

Fázové rovnováhy – dvousložkové soustavy tuhá látka-tuhá látka

U dvousložkových soustav, kdy obě látky jsou za běžné teploty v tuhém stavu, se jejich popis v mnohém podobá soustavám, kdy jsou složky za běžné teploty kapalné. To se týká zejména fázových diagramů, které jsou průběhy křivek rovnovážných stavů mezi jednotlivými fázemi prakticky totožné, pouze se posouvají přechody mezi jednotlivými skupenskými stavy. Např. tam kde u soustavy kapalina-kapalina znamenala křivka přechod kapalina-plyn, je v případě soustavy tuhá látka-tuhá látka přechod tuhá látka-kapalina.

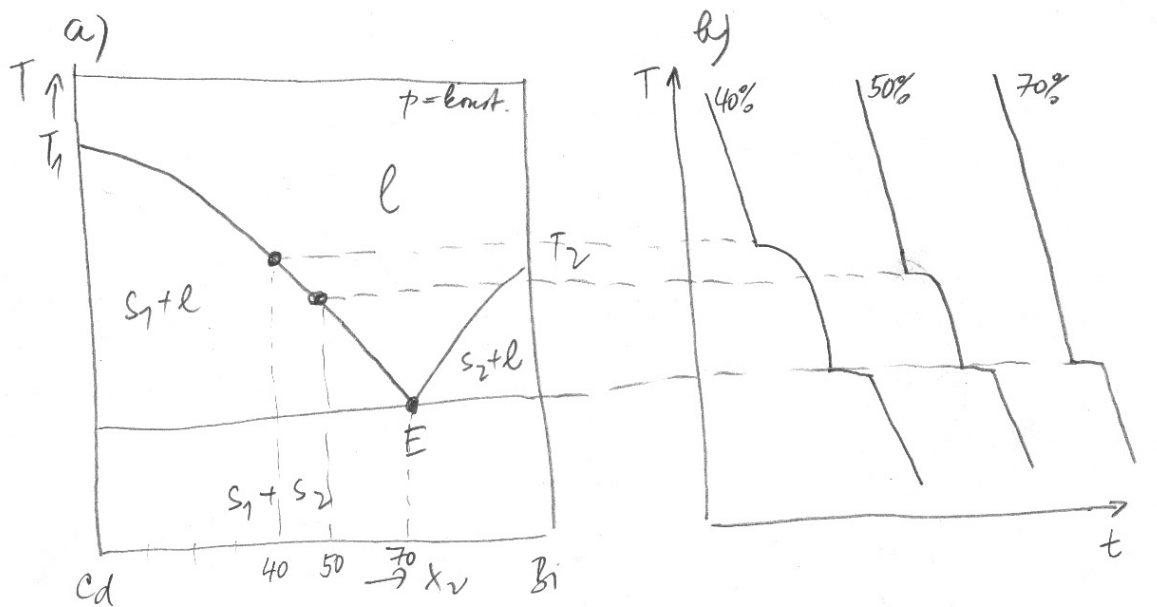
A) Dvě tuhé látky neomezeně mísitelné v tavenině a nemísitelné v tuhé fázi

Za této situace se v tuhé fázi vyskytuje heterogenní směs obou složek a izobarický fázový diagram je podobný fázovému diagramu nemísitelných kapalin (Obr. 1a). Plocha fázového diagramu je dvěma křivkami 1 a 2 a rovnoběžkou s osou x_3 rozdělena do čtyř oblastí lišících se fázovým složením – oblast (s_1+s_2) je oblastí výskytu heterogenní směsi obou tuhých složek, oblast (I) je pak oblast výskytu kapalné fáze (homogenní tavenina) a oblasti $(s_1)+(I)$ a $(s_2)+(I)$ jsou pak oblastí koexistence příslušné tuhé složky a směsné taveniny. Obdobně jako směs dvou nemísitelných kapalin vře při konstantní teplotě nezávisle na složení kapalné směsi, tak i tomto případě tuhá směs taje při konstantní teplotě nezávisle na poměru obou složek v tuhé heterogenní směsi. Bod E na fázovém diagramu, odpovídající této teplotě, je nazývaný jako eutektický bod. Eutektická teplota je pak definovaná jako nejnižší teplota, kdy se v soustavě ještě vyskytuje kapalná fáze, pod eutektickou teplotou jsou tedy všechny složky pouze v tuhé fázi. Teploty T_1 a T_2 na diagramu pak představují teploty tání čistých složek 1 a 2 při daném tlaku p . Pro konstrukci fázového diagramu se používá experimentální postup nazývaný termická analýza (není to ale přístrojová termická analýza, kde se měří změna hmotnosti vzorku se změnou teploty).

Termická analýza

Princip termické analýzy ukazuje Obr. 1b). Postup provedení je jednoduchý. Směs dvou tuhých látek se zahřeje na teplotu, kdy obě složky přejdou do homogenní taveniny (nejlépe nad teplotu tání výšetající složky) a pak se tavenina pomalu ochlazuje. Během ochlazování je v pravidelných časových intervalech zaznamenávána teplota směsi. Křivka změny teploty během chlazení v závislosti na čase – křivka tuhnutí (Obr. 1b) pak vykazuje zlomy a prodlevy, které odpovídají teplotám, kdy se začne vylučovat z taveniny tuhá fáze. První zlom

na křivce tuhnutí, po němž dochází ke změně rychlosti chladnutí taveniny, odpovídá situaci, kdy se z taveniny začala vylučovat složka, která je v nadbytku oproti složení eutektické směsi.



Obr. 1: Izobarický fázový diagram dvou tuhých látek nemísitelných v tuhé fázi (a) a křivky tuhnutí pro systém na fázovém diagramu (b).

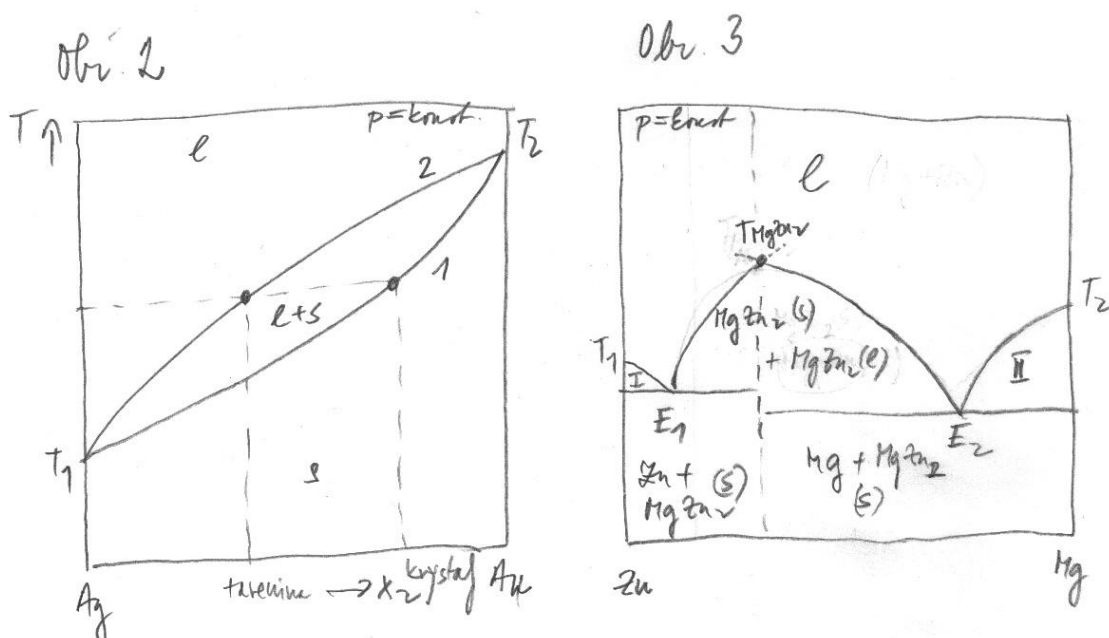
Zpomalení chladnutí je spojeno s tím, že vylučování tuhé fáze je provázeno uvolněním tepla tuhnutí. Druhý zlom na křivce, následovaný prodlevou pak odpovídá vylučování eutektické směsi. Teplota se v té chvíli nemění až do doby, kdy ze soustavy nevymizí poslední kapalná fáze (tavenina). Následuje další ochlazování, tentokrát již jen směsi obou tuhých složek. Uvedený postup se provede několikrát pro různé složení směsi obou složek (např. změna po 10 hm.%) a body získané z křivek tuhnutí se vynesou do fázového diagramu proti složení výchozí směsi. Na závěr se získané body ve fázovém diagramu propojí plynulými křivkami.

B) Dvě tuhé látky neomezeně mísitelné v tavenině i tuhé fázi

Za této situace se v tuhé fázi vyskytuje homogenní směs obou složek (tuhý roztok, slitina) a izobarický fázový diagram je podobný fázovému diagramu neomezeně mísitelných kapalin (Obr. 2). Plocha fázového digramu je dvěma křivkami 1 a 2 rozdělena do tří oblastí lišící se fázovým složením – oblast (s) je oblastí výskytu jediné tuhé fáze (neomezená mísitelnost), oblast (l) je pak oblast výskytu kapalně fáze (homogenní tavenina) a oblast (s)+(l) je pak oblastí koexistence obou uvedených fází. Z logiky postupné změny skupenských stavů při změně teploty křivka 1, oddělující oblast tuhé fáze od oblasti, kde se již vyskytuje i kapalná

fáze, prezentuje závislost teploty tání tuhé směsi na jejím složení (křivka teplot tání) a naopak křivka 2, nad níž se vyskytuje pouze kapalná fáze, popisuje opačný přechod kapalina→tuhá látka (křivka teplot tuhnutí) v závislosti na složení kapalné fáze. Teploty T_1 a T_2 na diagramu pak představují teploty tání čistých složek 1 a 2 při daném tlaku p .

V oblasti mezi křivkami se vedle taveniny vyskytují i krystaly tuhé fáze, přičemž složení taveniny a tuhé fáze se liší obdobně jako složení kapalné a plynné fáze v případě soustavy dvou neomezeně mísitelných kapalin. Tavenina je oproti tuhé fázi obohacena o nížetající složku, v tuhé fázi tak vzrůstá koncentrace výšetající složky. Odebíráme-li tedy ze směsi taveniny a tuhé fáze tyto krystaly, separujeme od sebe obě složky ve směsi. Tohoto postupu se často používá v metalurgii při přečišťování některých kovů při jejich výrobě.



Obr. 2: Izobarický fázový diagram dvousložkové soustavy dvou tuhých látek neomezeně mísitelných v tavenině i tuhé fázi s vyznačením principu přerušované krystalizace.

Obr. 3: Izobarický fázový diagram dvousložkové soustavy dvou tuhých látek tvořících v tuhé fázi sloučeninu, která je stabilní při teplotě tání.

C) Dvě tuhé látky tvořící v tuhé fázi sloučeninu, která je stabilní při teplotě tání

Poslední situaci soustavy dvou tuhých látek, která zde bude diskutována, představuje systém, kdy složky tvoří v tuhé fázi sloučeninu, která je stabilní při teplotě tání (tzn. přechází i do taveniny). Izobarický fázový diagram takové soustavy pak vypadá, jako by byl složen ze

dvou izobarických fázových diagramů dvou tuhých látek nemísitelných v tuhé fázi. Jedna část s eutektickým bodem E_1 představuje diagram složky 1 se sloučeninou, druhá část s eutektikem E_2 pak představuje diagram složky 2 se sloučeninou. Maximum na prostřední křivce pak odpovídá teplotě tání čisté sloučeniny. Oblasti označené I a II představují situaci koexistence kapalné čisté složky 1 nebo 2 a tuhé sloučeniny.

Vícesložkové soustavy s tuhou fází mohou být dále komplikovány situací, kdy v tuhé fázi vzniká sloučenina, ta je ale při teplotě tání nestálá a disociuje na původní složky – kongruentní bod tání a fázový diagram je velmi podobný fázovému diagramu pro sloučeninu stabilní při teplotě tání. Může ovšem nastat situace, kdy se sloučenina rozpadá ještě před dosažením teploty tání za odloučení kapalné i tuhé fáze o jiných složeních – příslušný bod na rovnovážné křivce se pak nazývá inkongruentní bod tání a fázový diagram se pak výrazně liší od předchozího. Další komplikace přináší fakt, že tuhé látky mohou existovat ve více krystalografických strukturách a příslušné přechody se opět projeví na rovnovážných křivkách koexistence tuhé a kapalné fáze. Fázové diagramy kombinující výše uvedené situace tak mohou být velmi komplikované a mohou být rozděleny i na několik desítek oblastí existence různých tuhých a kapalných fází (typicky fázový digram Fe-C, důležitý pro metalurgii železa).