



Krása fázových diagramů – jak je sestavit a číst

Silvie Mašková

Katedra fyziky kondenzovaných látek
Matematicko-fyzikální fakulta
Univerzita Karlova
Praha

- ❖ Pár základích pojmů na začátek
- ❖ Co jsou fázové diagramy?
- ❖ A k čemu mi asi tak budou?
- ❖ Jaké typy diagramů známe?
- ❖ Co z takového diagramu můžu vyčíst?
- ❖ Jak si můžu sestavit svůj vlastní?
- ❖ A to je to opravdu takhle jednoduché?



❖ Pár základních pojmů na začátek

Složka - Chemicky čisté látky, z nichž se dá soustava fází složit, se nazývají složkami (komponentami) soustavy.

Fáze - Určitá část systému s určitými mikroskopickými vlastnostmi. Ve vícesložkovém termodynamickém systému představují fáze jeho jednotlivé homogenní části.

Rovnovážný stav - nastává v soustavě tehdy, když jsou časové změny stavových veličin nulové.

Křivka likvidu - představuje mezní složení kapaliny, s níž koexistuje pevná fáze

Křivka solidu - udává mezní složení pevné fáze v koexistenci s kapalinou

Eutektický bod – nejnižší teplota, při které je přítomna kapalina

Kongruentní tání – kapalná fáze (tavenina) a pevná fáze mají **stejně** složení

Nekongruentní tání - kapalná fáze (tavenina) a pevná fáze mají **různě** složení

❖ Co jsou fázové diagramy?

Popisují chování pevných látek, kapalin a plynů různého složení v různých termodynamických podmínkách (teplota, tlak..)

Vynášejí se do nich **rovnovážné** fázové stavy vzhledem ke stavovým veličinám (nejčastěji tlak, teplota, složení nebo aktivita).

Rovnovážný stav - nastává v soustavě tehdy, když jsou časové změny stavových veličin nulové.

❖ A k čemu mi asi budou?



Dá se z nich určit, v jakém stavu se daná látka za daných podmínek nachází nebo zda při těchto podmínkách vůbec existuje.

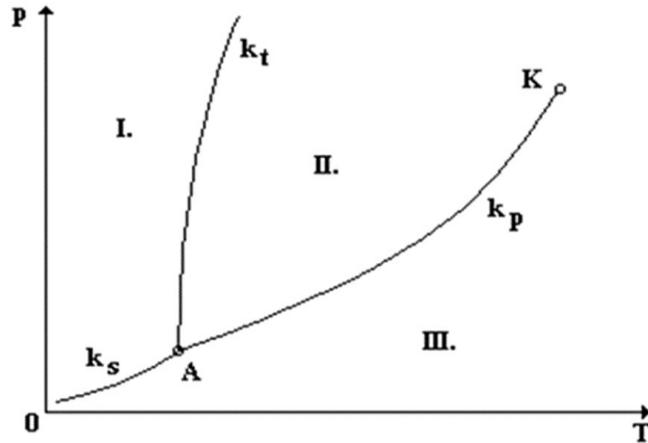
Pokud chceme určitou látku připravit nebo nějakou její požadovanou vlastnost využít k aplikaci.

❖ **Jaké typy diagramů známe?**

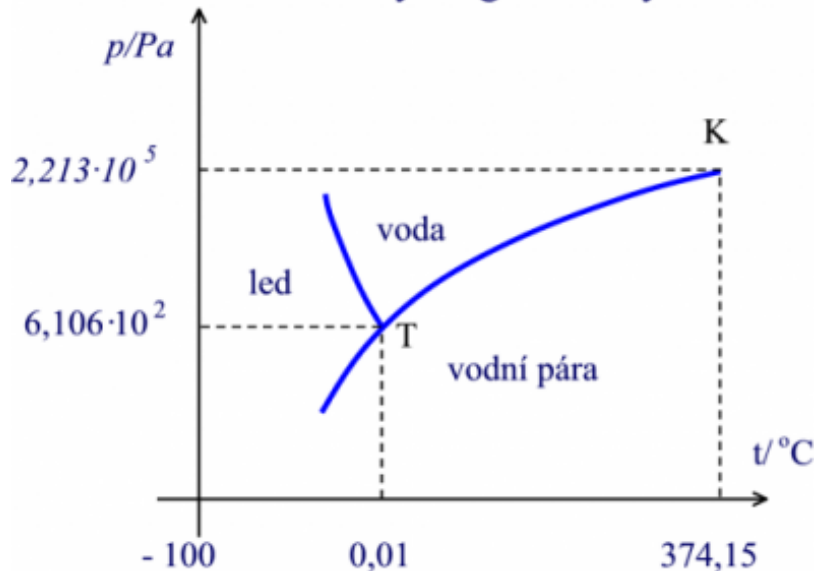
Podle počtu látek (složek) lze fázové diagramy dělit na jednosložkové, dvousložkové a vícesložkové.

Jednosložkové fázové diagramy I

Jedná se o fázové diagramy, které popisují fázové přeměny jediné složky, tedy čisté látky (chemického individua).



Fázový diagram vody



k_p (křivka syté páry)

k_t (křivka tání)

k_s (křivka sublimace).

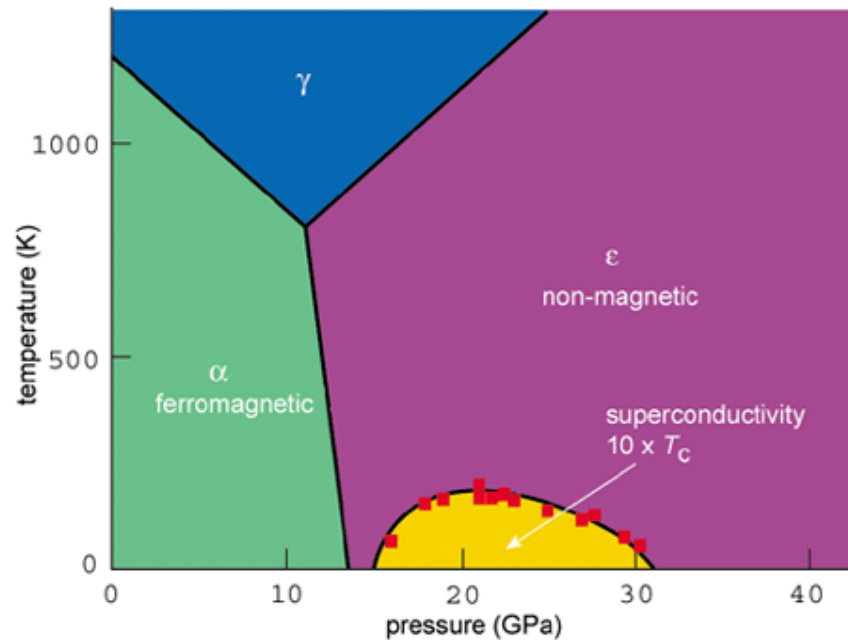
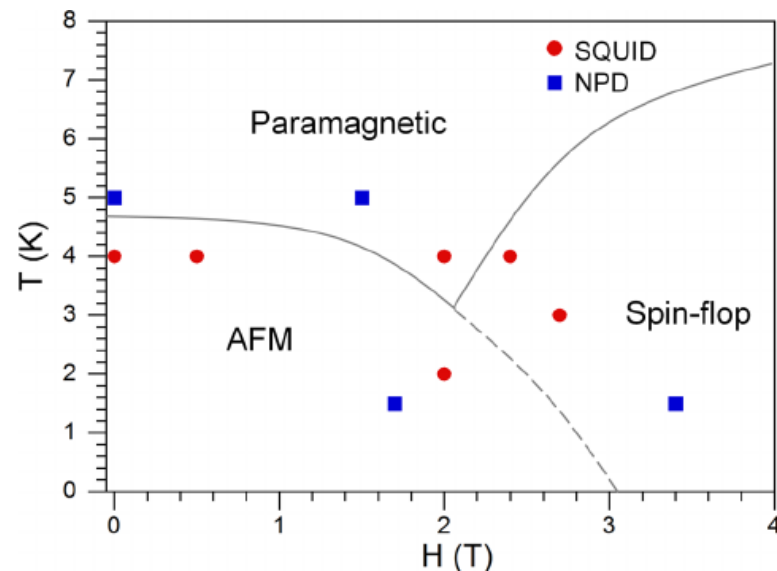
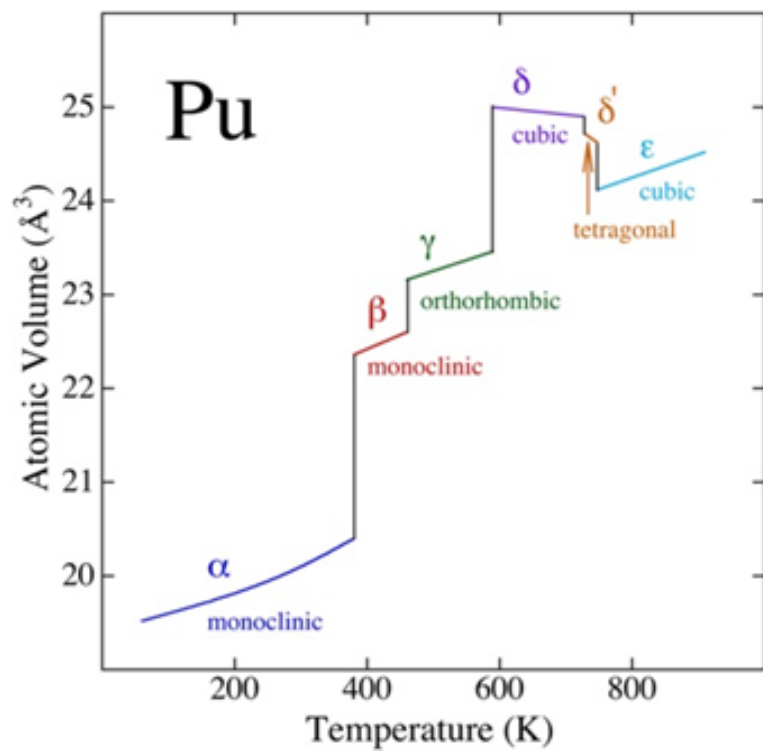
A = trojný bod (rovnovážný stav pevného, kapalného a plynného skupenství téže látky)

I. pevné skupenství

II. kapalné skupenství

III. plynné skupenství.

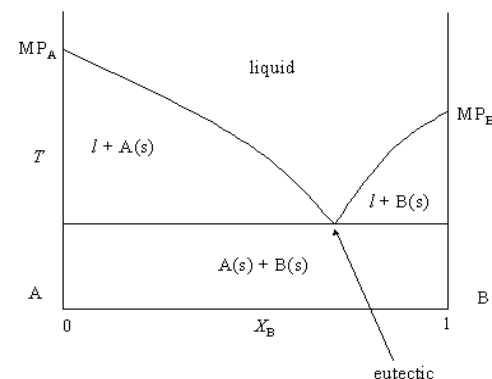
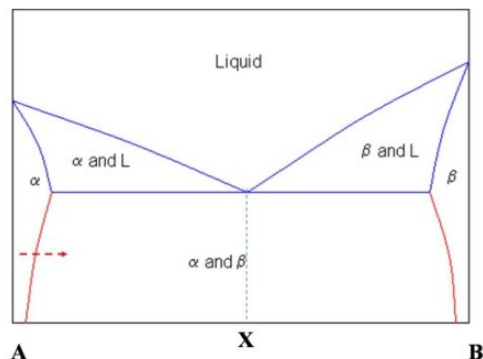
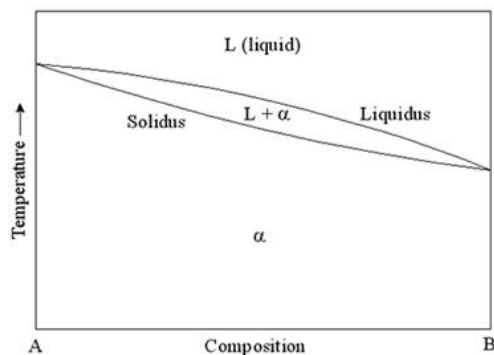
Jednosložkové fázové diagramy II



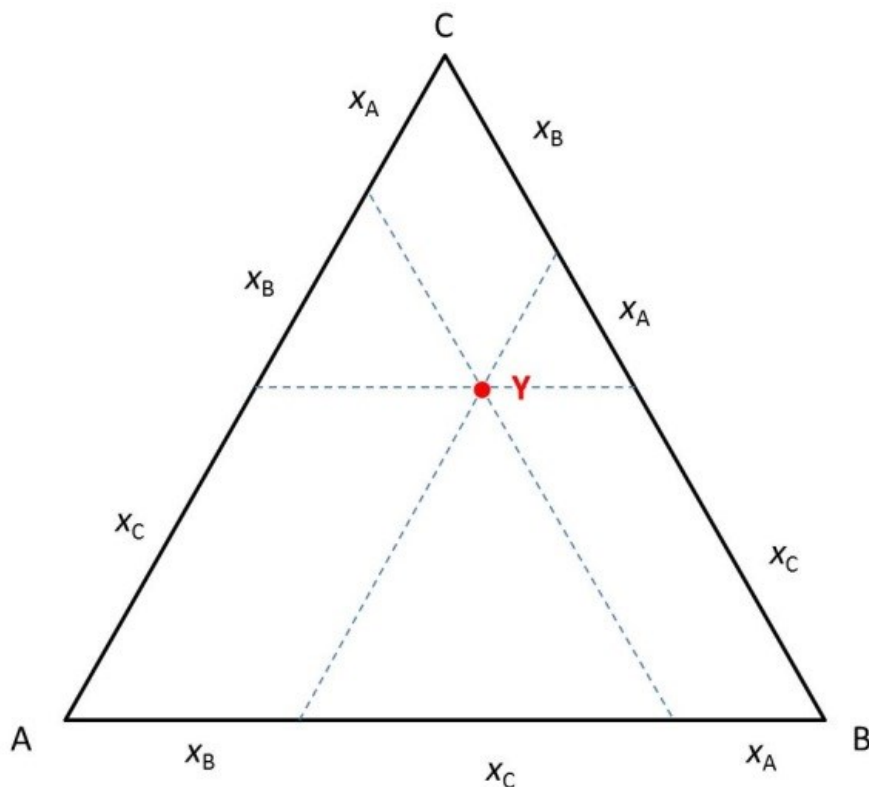
Dvousložkové fázové diagramy

Složení těchto systémů je obvykle vyjádřeno molárním, méně často hmotnostním zlomkem dvou složek, osa x . Na vertikální ose y je obvykle teplota, ale také to může být např. tlak.

dokonale mísitelné složky - částečně mísitelné složky - nemísitelné složky
tvoří tuhé roztoky



Vícesložkové fázové diagramy

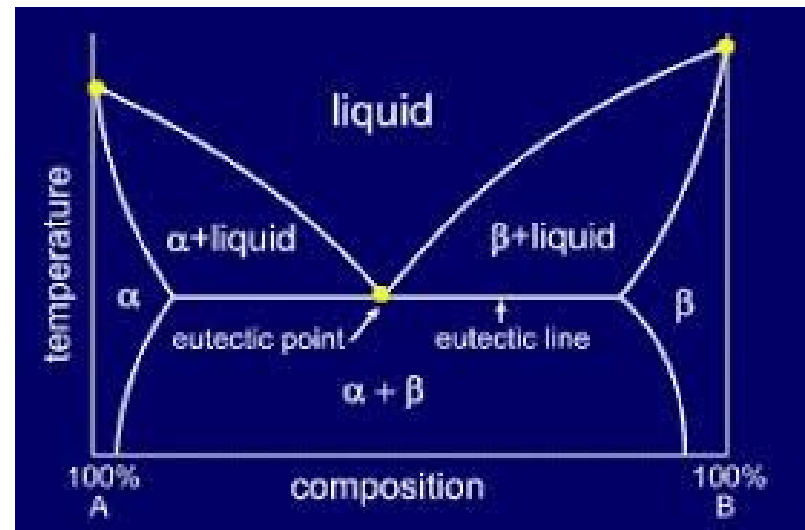
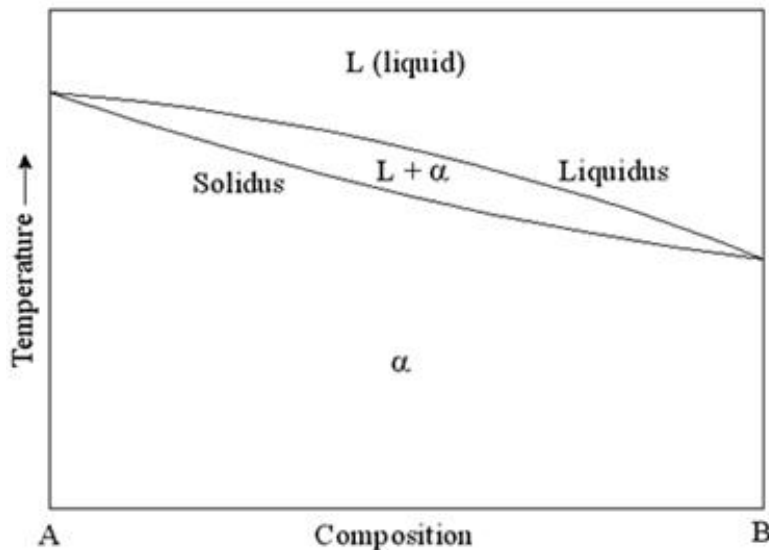


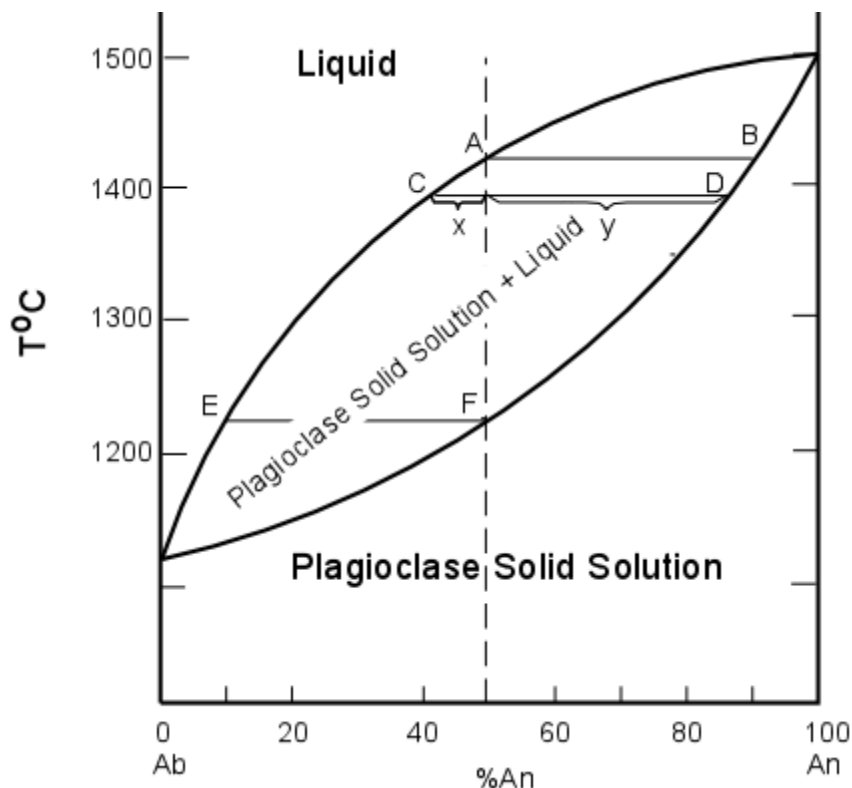
Pro sestrojování těchto diagramů se uplatňují následující pravidla:

- Ve vrcholech trojúhelníku se nachází čisté složky A, B, C.
- Na stranách trojúhelníku se nachází dvousložkové systémy A-B, A-C a B-C.
- Soustava obsahující všechny tři složky je zobrazena na ploše trojúhelníku.
- Složení tří složkové soustavy udané bodem Y určíme tak, že bodem Y vedeme rovnoběžky se stranami trojúhelníku a průsečíky těchto rovnoběžek se stranami vymezují úsečky udávající složení soustavy ($x_A + x_B + x_C = 1$ nebo 100%).

❖ Co z takového diagramu můžu vyčíst?

- Dá se z nich určit, v jakém stavu se daná látka za daných podmínek nachází nebo zda při těchto podmínkách vůbec existuje.
- Pokud chci danou látku připravit, jak mám postupovat.
- Co dostanu, když budu postupovat tak a tak.





Ab₅₀An₅₀:

Ab₅₀An₅₀ je úplně kapalná nad křivkou likvidu (1410°C).

Chlazení do bodu A vede ke krystalizaci malého množství fáze o složení v bodě B.

První krystaly, které se vytvoří budou mít složení Ab₁₀An₉₀. (bod B).

Když budeme dále chladit, složení pevné fáze se bude měnit podle křivky solidu.

Obdobně se bude složení kapalné fáze měnit podle křivky likvidu.

Krystalizace bude probíhat do teploty ~1220°C, kde kapalná fáze bude mít složení E a pevná fáze bude mít složení F = stejné jako výchozí složení, tedy Ab₅₀An₅₀.

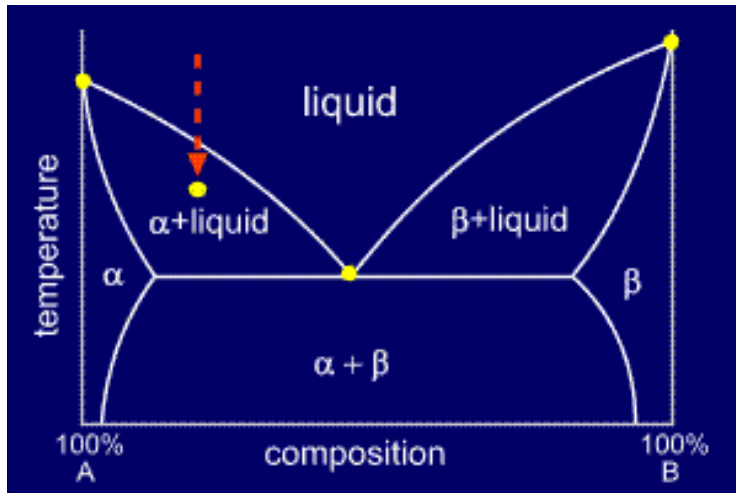
Při dalším chlazení už nebude přítomna žádná kapalná fáze.

Pokud chceme určit složení v jakémkoli čase krystalizace, použijeme pákové pravidlo:

Př. Pro teplotu, kdy je složení C+D:

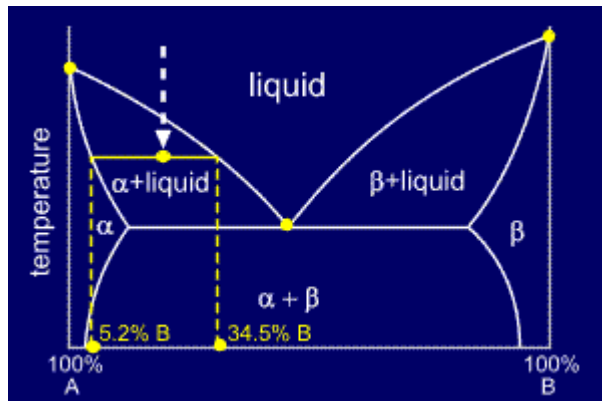
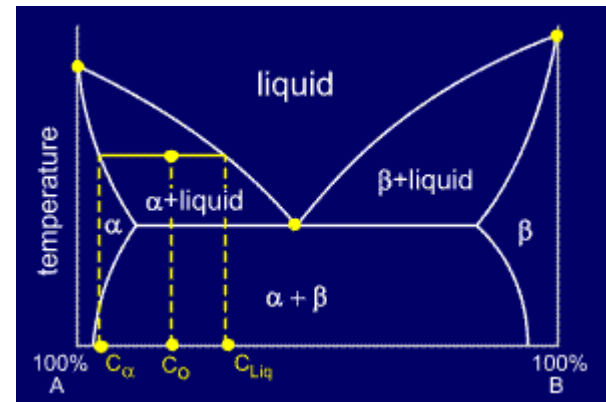
$$\% \text{ pevné fáze (složení D)} = [x/(x + y)] \cdot 100$$

$$\% \text{ kapalné fáze (složení C)} = [y/(x + y)] \cdot 100$$



Pro danou koncentraci a teplotu:

- Jaké fáze se nachází ve vzorku?
- Kolik máme které fáze?
- Jak se změní složení, když změníme teplotu?



C_o must be made up of appropriate amounts of α at composition C_α and of liquid at composition C_{Liq} ,

where f_α is the fraction of α in the sample:

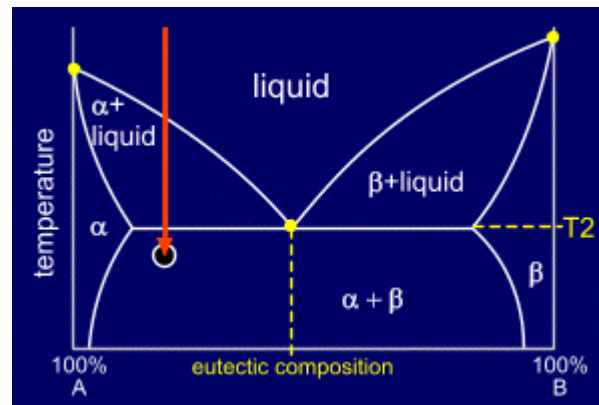
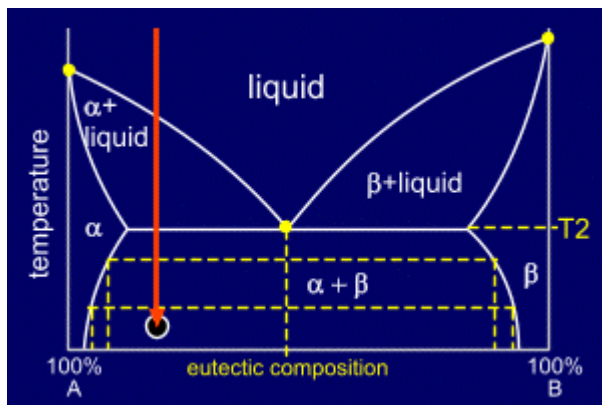
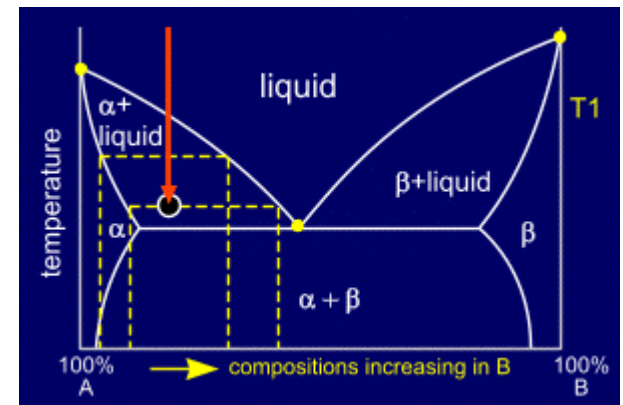
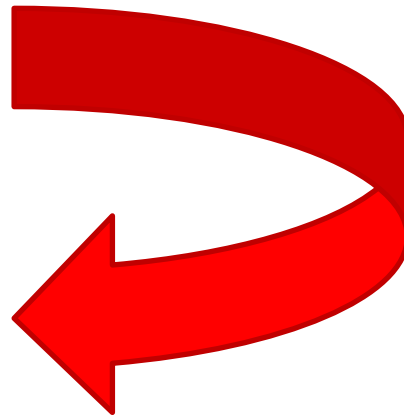
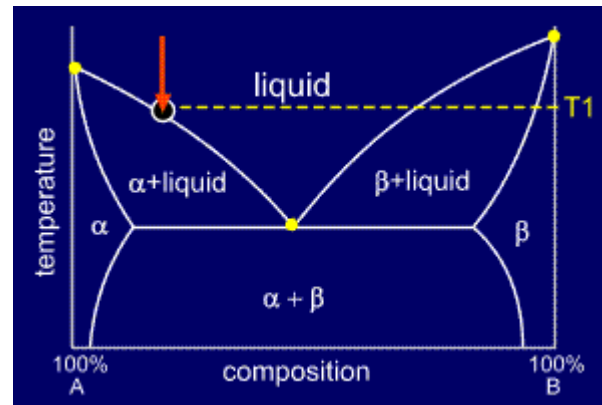
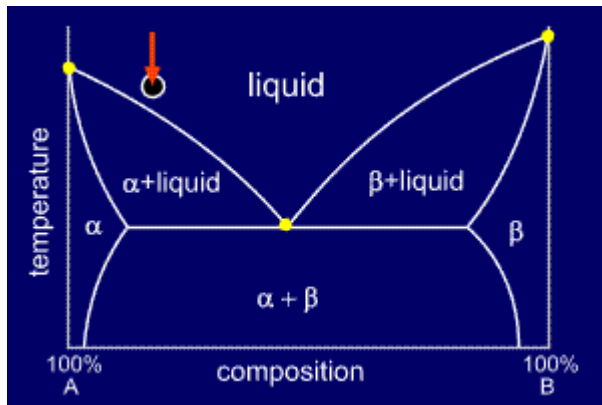
$$C_o = f_\alpha C_\alpha + (1 - f_\alpha) C_{Liq}$$

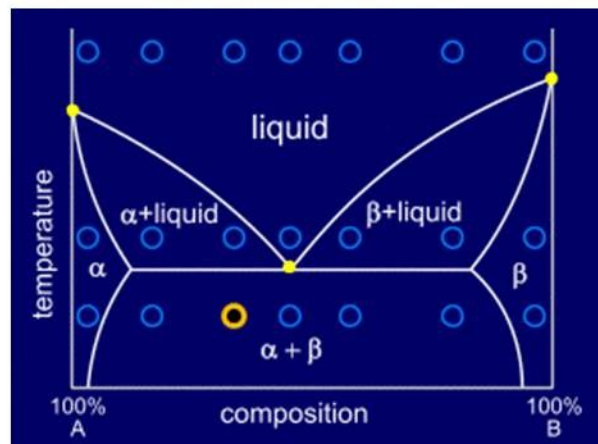
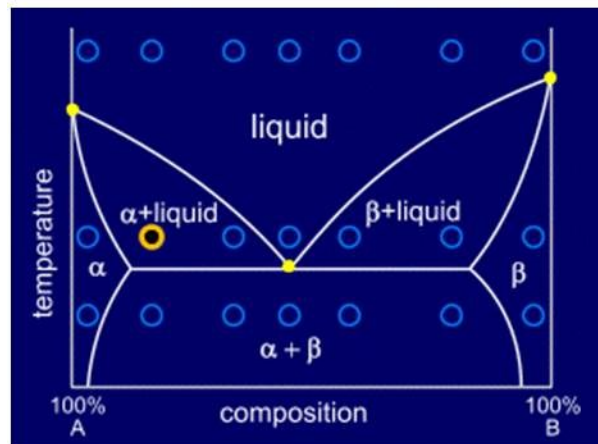
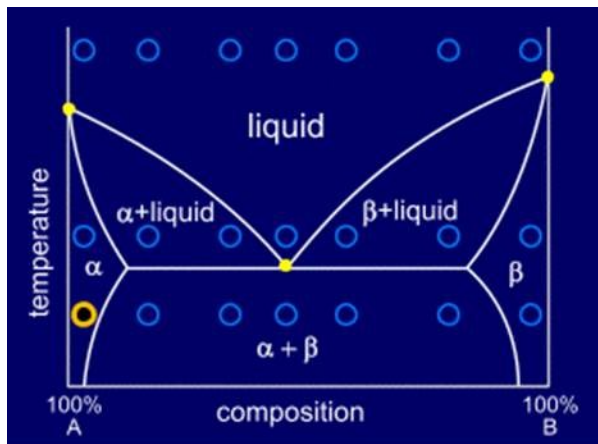
and by rearranging:

$$C_o - C_{Liq} = f_\alpha (C_\alpha - C_{Liq})$$

and finally:

$$f_\alpha = \frac{C_o - C_{Liq}}{C_\alpha - C_{Liq}}$$

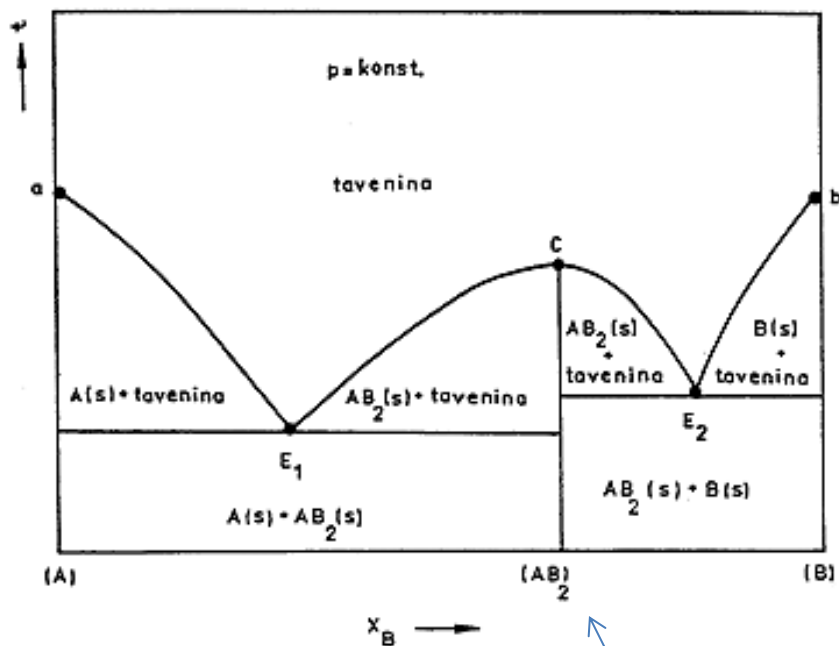




Fázové diagramy složek, které tvoří sloučeniny

Kongruentně tající sloučenina

- kapalná fáze (tavenina) a pevná fáze mají **stejně** složení

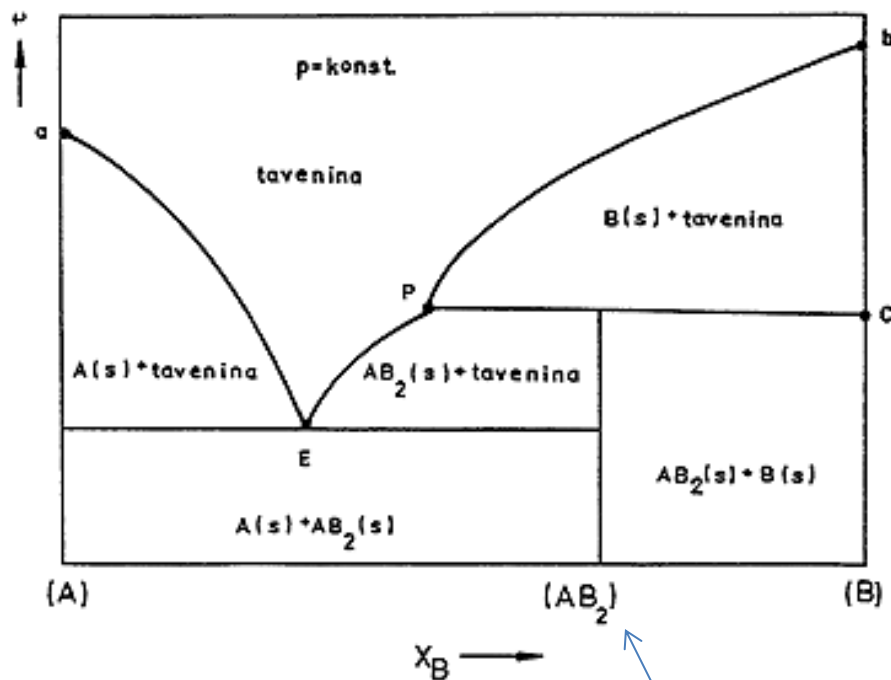


Kongruentní

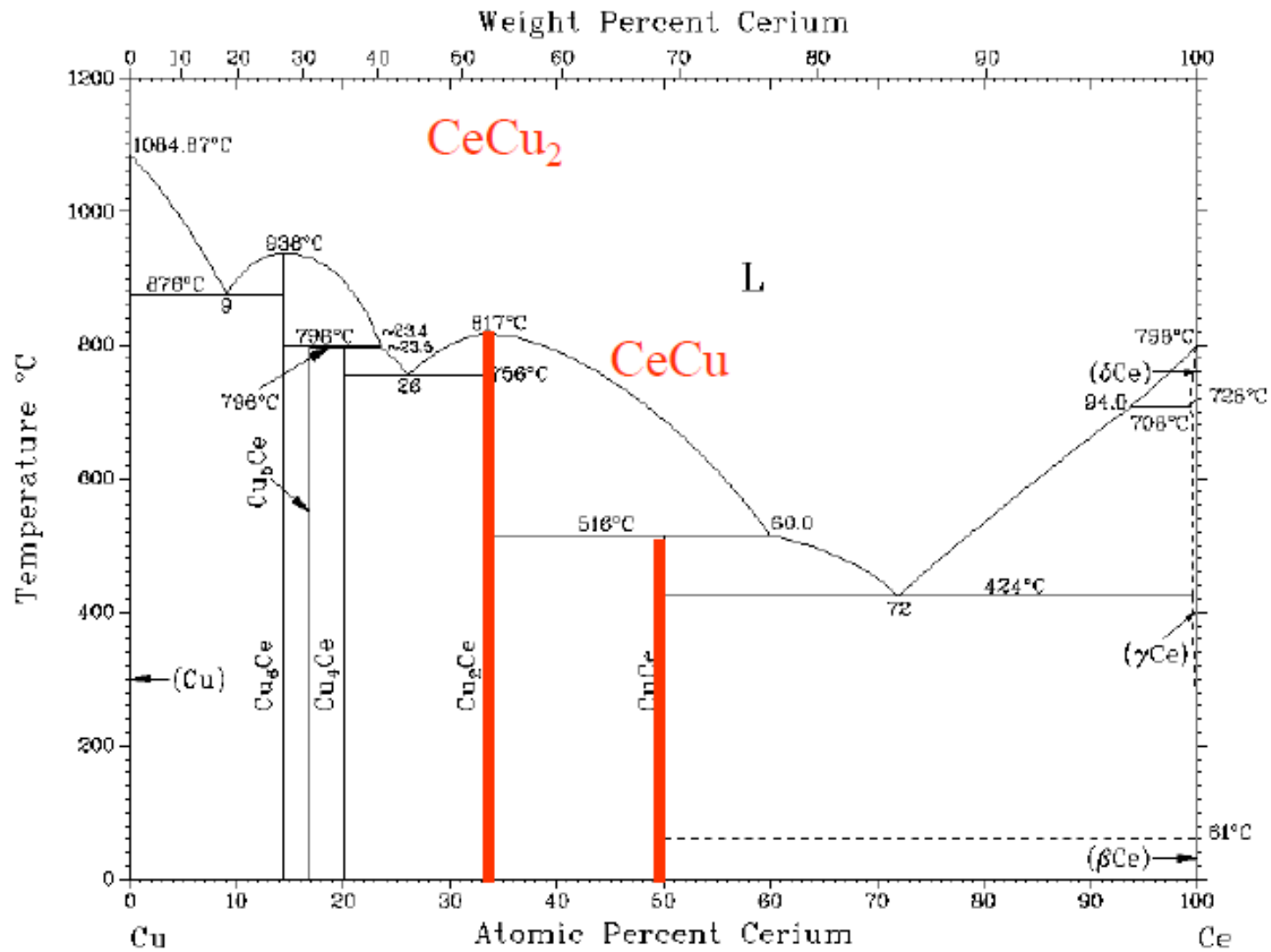
Nekongruentně tající sloučenina

- kapalná fáze (tavenina) a pevná fáze mají **různě** složení

Sloučenina se rozpadá, ještě než roztaje



Nekongruentní



Kongruentní

Nekongruentní

❖ **Jak si můžu sestavit svůj vlastní?**



Teoretické výpočty

15th Russian Youth Conference on Physics and Astronomy (PhysicA.SPb)

IOP Publishing

Journal of Physics: Conference Series **461** (2013) 012005

doi:10.1088/1742-6596/461/1/012005



$$\mu_1 = \mu_{10} + RT \ln x + W \lambda \left(\frac{1-x}{x + \lambda(1-x)} \right)^2,$$

$$\mu_2 = \mu_{20} + RT \ln(1-x) + W \left(\frac{x}{x + \lambda(1-x)} \right)^2,$$

Let x , y and z be the mole fraction of the first component in liquid phase, in α solid solution and in β solid solution, respectively. We introduce three new parameters W , U and G , where W is an analog of the energy of mixing in the liquid phase, U is an analog of the energy of mixing in α solid solution and G is an analog of the energy of mixing β solid solution. Then relationships (1) determine the chemical potentials of components in liquid phase. The chemical potentials of components in solid solutions are considered in a similar way. In these cases for α solid solution we have

$$\mu_1^\alpha = \mu_{10}^S + RT \ln y + U \lambda \left(\frac{1-y}{y + \lambda(1-y)} \right)^2,$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_{20}^S + RT \ln(1-y) + U \left(\frac{y}{y + \lambda(1-y)} \right)^2, \quad (2)$$

and for β solid solution we obtain

$$\mu_1^\beta = \mu_{10}^S + RT \ln z + G \lambda \left(\frac{1-z}{z + \lambda(1-z)} \right)^2,$$

$$\mu_2^\beta = \mu_{20}^S + RT \ln(1-z) + G \left(\frac{z}{z + \lambda(1-z)} \right)^2. \quad (3)$$

We can obtain all parameters of generalized lattice model for binary solutions of the peritectic type taking into account the chemical equilibrium in the three-phase system, i.e., equating the chemical potentials of the components in the solid and liquid phases

$$\mu_1^L(x_0, T_0) = \mu_1^\alpha(y_0, T_0) = \mu_1^\beta(z_0, T_0),$$

$$\mu_2^L(x_0, T_0) = \mu_2^\alpha(y_0, T_0) = \mu_2^\beta(z_0, T_0). \quad (4)$$

Taking into account the chemical equilibrium in the two-phase systems gives

i) Liquid— α solid solution ($x > x_0, y > y_0, T > T_0$):

$$T(x, y) = \frac{q_1 T_1 + \tilde{W} \lambda \left(\frac{1-x}{x + \lambda(1-x)} \right)^2 - \tilde{U} \lambda \left(\frac{1-y}{y + \lambda(1-y)} \right)^2}{q_1 - \ln \left(\frac{x}{y} \right)},$$

$$= \frac{q_2 T_2 + \tilde{W} \left(\frac{x}{x + \lambda(1-x)} \right)^2 - \tilde{U} \left(\frac{y}{y + \lambda(1-y)} \right)^2}{q_2 - \left(\frac{1-x}{1-y} \right)}. \quad (5)$$

ii) Liquid— β solid solution ($x < x_0, z < z_0, T < T_0$):

$$T(x, z) = \frac{q_1 T_1 + \tilde{W} \lambda \left(\frac{1-x}{x + \lambda(1-x)} \right)^2 - \tilde{G} \lambda \left(\frac{1-z}{z + \lambda(1-z)} \right)^2}{q_1 - \ln \left(\frac{x}{z} \right)},$$

$$= \frac{q_2 T_2 + \tilde{W} \left(\frac{x}{x + \lambda(1-x)} \right)^2 - \tilde{G} \left(\frac{z}{z + \lambda(1-z)} \right)^2}{q_2 - \left(\frac{1-x}{1-z} \right)}. \quad (6)$$

iii) α solid solution— β solid solution ($y > y_0, z > z_0, T < T_0$):

$$T(y, z) = \frac{\tilde{G} \lambda \left(\frac{1-z}{z + \lambda(1-z)} \right)^2 - \tilde{U} \lambda \left(\frac{1-y}{y + \lambda(1-y)} \right)^2}{\ln \left(\frac{y}{z} \right)},$$

$$= \frac{\tilde{G} \left(\frac{z}{z + \lambda(1-z)} \right)^2 - \tilde{U} \left(\frac{y}{y + \lambda(1-y)} \right)^2}{\ln \left(\frac{1-y}{1-z} \right)}. \quad (7)$$

Here $\tilde{W} = W/R$, $\tilde{G} = G/R$, $\tilde{U} = U/R$, and $q_i = \Delta H_i / RT_0$, where ΔH_i are the latent heats of the liquid-solid transition for the pure components, T_0 stands for the melting temperatures of the pure components.

Equations (4)–(7) form a closed system, whose solution allows us to find the concentration dependences of the liquidus branches, solidus branches and solvus branches and, hence, to construct the phase diagrams of peritectic binary systems in the framework of the generalized lattice model.

A pak to stejně moc nekoresponduje s experimentem !!!

Tak jak tedy?



Vzorky o daném složení jsou umístěny do kapslí a zahřáty na zvolenou teplotu.

Na této teplotě jsou ponechány dostatečně dlouho, aby bylo dosaženo rovnováhy.

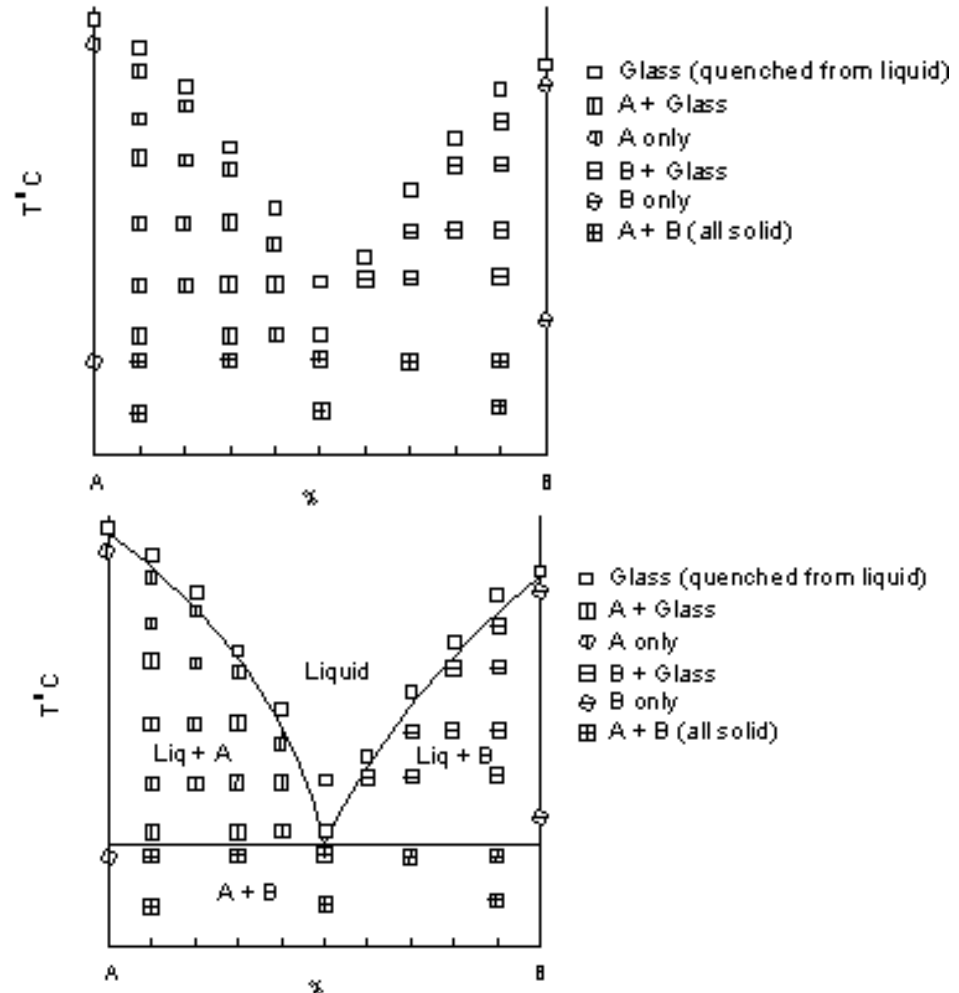
Poté jsou rychle (nesmí dojít k žádné dodatečné transformaci) zchlazeny na pokojovou teplotu.

Při tomto procesu se všechna část, která byla původně kapalná, přemění na „sklo“.

Poté se provede fázová analýza a výsledky se zanesou do grafu.

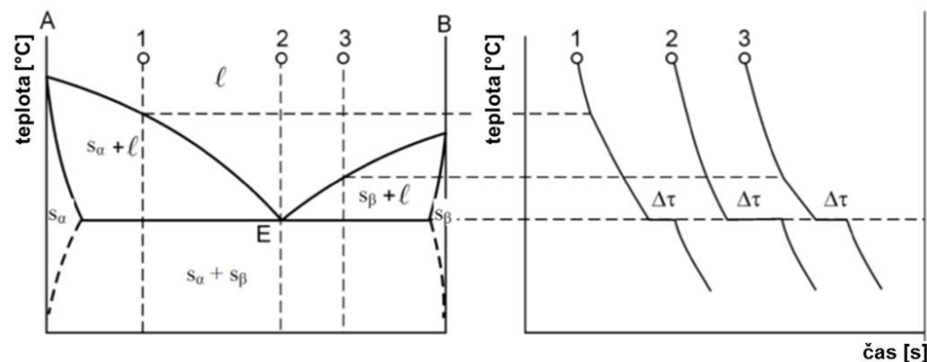
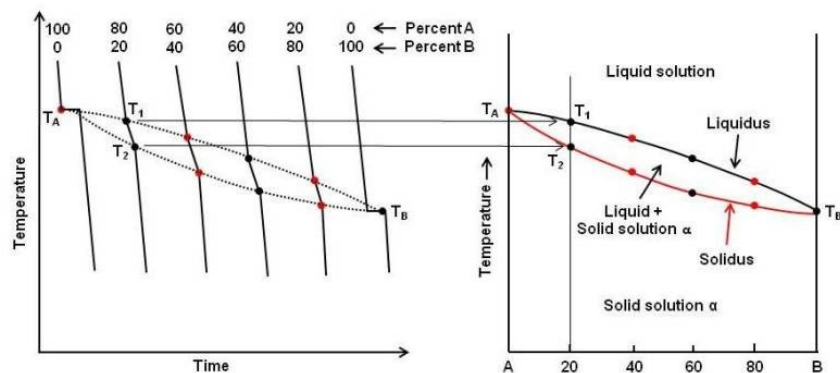
Potom už se jen křivkami oddělí oblasti s různými fázemi.

XRD



Pomocí termické analýzy

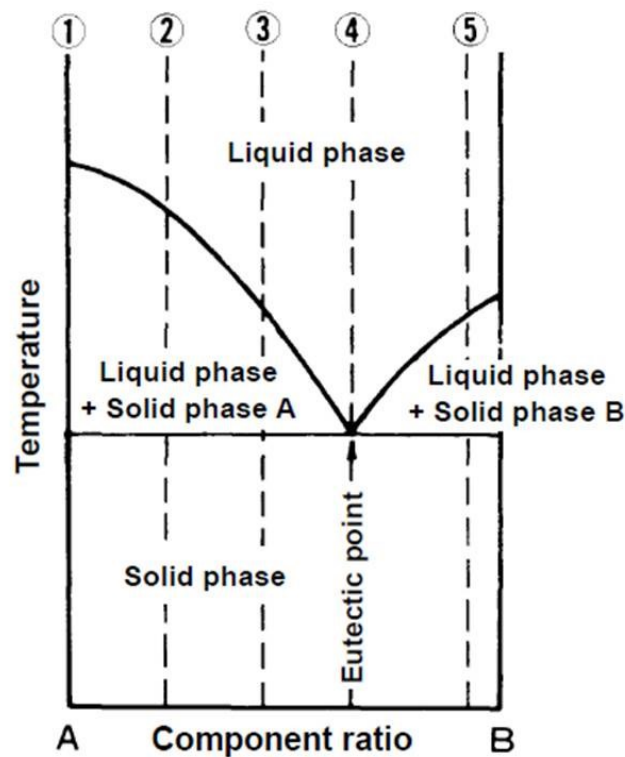
Studium křivek chladnutí pro různé koncentrace složení



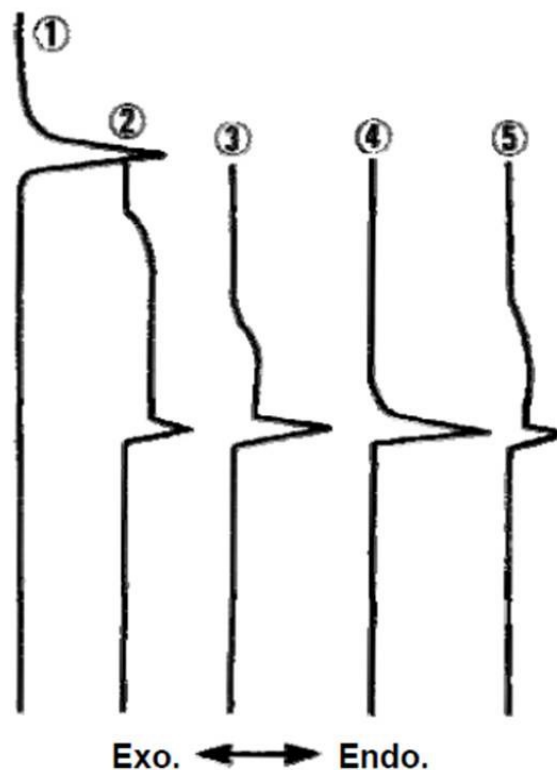
- žádné fázové ani chemické změny, má křivka chladnutí ve shodě s Newtonovým ochlazovacím zákonem tvar hladké exponenciální křivky, která se asymptoticky blíží teplotě okolí.
- jestliže se při určité teplotě počne vylučovat tuhá fáze z taveniny, její teplota zůstává konstantní tak dlouho, dokud nevymizí kapalná fáze - **prodleva**.
- v případě dvousložkové soustavy, dostane-li se systém na křivku teploty tuhnutí (začne se objevovat jedna tuhá fáze), zůstává soustavě ještě jeden stupeň volnosti a teplota tedy i nadále klesá - **zlom**.
- vyskytnou-li se v takové soustavě 3 fáze (eutektický bod), na křivce tuhnutí se objeví **prodleva**, která končí okamžikem vymizení kapalné fáze.

Z DSC (DTA) analýzy

- sleduje se tepelný tok (nebo teplota) ve studované směsi a srovnává se se standardem (nebo prázdným kelímkem)
- tání: endotermní proces
- tuhnutí: exotermní proces



a Phase Diagram

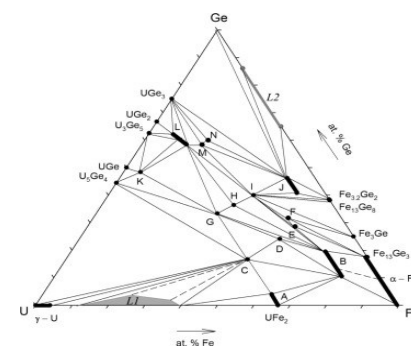
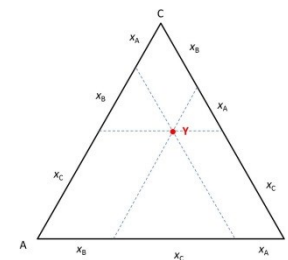
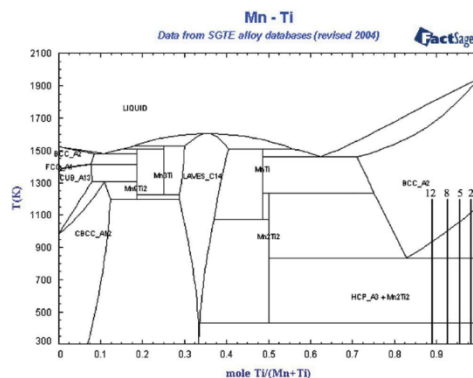
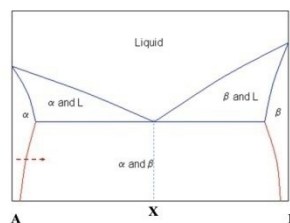
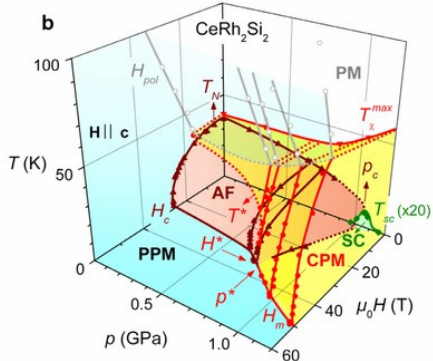
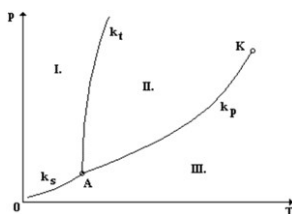


b DSC Curves

❖ A to je to opravdu takhle jednoduché?

NENÍ !!!

Většina fázových diagramů není vůbec známá.
Můžou být velice komplikované



DESTILACE

Destilace je separační proces, který umožňuje rozdělit směs kapalin na jednotlivé složky. Podmínkou je dostatečný rozdíl teplot varu složek.

