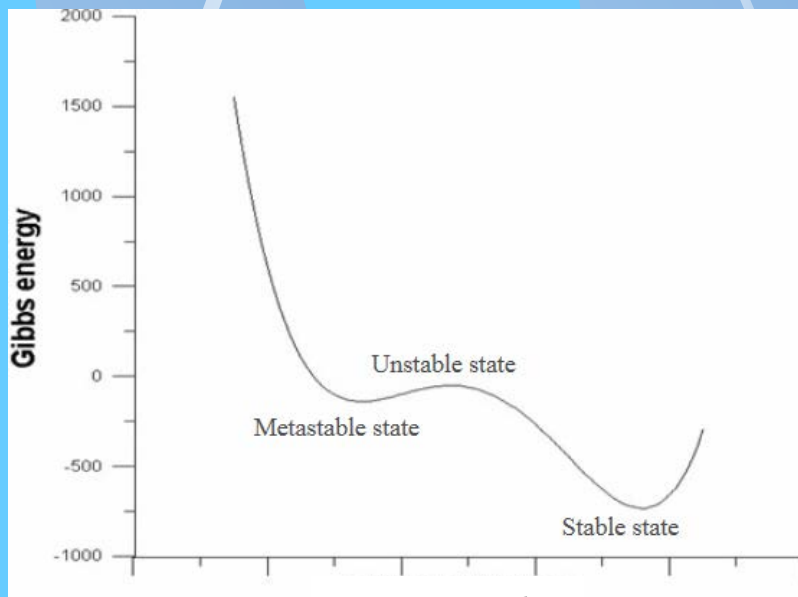


Řešení fázové rovnováhy

Integrální a diferenciální podmínka fázové rovnováhy



$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta$$

$$dn_1^\alpha + dn_1^\beta = 0 \quad \text{and} \quad dn_2^\alpha + dn_2^\beta = 0$$

$$dG = (\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta)dn_1^\alpha + (\mu_2^\alpha - \mu_2^\beta)dn_2^\alpha = 0 \quad \text{at equilibrium}$$

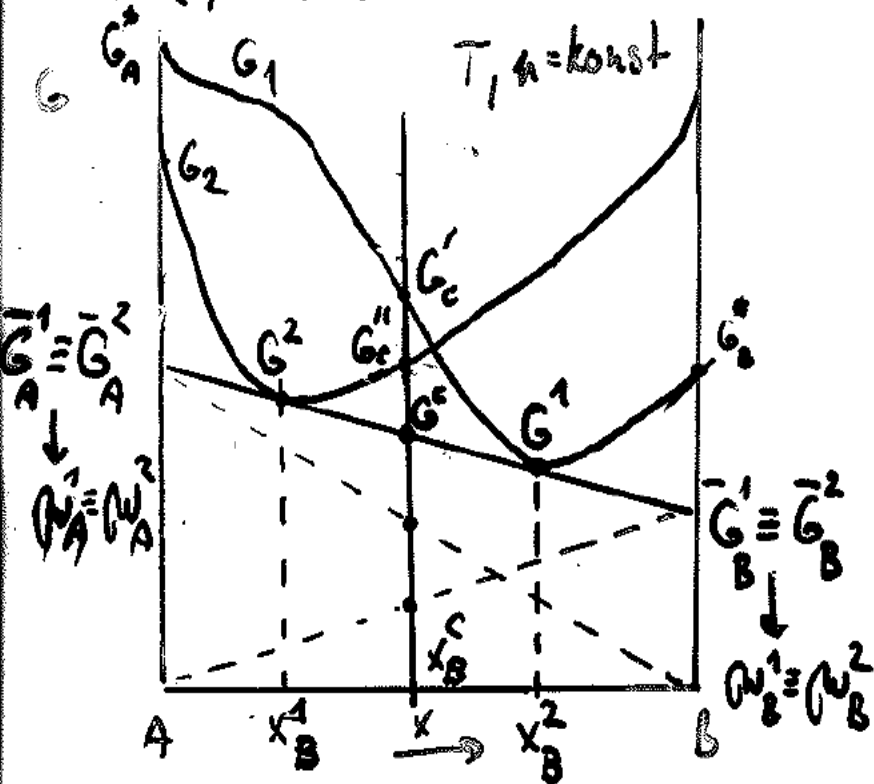
Proto

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad \text{and} \quad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$$

n_i^{jk}

Termodynamické podmínky fázové rovnováhy

úvod (příklad binární s.):



$$G^C = \frac{G^{\text{total}}}{n_g}$$

n_g ... celkový počet molů v soustavě

$$\begin{aligned} G^C &= G^2 \cdot n_2 + G^1 \cdot n_1 = \\ &= G^2 \cdot \frac{x_B^1 - x_B^C}{x_B^2 - x_B^1} + G^1 \cdot \frac{x_B^2 - x_B^C}{x_B^2 - x_B^1} \end{aligned} \quad (1)$$

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

$$1 = x_B^C + x_A^C \text{ a.t.d.} \dots$$

Integrální podmínka fázové rovnováhy

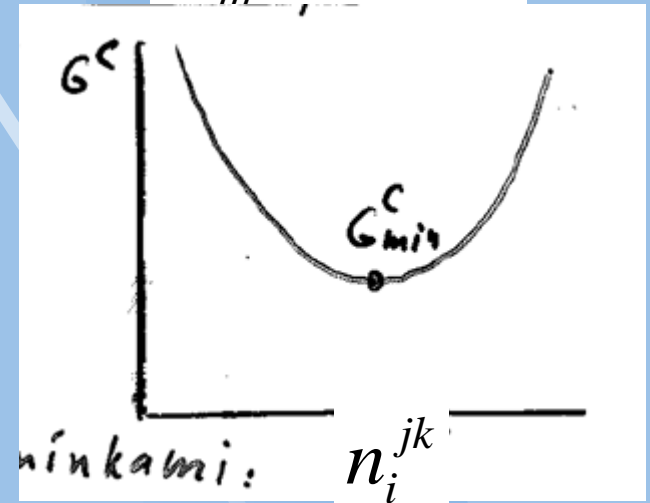
$$\frac{G_{Tot}}{n_c} = G_m^C = \sum_{j=1}^f p^j(\vec{x}^j) G_m^j(p, T, \vec{x}^j)$$

kde

$$\vec{x}_i^j = x_1^1, x_i^1, \dots, x_s^1, x_1^j, x_i^j, \dots, x_s^j, \dots, x_1^f, x_i^f, \dots, x_s^f,$$

a přitom $x_i^f = g(n_i^{j,l})$ $l \dots$ index podmřížky

$$G_m^C \rightarrow \min.$$



Matematické řešení: Hledání minima vázaného podmínkami.

Důležitá vlastnost: Vazné podmínky jsou lineární pokud zvolíme sadu látkových množství n_i^{jk} jako neznámé.

Vazné podmínky

1. Zákon zachování hmoty pro každou složku i

$$n_i^C = n_i^1 + n_i^j + \dots + n_i^f$$

$$n_i^C = \sum_{j=1}^f n_i^j$$

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

2. Zákon dodržení stechiometrie fází (podmřížek)

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

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

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

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

Např: Fe₃C:

$$0 = n_{Fe}^{Fe3C} - 3n_C^{Fe3C}$$

3. Zákon zachování elektroneutality (- = + pokud složky nesou náboj)

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

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

Např: Al₂O₃:

$$0 = 2n_{Al+3}^{Al2O3} - 3n_{O-2}^{Al2O3}$$

Algoritmus výpočtu rovn. fáz. složení (ternární ^{příklad} soust Fe-C-C)

složky: Fe, C, C ($s=3$)

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

nové fáze binárů

Fe-C (σ)

Fe-C M_3C

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

Nové ternár: \emptyset

(viz princip konvergence)

\Rightarrow 8 možných fází ($j=8$)

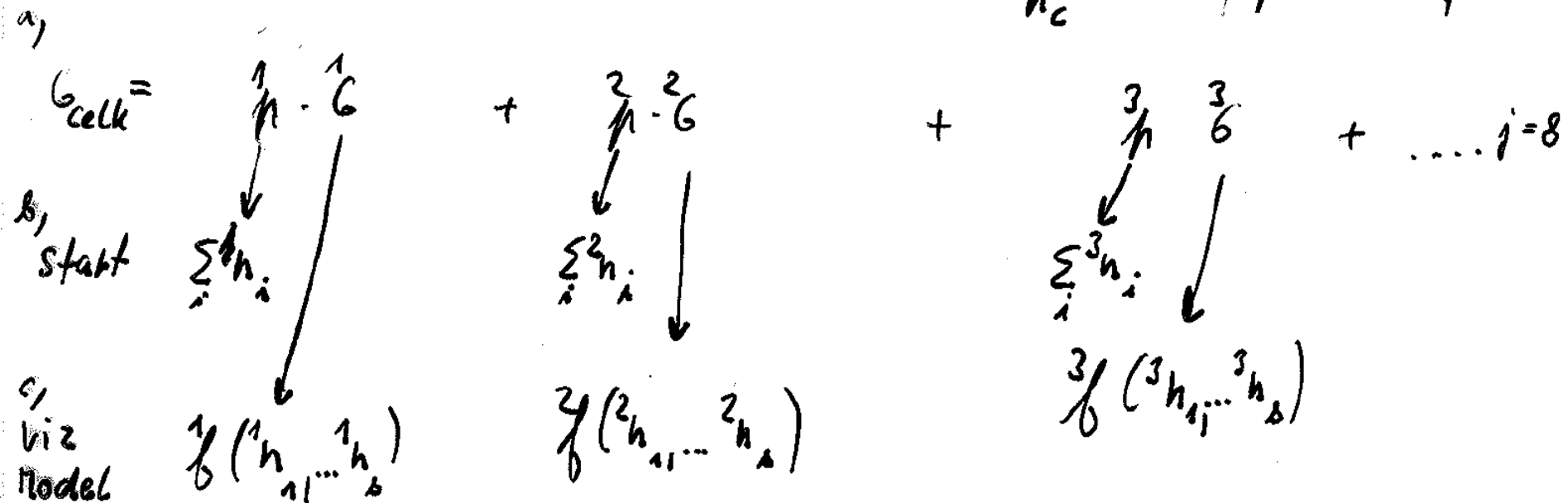
Max. počet koex. fází: $f_{\max} = s + 2 = 5$

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

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

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

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



^{dy} hledání vázaného minima (podm: zach. hmoty, stechiom)
úboje

^{sy} v minima G_{celk} $\sum \mu_i \neq 0$ $\sum \mu_i = 0$ $\sum \mu_i \neq 0$
(fáze je stab.) (fáze je nestab.)

- f, výpočet μ_{x_i} z μ_{h_i}
- g, zanesení do diagramu
- h, opakování pro jiné x_i
- i, tvorba fáz. diagramu.

Diferenciální podmínka FR

Diferenciální podmínka fázové rovnováhy
(rovnost potenciálů)

V minimu G_{\min}^c platí: $dG^c = 0 = \sum_i \sum_j \frac{\partial G^c}{\partial n_k^j} dn_k^j$ (1) $\xrightarrow{h^j}$ vázáno podmínkami

! matematickým

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

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

Definice potenciálu složky k ve fázi j

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

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

ve fázi

der. celk. G^c
dle n_k^c

Vztahy pro 2 složky a 2 fáze

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta$$

$$dn_1^\alpha + dn_1^\beta = 0 \quad \text{and} \quad dn_2^\alpha + dn_2^\beta = 0$$

$$dG = (\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta)dn_1^\alpha + (\mu_2^\alpha - \mu_2^\beta)dn_2^\alpha = 0 \quad \text{at equilibrium}$$

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad \text{and} \quad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$$

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

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

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

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

Aplikace na dvoufázovou rovnováhu v dvousložkové soustavě

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

⇒ fázové rovnováhy je dosaženo pokud:

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

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

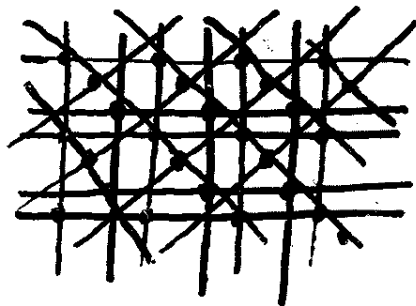
Aplikace pro vícemřížkový model (CALPHAD)

Více mřížkový model fáze

(1980, Švédsko): Bo Sundman, J. Ågren: J. Phys. Chem. Solids, vol. 42, 297-309, 1981

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

Kryst. mřížka:



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

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

obecný vztah vyjadřující Gibbsovu energii libovolné fáze:

$$G(T, slož) = \sum_I G_I^P(Y) + RT \sum_P \alpha^P \sum_j \gamma_j^P \ln \gamma_j^P + \sum_{I \geq J} \sum_L L_{IJ} P_{IJ}(Y) + G_{mag.} \quad (2)$$

\downarrow referenční hladina Gibbsovy energie
 \downarrow id. entropie míšení složek v podmřížkách
 \downarrow G^E
 \downarrow příspěvek daný mg. vlastnostmi fáze

$Y, \gamma \dots$ určují chem. složení fáze (Y -matice mřížkových molárních podílů γ)
 $G_I^P, L_{IJ}, L_{12} \dots$ termod. parametry fáze závislé jen na teplotě fáze

Integrovní podmínka fázové rovnováhy

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

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

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

Vyřešením problému fázové rovnováhy získáváme:

- Celkovou a molární Gibbsovu energii soustavy v minimu
- (po dopočtu i hodnoty H, S soustav)
- Mřížkové molární složení y_i^{jk}
- Molární složení fází x_i^j
- (po přepočtu i hodnoty w a $\text{hm}\%$)
- Fázové podíly n^j
- Chemické potenciály složek μ_i

Vlastnosti teoretického modelu CALPHAD

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

Software

Soubor programů "FDst-pp" pro výpočty fázových rovnováh:

uživatelské
prostředí
(C++)

+

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

+

Numerická
metoda
(systém
"UFO")

Lit:

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

(Sopoušek, Kroupa)
Dojiva

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

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

Rěšení za souč. stavu:

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

Možný profit

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

Diskuse

The image features a solid blue background with several white, semi-transparent lines of varying thicknesses and orientations crisscrossing across the frame. A single, thin, bright cyan horizontal line runs across the bottom portion of the image, just above the bottom edge.