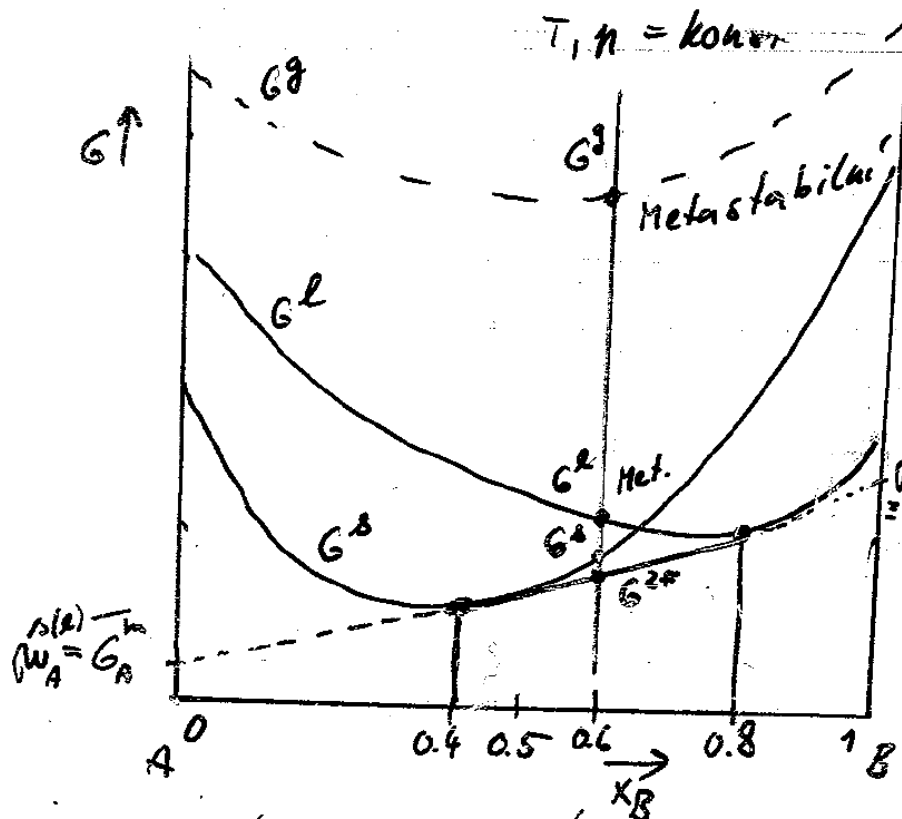


Modely popisu Gibbsovy energie fází

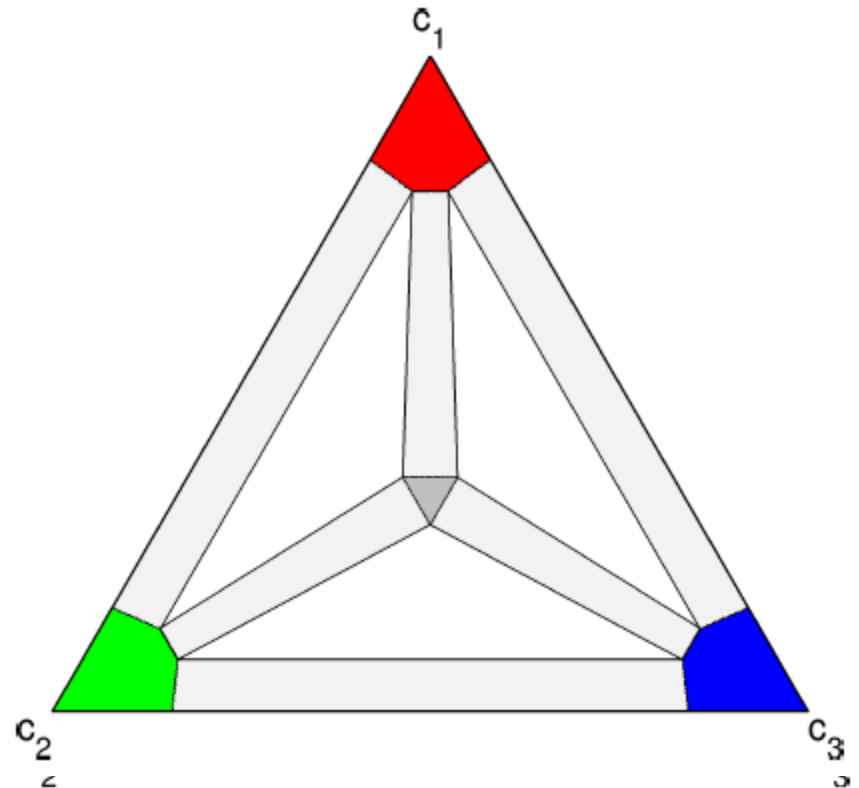
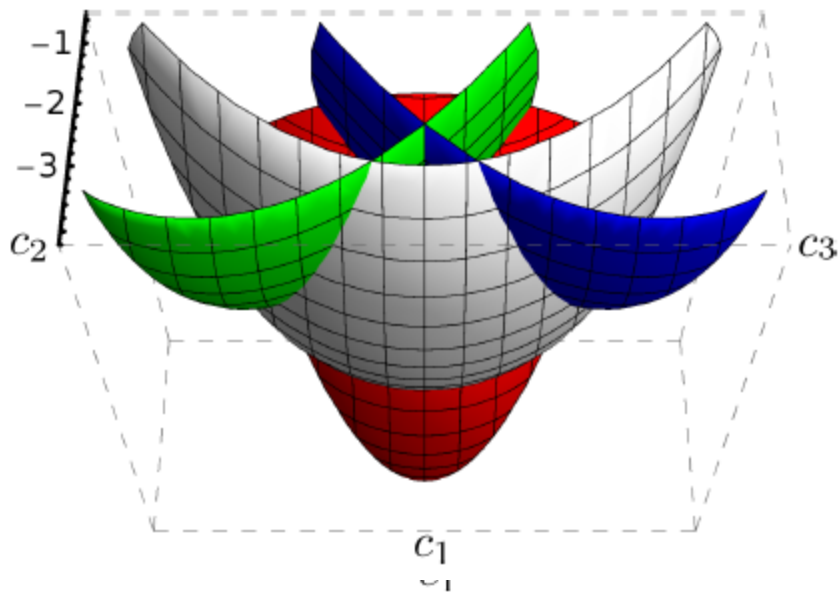


pro $X_B = 0.6$ platí:

$$\underbrace{G^g \geq G^l > G^s}_{\text{metastabilní}} > \underbrace{G^{2*}}_{\text{stabilní}}$$

V důsledku separace
na dvě fáze $s + l$
dojde k dalšímu snížení
Gibbsovy energie.

Plochy G_e fází v ternární soustavě



Ternární eutektikum

Regulární model

Regulární chování roztoku

$$V^E = 0 \quad \Rightarrow \quad H^E = V^E$$

$$S^E = 0 \quad \Rightarrow \quad G^E = H^E$$

$$G_f = G_1 x_1 + G_2 x_2$$

$$+ RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + \Delta H^E$$

$$\Delta H_i \neq 0 \quad \text{and} \quad \Delta S_i = \Delta S_i^{\text{id}} = -R \ln X_i$$

I. Symetrický regulární model (SRM)

$$\Delta H^E = G^E = B \cdot x_1 \cdot x_2 \quad B \dots \text{semiemp. TP}$$

Často se užívá substituce:

$$Q = \frac{G^E}{RT} \quad \text{neboli} \quad b = \frac{B}{RT} \quad \text{pak} \quad Q = b \cdot x_1 \cdot x_2$$

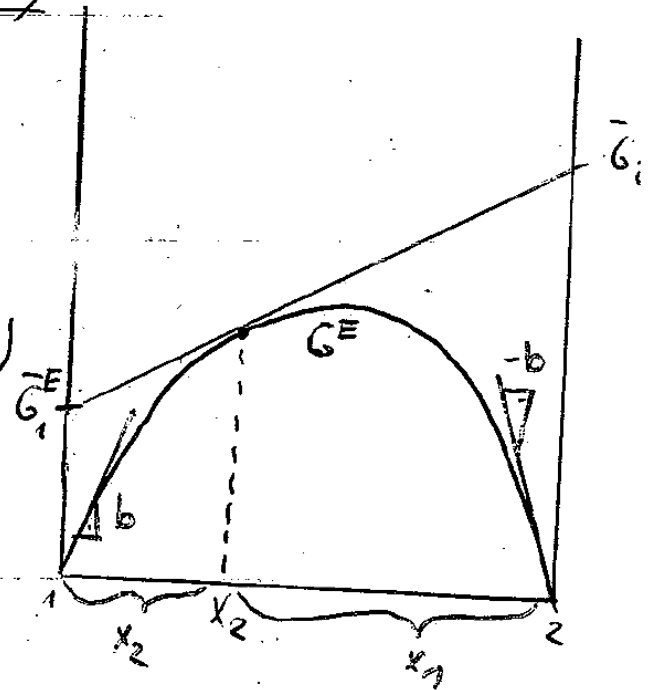
Pro aktiv. koef. platí (viz. $RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i^E$)

$$\ln \gamma_1 = b \cdot x_2^2 \quad (\ln \gamma_2 = b \cdot x_1^2)$$

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = b$$

$$\ln \gamma_i(x_i \rightarrow 0) = 0$$

Pozn.: $G^E \neq f(T)$



Asymetrický regulární model

The subregular model is a further extension of the regular model, allowing α to be composition dependent and ΔG^{xs} to depend on temperature. Following Gaskell [11]

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 X_B \quad (3.15)$$

and

$$\Delta G^{xs} = (\alpha_0 + \alpha_1 X_B) X_A X_B \left(1 - \frac{T}{\tau} \right), \quad (3.16)$$

yielding

$$\Delta S^{xs} = \frac{(\alpha_0 + \alpha_1 X_B) X_A X_B}{\tau} \equiv (s_0 + s_1 X_B) X_A X_B \quad (3.17)$$

and

$$\Delta H = \Delta G^{xs} + \Delta S^{xs} = (\alpha_0 + \alpha_1 X_B) X_A X_B \equiv (h_0 + h_1 X_B) X_A X_B. \quad (3.18)$$

Redlich – Kisterův model

$$Q = \frac{G^E}{RT} = x_1 \cdot x_2 \cdot \left(L_0 + \sum_{k=1}^n L_k (x_1 - x_2)^k \right)$$

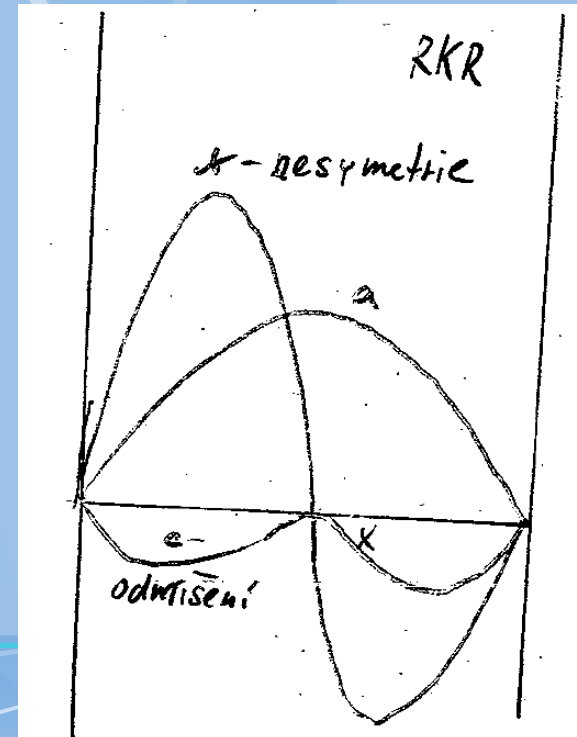
$$L_k = a + b \cdot T + T \ln T$$

$$\ln p_1 = x_2^2 \cdot \left[L_0 + L_1 \cdot (4x_1 - 1) + L_2 \cdot (x_1 - x_2) \cdot (6x_1 - 1) + L_3 \cdot (x_1 - x_2)^2 \cdot (8x_1 - 1) + \dots \right]$$

$$\ln p_2 = x_1^2 \cdot \left[L_0 + L_1 \cdot (1 - 4x_2) + L_2 \cdot (x_1 - x_2) \cdot (1 - 6x_2) + L_3 \cdot (x_1 - x_2)^2 \cdot (1 - 8x_2) + \dots \right]$$

II Modifikovaný RKR pro roztoky
s asoc. částic

$$Q = x_1 \cdot x_2 \cdot \frac{A_0 + \sum_{k=1}^n A_k (x_1 - x_2)^k}{1 + \sum_{k=1}^n B_k (x_1 - x_2)^k}$$

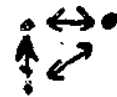


Zobecněný model pro více složek

(závislost G_e fáze na T, P, X_i)

$G^F(T, P, \vec{X}^F) = \sum_{i=1}^s x_i G_i^F(T, P) + RT \sum_{i=1}^s x_i \ln x_i + G^E(T, P, \vec{X}^F) + G^{mag.}(T, P, \vec{X}^F)$

$[J \text{ mol}^{-1}]$ Referenční hladina Gibbsovy energie příspěvek id. míšení Dodatková Gibbsova en. příspěvek mag. vlastností fáze



(uspořádání mag. momentů)

L, A, \dots termodynamické a magnetické parametry (konstanty) fáze

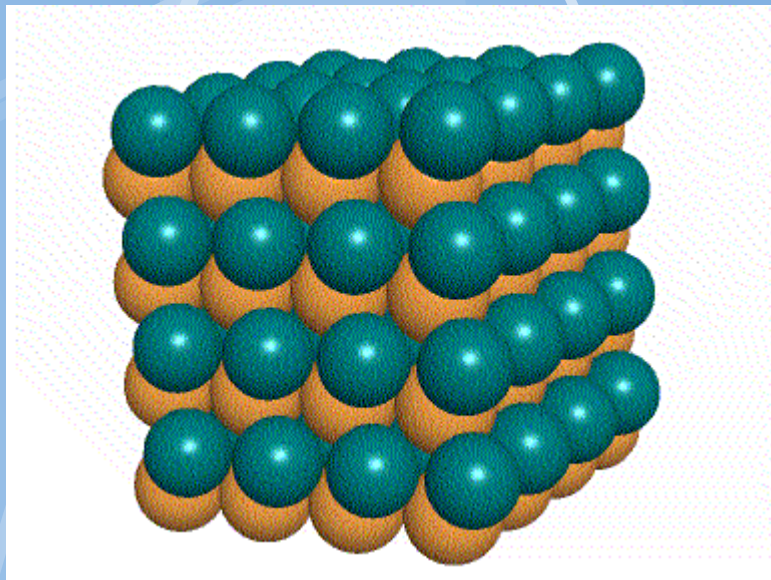
Mísení: $\Delta S_{mix}^{id} = -R \sum_{i=1}^s x_i \ln x_i \Rightarrow \Delta G_{mix}^{id} = -T \cdot \Delta S_{mix}^{id}$

(viz statistická teorie mísení) $\Delta S_{mix}^{id} > 0$ (neutratný proces)

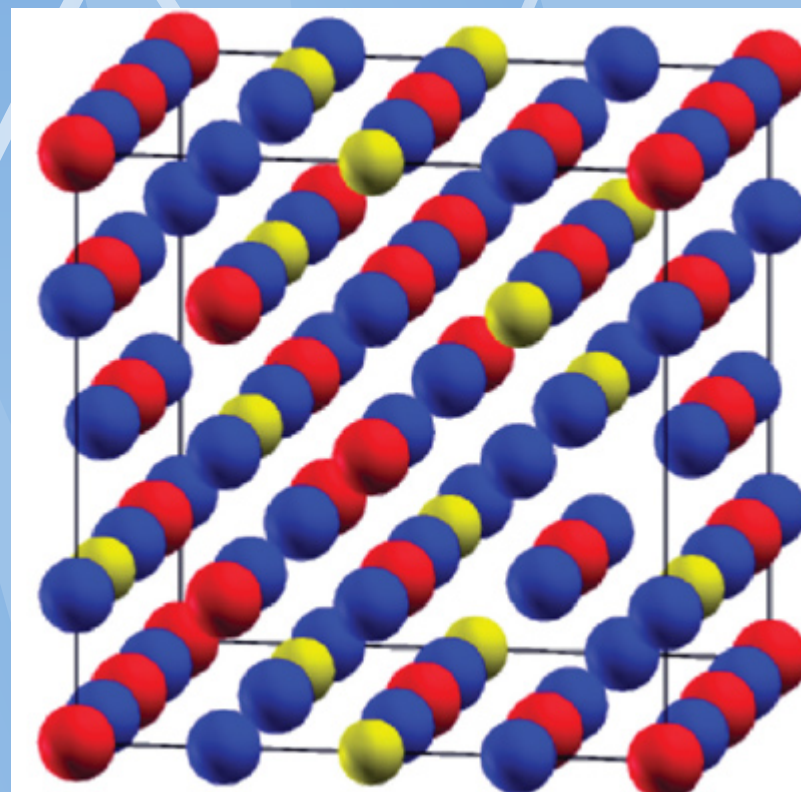
Další modely

- Wohlfv rozvoj
 - Van Laarova rovnice
 - Satchardova –Hildebrantova r-ce (SHT)
 - Flory Hugginesova r-ce (FHT)
 - Willsovova r-ce (WR)
 - NRTL r-ce, UNIQUVAT
 - Chemické modely fuhých roztoků
 -
-
- **Vícemřížkový model fáze**

Vícemřížkový model



CsCl



Uspořádaná fáze

Popis 5 fáze VMF Modelu v soust. Fe-Cl-Ni

$$P_f(Y) = \begin{pmatrix} {}^1y_{Fe} & \emptyset & {}^1y_{Ni} \\ \emptyset & {}^2y_{Cl} & \emptyset \\ {}^3y_{Fe} & {}^3y_{Cl} & {}^3y_{Ni} \end{pmatrix} = \text{repr.} = \begin{pmatrix} 0.4 & \emptyset & 0.6 \\ \emptyset & 1.0 & \emptyset \\ 0.3 & 0.5 & 0.2 \end{pmatrix}$$

stech.

8

4

18

$$G_{\text{ref}} = G_{\text{Fe:Cl:Fe}} \cdot {}^1y_{Fe} \cdot {}^2y_{Cl} \cdot {}^3y_{Fe} + \underbrace{G_{\text{Fe:Cl:Cl}}}_I \cdot {}^1y_{Fe} \cdot {}^2y_{Cl} \cdot {}^3y_{Cl} + \dots$$

celkem 6 členů

G hyp. struktury
Fe₈Cl₄Fe₁₈

$${}^1y_{Fe} = \frac{{}^1h_{Fe}}{{}^1h_{Fe} + {}^1h_{Ni}}$$

$$G_I = G(G_{\text{Cr}}^{\text{bcc}}, G_{\text{Fe}}^{\text{fcc}}) \equiv g(T) \stackrel{\text{hapt.}}{=} a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e \cdot T \ln T +$$

$$f \cdot \frac{1}{T} + g \cdot \frac{1}{T^2} + h \cdot \frac{1}{T^3} + i \cdot T^7 + j \cdot T^{-9}$$

$$G^{id\ mix} = RT \cdot \left[(y_{Fe} \cdot \ln^1 y_{Fe} + y_{Ni} \cdot \ln^1 y_{Ni}) \cdot 8 + (y_{Fe}^2 \ln^2 y_{Fe} + y_{Cr} \cdot \ln^3 y_{Cr} + y_{Ni}^3 \ln^3 y_{Ni}) \cdot 18 \right]$$

$$G^E = G^{EBi} + G^{Eter.} \quad (\text{přisp. z binárních a tern. soust.})$$

$$G^{EBi} \quad \checkmark$$

napi.: $\dots + L_{Fe:Cr:Fe, Cr} \cdot y_{Fe}^1 \cdot y_{Cr}^2 \cdot y_{Fe}^3 \cdot y_{Cr}^3 + \dots$

$$L_{\dots} = a + b \cdot T + c \cdot T \ln T$$

$$\rightarrow = (L_{\dots}^0 + L_{\dots}^1 \cdot (y_{Fe}^3 - y_{Cr}^3) + L_{\dots}^2 \cdot (y_{Fe}^3 - y_{Cr}^3)^2 + \dots)$$

$$G^{Eter.}$$

$$\dots + L_{Fe, Ni: Cr: Fe} \cdot y_{Fe}^1 \cdot y_{Ni}^1 \cdot y_{Cr}^2 \cdot y_{Fe}^3$$

$$\Rightarrow G^{calc} = f(Y, G, L) \quad \text{interakční parametry (fit)}$$

stožení

G.en. hypot. struktur (výpočet nebo fit)
resp. real. struktur.

Dodatkové funkce

Dodatkové funkce: $x^E \equiv (H^E, S^E, G^E)$ $x^E = x_{\text{reál}} - x_{\text{ideál}}$
0

Dodatková entalpie: - lze experim. stanovit
 $H^E = H_{\text{kal.}}$ (0)
($H^E > 0$ voda + kys., $H^E = 0$ i. o.)

Dodatková entropie: - lze získat z C_p
 $S^E = S_{\text{teor.}}$ (0) $+ n R \sum_{i=1}^n x_i \ln y_i$
- obvykle $S^E < 0$
 $S^E = 0$ (i. o.)

Dodatková Gibbsova energie:
 $G^E = H^E - T S^E$
- výpočet z H^E a S^E naráží na problém přesnosti S^E

Ve vícemřížkovém modelu se doplňuje G^E

- lépe vyjádřit vhodným modelem s empirickými parametry

Popis fází

- Liquid (1- mřížkový model, + parametry pro G^E)
- Ideální plyn (1- mřížkový model bez parametrů pro G^E)
- Bcc, fcc, hcp fáze kovů (2 mřížkový model, + parametry)
- Cementit (2 mřížkový model, + parametry)
- Karbonitridy (2 mřížkový model, + parametry)
-

Příklady popisu modelu:

- BCC: $(\text{Fe})_1(\text{C}, \text{Va})_1$
- FCC: $(\text{Fe})_1(\text{C}, \text{Va})_3$
- M_3C : $(\text{Fe}, \text{Cr})_3(\text{C})_1$
- M_{23}C_6 : $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{C})_6$

Požadavky na zobecněný model GE

Nutné vlastnosti dodatekové funkce:

- Dodateková funkce nezávisí na složení, nebo množství ostatních fází v soustavě (je obvykle splněno) Ne pro mag. fáze
- Dodatekové funkce X^E pro fázi soustavy vyššího řádu pro jejich podsoustavy degradují na jednodušší funkce (princip hierarchie parametrů)
- Pro popis soustavy vyššího řádu se přebírají parametry podsoustav a případná odchylka od skutečnosti se popisuje parametry vyšších řádů

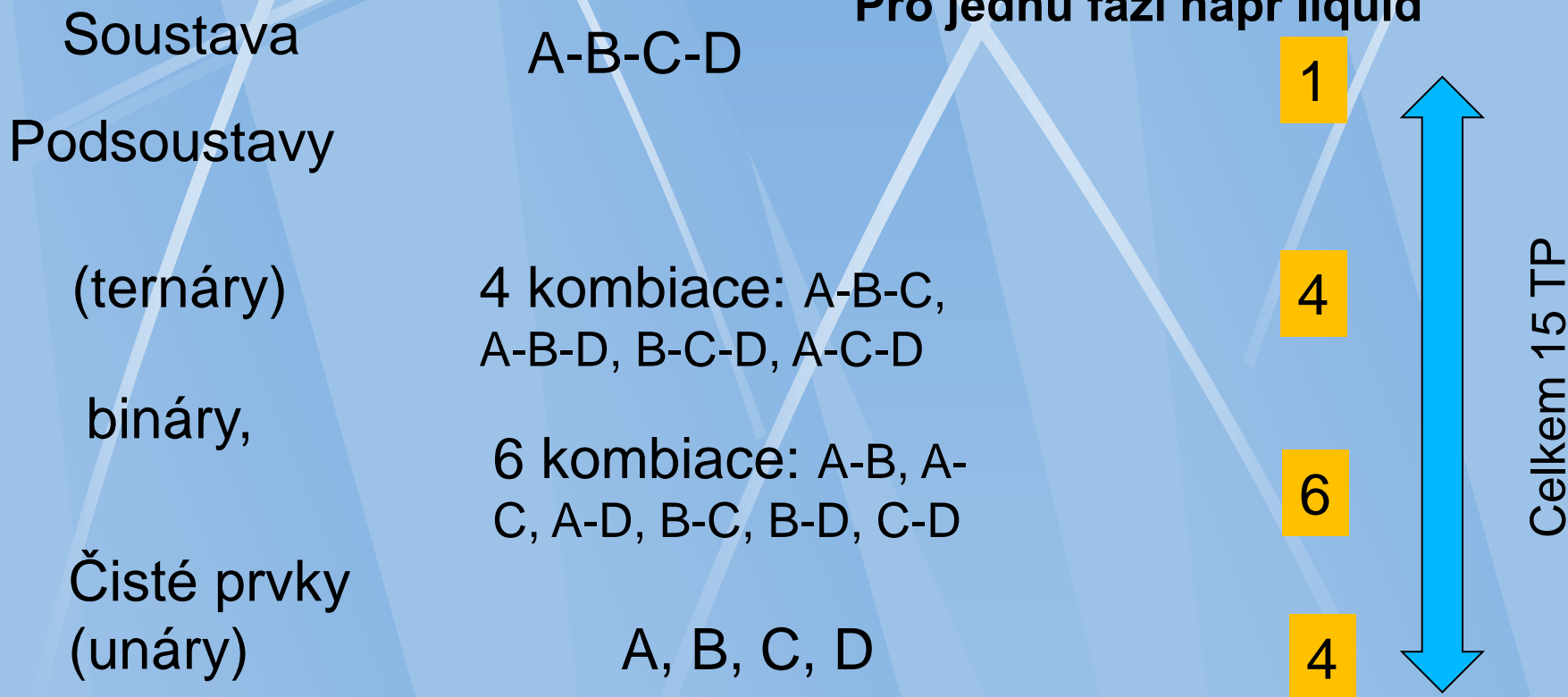
, které se zjistí optimalizací na experimentální data.

Komplikace:

- asociáty v tavenině, plasma, uspořádané fáze, ...:
- ionty, nabitě částice, asociáty, uspořádání, yperstruktura, ...

Hierarchie termodynamických parametrů (pro jednu fázi)

Počet nových termodynamických parametrů (teplotně a tlakově závislé polynomy)
Pro jednu fázi např liquid



Soustava o s složkách se skládá z počtu :

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

podsoustav o r složkách.

Počet podsoustav v soustavách

s... počet složek v soustavě, r... řád podsoustavy

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

	unárů	binárů	ternárů	quaternárů	quinárů	-	-			
	unary	binary	ternary	quaternary	quinary	senary	septenary			
s/r	1	2	3	4	5	6	7	8	počet podsoustav	počet TP pro popis 1 fáze
1	1	-	-	-	-	-	-	-	0	1
2	2	1	-	-	-	-	-	-	2	3
3	3	3	1	-	-	-	-	-	6	7
4	4	6	4	1	-	-	-	-	14	15
5	5	10	10	5	1	-	-	-	30	31
6	6	15	20	15	6	1	-	-	62	63
7	7	21	35	35	21	7	1	-	119	126
8	8	28	56	70	56	28	8	1	218	246

Zjednodušení termodynamického popisu fází

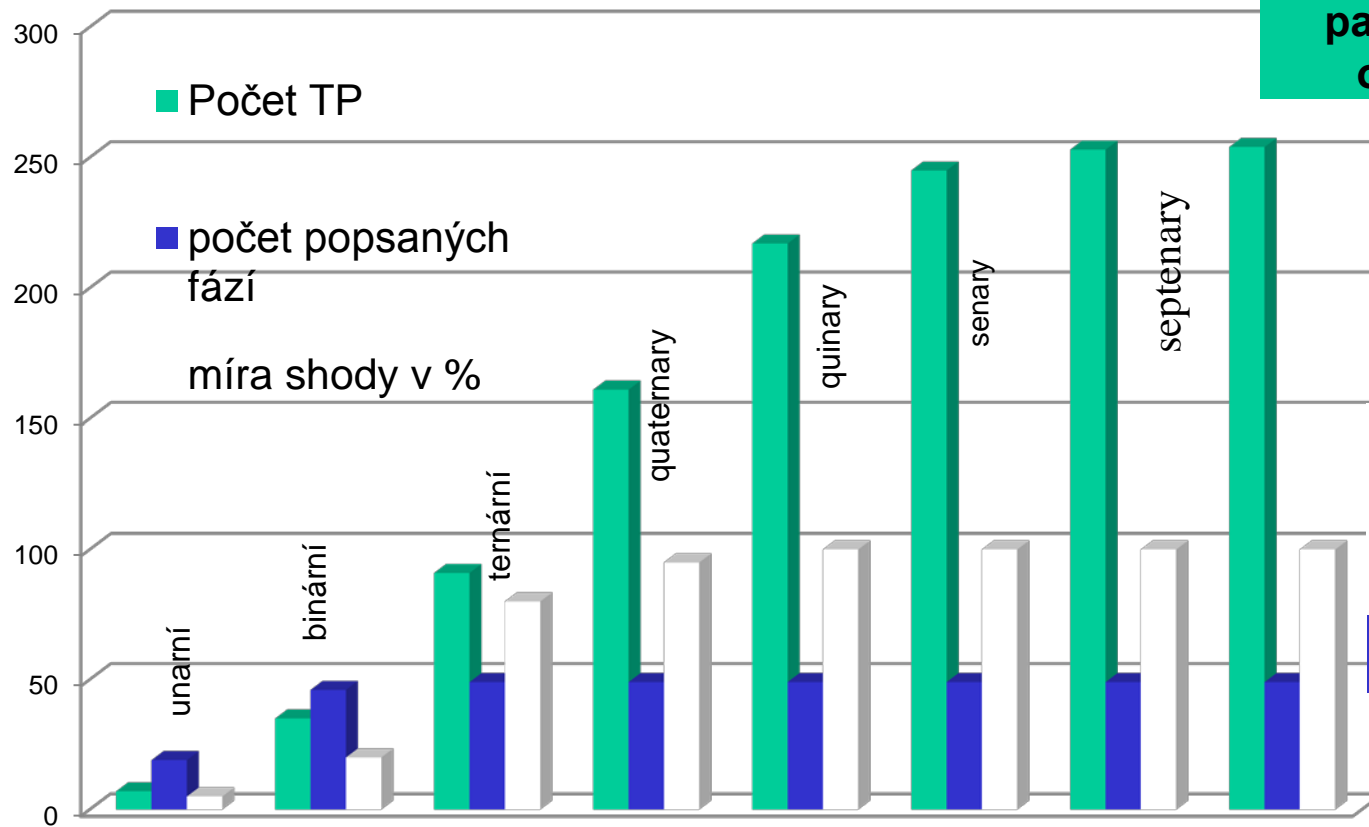
- **Redukcí počtu parametrů** (ne v každé fázi se rozpouští všechny složky soustavy)
- **Existence majotitních (báze) a minoritních komponent** (legur) (vyšší interakce legur je možno zanedbat)
- **Aproximace termodynamického chování soustavy** (použití nejvýše ternárních či quaternárních parametrů)

Praktický příklad aplikace zjednodušení

7-ti složková soustava . Fe-Cr-Mn-Mo-V-W-C-N

- majoritní komponenta: Fe, legury: Cr,Mn,Mo,V,W,C, teplota: 25° C až tání Fe, 1Atm.

Konvergence počtu
termodynamických
parametrů pro 1
obecnou fázi



Přijatá aproximace

Další požadavky na fázové modely

Respektování zákon zachování stechiometrie fáze



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

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

Podmínka zachování náboje
ve fázích s nabitými složkami

$$\sum_i^s \sum_j^f x_i^j q_i^j = 0$$

kde q_i^j je náboj složky i ve fázi j

Obecná podmínka uzavřené soustavy:

Zákon zachování celkového množství hmoty v soustavě

$$X_i^C = \sum_{j=1}^f p_j x_i^j$$

Diskuse

Popis BCC fáze v soustavě Fe-Cr-Mo-V-C (CrMo ocel)

$$\begin{aligned}
 G_m^\alpha = & y_{Fe} \cdot y_C \cdot G_{Fe:C}^\alpha + y_{Cr} \cdot y_C \cdot G_{Cr:C}^\alpha + y_{Mo} \cdot y_C \cdot G_{Mo:C}^\alpha \\
 + & y_V \cdot y_C \cdot G_{V:C}^\alpha + y_{Fe} \cdot y_{Va} \cdot G_{Fe:Va}^\alpha + y_{Cr} \cdot y_{Va} \cdot G_{Cr:Va}^\alpha \\
 + & y_{Mo} \cdot y_{Va} \cdot G_{Mo:Va}^\alpha + y_V \cdot y_{Va} \cdot G_{V:Va}^\alpha \\
 + & RT(y_{Fe} \cdot \ln y_{Fe} + y_{Cr} \cdot \ln y_{Cr} + y_{Mo} \cdot \ln y_{Mo} \\
 + & y_V \cdot \ln y_V) + c \cdot RT \cdot (y_C \cdot \ln y_C + y_{Va} \cdot \ln y_{Va}) \\
 + & y_{Fe} \cdot y_{Cr} \cdot (y_C \cdot L_{Fe,Cr:C}^\alpha + y_{Va} \cdot L_{Fe,Cr:Va}^\alpha) \\
 + & y_{Fe} \cdot y_{Mo} \cdot (y_C \cdot L_{Fe,Mo:C}^\alpha + y_{Va} \cdot L_{Fe,Mo:Va}^\alpha) \\
 + & y_{Fe} \cdot y_V \cdot (y_C \cdot L_{Fe,V:C}^\alpha + y_{Va} \cdot L_{Fe,V:Va}^\alpha) \\
 + & y_C \cdot y_{Va} \cdot (y_{Fe} \cdot L_{Fe:C,Va}^\alpha + y_{Cr} \cdot L_{Cr:C,Va}^\alpha \\
 + & y_{Mo} \cdot L_{Mo:C,Va}^\alpha + y_V \cdot L_{V:C,Va}^\alpha) + G_{mag}
 \end{aligned}$$

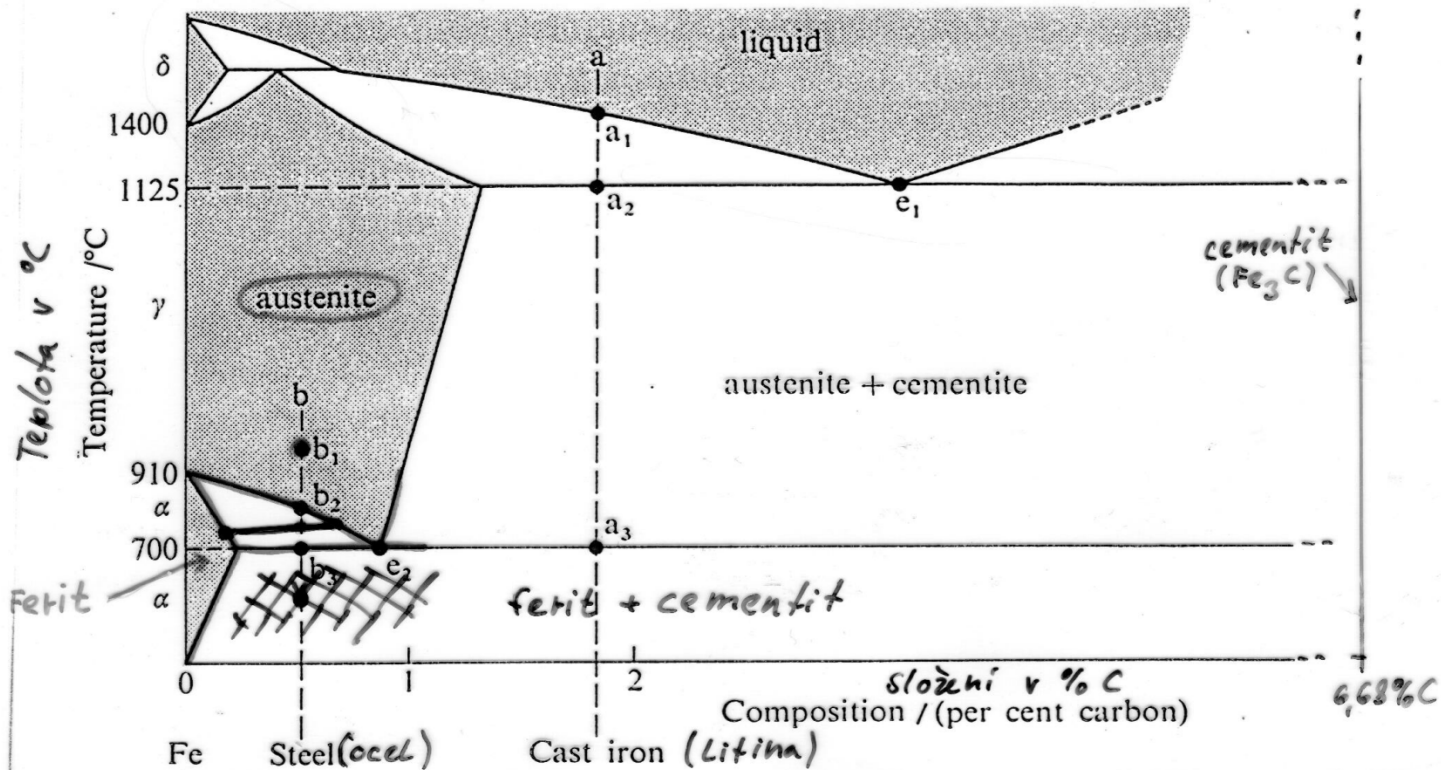


Fig. 10.12. Phase diagram for steel. (α , γ , δ denote different forms of pure iron.) - schema.

Užívaná synonyma pro fáze soustavy Fe-C

kubická plošně středěná mřížka \equiv fcc \equiv FCC-A1 \equiv γ \equiv fáze Fe- γ

kubická prostorově středěná mřížka \equiv bcc \equiv BCC-A2 \equiv α \equiv fáze Fe- α

oblast vzniku perlitu: