

**MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ**

Přírodovědecká fakulta

**FÁZOVÉ ROVNOVÁHY**  
**A**  
**DIFÚZÍ ŘÍZENÉ PROCESY**  
**VE VYBRANÝCH SOUSTAVÁCH**  
**KOVŮ A JEJICH SLITIN**

(KOMENTÁŘ)

Brno 2002

RNDr. Jiří Sopoušek, CSc.

## Obsah

<b>I. Úvod.....</b>	<b>4</b>
<b>II. Komentář k termodynamice fázových rovnováh .....</b>	<b>8</b>
II. A. Základní nomenklatura uzavřené soustavy.....	8
II. B. Gibbsova energie čistých látek .....	12
II. C. Termodynamické podmínky fázové rovnováhy.....	15
II. D. Modely termodynamického popisu Gibbsovy energie fáze.....	16
II. D. 1. Vícemřížkový model fáze .....	18
II. D. 2. Magnetický příspěvek.....	21
II. E. Fázový diagram soustavy .....	22
II. F. Výpočet, predikce, assessment, experiment.....	24
II. G. Vybrané problémy rovnovážného experimentu slitin.....	25
II. H. CALPHAD metoda.....	26
II. H. 1. Programy a databáze k získávání fázových diagramů .....	27
II. H. 2. Vlastnosti metody CALPHAD v kombinaci s vícemřížkovým modelem.....	30
<b>III. Komentář k popisu difúzně řízených fázových procesů.....</b>	<b>32</b>
III. A. Difúze.....	32
III. A. 1. Vztažné souřadné soustavy difúze .....	33
III. A. 2. Toky difundujících složek.....	35
III. A. 3. Difúzní koeficienty .....	37
III. A. 4. Atomární mobility .....	38
III. A. 5. Difúze v nehomogenní matici.....	40
III. B. Modelování kinetiky fázových transformací.....	41
III. B. 1. Pohyblivá fázová hranice .....	41
III. B. 2. Difúze v disperzních soustavách .....	43
III. C. Programy a databáze pro modelování difúzí řízených procesů ...	45
<b>IV. Diskuse.....</b>	<b>47</b>
<b>V. Závěr.....</b>	<b>49</b>
<b>VI. Odkazy.....</b>	<b>52</b>
VI. A. Literatura.....	52
VI. B. Elektronická media a WWW-adresy.....	56
<b>VII. Rejstřík vybraných odborných anglických výrazů doplněný o české ekvivalenty .....</b>	<b>58</b>
<b>VIII. Vybrané odborné články .....</b>	<b>61</b>

## **Předmluva**

Předkládaná habilitační práce pojednává o výsledcích studia fázových rovnováh a studiu difúzí řízených dějů v soustavách kovů a jejich slitin. Studium fázových rovnováh vychází z rovnovážné termodynamiky, základem popisu kinetických procesů je termodynamika nerovnovážná. Obě specializace jsou nedílnou součástí systematické struktury oboru fyzikální chemie. Je přirozené, že základní nástroje těchto dvou termodynamických oborů byly zejména v posledních třech desetiletích rozvinuty nad rámec dřívějších klasických představ a získané poznatky jsou používány i v oblastech, kterými se klasická fyzikální chemie dříve nezabývala. Tedy například i k popisu fázových rovnováh a difúzí řízených fázových transformací soustav, kterým se věnuje i předkládaná habilitační práce.

Vlastní práce obsahuje nejprve několik kapitol, které jsou ve své podstatě komentářem o 64 stranách, jeho úkolem je v základech přiblížit metodiku, která je používána v presentované vědní oblasti a kterou autor této práce používá ve svých publikacích pro zahraniční odborné časopisy. Z nich je vybráno 14 článků na 86 stranách, které autor považuje za nejdůležitější část habilitační práce. Tyto publikace lze rozdělit do dvou skupin. První skupinu tvoří články zaměřené na fázové rovnováhy v soustavách kovů a jejich slitin s uhlíkem a dusíkem. Druhá časově i logicky následující část je tvořena články, které sledují difúzně řízené fázové procesy v těchto soustavách.

V práci je zvolen kompromis mezi podrobností a obecností. V textu jsou uvedeny základní pojmy a doplnění teorie používané v připojených článcích. Vzhledem k tomu, že připojené publikované práce vznikaly postupně, nemají místy použítu symboliku zcela identickou s komentářem.

Jednu z kapitol provázející komentář tvoří rejstřík vybraných odborných pojmů, který obsahuje anglické výrazy použité v připojených článcích doplněné o české ekvivalenty a odkazy na místa v textu komentáře mající vztah k danému odbornému výrazu.

Přečtení kapitol komentáře doplněné případně o nahlédnutí do základní citované literatury komentáře umožní čtenáři se znalostí fyzikální chemie získat základní orientaci postačující k snadnějšímu porozumění připojených prací a základnímu přehledu v dané oblasti. Podrobné informace jsou dostupné s použitím odkazů na původní či speciální literaturu v presentovaných odborných publikacích.

## I. Úvod

Zařazení studia fázových rovnováh můžeme provést nejen z pohledu obecné struktury přírodních věd jako podobor fyzikální chemie (viz [90Atk]), ale také dle postavení v následujícím řetězci, který popisuje cestu od mikrosvětla k praktické aplikaci:

*Kvantová mechanika - chemie - fyzikální chemie – termodynamika a kinetika fázových rovnováh – materiálové inženýrství - návrhy řešení - užité předměty kolem nás.*

Ze zařazení termodynamiky a kinetiky fázových rovnováh v tomto řetězci je zřejmé, že tato disciplína přírodních věd prohlubuje znalosti chemie resp. fyzikální chemie a poskytuje informace o fázovém chování soustav. Současně platí, že fázové vlastnosti určují vlastnosti fyzikální. Proto jsou fázové informace cenné pro lepší porozumění jevům [65Rys] v materiálech používaných pro konstrukční inženýrství, technologii materiálů a zejména pro jejich kvalifikované navrhování. Takové informace jsou také vyhledávány a přirozeně i ceněny zejména odborníky technických oborů a aplikovaného výzkumu.

Řada výchozích obecných poznatků, které se staly základem studia fázových rovnováh, je publikována již ve starší chemické a chemicko termodynamické literatuře. Položení prvotních základů pro teorii fázových rovnováh nalézáme v práci termodynamiků minulého století, zejména pak v pracích J. Willarda Gibbsa. Od jeho základního aparátu týkajícího se volné entalpie, počtu koexistujících fází v soustavě, chemického potenciálu, podmínek fázové rovnováhy, aktivity, atd. se termodynamika fázových rovnováh odvíjí dodnes [72Moo], [83Lup], [84Kra], [86Lei], [86Por], [90Atk]. Přibližně do 50. až 60. let tohoto století lze pozorovat v rozvoji teoretických představ o fázích [59Hum] a fázových přeměnách [52Wag], [52Gug], [58Han], [65Ell] stagnaci a v experimentálním studiu fázových diagramů ryze kvalitativní empirický přístup (např. [39Sch], [90Fre]). Prolomení stagnace [69Shu], [70Nul], [85Bar], [86Mas], [90Mas] lze přičíst především potřebě znalosti fázových diagramů slitin kovů včetně jejich slitin s uhlíkem a rozvoji moderních mikroanalytických metod umožňujících spolehlivou identifikaci a chemickou analýzu koexistujících fází (u nás impuls např. v [86Hri]). Jedním z podmiňujících faktorů byl také rozvoj výpočetní techniky [70Kau].

Zintenzivnění poptávky po fázových diagramech a především po predikcích fázových diagramů následně podnítilo snahu o hledání vhodného termodynamického popisu neideálních fází. Tato snaha vedla k intenzivní práci na modelových představách o závislosti Gibbsovy energie na celkovém

složení, teplotě a tlaku [70Hi1], [75Nyv], [83Ols], [85Hol], [94Fre], atd. Nejprve byly sledovány nízkomolekulární anorganické soustavy s nepolárními a elektricky neutrálními složkami a posléze se do oblasti zájmu dostávaly složitější fázové soustavy s makromolekulárními [92Flo], [93Ein], [97Gme] polárními složkami a složkami s elektrickým nábojem. Obširnější popis těchto modelových představ jistě zaslouží pozornosti, ale je nad rozsah tohoto textu.

Přední práce s výsledky v oboru studia termodynamiky a kinetiky fázových rovnováh v oblasti vymezené pro kovové materiály jsou dnes publikovány zejména v odborných materiálůvě zaměřených časopisech Steel Research, Zeitschrift für Metallkunde, Metallurgical Transactions, Journal of Phase Equilibria a dalších. Zvláštní postavení má časopis CALPHAD, který byl založen pod redakčním vedením L. Kaufmana v roce 1977 jako přirozená reakce na zvýšenou poptávku po prostoru pro publikace metodiky výpočtu a predikce fázových diagramů. Stejný název má i přední konference v tomto oboru. Existují i podobně zaměřené odborné časopisy, které jsou prezentovány ve formě WWW-stránek (např. The Journal of Chemical Thermodynamics, [W-JCT]).

Nejaktuálnější výsledky v oboru jsou prezentovány [W-Mee] na specializovaných pravidelných mezinárodních konferencích. Nejvíce prostoru pro termodynamiku a kinetiku kovových soustav je věnováno na konferenci „CALPHAD“, ale také na jiných pravidelných vědeckých setkáních. Například „Int. Symp. on User Aspects of Phase Diagrams“, „High Temperature Material Chemistry (IUPAC)“, „Thermodynamics of Alloys“ (TOFA), a dalších. Nezanedbatelným ale hůře dostupným zdrojem aktuálních informací jsou i výzkumné zprávy předních vědeckých skupin (např. TRITA-MAC ze Stockholmu).

Technicky a inženýrsky orientovaná odborná veřejnost se především zajímá o fázové diagramy. Jejich omezený výběr lze získat z monografií a sborníků fázových diagramů [86Mas], [90Mas], [97Lev], [98Rog], [99Owc], [00Ok1], [02Oka]. Vhodnou formou šíření fázových diagramů a jejich řezů je jejich elektronická forma na vhodném nosiči. Například na CD se běžně nabízí nejznámější sborník diagramů: Red Book (8700stran, 6000diagramů) [CD-RB], či jiné sborníky podobného rozsahu [CD-TA], [CD-pT], [CD-MB]. Druhou variantou je vystavení elektronické kopie na síti internet [W-TD].

Šíření zejména fázových diagramů v elektronické formě představuje vzhledem k rozsahu dnes zpracovávaných soustav vcelku efektivní formu jejich prezentace. Je však nutno poznamenat, že i těchto několik desítek tisíc prezentovaných fázových diagramů tvoří jen nepatrnou část z počtu možných

soustav pozorovatelných v našem vnějším okolí. Šíření grafické formy fázového diagramu ve formě elektronické kopie proto není perspektivním řešením. Správnou cestou je přímý výpočet či predikce fázového diagramu. Zvládnutí této progresivní metodiky pro neideální vícesložkové soustavy skýtá obrovské možnosti pro kvalifikované získávání fázových diagramů. Tento postup je v perspektivě podstatně efektivnější a účinnější nežli shromažďování grafických informací o fázových diagramech na zmiňovaných elektronických mediích, vyžaduje však potřebný termodynamický a výpočetní aparát založený na vhodných modelech a představách o termodynamickém chování reálných soustav. Tento přístup je již v principu zvládnut (zejména metodou CALPHAD [98Sau]), ale je nutné ho prozatím nazývat semiempirickým, neboť se opírá o termodynamický a experimentální popis fází s interakcemi mezi složkami, které nejsou získávány výpočtem z prvních principů kvantové mechaniky.

V oboru termodynamiky fázových rovnováh je nyní hlavní pozornost zaměřena na rozšiřování databází termodynamických parametrů a na experimentální verifikaci vypočtených a predikovaných výsledků. Zejména touto tematikou se zabývají i publikace presentované v této habilitační práci. Takto ověřené databáze termodynamických parametrů fází vícesložkových soustav ve spojení se specializovanými uživatelsky orientovanými programy (například databáze SSOL v kombinaci s verzí programu Thermo-Calc pro Windows [W-TC]) jsou určeny pro uživatele se specializací v jiných oborech (materiáloví inženýři, metalurgové, návrháři výrobních technologií, geologové, atd.), kteří potřebují přesné fázové diagramy či jiná odvozená rovnovážná data vícesložkových soustav.

Je reálnou skutečností, že studium fázových rovnováh podnítila zejména poptávka ze strany technologie a zpracování kovových slitin. Tento zájem podpořil vývoj v této oblasti materiálů takovým způsobem, že stávající úroveň metod pro popis termodynamických vlastností vícesložkových soustav umožňuje úspěšné výpočty a predikce fázových diagramů [98Sau] kovových soustav a kvalifikovaný design nových slitin. Tento pozitivní impuls však přináší užitek i pro studium jiných materiálů a v jiných oborech. Například pro výpočty a predikce fázových diagramů směsí anorganických a organických látek nebo polymerů [42Hug], [44Flo], [83Smi], nebo pro modelování extrakčních rovnováh včetně výpočtů rozdělovacích koeficientů z termodynamických dat soustav. Tyto metody používá i geologie při studiu fázových přeměn za vysokých tlaků a mohou posloužit i při studiu rovnováh v roztocích [73Pit], [74Pit], nebo k modelování vzniku tenkých povlaků depozicí složek z plynné fáze, atd.

Velmi důležitým přínosem metod výpočtu a predikce fázových diagramů je skutečnost, že součástí řešení fázové rovnováhy ve vícesložkových soustavách je i hodnota chemického potenciálu všech složek resp. jejich aktivit. Za předpokladu platnosti principu lokální rovnováhy je možné těchto veličin použít k modelování [W-DIC] mnoha difúzně řízených dějů. Hlavní těžiště vědeckého výzkumu v oboru se tak přesouvá ke kinetice fázových transformací řízených difúzí. Tento trend odkrývá novou kapitolu ve studiu fázových rovnováh a je stále zřetelnější. Z praktických aplikací lze stručně jmenovat například: výpočty transformačních křivek v metalurgii, optimalizace technologických procesů tepelného zpracování materiálů, simulace dendritického růstu při procesu tuhnutí, studium fázové stability svarových spojů, simulace distribučního rozdělení fází v čase, atd.

Postupný přesun priorit vědecké práce od rovnováhy ke kinetice se přirozeně zrcadlí i v názvech, tématice a obsahu nejnovějších publikací doložených v této habilitační práci. Pro tento přirozený vývoj musel být rozšířen i komentář v habilitační práci.

## II. Komentář k termodynamice fázových rovnováh

### II. A. Základní nomenklatura uzavřené soustavy

Termodynamika fázových rovnováh sleduje fázové chování především uzavřených soustav, pro které platí, že sice nedochází k výměně hmoty mezi soustavou a okolím, ale soustava reaguje na teplotu a tlak vnějšího okolí. Nečastěji je sledováno chování soustav v termické a tlakové rovnováze s okolím. Tedy za konstantního tlaku a teploty. Za těchto podmínek je kriteriem rovnovážnosti soustavy hodnota Gibbsovy energie soustavy  $G$ . Pokud by bylo chování soustavy vymezeno konstantní teplotou a objemem, pak je třeba sledovat Helmholtzovu energii soustavy  $A$  [72Moo], [83Lup], [84Kra], [90Atk].

Z fyzikálního pohledu je soustava tvořena oblastmi se stejnými fyzikálními vlastnostmi kontinua - tj. fázemi soustavy. K označení fáze bude užíván dále index  $j$ , nabývající hodnot  $j=1, 2, \dots, f$ . Obecný vztah mezi počtem stupňů volnosti soustavy  $\nu$ , počtem fází soustavy  $f$  a počtem složek tvořících soustavu  $s$  je dán Gibbsovým fázovým pravidlem [72Moo]:

$$f + \nu = s + c \quad (1)$$

kde  $c$  jsou dodatečné omezující podmínky. Za konstantní teploty a tlaku je  $c=2$ . Pokud se soustava nenachází v rovnovážném stavu nemusí být Gibbsovo fázové pravidlo dodrženo.

Látkové množství fáze v soustavě se obvykle vyjadřuje pomocí fázového molárního podílu :

$$p^j = \frac{n^j}{\sum_{j=1}^f n^j} = \frac{\sum_{i=1}^s n_i^j}{\sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^f n_i^j} \quad (2.)$$

kde  $n_i^j$  je látkové množství složky  $i$  ve fázi  $j$  a  $n^j$  je látkové množství všech složek ve fázi  $j$ .

Za složky termodynamické soustavy považujeme základní nedělitelné komponenty. Jejich vymezení je dáno hloubkou pohledu na sledovanou soustavu. Z praktických důvodů se za složky volí v souladu s použitým modelem ty základní výstavbové jednotky sledované soustavy, které při ustavování termodynamické rovnováhy nepodléhají ve sledované soustavě dalšímu dělení. Nejčastěji jsou tedy za složky soustavy voleny chemické



prvky nebo chemické sloučeniny. Hodnoty konstant, proměnných a funkcí, které nabývají pro různé složky odlišných hodnot, se označují indexem tvořeným názvem či zkratkou složky. K označení složky bude užíván dále index  $i$ , kde  $i=1,2,\dots,s$ .

Termodynamika fázových soustav se zabývá soustavami tvořenými nejrůznějšími složkami. Pokud jsou složkami kovy používá se pro takovou soustavu označení slitina. Řada technicky významných slitin obsahuje i nekovy (Si, C, N, B, ...), které často mají zásadní vliv na výsledné vlastnosti materiálu. Specifickou skupinou těchto materiálů obsahujících uhlík [90Kun] jsou oceli (uhlíkové oceli) případně slitiny obsahující dusík [90Kun]. Často i složka soustavy přítomná v malém množství zásadně ovlivňuje termodynamické a mechanické vlastnosti a to jak pozitivně (pro soustavy kovů: legura) tak i negativně (nečistoty). Soustavy kovů se složkami v určitém poměru [71Rem] mají obvykle své tradiční názvy (Fe-Cr-Ni: Nerezová ocel, Cu-Sn-(Sn-Pb-Al): bronz, Cu-Zn-(Sn-Pb-Fe): mosaz, atd.)

Složení uzavřené soustavy můžeme vyjádřit molárním zlomkem celkového složení:

$$X_i^C = \frac{\sum_{j=1}^f n_i^j}{\sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^f n_i^j} \quad (3.)$$

Složení fáze soustavy bývá často vyjadřováno molárním zlomkem fázového chemického složení:

$$x_i^j = \frac{n_i^j}{\sum_{i=1}^s n_i^j} \quad (4.)$$

Rovnovážný stav uzavřené soustavy je jednoznačně určen dle zákonů termodynamiky [72Moo], [90Atk] celkovým složením soustavy a dvojicí stavových proměnných z výběru: absolutní teplota soustavy  $T$  (resp.  $t$  pro teplotu vyjádřenou ve °C), vnější tlak  $p$  a objem  $V$ . Při změně jedné či více z těchto proměnných dochází k ustavení nového rovnovážného stavu soustavy provázenému redistribucí složek v soustavě spojenému se změnami fázového podílu  $p^j$ . Dochází k změně chemického složení fází  $x_i^j$  ( $i=1,2,\dots,s$ ,  $j=1,2,\dots,f$ ) a nezřídka i počtu koexistujících fází.

Pro elektroneutralní termodynamickou uzavřenou soustavu (tj. bez výměny hmoty či dokonce náboje s vnějším okolím) platí následující tři omezující podmínky:

Pro složky platí zákon zachování hmoty ve tvaru:

$$X_i^C = \sum_{j=1}^f p_j x_i^j \quad (5.)$$

Mají-li složky náboj, platí současně:

$$\sum_i^s \sum_j^f x_i^j q_i^j = 0 \quad (6.)$$

kde  $q_i^j$  je náboj složky  $i$  ve fázi  $j$

Pro uzavřenou soustavu obsahující stechiometrickou fázi platí dodatečné podmínky podmíněné stechiometrií fáze soustavy. Pokud považujeme fázi  $j$  za stechiometrickou sloučeninu bez vakancí (tj. míst v krystalografické mřížce s chybějícím atomem), platí pro tuto fázi matematické podmínky ve tvaru rovností, které jsou určeny stechiometrickými koeficienty složek.

Příkladem mohou být fáze jako je: cementid  $(Fe, Cr, Mn)_3C$ , karbid typu  $(Cr, Fe)_{20}(Cr, Fe, Mo)_3C_6$  nebo  $(Cr, Fe)_7C_3$ , apod. Tyto stechiometrické zápisy jsou zjednodušením obecného zápisu tvaru:

$$(1, \dots, i, \dots, s)_{a_1} \dots (1, \dots, i, \dots, s)_{a_k} \dots (1, \dots, i, \dots, s)_{a_c} \quad (7.)$$

kde se úplný seznam složek  $1, \dots, i, \dots, s$  několikrát opakuje se stechiometrickými koeficienty  $a_1, \dots, a_k, \dots, a_c$ . Takový obecný zápis je nepraktický pro běžné používání, neboť složky preferují obvykle jen pozice s určitým stechiometrickým koeficientem  $a_k$ , vhodně však poslouží k odvození následujících  $k-1$  důležitých rovnic pro fázi vykazující obecnou stechiometrii:

$$a_1 \sum_{i=1}^s n_{i2}^j - a_2 \sum_{i=1}^s n_{i1}^j = 0$$

...

$$a_1 \sum_{i=1}^s n_{ik}^j - a_k \sum_{i=1}^s n_{i1}^j = 0$$

...

$$a_1 \sum_{i=1}^s n_{ic}^j - a_c \sum_{i=1}^s n_{i1}^j = 0 \quad (8.)$$

kde  $n_{ik}^j$  je látkové množství složky  $i$  ve stechiometrické fázi  $j$  vztahující se ke stechiometrickému koeficientu  $a_k$ . Při sestavení rovností (8.) je zvoleno jako referenční látkové množství  $n_{i1}^j$  s prvním stechiometrickým koeficientem  $a_1$ .

Pokud budeme ve struktuře stechiometrické fáze hledat krystalografické pozice shodného typu (tzv. podmřížky) často zjistíme, že je těchto pozic více nežli by se jevílo ze zápisu běžným stechiometrickým vzorcem fáze. Nový podmřížkový popis typu (7.) má však opět vždy celistvé kladné stechiometrické podmřížkové koeficienty. Pokud chceme postihnout novou podmřížkovou strukturu stechiometrické fáze, je následkem odpovídající vyšší počet rovností typu (8.), které je třeba respektovat.

Při teplotě odlišné od 0 K není ve skutečnosti z fyzikálních důvodů možné, aby měla jakákoliv stechiometrická fáze strukturu ideálního krystalu. Pravidlem jsou vakanční a jiné poruchy krystalografické mřížky [84Kra]. Koncentrace těchto tzv. bodových poruch exponenciálně roste s teplotou. Nabývá však pro fáze, které běžně označujeme za stechiometrické, rovnovážných nízkých hodnot ( $x_{va} \approx 10^{-4}$ ) [84Kra]. Takto nízké hodnoty koncentrace vakancí jsou z hlediska termodynamiky fází obvykle zanedbatelné.

V řadě případů [52Bar] je však pozorováno výrazné porušení stechiometrie, které vzniká vysokou koncentrací vakancí. Za těchto okolností je třeba s koncentrací vakancí počítat a zahrnout ji do popisu fáze (například pro f.c.c. karbonitrid bohatý vanadem: (V,Fe,Cr)(C,N,Va), pro h.c.p. karbid bohatý molybdenem: (Mo,Fe,V)<sub>2</sub>(C,Va), atd.). V případě takové zásadní nestechiometrie přechází rovnosti (8.) do nerovností.

V reálných soustavách je k dosažení termodynamické rovnováhy nutné, aby byla splněna řada dalších především fyzikálních podmínek. Zejména mobilita (schopnost difúze) složek resp. atomů [W-DIC] v reálném čase musí být dostatečná a také cesta k rovnováze nesmí být znesnadněna existencí metastabilních struktur či existencí energetických bariér při tvorbě nových fázových rozhraní. Svoji nezanedbatelnou roli má i vlastní mobilita fázového rozhraní. Zejména za nízkých teplot mohou být tyto podmínky natolik omezeny, že k ustavení stavu rovnovážného nedochází v reálném čase. V těchto případech se také silně projevuje vliv výchozího stavu soustavy a uplatňují se jiné mechanismy dosažení rovnovážného stavu jako je například kooperativní segregace [01For].

Jedním ze základních cílů termodynamiky fázových rovnováh je získání řešení fázové rovnováhy v soustavě o definovaném chemickém složení za konstantních vnějších podmínek (např. tlaku a teploty). Řešením rozumíme soubor kvalitativních a kvantitativních informací o fázové rovnováze. Zejména se jedná o určení fázových dat tj. výčet fází v rovnováze, jejich fázový podíl a fázové složení koexistujících fází. Řešení umožňuje získat i tzv. termodynamická data. Tedy chemické potenciály složek  $\mu_i$ , aktivity složek  $a_i$  a další termodynamické hodnoty a funkce (např.: molární Gibbsovu energii soustavy  $G_m$  či molární Gibbsovu energii koexistujících fází  $G_m^j$ , dodatkové funkce Gibbsovy energie, slučovací entalpie fází, entropii složek, a pod.).

Odstraníme-li ze soustavy jednu či více složek, je takto vzniklá soustava podsoustavou soustavy původní. Soustava o  $s$  složkách se skládá z

$$C_s^r = \binom{s}{r} = \left( \frac{s!}{(s-r)!r!} \right) \quad (9.)$$

podsoustav o  $r$  složkách. Podsoustava a soustava vykazují z hlediska termodynamiky a fázových rovnováh řadu shodných rysů. Avšak dedukce fázových dat soustavy z fázových dat podsoustavy je nesprávná. Naopak však platí, že předpovědět (predikovat) termodynamická data soustavy z dat podsoustav možné je. Platí však, že predikce chování binární soustavy z termodynamického popisu čistých složek (predikce z unárních soustav) je obecně výrazně méně spolehlivější, nežli predikce např. čtyřsložkové (quaternární) soustavy z podsoustav ternárních.

## II. B. Gibbsova energie čistých látek

Z hlediska termodynamiky jsou pro čisté látky důležité termodynamické vlastnosti a stavové funkce (především tepelná kapacita, entropie, vnitřní energie, entalpie, Gibbsova energie, Helmholtzova energie). Tyto charakteristiky a jejich vzájemné relace uvádí aparát rovnovážné termodynamiky [72Moo], [86Por], [90Atk]. Hodnoty termodynamických stavových funkcí jsou obvykle získávány experimentálně a jsou systematicky shromažďovány [W-TD], [W-NIS], [W-STD], [W-TSP], [W-ChP], [W-PoC], [W-PSU], [W-PCS].

Pro uzavřenou soustavu vystavenou konstantnímu tlaku a teplotě je termodynamickou funkcí rozhodující o stabilitě soustavy Gibbsova energie. V případě čisté látky (jednosložková soustava) je veličinou, která podmiňuje fázové přeměny čisté látky molární Gibbsova energie možných fázových stavů za dané teploty  $T$  a tlaku  $p$  :  $G^m(T, p)$ . Připomeňme, že tato

termodynamická funkce je funkcí molární entalpie  $H^m(T, p)$  a molární entropie  $S^m(T, p)$  dle definičního vztahu:

$$G_m(T, p) = H_m(T, p) - T \cdot S_m(T, p) \quad (10.)$$

Molární entalpii  $H^m$  nelze určit absolutně a konvenčně se jí, jedná-li se o stav prvku v jeho stabilní fázové struktuře za standardních podmínek ( $T_0 = 298,15K$  a  $p_0 = 101325Pa$ , SER), přiřazuje hodnota nula. Je-li čistou látkou sloučenina, je její molární entalpie rovna její slučovací entalpii z prvků, které ji tvoří.

Hodnotu molární entropie  $S^m$  je možné vypočítat za předpokladu  $S^m(T = 0K) = 0$  (viz z III. Věta termodynamická [90Atk]) s použitím tepelných kapacit fázových modifikací sledované čisté látky za konstantního tlaku  $C_{m,j}^p$  a změn entropie při fázových přeměnách, přičemž je třeba respektovat jejich závislost na teplotě a tlaku. Hodnoty molární entalpie sloučenin a entropie čistých látek takto spočítané pro standardní podmínky (SER) jsou dostupné z termodynamických tabulek [73Hul], [91Din], [97Lev]. Za standardních podmínek lze pak snadno vypočítat Gibbsovu energii dle vztahu (10.).

Při teplotě jiné nežli standardní se termodynamické funkci Gibbsovy energie čisté látky za konstantního tlaku přiřazuje (pokud nedochází ve sledovaném teplotním intervalu  $T_0$  až  $T$  k fázové přeměně) hodnota kterou získáváme použitím vztahu:

$$G_m(T) = G_m(T_0) + \int_{T_0}^T C^p(T) dT - T \int_{T_0}^T \frac{C^p(T)}{T} dT \quad (11.)$$

kde  $C^p(T)$  je teplotní závislost tepelné kapacity čisté látky. Pro správné vystižení tepelné kapacity v závislosti na teplotě se v souladu s experimentem používá obvykle polynomů ve tvaru, který po dosazení do vztahu (11.) a následné integraci poskytuje rozvoj pro teplotní závislost molární Gibbsovy energie ve tvaru:

$$G_m(T) = a + bT + cT \ln T + d \cdot T^2 + e \cdot T^3 + f \cdot T^{-1} + g \cdot T^{-9} + h \cdot T^7 \quad (12.)$$

kde  $a, b, c, \dots, h$  jsou konstanty charakteristické pro sledovanou čistou látku v daném fázovém stavu platné pro sledovaný teplotní interval.

Závislost molární Gibbsovy energie čisté složky na teplotě (12.) lze rozšířit o člen vyjadřující tlakový příspěvek, pro který termodynamika fázových rovnováh používá tvar [98Sau]:

$$G_{press}^m = A \left[ (1 + npK)^{(1-1/n)} \right] \cdot \exp \left( \alpha_0 T + \frac{1}{2} \alpha_1 T^2 \right) \cdot \frac{1}{K(n-1)} \quad (13.)$$

kde se pro koeficient isothermní kompresibility  $K$  připouští závislost na teplotě obvykle jako:

$$K = K_0 + K_1 T + K_2 T^2 \quad (14.)$$

Pro závislost koeficientu termické roztažnosti  $\alpha_0$  i  $\alpha_1$  je možné také připustit teplotní závislost polynomického typu. Parametr  $n$  je možné obvykle považovat za konstantu charakteristickou pro danou fázi čisté látky.  $A$  je experimentálně optimalizovaný parametr s rozměrem objemu.

V závislosti na tlaku může být presentována Gibbsova energie i jiným způsobem, například Murnaghanovou rovnicí [91Din]. Často se však tlaková závislost molární entalpie i molární entropie a tedy i molární Gibbsovy energie látek v kondenzovaném fázovém stavu (kapalina, tuhé modifikace látky) v oboru nízkých a středních tlaků zanedbává. Pro plyny se někdy používá zjednodušený popis, který vychází ze stavové rovnice ideálního plynu.

Parciální derivace molární Gibbsovy energie souvisí s následujícími vybranými termodynamickými funkcemi:

$$S_m = - \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p \quad (15.)$$

$$H_m = G_m - T \cdot \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p \quad (16.)$$

$$C^p = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = -T \cdot \left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial T^2} \right)_p \quad (17.)$$

Předpokládáme-li pouze teplotní závislost Gibbsovy energie dle vztahu (12.) lze odvodit s použitím výrazů (15.) až (17.) jaký vztah mají koeficienty polynomického rozvoje  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , ... $h$  ve vztahu (12.) k vybraným termodynamickým funkcím :

$$S_m = -(b+c) - 2d \cdot T - 3e \cdot T^2 - c \cdot \ln T + f \cdot T^{-2} + 9g \cdot T^{-10} - 7h \cdot T^6 \quad (18.)$$

$$H_m = a - c \cdot T - d \cdot T^2 - 2e \cdot T^3 + 2f \cdot T^{-1} + 10g \cdot T^{-9} - 6h \cdot T^7 \quad (19.)$$

$$C^p = -c - 2d \cdot T - 6e \cdot T^2 - 2f \cdot T^{-2} - 90g \cdot T^{-10} - 42h \cdot T^6 \quad (20.)$$

Kritickou vlastností termodynamických funkcí nejen čistých látek je jejich přesnost a správnost. Na tyto vlastnosti jsou kladeny při výpočtu fázových diagramů vysoké požadavky často přesahující i možnosti experimentálních metod vedoucích k jejich získání. Z tohoto důvodu je důležitý tzv. test konzistence termodynamických dat a zejména termodynamických funkcí [83Ols].

### II. C. Termodynamické podmínky fázové rovnováhy

Termodynamika nabízí dvě ekvivalentní možnosti pro získání řešení fázové rovnováhy: použití integrální nebo diferenciální podmínky fázové rovnováhy. Integrální podmínku fázové rovnováhy můžeme vyjádřit následujícím vztahem pro celkovou molární Gibbsovu energii soustavy za konstantního tlaku, teploty a celkového složení:

$$G_m^C = \sum_{j=1}^f p^j G_m^j(p, T, X_{i=1,s}^C), \quad G_m^C \rightarrow \min. \quad (21.)$$

kde  $G_m^j$  je molární Gibbsova energie fáze  $j$  závislá na teplotě, tlaku a složení fáze. Její hodnotu modelujeme vhodnými termodynamickými modely fáze. Rovnovážný stav vykazuje nejnižší možnou Gibbsovu energii soustavy, proto řešení fázové rovnováhy získáme hledáním podmíněného minima pro celkovou molární Gibbsovu energii soustavy  $G_m^C$  dle vztahu (21.). Podmiňujícími podmínkami jsou vztahy zákonů zachování hmoty (5.), náboje (6.) a stechiometrie (8.). Z matematického hlediska se jedná o podmíněnou minimalizaci účelové funkce  $G_m^C$ . Řešení je možné s použitím speciálních matematických metod [90Luk]. Aplikace integrální podmínky fázové rovnováhy je implementována například v programech ThermoCalc [W-TC] nebo PD-pp [93Sop] a zřejmě i v komerčních programech F.A.C.T. [W-FAC] i MT-data [W-MAL], které obsahují algoritmy metody „CALPHAD“ (CALculation of PHase Diagram) [98Sau].

Diferenciální podmínka pro řešení fázové rovnováhy vychází z chemických potenciálů. Předpokladem je opět znalost závislosti molární Gibbsovy energie fáze  $G_m^j$  na teplotě, tlaku a složení. Chemický potenciál složky  $i$  ve fázi  $j$  soustavy je dán vztahem [72Moo], [90Atk]:

$$\mu_i^j = \left( \frac{\partial G^j}{\partial n_i^j} \right)_{p,T, n_{l \neq i}} = \left( \frac{\partial G_m^j}{\partial x_i^j} \right)_{p,T, n_{l \neq i}} \quad (22.)$$

Spočítáme-li všechny chemické potenciály (pro každou složku v každé fázi soustavy) a porovnáme-li jednotlivé hodnoty potenciálů pro stejné složky, získáme rovnice matematického vyjádření diferenciální podmínky fázové rovnováhy, jejichž počet je  $s \cdot (f - 1)$ . Tyto rovnice můžeme zapsat ve tvaru:

$$\begin{aligned} \mu_1^1 - \mu_1^j &= \Delta_1^j & j=2, \dots, f \\ \mu_i^1 - \mu_i^j &= \Delta_i^j & j=2, \dots, f \\ \mu_s^1 - \mu_s^j &= \Delta_s^j & j=2, \dots, f \end{aligned} \quad (23.)$$

kde  $\Delta_i^j$  nabývá pro soustavu v termodynamické rovnováze hodnoty *nula*. Praktické řešení fázové rovnováhy za použití diferenciální podmínky fázové rovnováhy se tedy provádí tak, že hledáme (pomocí vhodné numerické metody) takové složení fází, pro které nabývají chemické potenciály ve výrazech (23.) při dodržování podmínek (5.), (6.) a (8.) takových hodnot, že platí  $\Delta_i^j = 0$ .

Diferenciální podmínku fázové rovnováhy je možné vyjádřit i soustavou rovnic typu (23.) s použitím aktivit složek ve fázích  $a_i^j$  místo  $\mu_i^j$ . Pro výpočet aktivit v tomto případě použijeme výrazu:

$$a_i^j = \exp\left(\frac{\mu_i^j - \mu_i^0}{RT}\right) \quad (24.)$$

kde  $\mu_i^0$  je standardní chemický potenciál složky  $i$  tj. molární Gibbsova energie složky  $i$  ve standardním fázovém stavu  $G_m^0$ .

Pokud při řešení soustavy rovnic pro diferenciální podmínku fázové rovnováhy (23.) použijeme shodný termodynamický popis Gibbsovy energie fází jako při použití podmínky integrální a pokud budeme dodržovat stejné podmínky typu (5.), (6.) a (8.), je výsledkem shodné řešení, jako bychom použili podmínku integrální.

#### II. D. Modely termodynamického popisu Gibbsovy energie fáze

Volba vhodného termodynamického matematického tvaru pro popis závislosti Gibbsovy energie fáze na složení fáze, teplotě a tlaku, který by přesně vystihoval skutečnou experimentální závislost je klíčovým bodem při



hledání řešení fázové rovnováhy. Popis termodynamického chování neideálních kondenzovaných fází kovových soustav se v publikacích presentovaných v této práci nejčastěji opírá o tzv. vícemřížkový regulární model [81Sun]. Obecně se však v některých specifických případech mohou ukázat jako výhodnější i jiné modely [82Som], [89Tom], [93Doh], [97Ans], [79Chao]. Jako perspektivní se jeví také metoda CVM (Cluster Variation Method) [94Fon]. Objevují se rovněž metody výpočtu Gibbsovy energie fází založené na stále výraznějším příspěvku kvantové chemie [95Pet], [92Pas]. Právě od propojení kvantové chemie s termodynamikou fázových rovnováh se obecně očekává zvýšení účinnosti současných metod.

Při popisu Gibbsovy energie fáze  $G_m^j$  (horní index fáze  $j$  bude nyní v dalším textu vynecháván) současná termodynamika předpokládá aditivitu dílčích příspěvků, které se podílí na molární Gibbsově energii fáze:

$$G_m = G_{ref} + G_{id} + G_E + G_{mg} + G_P + \dots \quad (25.)$$

kde  $G_{ref}$  je referenční hladina molární Gibbsovy energie fáze (lze si ji představit jako součet Gibbsových energií složek se strukturou fáze  $f$  před smíšením),  $G_{id}$  je příspěvek ideálního míšení,  $G_E$  je dodatková Gibbsova energie vyjadřující termodynamickou neidealitu,  $G_{mg}$  je příspěvek magnetických vlastností fáze a  $G_P$  je dodatkový tlakový člen.

Rozhodující význam pro řešení fázové rovnováhy mají hodnoty molární dodatkové Gibbsovy energie  $G_E$ . Magnetický příspěvek je významný pokud vykazuje fáze magnetické vlastnosti. Výpustek ve vztahu (25.) značí, že k přesnému popisu Gibbsova energie fáze bychom měli uvážit i další členy, například energii mezifází, energii plastické deformace, energii poruch krystalové mříže [61Bue], atd. Tyto příspěvky jsou však řádově nižší energetické významnosti a jsou obvykle pro účely termodynamické stability fáze nevýznamné. Nicméně jejich studiu je oprávněně věnována pozornost jiných vědních oborů (fyzika, materiálové inženýrství, difúze, ...).

Dodatkové funkce fází ve vztahu (25.) závisí více či méně výrazněji na teplotě, tlaku a složení fáze, jejich matematický tvar je dán modelem použitým k popisu dané fáze.

Základní podmínkou pro úspěšné řešení problému fázové rovnováhy je přesnost a správnost závislosti Gibbsovy energie fáze na složení teplotě a tlaku. Vhodný model fáze musí být v souladu se základními principy termodynamiky a současně musí být schopen co nejlépe popsat Gibbsovu energii fáze v souvislosti s jejími fyzikálními charakteristikami jako je rozložení složek v krystalografické mřížce, magnetické vlastnosti, stechiometrie složení, vzájemné stabilizující resp. destabilizující interakce

složek a pod.. Aplikovaný model musí být schopen popisu fází s odlišným specifickým chováním: plynná fáze, kapalný stav, kapalný stav s asociátou částic [82Som], tuhá fáze s různou krystalickou mřížkou, regulární roztok s náhodným uspořádáním složek v krystalické mřížce, intersticiální dvoumřížkové tuhé roztoky, stechiometrické fáze o dvou či více krystalických podmřížkách, fázové přechody mezi uspořádanou a neuspořádanou formou fáze se shodnou krystalickou mřížkou, fáze s vakancemi v krystalické mřížce, spinodální rozpad a odmísení v tuhém a kapalném stavu, atd..

Modely používané pro termodynamický popis fází, které by dobře popisovaly výše zmíněné typy fází a jevy prošly během posledních tří desetiletí významným vývojem. Jedním ze současných modelů, který dobře vyhovuje většině výše uvedeným požadavků je vícemřížkový model podle Sundmana a Ågren [81Sun], kteří rozšířili předcházející dvoumřížkový model Hillerta a Steffánssona [70Hil]. Tento model lze rozšířit o příspěvek magnetických vlastností ke Gibbsově energii fáze dle [81Ind] a o popis chování fází s tendencí k uspořádanosti presentovaný Sundmanem [85Sun] a rozpracovaný Ansarou [97Ans]. Výše uvedené modelové představy jsou hlavními součástmi tzv. CAPLHAD metody [98Sau] pro výpočty a predikce fázových dat a fázových diagramů.

### II. D. 1. Vícemřížkový model fáze

Vícemřížkový model fáze je založen na představě, že v krystalografické struktuře fáze se vyskytují složky v několika typech poloh, které nejsou krystalograficky ekvivalentní. Soubor ekvivalentních poloh jednoho typu tvoří tzv. podmřížku. Z tohoto pohledu můžeme na skutečnou krystalografickou mřížku pohlížet jako na superpozici několika podmřížek. Pokud hovoříme o složce umístěné nebo difundující v podmřížce bývá obvyklé ji nazývat v anglicky psané literatuře výrazem „specie“ . v následujícím textu setrváme u používání výrazu složka, avšak toto označení bude zahrnovat i podmřížkové vakance (označení: Va) .

Vzhledem k odlišnostem v elektronové struktuře složek, pro rozdílnou velikost složek a rozdílné vzájemné interakce dochází k obsazování podmřížek složkami zjednodušeně takovým způsobem, že složky preferují často jen určitý typ podmřížky.

Obsazení podmřížek fáze znázorňujeme z pohledu složení zápisem analogickým chemickému vzorci stechiometrické sloučeniny (srovnej vztah (7.) str. 10), například  $(\text{Fe,Cr})_3(\text{N,C,Va})$ ,  $(\text{Fe,Cr})_{16}(\text{Cr,Fe})_{10}(\text{Cr})_4$  , apod. Záписy se často zkracují za použití symbolu Me či M pro kovové prvky:

Me<sub>3</sub>(N,C,Va), M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, atd. Stechiometrické koeficienty udávají v jakém poměru je počet obsaditelných míst v jednotlivých podmřížkách.

Obsah složek včetně vakancí v podmřížce lze vyjádřit molárním zlomkem, který nazýváme molární podmřížkový resp. mřížkový podíl :

$$y_i^k = \frac{n_i^k}{\sum_{i=1}^s n_i^k} \quad (26.)$$

kde  $n_i^k$  je počet molů složky  $i$  (nebo vakancí) v podmřížce  $k$ . Pro mřížkové molární podíly platí:

$$\sum_{i=1}^s y_i^k = 1 \quad (27.)$$

Celkové obsazení podmřížek je možné znázornit z matematického pohledu jako matici:

$$Y = \begin{matrix} y_1^1 & \dots & y_i^1 & \dots & y_s^1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_1^k & \dots & y_i^k & \dots & y_s^k \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_1^c & \dots & y_i^c & \dots & y_s^c \end{matrix} \quad (28.)$$

Zavedení molárních mřížkových podílů slouží k vyjádření jednotlivých příspěvků pro molární Gibbsovu energii fáze ve vztahu (25.) v podmřížkovém modelu.

První člen výrazu (25.) se nazývá referenční hladina Gibbsovy energie fáze (někdy se užívá výraz: Gibbsova energie mechanické směsi) a její hodnota je rovna hypotetické molární Gibbsově energii fáze před promísením složek v podmřížkách:

$$G_{ref} = \sum_I P_I(Y) \cdot G_I^0 \quad (29.)$$

$G_I^0$  je molární Gibbsova energie látky  $I$  (tzv. mřížková stabilita), která má krystalografickou strukturu prostorově identickou s popisovanou fází, avšak obsazení podmřížek takové, že je v každé podmřížce jen jediná složka z výběru těch složek, které tuto podmřížku obsazují. Je-li dílčí podmřížka  $k$  preferována  $s_k$  složkami existuje celkem  $\prod_{k=1}^c s_k$  takových látek. Například pokud je sledovaná fáze typu (Fe,Cr)<sub>16</sub>(Cr,Fe)<sub>10</sub>(Cr)<sub>4</sub> má suma výrazu (29.)

čtyři členy a indexy  $I$  jsou  $Fe:Cr:Cr$ ,  $Fe:Fe:Cr$ ,  $Cr:Cr:Cr$  a  $Cr:Fe:Cr$ . Pořadí složek v indexu  $I$  odpovídá pořadí podmřížek a dvojtečky oddělují složky z různých podmřížek. Mřížková stabilita struktury  $G_I^0$  je v případě, že je struktura fáze tvořené složkami definovanými indexem  $I$  reálná, dostupná z experimentálních termodynamických dat, nebo z nich extrapolovatelná. Principiálně je tato energie dostupná také z kvantově chemických výpočtů.

$P_I(Y)$  ve vztahu (29.) je součin podmřížkových podílů složek specifikovaných indexem  $I$  (např.:  $P_{Fe:Cr:Cr}(Y) = y_{Fe}^1 \cdot y_{Cr}^2 \cdot y_{Cr}^3$ , kde  $y_i^k$  nabývají hodnot dle celkového složení fáze). Součin  $P_I(Y)$  je tedy vahou mřížkové stability  $G_I^0$  a spolu s ní tím udává normalizovaný příspěvek látky  $I$  k referenční hladině Gibbsovy energie fáze.

Mřížková stabilita je závislá na tlaku a zejména na teplotě. K popisu této závislosti se užívá termodynamických polynomů shodného tvaru jako je užito pro popis Gibbsovy energie čistých složek viz vztahy (12.), (13.). Nároky na přesnost mřížkových stabilit reálných i metastabilních fázových struktur prvků a sloučenin pro výpočty fázových rovnováh jsou vysoké. Zejména požadavek přesnosti a unifikace fázových dat vedl k mezinárodní spolupráci v rámci vědecké pracovní skupiny SGTE (zkr. Scientific Group of Thermodata Europe). Účastníci v tomto projektu provedli kritické zhodnocení mřížkových stabilit vybraných 78 prvků a své výsledky publikovali [91Din]. Jejich práce je považována v současné době za standard mřížkových stabilit pro výpočty fázových rovnováh čistých prvků i jejich vícesložkových soustav.

Druhý člen ve vztahu (25.) vyjadřuje příspěvek ideálního míšení ke Gibbsově energii fáze. V případě vícemřížkového modelu se předpokládá ideální míšení v podmřížkách dle vztahu:

$$G_{id} = RT \cdot \sum_{k=1}^c \left( a_k \cdot \sum_{i=1}^s (y_i^k \cdot \ln y_i^k) \right) \quad (30.)$$

kde  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  teplota fáze v Kelvinech a  $a_k$  je stechiometrický koeficient podmřížky  $k$ .

Třetí člen výrazu (25.) reprezentuje dodatkovou Gibbsovu energii, která má původ ve vzájemné termodynamické interakci složek fáze tj. v neidealitě chování fáze. Tento příspěvek lze rozdělit dle počtu interagujících složek na příspěvky binární ( $Z=1$ ), ternární ( $Z=2$ ) a vyšší ( $Z>2$ ).

Pro interakční příspěvek platí:

$$G_E = \sum_{Z \geq 1} \sum_{IZ} P_{IZ}(Y) \cdot L_{IZ} \quad (31.)$$

kde  $IZ$  je identifikátor interakce. Výraz  $P_{IZ}$  je součinem mřížkových molárních podílů  $y_i^k$  specifikovaný identifikátorem  $IZ$  (např. je-li  $IZ \equiv Fe, Cr:Va$  pak  $P_{IZ}(Y) = y_{Fe}^1 \cdot y_{Cr}^1 \cdot y_{Va}^2$ ).  $L_{IZ}$  je tzv. interakční termodynamický parametr interakce  $IZ$ . K vystižení závislosti interakčního parametru prvního řádu na složení se obvykle užívá Redlich-Kisterův rozvoj [48Red]:

$$L_{IZ} = \sum_{v=0}^k L_{IZ}^v \cdot (y_m^k - y_n^k)^v \quad (32.)$$

kde  $L_{IZ}^v$  je koeficient Redlichova-Kisterova rozvoje a  $y_m^k, y_n^k$  podmřížkové podíly složky  $m$  a  $n$  v podmřížce  $k$ .

Koeficienty Redlichova-Kisterova rozvoje se obvykle vyjadřují jako teplotní závislost tvaru:

$$L_{IZ}^v = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T \ln T \quad (33.)$$

kde  $\alpha, \beta, \gamma$  jsou konstanty specifické pro danou interakci.

Hodnoty interakčních parametrů  $L_{IZ}$  (sloužící k vyjádření členů pro popis dodatkové Gibbsovy energie  $G_E$ ) a mřížkové stability  $G_I$  se nazývají obecně termodynamické parametry popisu fáze.

## II. D. 2. Magnetický příspěvek

Vykazuje-li fáze magnetické vlastnosti je třeba do výrazu (25.) zahrnout příspěvek magnetických vlastností fáze. Příspěvek magnetických vlastností výrazně přispívá ke Gibbsově energii zejména ferromagnetických fází [78Hil] a je dán výrazem:

$$G^{ms} = RT \ln(\beta + 1) \cdot f(\tau) \quad (34.)$$

kde  $\tau = T/T_C$ . Symbol  $T_C$  je kritická absolutní teplota změny magnetických vlastností (tj. Neelova teplota pro antiferomagnetické fáze resp. Curie teplota pro feromagnetické fáze).  $\beta$  je průměrný atomární magnetický moment.  $f(\tau)$  je funkce, která se používá pro hodnoty  $\tau < 0$  [78Hil] ve tvaru:

$$f(\tau) = 1 - \frac{1}{A} \cdot \left[ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \left( \frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] \quad (35.)$$

či je-li  $\tau > 0$  používá se tvar:

$$f(\tau) = -\frac{1}{A} \cdot \left[ \frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] \quad (36.)$$

V obou vztazích platí:

$$A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \cdot \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \quad (37.)$$

kde fázově charakteristický parametr  $p$  nabývá diskrétních hodnot. Například -1 pro fázi bcc či -3 pro fázi fcc [63Wei].

Pro vyjádření závislosti magnetických parametrů  $T_C$  a  $\beta$  (tj.  $Q$ ) na složení je používán rozvoj typu:

$$Q = \sum P_I(Y)Q_I^0 + \sum \sum P_{IZ}(Y)Q_{IZ}^E \quad (38.)$$

kde  $Q_I^0$  jsou charakteristické kritické teploty  $T_I^C$  nebo atomární magnetické momenty  $\beta_I$  látek  $I$ . K vyjádření  $Q_{IZ}^E$  tj. magnetických parametrů interakcí typu  $IZ$  se zejména při použití metody CALPHAD [98Sau] (viz dále kap.II. H) užívá obdobného rozvoje jako ve vztahu (32.). Parametry typu  $Q_I^0$  a  $Q_{IZ}^E$  se nazývají magnetickými parametry popisu fáze.

## II. E. Fázový diagram soustavy

Nalezením minima Gibbsovy energie či splněním diferenciální podmínky fázové rovnováhy (viz. kap. II. C) získáváme řešení fázové rovnováhy. Jeho nedílnou součástí je rovnovážné chemické složení koexistujících fází v termodynamické rovnováze za konstantní teploty a tlaku.

K vynesení složení koexistujících fází (tj.  $s$ - $l$  souřadnic složení) včetně rovnovážné teploty a tlaku (tj. dvě další souřadnice) je třeba  $s+1$  souřadných os. V takovém prostoru o dimenzi  $s+1$  tvoří řešení fázové rovnováhy bod (pro jednofázovou rovnovážnou soustavu) či skupinu reprezentativních bodů (v případě fázové rovnovážné koexistence více fází). Je-li obrazem řešení skupina bodů můžeme je navzájem pomyslně spojit úsečkami. Takto vzniklý útvar se dle počtu koexistujících fází nazývá v odborné anglicky psané literatuře jako tie-line (český ekvivalent: konoda), tie-triangle, tie-tetraedr, atd. V takto vymezeném prostoru tie- (resp. hyperprostoru, je-li  $s+1 > 3$ ) leží i reprezentativní bod celkového chemického složení, tlaku a teploty řešení soustavy. Vzhledem k tomu, že řešení fázové rovnováhy respektuje zákon zachování hmoty (viz vztah (5.)), je možné vypočítat ze souřadnic polohy reprezentativního bodu celkového složení soustavy a reprezentativních bodů rovnovážného složení koexistujících fází rovnovážné fázové podíly. Tento

postup vycházející obecně ze vztahů (5.) vede v jednoduchém případě dvousložkové soustavy k odvození tzv. fázového „pákového pravidla“ viz např. [84Kra].

Řešíme-li fázové rovnováhy dvou či více soustav se stejnými složkami při stejné teplotě a tlaku, které se liší v celkovém složení jen do takové míry, že reprezentativní body celkového složení soustav leží na množině bodů vymezených stejnou tie- , získáváme sice pro každou ze soustav samostatné řešení, ale tato řešení se liší pouze v molárním podílu koexistujících fází (nikoliv v rovnovážném složení koexistujících fází). Současně platí, že každé řešení takto se lišících soustav poskytuje identickou sadu chemických potenciálů resp. aktivit složek. Leží-li reprezentativní bod celkového složení soustavy mimo oblast sledované tie- , získáváme řešení, které se již liší ve všech hodnotách. Tj. i v chemických potenciálech resp. aktivitách složek.

Reprezentativní body o souřadnicích s hodnotami fázového složení, teploty a tlaku, které získáváme řešením kvalitativně stejné soustavy s postupně se měnícím celkovým složením, teplotou a tlakem ve zvoleném intervalu, tvoří specifická geometrická místa bodů - tzv. hranice fázových polí. Vybrané reprezentativní body fázového složení lze pro názornost doplnit i o příslušné konody a univariantní rovnováhy, což zvyšuje informační obsah fázového diagramu.

Celá obecně  $s+1$  dimenzionální grafická interpretace fázového stavu soustavy tvoří fázový diagram soustavy. Do fázových diagramů jsou často zakreslována i data termodynamická, zejména isopotenciální a isoaktivitní linie vybraných složek. V některých případech se k vyjádření fázového stavu soustavy používá způsobu, při kterém jednu či dokonce všechny souřadné osy složení nahradíme osou aktivity (nebo chemického potenciálu) příslušné složky. Tento typ fázového diagramu se nazývá aktivitní fázový diagram .

V reálných soustavách se můžeme setkat s jevem, kdy nedochází k nukleaci některé termodynamicky stabilní fáze, i když by její přítomnost vedla ke snížení celkové Gibbsové energie soustavy. Příčinnou tohoto jevu je obvykle zablokování difúze složek, například při nízkých teplotách (viz. bezdifúzní transformace) [84Kra] nebo zamezení nukleace jinak stabilní fáze například pro vysokou energetickou bariéru při vzniku nového fázového rozhraní. V těchto případech se ve fázovém diagramu setkáváme s hranicemi fázových polí, které nemají původ v rovnovážném ale v metastabilním stavu soustavy. Výsledný fázový diagram se nazývá metastabilní.

Chceme-li znázornit fázový diagram  $s$  složkové soustavy v rovinných souřadnicích, můžeme na ně vynést jen dvě z celkového počtu  $(s+1)$  proměnných (tlak, teplota, složení). Proto můžeme vynést celý fázový

diagram jen v případě jednosložkové soustavy. Fázové diagramy binárních a vyšších soustav jsou znázorňovány vždy jen ve formě řezů fázovým diagramem. Řez definujeme zavedením dodatečných grafických podmínek. Pokud je podmínkou konstantní tlak, jedná se o isobarický řez fázovým diagramem. Je-li podmínkou konstantní teplota hovoříme o isotermickém řezu fázovým diagramem (někdy se užívá i výraz horizontální řez) . Pokud se soustava skládá ze dvou (či z více) složek, je nutno zavést další podmínku(y) týkající se složení: konstantní obsah složky či přesně definovanou relaci mezi koncentracemi složek (např. konstantní poměr celkových koncentrací složek). Pro takový druh řezu fázovým diagramem se používá přívlastku vertikální nebo výrazu „isopleta“. Zvláštním případem znázornění fázového diagramu je Gibbsův trojúhelník [83Lup], tento způsob znázorňování isotermicky-isokoncentračního řezu soustavou však není příliš praktický pro přesné odečítání souřadnic hranic fázových poli z fázového diagramu.

## II. F. Výpočet, predikce, assessment, experiment

Je-li dostupný úplný soubor parametrů modelu pro vyjádření Gibbsovy energie pro všechny fáze soustavy a popisuje-li model s těmito parametry termodynamické chování fází soustavy přesně a správně, můžeme provést výpočet fázového diagramu soustavy. V případě, že je soubor termodynamických parametrů spolehlivý v určitém intervalu tlaku, teploty či chemického složení, ale použijeme-li tohoto souboru pro výpočet fázových dat mimo deklarovaný rozsah platnosti termodynamických parametrů, hovoříme o extrapolaci fázového diagramu. Je-li znám přesný popis termodynamického chování fází pouze pro podsoustavy je výsledkem výpočtu predikovaný fázový diagram.

Jedinou metodou pro určení spolehlivosti predikovaného či extrapolovaného fázového diagramu je jeho porovnání s reálnými fázovými daty. K jejich získání je nejvhodnější tzv. cílený experiment, jehož podstatou je využití predikovaných či extrapolovaných fázových dat (resp. řezů fázovým diagramem) k návrhu ověřovacího experimentu. Tento způsob experimentální práce umožňuje snížit náklady i rozsah experimentu tím, že jeho výsledkem je provedení experimentu pouze za vybraných podmínek sledované soustavy (např. za teplot a tlaků významných pro fázové transformace) nebo při význačném chemickém složení soustavy. Nejvhodnější je vybrat takové podmínky, při kterých získáme co nejvíce fázových informací (např. experiment v oblasti fázových poli s maximálním počtem koexistujících fází). Z tohoto pohledu se získávání spolehlivých experimentálních dat vzájemně doplňuje s kvalifikovanými výpočty a predikcemi.



Vzájemné srovnání experimentálních a teoretických výsledků soustav vyšších řádů slouží především k případnému upřesnění parametrů fází termodynamických modelů [81Sun], [W-TC] resp. k zavedení termodynamických parametrů pro popis interakcí složek vyššího řádu. Toto upřesnění parametrů je charakteristickým znakem metody CALPHAD. Takové obvykle numerické upřesnění umožňuje získat optimalizaci termodynamické parametry fází, které při výpočtu fázových dat resp. hranic fázových polí poskytuje výsledky, které souhlasí s výchozími experimentálními daty v mezích jejich statistické a experimentální přesnosti. Tento postup získání resp. upřesnění termodynamických parametrů modelu fází se nazývá anglickým výrazem assessment (volně přeloženo sesouhlasení). Termodynamickými parametry získanými prostřednictvím assessmentů soustav se průběžně doplňují konzistentní termodynamické databáze [98Mie], [01Kro] a tyto databáze jsou dále široce využívány různými uživateli mimo vlastní obor pro výpočty fázových diagramů.

## II. G. Vybrané problémy rovnovážného experimentu slitin

Nutným předpokladem k získání přesných a správných fázových dat je získání experimentálního materiálu ve stavu blízkém fázové rovnováze. Obvyklou cestou v přípravě rovnovážných struktur kovových slitin je žihání za konstantní teploty pod inertní atmosférou či vakuem [00Sop]. Doba prodlevy na sledované teplotě silně závisí na střední difúzní dráze složek. Například v oblastech teploty blízkých se  $0,5T_m$ , kde  $T_m$  je teplota tání vzorku, dosahuje žihací doba i několika měsíců a není výjimkou, že při teplotách nižších není dosaženo rovnovážného stavu ani po několika letech. Experimenty, jejichž cílem je rovnovážný stav, je třeba kombinovat i s kinetickými experimentálními studii, jejichž cílem je sledování chemických, fázových a krystalografických přeměn v čase na cestě k rovnovážnému stavu. V těchto případech se často ukazuje výrazná role výchozího stavu materiálu. Stanovení doby potřebné k ustavení stavu blízkého termodynamické rovnováze je možné také provést výpočtem – kinetickou simulací (viz. kinetická část komentáře).

Pozorování fázových struktur při vysokých teplotách „in situ“ není obvykle technicky možné, proto konečnou operací izotermního ohřevu bývá co nejrychlejší snížení teploty – zakalení. Při tomto ději se předpokládá zachování chemického a fázového složení. Fázová analýza se poté provádí již za laboratorní teploty běžnějšími speciálními analytickými postupy (pro slitiny zejména RTG difrakce, EDAX či WEDAX mikroanalýza, atd.) [86Hri]. Chemické složení koexistujících fází po rychlém ochlazení vzorku obvykle zůstává zachováno, naopak pozornost musí být věnována rozboru

krystalografické struktury, která se často po rychlém ochlazení bezdifúzními transformacemi změní (např. martenzitickou přeměnou [64Sma]). Vhodnou metodou při identifikaci krystalografické struktury fází [91Pea], [91Int] je RTG difrakce. Postup, kterým získáváme experimentální fázová data se nazývá fázová analýza.

Nejdůležitější informací získanou fázovou analýzou je fázové složení, chemické složení fází a molární podíly koexistujících fází. Tato informace je experimentálním protějškem řešení fázové rovnováhy výpočtem či predikcí.

Kompletní a přesná fázová analýza vzorku je z hlediska studia fázových rovnováh nejcennějším výsledkem. V některých případech je však úplná informace fázové analýzy experimentálně nedostupná. Například je-li fázová struktura vzorku tvořena jemně (velikost pod cca  $10^{-7}$ m) vyloučenou fází (karbidy, nitridy, ...) ve fázi majoritní. Také RTG mikroanalýza lehkých prvků (C, N, B,...) bývá obtížná a zatížena velkou chybou. V mnoha případech pomáhají speciální techniky (např. extrakční uhlíkové repliky [86Hri]) nebo použití nestandardní analytických postupů pro separaci fází či analýzu koexistujících fází.

## II. H. CALPHAD metoda

Metoda, kterou se získává řešení fázové rovnováhy vícesložkových soustav a tedy i jejich fázové diagramy, využívající některé ze dvou podmínek fázové rovnováhy (viz kap. II. C) a některého obecně přijímaného termodynamického modelu pro fáze soustavy (viz kap. II. D) se běžně označuje v anglicky psané odborné literatuře jako „CALPHAD approach“ [98San].

Hledání řešení fázové rovnováhy metodou CALPHAD představuje z matematického pohledu [90Luk] v případě použití integrální podmínky (21.) fázové rovnováhy podmíněnou minimalizací účelové funkce (celkové Gibbsovy energie soustavy). V případě použití diferenciální podmínky fázové rovnováhy (23.) se jedná o řešení soustavy nelineárních rovnic. V obou případech musí řešení vyhovovat podmínkám zákona zachování hmoty (5.), náboje (6.) a stechiometrie (8.). Z praktického důvodu jednodušší aplikace se ve většině dostupných programů pro řešení fázové rovnováhy častěji používá integrální podmínka fázové rovnováhy.

Zajímavou vlastností termodynamiky popisu fázových rovnováh je skutečnost, že nelze principiálně rozlišit změnu Gibbsovy energie mající původ v stabilizující fázové interakci složek a původ v chemické reakci. To vede k tomu, že lze použít matematický formalismus fázových rovnováh pro výpočty rovnováh vznikajících chemickou reakcí [98Yok], [W-ChP].

Názorným příkladem je vznik nové stechiometrické fáze ve vícesložkové soustavě difúzí a následnou interakcí složek, který můžeme popsat rovnicí fázové přeměny identickou s rovnicí chemické reakce shodných složek. V těchto případech není z hlediska změny Gibbsovy energie rozdílu zdali ke vzniku nové fáze došlo neideálním smíšením či chemickou reakcí. Stejně lze přistupovat i k řadě jiných problémů, při kterých soustava spěje do rovnovážného stavu interakcí složek v roli reaktantů účastnících se chemických reakcí. Například i při řešení běžných iontových rovnováh složek v roztocích [73Pit], [74Pit]. V zásadě je totiž možné běžný přístup popisu vzniku rovnováhy rovnovážnou konstantou nahradit hledáním minima energie pro soustavu chemicky reagujících složek.

### II. H. 1. Programy a databáze k získávání fázových diagramů

V současné době jsou již dostupné programy, které jsou použitelné univerzálně pro vícesložkové soustavy. Jejich součástí je obvykle i konzistentní databáze termodynamických parametrů fází pro soustavy určitého typu (např. pro kovové slitiny, silikáty, iontové roztoky a pod.). Programy se liší především uživatelským rozhraním, úrovní grafického rozhraní a schopností hledat optimální hodnoty experimentálně nedostupných termodynamických parametrů z fázových dat (optimalizační procedura - assessment). Hlavním cílem uživatelů programů jsou praktické výpočty a predikce fázových diagramů, získávání termodynamických dat a assessmenty termodynamických parametrů k rozšiřování databází.

Konzistence je základním předpokladem pro kvalifikované výpočty a především predikce fázových diagramů. Zejména důležitá je přesnost a spolehlivost termodynamických parametrů umístěných v termodynamických databázích, které vychází ze standardní databáze SGTE prvků. Přijetí standardu prvků významně podepřelo možnosti použití CALPHAD metody a je základním pilířem tvorby databází interakčních termodynamických parametrů v současnosti. Na databázi SGTE jsou postaveny i další databáze (například interakčních parametrů fází binárních a vyšších soustav), které jsou obvykle součástí dodávaného software. Přehled vybraných programových prostředků je uveden v následujícím textu.

**ChemSage/ChemApp/ChemGeo [W-CHS]** . Soubor programů a databází. Program ChemSage umožňuje výpočty vícesložkových fázových rovnováh. Obsahuje programové prostředí ChemApp pro snadnou obsluhu uživatelem, organizaci dat a zadávání výpočtů. Správce: GTT-Technologies, Aachen, Germany.

**F\*A\*C\*T** [W-FAC]. Soubor programů, databází čistých složek (COMPOUND), interakčních parametrů neideálních fází (SOLUTION). Využívá např. Margulesovy polynomy, Pitzerovy parametry, podmřížkové modely. Výpočty jsou založeny na formalismu jednotných interakčních parametrů (Unified Interaction Parameter Formalism). Umožňuje výpočet chemických (modul REACTION) i fázových rovnováh (EQUILIB). Výpočty termodynamických funkcí soustav, aktivit, chemických potenciálů.

Dodávané databáze obsahují termodynamická data a interakční parametry okolo 2400 složek, 5000 sloučenin, 80 typů neideálních roztoků vyskytujících se v keramikách, solích, slitinách, struskách, atd. Je možné využívat speciální moduly pro operace s fázovými diagramy (TOOLS, POTCOMP, FITBIN, TERNFIG TRACER). Správce: CRCT, Ecole Polytechnique, Montreal, Quebec, Canada. V současnosti je ze strany správce věnováno tomuto souboru programů maximální tvůrčí úsilí.

**HSC Chemistry** [W-HSC]. Soubor programů a databází obsahující 12 výpočtových modulů, které umožňují doplňování databází s více nežli 15000 složkami a chemickými sloučeninami. Soubor programů obsahuje modul pro Výpočty chemických reakcí a rovnováh, tepelných rovnováh a fázových rovnováh. Obsahuje také prostředky pro snadné přechody mezi používanými jednotkami, pro výpočty diagramů fázové stability, výpočty H, S, Cp a G diagramů. Správce: Outokumpu Research Oy Pori, Finland.

**MALT2** [W-MAL] a jeho vyšší verze. Materiálově orientovaná termodynamická databáze obsahující standardní hodnoty H(298K), S(298K) a tepelných kapacit okolo 5000 složek i sloučenin pro aplikaci na PC. Doplněno o programy pro výpočty chemických rovnováh a prostředky pro výpočty diagramů s chemickými potenciály složek. Správce: Kagaku Gijutsu-sha, Tokyo, Japan.

**MTS-NPL /MTDATA** [W-MTD]. Soubor programů a širokých databází s čistými sloučeninami a jejich roztoky obsahující jejich termodynamické charakteristiky. Zaměření: lehké slitiny, oceli, keramika, skla, strusky, soli, polymery, vodné roztoky a směsi plynů. Soubor programů MTDATA umožňuje výpočty fázových rovnováh v mnohasložkových vícefázových soustavách. MTDATA obsahuje moduly pro práci s fázovými diagramy a termodynamickými daty (Utility, Multiphase, Binary, Gplot, Ternary, Thermotab, Unary, Cplot and Fit and Plot). Soubor programů je

přizpůsoben prostředí UNIX, VMS alpha VAX, a systémům na bázi MS-DOS . Správce: Metallurgical Thermochemistry Section of the National Physical Laboratory (the UK's National Measurement Standards Laboratory) – NPL, člen skupiny SGTE. Správce: National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK.

**Thermo-Calc – software [W-TC].** Program umožňuje všechny operace, se kterými se setkáváme při práci s termodynamickými daty, výpočty fázových a chemických rovnováh a to zejména v neideálních soustavách. Počtem fází ani počtem složek není prakticky omezen. Obsahuje všechny nejčastěji používané modely fází mimo jiné podmřížkový model, model uspořádané fáze, model CVD, atd. Soubor programů umožňuje řešit mimo běžných výpočtů fázových a chemických rovnováh i problémy spojené s depozicí z plynné fáze, Scheil-Gulliverovu simulaci tuhnutí, výpočty a predikce vícesložkových fázových diagramů, reakce v plynné fázi, atd. Program spolupracuje s rozsáhlými databázemi čistých sloučenin a jejich roztoků zahrnujících termodynamické funkce (S, H, Cp, G, A). Databáze (na bázi SGTE s více nežli 200 typy fází a 3000 složkami) jsou zaměřeny na slitiny kovů, lehké slitiny, oceli (Fe-base), keramiku, směsi oxidů, strusky (IRSID), vodné roztoky, polovodiče, geochemické soustavy (SAXENA), atd. Ve spojení s programem DICTRA je možné simulovat i difúzně řízené děje v soustavách: posuv fázového rozhraní, hrubnutí částic, nadusičování, nauhličení, bezdifúzní transformace. Tento soubor programů umožňuje i assessment termodynamických parametrů fází. V současnosti se jedná o soubor programů s nejvyššími užitnými vlastnostmi v oblasti řešení rovnováhy a kinetiky fázových transformací. Správce: Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

**Thermodata – software [W-TER].** Soubor programů a databází zahrnující více nežli 44000 literárních zdrojů s termodynamickými parametry více nežli 4100 čistých složek, 400 binárních a 70 vícesložkových soustav. Moduly umožňují manipulaci s thermochemickými charakteristikami a funkcemi prvků sloučenin, výpočty fázových a chemických rovnováh (Gemini1 a Gemini2). Správce: Thermodata, Domaine Universitaire de Grenoble, Saint Martin de Heres, France.

**Gibbs 5.0 P-T equilibria [W-GI5].** Jednoduchý „free“ program pro jednosložkové soustavy pro počítače Macintosh. Správce Frank S. Spear, Rennselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, USA.

**Lucas Program** [W-PAN]. Jeden z prvních programů pro výpočty predikce a assessmenty fázových diagramů. Nekomerční program určený pro 2 a 3 složkové soustavy. Jednoduchý podmřížkový model, ztížené ovládání. Správce: Prof. H.-L. Lucas, Německo.

**IVTAN TERMO** [89Gur]. Ruská aplikace pro výpočty fázových diagramů a jejich assessment. V současnosti s bohatou databází. Dobře propracovaná statistická část assessmentu. Správce: Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (IVTAN), Izhorskaya 13/19, Moscow 127412, Russia.

**PANDAT** . Program pro termodynamické výpočty vícesložkových soustav umožňující spolehlivé nalezení globálního minima Gibbsovy energie. Nevyžaduje startovní odhady, pracuje na principu mapování FD v celém rozsahu teploty, tlaku a složení. Snadno nachází fázové oblasti odmíšení. Dodáván s databázemi pro soustavy na bázi hliníku a hořčíku. Správce: CompuTherm LLC, 437 S. Yellowstone Dr. Suite 217, Madison, WI 53719 USA.

**PD-pp (w)** [93Sop] . Nekomerční soubor programů pro výpočty fázových rovnováh s uživatelským prostředím typu WINDOWS umožňujícím správu termodynamické databáze, zadávání problému fázové rovnováhy a organizaci výstupu. Správce: AVČR Ústav fyziky materiálů, Brno, Žižkova 22 a Přírodovědecká fakulta MU, Brno, Kotelářská 2.

## **II. H. 2. Vlastnosti metody CALPHAD v kombinaci s vícemřížkovým modelem**

Metoda CALPHAD používá zejména vícemřížkový model fáze [81Sun] s rozšířením o magnetický příspěvek (viz kap. II. D. 2). V současnosti tato kombinace poskytuje nejlepší výsledky pro výpočty, predikce a extrapolace fázových diagramů pro soustavy s fázemi tvořenými nízkomolekulárními složkami. Při hledání důvodů pro tuto úspěšnost lze vybrat následující charakteristické vlastnosti:

**Obecnost a redukovatelnost.** Zejména vícemřížkový model fáze je použitelný k aplikaci na velmi široké spektrum fází se silně neideálním chováním tvořených vysokým počtem složek. Matematický tvar poskytující

Gibbsovu energii fáze při snížení počtu složek, podmřížek, či zjednodušení interakcí postupně degraduje až na model pro popis ideálního plynu.

**Možnost predikce.** Tato vlastnost je nejdůležitějším znakem metody. Umožňuje získat fázový diagram soustavy z termodynamického popisu podsoustav v kvalitě, která závisí na tom, o kolik složek jsou jednotlivé podsoustavy jednodušší nežli predikovaná soustava. Predikci lze potvrdit či upřesnit cíleným experimentem, který je podstatně jednodušší, nežli experimentální studium soustavy v širokém rozmezí celkového chemického složení soustavy, teploty či tlaku. Princip predikce je umožněn aditivitou vzájemné interakce složek na úrovni soustav a podsoustav. Úspěšnost predikce se zvyšuje pokud je některá složka v soustavě majoritní a lze tedy zanedbat vzájemné interakce mezi minoritními složkami.

**Konvergence příspěvků termodynamických interakcí.** V souladu s experimentální realitou se příspěvek termodynamických interakcí vyšších řádů ( $IZ > 4$ ) výrazně snižuje a konverguje k nule. Pro výpočet celkové Gibbsovy energie fáze je možné ho zanedbat. Pokud tomu tak není, je možné ho snadno zahrnout do matematického popisu Gibbsovy energie fáze a tím provést i upřesnění hranic fázových polí ve fázovém diagramu.

Vícemřížkový model užívaný metodou CALPHAD nevyžaduje vazbu na geometrické vlastnosti mřížky (krystalografické vzdálenosti a úhly) fáze. Novou termodynamicky stabilní fázi v soustavě však dokáže predikovat pouze za předpokladu, že jsou pro tuto fázi dostupné její termodynamické parametry (např. mřížkové stability). Pokud by výpočty termodynamických funkcí z ab-initio výpočtů měli dostatečnou přesnost, bylo by možné propojit metodu CALPHAD s kvantově chemickými metodami.

### III. Komentář k popisu difúzně řízených fázových procesů

Kinetika fázových rovnováh v soustavách kovů a jejich slitin se zabývá modelováním fázových přeměn, které probíhají v čase. Cílem je především teoretické a experimentální studium mechanismů vzniku zárodků nové fáze (nukleace), fázových transformací, difúze v homogenních a heterogenních vícefázových soustavách, pohyb mezifázového rozhraní, vývoj fázových struktur, rychlost a mechanismy dosažení fázové rovnováhy, a pod. V následujících kapitolách je tento široký záběr oboru zúžen na soustavy, ve kterých je splněna podmínka lokální termodynamické rovnováhy. Pozornost bude zaměřena na problematiku dějů řízených difúzí [87Kir].

#### III. A. Difúze

Difúze složek v soustavách kovů a jejich slitin probíhá různými mechanismy [89She], [84Kra]. V soustavách kovů je důležitá zejména objemová difúze probíhající nejčastěji vakančním mechanismem, ale mohou se uplatnit i jiné mechanismy spojené s jinými typy bodových nebo plošných poruch krystalografické mřížky [84Kra]. Soustavy kovů a jejich slitin jsou téměř vždy polykrystalické materiály a proto dochází i k difúzi po hranicích zrn, kterou je nutno uvažovat u jemnozrnných materiálů. Dalším možným kanálem vysoké difúzivity pro složky jsou jádra dislokací [84Kra]. Často se setkáváme s difúzí složek v tuhých roztocích.

Tuhé roztoky mohou mít různou krystalografickou strukturu [52Bar]. Nejčastěji vykazují strukturu bodově středěné kubické (b. c. c. ), plošně středěné kubické (f. c. c. ), či hexagonální (h. c. p.) krystalografické mřížky. Tyto krystalografické mřížky jsou vytvořeny z atomů kovů (substituční prvky). Prvky malých atomů jako je uhlík či dusík se nachází v intersticiálních polohách (intersticiální prvky). Krystalografickou mřížku lze považovat za průnik dvou podmřížek. Substituční podmřížka obsahuje velmi nízký počet vakancí, v intersticiální podmřížce jsou zpravidla vakance složkou dominující. Difúze v intersticiální podmřížce je proto řádově vyšší nežli v podmřížce substituční. Je-li struktura soustavy tvořena několika fázemi z nichž jedna je v soustavě zastoupena v tak velkém množství, že ostatní fáze jsou v ní rozptýleny, nazýváme tuto fázi maticí. Pro řadu soustav ve kterých je maticí tuhý roztok lze vliv difúze v ostatních fázích na kinetiku soustavy zanedbat.

Difúzi v homogenních soustavách popisuje klasická termodynamika [72Moo] a fyzika [84Kra] s použitím 1. a 2. Fickova zákona:



$$\bar{J}_B = -D_B \cdot \frac{\partial C_B}{\partial \bar{r}} \quad (39.)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \cdot \frac{\partial^2 C_B}{\partial \bar{r}^2} \quad (40.)$$

kde  $C_B$  je molární koncentrace difundující složky,  $\bar{r}$  je poloha,  $t$  je čas a  $D_B$  je difúzní koeficient složky  $B$  ve sledované soustavě.

Fickovy zákony ve výše uvedeném tvaru mají omezené použití a nehodí se pro popis difúze ve vícesložkových neideálních soustavách jako jsou tuhé roztoky. Hlavní výhradou proti Fickovým rovnicím zapsaným s pomocí gradientu koncentrace je, že hnací silou difúze ve skutečnosti není koncentrační spád složky, ale gradient jejího chemického potenciálu. Závažným omezením je také zanedbání vlivu ostatních složek na tok vybrané složky ve Fickových rovnicích. Vztahy (39.) a (40.) by bylo možné použít například jen pro popis difúze jedné složky o nízké koncentraci difundující v intersticiální podmřížce s konstantním složením substituční podmřížky v čase. Pro popis dvousložkové soustavy je používáno Darkenovy rovnice [89She], ale ani toto dílčí vylepšení nepostihuje experimentálně nesporné jevy jako je například Kirkendallův jev [89She] a další pozorované skutečnosti. Z těchto důvodů se pro vyjádření toků difundujících složek ve vícesložkových tuhých roztocích používá upraveného přístupu vycházejícího z vakantního mechanismu difúze, zohledňujícího rozdílnou difúzi intersticiálních i substitučních složek a zejména se pro výpočet hnací síly difúze používá gradientů chemických potenciálů [87Kir] složek (získaných například metodou CALPHAD, viz. kap. II). V dalším textu bude uvažována nejčastěji jednorozměrná difúze.

### III. A. 1. Vztažné souřadné soustavy difúze

Vakantní mechanismus difúze předpokládá, že k difúzi dochází v mikroměřítku přeskokem hmotné složky na místo vakance  $V_a$ . V makroskopickém měřítku pak přeskoky hmotné složky  $k$  vedou k toku  $J_k$  a způsobují dílčí stejný tok vakancí  $J_{V_a^k}$  opačným směrem. V mikroměřítku je dále možný zpětný přeskok do původního stavu nebo obsazení uvolněného vakantního místa jiným atomem, který návratu do výchozího stavu zamezí. O tom, který z těchto dějů bude pravděpodobnější, rozhodují rozdíly Gibbsovy energie možných stavů. Považujeme-li chemický potenciál vakancí za nulový, pak o výsledném ději rozhodují rozdíly chemického potenciálu atomů pro různé pozice v mřížce.

Makroskopicky se difúze vakantním mechanismem projevuje jako tok složek  $J_k$  a vakancí  $J_{Va} = \sum J_{Va^k}$ . Tok složek můžeme sledovat vůči mřížkové rovině (Lattice-fixed frame of reference: L-F FR) nebo vůči rovině vymezené v prostoru zavedenými souřadnicemi vzdálenosti (Volume-fixed frame of reference: V-F FR).

Sledujeme-li difúzi přes zvolenou krystalografickou rovinu (L-F FR) fáze, která je tvořena jen substitučními atomy platí pro toky hmotných složek  $J_k$  touto mřížkou výraz:

$$\sum_{k=1}^n J_k = -J_{Va} \quad (41.)$$

kde  $k$  je označení hmotné složky a  $n$  je počet hmotných difundujících složek.

Téměř nikdy nedochází ve vícesložkových fázích k situaci, že by se toky substitučních složek a tedy i vakancí kompenzovaly takovým způsobem, že by neexistovala tendence k vytváření přebytku vakancí na jedné straně mřížkové roviny a nedostatku vakancí na straně druhé. Makroskopicky však byl pozorován jen malý rozdíl mezi rovnovážnou (termickou) a skutečnou koncentrací vakancí při probíhající difúzi, neboť v mřížce existují mechanismy, které na podrovnovážnou (resp. nadrovnovážnou) koncentraci vakancí reagují jejich tvorbou (resp. anihilací). Tento proces vede k posuvu sledované mřížkové roviny v prostorových souřadnicích ve směru k místu kde dochází k anihilaci vakancí a nazývá se Kirkendallův jev [89She].

Pokud přijmeme předpoklad, že je anihilace i tvorba vakancí dostatečně rychlá k tomu, aby ve všech oblastech soustavy udržela rovnovážnou termickou koncentraci vakancí, můžeme říci, že posun zvolené mřížkové roviny vyvolává zdánlivý objemový tok složek přes rovinu definovanou v prostoru zavedenými souřadnicemi vzdálenosti (V-F FR) o hodnotě totožné s objemovým tokem

$$v = \sum_{k=1}^n V_k J_{Va^k} = \sum_{k=1}^n V_k J_k \quad (42.)$$

kde  $V_k$  je molární objem složky k účastníci se vakantního mechanismu difúze.

Z vnějšího pohledu na difúzi složek a jejich z vnějšku sledované toky  $\tilde{J}_k$  přes rovinu definovanou v prostoru zavedenými souřadnicemi (V-F FR) vzdálenosti se nám jeví, že toky složek přes tuto prostorovou rovinu nezpůsobují objemové změny:

$$\sum_{k=1}^n \tilde{J}_k V_k = 0 \quad (43.)$$

Platí však, že každý takto definovaný tok  $\tilde{J}_k$  je výsledkem superposice toku skutečného v mřížce a posuvu mřížky:

$$\tilde{J}_k = J_k + c_k \cdot \sum_{k=1}^n V_k J_k \quad (44.)$$

kde  $c_k$  je koncentrace složky  $k$  v sledované oblasti [ $\text{mol m}^{-3}$ ].

Molární objemy substitučních složek  $V_k$  v krystalové mřížce tuhého roztoku se obvykle příliš neliší a příspěvky intersticiálních atomů (typicky: C, N, H, ...) je téměř neovlivňují a jsou současně zanedbatelné  $V_{k_i} = 0$ . Bývá proto obvyklé zjednodušit vztah (43.) na výraz:

$$\sum_{k=1, k \neq k_i}^n \tilde{J}_k = 0 \quad (45.)$$

Toto zjednodušení se používá například v programu DICTRA (DICTRA frame of reference: D FR).

### III. A. 2. Toky difundujících složek

Za předpokladu, že existuje v matici tuhého roztoku náhodné rozdělení vakancí a jejich celková makroskopická koncentrace je rovna rovnovážné termické koncentraci, je možné předpokládat následující výraz pro tok složky vůči mřížkové rovině (L-F FR):

$$J_k = -c_k y_{Va} \Omega_{kVa} \frac{\partial \mu_k}{\partial z} \quad (46.)$$

kde  $\Omega_{kVa}$  je tzv. kinetický výměnný faktor, který určuje rychlost výměny mezi vakancí a sousedícím atomem složky v mřížce.

Současně platí i pro tok složky vůči mřížkové rovině fenomenologický vztah mezi tokem složky  $J_k$  a příslušnými gradienty:

$$J_k = -\sum_{i=1}^n L_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} - L_{kT} \frac{\partial T}{\partial z} - L_{kP} \frac{\partial \mu_P}{\partial z} - L_{k\phi} \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (47.)$$

Pro soustavu za konstantní teploty, tlaku a v konstantním poli  $\phi$  jsou příslušné gradienty těchto veličin nulové a tok složky je dán pouze výrazem:

$$J_k = -\sum_{i=1}^n L_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} \quad (48.)$$

kde fenomenologické parametry  $L_{ki}$  jsou násobeny příslušnými gradienty chemických potenciálů složek. Někdy je možné přijmout Darkenovy předpoklady [98Sche] o nulové hodnotě nediagonálních koeficientů  $L_{ki} = 0$  ( $k \neq i$ ) a získat pro každou difundující složku  $k$  zjednodušený výraz:

$$J_k = -L_{kk} \frac{\partial \mu_k}{\partial z} \quad (49.)$$

Předpokládáme-li, že vakantní mechanismus je dominantním mechanismem difúze a poté přistoupíme k srovnání výrazů (49.) a (46.), získáme zjednodušený vztah mezi fenomenologickými diagonálními koeficienty pro L-F FR a kinetickým výměnným faktorem:

$$L_{kk} = c_k y_{Va} \Omega_{kVa} \quad (50.)$$

Makroskopický tok složky přes rovinu definovanou souřadnicemi vzdálenosti (Volume-fixed frame of reference) vypočteme dosazením výrazu (42.) do výrazu (44.) a uvážením platnosti vztahu (48.)

$$\begin{aligned} \tilde{J}_k &= J_k + c_k \cdot v = J_k + c_k \sum_{k=1}^n V_k J_{ki} = \\ &= -\sum_{i=1}^n L_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} - c_k \sum_{k=1}^n V_k \sum_{i=1}^n L_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} \end{aligned} \quad (51.)$$

Stejně jako jsme postupovali z pohledu mřížky (L-F FR) můžeme odvodit fenomenologické vztahy i pro tok složky  $\tilde{J}_k$  z pohledu vnější souřadné soustavy (V-F FR). Tímto postupem získáme vztah analogický vztahu (48.):

$$\tilde{J}_k = -\sum_{i=1}^n L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} \quad (52.)$$

V tomto vztahu vystupují koeficienty  $L'_{ki}$ , pro něž po srovnání ze vztahem (51.) a matematických úpravách získáváme vzájemný převodní vztah:

$$L'_{ki} = -\sum_{j=1}^n (\delta_{jk} - c_k V_j) L_{ji} \quad (53.)$$

kde  $\delta_{jk}$  je Kroneckerova funkce ( $\delta_{jk} = 1$  je-li  $j = k$  a  $\delta_{jk} = 0$  je-li  $j \neq k$ ).

### III. A. 3. Difúzní koeficienty

Při teoretickém popisu difúzí řízených procesů a fázových transformací je možné používat fenomenologických kinetických koeficientů  $L_{ki}$  či  $L'_{ki}$  a gradientů chemických potenciálů. v literatuře však častěji nalezneme difúzní koeficienty pro různé soustavy odvozené od 1. Fickova zákona (39.). Vzájemná transformace koeficientů z různých modelů je proto důležitá.

Každý gradient chemického potenciálu ve vztahu (52.) pro popis toků složek z pohledu V-F FR lze rozdělit na dvě části. Současně můžeme zavést neredukované difúzní koeficienty:

$$\tilde{J}_k = -\sum_{i=1}^n L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial z} = -\sum_{j=1}^n D_{kj} \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (54.)$$

kde  $D_{kj}$  je difúzní koeficient složky  $k$  která difunduje v soustavě vykazující gradient složky  $j$ . Z rovnosti (54.) plyne, že

$$D_{kj} = \sum_{i=1}^n L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \quad (55.)$$

jinými slovy pro matici difúzních koeficientů platí:

$$D = L\Phi \quad (56.)$$

kde  $L$  je matice kinetických koeficientů a  $\Phi$  je matice termodynamických faktorů.

Jestliže jednu z difundujících složek, například  $n$ , si zvolíme jako referenční (obvykle volíme složku majoritní) pak platí, že její gradient je doplňkem k ostatním gradientům:

$$\frac{\partial c_n}{\partial z} = -\frac{\partial c_1}{\partial z} - \frac{\partial c_2}{\partial z} - \dots - \frac{\partial c_{n-1}}{\partial z} \quad (57.)$$

Pokud přistoupíme na podmínku (45.) (DICRA frame of reference) doplňují se i toky a to vede ke vztahu:

$$\tilde{J}_k = -\sum_{j=1}^{n-1} \left( (D_{kj} - D_{kn}) \frac{\partial c_j}{\partial z} \right) = -\sum_{j=1}^{n-1} \left( D_{kj}^n \frac{\partial c_j}{\partial z} \right) \quad (58.)$$

kde rozdíl difúzních koeficientů jsme označili jako:

$$D_{kj}^n = D_{kj} - D_{kn} \quad (59.)$$

Takto zavedený koeficient  $D_{kj}^n$  je redukovaný difúzní koeficient složky  $k$ , která difunduje v soustavě vykazující gradient složky  $j$  za situace, kdy je složka  $n$  zvolena jako složka referenční.

Výraz (59.) platí v případě tuhých roztoků pro substituční prvky. Pro intersticiální složky, které difundují v podmřížce s převahou vakancí, platí jednoduchý vztah:

$$D_{kj}^n = D_{kj} \quad (60.)$$

Pokud sledujeme toky procházející mřížkovou rovinou (L-F FR) má vztah (54.) tvar:

$$J_k = -\sum_{i=1}^n L_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial z} = -\sum_{j=1}^n {}^i D_{kj} \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (61.)$$

kde  ${}^i D_{kj}$  jsou neredukované mřížkové (pravé) difúzní koeficienty. Vydeme-li ze vztahu (61.) a postupujeme-li dále shodně jako při odvozování vztahů (54.) až (60.), avšak v pohledu L-F FR, dospějeme k zavedení koeficientů  ${}^i D_{kj}^n$  pro substituční a intersticiální složky, které se nazývají redukované mřížkové (pravé) difúzní koeficienty.

### III. A. 4. Atomární mobility

Při teoretickém popisu difúzí řízených procesů a fázových transformací je možné používat experimentálně stanovených difúzních koeficientů. Avšak správný popis difúze ve vícesložkových soustavách vede k nutnosti uchovávat při simulacích velký počet těchto difúzních koeficientů, které jsou závislé na teplotě, tlaku a složení a navíc existují mezi nimi vzájemné vztahy, které je třeba respektovat. Soubor parametrů pro takový popis difúze se tak stává velmi rozsáhlý a nepřehledný. Výhodnějším postupem nežli vycházet z difúzních koeficientů je použít jako výchozí atomární mobility. Tímto přístupem k popisu difúze se nejen sníží počet nutných parametrů, ale uchovávané parametry jsou také vzájemně nezávislé.

Chceme-li určit tok difundující složky v mřížce dle výrazu (46.) viz kap. III. A. 2, je nutné znát kinetický výměnný faktor  $\Omega_{kVa}$  i koncentraci vakancí  $y_{Va}$  v podmřížce, ve které sledovaná složka  $k$  difunduje. Koncentraci vakancí v intersticiální podmřížce tuhého roztoku lze snadno určit (viz metoda CALPHAD). Rovnovážná koncentrace vakancí v substituční podmřížce se z praktických důvodů zahrnuje do příslušného kinetického výměnného faktoru  $M_k$ :

$$M_k = y_{Va} \Omega_{kVa} \text{ pokud je } k \text{ substituční prvek} \quad (62.)$$

$$M_k = \Omega_{kVa} \text{ pokud je } k \text{ intersticiální prvek} \quad (63.)$$

kde  $M_k$  je pak atomární mobilitní koeficient difundující složky  $k$ .

Atomární mobilitní koeficient zavádí teorie absolutní reakční rychlosti výrazem:

$$M_k = M_k^0 \cdot \exp\left(\frac{-Q_k}{RT}\right) \cdot \frac{1}{RT} \cdot {}^{mg} \Gamma \quad (64.)$$

kde  $M_k^0$  je frekvenční faktor a  $Q_k$  je aktivační entalpie. Faktor  ${}^{mg} \Gamma$  je funkcí složení a zavádí efekt ferromagnetického uspořádání.

Z praktických důvodů se sleduje hodnota  $RT \ln M_k^0$  a atomární mobilita se vyjadřuje součinem dvou exponenciálních funkcí:

$$M_k = \exp\left(\frac{RT \ln(M_k^0)}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-Q_k}{RT}\right) \frac{1}{RT} \cdot {}^{mg} \Gamma \quad (65.)$$

Výrazy  $RT \ln M_k^0$  a  $Q_k$  jsou závislé na složení, teplotě a tlaku. K vyjádření této závislosti se používá polynomického rozvoje Redlichova-Kisterova typu [48Red]:

$$\Phi_k = \sum_{i=1}^s x_i \Phi_k^i + \sum_{m=1}^s \sum_{n>m}^s x_m x_n \left[ \sum_{v=1}^k {}^v \Phi_k^{m,n} (x_m - x_n)^v \right] \quad (66.)$$

kde  $\Phi_k^i$  představuje výraz  $RT \ln M_k^0$  nebo  $-Q_k^i$ .  $\Phi_k^i$  je hodnota  $\Phi_k$  pro čistou složku  $B$ . První suma výrazu (66.) tedy představuje referenční hladinu atomární mobility nebo aktivační entalpie.  ${}^v \Phi_k^{m,n}$  jsou interakční binární parametry.

Pokud je to nutné, každý jednotlivý parametr typu  $\Phi$  (tj.  $\Phi_k^i$ ,  ${}^v \Phi_k^{m,n}$ ) může být polynomiální závislostí teploty a tlaku. Koeficienty těchto obvykle jednoduchých polynomických parametrů se nazývají kinetické parametry.

Magnetický efekt je zaveden do výrazu (64.) z Jönssonova modelu:

$${}^{mg} \Gamma = \exp(6\alpha\xi) \exp\left(\frac{-\alpha\xi Q_k}{RT}\right) \quad (67.)$$

kde  $\xi$  je stupeň magnetického uspořádání ( $0 < \xi < 1$ ) za dané teploty.  $\alpha$  je materiálový parametr, obvykle konstantní (pro strukturu tělesně středěné kubické krystalografické mřížky (b.c.c.) nabývá hodnoty 0,3, pro plošně

středěnou mřížku (f.c.c.) nabývá hodnoty zanedbatelné  $\alpha \approx 0$ ). Pokud sledovaná fáze vykazuje magnetické uspořádání jsou parametry  $\xi$  a  $\alpha$  součástí kinetických parametrů.

Kinetické parametry jsou dostupné z literatury a kinetických databází. Je možná i konverze z difúzních koeficientů vhodnou optimalizační procedurou [82And], [95Eng]. V některých případech je přechod z difúzního koeficientu do kinetických parametrů velmi jednoduchý. Například pro koeficient stopové difúze  $D_B^*$  platí Einsteinův vztah:

$$D_B^* = RT \cdot M_B \quad (68.)$$

### III. A. 5. Difúze v nehomogenní matici

Nehomogenita chemického složení jednofázové matrice se projevuje v nenulových gradientech chemického potenciálu složek soustavy při daném tlaku a teplotě a následně v existenci toků složek v soustavě. Při tomto ději dochází k disipaci Gibbsovy energie a soustava se vyvíjí v čase k rovnovážnému stavu, kterým je homogenní matrice. Výchozí stav je obvykle definován koncentračním rozložením složek. S použitím představ a vztahů uvedených v předcházejících kapitolách III. A. 1 až III. A. 4 je možné tento problém úspěšně řešit s použitím numerických metod.

Sledovaná soustava se rozdělí geometrickou sítí na buňky s chemickým složením odpovídajícím výchozímu nehomogennímu chemickému složení. V každé buňce se předpokládá vznik lokální termodynamické rovnováhy. Chemické složení existující v individuální buňce se použije k výpočtu atomárních mobilit (viz kap. III. A. 4). Získané atomární mobility složek poslouží pro výpočet parametrů  $L_{ik}$  potřebných pro vyjádření toku z pohledu L-F FR (viz. vztah (46.)). Po této proceduře je třeba se rozhodnout zda budeme sledovat skutečnou difúzi v mřížce či difúzi z pohledu vnějšího (V-F FR). Pokud se rozhodneme pro sledování difúze ve vnějších souřadnicích (V-F FR) je nutné vložit mezikrok, který spočívá v provedení transformace parametrů  $L_{ik}$  do parametrů  $L'_{ik}$  dle vztahu (53.). Matice  $L_{ik}$  resp.  $L'_{ik}$  se označuje jako kinetický faktor .

Neredukované difúzní koeficienty  $D_{kj}$ , které potřebujeme pro další postup v řešení, pak jednoduše získáváme jako součin termodynamického a kinetického faktoru (viz vztah (56.)). Termodynamický faktor získáme jako druhou derivaci molární Gibbsovy energie podle složení, která je dostupná, pokud známe termodynamický popis fáze v níž k difúzi dochází. Běžně je tento faktor získáván metodou CALPHAD (viz. kap. II. H).



Provedeme transformaci (viz. vztahy (59.) a (60.)) z neredukovaných  $D_{kj}$  na redukované difúzní koeficienty  $D_{ki}^n$  a použijeme je k výpočtu toků (viz vztah (58.)).

Po získání toků aplikujeme v daném časovém kroku numerické metody 2. Fickův zákon:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div}(J_k) \quad (69.)$$

a případně i okrajové podmínky (jsou-li definovány). Tím získáme nové chemické složení v jednotlivých buňkách matrice vzniklé působením toků za daný integrační časový interval. Nová buňková chemická složení použijeme v dalším časovém kroku numerického řešení jako složení výchozí pro nový časový krok a proces opakujeme.

Tímto postupem získáme řešení difúzního problému nehomogenní matrice s okrajovými podmínkami včetně popisu časově prostorového vývoje chemického složení pro matici dané soustavy.

### III. B. Modelování kinetiky fázových transformací

Metoda CALPHAD ve spojení s popisem difúze uvedeným v předchozí kapitole III. A umožňuje provádět simulace dějů řízených difúzí. Tyto kinetické simulace jsou velmi cenné k pochopení dějů, které se odehrávají v řadě soustav spějících k rovnováze. Vybranými problémy a metodikou simulací se budou zabývat následující podkapitoly.

#### III. B. 1. Pohyblivá fázová hranice

Velká většina soustav kovů a jejich slitin nejsou soustavy jednofázové, ale skládají se z více fází. Oblast kontaktu fází se nazývá fázové rozhraní a je oblastí, jejíž chování termodynamika fázových rovnováh často aproximuje plochou s nekonečně malou šířkou, avšak se spojitým průběhem chemického potenciálu i aktivitou složek. Jednotlivé fáze mohou být zastoupeny v různém poměru. Fáze vícesložkových soustav mají obvykle odlišné krystalografické, fyzikální a difúzní vlastnosti. Liší se i termodynamickým chováním což vede k používání různých termodynamických modelů fáze (viz metoda CALPHAD). Existují však i další faktory, které mají vliv na kinetické chování soustavy. Jedním z nich je i předcházející historie soustavy a energie mezifázových povrchů. Tyto všechny okolnosti ovlivňují uspořádání fází

soustav, které se pro vnějšího pozorovatele jeví jako mikrostruktura soustavy.

Při ustavování termodynamické rovnováhy v původně nerovnovážné soustavě dochází k vývoji mikrostruktury. Při tomto ději dochází k reorganizaci rozložení složek ve fázích, změně fázových podílů a k posuvu hranic fázových oblastí.

V některých soustavách je postačující sledovat pohyb hranice v jednorozměrném přiblížení, které reprezentuje vývoj celkové mikrostruktury. Problém pohybu fázového rozhraní z hlediska termodynamiky fázových rovnováh je možné řešit za použití podmínky lokální rovnováhy na mezifázi, která určuje rychlost pohybu fázového rozhraní. Předpokládá se, že schopnost reorganizace krystalografické struktury na fázovém rozhraní je tak vysoká, že rychlost pohybu mezifází je limitována jen rychlostí difundujících složek k fázovému rozhraní (resp. od fázového rozhraní).

Pokud jsou v difúzním kontaktu fáze  $\alpha$  a  $\beta$  s různou krystalografickou strukturou, odlišným chemickým složením ( $c_k^\alpha$ ,  $c_k^\beta$  [mol m<sup>-3</sup>]) a různým molárním objemem difundujících složek ( $V_k^\alpha$ ,  $V_k^\beta$ ). Vzniká fázové rozhraní  $\alpha/\beta$ . Blízko fázového rozhraní si můžeme vyznačit v krystalografické mřížce dvě roviny, každou umístěnu v jiné fázi. Sledujeme-li pohyb fázové hranice vzhledem k těmto zvoleným „lokálním“ rovinám (local frame of reference: LFR), zjistíme, že se díky rozdílu mezi molárními objemy složek ve fázi  $\alpha$  a  $\beta$  pohybuje fázové rozhraní vzhledem k zvoleným lokálním rovinám různou rychlostí  $v^\alpha$  a  $v^\beta$ . Na pohybujícím se fázovém rozhraní platí zákon zachování hmoty pro každou složku, který můžeme zapsat výrazem:

$$v^\alpha c_k^\alpha - v^\beta c_k^\beta = J_k^\alpha - J_k^\beta \quad (70.)$$

kde  $J_k^\alpha$  a  $J_k^\beta$  jsou molární toky složky  $k$  ve fázi  $\alpha$  a  $\beta$  těsně u rozhraní (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>).

Pokud sledujeme počet substitučních částic prošlých fázovým (number-fixed frame of reference: N-F FR) rozhraním platí:

$$\sum_{k=1}^n J_k^\alpha = 0 \text{ a } \sum_{k=1}^n J_k^\beta = 0 \quad (71.)$$

S použitím vztahů (70.) a (71.) je možné odvodit vztah mezi  $v^\alpha$  a  $v^\beta$  a jednu z rychlostí eliminovat ze sady  $k$  balančních rovnic (70.). Takto získáme pouze  $n-1$  nezávislých nelineárních balančních rovnic, ze kterých

numerickým řešením určíme  $v^\alpha$  (či  $v^\beta$ ) a  $n-2$  neznámých chemických potenciálů na sledovaném fázovém rozhraní pro difundující složky.

Numerická simulace nerovnovážné soustavy tvořené dvěma fázemi oddělenými mezifázovým rozhraním probíhá tak, že v každém časovém kroku se řeší difúze jak v maticích obou fází tak i pohyb fázové hranice. Tímto postupem lze simulovat řadu praktických problémů například přeměnu austenitu ve ferrit [92Cr1], [92Cr2], či po zavedení teploty jako funkce času provádět výpočty TTT-transformačních diagramů [94Liu], nebo simulovat děje při konstantní rychlosti chladnutí.

### III. B. 2. Difúze v disperzních soustavách

Soustavy kovů a jejich slitin často vykazují časově se vyvíjející mikrostrukturu tvořenou více fázemi různého druhu. Často se jedná o dispersní soustavy tvořené maticí a jednou či více disperzními fázemi. Matrice je místem v němž dochází k transportu hmoty difúzí, zatímco dispergované fáze jsou často fázemi s difúzí zanedbatelnou.

Pokud uvažujeme jen objemovou difúzi a předpokládáme, že v dispersní soustavě tvořené maticí s precipitáty probíhá difúze jen v matici, jsou běžné difúzní dráhy složek ovlivněny rozptýlenou bezdifúzní fází takovým způsobem, že je difúze zdánlivě pomalejší nežli v jednofázové soustavě. Důvodem je, že suspendovaná fáze působí na difundující složky jako překážka v náhodném pohybu. Tento efekt se obvykle řeší vynásobením difusivity tzv. labyrintním faktorem, který může nabývat hodnot 0 až 1. Hodnota labyrintního faktoru závisí na molárním podílu dispersní fáze, na její morfologii a na distribučním rozdělení velikosti dispergované fáze. Pro jednoduché tvary precipitující fáze a jednoduchá velikostní rozdělení částic může být labyrintní faktor vypočten přesně [85McC]. V oblastech s velmi malým molárním podílem precipitující fáze je možné labyrintní faktor zanedbat a v oblastech soustavy s vyšším obsahem precipitujících částic položit hodnotu labyrintního faktoru rovnu druhé mocnině molárního podílu precipitující fáze.

Časový vývoj mikrostruktury tvořené maticí se suspendovanou jednou či více různými fázemi je běžný jev provázející například vznik rovnovážných struktur precipitací částic při tuhnutí taveniny, ochlazování homogenních tuhých roztoků, homogenizační žíhání, dále nauhličovací a nadusičovací technologické procesy, vznik sekvence fázových oblastí ve svarových spojích, atd. Řešení těchto problémů, které by respektovalo skutečnou geometrii mikrostruktury není v současnosti k dispozici. Simulace vývoje

mikrostruktury je však možná po zjednodušení geometrie problému například na lineární, cylindrickou či kulovou symetrii [W-DIC].

Lineární přiblížení je zejména vhodné pro simulace kinetiky svarových spojů. Pro tyto soustavy se používá též označení difúzní pár. Případem hodným pozornosti z hlediska kinetiky jsou zejména difúzní páry heterogenní. Tj. svarové vzorky dvou soustav s odlišným chemickým složením nebo svarové spoje dvou soustav s matricí různé krystalografie. U těchto svarových vzorků je pravidlem rozdílný chemický potenciál složek ve spojovaných materiálech. Výchozí plocha styku materiálů se nazývá svarové rozhraní. Toto rozhraní je plochou oddělující na počátku dvě rovnovážné soustavy. Matricí soustav bývají nejčastěji tuhé roztoky. Difúzním kontaktem materiálů vzniká svarový vzorek s nehomogenitou chemického potenciálu na svarovém rozhraní. Tato nehomogenita vede k difúznímu toku složek a vzniklý tok vyvolává gradient chemického potenciálu i v ostatních částech svarového vzorku. Proces difúze teoreticky může zasáhnout celý svarový vzorek, který spěje do nového rovnovážného stavu s homogenním chemickým složením a stejnou strukturou. V případě, že lokální chemický potenciál dosáhne hodnoty umožňující precipitaci dalších fází, je nutné tuto skutečnost postihnout. Nejvhodnější řešení tohoto problému spočívá v představě lokální rovnováhy ve všech buňkách numerické sítě. Tj. ke každé buňce přistupujeme jako k samostatné soustavě o lokálním celkovém složení. V dimenzi buňky řešíme problém fázové rovnováhy (použijeme metodu CALPHAD). Výsledkem je lokální řešení fázové rovnováhy. Výsledné složení fáze tvořící difúzní matici použijeme pro určení gradientu chemického potenciálu pro simulaci difúze v následném časovém kroku. Fázové složení ostatních fází je složením dispergovaných fází. Molární podíl disperzních fází použijeme k výpočtu tzv. labyrintního faktoru. Opakováním tohoto přístupu v každém časovém kroku lze úspěšně simulovat kinetické procesy ve svarovém vzorku [95En1], [02Sop].

Reálné chování třírozměrných mikrostruktur tvořených matricí s náhodně rozptýlenou dispersní fází či fázemi lze aproximovat pomocí tzv. cel [91Liu]. Při použití této představy předpokládáme, že kinetiku růstu resp. rozpouštění částic lze aproximovat celou s kulovou symetrií, v jejímž středu je umístěna kulovitá částice o experimentálně pozorovaném fázovém složení a o poloměru reprezentujícím průměrnou experimentální velikost dispergované fáze. Částice je obklopena matricí o experimentálně pozorovaném složení. Vnější poloměr matrice se volí tak aby molární podíl matrice odpovídal pozorovanému fázovému podílu a bylo zachováno celkové složení sledované soustavy. Částice i matrice jsou odděleny fázovým rozhraním, jehož rychlost pohybu je podmíněna lokální rychlostí difúze (viz. kap. III. B. 1).

Kinetiku soustavy s výrazným distribučním rozdělením velikosti částic [99Pri] lze simulovat spojením vhodného počtu cel vázaných podmínkou rovnosti chemických potenciálů složek na vnějším okraji každé cely. Pokud zahrneme do tohoto modelu tuto okrajovou podmínku i příspěvky energie mezifází matrice-částice, lze takto simulovat například i proces hrubnutí částic tvořících mikrostrukturu soustavy [91Liu]. Rovněž je tento postup vhodný pro simulaci kinetiky soustav s kombinací stabilních a metastabilních fází, které můžeme simulovat tak, že každou fázi umístíme do vlastní cely a necháme je interagovat přes okrajové podmínky soustavy cel.

### **III. C. Programy a databáze pro modelování difúzí řízených procesů**

Základním předpokladem pro úspěšné simulace difúzně řízených procesů vedoucích k ustavení fázové rovnováhy je správný termodynamický popis fází sledovaných soustav, který obvykle zajišťují podprogramy s metodou CALPHAD a k ní příslušné databáze [W-TC], [98Mie], [01Kro]. Je nutné tedy mít k dispozici databázi termodynamických parametrů. Kinetické parametry, které se uchovávají v tzv. kinetické databázi, se získávají podobným způsobem jako parametry termodynamické. Kinetickou databázi je možné naplnit daty z vlastních assessmentů (zejména výsledků z difúzních experimentů) nebo použít již publikovaná data. Je možné také využít některé komerční nabídky (např. databáze MOB2 [W-TC]).

Pokud jsou potřebné databáze k dispozici je možné si vytvořit vlastní programové aplikace, které umožňují simulace kinetiky sledovaných nerovnovážných soustav. Je to však nevhodné. Vhodnější je používat již vytvořené programy a soustředit se na kreativní práci spočívající v doplňování databází termodynamických a kinetických parametrů a jejich následnou publikaci pro ostatní vědeckou a inženýrskou odbornou veřejnost. Jedním z již hotových programů pro simulaci kinetiky nerovnovážných vícesložkových a vícefázových soustav je i program DICTRA (Diffusion Controlled TRAnsformation) [00Bor]. Tento program má otevřenou strukturu a je možné využívat jeho algoritmů pro vlastní aplikace zpracovávající jiný dosud nevyřešený vědecký problém.

Program DICTRA je software pro simulaci difúzních transformací ve vícesložkových soustavách. Program používá termodynamické a kinetické databáze umožňující řešení řady praktických problémů základního i aplikovaného výzkumu a je cenným nástrojem pro řešení řady technologických problémů. Program umožňuje i assessment nových dat do termodynamických či kinetických databází. Takto je možné získat jak údaje o rovnovážných stavech (termodynamické funkce, rovnovážné složení soustav, složení metastabilních soustav, fázové diagramy, diagramy

termodynamických funkcí, atd.) tak i kinetický popis soustav (kinetické parametry, vývoj struktur v čase, profily složení, vývoj mikrostruktur, atd.). Program umožňuje simulace problémů s různou symetrií (1D symetrie, cylindrická symetrie, kulová symetrie). Mimo simulace kinetiky základních problémů jako je difúze v nehomogenní matici s okrajovými podmínkami a povrchovými chemickými reakcemi je možné program použít například i pro různé simulace ve vícesložkových soustavách: pohyb fázové hranice, růst a rozpouštění částic, kooperativní růst fázových struktur, stabilita svarových spojů, popis tuhnutí slitin, atd. Program má implementovány prostředky k simulaci vývoje 3D struktur (simulace za pomoci cel s jednotnými okrajovými podmínkami, simulace soustav s distribucí fází různé velikosti, atd.). Z praktického hlediska se proto program hodí pro simulace homogenizačních procesů slitin, nauhličování a oduhličování slitin, nitridování ocelí, popis fázových transformačních diagramů, hrubnutí a rozpouštění minoritních fází (karbidů, nitridů), simulace technologických procesů tuhnutí tavenin, výpočty TTT diagramů (Temperature-Time-Transformation), simulace růstu perlitické struktury, hrubnutí superslitin na bázi niklu, atd.

#### IV. Diskuse

V současnosti je možné pozorovat v oblasti výpočtů a predikcí fázových rovnováh jistý stupeň ustálení základní metodiky výpočtu fázových rovnováh s použitím diferenciální či integrální podmínky fázové rovnováhy ve formě CALPHAD metody (viz kap. II. H). Průběžně dochází k standardizaci databází, zdokonalování výpočetních numerických algoritmů, presentaci nových software a aktualizaci verzí již zavedeného software [W-FAC], [W-TC]. Progresivně se rozvíjející oblastí je vývoj teorií termodynamického chování specifických fází [82Som], [89Tom], [97Ans]. Použití metod využívajících kvantově chemické výpočty fázové stability [85Past], [92Pas], [95Pet], [01Hav], [01Vr1], [02Ho1], [02Ho2] a zavádění speciálních modelů pro kinetické aplikace. Tento vývoj úzce souvisí s pokroky v rychlosti výpočetní techniky, s kvalitou numerických metod, s presentací nových teoretických modelů a novými technikami vedení a analýzy experimentu. Intenzivní interakce mezi teoretickými výsledky a experimentem získaným s použitím nejmodernějších analytických metod vede k zpřesnění termodynamických a kinetických parametrů fází pro používané modely.

Velmi důležitým aspektem je snaha o dosažení konzistentnosti jednotlivých termodynamických databází používaných pro skupiny soustav odlišného typu (kovové soustavy, strusky, oxidy, anorganické i organické soustavy, elektrolyty, vodné roztoky,...) [80New]. V oblasti konzistentnosti databází proto vzrůstá eminentní potřeba cílených experimentálních a teoretických programů s nadnárodní koordinací. Takto získané výsledky dávají předpoklady k udržení vývoje započatého realizací vědeckého programu skupiny SGTE.

V současnosti je metoda CALPHAD připravena pro přijetí očekávaných výsledků výpočtů mřížkových stabilit z kvantově-chemických principů a předpokládá se použití těchto sdružených výsledků pro výpočty fázových dat [01Hav], [01Vr2]. Toto spojení přispívá mimo jiné i k zvýšení správnosti fázových a termodynamických dat fází neideálních soustav při nízkých teplotách. Tato skutečnost je dána tím, že ab-inicio výpočty dobře postihují chování blízké absolutní nule. Hlavním aktuálně řešeným problémem aplikace kvantově chemických výpočtů je však nyní přenos výsledků z teploty absolutní nuly k běžným, zvýšeným a vysokým teplotám.

Obecně předpokládaný vývoj směřuje k zapojení očekávaných výsledků získaných z prvních principů kvantové fyziky a tím ke zlepšení souladu mezi fyzikou na úrovni základních složek pro stavbu atomů a funkcemi klasické termodynamiky. První výsledky byly již dosaženy zejména při výpočtech

mřížkových stabilit fází. Zatím však přesnost výsledků získávaných ab-initio metodami pro vysoké teploty obecně nepostačuje potřebám modelování fází a jejich transformací. Přes tyto dnes omezující faktory lze předpokládat, že spolu s vývojem výpočetní techniky a zdokonalujících se ab-initio postupů kvantové chemie dojde k výraznému pokroku. Vzrůstající počet publikací potvrzuje tento směr vývoje [85Pas], [92Pas], [95Pet], [01Hav], [01Vr1], [01Vr2], [02Ho1], [02Ho2].

Již nyní je aktuální průnik metody CALPHAD do programů řešících úlohy difúze, nukleace a kinetiky transformací [89Bon], [92And], [99Das], [00Chu]. Progresivní výsledky simulací dějů v soustavách s difundujícími složkami jsou získávány spojením rovnovážné termodynamiky (termodynamické databáze) a kinetiky (databáze kinetických parametrů – mobilit) s použitím principu lokální rovnováhy (program DICTRA Ågren 1992 [W-DIC], [00Bor]). Použití metody CALPHAD případně její spojení s difúzí míří k vytvoření standardního nástroje popisu rovnovážných resp. nerovnovážných soustav (viz kap. III).

Je třeba však na tomto místě diskutovat o stávajících omezeních, aproximacích a problémech simulace kinetiky vícesložkových soustav kovů a jejich slitin. V zásadě je třeba rozlišit mezi problémy, které jsou nyní řešitelné, ale jejich realizaci brání buď prozatím nedostatečná výkonnost stávající výpočetní techniky nebo finance na motivaci vědeckých pracovníků, či prostě je k jejich řešení potřeba pouze dostatečný čas. Druhou skupinu tvoří problémy, které nejsou uspokojivě teoreticky zvládnuty.

Do první skupiny problémů, patří tvorba kinetických databází a testování jejich konzistentnosti, tento problém je limitován zejména kapacitou lidského potenciálu. Lze předpokládat, že pro skupiny soustav odpovídajících zájmu společenské objednávky dojde vlivem finanční podpory k významnému posunu. Viz. projekty: s tematikou bezolovnatých pájek [99Ohn], pro niklové superslitiny [01Dup], ekologické projekty dlouhodobého uložení radioaktivního odpadu, atd. V současnosti je také schůdné řešení problémů popisu kinetiky v soustavách v třidimenzionálním přiblížení, které je otázkou výkonnosti výpočetní techniky. Do této skupiny lze přiřadit i řešení problému sférického faktoru pro popis difúze ve vícesložkových soustavách, jakož i problém soustav s mikrostrukturou o určitém distribučním rozdělení velikosti částic fází.

Do skupiny problémů na jejichž teoretickém řešení se intenzivně pracuje patří například zásadní otázka jak modelovat inkubaci nové fáze v matici, či jak postihnout difúzi, která neprobíhá výhradně vakantním mechanismem. Jedním z nejzajímavějších problémů je nalezení limitu pro oprávněné použití předpokladu lokální fázové rovnováhy. Je zřejmé, že zejména při nízkých



teplotách nemusí být chemický potenciál na mezifázi potenciálem shodným s potenciálem definovaným lokální rovnováhou. Také modelování mezifází v heterogenních soustavách s intenzivní fázovou transformací je dosud zatíženo zjednodušením, kterým je neomezená rychlost reorganizace krystalové struktury na mezifázi, která nelimituje výslednou rychlost migrace mezifází. Tato skutečnost umožňuje předpokládat, že limitujícím dějem je jen rychlost difúze složek k fázovému rozhraní, což nemusí být vždy v souladu se skutečností. Pro soustavy s jemnozrnnou strukturou je velmi kritická energie mezifází, která se dnes většinou zanedbává, nebo popisuje velmi triviálně. Stejně tak i difúze po hranicích zrn, která může významně ovlivňovat kinetické procesy v těchto materiálech, představuje cíl pro další vývoj.

Výše jsou pominuty některé dílčí problémy jakož i ty, které prozatím nejsou zřejmé. Samozřejmě, že kinetika tzv. bezdifúzních transformací je pominuta zcela. Nicméně i přes tento stav již nyní jsou kinetické simulace a modelování vybraných difúzně řízených dějů a fázových transformací velmi cenné nejen pro základní a aplikovaný výzkum, ale i pro technickou praxi.

Řada těchto kinetických simulací soustav kovů a jejich slitin se doplňuje s výsledky studia fázových rovnovážných stavů včetně predikce fázových diagramů. Nejvíce se výsledků metody CALPHAD používá v metalurgii, pro modelování technologických procesů v průmyslu, v materiálovém inženýrství a v dalších oblastech, kde jsou rozhodující fázová data stabilních nebo metastabilních neideálních soustav. Tyto informace doplňují kinetické výsledky, které nalézají uplatnění například při simulaci mikrostrukturní stability svarových spojení, predikci stárnutí materiálů, optimalizaci technologických procesů, vyvozování změn fyzikálních vlastností materiálů včetně vlastností mechanických, výpočty transformačních diagramů, atd.

## **V. Závěr**

Termodynamika fázových rovnováh kovů a jejich slitin má v současné době k dispozici metody pro kvalifikované predikce fázových diagramů. Jednou z nich je metoda CALPHAD. V současnosti se hlavní pozornost vědeckého vývoje v této oblasti zaměřuje na vývoj databází termodynamických dat a parametrů používaných pro výpočty fázových dat a predikci fázových diagramů vícesložkových soustav. Hlavním požadavkem na tyto databáze je konzistentnost a široký obor platnosti. Současně pokračuje vývoj nových modelů popisujících termodynamiku fází a probíhá intenzivní práce na propojení termodynamiky fázových rovnováh s výsledky kvantově chemických výpočtů z prvních principů.

Rozvoj termodynamických modelů a metod popisujících rovnovážné stavy umožnil obrat pozornosti také na kinetické děje. Termodynamika rovnovážných soustav poskytla možnost správného postupu výpočtu chemického potenciálu složek z termodynamických dat. Tato skutečnost umožňuje generovat gradient chemického potenciálu pro výpočet termodynamického faktoru difúze a používat ho pro simulaci difúzně řízených dějů za předpokladu platnosti lokální podmínky fázové rovnováhy. Pro exaktní stanovení kinetického faktoru difúze je vypracována metodika, která je položena na představách umožňujících sjednocení používání difúzních koeficientů a jejich výpočet z atomárních mobilit. Atomární mobility je možné pro fáze již zpracovaných soustav počítat a pro soustavy vícesložkové predikovat. Příslušná data pro výpočet a predikci atomárních mobilit jsou uchovávána v kinetických databázích. Aktuálně vědecká komunita oboru pracuje na jejich rozšiřování na vyšší soustavy za paralelního testování na konzistenci.

Dosažený stav poznání termodynamiky a kinetiky soustav kovů a jejich slitin umožňuje získat cenné výpočty, simulace a predikce použitelné v jiných oborech. Zejména cenné jsou výstupy, které se uplatňují ve stávajících technologiích produkce užitných materiálů, při navrhování technologie materiálů nových, pro simulaci fázových transformací a jiných kinetických procesů. Výčet těchto praktických výstupů základního výzkumu je velmi široký a neustále se rozrůstá.

Důležitou oblastí kam směřuje uplatnění výstupů termodynamiky a kinetiky fázových rovnováh kovů a jejich slitin jsou také fyzikální vlastnosti materiálů. Nesporně se tento trend bude dále prohlubovat a například již nyní je evidentní vazba vlastností fázových na vlastnosti mechanické.

Při povrchním pohledu by se mohla jevit experimentální činnost u oblasti termodynamiky a kinetiky fázových rovnováh jako méně důležitá. Skutečnost však staví praktický experiment často nad úroveň činnosti teoretické. Řada experimentálních výsledků, které využívá termodynamika a kinetika fázových rovnováh kovů a jejich slitin, byla získána již dříve a jejich kvalita je dostatečná pro současné zpracování novým progresivnějším přístupem nežli provedli původní autoři. Tento přístup poskytuje zejména data do termodynamických a kinetických databází. Platí, že pozornost je v současnosti věnována zejména mnohasložkovým soustavám, pro které je experimentální práce vysoce časově a finančně náročná. Nicméně teorie umožňuje predikovat jejich experimentální chování a tím je možné se v experimentální činnosti zaměřit na cílené plánování experimentů do oblastí, které jsou nejasné, či ve kterých existuje možnost rozporu. Přesný plánovaný experiment je pak jednoznačným ukazatelem pro další postup, výběr

vhodného modelu fáze, či upřesnění dat v databázích. Touto bezprostřední spoluprací teorie a experimentu dochází k úspoře času, financí a i k urychlení vědecké práce.

Hlavním cílem vědecké práce zabývající se studiem rovnovážných a kinetických dějů soustav kovů a jejich slitin je získání poznatků obohacujících rozvoj jiných oborů a aplikace získaných poznatků do praxe. Nejčastějším odběratelem výsledků je pochopitelně materiálová chemie, technologie a obory zabývající se navrhováním nových materiálů, řada poznatků je však cenná i pro jiné oblasti výzkumu i praxe.

Tento hlavní cíl sleduje i vědecko výzkumná činnost, která je prezentována v následujících vybraných publikacích. Připojené vybrané články byly recenzovány a prezentovány v zahraničních odborných časopisech. Závěrečné publikace jsou v současnosti podrobeny publikační proceduře. Zejména vzniku experimentálních výsledků by nebylo možné dosáhnout bez podpory předcházejícího zaměstnavatele předkladatele Ústavu fyziky materiálů AV ČR. Teoretické zázemí poskytla Přírodovědecká fakulta MU v Brně. Na posledních projektech je spolupracováno i s Fakultou strojní VUT v Brně. Hlavní zdroj finančních prostředků na projekty, na jejich řešení se předkladatel aktivně podílel a podílí, poskytla Grantová agentura ČR.

## VI. Odkazy

### VI. A. Literatura

- [02Ho1] J. Houserová, M. Friák, M. Šob, J. Vřešťál: *Comp. Mat. Sci.*, 25 (2002), 562-569.
- [02Ho2] J. Houserová, J. Vřešťál, M. Friák, M. Šob: *CALPHAD*, accepted Sept. (2002).
- [02Oka] H. Okamoto: *Phase Diagrams of Dilute Binary Alloys*, ASM International, The Material Information Society (2002).
- [02Sop] J. Sopoušek, B. Million, J. Vřešťál: in *Seminar on Thermodynamics of Materials*, Nov. 19. 2002, Brno (Czech Rep.), 79-82.
- [01Dup] N. Dupin, B. Sundman: *Scan. J. Metall.*, (2001), 30-184.
- [01For] R. Foret, J. Krumpos, J. Sopoušek, M. Svoboda, J. Vřešťál: *Z. Metallkde*, 92/3 (2001), 307-310.
- [01Hav] J. Havránková, J. Vřešťál, L. G. Wang, M. Šob: *Phys. Rev.*, B63 (2001), 174104.
- [01Kro] A. Kroupa, J. Havránková, M. Coufalová, M. Svoboda, J. Vřešťál: *Journal of Phase Equilibria*, 22/3 (2001), 312-323.
- [01Mil] K. C. Mills: *Recommended Values of Thermophysical Properties for Selected Commercial Alloys*, ASM International, The Material Information Society (2001).
- [01Vr1] J. Vřešťál: *Archives of Metallurgy*, 46 (2001), 239-247.
- [01Vr2] J. Vřešťál: *J. of Mining and Metallurgy*, 37 (2001), 29-40.
- [00Bor] A. Borgenstam, A. Engström, L. Höglund, J. Ågren: *J. of Phase Equilibria*, 21/3 (2000), 269-280.
- [00Chu] Y. A. Chu, B. Moran, A.C.E. Reid, G. B. Plson: *Metallurgical and Materials Transaction A*, 31A (2000), 1321-1331.
- [00Ok1] H. Okamoto: *Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, The Material Information Society (2000).
- [00Sop] J. Sopoušek, J. Vřešťál, P. Brož: *Z. Metallkd.*, 91/7 (2000), 607-612.
- [99Das] A. Das, I. Manna, S. K. Pabi: *Metallurgical and Material Transaction A*, 30A (1999), 2563-2573.
- [99Ohn] I. Ohnuma, X. J. Liu, H. Ohtani, K. Ishida: *Electronic Materials*, 28/11 (1999), 1164-1171.
- [99Owc] I. Owczarek, M. Goral, K. Blazej, A. Bok, A. Skrzecz, A. Maczynski: *Vapor-Liquid Equilibria. V. 7. Hydrocarbons. Part 3. Binary systems of C1 to C4 with C2 to C40 hydrocarbons*, Thermodynamics Data Center, Warsaw (1999).
- [99Pri] A. Prikhodovski, M. Maubach, I. Hurtado, D. Neuschütz: *Steel Research*, 70/12 (1999), 2-8.
- [98Mie] J. Miettinen: *CALPHAD*, 22/2 (1998), 275-300.
- [98Rog] P. Rogl: *Phase Diagrams of Ternary Metal-Boron-Carbon Systems*,

- [98Sau] N. Saunders, A. P. Miodovnik: CALPHAD – a Comprehensive Guide, Elsevier Science Ltd., UK (1998).
- [98Yok] H. Yokokawa: J. of Phase Equilibria, 20/3 (1999), 258-286. ASM International, The Material Information Society (1998).
- [97Ans] I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas, B. Sundman: Jour. of Alloys and Comp., (1997), 247-267.
- [97Gme] J. Gmehling, J. D. Li, K. Fischer: Fluid Phase Equilibria, 141 (1997), 113-127.
- [97Lev] Y. V. Levinski: Pressure Dependent Phase Diagrams of Binary Alloys, ASM International, The Material Information Society (1997).
- [95En1] A. Engström: Scand. J. Met., 24 (1995), 12-20.
- [95Eng] A. Engström J. Ågren: Z. Metallkd., 87 (1995), 92-97.
- [95Jon] B. Jönsson: ISIJ Internatinal, 35 (1995), 1414-1421.
- [95Pet] D. G. Pettifor, M. Aoki, P. Gumbsch, A. P. Horsfield, D. Nguyen-Manh, V. Vitek: Mat. Sci. Eng., A192/193 (1995), 24.
- [94Fon] D. de Fontaine: Solid State Physics, 47 (1994), 33-176.
- [94Fre] A. Fredenslund, J. M. Sorensen: Group-contribution estimation methods, in Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations, ed. by S. I. Sandler, Marcel Dekker, New York (1994).
- [94Liu] Z. – K. Liu: in Solid-Solid Phase Transformations, ed.: W. C. Johnson a kol., The Mineral, Metals, and Material Society, Pennsylvania (1994), 39-44.
- [93Doh] V. Dohnal, J. Novák, J. Matouš: Chemická termodynamika II – Fázové rovnováhy, VŠChT Praha (1993).
- [93Ein] Y. Einaga: Prog. Polym. Sci., 19 (1994), 1-28.
- [93Sop] J. Sopoušek, A. Kroupa, R. Dojiva, J. Vřešťál: CALPHAD, 17/3 (1993), 229-235.
- [92And] J. O. Anderson, J. Ågren: J. Appl. Phys., 72/4 (1992), 1350-1355.
- [92Cr1] S. Crusius, G. Inden, U. Knoop, J. Ågren: Z. Metallkd., 83 (1993), 673-7678.
- [92Cr2] S. Crusius, G. Inden, U. Knoop, J. Ågren: Z. Metallkd., 83 (1993), 729-738.
- [92Flo] P. J. Flory: Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca and London (1992).
- [92Pas] A. Pasturel, C. Colinet, A. T. Paxtor, M. van Schilfgaarde: J. Phys. Cond. Matter., 4 (1992), 945.
- [91Din] A. T. Dinsdale: CALPHAD, 15 (1991), 317.
- [91Int] P. Villars (ed.): Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases, ASM, (1991).
- [91Liu] Z. - K. Liu, L. Hoglund, B. Jonsson, J. Ågren: Metall. Trans. A, 22A (1991), 1745-1752.
- [91Pea] P. Villars (ed.): Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM, (1991).
- [90Atk] P. W. Atkins: Physical Chemistry, Oxford Univ. Press, Oxford (1990).

- [90Fre] R. Freiwilg: Rovnovážné stavy železem obohacených slitin soustavy Fe-Cr-W-C v oblastech teplot 700-1150°C, kand. práce, ČSAV, Laboratoř struktury kovů a slitin, Praha (1970).
- [90Kun] J. Kunze: Nitrogen and Carbon in Iron and Steel (Thermodynamics), Akademie-Verlag, Berlin (1990).
- [90Luk] L. Lukšan, M. Šiška, M. Tůma: UFO systém, SVT ČSAV, Res. Rep. No: v 485, Praha (1990).
- [90Mas] T.B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak: Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio (1990).
- [89Bon] K. Bongartz, W. J. Quadackers, R. Schulten, H. Nickel: Met. Trans., 20A/June (1989), 1021-1028.
- [89Gur] L.V. Gurvich: High Temp. Sci., 26 (1989), 197.
- [89She] P. Shewmon: Diffusion in Solids, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pennsylvania (1989).
- [89Tom] J. Tomiska: CALPHAD, 9 (1985), 15.
- [87Kir] J. S. Kirkaldy, D. J. Young: Diffusion in the Condensed State, The Inst. of Metals, London (1987).
- [86Hri] I. Hrivňák: Electrónová mikroskopía ocelí, Věda, Bratislava (1986).
- [86Lei] J. Leitner a kol.: Fázové rovnováhy, VŠChT, Praha (1986).
- [86Mas] T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, H. Baker: Binary Alloy Phase Diagrams, Amer.Soc.for Metals, Metals Park, Ohio (1986).
- [86Por] D. A. Porter, K. E. Easterling: Phase Transformations in Metals and Alloys, The Thetford Press Ltd., Englang (1986).
- [85Bar] T. I. Barry, ed.: Chemical Thermodynamics in Industry: Models and Computation, Society of Chemical Industry, Blackwell Scientific Publikation (1985).
- [85Hol] R. Holub, P. Voňka: Chemická rovnováha heterogenních a kondenzovaných soustav, Academia Praha (1985).
- [85McC] R. L. McCullough: Compos. Sci. Technol., 22 (1985), 3-21.
- [85Pas] A. Pasturel, C. Colinet, P. Hicter: CALPHAD, 9 (1985), 349.
- [84Kra] P. Kratochvíl, P. Lukáč, B. Sprušil: Úvod do fyziky kovů I, SNTL, Praha (1984).
- [83Lup] C. H. P. Lupis: Chemical Thermodynamics of Materials, Elsevier Sci. Pub., Amsterodam (1983).
- [83Ols] J. D. Olson: Thermodynamic consistency testing of Ptx-data via the Gibbs-Helmholtz equation, Fluid Phase Equilibria, 14 (1993), 103-172.
- [83Smi] C. H. Smith: CRC Handbook of Polymer – solvent interaction parameters, CRC, Florida (1983).
- [82Agr] J. Ågren: J. Phys. Chem. Solids, 42 (1982), 385-391.
- [82Som] F. Sommer: Z. Metallkde., 73/2 (1982), 72-76.
- [81Ind] G. Inden: Physica, 103B (1981), 82.
- [81Sun] B. Sundman, J. Ågren: J. Phys. Chem. Solids, 42 (1981), 297-301.

- [80New] S. A. Newman ed.: Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications, ASC Symposium, Series 133, American Chemical Soc. (1980).
- [79Chao] K. C. Chao, R. L. Robinson, ed.: Equations of State in Engineering and Research, Advances in Chemistry Series, No. 182, American Chemical Society, Washington (1979).
- [78Hil] M. Hillert, M. Jarl: CALPHAD, 2 (1978), 227.
- [75Nyv] J. Nývlt: Rovnováhy tuhá fáze-kapalina, Academia, Praha (1975).
- [74Pit] K. Pitzer, G. Mayorga: J. Solution Chem., 3 (1974), 539.
- [73Hul] R. Hultgren a col.: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Alloys, ASM, Ohio (1973).
- [73Pit] K. Pitzer: J. Phys. Chem., 77 (1973), 268.
- [72Moo] W. J. Moore: Physical Chemistry, Prentice-Hall, New Jersey (1972), překlad: Č. Černý, SNTL, Praha (1979).
- [71Rem] H. Remy: Anorganická chemie I a II, SNTL, Praha (1971).
- [70Hi1] J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott: Regular and Related Solutions, Van Nostrand Reinhold, New York (1970).
- [70Hil] M. Hillert, L. Staffanson: Acta Chem.Scand., 24 (1970), 3618.
- [70Kau] L. Kaufman, H. Bernstein: Computer Calculation of Phase Diagrams, Acad. Press, New York (1970).
- [70Nul] H. R. Null: Phase Equilibria in Process Design, Wiley-Interscience, New York (1970).
- [69Shu] F. A. Shunk: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, Mc Graw-Hill Book, New York (1969).
- [65Ell] R. P. Elliot: Constitution of Binary Alloys, First Supplement, Mc Graw-Hill Book, New York (1965).
- [65Rys] P. Ryš: Nauka o materiálu, VAAZ, Brno (1965).
- [64Sma] R. E. Smallman: Modern Physical Metallurgy, Butterwoths, London (1962), český překlad: Moderní nauka o kovech, SNTL (1964).
- [63Wei] R. J. Weiss: Solid State Physics for Metallurgists, Pergamon Press, Oxford (1963).
- [61Bue] H. G. Van Bueren: Imperfection in Crystals, North-Holland Pub. Comp., Amsterdam (1961).
- [59Hum] W. Hume-Rothery, G. V. Reynor: The Structure of Metals and alloys, rus. překl. Metallurgizdat, Moskva (1959).
- [58Han] M. Hansen, K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill Book, New York (1958).
- [52Bar] Ch. S. Barrett: Structure of Metals, Mc Graw-Hill Book Comp., New York (1952), č. př.: Struktura kovů, NČAV, Praha (1959).
- [52Gug] E. A. Guggenheim: Mixtures, Clarendon Press, Oxford (1952).
- [52Wag] C. Wagner: Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Press, Cambridge (1952).
- [48Red] O. Redlich, A. T. Kister: Ind. Eng. Chem., 40 (1948), 345.
- [44Flo] P. J. Flory: J. Chem. Physics (1944), 425.
- [42Hug] M. L. Huggins: J. Chem. Physics (1944), 151.

[39Sch] P. Schafmeister, R. Ergang: Arch. Eisenhüttenwes. 12 (1939), 507-510.

## VI. B. Elektronická media a WWW-adresy

- [CD-MB] P. Rogl, ed. by G. Effenberg: Phase Diagrams of Ternary Metal – Boron – Carbon Systems, MSI (1998).
- [CD-pT] Y. Levinski, ed. by G. Effenberg: p-T-x Handbook Pressure Dependent Phase Diagrams of Binary Alloys (CD-ROM), MSI-ASM (1998).
- [CD-RB] G. Effenberger (ed.): The Red Books 1990-1995 (CD-ROM), MSI Publication Series, result of MSIT and VINITI (1998).
- [CD-TA] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto (eds.): Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams (CD-ROM), ASM (1997).
- [W-DIC] DICTRA homepage: [http://www.thermocalc.se/old\\_home\\_pages/dic-leaf.html](http://www.thermocalc.se/old_home_pages/dic-leaf.html)
- [W-FAC] Web Sites in Inorganic Chemical Thermodynamics, FACT: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/websites.htm>
- [W-GI5] Gibbs 5 p-t diagram: [http://www.geo.rpi.edu/facstaff/spear/gibbs\\_prog/gibbs\\_prog.html](http://www.geo.rpi.edu/facstaff/spear/gibbs_prog/gibbs_prog.html)
- [W-HSC] HSC chemistry: <http://www.outokumpu.com/hsc>
- [W-ChP] ChIN's Home Page, TD data, conferences: <http://chin.icm.ac.cn/chin-t.htm>
- [W-CHS] ChemSage: <http://gtserv.lth.rwth-aachen.de/~sp/tt/>
- [W-JCT] The Journal of Chemical Thermodynamics: <http://www.academicpress.com/www/journal/ct.htm>
- [W-MAL] Thermodynamic database: MALT2: <http://www.kagaku.com/malt/emalt2.html>
- [W-Mee] MRS Meetings: <http://www.mrs.org/meetings>
- [W-MTD] MT-DATA: <http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/mtdata/mtdata.html>
- [W-NIS] NIST Chemistry WebBook, TD database: <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- [W-PAN] PANDAT: <http://www.computherm.com/pandat.html>
- [W-PCS] Thermodynamic Data and Property Calculation Sites on the Web: [http://www.uic.edu:80/~mansoori/Thermodynamic.Data.and.Property\\_html](http://www.uic.edu:80/~mansoori/Thermodynamic.Data.and.Property_html)
- [W-PoC] Databank of Thermodyn. Data Centre (TDC), Poland: <http://chin.icm.ac.cn/database/tdc-po.htm>
- [W-PSU] PSU - Center for the Study of Polymer-Solvent Systems: <http://www.engr.psu.edu/www/centers/cspss.html>
- [W-STD] NCMS Solvents, TD database: <http://solvdb.ncms.org>
- [W-TC] Thermo-Calc: <http://www.met.kth.se/tc>
- [W-TD] TD data: [http://www.uic.edu:80/~mansoori/Thermodynamic.Data.and.Property\\_html](http://www.uic.edu:80/~mansoori/Thermodynamic.Data.and.Property_html)
- [W-TER] Thermodata: <http://www.thermodata.online.fr>



[W-TSP] Thermodex Search Page, thermodynamic database:  
<http://thermodex.lib.utexas.edu>

## VII. Rejstřík vybraných odborných anglických výrazů doplněný

### o české ekvivalenty

- activity (*aktivita*),18,25  
alloy (*slitina*),11  
assessment  
  database (*konzistentní databáze*),27  
  phase diagram (*sesouhlasení FD*),27  
b.c.c. (*zkr. body centred cubic*),34  
boundary  
  grain (*hranice zrna*),34  
  phase field (*hranice fázového pole*),25  
brass (*mosaz*),11  
bronze (*bronz*),11  
calculation  
  ab-initio (*výpočty z prvních principů*),33  
  phase diagram (*výpočet FD*),26,27  
CALPHAD (*zkr. CALculation of PHase Diagram*),7  
cell (*cela*),46  
component (*složka*),10  
composition  
  – (*složení např. soustavy*),11  
  bulk (*celkové složení*),11  
condition  
  differential phase equilibrium (*diferenciální podmínka FR*),18,24,28  
  graphical (*grafická podmínka*),25  
  integral phase equilibrium (*integrální podmínka FR*),17,24,28  
  phase equilibrium (*podmínka FR*),17  
  standard (*standardní podmínky*),15  
contribution  
  ideal mixing (*příspěvek id. míšení*),22  
  magnetic (*magnetický příspěvek*),23  
  real mixing (*příspěvek neideality*),22  
cross-section  
  horizontal phase diagram (*horizontální řez FD*),25  
  isobaric phase diagram (*isobarický řez FD*),25  
  isotemperature phase diagram (*isotermický řez FD*),25  
  vertical phase diagram (*vertikální řez FD*),26  
CVM (*zkr. Cluster Variation Method*),19  
data  
  phase (*fázová data*),13  
  phase equilibrium experimental (*experimentální rovnovážná data*),27  
  thermodynamic (*termodynamická data*),14  
database  
  SGTE (*SGTE databáze*),29  
dependence  
  pressure (*tlaková závislost*),15  
  temperature (*teplotní závislost*),15  
diagram  
  metastable phase (*metastabilní FD*),25  
  phase (*fázový diagram, zkr. FD*),25  
  phase activity (*aktivitní FD*),25  
diffusion  
  grain boundary (*difúze po hranicích zrn*),51  
  volume (*objemová difúze*),34  
diffusion coefficient  
  – (*difúzní koeficient, zkr. DK*),39,40  
  intrinsic reduced (*redukováný mřížkový (pravý) DK*),40  
  intrinsic unreduced (*neredukováný mřížkový (pravý) DK*),40  
  reduced (*redukováný DK*),40  
  trace (*koeficient stopové difúze*),42  
  unreduced (*neredukováný DK*),39  
diffusion couple  
  – (*difúzní pár*),45  
  heterogeneous (*heterogenní difúzní pár*),45  
dislocation (*dislokace*),34  
effect  
  Kirkendall (*Kirkendallův jev*),35,36  
element  
  alloy (*legura*),11  
  interstitial (*interstiční prvek*),34  
  substitutional (*substituční prvek*),34  
equilibration (*získání rovn. stavu*),27  
equilibrium  
  – (*rovnováha*),13  
  phase (*fázová rovnováha, zkr. FR*),11  
experiment planing (*cilený experiment*),26  
extrapolation  
  phase diagram (*extrapolováný FD*),26  
f.c.c. (*zkr. face centred cubic*),34  
factor

kinetic (*kinetický faktor*),39,42  
 kinetic exchange (*kinetický výměnný faktor*),37  
 labyrinth (*labyrintní faktor*),45  
 thermodynamic (*termodynamický faktor*),39,42  
 fraction  
   site (*podmřížkový zlomek*),20  
 frame of reference  
   – (*referenční systém, zkr. RS*),36  
   DICTRA (*RS DICTRA*),37  
   Lattice-fixed (*mřížkový RS*),36,37  
   Local (*lokální RS*),44  
   Number-fixed (*částicový RS*),44  
   Volume-fixed (*prostorový RS*),36  
 Gibbs triangle (*Gibbsův trojúhelník*),26  
 h.c.c. (*zkr. hexagonal centred cubic*),34  
 chemical potential (*chemický potenciál*),17,25  
 impurity (*nečistota*),11  
 interface  
   phase (*fázové rozhraní*),13,43,44  
   welded (*svarové rozhraní*),46  
 isopleth (*isopleta FD*),26  
 Kronecker delta (*Kroneckerova delta funkce*),38  
 lattice stability (*mřížková stabilita*),21  
 law  
   core conservation (*z. zach. náboje*),12  
   Gibbs phase (*Gibbsovo fázové pravidlo*),10  
   mass conservation (*z. zach. hmoty*),12  
   stoichiometry conservation (*z. zach. stechiometrie*),12  
 matrix (*matrice*),34  
 mechanism  
   vacancy diffusion (*vakantní mechanismus difúze*),34  
 method  
   CALPHAD (*metoda CALPHAD*),28,32  
 microstructure (*mikrostruktura*),43  
 mobility  
   atomic (*atomární mobilita*),40,41  
   element (*mobilita složky*),13  
   phase interface (*mobilita fázového rozhraní*),13  
 model  
   ordered phase (*model uspořádané fáze*),20  
   sublattice (*podmřížkový model*),20  
   thermodynamic (*termodynamický model*),20  
   parameter  
     kinetic (*kinetický parametr*),41  
     phase magnetic (*magnetický fázový parametr*),24  
     phase thermodynamic (*termod. fázový parametr*),23  
   phase  
     – (*fáze*),10  
     analyse (*fázová analýza*),27  
   phase equilibrium kinetics (*kinetika FR*),34  
   phase equilibrium thermodynamics (*termodynamika FR*),10  
   phase field (*fázové pole*),25  
   polynomial  
     Redlich-Kister (*Redlichův-Kisterův rozvoj*),23,41  
   prediction  
     phase diagram (*predikce FD*),14,26  
   program  
     DICTRA,31,47  
     F\*A\*C\*T,29  
     Gibbs 5.0,31  
     HSC Chemistry,30  
     ChemSage/ChemApp/ChemGeo,29  
     IVTAN TERMO,32  
     Lucas,31  
     MALT2,30  
     MTS-NPL /MTDATA,30  
     PANDAT,32  
     PD-pp (w),32  
     phase diagram (*software pro výpočty FD*),29  
     ThermoCalc,31  
     Thermodata,31  
   quenching (*zakalení*),27  
   ratio  
     bulk molar (*celkový molární zlomek*),11  
     molar phase (*molární fázový zlomek*),10,11,24  
   relation  
     Einstein (*Einsteinův vztah*),42  
   SGTE (*zkr. Scientific Group Thermodata Europe*),22,29  
   simulation  
     kinetic (*kinetická simulace*),27  
   solution  
     local phase equilibrium (*lokální řešení FR*),46  
     phase equilibrium (*řešení FR*),13,17,24,28  
     solid (*tuhý roztok*),20,34

specie  
   reference (*referenční složka*),39  
   sublattice (*složka v podmřížce*),20  
 state  
   equilibrium (*rovnovážný stav*),11  
   initial (*výchozí stav*),13  
   standard (*standardní stav*),15  
 steel  
   – (*ocel*),11  
   carbon (*uhlíková ocel*),11  
   nitrogen (*dusíková ocel*),11  
   stainless (*nerezová ocel*),11  
 study  
   kinetic (*studium kinetiky*),27  
 sublattice  
   – (*podmřížka*),13,20  
 subsystem (*podsoustava*),14  
 system  
   – (*soustava*),10  
   closed (*uzavřená soustava*),10  
   disperse (*disperzní soustava*),45  
   real (*reálná sousta*),18,25  
   thermodynamic (*termodynamická soustava*),10  
 temperature  
   Curie (*Curie teplota*),23  
   Neel (*Neelova teplota*),23  
 test  
   consistence (*test konzistence*),17  
 thermodynamic function  
   – (*termodynamická funkce*),16  
   enthalpy (*entalpie*),15  
   entropy (*entropie*),15  
   Gibbs energy (*volná entalpie*),14  
   phase Gibbs energy (*Gibbsova energie fáze*),19  
 tie-line (*konoda*),24  
 tie-tetraedr,24  
 tie-triangle,24  
 vacancy (*vakance*),12,20  
 weld (*technický svar*),48  
 weldment (*svarový vzorek*),46

### VIII. Vybrané odborné články

K této kapitole jsou přiloženy kopie textů odborných recenzovaných článků dle subjektivního výběru autora habilitační práce v předních zahraničních odborných časopisech týkajících se studia fázových rovnováh a kinetiky difúzně řízených fázových transformací v soustavách kovů a jejich slitin. Na konec seznamu jsou zařazeny i rukopisy dosud nepublikované, v různé fázi recenzního řízení. Tyto články jsou určeny do zahraničních odborných časopisů a dokládají aktuální činnost předkladatele habilitační práce, která se přesouvá na difúzně řízené fázové procesy a transformace.

- J. Sopoušek, J. Vřešťál, P. Brož, M. Svoboda: Experimental and Predicted Phase Equilibria in Fe-Cr-Mn-Ni-N Alloys. *Z. Metallkd.*, 91/7 (2000), 607-612.
- J. Sopoušek, J. Vřešťál, J. Kunze, B. Beyer and I. Bächer: Nitride Phase Equilibria in the Fe-Cr-Mn-N System at 1273 and 1073K, *Zeitschrift für Metallkunde*, 89/3 (1998), 192-198.
- J. Sopoušek, J. Vřešťál: Experimental Study of Phase Equilibria in the Fe-Cr-Mn System in the Temperature Range 1073 to 1373K, *Zeitschrift für Metallk.*, 88/3 (1997), 246-249.
- J. Sopoušek, T. Kruml: Sigma-Phase Equilibria and Nucleation in Fe-Cr-Ni Alloys at High Temperature, *Scripta Mat.*, 35/6 (1996), 689-693.
- J. Kunze, P. Brož, J. Sopoušek, W. Gruner: Thermodynamic Investigation of the Austenite and the Delta Ferrite in the System Fe-Cr-Mn-N, *Steel research*, 6/1 (1996), 26-33.
- J. Sopoušek, J. Vřešťál:  $M_{23}C_6$  Carbide Equilibria in Fe-Cr-C System, *Met. Trans.*, 27B/Aug. (1996), 701-704.
- J. Sopoušek, J. Vřešťál: An Experimental Study of Phase Equilibria in the Fe-Cr-Ni-C System, *Zeitschrift für Metallkunde*, 85/2 (1994), 116-121.
- J. Sopoušek, J. Vřešťál: Phase Equilibria in the Fe-Cr-Ni and Fe-Cr-C Systems - New Experimental Results, *Zeitschrift für Metallkunde*, 85/2 (1994), 111-115

- J. Čermák, J. Sopoušek, K. Stránský: Relation between Carbon Tracer Diffusivity and Carbon Activity Coefficient in Austenitic Ni-Fe-Cr Alloys, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 29/12 (1993), 1581-1588.
- J. Sopoušek, A. Kroupa, R. Dojiva, J. Vřešťál: The PD-Package for Multicomponent Isobaric Phase Equilibrium Calculations, *CALPHAD*, 17 (1993), 229-236.
- J. Sopoušek, J. Komůrka: Phase Analysis and Phase Composition Calculation of the Fe-20Cr-0.4C Alloy in Equilibria at 1073K, *Metallic Materials*, 30 (1992), 412-418.

- 
- R. Foret, J. Krumpos, J. Sopoušek, M. Svoboda, J. Vřešťál: Phase analysis of Creep-Resistant Fe-C-Cr-Mo-V (W) Steels after Long Term Service Exposure, *Z. Metallkd.*, 92/3 (2001), 307-310.
  - J. Sopoušek, B. Million: Carbon Profile Analysis of Fe-Cr-C/Fe-Cr-Ni-C Diffusion Joints, In print: *Metallic materials*, April (2003).
  - R. Foret, J. Sopoušek, V. Jan: Simulation of Dissimilar Weld Joints of Steel P91, send to: *Science and Technology of Welding and Joining*.