

Rovnovážné diagramy

NĚKTERÉ VYBRANÉ POJMY

SOUSTAVA to je předmět studia termodynamiky. *Soustava* je složena z fází.

FÁZE jsou fyzikálně a chemicky stejnorodé látky s vlastní krystalovou strukturou. Vstupují do přeměn v soustavě a mohou při změně fyzikálních podmínek postupně vznikat nebo zanikat, transformovat se jedna v druhou. Obecně jsou to různé struktury tvořené ze složek.

STEJNORODÁ (homogenní) soustava je tvořena jednou fází.

NESTEJNORODÁ (heterogenní) soustava je tvořena minimálně ze dvou fází.

SLOŽKA (komponenta) je fáze se stejným chemickým složením - chemický jedinec. Složky během vývoje soustavy nemohou vznikat nebo zanikat, jejich počet je konstantní. Existuje-li například *soustava* (slitina) dvou kovů Fe-Ni, nemůže ani jedna složka během vývoje zmizet.

Souhrnně jsou složky a fáze označovány jako **KONSTITUENTY**.

Na hranicích konstituentů (*složek a fází*) existují přechodové oblasti **MEZIFÁZE A MEZIVRSTVY**. Objemově jsou tyto přechodové oblasti zanedbatelné, ale například u *kompozitních materiálů* mají určující význam pro jejich vlastnosti.

Z hlediska stability se soustava se může nacházet ve stavu:

ROVNOVÁŽNÉM - STABILNÍM soustava se samovolně dlouhodobě nemění, nemůže probíhat žádný děj hodnota, entropie je minimální.

NEROVNOVÁŽNÉM

Nerovnovážný stav může být:

METASTABILNÍ k jeho opuštění je třeba dodat nějakou energii, překonat energetickou bariéru entropie je vyšší než ve stabilním stavu,

NESTABILNÍ takový stav opouští soustava samovolně, zde je hodnota entropie vyšší než v jakémkoli *metastabilním* stavu.

Podobně jako potenciální energie umožňuje klasifikovat mechanické soustavy z hlediska jejich stability, lze posuzovat stavy termodynamické soustavy na základě volné entalpie G.

Pokud je naše modelová soustava uzavřená může se z metastabilního stavu dostat překonáním energetické bariéry pouze jediným způsobem. Fluktuací energie v nějakém mikrosystému, které v rámci celé soustavy s různou mírou neustále probíhají. Tato potřebná energie se nazývá aktivační volná entalpie ΔG .

SOUSTAVA O JEDNÉ SLOŽCE

Jednosložková soustava je tvořena materiálem jednoho chemického složení. Když pomineme plazma, může se materiál vyskytovat ve třech skupenstvích.

Kapaliny a plyny vykazují ve všech směrech stejné - izotropní vlastnosti.

Pevné materiály mají pevnou uspořádanou strukturu.

Vzhledem k zákonitostem rozložení stavebních prvků ve struktuře jsou vlastnosti látek v tuhém stavu v různých směrech různé - anizotropní.

Ke změnám skupenství dochází v materiálu při přechodu kritických teplot

- tání, varu, sublimace
- tuhnutí, kondenzace

V soustavě o jedné složce vedle sebe mohou existovat různé fáze v rovnováze právě při některé kritické teplotě.

Koexistující fáze se při dané teplotě vzájemně odlišují o skupenské /latentní/ teplo tání nebo tuhnutí

SKUPENSKÉ TEPLA TÁNÍ musíme dodat materiálu pro přechod z krystalické pevné fáze do fáze kapalné.

Při přechodu do pevné krystalické fáze se bude latentní teplo uvolňovat.

Fáze se pak logicky vzájemně liší i entropií S (U – vnitřní energie).

I.věta termodynamiky pro skupenské teplo tání (pro tuhnutí je třeba obrátit znaménka $U_s - U_l$)

$$Q_{sk} = (U_l - U_s) + p(V_l - V_s)$$

podle II. věty termodynamiky pro entropii platí

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{tedy}$$

$$S_l - S_s = \frac{\Delta Q_{sk}}{T} \quad \text{přepsáno}$$

$$Q_{sk} = (S_l - S_s) T, \quad \text{oba vztahy pro } Q_{sk} \text{ porovnáme}$$

$$(U_l - U_s) + p(V_l - V_s) = (S_l - S_s) T$$

$$U_l + pV_l - TS_l = U_s + pV_s - TS_s \quad (\text{vyjádříme entalpii } H = U + pV)$$

$$H_l - TS_l = H_s - TS_s$$

!! protože ($G = H - TS$) dostaneme rovnost dvou GIBBSOVÝCH FUNKCÍ !!

$$G_l = G_s$$

Dvě fáze v soustavě o jedné složce jsou spolu v rovnováze, pokud jsou jejich volné entalpie (Gibbsovy funkce) shodné.

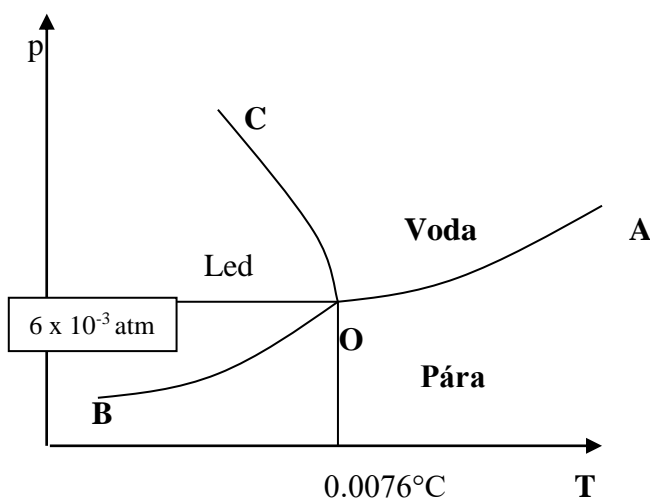
ROVNOVÁŽNÝ DIAGRAM O JEDNÉ SLOŽCE

Působením změn teploty a tlaku se mění skupenství materiálu, přehled o průběhu těchto změn udává ROVNOVÁŽNÝ DIAGRAM.

Změny skupenství můžeme zapisovat v prostoru do třísouřadnicového systému T, p a V. **Zanedbáním objemových změn**, pak dostaneme graf p,T v rovině.

Příkladem může být **R.D.** vody

Jednotlivé body na křivkách určují, za jakých podmínek existuje soustava ve dvou skupenstvích, která jsou v rovnováze - **koexistující fáze**.



- OC - křivka tání /tuhnutí/
- OA - kř. odpařování /kond./
- OB - kř. sublimace

Bod 0 je označován jako TROJNÝ BOD - koexistují tři fáze v rovnováze.

Pokud materiál může vlivem změn teploty tvořit několik typů krystalové mřížky je - **POLYMORFNÍ** (tuha, diamant, saze) potom je R.D. složitější.

Příkladem rozšířené polymorfni sloučeniny je voda, protože led se vyskytuje v závislosti na teplotě ve více modifikacích lišících se uspořádáním krystalové mřížky (největší objem má led při teplotě -22,1 °C a voda má nejvyšší hustotu při 4°C). Na křivce C koexistují (jsou v rovnováze) při -22,1 °C voda a dvě modifikace ledu. Koexistující fáze se při dané teplotě vzájemně odlišují o *skupenské /latentní/ teplo tání anebo tuhnutí*.

SKUPENSKÉ TEPLA TÁNÍ - přechod z krystalické pevné fáze do kapalného stavu.

Obráceně při přechodu do pevné krystalické fáze se bude latentní teplo uvolňovat.

GIBBSŮV ZÁKON FÁZÍ - (Josiah W.Gibbs 1875)

určuje vzájemný vztah mezi fázemi a složkami v rovnovážné soustavě:

$$f = s - v + 2$$

f - počet koexistujících fází

s - počet složek

v - počet stupňů volnosti (vyjadřuje počet veličin (teplota, tlak, chemický potenciál), které je možné měnit, aniž by došlo ke změně počtu fází)

Na R.D. vody vidíme, že v trojném bodě jsou v rovnováze nasycená pára, kapalina a led (všechny 3 fáze vody), za *f* dosadíme 3. Všechny fáze mají stejné chemické složení, proto za *s* dosadíme 1. Po dosazení dostáváme $v = 0$, počet stupňů volnosti je tedy 0. Soustava je v termodynamické rovnováze pouze za jediných podmínek ($T = 0,0076^\circ\text{C}$; $p = 6 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$).

Budeme-li sledovat podmínky termodynamické rovnováhy na rozhraní dvou fází (kapalina, led), do vztahu za *f* dosadíme 2. V této situaci je $v = 1$, počet stupňů volnosti je 1. Pokud má být zachována rovnováha mezi kapalinou a ledem, musí při změně jedné veličiny dojít ke změně veličiny druhé, protože jsou vzájemně závislé.

V oblastech mimo význačné body a křivky odpovídající fázovým rozhraním je počet koexistujících fází $f = 1$, ze vztahu plyne, že $v = 2$. V takové situaci nedochází v určitém rozmezí k porušení termodynamické rovnováhy (led nezmění skupenství při změně teploty).

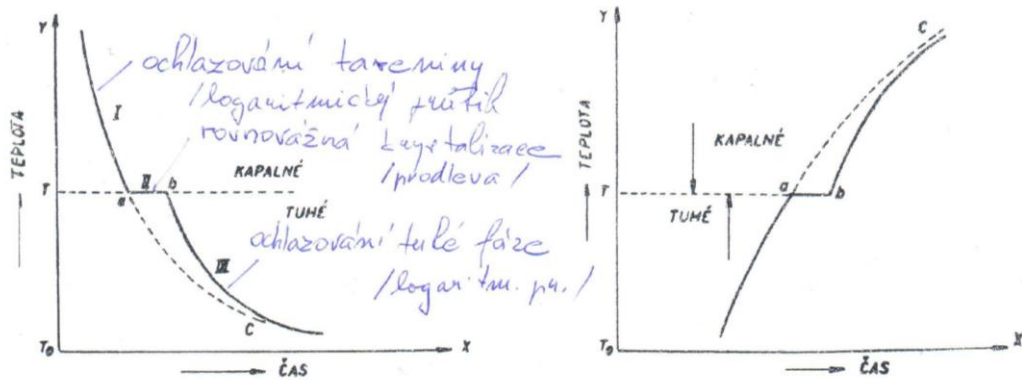
ROVNOVÁŽNÉ DIAGRAMY můžeme ještě zjednodušit - zanedbáme vliv tlaku, pak dostaneme průběh změn skupenství na jedné ose jen v závislosti na teplotě.

Když vezmeme zjednodušený jednoosý diagram a přidáme časovou osu, můžeme sledovat průběh změn v závislosti „teplota - čas“, získáme křivky chladnutí nebo ohřevu materiálu.

Pokud v průběhu změn teploty nenarazíme na TRANSFORMAČNÍ TEPLITU bude mít křivka logaritmický průběh, při průchodu kritickou teplotou se objeví prodleva, která charakterizuje změnu skupenství viz. obrázky.

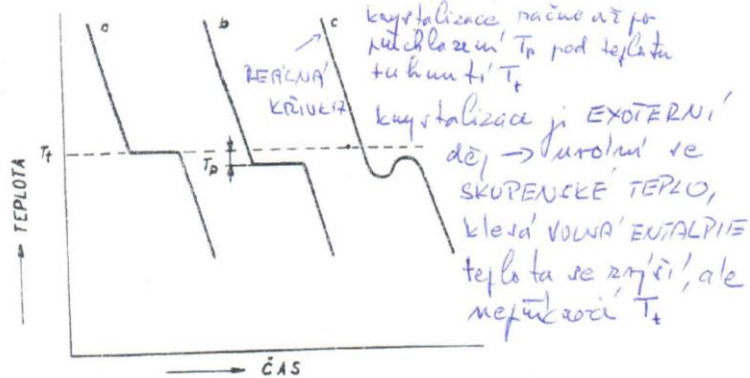
V průběhu ochlazování soustavy dochází k postupnému tuhnutí (zvyšování viskozity) a následně ke krystalizaci. Většina technicky využívaných kovů vzniká krystalizací z taveniny. Proces postupného přechodu do pevného skupenství studujeme na ochlazovacích křivkách. Pro slitiny, které jsou v technické praxi standardní, je nezbytné analyzovat pro každou koncentraci odpovídající ochlazovací křivku.

KŘIVKY CHLADNUTÍ A OHŘEVU

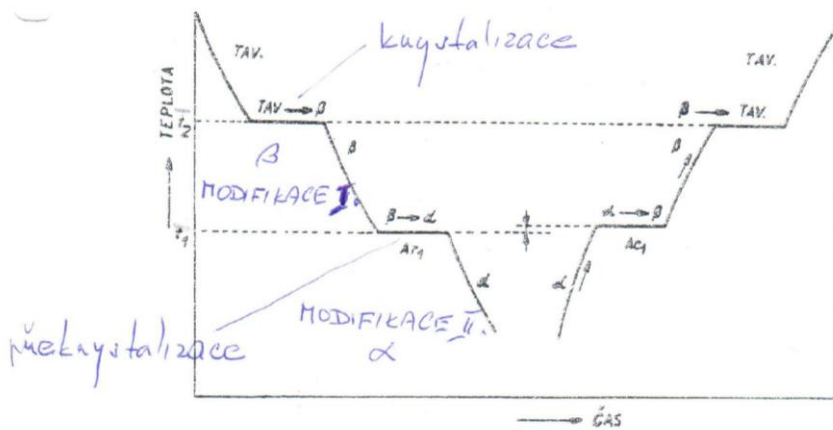


Křivka chlazení kovu. (čistého)

Křivka ohřevu kovu.



Vliv přechlazení na křivku chlazení.



Křivka chlazení polymorfního kovu. ALOTROPICKÉ MODIFIKACE I. DRUHŮ

a. Ideální křivka chlazení kovu

Teplota *kapaln*é fáze klesá v závislosti na čase podle *logaritmické křivky*. Při velmi pomalém ochlazování následuje určitý časový úsek, kdy se teplota *nemění* (transformační teplota T_1) - krystalizace. Po ukončení krystalizace se již tuhá fáze ochlazuje podle *jiné logaritmické křivky* na teplotu okolí.

b. Křivka skutečného chladnutí ideálního kovu

V reálné situaci na transformační teplotě nenajdeme ostré hrany, protože ke krystalizaci dojde až po určitém přechlazení pod teplotou tuhnutí, kdy začne krystalizace. Krystalizace je děj exotermní začne se uvolňovat skupenské teplo. Při rychlejším ochlazování je průběh teploty ještě nepravidelnější, nicméně teplota kovu již v reakci na uvolněné skupenské teplo nepřekročí transformační teplotu.

Pokud by rychlost odebrání tepelné energie odpovídala energii uvolňované při krystalizaci, zůstala by teplota při krystalizační prodlevě konstantní.

c. Křivka ohřevu ideálního kovu

Za ideálních podmínek by se křivky shodovaly. Jen pro změnu skupenství musíme teplo dodávat / skupenské teplo tání / - endotermní děj.

d. Křivka chladnutí polymorfního kovu

Pro Fe a některé další kovy je typická polymorfie. V závislosti na teplotě se vyskytují v několika odlišných krystalických formách – modifikacích. Na grafu průběhu teploty pak nacházíme další teplotní prodlevy, které odpovídají době překrystalizace – alotropická přeměna I. druhu. Jednotlivé modifikace se označují písmeny řecké abecedy s tím, že značení začíná od modifikace s nejnižší teplotou. Teploty, na kterých k jevu dochází, se označují A (arret – prodleva), při ochlazování mají index r (refroidissement) a pro ohřev index c (chaffage).

Polymorfie má pro zpracování kovů a slitin určující význam. Znalost průběhu polymorfních přeměn umožňuje nastavit vlastnosti materiálů pomocí tepelného zpracování.

Většina materiálů v technické praxi jsou dvou nebo více složkové **slitiny**, ze kterých minimálně jedna bývá kov. Slitiny jsou zjednodušeně řečeno tuhé roztoky, jejichž složení je popisováno obvykle stavovým diagramem nejčastěji rovnovážného typu, v takovém případě, předpoklad dostatečně dlouhého času, po který slitina setrvává na zvolené teplotě, zajišťuje vyrovnání vnitřní struktury. Technický význam a četnost použití slitin je neporovnatelně větší než u čistých kovů, protože u slitin můžeme ovlivnit jejich užité vlastnosti směrem k technickému zadání. Vlastnosti kovů jsou předem dány.

Zcela čistý kov prakticky neexistuje, pokud kupujeme chem. čisté materiály, vždy výrobce uvádí kolik a jakých příměsí v kovu je. Z některého úhlu pohledu se může jednat o čistý kov, z jiného jsme nuceni o materiálu uvažovat, jako o slitině.

A. Stavové rovnovážné diagramy

Rovnovážné diagramy podávají kvalitativní i kvantitativní popis fází, které jsou v rovnováze v kovových soustavách o dvou a více složkách v závislosti na teplotě.

Pro sestavení rovnovážných diagramů je nutno zjistit tepoty, při kterých dojde ke změnám fází / změna skupenství a rekrystalizace /.

A.1 Binární rovnovážné diagramy.

Popisují dvousložkové soustavy, existují tři varianty takových soustav /slitin/

- úplně rozpustné složky v kapalném stavu
- částečně rozpustné složky v kapalném stavu
- úplně nerozpustné složky v kapalném stavu.

Prakticky nejdůležitější případ úplné rozpustnosti v kapalném stavu, souvisí zejména s podobnou teplotou tání.

Částečná rozpustnost není příliš častá, nastává, pokud mají kovy A a B rozdílné teploty tání anebo výrazně jinou hmotnost Ag – Cu, Al – Pb, Fe – Pb, Cu – Pb.

Úplná nerozpustnost je řídký jev, nastává v případech, kdy je teplota tání jedné složky nižší než teplota varu druhé složky.

Například je za normálního tlaku teplota tání W vyš než teplota varu Cu. Paralelně existuje kapalná fáze W vedle plynné fáze Cu. Přes to taková *nepravá slitina* existuje, vyrábí se pomocí práškové metalurgie, používá se v elektrotechnickém průmyslu na výrobu elektrických kontaktů.

Stejně jako v tekutém stavu existují tři druhy rozpustnosti, tak existují i ve stavu tuhém. Podmínkou dokonalé rozpustnosti v tuhém stavu je shodný typ krystalové mřížky, podobná velikost atomů, elektrochemické vlastnosti a počty valenčních elektronů. Důkazem dokonalé rozpustnosti v tuhém stavu je existence krystalů tuhého roztoku při jakékoli koncentraci složek ve slitině. Pokud tomu tak není a fáze tuhého roztoku existuje jen v určité oblasti koncentrací, existuje mimo tuto oblast další fáze.

Složky v tuhém stavu dokonale nerozpustné vytvářejí směs krystalů.

Protože tento stav by byl příliš přehledný, složitější situace nastává v případě vzniku intermediální fáze, která může být rozpustná v jedné nebo v obou základních složkách slitiny.

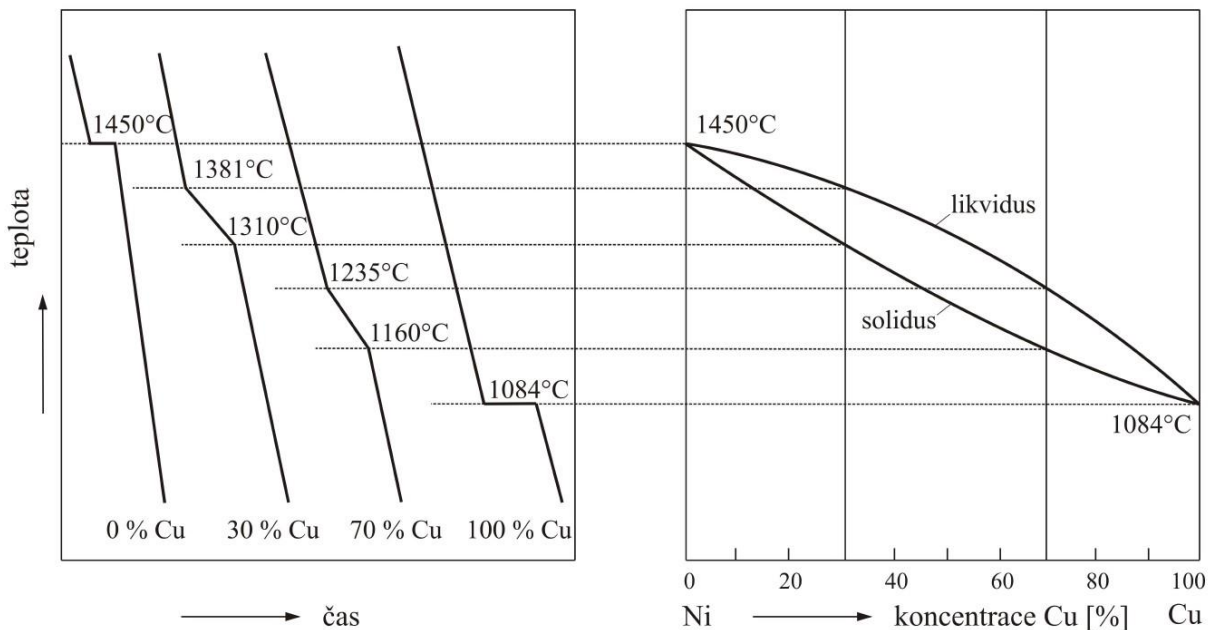
Tvorba diagramu

Jak udělat základní rovnovážný diagram si ukážeme na nejjednodušším případě binární slitiny složek **dokonale rozpustných v tuhém stavu**.

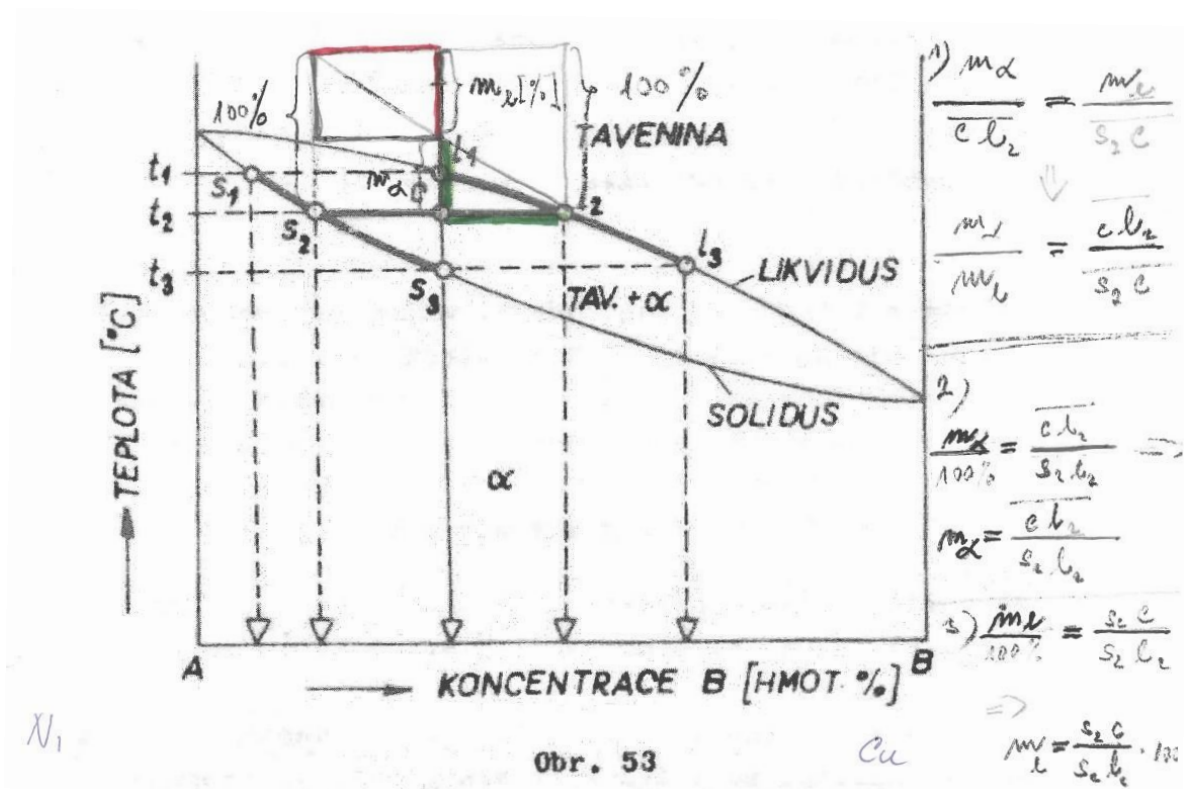
Vytvoříme křivky chladnutí (ohřevu) slitiny (soustavy) například Ni-Cu pro různé koncentrace složek A, B. Vycházíme z grafů změny teploty v závislosti na čase pro různé koncentrace složek, budeme uvažovat koncentrace 0, 30, 70 a 100 % složky B v materiálu A. Vytvoříme rovnovážný diagram teplota – chemické složení v %.

Nad křivkou likvidu je slitina v tekutém stavu – homogenní fáze – tavenina.

Mezi **LIKVIDEM** a **SOLIDEM** jsou v rovnováze fáze dvě – tavenina a tuhá fáze α . Pod **SOLIDEM** je už jenom pevná fáze.



Z jednoduchého diagramu můžeme určit poměrné množství obou fází, tedy taveniny pevné fáze.



Obr. 53

Změnu složení taveniny můžeme sledovat na LIKVIDU a pevné fáze na SOLIDU. Poklesne-li teplota taveniny v koncentraci odpovídající bodu l_1 na teplotu t_1 začne se z taveniny vylučovat pevná fáze. Její složení získáme spuštěním svislice z průsečíku se SOLIDEM z bodu s_1 . Složení taveniny získáme spuštěním svislice z průsečíku s LIKVIDEM.

S poklesem teploty se neustále mění nejen procentuální složení, ale i množství obou fází mezi S. a L. Množství obou fází v této oblasti diagramu lze určit pomocí

PÁKOVÉHO PRAVIDLA

Příklad:

Máme slitinu I. o hmotnosti m a složení C na teplotě t_2 . Tuhá fáze má složení podle s_2 a hmotnost m_s , kapalná fáze má složení l_2 a hmotnost m_l . Pak určíme bilanci jedné složky v obou fázích. Pro složku A platí

$$m_s \cdot s_2 + m_l \cdot l_2 = m \cdot c$$

protože celková hmotnost je rovna součtu hmotností obou složek, můžeme na pravou stranu za hmotnost dosadit pak

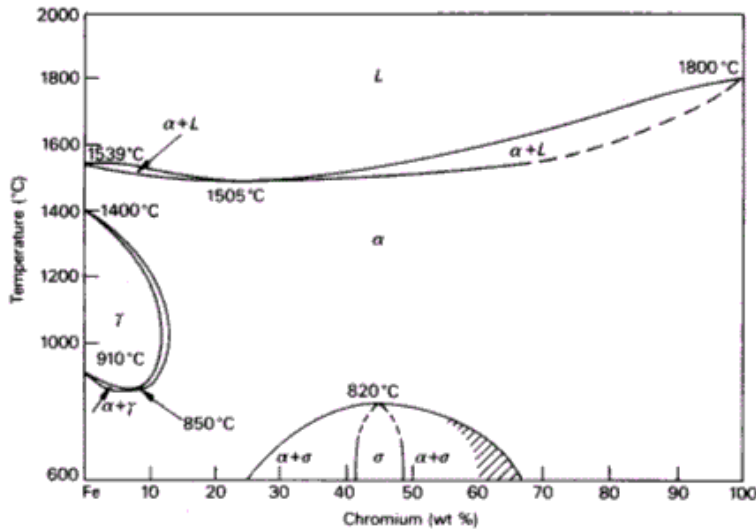
$$m_s \cdot s_2 + m_l \cdot l_2 = m_s c + m_l c$$

$$m_s (s_2 - c) = m_l (c - l_2)$$

$$m_s / m_l = (c - l_2) / (s_2 - c)$$

Množství fází, které jsou za určité teploty v rovnováze, se k sobě mají jako obrácené poměry úseček určených bodem c a průsečíky s LIKVIDEM a SOLIDEM.

Rovnovážné diagramy kovů v tuhém stavu ideálně rozpustných mohou mít různé tvary, v případě slitin Cr s Fe nebo s Au se křivky solidu a likvidu pro určitou koncentraci přiblíží až na dotyk. Za dané teploty dochází pro koncentraci odpovídající kontaktu křivek ke krystalizaci za konstantní teploty (bez vzniku eutektika viz dále).



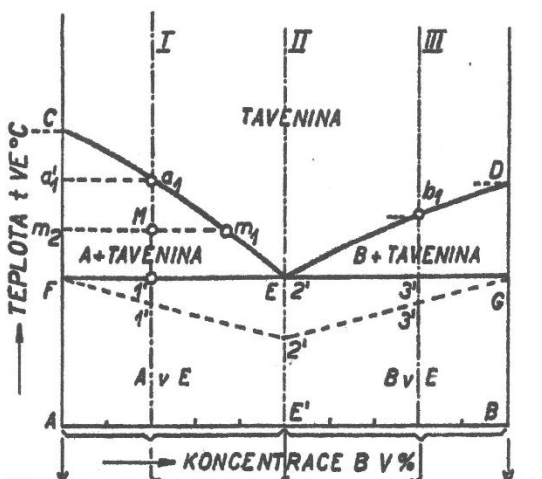
Obr.: RD-diagram Fe-Cr, příklad krystalizace za konstantní teploty bez vzniku eutektika.

Rovnovážný diagram dvou kovů v tuhém stavu dokonale nerozpustných

Tento typ diagramu se v klasickém tvaru vyskytuje poměrně málo například pro Sn-Zn.

Konstrukce r.d. je obdobná, budeme vycházet z naměřených křivek chladnutí čistých kovů a vnitřní část diagramu sestavíme z křivek chladnutí slitiny o různých koncentracích. Nám opět pro příklad vystačí koncentrace tři.... Pro čisté kovy je typická krystalizace za konstantní teploty t_a , t_b . V diagramu tomu odpovídají body C a D. Na rozdíl od případu soustavy s dokonalou rozpustností obou složek najdeme zde na diagramech na konci částí křivek, které odpovídají krystalizaci významné prodlevy, kdy se s průběhem času teplota t_2 soustavy nemění. Rovnovážný diagram dostaneme opět spojením všech významných bodů získaných z křivek chladnutí zkoumaných fází.

Křivka likvidu je složena z dvou částí s minimem v bodě E. V části CE, kde narůstá v tavenině koncentrace složky B ve složce A, se snižuje teplota, na které začíná krystalizace složky A. V části ED, kde z taveniny krystalizuje složka B, s rostoucí koncentrací B roste i počáteční teplota krystalizace.

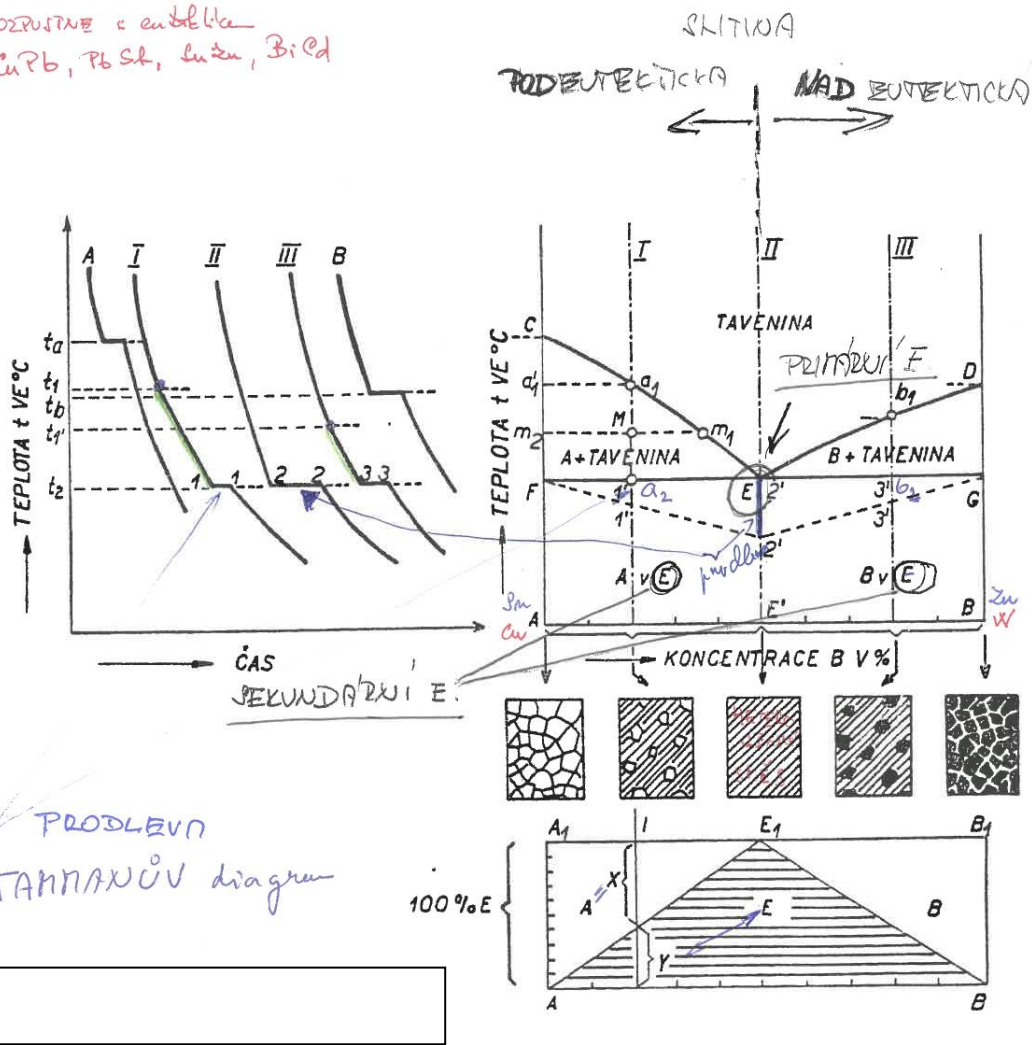


Bod E nazýváme eutektickým bodem, na likvidu je minimum a protíná se v něm s vodorovnou eutektickou přímkou solidu označenou FEG. Nad likvidem je soustava opět v kapalně fázi a pod eutektickou přímkou je soustava v tuhém stavu.

Nad likvidem tvoří obě složky A a B homogenní kapalnou fázi. Pod eutektickou čarou je u dvou složek v tuhém stavu dokonale nerozpustných docela logicky, přísně oddělena složka A od složky B slitina je **heterogenní**.

Slitiny s koncentrací mezi A a eutektickým bodem se nazývají podeutektoidní, slitiny o koncentraci mezi E a B jsou nadeutektoidní.

NEROZPUSTNĚ s eutektika
CuPb, PbSn, SnZn, BiCd



PRODLEVA
TANNANOV diagram

Podívejme se blíže na slitinu o koncentraci I. Při teplotě t_1 odpovídající bodu a_1 se z dosud homogenní fáze rozpuštěných složek A a B začnou vylučovat krystalky kovu A a jejich množství s dalším poklesem teploty vzrůstá. Snadno odhadnete, že musí ve zbylé tavenině narůstat koncentrace složky B a to podle křivky likvidu. V bodě M na pořadnici odpovídající koncentraci I. je pak hmotnostní poměr - tuhá fáze (čistý kov A) / kapalná fáze = $M \cdot m_1 / m \cdot M_2$. Kapalná fáze má složení odpovídající bodu m_1 a čistý kov A (tuhá fáze) bodu m_2 .

Poklesne-li teplota pod teplotu eutektickou (jsme v oblasti prodlevy na teplotní křivce I.), vyloučí se ze zbytku taveniny směs jemných krystalků kovů A a B těsně uložených vedle sebe (jsou navzájem nerozpustné!!!), vzniká **EUTEKTIKUM**. Podle uspořádání a tvaru krystalků kovů A a B má eutektikum strukturu lamelární /páskovou/ nebo globulární /zrnitou/.

V eutektickém bodě jde o **primární krystalizaci eutektika**. Při jiných koncentracích krystalizuje eutektikum vždy **sekundárně**, nejdříve se vytvoří primární krystalizací dendritická kostra kovu /A nebo B/. Krystaly čistého kovu mohou narůst do dokonalých tvarů /závislost na krystalizačních podmínkách/ a značné velikosti, volné prostory pak za konstantní teploty vyplní jemná struktura eutektika. Eutektikum má v celém diagramu stejnou koncentraci složek A a B, která odpovídá eutektickému bodu.

Složení soustavy odpovídající křivce I. je pod eutektickou přímkou dáno pákovým p..

$$\text{kov A/eutektikum} = a_2 E / F a_2$$

nebo

$$\text{kov A/eutektikum} = X / Y \text{ (viz. dále).}$$

TAMMANNŮV DIAGRAM

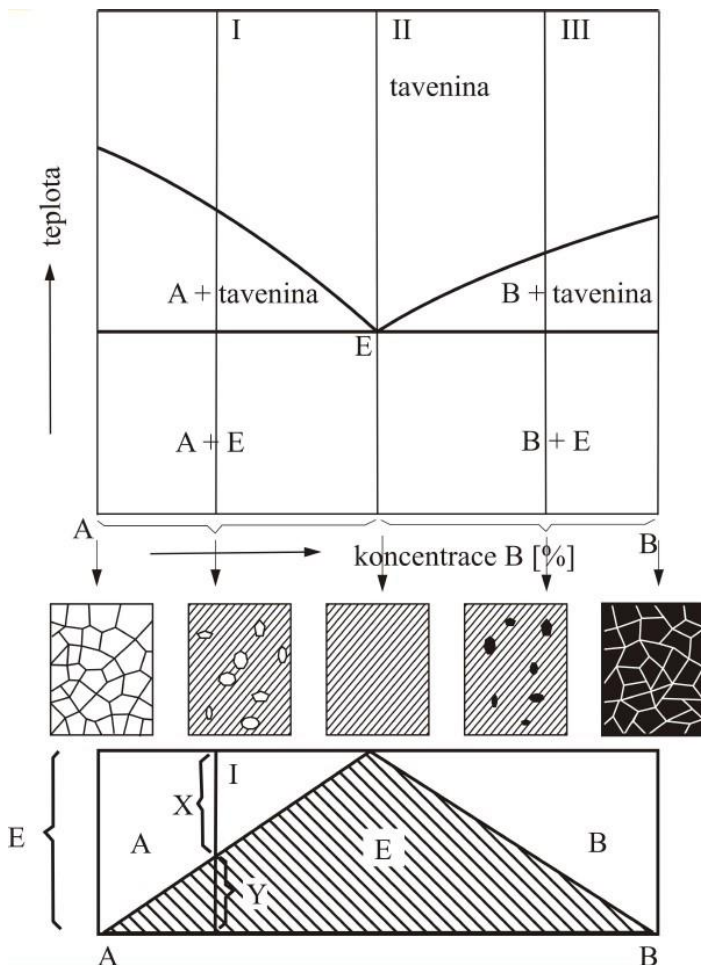
Když budeme sledovat délky prodlev na křivkách chladnutí soustavy, vidíme, že nejdelší prodleva je na křivce v místě, které odpovídá eutektickému složení. Budeme-li určovat ochlazovací křivky pro nejrůznější koncentrace kovů A a B a množství slitiny a rychlost ochlazování bude vždy stejná, bude délka prodlevy na eutektické přímce úměrná množství taveniny v eutektickém složení. Tento fakt můžeme použít k určení eutektického bodu.

Nalezení E bodu pomocí Tammannova diagramu je podstatně přesnější, protože při konstrukci vycházíme z geometricky průměrných hodnot. Na svislé pořadnici odpovídající slitině v různém složení nanese od eutektické přímky směrem dolů délky odpovídajících prodlev a z bodů F a G vedeme přímkami získanými koncovými body. Průsečíkem přímk E' prochází pořadnice odpovídající eutektickému bodu.

Přesná poloha E bodu se nedá určit z křivek chladnutí, ale je třeba v předpokládané oblasti koncentrací odebrat vzorky slitiny a pod mikroskopem najít stav bez velkých krystalů složky A nebo B.

Obráceně můžeme určit délku prodlevy při tuhnutí soustav v různém složení, ale praktická hodnota této informace není jasná.

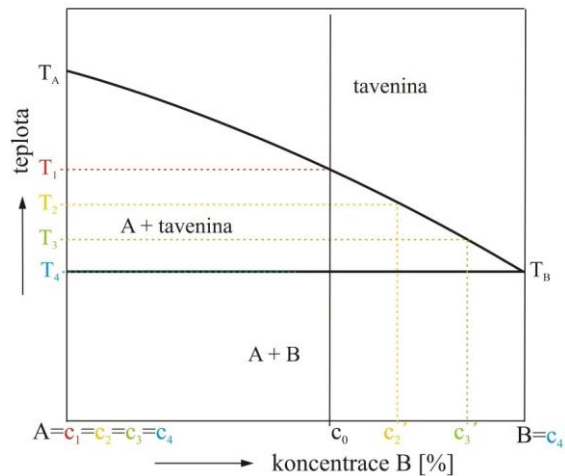
SAUVEURŮV DIAGRAM



Poměr z taveniny primárně vyloučených krystalů složek A nebo B k sekundárně krystalizujícímu eutektiku, umíme určit podle pákového pravidla anebo si můžeme pomoci názornějším Sauveurovým diagramem. Na vodorovné ose bude opět koncentrace složky B ve složce A nebo obráceně a na svislé ose bude množství fází opět v procentech. Plocha trojúhelníka ABE představuje podíl eutektika. Zbývající trojúhelníky odpovídají podílu krystalů čistých kovů A a B. Pro jakékoli složení soustavy můžeme podle poměru úseček x a y určit poměr primárních krystalů čistého kovu k eutektiku.

$$m_A/m_E = X/Y$$

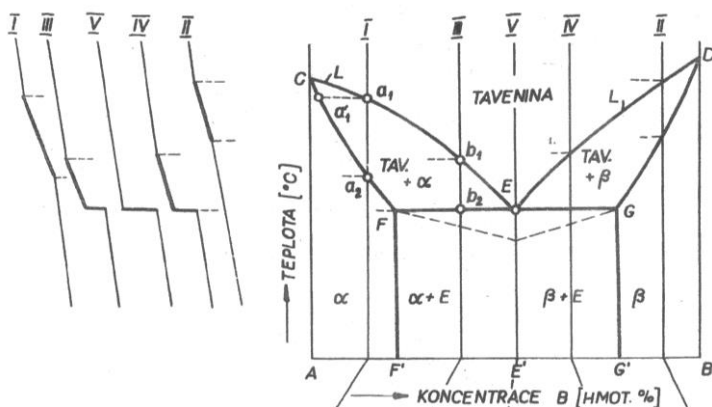
V extrémním případě se může koncentrace odpovídající primární krystalizaci eutektika posunout výrazně k jedné ze složek soustavy nebo dokonce eutektikum splyne s jednou ze složek. Pak nastává zajímavá situace, na křivce likvidu se bude z taveniny vylučovat pouze



Obr.: Rovnovážný diagram pro kovy, které jsou v tuhém stavu vzájemně nerozpustné

jedna složka např. A, při poklesu teploty na eutektickou přímku nedojde k vyloučení eutektika, ale za konstantní teploty krystalizuje složka zbývající B. Soustava má charakter hrubozrnné směsi krystalů A a B. V praxi je to případ slitiny Al-Sn a Sn-Si.

Rovnovážný diagram dvou kovů s částečnou rozpustností složek v tuhém stavu s eutektickou přeměnou



Význam tohoto diagramu je pro praxi poměrně velký, i když je to opět do jisté míry zjednodušení, protože řada slitin vykazuje v tuhém stavu za vyšších teplot jinou vzájemnou rozpustnost, než za nízkých a my budeme uvažovat případ částečné vzájemné rozpustnosti v tuhém stavu na teplotě nezávislé.

Pro vysvětlení konstrukce tohoto diagramu budeme potřebovat mimo teplotních křivek pro základní složky A a B minimálně 5 křivek pro různé koncentrace. První část blízko čistého kovu vypadá podobně, jako u diagramu soustavy s úplnou rozpustností v tuhém stavu (koncentrace I.).

Při poklesu teploty na křivku likvidu, tedy na teplotu odpovídající bodu a_1 se z homogenní taveniny začne vylučovat tuhý roztok α / substituční roztok kovu B v kovu A / o koncentraci odpovídající průsečíku rovnoběžky s osou koncentrací s křivkou solidu $/a_1'$. Protne-li pořadnice první křivky chladnutí solidus v bodě a_2 dojde ke ztuhnutí taveniny. Podle toho, co už víme, bude v této části grafu vše pod solidem ztuhlý roztok o koncentraci odpovídající bodu a_2 . Soustava bude homogenní, složená z tuhého roztoku pevné fáze α .

Obdobně jako první část diagramu bude vypadat i jeho opačný okraj, jen s tím, že z homogenní taveniny se bude vylučovat tuhá fáze β / substituční tuhý roztok složky A ve

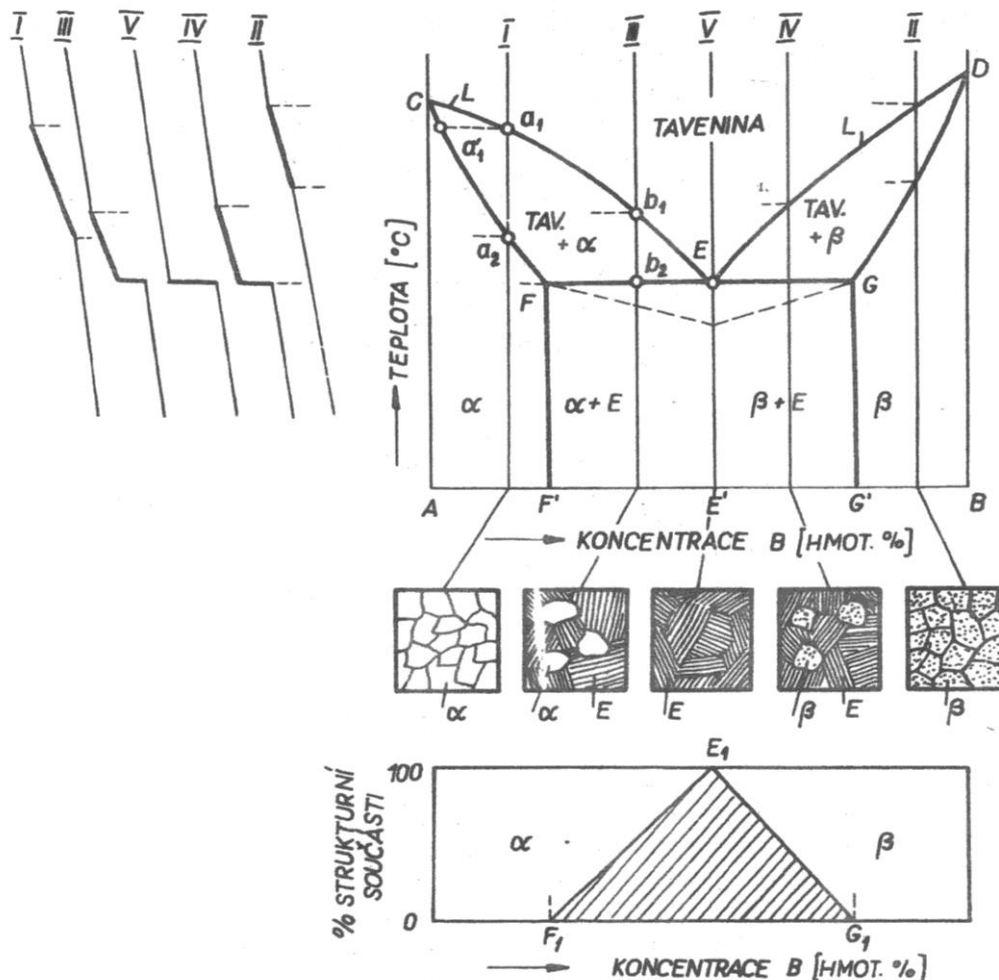
složce B/. Pod křivkou bude homogenní tuhá fáze β . Koncentrace určíme podle známých pravidel.

Střední část diagramu se velice podobá případu studia binární soustavy s dokonalou vzájemnou nerozpustností obou složek, jen s tím rozdílem, že pod křivkou likvidu, kde bychom předpokládali výskyt taveniny a krystalů čistého kovu A nebo B, budou tyto složky nahrazeny tuhým roztokem α resp. β . Pod eutektickou přímkou tam, kde bychom předpokládali slitinu eutektika s jedním z čistých kovů, bude soustava složena sice z eutektika, ovšem tentokrát složeného z jemných krystalků tuhých roztoků α a β . Místo hrubých krystalů jednotlivých složek A nebo B bude podeutektoidní slitina obsahovat tuhý roztok α a nadeutektoidní slitina tuhý roztok β . Složení tuhého roztoku α je konst. a odpovídá bodu F eutektické přímky, obdobně složení tuhého roztoku β odpovídá bodu G.

Stejně, jako v diagramu soustav s dokonalou nerozpustností složek, je složení eutektika pod eutektickou přímkou stabilní a odpovídá eutektickému bodu.

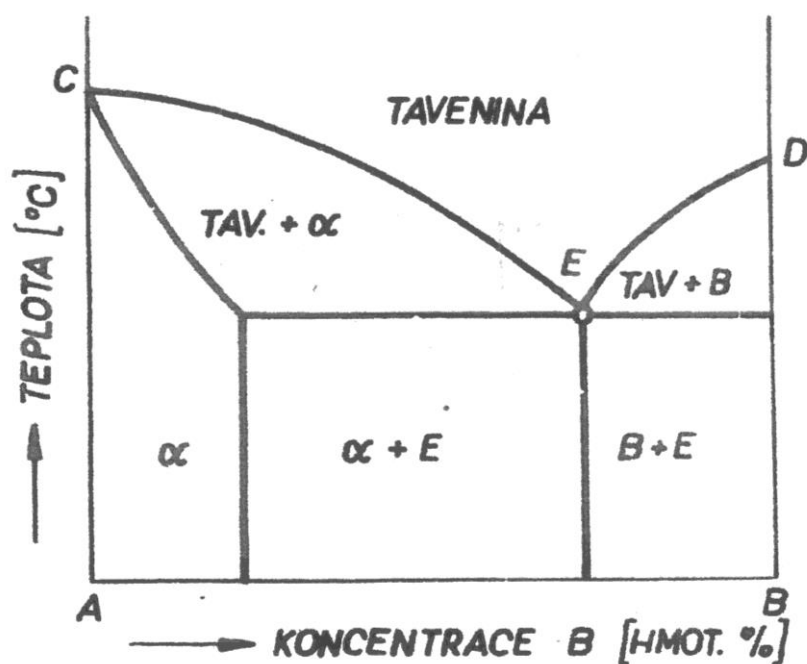
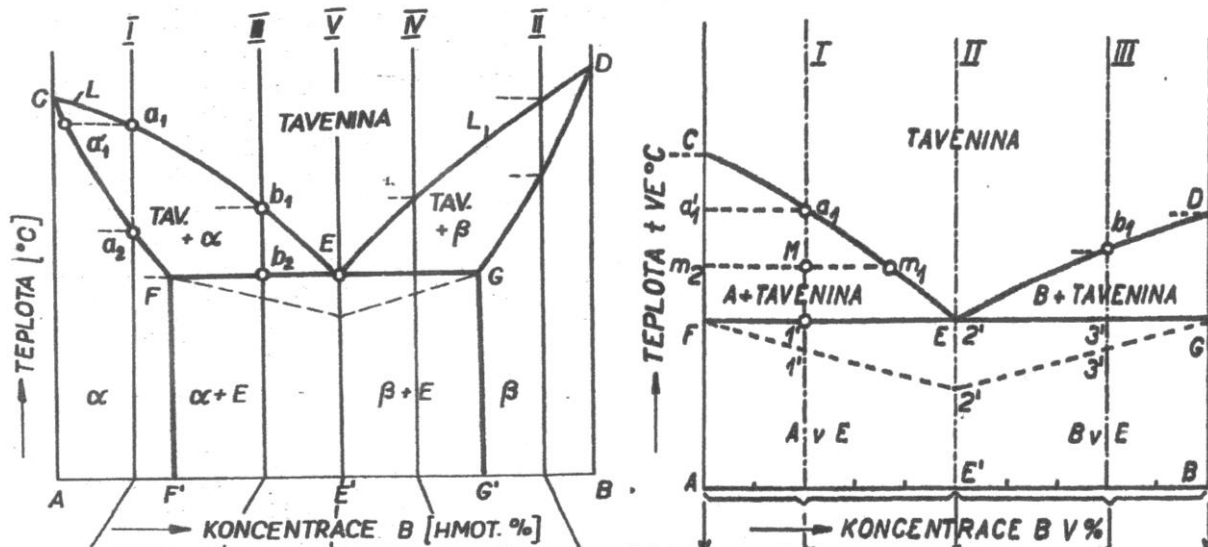
Pro nalezení eutektického bodu můžeme opět použít Tammannův diagram a k určení poměru mezi tuhým roztokem α resp. β a eutektikem ($\alpha + \beta$) (má konst. složení dle E) můžeme použít Sauveurův diagram nebo p.p.

$$\alpha/\text{eutektikum} = b_2 E/F b_2$$



Obr.: Binární rovnovážný diagram složek s částečnou rozpustností v tuhém stavu, pro případ kdy je rozpustnost v tuhém stavu teplotně nezávislá.

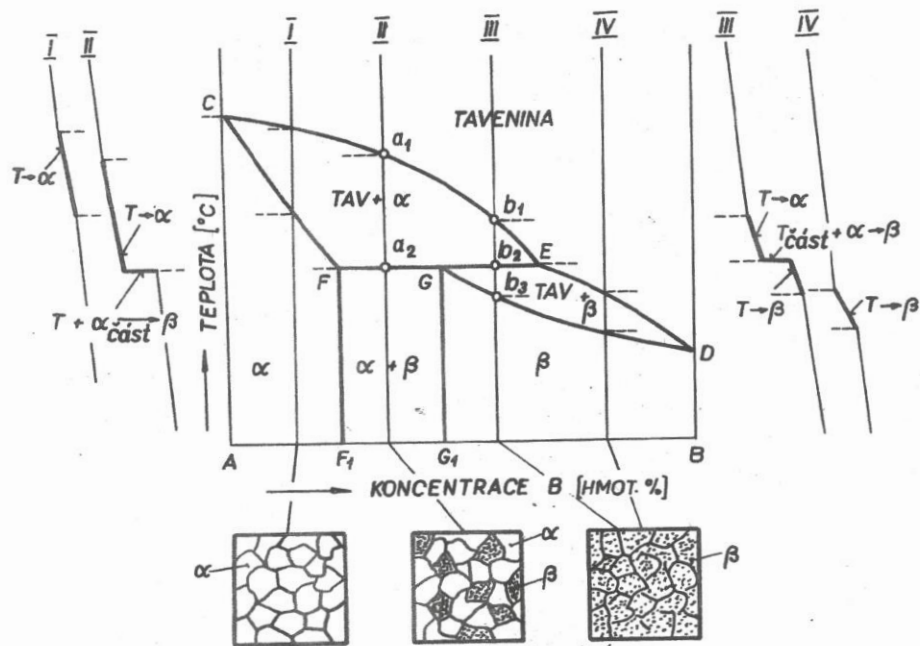
Rovnovážný diagram pro soustavu, jejíž složka A se v tuhém stavu ve složce B nerozpouští vůbec, zatímco složka B je v tuhém stavu ve složce A částečně rozpustná, dostaneme kombinací dvou předešlých diagramů.



Rovnovážný diagram dvou kovů částečně rozpustných v tuhém stavu s peritectickou přeměnou

Tento typ diagramu je typický pro případ binárních soustav, kdy mají složky výrazně odlišné teploty tavení.

Opět si zjednodušíme situaci předpokladem nezávislosti částečné rozpustnosti složek v tuhém stavu na teplotě.

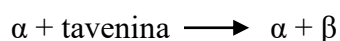


Likvidus je tvořen dvěma křivkami CE a ED, přičemž obě části jsou klesající a v bodě E je zlom, zvrát – **peritektický bod**.

Solidus má dvě části CF a GD, které jsou přerušené částí FG peritektické přímky FGE.

Rovnovážný diagram je až na pokles teplot směrem ke složce B, která má výrazně nižší teplotu tavení než složka A, velice podobný diagramu soustavy s částečnou rozpustností složek v tuhém stavu s eutektickou přeměnou. Pouze v oblasti mezi body F a G nalezneme pod peritektickou přímkou místo slitiny tuhého roztoku α s eutektikem slitiny tuhých roztoků $\alpha + \beta$.

Budeme se zabývat zajímavým průběhem chladnutí soustavy podle křivky ochlazování II. Tavenina v homogenním stavu a koncentraci odpovídající koncentraci II. postupně chladne až do bodu a_1 , kdy se začne vylučovat tuhý roztok α s koncentrací podle odpovídajícího bodu solidu. V této oblasti je poměr krystalů tuhého roztoku k tavenině dán p.p. Těsně nad peritektickou přímkou je tuhý roztok α ve složení odpovídajícím bodu F a tavenina má složení odpovídající bodu E. Po překročení peritektické přímky má tuhý roztok α stejné složení, jako nad ní. Pozoruhodné je, že se během peritektické přeměny vyloučí tuhý roztok β , který má složení odpovídající bodu G. To znamená, že obsahuje podstatně méně složky B než tavenina, ze které krystalizoval. To lze vysvětlit pouze reakcí tuhého roztoku α s taveninou. Při přechodu peritektické teploty se část primárně vyloučené fáze α rozpustí a podílí se tvorbě sekundární fáze β .



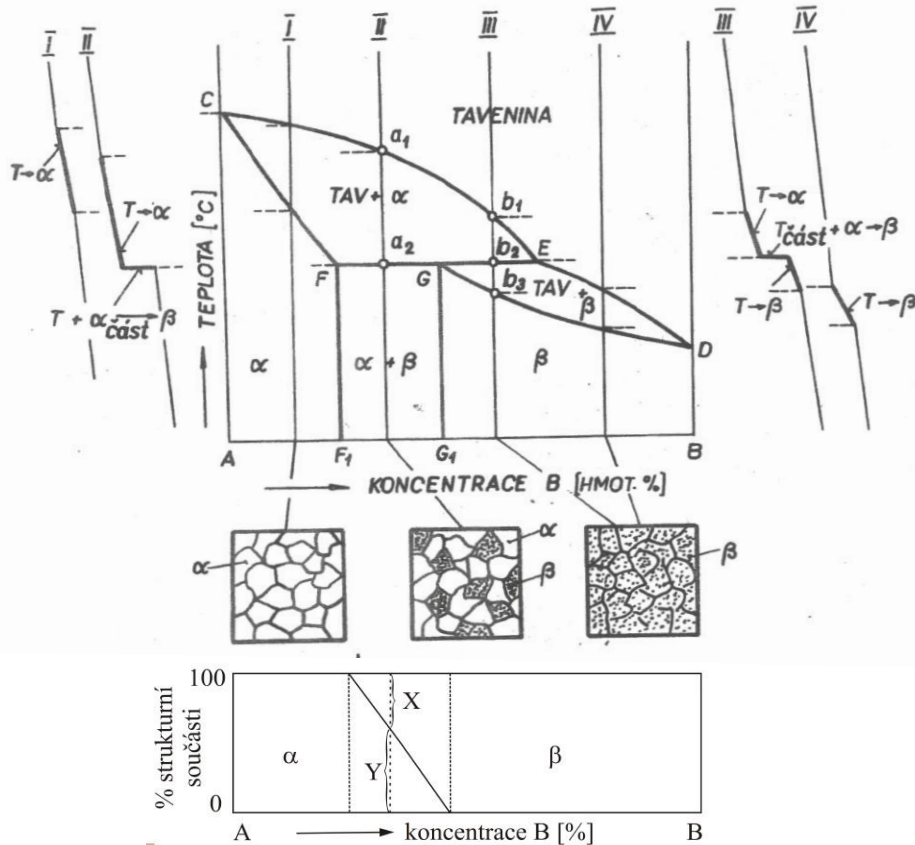
Výsledná struktura je pak tvořena primárně krystalizujícím roztokem α a sekundárně krystalizujícím tuhým roztokem β . Poměr primárních krystalů α k sekundárně vyloučeným krystalům β je dán p.p.

$$m_{\alpha}/m_{\beta} = a_2G/Fa_2$$

Poměr primárních krystalů α k sekundárně vyloučeným krystalům β pod peritektikálou můžeme také snadno zjistit pomocí Sauerova diagramu (viz. spodní část obrázku).

$$m_{\alpha}/m_{\beta} = Y/X$$

Dále se budeme zabývat chladnutím soustavy v koncentraci odpovídající bodu III.



Mezi *likvidem* a *peritektikálou* se vylučují z taveniny prim. krystaly α se složením podle *solidu* a tavenina mění složení podle *likvidu*, nad FGE je výrazný přebytek taveniny nad tuhými krystaly. Za peritektické přeměny nekončí krystalizace na jedné teplotě. Povšimněme si existence pokračující části křivky *solidu* GD.

Co se děje? Za peritektické přeměny se vyloučí krystaly β se složením podle bodu G, ale na *likvidu* vidíme, že existuje také tavenina s koncentrací odpovídající bodu E. Všechny krystaly fáze α , které existovaly nad peritektikálou byly přeměněny a podílejí se na vzniku fáze β . Dále už probíhá chladnutí krystalizací fáze β podle křivky *solidu*, přesně tak jak již očekáváte.

Povšimněme si, že v celém diagramu nenajdete eutektikum. Všude jsou pouze fáze α a β vzájemně rozpuštěných složek A a B o různém procentuálním složení.

Při eutektické přeměně krystalizují za stejné teploty obě fáze eutektika současně, výsledkem je jemná struktura. Při přeměně peritektické, krystalizuje jen fáze β , zatímco fáze α , která již existovala, se pouze částečně rozpouští. Výsledná struktura slitiny je výrazně hrubozrná.

Binární rovnovážný diagram kovů s částečnou rozpustností, která je v tuhém stavu teplotně závislá

