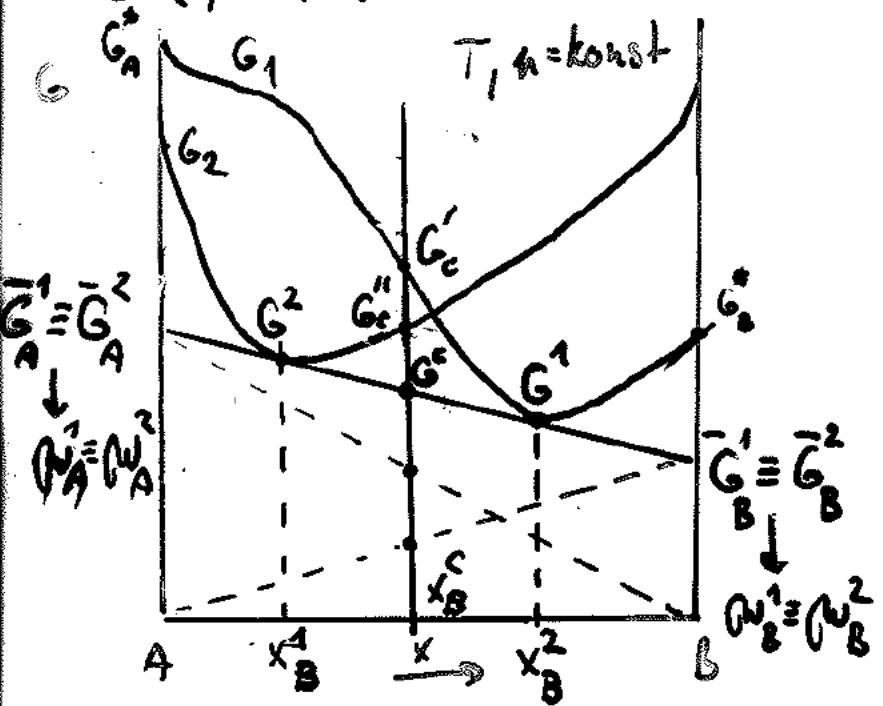


# Řešení fázové rovnováhy

Integrální a diferenciální podmínka fázové rovnováhy

# Termodynamické podmínky fázové rovnováhy

úvod (příklad binární s.):



$$1 = x_B^c + x_A^c \text{ at } a \dots$$

$$G^c = \frac{G^{\text{total}}}{n_g} \quad n_g \dots \text{celkový počet molů v soustavě}$$

$$G^c = G^2 \cdot n_2 + G^1 \cdot n_1 = G^2 \cdot \frac{x_B^2 - x_B^c}{x_B^2 - x_B^1} + G^1 \cdot \frac{x_B^1 - x_B^c}{x_B^2 - x_B^1} \quad (1)$$

$$G^c = \bar{G}_A^1 \cdot x_A^c + \bar{G}_B^2 \cdot x_B^c \quad (2)$$

# Integrovaná podmínka fázové rovnováhy (min. energie)

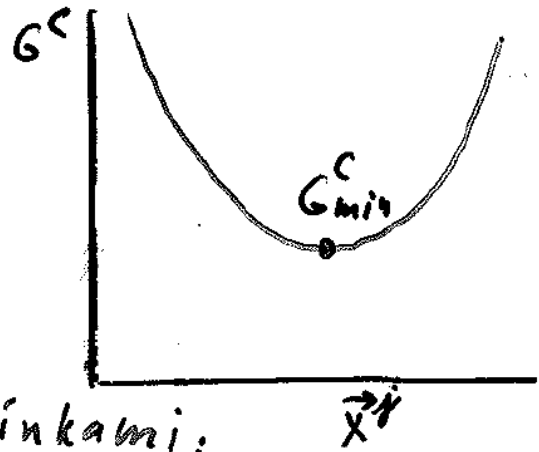
fázový podíl

$$G^{\text{tot}} = G^c = \sum_{j=1}^f p_f(\vec{x}^f) \cdot G^f(n, T, \vec{x}^f) !$$

0  $h_j$  [J/mol]  $j=1$

$$\text{kde } \vec{x}^f = (x_1^1 \dots x_{s1}^1 \dots x_1^j \dots x_{sj}^j \dots x_1^f \dots x_{sf}^f)$$

$$a \quad x_{\lambda}^j = g(n^j) \quad \vec{n}^j = (n_{11}^j, n_{21}^j, \dots, n_{s1}^j)$$



∇ hledání minima je vázané podmínkami:  $\vec{x}^f$

1. zákon zachování hmoty pro každou složku  $i=1, s$

$$n_i^c = n_i^1 + n_i^2 + \dots + n_i^j + \dots + n_i^f$$

2. podmínky zachování stechiometrie stechiom. fází

$$a \cdot n_1^j + b \cdot n_2^j + \dots = 0 \quad \text{napr.: } j = \text{Al}_2\text{O}_3: \quad 3 \cdot n_{\text{Al}} - 2 \cdot n_{\text{O}} = 0$$

3. podmínky elektro neutrality (+) = (-) (pokud složky nesou náboj)

Důležitá vlastnost:

∇ vázané podmínky jsou při zvolení látkových mn. jako var. lineární ∇

# Algoritmus výpočtu rovnh. fáz. složení (ternární <sup>příklad</sup> soust Fe-C-C)

složky: Fe, C, C ( $s=3$ )

stabilní fáze: unární soust.  
(500 - 1800K)  
(Fe převládá)  
Fe (bcc, fcc,  $\ell$ )  
C (bcc,  $\ell$ )  
C (grafit)

nové fáze binárů

Fe-C ( $\sigma$ )

Fe-C  $M_3C$

C-C  $M_7C_3, M_{23}C_6$

Nové ternár:  $\emptyset$

(viz princip konvergence)

$\Rightarrow$  8 možných fází ( $j=8$ )

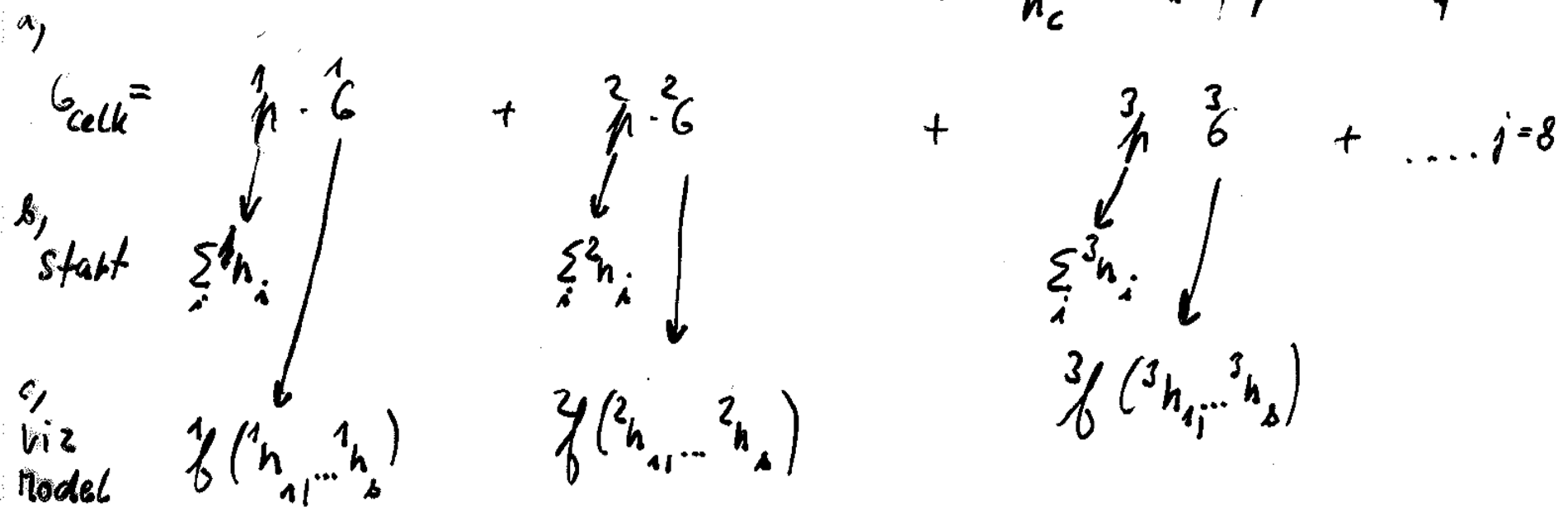
Max. počet koex. fází:  $f_{\max} = s + 2 = 5$

pokud  $p, T = \text{konst}$ :  $f'_{\max} = 5 - 2 = \underline{\underline{3}}$

# Postup "výpočtu fáz rovnováhy soustavy" (1 tie-angle)

Metoda: Integrální podm. fázové rovnováhy  
+ více mřížkový model fáze

Představa: 1 mol směsi složek o  $x_i = \frac{n_i}{n_c} = c_{hi}$ ,  $p = 101325$ ,  $T = xK$



<sup>dy</sup> hledání vázaného minima (podm: zach. hmoty, stechiom)  
úboje

<sup>sy</sup> v minima  $G_{\text{celk}}$   $\sum \mu_i \neq 0$   $\sum \mu_i = 0$   $\sum \mu_i \neq 0$   
(fáze je stab.) (fáze je nestab.)

f, výpočet  $\mu_i$  z  $\mu_i$  g, zanesení do diagramu  
h, opakování pro jiné  $\mu_i$  i, tvorba fáz. diagramu.

# Diferenciální podmínka FR

Diferenciální podmínka fázové rovnováhy  
(rovnost potenciálů)

V minimu  $G_{\min}^c$  platí:  $dG^c = 0 = \sum_i \sum_j \frac{\partial G^c}{\partial n_i^j} dn_i^j$  (1) <sup>vázaná podmínka</sup>  
! matematickém

Platí i Gibbsova - Duhemova rovnice (pro soustavu v t.č. rovnováze)

$$0 = \sum_{i=1}^r n_i^j \cdot dG_i^j \quad (2)$$

Definice potenciálu složky  $k$  ve fázi  $j$

$$\left( \frac{\partial G^c}{\partial n_k^c} \right)_{n_i, T, n_{k \neq k}^c} = \mu_k^c$$

$$\left( \frac{\partial G_i^j}{\partial n_k^j} \right)_{n_i, T, n_{k \neq k}^j} = \mu_k^j$$

ve fázi

der. celk.  $G^c$   
dle  $n_k^c$

⇒ Řešení problému hledání fázové rovnováhy lze získat  
 1 řešením soustavy rovnic:

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{w_1}^1 = p_{w_1}^2 = \dots = p_{w_1}^j = \dots = p_{w_1}^f \\ p_{w_2}^1 = p_{w_2}^2 = \dots = p_{w_2}^j = \dots = p_{w_2}^f \\ \vdots \\ p_{w_s}^1 = p_{w_s}^2 = \dots = p_{w_s}^j = \dots = p_{w_s}^f \end{array} \right.$$

kde:  $p_{w_k}^j = p_{w_k}^0 + RT \ln a_k^j$  standardní stav

$a_k^j = x_k^j \cdot \gamma_k^j$

Aplikace na dvoufázovou rovnováhu v dvousložkové soustavě

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{w_1}^0 + RT \ln a_1^1 = p_{w_1}^0 + RT \ln a_1^2 \\ p_{w_2}^0 + RT \ln a_2^1 = p_{w_2}^0 + RT \ln a_2^2 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} RT \ln a_1^1 = RT \ln a_1^2 \\ RT \ln a_2^1 = RT \ln a_2^2 \end{array} \right.$$

⇒ fázové rovnováhy je dosaženo pokud:

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1^1 = a_1^2 \\ a_2^1 = a_2^2 \end{array} \right\} \text{ platí i obecně } a_i^1 = a_i^2 = \dots = a_i^j$$

⇒ v rovnovážném stavu má aktivita i potenciál stejnou hodnotu ve všech fázích soustavy.



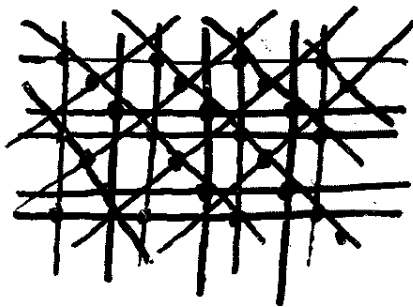
# Aplikace pro vícemřížkový model

## Více mřížkový model fáze

(1980, Švédsko): Bo Sundman, J. Ågren: J. Phys. Chem. Solids, vol. 42, 297-301, 1981

Př.: soustava Fe-Cr-Ni-C, fáze - sigma (G)

kryst. mřížka:



polohy trojího diahu  $(Fe, Ni)_8 Cr_4 (Fe, Ni)_{18}$

pod mřížka	ložka	stech. koef
1	$\begin{pmatrix} Fe & \emptyset & Ni & \emptyset \end{pmatrix}$	8
2	$\begin{pmatrix} \emptyset & Cr & \emptyset & \emptyset \end{pmatrix}$	4
3	$\begin{pmatrix} Fe & Cr & Ni & \emptyset \end{pmatrix}$	18

obecný vztah vyjadřující Gibbsovou energii libovolní fáze:

$$G(T, sloz) = \sum_I G_I^P(Y) + RT \sum_P \sum_j a_j^P \sum_i \eta_i^P \ln \eta_i^P + \sum_{I > J} \sum_I L_{IJ} P_{IJ}(Y) + G_{mag.} \quad (2)$$

$\swarrow$  referenční hladina Gibbsovou energie     
  $\swarrow$  id. entropie míšení složek v podmřížkách     
  $\swarrow$   $G^E$      
  $\swarrow$  příspěvek daný mg. vlastnostmi fáze

$Y, \eta, \dots$  určují chem. složení fáze ( $Y$  - matice mřížkových molárních podílů  $\eta$ )  
 $G_I^P, L_{IJ}, P_{IJ} \dots$  termodyn. parametry fáze závislé jen na teplotě fáze

Integrovaná podmínka fázové rovnováhy

$$G^{\text{soust.}} = \sum_{i=1}^F p_i G^i(T, \text{slož.}) \quad (1) \quad \begin{array}{l} \text{podmíněná} \\ \text{minimalizace } G^{\text{soust.}} \\ \text{(vhodná num. metoda + PC)} \end{array}$$

za dodržení podmínky: zachování hmoty a stechiometrie  
hledáme takovou kombinaci proměnných (složení fází) tak,  
aby  $G^{\text{soust.}}$  byla minimální.

Výsledkem je:  $p_i$  a složení fází ( $p_i = 0$  pokud ex. fáze  $k=i$  není  
v soustavě za daných podmínek  $T, \text{slož.}$  možná)

# Vlastnosti teoretického modelu CALPHAD

1. Princip hierarchie: úplný soubor t. p. všech fází existujících v dané soustavě ( $G_2, L_2, L_{22}$ ) obsahuje t. p. podsoustav doplněný o specifické t. p. soustavy.
2. Princip predikce: již znalost t. p. podsoustav postačuje k provedení kvalitní predikce hranic fázových oblastí soustavy vyššího řádu.
3. Fenomenologický princip: pokud se predikované hodnoty liší od experimentálních, je možné je odstranit zavedením specifických t. p. soustav (měření či optimalizací).
4. Princip omezení konvergence: s ~~přibývajícím~~ počtem složek roste počet možných fází, ale snižují se příspěvky interakcí vyššího řádu.

# Software

Soubor programů "PD<sup>st</sup>-pp" pro výpočty fázových rovnováh:

uživatelské  
prostředí  
(C++)

+

Vlastní program  
- int. p. f. rovnováhy,  
- (vicemřížkový model  
(F77))

+

Numerická  
metoda  
(systém  
"UFO")

Lit:

"TDCOMP" (manuál), VZ 822/691, ÚF17, 1991

(Sopoušek, Kroupa)  
Dojiva

## Závěrečné poznámky k modelům pro popis $G^E(G^F)$

- Lze velmi dobře předpovědět z FD jaké vlastnosti a průběh by měly mít funkce  $G^E(G^F)$ : viz průniky křivek a tie-lines, inflexní body a pod.
- Výběh modelu, který splňuje požadavky konzistence FD a TD je složitý, neboť nejsou přesná kritéria
- metody výpočtu z kvant. mechaniky nejsou dostatečně přesné. Použití semiempirických modelů není dobře podloženo.

Rěšení za souč. stavu:

- používat modely splňující kritéria  $H + P + F + K$
- používat „frekventované modely“ s dostatečnou databází parametrů a TD.
- nesnažit se o precizní popis příliš mnoha parametry (zvážit přesnost)
- důležitý je soulad „asest“ v databázi parametrů (kritérium správnosti parametrů správně popisujících FD je soulad s TD)

Možný profit

- predikce FD z TD
  - predikce fázových diagramů soustav z popisu podsvětav
  - pochopení fázového chování látek a jejich směsí
  - správná interpretace fázového chování dle fázových diagramů
- cesta: Splynutí kv. výsledků s parametry modelů

# Diskuse

The image features a solid blue background with several white, semi-transparent lines of varying lengths and orientations crisscrossing across it. A single, thin, bright cyan horizontal line is positioned near the bottom edge of the frame. The word "Diskuse" is centered in the upper half of the image in a dark grey, sans-serif font.