

Spis treści

I. Lista wybranych symboli i skrótów	9
II. Terminologia	15
III. Internetowe bazy danych	19
IV. Strony internetowe – informacje o strukturach krystalicznych	20
Wstęp	21
1. Podstawowe pojęcia termodynamiczne	25
1.1. Zasady termodynamiki	25
1.1.1. Pierwsza zasada termodynamiki – zasada zachowania energii	25
1.1.2. Druga zasada termodynamiki	26
1.1.3. Trzecia zasada termodynamiki	27
1.2. Inne funkcje stanu	28
1.3. Entalpia, entropia i pojemność cieplna	30
1.4. Równania stanu	32
1.5. Reguły Troutona i Richarda	33
1.6. Energia Gibbsa	34
1.7. Potencjał chemiczny	35
1.8. Równowaga termodynamiczna	36
1.9. Entalpia tworzenia związku i prawo Hessa	39
1.10. Prawo Kirchhoffa	40
1.11. Równanie Gibbsa–Duhema	42
2. Układ jednoskładnikowy	43
2.1. Wyznaczanie energii Gibbsa faz układu jednoskładnikowego	43
2.2. Reguła Koppa–Neumanna	46
2.3. Równowaga faz w układzie jednoskładnikowym	47

2.4. Reguła faz Gibbsa	49
2.5. Równanie Clapeyrona	50
2.6. Równowaga faz skondensowanych z fazą gazową	54
2.7. Potencjał chemiczny gazu doskonałego	55
2.8. Klasyfikacja przemian fazowych według Ehrenfesta	56
2.9. Zależność ciśnienia przemiany od temperatury	58
2.10. Lotność	58
3. Układ dwuskładnikowy	61
3.1. Stan standardowy i aktywność	61
3.2. Roztwory rozcieńczone	63
3.3. Energia Gibbsa związku stechiometrycznego	65
3.4. Równowaga w układzie dwuskładnikowym	66
3.5. Graficzna reprezentacja równowagi	71
3.6. Wykres równowagi	72
3.7. Fluktuacje stężenia	75
3.8. Równanie Gibbsa–Konowalowa	76
4. Układy wieloskładnikowe	81
4.1. Potencjał chemiczny w układzie wieloskładnikowym	81
4.2. Równowagi niezmiennicze w układach trójskładnikowych	82
4.3. Reguła środka masy (barycentryczna) w układach trójskładnikowych	82
4.4. Graficzne przedstawienie równowag fazowych w układach wieloskładnikowych	84
4.4.1. Reprezentacja wykresów trójskładnikowych T - x - x	85
4.4.2. Wykresy potencjałowe	89
4.4.3. Diagramy stabilności	89
4.4.4. Diagramy Ellinghama–Richardsona jako wykresy stabilności	90
4.4.5. Wykresy Yazawy	94
4.5. Fazy metastabilne i przemiany fazowe	95
5. Termodynamiczne modelowanie związków i roztworów stałych	101
5.1. Historyczne modele faz	103
5.1.1. Modele roztworów	104
5.1.2. Nadmiarowa energia Gibbsa roztworów dwuskładnikowych	108
5.1.3. Modele roztworów trójskładnikowych i wyższych rzędów	111
5.1.4. Model roztworu rozcieńczonego	114
5.2. Metoda Calphad	115
5.2.1. Metoda podsieciowa	117

5.2.2. Wybór modelu funkcji energii Gibbsa	118
5.2.3. Roztwory substytucyjne mieszane losowo	119
5.2.4. Model magnetyczny	125
5.2.5. Zależność ciśnieniowa	126
5.2.6. Roztwór nieskończenie rozcieńczony w formalizmie Calphad	128
5.3. Formalizm energii związków odniesienia – CEF	130
5.3.1. Model dwupodsieciowy	131
5.3.2. Fazy uporządkowane LRO (ang. <i>Long Range Ordering</i>)	138
5.3.3. Fazy stechiometryczne – model związków liniowych	138
5.3.4. Roztwory międzywęzłowe	140
5.3.5. Inne defekty sieci	143
5.3.6. Stałe roztwory jonowe	144
5.3.7. Modele faz tworzonych przez metal i niemetal – model spinelu	144
5.3.8. Niestechiometryczne fazy zawsze uporządkowane	147
5.3.9. Fazy uporządkowane (ang. <i>ordered phases</i>) na bazie roztworów o losowo mieszanych składnikach (ang. <i>random solution</i>)	152
5.3.10. Fazy uporządkowane w formalizmie CEF – model 4SL	155
5.3.10.1. Przemiana A2/B2 – uporządkowanie fazy bcc-A2	161
5.3.10.2. Przemiana A1/L1 ₂ lub L1 ₀	162
5.3.10.3. Wielopodsieciowe modele przemiany porządek–nieporządek	165
5.3.11. Model defektów Wagnera–Schottky’ego	166
5.4. Modele entropii konfiguracyjnej	170
5.4.1. Wprowadzenie dodatkowych składników	171
5.4.2. Nielosowa entropia konfiguracyjna	172
5.4.2.1. Zmodyfikowany model kwazichemiczny	173
5.4.2.2. Metoda zmienności klastrow CVM (ang. <i>Cluster Variation Method</i>)	177
5.4.2.3. Efekt zastosowania przybliżenia tetraedrycznego	179
5.4.2.4. Metoda CVM w formalizmie Calphad	180
5.5. Modelowanie uporządkowania bliskiego zasięgu	181
5.5.1. Model CSA (ang. <i>Cluster Site Approximation</i>)	184
5.5.2. Uogólniony model energii wiązań (GBEM – ang. <i>Generalized Bond-Energy Model</i>)	185
5.6. Selekcja i ewaluacja danych do oceny krytycznej	186
5.7. Optymalizacja parametrów modelowych	187
5.8. Konstrukcja baz danych typu Calphad	192

5.9. Zastosowania formalizmu Calphad	194
5.9.1. Dyfuzja	196
5.9.2. Właściwości fizyczne faz	197
5.9.2.1. Objętość molowa i właściwości sprężyste	197
5.9.2.2. Opór elektryczny	198
5.9.2.3. Przewodnictwo cieplne	199
5.9.2.4. Właściwości granic fazowych	200
6. Zastosowania modelu podsielowego	203
6.1. Opis faz niestechiometrycznych	203
6.2. Roztwory stałe uporządkowane losowo – fcc-A1 i bcc-A2	204
6.3. Roztwory międzywęzłowe – $(M)_a(C, Va)_b$	210
6.4. Fazy z podstawieniem w jednej z podsielach	213
6.4.1. Faza dwupodsielowa typu $(A, C)_aB_b$	213
6.4.2. Faza dwuskładnikowa $(A, B)_pB_q$	214
6.4.3. Opis fazy z wakansami w jednej z podsielach $(A, Va)_aB_b$	216
6.4.4. Opis faz niestechiometrycznych typu $(A, B)_p(A, B)_q$ i $(A)_p(A, B)_q(B)_r$	218
6.4.5. Przykład opisu fazy niestechiometrycznej Cu_2Mg	218
6.5. Przykład opisu wustytu i spinelu	221
6.6. Opracowanie krytyczne układu metodą Calphad wspomagane kwantowo-mechanicznymi obliczeniami DFT – układ Fe-Ni	224
7. Bazy danych trzeciej generacji (SGTE)	227
7.1. Termodynamiczny opis temperaturowej funkcji pojemności cieplnej	230
7.2. Energia Gibbsa fazy stałej w zakresie metastabilnym powyżej jej temperatury topnienia	233
8. Modelowanie termodynamicznych właściwości materiałów.	
Obliczenia z pierwszych zasad (<i>ab initio</i>) bazujące na metodzie DFT	235
8.1. Teoria obliczeń <i>ab initio</i> (z pierwszych zasad)	236
8.2. Metoda teorii funkcjonału	237
8.3. Metodologia obliczeń <i>ab initio</i>	238
8.4. Dane dla czystych pierwiastków	240
8.5. Przykłady obliczeń DFT dla układów dwuskładnikowych	241
9. Termodynamiczne bazy danych – przykłady modelowania faz	247
9.1. Model roztworu idealnego	247
9.2. Model roztworu regularnego	252

9.3. Model związku stechiometrycznego i niestechiometrycznego	258
9.4. Fazy metastabilne	264
9.5. Roztwory międzywęzłowe na bazie żelaza	266
9.6. Modelowanie faz ze składnikiem gazowym	269
9.7. Modelowanie faz substytucyjnych w układach trójskładnikowych i wyższych	274
9.8. Opis termodynamiczny faz amorficznych metodą Calphad	280
9.9. Stopy wysokoentropowe – HEA	288
9.10. Modelowanie faz topologicznie ciasno upakowanych (TCP)	291
9.10.1. Modelowanie fazy sigma (σ) z wykorzystaniem metody DFT	292
9.10.2. Modelowanie fazy mi (μ)	300
9.11. Modelowanie uporządkowania w fazie stałej fcc-Al1: γ i γ'	304
9.12. Najnowsze uzupełnienia oprogramowania komercyjnego do modelowania faz stałych	311
10. Przykłady i zastosowania obliczeń wykresów fazowych	313
10.1. Wykres fazowy z luką mieszalności w roztworze stałym	313
10.2. Wykresy fazowe dla stopów lekkich	316
10.3. Układ pseudodwuskładnikowy w układzie trójskładnikowym	318
10.4. Modelowanie procesu krzepnięcia stopu	320
10.5. Wykresy fazowe a rozmiar układu	329
10.6. Przykład obliczeń wykresu fazowego nanomateriału	334
10.7. Przykład zastosowania układu Sn-Ag-Cu – luty bezołowiowe	337
10.8. Przykład symulacji procesu nierównowagowego	339
10.9. Zastosowanie wykresów fazowych do opisu faz w magnesach neodymowych	345
10.10. Pararównowaga	347
10.11. Przykład obliczenia diagramu stabilności	351
10.12. Obliczenia o dużej przepustowości	352
A. Aneks	355
A-1. Metody obliczania standardowej entalpii reakcji	357
A-2. Pojemność cieplna a stan SER	359
A-3. Reguła faz Gibbsa	360
A-4. Prawo przyległych pól fazowych	363
A-5. Metoda Muggianu–Jacoba	365
A-6. Nazwy faz w metodzie Calphad	367
A-7. Obliczenie molowej energii swobodnej Gibbsa	369
A-8. Ułamki pozycji sieciowych i ułamki podsieciowe	372
A-9. Entropia w modelu podsieciowym	374

A-10. Modele podsieciowe faz stałych	375
A-11. Energie Gibbsa trójskładnikowych związków odniesienia i parametry SRO	377
A-12. Opis termodynamiczny CEF uporządkowania A2/B2 i L21 za pomocą modelu 4SL	378
A-13. Model statystyczny, czyli kwazichemiczny	380
A-14. Teoria Miedemy	385
A-15. Model $C_p(T)$ typu bcm (ang. <i>bent-cable model</i>)	388
A-16. Zoptymalizowane parametry modelowe energii Gibbsa w bazach danych trzeciej generacji na przykładzie czystego kobaltu	389
A-17. Zamiana zmiennych składu	392
A-18. Przykłady baz danych TDB do modelowania układów fazowych	396
A-18.1. Przykład bazy danych TDB do modelowania dwuskładnikowych roztworów substytucyjnych A-B	396
A-18.2. Przykład bazy danych TDB do obliczenia wykresu fazowego z reakcją perytektyczną	401
A-18.3. Przykład bazy danych TDB do obliczenia wykresu fazowego ze związkiem stechiometrycznym	403
A-18.4. Przykład bazy danych TDB do obliczenia wykresu fazowego ze związkiem niestechiometrycznym	406
A-18.5. Przykład bazy danych TDB do obliczenia wykresu fazowego z przemianą magnetyczną	409
A-18.6. Przykład bazy danych TDB do obliczenia wykresu fazowego z luką rozpuszczalności	411
A-18.7. Przykład bazy danych TDB do obliczenia wykresu fazowego dla przypadku uporządkowania w fazie fcc-A1 za pomocą modelu podsieciowego 4L	414
A-18.8. Plik TDB do obliczeń układu trójskładnikowego z fazami idealnymi	417
A-18.9. Plik TDB do obliczeń układu trójskładnikowego zawierającego związki stechiometryczne	419
Literatura	423