

**Фізико-хімічні принципи обрахунку фазових рівноваг та
моделювання фазових діаграм**

(Методична розробка до дисципліни «Фізико-хімічні основи матеріалознавства»)

Усенко Н.І., Головата Н.В., Роїк О.С.

В сучасному матеріалознавстві важливу роль відіграє розділ фізичної хімії який вивчає фазові рівноваги, умови та закономірності їх встановлення в матеріалах різної природи, стабільні та метастабільні стани матеріалів, а також умови їх отримання та функціонування. При цьому матеріалознавці широко використовують такий інструмент представлення фазових рівноваг як діаграма стану, або фазова діаграма. Фазова діаграма (ФД) – це геометричний образ, який в стислій і наочній формі відображає: кількість фаз, що утворюється в системі, склад цих фаз, межі їх існування (стійкості), тобто інтервали концентрацій, температур та тисків, в яких існує та чи інша фаза або комплекс фаз, а також температури (і тиску), при яких відбуваються фазові перетворення. Одного погляду на фазову діаграму буває достатньо, щоб зробити висновки про структуру і мікроструктуру певних матеріалів, передбачити їх властивості в тих чи інших умовах, запропонувати відповідні методи термічної обробки матеріалів тощо. Фазова діаграма дає повну інформацію про взаємодію компонентів в системі у рівноважному за даних умов стані. Якщо ФД системи побудована, то інших рівноважних фаз в даних умовах шукати немає сенсу.

Традиційно фазові діаграми, зокрема і конденсованих фаз, які є найбільш важливими для питань матеріалознавства, досліджувались експериментально, методами, зокрема, рентгенофазового аналізу, термічного аналізу, методами дослідження мікроструктур матеріалів, а також іншими методами, які пов'язували між собою певні фізико-хімічні характеристики конденсованих систем та їх фазовий стан. В основному, досить повно були досліджені діаграми стану одно- і двокомпонентних систем. Експериментальне дослідження три- і багатокомпонентних систем вимагало значно більше зусиль, матеріалів і часу. В 1980–1990-х роках почали активно розвиватись обчислювальні методи моделювання фазових рівноваг та фазових діаграм. Попередня оцінка за допомогою комп'ютерного моделювання значно скорочує час і спрощує дослідження багатокомпонентних систем, оскільки можна швидко отримати загальні відомості про фазові рівноваги системи і загальний вигляд діаграми стану. Після цього окремі ділянки багатокомпонентної системи, які мають практичний інтерес в конкретному випадку, можна більш детально досліджувати експериментально.

Щоб побудувати фазову методами комп'ютерного моделювання, треба розрахувати серію фазових рівноваг. Процедура розрахунку цих рівноваг можна порівняти з проведенням конкурсу між усіма в принципі можливими із заданих компонентів фазами за право бути представленими в рівноважній системі при конкретних умовах (температура, тиск, компонентний склад). Критерієм відбору фаз є значення їх енергій Гіббса. При цьому переваги мають ті стани (фази або їх поєднання), які дозволяють мінімізувати енергії Гіббса системи при заданих умовах.

Перед тим, як проводити обрахунки фазових рівноваг, слід зрозуміти зв'язок між виглядом діаграми стану і енергіями Гіббса окремих фаз. Розглянемо це питання спочатку для однокомпонентних систем.

ОДНОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ: ПОВЕРХНІ ЕНЕРГІЙ ГІББСА ТА ФАЗОВІ ДІАГРАМИ

Як відомо, енергія Гіббса є функцією стану системи, отже, кожному значенню температур, тисків і складу системи відповідає лише одне значення енергії Гіббса. Як можна представити графічно енергію Гіббса для однокомпонентної системи? По-перше, вона не залежить від складу, а лише від стану, конкретно від температури (T) та тиску (p), при яких знаходиться система. Отже, можна стверджувати, що це деяка поверхня в координатах температура – тиск– енергія Гіббса (G) ($p - T - G$).

По-друге, щоб уявити, як вона в цілому розташована, запишемо вигляд для диференціалу dG :

$$dG = -S_M dT + V_M dp \quad (1)$$

де, S_M - ентропія, V_M – об'єм.

Звідки маємо:

1) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S_M$, це означає, що вільна енергія (термодинамічний потенціал) G фази із температурою спадає, як вказано на рисунку (тому що $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - S_M < 0$).

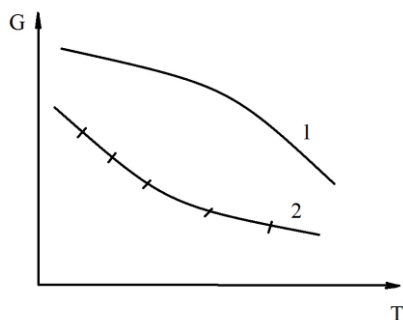


Рисунок 1 – Залежність хімічних потенціалів фази в однокомпонентній системі від температури.

Спадання значень G з температурою може відбуватись різними шляхами:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) = -\frac{\partial S}{\partial T};$$

При зростанні температури відбувається зростання ентропії. Тому $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) = < 0$. Відомо, якщо друга похідна функції менше 0, то графік функції є опуклим догори (крива 1 на рисунку 1).

Розглянемо, як змінюється G із тиском:

$$2) \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V_M > 0;$$

Отже, при зростанні тиску G теж зростає. Зростання значень G теж може відбуватись різними шляхами (рисунок 2):

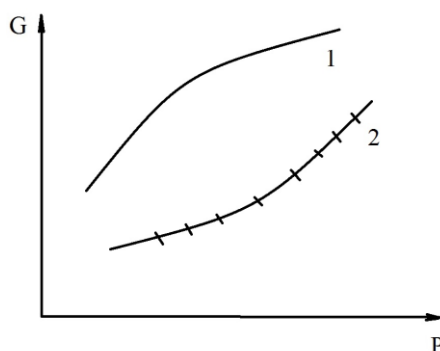


Рисунок 2 – Залежність хімічних потенціалів фази в однокомпонентній системі від тиску.

Оскільки, $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right) = -\frac{\partial V}{\partial P} < 0$ при зростанні тиску об'єм зменшується, тобто друга похідна $G < 0$. Графік функції також буде опуклий догори (крива 1 на рис. 2).

Ми отримали два перерізи у координатах G-T та G-P. В цілому, якщо зобразити поверхню G в декартових координатах, вона буде мати вигляд вигнутого догори від площини P-T натягнутого парусу (рис. 3).

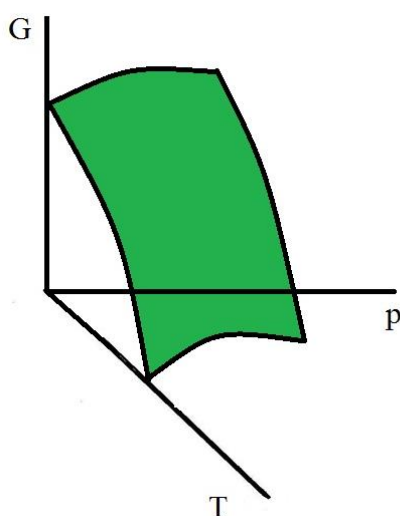


Рисунок 3 – Поверхня енергії Гіббса фази однокомпонентної системи.

Як провести на цьому ж малюнку поверхню потенціалу іншої фази? Принципова вона буде мати такий самий вигляд. Але оскільки інша фаза буде мати інші значення V_M та S_M , то відповідно, поверхня буде проходити дещо з іншим нахилом (крутіше, або навпаки більш полого).

Розглянемо для прикладу дві фази: рідку і тверду. Крутіше (різкіше) буде спадати та фаза для якої більша $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S_M$. Якщо йдеться про перехід sol-liq, то це буде рідка фаза.

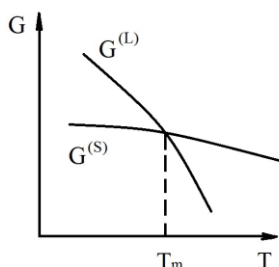


Рисунок 4 – Відносне розташування кривих температурної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу твердої і рідкої фаз для однокомпонентної системи.

В певний момент, оскільки криві не паралельні одна одній, вони перетнуться. Згідно з загальним принципом рівноваги більш стабільною буде та фаза вільна енергія якої менша. При низьких температурах це буде тверда фаза, при високих – рідка.

В площині G-P лінії $G^{(S)}$ та $G^{(L)}$ повинні бути майже паралельні, оскільки за певною температурою $V_{sol} \approx V_{liq}$.

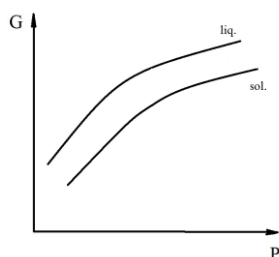


Рисунок 5 – Відносне розташування кривих залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу твердої і рідкої фаз від тиску для однокомпонентної системи.

Побудуємо дві поверхні. Вони перетинаються по лінії MN (на цій лінії потенціали фаз рівні):
 $G_{sol} = G_{liq}$.

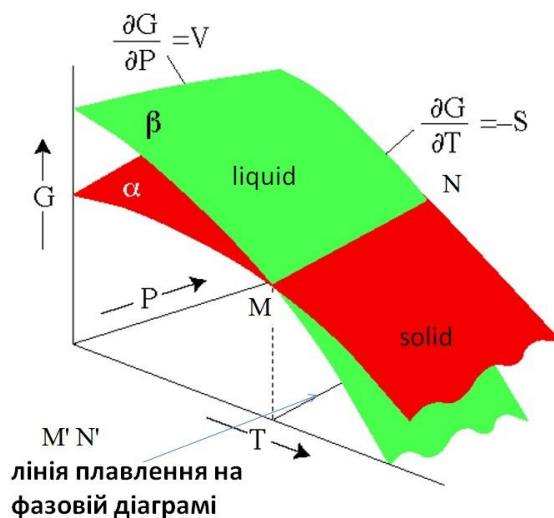


Рисунок 6 – Взаємне розташування поверхонь вільної енергії твердої та рідкої фаз.

1) При низьких температурах поверхня sol. лежить нижче поверхні liq.: більш стабільною є тверда фаза.

2) При високих температурах поверхня liq. лежить нижче поверхні sol. – стабільна рідка фаза.

3) На лінії MN відбувається фазовий перехід.

Проекція MN на площину P-T - крива M'N' - це крива плавлення розглянутої вище діаграми однокомпонентної системи.

В області за лінією MN стабільна тверда фаза, в області перед лінією MN стабільна рідка фаза (її поверхня розташована нижче).

Аналогічно зобразимо поверхні потенціалу для твердої і газоподібної фаз (рис. 7).

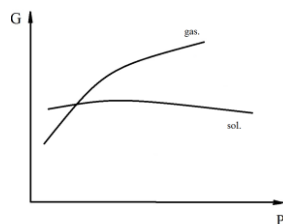


Рисунок 7 – Відносне розташування кривих залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу від тиску твердої і газової фаз для однокомпонентної системи.

З основ термодинаміки відомо, що $dG = VdP - SdT$. Оскільки $V_M^{gas} \gg V_M^{sol}$, крива $G^{gas} - P$ зростає крутіше: в області низьких тисків стабільніша газова фаза (рис. 8).

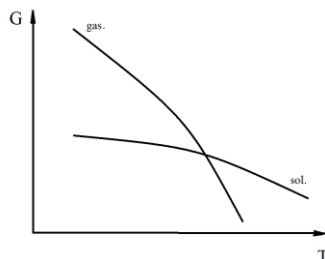


Рисунок 8 – Відносне розташування кривих температурної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу твердої і газової фаз для однокомпонентної системи.

Ентропія газової фази більша ніж ентропія твердої фази $S_M^{gas} \gg S_M^{sol}$. Крива $G^{gas} - T$ спадає значно крутіше (рис. 8): в області високих температур стабільніша газова фаза.

Якщо об'єднати три поверхні вільної енергії рідкої, твердої та газової фаз (рис. 9) та побудувати проєкції ліній перетину поверхонь на площину P-T, то отримаємо вже відому діаграму стану однокомпонентної системи (рис. 10).

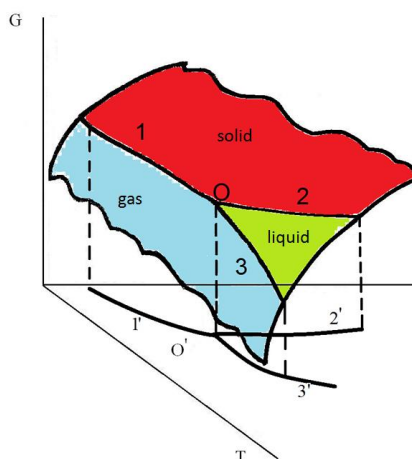


Рисунок 9 – Поверхні вільної енергії трьох співіснуючих фаз: твердої, рідкої та газової.

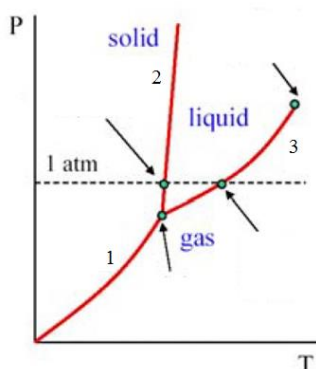


Рисунок 10 – Фазова діаграма однокомпонентної системи.

Областям існування фаз – solid, liquid, gas – на діаграмі стану, тобто однофазним областям, відповідають поверхні на діаграмі ізобарно-ізотермічного потенціалу; лініям сумісного існування попарно твердої і газової, рідкої і твердої, рідкої і газової фаз відповідають лінії перетину поверхонь 1,2,3, відповідно.

Таким чином лінії фазових переходів на діаграмі стану є проєкціями ліній перетину термодинамічних потенціалів.

Стосовно конкретних чисельних значень енергій Гіббса окремих фаз, вони є добре визначеними. Для оцінки G фаз використовуються таблиці стандартних термодинамічних величин для різних сполук та чистих компонентів. За достовірністю термодинамічної інформації стежить група висококваліфікованих експертів, Scientific Group Thermodata Europe (SGTE), різноманітні термодинамічні дані піддаються експертній оцінці і потім приймаються або відхиляються. Для того, щоб різні термодинамічні оцінки були сумісними між собою в базі даних, було створено набір еталонних даних для чистих елементів. Для чистих речовин або індивідуальних сполук для розрахунку діаграм слід мати відомості про всі фази, в яких зустрічається речовина, як стабільні, так і

метастабільні. В цілому для стабільних модифікацій термодинамічні дані добре визначені. Прийняті в базах даних дані можуть переглядатися з урахуванням появи нової інформації.

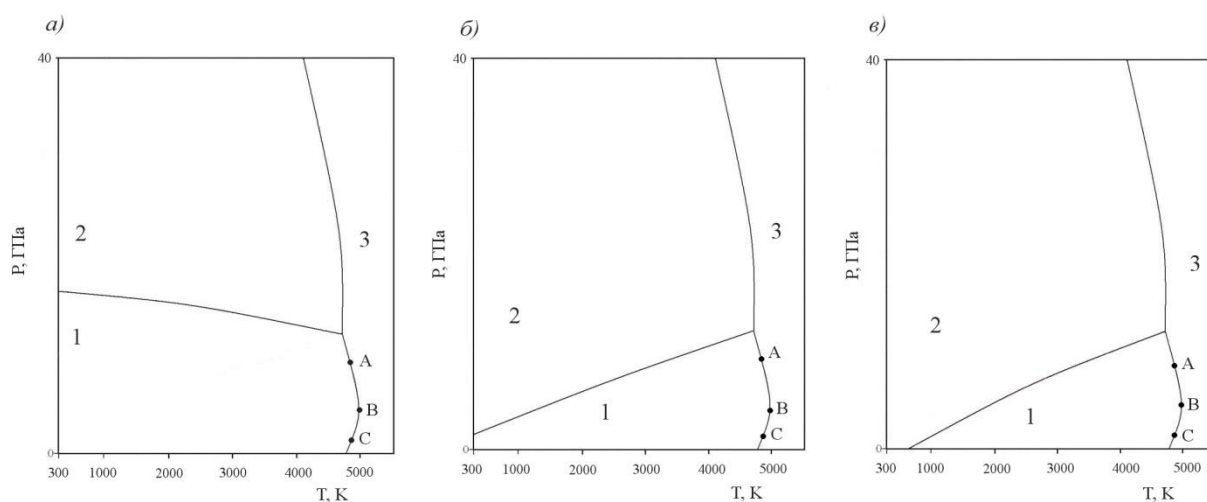
Всі дані в базах даних для чистих компонентів представлені у вигляді виразів $G - H^{\text{SER}}$ (SER – standart element reference). Це стан, найбільш стабільний при $p = 10^5$ Па та $T = 298$ К. Виключення для фосфору, для нього за SER прийнятий стан білого фосфору, оскільки червоний важко характеризувати, тому що існує залежність від умов отримання.

Всі дані в базах даних відносяться до цього стандартного стану, це зручно як для розрахунків фазових діаграм, так і для розрахунків хімічних рівноваг. З прийнятою на теперішній час формою їх представлення можна ознайомитись за посиланням [1].

Таким чином, хоча діаграма стану (ДС) і не дає точного уявлення про характер зміни функцій Гіббса при зміні стану системи, однак вона безпосередньо пов'язана із змінами G , що ілюструє метод геометричної термодинаміки. Більше того, якщо цей метод застосовується у його аналітичному вигляді (тобто, рівняння поверхні, рівняння лінії перетину поверхонь виражені аналітично), то ми маємо метод теоретичної побудови ДС.

Після розгляду цього питання в загальному вигляді, запропонуємо кілька завдань, пов'язані з обчисленнями фазових рівноваг в однокомпонентних системах.

Завдання 1. Вам пропонується на основі відповідних розрахунків зробити обґрунтований висновок, яка з наведених трьох фазових діаграм відповідає реальній фазовій діаграмі карбону.



а) Ентальпія згорання графіту $\Delta_c H_{298}^0(\text{graphite})$ становить $-393,51$ кДж·моль $^{-1}$, а його абсолютна ентропія $S_{298}^0(\text{gr}) = 5,74$ Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$. Відповідні величини для алмазу: $\Delta_c H_{298}^0(\text{diamond}) = -395,4$ кДж·моль $^{-1}$, а $S_{298}^0(\text{d}) = 2,38$ Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$. Знайдіть величину зміни енергії Гіббса ΔG_{298}^0 при переході $C_{(\text{gr})} \leftrightarrow C_{(\text{d})}$. Яка з модифікацій є більш термодинамічно стабільною при стандартних умовах?

б) Густина графіту $\rho_{(\text{gr})}$ становить $2,25$ г·см $^{-3}$, а алмазу $\rho_{(\text{d})} = 3,51$ г·см $^{-3}$. Користуючись наближеними рівняннями залежності енергії Гіббса конденсованої фази від тиску p $G_{p_2} - G_{p_1} = V(p_2 - p_1)$, де V – мольний об'єм конденсованої фази, та залежності ΔG фазового переходу від тиску $\Delta(\Delta G) = \Delta G_{p_2} - \Delta G_{p_1} = \Delta V(p_2 - p_1)$ (ΔV – різниця мольних об'ємів фаз при фазовому переході, обидва рівняння справедливі при сталій температурі), оцініть при якому тиску енергія Гіббса переходу $C_{(\text{gr})} \leftrightarrow C_{(\text{d})}$ дорівнюватиме нулю при кімнатній температурі, тобто обидві фази будуть в рівновазі за цих умов.

- в) Користуючись рівнянням Клапейрона для фазових переходів $\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$, оцініть, зростатиме чи падатиме рівноважний тиск переходу $C_{(gr)} \leftrightarrow C_{(d)}$ із підвищенням температури. Оцініть, яким буде рівноважний тиск переходу при температурі 2500 К. Чому алмази синтезують з графіту при підвищених температурах?
- г) На основі висновків з розрахунків, проведених в пунктах а) – в), вкажіть, яка з наведених на рисунках а-в фазових діаграм відповідає реальній діаграмі карбону та поясніть, що є неправильним на двох інших діаграмах.

Завдання 2. Практична робота «Розрахунок фазової діаграми вуглецю».

- Побудуйте на одному графіку залежності вільних енергій (G) графіту, алмазу та рідкого вуглецю від температури при одному із заданих тисків:
 - для абсолютних значень G фази;
 - для значень G , взятих відносно графіту.
 В якому вигляді на графіку чіткіше визначаються координати точок перетину? Чи впливає форма запису G на координати точок перетину?
- Побудуйте залежності вільних енергій G графіту, алмазу та рідкого вуглецю від температури при кожному із заданих тисків в більш зручному вигляді.
- Визначте координати точок перетину температурних залежностей G за даних тисків та нанесіть температури точок перетину на роздрукованих графіках. Зробіть висновок про стабільність модифікацій вуглецю в різних інтервалах температур при кожному із заданих тисків та про умови фазової рівноваги.
- Нанесіть отримані вами дані з фазової рівноваги за різних температур і тисків на діаграму стану вуглецю.

Внесок G_{pres} слід рахувати за рівнянням Мурнагана:

$$G_{pres} = \frac{A \exp(a_0 T + \frac{1}{2} a_1 T^2 + \frac{1}{3} a_2 T^3 + a_3 T^{-1})}{(K_0 + K_1 T + K_2 T^2)^{(n-1)}} \left\{ 1 + nP(K_0 + K_1 T + K_2 T^2) \right\}^{1-1/n-1}$$

Відповідні константи наведені в довідникових даних для кожної з фаз.

Розрахунок термодинамічних потенціалів графіту, алмазу та рідкого вуглецю в залежності від температури проводити в температурному інтервалі 300–5000 К з кроком 200 або 250 К. В розрахунковій таблиці для кожної фази слід навести значення температурного внеску G_{temp} у вільну енергію даної фази, внесок за рахунок тиску G_{pres} , розрахований при різних температурах для вказаних викладачем тисків та сумарне значення G .

В якості звіту слід мати

- таблиці з наведеними в них значеннями G_{temp} , G_{pres} , та G для кожної з фаз (можна в електронному вигляді) та
- роздруковані графіки залежності G від температури, на яких
 - вказано за якого тиску побудований графік та
 - наведені температури точок стабільної рівноваги фаз.

Необхідні для розрахунків дані з [1] наведені в додатку 1.

ДВОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ: ПОВЕРХНІ ЕНЕРГІЙ ГІББСА ТА ФАЗОВІ ДІАГРАМИ

Спочатку розглянемо питання про те, як виглядає поверхня енергії Гіббса однофазної двокомпонентної системи. В двокомпонентній системі додається ще одна змінна, а саме склад системи. Отже, для отримання графічного образу енергії Гіббса системи, будемо розглядати як G залежить від температури і складу при сталому тиску. G гетерогенної суміші двох фаз можна представити таким чином:

$$G = x_A G_A^0 + x_B G_B^0, \quad (2)$$

де G_A^0, G_B^0 енергії Гіббса чистих компонентів А і В.

Якщо компоненти А і В утворюють розчин, маємо однофазну систему. Для однофазної системи розчину будемо мати криву, опуклу донизу усіма своїми точками. Загальний геометричний характер концентраційної залежності вільної енергії Гіббса при постійних температурі і тиску $G(p, T) = f(x_j)$ в подвійній системі А-В представлений на рис. 11.

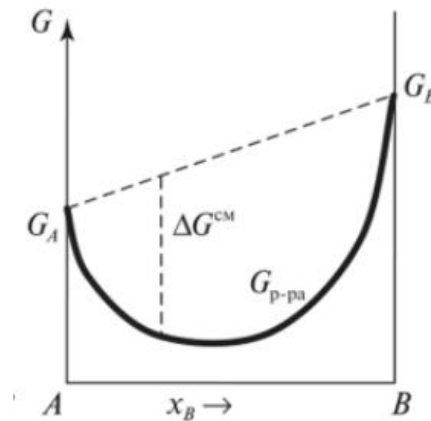


Рисунок 11 – Загальний характер концентраційної залежності вільної енергії Гіббса при $p, T = \text{const}$. при необмеженій розчинності компонентів один в одному.

Значення $G_{p-ну}$ буде нижче енергії механічної суміші, так як утворення розчину - самочинний процес і супроводжується зменшенням енергії: $\Delta G_{p-ну}(T) < 0$. Крива на всьому протязі звернена опуклістю вниз. $\Delta G_M(T)$ – це енергія змішування або зміна енергії Гіббса при утворенні розчину даної концентрації, визначається відповідно до рівняння Гіббса-Дюгема:

$$\Delta G_{p-ну} = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + \Delta G_M, \quad (3)$$

$$\Delta G_M = x_A \Delta \mu_A + x_B \Delta \mu_B, \quad (4)$$

де $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$ - хімічний потенціал компонента.

Хімічний потенціал даного компонента геометрично відображається тангенсом кута нахилу дотичної до кривої ізобарно-ізотермічного потенціалу розчину в точці, що відповідає заданій концентрації. Геометричний інтерпретацією умови фазового рівноваги (при p і $T = \text{const}$) є проведення загальної дотичної до концентраційних залежностей вільної енергії Гіббса, побудованими для кожної фази. Точки дотику відповідають складу рівноважних фаз.

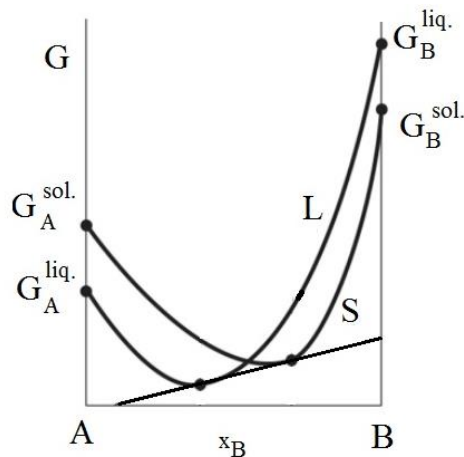


Рисунок 12 – Загальна схема встановлення складу рівноважних фаз в двухкомпонентной двухфазной системі.

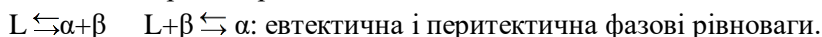
Переносючи склади рівноважних фаз при різних температурах на діаграму в координатах склад - температура, можна побудувати діаграму стану подвійної системи. Таким чином, метод розрахунку концентраційних залежностей вільної енергії Гіббса дозволяє теоретично обґрунтувати різні варіанти фазових рівноваг і побудувати відповідні їм діаграми стану. Відзначимо, що для отримання надійних розрахунків необхідно мати інформацію про взаємодію компонентів у всіх фазах даної термодинамічної системи.

Якщо компоненти змішуються в довільних пропорціях, то ці криві представляють собою безперервні лінії, звернені опуклістю до осі x . Неважко уявити, що якщо додатково побудувати вісь T , то вийде поверхня $G_M(T, x)$, що має форму похилого жолоба, причому схил спрямований в бік зростання температури, так як $(dG_M / dT)_{p,x} = -S_M < 0$

Крива G , яка характеризує рівноважний комплекс фаз за даної температури завжди буде огинаючою для цих фаз, випуклою всіма точками донизу.

Побудова діаграми стану з простою евтектикою.

Діаграми стану (ДС) сплавів, компоненти яких необмежено розчиняються один в одному в рідкому стані і практично не розчиняються в твердому, тобто не утворюють спільної кристалічної ґратки, відносяться до ДС з простою евтектикою. У двокомпонентній системі в найпростішому випадку можливими фазами є тверді розчини α і β , які утворюються на основі компонентів A і B , відповідно, а також рідкий розчин L . Тоді можна записати два можливих варіанти рівноваги:



Із загальної умови фазової рівноваги для евтектичного перетворення в системі A - B маємо: $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^L$ $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^L$. Ці вирази є умовами проведення загальної дотичної до кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу співіснуючих фаз. Отже, геометричній інтерпретацією умови трифазного рівноваги в двокомпонентній системі є загальна дотична $a'b'e'$ до кривих $G = f(x_B)$ для відповідних трьох фаз (рис. 13).

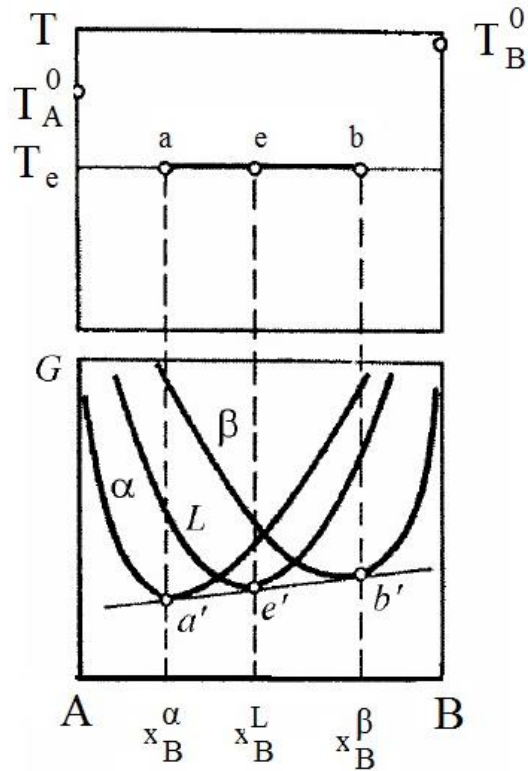


Рисунок 13 – Побудова лінії евтектичної рівноваги в двокомпонентній системі за допомогою кривих концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу.

Розглянемо систему з трифазною евтектичною рівновагою, використовуючи термодинамічні принципи побудови діаграм фазового рівноваги на основі концентраційної залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу при фіксованій температурі.

На рис. 14 наведені етапи побудови діаграми фазового рівноваги двокомпонентної системи з евтектичною рівновагою з обмеженою взаємною розчинністю компонентів в твердому стані.

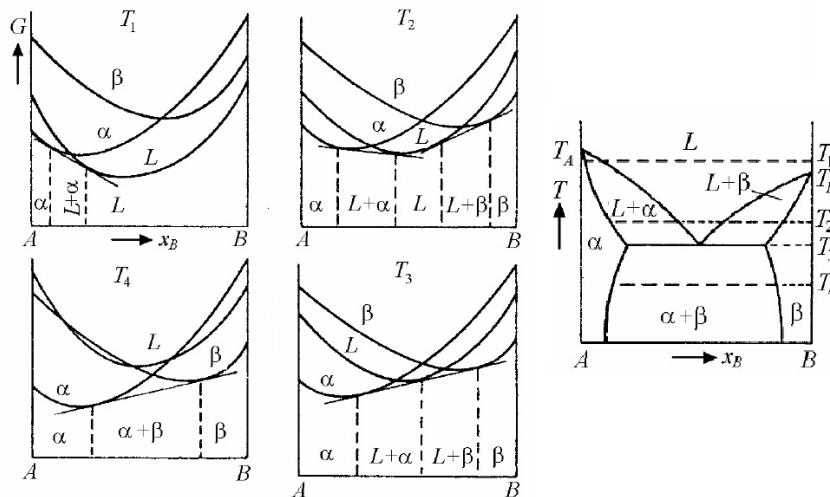


Рисунок 14 – Криві ізобарно-ізотермічного потенціалу рідких і твердих розчинів при температурах T_1 , T_2 , T_3 , T_4 і діаграма фазової рівноваги двокомпонентної системи з евтектичною рівновагою.

МОДЕЛІ РОЗЧИНІВ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ ДЛЯ ПОБУДОВИ ФАЗОВИХ ДІАГРАМ

Для практичного використання найбільш зручно представлення результатів експериментів по визначенню термодинамічних характеристик сплавів не окремими значеннями, а моделями різної структури з застосуванням емпіричних параметрів. Для опису моделей потрібна лише дуже проста термодинаміка. Оскільки більшість термодинамічних даних вимірюються за відомих температур, тиску та складу, зручно вибрати енергію Гіббса, позначену як G , як основну функцію моделювання. Критерієм рівноваги при сталих температурі і тиску є досягнення системою мінімуму енергії Гіббса.

Найбільш простою моделлю, якою описують властивості подвійного сплаву, є модель ідеального розчину. Ідеальний розчин – це розчин, який утворюється з компонентів, близьких за своєю хімічною природою і розмірами частинок. Для компонентів ідеального розчину при всіх складах і температурах виконується закон Рауля:

$$p_i = p_i^0 \cdot x_i \quad (5)$$

де p_i тиск насиченої пари компонента і над розчином, p_i^0 – тиск насиченої пари компонента і над чистим компонентом при тій же температурі, x_i – мольна частка компонента і в розчині. Зміна енергії Гіббса при утворенні ідеального двокомпонентного розчину може бути записана наступним чином:

$$\Delta G_{id} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (6)$$

де R - універсальна газова стала, T - абсолютна температура, K .

Зміна ентальпії при утворенні такого розчину дорівнює 0 ($\Delta H^{id} = 0$), утворюється він виключно за рахунок збільшення ентропії. Оскільки внаслідок однаковості міжчастинкових взаємодій компонентів молекули компонентів розташовані в розчині хаотично і статистично некорельовано, то $\Delta S^{id, розч.}$ при змішуванні компонентів дорівнює $\Delta S_{змішув.}^{id, газів}$.

$$\Delta H^{id} = 0,$$

$$\Delta S^{id} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

$$\left[S^{id} - (x_1 S_1^0 + x_2 S_2^0) \right],$$

$$\Delta G^{id} = \Delta H^{id} - T\Delta S^{id} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (7)$$

Запишемо ΔG^{id} у вигляді:

$$\Delta G^{id} = x_1 \Delta \bar{G}_1^{id} + x_2 \Delta \bar{G}_2^{id}. \quad (8)$$

Порівняємо (7) і (8):

$$\Delta \bar{G}_1^{id} = \bar{G}_1^{id} - G_1^0 = \mu_1^{id} - \mu_1^0 = RT \ln x_1,$$

$$\mu_1^{id} = \mu_1^0 + RT \ln x_1. \quad (9)$$

Останній вираз – це вираз для хімічного потенціалу компонента в ідеальному розчині.

$$\Delta \bar{V}_i^{\text{id}} = \frac{\partial \Delta G_i^{\text{id}}}{\partial p} = \frac{\partial (RT \ln x_i)}{\partial p} = 0.$$

$$\bar{V}_i^{\text{id}} - V_i^0 = 0.$$

$$\bar{V}_i^{\text{id}} = V_i^0. \quad (10)$$

В ідеальному розчині парціальний мольний об'єм і-го компонента дорівнює мольному об'єму чистого компонента.

Однак експериментальне дослідження подвійних сплавів показало, що дуже невелика їх кількість підпорядковується співвідношенням для ідеальних розчинів. Для опису властивостей реальних розчинів використовують різні моделі, що враховують їх відхилення від ідеальності. При цьому вводиться поняття надлишкових термодинамічних функцій змішування: $\Delta \Phi^{\text{ex}} = \Delta \Phi - \Delta \Phi^{\text{id}}$,

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{ex}} &= \Delta G - \Delta G^{\text{id}} = \Delta G - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = x_1 \Delta \bar{G}_2 - x_1 RT \ln x_1 - x_2 RT \ln x_2 = \\ &= x_1 (\bar{G}_1 - G_1^0 - RT \ln x_1) + x_2 (\bar{G}_2 - G_2^0 - RT \ln x_2) = x_1 (\bar{G}_1 - \bar{G}_1^{\text{id}}) + x_2 (\bar{G}_2 - \bar{G}_2^{\text{id}}) = x_1 \Delta \bar{G}_1^{\text{ex}} + x_2 \Delta \bar{G}_2^{\text{ex}}. \end{aligned} \quad (11)$$

$$\Delta \bar{G}_i^{\text{ex}} = \Delta \bar{G}_i - RT \ln x_i \quad \text{або ще по іншому} \quad \bar{G}_i - G_i^0 - RT \ln x_i = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{\text{id}}$$

Аналогічно ΔG^{ex} можна записати вираз і для ΔS^{ex} :

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{ex}} &= \Delta S - \Delta S^{\text{id}} = x_1 \Delta \bar{S}_1 + x_2 \Delta \bar{S}_2 + x_1 R \ln x_1 + x_2 R \ln x_2 = x_1 (\Delta \bar{S}_1 + R \ln x_1) + x_2 (\Delta \bar{S}_2 + R \ln x_2) = \\ &= x_1 \Delta \bar{S}_1^{\text{ex}} + x_2 \Delta \bar{S}_2^{\text{ex}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Для ентальпій неідеальних розчинів: $\Delta H^{\text{ex}} = \Delta H - \Delta H^{\text{id}} = \Delta H - 0 = \Delta H$.

Так само для ΔV :

$$\Delta V^{\text{ex}} = \Delta V.$$

$$\Delta \bar{G}_i^{\text{ex}} = \Delta \bar{G}_i - RT \ln x_i.$$

Врахуємо, що для реальних розчинів

$$\bar{G}_i = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i. \quad (13)$$

$$\bar{G}_i - G_i^{\text{id}} = \Delta \bar{G}_i^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_i,$$

де γ_i - коефіцієнт активності.

Сукупність експериментально отриманих точок ΔG (з даних по активності) для розчинів різного складу статистично обробляють з метою отримання аналітичних виразів (поліноміальних функцій різних типів) ΔG від складу.

У загальному вигляді:

$$\begin{aligned}
G &= G_1^0(1-x) + G_2^0x + && \text{– внесок гетерогенної суміші} \\
&+ RT \left[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x \right] + && \text{– внесок від утворення ідеального розчину} \\
&+ x(1-x) \left[A + B(1-2x) + C(1-2x)^2 + \dots \right] && \text{– надлишковий внесок у вільну енергію.} \quad (14)
\end{aligned}$$

(тут під x мається на увазі x_2 , а $(1-x)$ – мольна частка компоненту 1, x_1)

$\Delta G^{\text{надл.}} = \Delta G^{\text{ex}}$ являє собою добуток $x(1-x)$ та так званої ξ («дзета»)- функції

$$\xi = \frac{\Delta G^{\text{ex}}}{x(1-x)}.$$

ξ -функцію можна представляти у вигляді поліноміальних функцій різних типів: звичайного поліному за степенями x :

$$\xi = a_0 + a_1x + a_2x^2,$$

Або у вигляді поліному за степенями $(1-2x)$ або так званої «поліноміальної моделі Редліха-Кістера».

Переваги її використання:

- 1) відсутність ускладнень в проведенні диференціювань та подальших інтегрувань при обчисленні різних похідних від G на кінцях концентраційного інтервалу $x = 0$ та $x = 1$;
- 2) більший, ніж у простого полінома, ступінь незалежності коефіцієнтів A, B, C від порядку моделі.

Коефіцієнти A, B, C , в свою чергу, можуть бути функціями від температури, як правило, лінійними:

$$A = a_0 + a_1T, \quad B = b_0 + b_1T \text{ тощо.}$$

Найпростішою моделлю неідеального розчину є модель регулярного розчину. Вона широко застосовується для систем з невеликими відхиленнями від ідеальності. Для цього випадку можна прийняти, що зміна парціальної мольної ентропії кожного з компонентів при його переході в розчин даного складу дорівнює цієї ж величині для ідеального розчину, а теплота змішування є єдиною причиною відхилень від ідеальності: $\Delta S^{\text{reg}} = \Delta S^{\text{id}}$, $\Delta S^{\text{ex}} = 0$. Атоми розташовані хаотично, розподілені статистично неупорядковано по об'єму розчину. Всі відхилення від ідеальності пов'язані із ентальпійним внеском.

На рисунку 15 графічно зображено концентраційні залежності енергії Гіббса змішування бінарного розплаву G_M , енергії Гіббса чистих компонентів G_M^0 , зміни енергії Гіббса при утворенні ідеального розчину компонентів $\Delta G_M^{\text{ideal}}$ та надлишкового вкладу ΔG_M^{ex} .

Однак, термодинамічні властивості систем з сильною взаємодією між компонентами (наприклад Fe-Si, Al-Ni) не можуть бути описані на основі моделей ідеальних, регулярних і атермальних розчинів. Вони характеризуються значною ентальпійною змішування, а істотна відмінність властивостей компонентів розчинів призводить до того, що утворення деяких пар частинок є кращим, тобто система виявляється більш упорядкованим, ніж ідеальна. Отже, надлишкові термодинамічні характеристики для таких систем можна отримати тільки на основі експериментальних даних, які представляють у вигляді температурно-концентраційних рядів при ненульових значеннях ентальпії або ентропії змішування сплавів. Таке представлення прийнято називати моделлю субрегулярного розчину.

При моделюванні термодинамічних властивостей системи необхідно моделювати кожну фазу в системі окремо. Тоді властивості системи в рівновазі є функціями властивостей окремих фаз, якщо поверхневими ефектами можна знехтувати.

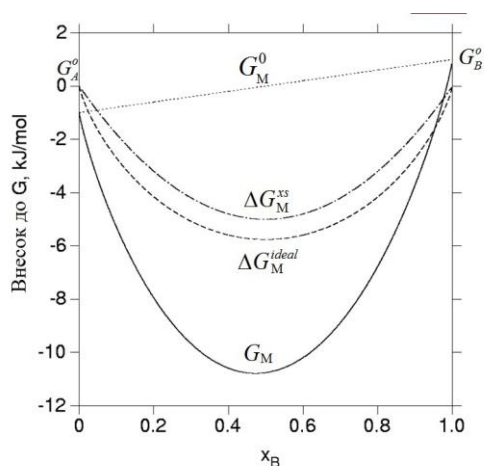


Рисунок 15 – Концентраційні залежності енергії Гіббса змішування бінарного розплаву

$$G_M = G_M^0 + \Delta G_M^{ideal} + \Delta G_M^{xs}$$

$$G_M^0 = x_A G_A^0 + x_B G_B^0$$

$$\Delta G_M^{ideal} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta G_M^{xs} = x_A x_B {}^0L_{A,B}$$

$${}^0L_{A,B} = a + bT$$

$$\Delta H = \Delta G^{ex}$$

(15)

Більшість матеріалів складається з більш ніж двох - трьох компонентів, що робить графічне зображення цих систем складним і тим самим обмежує їх корисність. Крім того, для багатьох багатокомпонентних систем фазові діаграми часто відомі лише частково. Обчислювальні методи термодинаміки можуть допомогти заповнити такі прогалини.

Для ознайомлення з тим, як пов'язані термодинамічні властивості твердих і рідких фаз в двокомпонентних системах із різними типами діаграм стану двокомпонентних систем дуже корисним виявляється навчально методичний комплекс Phase Diagram (розробники G. Belov, G. Voronin [<http://td.chem.msu.su/>]). Програму Phase Diagram зручно використовувати для побудови фазових діаграм двокомпонентних систем в координатах температура-склад при фіксованому тиску. Вихідними даними є залежності енергій Гіббса всіх можливих фаз системи від природних змінних – температури, тиску, об'єму, складу, та ін.

Мінімізація енергій Гіббса фаз може проводитись як аналітично, так і графічно. В даному програмному продукті мінімізація термодинамічної потенціалу системи проводиться шляхом побудови опуклих оболонок на безлічі термодинамічних потенціалів її можливих фаз. Така опукла оболонка згідно відомих теорем, є характеристичною функцією всієї рівноважної системи. Опуклість такої функції гарантує виконання умов стабільності для тих сполук і розчинів, термодинамічний потенціал яких має з цією оболонкою спільні точки.

Для побудови опуклих оболонок використовуються методи геометричного програмування, при яких немає необхідності вирішувати рівняння, системи рівнянь або мінімізувати характеристичні функції, як в інших існуючих програмах розрахунку рівноваг.

Діаграма стану будується на заданій користувачем сітці вузлів, і точність її побудови залежить від щільності цієї сітки. Чим більше число вузлів вибрано по кожній з координатних осей

діаграми, тим точніше вона розраховується, але тим більше часу і машинних ресурсів потрібно для виконання роботи.

Вихідні термодинамічні дані, які потрібні для початку розрахунків

Щоб розрахувати діаграму, в робочому вікні програми треба записати для всіх фаз системи в явному вигляді залежності мольних енергій Гіббса від температури, тиску, мольних концентрацій компонентів. Джерелом конкретних даних про властивості фаз можуть бути термодинамічні довідники, комп'ютерні бази даних, статті, результати експерименту, і т.д.

Особливу увагу треба звертати на рівні відліку використовуваних величин, маючи на увазі, що, способи подання одних і тих же термодинамічних даних можуть сильно відрізнятися, незважаючи на існуючі рекомендації по їх стандартизації.

Рівні відліку енергії

Енергії Гіббса індивідуальних речовин є в загальному випадку функціями тиску і температури. При розрахунках рівноваг такі функції різних фаз системи порівнюються між собою. Але, величина будь-якої енергії визначається з точністю до довільної сталої. Тому, вказане порівняння можливо тільки тоді, коли термодинамічні функції всіх фаз, які беруть участь у розрахунку мають єдиний рівень відліку. У таблицях термодинамічних властивостей прийнято відраховувати енергію Гіббса індивідуальної сполуки від рівня енергії Гіббса еквівалентної за складом гетерогенній суміші складових цієї сполуки хімічних елементів, кожен з яких знаходиться в своєму стандартному стані, який відповідає заданій температурі і тиску.

Завдання 3. Практична робота «Дослідження залежності загального вигляду діаграми стану від загального вигляду термодинамічних функцій рідких і твердих розчинів».

Перед початком роботи необхідно уважно ознайомитись з інструкцією до програми та прикладами розрахованих діаграм, що додаються до програми. Звертайте увагу на правила запису відповідних термодинамічних виразів в робочому вікні програми. Детально ознайомтесь із можливостями роботи з різними вікнами програми, зокрема з вікном, в якому проводиться графічний розрахунок вільних енергій фаз, а також з робочою діаграмою. Зробити це можна, користуючись наведеними в програмі задачами-прикладми.

В практичній роботі розглядатиметься двокомпонентна система, яка складається з гіпотетичних компонентів А і В. Для цих гіпотетичних компонентів не враховується різна залежність їх хімічних потенціалів в твердому стані від температури. Різниця між хімічними потенціалами двох умовних компонентів виникає лише на етапі плавлення. Ентальпія плавлення А $\Delta H_{\text{пл}} = 10\,000$ Дж/моль, температура плавлення $T_{\text{пл}} = 1000$ К; відповідні величини для В становлять: $\Delta H_{\text{пл}} = 13\,000$ Дж/моль, $T_{\text{пл}} = 1300$ К. (Знайдіть величини $\Delta S_{\text{пл}}$.)

Рівень вільної енергії G_0 , відносно якого слід розраховувати вільні енергії всіх інших фаз – це гетерогенна суміш чистих твердих компонентів А і В за кожної температури, при якій ведеться розрахунок:

$$G_0 = (1-x)G_{A0} + xG_{B0} = 0, \quad (16)$$

x – мольна частка компонента В.

Приймаючи в першому наближенні, що для процесу плавлення $\Delta C_p = 0$, для гетерогенної суміші двох рідких фаз маємо:

$$G_{\text{лр}} - G_0 = (1-x)(\Delta H_{\text{пл А}} - T\Delta S_{\text{пл А}}) + x(\Delta H_{\text{пл В}} - T\Delta S_{\text{пл В}}), \quad (17)$$

де T – температура, при якій ведеться розрахунок.

Для ідеальних твердих розчинів вираз для енергії Гіббса розчину буде виглядати так:

$$G_{\text{ТВ розч}} - G_0 = -TS_{\text{id}} = RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x). \quad (18)$$

Для **ідеальних рідких розчинів** вираз для $G_{\text{рід розч}}$ матиме вигляд

$$G_{\text{рід розч}} - G_0 = (1-x)(\Delta H_{\text{плА}} - T\Delta S_{\text{плА}}) + x(\Delta H_{\text{плВ}} - T\Delta S_{\text{плВ}}) + RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x) \quad (19)$$

Для **регулярних та інших розчинів** в праву частину (18) та (19) додаються інші доданки у відповідності з моделлю розчину, яка використовується.

Всі вирази для енергій Гіббса фаз слід записати у робочому вікні програми. При роботі з програмою для запису енергії Гіббса твердих фаз використовується змінна gs , яка фактично є різницею енергії Гіббса твердої фази та величини G_0 , $gs = G_{\text{ТВ}} - G_0$. Для запису енергії Гіббса рідких фаз використовують змінну gl , $gl = G_{\text{рід}} - G_0$.

Завдання загальне. Додайте на панель задач назву нової задачі, наприклад Trenuvalna1. Користуючись позначеннями, прийнятими в програмі PhDi, **запишіть** в робочому вікні програми термодинамічні вирази для gs та gl , згідно з інформацією, вказаною у відповідному завданні. **Введіть** необхідну для роботи програми інформацію (інтервал температур, тиск, кількість точок на осях, за якими буде вестись обрахунок) у відповідні вікна на робочій панелі програми. **Запустіть** програму на обрахунок діаграми. Детально **проаналізуйте** залежність між виглядом термодинамічних потенціалів різних фаз системи та відповідною рівновагою фаз на діаграмі стану. **Роздрукуйте** потрібні графіки для енергій Гіббса фаз (згідно із вказівками в кожному завданні), а також відповідні фазові діаграми.

До всіх завдань: при друкуванні графічних залежностей вільних енергій фаз намагайтесь підібрати належний масштаб по осях, можете змінювати колір (і товщину) відповідних ліній, або взагалі збільшувати певні ділянки, щоб максимально чітко виявити точки співіснування різних фаз на графіку.

Завдання 3а. В робочому вікні програми запишіть вирази для gs та gl , якщо в твердому стані спостерігається повна нерозчинність компонентів, а в рідкому стані вони утворюють ідеальний розчин. Запустіть програму на швидкий обрахунок. Який тип діаграми отримано?

Користуючись функцією покрокового розрахунку, простежте в графічному вікні програми, як змінюється відносне розташування потенціалів твердої і рідкої фази. Збільшіть відповідні ділянки в графічному вікні програми, та для кількох температур визначте склад фаз, які перебувають в рівновазі. Перевірте ці ділянки на фазовій діаграмі системи, яка одночасно будується у відповідному вікні програми.

Роздрукуйте графічне зображення потенціалів системи для двох температур, а саме:

1) для температури, що є нижчою за температури плавлення двох компонентів, але вищою за температуру евтектики, та

2) для температури евтектики (на роздруківці обов'язково позначте відповідні температури).

Роздрукуйте отриману фазову діаграму. Позначте на ній рівноваги, що відповідають двом обраним температурам.

Завдання 3б. В робочому вікні програми запишіть вирази для gs та gl , якщо в твердому і рідкому станах спостерігається ідеальна розчинність компонентів. Запустіть програму на швидкий обрахунок. Який тип діаграми отримано?

Як змінюється загальний вигляд діаграми, якщо в рідкому стані залишиться ідеальна розчинність, а в твердому стані будуть утворюватись регулярні розчини з додатнім параметром взаємодії L^{sol} , що змінюється в ряду $2000 \rightarrow 4000 \rightarrow 6000$ Дж/моль? Розгляньте також останню діаграму, але за умови, що параметр взаємодії рідкого розчину стане від'ємним (-2000 Дж/моль).

Користуючись функцією покрокового розрахунку, простежте в графічному вікні програми, як змінюється відносне розташування потенціалів твердої і рідкої фази. Збільшіть відповідні ділянки в графічному вікні програми, та для кількох температур визначте склад фаз, які перебувають в рівновазі. Перевірте ці ділянки на фазовій діаграмі системи, яка одночасно будується у відповідному вікні програми.

Роздрукуйте першу і останню із згаданих фазових діаграм.

Позначте на них відповідні параметри взаємодії.

Для однієї з цих діаграм роздрукуйте графічні зображення потенціалів системи для двох температур, при яких спостерігається рівновага твердої і рідкої фази, на роздруківці обов'язково позначте відповідні температури.

На відповідній фазовій діаграмі позначте рівноваги, що відповідають двом обраним температурам.

Завдання 3в. В робочому вікні програми запишіть вирази для g_s та g_l , якщо в рідкому стані спостерігається регулярний розчин з параметром взаємодії L^{liq} , що змінюється в ряду $(-5\ 000) \rightarrow 0 \rightarrow 5\ 000$ Дж/моль, а в твердому стані спостерігається регулярний розчин з параметром взаємодії $L^{sol} = 20\ 000$ Дж/моль. Який тип діаграми отримано? Які зміни спостерігаються в залежності від параметру регулярності L^{liq} ? Як зміниться остання діаграма, якщо L^{sol} становитиме $30\ 000$ Дж/моль?

Користуючись функцією покрокового розрахунку, простежте в графічному вікні програми, як змінюється відносне розташування потенціалів твердої і рідкої фази. Збільшіть відповідні ділянки в графічному вікні програми, та для кількох температур визначте склад фаз, які перебувають в рівновазі. Перевірте ці ділянки на фазовій діаграмі системи, яка одночасно будується у відповідному вікні програми.

Роздрукуйте одну з отриманих фазових діаграм (на ваш вибір). Позначте на ній відповідні параметри взаємодії.

Роздрукуйте графічне зображення потенціалів системи з $L^{liq} = 5000$, а $L^{sol} = 20\ 000$ Дж/моль для двох температур, при яких чітко спостерігається розшарування твердого розчину, наприклад для температур 1) дещо вище і 2) дещо нижче температури евтектики, на роздруківці обов'язково позначте відповідні температури. Роздрукуйте отриману фазову діаграму. Позначте на ній рівноваги, що відповідають двом обраним температурам.

Завдання 3г. В робочому вікні програми запишіть вирази для g_s та g_l , якщо в твердому стані спостерігається повна нерозчинність компонентів, а в рідкому стані спостерігається регулярний розчин з параметром взаємодії L^{liq} , що змінюється в ряду $5\ 000 \rightarrow 10\ 000 \rightarrow 15\ 000 \rightarrow 20\ 000 \rightarrow 25\ 000$ Дж/моль. Який тип діаграми отримано? Проаналізуйте зміни, які відбуваються на фазовій діаграмі із зміною параметру регулярності L^{liq} .

Користуючись функцією покрокового розрахунку, простежте в графічному вікні програми, як змінюється відносне розташування потенціалів твердої і рідкої фази. Збільшіть відповідні ділянки в графічному вікні програми, та для кількох температур визначте склад фаз, які перебувають в рівновазі. Перевірте ці ділянки на фазовій діаграмі системи, яка одночасно будується у відповідному вікні програми.

Роздрукуйте одну (на ваш вибір) з фазових діаграм із згаданої послідовності, позначте на ній відповідні параметри регулярності.

Роздрукуйте графічне зображення потенціалів системи з $L^{liq} = 25\ 000$, Дж/моль для двох температур: 1) дещо вище монотектичної та 2) монотектичної, на роздруківці обов'язково позначте відповідні температури. Роздрукуйте отриману фазову діаграму. Позначте на ній рівноваги, що відповідають двом обраним температурам.

Завдання 3д. В робочому вікні програми запишіть вирази для g_s та g_l , якщо в твердому і рідкому станах спостерігаються регулярні розчини із приблизно співставними додатними параметрами регулярності $L^{sol} \approx L^{liq}$, що змінюються в послідовності: $5\ 000 \rightarrow 10\ 000 \rightarrow 15\ 000 \rightarrow 18\ 000 \rightarrow 20\ 000$ Дж/моль. Який тип діаграми отримано? Проаналізуйте зміни, які відбуваються на фазовій діаграмі із зміною параметрів регулярності.

Користуючись функцією покрокового розрахунку, простежте в графічному вікні програми, як змінюється відносне розташування потенціалів твердої і рідкої фази. Збільшіть відповідні ділянки в графічному вікні програми, та для кількох температур визначте склад фаз, які перебувають в

рівновазі. Перевірте ці ділянки на фазовій діаграмі системи, яка одночасно будується у відповідному вікні програми.

Роздрукуйте одну (на ваш вибір) з фазових діаграм із згаданої послідовності, позначте на ній відповідні параметри регулярності.

Роздрукуйте графічне зображення потенціалів системи з $L^{sol} \approx L^{liq} = 20\,000$, Дж/моль для трьох температур: 1) дещо вище перитектичної, 2) перитектичної та 3) дещо нижче перитектичної, на роздруківці обов'язково позначте відповідні температури. Роздрукуйте отриману фазову діаграму. Позначте на ній рівноваги, що відповідають трьом обраним температурам.

Тепер, після ознайомлення із загальними принципами, які пов'язують енергії Гіббса та характер фазових рівноваг і вигляд діаграм стану в одно- і двокомпонентних системах проведемо ознайомлення із загальними принципами обрахунку фазових рівноваг і моделювання фазових діаграм в багатокомпонентних системах. Найсучаснішим методом, який дозволяє розробити термодинамічні та бази даних властивостей, які разом із методами екстраполяції опису подвійних та потрійних систем до систем вищого порядку дозволяють обчислювати дані для систем вищого порядку є метод CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams). Розглянемо деякі загальні принципи цього методу.

ЗАГАЛЬНІ ПРИНЦИПИ МЕТОДОЛОГІЇ CALPHAD

Вже більше 30 років інструменти на основі CALPHAD використовуються для прискорення проектування сплавів та покращення процесів. CALPHAD базується на співвідношенні основної термодинаміки системи для прогнозування фаз, які можуть утворитися, та кількості та складу цих фаз у багатокомпонентних системах промислового значення. Це перевірена методологія прогнозування термодинамічних, кінетичних та інших властивостей багатокомпонентних систем. Філософія методу CALPHAD полягає в отриманні несуперечливого опису фазової діаграми і термодинамічних властивостей таким чином, щоб надійно передбачити існування стабільних фаз і їх термодинамічних властивостей в областях без експериментальної інформації і для метастабільних станів при моделюванні фазових перетворень.

Схематичний огляд методу CALPHAD наведено на рисунку 16.

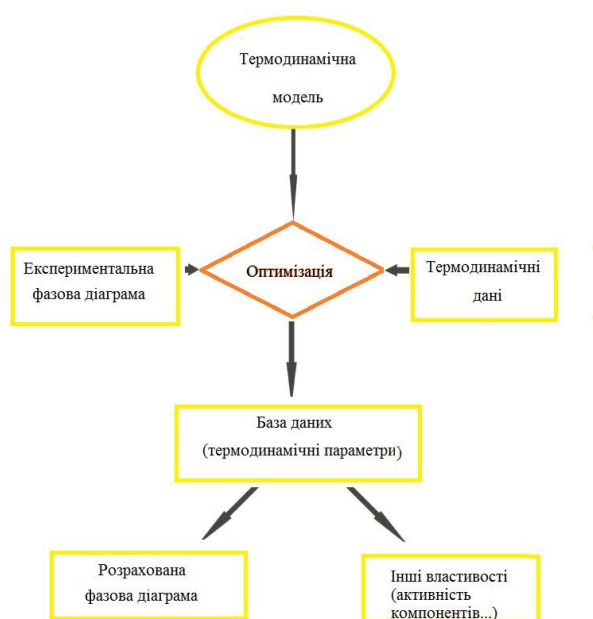


Рисунок 16 – Схематичний огляд методу CALPHAD.

Першим кроком в вирішенні конкретного питання є оцінка наявних літературних даних про систему. Можуть бути використані як дані фазової діаграми, так і термодинамічні експериментальні дані. Якщо необхідне, відсутня або неточна інформація повинна бути доповнена або перевірена новими експериментами або розрахунками. Потім розглядаються всі фази і для кожної фази будується відповідна методика моделювання. На третьому етапі регульовані параметри в цих моделях оптимізуються для кожної фази, використовуючи вхідні дані з літератури, зібраної на першому етапі. Це дозволяє отримати бази даних виразів вільної енергії Гіббса для кожної фази. Нарешті, з цієї бази даних можна розрахувати розділи фазової діаграми та термодинамічні властивості.

Ця процедура здається дуже простою, але часто доводиться повертатися до попереднього кроку і повторювати це кілька разів. Таким чином, процес є ітераційною оптимізацією першого опису, часто обґрунтованою оцінкою енергій Гіббса. Найпростіший спосіб отримати повний опис термодинамічної поведінки системи при фіксованій температурі, тиску та хімічному складі - це знати - тобто мати можливість обчислити - її енергію Гіббса G (також звану вільною енергією) як функцію цих змінних стану. Після того, як G відома, термодинамічна рівновага розраховується шляхом мінімізації G .

Більш детальна схема, що включає різні ітераційні шляхи, наведена на рисунку 17.

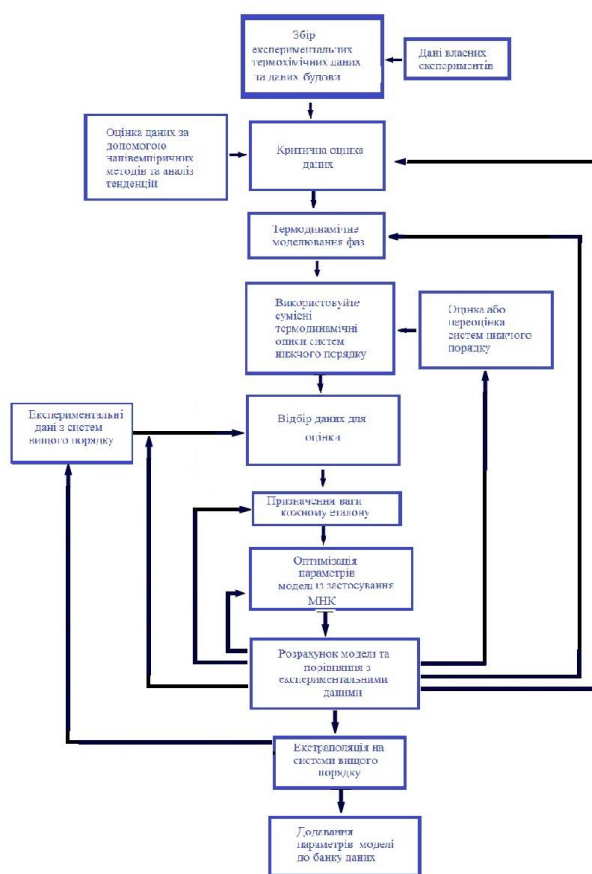


Рисунок 17 – Схема, методу CALPHAD, що включає різні ітераційні шляхи розрахунків.

Метод CALPHAD спрямований на визначення фазових діаграм, починаючи з опису енергії Гіббса всіх задіяних фаз. Фаза або комбінація фаз з найменшою інтегральною молярною енергією Гіббса є стабільною. Це дозволяє визначити фазову діаграму, коли відома енергія Гіббса для всіх фаз і для всього діапазону концентрацій і температур. Визначаючи енергії Гіббса для всіх фаз і для кожної температури та визначаючи комбінацію фаз, що мають найменшу енергію Гіббса, можна

побудувати фазову діаграму. Зв'язок між фазовою діаграмою та термодинамічними властивостями у вигляді енергії Гіббса означає, що визначення фазової діаграми більше не обмежується лише експериментальними вимірами.

До набору програмного забезпечення на основі CALPHAD відносяться такі модулі: THERMO-CALC, TC-PRISMA та DICTRA. Вони використовуються, у поєднанні з відповідними базами даних, для розрахунку широкого спектру властивостей матеріалів для багатокомпонентних систем у залежності від температури та складу.

Розглянемо більш детально роботу модуля Thermo-Calc. Цей програмний пакет використовується сьогодні як в наукових, так і в комерційних цілях.

За допомогою цього модулю для розробки баз даних, які в поєднанні з програмним забезпеченням можуть передбачити властивості багатокомпонентних систем, що відповідають реальним матеріалам. А саме: провести розрахунок стабільної та метастабільної рівноваги гетерогенної фази, визначити кількість і склад фаз, встановити температуру перетворення, напр. температуру ліквідуса та солідуса, побудувати фазові діаграми (подвійні, потрійні, багатокомпонентні, ізотермічні тощо), визначити молярний об'єм, щільність і теплове розширення, змоделювати процес затвердіння Шейля-Гуллівера (нерівноважного), розрахувати термохімічні дані, такі як: ентальпії, теплоємність, активність компонентів, вивчити термодинамічні властивості хімічних реакцій та багато іншого.

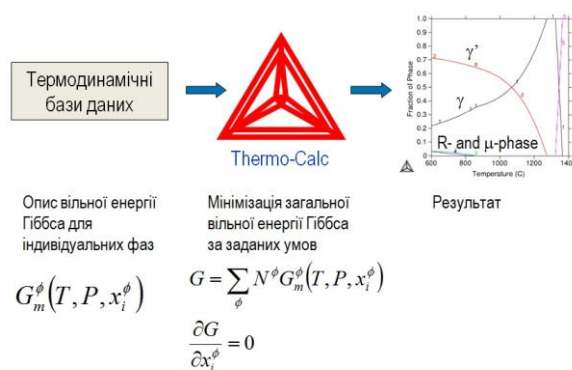


Рисунок 18 – Схема застосування модуля Thermo-Calc.

У програмному забезпеченні Thermo-Calc використовується безліч різних термодинамічних баз даних, зокрема тих, що розроблені *Scientific Group Thermodata Europe (SGTE)*, міжнародною організацією для співпраці з термодинамічними базами даних. Це єдине програмне забезпечення, яке може обчислювати довільні розділи фазової діаграми з до п'яти незалежних змінних у дуже складній багатокомпонентній та гетерогенній системі (до 40 елементів та 1000 видів (species)).

Програмне забезпечення Thermo-Calc складається з семи базових модулів: TDB для пошуку та управління базами даних, GES для обробки термодинамічних моделей та обробки даних для різних фаз, TAB для таблиць термодинамічних властивостей фаз і реакцій, POLY для багатокомпонентних гетерогенних рівноважних обчислень, POST для подальшої обробки різних фазових діаграм та діаграм властивостей, PARROT для оптимізації параметрів та ED_EXP для редагування експериментальних точок та розрахунків рівноваги. Всі модулі, як правило, необхідні для проведення термохімічного розрахунку або моделювання.

Thermo-Calc має два інтерфейси: режим консолі, який використовує інтерфейс командного рядка, і графічний режим з графічним інтерфейсом користувача (GUI).

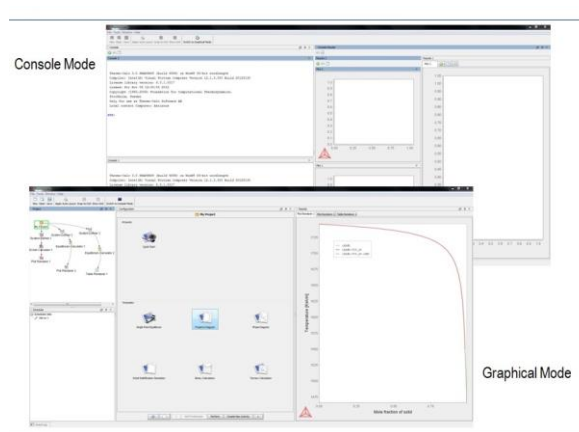


Рисунок 19 – Зовнішній вигляд консольного та графічного режимів.

При запуску за замовчанням вмикається графічний режим. У графічному режимі розрахунки налаштовуються, здійснюються та візуалізуються як частина проекту. Доступні шаблони та Wizard, які допоможуть пройти процес визначення проекту.

У режимі консолі користувач працює з модулями, якими керує за допомогою команд, введених за запитом. Деякі модулі, які називаються модулями, орієнтованими на відповіді, ставлять ряд запитань, які зазвичай проводять у процесі визначення вашої системи, встановлення умов розрахунку, виконання обчислень та побудови результатів.

При подальшому використанні за замовчуванням активується останній режим. У верхній частині графічного інтерфейсу розташована панель інструментів, на якій можна перемикається між режимами.

При запуску Thermo-Calc, можна продивитись макет графічного інтерфейса користувача за замовчанням для графічного режиму:

1. Project (проект): У цьому вікні можна створювати, керувати та переміщуватись між видами діяльності, що складають проект. Для того, щоб отримати доступ до майстра швидкого запуску та різноманітних шаблонів, треба просто натиснути вузол Мій проект (My Project).
2. Configuration (конфігурація): Показує параметри, які можна налаштувати для поточної активності.
3. Results (результати): В цьому вікні відображаються результати обчислення, побудовані у вигляді діаграми або відображені у форматі таблиці.
4. Scheduler (планувальник): Відображається інформація про завдання, такі як розрахунки, які виконуються або заплановано до виконання. Є можливість скасувати заплановані завдання, а якщо завдання не вдалося, тоді можна переглянути інформацію про помилку.
5. Event Log (журнал подій): За замовчанням це вікно закрито, але воно відображається під час обчислень. Завжди можна відкрити це вікно, щоб переглянути хід розрахунків та усунути несправності.

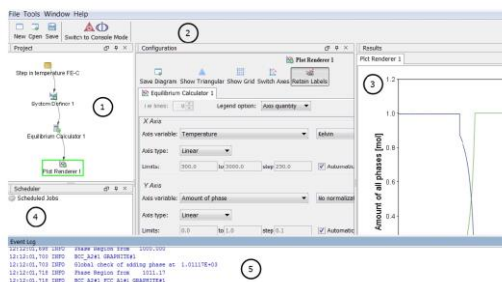


Рисунок 20 - Вікна графічного режиму.

За допомогою програмного забезпечення ThermoCalc розрахунок фазових діаграм одно-, дво- та багатокомпонентних систем відбувається дуже просто і швидко. Розглянемо кілька прикладів роботи з модулем ThermoCalc.

Загальну схему робочого процесу ThermoCalc наведено на рисунку:



Рисунок 21 - Загальну схему робочого процесу роботи програмного забезпечення ThermoCalc.

Завдання 4. Визначення термодинамічних властивостей елементів.

Яка фаза є найбільш стабільною при 1 бар і 1000 K у чистому Co?

Ця вправа призначена для того, щоб навчитися визначати систему в базі даних, отримувати термодинамічну інформацію та визначати рівновагу у системі.

- Запустіть програму ThermoCalc.
- Створіть функцію Визначити систему (System Definer), клацнувши правою кнопкою миші на «Мій проект» (My Project)
- Виберіть відповідну базу даних, PURE5.
- Виберіть елемент Co або в алфавітному списку над наявними елементами, або в таблиці Менделєєва.
- На вкладці «Фази та склад фаз» фази, які братимуть участь у обчисленні, вибираються, поставивши галочку у відповідному полі.
- Натисніть «Калькулятор розрахунку рівноваги» (Equilibrium Calculator) після того як всі поля у «Визначення системи» (System Definer) будуть заповнені.
- Встановіть умови рівноваги: вкажіть температуру, тиск та розмір системи у вікні Equilibrium Calculator. Натискаючи на стрілочки у відповідних віконцях виберіть з випадаючих списків необхідні одиниці вимірювання.
- Створіть операцію Table Renderer, натиснувши на відповідну активність.
- У вікні Table Renderer натисніть «виконати».
- Стабільна фаза буде показана у вікні результатів на відповідній вкладці візуалізації таблиць. Якщо встановити прапорець у полі «Стовпці» у вікні конфігурації візуалізатора таблиць і вибрати «Рухливі сили (driving forces¹) /M/Усі фази» (тут M означає молярна), рушійні сили для всіх фаз відображаються у вікні результатів. Рухливі сили дорівнює нулю для стабільної фази. Рухлива сила є негативною для інших фаз. Це означає, що у них немає тенденції до формування.

¹ driving force: $D = (G^{liq} - G^{sol}) / \Delta N^{sol} = G_m^{liq} - G_m^{sol}$

Завдання 5. Обчислення рівноваги у точці.

Цей приклад показує результат розрахунку рівноваги в одній точці складу для сталі за таких умов:

22 Cr 5.5 Ni 3 Mo 0.14 N 69.36 Fe [масові %]

Температура = 1000 °C

Тиск=101325 Pa

Розмір системи =1 mole

Приклад демонструє використання калькулятора розрахунку рівноваги та формує візуалізатор таблиці у вікні результатів.

- Запустіть програму ThermoCalc.
- Створіть функцію Визначити систему (System Definer), клацнувши правою кнопкою миші на «Мій проект» (My Project)
- Виберіть відповідну базу даних, PURE5.
- Виберіть елементи Cr, Ni, Mo, N та Fe або в алфавітному списку над наявними елементами, або в таблиці Менделєєва.
- Встановіть умови рівноваги: вкажіть температуру, тиск та розмір системи у вікні Equilibrium Calculator. Натискаючи на стрілочки у відповідних віконцях виберіть з випадаючих списків необхідні одиниці вимірювання.
- Вкажіть склад сталі.
- Натисніть Виконати (Perform).
- У вікні Результати (Results) у табличному вигляді будуть представлені результати розрахунку:

System				
Moles	1.00000			
Mass	55.55397	[Gram]		
Temperature	1273.15000	[Kelvin]		
Total Gibbs Energy	-67418.90987	[Joules]		
Enthalpy	38735.59091	[Joules]		
Volume	7.41634E-6	[Cubic centimeter]		
Component	Mole Fraction	Mass Fraction	Activity	Potential
Ni	0.05206	0.05500	0.00011	-96948.27270
Fe	0.68996	0.69360	0.00199	-65816.99478
Cr	0.23505	0.22000	0.00272	-62531.79017
N	0.00555	0.00140	2.75023E-7	-1.99911E5
Mo	0.01737	0.03000	0.00057	-79110.02487
Stable Phases				
	Moles	Mass	Volume Fraction	
BCC_A2#1	0.45366	25.31316	0.45752	Composition
Component	Mole Fraction	Mass Fraction		
Ni	0.03700	0.03892		
Fe	0.67991	0.68050		
Cr	0.26050	0.24275		
N	0.00069	0.00017		
Mo	0.02190	0.03765		
FCC_A1#1	0.54634	30.24081	0.54248	Composition
Component	Mole Fraction	Mass Fraction		
Ni	0.06457	0.06846		
Fe	0.69831	0.70456		
Cr	0.21392	0.20095		
N	0.00959	0.00243		
Mo	0.01361	0.02360		

Рисунок 22 – Вигляд вікна Results

Завдання 6.

У наступному прикладі продемонстровано побудову стабільної фазової діаграми Fe-C (стабільна, означає, що графітна фаза входить у розрахунок). Діаграма обчислюється за допомогою калькулятора для розрахунку фазових діаграм подвійних систем. Для відображення результатів використовується Plot Renderer. Метою калькулятора для розрахунку ФД подвійних систем є спрощення загальних розрахунків для подвійних систем.

- Запустіть програму ThermoCalc.
- Виберіть Графічний режим (Graphical Mode) роботи ThermoCalc
- Клацніть правою кнопкою миші на «Мій проект» (My Project)
- Виберіть активність Binary Calculation, потім визначте базу даних, TCBIN.
- Виберіть елементи Fe і C в таблиці Менделєєва.
- Переконайтесь, що активна опція Phase diagram та натисніть кнопку Calculate Phase Diagram.

Результати розрахунку фазової діаграми Fe-C наведено на рисунку 22.

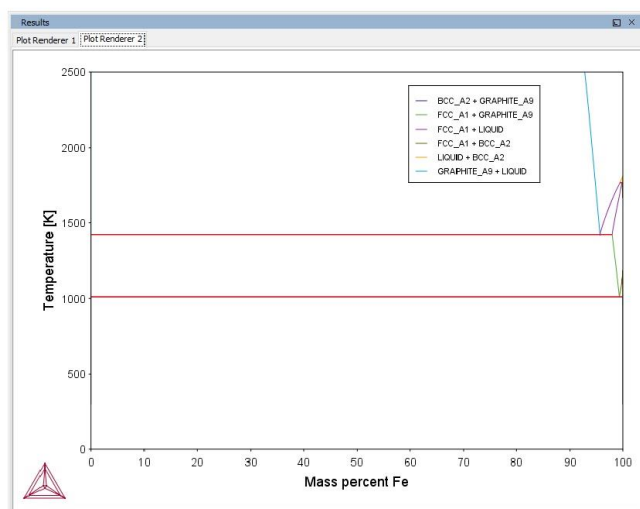


Рисунок 23 – Розрахована за допомогою програмного забезпечення ThermoCalc діаграма стану системи Fe-C.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // Calphad, 1991, vol. 15, p. 317-425.
2. H. Lukas, S. Fries, B. Sundman Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge: Cambridge University Press. 2007, 323 p.
3. M. Hillert Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: A Thermodynamic Basis, Cambridge: Cambridge University Press. 2012, 526 p.
4. Hillert, M. Selleby Computerized Thermodynamics for Materials Scientists and Engineers, Cambridge: Cambridge University Press, 2013, 52 p.
5. Академик Иван Никитович Францевич. в 2 т.: К 100-летию основоположника современного материаловедения / отв. ред. В. В. Скороход ; НАН Украины, Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича. - К. : Академперіодика, 2005 .Т. 1 - 552 с.
6. P. Mason The application of CALPHAD based tools to the Materials Genome Initiative and ICME/Thermo-Calc Software Inc. 2013, 93 p.
7. Thermo-Calc Educational Software <https://thermocalc.com/academia/free-educational-package/>
8. H. Kumar, P Wollants Some guidelines for thermodynamic optimisation of phase diagrams Journal of alloys and compounds 320 (2), 189-198.
9. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т. /Под общей ред. Б. А. Калина. – М.: МИФИ, 2007.

ДОДАТОК 1.

C

Source of data: P Gustafson, Carbon, 1986, 24, 169-76

GRAPHITE

$$A = 5.259E-6 \quad a_0 = 2.32E-5 \quad a_1 = 5.7E-9$$

$$K_0 = 3.0E-11 \quad n = 12$$

$$-17368.441 + 170.73 T - 24.3 T \ln(T) - 0.4723E-3 T^2 + 2562600 T^{-1} - 2.643E8 T^{-2} + 1.2E10 T^{-3} + G_{pres}$$

(298.15 < T < 6000)

LIQUID

$$A = 7.626E-6 \quad a_0 = 2.32E-5 \quad a_1 = 5.7E-9$$

$$K_0 = 1.6E-10 \quad n = 2$$

$$100000.559 + 146.1 T - 24.3 T \ln(T) - 0.4723E-3 T^2 + 2562600 T^{-1} - 2.643E8 T^{-2} + 1.2E10 T^{-3} + G_{pres}$$

(298.15 < T < 6000)

DIAMOND_A4

$$A = 3.412E-6 \quad a_0 = 2.43E-6 \quad a_1 = 1.0E-8$$

$$K_0 = 1.7E-12 \quad n = 5$$

$$-16359.441 + 175.61 T - 24.31 T \ln(T) - 0.4723E-3 T^2 + 2698000 T^{-1} - 2.61E8 T^{-2} + 1.11E10 T^{-3} + G_{pres}$$

(298.15 < T < 6000)

Data relative to GRAPHITE

GRAPHITE

$$A = 5.259E-6 \quad a_0 = 2.32E-5 \quad a_1 = 5.7E-9$$

$$K_0 = 3.0E-11 \quad n = 12$$

$$G_{pres} \quad (298.15 < T < 6000)$$

DIAMOND_A4

$$A = 3.412E-6 \quad a_0 = 2.43E-6 \quad a_1 = 1.0E-8$$

$$K_0 = 1.7E-12 \quad n = 5$$

$$1009 + 4.88 T - 0.01 T \ln(T) + 135400 T^{-1} + 33.0E5 T^{-2} - 9E8 T^{-3} + G_{pres}$$

(298.15 < T < 6000)

LIQUID

$$A = 7.626E-6 \quad a_0 = 2.32E-5 \quad a_1 = 5.7E-9$$

$$K_0 = 1.6E-10 \quad n = 2$$

$$117369 - 24.63 T + G_{pres} \quad (298.15 < T < 6000)$$