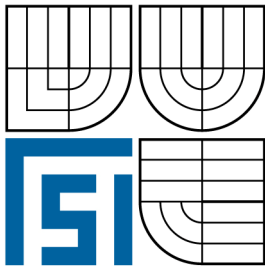


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VED A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

TERMODYNAMIKA FÁZOVÝCH PŘEMĚN – ROVNOVÁŽNÉ A ENTALPICKÉ DIAGRAMY PRO SOUSTAVU FE - C

THERMODYNAMICS OF PHASE TRANSFORMATIONS - EQUILIBRIUM AND ENTHALPIC
DIAGRAMS FOR SYSTEM FE - C

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR
VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ROMAN ŠTĚPÁNEK

Ing. EVA NOVOTNÁ, Ph.D., Paed IGIP

BRNO 2010

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Roman Štěpánek

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Termodynamika fázových přeměn - rovnovážné a entalpické diagramy pro soustavu Fe - C

v anglickém jazyce:

Thermodynamics of Phase Transformations - Equilibrium and Enthalpic Diagrams for System Fe - C

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Teoretický rozbor termodynamiky fázových přeměn, souvislost rovnovážných a entalpických diagramů, praktické řešení pro soustavu Fe-C

Cíle bakalářské práce:

Student se má po zpracování tématu závěrečné práce orientovat v problematice termodynamiky fázových přeměn v kovových materiálech, zvláště ve slitinách Fe-C, má rozumět rovnovážným a entalpickým diagramům a chápat souvislosti mezi nimi.

Seznam odborné literatury:

Ptáček,L. a kol.: Nauka o materiálu I, Akademické nakladatelství CERm, s.r.o., Brno, 2001.ISBN 80-7204-193-2

Askeland,D.R., Phulé, P.: The Science and Engineering of Materials. Brooks/Cole - Thomson Learning, California, USA. ISBN 0-534-95373-5

Další knižní, časopisecké a internetové prameny podle aktuální potřeby

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Eva Novotná, Ph.D.,Paed IGIP

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2009/2010.

V Brně, dne 1.12.2009

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Klíčová slova:

Termodynamika, termodynamická aktivita, entalpie, entropie, volná entalpie, entalpický diagram, hnací síla přeměny, fáze, rovnováha, rovnovážný diagram, křivky chladnutí, soustava Fe-C (metastabilní, stabilní).

Keywords:

Thermodynamics, thermodynamic activity, enthalpy, entropy, free enthalpy, enthalpic diagram, driving force of transformation, phase, equilibrium, equilibrium diagram, cooling curve, system Fe-C (metastable, stable).

Abstrakt:

Tato práce shrnuje základních informace o rovnováze soustav, termodynamice fázových přeměn, rovnovážných a entalpických diagramech soustav a souvislostech mezi nimi. Zároveň se důkladněji věnuje konstrukcím přibližných entalpických diagramů z rovnovážných diagramů soustavy Fe-C. Informace jsou podávány co možná nejsnadněji pochopitelnou formou.

Abstract:

This thesis summarizes the basic information about equilibrium of the systems, thermodynamics of the phase transformations, the equilibrium and enthalpic diagrams and their mutual connections. It also deals with construction of the enthalpic diagrams of the system Fe-C using equilibrium diagrams of this system. The information is given as easily understandable form.

Bibliografická citace:

ŠTĚPÁNEK, R. *Termodynamika fázových přeměn - rovnovážné a entalpické diagramy pro soustavu Fe - C*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 36 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP.

Prohlášení autora o původnosti práce:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně s využitím uvedené literatury.

Roman Štěpánek

V Brně dne 18. 5. 2010

.....

Poděkování

Děkuji Ing. Evě Novotné, Ph.D., Paed IGIP za odborné konzultace při psaní této práce a za veškeré připomínky a rady k jejímu obsahu.

Obsah

1 Úvod	11
2 Rovnovážné diagramy	12
2.1 Fáze	12
2.2 Využití rovnovážného diagramu.....	12
2.3 Konstrukce rovnovážného diagramu	13
2.3.1 Konstrukce rovnovážného diagramu pomocí křivek chladnutí	14
2.3.2 Jiné způsoby konstrukce rovnovážných diagramů	15
3 Termodynamika pevných látek	16
3.1 Termodynamické veličiny	16
3.1.1 Entropie.....	16
3.1.2 Entalpie	16
3.1.3 Volná entalpie (Gibbsova energie)	17
3.1.3.1 Skutečné fázové přeměny a volná entalpie.....	17
3.2 Volná entalpie v roztocích	18
3.2.1 Raoultův vztah, termodynamická aktivita a aktivitní koeficient	18
3.2.1.1 Experimentální výpočet termodynamické aktivity	18
3.2.2 Parciální molární termodynamická veličina	19
3.2.3 Entalpie roztoku.....	20
3.2.4 Křivka volné entalpie G^R	20
4 Entalpické diagramy	21
4.1 Volba teplot.....	21
4.2 Počet čar volné entalpie	21
4.3 Tvar čar volné entalpie	21
4.4 Poloha čar volné entalpie.....	22
4.5 Konstrukce ED z BRD.....	22
4.6 Nalezení hnací síly přeměny.....	22
4.7 Vzorový příklad	22
4.7.1 Konstrukce.....	23
4.7.2 Určení hnací síly přeměny	23

5	Soustava Fe – Fe₃C	25
5.1	Základní přeměny probíhající v soustavě Fe-Fe ₃ C.....	26
5.2	Entalpické diagramy pro dané teploty, hnací síly přeměn ΔG	28
5.2.1	Primární krystalizace podeutektické a nadeutektické bílé litiny	28
5.2.2	Eutektická krystalizace eutektické, podeutektické a nadeutektické bílé litiny..	29
5.2.3	Proeutektoidní přeměny v podeutektoidní a nadeutektoidní oceli	30
5.2.4	Eutektoidní přeměny v eutektoidní, podeutektoidní a nadeutektoidní oceli	31
5.2.5	Austenitizace eutektoidní, podeutektoidní a nadeutektoidní oceli	32
5.2.6	Tavení eutektické, podeutektické a nadeutektické bílé litiny.....	33
5.2.7	Tavení eutektoidní a nadeutektoidní oceli.....	34
6	Závěr	35

1 Úvod [1]

Pojem rovnováha je důležitý v mnoha vědních oborech. Například ve statice dochází k porovnávání sil, jež mají být v rovnováze, nebo jejich účinků. Pokud v mechanické soustavě nastane stav rovnováhy, znamená to, že v systému nebude docházet k nežádoucím pohybům nebo změnám stavu a celý systém bude mít minimální potenciální energii.

Materiály si lze představit jako chemické systémy, skládající se z jedné, ale častěji dvou a více složek. V takovém systému musí také nastávat rovnovážný stav podobný rovnováze v mechanických systémech. Tento systém je také charakterizován svou neměnností, tentokrát ovšem ve smyslu chemických reakcí, a minimální hodnotou některé energetické veličiny. Tato energetická veličina se nazývá volná entalpie.

Pokud nedochází k výměně energie mezi systémem a okolím, je tento systém v tepelné rovnováze.

Systém je v termodynamické rovnováze, nachází-li se zároveň v mechanické, tepelné a chemické rovnováze.

Mechanické i chemické vlastnosti materiálů se odvíjejí od jejich složení a mikrostruktury; ta je dána fází, ve které se materiál právě nachází. Oblasti existence fází popisují různé druhy rovnovážných diagramů. Některé z nich zároveň podávají další informace (např. o průběhu fázových přeměn) a proto je důležité tyto diagramy chápat a rozumět jim.

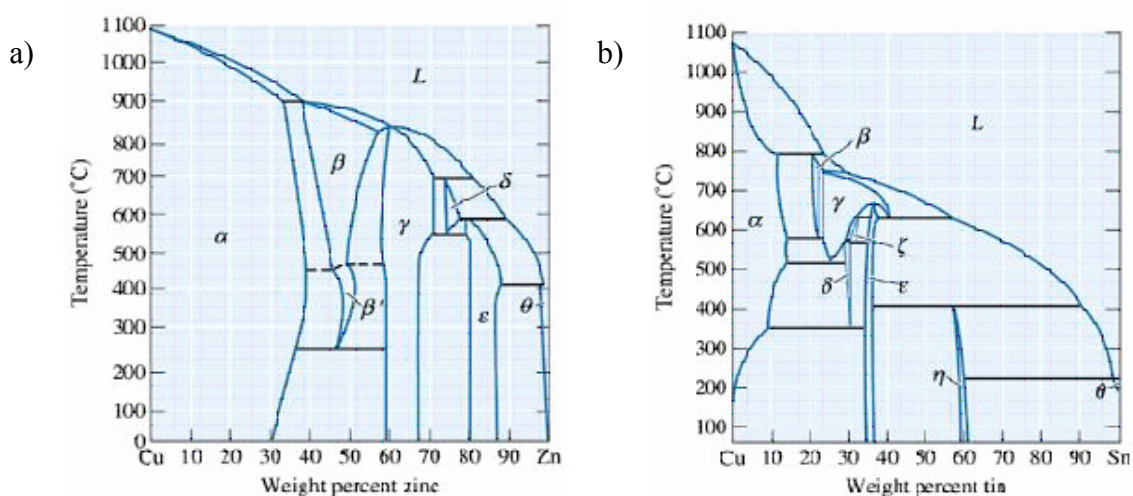
Rozsah fází je jistým způsobem popsán i v entalpických diagramech soustav, které zároveň poskytují i mnoho údajů souvisejících s termodynamikou fázových přeměn, jako např. velikost aktivační energie.

V předkládané práci je pozornost věnována soustavě Fe-Fe₃C, zvláště jejímu binárnímu rovnovážnému diagramu a souvislostem mezi ním a entalpickými diagramy stanovenými pro vybrané teploty.

2 Rovnovážné diagramy

2.1 Fáze

Ve slitinách mohou vlivem vnějších podmínek a chemického složení existovat v pevném skupenství různé fáze, jež se od sebe mohou zásadně lišit svými fyzikálními i chemickými vlastnostmi. Příkladem mohou být slitiny mědi se zinkem (**obr. 2.1 a [9]**), známé pod označením mosazi, či slitiny mědi s cínem (**obr. 2.1 b [9]**), označované jako cínové bronzky. Je zřejmé, že s přibývajícím množstvím zinku, resp. cínu, se vlastnosti a použití slitin výrazně mění; např. mosazi s obsahem větším než 45 hm.% zinku už kvůli své křehkosti nenachází v praxi technické využití.



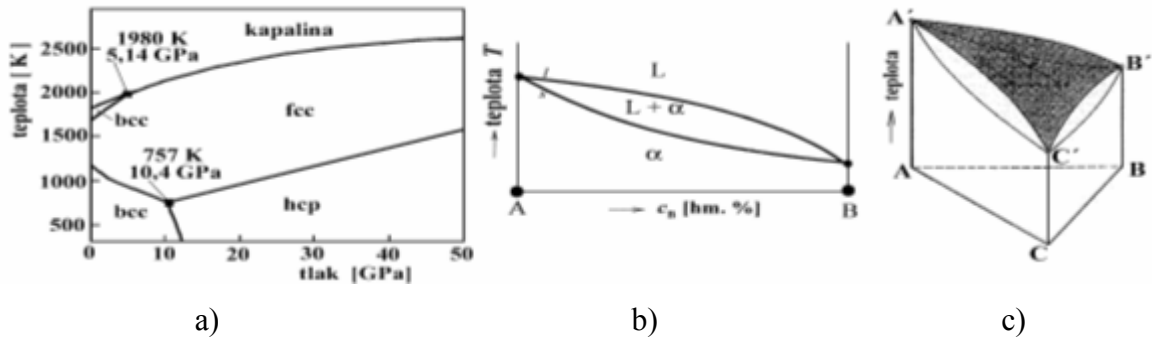
Obr. 2.1: Ukázky rovnovážných diagramů [9]

a) Soustava Cu-Zn b) Soustava Cu-Sn

2.2. Využití rovnovážného diagramu

Vlastnosti sloučenin jsou podmíněny právě druhy fází, a proto je dobré znát přesný rozsah výskytu těchto fází v závislosti na koncentraci a teplotě. Za tímto účelem jsou sestavovány rovnovážné fázové diagramy (dále jen rovnovážné diagramy, popř. RD), což jsou grafické záznamy, ve kterých je na osu y vynášena teplota a na osu x množství přísady v hm.%. V prostoru diagramu jsou vyznačeny experimentálně zjištěné oblasti výskytu jednotlivých fází soustavy, příp. jejich směsí. Předpokládá se přitom, že existence fází je sice závislá na tlaku, nikoliv však dramaticky a proto je možno považovat tlak v soustavě za totožný s okolním tlakem, tj. rovný atmosférickému, a jeho drobné výkyvy zanedbat. Potom je soustava z termodynamického hlediska považována za soustavu izobarickou.

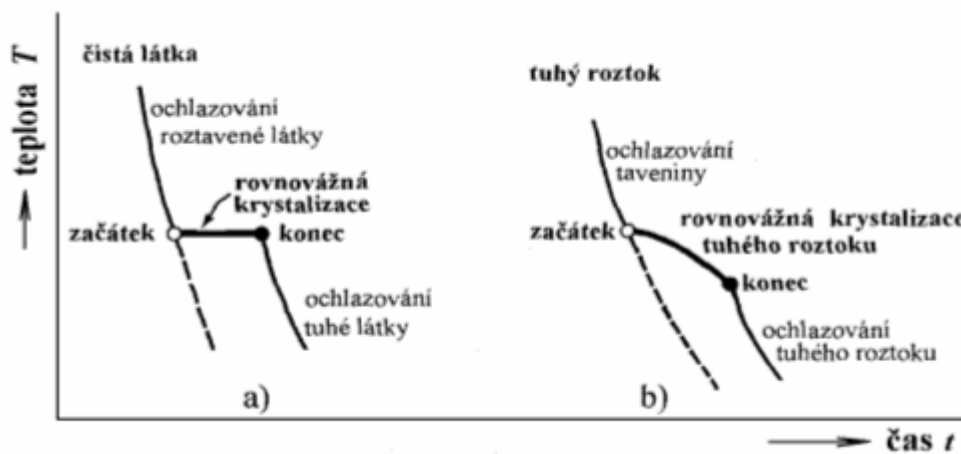
Rovnovážné diagramy mohou být jednosložkové (unární), dvousložkové (binární) nebo třísložkové (ternární), pro vícesložkové soustavy nelze sestavit diagram, ale je možné je nahradit diagramy s jednou nebo více konstantními složkami (např. kvaziterární diagram pro čtyřsložkovou soustavu s jednou konstantní složkou).



Obr. 2.2: Druhy rovnovážných diagramů [5]
 a) unární b) binární c) ternární

2.3 Konstrukce rovnovážného diagramu


Existuje několik způsobů, jak sestavit rovnovážný diagram; některé z nich se ale pro svoji obtížnost nepoužívají. Mezi obvyklejší způsoby patří konstrukce z křivek chladnutí, což jsou grafické záznamy průběhu teploty v závislosti na čase při krystalizaci nebo při fázových přeměnách látky. Nespornými výhodami jsou relativně snadný způsob experimentálního získávání křivek chladnutí a jednoduchá konstrukce diagramů při jejich použití. Příklady křivek chladnutí čisté látky, resp. tuhého roztoku, jsou uvedeny na **obr. 2.3 a**, resp. **2.3 b** [5].



Obr. 2.3: Schematicky znázorněná křivka chladnutí [5]
 a) čisté látky, b) tuhého roztoku

Obecně je možno rozlišit několik základních typů binárních rovnovážných diagramů; jejich schematické rozdělení podle vzájemné rozpustnosti zúčastněných komponent a typu probíhajících přeměn je uvedeno v **tab. 2.1** [7].

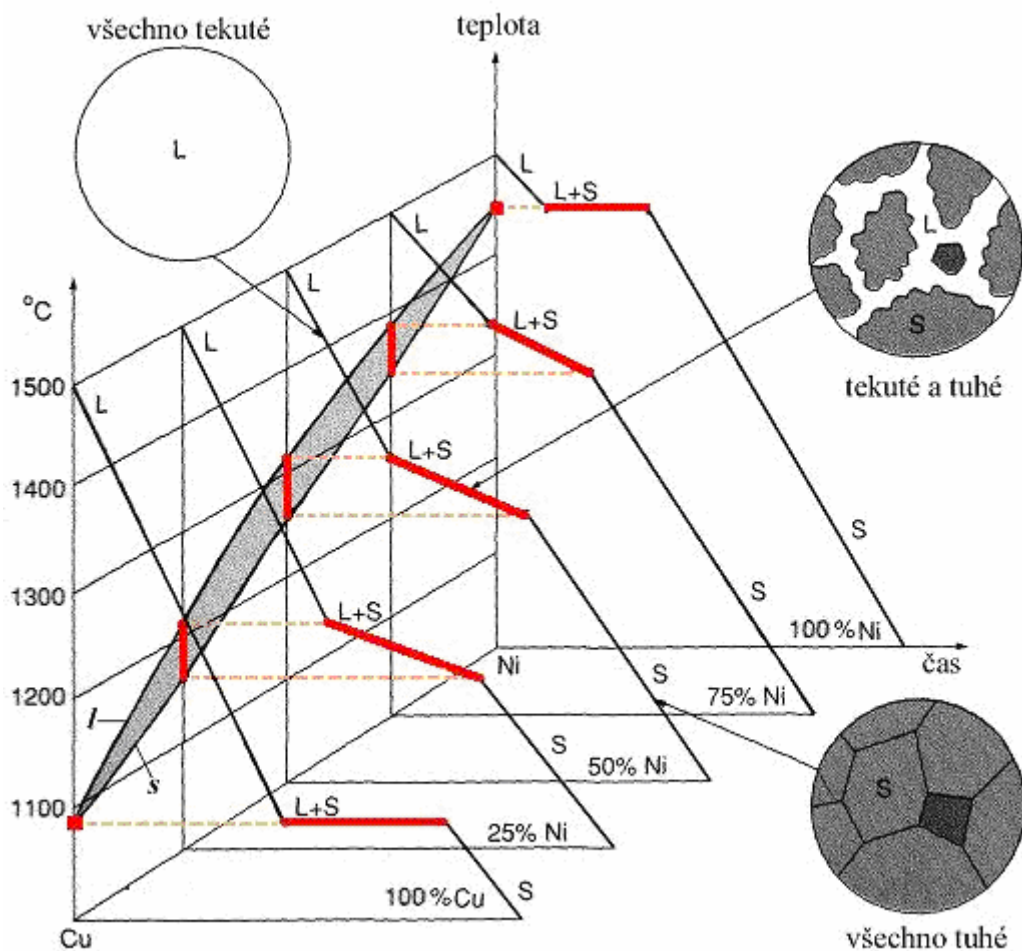
Tab. 2.1: Schematické znázornění základních typů BRD [7]

úplně rozpustné			
částečná rozpustné rozpustnost v tuhém stavu	eutektická přeměna	peritektická přeměna	
	bez změny		
	klesající		
rostoucí			
úplně nerozpustné			

2.3.1 Konstrukce rovnovážného diagramu pomocí křivek chladnutí [4]

Nejprve je nutno experimentálně zjistit tvar dostatečného počtu křivek chladnutí. Jedná se o snadno proveditelný postup, kdy je vzorek zkoumaného materiálu o daném chemickém složení nejprve roztaven a poté co nejpomaleji ochlazován. V průběhu ochlazování je měřena teplota vzorku, a její hodnoty jsou zaznamenávány do souřadnicového systému čas – teplota. Experiment provádíme na co největším počtu vzorků z celého rozsahu složení (pro binární slitinu v rozsahu 0 – 100 hm.% komponenty *A*).

Nalezené křivky chladnutí zobrazíme do trojrozměrného souřadnicového systému čas – teplota – chemické složení (**obr. 2.4 [5]**). Promítneme body znázorňující začátek a konec krystalizace do roviny teplota – chemické složení. Spojíme body začátků krystalizace a získáme tak čáru likvidu **L**. potom spojíme body konců přeměny a získáme čáru solidu **S** v daném BRD. Uvedeným způsobem zkonstruujeme celý hledaný rovnovážný diagram.



Obr. 2.4: Konstrukce rovnovážného diagramu Cu-Ni pomocí křivek chladnutí [5]

2.3.2 Jiné způsoby konstrukce rovnovážných diagramů

Další způsob konstrukce rovnovážných diagramů vychází z entalpických diagramů (dále jen ED); jedná se o způsob velmi přesný, avšak experimentální stanovení entalpických diagramů pro potřebné teploty je náročné.

Při studiu souvislostí mezi rovnovážnými a entalpickými diagramy ve školní praxi se často používá opačný postup – konstrukce entalpických diagramů pomocí diagramů rovnovážných; cílem však je spíše pochopení zákonitostí vzájemných vztahů mezi RD a ED než skutečná konstrukce ED. Ta je totiž založena na rozsáhlých experimentálních pracích a následném relativně složitým matematickém zpracování jejich výsledků, při kterém byly objeveny zákonitosti popisující volnou entalpii čistých látek, tuhých roztoků či směsí v závislosti na teplotě a množství zúčastněných komponent.

3 Termodynamika pevných látek

3.1 Termodynamické veličiny [8]

3.1.1 Entropie

Entropie je míra neuspořádanosti systému. Podle třetího termodynamického zákona dosahuje nulové hodnoty při absolutní nule, kdy se zastavuje pohyb elementárních částic. Protože z absolutní nuly je možný jen nárůst teploty, tak i entropie může pouze růst. Úzce souvisí s vratností děje a přenosem tepla, ve vratných dějích bez přenosu tepla je neměnná, v ostatních samovolných dějích entropie roste.

Entropie je extenzivní veličina, značíme ji S [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$], [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$].

$${}^0S_T = {}^0S_0 + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$
$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

0S_T je entropie čisté látky při dané teplotě T , 0S_0 je entropie čisté látky při absolutní nule a c_p je měrná tepelná kapacita látky při konstantním tlaku.

3.1.2 Entalpie

Entalpie vychází z prvního termodynamického zákona, přičemž celková změna entalpie soustavy je rovna teplu přivedenému do soustavy izobaricky při přechodu z jednoho jejího stavu do stavu druhého.

Entalpie je extenzivní veličina, značíme ji H [J], [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$].

$${}^0H_T = {}^0H_0 + \int_0^T c_p dT$$

0H_T je celková entalpie čisté látky o dané teplotě T , 0H_0 je entalpie čisté látky při absolutní nule a c_p je měrná tepelná kapacita látky při konstantním tlaku.

Absolutní hodnotu entalpie 0H_T dané látky při teplotě T nelze určit, protože není možno stanovit hodnotu 0H_0 . Místo ní se zavádí hodnota vztažená k referenčnímu stavu definovanému pro standardní podmínky, tj. pro teplotu $T = 298,15 \text{ K}$ a tlak $p = 101\,325 \text{ Pa}$. Tato tzv. standardní hodnota entalpie se označuje ${}^0H_{298}$ a podle konvence je považována za nulovou [10]. Potom je entalpie 0H_T čisté látky při teplotě T dána vztahem:

$${}^0H_T = {}^0H_{298} + \int_{298}^T c_p dT = \int_{298}^T c_p dT$$

3.1.3 Volná entalpie (Gibbsova energie)

Volná entalpie vychází z kombinace prvního termodynamického zákona pro děj za konstantního tlaku a z rovnice pro vratný cyklus.

Volná entalpie je termodynamická funkce označovaná G [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] a definovaná vztahem

$$G_T = H_T - T.S_T$$

Při změně stavu za konstantní teploty dochází i ke změně volné entalpie podle vztahu:

$$dG = dH - TdS,$$

přičemž pro samovolné děje platí, že při vratném ději je změna volné entalpie rovna nule a při nevratném ději volná entalpie klesá. Z toho vyplývá že stav termodynamické rovnováhy je charakterizován neměnnou volnou entalpií a samovolná přeměna jejím poklesem (vzrůst volné entalpie při samovolném ději není z termodynamického hlediska možný).

3.1.3.1 Skutečné fázové přeměny a volná entalpie

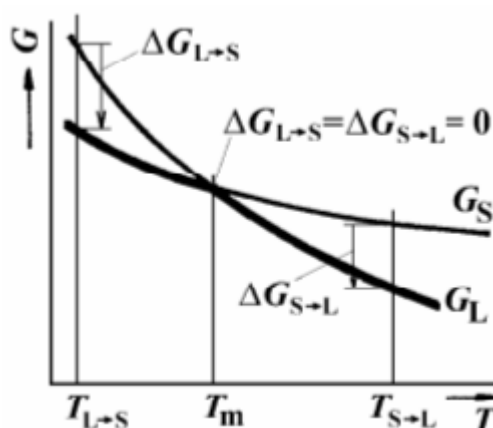
Pod pojmem fázová přeměna se rozumí kvalitativní přeměna skupenství, doprovázená (mnohdy výraznými) změnami fyzikálních, mechanických a chemických vlastností.

Rovnovážné diagramy předpokládají, že popisované fázové přeměny probíhají při rovnovážných podmínkách – tedy že začínají, když teplota soustavy dosáhne teploty počátku (T_{start} , T_s) a končí při teplotě konce (T_{finish} , T_f) dané přeměny.

Je předpokládáno rovnovážné, tedy nekonečně pomalé, ochlazování soustavy. Při takto pomalé rychlosti ochlazování by nebylo možné v reálném čase dosáhnout změny teploty mnohdy v řádu stovek stupňů a dostat materiál ze stavu taveniny do stavu odpovídajícího normální teplotě. Proto jsou zaznamenávány přeměny soustavy při velmi malých poklesech teplot a při dlouhých prodlevách na dané teplotě, kdy má soustava dostatek času na provedení přeměny a na vyrovnání termodynamického stavu, tedy když $\Delta G \approx 0$.

Při skutečných přeměnách soustava potřebuje určitý čas, aby si uvědomila, že už její stav neodpovídá okamžitým vnějším termodynamickým podmínkám, tudíž pokud chce i nadále existovat v nejnižším energetickém stavu, tak musí proběhnou změna její stavu tak, aby poté opět odpovídala novým termodynamickým podmínkám.

Aby tedy přeměna proběhla v konečném čase, musí nastávat za teploty různé od rovnovážné. Tento rozdíl teplot je nazýván přechlazení (pokud se jedná o přeměny při ochlazování, kdy je teplota skutečná nižší než rovnovážná) či přehřátí (jedná-li se o přeměny při ohřívání, kdy je teplota skutečná vyšší než rovnovážná). Dá se předpokládat, že výraznější rozdíl mezi skutečnou a rovnovážnou teplotou (vyšší přehřátí nebo přechlazení) znamená také větší rozdíl mezi volnou entalpií původní (stav 1) a nové (stav 2) fáze; tento rozdíl $\Delta G_{1 \rightarrow 2} = G_2 - G_1$ je označován jako hnací síla přeměny soustavy ze stavu 1 do stavu 2, je to vlastně množství energie, které soustava při dané přeměně uvolní.



Obr. 3.1: Rozdíl volných entalpií při samovolných dějích [6]

Obr. 3.1 [6] schematicky popisuje závislost volné entalpie taveniny G_L a tuhé fáze G_S čisté látky na teplotě a znázorňuje závislost velikosti hnačí síly přeměny při krystalizaci $\Delta G_{L \rightarrow S} = G_S - G_L$, resp. při tavení $\Delta G_{S \rightarrow L} = G_L - G_S$ na velikosti přechlazení $(T_m - T_{L \rightarrow S})$, resp. přehřátí soustavy $(T_m - T_{S \rightarrow L})$; je tedy zřejmé, že ve skutečnosti existuje fáze ve stavu s nejnižší volnou entalpií – při teplotách menších než T_m ve stavu tuhém S, při teplotách vyšších než T_m ve stavu kapalném L.

3.2 Volná entalpie v roztocích

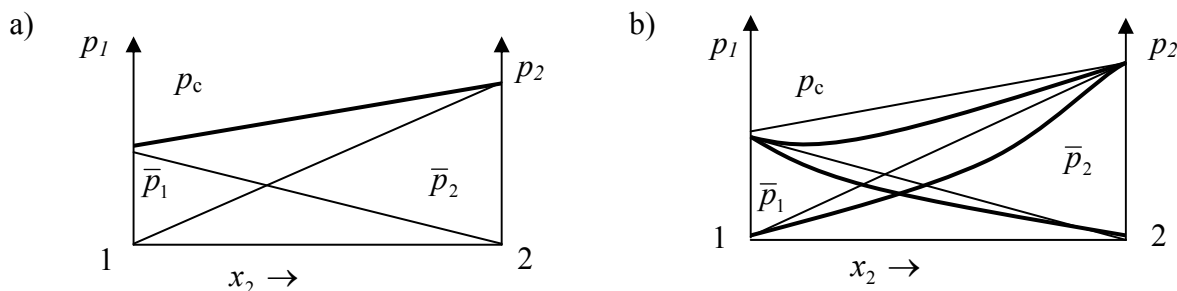
3.2.1 Raoultův vztah, termodynamická aktivita a aktivní koeficient [10]

Raoultův vztah vyjadřuje hodnotu parciálního výparného tlaku, což je tlak uvažované komponenty v nasycených parách nad roztokem za konkrétních vnějších podmínek. Je dán vztahem

$$\bar{p}_i = x_i \cdot {}^0p_i,$$

kde \bar{p}_i je parciální výparný tlak, x_i molární zlomek a 0p_i výparný tlak čisté komponenty i .

Tento vztah je však idealizovaný, protože takto by se roztok choval pouze tehdy, jestliže by byla energie vazby mezi molekulami komponenty A rovna energii vazeb mezi molekulami komponenty B a zároveň energii mezi molekulami A a B . Protože k tomuto v praxi nedochází, byla zavedena veličina termodynamická aktivita a_i , která vyjadřuje takové množství komponenty i v reálném roztoku, které by vykazovalo v ideálním roztoku stejné chování. Vzájemný podíl termodynamické aktivity komponenty a jejího molárního zlomku se nazývá aktivní koeficient γ_i .



Obr. 3.2: Průběh výparných tlaků a) ideální roztok b) reálný roztok [10]

3.2.1.1 Experimentální výpočet termodynamické aktivity (obr. 3.3 [4])

V trubici umístěné v peci je uložena lodička se zkušebním vzorkem kondenzovaného roztoku. Předpokládá se měřitelný parciální tlak par komponenty A a zanedbatelný parciální tlak par komponenty B . Páry komponenty A vznikající nad vzorkem jsou strhávány proudem nosného plynu, proudícího trubicí, a kondenzují v chladiči. Nosný plyn odchází do atmosféry.

Při experimentu je měřen objem nosného plynu, z něj se vyjadřuje pomocí molárního objemu, jenž je znám, počet molů. Dále se měří hmotnost komponenty A a pomocí známé molární hmotnosti lze vypočítat její počet molů.

Poté se vypočítá počet molů komponenty A ve směsi nosného plynu a její parciální tlak. Pomocí těchto hodnot lze vypočítat termodynamickou aktivitu komponenty A .

Tímto se získají hodnoty pro danou teplotu a pro dané koncentrační složení, pro popis chování v celém koncentračním rozmezí je nutno pokus několikrát opakovat.

Poté jsou postupným dosazováním do Gibbs-Duhemovy rovnice

$$x_A \cdot d(\Delta \bar{G}_A) + x_B \cdot d(\Delta \bar{G}_B) = 0,$$

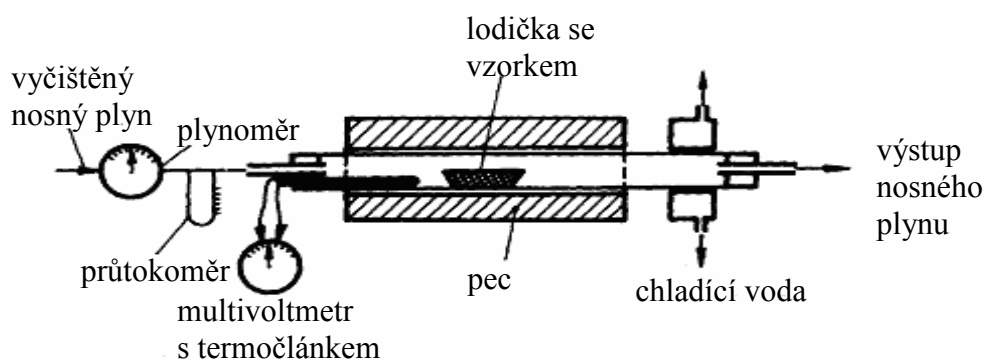
(kde x_i je molární zlomek komponenty i a $\Delta \bar{G}_i$ je parciální rozpouštěcí volná entalpie komponenty i (viz. **kap. 3.2.3**), $i = A, B$) a následnými úpravami získány Duhem-Margulesovy rovnice:

$$x_A \cdot d[\ln(a_A)] + x_B \cdot d[\ln(a_B)] = 0$$

$$x_A \cdot d[\ln(p_A)] + x_B \cdot d[\ln(p_B)] = 0$$

$$x_A \cdot d[\ln(\gamma_A)] + x_B \cdot d[\ln(\gamma_B)] = 0$$

Pomocí uvedených rovnic je možno vypočítat termodynamické veličiny složky, jejíž parciální tlak nebyl měřitelný. Takto lze získat aktivitní koeficient γ_B komponenty B a pomocí něj je možno snadno dopočítat ostatní veličiny.



Obr.3.3: Schéma zařízení pro určení termodynamické aktivity [4]

3.2.2 Parciální molární termodynamická veličina [10]

Parciální molární termodynamická veličina $\bar{\varphi}_i$ je změna celkové termodynamické veličiny φ^R v roztoku, ke které dojde, jestliže se za konstantního tlaku a teploty přidá do roztoku tak malé množství komponenty i , že celkové složení lze považovat za neměnné.

$$\bar{\varphi}_i = \frac{\partial \varphi^R}{\partial n_i}; \quad T, p = konst. \quad \varphi = \{G, S, H\}$$

Pro binární roztok platí po úpravách vztah:

$$\varphi^R = x_1 \bar{\varphi}_1 + x_2 \bar{\varphi}_2,$$

kde x_i je molární zlomek komponenty i , kde $i = 1$, resp. 2 .

3.2.3 Entalpie roztoku [10]

Pro výpočet entalpie roztoku je potřeba si jeho vznik představit ve dvou krocích. Proces budeme modelovat pro větší jednoduchost na binárním roztoku.

Prvním krokem tvorby roztoku je vznik mechanické směsi makroskopických množství látek **A** a **B**, přičemž platí vztah

$$G^M = x_A {}^0G_A + x_B {}^0G_B,$$

kde G^M je celková volná entalpie mechanické směsi (**A+B**), 0G_i je volná entalpie jednotlivých komponent v čistém stavu a x_i je molární zlomek komponenty **i**, kde **i** = **A**, resp. **B**.

V druhém kroku nastává vzájemné smísení atomů komponent doprovázené celkovou změnou volné entalpie soustavy podle vztahu

$$G^R = G^M + \Delta G^R,$$

kde G^R je celková volná entalpie roztoku a ΔG^R je tzv. směšovací volná entalpie roztoku daná vztahem

$$\Delta G^R = x_A \Delta \bar{G}_A^R + x_B \Delta \bar{G}_B^R.$$

$\Delta \bar{G}_i^R$ je parciální směšovací volná entalpie komponenty **i**, kterou je možno vypočítat ze vztahu vycházejícího z volné entalpie čisté látky za konstantního tlaku, který má po úpravách tvar:

$$\Delta \bar{G}_i^R = RT \cdot \ln \left(\frac{\bar{p}_i}{p_i} \right); \quad R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Dále z Raoultova vztahu $\bar{p}_i = x_i \cdot p_i$ plyne, že podíl $\frac{\bar{p}_i}{p_i}$ je v ideálním roztoku roven molárnímu zlomku komponenty a tudíž v reálném roztoku je roven její aktivitě. Výsledný tvar výpočtového vztahu pro celkovou volnou entalpii roztoku je tedy

$$G^R = x_A {}^0G_A + x_B {}^0G_B + RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B).$$

3.2.4 Křivka volné entalpie G^R [10]

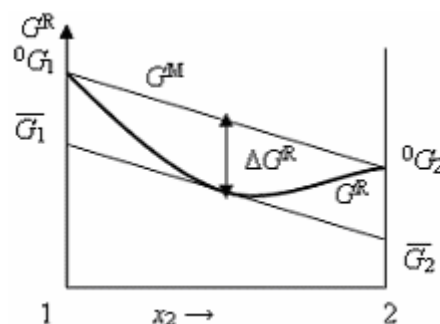
$$G^R = G^M + \Delta G^R$$

G^R - volná entalpie reálného roztoku

G^M - volná entalpie směsi čistých látek

ΔG^R - směšovací volná entalpie

\bar{G}_i - parciální volná entalpie komponenty **i**, což je hodnota volné entalpie poté, co čistá látka přejde do roztoku



Obr. 3.4: G^R při přechodu čistých látek do roztoku [10]

Z výpočtů a experimentálních ověření plyne, že křivky G^R mají průběh podobný jako je uvedený na **obr. 3.4** [10], tj. pokud se bude koncentrace roztoku blížit 100% koncentraci jedné komponenty, bude se volná entalpie roztoku G^R blížit volné entalpie teoretické mechanické směsi G^M (pro limitní případ $G^R = G^M$ bude $\Delta G^R = 0$) a zároveň volné entalpii dané čisté komponenty 0G_i .

4 Entalpické diagramy [3]

Entalpické diagramy jsou jedny ze základních termodynamických diagramů, úzce souvisejí s rovnovážnými diagramy. Každý entalpický diagram graficky znázorňuje závislost volné entalpie přítomných fází (osa y) na chemickém složení (molární zlomek komponenty B) soustavy (osa x) při konkrétní konstantní teplotě. Jak tedy již bylo řečeno v **kap. 2.3.2**, je možné s dostatečného množství entalpických diagramů sestrojit diagram rovnovážný.

Tato práce se bude zabývat opačným postupem, tj. konstrukcí entalpických diagramů pomocí diagramů rovnovážných. Křivky volných entalpií nebudou znázorňovány úplně přesně, ale pouze přibližně (v podstatě bude pouze naznačen trend jejich průběhů v nekalibrovaném osovém systému). I z tohoto znázornění pak bude možno – ovšem opět jen schematicky – odečíst důležité termodynamické informace, např. hnací sílu přeměny apod.

4.1 Volba teplot

Entalpické diagramy sestavujeme pro teploty, při kterých podle rovnovážných diagramů probíhají fázové přeměny, které chceme sledovat z termodynamického hlediska. Přitom bereme v úvahu, že sledovaná přeměna sice teoreticky začne při teplotě uváděné v BRD, ale (podle **obr. 3.1 [6]**) ve skutečnosti nastartuje až při teplotě nižší (přeměny při ochlazení) či vyšší (přeměny při ohřevu). Proto i tyto teploty zahrnujeme mezi vybrané.

4.2 Počet čar volné entalpie

Každá fáze vyskytující se v rovnovážném diagramu musí mít i v diagramu entalpickém zakreslenu čáru volné entalpie. Při zjednodušování je možno vypustit čáry těch fází, které výrazně neovlivňují vzhled diagramu a nejsou pro sledovaný problém důležité.

4.3 Tvar čar volné entalpie

Ze vztahů pro výpočet volné entalpie lze určit, že při konstantní teplotě a v závislosti na chemickém složení je grafickým záznamem :

- pro čistou látku bod,
- pro roztok křivka s tvarem závislým na rozsahu rozpustnosti komponent,
- pro intermediární fázi konstantního složení bod,
- pro intermediární fázi s rozsahem chemického složení křivka,
- pro rovnovážnou směs dvou fází přímková spojnice dvou bodů, přičemž každý z nich označuje volnou entalpii a chemické složení jedné ze složek tvořící směs, pokud je nějaká složka znázorněna křivkou, je tato spojnice její tečnou,
- pro rovnovážnou směs tří fází přímková spojnice tří bodů, spojnice je opět tečnou, pokud je některá z volných entalpií znázorněna křivkou (tzn. pokud se směs skládá ze tří fází, jejichž volná entalpie je vyjádřena křivkou), bude spojnice zároveň jejich společnou tečnou).

4.4 Poloha čar volné entalpie

Jak již bylo řečeno dříve, má nejnižší hodnotu volné entalpie ta fáze (nebo jejich směs), která se při daných podmínkách vyskytuje v rovnovážném diagramu jako rovnovážná.

4.5 Konstrukce ED z BRD

Entalpický diagram sestavíme z rovnovážného následujícím postupem:

- v BRD vyznačíme teploty zvolené podle **kap. 4.1**,
- označíme průsečíky čar teplot s čarami BRD,
- přeneseme koncentrace označených bodů do ED pro danou teplotu,
- podle zákonitostí uvedených v předchozích kapitolách dokreslíme čáry volných entalpií fází vyskytujících se v BRD.

4.6 Nalezení hnací síly přeměny

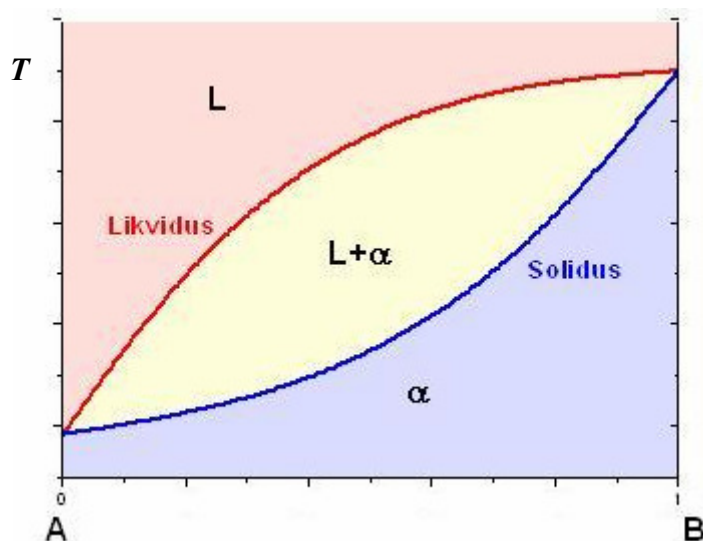
Základem správného určení hnací síly je sestavení rovnic pro přechod z jednoho stavu do druhého

$$\Delta G^{1 \rightarrow 2} = G^2 - G^1 < 0.$$

Z rovnice vyplývá, že hnací síla je početně (pokud hodnoty známe) rozdílem volné entalpie dané fáze v konečném a původním stavu, graficky je v entalpickém diagramu pro danou teplotu znázorněna jako vzdálenost průsečíků křivek volných entalpií G^1 a G^2 s koncentrační čarou sledované slitiny.

4.7 Vzorový příklad

Princip vytvoření ED z BRD a určení hnací síly přeměny bude ukázáno na nejjednodušším příkladě – rovnovážném diagramu dvou prvků vzájemně úplně rozpustných (**obr. 4.1**).



Obr. 4.1: BRD soustavy s úplnou rozpustností složek A a B

4.7.1 Konstrukce (obr. 4.2):

- do rovnovážného diagramu vyneseme slitinu **I**,
- zvolíme libovolnou teplotu T , která je nižší než rovnovážná teplota začátku krystalizace slitiny **I** (T_L)_I a teplotu T , která je vyšší než rovnovážná teplota konce krystalizace slitiny **I** (T_S)_I (v našem případě můžeme zvolit teplotu T , totožnou pro obě přeměny, protože splňuje obě podmínky a zároveň zjednodušuje řešení ze dvou entalpických pouze na jeden),
- označíme průsečíky čáry teploty T s hlavními čarami BRD jako body **1** a **2**,
- do entalpického diagramu pro teplotu T zakreslíme koncentraci slitiny **I** a vyneseme přímky x a y odpovídající koncentracím bodů **1** a **2**,
- ve zkoumaném BRD se vyskytují pouze dvě fáze (tavenina **L**, tuhý roztok α) a směs těchto fází (**L**+ α),
- nakreslíme křivky volných entalpií zúčastněných fází G^L a G^α a jejich směsi $G^{(L+\alpha)}$; podle **kap. 4.3** víme, že čáry G^L i G^α budou mít tvar konvexních křivek takových, aby přímka volné entalpie směsi **L**+ α byla jejich společnou tečnou mezi přímkami x a y .

4.7.2 Určení hnací síly přeměny

V našem názorném příkladu budeme hledat hnací sílu začátku krystalizace slitiny **I** (přeměna **L**→(**L**+ α)) a začátku jejího tavení (α →(α +**L**))

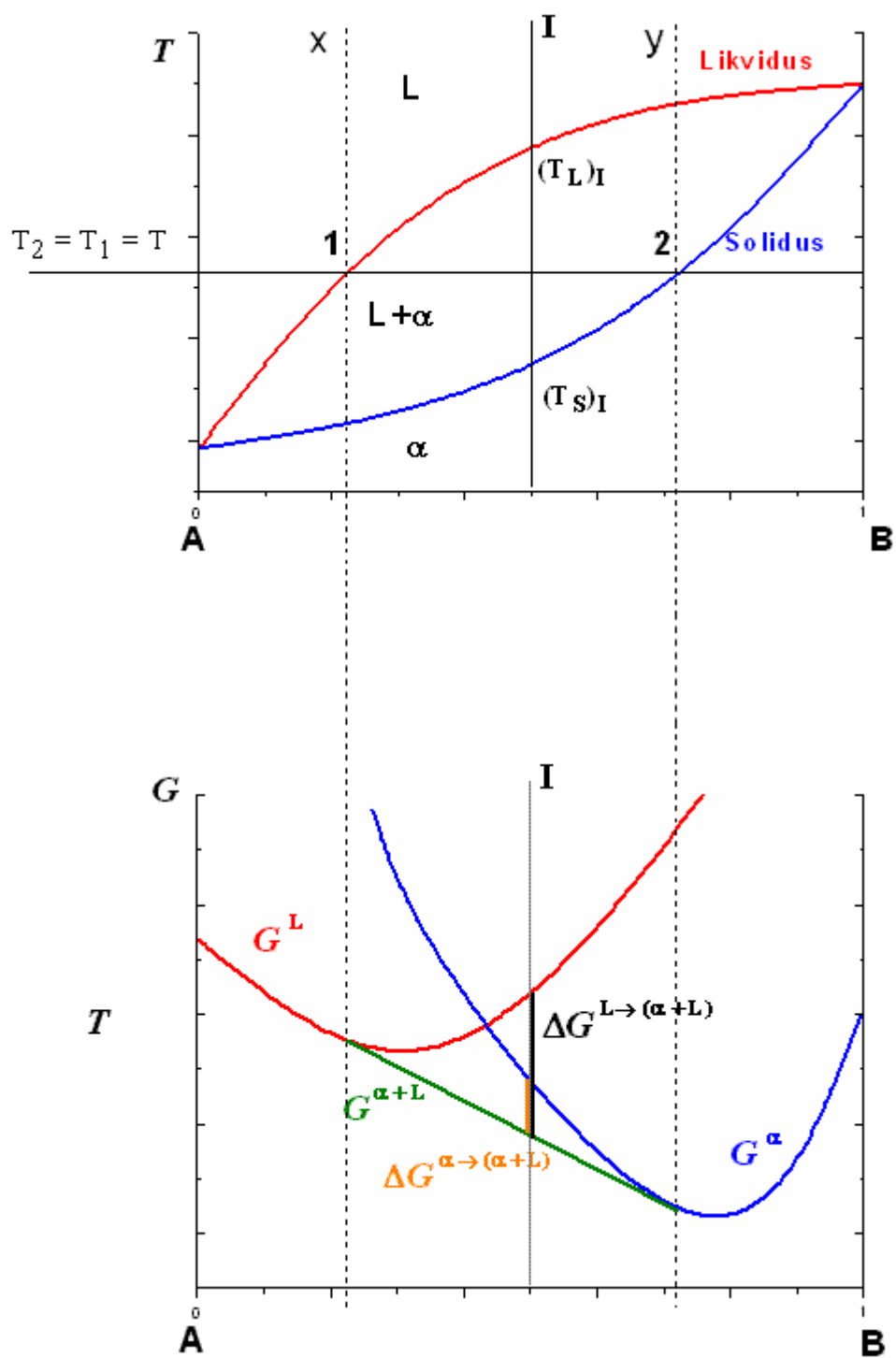
Určení hnací síly přeměny je jednoduché, pokud si dobře napíšeme rovnici přeměny:

- pro krystalizaci platí $\Delta G^{L \rightarrow (L+\alpha)} = G^{(L+\alpha)} - G^L < 0$,
- pro tavení $\Delta G^{\alpha \rightarrow (\alpha+L)} = G^{(\alpha+L)} - G^\alpha < 0$.

Potom už jen najdeme průsečíky čáry slitiny **I** s:

- čarou G^L a $G^{(L+\alpha)}$; vzdálenost bodů představuje hnací sílu krystalizace slitiny **I**,
- čarou G^α a $G^{(L+\alpha)}$; vzdálenost bodů představuje hnací sílu tavení slitiny **I**.

Pozn.: je nutné si uvědomit, že je-li zvolena jiná teplota přeměny T (jiné přehřátí nebo přechlazení), bude entalpický diagram vypadat jinak a tudíž i hodnoty ΔG budou jiné.



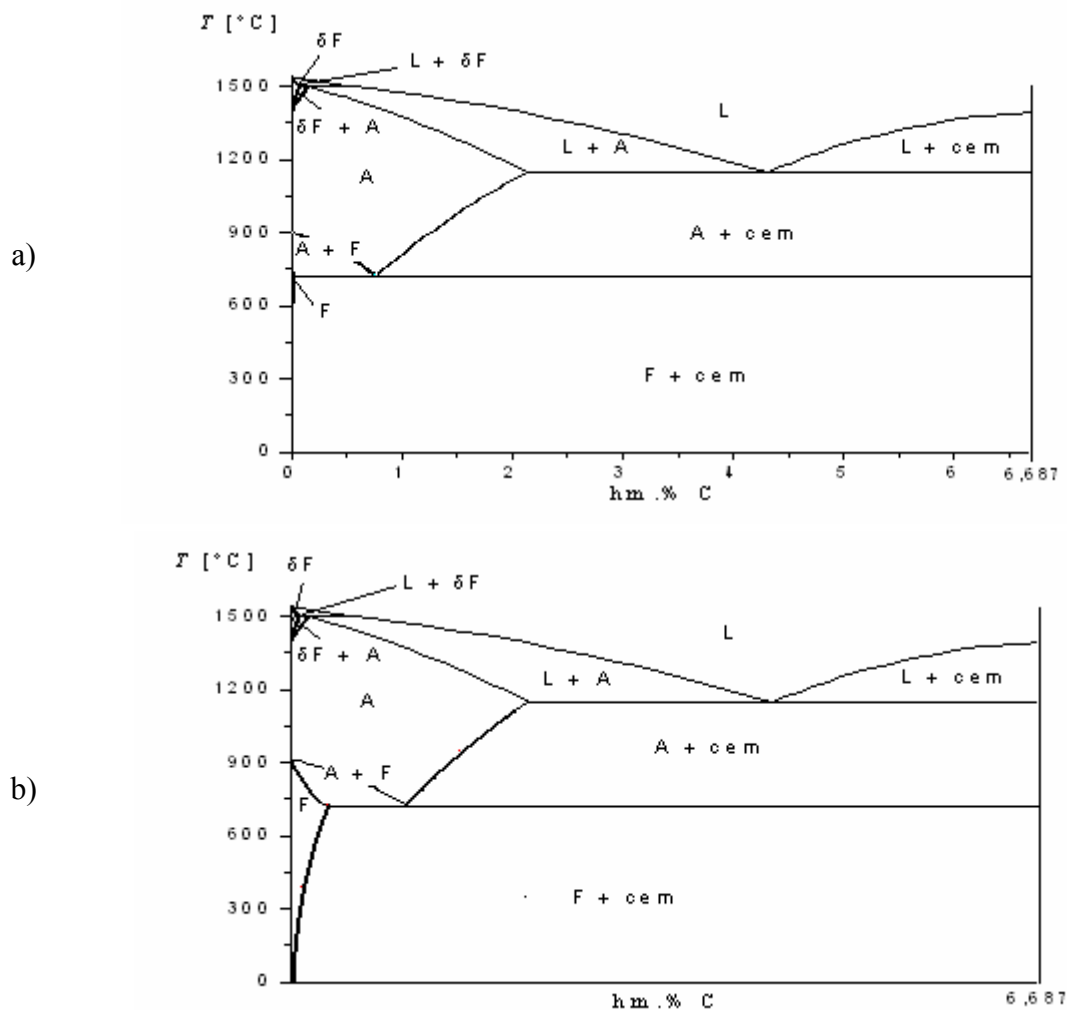
Obr. 4.2: Entalpický diagram soustavy dvou prvků s úplnou rozpustností pro teplotu T

5 Soustava Fe – Fe₃C

Diagram metastabilní soustavy Fe-C, neboli diagram Fe-Fe₃C je jeden z velmi důležitých binárních diagramů. Vyskytuje se v různých formách (fázový, strukturní); v této práci je pozornost věnována diagramu fázovému (**obr. 5.1 a**), neboť jen pro fázový diagram je možno konstruovat entalpické diagramy. V soustavě Fe-Fe₃C se vyskytují následující fáze:

- tavenina - L - materiál v tekutém stavu,
- delta ferit - δF - intersticiární tuhý roztok uhlíku v delta železe,
- austenit - A - intersticiární tuhý roztok uhlíku v gama železe,
- ferit - F - intersticiární tuhý roztok uhlíku v alfa železe,
- cementit - cem - chemická sloučenina, karbid triželeza (Fe₃C).

Je-li digram Fe-Fe₃C zobrazen v měřítku, je oblast výskytu feritu natolik malá, že téměř splývá s osou y (**obr. 5.1 a**), ve strojírenské praxi je však natolik významná, že v diagramu bývá často oblast feritu v odlišném měřítku než zbytek diagramu (tvar oblasti výskytu delta feritu zůstává zachován) (**obr. 5.1 b**).



Obr. 5.1: Diagram Fe-Fe₃C a) v měřítku b) s oblastí výskytu feritu ve zvětšeném měřítku

5.1 Základní přeměny probíhající v soustavě Fe-Fe₃C

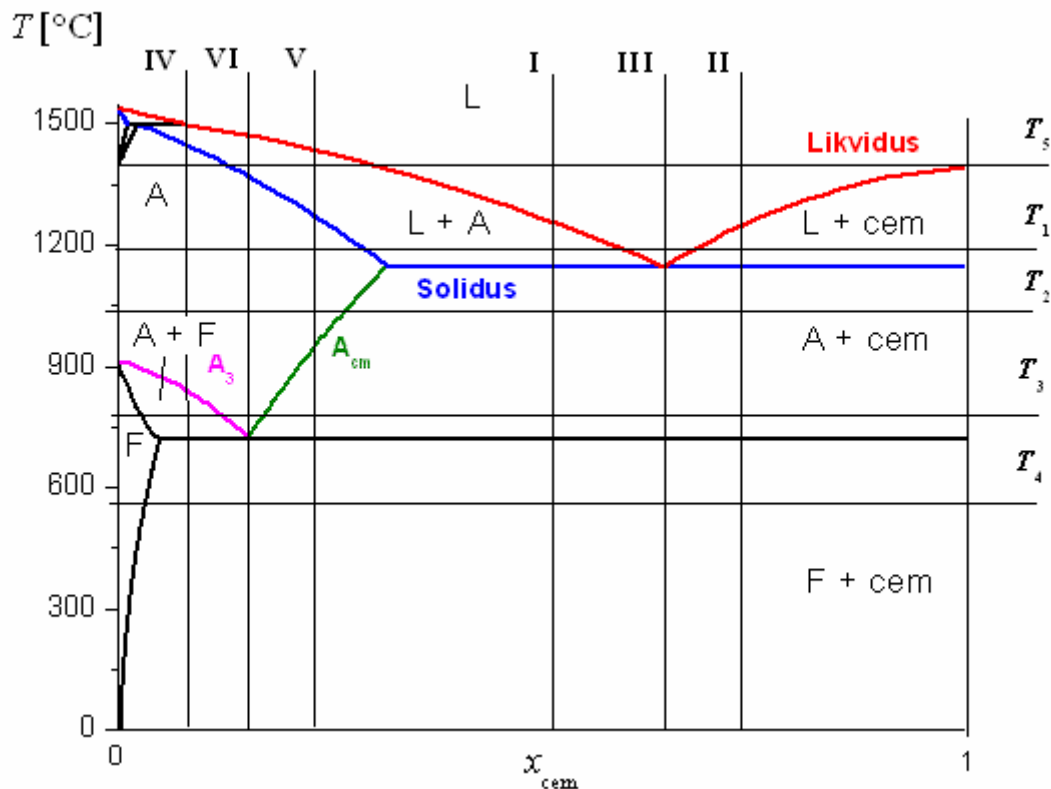
V soustavě Fe-Fe₃C probíhá v závislosti na změně teploty několik významných fázových přeměn.

Při ochlazování soustavy dochází k:

- primární krystalizaci podeutektické (slit **I**) a nadeutektické (slit **II**) bílé litiny
- eutektické krystalizaci eutektické (slit **III**), podeutektické (slit **I**) a nadeutektické (slit **II**) bílé litiny
- proeutektoidním přeměnám v podeutektoidní (slit **IV**) a nadeutektoidní oceli (slit **V**)
- eutektoidním přeměnám v eutektoidní (slit **VI**), podeutektoidní (slit **IV**) a nadeutektoidní (slit **V**) oceli

Při ohřevu soustavy dochází k:

- austenitizace eutektoidní (slit **VI**), podeutektoidní (slit **IV**) a nadeutektoidní (slit **V**) oceli
- tavení eutektické (slit **III**), podeutektické (slit **I**) a nadeutektické bílé litiny (slit **II**)
- tavení eutektoidní (slit **VI**), podeutektoidní (slit **IV**) a nadeutektoidní (slit **V**) oceli
pozn.: v entalpickém diagramu bude znázorněna pouze přeměna jedné z těchto slitin, ostatní probíhají principiálně totožně.



Obr. 5.2: Významné teploty a slitiny v diagramu Fe-Fe₃C

Tab. 5.1: Přehled významných fázových přeměn v soustavě Fe-Fe₃C

	Název přeměny	Slitina	Obsah C [hm. %]	Rovnovážná teplota přeměny	Teplota přeměny zvolená z obr. 5.2
Přeměny při ochlazení	primární krystalizace	podeutektická bílá litina	2,14 - 4,3	teplota likvidu pro danou koncentraci	$T_1 < T_L$
		nadeutektická bílá litina	4,3 - 6,687		
	eutektická krystalizace	podeutektická bílá litina	2,14 - 4,3	1147 °C (eutektická teplota)	$T_2 < 1147^\circ\text{C}$
		nadeutektická bílá litina	4,3 - 6,687		
		eutektická bílá litina	4,3		
	proeutektoidní přeměny	podeutektoidní ocel	lim 0 - 0,765	teplota A_3 resp. A_{cm} pro danou koncentraci	$T_3 < A_3; A_{cm}$
		nadeutektoidní ocel	0,768 - 2,14		
	eutektoidní přeměna	podeutektoidní ocel	lim 0 - 0,765	723 °C (eutektoidní teplota)	$T_4 < 723^\circ\text{C}$
		nadeutektoidní ocel	0,765 - 2,14		
		eutektoidní ocel	0,765		
Přeměny při ohřevu	austenitizace	podeutektoidní ocel	lim 0 - 0,765	723 °C	$T_3 > 723^\circ\text{C}$
		nadeutektoidní ocel	0,765 - 2,14		
		eutektoidní ocel	0,765		
	tavení	nadeutektoidní ocel	2,14 - 4,3	1147 °C	$T_1 > 1147^\circ\text{C}$
		eutektoidní ocel	4,3 - 6,687		
		eutektická bílá litina	4,3		
		podeutektoidní ocel	lim 0 - 0,765	teplota solidu pro danou koncentraci	neuveдена
		nadeutektoidní ocel	0,765 - 2,14		$T_5 > T_S$
		eutektoidní ocel	0,765		

5.2 Entalpické diagramy pro dané teploty, hnací síly přeměn ΔG

Následující entalpické diagramy budou vypracovány pro teploty zvolené v předchozí kapitole (**tab. 5.1**). Jsou v nich uváděny pouze fáze a jejich směsi podílející se na sledované fázové přeměně; fáze existující při vyšší či nižší teplotě mají volnou entalpii vyšší než zúčastněné fáze a pro zjednodušení diagramu nejsou uváděny.

5.2.1 Primární krystalizace podeutektické (I) a nadeutektické (II) bílé litiny

Zúčastněné fáze: tavenina, cementit, austenit

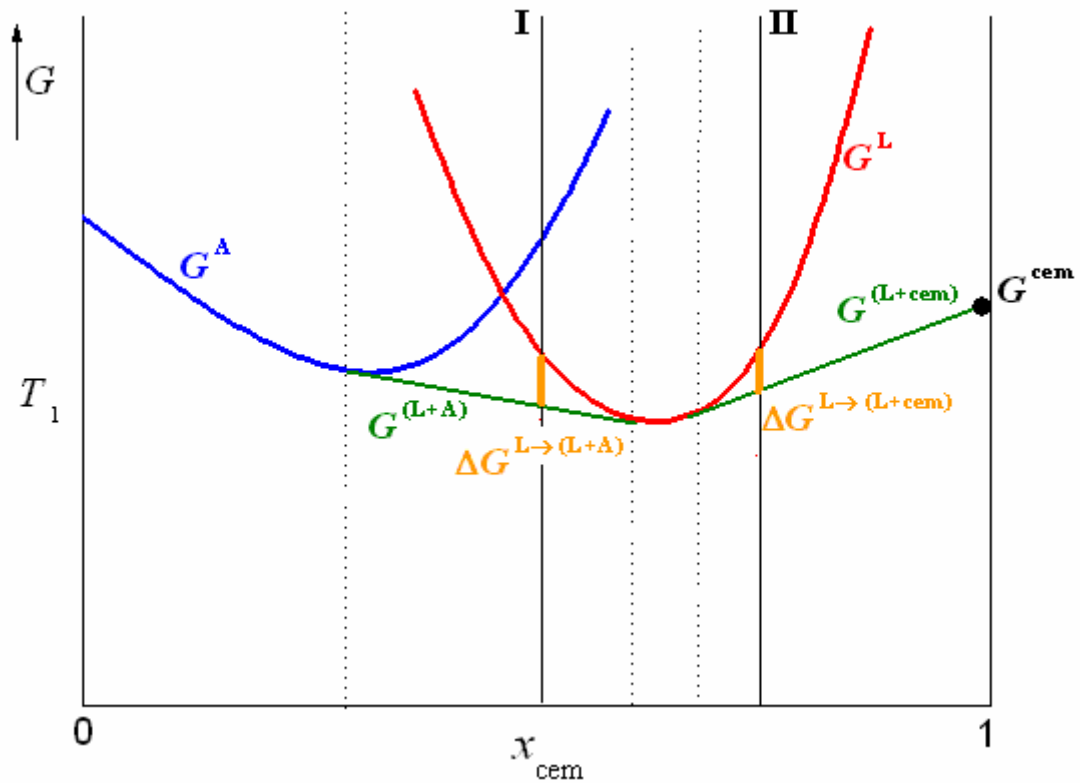
Směsi fází: tavenina + austenit, tavenina + cementit

Neuvedené fáze: delta ferit, ferit

Rovnice probíhajících přeměn:

$$\text{I: } \Delta G^{L \rightarrow (L+A)} = G^{(L+A)} - G^L$$

$$\text{II: } \Delta G^{L \rightarrow (L+cem)} = G^{(L+cem)} - G^L$$



5.2.2 Eutektická krystalizace eutektické (III), podeutektické (II) a nadeutektické (III) bílé litiny

Zúčastněné fáze: tavenina, cementit, austenit

Směsi fází: austenit + cementit

Pomocné směsi pro znázornění ΔG : tavenina + austenit, tavenina + cementit

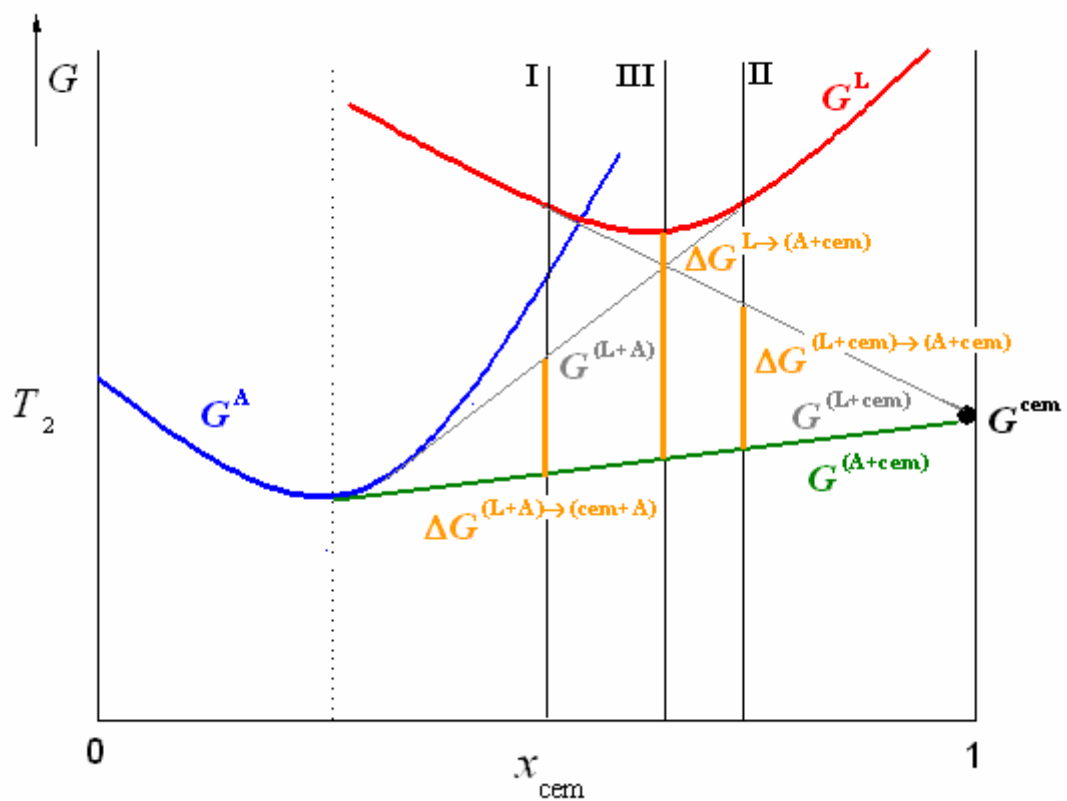
Neuvedené fáze: delta ferit, ferit

Rovnice probíhajících přeměn:

$$\text{I: } \Delta G^{(L+A) \rightarrow (cem+A)} = G^{(cem+A)} - G^{(L+A)}$$

$$\text{II: } \Delta G^{(L+cem) \rightarrow (A+cem)} = G^{(A+cem)} - G^{(L+cem)}$$

$$\text{III: } \Delta G^{L \rightarrow (A+cem)} = G^{(A+cem)} - G^L$$



5.2.3 Proeutektoidní přeměny v podeutektoidní (IV) a nadeutektoidní (V) oceli

Zúčastněné fáze: cementit, austenit, ferit

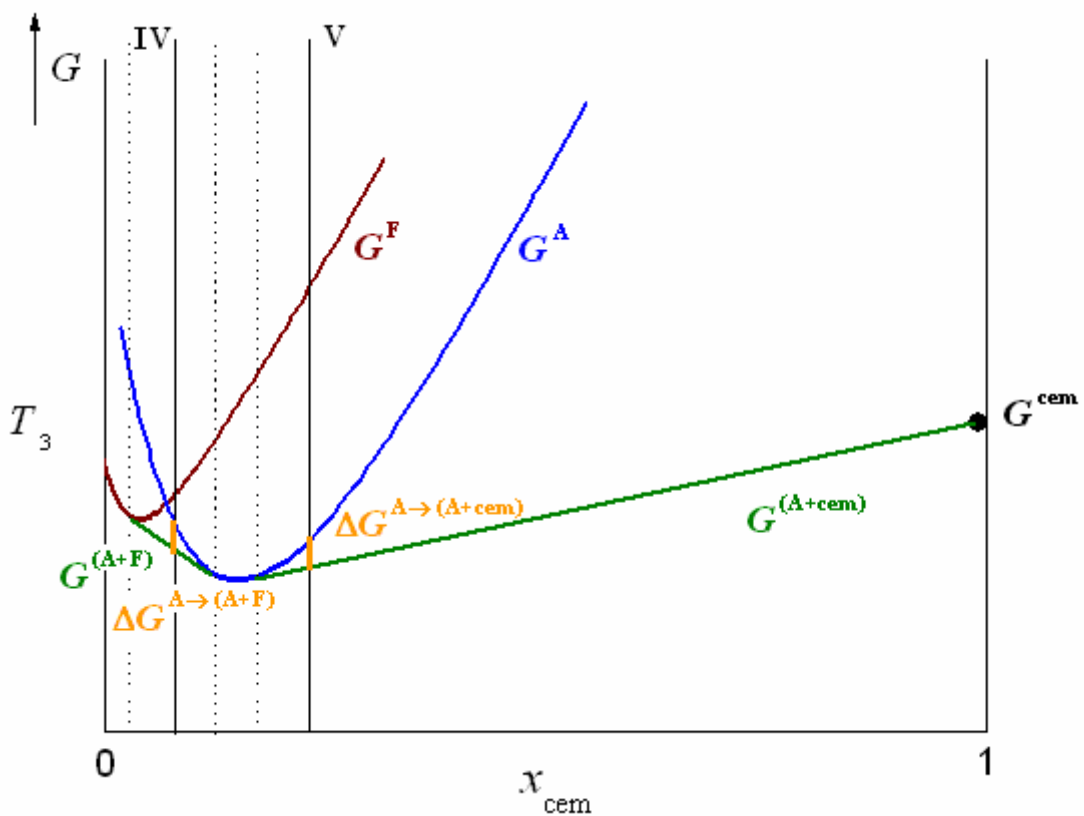
Směsi fází: austenit + cementit, ferit + austenit

Neuvedené fáze: delta ferit, tavenina

Rovnice probíhajících přeměn:

$$\text{IV} : \Delta G^{A \rightarrow (A+F)} = G^{(A+F)} - G^A$$

$$\text{V} : \Delta G^{A \rightarrow (A+cem)} = G^{(A+cem)} - G^A$$



5.2.4 Eutektoidní přeměny v eutektoidní (VI), podeutektoidní (IV) a nadeutektoidní (V) oceli

Zúčastněné fáze: cementit, austenit, ferit

Směsi fází: ferit + cementit

Pomocné směsi pro znázornění ΔG : ferit + austenit, austenit + cementit

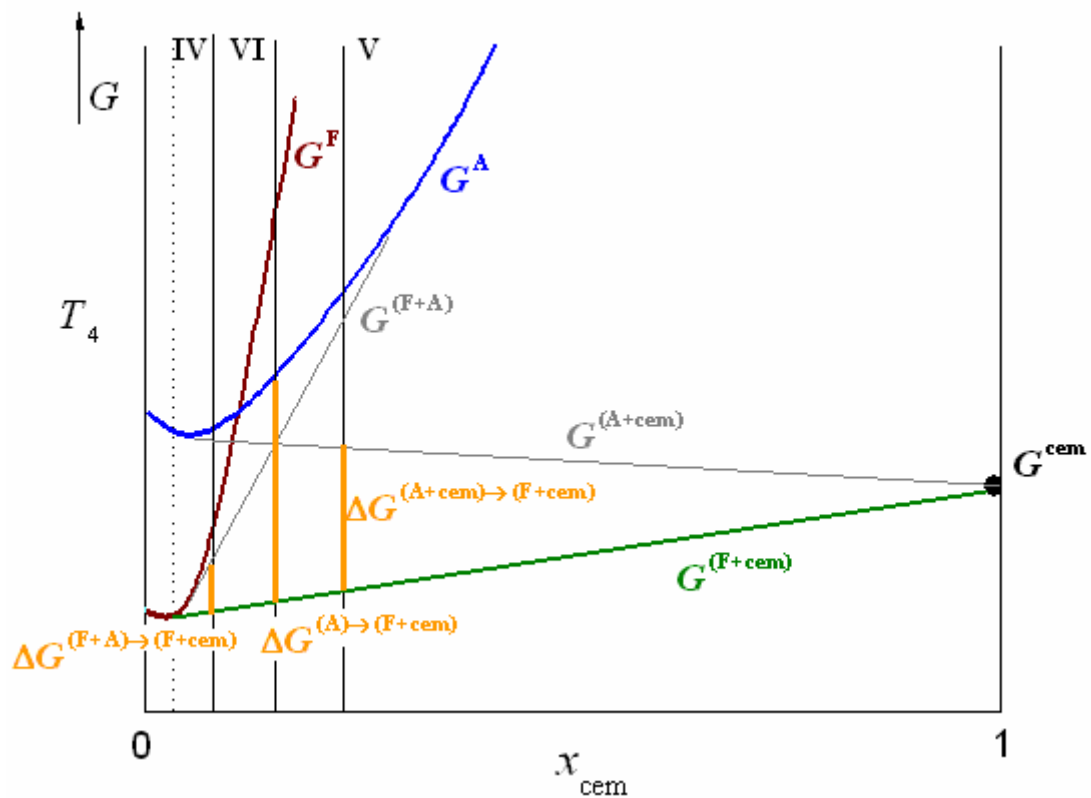
Neuvedené fáze: delta ferit, tavenina

Rovnice probíhajících přeměn:

$$\text{IV} : \Delta G^{(\text{F+A}) \rightarrow (\text{F+cem})} = G^{(\text{F+cem})} - G^{(\text{F+A})}$$

$$\text{V} : \Delta G^{(\text{A+cem}) \rightarrow (\text{F+cem})} = G^{(\text{F+cem})} - G^{(\text{A+cem})}$$

$$\text{VI} : \Delta G^{\text{A} \rightarrow (\text{F+cem})} = G^{(\text{F+cem})} - G^{\text{A}}$$



5.2.5 Austenitizace eutektoidní (VI), podeutektoidní (IV) a nadeutektoidní (V) oceli

Zúčastněné fáze: cementit, austenit, ferit

Směsi fází: ferit + austenit, austenit + cementit

Pomocné směsi pro znázornění ΔG : ferit + cementit

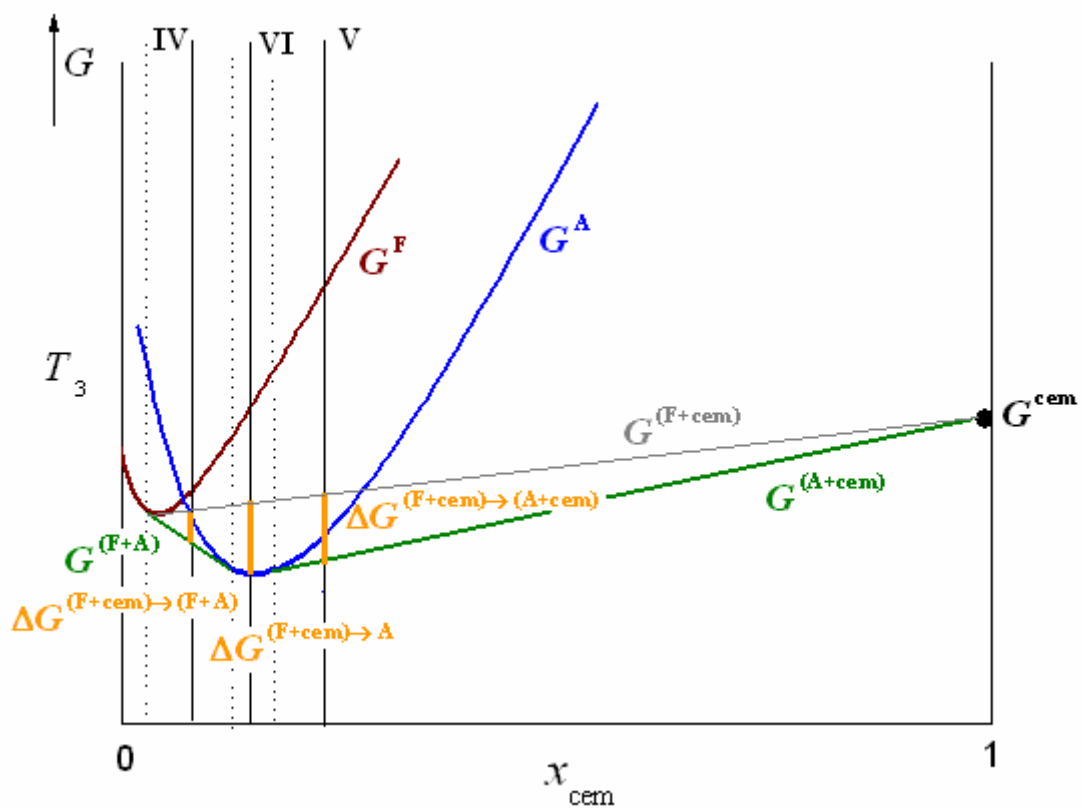
Neuvedené fáze: delta ferit, tavenina

Rovnice probíhajících přeměn:

$$\text{IV} : \Delta G^{(F+cem) \rightarrow (F+A)} = G^{(F+A)} - G^{(F+cem)}$$

$$\text{V} : \Delta G^{(F+cem) \rightarrow (A+cem)} = G^{(A+cem)} - G^{(F+cem)}$$

$$\text{VI} : \Delta G^{(F+cem) \rightarrow A} = G^A - G^{(F+cem)}$$



5.2.6 Tavení eutektické (III), podeutektické (I) a nadeutektické (II) bílé litiny

Zúčastněné fáze: tavenina, cementit, austenit

Směsi fází: tavenina + austenit, tavenina + cementit

Pomocné směsi pro znázornění ΔG : austenit + cementit

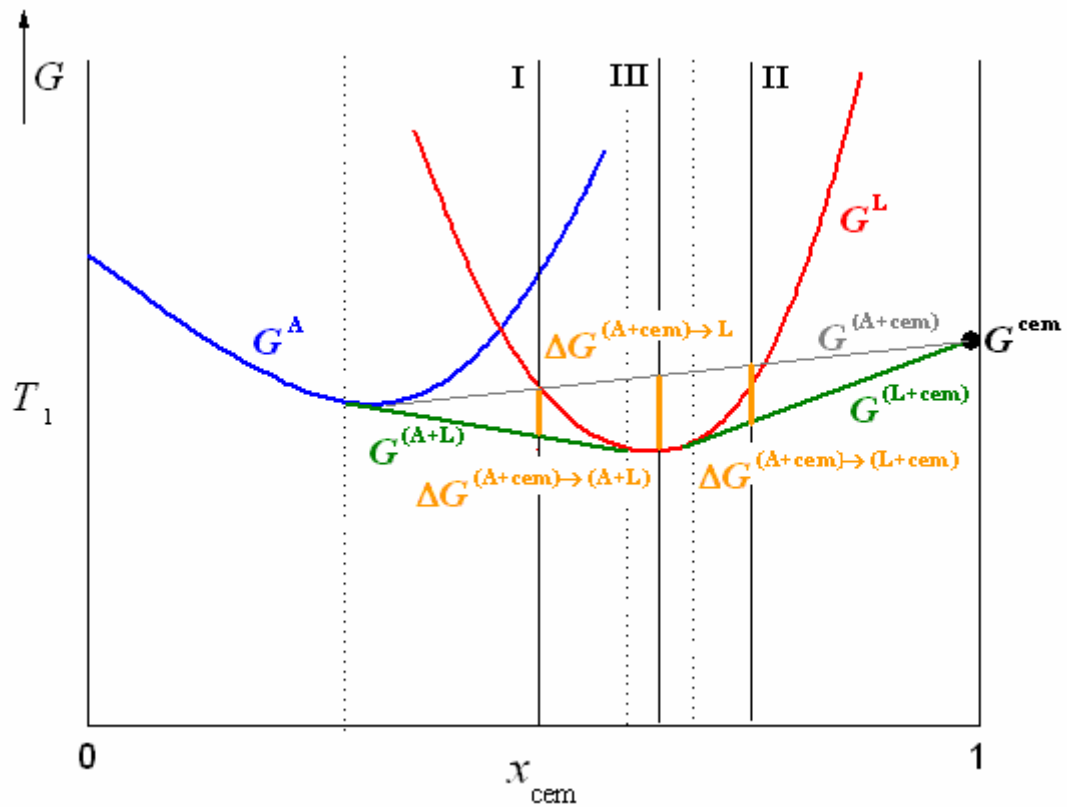
Neuvedené fáze: delta ferit, ferit

Rovnice probíhajících přeměn:

$$\text{I: } \Delta G^{(A+cem) \rightarrow (A+L)} = G^{(A+L)} - G^{(A+cem)}$$

$$\text{II: } \Delta G^{(A+cem) \rightarrow (L+cem)} = G^{(L+cem)} - G^{(A+cem)}$$

$$\text{III: } \Delta G^{(A+cem) \rightarrow L} = G^L - G^{(A+cem)}$$



5.2.7 Tavení eutektoidní (VI) a nadeutektoidní (V) oceli

Zvolená podeutektoidní slitina IV existuje při zvolené teplotě T_5 ještě ve stavu 100% asutenitu, k jejímu tavení dochází až při teplotě vyšší než je její teplota solidu. Její přeměna probíhá totožně s přeměnami slitin V a VI ($\Delta G^{A \rightarrow (A+L)} = G^{(A+L)} - G^A$).

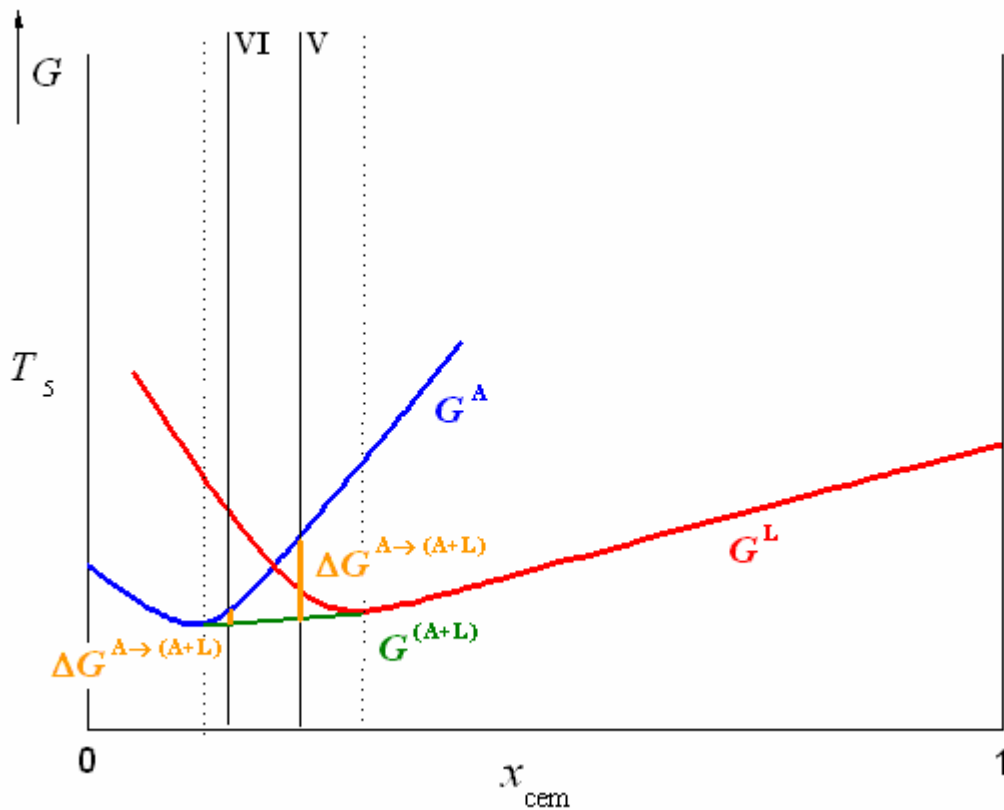
Zúčastněné fáze: tavenina, austenit

Směsi fází: tavenina + austenit

Neuvedené fáze: delta ferit, ferit

Rovnice probíhající přeměn:

$$\text{V, VI: } \Delta G^{A \rightarrow (A+L)} = G^{(A+L)} - G^A$$



6 Závěr

Předložená závěrečná práce se zabývala problematikou termodynamiky fázových přeměn, rovnovážných a entalpických diagramů, a to jak z všeobecného hlediska, tak přímo v soustavě Fe-C.

Byla popsána souvislost mezi termodynamikou a rovnovážnými a entalpickými diagramy a mezi těmito diagramy navzájem, a zároveň praktické použití entalpických diagramů.

V druhé části práce byla věnována pozornost soustavě Fe-C, zvláště konstrukci entalpických diagramů pro její metastabilní formu Fe-Fe₃C, a příkladům jejich využití při určování hnací síly charakteristických přeměn vybraných slitin.

Rovnovážné a entalpické diagramy je možné sestavit i pro stabilní soustavu Fe-C – jsou velmi podobné diagramům sestaveným pro soustavu Fe-Fe₃C, i jejich použití je obdobné, hlavní rozdíl je v tom, že namísto cementitu se zde vyskytuje grafit. Z uvedených důvodů nebyla těmto diagramům v předložené práci věnována pozornost.

Byla snaha formulovat a vysvětlovat problémy tak, aby byly pokud možno pochopitelné i laikovi, čehož bylo docíleno.

Použitá literatura

- [1] ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. *The Science and Engineering of Materials*, Thomson Learning: Londýn, 2003
- [2] DOLEŽAL, P.; KOUŘIL, M. *Laboratorní cvičení BUM 08-08 Termická analýza.* /online/. Dostupné z WWW:
<http://ime.fme.vutbr.cz/files/vyuka/BUM/08-termicka%20analyza.pdf>
- [3] MÜNSTEROVÁ, E. a kol. *Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu. Vysoké učení technické.*: Brno 1989
- [4] NOVOTNÁ, E. *Laboratorní cvičení FM 6 Určování termodynamické aktivity prvků A, B metodou nosného plynu a výpočtem pomocí Gibbs-Duhemovy a Duhem-Margulesovy rovnice.*/online/. Dostupné z WWW:
<http://ime.fme.vutbr.cz/files/vyuka/5FM/FM6Termodynamika%20roztoku.DOC>
- [5] NOVOTNÁ, E. *Rovnováha fází.*/online/. Dostupné z WWW:
<http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/nomd/rovnovaha%20fazi.doc>
- [6] NOVOTNÁ, E. *Úvod do termodynamiky materiálů.*/online/. Dostupné z WWW:
<http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/nomd/uvod%20termod%20mater.doc>
- [7] Ústní sdělení - NOVOTNÁ, E.
- [8] PAVELEK, M. a kol. *Termomechanika*, Akademické nakladatelství CERM, s.r.o.: Brno 2003
- [9] PODRÁBSKÝ, T. *Kovové materiály.*/online/. Dostupné z WWW:
<http://ime.fme.vutbr.cz/files/vyuka/BUM/08-BUM.ppt>
- [10] PTÁČEK, L. a kol. *Nauka o materiálu I.* Akademické nakladatelství CERM, s.r.o.: Brno 2003