

Podobna reguła dotyczy też parowania jako nieciągłej przemiany fazowej. Zwana jest ona regułą Troutona [05Aun] i określa wartość stałej entropii parowania substancji w kongruentnej temperaturze jej parowania T_V , co można zapisać w formie:

$$\Delta S^v = \frac{L^v}{T^v} \approx \sim 88 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \quad (1.26)$$

gdzie: ΔS^v – entropia parowania, $L^v = \Delta H^v$ – entalpia tej przemiany (ang. *latent heat*).

1.6. Energia Gibbsa

W termodynamice faz skondensowanych, a w szczególności faz stałych, najłatwiej jest kontrolować i ustalać intensywne parametry stanu, takie jak temperatura i ciśnienie. Dlatego też w formalizmie termodynamicznym roztworów najczęściej stosowaną funkcją do badania stanu równowagi termodynamicznej układu jest energia Gibbsa G , której różniczkowa zależność od tych parametrów dla układu jednoskładnikowego ma postać:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (1.27)$$

Warto zaznaczyć, że w każdym izotermiczno-izobarycznym procesie zmniejszenie $(\Delta G)_{pT}$ układu jest miarą maksymalnej niemechanicznej pracy układu.

Równanie (1.27) określa różniczkę zupełną funkcji $G = G(T, p)$, którą matematycznie zapisuje się również w formie:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.28)$$

Porównując równania (1.27) i (1.28), łatwo zaobserwować, że pochodne cząstkowe w równaniu (1.28) są odpowiednio równe objętości i ujemnej entropii:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (1.29)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (1.30)$$

Z teorii pochodnych cząstkowych wiadomo, że pochodne mieszane z potencjałów termodynamicznych są sobie równe. Zależność ta prowadzi do relacji między para-

metrami i funkcjami termodynamicznymi zwanymi tożsamościami Maxwella, które dla $G(T, p)$ mają postać:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.31)$$

Równania typu (1.31) pozwalają wyznaczyć zależności funkcyjne trudno mierzalnych parametrów stanu przez pomiar zależności łatwiej mierzalnych funkcji lub parametrów termodynamicznych.

Z relacji Maxwella oraz równania (1.13) można łatwo wyznaczyć następującą zależność dla zmian energii Gibbsa:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = \Delta H \quad (1.32)$$

Przyjmuje się [05Aun], że równanie (1.32) jest jedną z form równania Gibbsa-Helmholtza.

1.7. Potencjał chemiczny

W celu uwzględnienia wielkości zmian energii Gibbsa ze zmianą liczby moli n_i składnika i w roztworze w warunkach izotermiczno-izobarycznych przy ustalonej ilości jego pozostałych składników, zgodnie z postulatem Gibbsa, definiuje się potencjał chemiczny tego składnika jako nową funkcję stanu [17Gas].

Koncepcję potencjału chemicznego jako ilości energii, która determinuje samorzutny transport materii między fazami w celu osiągnięcia między nimi równowagi, opracował Josiah Willard Gibbs [1876Gib]. Przepływ składników faz może mieć związek z reakcją chemiczną, ze zmianą stanu skupienia lub z migracją w obrębie układu lub jego otoczenia. W sprzyjających warunkach kinetycznych przepływ składnika między fazami będzie trwał aż do wyrównania potencjałów chemicznych składników w fazach. Wyrażenia opisujące parametryczne zależności funkcji stanu G zostaną uzupełnione o tę nową formę energii.

Ogólnie potencjał chemiczny μ_i jest definiowany dla określonego składnika i substancji, a definicja ta zmienia swą postać w zależności od zastosowanej funkcji termodynamicznej:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (1.33)$$

2. Układ jednoskładnikowy

W rozdziale opisano procedurę wyznaczania warunków równowagi układu fazowego metodą badania minimum energii Gibbsa. Na początku rozważono układ składający się z jednego niezależnego składnika w postaci pierwiastka lub substancji o ściśle określonym składzie stechiometrycznym, które traktujemy jako stan czysty. Rozróżnimy dwa sposoby przedstawienia tej równowagi: analityczny i geometryczny.

2.1. Wyznaczanie energii Gibbsa faz układu jednoskładnikowego

Badanie równowagi układu faz jest możliwe pod warunkiem określenia ich energii Gibbsa. Dla układu jednoskładnikowego (ang. *unary system*) niezbędne są zwykle pomiary pojemności cieplnej C_p jako funkcji temperatury dla poszczególnych faz (stanów skupienia) tego układu. Korzystając ze wzoru (1.12), energię Gibbsa fazy można wyznaczyć z równań (1.17) i (1.18). Wiadomo, że pozostałe funkcje termodynamiczne nie mają naturalnego punktu odniesienia, jakim jest temperatura 0 K dla entropii. Według reguły Nernsta entropia jest w termodynamice fenomenologicznej funkcją bezwzględną. Natomiast do zdefiniowania entalpii układu niezbędne było wprowadzenie stanu odniesienia, który nazwano standardowym. Do opisu właściwości roztworów najczęściej wybierano stan określony przez parametry standardowe ($p^\circ = 101\,325\text{ Pa}$, $T^\circ = 298\text{ K}$). Przyjmuje się *a priori*, że w tych warunkach entalpie standardowe najbardziej stabilnych form krystalicznych czystych pierwiastków – SER (ang. *Standard Element Reference*) [10Cha], ΔH_{298}° , są równe zero. Obecnie w obliczeniach termodynamicznych, w szczególności dla faz skondensowanych, za ciśnienie standardowe przyjmuje się $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$. Konwencja ta jest niezbędna do zdefiniowania energii Gibbsa układu i do prowadzenia obliczeń termodynamicznych. Dla pierwiastków ferromagnetycznych stan odniesienia SER jest stanem paramagnetycznym, a wkład magnetyczny wprowadza się oddzielnie (podrozdz. 5.2.4).

Entalpię czystego pierwiastka, w którym nie zachodzą przemiany alotropowe, można w dowolnej temperaturze obliczyć z wyrażenia:

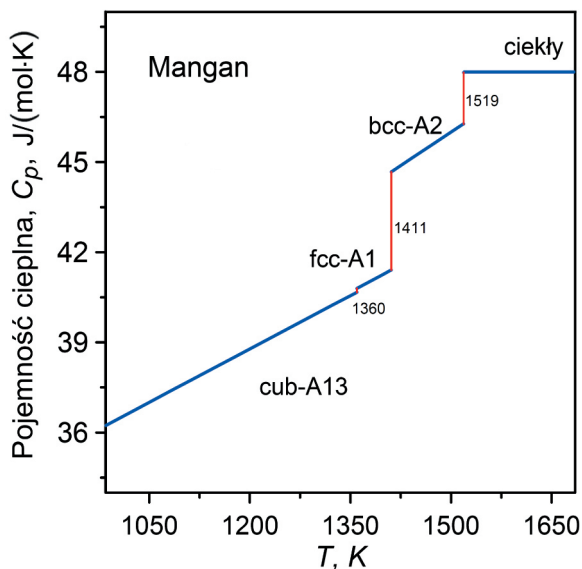
$$H_T^\circ = H_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p(T) dT \quad (2.1)$$

Entalpię mola związku oblicza się, dodając entalpie reakcji między pierwiastkami w stanie standardowym z uwzględnieniem współczynników stechiometrycznych.

Znajomość eksperymentalnej (lub pochodzącej z obliczeń teoretycznych) funkcji pojemności cieplnej $C_p(T)$ pierwiastka (Rys. 2.1) pozwala obliczyć entropię dla dowolnej temperatury ze wzoru:

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p(T) d(\ln T) \quad (2.2)$$

przy czym wielkość S_{298}° jest wyznaczana dokładnie na podstawie niskotemperaturowych pomiarów $C_p(T)$ (Aneks A-2).



Rys. 2.1. Zależność temperaturowa pojemności cieplnej $C_p(T)$ kolejnych odmian alotropowych manganu i ciekłego Mn [19Una]

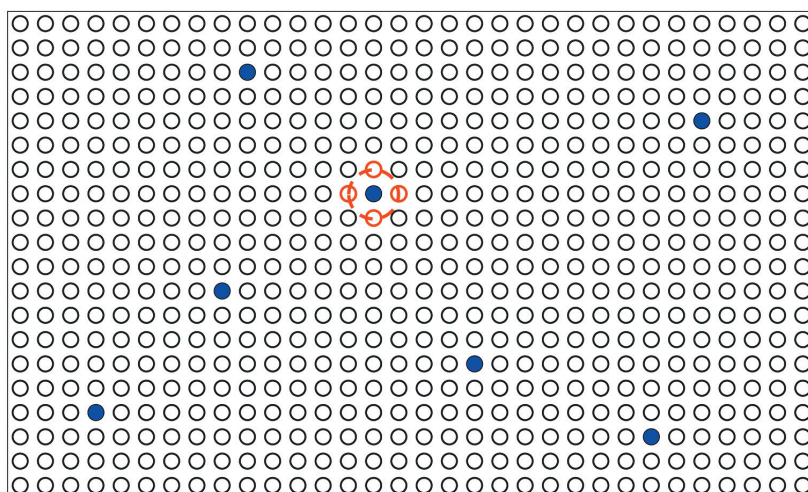
W przypadku gdy w układzie występują przemiany polimorficzne (np. alotropowe), należy we wzorach (2.1) i (2.2) uwzględnić odpowiednio sumy entalpii i entropii tych przemian.

3.2. Roztwory rozcieńczone

W zakresie roztworów silnie rozcieńczonych prawdopodobieństwo, że w najbliższym otoczeniu atomu składnika rozcieńczonego i znajdzie się podobny atom, jest bardzo małe. Zwiększając nieznacznie zawartość składnika i , można także przyjąć, że w zakresie składów roztworów rozcieńczonych współczynnik aktywności i jest stały, bo nie zmienia się otoczenie atomów i (Rys. 3.2). Dlatego też w warunkach izotermiczno-izobarycznych aktywność rozcieńczonego składnika i roztworu spełnia prawo Henry'ego w formie liniowej zależności od stężenia x_i :

$$a_i = k x_i \text{ dla } (x_i \rightarrow 0) \quad (3.9)$$

gdzie k jest stałą dla zadanych wartości p i T (Rys. 3.1).



- atomy rozpuszczalnika A
- atomy B

Rys. 3.2. Schemat dystrybucji atomów składnika rozcieńczonego B w matrycy atomów rozpuszczalnika A w roztworze silnie rozcieńczonym. Kolorem czerwonym zaznaczono atomy A leżące w pierwszej strefie koordynacyjnej atomu B (najbliższe sąsiedztwo). Nawet gdy x_B rośnie, to prawdopodobieństwo, że kolejne atomy B znajdą się w pierwszej strefie koordynacyjnej atomu B, jest bardzo małe

Różniczkując wyrażenie (3.9) i stosując zmodyfikowane równanie Gibbsa–Duhema, można pokazać, że w układzie dwuskładnikowym A-B w zakresie stężeń, w których spełnione jest prawo Henry'ego dla składnika B, aktywność rozpuszczalnika a_A spełnia równanie Raoult'a (Rys. 3.1).

3.8. Równanie Gibbsa–Konowałowa

Równanie Gibbsa–Konowałowa (G–K) [81Goo, 10Cha] opisuje nachylenie krzywej współistnienia (*wsp*) w stałym ciśnieniu faz α i β dwuskładnikowego układu A-B w formie równania:

$$\left(\frac{dT}{dx_A^\alpha} \right)_{wsp} = \frac{(x_A^\alpha - x_A^\beta) T G_{xx}^\alpha}{\Delta H_{pw}^\beta} \quad (3.25)$$

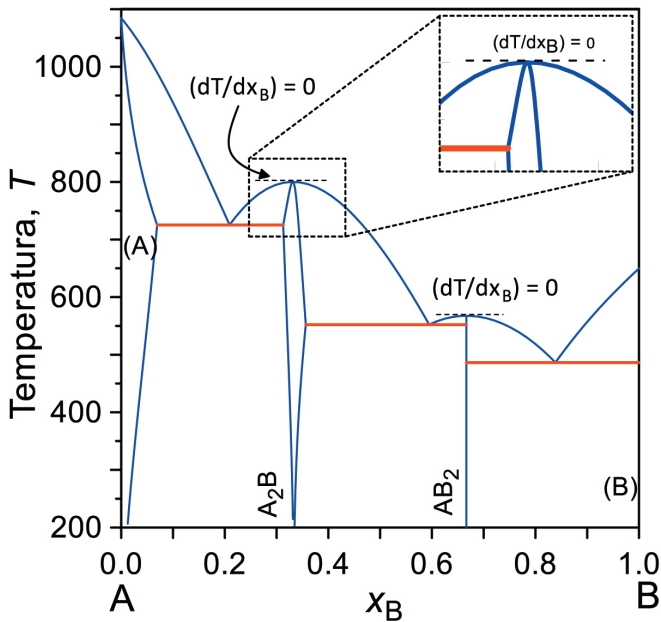
gdzie: x_A^α jest ułamkiem molowym A w fazie α , a G_{xx}^α jest drugą pochodną z energii Gibbsa fazy α po jej składzie, czyli: $\left(\partial^2 G^\alpha / \partial (x_i^\alpha)^2 \right)_T$. ΔH_{pw}^β to molowa entalpia pierwszego wydzielenia infinitezymalnej ilości fazy β z fazy α [29Sch, 52Wag]:

$$\Delta H_{pw}^\beta = x_A^\beta (H_A^\beta - H_A^\alpha) + x_B^\beta (H_B^\beta - H_B^\alpha) \quad (3.26)$$

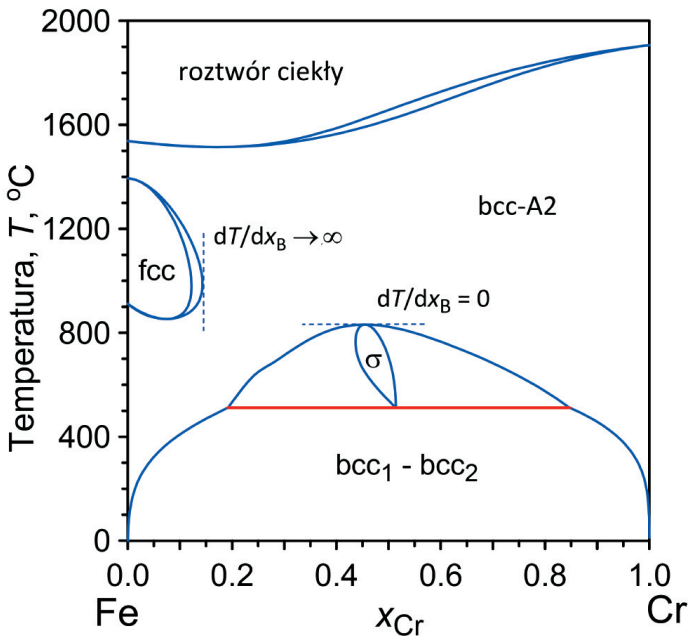
gdzie: H^α jest molową entalpią fazy α , a H_A^α jest parcjalaną entalpią molową składnika A w fazie α obliczonych w równowadze dla x_i^α . Podobnie zdefiniowane wielkości H^β i H_A^β są obliczone dla równowagi w x_i^β . Podobne równanie dla $(dT/dx_A^\alpha)_{wsp}$ wyznacza się, wymieniając fazę α z β w równaniach (3.25) i (3.26).

Równanie G–K opisuje w ogólności równowagę fazową w układzie dwuskładnikowym. Rozważając wpływ czynników składowych równania G–K, można stwierdzić, że z równania Gibbsa–Konowałowa wynikają ważne wnioski i zastosowania [10Cha], np.:

1. W punkcie krytycznym i w punkcie przemiany kongruentnej pierwszego rodzaju (np. topnienia) – $(x_A^\beta - x_A^\alpha) = 0$, a G_{xx}^α i ΔH_{pw}^β są różne od zera to $(dT/dx_A^\alpha)_{wsp} = 0$ dla stałego ciśnienia. Oznacza to, że wzajemne nachylenie stycznej do funkcji $T(x)$ obu linii równowagowych w tym punkcie jest równe zero, a funkcja jest ciągła. Oznacza to także, że np. w punkcie topnienia kongruentnego dwuskładnikowego związku stechiometrycznego styczna do likwidusu jest równoległa do osi składów (Rys. 3.10 i 3.11). Błędem, spotykanym nawet w podręcznikach, jest więc narysowanie w takim punkcie ostrza na linii likwidusu. Co więcej, likwidus jest gładki w temperaturze krystalizacji związku, dopóki nie nastąpi całkowite uporządkowanie lub nie zakończy się asocjacja, czyli G_{xx} dla fazy stałej nie wpływa na nachylenie likwidusu w tym punkcie.



Rys. 3.10. Wniosek z równania G–K dla punktu topnienia kongruentnego pod stałym ciśnieniem. W punkcie tym nachylenie stycznej do funkcji $T(x_B)$ jest równe zero



Rys. 3.11. Graniczna rozpuszczalność w stanie stałym (ang. *retrograde solubility*). Z równania G–K wynika, że w punkcie maksymalnej rozpuszczalności styczna do solwusu jest linią pionową. Układ Fe-Cr obliczono na podstawie opracowania [87And2]

5.3. Formalizm energii związków odniesienia – CEF¹⁴

W formalizmie CEF (uprzednio oznaczanym też CEM – ang. *Compound Energy Method*) [81Sun] różne składniki faz, w tym zarówno neutralne atomy, jony, wakanse, jak i elektrony oraz dziury w półprzewodnikach [02Li], są rozłożone na jedną lub więcej termodynamicznych podsieci. Ich mieszanie się w ramach podsieci jest zgodne z klasyczną teorią roztworów, które to zjawisko opisuje się modelami roztworu doskonałego, regularnego czy semiregularnego (kwaziregularnego), ale z różnymi parametrami oddziaływania w przypadku różnych podsieci. Wówczas energia Gibbsa fazy będzie sumą ważoną energii Gibbsa mieszania, zdefiniowanych dla każdej z podsieci. Podsieci mają różne znaczenie fizyczne w zależności od rodzaju fazy, którą opisują. W fazach metalicznych z podsieciami identyfikuje się podsieci krystalograficzne, które ponadto mogą być oddzielnie obsadzone przez aniony i kationy tak w fazach stałych, jak i ciekłych, np. model cieczy jonowej [85Hil1].

Oddziaływanie atomów w tych samych pozycjach krystalograficznych z ich otoczeniem jest tej samej wielkości. Natomiast atomy w różnych pozycjach mają różne strefy koordynacyjne i różne oddziaływania z resztą struktury.

W roztworze podsieciowym dopuszczalne jest wzajemne podstawianie się składników osobno w każdej z podsieci. W przypadku takiego układu w każdej pojedynczej podsieci s zdefiniujemy ułamki molowe ich składników i , a nazwiemy je uławkami podsieciowymi (ang. *site fraction*) $y_i^{(s)}$ (podrozdz. 6.1). Ułamki podsieciowe spełniają **osobno w obrębie każdej podsieci** s warunek normalizacji:

$$\sum_i y_i^{(k)} = 1 \quad (5.60)$$

gdzie liczby naturalne (k) identyfikują kolejną podsieć (Aneks A-8).

Należy także rozróżnić definicję energii Gibbsa na mol składników i na mol jednostki formalnej fazy (na mol pozycji sieciowych). Ma to szczególne znaczenie, gdy model zawiera wakanse, czyli niezapełnione węzły sieci. Na przykład Sundman *i in.* [18Sun] zaproponowali rozróżnienie tych definicji przez zastosowanie odpowiednio małej i dużej litery (m, M) jako indeksu do opisu wielkości termodynamicznych faz.

¹⁴ Po uogólnieniu przez Sundmana i Agrena [81Sun] model CEM został przemianowany przez Hillerta [01Hil] na formalizm CEF (ang. *Compound Energy Formalism*), ponieważ opisujące go wyrażenia matematyczne zawierają całą gamę oddzielnych modeli dla gazów, roztworów regularnych, międzywęzłowych, uporządkowanych faz $L1_2$, topologicznych ciasno upakowanych (TCP – ang. *Topological Closed Packed*) faz o składnikach jonowych, w tym faz typu spinel i perowskit.

5.3.1. Model dwupodsieciowy

Najprostszym modelem roztworu stałego w tej teorii jest model dwupodsieciowy, w przypadku którego założono losowe mieszanie osobno w każdej z podsieci. Schematycznie dwupodsieciowy roztwór stały o określonej strukturze ϕ zdefiniujemy w formie wyrażenia $(A, B)_a(C, D)_b$ lub $(A_{y_A^{(1)}} B_{y_B^{(1)}})_a(C_{y_C^{(2)}} D_{y_D^{(2)}})_b$, w którym wyszczególnione węzły podsieci obsadzone są osobno przez atomy (A, B) oraz (C, D), a ich proporcje atomowe A/B i C/D są od siebie niezależne. Liczby a i b określają ilość różnych obsadzeń podsieci na jednostkę formalną¹⁵ roztworu.

Tego typu roztwory stałe, w których brak jest stechiometrycznych zależności między podstawnikami w obu położeniach w sieci, nazywamy roztworami wzajemnymi (ewentualnie wzajemnej wymiany) (ang. *reciprocal solution*) [07Hil].

Energię Gibbsa roztworu stałego typu $(A, B)_a(C, D)_b$ wyrażono na jednostkę formalną w formie sumowania energii Gibbsa tzw. związków odniesienia¹⁶ (ang. *end-member compounds*) – A_aC_b , A_aD_b , B_aC_b , i B_aD_b – oraz energii mieszania (dla uproszczenia pominięto numerowanie podsieci (1) i (2)):

$$G_m^\phi = y_A y_C \circ G_{A_a C_b}^\phi + y_A y_D \circ G_{A_a D_b}^\phi + y_B y_C \circ G_{B_a C_b}^\phi + y_B y_D \circ G_{B_a D_b}^\phi + RT \left(a \sum_i y_i \ln(y_i) + b \sum_j y_j \ln(y_j) \right) + \Delta^{ex} G_m^\phi \quad (5.61)$$

gdzie sumowanie po i i j dotyczy każdej z podsieci osobno, a iloczyn ułamków podsieciowych $y_i y_j$ pełni funkcję wagi statystycznej w członie energii odniesienia (cztery pierwsze człony równania (5.61)). Należy podkreślić, że wymienione związki odniesienia mogą być rzeczywiste lub całkowicie hipotetyczne, gdy składnikami podsieci są jony lub wakanse.

Wszystkie możliwe stężenia mogą być przedstawione na wykresie kwadratowym o osiach y_A i y_C , który nazywano „kwadratem stężeń” (Rys. 5.4a, b). Pomimo że wyróżnia się cztery związki odniesienia, oczywiste jest, iż każde stężenie stopu wymaga mieszania tylko trzech z nich. W szczególności środek kwadratu można opisać mieszaniami albo A:C i B:D, albo A:D i B:C.

¹⁵ **Jednostką formalną** związków jonowych jest najmniejszy elektrycznie obojętny zespół jonów tworzących kryształ jonowy. Jednostki formalne stosowane są tylko w celu ułatwienia zapisu, bo nie występują w przyrodzie, np. NaCl czy MgCl₂. Wzór sumaryczny związków jonowych nie odpowiada cząsteczce, więc nazywamy go **jednostką formalną**.

¹⁶ Ewentualnie związków referencyjnych (brak odpowiednika w języku polskim).

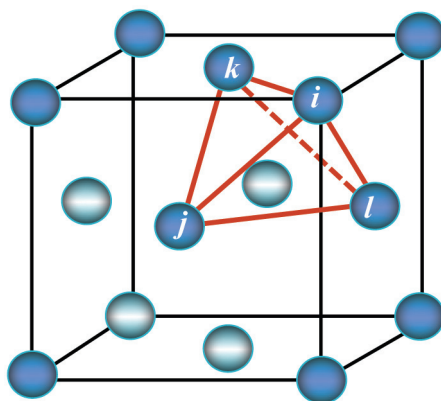
5.4.2.2. Metoda zmienności klastrow CVM (ang. *Cluster Variation Method*)

Jednym z najlepszych opisów termodynamicznych entropii konfiguracyjnej faz międzymetalicznych uwzględniających SRO jest model zmienności klastrow CVM (ang. *Cluster Variation Method*) Kikuchiego [51Kik] zwany także *multi-site mean-field method*. Jednak dopiero w 1977 roku opracowano oprogramowanie komputerowe [77Kik] pozwalające na zastosowanie tego skomplikowanego modelu. W CVM zakłada się istnienie w sieci krystalicznej grup atomów – klastrow – o różnej wielkości. Po uogólnieniu tej metody możliwy jest jednoczesny opis uporządkowania LRO i SRO [77Kik, 80San, 85Mor]. Bardzo szczegółowe omówienie metody CVM zawiera np. praca de Fontaine'a [94Fon].

W modelu CVM zakłada się, że entropia całkowita jest sumą entropii wszystkich klastrow od jednoatomowego do n -atomowego (n – liczba naturalna). Zasada jest taka sama jak w formalizmie kwazichemicznym, czyli w zasadzie klastry traktuje się jako składniki niezależne. Jednak przy wyznaczaniu entropii konfiguracyjnej należy uwzględnić, że w kryształach klastry nie są niezależne, bo mają wspólne boki i wierzchołki. Dlatego entropia konfiguracyjna jest inna w przypadku różnych struktur krystalicznych.

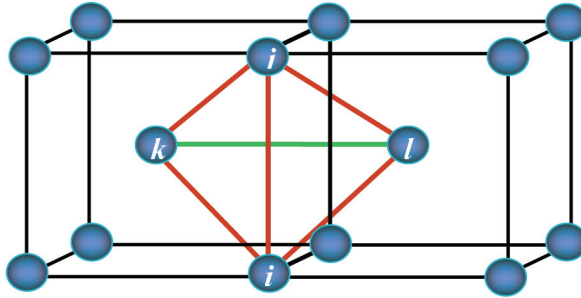
Minimalnym wymiarem klastra potrzebnego do opisu uporządkowania typu AB (B₂, B₃₂) oraz typu A₃B lub A₂BC (D₀₃, L₁₂) jest nieregularny czworościan. Dlatego też początkowo wprowadzono do opisu struktury tzw. przybliżenie tetraedryczne (ang. *tetrahedron approximation*), ograniczając wielkość klastrow do czterech najbliższych sąsiadów ($i - j - k - l$) (Rys. 5.17). W przybliżeniu tetraedrycznym rozważa się tylko oddziaływania najbliższych sąsiadów [91Duc].

Zmienne prawdopodobieństwa rozkładu dwóch różnych atomów w wierzchołkach czworościanu można zapisać jako ω_{ijkl} , a ich liczba jest równa $2^4 = 16$.



Rys. 5.17. Podstawowy klastrow tetraedryczny (czworościan) ($i - j - k - l$) w strukturze fcc-A1 (stała sieciowa a)

W ten sposób opisuje się zwykle struktury hcp-A3 [93McC] i fcc-A1, w przypadku których rozważa się struktury uporządkowane $L1_0$ and $L1_2$. Uwzględniając oddziaływania pierwszych i drugich sąsiadów, Ackerman *i in.* [89Ack] stwierdzili, że przybliżenie tetraedryczne CVM (Rys. 5.18) daje dobry opis równowag fazowych również w stopach bcc.



Rys. 5.18. Nieregularny czworościan stanowi klastery tetraedryczne $(i - j - k - l)$ zdefiniowany w strukturze bcc_A2. Na schemacie pokazane są dwie komórki elementarne. Wierzchołki czworościanu są tożsame z pozycjami atomów i, j, k i l . Pary pierwszych sąsiadów to $(i - k)$, $(i - l)$, $(j - k)$ i $(j - l)$ – w odległości $(\frac{1}{2}\sqrt{a})$, podczas gdy $(i - j)$ i $(k - l)$ są parami drugich sąsiadów – (a)

Stosując jako związki odniesienia danej fazy tylko klastry tetraedryczne, można stosunkowo łatwo wyznaczyć energię Gibbsa i entropię konfiguracyjną w przypadku sieci krystalicznej fcc-A1 (stała sieciowa – a) w postaci [18Sun]:

$${}^{ref}G_m^{tetra} = \sum_{ijkl} q_{ijkl} \circ G_{ijkl} \quad (5.161)$$

Suma po trypletach jest równa zero, więc entropię konfiguracyjną sieci fcc-A1 oblicza się ze wzoru:

$${}^{conf}S_m^{tetra} = -2R \left(\sum_{ijkl} q_{ijkl} \ln q_{ijkl} - \sum_{st} \sum_{ij} p_{is}^{jt} \ln p_{is}^{jt} + \frac{5}{4} \sum_s \sum_i y_{is} \ln y_{is} \right) \quad (5.162)$$

gdzie q_{ijkl} jest ułamkiem klastrów tetraedrycznych zawierających cztery atomy, każdy z nich na oddzielnej podsieci. W czworościanach można wyróżnić sześć par atomów i wielkość p_{is}^{jt} opisuje prawdopodobieństwo utworzenia pary $(i - j)$ między podsieciami s i t .

Natomiast zmienna y_{is} jest prawdopodobieństwem (ułamkiem podsieciowym) obśadzenia podsieci s przez składnik i , w przypadku występowania LRO jest inna dla różnych podsieci.

Podkreślić należy, że przybliżenie CVM daje niefizyczne ujemne wartości entropii w zakresie niskiej temperatury.

6.4. Fazy z podstawieniem w jednej z podsieci

Rozważamy fazy niestechiometryczne charakteryzujące się wzajemnym podstawieniem atomów tylko w węzłach jednej z podsieci, np. A. Zostanie także przedstawiony przypadek częściowego wypełnienia węzłów A, czyli występowania w tej podsieci wakansów. Układ modeli opracowano na podstawie [95Dup].

6.4.1. Faza dwupodsieciowa typu $(A, C)_aB_b$

Na początku rozważymy zastosowanie modelu podsieciowego do opisu niestechiometrycznych faz stałych, w których można wyróżnić dwie podsieci. W jednej z nich pozycje sieciowe obsadzone są przez atomy B, a w drugiej podsieci za atomy A częściowo podstawiane są atomy C. W tego typu fazach atomy A i C mają podobne cechy fizykochemiczne różniące się znacznie od właściwości atomów B. Przykładem mogą być węgliki $Me_{23}C_6$ oraz Me_7C_3 , a także związki typu III–V. Taką niestechiometryczną fazę θ możemy traktować jak trójskładnikowy roztwór stały i schematycznie opisać w następujący sposób:



gdzie ułamki podsieciowe y_A i y_C są znormalizowane jak ułamki molowe, czyli do 1.

W szczególnym przypadku częściowego wypełnienia pozycji w podsieci A pozostającymi elementami podsieci (C) będą luki podsieciowe.

Stężenie składników w fazie θ można przedstawić za pomocą ułamków podsieciowych:

$$x_A^\theta = \frac{p}{p+q} y_A, \quad x_C^\theta = \frac{p}{p+q} y_C \quad \text{oraz} \quad x_B^\theta = \frac{q}{p+q} \quad (6.24)$$

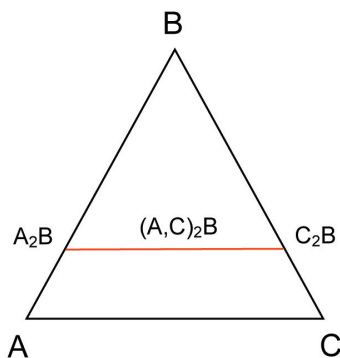
Na rysunku 6.4 przedstawiono schematycznie na trójkącie Gibbsa zakres stężeń fazy θ , dla $p = 2$ i $q = 1$. Energię Gibbsa fazy niestechiometrycznej $(A, C)_p B_q$ przedstawiamy w postaci sumy energii Gibbsa odniesienia ${}^{ref}G_m^\theta$ energii Gibbsa roztworu idealnego ${}^{id}G_m^\theta$ i nadmiarowej energii Gibbsa ${}^{ex}G_m^\theta$:

$${}^{ref}G_m^\theta = y_A {}^\circ G_{A:B}^\theta + y_C {}^\circ G_{C:B}^\theta \quad (6.25)$$

$${}^{id}G_m^\theta = RT \frac{p}{p+q} [y_A \ln(y_A) + y_C \ln(y_C)] \quad (6.26)$$

$$\Delta {}^{ex}G_m^\theta = y_A y_C L_{A,C:B}^\theta \quad (6.27)$$

Energia Gibbsa odniesienia jest sumą ważoną energii Gibbsa dwuskładnikowych izostrukturalnych związków odniesienia: A_pB_q i C_pB_q , dla których energie Gibbsa oznaczono odpowiednio ${}^\circ G_{A:B}^\theta$ i ${}^\circ G_{C:B}^\theta$. Dzięki normalizacji wagami są ułamki podsieciowe y_A i y_C .



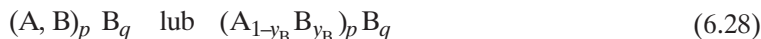
Rys. 6.4. Schemat zakresu stężeń trójskładnikowej fazy niestechiometrycznej – roztworu stałego $(A, C)_2B$. Wzajemne podstawienie atomów następuje tylko w pierwszej podsieci

Gdy związki te są stabilne, w większości przypadków ich energie Gibbsa tworzenia wyznacza się eksperymentalnie. W przeciwnym przypadku (gdy stabilne nie są) zachodzi konieczność oszacowania ich energii Gibbsa, np. z półempirycznego modelu Miedemy [16Zha3] (Aneks A-14) lub z modeli fizycznych opracowanych przez Watsona i Bennetta [81Wat] oraz Colinet *i in.* [85Col] dla stopów metali przejściowych.

Oddziaływanie pomiędzy pierwiastkami A i C pierwszej podsieci, kiedy druga podsieć jest obsadzona przez atomy B, opisuje parametr $L_{A,C:B}^\theta$ wchodzący w skład członu nadmiarowej energii Gibbsa (6.27).

6.4.2. Faza dwuskładnikowa $(A, B)_pB_q$

W tym przypadku przedstawiono model dwuskładnikowego związku niestechiometrycznego A_pB_q , w którym podsieć A jest częściowo również obsadzona atomami B, co można podsumować schematycznie wyrażeniem:



Model ten zastosowano z powodzeniem do opisu wielu faz niestechiometrycznych, np. fazy Lavesa C15 w układzie Cr-Ta [93Dup].

Całkowite stężenia składników takiej fazy α określa się w zależności od ułamków podsieciowych za pomocą równań:

$$x_A^\alpha = \frac{p}{p+q} y_A \quad \text{oraz} \quad x_B^\alpha = \frac{p}{p+q} y_B + \frac{q}{p+q} \quad (6.29)$$

9. Termodynamiczne bazy danych – przykłady modelowania faz

9.1. Model roztworu idealnego

Modelując fazy układów rzeczywistych, warto zastanowić się, jakie minimum danych termodynamicznych faz jest niezbędne, aby skonstruować najprostszy wykres fazowy. Zastosowania takich danych w termodynamicznych bazach danych TDB (.tdb) dla oprogramowania typu Calphad (np. ThermoCalc czy Pandat) do obliczeń wykresów fazowych zamieszczono w Aneksie A-18.

Na wstępie, chcąc zapoznać się ze sposobami konstruowania baz TDB, należy poznać podstawowe słowa kluczowe takiej bazy danych na podstawie najprostszego opisu termodynamicznego układu dwuskładnikowego A-B. Założymy, że układ taki składa się z dwóch faz modelowanych jako idealne – z roztworów: stałego i ciekłego. Przykładowo oba składniki mają strukturę odniesienia SER regularną powierzchniowo (płasko) centrowaną fcc-A1.

Po pierwsze musimy zdefiniować składniki układu (zwykle są to pierwiastki, choć w przypadku pseudoukładów mogą to być cząsteczki) za pomocą słowa kluczowego **Element**¹ [06The]:

```
Element [nazwa]*2 [stan odniesienia]*24 [masa] [H298] [S298] !
```

Nazwa oznacza pierwiastek zgodnie z układem okresowym. Liczba po gwiazdce (*) oznacza maksymalną liczbę pól w danej definicji. W szczególnych przypadkach (jak w tym przykładzie) można też zdefiniować składniki własne, np. A oraz B. Dodatkowo symbolem Va (lub VA w oprogramowaniu TCC) oznacza się wakans, a elektrony w fazach ciekłych i stałych symbolem (/–)².

¹ W oprogramowaniu TCC (Thermo-Calc) dla słów kluczowych preferowane są tylko wielkie litery.

² W TCC elektrony w roztworach wodnych oznacza się jako ZE.

Za stan odniesienia, jak wspomniano w podrozdziale 2.1, przyjmuje się zwykle stan SER. Każda linia w bazie danych TDB zakończona jest wykrzyknikiem. Jego brak powoduje poważny błąd syntaktyczny. Za masę składnika w przypadku pierwiastka przyjmuje się jego masę atomową. W oprogramowaniu TCC masa ta jest dana w gramach na mol atomów, a w oprogramowaniu Pandat w kilogramach na mol atomów.

Parametry H298 i S298 oznaczają odpowiednio różnice entalpii i entropii w zakresie temperatury od 0 K do 298.15 K wyznaczone w jednostkach SI, np. dla glinu:

```
Element AL FCC_A1 0. 02698154 4577.296 28.3215 !
```

Gdy wielkości te nie są znane, można przyjąć te parametry za równe zero jak w przykładzie 9.1.

Przykład 9.1. Definicja składników w układzie dwuskładnikowym A-B

W przykładzie tym zdefiniowano składniki A i B o tej samej strukturze SER – fcc-A1:

```
Element A FCC_A1 0.063546 0 0 !
Element B FCC_A1 0.055845 0 0 !
```

W kolejnym kroku w kilku liniach bazy TDB zdefiniowano fazę, rozpoczynając od słowa kluczowego **Phase** [06The]:

```
Phase [nazwa fazy]*24 [kod danych]*8 [liczba podsieci] [pozycje podsieci
1] [pozycje podsieci 2] itp. ... {dodatkowy opis} !
```

Nazwa fazy musi być jednoznaczna, gdyż w przeciwnym razie kompilacja bazy danych wskaże błąd syntaktyczny. W zaawansowanych zastosowaniach nazwa fazy może zawierać po dwukropku specjalny kod fazy. I tak kolejno:

:A ⇒ faza wodna, :G ⇒ faza gazowa, :L ⇒ faza ciekła, :Y ⇒ faza jonowa

(**uwaga:** inne litery po dwukropku są traktowane jako część nazwy fazy).

Kod danych w zaawansowanych zastosowaniach składa się ze znaków diakrytycznych opisujących specjalne właściwości danych faz lub pliku bazy danych TDB zdefiniowane za pomocą słowa kluczowego **Type_Definition**. W obecnym przykładzie znak % określa plik bazy danych TDB jako sekwencyjny³ [06The, s. 60]. Kolejno definiujemy też liczbę podsieci i ich obsadzenia. Obsadzenia podsieci w zależności od definicji fazy – czy to na jednostkę formalną (ang. *formula unit*), czy na mol atomów – będą tożsame odpowiednio ze współczynnikami stechiometrycznymi przypisanymi do podsieci lub ułamekami molowymi tych podsieci (ich suma musi być równa 1). Opcjonalnie przed

³ `Type_Definition % SEQ * !`

Przykład 9.6. Opis fazy fcc-A1 układu Co-Cu [00Kub]

```

$ Uwzględnienie członu magnetycznego;
Type_Definition & GES A_P_D FCC_A1 MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
$ A_P_D - Append_Phase_Description [06The]
$ Definicja fazy;
Phase FCC_A1 %& 2 1 1 !
Constituent FCC_A1 :CO,CU : VA : !
$ Definicje energii Gibbsa czystych składników;
Parameter G(FCC_A1,CO:VA;0) 298.15 +GCOFCC#; 6000 N !
Parameter G(FCC_A1,CU:VA;0) 298.15 +GHSERCU#; 6000 N !
$ Parametry magnetyczne - temperatura krytyczna i średni moment
$ magnetyczny;
Parameter TC(FCC_A1,CO:VA;0) 298.15 1396; 6000 N !
Parameter BMAGN(FCC_A1,CO:VA;0) 298.1 1.35; 6000 N !
$ Parametry wielomianu R-K;
Parameter G(FCC_A1,CO,CU:VA;0) 298.15 +40900-5.5*T; 6000 N !  $\sqrt{0}L_{CoCu}^{fcc}$ 
Parameter G(FCC_A1,CO,CU:VA;1) 298.15 -1600; 6000 N !  $\sqrt{1}L_{CoCu}^{fcc}$ 
Parameter G(FCC_A1,CO,CU:VA;2) 298.15 -6900; 6000 N !  $\sqrt{2}L_{CoCu}^{fcc}$ 

```

9.3. Model związku stechiometrycznego i niestechiometrycznego

Związki stechiometryczne (daltonidy), w tym związki międzymetaliczne, opisuje się za pomocą modelu CEF. W skrajnym przypadku model związku stechiometrycznego zawiera tylko jeden człon energetyczny G zgodnie ze wzorami (5.68)–(5.69). Model termodynamiczny takiego związku nazywamy też modelem liniowym, gdyż na wykresie fazowym reprezentuje go odcinek pionowy odpowiadający ściśle jego stechiometrii.

Poniżej zamieszczono przykład definicji związku stechiometrycznego AB₂ w notacji TDB (SGTE) zgodnie z równaniem (5.73) według wzoru:

$$G^{AB_2} = \Delta H_{f,AB_2}^{\circ} - \Delta S_{f,AB_2}^{\circ} T + \left({}^{\circ}G_A^{\phi A}(T) - H_A^{SER} \right) + 2 \cdot \left({}^{\circ}G_B^{\phi B}(T) - H_B^{SER} \right) \quad (9.4)$$

przez słowo kluczowe bazy danych **Parameter**, np.

```
Parameter G(AB2,A:B;0) 298.14 +H0F-S0F*T+GHSERAA+2*GHSERBB; 3200 N !
```


Wyrażenia H0F i S0F reprezentują odpowiednio wielkości molowe: entalpię ΔH_f° i entropię tworzenia związku ΔS_f° zgodnie ze wzorem (5.69). Funkcje GHSERAA i GHSERBB opisują odpowiednio funkcje temperaturowe energii Gibbsa czystych składników A i B w ich stanach SER (ϕ_A i ϕ_B): $\left({}^\circ G_A^{\phi_A}(T) - H_A^{SER} \right)$ i $\left({}^\circ G_B^{\phi_B}(T) - H_B^{SER} \right)$.

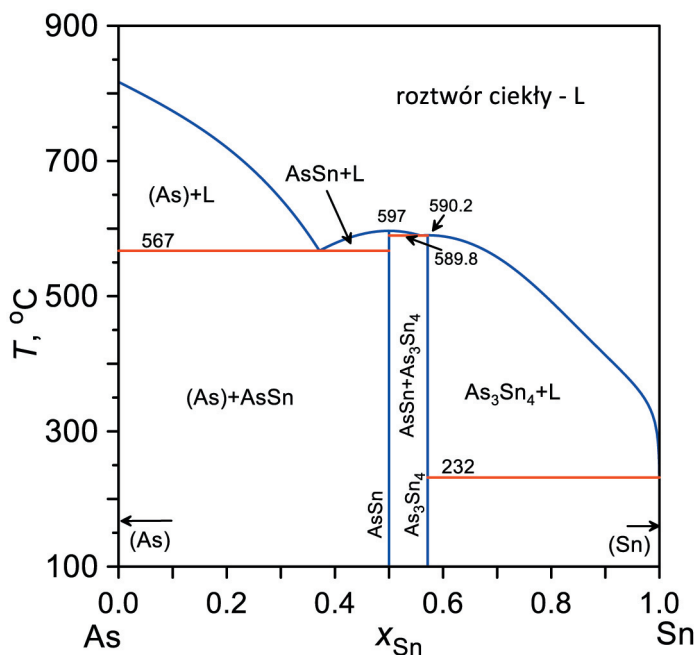
Na rysunku 9.6 pokazano przykład wykresu fazowego ze związkiem stechiometrycznym opisanego zgodnie z kodem bazy TDB jako:

Phase AB2 % 2 1 2 !

Constituent AB2 :A : B: !

Parameter G(AB2,A:B;0) 298.14 -12500+1.9*T+GHSERAA+2*GHSERBB;
3200 N !

W układach równowagi może występować więcej niż jedna faza międzymetaliczna modelowana jako związek liniowy (Rys. 9.6).



Rys. 9.6. Wykres fazowy układu As-Sn [01Ond] z kongruentnymi związkami stechiometrycznymi AsSn i As_3Sn_4 modelowanymi jako fazy liniowe

Przypadki wykresów fazowych ze związkami stechiometrycznymi nazywamy zredukowanymi, gdyż pola jednofazowe są wtedy ograniczone ściśle do stężenia takich związków. W obrębie ich stabilności reguła faz Gibbsa jest spełniona jak dla układu jednoskładnikowego, dlatego też punkty ich przemiany kongruentnej są niezmienniczymi punktami równowagi tylko dwóch faz. Temperaturę takiej przemiany kongruentnej

można zmienić, tylko zmieniając całkowite ciśnienie. Przykładem takiego przypadku może być układ As-Sn [01Ond] (Rys. 9.6), w którym występują dwa związki kongruentne modelowane jako fazy liniowe.

W przypadku gdy związek międzymetaliczny charakteryzuje się określonym zakresem homogeniczności, czyli jest niestechiometryczny, zgodnie z modelem CEF definiuje się tzw. związki odniesienia jak w równaniu (5.61).

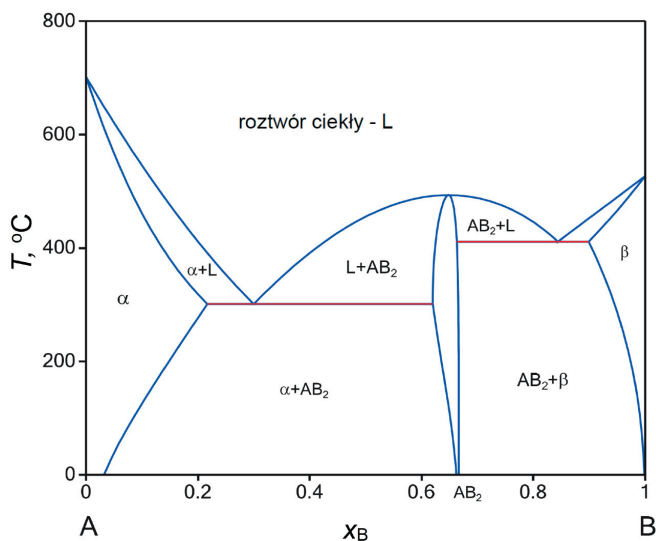
Wprowadzenie antystrukturalnego atomu A w węzły podsieci B modeluje efekt rozpuszczania składnika A w związku AB_2 i przesunięcie zakresu homogeniczności tego związku w stronę A, co przedstawia się schematycznie jako $(A)_1(A, B)_2$.

Poniżej przedstawiono przykład definicji takiego związku, w którym na drugiej podsieci za atomy B podstawiają się atomy antystrukturalne A, a za zakres ich rozpuszczalności odpowiada parametr energetyczny typu $^{\circ}G_{A:A,B}^{AB_2}$.

Parameter G(AB₂, A:A, B; 0) 298.14 AA+BB*T; 3500 N !

W przykładzie tym związki odniesienia mają postać AB_2 i AA_2 (podrozdz. 6.3.5), tak więc teoretyczny zakres stabilności związku modelowego zbudowanego z dwóch związków odniesienia (przypadek idealny) zaczyna się od czystego składnika A, a kończy się na związku stechiometrycznym AB_2 , którego energia Gibbsa jest wyrażona wzorem (9.4). Jak wspomniano, rzeczywisty zakres stabilności tego związku definiuje parametr energetyczny typu $^{\circ}G_{A:A,B}^{AB_2}$.

Na rysunku 9.7 przedstawiono schematyczny przykład wykresu fazowego ze związkiem niestechiometrycznym typu $(A)_1(A, B)_2$, którego definicję w kodzie bazy TDB podano poniżej.



Rys. 9.7. Przykład wykresu fazowego z niestechiometrycznym związkiem typu AB_2 topiącym się kongruentnie

9.4. Fazy metastabilne

Wiadomo, że energia Gibbsa G nieuporządkowanej fazy stałej obniża się w danych warunkach wskutek przegrupowania atomów aż do wartości bezwzględnego minimum, co odpowiada stanowi równowagi układu. Dążąc do minimum G , układ może przejść przez tzw. minima lokalne (względne) energii Gibbsa, które odpowiadają stanom wewnętrznej równowagi, czyli termodynamicznie metastabilnym. W zależności od procesu stan termodynamicznej metastabilności może być stabilizowany kinetycznie, co wiąże się z występowaniem dużej bariery energetycznej – energii aktywacji.

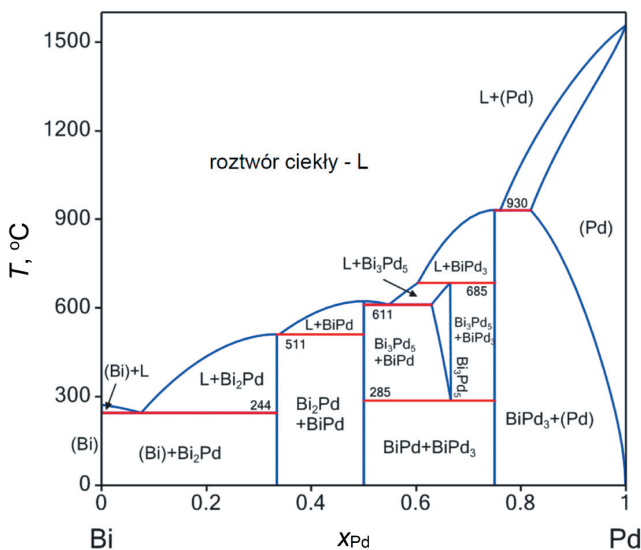
Do modelowania termodynamicznego faz metastabilnych możemy zastosować podobne modele jak dla faz stabilnych, gdyż zwykle ich struktura krystaliczna jest podobna [08Pal]. Na przykład energia Gibbsa związku metastabilnego zazwyczaj różni się tylko wielkością, dla związku metastabilnego odpowiada ona minimum lokalnemu jak dla cementytu w układzie Fe-C. Cementyt został krytycznie opisany modelem związku stechiometrycznego liniowego (podrozdz. 5.3.2) metodą Calphad już w 1985 roku (podrozdz. 9.5) [85Gus].

Innym przykładem może być metastabilna faza tlenkowa Bi_2SiO_5 [17Ond], dla której wyznaczono nawet pojemność cieplną w szerokim zakresie temperatury [11Den, 14Den].

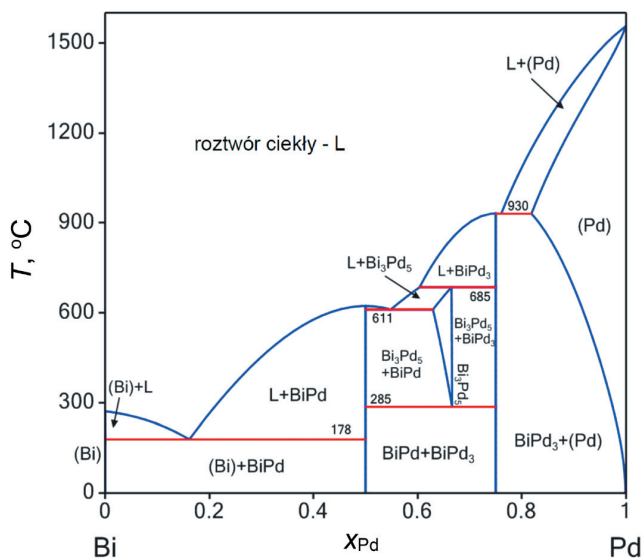
Ponadto techniki Calphad zostały zastosowane do opisu faz roztworowych (np. umocnione wydzieleniowo stopy na bazie glinu), w których obserwuje się fazy metastabilne takie jak strefy GP (Guniera–Prestona) oraz fazy pośrednie: θ' , S' , T' czy η' [04Sau1]. Wydzielanie stref G-P modelowano, modyfikując opis fazy fcc-Al, tak aby spełnione było założenie o rozwarstwieniu na fazę bogatą w Al (matryca) i fazę bogatą w Cu (G-P). Następnie energie Gibbsa takich metastabilnych faz określono na podstawie danych eksperymentalnych temperatur solwusu (niższych od równowagowych) i wprowadzono do bazy danych wraz z opisem modelowym faz stabilnych. Tak poprawiona baza danych pozwoliła nie tylko na oszacowanie ilości każdej z metastabilnych faz, ale i na obliczenie krzywych CTP (czas–temperatura–przemiana).

Warunki kinetyczne często blokują wydzielenie faz podczas krystalizacji. W metodzie Calphad można symulować tego typu przypadki, zawieszając w obliczeniach określoną fazę. Warunkiem powodzenia takiej estymacji jest istnienie opisu krytycznego układu fazowego, czyli termodynamicznej bazy danych z wyznaczonymi metodami optymalizacyjnymi parametrami modelowymi wszystkich faz tego układu. Na rysunkach 9.10 i 9.11 pokazano przykłady takich obliczeń dla układu Bi-Pd [06Vre]. Pierwszy wykres jest wykresem równowagowym, na którym przedstawiono wszystkie fazy istniejące w tym układzie. Natomiast drugi z nich został obliczony przy założeniu, że faza Bi_2Pd

nie wydziela się podczas krzepnięcia stopu. Na wykresie metastabilnym nie istnieje zatem reakcja eutektyczna w temperaturze 511°C: Liquid \leftrightarrow Bi₂Pd + BiPd, ale pojawia się reakcja eutektyczna: Liquid \leftrightarrow (Bi) + BiPd w temperaturze 178°C.



Rys. 9.10. Równowagowy wykres fazowy Bi-Pd obliczony z bazy danych opracowanej na podstawie parametrów modelowych opracowania Vřešťála *i in.* [06Vre]



Rys. 9.11. Metastabilny wykres fazowy Bi-Pd wyznaczony po zawieszeniu w obliczeniach fazy kongruentnej Bi₂Pb [06Vre]. Brak reakcji niezmienniczej: Liquid \leftrightarrow Bi₂Pb + BiPd

9.10.1. Modelowanie fazy sigma (σ) z wykorzystaniem metody DFT

Faza sigma jest jedną z niestechiometrycznych faz TCP [13Cri] tworzących się, gdy proporcja elektrony/atomy w komórce mieści się w granicach od 6.2 do 7.0. Jej struktura tetragonalna zawiera 30 atomów rozłożonych w pięciu różnych pozycjach Wyckoffa w komórce elementarnej (Tab. 9.2), a więc w tyłuż podsieciach.

Tabela 9.2

Krystalograficzna struktura 5SL (ang. *SubLattice*) fazy σ [13Cri]

Pozycje Wyckoffa	(A, B) ₂	(A, B) ₄	(A, B) ₈	(A, B) ₈	(A, B) ₈
<i>s</i>	2a	4f	8i ₁	8i ₂	8i _j
<i>a^s</i>	2	4	8	8	8
Liczby koordynacyjne	12	15	14	12	14

Obecnie wiadomo [12Hsi], że faza taka występuje w wielu typach stopów technicznych, a jej prototypem o równoatomowym składzie jest CrFe (grupa przestrzenna: P4₂/mmn, Strukturbericht D8b). Często tworzy się ona w podwyższonych temperaturach, co sugeruje jej stabilizację poprzez człon entropii konfiguracyjnej. Ponadto występuje ona w stopach trójskładnikowych, nie będąc jednak stabilną w składowych układach dwuskładnikowych. Na podstawie danych eksperymentalnych stwierdzono, że faza σ występuje wyłącznie w stopach, których przynajmniej jeden ze składników jest metalem przejściowym.

Z technologicznego punktu widzenia faza σ jest natomiast zjawiskiem niepożądanym, gdyż jej wydzielenie się w danym materiale powoduje degradację jego właściwości mechanicznych. Nawet kilkuprocentowy udział fazy σ sprawia, że dany materiał staje się kruchy jak szkło. Z naukowego punktu widzenia faza σ jest interesującym materiałem do badań ze względu na swoją złożoną strukturę krystalograficzną, brak stechiometrii i właściwości magnetyczne. Próby jej opisu za pomocą formalizmu CEF przedstawiono we wcześniejszych opracowaniach przeglądowych Ansary *i in.* [97Ans] oraz Jouberta [08Jou].

W wielu opracowaniach krytycznych [08Mao, 09Far, 09Mao, 10Yan], które zebrał w swojej publikacji Okamoto [10Oka], w celu zmniejszenia liczby możliwych związków odniesienia do opisu fazy σ stosowano modele typu A_a(A, B)_cB_b. Dopiero pionierska praca Fries i Sundmana [02Fri] na temat układu Re-W wykazała, że możliwe i uzasadnione jest wykorzystanie energii związków odniesienia obliczonych metodą DFT do poszerzenia opisu termodynamicznych właściwości faz σ o dodatkowe podsieci.

Obliczając równowagę termodynamiczną między fazami γ' i γ , należy uwzględnić występowanie uporządkowania dalekiego zasięgu (LRO) w fazie γ' . Zgodnie z tym modelem całkowita energia swobodna Gibbsa jest wyrażona wzorami (5.104) i (5.105), które można zapisać w postaci:

$$G_m^{fcc-Al} = G_m^{up}(x_i) + G_m^{up}(y', y'') - G_m^{up}(y'_i = y''_i = x_i) \quad (9.37)$$

Trzeci człon równania (9.37) $G_m^{up}(x_i)$ wyraża się w taki sam sposób jak te w równaniach (9.34)–(9.36), tylko w przypadku gdy faza jest nieuporządkowana, czyli $y'_i = y''_i = x_i$, i w takim przypadku człon drugi i trzeci się zerują. Natomiast w przypadku fazy nieuporządkowanej trzeci człon równania (9.37) opisuje wkład energetyczny fazy nieuporządkowanej do uporządkowanej.

W opisie termodynamicznym fazy uporządkowanej parametry L wyznacza się na podstawie energii wiązania par atomów u [88Ans] (5.115), (5.116).

Aby faza uporządkowana mogła przechodzić w stan nieuporządkowany, należy wprowadzić relacje wiążące parametry opisujące uporządkowanie [95Dup, 97Ans], które muszą wynikać z równania [88Ans]:

$$\left(dG_m^{up} \right)_{x_i} = \sum_i \sum_s \left(\frac{\partial G_m^{up}}{\partial y_i^s} \right)_{x_i} dy_i^s = 0 \quad (9.38)$$

W uogólnionym formalizmie CEF model dwupodsieciowy 2SL (9.33) fazy uporządkowanej γ' jest matematycznie równoważny modelowi czteropodsieciowemu (4SL) (podrozdz. 5.3.10), w którym wszystkie podsieci są równoważne:

$$(Al, Cr, Ni)_{0.25} (Al, Cr, Ni)_{0.25} (Al, Cr, Ni)_{0.25} (Al, Cr, Ni)_{0.25} \quad (9.39)$$

Molowa energia swobodna Gibbsa fazy w modelu 4SL wyraża się wzorem (5.117) z więzami/relacjami między parametrami tego opisu (5.109)–(5.116) wynikającymi z równoważności krystalograficznych modelu czteropodsieciowego. Równoważność krystalograficzna modelu czteropodsieciowego oznacza, że można wymienić dwa pierwiastki między dwoma obsadzeniami (węzłami) podsieci bez zmiany energii swobodnej. Oznacza to, że parametry w członie formuły definiującym energię odniesienia będą spełniały zależność:

$$\Delta G_{i;j:k:l} = \Delta G_{i;j:l:k} = \Delta G_{i:l:k;j} = \dots \quad (9.40)$$

Wprowadza się również oznaczenia typu (5.110):

$$\Delta G_{Al:Al:Al:Ni} = \Delta G_{A_3B}, \quad \Delta G_{Al:Al:Ni:Ni} = \Delta G_{Al_2Ni_2}, \dots \quad (9.41)$$

Oznaczając energię wiązania pary atomów jako u_{AB} , zdefiniowano energie Gibbsa każdego związku stechiometrycznego w postaci [01Dup]:

$$\Delta G_{i;j:k:l} = u_{ij} + u_{ik} + u_{il} + u_{jk} + u_{jl} + u_{kl} + u_{ijkl} \quad (9.42)$$

Przyjmując dla związków dwuskładnikowych $u_{ijkl} = 0$, otrzymamy relacje na energie swobodne tych związków odniesienia:

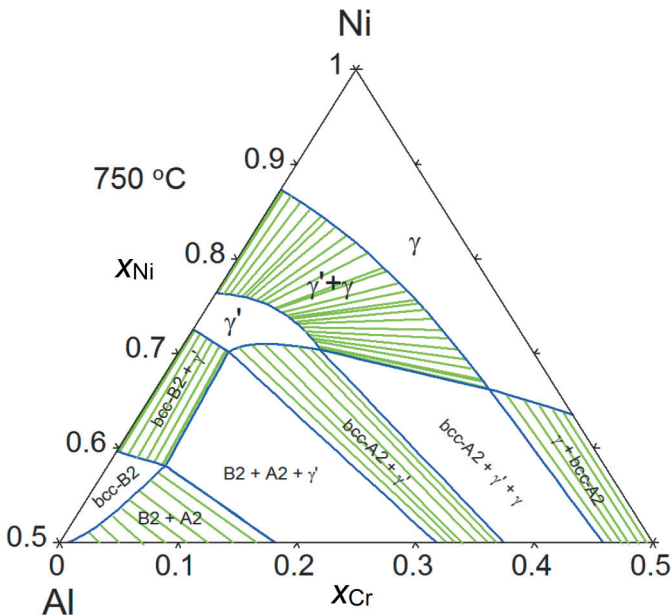
$$\begin{aligned}\Delta G_{ij_3} &= 3u_{ij} \\ \Delta G_{i_2j_2} &= 4u_{ij} \\ \Delta G_{i_3j} &= 3u_{ij}\end{aligned}\tag{9.43}$$

a dla parametrów trójskładnikowych typu $\Delta G_{i_2:j:k}$:

$$\Delta G_{i_2:j:k} = 2u_{ij} + 2u_{ik} + u_{jk}\tag{9.44}$$

Wartości parametrów oddziaływania u_{AlNi} , u_{AlCr} i u_{CrNi} wyznacza się na podstawie oceny krytycznej metodą Calphad właściwości fazy Ni_3Al w układzie dwuskładnikowym Al-Ni oraz modelowania układów Al-Cr i Cr-Ni (lub metodą DFT).

W opracowaniu Dupin *i in.* [01Dup] przyjęto wszystkie parametry trójskładnikowe $u_{i;j:k;l}$ za równe zero oprócz parametru $u_{AlCrNi_2} = 6650$ J. Na opis równowagi faz γ/γ' ma również wpływ wartość parametru trójskładnikowego $L_{i,j,k}^{fcc-A1}$ z modelu substytucyjnego dla fazy nieuporządkowanej γ . Na rysunku 9.34 pokazano obliczoną na podstawie parametrów modelowych opracowania krytycznego Dupin *i in.* [01Dup] bogatą w nikiel część wykresu układu fazowego Al-Cr-Ni dla 723°C.



Rys. 9.34. Bogata w nikiel część wykresu układu fazowego Al-Cr-Ni obliczona dla 750°C (1023 K) [01Dup]. Na wykresie zamieszczono konody (kolor zielony) obrazujące obszary dwufazowe

Przykład części kodu bazy danych typu TDB z parametrami z opracowania krytycznego Lianga i Schmida-Fetzera [15Lia] zamieszczono poniżej.

Przykład 10.1. Kod bazy typu TDB dla parametrów z opracowania krytycznego opublikowanego przez Lianga i Schmida-Fetzera [15Lia].

```
PHASE ETA1 % 2 1 1 !
CONSTITUENT ETA1 :AL,CU : CU : !
PARAMETER G(ETA1,AL:CU;0) 273 -39431+1.9*T+GHSERAL+GHSERCU; 6000 N!
PARAMETER G(ETA1,CU:CU;0) 273 +4770+9*T+2*GHSERCU; 6000 N !
PARAMETER G(ETA1,AL,CU:CU;0) 273 0; 6000 N !
PARAMETER G(ETA1,AL,CU:CU;1) 273 -43168-18.5*T; 6000 N !
$
PHASE ETA2 % 2 0.48 0.52 !
CONSTITUENT ETA2 :AL : CU : !
PARAMETER G(ETA2,AL:CU;0) 273 -20987+1.62*T+0.48*GHSERAL
+0.52*GHSERCU; 6000 N !
$
PHASE GAMMA1 % 3 4 6 16 !
CONSTITUENT GAMMA1 :CU : CU : AL,CU : !
PARAMETER G(GAMMA1,CU:CU:AL;0) 273 -94322.4+389.508*T+16*GHSERAL
+10*GHSERCU; 6000 N !
PARAMETER G(GAMMA1,CU:CU:CU;0) 273 +26*GHSERCU+2600; 6000 N !
PARAMETER G(GAMMA1,CU:CU:AL,CU;0) 273 -1613680-708*T; 6000 N !
PARAMETER G(GAMMA1,CU:CU:AL,CU;1) 273 -1585780-100*T; 6000 N !
$
PHASE GAMMA2 % 3 4 6 16 !
CONSTITUENT GAMMA2 :CU : CU : AL,CU : !
PARAMETER G(GAMMA2,CU:CU:AL;0) 273 -94322.4+389.508*T
+16*GHSERAL+10*GHSERCU; 6000 N !
PARAMETER G(GAMMA2,CU:CU:CU;0) 273 +26*GHSERCU+2600; 6000 N !
PARAMETER G(GAMMA2,CU:CU:AL,CU;0) 273 -1451526.6-859.628*T; 6000 N !
PARAMETER G(GAMMA2,CU:CU:AL,CU;1) 273 -1516652.4-92*T; 6000 N !
```

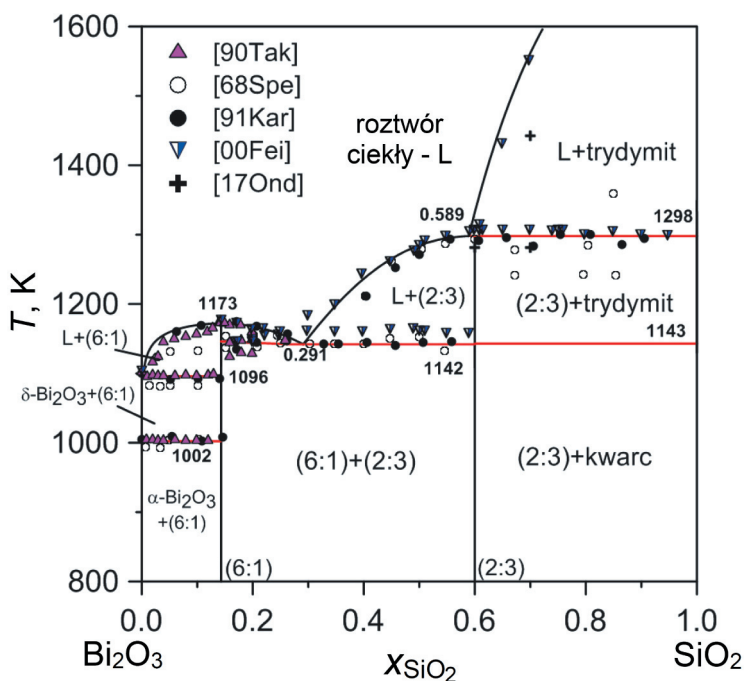
10.3. Układ pseudodwuskładnikowy w układzie trójskładnikowym

W układzie trójskładnikowym można wydzielić pewne charakterystyczne przekroje pionowe układu (izoplety), w których konody w obszarach dwufazowych leżą

w płaszczyźnie tego przekroju. Znaczący to, że równowagi między fazami w tym układzie mają takie cechy, jakby przekrój ten był osobnym układem dwuskładnikowym.

Przypadek taki nazywamy układem pseudodwuskładnikowym (ang. *pseudobinary*). Przyjęto określać go też słowem „pseudopodwójny”⁴. Przykładem takiego układu fazowego mogą być tlenkowe układy fazowe $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [17Ond] czy $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$ [09Kop]. Na wykresach (Rys. 10.5 i 10.6) pokazano wyniki obliczeń tych układów wraz z topologicznymi danymi eksperymentalnymi, które brano pod uwagę przy ocenie krytycznej tych układów metodą Calphad.

Wyznaczone parametry modelowe faz stałych pozwalają nie tylko na obliczenie wykresów fazowych, ale i na wyznaczenie ich funkcji termodynamicznych. Warto zwrócić uwagę na występowanie na wykresach fazowych odmian polimorficznych tlenków Bi_2O_3 , PbO , Sb_2O_3 i SiO_2 . Opracowanie krytyczne metodą Calphad jest szczególnie trudne w przypadku niektórych układów tlenkowych z powodu wysokich ciśnień par składników czy skłonności do amorfizacji i tworzenia szkieł – dotyczy to np. układów z SiO_2 czy z Sb_2O_3 .



Rys. 10.5. Wykres fazowy układu pseudodwuskładnikowego $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ obliczonego na podstawie opracowania [17Ond]. Nałożono dane eksperymentalne z publikacji [68Spe, 90Tak, 91Kar i 00Fei]. Oznaczenia krzemianów: (6:1) – $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, (2:3) – $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$

⁴ Odniesienie do wyrażenia „podwójny”, które nie jest jednak dokładnym tłumaczeniem terminu „binary”.

Krystalizacja podczas chłodzenia tych stopów rozpoczyna się, odpowiednio, w temperaturze 1720°C i 1860°C, ale przebiega w różny sposób tak w zależności od modeli krzepnięcia, jak i składów stopu.

W przypadku równowagowym ilość fazy stałej i ciekłej w stopie o zadanym składzie chemicznym określa reguła dźwigni (Rys. 3.8) w każdej temperaturze poniżej likwidusu. Ponieważ skład ten jest stały, to zależność stężenia składników od temperatury zmienia się w układzie $T-x$ wzdłuż prostej prostopadłej do osi x od temperatury likwidusu do temperatury otoczenia.

Dlatego też w stopie o zawartości samaru $x_{\text{Sm}} = 0.4$ w krzepnięciu równowagowym jako pierwotna wydziela się faza SbSm aż do temperatury reakcji niezmienniczej w 900°C (10.5) (Rys. 10.9):



gdzie krystalizacja się kończy. Warunki równowagowe wymagają, aby w temperaturze perytektycznej faza Sb_2Sm wydzielala się aż do wyczerpania ilości fazy ciekłej. Zakrzepły na takiej ścieżce stop musi zawierać związki międzymetaliczne SbSm i Sb_2Sm .

Natomiast krystalizacja obliczona za pomocą modelu S-G (Rys. 10.10) nie kończy się na perytektyce (10.5), tylko jest kontynuowana do temperatury reakcji eutektycznej, 625°C, w której reakcja (10.6):



biegnie izotermicznie, aż do momentu gdy cały roztwór ciekły zostanie zużyty. Brak reakcji perytektycznej (10.5) powoduje, że w skład mikrostruktury tego stopu wchodzi związek SbSm i Sb_2Sm oraz eutektyka ($(\text{Sb}) + \text{Sb}_2\text{Sm}$) (Rys. 10.10).

Analizując krzepnięcie w modelu S-G, można stwierdzić, że odwzorowaniem ścieżki krystalizacji do reakcji eutektycznej (Rys. 10.6) jest linia likwidusu (linia zielona).

W przypadku równowagowej krystalizacji stopu o stężeniu samaru $x_{\text{Sm}} = 0.55$ krzepnięcie zaczyna się od likwidusu w temperaturze 1860°C (Rys. 10.9). Fazą pierwotną jest w tym przypadku również związek SbSm , ale jego wydzielanie kończy się już w temperaturze 1680°C w reakcji perytektycznej:

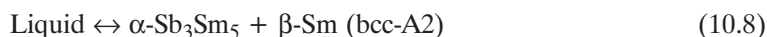


która biegnie izotermicznie z wydzieleniem Sb_3Sm_4 , aż do momentu gdy zostanie zużyta cała faza ciekła.

Natomiast w modelu S-G (Rys. 10.10) dla stopu o $x_{\text{Sm}} = 0.55$ faza SbSm wydzielala się w zakresie od 1860°C do 1680°C jak w przypadku równowagowym. Ponieważ jednak w modelu tym nie występuje równowagowa reakcja perytektyczna, faza SbSm

pozostaje niezmienną w całym zakresie temperatury poniżej 1680°C. W zakresie temperatury od 1680°C do 1274°C wydziela się natomiast faza Sb_3Sm_4 . I znów nie występuje reakcja perytektyczna, czyli cały związek Sb_3Sm_4 pozostaje niezmienny poniżej 1274°C. Kolejno wydzielają się fazy $\beta-Sb_3Sm_5$ i $\alpha-Sb_3Sm_5$, bo nie występuje też w temperaturze 1027°C przemiana polimorficzna $\beta-Sb_3Sm_5 \Rightarrow \alpha-Sb_3Sm_5$.

Krzepnięcie kończy się reakcją eutektyczną:



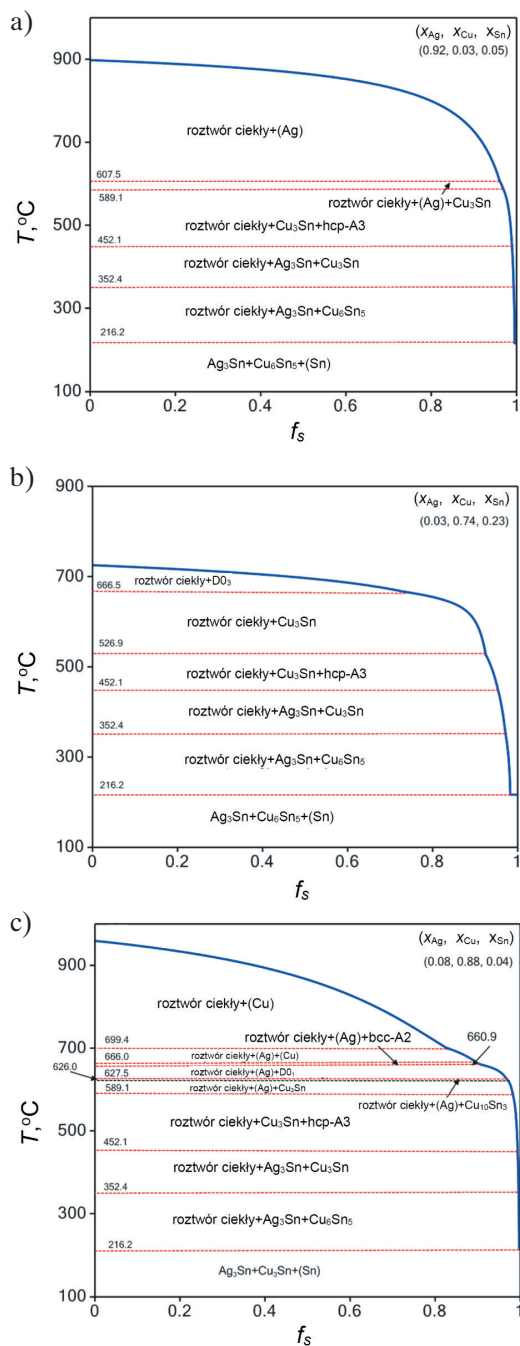
w temperaturze 950°C. Czyli ponownie po analizie procesu krzepnięcia w modelu S-G można stwierdzić, że odwzorowaniem ścieżki krystalizacji jest linia wzdłuż likwidusu (linia fioletowa) aż do linii czerwonej reprezentującej reakcję eutektyczną (10.8).

W rezultacie krzepnięcia obliczonego za pomocą modelu S-G dla wszystkich temperatur poniżej 950°C stop o składzie chemicznym $x_{Sm} = 0.55$ będzie się składał z faz $SbSm$, Sb_3Sm_4 , $\alpha-Sb_3Sm_5$ i $\beta-Sb_3Sm_5$ oraz eutektyki ($\beta-Sb_3Sm_5 + \beta-Sm$). Pola reprezentujące części składowe wykresu S-G są opisane nie tyle nazwami faz równowagowych, ile nazwami wydzielających się składników mikrostruktury, którymi są: związki międzymetaliczne Sb_2Sm , $SbSm$, Sb_3Sm_4 , $\alpha-Sb_3Sm_5$, $\beta-Sb_3Sm_5$ oraz eutektyki: eut_1 ($(Sb) + Sb_2Sm$) i eut_2 ($\beta-Sb_3Sm_5 + \beta-Sm$). Dlatego też wykresu opracowanego na podstawie obliczeń metodą S-G nie można traktować jako wykresu fazowego, lecz jest to raczej „wykres wydzielonych składników mikrostruktury”. Ponieważ nie ma tu zastosowania reguła faz Gibbsa, to wykres taki nie pozwala wprost na ustalenie rodzaju i względnych ilości faz w równowadze (Rys. 10.10). Nie da się bowiem na podstawie wykresu określić ułamków fazowych składników stałego stopu. Co nie znaczy, że informacji tych nie można uzyskać w inny sposób za pomocą wspomnianego oprogramowania termodynamicznego.

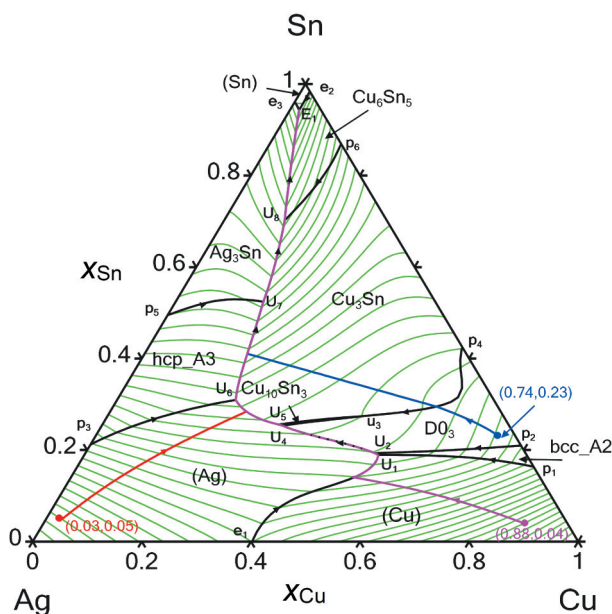
Innym sposobem wizualizacji ścieżki krzepnięcia metodą S-G jest nałożenie jej na wykres rzutu likwidusu (podrozdz. 4.3.1). Za pomocą oprogramowania Pandat wykonano obliczenia takich ścieżek krystalizacji dla układu Ag-Cu-Sn (Rys. 10.11), które dodatkowo nałożono na wykresie (Rys. 10.12) na obliczony rzut likwidusu.

Termodynamiczną bazę danych TDB dla układu Ag-Cu-Sn przygotowano na podstawie wyników oceny krytycznej tego układu zawartych w pracy Moona *i in.* [00Moo]. W tabeli 10.1 podano reakcje niezmiennicze z udziałem fazy ciekłej w układzie Ag-Cu-Sn przedstawione na rysunku 10.12.

Obecnie w kilku oprogramowaniach komercyjnych do obliczeń według formalizmu Calphad są zaimplementowane narzędzia (*Calphad Tools for the Metallurgy of Solidification*) pozwalające na zautomatyzowaną symulację krzepnięcia w układach wieloskładnikowych. Wykorzystuje się je w wielu obszarach planowania technologii (np. metalurgicznych) innowacyjnych materiałów, w tym odlewaniu tiktotropowym, drukowaniu 3D i spawaniu.



Rys. 10.11. Ścieżki krystalizacji dla trzech różnych składów chemicznych (x_{Ag} , x_{Cu} , x_{Sn}) stop\u00f3w uk\u0142adu Ag-Cu-Sn [00Moo] obliczone za pomoc\u0105 modelu S-G:
 a) (0.92, 0.03, 0.05); b) (0.03, 0.74, 0.23); c) (0.08, 0.88, 0.04)



Rys. 10.12. Ścieżki krystalizacji dla trzech różnych składów chemicznych (x_{Cu} , x_{Sn}) stopów układu Ag-Cu-Sn [00Moo] obliczone metodą S-G i nałożone na rzut likwidusu. Symbole reakcji niezmienniczych zebrano w tabeli 10.1

Tabela 10.1

Reakcje niezmiennicze z udziałem fazy ciekłej w układzie Ag-Cu-Sn obliczone na podstawie parametrów opracowania krytycznego [00Moo]

Symbol	$T, ^\circ C$	Reakcje niezmiennicze	Stężenia molowe składników roztworu ciekłego		
			Ag	Cu	Sn
Trójfazowe, oznaczane małymi literami					
p ₁	796.1	Liquid + (Cu) \leftrightarrow bcc-A2	0.0000	0.8364	0.1636
e ₁	779.2	Liquid \leftrightarrow (Ag) + (Cu)	0.5974	0.4026	0.0000
p ₂	756.6	Liquid + bcc-A2 \leftrightarrow DO ₃	0.0000	0.7903	0.2097
p ₃	723.2	Liquid + (Ag) \leftrightarrow hcp-A3	0.7882	0.0000	0.2118
p ₄	638.3	DO ₃ \leftrightarrow Liquid + Cu ₃ Sn	0.0000	0.5752	0.4248
p ₅	480.2	Liquid + hcp-A3 \leftrightarrow Ag ₃ Sn	0.5050	0.0000	0.4950
p ₆	415.0	Liquid + Cu ₃ Sn \leftrightarrow Cu ₆ Sn ₅	0.0000	0.1306	0.8694
p ₂	226.9	Liquid \leftrightarrow Cu ₆ Sn ₅ + (Sn)	0.0000	0.0161	0.9839
p ₃	220.9	Liquid \leftrightarrow (Sn) + Ag ₃ Sn	0.0387	0.0000	0.9613

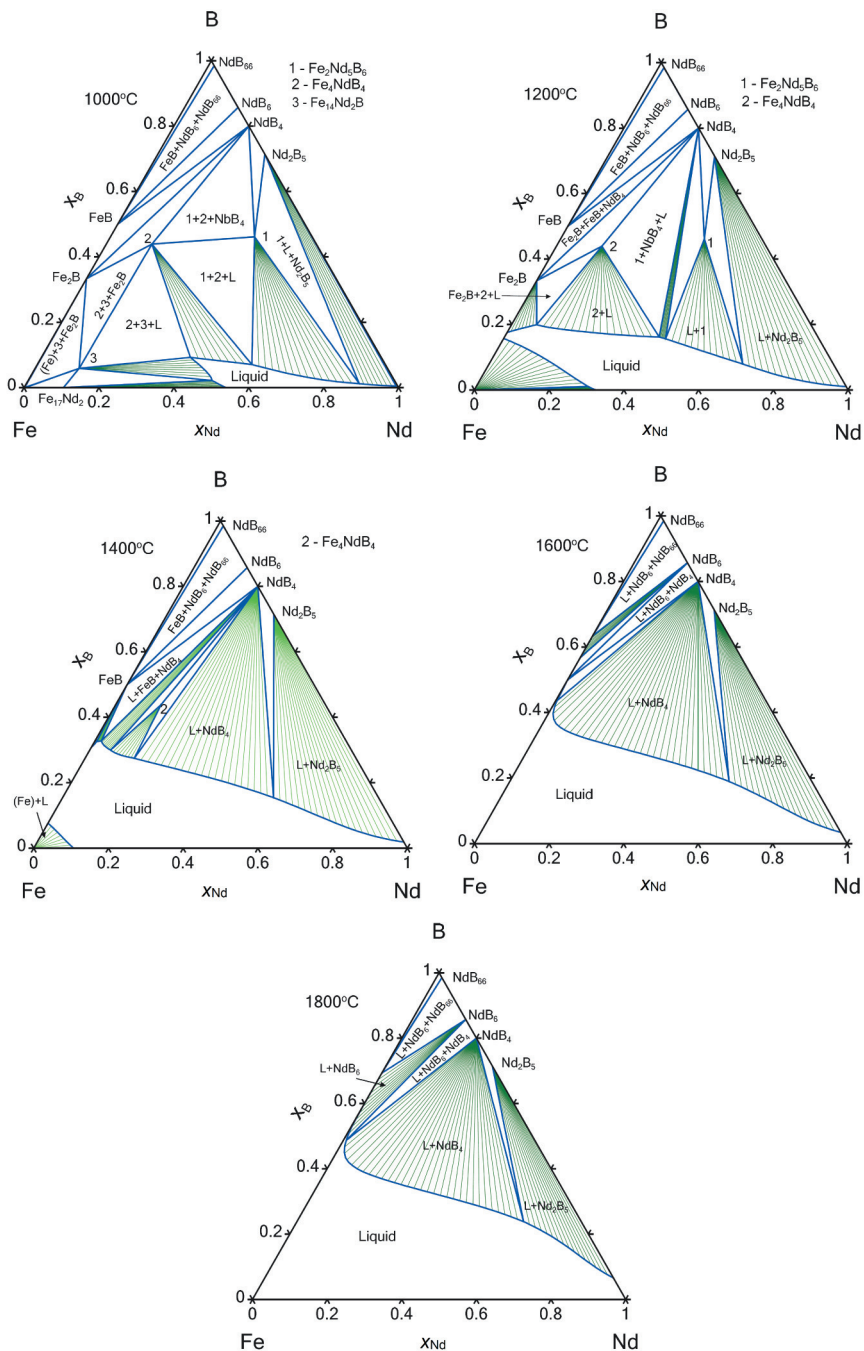
10.9. Zastosowanie wykresów fazowych do opisu faz w magnesach neodymowych

Trwałe magnesy neodymowe są nieocenione przy produkcji akcesoriów i urządzeń elektronicznych np. w elektrowniach wiatrowych, w telefonach komórkowych, w elektronice samochodowej, dyskach twardych czy układach rezonansu magnetycznego [84Sag, 11Gut, 13Pou]. Bazują one na związku ziem rzadkich z żelazem i borem, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Wytwarzanie magnesów o doskonałych właściwościach magnetycznych wymaga precyzyjnej metody otrzymywania odpowiedniej mikrostruktury [17Hir, 16Sas] oraz kontroli wydzielania faz międzyziarnowych [16Sep]. Główną metodą wytwarzania magnesów neodymowych jest technologia spiekania proszków [84Sag] z udziałem fazy ciekłej pozostałej powyżej temperatury eutektycznej. Po takim procesie magnesy są wyżarzane w temperaturze niewiele poniżej solidusu. Tak więc równowaga pomiędzy związkiem matrycy $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ i fazą ciekłą ma decydujący wpływ na strukturę materiału. Polepszenie koercji i innych właściwości magnetycznych magnesów neodymowych uzyskuje się przez dodatek dysprozu i terbu [14Zhu] oraz glinu, miedzi i galu [21Abe]. Niepożądanym dodatkiem w układach stopowych jest tlen, a morfologia powstających tlenków jest również czynnikiem decydującym o wielkości ich koercji [09Fuk, 10Mat]. Informacje doświadczalne zwykle ograniczają się do układów trójskładnikowych, a więc tylko dzięki metodzie Calphad można przewidywać skład mikrostruktur w takich magnesach wieloskładnikowych. W celu kontroli procesu wytwarzania magnesów trwałych niezbędne było opracowanie termodynamicznych właściwości faz z układu B-Fe-Nd i skonstruowanie bazy danych (TDB) do obliczeń równowag fazowych między nimi jako podstawy do badań układów wieloskładnikowych.

Temperaturową ewolucję równowag fazowych w układzie B-Fe-Nd pokazano w postaci izotermicznych przekrojów (trójkąty Gibbsa) tego układu (Rys. 10.17) obliczonych na podstawie parametrów modelowych [95Hal].

Każdy z wykresów Gibbsa jest wykresem równowagowym (dla stałych p i T), dlatego też konody w obszarach dwufazowych leżą w płaszczyźnie tych wykresów. Na styku kolejnych trójkątów reprezentujących równowagi trójfazowe mamy przypadki zredukowanych do odcinka obszarów dwufazowych. Zgodnie z regułami Schreinemakera (podrozdz. 4.3.1) pomiędzy takimi trójkątami powinno występować pole dwufazowe.

Warto dodać, że pomimo doskonałych właściwości magnetycznych trójskładnikowej fazy $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ oznaczonej na wykresach fazowych numerem {3} (Rys. 10.17) jej temperatura Curie wynosi tylko 313°C (586.15 K).



Rys. 10.17. Ewolucja równowag fazowych z temperaturą na izotermicznych przekrojach (trójkąt Gibbsa) układu B-Fe-Nd [95Hal] w zakresie od 1000°C do 1800°C. Wykres Gibbsa jest wykresem równowagowym, dlatego konody (linie zielone) leżą w płaszczyźnie wykresów

Przykład kodu bazy danych TDB [95Hal] tej fazy podano poniżej.

Przykład 10.4. Definicja fazy magnetycznej $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ (związek liniowy) w kodzie TDB.

```
TYPE_DEFINITION ( GES A_P_D FE14ND2B MAGNETIC -3.0 2.80000E-01 !
$
PHASE BND2FE14 %( 3 0.0588 0.8235 0.1177 !
CONSTITUENT BND2FE14 :B :FE :ND : !
$ Temperatura Curie (podrozd. 5.2.4)
PARAMETER TC(BND2FE14,B:FE:ND;0) 298.15 +586.15; 6000 N !
PARAMETER BMAGN(BND2FE14,B:FE:ND;0) 298.15 +2.4; 6000 N !
PARAMETER G(BND2FE14,B:FE:ND;0) 298.15 -11312+2.813*T
+0.0588*GHSERBB+0.8235*GHSEFFE+0.1177*GHSERN; 6000 N !
```

W literaturze istnieje kilka opracowań krytycznych dotyczących układu Nd-Fe-B [95Hal, 99Cam, 08Mal, 13End], którego fazy stanowią materiał wyjściowy do produkcji magnesów trwałych. Jego kolejne optymalizacje były związane z pracami nad ulepszeniem opisu termodynamicznego układów dwuskładnikowych i potrzebą uwzględnienia nowych badań eksperymentalnych. W 2019 roku Chen *i in.* [19Che] wykonali ponowną ocenę krytyczną układu Nd-Fe-B, bazując na nowych dostępnych w literaturze danych eksperymentalnych dotyczących układu trójskładnikowego. W najnowszej pracy Abe *i in.* [21Abe], po przeglądzie informacji na temat termodynamiki i topologii diagramu układu fazowego B-Fe-Nd, skonstruowali termodynamiczną bazę danych typu TDB uwzględniającą oprócz boru, neodymu i żelaza pierwiastki dodatkowo stosowane w takich magnesach, czyli Al, Co, Cu, Dy i Ga. W tym celu na podstawie najnowszych danych eksperymentalnych opisali krytycznie fazę $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ i układ Dy-Nd. Ponadto Van Ende *i in.* [15End] zaprezentowali opis termodynamiczny za pomocą oprogramowania FactSage układu Dy-Nd-Fe-B przeznaczonego do zastosowania w procesie odzysku ziem rzadkich z neodymowych magnesów trwałych.

10.10. Pararównowaga

Tymczasowy stan pararównowagi (ang. *para-equilibrium*) może wytworzyć się w szybkochłodzonych homogenicznych stopach [00Koz, 14Pel], w których wolno dyfundujące składniki nie nadążają za pozostałymi i pozostają praktycznie nieruchome, a układ nie osiąga w skończonym czasie równowagi w stanie stałym. Zjawisko to może występować w stopach silnie różniących się wielkością atomów składników, w szczególności w stopach z borem czy węglem, np. w szybkochłodzonym austenicie.

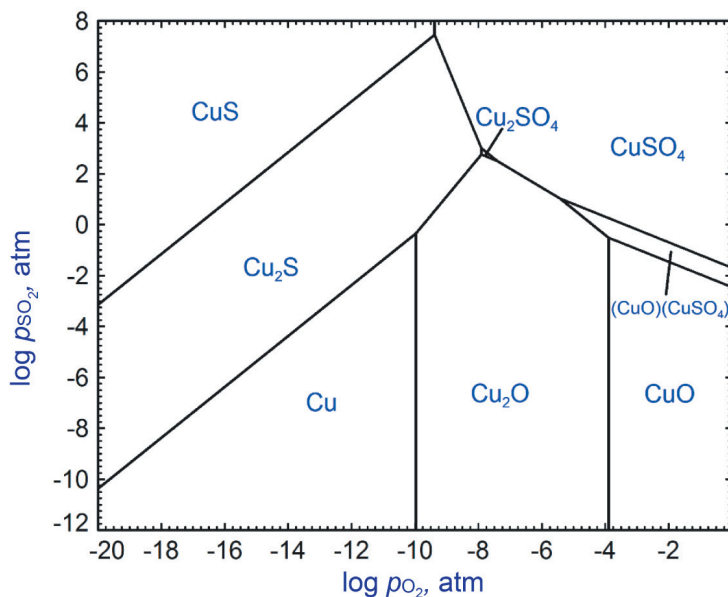
Koncepcja pararównowagi łączy ze sobą termodynamikę składników mobilnych i praktycznie nieruchomych. Dokładny opis i definicje można znaleźć w podręcznikach Hillerta [98Hil] i Peltona [18Pel].

10.11. Przykład obliczenia diagramu stabilności

Układy zawierające cząsteczki gazowe obrazuje się na wykresach fazowych, które pozwalają pokazać obszary stabilności faz w zależności od temperatury, składu i ciśnienia (parcjalnego).

Wykresy takie nazywamy zwykle wykresami stabilności (ang. *predominance diagram* albo *stability diagram*) lub wykresami potencjałowymi (ang. *chemical potential diagram*).

Typowym przykładem takich wykresów są wykresy Kelloga [79Yaz] (podrozdz. 4.3.3). Na rysunku 10.21 pokazano wykres fazowy układu Cu-S-O o współrzędnych p_{O_2} jako oś y i p_{SO_2} jako oś x , obliczony za pomocą oprogramowania FactSage 6.3. W obliczeniach takich zwykle nie uwzględnia się roztworu ciekłego.



Rys. 10.21. Wykres stabilności faz stałych pozostających w równowadze z fazą gazową Cu-S-O (wykres Kelloga) obliczony przy ustalonej temperaturze 723°C (1000 K)

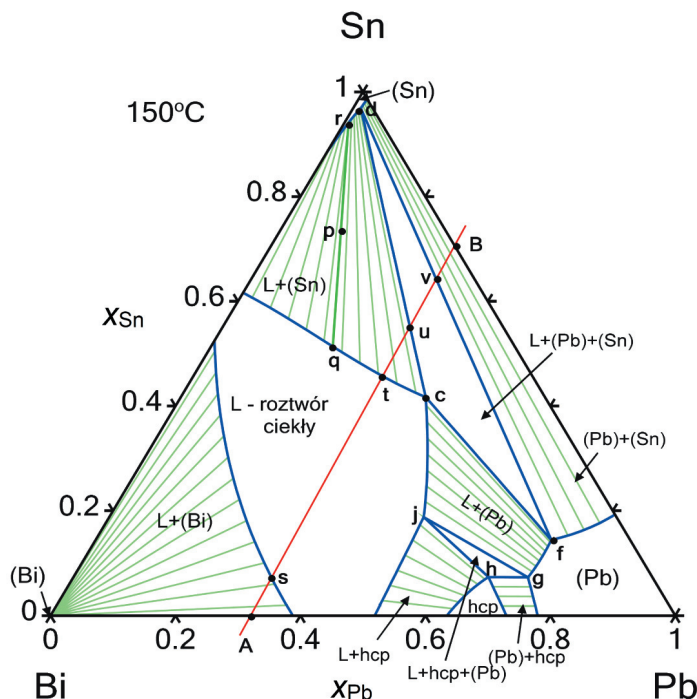
Korzystając z oprogramowania komercyjnego (np. Pandat), wykreślono wykres fazowy układu Cr-Fe-O z ułamkiem $x_{Cr}/(x_{Cr} + x_{Fe})$ na osi x i ciśnieniem parcjalnemu tlenu p_{O_2} na osi y (Rys. 10.22). Poniższy przykład pokazuje wyniki obliczeń wykresu fazowego z przynajmniej jedną zmienną w postaci ciśnienia parcjalnego cząsteczki gazowej.

W szczególności oprogramowanie FactSage jest wyposażone w odpowiednie moduły okienkowe do obliczeń tego typu wykresów stabilności z fazą gazową.

A-4. Prawo przyległych pól fazowych

Prawo przyległych pól fazowych (ang. *law of adjoining phase regions*) sformułowane zostało dla wykresów fazowych przez Palatnika i Landaua [56Pal, 57Pal] i stosuje się do wszystkich jednozmiennych części układu fazowego. Mówi ono, że „przy przejściu przez granicę fazową jedna i tylko jedna faza pojawia się lub znika”¹.

Prawo przyległych pól fazowych jest spełnione w każdej części układu fazowego, którego obie zmienne osi są parametrami ekstensywnymi, np. wykres Bi-Pb-Sn na rysunku A-4.1.



Rys. A-4.1. Izotermiczny przekrój układu fazowego Bi-Pb-Sn obliczony z bazy danych COST507 [98Ans3] w temperaturze 150°C i dla ciśnienia 1 bara. Przy przekraczaniu kolejnych granic fazowych na drodze A-B za każdym razem liczba faz w punktach s...v zmienia się o jeden. W polu dwufazowym wzdłuż konody q-r proporcję ilości faz L/(Sn) określa reguła dźwigni: rp/pq . Pole trójfazowe (c-d-f i g-h-j) może mieć tylko jeden punkt wspólny z polem jednofazowym, np. c, f, j

W przypadku gdy jedna z osi reprezentuje potencjał, początkowo może się wydawać, że prawo to nie jest spełnione dla linii niezmienniczych. Na przykład przy przekraczaniu linii eutektyki na wykresie układu dwuskładnikowego T-x (Rys. 3.10, Rys. 4.8)

¹ ang. *As a phase boundary line is crossed, one and only one phase either appears or disappears.*

A-8. Ułamki pozycji sieciowych i ułamki podsieciowe

Suma wszystkich pozycji sieciowych n jest równa sumie pozycji wszystkich poszczególnych podsieci $n^{(k)}$:

$$n = \sum_{k=1}^p n^{(k)} \quad (\text{A-8.1})$$

gdzie p jest liczbą podsieci.

Ułamek pozycji podsieciowych $\vartheta^{(k)}$ odpowiadający podsieci k ma z definicji postać:

$$\vartheta^{(k)} = \frac{n^{(k)}}{n} \quad (\text{A-8.2})$$

oraz:

$$\sum_{k=1}^p \vartheta^{(k)} = 1 \quad (\text{A-8.3})$$

W danej podsieci k występuje $s^{(k)}$ różnych składników zastępujących się wzajemnie. Ilości poszczególnych składników i w podsieci k oznaczono przez $n_i^{(k)}$. Całkowita ilość składnika i w fazie jest równa:

$$n_i = \sum_{k=1}^p n_i^{(k)} \quad (\text{A-8.4})$$

Dodatkowo:

$$n^{(k)} = \sum_{i=1}^{s^{(k)}} n_i^{(k)} \quad (\text{A-8.5})$$

oraz:

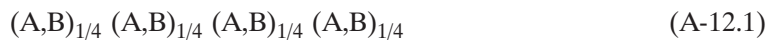
$$n = \sum_{i=1} n_i \quad (\text{A-8.6})$$

Dodatkowo definiuje się ułamki podsieciowe składników i zgodnie ze wzorem:

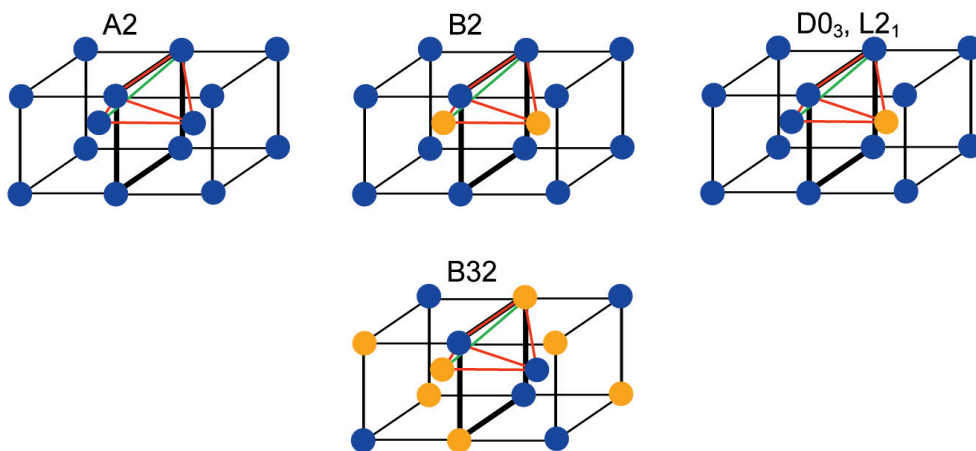
$$y_i^{(k)} = \frac{n_i^{(k)}}{n^{(k)}} \quad (\text{A-8.7})$$

A-12. Opis termodynamiczny CEF uporządkowania A2/B2 i L2₁ za pomocą modelu 4SL

Schemat podsieciowy modelu 4SL (ang. *4 SubLattice*) dotyczący struktury bcc-A2 (Rys. A-12.1) można zapisać następująco:

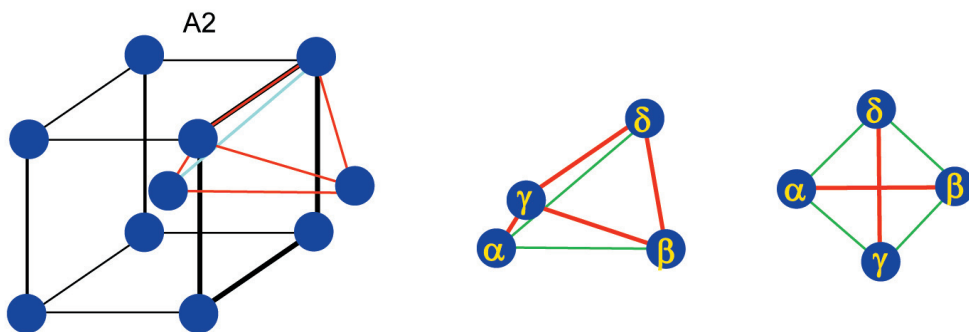


Podsieci (s): α β γ δ



Rys. A-12.1. Typy uporządkowania struktury bcc-A2. Uporządkowanie typu AB: B2 i B32 oraz typu A₃B lub A₂BC: D0₃, L2₁. Minimalny klaster dla tych uporządkowań odpowiada nieregularnemu czworościanowi

Schemat pierwszej i drugiej strefy koordynacyjnej w strukturze A2 pokazano na rysunku A-12.2.



Rys. A-12.2. Schemat pierwszej i drugiej strefy koordynacyjnej

A-18.3. Przykład bazy danych TDB do obliczenia wykresu fazowego ze związkiem stechiometrycznym

```
$ Plik TDB
$
$ Plik TDB do obliczeń wykresu fazowego hipotetycznego układu A-B,
$ w którym występuje stechiometryczny kongruentny związek A3B.
$
$ Jednostką energii Gibbsa w bazie danych typu SGTE jest
$ J/mol związku lub na mol at., ciśnienia - Pa, temperatury - K
$ -----
$ Definicja składników układu, których struktura SER to BCC_A2:
$
ELEMENT A BCC_A2 8 1000 11 !
ELEMENT B BCC_A2 16 2000 22 !
$
$ -----
$ Poniższe trzy linie poleceń dotyczą oprogramowania ThermoCalc - TCC
$
TYPE_DEFINITION % SEQ * !
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT A B !
$ -----
$ Definicja stałej równowagi - R
FUNCTION SR 298.15 +8.3145; 6000 N !
$
$ Faza ciekła i graniczne fazy stałe są roztworami regularnymi
$
FUNCTION LOLIQ 298.15 -4000; 6000 N !
FUNCTION LOSOL 298.15 +6200; 6000 N !
$
$ W fazie ciekłej, przeciwnie niż w fazie stałej, zaznacza się
$ przewaga oddziaływań typu A-B (ujemny parametr LOLIQ).
$ Istnieje więc duże prawdopodobieństwo tworzenia się związków
$ międzymetalicznych.
$ -----
$
$ Definicja roztworu ciekłego - LIQUID
$ -----
$
PHASE LIQUID % 1 1 !
CONSTITUENT LIQUID :A, B : !
PARAMETER G(LIQUID,A;0) 298.15 +800*SR-SR*T; 6000 N !
PARAMETER G(LIQUID,B;0) 298.15 +600*SR-SR*T; 6000 N !
PARAMETER G(LIQUID,A,B;0) 298.15 +LOLIQ; 6000 N !
```

```

$ Temperatury topnienia A i B to odpowiednio: 800 K i 600 K.
$ Energię Gibbsa dla czystych pierwiastków i (SER) w fazie ciekłej
$ GLIQi w fazie stałej GHSEri można też pobrać z pliku Unary.tdb.
$ W takim przypadku parametr G(LIQUID,A;0) = GHSEri+800*SR-SR*T
$ -----
$
$ Definicja stałych roztworów granicznych - BCC_A2
$ -----
$
PHASE BCC_A2 % 1 1 !
  CONSTITUENT BCC_A2 :A, B : !
PARAMETER G(BCC_A2,A;0) 298.15 +0.0; 6000 N !
PARAMETER G(BCC_A2,B;0) 298.15 +0.0; 6000 N !
PARAMETER G(BCC_A2,A,B;0) 298.15 +LOSOL; 6000 N !
$ -----
$
$ Definicja związku stechiometrycznego AB
$ -----
$
$ Definicja fazy A3B_S - np. związku międzymetalicznego A3B:
$ polecenie PHASE, nazwa fazy, dodatkowe informacje o tej fazie,
$ liczba podsieci, liczba moli węzłów podsieci #1,
$ liczba moli węzłów podsieci #2, koniec wiersza poleceń.
$ Fazę stechiometryczną możemy zdefiniować na mol związku lub
$ na mol atomów. W przypadku definicji na mol atomów suma
$ współczynników stechiometrycznych musi być równa 1 (A0.75B0.25).
$
PHASE A3B_S % 2 0.75 0.25 !
$
$ Określenie rozdziału składników na kolejne podsieci:
$
  CONSTITUENT A3B_S :A : B : !
$
$ Dwukropek oddziela dwie podsieci (w tym przypadku są one
$ obsadzone różnymi pierwiastkami) od siebie. Na każdej podsieci
$ inny składnik.
$
$ Energia Gibbsa związku A3B: suma energii Gibbsa tworzenia
$ i ważonych energii Gibbsa SER czystych składników (w tym
$ przypadku zero). Wagami są współczynniki równe odpowiednio 0.75
$ i 0.25.
$
PARAMETER G(A3B_S,A;B;0) 298.15 -8000; 6000 N !
$ Energia Gibbsa tworzenia związku A3B (na mol at.): -8000 J/mol at.
$ -----

```

```

$ Polecenie definicji fazy A3B_S na mol związku A3B ma postać:
$ PHASE A3B_S % 2 3 1 !
$
$ Przykład pełnej definicji fazy A3B_S (na mol związku):
$ PHASE A3B_S % 2 3 1 !
$   CONSTITUENT A3B_S :A : B : !
$   PARAMETER G(A3B_S,A:B;0) 298.15 -32000; 6000 N !
$
$ Energia związku A3B musi być w tym przypadku cztery razy większa.
$ Chcąc zastosować definicję fazy na mol związku należy usunąć
$ znaki komentarza $ z początku linii poleceń: PHASE,
$ CONSTITUENT i PARAMETER.
$ A znaki komentarza wstawić w liniach definicji fazy na mol at.
$
$ -----
$ W przypadku gdy w temperaturze topnienia związku stężenie
$ składników roztworu ciekłego jest równe stechiometrii związku,
$ nazywamy go związkiem kongruentnym lub związkiem topiącym się
$ kongruentnie.
$
$ Związek topiący się w reakcji perytektycznej określimy jako
$ związek niekongruentny. Jego przykładem jest zdefiniowany tu
$ związek AB2.
$
$ -----
$ Definicja związku stechiometrycznego AB2 (na mol atomów)
$ -----
$
$ PHASE AB2_S % 2 0.3333 0.6667 !
$   CONSTITUENT AB2_S :A : B : !
$   PARAMETER G(AB2_S,A:B;0) 298.15 -5200; 6000 N !
$
$ -----
$
$ Definicja na mol związku ma postać:
$ PHASE AB2_S % 2 1 2 !
$   CONSTITUENT AB2_S :A : B : !
$   PARAMETER G(AB2_S,A:B;0) 298.15 -15600; 6000 N !
$
$ Energia związku AB2 musi być w tym przypadku trzy razy większa.
$
$ Zawieszając w obliczeniach wykresu fazowego fazy LIQUID i A3B_S
$ (i opcjonalnie AB2_S), można wyznaczyć metastabilną lukę
$ mieszalności w fazie BCC_A2 i krzywą spinodalną.

```

A-18.8. Plik TDB do obliczeń układu trójskładnikowego z fazami idealnymi

```
$ Plik TDB do obliczeń trójskładnikowego wykresu fazowego A-B-C.
$ Roztwory ciekłe i stałe modelowane jako idealne.
$ -----
$
ELEMENT A BCC_A2 10 1500 10 !
ELEMENT B FCC_A1 15 2500 20 !
ELEMENT C HCP_A3 25 3500 30 !
$
$ -----
$ Polecenia TCC
TYPE_DEFINITION % SEQ * !
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA !
$
$ -----
$ Definicja symbolu SR jako stałej gazowej
$ -----
FUNCTION SR 298.15 +8.3145; 6000 N !
$
$ Gdy parametry oddziaływania wynoszą zero, to zarówno roztwór ciekły,
$ LIQUID, jak i roztwory stałe są roztworami idealnymi.
$ W układzie trójskładnikowym dla G fazy ciekłej wymagane są trzy
$ parametry pochodzące od układów składowych (A-B, A-C i B-C).
$ Podobnie dla faz stałych.
$
FUNCTION LOAB 298.15 +0; 6000 N !
FUNCTION LOAC 298.15 +0; 6000 N !
FUNCTION LOBC 298.15 +0; 6000 N !
$
$ -----
$ Definicja roztworu ciekłego - LIQUID
$ -----
$
PHASE LIQUID % 1 1 !
CONSTITUENT LIQUID :A, B, C : !
$
PARAMETER G(LIQUID,A;0) 298.15 +0; 6000 N !
PARAMETER G(LIQUID,B;0) 298.15 +0; 6000 N !
PARAMETER G(LIQUID,C;0) 298.15 +0; 6000 N !
PARAMETER G(LIQUID,A,B;0) 298.15 +LOAB; 6000 N !
PARAMETER G(LIQUID,A,C;0) 298.15 +LOAC; 6000 N !
PARAMETER G(LIQUID,B,C;0) 298.15 +LOBC; 6000 N !
```



```

$ -----
$
$ Definicja faz stałych: FCC_A1, BCC_A2 i HCP_A3.
$ Model substytucyjny
$ -----
PHASE BCC % 1 1 !
  CONSTITUENT BCC :A, B, C : !
  PARAMETER G(BCC,A;0) 298.15          -700*SR+SR*T; 6000 N !
$                                     -Delta H(topnienia)A
  PARAMETER G(BCC,B;0) 298.15          -850*SR+SR*T+9000; 6000 N !
  PARAMETER G(BCC,C;0) 298.15          -1000*SR+SR*T+9500; 6000 N !
  PARAMETER G(BCC,A,B;0) 298.15          +0; 6000 N !
  PARAMETER G(BCC,A,C;0) 298.15          +0; 6000 N !
  PARAMETER G(BCC,B,C;0) 298.15          +0; 6000 N !
$
PHASE FCC % 1 1 !
  CONSTITUENT FCC :A, B, C : !
  PARAMETER G(FCC,A;0) 298.15          -700*SR+SR*T+10500; 6000 N !
  PARAMETER G(FCC,B;0) 298.15          -850*SR+SR*T; 6000 N !
$                                     -Delta H(topnienia)B
  PARAMETER G(FCC,C;0) 298.15          -1000*SR+SR*T+10000; 6000 N !
  PARAMETER G(FCC,A,B;0) 298.15          +0; 6000 N !
  PARAMETER G(FCC,A,C;0) 298.15          +0; 6000 N !
  PARAMETER G(FCC,B,C;0) 298.15          +0; 6000 N !
$
PHASE HCP % 1 1 !
  CONSTITUENT HCP :A, B, C : !
  PARAMETER G(HCP,A;0) 298.15          -700*SR+SR*T+8000; 6000 N !
  PARAMETER G(HCP,B;0) 298.15          -850*SR+SR*T+8200; 6000 N !
$
$ Te parametry energetyczne można też przedstawić w postaci
$ funkcji:
$ FUNCTION GHCPAA 298.15  -700*SR+SR*T+8000; 6000 N !
$ FUNCTION GHCPBB 298.15  -850*SR+SR*T+8200; 6000 N !
$ i wtedy:
$ PARAMETER G (HCP,A;0) 298.15  GHCPAA; 6000 N !
$ PARAMETER G (HCP,B;0) 298.15  GHCPBB; 6000 N !
$
  PARAMETER G(HCP,C;0) 298.15          -1000*SR+SR*T; 6000 N !
$                                     -Delta H(topnienia)C
  PARAMETER G(HCP,A,B;0) 298.15          +0; 6000 N !
  PARAMETER G(HCP,A,C;0) 298.15          +0; 6000 N !
  PARAMETER G(HCP,B,C;0) 298.15          +0; 6000 N !
$

```