

Review Paper

URČOVÁNÍ FÁZOVÝCH DIAGRAMŮ OXIDOVÝCH SOUSTAV
S VYUŽITÍM TERMODYNAMICKÝCH ZÁKONITOSTÍ

PAVEL HOLBA, MILOŠ NEVŘIVA

Fyzikální ústav ČSAV, Na Slovance 2, 180 49 Praha 8

I. ÚVOD

Jednou ze základních úloh materiálového výzkumu je vyhledávání perspektivních materiálů, spojené s hledáním vhodného postupu jejich přípravy. V souvislosti s rostoucím významem nových materiálů roste i potřeba informací, které by usnadnily řešení této úlohy. Z tohoto hlediska jsou zvláště důležité údaje o rovnovážných fázových poměrech v rozmanitých anorganických soustavách uložené ve fázových diagramech.

Klasickou cestou určování fázových diagramů je cesta experimentální. Údaje o empiricky zjištěných fázových poměrech pro zvolený soubor výchozích chemických složení soustavy a teplot jsou uváděny do vzájemných souvislostí s cílem odhadnout polohu a tvar jednotlivých křivek fázového diagramu. Tento odhad je pak dalšími pokusy prověřován a zpřesňován. Je zřejmé, že tento postup je časově velmi náročný; spolehlivé určení křivek fázového diagramu binární soustavy představuje často několik let týmové práce. Proto nepřekvapuje, že do dnešního dne byly určeny fázové diagramy jen zhruba pro desetinu existujících oxidových binárních soustav a podíl prozkoumaných ternárních systémů je zcela nepatrný.

Nedostatek empirických poznatků o fázových poměrech vedl již dávno ke snahám využít zákonitostí heterogenní rovnováhy, modelů termodynamického chování fází a termodynamických konstant chemických individuů k matematické syntéze fázových diagramů (1), (2), (3). Tyto snahy narážely na skutečnost, že u soustav, jejichž fázový diagram nebyl znám, nebyl obvykle k dispozici ani potřebný soubor dostatečně spolehlivých termodynamických dat. Vedle toho, porovnání vypočtených diagramů s experimentálními ukázalo, že výsledky výpočetního postupu jsou málo spolehlivé, zřejmě proto, že reálné chování fází se často výrazně liší od chování, které předpokládají použité termodynamické modely.

Konstrukci křivek fázového diagramu z fázových poměrů experimentálně určených v několika bodech soustavy a matematický výpočet těchto křivek, založený na fyzikálně chemických zákonitostech, můžeme chápat jako dvě krajní varianty postupů určování fázových diagramů. Nevýhodou prvního je časová náročnost, nevýhodou druhého je nízká spolehlivost výsledků. Naléhavá potřeba získat co nejrychleji alespoň přibližné údaje o poloze a tvaru křivek fázových diagramů vedla k rozpracování postupu, který využívá v maximální míře výhody obou krajních variant. Tento postup lze charakterizovat tím, že empirické relativně snadno dostupné poznatky o soustavě jsou v první — analytické fázi postupu — využity k doplnění termodynamických parametrů a v druhé — syntetické fázi — jsou tyto parametry využity pro výpočet křivek diagramu.

Tato práce uvádí obecný teoretický základ výpočtu fázových diagramů a předkládá racionální postup určení fázového diagramu, aplikovaný na soustavách PbO—Ga₂O₃, PbO—Gd₂O₃, PbO—Fe₂O₃, Gd₂O₃—Ga₂O₃ a PbO—Gd₃Ga₅O₁₂.

2. FÁZOVÉ POMĚRY A GIBBSOVA ENERGIE

Fázovým diagramem chemické soustavy rozumíme obecně takový soubor informací o rovnovážných stavech soustavy, který umožňuje přiřadit zadanému celkovému chemickému složení a teplotě soustavy údaje o počtu, množství a chemickém složení jednotlivých rovnovážně koexistujících fází (údaje o rovnovážných fázových poměrech).

Označíme-li n_i^t celkový počet molů složky i v soustavě a n_i^φ počet molů složky i ve fázi φ , můžeme vyjádřit celkové složení soustavy pomocí totálních molárních zlomků X_i^t

$$X_i^t = n_i^t / \sum_i n_i^t \Rightarrow \sum_i X_i^t = 1 \quad (1)$$

a chemické složení fází (φ) skrze molární zlomky X_i^φ

$$X_i^\varphi = n_i^\varphi / \sum_i n_i^\varphi \Rightarrow \sum_i X_i^\varphi = 1. \quad (2)$$

Množství jednotlivých fází v soustavě můžeme vyjádřit fázovými zlomky

$$\xi_\varphi = \sum_i n_i^\varphi / \sum_i n_i^t \Rightarrow \sum_\varphi \xi_\varphi = 1. \quad (3)$$

Z povahy zavedených veličin X_i^t , X_i^φ , ξ_φ je zřejmé, že pro každé i platí

$$X_i^t = \sum_\varphi \xi_\varphi \cdot X_i^\varphi. \quad (4)$$

Fázový diagram obecně umožňuje pro zadaný soubor hodnot X_i^t , T určit soubor hodnot X_i^φ a ξ_φ (údaje o fázových poměrech) a naopak.

Fázové poměry v heterogenní soustavě jsou obecně určeny podmínkou, že Gibbsova volná energie soustavy dosahuje (při zadaném celkovém složení a teplotě) nejvyšší možné hodnoty. Důsledkem této podmínky je, že chemické potenciály μ_i libovolné složky i mají stejnou hodnotu pro koexistující fáze (např. α a β)

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta. \quad (5)$$

Soustavu rovností chemických potenciálů můžeme převést na soustavu rovnic (podmínek rovnováhy), v nichž vystupují molární Gibbsovy energie jednotlivých koexistujících fází (G_m^α , G_m^β) a jejich derivace podle složení (vyjádřeného molárními zlomky X_i^α , X_i^β)

$$\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial X_i^\alpha} = \frac{G_m^\alpha - G_m^\beta}{X_i^\alpha - X_i^\beta}. \quad (6)$$

Základním problémem využití rovnice (6) pro určení fázových diagramů je vyjádření molárních Gibbsových energií jednotlivých fází jako funkcí teploty a složení (molárních zlomků)

$$G_m^\varphi = f(X_1^\varphi, \dots, X_i^\varphi, \dots, T). \quad (7)$$

Pro teplotní závislost je známo, že v úzkém teplotním intervalu je zhruba lineární a vyjadřujeme ji rovnicí

$$G_m^\varphi = H_m^\varphi - T \cdot S_m^\varphi, \quad (8)$$

kde H_m^φ a S_m^φ jsou molární entalpie a molární entropie fáze φ . Pro koncentrační závislost existuje více možností. Základní je model ideálního roztoku, ve kterém

$$H_m^\varphi = \sum_i H_i^\varphi X_i^\varphi, \quad (9)$$

$$S_m^\varphi = \sum_i X_i^\varphi (S_i^\varphi + RT \ln X_i^\varphi),$$

kde H_i^φ , S_i^φ jsou molární entalpie a entropie čistých složek i v modifikaci shodné s modifikací směsné fáze φ .

Model ideálního chování (9) je odvozen pro roztoky konstituované z molekul či atomů. Pro iontové směsi formuloval model ideálního chování Temkin [4]; model je obdobný s modelem (9), avšak molární zlomky X_i^φ jsou nahrazeny iontovými zlomky Y_j^φ definovanými vztahem

$$Y_j^\varphi = N_j^\varphi / \sum_{j \in \text{sgn}(j)} N_j^\varphi, \quad (10)$$

kde N_j^φ je počet iontů druhu j a ve jmenovateli jsou sečteny ionty se stejným znaménkem náboje jako má druh j . Jestliže chceme, aby model (9) vyjadřoval ideální chování iontové fáze, musíme volit makroskopické složky tak, aby molární zlomky byly zároveň iontovými zlomky. V soustavě PbO—Ga₂O₃ volíme namísto složky Ga₂O₃ složku GaO_{3/2}. Molární zlomky $X_{\text{GaO}_{3/2}}$ a X_{PbO} pak odpovídají iontovým zlomkům $Y_{\text{Ga}^{3+}}$ a $Y_{\text{Pb}^{2+}}$ a model (9) pak vyjadřuje ideální chování směsi kationtů Ga³⁺ a Pb²⁺.

Další poněkud složitější aproximaci koncentrační závislosti představuje model regulárního chování [5], ve kterém

$$H_m^\varphi = \sum_{i=1}^N X_i^\varphi (H_i^\varphi + \sum_{j=i+1}^N \Omega_{ij} X_j^\varphi),$$

$$S_m^\varphi = \sum_{i=1}^N X_i^\varphi (S_i^\varphi + RT \ln X_i^\varphi), \quad (11)$$

kde symbolem Ω_{ij} se označují interakční parametry.

Model ideálního i regulárního chování vede k symetrické závislosti Gibbsovy energie na složení. Reálné chování však často vykazuje asymetrický průběh. Nejjednodušší úpravou regulárního modelu na asymetrický tvar je zavedení interakčního parametru lineárně závislého na složení

$$\Omega_{ij} = \Omega_{ij}^0 \cdot (1 + \sum_{k=1}^N \kappa_{ij}^{(k)} X_k^\varphi). \quad (12)$$

Výsledný asymetrický kvaziregulární model směsné fáze je pak vyjádřen rovnicemi

$$H_m^\varphi = \sum_{i=1}^N X_i^\varphi [H_i^\varphi + \sum_{j=i+1}^N \Omega_{ij}^0 \cdot (1 + \sum_{k=1}^N \kappa_{ij}^{(k)} X_k^\varphi) \cdot X_j^\varphi],$$

$$S_m^\varphi = \sum_{i=1}^N X_i^\varphi (S_i^\varphi + RT \ln X_i^\varphi), \quad (13)$$

kde $\kappa_{ij}^{(k)}$ je koeficient lineární závislosti interakčního parametru Ω_{ij} na obsahu X_k^φ složky k .

3. MODELÝ TERMODYNAMICKÉHO CHOVÁNÍ FÁZÍ [6]

S ohledem na potřeby výpočetního postupu (viz dále) byl navržen soubor zjednodušujících předpokladů a modelových závislostí pro Gibbsovu energii fází tak, aby tyto závislosti obsahovaly co nejmenší počet termodynamických parametrů a přitom byly dostatečně flexibilní, aby postihly zvláštnosti reálného termodynamického chování.

a) Taveniny čistých složek

Pro zjednodušení výpočtů je výhodné volit hodnoty entalpií a entropií v soustavě tak, že entalpie a entropie čistých roztavených složek jsou při libovolné teplotě nulové:

$$H_i^L(T) = H_m^L(T, X_i^L = 1) = 0, \quad (14)$$

$$S_i^L(T) = S_m^L(T, X_i^L = 1) = 0,$$

takže

$$G_i^L(T) = G_m^L(T, X_i^L = 1) = 0. \quad (15)$$

b) Krystalické čisté složky

Gibbsova energie tání čisté složky $\Delta G_i^M (= G_i^L - G_i^S)$ vyjadřuje rozdíl mezi Gibbsovými energiemi roztavené (G_i^L) a krystalické (G_i^S) složky, takže vzhledem k (15)

$$G_i^S = -\Delta G_i^M.$$

Gibbsova energie tání může být vyjádřena pomocí entalpie ΔH_i^M a entropie tání ΔS_i^M

$$\Delta G_i^M = \Delta H_i^M - T \cdot \Delta S_i^M.$$

Vzhledem k tomu, že při rovnovážné teplotě tání T_i^M nabývá Gibbsova energie tání nulové hodnoty

$$\Delta G_i^M(T = T_i^M) = 0 = \Delta H_i^M - T_i^M \cdot \Delta S_i^M,$$

můžeme Gibbsovu energii vyjádřit pomocí entalpie ΔH_i^M a teploty tání T_i^M

$$G_i^S = (-\Delta G_i^M) = -\Delta H_i^M(1 - T/T_i^M). \quad (16)$$

c) Krystalické intermediární fáze

Molární Gibbsovu energii intermediární krystalické fáze γ může vyjádřit dvěma způsoby. První z nich předpokládá znalost entalpie (ΔH_γ^F) a entropie (ΔS_γ^F) slučování fáze z čistých krystalických složek. Pro fázi γ se složením X_i^γ vyjádříme molární Gibbsovu energii G_m^γ rovnicí

$$G_m^\gamma(T) = \Delta H_\gamma^F(T) - T \cdot \Delta S_\gamma^F(T) - \sum_i X_i^\gamma \cdot G_i^S. \quad (17)$$

Druhý využívá znalosti teploty T_γ^M a entalpie ΔH_γ^M kongruentního tání fáze γ

$$G_m^\gamma = -\Delta H_\gamma^M(1 - T/T_\gamma^M) - G_m^L(X_i^\gamma), \quad (18)$$

kde $G_m^L(X_i^\gamma)$ je Gibbsova energie směsné taveniny, jejíž složení je stejné jako složení intermediární fáze γ .

d) Směsná tavenina

U taveniny vycházíme z asymetrického kvaziregulárního modelu (13). Vzhledem k (2), (8) a (15) nalezneme pro molární Gibbsovu energii N -složkové taveniny

$$G_m^L = \sum_{i=1}^N X_i^L [RT \ln X_i^L + \sum_{j=i+1}^N \bar{\Omega}_{ij} X_j^L (1 + \sum_{k \neq i}^N k_{ij}^{(k)} X_k^L)], \quad (19)$$

kde

$$\bar{\Omega}_{ij} = \Omega_{ij}^0 \cdot (1 + \kappa_{ij}^{(1)}) \quad (20)$$

$$k_{ij}^{(k)} = (\kappa_{ij}^{(k)} - \kappa_{ij}^{(1)}) / (1 + \kappa_{ij}^{(1)}) \quad (21)$$

Počet termodynamických parametrů (P) asymetrického modelu je pro N -složkovou taveninu určen výrazem

$$P = N^2 \cdot (N - 1) / 2. \quad (22)$$

Asymetrický model binární taveniny zahrnuje tedy 2 parametry ($\bar{\Omega}_{12}$ a $k_{12}^{(2)}$), ternární 9 parametrů (z nich 6 lze převzít z podřízených binárů) a kvarternární 24 parametrů (všechny lze převzít z podřízených ternárů).

4. URČENÍ TERMODYNAMICKÝCH PARAMETRŮ Z EMPIRICKÝCH DAT A VLASTNÍ VÝPOČET FÁZOVÉHO DIAGRAMU

Pro výpočet křivek fázového diagramu je nezbytné dosadit do modelů termodynamického chování fází číselné hodnoty parametrů, jako jsou ΔH_φ^M , T_φ^M (entalpie a teploty kongruentního tání), $\bar{\Omega}_{ij}$, $k_{ij}^{(k)}$ (interakční parametry směsné taveniny) a další. Část těchto údajů může být převzata z tabulek termodynamických konstant, avšak část není v literatuře dostupná. Proto je nezbytné využít k určení chybějících hodnot termodynamických parametrů některé další dílčí empirické poznatky o chování soustavy a jejích fází.

Jakkoliv je podrobné experimentální určení fázového diagramu časově náročné, lze v laboratoři (vybavené např. diferenční termickou analýzou — DTA a rtg difraktometrem) získat poměrně rychle některé základní charakteristiky rovnovážného chování studované soustavy. Metodou DTA lze určit chybějící údaje o teplotách a entalpiích tání krystalických fází a určit teploty eutektika či peritektika [7]. Náročnějšími experimenty můžeme dále odhadnout chemické složení eutektické či peritektické taveniny, popř. entalpii tání eutektické směsi či entalpii inkongruentního tání. Z výsledků rtg difrakce na zakalených i pomalu chlazených vzorcích je pak možné prověřit správnou interpretaci křivek termické analýzy, popř. zpřesnit údaje o chemickém složení intermediárních fází [8]. Část takto získaných empirických údajů může být do modelů dosazena přímo. Využití ostatních poznatků je možné jen prostřednictvím soustavy rovnic, které uvádějí empirická data do vzájemné souvislosti s chybějícími parametry termodynamických modelů [6].

Těmito rovnicemi jsou například podmínky heterogenní rovnováhy při eutektické a peritektické teplotě, bilance entalpií při eutektickém a inkongruentním tání atd. Známe-li například eutektickou teplotu T_E a složení eutektické taveniny X_i^E , můžeme využít pro určení chybějících parametrů $N \cdot (N - 1)$ nezávislých rovnic — podmínek heterogenní rovnováhy, např.

$$\frac{\partial G_m^L(X_i^E, T_E)}{\partial X_i^L} = \frac{G_m^L(X_i^E, T_E) - G_m^\varphi(T_E)}{X_i^E - X_i^\varphi}, \quad (23)$$

kde označuje některou z krystalických koexistujících fází.

Při znalosti teploty inkongruentního tání fáze $\gamma(T_\gamma^P)$ a složení peritektické taveniny X_i^P můžeme využít $N(N - 1)$ obdobných rovnic, např.

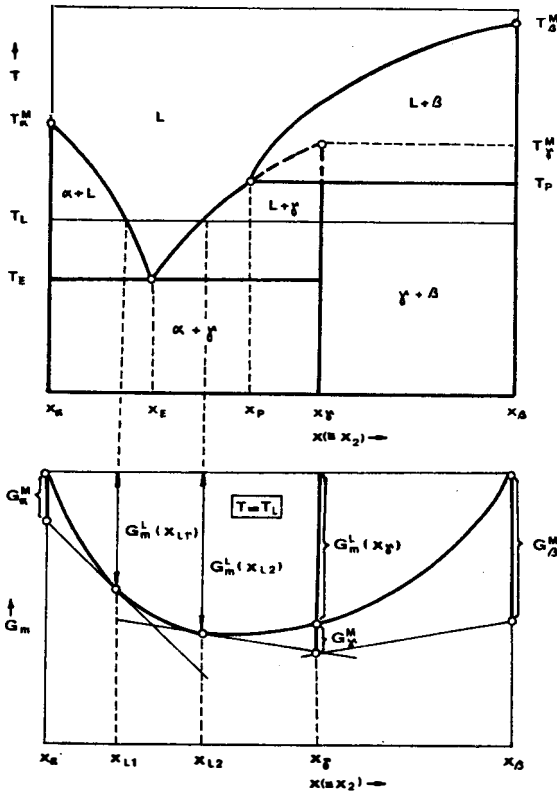
$$\frac{\partial G_m^L(X_i^P, T_\gamma^P)}{\partial X_i^L} = \frac{G_m^L(X_i^P, T_\gamma^P) - G_m^\gamma(T_\gamma^P)}{X_i^P - X_i^\gamma}. \quad (24)$$

Znalost entalpie tání eutektické směsi ΔH_*^E využijeme prostřednictvím bilance [9]

$$\Delta H_*^E = H_m^L(X_i^E) - \sum_\varphi \xi_\varphi^E H_m^\varphi, \quad (25)$$

kde ξ_φ^E je vektor fázových zlomků, které určíme řešením soustavy lineárních rovnic

$$X^E = \sum_\varphi \xi_\varphi^E \cdot X_i^\varphi. \quad (26)$$



Obr. 1. Schematický fázový diagram a odpovídající závislosti Gibbsovy energie (G_m) na složení (x).

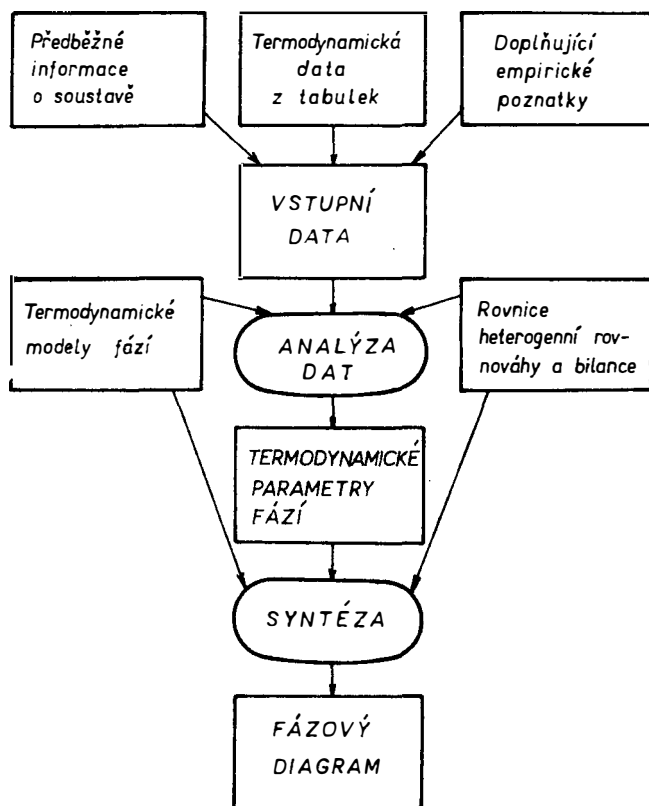
Podobně využijeme případnou znalost entalpie inkongruentního tání fáze γ (ΔH_γ^P) s využitím bilance [9]

$$\Delta H_\gamma^P = \xi_L^P \cdot H_m^L(X_i^P) + \sum_{\varphi \neq L} \xi_\varphi^P H_m^\varphi - H_m^L(X_i^\gamma) + \Delta H_\gamma^M, \quad (27)$$

kde ΔH_γ^M je entalpie *hypotetického kongruentního* tání fáze γ a ξ_φ^P (včetně $\xi_{\varphi=L}^P$) jsou fázové zlomky určené řešením soustavy lineárních rovnic

$$x_i^\gamma = \sum_{\varphi} \xi_\varphi^P X_i^\varphi. \quad (28)$$

S ohledem na skladbu dostupných empirických údajů a na charakter použitých termodynamických modelů fází vytvoříme soustavu z rovnic typu (23) — (28). Jejím řešením pak určíme chybějící číselné hodnoty parametrů v termodynamických modelech fází.



Obr. 2. Schéma racionálního postupu určení fázového diagramu.

Po určení všech potřebných termodynamických parametrů můžeme provést vlastní výpočet (syntézu) křivek fázového diagramu. Například, křivku likvidu (závislost mezi složením taveniny x_L , která je v rovnováze s krystalickou fází α a teplotou likvidu T_L) vypočteme jako řešení x_L z rovnice

$$\frac{dG_m^L(x_L, T_L)}{dx_L} = \frac{G_m^L(x_L, T_L) - G_\varphi^m(T_L)}{x_L - x_\varphi} \quad (29)$$

pro zadanou posloupnost $T_L(x_L = X_2^L, x_\varphi = X_2^L)$. Navržený postup racionálního určení fázového diagramu může být vyjádřen schématem, které uvádí obr. 2.

5. APLIKACE

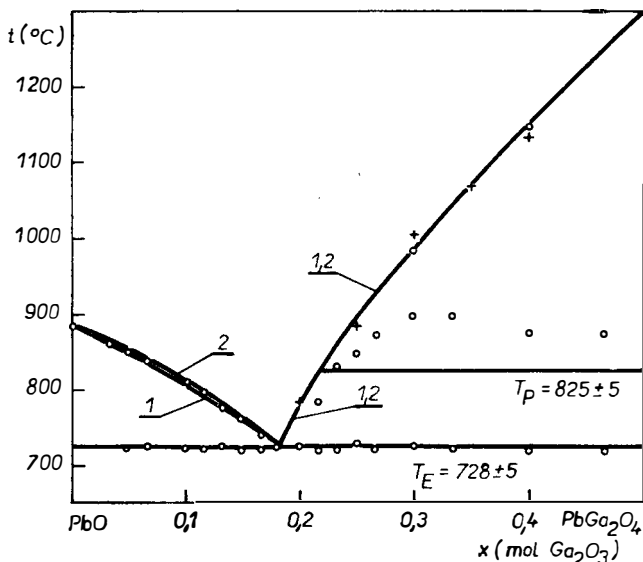
Soustava PbO—Ga₂O₃

Studie soustavy (10—14) ukázaly, že v ní existuje jediná intermediární fáze — inkongruentně tající PbGa₂O₄. Vlastní empirické poznatky a údaje převzaté z literatury poskytují následující soubor vstupních údajů:

- a) eutektikum [13] ($x_E = 0,185$; $T_E = 1001$ K; $x_\alpha = 0$; $\Delta H_\alpha^E = 26,7$ kJ/mol),
- b) peritektikum [13] ($x_P = 0,215$; $T_P = 1098$ K; $x_\gamma = 2/3$),
- c) tání PbO [15] ($x_\alpha = 0$; $T_\alpha^M = 1158$ K; $\Delta H_\alpha^M = 27,5$ kJ/mol),
- d) tání Ga₂O₃ [16] ($x_\beta = 1$; $T_\beta^M = 1998$ K; $\Delta H_\beta^M = 46,2$ kJ/mol*).

Pro určení chybějících termodynamických parametrů (ΔH_γ^M , T_γ^M , \bar{Q}_{12} , $k_{12}^{(2)}$) můžeme využít pěti rovnic. Dvě z nich vyjadřují rovnováhu krystalických fází s eutektickou taveninou (rovnice (23)), další dvě rovnováhu v peritektiku (24) a poslední vyjadřuje bilanci entalpie při eutektickém tání (25).

Vzhledem k tomu, že počet použitelných rovnic převyšoval počet chybějících parametrů, bylo možné vypočítat některý ze známých parametrů a porovnat jeho



Obr. 3. Fázový diagram soustavy PbO—Ga₂O₃ (o — DTA měření, + — vysokoteplotní mikroskopie).

* V textu používáme obvyklých chemických formulí, avšak molární zlomky, např. $x_E (\equiv X_2^E)$, jsou vždy voleny tak, aby se shodovaly s iontovými zlomky (viz (10)) pro směs kationtů. Stejně tak entalpické údaje jsou přepočteny na jeden mol kationtů.

vypočtenou hodnotu s hodnotou experimentální (ΔH_{β}^E) či tabelární (ΔH_{β}^M). Vycházeli-li výpočet z tabelární hodnoty $\Delta H_{\beta}^M = 46,2$ kJ/mol, byly nalezeny parametry $\bar{Q}_{12} = -13,5$ kJ/mol; $k_{12}^{(2)} = 1,4$; $T_{\gamma}^M = 1609$ K; $\Delta H_{\gamma}^M = 12,1$ kJ/mol a $\Delta H_{\alpha}^E = 27,3$ kJ/mol (experiment: 26,7 kJ/mol). Vycházeli-li z experimentální hodnoty $\Delta H_{\alpha}^E = 26,7$ kJ/mol, nalezneme parametry $\bar{Q}_{12} = -32,8$ kJ/mol; $k_{12}^{(2)} = -0,6$; $T_{\gamma}^M = 1609$ K; $\Delta H_{\gamma}^M = 12,1$ kJ/mol a $\Delta H_{\beta}^M = 44,7$ kJ/mol (tabelární: 46,2 kJ/mol).

Podobnost vypočtených a výchozích hodnot u obou termodynamických veličin svědčí o dobré konzistenci použitých dat. Proto také průběh křivek likvidu, vypočtených po substituci obou souborů dat do příslušné rovnice (29), byl téměř totožný (viz křivky 1 a 2 v obr. 3) a vyhovoval experimentálním bodům naměřeným vysokoteplotní mikroskopii.

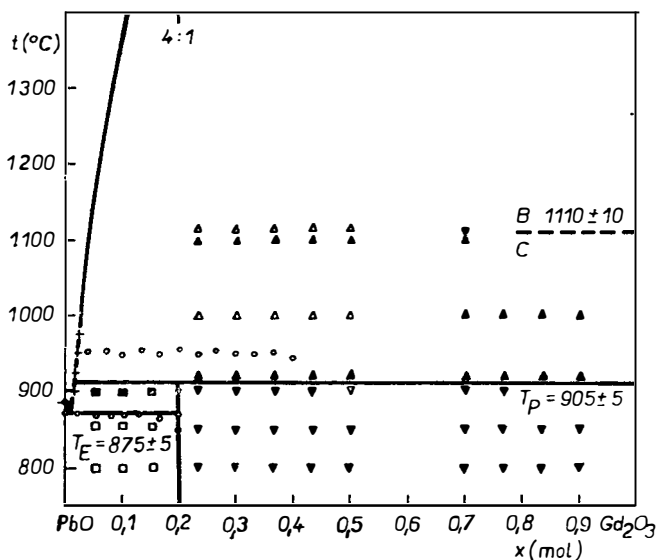
Soustava PbO—Gd₂O₃

Fázový diagram této soustavy (obr. 4) je stejného typu jako diagram soustavy předchozí. Intermediární krystalická fáze (γ) má však složení odpovídající vzorci Pb₄Gd₂O₇. Pro analytickou etapu výpočtu byly použity následující vstupní údaje:

- eutektikum [18] ($x_L^E = 0,0094$; $T_E = 1148$ K; $x_{\alpha} = 0$; $\Delta H_{\alpha}^E = 31,8$ kJ/mol),
- peritektikum [18] ($x_L^E = 0,0157$; $T_P = 1178$ K; $x_{\gamma} = 1/3$),
- tání Gd₂O₃ [15] ($x_{\beta} = 1$; $T_{\beta}^M = 2613$ K).

Řešením soustavy pěti rovnic obdobných jako u předešlé soustavy byly určeny následující hodnoty termodynamických parametrů: $\bar{Q}_{12} = -6,3$ kJ/mol; $k_{12}^{(2)} = -26,5$; $\Delta H_{\gamma}^M = 118,0$ kJ/mol; $T_{\gamma}^M = 1352$ K a $\Delta H_{\beta}^M = 55,1$ kJ/mol.

Po substituci těchto údajů do příslušných rovnic byly vypočteny křivky likvidu soustavy vyhovující experimentálně určeným bodům (obr. 4).



Obr. 4. Fázový diagram soustavy PbO + Gd₂O₃ (o — DTA měření, + — vysokoteplotní mikroskopie).

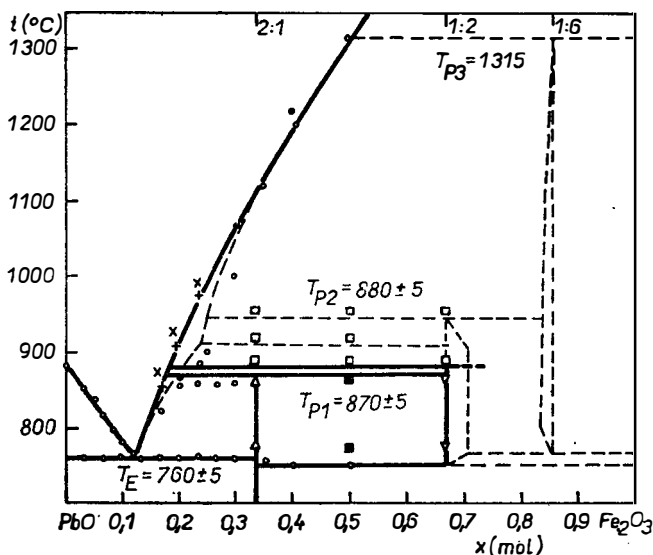
Soustava PbO—Fe₂O₃

V této soustavě byly nalezeny tři intermediární inkongruentně tající fáze: Pb₂Fe₂O₅ (γ_1), PbFe₄O₇ (γ_2) a PbFe₁₂O₁₉ (γ_3). Z fázového diagramu [17], [19—23] (obr. 5) a z literárních údajů byl sestaven následující soubor vstupních údajů:

- eutektikum [17, 23] ($x_E = 0,120$; $T_E = 1033$ K; $x_\alpha = 0$),
- peritektikum [17, 23] ($x_{P1} = 0,180$; $T_{P1} = 1143$ K; $x_{\gamma_1} = 1/2$),
- peritektikum 2 [17, 23] ($x_{P2} = 0,185$; $T_{P2} = 1153$ K; $x_{\gamma_2} = 4/5$),
- peritektikum 3 [17, 23] ($x_{P3} = 0,500$; $T_{P3} = 1588$ K; $x_{\gamma_3} = 0,923$),
- tání Fe₂O₃ [24] ($x_\beta = 1$; $T_\beta^M = 1867$ K; $\Delta H_\beta^M = 69,1$ kJ/mol).

Řešením soustavy devíti rovnic, z nichž dvě vyjadřovaly rovnováhu fází v eutektiku, šest rovnováhu v peritektikách a jedna bilanci pro eutektické tání, byly určeny chybějící termodynamické údaje: $\bar{Q}_{12} = -27,1$ kJ/mol; $k_{12}^{(2)} = 0,5$; $\Delta H_{\gamma_1}^M = 22,2$ kJ/mol; $T_{\gamma_1}^M = 1247$ K; $\Delta H_{\gamma_2}^M = 46,92$ kJ/mol; $T_{\gamma_2}^M = 1575$ K; $\Delta H_{\gamma_3}^M = 61,7$ kJ/mol; $T_{\gamma_3}^M = 1739$ K a navíc hodnota veličiny $\Delta H_\alpha^E = 33,9$ kJ/mol blízká experimentálně stanovené $\Delta H_\alpha^E = 38,4$ kJ/mol [17].

Po substituci vypočtených dat do příslušných rovnic byly vypočteny křivky likvidu soustavy vyhovující experimentálním bodům (obr. 5).



Obr. 5. Fázový diagram soustavy PbO—Fe₂O₃ (slabými čarami [22], silnými čarami [17]).

Soustava Gd₂O₃—Ga₂O₃

Fázový diagram této soustavy byl uveřejněn nejprve Allibertem a dalšími [25] a později Nicolasem a dalšími [26]. V obou publikacích je shodně uváděna existence dvou stabilních kongruentních fází GdGaO₃ (γ_1) a Gd₃Ga₅O₁₂ (GGG = γ_2) s eutektiky (E_1 , E_2 a E_3) po obou stranách distektických bodů. Liší se pouze údaje

uváděné pro polohy zmíněných invariantních bodů. Pro výpočet neznámých termodynamických údajů byly proto získány dvě řady vstupních dat:

- o eutektiku E_2 [25] ($x_{E_2} = 0,575$; $T_{E_2} = 1863$ K; $x_{\gamma_1} = 0,5$;
 $x_{\gamma_2} = 0,625$)
[26] ($x_{E_2} = 0,46$; $T_{E_2} = 1913$ K; $x_{\gamma_1} = 0,5$; $x_{\gamma_2} = 0,625$)
- o eutektiku E_3 [25] ($x_{E_3} = 0,69$; $T_{E_3} = 1809$ K; $x_{\gamma_2} = 0,625$; $x_{\beta} = 1$)
[26] ($x_{E_3} = 0,78$; $T_{E_3} = 1853$ K; $x_{\gamma_2} = 0,625$; $x_{\beta} = 1$)
- o tání GGG [25] ($x_{\gamma_2} = 0,625$; $T_{\gamma_2}^M = 1998$ K)
[26] ($x_{\gamma_2} = 0,61$; $T_{\gamma_2}^M = 2013$ K)
- o tání Ga_2O_3 [16] ($x_{\beta} = 1$; $T_{\beta}^M = 1998$ K; $\Delta H_{\beta}^M = 46,3$ kJ/mol).

Oba soubory dat byly substituovány do soustavy tří rovnic vyjadřujících rovnováhu příslušných fází v obou eutektických bodech. Řešení soustavy rovnic pro prvý z uvedených souborů vedlo k hodnotám neznámých termodynamických veličin [17]:

$$\bar{Q}_{12} = -53,1 \text{ kJ/mol}; k_{12}^{(2)} = -0,5; \Delta H_{\gamma_2}^M = 2,8 \text{ kJ/mol.}$$

V případě druhého souboru dat byly získány hodnoty:

$$\bar{Q}_{12} = 44,0 \text{ kJ/mol}; k_{12}^{(2)} = -1,7; \Delta H_{\gamma_2}^M = 22,4 \text{ kJ/mol.}$$

Vzhledem k tomu, že nalezená hodnota $\Delta H_{\gamma_2}^M$ pro prvý soubor dat (2,8 kJ/mol $Gd_{3/8}Ga_{5/8}O_{3/2}$) je mimořádně nízká (hodnoty entalpie tání všech příbuzných oxidů tajících při teplotách blízkých 2000 K leží v rozmezí 40–60 kJ/mol (24)), považujeme za reálnější hodnoty získané řešením soustavy rovnic pro druhý soubor dat.

Soustava PbO— $Gd_3Ga_5O_{12}$

Uvedená pseudobinární soustava je ve skutečnosti částí (řezem) ternárního systému PbO— Gd_2O_3 — Ga_2O_3 . Proto by určení křivky likvidu v tomto řezu mělo vycházet z obecné analýzy empirických poznatků o ternární soustavě a podřízených binárních subsystémech. Protože pro popis asymetrického termodynamického chování ternární směsné taveniny je třeba 9 parametrů, byl proveden pokus aproximovat chování taveniny dvouparametrovým modelem, který vychází z představy, že chování iontů Gd^{3+} a Ga^{3+} v tavenině je identické, takže $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) je možné chápat jako čistou složku.

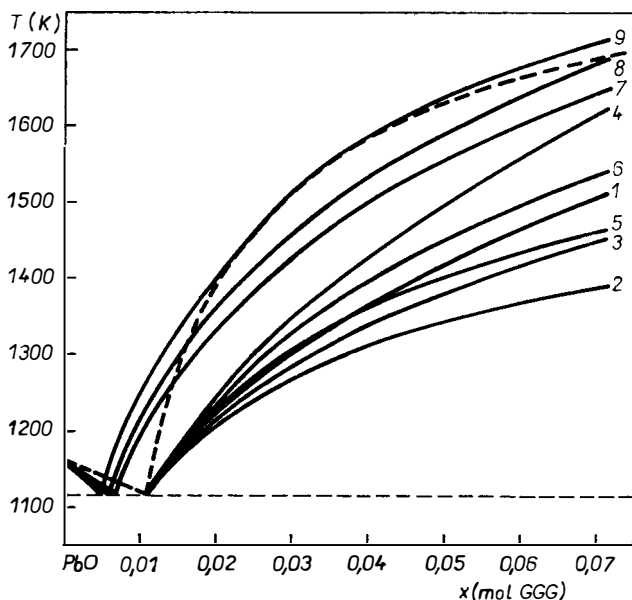
Pseudobinární soustava PbO—GGG, znázorněná na obr. 6, neobsahuje žádnou intermediární fázi. Vlastní empirické poznatky o soustavě (obr. 6) a údaje převzaté z literatury poskytují soubor vstupních dat:

- eutektikum [27] ($x_L^E = 0,011$; $T_E = 1116$; $x_{\alpha} = 0$; $\Delta H_{*}^E = 29,3$ kJ/mol),
- tání GGG [25] ($x_{\beta} = 1$; $T_{\beta}^M = 1998$ K).

Pro určení chybějících parametrů byla využita soustava tří rovnic, z nichž dvě vyjadřovaly podmínky heterogenní rovnováhy v pseudobinárním eutektiku (PbO + GGG + L) a třetí bilanci entalpie při eutektickém tání. Řešením této soustavy rovnic (27) byly určeny:

$$\bar{Q}_{12} = -4,1 \text{ kJ/mol}; k_{12}^{(2)} = -7,9 \text{ a } \Delta H_{\beta}^M = 50,4 \text{ kJ/mol.}$$

Syntetická etapa výpočtu vedla ke křivce likvidu (křivka 2 v obr. 6) poněkud odlišné od výsledků experimentálního stanovení. Ani variace hodnot vypočtených termodynamických veličin nevedly k výraznější shodě vypočtených křivek likvidu s experimentálními (křivky 1, 3, 4 a 5).



Obr. 6. Fázový diagram pseudobinární soustavy $\text{PbO}-\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (plnými čarami vypočtené křivky likvidu, čárkovane experimentální křivka).

6. ZÁVĚR

V závěru uvedeme, jaké jsou nedostatky a možnosti zdokonalení navrženého postupu určování fázových diagramů jednak z hlediska zkušeností získaných při aplikacích, jednak z hlediska nových poznatků a metodologických přístupů,

Modely termodynamického chování fází, použité v navrženém postupu, vystihují poměrně dobře reálné chování soustavy přesto, že není uvažována teplotní závislost entalpických veličin (ΔH_{ij}^M a \bar{Q}_{ij}).

Asymetrický kvaziregulární model binární taveniny poskytuje přijatelné výsledky, i když vychází ze zjednodušujícího předpokladu, že počet složek mikroskopického složení taveniny je stejný jako počet složek makroskopických. Zdá se, že heuristicky zavedený parametr koncentrační závislosti párových interakcí $k_{ij}^{(k)}$ dovoluje vystihnout i chování tavenin obsahujících komplexní ionty, zjištěné v některých experimentálních studiích [28–30].

Rozdíl v průběhu vypočtené a experimentální křivky likvidu v pseudobinární soustavě $\text{PbO}-\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ naznačuje, že aplikace modelu binární taveniny na řez v ternární soustavě nevede k tak dobrým výsledkům. Přesto vypočtené křivky likvidu mohou být dobrým vodítkem např. při návrhu složení tavenin vhodných pro pěstování krystalů metodou růstu z cizí taveniny. V souvislosti s novými údaji o soustavě $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ [26] je připravován výpočet křivky likvidu založený na modelu ternární taveniny.

Princip výpočtu, který je základem navrženého postupu, neslouží jen vlastnímu určování fázových diagramů. Obecně může být použit pro transformaci termodynamických dat na údaje fázového digramu, ale i naopak. Při vhodné formulaci modelů taveniny je v zásadě možné uvádět do vzájemné souvislosti tvar křivek likvidu s termodynamickými chováním tavenin a zprostředkovaně i se strukturou (mikroskopickým složením) taveniny.

Jedním z problémů využívání navrženého postupu je spolehlivost vstupních dat. Při některých aplikacích se ukázalo, že nepatrné změny ve vstupních údajích někdy výrazně mění vypočtené výsledky. Tento problém je třeba řešit formulací obecnějšího principu výpočtu, založeného na ideách matematické statistiky. Takový postup by umožňoval vzít do úvahy nejen vlastní empirická a tabelární data, ale i informaci o neurčitosti vstupních údajů, a výsledkem výpočtu by pak byl fázový diagram doplněný mezemi spolehlivosti pro jednotlivé křivky. Naznačený postup by rovněž dovoľoval využít nadbytečných údajů o soustavě k zpřesnění výsledků výpočtu. Současné rostoucí schopnosti počítačů vytvářejí předpoklady pro další rozšiřování a zdokonalování postupů pro určování fázových diagramů.

Symbole veličin

G_m^φ	molární Gibbsova (volná) energie fáze φ
ΔG_φ^M	molární Gibbsova energie (kongruentního) tání fáze φ
H_m^φ	molární entalpie fáze φ
H_i^φ	molární entalpie čisté krystalické složky (v modifikaci φ)
ΔH_φ^M	molární entalpie (kongruentního) tání fáze φ
ΔH_γ^P	molární entalpie inkongruentního (peritektického) tání fáze γ
ΔH_*^E	molární entalpie tání eutektické směsi
ΔH_φ^F	molární entalpie slučování fáze φ z čistých složek
$k_{ij}^{(k)}$	koefficient koncentrační závislosti interakčního parametru
n_i^i	celkový počet molů složky i v soustavě
n_i^φ	počet molů složky i ve fázi φ
N_j^φ	počet iontů druhu j ve fázi φ
S_m^φ	molární entropie fáze φ
S_i^φ	molární entropie čisté krystalické složky (v modifikaci φ)
ΔS_φ^M	molární entropie (kongruentního) tání fáze φ
ΔS_φ^F	molární entropie slučování fáze φ z čistých složek
T	teplota
T_L	teplota likvidu
T_E	eutektická teplota
T_i^M	teplota (kongruentního) tání čisté krystalické složky
T_φ^M	teplota (kongruentního) tání fáze φ
T_γ^P	teplota inkongruentního (peritektického) tání fáze γ
X_i^L	molární zlomek složky i v tavenině
X_i^E	molární zlomek složky i v eutektické tavenině
X_i^P	molární zlomek složky i v peritektické tavenině
X_i^t	totální molární zlomek složky i v soustavě

X_i^φ	molární zlomek složky i ve fázi φ
$x_\varphi = X_2^\varphi$	molární zlomky v binárních soustavách
Y_j^φ	iontový zlomek druhu j ve fázi φ
$\omega_{ij}^{(k)}$	koefficient koncentrační závislosti interakčního parametru
μ_i^φ	chemický potenciál složky i ve fázi φ
ξ^φ	fázový zlomek
ξ_φ^E	fázový zlomek eutektické směsi
ξ_φ^P	fázový zlomek peritektické směsi
Ω_{ij}	interakční parametr

Literatura

- [1] van Laar J. J.: *Z. Phys. Chem.* 63 (1908) 216; 64 (1908) 160.
- [2] Kaufman L., Bernstein H.: *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, N. Y. 1970.
- [3] Malinovský M.: *Termodynamická analýza rovnovážných kondenzovaných heterogenných systémů*. SVŠT Bratislava 1974; *Termodynamika fázových rovnováh v kondenzovaných systémech II*, SVŠT Bratislava 1978.
- [4] Těmkin M.: *Acta Physicochimica URSS* 20, 4 (1945) 411.
- [5] Hildebrand J. H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 51 (1929) 66.
- [6] Holba P.: *Silikáty* 13 (1976) 193.
- [7] Holba P., Nevřiva M., Šesták J.: *Silikáty* 19 (1976) 33.
- [8] Nevřiva M.: Sborník „*Způsoby vyhodnocování křivek T-A*“, DT ČSVTS Praha 1978.
- [9] Holba P.: *Silikáty* 23 (1979) 289.
- [10] Glasser F. P., Glasser L. S. D.: *J. Amer. Cer. Soc.* 46 (1963) 377.
- [11] Chasse A. B., Wolten G. M.: *J. Amer. Cer. Soc.* 48 (1965) 276.
- [12] Gilles J. C.: *Compt. Rend. Ser. C* 271 (1970) 61.
- [13] Nevřiva M., Pollert E., Fischer C.: *Mat. Res. Bull.* 13 (1978) 473.
- [14] Nevřiva M., Pollert E., Fischer C.: *Thermochemica Acta* 34 (1979) 85.
- [15] Barin L., Knacke O.: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer-Verlag 1973.
- [16] Gluško V. P.: *Termičeskije svojstva neorg. veščestv*. VINITI, Moskva 1965—1974.
- [17] Nevřiva M.: *Disertační práce*, VŠCHT, Praha 1984.
- [18] Nevřiva M., Pollert E., Fischer C.: *Mat. Res. Bull.* 15 (1980) 1973.
- [19] Cocco A.: *Ann. Chim.* 45, 9—10 (1955) 752.
- [20] Barger W., Pawlek F.: *Arch. Eisenhüttenw.* 28, 2 (1957) 101.
- [21] Margulis E. V., Kopylov N. I.: *Žur. neorg. chim.* 5, 11 (1960) 2474.
- [22] Mountvala A. J., Ravitz S. F.: *J. Amer. Cer. Soc.* 45, 6 (1962) 286.
- [23] Nevřiva M., Kuzmičová E., Fischer C.: Sborník „*Termanal '82*“, 9. konf. o TA, Vysoké Tatry, SVŠT Bratislava 1982.
- [24] Rossini F. D. (ed.): *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Washington 1952.
- [25] Allibert M., Chatillon C., Mareschall J., Lissalde F.: *J. Crystal Growth* 23 (1974) 289.
- [26] Nicolas J., Coutures J., Coutures J. P., Boudot B.: *J. Sol. State Chem.* 52 (1984) 101.
- [27] Nevřiva M., Holba P.: Sborník „*Termanal '79*“, 8. konf. o TA, Vysoké Tatry, SVŠT Bratislava 1979.
- [28] van Erk W.: *J. Crystal Growth* 46 (1979) 539.
- [29] Görnert P.: *J. Crystal Growth* 52 (1981) 88.
- [30] Fischer K., Linzen D., Sinn E., Bornmann S.: *J. Crystal Growth* 52 (1981) 729.