príklad



- AEB – krivka likvidu (l)
 $\nu=2$ (*bivariantná)
 ak $p=\text{konšt.}$
 T alebo c
- E – eutektický bod
 $\nu=1$ (*univariantná)
 ak $p=\text{konšt.}$
 sústava je definovaná T_{top} (E)
 a jeho chem. zložením



Interpretácia rovnovážnych diagramov, postup pri ich konštruovaní

Pomôcky: krivky chladnutia a fázových premien, počet stupňov voľnosti, rovnovážne chemické zloženie koexistujúcich fáz a ich rovnovážne množstvo určené pákovým pravidlom

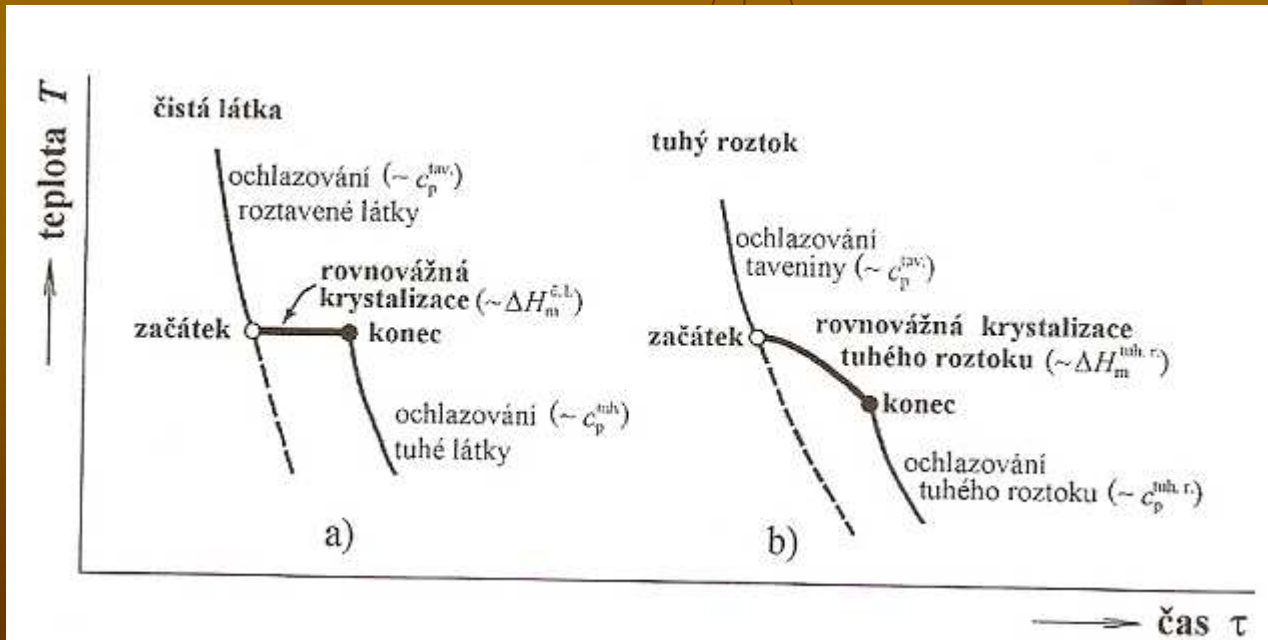
Krivky ochladzovania

- závislosť teploty T sústavy na čase t
- 2 termodynamické deje: ochladzovanie sústavy a v určitej etape fázová premena

$$Q_{ochl} = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

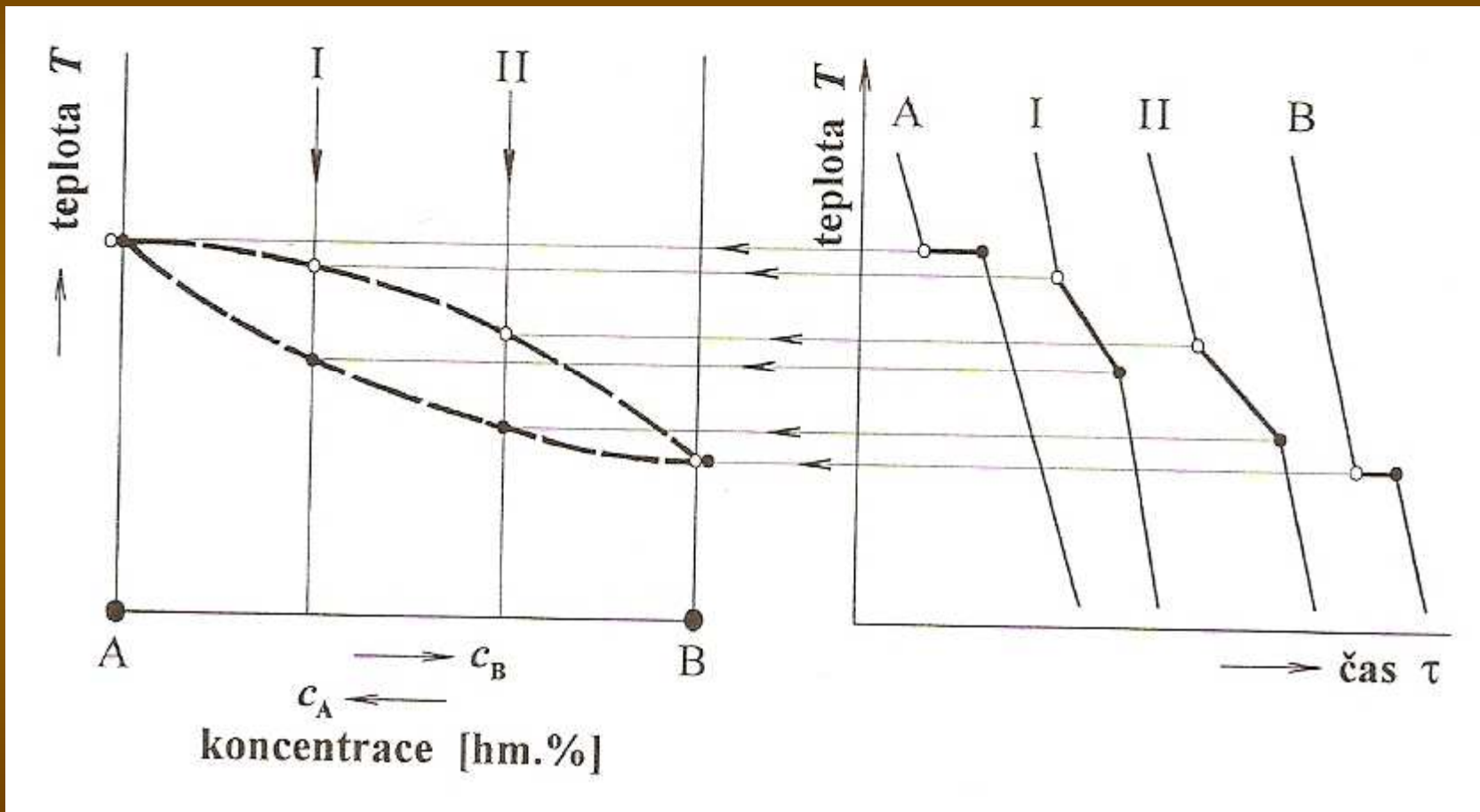
$$Q_{skup} = m_S \cdot \Delta H_m$$

hmotnosť vytvorenej tuhej fázy



Obr. 2 Schématické znázornenie krivky rovnovážnej kryštalizácie

- určujú sa experimentálne (termická analýza) alebo výpočtom
- z kriviek ochladzovania zložiek sústavy a zliatin sa konštruujú rovnovážne diagramy



Obr. 3 Vzťah medzi krivkami chladnutia a rovnovážnym diagramom

Počet stupňov voľnosti sústavy

$$v = k - f + 1$$

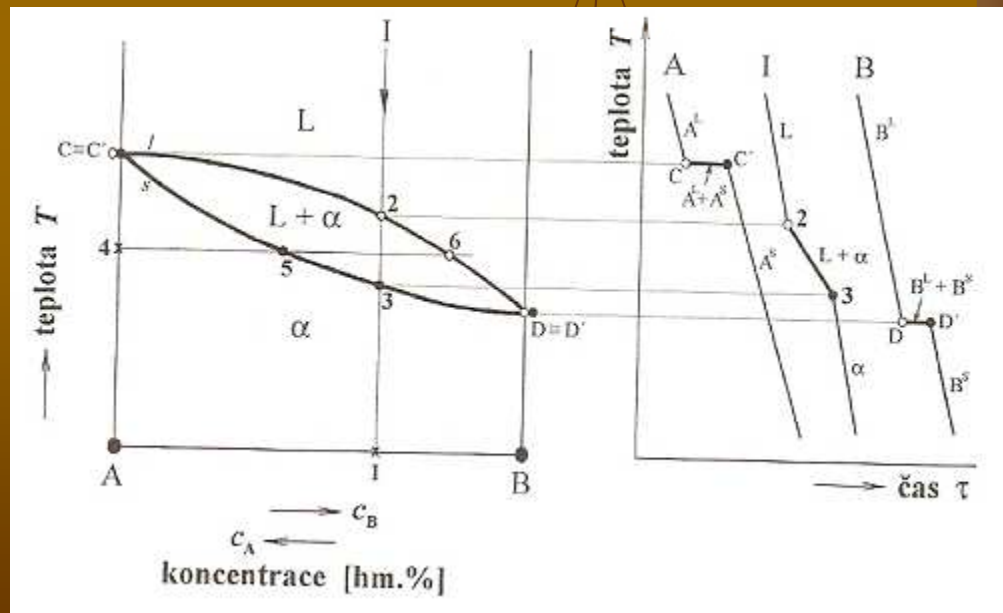
*

v – počet stupňov voľnosti

f – počet fáz v danom mieste sústavy alebo pri uvažovanej premene

k – počet komponent, 1 charakterizuje teplotu ako jedinú vonkajšiu nezávisle premennú veličinu ($p = p_{atm}$)

- určuje, koľko z 2 premenných v rovnovážnom diagrame (T, c) príp. fáz sa môže meniť bez toho, aby sa porušil stav rovnováhy



Obr. 4 Binárny rovnovážny diagram s úplnou rozpustnosťou v tuhom stave (str.239)

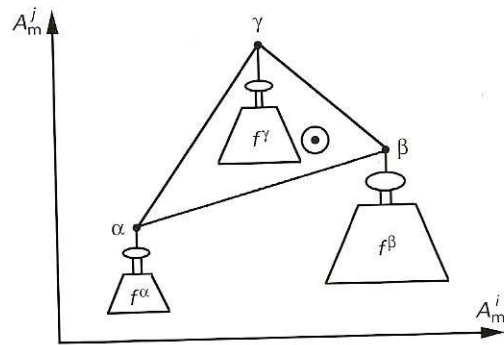


Figure 4.4 The lever rule applied to a system with three subsystems α , β and γ . The triangle is regarded as capable of rotating around the point representing the whole system.

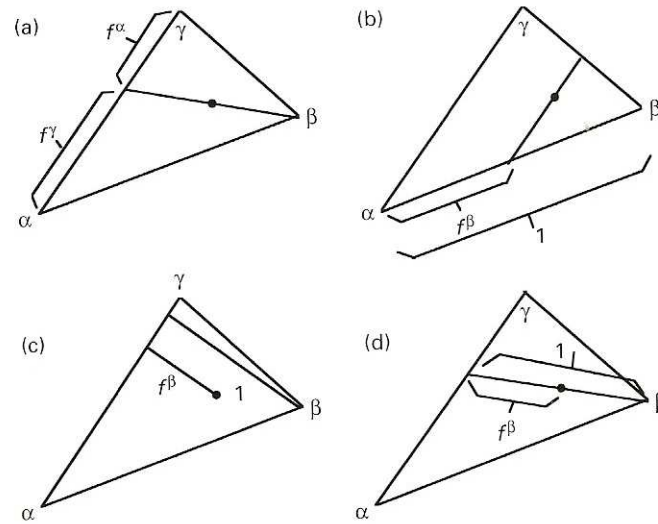
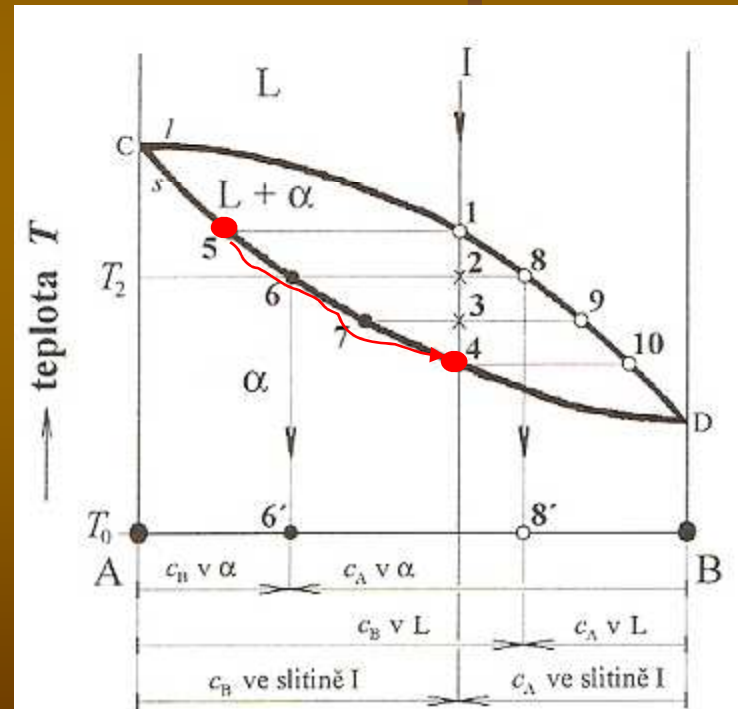


Figure 4.5 (a)–(d) Four methods of evaluating the fractions of a subsystem, f^β , or the ratio of fractions of two subsystems, f^α/f^γ .

Určenie rovnovážneho chemického zloženia fáz

Postup výpočtu:

- uvažujme zliatinu I a jej ochladzovanie
- rovnovážne chemické zloženie uvažovanej fázy v zliatine je vyznačené priesečníkom zadanej teploty s krivkou rovnovážneho diagramu



- rovnovážna kryštalizácia – vznik tuhého roztoku α so zložením od 5 do 6 (krivka solidu)

Obr. 5 Schéma pre určenie rovnovážneho chemického zloženia tuhého roztoku α a taveniny v priebehu kryštalizácie

Množstvo koexistujúcich rovnovážnych fáz

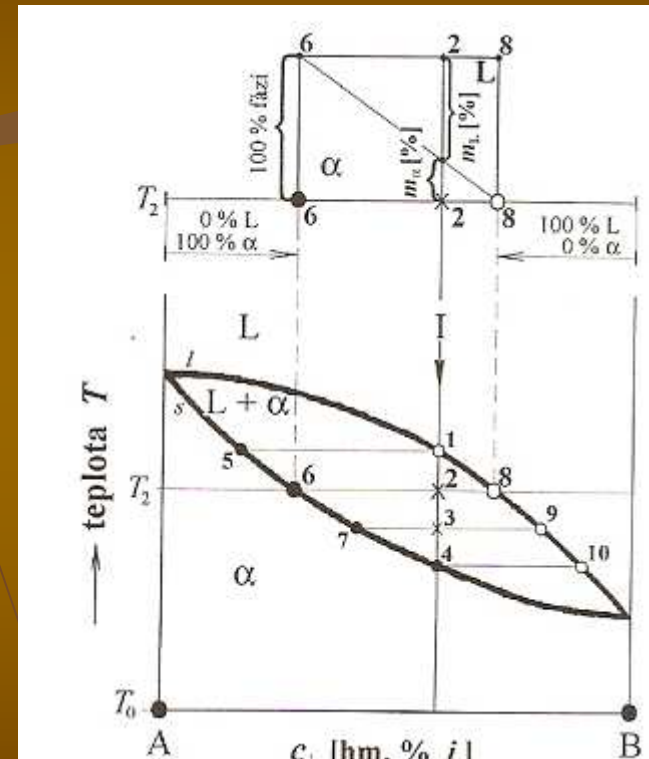
Pákové pravidlo:

- okamžité zistenie množstva koexistujúcich rovn. fáz
- v rozmedzí 0 až 100% alebo rel. množstve 0 až 1

$$m_{\alpha}[\%] = \frac{\text{úsečse } 2,8}{\text{úsečse } 6,8} \cdot 100$$

$$m_L[\%] = \frac{\text{úsečse } 2,6}{\text{úsečse } 6,8} \cdot 100$$

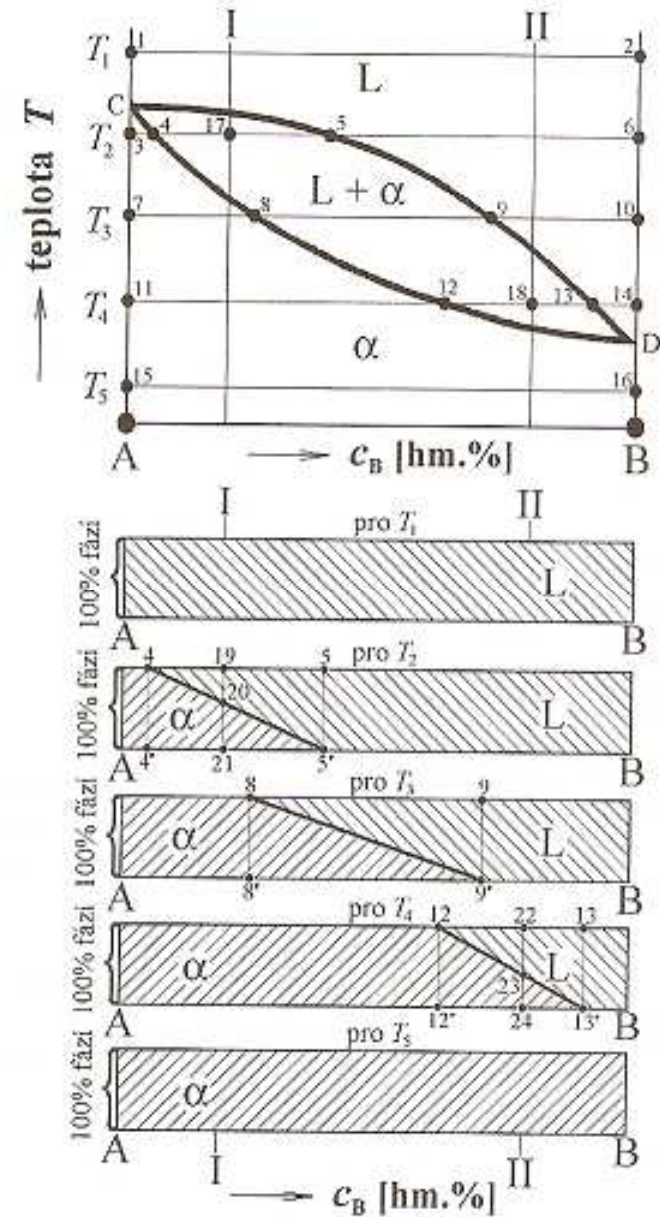
$$\frac{m_{\alpha}}{m_L} = \frac{\text{úsečse } 2,8}{\text{úsečse } 2,6}$$



Obr. 5 Schéma pre určenie rovnovážneho chemického zloženia tuhého roztoku α a taveniny v priebehu kryštalizácie

Sauverov diagram

- umožňuje zistiť všetko čo pákové pravidlo, avšak pre všetky koncentrácie pri určitej T
- diagram môžeme skonštruovať pre akúkoľvek teplotu v ktoromkoľvek rovnovážnom diagrame
 - obdĺžnik so základňou rovnou s osou x (c)
 - výška predstavuje súčet všetkých fáz



Obr. 8 Schéma konštrukcie a použitia Sauverového diagramu

Trojložkové sústavy

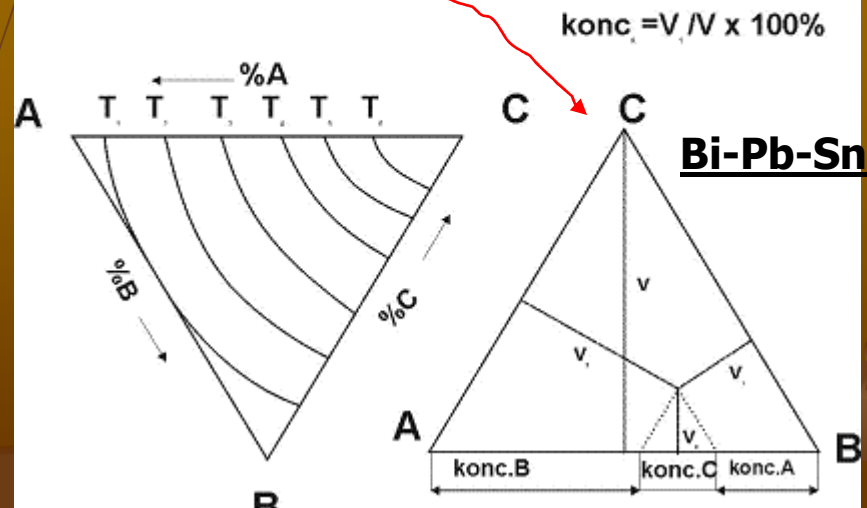
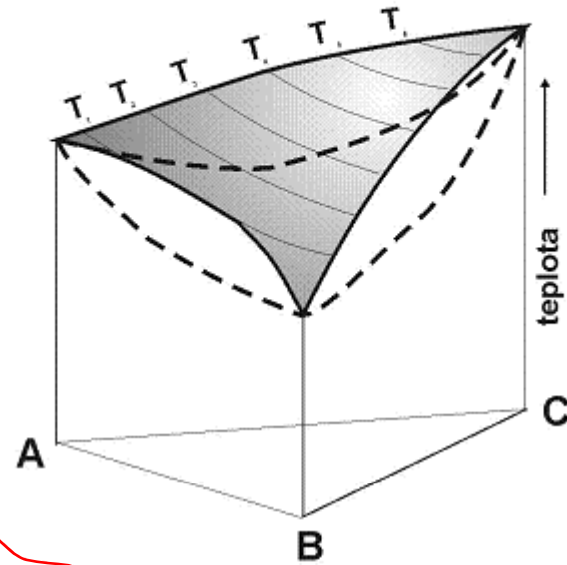
ak $f = 1$ (trivariantná sústava $\nu = 4$)

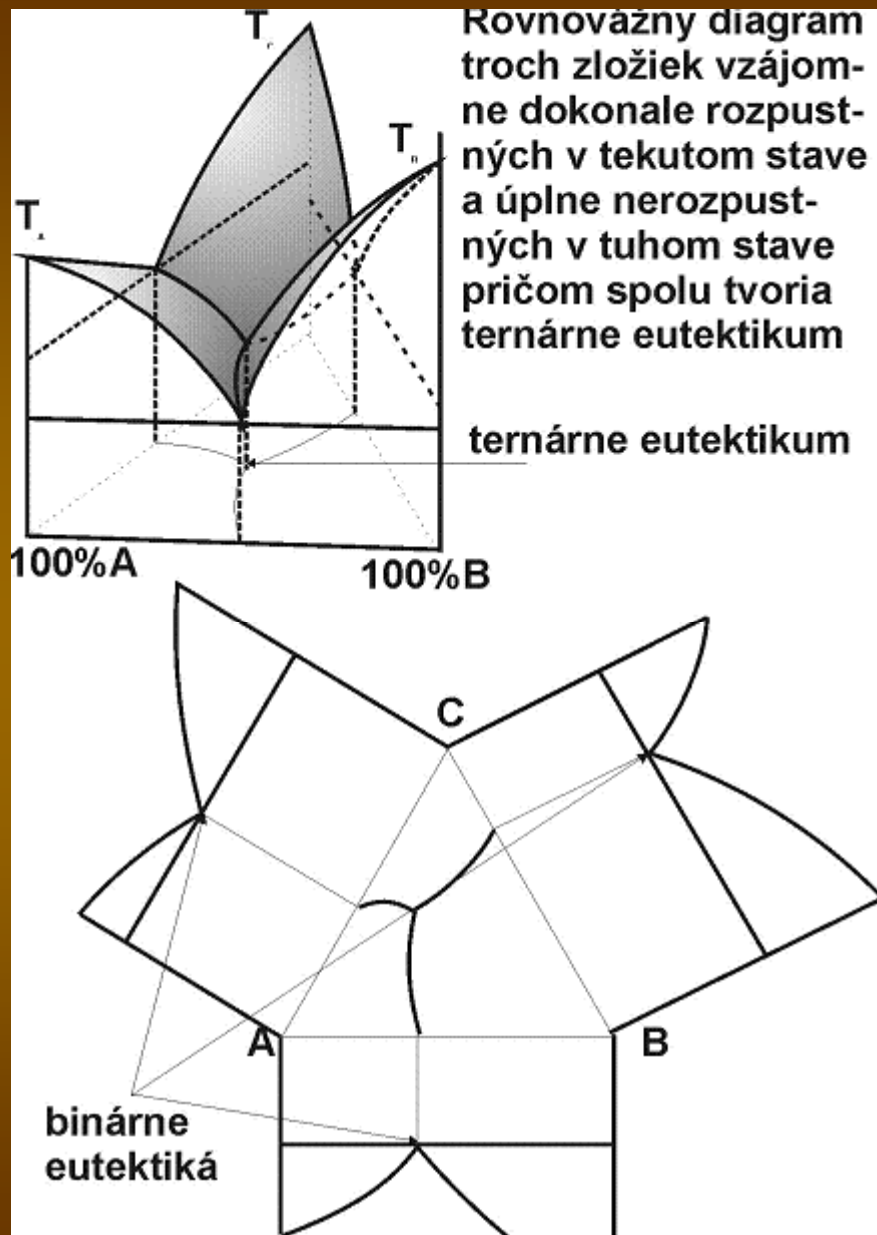
$T, p, c_A, c_B \Rightarrow c_C$ je určená

ak $p = \text{konšt.}$

ternárna sústava – Gibbsov koncentračný trojuhoník

Kovnovazny diagram troch zložiek vzajomne dokonale rozpustných v tekutom aj tuhomstave



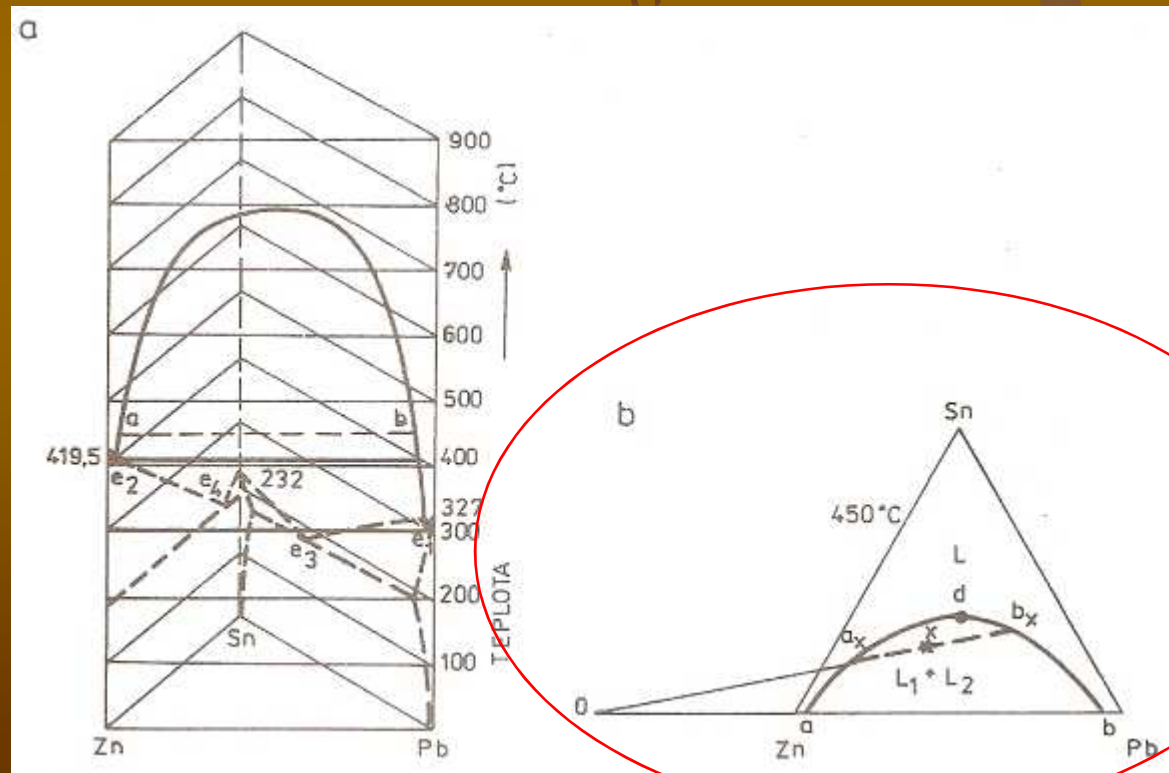


Trojzložková heterogénna sústava (v rovnováhe s dvoma kvapalnými fázami)

ak $f = 2$ (trivariantná sústava $\nu = 3$)

izobaricko-izotermický rez ($p = \text{konšt.}$ a $T = \text{konšt.}$)

- možno ľubovoľne meniť len $c_A \Rightarrow c_B$ je dané tzv. binodálnou krivkou odmiešania (vyžitie v hutníctve pri výrobe a rafinácii kovov)



Obr. Izobaricko-izotermický rez pri $T = 450^\circ\text{C}$

Termodynamika fázových premien

- stabilný stav má minimálnu hodnotu G
- v rovnováhe 2 fáz sú G rovnaké
- termodynamické funkcie G, F závisia na chemických parametroch sústavy (chem. zloženie, typ štruktúry) ako aj na nechemických parametroch (hranice zrn, pružné deformácie)

$$\Delta G = \Delta G' + E_S + E_D$$

mechanická voľná energia deformačná

> 0

zmena chemickej voľnej entalpie

mechanická voľná energia povrchová

- transformácie prebiehajú len v smere $\Delta G < 0$

Metódy určovania fázových rovnováh

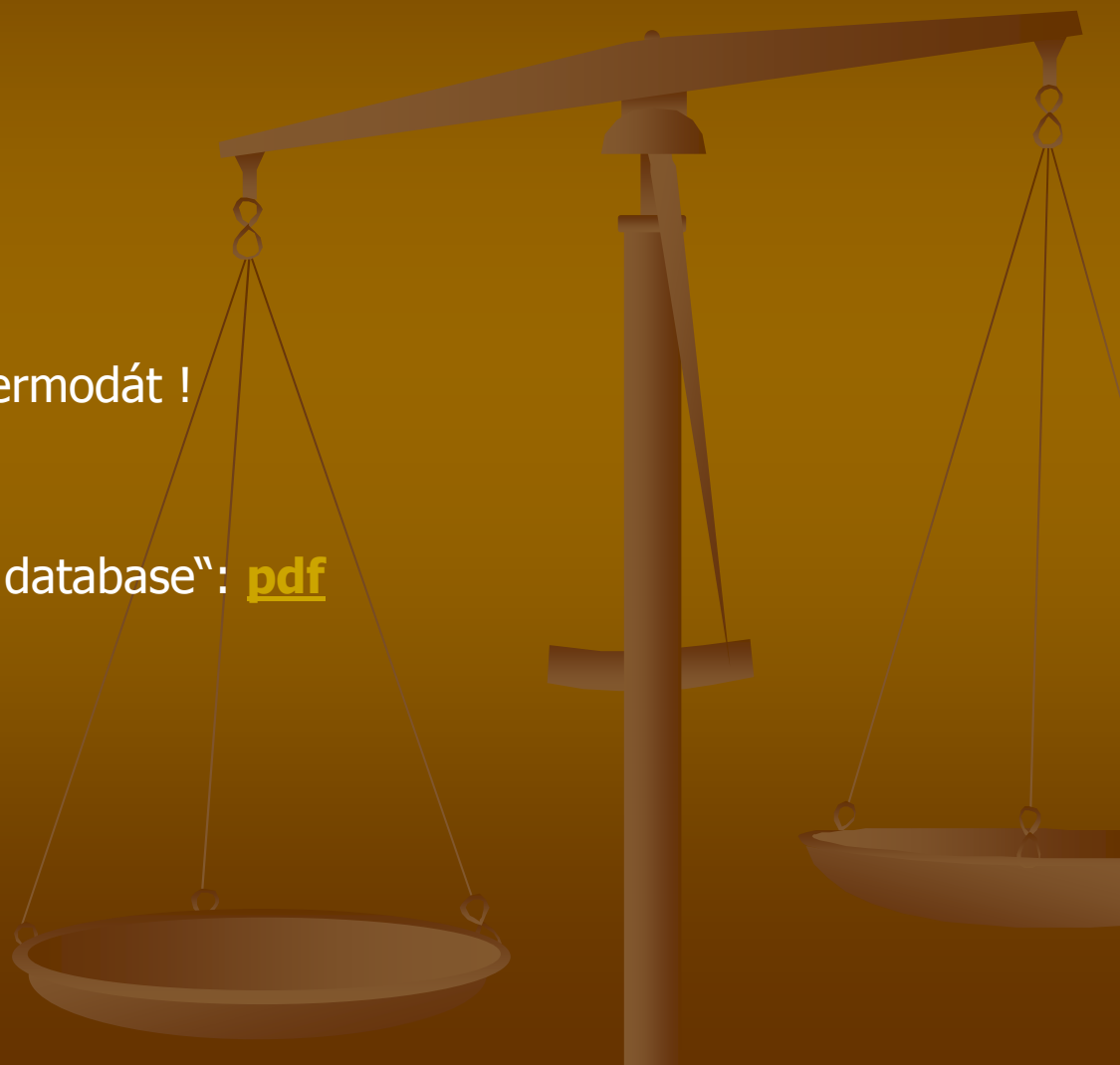
- ❖ termická analýza, dilatometrická, röntgenová alebo metalografická analýza (i,f)
- ❖ od experimentálno-výpočtových až po čisto výpočtové
- ❖ SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), periodiká CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams Thermochemistry

THE FactSage 5.0 DATABASES

<http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/>

- databáza oxidov
- databáza sulfidov
- databáza Al
- databáza farebných kovov
- databáza nukleárna
- vrátane detailného popisu termodát !

Pre predstavu „what is behind database“: [pdf](#)



Search

Database Documentation

  [Summary of databases](#)

  [How to use the databases](#)

 [The old FactSage 5.0 FACT databases](#)

 Search Phase Diagrams:

 [\[FACT53\] - FACT 5.3 compound database, list of compounds](#)

 [\[ELEM\] - FactSage elements database](#)

[\[SGPS\] - SGTE pure substances database, list of compounds](#)

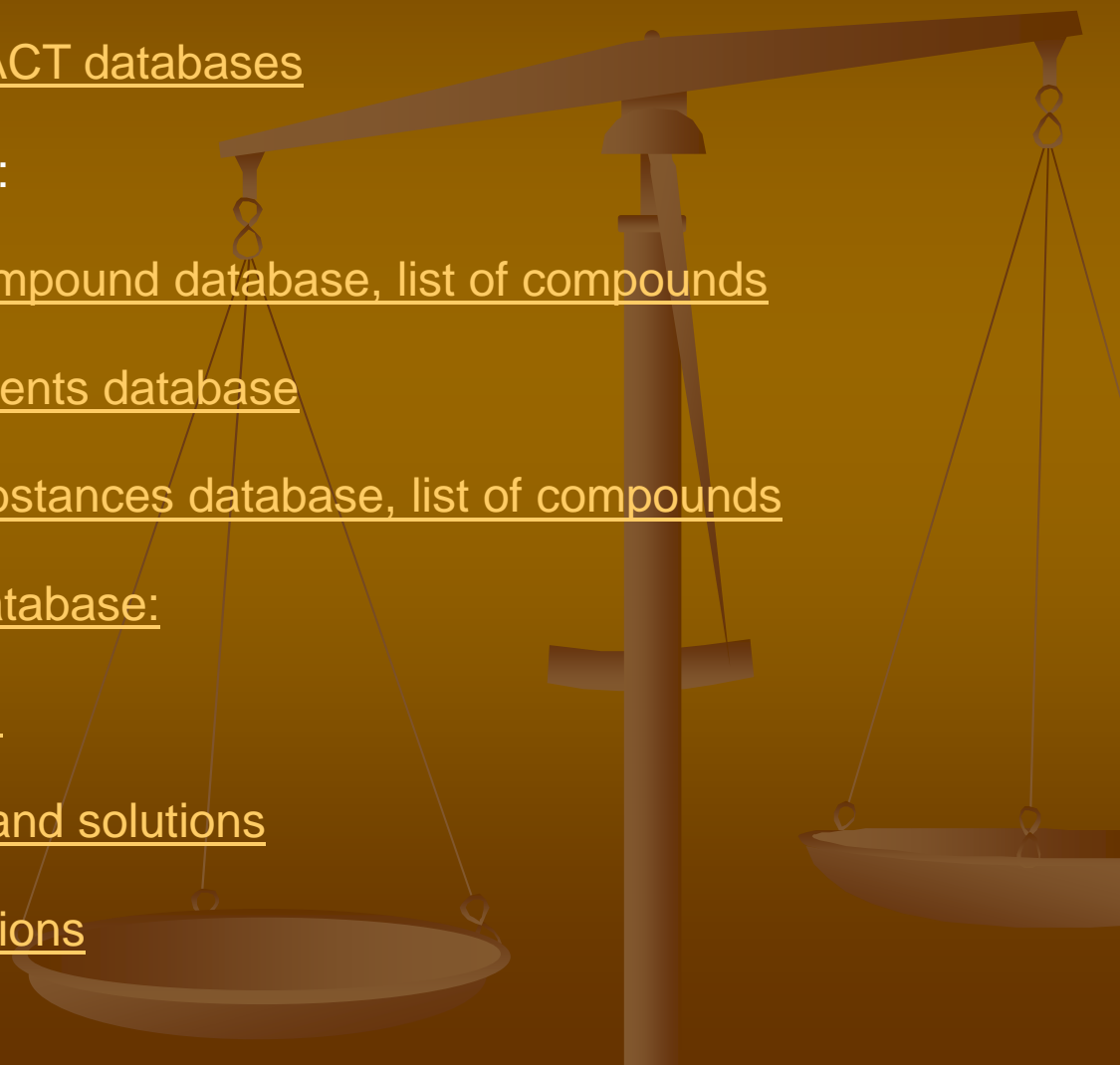
 [\[FToxid\] - FACT oxide database:](#)

 [- general description](#)

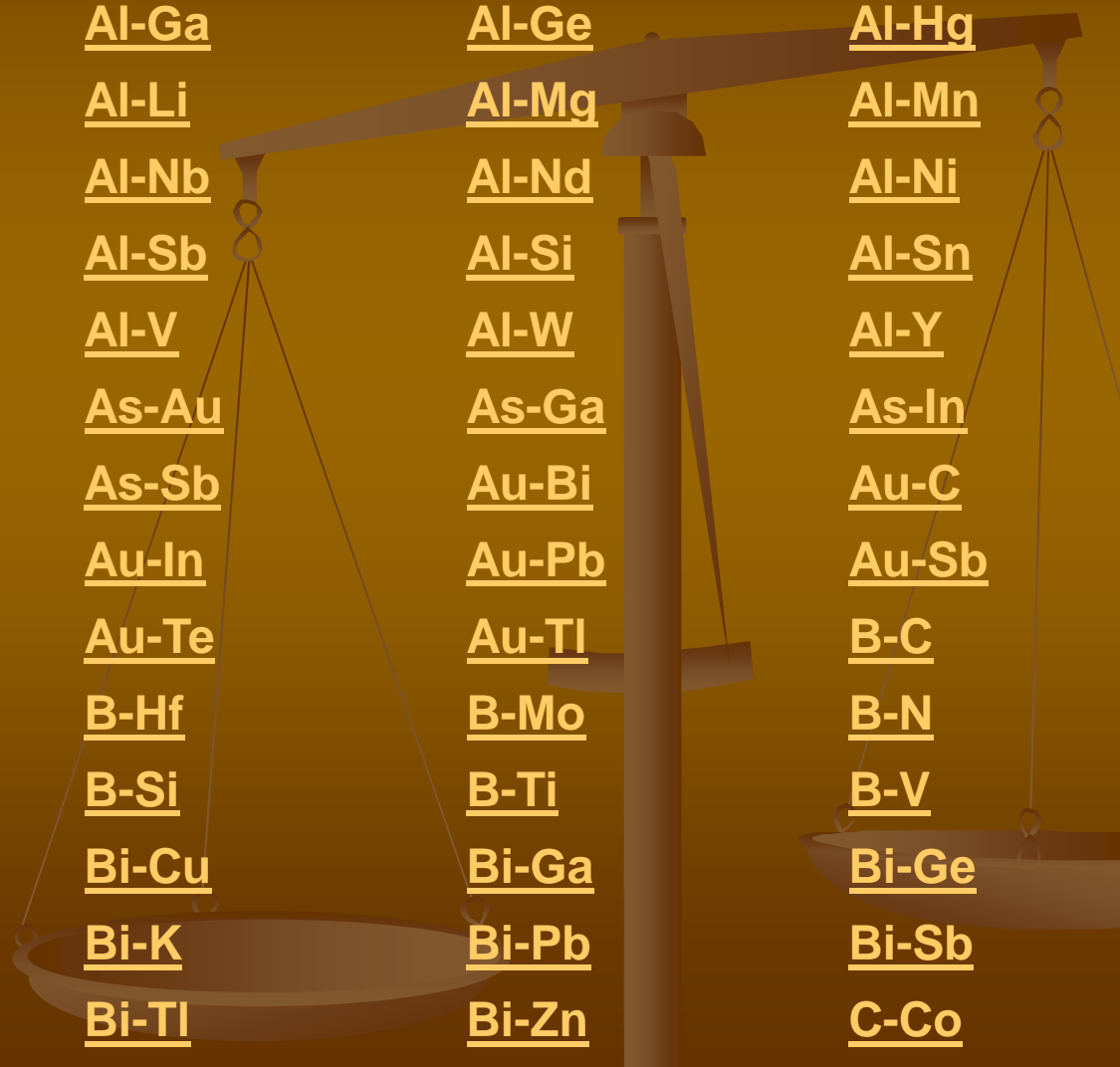
 [- list of compounds and solutions](#)

 [- description of solutions](#)

 [- phase diagrams](#)

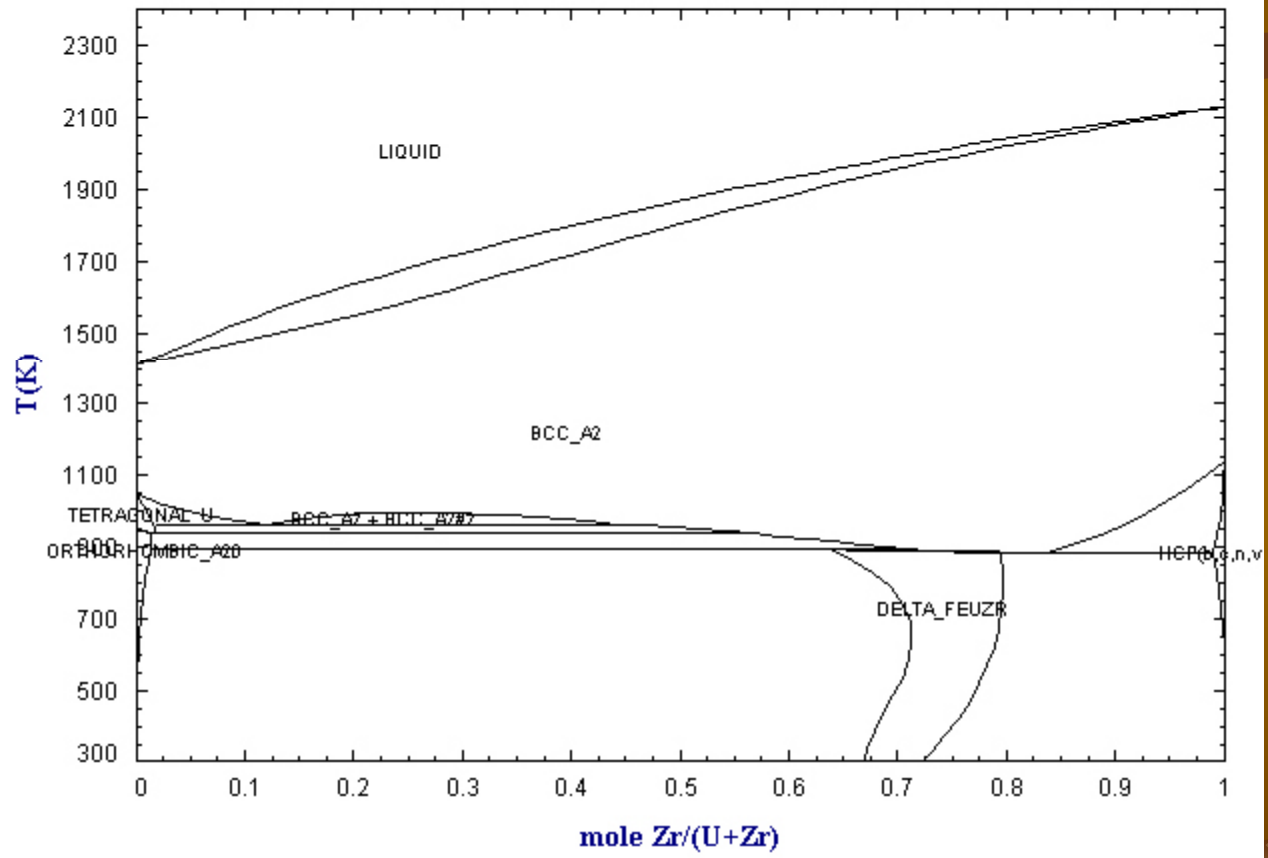


<u>Ag-Al</u>	<u>Ag-Au</u>	<u>Ag-Bi</u>	<u>Ag-Cu</u>	<u>Ag-Ge</u>
<u>Ag-In</u>	<u>Ag-Mg</u>	<u>Ag-Pb</u>	<u>Ag-Sb</u>	<u>Ag-Si</u>
<u>Ag-Sn</u>	<u>Ag-Zn</u>	<u>Al-As</u>	<u>Al-Au</u>	<u>Al-B</u>
<u>Al-Bi</u>	<u>Al-C</u>	<u>Al-Ca</u>	<u>Al-Ce</u>	<u>Al-Cr</u>
<u>Al-Cu</u>	<u>Al-Fe</u>	<u>Al-Ga</u>	<u>Al-Ge</u>	<u>Al-Hg</u>
<u>Al-In</u>	<u>Al-La</u>	<u>Al-Li</u>	<u>Al-Mg</u>	<u>Al-Mn</u>
<u>Al-Mo</u>	<u>Al-N</u>	<u>Al-Nb</u>	<u>Al-Nd</u>	<u>Al-Ni</u>
<u>Al-P</u>	<u>Al-Pb</u>	<u>Al-Sb</u>	<u>Al-Si</u>	<u>Al-Sn</u>
<u>Al-Ta</u>	<u>Al-Ti</u>	<u>Al-V</u>	<u>Al-W</u>	<u>Al-Y</u>
<u>Al-Zn</u>	<u>Al-Zr</u>	<u>As-Au</u>	<u>As-Ga</u>	<u>As-In</u>
<u>As-P</u>	<u>As-Pb</u>	<u>As-Sb</u>	<u>Au-Bi</u>	<u>Au-C</u>
<u>Au-Cu</u>	<u>Au-Ge</u>	<u>Au-In</u>	<u>Au-Pb</u>	<u>Au-Sb</u>
<u>Au-Si</u>	<u>Au-Sn</u>	<u>Au-Te</u>	<u>Au-Tl</u>	<u>B-C</u>
<u>B-Cr</u>	<u>B-Fe</u>	<u>B-Hf</u>	<u>B-Mo</u>	<u>B-N</u>
<u>B-Nd</u>	<u>B-Ni</u>	<u>B-Si</u>	<u>B-Ti</u>	<u>B-V</u>
<u>B-W</u>	<u>Ba-Cu</u>	<u>Bi-Cu</u>	<u>Bi-Ga</u>	<u>Bi-Ge</u>
<u>Bi-Hg</u>	<u>Bi-In</u>	<u>Bi-K</u>	<u>Bi-Pb</u>	<u>Bi-Sb</u>
<u>Bi-Si</u>	<u>Bi-Sn</u>	<u>Bi-Tl</u>	<u>Bi-Zn</u>	<u>C-Co</u>



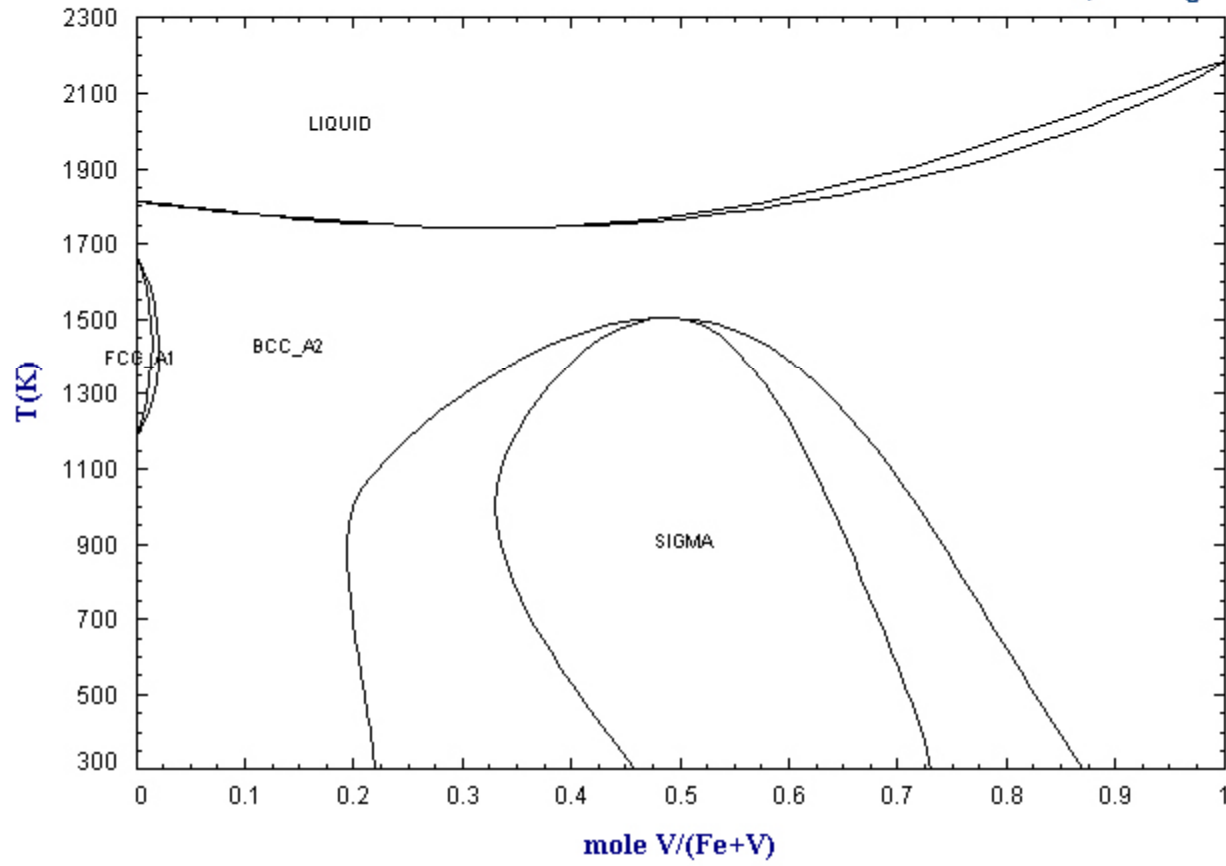
U - Zr

Data from SGTE alloy databases (revised 2004)



Fe - V

Data from SGTE alloy databases (revised 2004)



Termodynamika pri kryštalizácii kovov

- fázová premena s rastom zrn (riadeným prenosom tepla)
- vznik stabilných zárodokov a následný rast
- podchladenie taveniny

vznik stabilných zárodokov

$$\Delta G_Z = -V\Delta G_V + \eta V^{\frac{2}{3}}\gamma$$

objem zárodku tvarový súčiniteľ

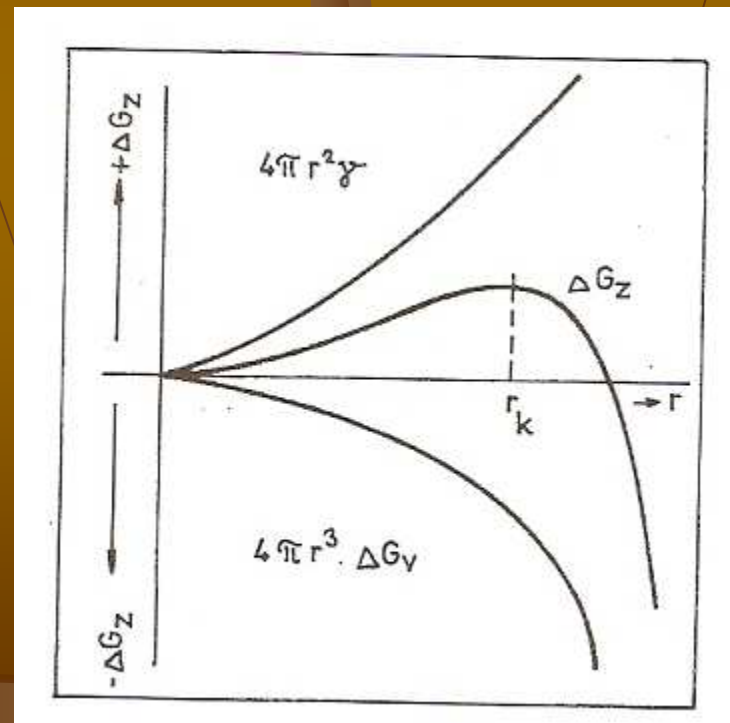
iba ak ich G je nižšia ako G kvapalného stavu

guľové zárodky

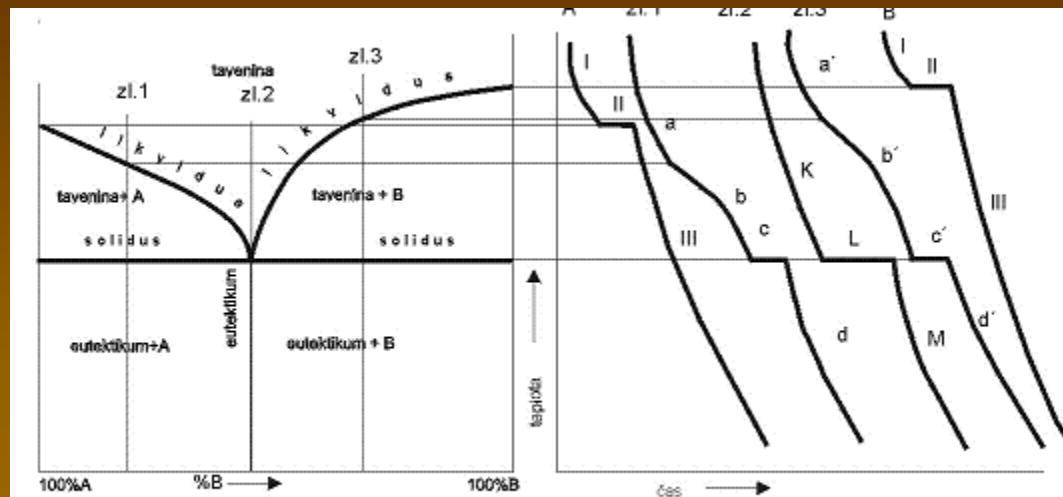
$$\Delta G_Z = -\frac{4}{3}\pi.r^3.\Delta G_V + 4.\pi.r^2.\gamma$$

Aktivačná G nukleácie

$$\Delta G_k = \frac{16.\pi.\gamma^3}{3.(\Delta G_V)^2}$$



Obr. Priebeh hodnoty ΔG_Z od polomeru zárodku



Popis kriviek ochladzovania jednotlivých zliatin:

zložky A a B: I-ochladzovanie taveniny

II-nonvariantná kryštalizácia zložky A resp.B

III-ochladzovanie stuhnutej zložky A resp.B

zliatina 1: a-ochladzovanie taveniny

b-kryštalizácia zložky A

c-nonvariantná kryštalizácia zvyšku taveniny o eutektickom zložení na eutektikum

d-ochladzovanie zliatiny z1

zliatina 2 s eutektickým zložením:

K-chladnutie eutektickej taveniny

L-nonvariantná kryštalizácia celého objemu taveniny

M-ochladzovanie eutektika

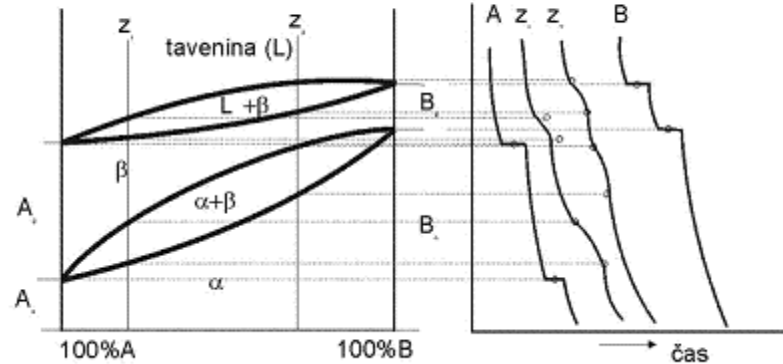
zliatina 3: a'-ochladzovanie taveniny

b'-kryštalizácia zložky B

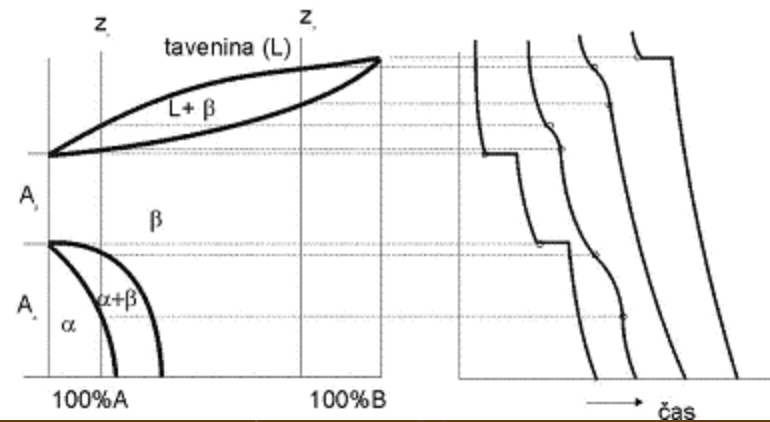
c'-nonvariantná kryštalizácia zvyšku taveniny o eutektickom zložení na eutektikum

d'-ochladzovanie stuhnutej zliatiny 3

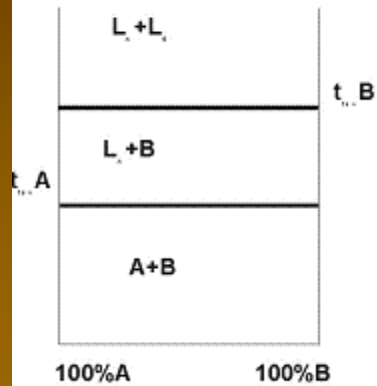
Dve zložky A a B su dokonale rozpustne v tekutom stave, v tuhom stave majú po dve alotropické modifikácie. Vysokoteplotné modifikácie sú vzájomne dokonale rozpustné a rovnako aj nízokoteplotné modifikácie.



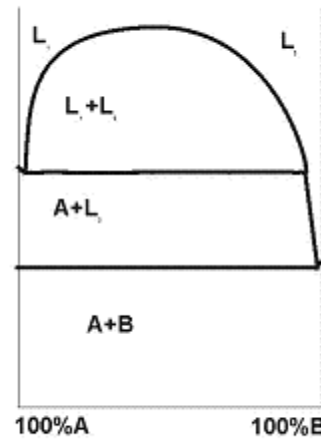
Dve zložky sú dokonale rozpustné v tekutom stave. V tuhom stave má zložka A dve modifikácie, zložka B jednu. Vysokoteplotná modifikácia zložky A sa dokonale rozpúšťa so zložkou B, nízokoteplotná modifikácia obmedzene rozpúšťa zložku B



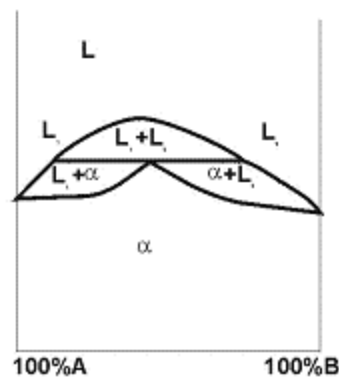
Dve zložky sú úplne nerozpustné v tekutom aj tuhom stave



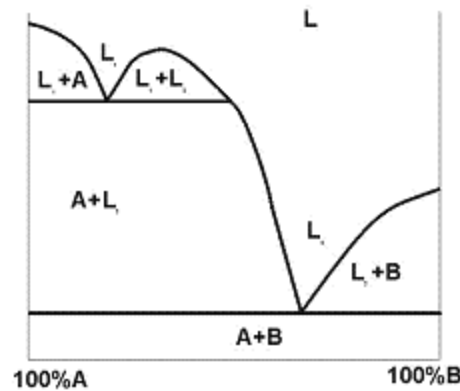
Dve zložky sú čiastočne rozpustné v tekutom stave a úplne nerozpustné v tuhom stave



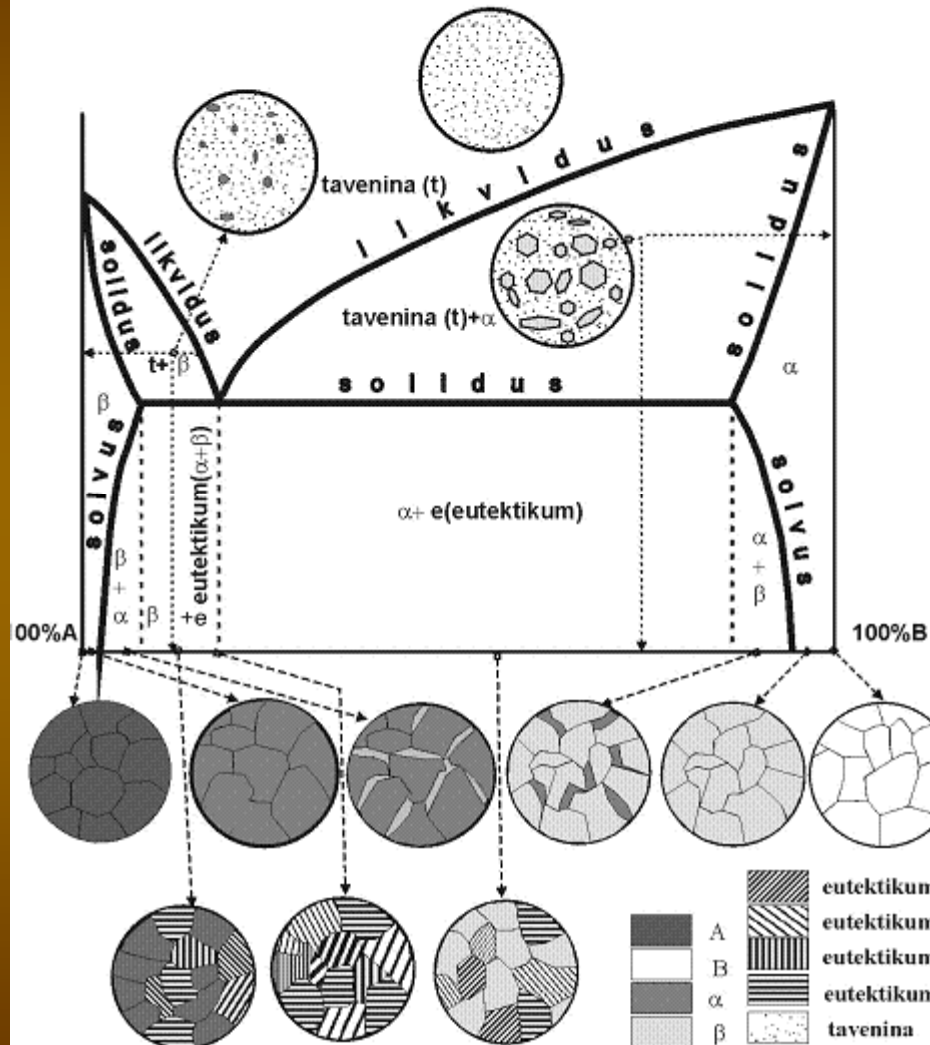
Dve zložky sú v tekutom stave obmedzene rozpustné v tuhom stave sú úplne rozpustné a majú medzi sebou syntetickú reakciu



Dve zložky sú vzájomne obmedzene rozpustné v tekutom stave, v tuhom stave sú vzájomne nerozpustné pričom medzi taveninami majú monotektickú reakciu a v tuhom stave majú eutektickú reakciu



Dve zložky sú dokonale rozpustné v tekutom stave a vzajomne obmedzene rozpustné v tuhom stave pričom spolu tvoria eutektikum



Rovnovazny binarny diagram dvoch zložiek dokonale rozpustných v tekutom stave. V tuhom stave je zložka B čiastočne rozpustná v zložke A, zložka A je nerozpustná v zložke B. Medzi zložkami sa vytvára chemická zlúčenina $A_n B_m$ s nepravým bodom topenia.

