

## POZNÁMKA K TEORII FÁZOVÝCH DIAGRAMŮ BINÁRNÍCH SYSTÉMŮ

ZDENĚK OHVOJ

*Fyzikální ústav ČSAV, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8*

Došlo 20. 5. 1985

*Teorie kinetických fázových diagramů, tedy fázových diagramů závisejících na procesu tuhnutí, je rozšířena na příklad homogenní nukleace. Ukazuje se, že v případě rovnováhy přecházejí kinetické fázové diagramy v rovnovážné fázové diagramy.*

### ÚVOD

Ke konstrukci rovnovážných fázových diagramů binárních systémů se užívá podmínky rovnováhy fází, kdy chemické potenciály jednotlivých složek jsou si rovny pro různé fáze:  $\mu_i^S = \mu_i^L$ ,  $\mu_i^S$  — chemický potenciál pevné fáze  $i$ -té složky,  $\mu_i^L$  — chemický potenciál kapalně fáze  $i$ -té složky vztažené na 1 molekulu látky. Z této podmínky pak plynou rovnice vhodné pro konstrukci rovnovážných fázových diagramů (viz [1]):

$$\left. \frac{\partial G^L(x_a, T)}{\partial x_a} \right|_{x_a = x_a^L} = \left. \frac{\partial G^S(x_a, T)}{\partial x_a} \right|_{x_a = x_a^S} \quad (1a)$$

$$G^S(x_a^S, T) = \left. \frac{\partial G^L(x_a, T)}{\partial x_a} \right|_{x_a = x_a^L} (x_a^S - x_a^L) + G^L(x_a^L, T), \quad (1b)$$

kde  $G^L$ ,  $G^S$  je celkový Gibbsův potenciál kapalně, popřípadě pevně fáze za dané teploty  $T$ ,  $x_a^S$ ,  $x_a^L$  jsou molární zlomky složky  $a$  (v  $a$ – $b$  systému) v pevné, popřípadě v kapalně fázi, při kterých jsou obě fáze v rovnováze. Řešením soustavy rovnic (1) obdržíme teplotu  $T_e$  (rovnovážnou teplotu fázového přechodu) a molární zlomek  $x_a^S$  pevné fáze, pokud je zadáno  $x_a^L$ .

Rovnice (1) představují rovnice pro společnou tečnu funkcí  $G^L$ ,  $G^S$ . Ze znalosti těchto funkcí můžeme tedy určit rovnovážný fázový diagram daného systému (tlak předpokládáme v uvedeném modelu konstantní).

Uvedená konstrukce vychází důsledně z podmínky rovnováhy fází a nebere v úvahu samotnou kinetiku fázové transformace. Pokusme se definovat fázový diagram tak, aby odrážel kinetiku fázové transformace a aby v případě rovnováhy fází zůstaly v platnosti rovnice (1).

### DEFINICE FÁZOVÉHO DIAGRAMU

V pracích T. A. Čerpanové (viz např. [2]) jsou položeny základy teorie tzv. kinetických fázových diagramů, které závisí na procesu tuhnutí. V těchto pracích se uvažuje pouze transformace fází na fázovém rozhraní při směrovém tuhnutí binárních slitin. Reálný fázový diagram (na fázovém rozhraní) je dán koncentrací kapalně a tuhé fáze na fázovém rozhraní a teplotou fázového rozhraní, která je obvykle menší než rovnovážná teplota tuhnutí taveniny a její hodnota závisí na konkrétních podmínkách tuhnutí. Koncentrace pevné fáze je závislá na rozdílu chemických potenciálů pevné a kapalně fáze a na rychlosti tuhnutí. Pokusíme se tuto teorii

rozšířit i na procesy homogenní nukleace, tedy na procesy spojené s počátkem samotné fázové transformace.

Ukážeme, že v případě fázové rovnováhy obdržíme i v tomto schématu opět rovnovážné fázové diagramy popsané soustavou rovnic (1).

Považujeme za body reálného fázového diagramu danou hodnotu  $x_a^L$  kapalně fáze, tu teplotu  $T$  a tu hodnotu  $x_a^S$  pevně fáze, kdy za daného režimu tuhnutí se poprvé objeví zárodek nové fáze (o molárním zlomku  $x_a^S$ ).

Pravděpodobnost vzniku takového zárodku je úměrná změně Gibbsova potenciálu celé soustavy — kapalně fáze + zárodek ( $\Delta G = GL - GL^S -$  viz dále), která opět závisí na teplotě a složení zárodku i na jeho velikosti. Dále však tato pravděpodobnost závisí na kinetice fázové transformace a na způsobu chlazení.

Nebudeme se zabývat otázkou (která dosud nebyla řešena), kdy se v soustavě objeví první zárodek a jaké je jeho složení při zadaném režimu ochlazování, ale budeme se zabývat otázkou, co nám uvedená definice reálného fázového diagramu dává v případě rovnováhy fází.

Aplikujeme-li tuto definici na podmínky rovnováhy fází, musíme nalézt takovou teplotu  $T_e$  a hodnotu  $x_a^S$ , kdy zárodek nové fáze je v rovnováze s kapalnou fází. Jak bude dále ukázáno, tato podmínka vede za jistých aproximací opět na rovnici (1).

Mějme látku ve skupenství kapalném o teplotě  $T$ , molárním zlomku  $x_a^L$  a celkovém počtu molekul  $N$ . Pak celkový Gibbsov potenciál kapalně fáze je roven

$$\begin{aligned} [GL(T, x_a^L) = N[x_a^L \cdot {}^0\mu_a^L + (1 - x_a^L) \cdot {}^0\mu_b^L + RT(x_a^L \ln x_a^L + \\ + (1 - x_a^L) \ln(1 - x_a^L)) + H_L(x_a^L, T)], \end{aligned} \quad (2)$$

kde  ${}^0\mu_a^L$ ,  ${}^0\mu_b^L$  jsou Gibbsovy potenciály na 1 molekulu čistých složek  $a$ ,  $b$ ,  $H_L$  — teplo odmítní na 1 molekulu,  $R$  — plynová konstanta. Nechť nyní v této látce vznikne při téže teplotě  $T$  pevná látka molekulárního zlomku  $x_a^S$  o celkovém počtu molekul  $N^S$ . Pak koncentrace ve zbylé části kapalně fáze je rovna:

$$x_a^L = \frac{Nx_a^L - N^Sx_a^S}{N - N^S}$$

a celkový Gibbsov potenciál této soustavy pevná + kapalně fáze je roven:

$$\begin{aligned} GL^S(T, x_a^L, x_a^S, N^S) = (N - N^S) \left[ \frac{[Nx_a^L - N^Sx_a^S]}{N - N^S} \cdot {}^0\mu_a^L + \right. \\ \left. + \left(1 - \frac{Nx_a^L - N^Sx_a^S}{N - N^S}\right) \cdot {}^0\mu_b^L + RT \left( \frac{Nx_a^L - N^Sx_a^S}{N - N^S} \ln \left( \frac{Nx_a^L - N^Sx_a^S}{N - N^S} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(1 - \frac{Nx_a^L - N^Sx_a^S}{N - N^S}\right) \ln \left(1 - \frac{Nx_a^L - N^Sx_a^S}{N - N^S}\right) \right) + H_L \left( \frac{Nx_a^L - N^Sx_a^S}{N - N^S}, T \right) \right] + \\ + N^S[x_a^S \cdot {}^0\mu_a^S + (1 - x_a^S) \cdot {}^0\mu_b^S + RT(x_a^S \ln x_a^S + (1 - x_a^S) \cdot \ln(1 - x_a^S)) + \\ + H_S(x_a^S, T)] + \gamma\sigma \left( \frac{Nx_a^L - N^Sx_a^S}{N - N^S}, x_a^S, T \right) (N^S)^{2/3}, \end{aligned} \quad (3)$$

kde  $H_S(x_a^S, T)$  je teplo odmítní pevně fáze na 1 molekulu,  $\sigma$  — povrchové napětí,  $\gamma$  — geometrický faktor závislý na tvaru zárodku nové fáze.

Poslední člen ve vztahu (3) představuje povrchovou energii související se vznikem pevně fáze uvnitř fáze kapalně. Pro celkový Gibbsov potenciál pevně fáze volíme

tvar obdobný vztahu (2).  $G^{L-S}$  pak představuje součet celkových Gibbsových potenciálů pevné a kapalně fáze a povrchové energie.

Pokud má být uvažovaný systém v rovnováze, musí platit

$$\frac{\partial G^{L-S}(T, x_a^L, x_a^S, N^S)}{\partial x_a^S} = 0, \quad (4a)$$

$$\frac{\partial G^{L-S}(T, x_a^L, x_a^S, N^S)}{\partial N^S} = 0. \quad (4b)$$

Ukážeme, že tato soustava rovnic (4) je za jistých předpokladů ekvivalentní soustavě (1).

Předpokládejme, že jde o velmi malé zárodky nové fáze a že platí

$$N^S \ll N, \frac{(N^S)^{2/3}}{N - N^S} \doteq 0, \frac{N - N^S}{N x_a^L - N^S x_a^S} = \frac{1}{x_a^L}, x_{a1}^L = x_a^L$$

a povrchová energie je zanedbatelná. Za těchto předpokladů lze rovnici (4a) upravit na tvar:

$$\begin{aligned} ({}^0\mu_a^S - {}^0\mu_a^L) - ({}^0\mu_b^S - {}^0\mu_b^L) + RT \ln \frac{x_a^S(1 - x_a^L)}{x_a^L(1 - x_a^S)} + \\ + \frac{\partial H_S}{\partial x_a^S} - \frac{\partial H_L}{\partial x_a^L} = 0. \end{aligned} \quad (5a)$$

Rovnice (4b) se za stejných předpokladů dá upravit na tvar

$$\begin{aligned} x_a^S({}^0\mu_a^S - {}^0\mu_a^L) + (1 - x_a^S)({}^0\mu_b^S - {}^0\mu_b^L) + \\ + RT \left[ x_a^S \cdot \ln \frac{x_a^S(1 - x_a^L)}{x_a^L(1 - x_a^S)} + \ln \frac{1 - x_a^S}{1 - x_a^L} \right] + \\ + (x_a^L - x_a^S) \frac{\partial H_L}{\partial x_a^L} - H_L(x_a^L, T) + H_S(x_a^S, T) = 0. \end{aligned} \quad (5b)$$

Dosadíme-li do rovnice (1a) za  $g^L = G^L/N$ , kde  $G^L$  je dáno rovnicí (2) a, podobný vztah pro  $g^S$  obdržíme rovnici

$$\begin{aligned} {}^0\mu_a^L - {}^0\mu_b^L + RT (\ln x_a^L - \ln(1 - x_a^L)) + \frac{\partial H_L}{\partial x_a^L} = \\ = {}^0\mu_a^S - {}^0\mu_b^S + RT \ln \frac{x_a^S}{1 - x_a^S} + \frac{\partial H^S}{\partial x_a^S}, \end{aligned}$$

tato rovnice je však identická s rovnicí (5a).

Podobně z rovnice (1b) dostáváme po dosazení rovnici

$$\begin{aligned} x_a^{S0} \mu_a^S + (1 - x_a^S) {}^0\mu_b^S + RT (x_a^S \ln x_a^S + \\ + (1 - x_a^S) \cdot \ln(1 - x_a^S)) + H_S(x_a^S, T) = \\ = x_a^L {}^0\mu_a^L + (1 - x_a^L) {}^0\mu_b^L + RT (x_a^L \ln x_a^L + (1 - x_a^L) \ln(1 - x_a^L)) + \\ + H_L(x_a^L, T) + (x_a^S - x_a^L) \left[ {}^0\mu_a^L - {}^0\mu_b^L + RT (\ln x_a^L - \ln(1 - x_a^L)) + \frac{\partial H_L}{\partial x_a^L} \right]. \end{aligned}$$

Po úpravě obdržíme

$$x_a^S(0\mu_a^S - 0\mu_a^L) + (1 - x_a^S)(0\mu_b^S - 0\mu_b^L) + RT \left( x_a^S \ln \frac{x_a^S(1 - x_a^L)}{x_a^L(1 - x_a^S)} \right) + \\ + RT \ln \frac{1 - x_a^S}{1 - x_a^L} + (x_a^L - x_a^S) \frac{\partial H_L}{\partial x_a^L} + H_S - H_L = 0.$$

Tato rovnice je identická s rovnicí (5b). Odtud tedy plyne, že za daných předpokladů jsou soustavy rovnic (1) a (5) ekvivalentní.

Pokud bychom nezanedbali povrchovou energii  $\sigma$ , pak se nám promítne její hodnota do rovnovážných fázových diagramů — její hodnota se připočte k funkci  $G^S$ .

#### ZÁVĚR

Z uvedených vztahů vyplývá, že původní i nová definice fázových diagramů jsou v případě rovnováhy fází ekvivalentní a dávají tudíž stejné výsledky. Definice založená na nukleaci nám však otevírá možnost konstruovat i kinetické fázové diagramy, popř. metastabilní fázové diagramy, které závisí na procesu tuhnutí. Teplota a koncentrace zárodku nové fáze, který se první objeví v ochlazené tavenině, jsou vlastně závislé na kinetických procesech fázové přeměny, vlastnostech materiálu, rychlosti chlazení ap. a tyto závislosti se pak promítnou do reálných fázových diagramů (viz [2]).

#### Literatura

- [1] Gordon P.: *Principles of phase diagrams in materials systems*. Mc Graw-Hill Book Comp., New York 1968.  
[2] Cherepanova T. A.: Rost kristallov t. XIII. Nauka, Moskva 1980.

#### ЗАМЕЧАНИЕ К ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Зденек Хвой

Физический институт ЧСАН, На Словацце 2, 180 40 Прага 8

В статье предлагается новый метод для конструкции фазовых диаграмм бинарных систем. Определение фазовых диаграмм основанное на условии равновесия (1) замечается определением основаным на однородной нуклеации. Температура  $T$  и мольная доля твердой фазы  $x_a^S$ , в которых в первый раз возникает зародыш новой фазы при данных условиях охлаждения, представляют точки фазовой диаграммы. В условиях равновесия обе определения дают одинаковые результаты.

#### REMARK ON THE THEORY OF PHASE DIAGRAMS OF BINARY SYSTEMS

Zdeněk Chvoj

*Institute of Physics, Czechoslovak Academy of Sciences  
Na Slovance 2, 180 40 Prague 8*

In the paper the new method of construction of phase diagrams of binary systems is proposed. The definition of the phase diagram based on the equilibrium condition (1) is compensated for the definition based on the homogeneous nucleation: The temperature  $T$  and the molar fraction of the solid phase  $x_a^S$  at which the nucleus of the new phase appears during the given régime of cooling are the points of the phase diagram. At equilibrium conditions given both definitions the same results.