

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ
UNIVERZITA OSTRAVA
FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO
INŽENÝRSTVÍ**

STUDIJNÍ OPORA

Název předmětu: Metalurgie čistých kovů

Číslo předmětu: 637 804

Autor: Prof. Ing. Jaromír Drápala, CSc.

Katedra: Neželezných kovů, rafinace a recyklace

Tato studijní opora vznikla v rámci rozvojového projektu Tvorba elektronických studijních opor pro studijní programy FMMI v r. 2008

ZÁKLADY METAURGIE ČISTÝCH KOVŮ

Členění kapitoly:

- Definice vysoce čistých materiálů
- Čistá látka
- Technická a účelová čistota
- Význam vysoce čistých látek
- Označování čistoty dle van Arkela
- Vliv příměsí a nečistot na vlastnosti látek
- Základní charakteristiky a klasifikace metod separace a rafinace látek
- První a druhé stadium čištění látek
- Zásady při procesech výroby čistých materiálů



Čas potřebný ke studiu: 120 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- Pochopíte význam a nutnost přípravy vysoce čistých materiálů
- Seznámíte se se způsoby označování čistoty látek
- Na řadě praktických příkladů pochopíte, proč je nutno se metalurgií čistých materiálů zabývat
- Jaký mají vliv nečistoty na vlastnosti materiálů
- Seznámíte se s principy dělení látek za účelem zvýšení jejich čistoty
- Seznámíte se s novými pojmy z oblasti přípravy čistých látek
- Budete umět klasifikovat metody rafinačních procesů
- Budete umět zařadit jednotlivé metody buď do 1. nebo do 2. stadia rafinace
- Poznáte zásady nutné při procesech výroby čistých kovů



Výklad

ÚVOD

V nových perspektivních oblastech vědy a techniky, jakými jsou např. polovodičová technika, mikroelektronika, optoelektronika, technika supravodivých materiálů, vakuová technika, jaderná metalurgie, kosmická metalurgie a technika jsou pro jejich technickou aplikaci vyžadovány materiály, kovy a jejich speciální slitiny a sloučeniny o vysoké chemické čistotě s definovanými fyzikálními a strukturními parametry a specifickými užitnými vlastnostmi. Tyto lze nalézt a dosáhnout zejména u vysoce čistých látek a prvků se základní čistotou řádově 6N (99,9999 %) a vyšší, což znamená se sumární hladinou přítomných příměsí a nečistot pod 1 ppm (10^{-4} %) a nižší.

Metalurgie čistých kovů je předmět vysokoškolského studia, který se zabývá metodami rafinace a přípravy vysoce čistých látek, u nichž je kladen důraz nejen na vysoký stupeň chemické čistoty dosažitelný chemickými či fyzikálně - chemickými metodami hydrometalurgickými, jakými jsou sorpce, extrakce, krystalizace z vodných roztoků, elektrolýza, ale i pyrometalurgickými, jakými jsou krystalizace z tavenin, vypařování, kondenzace a transportní reakce, elektropřenos, difuzní dělení látek, odstraňování plynů z tavenin i rafinace kovů ve vakuu. Při výrobě vysoce čistých kovů krystalizačními rafinačními metodami, zonálním tavením a směrovou krystalizací, jako hlavními metodami přípravy definovaných superčistých kovů i v monokrystalické formě dochází na fázovém rozhraní tavenina - krystal k řízenému přerozdělování příměsí a nečistot přítomných v základní látce.

Tento studijní materiál je věnován široké problematice teorie i praxe výroby vysoce čistých kovů nejen pro pedagogické účely na vysokých školách v České i Slovenské republice, ale i pro technickou praxi a řešení problémů aplikovaného i základního výzkumu a zkoumání příčin primárních nestejnorodostí litých útvarů i jejich zkoušení.

ČISTÉ KOVY

Čistota, vlastnosti a význam čistých látek

Čistá látka je fyzikálně a chemicky stejnorodá látka nebo chemická sloučenina sestávající z jednoho stanoveného typu atomů nebo iontů či molekul a mající pouze jí vlastní komplex konstantních vlastností. Opakované rafinační operace jsou nejefektivnější tenkrát, když vedou k účinnému dosažení vlastností čisté látky s minimálním počtem operací.

Absolutně čistá látka (zde rozumíme vysoce čisté kovy i polovodičové a jiné co do čistoty definované materiály) existuje pouze teoreticky. V reálné skutečnosti však můžeme najít látky, které se ve větší či menší míře přibližují k absolutně čistým látkám. Přitom lze konstatovat, že čím více se blíží látka k absolutně čistému stavu, tím větší měrou se projevují její singulární vlastnosti. Na cestě k dosažení absolutní čistoty se setkáváme s nepřekonatelnými překážkami. Čím méně bude v látce atomů příměsí, tím hůře je lze odstraňovat, a tak s mírou snížení koncentrace se mění i potenciální rychlost jejich

odstraňování až do nekonečna. Se zvýšením stupně čistoty vznikají rovněž potíže se zachováním již jednou dosažené čistoty.

Cílem získávání kovů o vysoké čistotě je například snaha o stanovení přesných konstant, charakterizujících fyzikální vlastnosti těchto kovů. Je tomu asi 100 let, kdy se podařilo s velkou námahou vyrobit malé množství vysoce čistého stříbra, což umožnilo upřesnit jeho relativní atomovou hmotnost. Toto stříbro sloužilo jako mezinárodní etalon. Ve 20. letech minulého století byl vyroben metodou frakční destilace (rektifikace) čistý zinek se sumárním obsahem všech příměsí menším než 0,05 %. Zvýšení čistoty kovů neovlivňuje pouze jeho fyzikální konstanty, jakými jsou např. hustota, teplota tání, teplota varu atd., ale i jeho další vlastnosti, např. elektrická vodivost, korozní odolnost aj., které mají značný význam zejména při technickém využití čistých kovů. Navíc v řadě případů se zvýšením čistoty kovu se objevují i jeho nové kvality, jako např. žárovzdornost, tvařitelnost atd., které byly ovlivněny či překryty i velmi malými obsahy intersticiálních i substitutčních příměsí přítomných v technicky vyrobeném a tedy jen v **technicky čistém kovu**.

Častým příkladem předkládaným v souvislosti se skutečným stupněm čistoty kovu a sledováním jeho vlivu na vlastnosti bývá uváděn hliník:

Teplota tání hliníku vzrůstá až na konstantní hodnotu se zvýšením jeho čistoty. Tak např. hliník s obsahem 99,2 až 99,5 % Al má teplotu tání v rozmezí 657 až 658 °C. Čistší hliník s obsahem 99,6 % Al se taví při 658,7 °C a hliník o čistotě 99,97 % Al má teplotu tání 659,8 °C. Pozdější měření pro čistý hliník s obsahem 99,996 % Al udávají teplotu tání 660,24 °C, tj. 933,4 K. Nejnovější údaje uvádějí pro superčistý hliník teplotu tání 660,452 °C.

Podobně závisí na stupni čistoty hliníku i jeho hustota, kdy se zvyšující se čistotou se hodnota jeho hustoty snižuje. Tak např. kov o čistotě 99,25 % Al má při 20 °C hustotu 2,727 kg.dm⁻³, při čistotě 99,4 % Al 2,706 kg.dm⁻³, pro čistotu 99,75 % Al pak 2,703 kg.dm⁻³. Hustota čistého hliníku 99,971 % Al je 2,6996 kg.dm⁻³ a pro vysoce čistý hliník 99,996 % Al byla naměřena hodnota 2,6989 kg.dm⁻³.

Zvlášť výrazná je změna rekrytalizační teploty tvářeného hliníku na jeho čistotě. Hliník čistoty 99,99 % Al rekrytalizuje při teplotě 100 °C, avšak hliník čistoty 99,996 % Al již při pokojové teplotě. Superčistý hliník vyrobený metodou zonální rafinace o čistotě 99,999 % Al po deformaci tvářením při teplotě kapalného dusíku (-196 °C) začíná rekrytalizovat již při teplotě - 50 °C.

Se zvýšením stupně čistoty hliníku vzrůstá jeho elektrická vodivost, světelná odrazivost, tvařitelnost a plasticita i korozní odolnost, což přináší nové možnosti použití.

Vzrůst **významu vysoce čistých látek** přinesly s sebou zejména nové oblasti techniky, jakými jsou např. nukleární technika a jaderná energetika, letecká, reaktivní a kosmická technika a dále mikroelektronika a optoelektronika i se speciálními technikami přenosu vlnění a kvant energie i paměťové či jiné vlastnosti čistých látek. V těchto speciálních oblastech se zásadně neobejdeme bez materiálů definovaných co do čistoty, a to nejen čistoty chemické, ale i čistoty fyzikální, bezdislokační, strukturní, nukleární, polovodičové, izotopické aj., což vzhledem k účelu použití lze mnohdy snáze definovat jako tzv. účelovou čistotu.

Účelová čistota je definována z hlediska přítomnosti příměsí nevhodných nebo naopak vhodných pro dosažení dané či požadované vlastnosti. Např. křemík určený pro **polovodičové účely** musí obsahovat minimální koncentraci příměsí kovů první, druhé, třetí, páté a šesté skupiny, přičemž nevadí relativně vyšší koncentrace příměsí čtvrté skupiny (Ge), protože se touto příměsí výrazně negativně neovlivní elektrické a polovodičové vlastnosti základního prvku. Materiál **nukleárně čistý** nemá obsahovat příměsí účelově nevhodné pro jadernou aplikaci. Např. v Zr jako povlakovém materiálu nesmí být přítomno Hf vzhledem k

jeho vysokému absorpčnímu průřezu pro tepelné neutrony. Pojem izotopická čistota představuje stupeň obohacení nebo oddělování izotopů jednoho druhu, např. separace neštěpitelného izotopu přírodního či obohaceného uranu od štěpného izotopu uranu při zpracování jaderných paliv. U uměle připravených monokrystalů se hodnotí jejich strukturní dokonalost, úhel desorientace subzrn i hustota a rozložení dislokací.

Způsoby označování čistoty

Pro označování chemické čistoty kovů nebo koncentrace příměsí v oblasti čistých kovů našla největší uplatnění devítková soustava podle van Arkela:

označení	čistota (%)	obsah nečistot (%)	
1 N	90 - 99	10 - 1	
2 N	99	1	
3 N	99,9	0,1	1000 ppm
4 N	99,99	0,01	100 ppm
5 N	99,999	0,001	10 ppm
6 N	99,9999	0,0001	1 ppm
7 N	99,99999	0,00001	100 ppb
8 N	99,999999	0,000001	10 ppb
9 N	99,9999999	0,0000001	1 ppb
10 N	99,99999999	0,00000001	100 ppt
11 N	99,999999999	0,000000001	10 ppt
12 N	99,9999999999	0,0000000001	1 ppt

Na vysvětlení:

Označení koncentrace nečistot ppm znamená parts per milion; $1 \text{ ppm} = 10^{-4} \%$ příměsí, tj. taková čistota, kdy na 1 milion (10^6) atomů základní látky připadne 1 atom příměsí. Pro ještě nižší koncentrace platí ppb - parts per bilion; $1 \text{ ppb} = 10^{-7} \%$ příměsí, tj. na 1 miliardu (10^9) atomů základní látky připadá 1 atom příměsí. Pro supernízké koncentrace příměsí lze uplatnit jednotku ppt - parts per trilion; $1 \text{ ppt} = 10^{-10} \%$ příměsí, t.j. na 1 trilion (10^{12}) atomů základní látky připadá 1 atom příměsí.

Takováto extrémní zředění se prakticky uplatňují při identifikaci stopových obsahů izotopů radionuklidů v životním prostředí. Jednotka ppt se dnes např. používá při měření exhalací izotopu radonu z půdy (povolení staveb). Dále např. po mimoděk vzniklém úniku z palivového cyklu jaderné elektrárny nebo kontaminovaných plyných zplodin či štěpných trosek.

Dalším způsobem označování čistoty zejména v polovodičové technice je jednotka cm^{-3} , která vyjadřuje sumární počet atomů příměsí a nečistot v 1 cm^3 základního polovodiče. Soudobé požadavky na křemík vhodný pro mikroelektroniku povolují max. celkový obsah 10^{14} všech atomů příměsí v 1 cm^{-3} Si, což představuje čistotu cca 8 N, tj. cca 10 ppb přítomných nečistot. Křemík se strukturou diamantového typu má mřížkovou konstantu $a = 5,429 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, což představuje celkem $5 \cdot 10^{22}$ atomů Si v 1 cm^3 . Po nalegování 1 ppm dopantu (mikrolegující příměsí) se do křemíku dodá $5 \cdot 10^{16}$ atomů příměsí. V tomto případě na "jeden milion" atomů Si připadá pouze "jeden" atom dopantu. Při výše uvedené požadované čistotě polovodičového křemíku 8 N je tedy přípustný "jediný" atom škodlivé příměsí na "sto milionů" atomů křemíku.

Vliv nečistot na vlastnosti látek

Pro **jadernou energetiku** jsou funkčně nutné čisté kovy, a to počínaje uranem jako základním a dnes již klasickým materiálem jaderného paliva, přes povlakové materiály, moderátory, stínící materiály až po konstrukční materiály a slitiny pro výrobu různých částí jaderných reaktorů. Všechny tyto materiály nesmí nebo naopak musí pohlcovat tepelné neutrony, které udržují chod řídicí štěpné reakce, jež mimo energetický zisk produkuje dva nebo tři neutrony nutné pro další proces štěpení. Proto především samotné jaderné palivo nemá obsahovat příměsi, které by pohlcovaly neutrony. Vhodnost různých chemických prvků pohlcovat tepelné neutrony bývá charakterizována **účinným průřezem pro absorpci tepelných neutronů** σ_a [m^{-2}], který v podstatě zahrnuje část pojmu nukleární čistota. Přitom je nutno respektovat i tzv. izotopickou čistotu, protože se obecně účinné průřezy pro absorpci tepelných neutronů jednotlivých izotopů téhož prvku navzájem liší, někdy o několik řádů. Např. pro izotopy vodíku ^1_1H je $\sigma_a = 0,33$ a pro $^2_1\text{H} = 0,00055 \cdot 10^{-28} \text{ m}^{-2}$ nebo u izotopů wolframu $^{190}_{74}\text{W}$ $\sigma_a = 10$, $^{182}_{74}\text{W}$ $\sigma_a = 0,5$, $^{184}_{74}\text{W}$ $\sigma_a = 0,0024$ a pro $^{186}_{74}\text{W}$ $\sigma_a = 37 \cdot 10^{-28} \text{ m}^{-2}$.

Charakteristickým příkladem **nukleární čistoty** je použití zirkonia, které má nízký absorpční účinný průřez $\sigma_a = 0,18 \cdot 10^{-28} \text{ m}^{-2}$ jako povlakového materiálu palivových článků. V přírodním stavu obsahuje zirkonium asi 2 až 3 % hafnia, které je jeho chemickým analogem a všude v přírodě jej prakticky doprovází. Absorpční účinné průřezy zirkonia a hafnia se však vzájemně liší v poměru $\sigma_a^{\text{Zr}} : \sigma_a^{\text{Hf}}$ cca 1 : 600. To značí, že téměř stopový obsah hafnia v zirkoniu zapříčiňuje jeho nevhodnost použití v přírodním stavu v jaderné technice. Proto si jaderná technika vynutila použití zirkonia vysoce očištěného o hafnium. To samozřejmě vyvolává potřebu rozvoje speciálních způsobů rafinace zirkonia, tedy oddělování hafnia z něj, což však přineslo nemalé potíže zejména v důsledku značné chemické shody vlastností zirkonia a hafnia.

Jako další příklad nukleární čistoty poslouží konstrukční materiál **primárních okruhů jaderných reaktorů**, kde se užívají nerezavějící oceli, které obsahují nikl, v němž býval běžně jako genetická doprovodná příměs přítomen kobalt. Pokud se podobná nerezavějící ocel používá v chemickém průmyslu, není jeho přítomnost závadná. Kobalt má poměrně vysoký absorpční účinný průřez $\sigma_a^{\text{Co}} = 35 \cdot 10^{-28} \text{ m}^{-2}$ a neutrony jím pohlcované vedou k tvorbě radioaktivního izotopu s poločasem rozpadu 5,2 roku, který je znám svým nebezpečným gama zářením. Je tedy nežádoucí nejen vzhledem k pohlcování neutronů, ale i proto, že oceli, které jsou v tepelných reaktorech delší dobu vystaveny neutronovému záření, se stávají nejen samy aktivními, ale navíc jsou zdrojem silného záření, což z hlediska bezpečnosti práce značně ztěžuje i prostou obsluhu, natož opravu reaktoru. Proto je nutno již do prvovýroby niklu zařadit důkladnou i několikastupňovou rafinaci na snížení obsahu Co jako nežádoucí příměsi v niklu v nerezavějících ocelích aplikovaných v reaktorech. Podobně vadí i přítomnost mědi jako nečistoty, která po působení neutronového toku výrazně degraduje mechanické vlastnosti konstrukčních částí reaktoru.

V **reaktivní a kosmické technice** jsou aplikovány důležité žárovzdorné, vysokotavitelné a současně vysoce houževnaté a tvařitelné kovy a pseudoslitiny kovů jako titan, velmi lehké, avšak i toxické berylium a další. Dobrou tvařitelnost těchto kovů, která je nutným předpokladem jejich zpracování tvářením, lze dosáhnout pouze po hluboké rafinaci od těch příměsových prvků, které způsobují jejich křehkost, jakými jsou např. intersticiální příměsové prvky kyslík, dusík, vodík a uhlík. Proto se s beryliem jako vysoce toxickým materiálem pracuje ve skafandrech v inertním prostředí.

Pro **mikroelektroniku** se dnes používá mnoho typů vysoce čistých a strukturně definovaných materiálů, a to buď jako elementárních polovodičů nebo intermetalických fází a chemických sloučenin. Požadavky na rafinaci **polovodičových materiálů** od příměsí jsou enormně vysoké. Mezi polovodičové materiály lze zařadit řadu nejčistších látek, v první řadě křemík a germanium, dále prvky tvořící polovodičové sloučeniny typu $A^{III}B^V$ jako AlSb, GaAs, GaP, InP, typu $A^{II}B^{VI}$ jako sulfidy, oxidy, selenidy, telluridy CdTe, CdS i A^IB^{VII} a mnoho složitějších (Bi_2Sb_3) i ternárních ($Cd_xHg_{1-x}Te$) či polykomponentních sloučenin různých prvků. V technice přípravy mikroelektronických polovodičových součástek se používají kromě mikrolegování, rovněž difuzní procesy za účelem tvorby p-n přechodů a dále epitaxe a napařování supertenkých chemicky a strukturně definovaných nanovrstev. Tyto technologie vyžadují extrémně vysokou čistotu vstupních látek a chemikálií.

Polovodičové materiály nahradily v elektronice vakuové elektronky sloužící jako usměrňovače, umožnily přímou přeměnu tepelné a světelné energie, např. přeměnu sluneční (solární) energie na elektrickou. Dále polovodiče řeší různé otázky v oblasti automatizace a dálkového ovládání, plní různé funkce včetně paměťových ve výpočetní technice atp. Tento výčet je nutno rozšířit o oblast miniaturizace v mikroelektronice i jiných speciálních odvětvích. Abychom byli schopni zhodnotit vážnou roli, kterou polovodiče hrají v současnosti i perspektivní technice, je třeba si na tomto místě všimnout otázky, proč je třeba provádět tak důslednou rafinaci polovodičových materiálů od příměsí na nejvyšší možný a dosažitelný stupeň čistoty.

Rozlišujeme totiž děrovou a elektronovou vodivost. Polovodičové krystaly však mnohdy geneticky obsahují i takové příměsi a nečistoty, jejichž přítomnost již ve stopových množstvích silně negativně ovlivňuje změnu elektrických vlastností polovodičů. V závislosti na charakteru atomů příměsí může v polovodiči vznikat přebytek elektronů (vodivost typu n) nebo jejich nedostatek, tj. vznik děr (vodivost typu p). N – typ vodivosti zajišťují prvky z V. a skupiny Mendělejevovy tabulky prvků, p – typ vodivosti prvky III. a skupiny.

Jak silný **vliv** mají **příměsí na elektrickou vodivost** polovodičů lze usoudit z toho, že 1 % atomů příměsí může zvýšit vodivost polovodiče při pokojové teplotě i milionkrát. Proto je při rafinaci polovodičových látek od příměsí sledován zejména cíl zbavit je nahodilých příměsí, aby do nich bylo možno při následujícím metalurgickém zpracování vědomě nalegovat byť i velmi malé či definované obsahy příměsových prvků p- či n- typů. Takové **mikrolegování** je prováděno s cílem zabezpečení definovaných polovodičových vlastností látek. Vysoký stupeň čistoty musí mít nejen vlastní polovodiče, jakými jsou germanium a křemík, ale i celá řada kovových prvků i nekovů, které se používají buď pro mikrolegování germania a křemíku, tvorbu supertenkých vrstev epitaxi nebo napařováním, či na syntézu intermetalických sloučenin s polovodičovými vlastnostmi, avšak rovněž i látek používaných v polovodičové technice jako kontaktní materiály, pájky a vodivé části či spoje.

Dále je nutno poukázat na tu oblast elektronických přístrojů a zařízení, které pracují v podmínkách hlubokého vakua (10^{-3} až 10^{-9} Pa). Kromě obecně vysoké čistoty materiálů používaných pro výrobu takových zařízení, jeví se jako naprostá nutnost minimální obsah plynů v používaných elektrovedných i vysokotavitelných kovech, jako např. Cu, Ni, Co, Ag, Au, W, Mo, Ta aj. Krajně nízký obsah plynů je důležitý nejen pro zabezpečení vysokého vakua v přístrojích (např. v iontových vývěvách pokrytých vrstvou Au), ale i k zabezpečení jejich vysoké životnosti a dlouhodobé spolehlivosti (i v kosmické technice).

ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY A KLASIFIKACE METOD SEPARACE A RAFINACE LÁTEK

Pro získání vysoce čistých kovů a polovodičových látek je nevyhnutelné hluboké čištění základní složky od příměsí. Proto je nutné v účelné kombinaci používat **způsoby založené na rozdílných fyzikálních, chemických a fyzikálně chemických vlastnostech** látek, které zaručí oddělování příměsí a nečistot ze základní látky. Zvláště složitý je problém čištění a rafinace v tom případě, kdy rafinovaný materiál a příměs mají velmi blízké fyzikálně chemické charakteristiky a kdy i chování sloučenin těchto kovů při těch či oněch chemických nebo fyzikálních procesech je obdobné. S těmito problémy je třeba se zvláště potýkat, když je třeba provést oddělování nebo čištění takových dvojic kovů, jakými jsou zirkonium a hafnium, niob a tantal, wolfram a molybden a zejména při dělení kovů vzácných zemin, vyhořelých jaderných paliv aj.

Metody používané v současné technice přípravy vysoce čistých látek jsou různorodé a často jsou založeny na jemném rozdílu fyzikálně chemických vlastností a chování jak vlastních prvků, tak i jejich sloučenin. Pro oddělování příměsí a nečistot z kovů a polovodičů se využívá jak hydrometalurgických, tak pyrometalurgických a elektrometalurgických způsobů a metod založených na:

- **rozdílné rozpustnosti** samotných **prvků** nebo jejich sloučenin (kapalinová extrakce, krystalizace z roztoků, směrová a zonální krystalizace z tavenin, selektivní srážení, rozpouštění plynů v kovech)
- **rozdílné prchavosti prvků** a jejich sloučenin (destilace, sublimace, rektifikace, jodidová rafinace, vakuová rafinace)
- **rozdílu ionizačních potenciálů** (destilace ve formě subsloučenin)
- **elektrochemických rozdělovacích potenciálů** (elektrolýza, elektrolytická rafinace, amalgamační elektrolýza)
- **sorpčních charakteristikách** (adsorpce, iontová výměna, chromatografie)
- **rozdílnosti oxidačních a redukčních potenciálů** (selektivní oxidace a redukce)
- **rychlosti difuze** (dělení izotopů na kaskádách)
- **elektromagnetických vlastnostech** (separace v magnetickém poli)

Přitom ve všech případech vzniká vždy **koncentrační gradient příměsí v přilehlých fázích**:

- při **extrakci** - ve dvou kapalných fázích
- při **krystalizaci** - rozdíl ve složení kapalně a tuhé fáze na rozhraní krystal-tavenina
- při **destilaci** - rozdíl ve složení kapalně a plynné fáze.

Existuje tedy velká rozmanitost rafinačních pochodů, které je nutno při výběru nejvhodnějších postupů pro každou konkrétní základní látku účelně a účelově kombinovat.

PŘEHLED ZÁKLADNÍCH METOD VÝROBY ČISTÝCH KOVŮ A LÁTEK

1. Odpařování a kondenzace

Oddělování lehce odpařitelných složek a nečistot	Vypařování Destilace Sublimace
Oddělování vypařitelné hlavní složky	Frakční destilace příp. kondenzace
Dělení směsí redestilací	Rektifikace Transportní reakce

2. Rozdělování mezi dvěma fázemi

Rozdělování mezi pevnou a tekutou fází hlavní složky	Zonální tavení Směrová krystalizace Vymražování
Rozdělování mezi dvěma rozpustidly	Extrakce kapalina - kapalina

3. Rozdělování na základě rozdílné rozpustnosti

Frakcionovaná krystalizace

4. Výměnné reakce

Iontová výměna
Chromatografie

5. Chemické reakce

Oddělování neušlechtilých složek oxidací	Parciální chlorační rafinace
Redukce plynnými prostředky	Redukce vodíkem, CO, CH ₄ aj. Dezoxidace
Elektrochemická redukce	Elektrolýza vodných roztoků Amalgamační elektrolýza Elektrolýza solných tavenin
Redukce pomocí kovů	Metalotermie
Termická disociace	Rozklad jodidů

KLASIFIKACE METOD SEPARACE A RAFINACE LÁTEK

Níže je navržena klasifikace základních procesů rafinace kovů a definovaných látek od příměsí a nečistot. V této klasifikaci rafinačních pochodů pro dělení a rafinaci látek je členění pochodů provedeno na skupiny 1 až 8 podle fyzikálně chemických vlastností, využívaných pro dělení složek.

1. SORPCE

- adsorpce
- iontová výměna
- chromatografie

2. EXTRAKCE

- kapalinová extrakce

3. KRYSTALIZACE

- krystalizace z roztoků
- krystalizace z tavenin
- směrová krystalizace *
- zonální tavení *
- vymražování

4. VYPAŘOVÁNÍ A KONDENZACE

- sublimace
- destilace
- rektifikace *
- destilace pomocí transportních chemických reakcí *

5. ELEKTROLÝZA

- elektrolytické srážení s předběžným čištěním elektrolytu *
- elektrolytická rafinace *
- amalgamační elektrolýza *
- elektropřenos *

6. DIFUZE

- difuze
- termodifuze
- vysokonapěťová dialýza *

7. SELEKTIVNÍ SRÁŽENÍ, OXIDACE A REDUKCE

- selektivní srážení
- selektivní oxidace a redukce

8. ODSTRAŇOVÁNÍ PLYNŮ

- vakuová extrakce
- elektronové tavení *

Poznámka: Procesy označené „*“ se používají při vyšším stupni rafinace.

Takováto klasifikace je jednoduchá a přirozená. Potenciální nedostatek však tkví v tom, že do jedné typové skupiny mohou náležet pochody principiálně odlišné svým

charakterem. Např. do skupiny procesů destilačních, využívajících pro dělení složek jejich rozdílné těkavosti, připadají jak jednoduché procesy destilace nebo sublimace, tak i složitější procesy typu rektifikace či transportních reakcí.

Jednotlivé rafinační procesy mohou být v jejich postupné účelové kombinaci používány jak přímo pro prvky, tak i pro chemické sloučeniny těchto prvků. Je nezbytné poznamenat, že jestliže má jednoduchá látka vysokou teplotu varu a efektivní využití destilace této látky by bylo obtížné, může být látka převedena na sloučeninu, kterou lze mnohem snáze destilovat. Tak např. galium má teplotu tání 29,8 °C, ale velmi nízkou tenzi par do teploty asi 1500 °C. To je velmi nepohodlné pro destilační operace, avšak galium může být převedeno např. na trichlorid GaCl_3 , který má teplotu varu 201,3 °C, přičemž čištění této sloučeniny destilační cestou může být provedeno jednoduše a snáze; z rafinovaného chloridu může být kov vyloučen elektrolýzou z vodných roztoků nebo vyredukován vodíkem. Vždy, když jednoduchou látku nebo sloučeninu nelze čistit jako takovou, můžeme ji rafinovat tak, že ji převedeme na mezisloučeninu. Tu postupně vyčistíme a pak ji zpětně převedeme na výchozí látku (např. reakce využívající subchloridy rafinovaných kovů při transportních reakcích).

K získání čistých kovů a polovodičových materiálů se provádí obvykle čištění ve dvou stádiích:

- 1/ hluboké čištění chemických mezisloučenin, z nichž získáme čisté kovy a polovodiče
- 2/ doplňující rafinace takto získaných kovů a látek

První stádium čištění látek využívá převážně postupy **hydrometalurgické, elektrometalurgické a destilační**:

- 1/ absorpce a iontová výměna
- 2/ extrakce organickými rozpouštědly, kapalinová extrakce
- 3/ reextrakce
- 4/ několikanásobné vysrážení prvků ve formě těžkorozpustných sloučenin
- 5/ vysrážení příměsí z roztoků
- 6/ několikanásobná překrystalizace z roztoků.
- 7/ elektrolytická rafinace ve vodných či organických elektrolytech
- 8/ rektifikace.

Produktem 1. stadia čištění bývají chemické sloučeniny, katodické kovy, práškové kovy a destilované látky s technickou čistotou do 3 N.

Druhé stádium čištění je většinou prováděno kombinací pyrometalurgických a elektrometalurgických postupů:

- 1/ elektrolytická rafinace vodných či organických elektrolytů nebo solných tavenin
- 2/ destilace a rektifikace
- 3/ destilace přes subsoučiny a jejich následující redukce
- 4/ termická disociace nestálých sloučenin
- 5/ směrová krystalizace
- 6/ zonální tavení
- 7/ elektronové tavení ve vysokém vakuu pro oddělování těkavých příměsí a plynů, plazmové tavení, iontové tavení v inertních či reakčně inertních atmosférách aj.

Někdy se podaří dosáhnout přibližně stejných výsledků při rafinaci kovů použitím různých způsobů čištění. Např. na získání hliníku čistoty 99,999 až 99,9999 % Al pro přechodové kontakty křemíkových silových usměrňovačů může být použito buď zonální tavení elektrolyticky rafinovaného kovu nebo destilace ve formě subsoučiny, či dodatečná elektrolytická rafinace v anorganických rozpouštědlech.

Důležitý je výběr nejefektivnějších metod čištění podle požadovaných vlastností získaného materiálu a podle výrobnosti metod pro každý konkrétní případ rafinace.

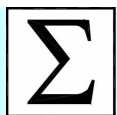
Většinou se však nepodaří dosáhnout požadovaných výsledků čištění kovů a polovodičů použitím pouze jedné metody v každém stadiu čištění, proto se musíme uchýlit k účelové kombinaci různých rafinačních metod. Tak je tomu obzvláště při vzájemném dělení a rafinaci kovů vzácných zemin (lantanoidů), kde je nutno vzhledem k rozdílnosti požadovaných vlastností a definovaných čistot účelově kombinovat hydrometalurgické metody extrakční i iontoměničové s metodami frakční krystalizace i s metodami elektrolytické rafinace v solných taveninách, pyrometalurgické metody selektivní oxidace a metalotermické redukce kombinovat s následnými metodami selektivního vypařování a kondenzace s metodami zonální rafinace a přípravy krystalů jednotlivých lantanoidů s definovaným stupněm čistoty.

Zásady, které je nutno dodržovat při procesech výroby čistých kovů:

1. Jednotlivé **stupně rafinačních procesů** je nutno volit tak
 - a) aby bylo možno neustále během procesů rozlišovat chemické, fyzikálně chemické a fyzikální vlastnosti rafinovaných látek,
 - b) aby jednotlivých základních operací, které vedou k požadované čistotě látek, bylo při jejich účelové kombinaci co nejméně.
2. Procesy musí být **technicky realizovatelné**
 - a) pokud nejsou k dispozici odolné konstrukční materiály je nutno nalézt taková řešení, která vylučují kontakt mezi stěnou aparatury a rafinovaným kovem při vysokých teplotách,
 - b) je třeba zabránit vnikání nečistot (kontaminaci) z okolního prostředí a z atmosféry.
3. Čištění se musí dít co nejdéle **na chemické cestě**
 - a) dát přednost procesům s nízkou spotřebou chemikálií,
 - b) výroba chemikálií o vysoké čistotě musí být možná,
 - c) zabezpečit jímání odpadů.
4. Rafinace látky od nejrušivějších nečistot musí začít co nejdříve, ovšem ne tak brzy, aby jednou **dosažená čistota** nebyla **udržitelná**.
5. Procesy výroby musí být **výkonné, hospodárné a bezpečné**.
6. Snaha o **kontinuální pracovní postup** s možným trvalým provozem.

Tab. 1 Informativní čistoty kovů dosahované vybranými rafinačními metodami

Metoda	Kov	Sumární obsah nečistot [ppm]	Metoda	Kov	Sumární obsah nečistot [ppm]
Oxidace s přísadami	Mg	10	Rozklad jodidů	Zr	100
	Mn	10		Hf	150
	Pt	10		Cr	200
	Au	20-30		Th	100
Frakční destilace				Al	30
	Cd	10	Elektrolýza	Cu	10
	Mg	5		Fe	100
	Zn	10	Zonální rafinace	Ga	0.1
	Ca	10		Si	0.01
	K	10-30		Ge	0.01
	Li	10		Cu	10
	Na	10	Vakuové tavení	Fe	10
				Ni	10



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- Čistá látka;
- Účelová čistota (polovodičová, izotopická, technická, nukleární);
- Van Arkelovo označování čistoty látek;
- Principy fyzikálně – chemických procesů dělení látek
- Klasifikace metod separace a rafinace látek;
- Extrakce, sorpce, krystalizace, vypařování a kondenzace
- Elektrolýza, difuze, selektivní srážení, oxidace, redukce
- Odstraňování plynů



Otázky:

1. Co je obsahem předmětu „Metalurgie čistých kovů“?
2. Definujte pojem „čistá látka“
3. Jaký je rozdíl mezi technickou a účelovou čistotou?
4. Jaké druhy účelové čistoty znáte?
5. Uveďte negativní vliv příměsí a nečistot v jaderné technice
6. Uveďte negativní vliv příměsí a nečistot v polovodičové technice
7. Jaký vliv mají nečistoty na fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti materiálů?
8. Jakých principů využívá metalurgie čistých kovů při rafinaci látek
9. Klasifikujte jednotlivé základní postupy rafinace látek
10. Které metody patří do 1. stadia čištění látek?
11. Které metody patří do 2. stadia čištění látek?
12. Jaké jsou zásady při procesech výroby čistých materiálů

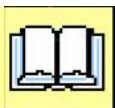


Úloha k řešení:

Kolik procent nečistot obsahuje látka s označením 4N7?

Jakou čistotu má látka, která obsahuje 5 ppb příměsí?

Kolik atomů nečistot v 1 cm³ má křemík, který obsahuje 5 ppb dopantů (příměsí), má-li vodivost typu „n“? O které příměši se bude pravděpodobně jednat?



Základní literatura:

- Kuchař, L. a Drápala, J.: *Metalurgie čistých kovů. Metody rafinace čistých látek*. Nadácia R. Kammela, Košice, 2000, 185 s., ISBN 80-7099-471-1.
- Drápala, J. and Kuchař, L.: *Metallurgy of Pure Metals*. Cambridge International Science Publishing Ltd, Cambridge, UK, 2008, 228 p. ISBN 978-1-904602-03-3.
- Kuchař, L.: *Metalurgie čistých kovů. Část 1. Krystalizační procesy*. Skripta VŠB-TU Ostrava, 1. vyd., 1988, 2. vyd. 1992, 338 s.
- Drápala, J. a Kuchař, L.: *Metalurgie čistých kovů - Návod do cvičení*. Skripta ES VŠB Ostrava, 1990, 165 s.

Literatura k dalšímu studiu:

- Chaudron G.: *Monographies sur les métaux de haute pureté*. Masson, Paris, T.1 - 1972, 540 s., T.2 - 1977, 644 s. T.3 - 1977, 714 s.
- Chalmers, B.: *Physical Metallurgy*. New York, London. Překlad do ruštiny, Moskva, Metallurgija, 1963, 455 s.
- Běljajev A. I.: *Fiziko - chimičeskije osnovy očistki metallov i poluprovodnikovych materialov*. Metallurgija, Moskva, 1973, 222 s.
- Dimitrov O.: *Les Métaux de haute pureté*. Presses Universitaires de France, Paris, 1978, 178 s.
- Pfann, W.G.: *Zone Melting*, New York, London, 1958, 366 s. Pásmové tavení. Praha, SNTL, 1963, 233 s.
- Barthel, J., Buhrig, E., Hein, K. and Kuchař, L.: *Kristallisation aus Schmelzen*. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983, 356 S.; Spravočník "Kristallizacija iz rasplavov". Moskva, Izd. Metallurgija, 1987, 320 s.
- Wilke, K.-Th.: *Kristallzüchtung*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973, 924 s.
- Hurle, D.T.J.: *Handbook of Crystal Growth*. vol. 1, 2, 3. North-Holland, 1994.
- Buch, A.: *Pure Metals Properties*. A scientific-technical handbook. ASM International Materials Park, Ohio, 1999, 306 p.

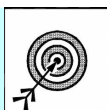
SORPCE A EXTRAKCE

Členění kapitoly:

- SORPCE
- Význam sorpčních procesů pro dělení a rafinaci látek
- Adsorpce
- Iontová výměna, měniče iontů
- Chromatografie
- EXTRAKCE
- Fyzikálně chemická podstata extrakce a její význam
- Vzájemná rozpustnost dvou kapalin
- Rozdělovací zákony při extrakci
- Izotermická rovnováha v ternárním kapalinovém systému
- Princip extrakce z roztoků v ternárním systému
- Způsoby provádění extrakce
- Extrakční soustavy
- Aplikace extrakce v metalurgii čistých látek



Čas potřebný ke studiu: 180 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- Poznáte principy sorpčních procesů při dělení látek
- Seznámíte se s metodami adsorpce, iontové výměny a chromatografie
- Poznáte principy a význam extrakce při dělení látek
- Pochopíte význam vzájemné rozpustnosti dvou kapalin
- Seznámíte se s rozdělovacími zákony při extrakci (rozdělovací konstanta, rozdělovací poměr)
- Pochopíte na základě binodální křivky v ternárním systému, jakým způsobem se rozdělují jednotlivé složky mezi fázemi

- Seznámíte se s praktickými způsoby provádění extrakce
- Na řadě příkladů budou prezentovány některé extrakční soustavy pro analytické účely a pro získávání čistých látek pro řadu kovů



Výklad

SORPCE

Význam sorpčních procesů pro dělení a rafinaci látek

Sorpce je proces, při němž dochází k pohlcování plynů, par nebo rozpuštěných látek sorbující látkou - sorbentem - na fázovém rozhraní kapalném a plynném, tuhém a plynném nebo tuhém a kapalném. Sorpce zahrnuje jednak adsorpci, při níž dochází k vazbě na povrchu pevné látky nebo na fázovém rozhraní, jednak absorpci, kdy dochází k pohlcování celým objemem sorbentu. Na těchto procesech jsou založeny metody adsorpce, iontové výměny a chromatografie.

Sorpce našla významné uplatnění při vzájemném dělení kovů vzácných zemin - iontová výměna, dělení zirkonia a hafnia, získávání uranu z velmi zředěných roztoků jeho sloučenin, k přípravě demineralizované (deionizované) vody pro polovodičovou techniku, k selektivnímu dělení jednotlivých příměsí z roztoků základní látky apod.

Adsorpce

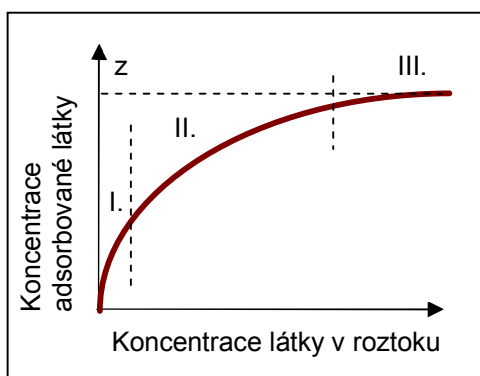
Adsorpce je proces, probíhající na povrchu pevné látky nebo kapaliny (adsorbentu), který spočívá v růstu povrchové koncentrace molekul adsorbované látky (adsorbátu), kterou může být plyn nebo látka rozpuštěná v roztoku. Adsorpce molekul adsorbátu na adsorbentu je způsobena vazebnými silami mezi částicemi povrchu adsorbentu a molekulami adsorbátu, které na povrch dopadají. Vázaná molekula setrvává na povrchu určitou dobu zvanou dobu pobytu, která závisí na vazebné energii a teplotě. Molekuly adsorbované na povrchu vytvářejí vrstvu plynu, která má zvláštní vlastnosti: adsorbované molekuly během doby pobytu konají chaotický tepelný pohyb v rovině povrchu. Na povrchu adsorbentu se adsorbují látky snižující jeho povrchové napětí vzhledem k okolnímu prostředí. Pro dosažení vysokého adsorpčního efektu je žádoucí pokud možno velký aktivní povrch adsorbentu, čemuž vyhovují materiály se silně členitým povrchem, porézní a houbovitě látky.

Mezi nejčastěji používané adsorbenty v praxi patří speciálně zpracované aktivní uhlí (dřevěné či živočišné) se značnou pórovitostí a tím i ohromným povrchem pórů. Např. v 1 gramu dobře absorbujícího aktivního uhlí dosahuje vnitřní povrch pórů 400 až 900 m². Důležitý je i charakter samotné poréznosti. Při získávání čistých sloučenin kovů, polovodičových materiálů a některých dalších látek se s oblibou používá silně porézní nebo vysoce disperzní silikagel, jíl, kaolín a některé další alumosilikáty.

Jsou-li vazebné adsorpční síly poměrně slabé, zachovávají si jak adsorbované molekuly, tak i částice povrchu své individuální vlastnosti, pak mluvíme o fyzikální adsorpci.

Když při adsorpci molekula získává nebo odevzdává elektron nebo disociuje na atom, který se chemicky váže s částicemi povrchu, jde o tzv. **chemisorpci**. Při ní je vazba mnohem silnější a jí příslušné hodnoty adsorpčního tepla jsou poměrně velké. Chemisorpce má charakter chemické reakce a adsorpční teplo odpovídá reakčnímu teplu této reakce.

Množství rozpuštěné látky adsorbované určitým množstvím daného adsorbentu závisí jak na povaze rozpuštěné látky, tak i na podmínkách průběhu procesu, tj. na koncentraci rozpuštěné látky a teplotě. Závislost povrchové koncentrace molekul při adsorpci na objemové koncentraci molekul nad povrchem adsorbentu v rovnovážném stavu popisují **adsorpční izotermy** (obr. 1). Maximální množství látky, které je adsorbováno daným množstvím adsorbentu v momentu jeho nasycení (oblast III. na obr. 1), charakterizuje **adsorpční kapacitu adsorbentu**. Při adsorpci z roztoků se obvykle silněji adsorbují ty látky, které mají menší rozpustnost v daném rozpouštědle.



Adsorpce se uplatňuje v analytických metodách, při dělení směsí, separaci rozpuštěných látek z roztoků, ve vakuové technice, při katalytických reakcích.

Obr. 1 Adsorpční izoterma

iontová výměna, měniče iontů

Metody iontové výměny jsou v podstatě založeny na **vratné výměně iontů mezi vnější kapalnou fází a tuhrou iontovou fází**. Tuhá fáze se skládá z nerozpustné, avšak propustné polymerní sítě nebo krystalové mřížky, obsahující vázané skupiny s nábojem a pohyblivé **protiionty** opačného náboje. Tyto protiionty mohou být vyměněny za jiné ionty z vnější kapalně fáze. Jestliže se uplatní selektivní výměnné síly, dochází k obohacení jedné nebo několika složek. Metoda se hodí pro látky, které jsou alespoň částečně ionizovány.

Měníče iontů (ionexy, ionity) jsou makromolekulární, zesítěné, zbotnatelné látky vhodného zrnění, obsahující četné iontové skupiny jako substituenty na kostře polymeru, schopné vyměňovat protiionty.

Podle **původu** můžeme rozlišovat tyto typy ionexů (viz tab. 1):

- přírozené* - látky vyskytující se v přírodě, minerální měniče iontů, huminové kyseliny
- upravené přírozené látky* - stabilizovaný zelený písek, uhlí, celulóza
- uměle připravené hmoty* - umělé alumosilikáty, organické a pryskyřičné ionexy.

Podle **povahy a vlastností funkčních skupin** můžeme ionexy rozdělit na:

- Měníče kationtů** - **katexy**, obsahující kyselé funkční skupiny
- Měníče aniontů** - **anexy**, obsahující zásadité funkční skupiny
- Měníče amfoterní** - **smíšené**, obsahující oba druhy funkčních skupin na téže makromolekulární kostře
- Redoxní pryskyřice** - **redoxní měniče** – na běžných měničích iontů jsou zachyceny ionty schopné oxidace a redukce, **redoxity** – pryskyřice obsahující skupinu schopnou redukce a oxidace vázanou přímo na polymerní kostře pryskyřice

Selektivní ionexy - obsahující aktivní skupiny schopné reagovat jen s malou skupinou iontů, v ideálním případě pouze s jedním druhem

Podle **vnější formy**:

Zrnité - částice kulovité, perličkové nebo tvarově nepravidelná síť, velikost částic od jednotek mm do 10^{-2} nebo 10^{-3} mm

Nezrnité - ionexy ve tvaru membrán, filtrů, papírů, vláken, pěny, desek, tkanin apod.

Tab. 1 Komerční měniče iontů

Původ	Typ skeletu	Aktivní skupina	Příklad, obchodní název
přirozené	An	K	zeolity, glaukonity
		A	dolomity, apatity
	Org	K	uhlí, huminové kyseliny
		A	bílkoviny
upravené	An	K	stabilizovaný zelený písek
přirozené	Org	K	sulfonované uhlí
uměle připravené pryskyřice	An	K	permutity-umělé hlinitosilikáty
		A	hydroxidy těžkých kovů
		K	katexy-Wofatit, Amberlite, Dowex, Dualite, Ostion, Zeolit
		A	anexy-Wofatit, Amberlite, Dowex, Varion, Ostion
		R	pryskyřice schopné oxidace i redukce

An - anorganické, Org - organické, K - katexy, A - anexy, R - redoxní

Uměle vyrobené ionexy na bázi syntetických pryskyřic získaných polykondenzací nebo polymerizací mají díky svým výborným vlastnostem, jako např. vysoké výměnné kapacity, chemické stálosti a mechanické pevnosti, stále větší uplatnění. Mají podobnou strukturu jako plastické hmoty a elektrochemickou aktivitu získávají zavedením aktivních skupin. Skelet je tvořen uhlíkovými otevřenými nebo cyklickými řetězci. Moderní měniče iontů obsahují jako matici např. polystyrén s určitým množstvím divinylbenzenu. Nejdůležitější **výměnné aktivní skupiny** u organických ionexů jsou:

Měniče kationtů:

aktivní skupina - sulfonová ($-\text{SO}_3\text{H}$), karboxylová ($-\text{COOH}$), fosfonová ($-\text{PO}(\text{OH})_2$), hydroxylová ($-\text{OH}$), arsonová ($-\text{AsO}(\text{OH})_2$)

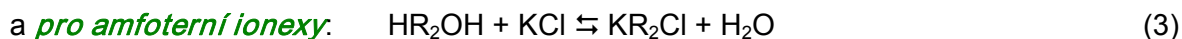
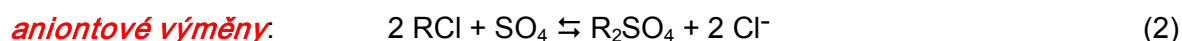
Měniče aniontů:

aktivní skupina primární aminová ($-\text{NH}_2$), sekundární aminová ($-\text{NH}$); ($-\text{N}^+/\text{CH}_3/3$)

Měniče amfoterní:

skupina ($-\text{N}/\text{CH}_2$ A $-\text{COOH}/2$), (HO_3S - matrice $-\text{N}^+/\text{CH}_3/3$)

Reakce



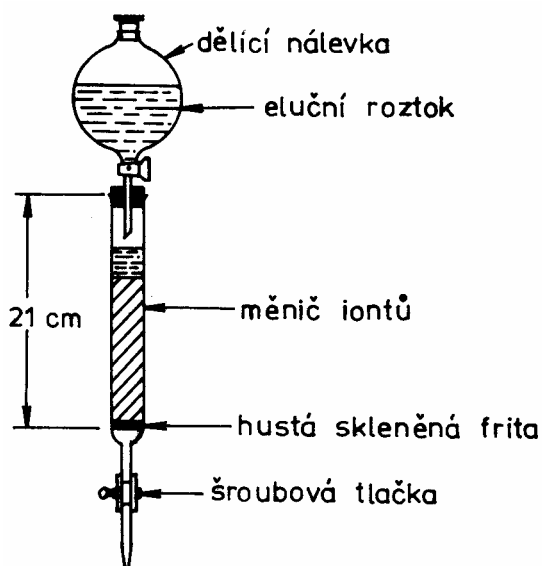
kde R značí nosič - skelet měniče s ionty.

Iontová výměna mezi roztokem a měničem probíhá vratně.

Proces iontové výměny probíhá v převážné většině ve vertikálně umístěné koloně, což je např. skleněná trubice vhodných rozměrů naplněná ionexem s přívodem kapalného média na povrch sloupce měniče - obr. 2.

Dynamický způsob použití měničů iontů probíhá ve třech stupních:

- **sorpce v koloně** - výměna iontů mezi roztokem přiváděným do kolony a ionty původně vázanými měničem s možným přidavkem komplexotvorné látky pro zajištění selektivní sorpce,
- **promývání** sloupce měniče pro ukončení sorpce vodou nebo jiným rozpouštědlem za účelem vymytí zbytkového původního roztoku,
- **desorpce - eluce**, tj. zpětné vytěsňování na ionexu vázaného iontu pomocí vhodného elučního roztoku. Během eluce vytéká z kolony eluát s obsahem jednoho nebo více druhů iontů adsorbovaných v koloně v 1. stupni výměnného cyklu. Vhodným složením elučního roztoku lze dosáhnout i tzv. **selektivní eluce**, to je případ, kdy se ze směsi iontů sorbovaných ionexem uvolní pouze jeden typ iontů. Elucí se ionex opět uvede do pracovního stavu.



Při iontové výměně na každý ekvivalent jednoho iontu pohlceného z roztoku uvolní ionex do roztoku jeden ekvivalent jiného iontu se stejným typem náboje.

Obr. 2 Typická laboratorní ionexová kolona

Fyzikálně chemické charakteristiky ionexů

Výměnná kapacita - míra obsahu protiiontů nebo schopnosti zadržovat protiionty v jednotce objemu nebo hmotnosti pryskyřice. Celková kapacita je teoretická hodnota pro určitý materiál a může být vypočtena z počtu funkčních skupin v hmotnostní jednotce sušiny.

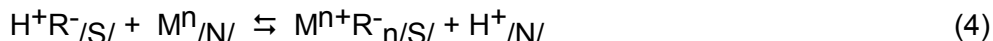
Botnavost - pryskyřice jsou různé gely, které v suchém stavu dychtivě adsorbují vodu a jiná polární rozpouštědla, v nichž jsou ponořena. Zatímco přijímají rozpouštědlo, gelovitá struktura se rozpíná nebo botná, dokud napětí roztažené polymerní sítě není stejné jako osmotický tlak. Protiionty a ionizované skupiny uvnitř pryskyřice určují rozsah hydratace ionexu, strukturní skelet musí zabezpečit stálost a životnost pryskyřice při praktickém použití ve vodných, kyselých i zásaditých roztocích a organických rozpouštědlech. Ionex po operaci botnání je připraven k použití.

Kyselost, zásaditost - chemické vlastnosti ionexu jsou v podstatě určovány druhem a množstvím pevných i volných iontů a stavbou makromolekulární sítě - zejména stupněm zesítení. Druh aktivních, ionogenních skupin závisí, jak silně se projeví kyselé nebo zásadité vlastnosti ionexu. Z tohoto hlediska dělíme katexy na silně nebo slabě kyselé a anexy na silně nebo slabě zásadité.

Chemická stálost - odolnost proti oxidačním a tepelným vlivům a vlivům roztoků louhů či kyselin, peroxidu vodíku aj.

Selektivita - každý měnič iontů vykazuje obvykle jistý stupeň přednostní sorpce pro určitý druh iontů. Selektivitu můžeme definovat jako rozlišovací schopnost vázat různé ionty rozdílnou silou. Na selektivitu ionexu má vliv struktura pryskyřice a koncentrace jednomocných iontů a mocností druhého iontu. Při vsádkové operaci, zahrnující výměnu

protiiontů pryskyřice ve vodíkové formě iontů M s nábojem n z roztoku elektrolytu, probíhá tato reakce



kde R značí záporně nabitě výměnné skupiny v pryskyřičné síti, argument /N/ označuje roztok, /S/ - pevná fáze. Rovnováha se ustavuje tehdy, když v pryskyřičné fázi už nedochází k dalším statistickým změnám v poměru M^{n+}/H^+ . V rovnováze jsou koncentrace iontů v roztoku i v ionexu určeny **selektivním koeficientem** označovaným též jako **koncentrační výměnná konstanta**.

$$K_H^{M/n} = \frac{[M^{n+}]_{/R/} [H^+]_{/R/}}{[H^+]_{/R/} [M^{n+}]_{/R/}} \quad (5)$$

kde /R/ označuje pryskyřičnou fázi. Selektivní koeficient vyjadřuje selektivitu pro ionty M^{n+} vůči vodíkovým iontům z roztoku obsahujícího ekvivalentní koncentrace obou těchto iontů. Jako příklad uvádíme selektivitu některých iontů na ionexu typu Dowex:

pro jednomocné ionty : $Li < H < Na < NH_4 < K < Rb < Cs < Ag$
 pro dvojmocné ionty : $Mg < Zn < Co < Cu < Cd < Ni < Mn < Ca < Sr < Pb < Ba$
 pro trojmocné ionty : $Cr < Ce = La$

Podle této řady klesá sorbovatelnost iontů daným ionexem.

Rozdělovací koeficient iontové výměny - poměr množství iontů na pryskyřici $C_{M/R}$ v gramech a množství iontů v roztoku $C_{M/N}$ v mililitrech:

$$K_I = \frac{C_{M/R}}{C_{M/N}} \quad (6)$$

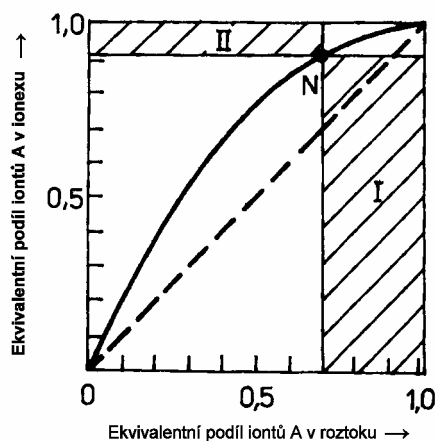
Při výměně iontů různého náboje závisí rozdělovací koeficient K_I značně na koncentraci vnějšího roztoku a s jeho zředňováním vzrůstá. Jestliže se např. při výměně dvojmocného iontu za jednomocný zvýší koncentrace jednomocného iontu, bude jednomocný iont vstupovat do pryskyřice a vytěsňovat iont dvojmocný. Tato příznivá skutečnost umožňuje, např. jde-li o katex, regenerovat ionexové pryskyřice vodíkovými nebo sodíkovými ionty po nasycení pryskyřice ionty vápenatými nebo hořečnatými. To se uplatňuje např. při změkčování nebo **deionizaci vody**.

Vneseme-li určité množství ionexu obsazeného ionty A do roztoku elektrolytu obsahujícího ionty B, nahradí určitý podíl iontů A v pryskyřici ionty B a stejná část iontů B v roztoku nahradí ionty A:



/R/ značí ionex, /N/ - roztok.

Grafickým zobrazením iontové výměny je **výměnná izoterma** - obr. 3, což je závislost ekvivalentního podílu iontů A v ionexu na ekvivalentním podílu iontů A v roztoku. Rovnovážná výměnná izoterma udává podíl jednoho z obou vzájemně si konkurujících iontů jako funkci podílu ekvivalentu tohoto iontu v roztoku. V tomto případě **dělicí faktor** je potom pro zvolený stav dán poměrem ploch I a II, které se stýkají v příslušném bodě izotermy.



Obr. 3 Izoterma iontové výměny

Efektivnost iontové výměny, tj. stupeň očištění roztoku a rychlost procesu, závisí na vlastnostech ionexu, na stavu nasycení protiionty, kapacitě, rozměrech zrn, dále na složení postupujícího roztoku, rozměrech kolony, rychlosti průtoku roztoku a teplotě. Výhodná je malá rychlost průtoku roztoku kolonou, malé rozměry zrn ionexu, nízká koncentrace příměsí v roztoku, jeho zvýšená teplota, velká hodnota poměru výšky kolony a jejího průřezu.

Aplikace iontové výměny pro oblast metalurgie čistých látek, ale i životního prostředí:

- hluboké čištění roztoku soli rafinovaného prvku od příměsí
- rozdělování dvou prvků, z nichž jeden zůstává v roztoku a druhý je adsorbován ionexem (Zr - Hf, Ta - Nb, Pr - Nd, dělení lantanoidů, aktinoidů)
- koncentrování či získávání důležitého prvku v ionexu z velkého množství zředěného roztoku (Au, U)
- výroba deionizované a demineralizované vody pro polovodičovou techniku
- odstraňování škodlivých látek z odpadních průmyslových vod
- získávání žádoucích iontů kovů z odpadních průmyslových roztoků.

Chromatografie

Chromatografie patří rovněž k sorpčním procesům a používá se dnes pro hluboké čištění látek v metalurgii, chemické technologii, analytické chemii, biologii atd. Všechny chromatografické metody jsou založeny na rozdílné rychlosti pohybu komponent směsí přes porézní sorpční prostředí. Oddělované složky se rozdělují mezi dvě fáze, jedna z fází je nepohyblivá - stacionární, má velký povrch nebo objem a tvoří lože chromatografické kolony, druhá fáze je fluidní - mobilní, pohyblivá a prochází nepohyblivou fází nebo podél ní. K přechodu hmoty mezi pohyblivou a nepohyblivou fází dochází proto, že molekuly ze směsi se adsorbují na povrchu částic nebo v pórech, popř. přecházejí do vrstvy kapaliny ulpívající na povrchu nebo uvnitř pórů.

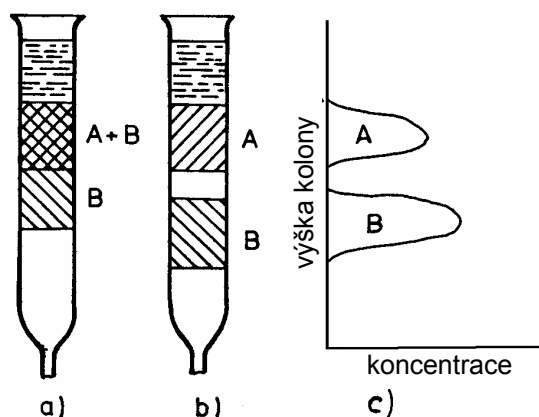
Dělení složek vzorku je založeno na tom, že rychlost pohybu jednotlivých rozpuštěných molekul kolonou nebo tenkou vrstvou sorbentu je přímo závislá na rozdělovacím koeficientu složek, což je poměr rovnovážné koncentrace složky ve stacionární fázi ke koncentraci složky v mobilní fázi. **Rozdělovací koeficient chromatografie** každé složky určuje její obsah v pohyblivé fázi v kterékoliv době a tedy i celkový čas, po který takto složka setrvává v nepohyblivé fázi. Ten pak určuje zadržení nebo zpomalení pohybu rozpuštěné látky. Jsou-li rozdíly v selektivním zpomalení významné, bude se každá složka pohybovat kolonou nebo podél tenké vrstvy stacionární fáze rychlostí závislou na jejich zvláštních sorpčních vlastnostech. Jestliže se složky dělí, vycházejí z kolony v různém časovém intervalu. Kolony se plní jemným, stejnoměrně zrnitým práškovitým materiálem s charakteristickou povrchovou vrstvou stacionární fáze, která může mít povahu:

- adsorpční - adsorpční chromatografie
- měniče iontů - iontová výměnná chromatografie
- gelu s definovanými mikropóry - gelová chromatografie
- tenkého kapalného filmu - rozdělovací chromatografie

Úplného rozdělení složek směsi se dosahuje tzv. elučním vyvíjením chromatogramu. Do horní části se vnese malý objem směsi a plynule, konstantní rychlostí se připouští do kolony mobilní fáze, kterou je buď plyn - plynová chromatografie nebo kapalina - kapalinová chromatografie. Mobilní fáze unáší jednotlivé složky směsi různou rychlostí, jsou různě zadržovány stacionární fází, tj. mají různé hodnoty rozdělovacích koeficientů chromatografie. Z kolony vystupují složky více či méně oddělené v eluátu (roztoku). Dvě látky jsou tím lépe navzájem odděleny, čím větší je rozdíl elučních časů a objemů a čím menší je šířka elučních píků chromatogramu - obr. 4.

Adsorpční chromatografie užívá jako stacionární fázi adsorbent. Při adsorpci se uplatňují mezimolekulové síly, např. van der Waalsovy, elektrostatické síly mezi dipóly apod.

Pro dělení polárních látek se používají polární adsorbenty např. silikagel nebo oxid hlinitý; pro dělení nepolárních látek nepolární adsorbenty, např. aktivní uhlí. Z dalších adsorbentů jmenujme celulózu, kaolín, mastek, B_2O_3 , grafit.



Obr. 4 Princip chromatografie

- a) výchozí stav
- b) rozdělení složek po procesu chromatografie
- c) výsledný chromatogram

Jako příklad můžeme uvést proces chromatografického dělení směsi dvou složek A, B vodného roztoku např. $CuSO_4$ s $CoSO_4$. Roztok budeme propouštět přes skleněnou kolonu naplněnou adsorbentem - Al_2O_3 - obr. 4a. Poněvadž ionty mědi jsou adsorbovány oxidem hlinitým lépe než ionty kobaltu, budou nejprve zadrženy ionty mědi v adsorbentu, zatímco ionty kobaltu projdou kolonou dále, a tím dochází k jejich oddělení od iontů mědi. Při tom se tvoří **dvě rozhraní pohybu iontů**: předbíhající rozhraní iontů kobaltu a zaostávající rozhraní iontů mědi. Výsledkem takového nerovnoměrného rozdělení složek po výšce vrstvy adsorbentem bude chromatogram - obr. 4c. Která z obou látek bude silněji vázána na povrchu adsorbentu, závisí na adsorpční afinitě těchto dvou molekul.

Při **desorpci** jsou molekuly rozpuštěné látky nuceny pohybovat se vpřed proudem pohyblivé fáze. Tato síla působí na všechny látky stejně po dobu, po kterou jsou v pohyblivé fázi. Pouze molekuly s větší afinitou k adsorbentu budou selektivně zpomalovány. Pro úplné oddělení, v našem případě Cu od Co, můžeme přes kolonu propouštět čisté rozpouštědlo - destilovanou vodu. Při tom ionty kobaltu, které jsou mnohem méně adsorbovatelné, jsou z horní části kolony vymývány a přecházejí do její spodní části. Propouštěním dostatečného množství rozpouštědla je možno úplně vzájemně oddělit a postupně vymýt oba druhy iontů.

Při existenci tří nebo více složek v dělené směsi se chromatogram komplikuje. Prvotní chromatogram při třech složkách sestává ze 4 pásem, přičemž horní obsahuje všechny 3 složky, střední dvě a spodní pásmo pouze jednu složku s nejnižší schopností adsorpce. Při adsorpci na oxidu hlinitém se kationty rozdělují podle následující řady: As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+}), Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+}), Ti^{2+} , Mn^{2+} , přičemž kationty uvedené v závorkách nelze prakticky navzájem rozdělit. Tato řada nezávisí na aniontech nacházejících se v roztoku jako např. SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} .

U **rozdělovací chromatografie** kapalina - kapalina se dosahuje dělení složek vzorku mezi nepohyblivou kapalnou fází zachycenou zpravidla v inertní struktuře tuhých částic, kterými jsou např. silikagel, křemelina, Al_2O_3 , filtrační papír, práškovitá celulóza aj., a mezi pohyblivou kapalnou fází. Obě kapaliny jsou voleny tak, aby byly omezeně mísitelné.

Rozdělovací chromatografie je díky poměrně vysoké rychlosti rozdělování použitelná v řadě případů k účinnému dělení látek, zejména organických sloučenin, fenolů, aminokyselin, mastných kyselin, k dělení nestálých biologických materiálů a sloučenin s velkou relativní molekulovou hmotností. Kolony se sorbovaným tributylfosfátem na silikonové křemelině byly použity např. k oddělení stop arsenu od germania, stop skandia od vápníku a také stop niklu od molybdenu. Pomocí kolon s tri-n-oktylaminem byly odděleny stopy kobaltu od niklu a stopy Fe^{3+} od manganu. Při **iontové výměnné chromatografii**

slouží iontoměniče jako stacionární fáze. Jak pH roztoku, tak i struktura ionexových pryskyřic, tj. jejich selektivita, určují rychlost pohybu kationtů nebo aniontů v koloně. Proto při změně pH roztoku a použití různých kapalných fází, jako chloridů, kyanidů, organických roztoků, lze získat individuální kationty či anionty zachycené v různé výšce kolony.

Metody iontové výměnné chromatografie jsou zvláště efektivní pro dělení prvků s velmi blízkými vlastnostmi, např. lantanoidů. Roztok směsi sloučenin lantanoidů se propouští přes kolonu s ionexovou pryskyřicí s roztokem kyseliny citronové. Jednotlivé kationty lantanoidů se navzájem nepatrně liší stupněm sorpce a tím i rychlostí pohybu v koloně. Proto se v ionexu sorbují postupně za tvorby jednotlivých zón po výšce kolony. Při eluci, tj. promývání rozpouštědlem postupně vytékají oddělené roztoky eluovaných prvků ze spodní části kolony v poměrně dostatečné čistotě. Nejdříve vytéká roztok nejhůře adsorbovatelného, nejtěžšího lantanoidu, potom následují roztoky prvků s nižší atomovou hmotností.

Plynová chromatografie našla uplatnění nejen při dělení lehce prchavých látek, jako jsou např. anorganické halogenidy kovů, chloridy titanu, křemíku, tantalu, niobu, zirkonia, hafnia aj., ale zejména jako metoda v analytické chemii.

Sorpční procesy - adsorpce, iontová výměna, chromatografie - mají velký význam pro realizaci dělení a hluboké rafinace mezisloučenin zejména v prvním hydrometalurgickém stupni, které slouží ve druhém rafinačním stupni jako vstupní materiály pro získávání vysoce čistých látek.

EXTRAKCE

Fyzikálně chemická podstata extrakce a její význam

Extrakce v širším slova smyslu znamená proces selektivního loužení látky do tekuté fáze. Pro libovolný druh extrakčního procesu je důležité, aby rozpouštědlo bylo v tekutém skupenství a směs, která podléhá extrakci, může být plynná, kapalná nebo pevná. Extrakce plynu kapalinou se nazývá **absorpce**. Extrakce pevných látek tekutými je **vyluhování**, hojně používaná zejména v hydrometalurgii. Extrakce rozpuštěné látky z jedné tekuté fáze do druhé se nazývá **kapalinová extrakce**, nebo též extrakce kapalina - kapalina, příp. extrakce z kapaliny do kapaliny. Tato má velký význam v technologii dělení a tím i získávání čistých látek [3].

Kapalinová extrakce představuje **proces loužení rozpuštěné látky z jednoho tekutého rozpouštědla druhým tekutým rozpouštědlem, které je s ním nemísitelné**. Kapalina, z které probíhá extrakce rozpuštěné látky, je většinou vodný roztok. Kapalina, pomocí níž se uskutečňuje extrakce rozpuštěné látky, se nazývá **extrahent**. Extrakčním činidlem bývá obvykle organická fáze, která je tvořena buď pouze čistým rozpouštědlem, nebo obsahuje také **reagent**, což bývá složka chemicky reagující s vyluhovanou látkou a **ředidlo**, které je součástí extrakčního činidla, např. za účelem snížení viskozity. Přitom v řadě případů rozpouštědlo může být reagentem a ředidlo v procesu extrakce není vždy inertní vůči extrahující látce. Složka, která je rozpustná v obou fázích, se mezi ně rozděluje v určitém poměru. Rovnováhy se dosáhne tehdy, když volná energie složky je v obou fázích stejná.

Pomocí kapalinové extrakce dosáhneme:

- rozdělení směsi dvou látek s koncentrováním každé z nich v různých rozpouštědlech (vodném a organickém)
- extrakce základní složky směsi do organického rozpouštědla a ponechání příměsí ve vodném roztoku nebo obráceně

- extrakce příměsí do organického rozpouštědla a ponechání základní složky ve vodném roztoku.

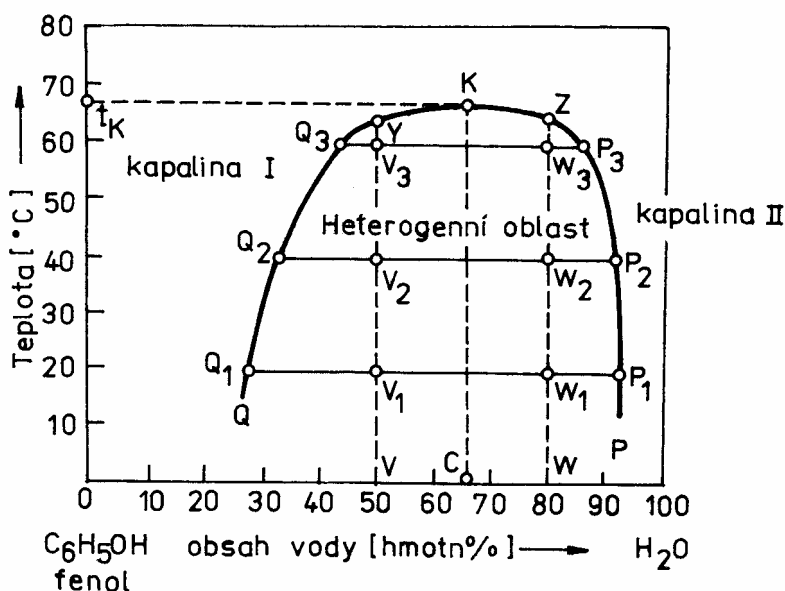
Extrakce je rychlý, poměrně jednoduchý a pohodlný proces a má široké uplatnění. Extrakčního dělení lze použít jak pro stopové koncentrace, tak pro vysoké koncentrace prvků v roztoku. Jednotlivé složky lze selektivně extrahovat z vodných roztoků do organických rozpouštědel nebo extrahovat z organické do vodné fáze. Žádaného dělení se dosáhne volbou vhodných experimentálních podmínek, kterými jsou: pH roztoků, typ maskovacího činidla (např. CaCl_2), rozpouštědla a extrakčního činidla.

Vzájemná rozpustnost dvou kapalin

Existují kapalně systémy, jejichž složky jsou navzájem prakticky nerozpustné (nemísitelné), jako např. voda - petrolej, voda - rtuť a jiné, avšak i takové kapalně systémy, jejichž složky se vyznačují omezenou rozpustností, např. voda - anilín, voda - fenol aj. V mnohých systémech lze však pozorovat úplnou vzájemnou rozpustnost složek, např. voda - alkohol.

Omezená vzájemná rozpustnost dvou kapalin se vyskytuje v těch systémech, ve kterých je tvorba roztoku doprovázena pohlcováním značného množství tepla. Změna vnějších podmínek, především teploty, má vliv na vzájemnou rozpustnost kapalin. Zvýšení teploty způsobuje zvětšení rozpustnosti, jestliže je rozpouštění doprovázeno pohlcováním tepla, v opačném případě ji zmenšuje.

Na obr. 5 je diagram teplota - složení pro binární systém fenol - voda, která se vyznačuje vzájemnou omezenou rozpustností složek. Na tomto diagramu body P odpovídají nasycenému roztoku fenolu ve vodě a body Q naopak nasycenému roztoku vody ve fenolu. Poněvadž koncentrace nasyceného roztoku jedné látky v druhé vzrůstá se zvyšováním teploty, budou se body P a Q při ohřevu přibližovat, až se nakonec při tzv. **kritické teplotě rozpouštění** nebo směšování (bod K) ztotožní. Oblast, ležící uvnitř křivky QKP, je **heterogenní** a skládá se ze dvou fází. Body ležící vně této oblasti představují homogenní systém; v této oblasti se látky úplně směšují. Spojnice bodů P_1P_2K a Q_1Q_2K se nazývá křivka rozpustnosti, křivka odmišení nebo také **binodální křivka**. Při nízkých teplotách je systém heterogenní a rozděluje se na dvě fáze: fázi Q s vysokým obsahem fenolu (fenolová fáze) a fázi P s vysokým obsahem vody (vodná fáze).



Obr. 5 Diagram teplota – složení v systému fenol - voda

Při ohřevu systému se mění složení fenolové fáze po křivce $QQ_1Q_2Q_3$ a složení vodné fáze po křivce $PP_1P_2P_3$. Přitom fáze Q se nachází při dané teplotě v rovnováze s fází P. V systému fenol - voda pro složení V je teplota odpovídající na binodální křivce bodu Y minimální teplotou úplného směšování. Pro složení W je takovým místem bod Z.

Při postupném ohřevu roztoku o složení V se bude množství vodné fáze zmenšovat a v bodě Y tato fáze zmizí, to znamená, že systém bude **homogenní**. Analogicky při ohřevu roztoku o složení W se bude postupně zmenšovat množství fenolové fáze a v bodě Z tato fáze zmizí a systém bude homogenní. Jakým směrem bude probíhat proces, závisí na tom, kde se nachází bod odpovídající složení systému - napravo nebo nalevo od spojnice CK.

Otázka vzájemné rozpustnosti kapalin nebo jejich nerozpustnosti má velký význam pro kapalinovou extrakci. Látky podobné svým složením, strukturou a velikostí molekul se obvykle dobře navzájem rozpouštějí. Při extrakci nemusí být molekuly extrahujícího rozpouštědla polární, jestliže polaritu polarizační vazby mají molekuly rozpouštědla, z kterého pochází extrakt a obráceně. Např. uskutečňuje-li se extrakce z vodného roztoku, pak druhým rozpouštědlem - extrahentem - musí být nepolární kapalina organického původu. Základním požadavkem na extrahent je chemická inertnost ve vztahu k vodě a velmi nepatrná rozpustnost v ní. Extrahovaná látka se musí rozpouštět v obou kapalinách, v jedné více než v druhé. To je vždy spojeno se známými potížemi, neboť pokud se daná látka dobře rozpouští v jedné ze stýkajících se fází (např. polární), pak se velmi špatně rozpouští ve druhé fázi (nepolární).

Je-li látka dobře rozpustná v polárním rozpouštědle, pak její molekuly musí být rovněž polární. Avšak naopak tato látka se bude špatně rozpouštět v nepolární kapalině. Např. acetát vápníku a mědi a rovněž soli anorganických kyselin těchto kovů jsou dobře rozpustné ve vodě; dokonale se však neextrahují pomocí uhlovodíků, protože tyto soli jsou polární.

Těmto potížím je možno se vyhnout, jestliže převedeme rozpuštěný kov do sloučeniny, která má jak polární, tak i nepolární skupinu. Složité sloučeniny získávají rozpustnost své převládající části (polární nebo nepolární). Proto např. soli mědi i jiné soli vysokomolekulárních mastných kyselin jsou schopny se extrahovat z vodného prostředí uhlovodíky, přičemž extrahovatelnost vzrůstá se zvětšením délky uhlovodíkového řetězce, tj. se zvětšením nepolární části. Tedy např. acetát mědi se neextrahuje, sůl mědi kyseliny valerianové se extrahuje mnohem lépe a soli mědi vyšších mastných kyselin se extrahují prakticky úplně.

Rozdělovací zákony

Zavedeme-li do systému dvou nemísících se vrstev malé množství třetí složky, pak po ustavení rovnováhy se tato složka objeví v určité koncentraci v obou fázích. Pokud je koncentrace třetí složky malá, je velikost jejich částí v obou fázích stejná. Zvětšení množství této složky v systému vyvolává proporcionální zvýšení její koncentrace v obou kapalných fázích.

Rozdělovací konstanta K_D pro dvojici ideálních roztoků při extrakci je dána poměrem molárních zlomků rozpuštěné látky v organické $x_{I/P}$ a vodné fázi $x_{I/M}$:

$$K_D = \frac{x_{I/P}}{x_{I/M}} \quad (8)$$

Rozdělovací konstanta je nezávislá na celkové skutečné koncentraci složky v jednotlivých fázích, pokud se jedna nebo obě fáze touto složkou nenasytí. Rozděluje-li se přes fázové rozhraní více než jedna složka (při jejich nízkých koncentracích), platí podle Nernstova zákona nezávislého rozdělování, že každá složka se bude rozdělovat nezávisle na ostatních sloučeninách.

Pro každou danou teplotu je poměr koncentrací třetí složky ve dvou rovnovážných kapalných fázích konstantní. V tom spočívá podstata rozdělovacích zákonitostí. Mějme např.

systém voda - sirouhlík, kde H_2O a CS_2 jsou navzájem prakticky nerozpustné. Zavedeme-li do tohoto dvousložkového systému krystal jódu, pak při dosažení rovnováhy bude jód přítomen v obou vrstvách. Avšak jeho koncentrace v sirouhlíku bude přibližně 600krát větší než ve vodě. Jestliže se však dostanou do systému různá množství jódu, pak poměr jeho koncentrací v jedné z vrstev ke koncentracím ve druhé vrstvě zůstane konstantní při konstantní teplotě a při zavedení malých množství jódu.

$$K_D = \frac{x_{\text{I}/\text{CS}_2}}{x_{\text{I}/\text{H}_2\text{O}}} \quad (9)$$

kde x_{I/CS_2} je koncentrace jódu v sirouhlíku.

V koncentrovaných roztocích třetí složky však K_D nezůstává konstantní. Vnesení určitých množství třetí složky mění vzájemnou rozpustnost prvních dvou fází, což komplikuje poměry mezi složením rovnovážných kapalných vrstev a může přispět k vytvoření homogenního nebo třívrstvého systému.

Rozdělovací poměr D_C látky mezi organickou a vodnou fází je dán výrazem

$$D_C = \frac{C_{A/\text{org}}}{C_{A/\text{H}_2\text{O}}} \quad (10)$$

V čitateli je celková koncentrace složky A ve všech jejích chemických formách v organické fázi a ve jmenovateli je celková koncentrace složky A ve všech chemických formách ve vodné fázi. Dokonalost extrakce závisí na hodnotě rozdělovacího poměru D_C , ale též na objemu jednotlivých fází a na počtu extrakcí pouze tehdy, je-li rozdělovací poměr velký.

Je-li objem vodné fáze V , objem organické fáze V_{org} a původní koncentrace složky ve vodné fázi C_o , je koncentrace dána výrazem:

$$C = C_o \frac{V}{D_C V_{\text{org}} + V} = C_o \frac{1}{1 + D_C \frac{V_{\text{org}}}{V}} \quad (11)$$

Koncentrace složky zbývající po jediné extrakci (vytřepání) závisí zřejmě na dvou faktorech: na rozdělovacím poměru D_C a na poměru objemů obou fází. Určitou složku lze extrakcí odstranit v požadované míře opakovaným vytřepáváním nebo metodou **kontinuální extrakce**. Po n extrakcích je koncentrace složky zbývající ve vodné fázi dána výrazem

$$C = C_o \left[\frac{V}{D_C V_{\text{org}} + V} \right]^n \quad (12)$$

Rozdělování do jednotlivých fází je výsledkem přitahování a odpuzování, jímž působí molekuly nebo ionty konkurujících si kapalných fází na rozpuštěnou látku i na sebe navzájem. Z fyzikálních interakcí jsou zvláště významné:

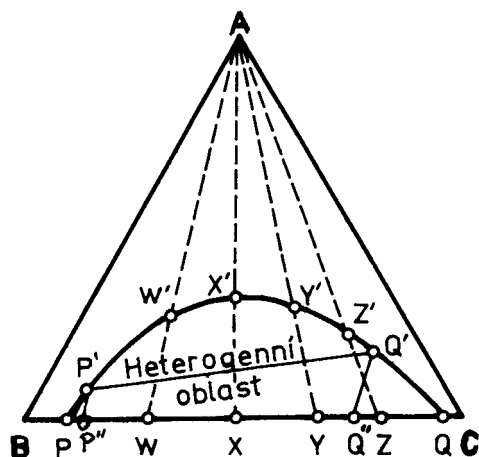
- interakce disperzní,
- interakce dipól-dipól,
- indukční interakce,
- vodíková vazba

Izotermická rovnováha v ternárním kapalinovém systému

Koncentrované roztoky, které obsahují tři složky, je vhodnější sledovat za použití ternárního diagramu, který znázorňuje složení každé složky systému (obr. 6). Abychom získali představu o rozdělování v ternárních systémech, prostudujeme proces přidávání látky A do heterogenní směsi složek B, C.

Nechť látky A a B, jakož i A a C se směšují úplně a látky B a C mají omezenou vzájemnou rozpustnost. Všechny binární systémy látek B a C, jejichž složení je zobrazeno body, které leží mezi P a Q (obr. 6), se rozdělují na dvě fáze se složením odpovídajícím P a Q. Prostudujme systém, jehož obecné složení je udáno bodem W. Tato směs se rozdělí na

fáze P a Q v poměru $WQ : WP$ podle pákového pravidla. Při přidání složky A do systému W se poměr fází $WQ : WP$ postupně mění. Jedna z fází se přitom zmenšuje do té doby, dokud nedosáhne složení, při kterém bude v systému W obsaženo tolik složky A, že fáze s vysokou koncentrací úplně zmizí. Systém bude homogenní.



Obr. 6 Binodální křivka v ternárním diagramu systému A – B – C

Tento stav je vyznačen v diagramu bodem W' , který je **bodem směšování** nebo **nasycení** v ternárním systému A – B – C. Binodální křivka $PW'X'Z'Y'Q$ v ternárním systému pro danou teplotu se nazývá **izoterma rozpustnosti**. V oblasti ohraničené přímkou PQ a binodální křivkou $PW'X'Z'Y'Q$ je systém vždy heterogenní (dvoufázová oblast), v ostatní části diagramu je systém homogenní. V heterogenní oblasti se bude libovolný systém rozdělovat na dvě koexistující fáze, jejichž složení se zobrazuje body, které leží na binodální křivce.

V diagramu teplota – složení pro binární extrakční systém leží koexistující fáze na horizontále, tj. rovnoběžně s osou x , protože obě binární fáze mají stejnou teplotu – např. spojnice Q_2P_2 na obr. 5. V ternárním diagramu však tato čára zpravidla není horizontálou. Sklon spojnice se mění v závislosti na charakteru složky. Jako příklad je na obr. 6 vyznačena úsečka $P'Q'$ jako spojnice koexistujících fází.

Jak bylo výše řečeno, má při nízké koncentraci třetí složky A její **rozdělovací konstanta** K_{DA} v systému dvou kapalných nemísících se fází stálou hodnotu. Rozdělovací konstanta představuje poměr koncentrací této složky Q' a P' , což lze vyjádřit rovnicí:

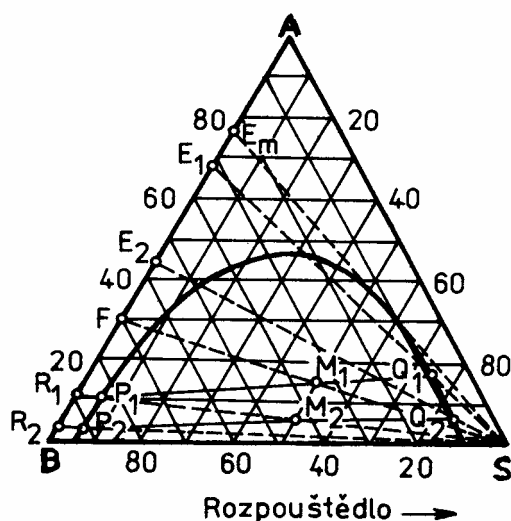
$$K_{DA} = \frac{\text{koncentrace A ve fázi } Q'}{\text{koncentrace A ve fázi } P'} = \frac{Q'Q''}{P'P''} \quad (13)$$

Rozdělovací konstanta však může v jiných případech nabývat i hodnot $K_{DA} = 1$ nebo $K_{DA} < 1$. Tedy pro případ zobrazený na obr. 6 je $K_{DA} > 1$.

Princip extrakce z roztoků v ternárním systému

Směs dvou zcela se mísících kapalin A a B je možné v mnohých případech rozdělit na složky pomocí extrakce. Proto se ke směsi přidává rozpouštědlo (extrahent), které se neúplně mísí se směsí a které je schopno libovolně rozpouštět (extrahovat) jednu ze složek. V ternárních diagramech se obvykle umísťuje čisté rozpouštědlo S do pravého spodního rohu trojúhelníku, složka B, která má omezenou rozpustnost v rozpouštědle, do jeho levého rohu a složka A, která se úplně rozpouští v rozpouštědle do jeho horního vrcholu (obr. 7).

Při postupném přidávání rozpouštědla S ke směsi A a B (vyznačené na obr. 7 bodem F), se pohybuje bod, který odpovídá celkovému složení ternárního systému podél přímky FS. Jestliže vezmeme stejné části rozpouštědla a směsi F, pak celkové složení bude odpovídat bodu M_1 , přičemž $M_1S = FM_1$. Bod M_1 představuje heterogenní směs, která se rozděluje po ustavení rovnováhy na dvě fáze, jejichž složení je vyznačeno body P_1 a Q_1 . Fáze Q_1 má vysoký obsah rozpouštědla a obvykle se nazývá extrahovaná fáze, **extrakt** nebo též fáze rozpouštědla. Fáze P_1 s nízkým obsahem rozpouštědla se nazývá **rafinát** nebo fáze zbytku.



Obr. 7 Složení a množství produktů získaných při extrakci

Vyloučením rozpouštědla z extraktu Q_1 , což se děje buď destilací, nebo promýváním, se získává extrakt bez rozpouštědla, jehož složení je vyznačeno na obr. 7 bodem E_1 . Analogickou cestou se rafinát R_1 (zbytek) získává z fáze rafinátu P_1 . Tímto způsobem se extrakcí, s následujícím rozkladem fází a odstraněním rozpouštědla z nich, dělí výchozí směs F na směsi E_1 a R_1 . Ve srovnání s výchozí směsí F má směs E_1 vyšší a směs R_1 nižší obsah složky A. Pro složku B je poměr opačný, takže při jednostupňové extrakci probíhá pouze částečné rozdělení složek ze směsi A a B.

Dalším přidáním extrahentu S k rafinátu R_1 nebo k fázi P_1 se získává (po rozdělení fází a odstranění extrahentu) nový rafinát R_2 z ještě vyšším obsahem složky B než jí bylo v R_1 . Tímto způsobem je možno z výchozí směsi získat po mnohastupňové extrakci složku B téměř libovolného stupně čistoty.

Co se týče extraktu, který obsahuje složku A, maximálně dosažitelný stupeň čistoty této složky je vyznačen bodem E_m (obr. 7), kde E_mS je tečnou z bodu S k binodální křivce.

Abychom zvýšili čistotu extraktu, tj. získali jej pokud možno s vysokým obsahem složky A, zpracovává se extrakt dodatečně tzv. **promývacím roztokem**. Tento roztok, který nerozpouští složku A, musí mít schopnost dobře rozpouštět složky rafinátu B, které znečišťují extrakt. Takto získáme velmi čistý extrakt.

Výsledky extrakce závisí na následujících faktorech:

- na velikosti dvoufázové oblasti
- na sklonu spojnice koexistujících fází, tj. na hodnotě rozdělovacího poměru
- na teplotě
- na povaze rozpouštědla - extrahentu.

Způsoby provádění extrakce

Rozpuštěné látky převádíme z jednoho kapalného roztoku do druhého obvykle proto, že chceme oddělit nebo vyčistit požadovanou složku. Někdy se žádaná složka odstraní z původního roztoku, v kterém potom zůstávají nežádoucí sloučeniny. Jindy zůstává žádaná složka v původním roztoku a extrahují se nečistoty. Extrakcí lze též získat jiný roztok, z

něhož se dá žádaná složka snáze oddělit než z původního roztoku. **Vytřepávání** se používá tehdy, lze-li snadno dosáhnout velkých hodnot rozdělovacího poměru žádané látky. Pak stačí k dokonalému odstranění žádané složky několik málo extrakcí vytřepáním. Je-li např. rozdělovací poměr větší než 4, postačí tři extrakce, aby se látka odstranila z 99 %. K vytřepávání se obvykle používá dělicí nálevka, nejlépe hruškovitého tvaru. Obě fáze se v nálevce důkladně protřepou, fáze se odstáním nechají gravitačně oddělit a potom se spodní fáze vypustí kohoutem. Při malém rozdělovacím poměru a velkém **dělicím faktoru**

$$a_D = \frac{D_{C1}}{D_{C2}} \quad (14)$$

kde D_{C1} , D_{C2} jsou rozdělovací poměry dvou složek, se výhodně uplatní **kontinuální metody extrakce**, založené na kontinuálním průtoku nemísitelného rozpouštědla extrahovaným roztokem. Je-li rozpouštědlo těkavé, lze je odstranit a vrátit zpět destilací a kondenzací. I když se v krátkém čase, po který jsou obě fáze spolu ve styku, nemusí dosáhnout rozdělovací rovnováhy, rozpuštěná látka je extrahující fází kontinuálně odstraňována. Statistika procesu kapalinové extrakce je obvykle charakterizována počtem extrakčních stupňů, jež potřebujeme pro získání zadané efektivnosti rozdělení.

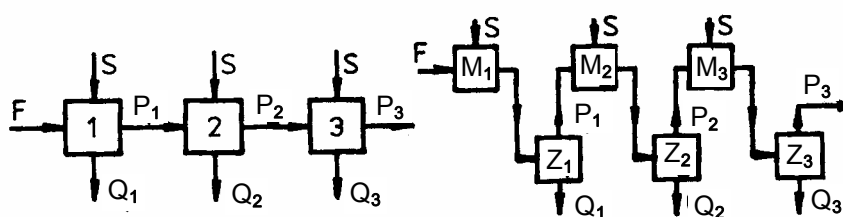
Extrakčním stupněm nazýváme každou etapu zpracování kapaliny, obsahující extrahovanou látku, novou dávkou extrahentu. Stupeň je rovnovážný, jestliže v důsledku extrakce nastává rovnovážné rozdělení této látky mezi stýkajícími se kapalinami. Celkově zahrnuje proces kapalinové extrakce tato stadia:

- přenos extrahované látky v kompaktní (vodné) fázi k povrchu kapek disperzní fáze (extrahentu)
- reakci mezi extrahentem a rozpuštěnou látkou na povrchu fázového rozhraní
- přenos extrahované látky uvnitř kapek disperzní fáze.

Limitujícím stadiem procesu je difuze rozpuštěné látky ve vodné fázi, proto proces kapalinové extrakce účelně probíhá při intenzivním míchání, které znatelně urychluje difuzní přenos látky. Rychlost extrakce do značné míry závisí na velikosti disperzní fáze: malá velikost kapek přispívá k rychlejšímu ustavení extrakční rovnováhy. Účinnost dělení závisí na hodnotě rozdělovacího poměru, na viskozitě fází, na poměru objemu fází, na ploše jejich vzájemného styku a na jejich vzájemné rychlosti. Při průchodu extrahentu roztokem lze použít zářezek nebo míchadel, aby se dosáhlo těsnějšího, účinnějšího a delšího styku obou fází. Zařízení pro kontinuální extrakci jsou založena na destilaci extrahujícího rozpouštědla z varné baňky, kondenzaci rozpouštědla a průchodu kondenzátu extrahovaným roztokem.

Proces kapalinové extrakce se může uskutečňovat periodicky, kontinuálně nebo protiproudě. **Periodická extrakce** je schematicky znázorněna na obr. 8a). Extrahent S se přidává ke směsi F podléhající rozdělování a smíchává se s ní. Po ustavení rovnováhy mezi kompaktní a disperzní fází a rozdělení fází se fáze rafinátu P_1 znovu zpracovává extrahentem S atd. Tyto operace se vícenásobně opakují. Nakonec se z fáze rafinátu (např. P_3), která vychází z posledního přístroje (extraktoru) destilací odstraňuje extrahent, přičemž získáváme produkt s vysokým obsahem složky B, nebo s malým obsahem složky A.

Při **kontinuální kapalinové extrakci** probíhá míchání látek a usazování fází v různých extraktorech nebo extrakčních kolonách - obr. 8b). Přenos hmoty mezi výchozím roztokem a extrahentem probíhá v míchacích zařízeních M_1 , M_2 , M_3 a k rozdělování fází dochází v usazovacích nádržích Z_1 , Z_2 a Z_3 . Výchozí roztok F a extrahent S se nepřetržitě přivádějí do míchacího zařízení M_1 , ve kterém se smíchávají. Tvořící se heterogenní směs se nepřetržitě dodává do usazovací nádrže Z_1 , ve které probíhá rozdělování fází. Fáze rafinátu putuje ze Z_1 do následujícího míchacího zařízení M_2 , kam se přidává (rovněž nepřetržitě) rozpouštědlo. Heterogenní směs, která se tvoří v míchacím zařízení M_2 , se kontinuálně převádí do usazovací nádrže Z_2 , která pracuje na stejném principu jako Z_1 atd. V každé usazovací nádrži se získává fáze extraktu Q_1, Q_2, Q_3 . Konečná fáze rafinátu P_3 z poslední usazovací nádrže přechází do destilační kolony, aby se odstranil extrahent a získal čistý rafinát.



a) Periodická

b) Kontinuální

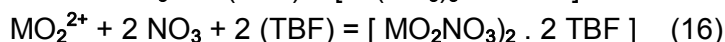
Obr. 8 Schéma procesu kapalinové extrakce

Použití rozdělovacích metod určených pro systém kapalina - kapalina lze rozšířit i na dělení takových látek, jejichž rozdělovací konstanty se od sebe liší nepatrně. Umožňuje to metoda zvaná protiproudná extrakce, což je mnohonásobný rozdělovací proces s velkým počtem stupňů, dokonale přetržitý a ve své povaze stupňovitý. Vyžaduje zařízení se 100, 200 nebo dokonce 400 dělicími komůrkami, v nichž lze automaticky provádět extrakci a převod fází. Přístroj pracuje tak, že se obě fáze automaticky mísí a jedna z nich (pohyblivá) se převádí do následující komůrky. Sloučeniny s velkou konstantou K_D se budou pohybovat nejrychleji a za nimi budou následovat sloučeniny s menšími hodnotami K_D . Těto metody se používá hlavně k dělení složitých směsí organických látek.

Extrakční soustavy

Nejednodušší metody extrakce kovových iontů jsou založeny na tvorbě neutrálních, hydrofobních molekul. Tyto reakce se mohou odehrávat buď ve vodné fázi, nebo na fázovém rozhraní. Přitom se používají jako důležitá činidla cheláty, mono- nebo diestery kyseliny fosforečné, kyseliny uhličitě či kyseliny sulfonové, které se nacházejí v inertním organickém rozpouštědle. Cheláty jsou důležité sloučeniny při extrakci, poněvadž mohou kompenzovat náboj kovových iontů nebo mohou obsadit svou vlastní koordinační polohu (neutrální cheláty nebo vnitřní komplexy). Takovými substancemi jsou např.: enoly diketonu, dithizon, 8-hydroxichinolin aj. Zvláště di-2-etylhexyl kyseliny fosforečné je výborným extrakčním prostředkem pro řadu kovů jako jsou lantanoidy a aktinoidy.

K další skupině extrakčních soustav patří tvorba solventů v organických rozpouštědlech. Při tom vznikají donorové a akceptorové sloučeniny, jejichž pevnost závisí na bazicitě organického rozpouštědla. Jako příklady těchto typů rozpouštědel můžeme uvést éter, alkoholy, estery kyseliny uhličitě, ketony a aldehydy. Tímto způsobem můžeme extrahovat éterem komplexní kyseliny kovů, např. $\text{H}[\text{FeCl}_4]$. V poslední době se používají extrakční prostředky obsahující fosfor, např. trialkylfosfinoxid R_3PO , alkyldialkylfosfonát $(\text{RO})\text{R}_2\text{PO}$, dialkylalkylfosfonát $(\text{RO})\text{R}_2\text{PO}$, trialkylfosfát $(\text{RO})_3\text{PO}$. Jedním z nejdůležitějších extrakčních prostředků tohoto typu je tributylfosfát $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$, označovaný zkráceně **TBF**. Je velmi těkavý, odolný vůči minerálním kyselinám a dobře mísitelný s organickými rozpouštědly. Při extrakci z dusičnanových roztoků probíhají následující reakce:



V tabulkách 2 a 3 jsou uvedeny některé příklady extrakčního dělení.

Aplikace extrakce v metalurgii čistých látek

Extrakce patří k prvnímu stupni dělení a rafinace látek, neboť dosažitelná čistota není extrémně vysoká. Používá se při hydrometalurgické výrobě kovů, kde se z roztoků obsahujících i větší počet sloučenin více kovů selektivně převádí určitý užitkový kov vhodnými extrakčními organickými činidly do organické fáze, tj. fáze, která se nemísí se zbylou vodnou fází. Po rozdělení obou fází se z organické fáze uvedený kov např. pomocí kyseliny převede zpět do vodné fáze, přičemž proběhne regenerace použitého organického rozpouštědla. Tato technologie se v poslední době používá k dělení řady kovů, jako U, Th, Zr, Hf, Nb, Ta, Cu, Zn, Ni, Co, lantanoidy, aktinoidy atd.

Tab. 2 Některé extrakční systémy pro analytické účely

Extrahovaný iont	Komplexotvorná látka Extrakční činidlo	Rozpouštědlo
Fe ³⁺ Al ³⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ Th ⁴⁺ , Cu ²⁺	thiokyanatan (CNS ⁻) 8-hydroxichinolin diacetyldioxim	éter chloroform chloroform
Ni ²⁺ , Pd ²⁺ , UO ₂ ²⁺ Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	4-(2-pyridylazo)-resorcin difenylthiokarbazon amoniumtetrametylen- dithiokarbamat	etylester kyseliny chlorid uhličitý chloroform
Vzácné zeminy Aktinoidy Zr ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺	di-2-ethylhexyl kyseliny fosforečné tributylfosfát trioctylamin	n-heptan tributylfosfát benzen

Tab. 3 Příklady extrakčního dělení

Prvek	Původ vzorku	Složení vodné fáze	Složení organické fáze
4Ag	Koncentráty Pb, Cu, Au	8N-H ₂ SO ₄	DZ v C ₆ H ₆
As	Pyrit	H ₂ SO ₄ , KI, Na ₂ SO ₃	xantogenan v CCl ₄
Au	Elektrolytické kaly	6N-HCl, HNO ₃	éter
Be	Štěpné produkty	EDTA, pH 7-8	acetylaceton v CHCl ₃
Bi	Slitiny Pb, Sn	HNO ₃ , thiomočovina	CHCl ₃
Cd	Zn	0,1 M-KI, H ₂ SO ₄	isopropyléter
Ce	Štěpné produkty	pH 2,7-3,0	TBF + TTA v CHCl ₃
Co	Ni	HCl	TBF
Cu	Velmi čisté materiály: Al, Fe, Sb, Si, Sn, Zn	DDK, pH 7	CHCl ₃
Ga	Bauxit	6N-HCl	éter
Ge	Minerály, popely	9N-HCl	CCl ₄
In	Rudy	18N- H ₂ SO ₄ , 2N-HBr	C ₆ H ₆
Mo	Minerály	Na ₂ S ₂ O ₃ , vínán	isopentyl-acetát
Ni	Slitiny	diacetyldioxim v etylalkoholu	CHCl ₃
Sb	Sn, Pb	rodamin B	isopropyléter
Se	Rudy	EDTA	toluen
Sr	Štěpné produkty	pH 8	TTA- MIBK
Ta	Rudy	HF	metyloranž v C ₆ H ₆
Th	Monazitový písek	PAN, pH 6,7-6,9	octan etylnatý
Th	Rudy	HNO ₃ , Al(NO ₃) ₃	hexan-TBF

U	Chudé rudy	SCN ⁻ , EDTA, HNO ₃	TBF
U	Slitiny Zr	HF, Al(NO ₃) ₃	TBF
Zr	Ocel	pH 3-8	TTA v xylénu
Zr	Vyhořelé reaktor.palivo	HClO ₄ , H ₂ O ₂	acetylaceton v CHCl ₃

Význam zkratk:

DDK diethyldithiokarbaman, DZ dithizon, EDTA chelaton 3, MIBK metylisobutylketon, PAN 1-2-pyridylazo-2-naftol, TBF tributylfosfát, TTA 2-thenoyltrifluoracetone

Chloridy jsou nejjednodušší a nejlacinější soli, pro jejichž extrakci lze použít řadu dostupných rozpouštědel. V souvislosti s tím bylo provedeno systematické studium rozdělovacích poměrů chloridů velkého množství kovů především dobře rozpustných ve vodě, příp. v okyselených a solných roztocích. Přitom ve většině případů byl použit jako dostatečně univerzální rozpouštědlo minerálních solí- izoamylalkohol (i-C₅H₁₁OH) a jako rozpuštěná sůl ve vodě - chlorid vápenatý CaCl₂.

Extrakce z kapaliny do kapaliny je jedním z poměrně efektivnějších procesů získávání, dělení a čištění látek. Obvykle se uskutečňuje jako protiproudý několikastupňový dělicí proces a velké perspektivy nachází zejména po objevení řady selektivně pracujících rozpouštědel, komplexotvorných látek, odběratelů solí, tj. soustav s vysokými hodnotami dělicích faktorů.



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- sorpce, adsorpce, chemisorpce
- měniče iontů – katexy, anezy, amfoterní měniče, redoxity
- adsorpční izoterma
- etapy při iontové výměně – sorpce, promývání, eluce
- výměnná kapacita iontů, botnavost, selektivita
- selektivní koeficient a rozdělovací koeficient při iontové výměně
- izoterma iontové výměny
- chromatografie – rozdělovací, iontová výměnná, plynová, kapalinová
- chromatografická kolona, chromatogram
- extrakce kapalina – kapalina neboli kapalinová extrakce
- vzájemná rozpustnost dvou kapalin, binodální křivka
- rozdělovací konstanta, rozdělovací poměr, dělicí faktor při extrakci
- izotermická rovnováha v ternárním kapalinovém systému
- extrakt, rafinát, promývací roztok
- periodická, protiproudá a kontinuální extrakce – princip, rozdíl
- extrakční stupeň, extrakční soustavy



Otázky:

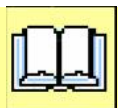
1. Jaký je rozdíl mezi sorpcí, adsorpcí, desorpcí a chemisorpcí?
2. Jaké znáte druhy měniče iontů?

3. Co je to adsorpční izoterma?
4. Popište technologický proces při iontové výměně
5. Co znamenají pojmy výměnná kapacita, botnavost a selektivita ionexů?
6. Jaký je rozdíl mezi selektivním a rozdělovacím koeficientem při iontové výměně?
7. Popište izotermu iontové výměny dle obr. 3
8. V čem spočívá princip chromatografie?
9. Jaké druhy chromatografie znáte?
10. Popište chromatografickou kolonu a způsob rozdělení látek A a B (obr. 4)
11. Kde se uplatňují sorpční procesy při dělení látek?
12. Na jakém principu je založena kapalinová extrakce?
13. Definujte pojem vzájemná rozpustnost dvou kapalin.
14. Co to je binodální křivka a jaký je její význam?
15. Jaký je rozdíl mezi rozdělovací konstantou, rozdělovacím poměrem a dělicím faktorem při extrakci?
16. Popište izotermickou rovnováhu v ternárním kapalinovém systému.
17. Jaký je rozdíl mezi extraktem, rafinátem a promývacím roztokem?
18. Jaký je rozdíl mezi periodickou a kontinuální extrakcí?
19. Pro které kovy se využívá kapalinové extrakce v metalurgii čistých látek?
20. Co znamená zkratka TBF?



Úloha k řešení:

1. Vysvětlíte podle obr. 4 princip chromatografie a způsob oddělení látek A a B
2. Vysvětlíte dle obr. 5 jak se bude měnit rozpustnost vody ve fenolu a fenolu ve vodě při ochlazování systému z teploty 70 °C do pokojové teploty
3. Určete rozdělovací konstantu složky A pro danou izotermu na obr. 6
4. Vysvětlíte změnu složení a množství produktů získaných při extrakci pro výchozí vodný roztok (bod F) dle obr. 7.



Literatura k dalšímu studiu:

- Kuchař, L. a Drápala, J.: *Metalurgie čistých kovů. Metody rafinace čistých látek*. Nadácia R. Kammela, Košice, 2000, 185 s., ISBN 80-7099-471-1.
- Drápala, J. and Kuchař, L.: *Metallurgy of Pure Metals*. Cambridge International Scienccem Publishing Ltd, Cambridge, UK, 2008, 228 p. ISBN 978-1-904602-03-3.
- Dean J. A.: *Chemické dělicí metody*. SNTL, Praha, 1974, 401 s.
- Juračka F.: *Měníče iontů*. SNTL, Praha, 1965, 150 s.
- Běljajev A.I.: *Fiziko-chimičeskije osnovy očistki metallov i poluprovodnikovych materialov*. Metallurgija, Moskva, 1973, 222 s.

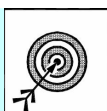
KRYSTALIZACE Z ROZTOKŮ ELEKTROLÝZA

Členění kapitoly:

- Základy krystalizace
- Krystalizace z roztoků
- Rovnováha, mechanismus a kinetika krystalizace
- Rozpustnost solí
- Izotermické odpařování a krystalizace
- Cyklické dělení solí krystalizací z roztoků
- Metoda vymrazování
- Význam elektrolytických metod dělení a rafinace kovů
- Elektrochemická a difuzní kinetika
- Faradayovy zákony
- Elektrochemická řada napětí
- Polarizační křivky redukce kationtů
- Podmínky pro odstraňování příměsí při elektrolýze
- Odstraňování příměsí z katodových kovů při elektrolýze
- Anodové rozpouštění.
- Elektrolytická rafinace kovů
- Amalgamační metoda dělení a rafinace kovů



Čas potřebný ke studiu: 180 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- Pochopíte princip rafinace látek pomocí krystalizace
- Seznámíte se s metodou krystalizace z roztoků
- Poznáte mechanismy vzniku zárodků a růstu krystalů
- Pochopíte diagram izotermického odpařování

- Bude moci navrhnout postup při dělení solí cestou cyklického krystalizačního procesu
- Poznáte metodu vymrazování
- Seznámíte se s významnou metodou čištění látek pomocí elektrolýzy
- Připomenete si elektrochemickou řadu napětí prvků a Faradayovy zákony
- Pochopíte vliv elektrochemické a difuzní kinetiky na průběh elektrolýzy
- Poznáte polarizační křivky při redukci kationtů
- Seznámíte se se zákonitostmi při vybíjení iontů ve vícesložkovém systému
- Seznámíte se s praktickým uspořádáním elektrolyzérů
- Poznáte základní metody rafinace kovů elektrolýzou pro různé kovy



Výklad

KRYSTALIZACE Z ROZTOKŮ

Krystalizační rafinační metody jsou založeny na různé rozpustnosti příměsí v tekuté a tuhé fázi. Při výrobě čistých kovů a polovodičových materiálů se krystalizace užívá ve dvou postupných stádiích čištění:

- krystalizace z vodných roztoků - jako selektivní krystalizace v prvním stadiu čištění
- krystalizace z tavenin - jako nejvýznamnější způsob druhého stadia čištění a finální rafinace kovů a polovodičových látek.

Při krystalizaci z roztoků se z roztoku převádí do krystalické fáze sůl kovu. Ke krystalizaci dojde z přesyceného roztoku. Příměsi, které přešly do roztoku spolu s rafinovanou látkou se v něm obvykle nacházejí v nízkých koncentracích vzdálených od nasycení, a proto nekrystalizují, ale zůstávají v roztoku. Složitější je situace, kdy je nutné uskutečnit rozdělování dvou nebo několika látek, které jsou v roztoku přítomny ve vyšších koncentracích. I v tomto případě lze uskutečnit jejich rozdělování na základě jejich rozdílné rozpustnosti, cestou selektivní krystalizace s následující překrystalizací již oddělených solí.

Rovnováha, mechanismus a kinetika krystalizace z roztoků

Přivedeme-li rozpustnou látku do styku s vodou, přechází postupně do roztoku. Tento proces bude probíhat tak dlouho, dokud koncentrace látky v roztoku nedosáhne určité hodnoty, která nezávisí na množství pevné látky. Ustavuje se rovnováha mezi pevnou látkou a roztokem, roztok se stává nasyceným. Porušení této rovnováhy s vyloučením krystalů z roztoku proběhne v tom případě, jestliže se sníží teplota, nebo jestliže se odpařením odebere část rozpouštědla. Roztok se stane přesyceným ve vztahu k rozpuštěné látce a po ustavení rovnováhy proběhne krystalizace této látky s jejím vyloučením do pevné fáze. Tento proces bude pokračovat tak dlouho, dokud se roztok nestane opět nasyceným při dané teplotě a dokud nenastane rovnováha mezi touto látkou a jejím roztokem.

Proces krystalizace probíhá ve dvou stádiích:

- vznik zárodků krystalizace při snížení teploty v důsledku narušení fázové rovnováhy
- růst vzniklých zárodků do velkých krystalů.

Mechanismus vzniku zárodků je možno si představit takto:

V nasyceném roztoku jsou molekuly kapaliny v neustálém neuspořádaném pohybu a mají pro danou teplotu určitou vnitřní energii. Přitom se v roztoku objevují shluky molekul s podobným prostorovým uspořádáním jako v pevné látce. Tepelný pohyb přispívá k tomu, že tyto shluky molekul (tzv. klastry) buď vznikají, nebo se stejně rychle rozpadají. Při zmenšení energie, tj. při snížení teploty, se shluky stávají stabilnějšími. Častěji se střetávají a dosahují tak značné velikosti. To umožňuje v roztoku vznik krystalických zárodků jako zdroje samotné krystalizace.

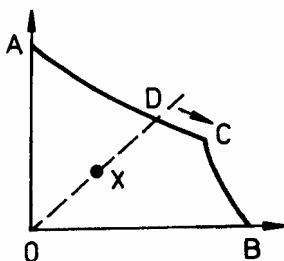
Mechanismus růstu krystalů spočívá v adsorpci, povrchové difuzi a v narůstání stupňů na povrchu zárodku. Růst krystalů se projevuje jako pravidelný proces narůstání nových plošek. Rychlost růstu krystalů je určena rychlostí difuzního přenosu látky z objemu roztoku k povrchu rostoucího krystalu a závisí na velikosti přesycení a teplotě.

Rozpustnost solí

Pro rafinační oddělování látek (solí kovů) cestou krystalizace z roztoků je nutné znát jejich rozpustnost ve vodě. Největší vliv na rozpustnost pevných látek má teplota. Zvětšování rozpustnosti s teplotou může probíhat v těch případech, kdy proces rozpouštění probíhá současně s pohlcováním tepla a naopak zmenšování rozpustnosti se zvýšením teploty nastává tehdy, když probíhá rozpouštění s uvolňováním tepla. Není-li rozpouštění doprovázeno tepelným efektem, nebude změna teploty mít vliv na rozpustnost, tzn., že se rozpustnost s teplotou nemění. Jestliže se znaménko entalpie rozpouštění mění na opačné, pak se pochopitelně mění též směr křivky rozpustnosti, tj. musí mít maximum nebo minimum rozpustnosti.

Izotermické odpařování a krystalizace

Aby se krystalizace z roztoku mohla uskutečnit, je nutné, aby nejprve probíhalo odpařování k dosažení nasyceného roztoku z nenasyceného a dalším následným ochlazováním roztoku docílit přesycení a krystalizaci. Izotermické křivky rozpustnosti mají velký význam pro předpokládané chování roztoků, které jsou vystaveny izotermickému odpařování.



Obr. 1 Diagram izotermického odpařování

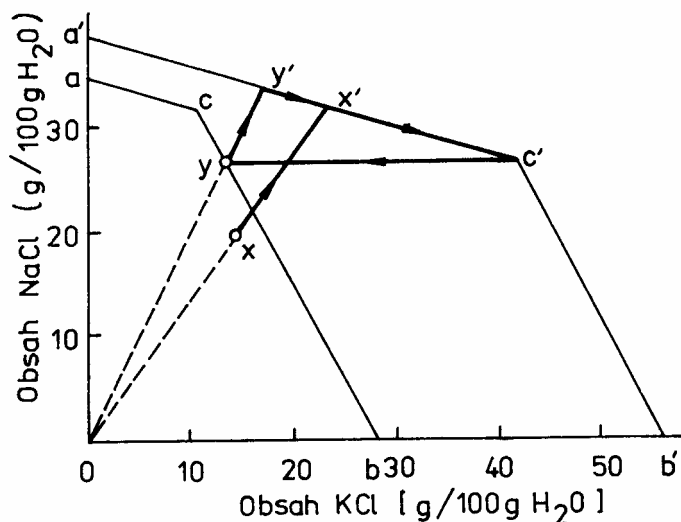
Jestliže nenasycený roztok dvou jednoduchých solí v ekvimolekulárním množství, např. bod X v obr. 1, se odpařuje při konstantní teplotě, pak složka A, jejíž rovnovážná přímka je protínána přímkou OD, se odděluje jako první. V důsledku toho se obohacuje roztok složkou B. Při dalším odpařování bude probíhat další vylučování složky A a složení roztoku se bude měnit, jak je naznačeno šipkou, dokud se nedosáhne složení bodu C. Pak se začnou vylučovat obě složky A i B a složení roztoku zůstává nezměněno. Výsledkem odpařování bude směs obou složek.

Cyklické dělení solí krystalizací z roztoků

Pro praktické rozdělování dvou solí využíváme rozdílné rozpustnosti solí při změně teploty. Postupným odpařováním při vysoké teplotě a ochlazováním na nízké teploty je možné v řadě případů dosáhnout i dostatečného rozdělení solí. Takový cyklický proces si ukážeme na případě jednoduché soustavy NaCl - KCl, viz obr. 2, ve které se netvoří podvojná sůl a ve které při všech teplotách vyšších než 0 °C krystalizují jednotlivé soli samostatně. Na obr. 2 křivky ac i cb představují křivky rozpustnosti pro NaCl a KCl při teplotě 0 °C a křivky a' c' i c' b' platí pro teplotu 100 °C.

V důsledku odpařování počátečního nasyceného roztoku x při 100 °C se bude složení měnit po křivce xx'. Při dalším odpařování z roztoku začne krystalizovat NaCl a složení roztoku se bude měnit ve směru x'c'. V blízkosti bodu c' se odděluje zkrystalizovaný NaCl z roztoku, který se dále ochlazuje na 0 °C. V průběhu tohoto procesu se složení směsi bude měnit ve směru c'y. Protože tato křivka leží v oblasti chloridu draselného a odpovídá jeho nasyceným roztokům, bude se KCl vylučovat do té doby, dokud při 0 °C nedosáhne roztok složení odpovídající bodu y. V tomto bodě se tuhý KCl oddělí od roztoku. Jestliže nyní dále cyklicky odpařujeme roztok, pak se při složení y' začne oddělovat NaCl a krystalizace bude probíhat tak dlouho, až se opět dosáhne bodu c'. Pak sůl opět oddělíme a izolát ochladíme.

Tento cyklus operací, kdy se nejdříve vylučuje NaCl a pak KCl je možno opakovat, dokud všechny roztoky nebude spotřebovány. Při každém odpařování je rovněž možné přivést do soustavy nový roztok.



Obr. 2 Dělení solí NaCl a KCl cestou cyklického krystalizačního procesu

Obecně lze říci, že pokud je poměr dvou solí v roztocích nasycených oběma solemi při libovolných teplotách T_1 a T_2 stejný, k rozdělování těchto solí nedochází. Jestliže je tento poměr rozdílný, pak rozdělování bude možné pouze v případě, kdy poměr dostatečně roste s teplotou. Např. při dělení solí K_2SO_4 a KCl je poměr KCl :

K_2SO_4 při $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ = 23,9 a při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ je tento poměr pouze 24,2. Rozdíl je velmi malý na to, aby proces byl efektivní.

Při dělení několika solí, tvořících roztoky a vyznačujících se rozdílnou rozpustností ve vodě, používáme **frakční krystalizaci**, která využívá té okolnosti, že různé soli nasycují roztoky při různých teplotách.

Vymražování

Jedním ze specifických procesů dělení vodných roztoků solí je **směrové vymražování**. Při něm nastává vylučování krystalů z velkého objemu solných roztoků (např. mořské vody), které mají v závislosti na koncentraci solí v nich teplotu tání až o několik $^{\circ}\text{C}$ nižší je teplota krystalizace čistého rozpustidla (např. čisté vody). Tak je tomu v přírodě při vytváření ledovců s ohromnou zásobou krystalického ledu sladké vody. Podobný proces směrového vymražování z taveniny se technicky využívá i při **rafinaci kovového galia**, jehož teplota tání je $29,774\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ELEKTROLÝZA

Význam elektrolytických metod dělení a rafinace kovů

Elektrolýza je jednou z účinných a všeobecně užívaných metod dělení a rafinace kovů. Její výhoda před jinými metodami spočívá v tom, že skýtá možnost vést proces ve velkém měřítku a prakticky nepřetržitě. Kromě toho, užití elektrolytických metod dělení a rafinace kovů není omezeno teplotami sublimace, ani teplotami varu kovů. Elektrolýza může být realizována ve vodných i bezvodných roztocích, či v solných taveninách, a to za použití pevných nebo kapalných elektrod. Čisté kovy lze elektrolýzou získat buď pomocí nerozpustných anod - **elektrolytické srážení** nebo anod rozpustných - **elektrolytická rafinace**.

Elektrolyticky vyrobené a rafinované kovy lze v řadě případů použít přímo jako kovové katody pro potřeby techniky. Elektrolýza se většinou užívá pouze pro první stadium

čištění a takto získaný **katodový kov** je výchozím materiálem pro jeho další hlubší rafinaci, např. přetavením ve vakuu, zonálním tavením, destilací pomocí chemických transportních reakcí apod. V současné době se získává **elektrolytickým srážením a rafinací z vodných roztoků** řada čistých kovů jako měď, nikl, zinek, olovo, indium, galium, ušlechtilé kovy Ag, Au a **elektrolýzou solných tavenin** bezkyslíkatých kyselin hliník, hořčík i další lehké kovy.

Rychlost elektrodového procesu. Elektrochemická a difuzní kinetika

K obecnému posouzení pořadí vylučování kationtů na katodě nebo přechodu atomů do iontového stavu na anodě slouží jak známo, **elektrochemická řada napětí**, tj. hodnoty elektrodových potenciálů, získané za rovnovážných podmínek - **standardní potenciály**. Z elektrochemické řady napětí (tab. 1) plyne: Čím kladnější je kation, tím pravděpodobnější je jeho vybití na katodě a tím nepravděpodobnější je anodové rozpouštění odpovídajícího kovu.

Tab. 1 Elektrochemická (Beketovova) řada napětí prvků (standardní potenciály E° při 25 °C, 101325 Pa)

prvek/iont	E° [V]	prvek/iont	E° [V]	prvek/iont	E° [V]
Li/Li ⁺	-3,045	Cr/Cr ²⁺	-0,560	As/As ³⁺	+0,247
Rb/Rb ⁺	-2,926	Ga/Ga ³⁺	-0,530	Cu/Cu ²⁺	+0,337
K/K ⁺	-2,925	Fe/Fe ²⁺	-0,440	Co/Co ³⁺	+0,430
Cs/Cs ⁺	-2,920	Cd/Cd ²⁺	-0,403	Cu/Cu ⁺	+0,521
Ba/Ba ²⁺	-2,900	In/In ³⁺	-0,340	I ₂ /2I ⁻	+0,535
Sr/Sr ²⁺	-2,888	Te/Te ⁺	-0,336	Rh/Rh ⁺	+0,600
Ca/Ca ²⁺	-2,866	Co/Co ²⁺	-0,277	Te/Te ³⁺	+0,720
Na/Na ⁺	-2,714	In/In ⁺	-0,250	Hg/Hg ₂ ²⁺	+0,788
La/La ³⁺	-2,522	Ni/Ni ²⁺	-0,250	Ag/Ag ⁺	+0,799
Mg/Mg ²⁺	-2,370	Sn/Sn ²⁺	-0,136	Rh/Rh ³⁺	+0,800
Be/Be ²⁺	-1,847	Pb/Pb ²⁺	-0,126	Hg/Hg ²⁺	+0,854
Ti/Ti ²⁺	-1,750	Fe/Fe ³⁺	-0,036	Pd/Pd ²⁺	+0,987
Al/Al ³⁺	-1,662			Br ₂ /2Br ⁻	+1,065
Mn/Mn ²⁺	-1,180	H₂/H⁺ 0.000		Pt/Pt ²⁺	+1,200
Te/Te ²⁻	-1,140			Cl ₂ /2Cl ⁻	+1,360
Se/Se ²⁻	-0,920	Sn/Sn ⁴⁺	+0,010	Au/Au ³⁺	+1,500
Zn/Zn ²⁺	-0,763	Sb/Sb ³⁺	+0,212	Au/Au ⁺	+1,691
Cr/Cr ³⁺	-0,744	Bi/Bi ³⁺	+0,226	F ₂ /2F ⁻	+2,850

Jak při anodovém rozpouštění, tak při vylučování kovu na katodě však nejde o elementární akt, ale fakticky o elektrodové procesy, představující složité elektrochemické děje. Elektrodový proces obsahuje všechny změny, které proběhnou, je-li potenciál odlišný od rovnovážného.

Stadia elektrodového procesu jsou:

- Přechod iontu z objemu roztoku k povrchu elektrody na takovou vzdálenost, při níž může proběhnout **elektrochemická reakce**, redukce nebo oxidace iontu. Toto stadium se v převážné míře uskutečňuje na úkor **difuze**, nastávající v důsledku rozdílu koncentrací rozpuštěné látky v objemu roztoku a u povrchu elektrody, kde je koncentrace iontů rozpuštěné látky menší, poněvadž v průběhu elektrochemické reakce dochází k jejich

spotřebovávání. Bez průběžného zásobování povrchu elektrody ionty nemůže elektrodový proces probíhat.

- Vlastní elektrochemická reakce, kdy iont látky mění svůj náboj. Na katodě přecházejí elektrony z elektrody k iontu a redukuje ho; na anodě iont látky odevzdává svůj náboj a oxiduje se.
- Tvorba nové látky, konečného produktu elektrolýzy. Je-li tímto produktem plyn (např. vodík), nastává jako poslední stádium vznik molekul z atomů, dále tvorba bublinek a jejich odstraňování z povrchu elektrody. Je-li produktem elektrolýzy pevná látka - **vyredukovaný kov**, dochází v posledním stadiu ke vzniku krystalické mřížky kovu, avšak při současném vybití dvou nebo více různých kationtů může vzniknout i tuhý roztok slitiny nebo intermetalická sloučenina. Konečně, je-li produktem procesu iont zůstávající v roztoku (např. při redukci Fe^{3+} na Fe^{2+}), spočívá poslední stádium v přemístění tohoto produktu z místa vzniku, tj. od povrchu elektrody do celého objemu roztoku.

V závislosti na tom, které ze stadií je nejpomalejší, rozlišujeme **elektrochemickou a difuzní kinetiku** elektrodového procesu, z nichž každá je charakterizována různými zákonitostmi.

Elektrolytické vylučování kovů je kvantitativně určeno **Faradayovými zákony**, které udávají vztah mezi elektrickým nábojem prošlým elektrolytem a chemickým účinkem, který způsobil. Lze je formulovat takto:

- množství látky spotřebované nebo vzniklé na elektrodě je úměrné prošlému náboji

$$m = q I \tau, \quad (1)$$

kde m - množství vyloučené látky [g]

q - elektrochemický ekvivalent látky vyloučené průchodem náboje 1 coulombu [$\text{g} \cdot \text{C}^{-1}$]

I - elektrický proud [A]

τ - doba trvání elektrolýzy [s]

- množství látek spotřebovaných nebo vzniklých při různých elektrochemických dějích při průchodu stejně velkého elektrického náboje jsou úměrná elektrochemickým ekvivalentům těchto látek

$$m = \frac{M_A I \tau}{z F}, \quad (2)$$

kde M_A - relativní atomová hmotnost vylučovaného prvku

z - počet vyměňovaných elektronů (valence látky)

F - **Faradayova konstanta** ($F = 96487 \pm 16 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 26,8 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Např. proud 1 A vyloučí za 96487 sekund 0,5 g H_2 , 8 g O_2 , 63,54 g Cu nebo rozpustí 65,4 g Zn, 107,87 g Ag ...

Rychlost elektrochemických reakcí je řízena exponenciálním zákonem.

Pro katodovou reakci



má rychlost elektrochemické reakce tvar

$$I_k = K_1 a_k \exp\left(-\frac{\alpha z_k F \varphi}{R T}\right) \quad (4)$$

Pro anodovou reakci



má rychlost elektrochemické reakce tvar

$$I_a = K_2 a_a \exp\left(-\frac{\beta z_a F \varphi}{R T}\right) \quad (6)$$

kde I_k, I_a - rychlosti elektrochemických reakcí vyjádřené hustotou proudu [$A \cdot cm^{-2}$]
 α, β - kinetické součinitele, ležící v intervalu od 0 do 1, pro které platí $\alpha + \beta = 1$
 z_k, z_a - mocnství kationtu, aniontu
 K_1, K_2 - rychlostní konstanty elektrochemických reakcí
 φ - potenciál [V]
 a_k, a_a - aktivity reagujících látek

Rychlost difuzního procesu lze vyjádřit vztahem

$$I_k = K_d(a - a_s), \quad (7)$$

kde K_d - rychlostní konstanta konvektivní difuze
 a - aktivita difundujících částic v objemu roztoku
 a_s - aktivita difundujících částic na povrchu katody

Analogický vztah (7) lze vyjádřit i pro anodu. Rychlost difuze závisí na:

- teplotě
- povaze rozpuštěné látky a rozpouštědla
- intenzitě pohybu roztoku omývajícího elektrodu, což je pro katodu vyjádřeno konstantou K_d

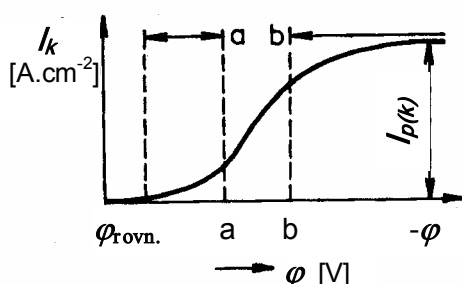
Z toho plyne: Měníme-li rychlost míchání roztoku, tj. rychlost difuze, můžeme jeden a tentýž elektrodový proces převést z oblasti difuzní kinetiky do oblasti elektrochemické a naopak.

Polarizační křivky redukce kationtů

Rychlost elektrodového procesu bude určena rychlostí elektrochemické reakce jen v tom případě, když se bude koncentrace reagujících iontů u povrchu elektrody udržovat na konstantní hodnotě na úkor difuze z hloubky objemu roztoku nebo od povrchu elektrody do hloubky objemu roztoku a když rychlost difuze bude natolik vysoká, že se rychlost reakce nebude moci změnit v důsledku změny koncentrace reagujících iontů. V tom případě je rychlost elektrochemické reakce natolik nízká, že určuje celkovou kinetiku elektrodového procesu.

Taková situace je však možná při poměrně nízkých proudových hustotách, kdy spotřeba iontů, oxidujících se nebo redukujících se na elektrodě, je malá a difuze stačí zásobovat povrch reagující látkou a odstraňovat produkty reakce. Avšak při velké hustotě proudu vzroste rychlost elektrochemické reakce natolik, že difuze už není schopna zabezpečit přísun iontů k elektrodě v potřebném množství, což rychlost reakce omezuje. Difuze se nyní stává procesem mnohem pomalejším než elektrochemická redukce nebo oxidace a kinetika elektrodového procesu je limitována rychlostí difuze. Vstoupí-li elektrodová reakce do difuzní oblasti, není další změna potenciálu schopna vyvolat vzrůst rychlosti procesu: difuze není schopna zásobovat elektrodu reagující látkou, ionty.

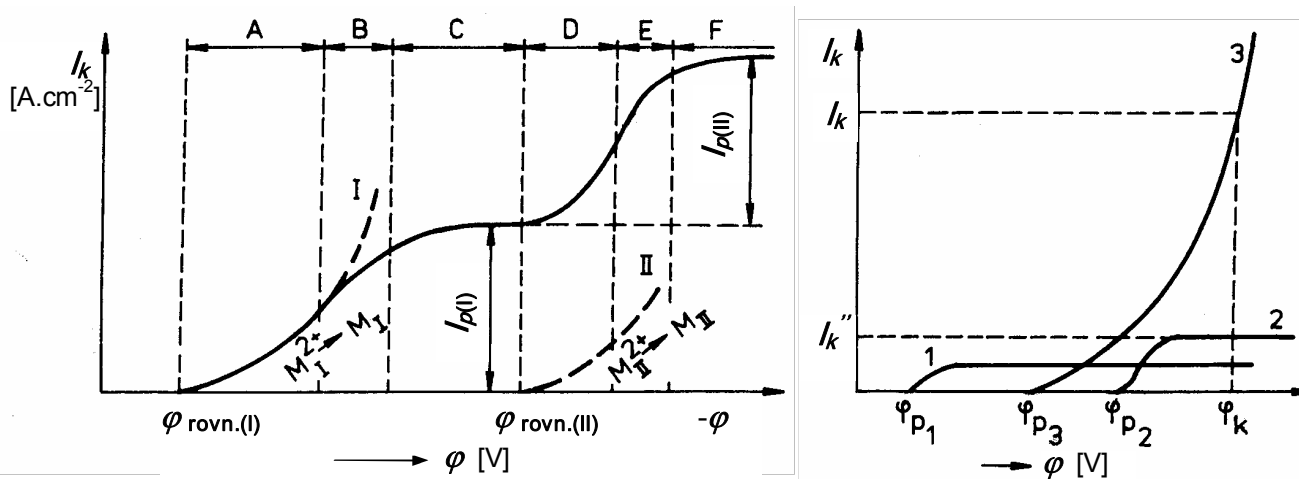
Polarizační křivka, popisující rychlost redukce kationtů I_k v závislosti na potenciálu - a splňující při nízkých hustotách proudu exponenciální charakter, se od tohoto zákona při vyšších hodnotách φ odklání a hodnota proudu I_k , tj. rychlost redukce kationtů, nabývá jistou maximální hodnotu, podmíněnou rychlostí postupu iontů k povrchu elektrody, tedy tj. rychlostí difuze. Tato maximální hodnota proudu se nazývá mezní hustota proudu - obr. 3.



Obr. 3 Katodová polarizační křivka charakterizovaná elektrochemickou difuzní kinetikou

Protože v daném případě sledujeme právě katodový proces, hustota katodového proudu i_k leží nad počátkem souřadnic. Vpravo na vodorovné ose je vyznačena změna potenciálu, čára aa přibližně ohraničuje oblast **elektrochemické kinetiky**, kde platí exponenciální závislost mezi i_k a φ (4). Čára bb vymezuje oblast čisté **difuzní kinetiky**. Mezi čarami aa a bb je oblast smíšené kinetiky, ve které rychlost elektrodové reakce a rychlost difuze mají srovnatelné hodnoty. Při malých odchylkách od rovnovážného potenciálu se proces řídí elektrochemickou kinetikou (viz obr. 3): s růstem katodové polarizace se rychlost reakce zvyšuje a difuze ji začíná brzdit, protože nestačí dodat k povrchu elektrody dostatečné množství iontů za jednotku času. S růstem polarizace se projevuje toto brzdění silněji, a proto je rychlost elektrodového procesu stále více omezována difuzí. Konečně nastanou podmínky mezní hustoty proudu $i_{p(k)}$, kdy rychlost difuze již nabyla maximální možné hodnoty. Zde jde křivka souběžně s vodorovnou osou, což ukazuje na nemožnost změnit rychlost reakce zvětšením polarizace.

Je-li v roztoku pouze jeden druh kationtů schopných se redukovat na katodě, nemůže další zvětšování polarizace vyvolat žádný jiný elektrochemický proces až do takové hodnoty polarizačního napětí, při kterém začne vylučování vodíku na úkor rozkladu molekul vody. Jsou-li v roztoku soli dvou různých kovů, jejichž ionty se mohou na katodě redukovat, má polarizační křivka složitější charakter - obr. 4a. V souladu s charakterem kovů M_I a M_{II} a aktivitou jejich iontů v roztoku, budou mít kovy různé rovnovážné potenciály, vyznačené na obrázku. Jak je vidět, M_I má pozitivnější potenciál než M_{II} .



a) redukce dvou kationtů

b) vyloučení základního kovu a příměsí

Obr. 4 Polarizační křivky

Při postupném zvětšování katodové polarizace elektrody dosáhneme nejprve rovnovážného potenciálu $\varphi_{rov.}$. Když postupně zvyšovaný potenciál elektrody nabude zápornější hodnoty než je rovnovážný pro M_I , začne redukce kationtů M_I a bude protékat proud i_k , udávající rychlost redukce. Při malé polarizaci se bude proces řídit elektrochemickou kinetikou. Při zvětšení polarizace, počínaje od určitého potenciálu, bude rychlost procesu bržděna difuzí. Křivka vyjadřující zákon elektrochemické kinetiky (čárkovaná křivka I) a pozorovaná polarizační křivka (plná čára) se oddělí. Konečně, při jisté polarizaci nastanou pro kationty M_I podmínky mezní hustoty proudu $i_{p(I)}$. To vše probíhá při potenciálech zápornějších než $\varphi_{rov.(I)}$, ale kladnějších, než $\varphi_{rov.(II)}$. Proto se ionty M_{II}^{2+} redukce neúčastní.

Když potenciál elektrody nabude hodnoty zápornější, než je rovnovážná pro ionty M_{II}^{2+} , začnou se tyto redukovat. Při potenciálu jen poněkud zápornějším, než je $\varphi_{rov.(II)}$ se rychlost redukce iontů M_{II}^{2+} bude řídit elektrochemickou kinetikou. Vrstva přilehlá ke katodě,

krajně ochuzená o ionty M_I^{2+} , je bohatá na ionty M_{II}^{2+} a reakce $M_{II}^{2+} \rightarrow M_{II}$ se rozvíjí bez překážek. Při tomto potenciálu se na elektrodě redukují oba druhy kationtů: ionty M_I^{2+} s mezní rychlostí, určenou hodnotou $i_{p(I)}$ a ionty M_{II}^{2+} s rychlostí, danou zákonem elektrochemické kinetiky. Tento zákon je vyjádřen na obr. 4a) čárkovanou čarou II. Pozorovaná hustota proudu představuje sumu pořadnic křivky II a $i_{p(I)}$. Proto, zvětšuje-li se potenciál do zápornějších hodnot nad $\varphi_{rovn.(II)}$, hustota proudu roste. Další zvětšování záporné polarizace vede ke stejným změnám rychlosti redukce M_{II}^{2+} , jaké byly popsány výše pro M_I^{2+} . Nakonec nastanou podmínky mezní hustoty proudu i pro ionty M_{II}^{2+} , $i_{p(II)}$. Přitom je hustota proudu na katodě:

$$i_{p(K)} = i_{p(I)} + i_{p(II)} \quad (8)$$

Dva druhy iontů schopných redukce dávají na polarizační křivce dvě vlny, z nichž každá přechází v plató, odpovídající mezním hustotám proudů těchto iontů. Kdyby bylo v roztoku více druhů iontů, objevilo by se na polarizační křivce více vln.

Z výše uvedeného lze vyvodit, že současné vybití dvou nebo více iontů je možné, je-li potenciál katody zápornější než standardní potenciály těchto procesů v daných konkrétních podmínkách. Hustota proudu na katodě, udávající rychlost reakce, se bude rovnat sumě proudových hustot, příslušných všem paralelním katodovým reakcím.

Současné vybití iontů základního kovu a příměsí

Dosud jsme zkoumali pomocí polarizačních křivek současné vybití dvou nebo více kationtů, jejichž koncentrace v roztoku - elektrolytu byla stejná. Mluvíme-li o možnosti přechodu příměsí z elektrolytu do katodové sraženiny, je koncentrace jejich iontů v roztoku mnohonásobně menší než koncentrace iontů základního kovu. Přitom příměsí mohou být jak elektropozitivnější, tak i elektronegativnější než základní kov. Prozkoumejme tento případ současného vybití iontů základního kovu a příměsí.

Je zřejmé, že vybíjení iontů základního kovu a příměsí probíhá vždy současně na povrchu elektrody při daném celkovém potenciálu katody. V podmínkách elektrolýzy při výrobě čistých kovů, kdy je koncentrace příměsí v katodové sraženině nepatrná, tvoří prakticky všechny přítomné příměsí kovů buď zředěné tuhé roztoky příměsí v základním kovu, nebo tuhé roztoky intermetalických sloučenin.

Vybíjení iontů příměsí probíhá i při jejich nízké koncentraci v roztoku. Bereme-li v úvahu užívané vysoké hustoty katodového proudu, je možno očekávat, že se ionty mnohých příměsí vylučují v podmínkách technické elektrolýzy i za mezní hustotou proudu. Elektrolýza vodných roztoků se provádí obvykle při hustotě proudu řádově 500 A.m^{-2} a mezní hustoty proudů, např. pro síranové roztoky mědi při praktických koncentracích příměsí v roztoku bývají několik jednotek A.m^{-2} .

Sledujme tuto otázku podrobněji pomocí polarizačních křivek. Nechť jsou polarizační křivky základního kovu (křivka 3) a dvou různých příměsí (křivky 1 a 2) rozloženy tak, jak je to schematicky nakresleno na obr. 4b). Nechť jsou standardní potenciály obou příměsí φ_{p1} a φ_{p2} . Potenciál katody v daném okamžiku při hustotě proudu i_K označíme φ_K .

Při dostatečné koncentraci iontů první příměsí v roztoku a zvýšením katodového potenciálu by došlo pouze k vybití iontů příměsí v souladu s křivkou 1, ale ježto je koncentrace iontů příměsí v roztoku velmi malá, dosáhneme již při malé hustotě proudu mezního proudu a na polarizační křivce se objeví vodorovný úsek. Potenciál katody bude vzrůstat bez zvětšování hustoty proudu do počátku vylučování základního kovu. Další zvýšení katodového potenciálu vede už k současnému vyloučení základního kovu a první příměsí. Sumární polarizační křivka se nemusí ztotožnit s křivkou 3, ale musí být posunuta vzhůru o hodnotu mezní proudové hustoty první příměsí paralelně s křivkou 3. Jelikož je tato hustota proudu malá, můžeme bez zvláštní chyby připustit ztotožnění sumární polarizační křivky s křivkou 3. Druhá příměs se začne vylučovat společně se základním kovem a první

příměsí teprve po dosažení hustoty proudu I_k a dále bude vylučování příměsí probíhat za mezní hustoty proudu. Takto, za mezního proudu se mohou vylučovat jak příměsí s kladnějším, tak i se zápornějším rovnovážným potenciálem.

Stupeň znečištění kovu příměsí, která se vylučuje za působení mezního proudu, je přímo úměrný koncentraci příměsí v roztoku a nepřímo úměrný katodové hustotě proudu základního kovu. Vylučování příměsí mezním proudem je tím pravděpodobnější, čím zápornější rovnovážný potenciál má základní kov a s čím větší polarizací se vylučuje. Např. při elektrolýze niklu se vylučují působením mezního proudu příměsí tak různorodého charakteru vzhledem k jejich elektrochemickým vlastnostem, jako jsou např. měď, olovo, kadmium a zinek.

Podmínky pro odstraňování příměsí při elektrolýze

Jak bylo výše řečeno, rychlost vylučování základního kovu i příměsí na katodě je určena:

- rychlostí přísunu iontů k povrchu katody díky konvektivní difuzi
- rychlostí vlastního vybití iontů a vysrážení kovu.

V podmínkách, kdy se zároveň se základním kovem vylučují i příměsí v nízkých koncentracích, pak tyto příměsí tvoří zpravidla substituční či intersticiální tuhé roztoky. Tvorba tuhých roztoků vede ve většině případů ke značné **depolarizaci**, čímž se často usnadňuje vylučování mnohých příměsí značně elektronegativnějších než je základní kov, což je limitováno pouze rychlostí konvektivní difuze.

V závislosti na stadiích určujících rychlosti vylučování příměsí a základního kovu rozeznáváme čtyři typy zákonitostí současného vybíjení jejich iontů:

- Jestliže se příměs a základní kov vybíjejí s velmi malou polarizací, pak je jejich vylučování určeno rychlostí konvektivní difuze. Mají-li oba kovy stejnou valenci, potom bude konstanta konvektivní difuze stejná pro oba kovy. Poměrný obsah příměsí v **katodové sráži** je přímo úměrný její koncentraci v roztoku.
- Je-li vybití základního kovu provázeno viditelnou polarizací, pak značné množství příměsí se vybíjí při mezní proudové hustotě. To je nejčastější případ. Poněvadž rychlost vylučování základního kovu je podmíněna stadiem vybití, pak při shodném mocenství příměsí a základního kovu se vylučuje příměs rychleji a získáme katodovou sráž více znečištěnou příměsemi než byl elektrolyt. Obsah příměsí v katodové sráži při jejím vylučování za podmínek mezní hustoty proudu je tím vyšší, čím je nižší katodová proudová hustota a naopak. Proto, když provádíme předběžnou elektrolýzu při nízké hustotě proudu, můžeme vyloučit většinu příměsí, aniž bychom podstatně ochudili elektrolyt o základní kov, tj. můžeme očistit elektrolyt od příměsí.
- V případě, kdy rychlosti vylučování základního kovu a příměsí jsou určeny rychlostí vybíjení, musí být konstanta rychlosti vybití základního kovu vyšší než u příměsí. Je-li konstanta rychlosti vybití příměsí vyšší než u základního kovu, potom příměs díky její nepatrné koncentraci v roztoku se bude nevyhnutelně vybíjet při mezní hustotě proudu, což může vést k znečištění katodové sráže příměsí. Je-li konstanta rychlosti vybití iontů základního kovu vyšší než příměsí, bude sráž čistší než elektrolyt. V tomto případě závisí konstanta vybití na chemické individualitě příměsí.
- V tomto dalším případě je limitujícím faktorem difuze základního kovu, což je nejméně příznivá situace pro získání čistého kovu. Proto musíme vést proces elektrolýzy při velmi malé hustotě proudu v případě, kdy příměs je méně elektropozitivní než základní kov.

Při elektrolytickém získávání kovů o vysokém stupni čistoty je důležité hluboké **čištění elektrolytu** od příměsí vedlejších kationtů. To se obvykle dosahuje elektrochemickou cestou tzv. **předběžnou elektrolýzou elektrolytu**. Při elektrochemickém čištění elektrolytu se používá těchto způsobů:

- Předběžná elektrolýza při nízké proudové hustotě, kdy při mezním proudu dochází k vybití kationtů elektropozitivnějších příměsí a jejich odstranění z katodové oblasti.
- Elektrolýza s použitím elektricky nabitě **diafragmy**, která obepíná katodu. Z vrstvy elektrolytu v okolí katody nastává vybíjení kationtů elektropozitivnějších příměsí na povrchu diafragmy, což zabezpečuje dále vyloučení čistého kovu na katodě při mnohem vyšší hustotě proudu. Takováto diafragma může být zhotovena např. z perforovaného grafitu.
- Pro čištění elektrolytu od iontů elektropozitivnějších příměsí můžeme použít **cementace** (tzv. vnitřní elektrolýza), což je proces vytěsnění iontů ušlechtilějšího kovu druhým, méně ušlechtilým kovem z roztoku, při čemž první z nich přechází z iontového stavu do kovového a druhý naopak. Cementace může být použito jak pro získání ušlechtilých kovů z roztoků, tak pro čištění elektrolytů od příměsí. Jako příklady lze uvést cementaci mědi železem nebo zlata zinkem, vytěsnění Cu a Cd zinkem ze zinkového elektrolytu nebo Pb, Sn, Cu a Ni indiem z indiového elektrolytu. Cementace nastává, když vytěsňující kov má mnohem elektronegativnější elektroodový potenciál než vytěsňovaný kov.

Odstraňování nekovových příměsí z katodových kovů při elektrolýze

Při získávání kovů vysoké čistoty **elektrolytickým srážením** je důležité vytvořit podmínky, při kterých by do katodové sráže nepřecházely ani příměsi kovů, plynů či metaloidů. Při elektrolytické rafinaci kovů skupiny železa, chromu, manganu a řady dalších kovů z vodných roztoků je vybíjení kationtů kovu doprovázeno vybitím iontů vodíku. Získaný navodíkováný kov musí být pak zpracován žháním ve vakuu nebo vakuovým přetavením. Z metaloidů mohou do katody přecházet S, Se, Te, C, Si, O. Síra se vyskytuje v katodovém kovu ve formě sulfátů či sulfidů. Získat katodové vrstvy kovů bez přítomnosti síry je možné pouze z čistých chloridových nebo dusičnanových elektrolytů. Uhlík, křemík, selenidy, teluridy a základní soli arsenu, antimonu, vizmutu a rovněž ušlechtilé kovy přecházejí na katodu jen díky kataforesnímu přenosu tuhých částic z elektrolytu na povrch katody. Základní podmínkou získání kovů vysoké čistoty při elektrolýze je úplná **optická průzračnost roztoků**. V odůvodněných případech se při elektrolýze čistých kovů používají diafragmy, oddělující katodový prostor od anodového. Jako materiál pro **diafragmy** slouží málo porézní tkaniny z plastů nerozpustných v elektrolytech nebo polopropustné vrstvy koloidního celofánu.

Zvláště obtížné je získat bezkyslíkaté elektrolytické sráže. Kyslík přechází do katodových vrstev ve formě sloučenin hydroxidů nebo nejčastěji v podobě oxidických vměstků z roztoku. Obsah kyslíku v elektrolytické mědi se pohybuje od deseti tisícín do tisícín procenta. Zbavit se stop kyslíku lze při elektrolýze solných tavenin nebo redukčním přetavením katodové sráže ve vakuu. Při elektrolytickém vylučování kovů ze solných tavenin při teplotách vyšších než jsou jejich teploty tání se vytvářejí podmínky pro získání nejčistších kovů.

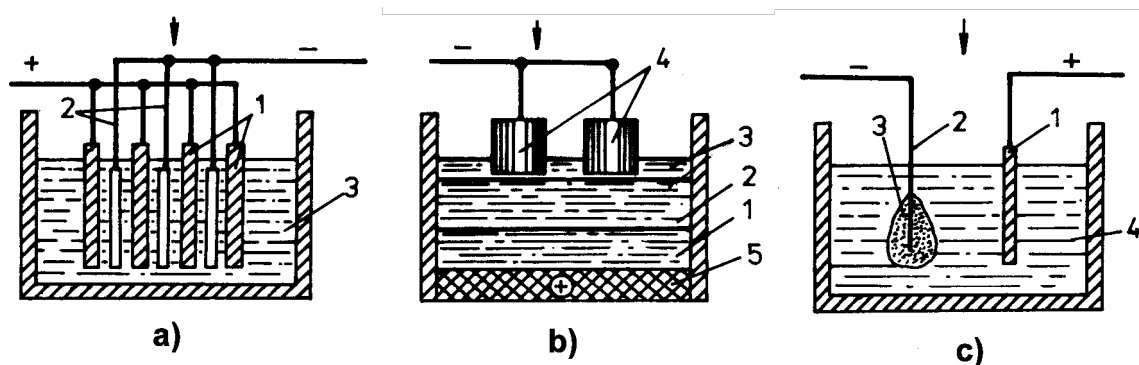
Anodové rozpouštění. Elektrolytická rafinace kovů

Při anodovém rozpouštění slitiny, skládající se z několika složek, se bude nejprve rozpouštět kov s nejvyšší elektronegativitou, pak postupně méně elektronegativní atd., v souladu s elektrochemickou řadou napětí (tab. 1). Toto pořadí se ovšem může změnit v závislosti na obsahu (aktivitě) každé složky ve slitině, ale také v případech, kdy slitina tvoří eutektikum, tuhý roztok nebo intermetalickou sloučeninu. Při anodovém rozpouštění slitiny je ztížena ionizace příměsí, což je příznivé pro získání kovů vysoké čistoty elektrolytickou rafinací výchozích kovů, které obsahují poměrně málo kovových příměsí.

Při elektrolytické rafinaci podléhá základní kov anodickému rozpouštění za tvorby příslušných kationtů v elektrolytu, které se vybíjejí (vylučují) na katodě v kovové formě podle reakcí (3) a (5).

Ve výchozí anodové slitině, kterou podrobujeme elektrolytické rafinaci, bývá základní kov obvykle **elektronegativnější** než příměsi, proto se příměsi anodicky nerozpouštějí a shromažďují se v prostoru anody. Existují-li v anodovém kovu příměsi elektronegativnější než základní kov, budou se přednostně anodicky rozpouštět a přecházet do elektrolytu ve formě příslušných kationtů, pokud nedochází ke vzniku tuhých roztoků nebo intermetalických fází těchto příměsí. Vybíjet se na katodě však tyto příměsi nebudou při současné existenci iontů základního kovu v elektrolytu, a to proto, že mají zápornější elektroodový potenciál než je potenciál základního kovu.

Elektrolytickou rafinaci v závislosti na povaze kovu je možno realizovat ve vodných elektrolytech i solných taveninách, a to při použití tuhých nebo tekutých i roztavených kovů jako elektrod. Ve vodných elektrolytech s tuhými elektrodami se elektrolyticky rafinují kovy, které mají elektropozitivnější elektroodové potenciály než vodík (Cu, Ag, Ni, Co, Mn, Cr ...), přitom se jako rozpustné elektrody používají lité anodové desky z technicky čistého kovu (viz obr. 5).



Obr. 5 Schémata elektrolyzérů pro elektrolytickou rafinaci kovů (elektrolýza s rozpustnými anodami)

- a) elektrolyza ve vodných roztocích s pevnými elektrodami
1-anodová slitina, 2-katoda (fólie čistého kovu), 3-elektrolyt (vodný roztok soli kovu)
- b) v taveninách solí s tekutou katodou i anodou
1-anodová slitina, 2-elektrolyt (solná tavenina), 3- tavenina čistého katodového kovu, 4- grafitové katody, 5-vodivé dno
- c) v taveninách solí s pevnými elektrodami
1-anoda, 2-katoda, 3-rafinovaný kov, 4-elektrolyt (solná tavenina)

Velký praktický význam má **elektrolytická rafinace kovů v solných taveninách**. Nepřítomnost iontů vodíku v taveninách solí umožňuje elektrolyticky rafinovat kovy jako např. hliník a hořčík. Hliník se rafinuje v elektrolytech tvořených fluoridovými solemi $\text{NaF} + \text{AlF}_3$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{LiF}$ aj. nebo i chloridovými $\text{BaCl}_2 + \text{NaCl}$. Pro výrobu vysoce čistého hliníku se obvykle používá trojvrstvá elektrolyza, kde anodu tvoří např. slitina hliníku s mědí o hustotě vyšší cca o $0,2 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ než má elektrolyt. Čistý katodový kov (s hustotou o $0,2$ až $0,3 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ nižší) plave na povrchu elektrolytu (obr. 5b). Teplota procesu bývá 800°C , tzn., že je vyšší než teplota tání hliníku; proudová hustota 4000 až $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Tímto způsobem můžeme získat hliník o čistotě až 5N (99,999 %) Al. Takto připravený kov bývá výchozí surovinou pro další rafinaci např. zonálním tavením.

Účelnou je i **elektrolytická rafinace solných tavenin** vysokotavitelných kovů při teplotě nižší než je jejich teplota tání. To se především vztahuje na Be, Ti, Zr, Nb ... Na katodě se kov vylučuje ve formě krystalické jako katodová houbovitá hmota.

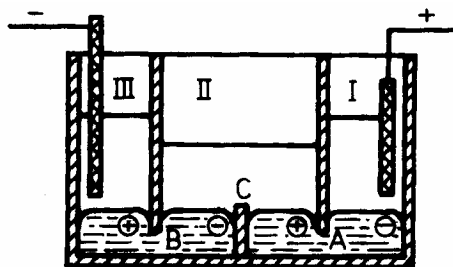
Amalgamační metoda dělení a rafinace kovů

Amalgamační metoda je založena na elektrolyze vodných roztoků se **rtuťovou katodou**. Od elektrolyzy s tuhými katodami se liší dosti vysokým přepětím vylučování vodíku na rtuťové katodě. Kovy, vylučující se na katodě se rozpouštějí ve rtuti - tvoří amalgámy, přitom je rozpouštění některých kovů doprovázeno vývinem tepla. V souvislosti s tím jsou potenciály vybití jejich iontů na rtuťové katodě elektropozitivnější než normální potenciály. Spojením tohoto jevu s vysokým přepětím nutným pro vybití iontů H^+ na rtuti umožňuje vylučovat elektrolyzou vodných roztoků na rtuťové katodě také alkalické kovy a kovy alkalických zemin.

Tvorba amalgámů niklu, kobaltu, železa, chromu je velmi obtížná a je doprovázena pohlcováním tepla. Proto jsou potenciály jejich vylučování na rtuťové katodě mnohem zápornější než normální potenciály. To umožňuje oddělit od nich i prvky s elektropozitivnějšími potenciály. Z kyselých vodných roztoků se na rtuťové katodě nevylučují: Al, Be, B, Ti, U, Nb, Ta, V, Zr, P, Si, alkalické kovy, alkalické zeminy a lantanoidy. Můžeme je však oddělit od prvků vylučujících se na rtuťové katodě. To je však jen jedna stránka amalgamačního procesu. Anodový proces, tj. rozklad amalgámu cestou anodového rozpouštění zároveň s katodovým procesem, dává amalgamačnímu procesu velké možnosti pro dělení a rafinaci kovů.

Zvýšení koncentrace kovu v amalgámu či zvýšení teploty způsobuje výrazné změny potenciálu anody. Charakteristickou zvláštností jsou změny potenciálů při rozkladu amalgámů Cr, Ni, Co a Fe. Při pokojové teplotě získávají tyto kovy při rozpouštění ve rtuti pasivitu, při zvýšení teploty na 78 až 83 °C nastává jejich **depasivace**, čímž se potenciály rozpouštěných kovů posunou o desetiny voltu na stranu elektronegativních hodnot.

Při amalgamační elektrolyze závisí hodnoty potenciálů na hustotě proudu, koncentraci kovu v amalgámu a na teplotě. V průběhu elektrolyzy se potenciály jen nepatrně posouvají k elektropozitivnějším hodnotám. Jakmile kov prakticky zcela přejde z amalgámu do roztoku, dochází k výrazné změně potenciálu na hodnoty nutné pro oxidaci rtuti. Avšak prakticky úplné vyloučení kovů z amalgámů nastává jen při malých proudových hustotách 50 až 100 A.m⁻², při velké hustotě proudu dochází ke skokové změně potenciálu, pokud v amalgámu ještě zůstávají desítky miligramů kovu. Obsahuje-li amalgám zároveň dva kovy, pak po přechodu kovu s elektronegativnějším potenciálem do roztoku nastává skok potenciálu až na hodnotu nutnou pro oxidaci následujícího prvku. Čím více obsahuje amalgám kovu s elektropozitivnějším potenciálem, tím více zůstane v amalgámu kov se záporným potenciálem. Elektrolyzy se rtuťovou elektrodou se využívá při rafinaci řady kovů, jako např.: Ga, Tl, In aj.



Obr. 6 Schéma elektrolyzéry s bipolárními rtuťovými elektrodami

Elektrolytická rafinace kovů amalgamační metodou se uskutečňuje obvykle v elektrolyzéry s bipolárními rtuťovými elektrodami - viz obr. 6. Elektrolyzér je

zhotoven z elektricky nevodivého materiálu a je rozdělen přepážkou na dvě části A a B tak, aby rtuť v oddělení A nebyla v kontaktu se rtuť v oddělení B. Rtuť v odděleních A a B slouží jako bipolární elektroda: v sekci I je rtuť v oddělení A katodou, v sekci II anodou; stejně tak je rtuť v oddělení B katodou a v sekci III anodou. Do elektrolytu sekce I je ponořena rozpustná anoda z předběžně vyčištěného kovu a do elektrolytu sekce III kovová nebo grafitová elektroda (katoda), na níž se ukládá rafinovaný kov. Bipolárních rtuťových elektrod může být v elektrolyzéry několik, čímž lze zvýšit účinnost rafinace kovu.



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- Krystalizace z vodného roztoku se solí;
- Izotermické odpařování a krystalizace;
- Cyklické dělení solí při krystalizaci z roztoků;
- Frakční krystalizace;
- Metoda vymrazování;
- Elektrolytické srážení, elektrolytická rafinace;
- Elektrochemická řada napětí prvků, standardní potenciály;
- Faradayovy zákony;
- Elektrochemické reakce na katodě a na anodě, difuzní kinetika;
- Rychlost elektrochemické reakce;
- Katodová polarizační křivka;
- Podmínky pro odstraňování příměsí při elektrolýze;
- Depolarizace, elektrolyt, katoda, anoda, diafragma, cementace;
- Anodové rozpouštění;
- Elektrolytická rafinace kovů;
- Metoda elektrolýzy ve vodných roztocích s pevnými elektrodami;
- Metoda elektrolýzy v taveninách solí s tekutou katodou i anodou;
- Metoda elektrolýzy v taveninách solí s pevnými elektrodami;
- Amalgamační metoda s rtuťovou katodou.



Otázky:

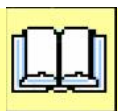
1. Vysvětlíte pojem nasycený a přesycený roztok a jejich význam při krystalizaci.
2. Jaký je mechanismus vzniku klastrů a růstu krystalů v roztocích?
3. Vysvětlíte způsob dělení solí na základě cyklického procesu krystalizace z roztoků pomocí diagramu izotermického odpařování dle obr. 1 a 2 .
4. Jaký význam má elektrolýza při dělení a rafinaci látek?
5. Jaký je rozdíl mezi elektrolytickým srážením a elektrolytickou rafinací?
6. Na základě tab. 1 zdůvodněte, které kationty se budou nejlépe vybíjet na katodě.
7. Na kterých veličinách závisí rychlost elektrochemických reakcí?

8. Na kterých veličinách závisí rychlost difuze při elektrolýze.
9. Vysvětlete charakter katodové polarizační křivky dle obr. 3.
10. Jaký bude průběh elektrolýzy za přítomnosti více kationtů v roztoku pro případ dle obr. 4a) a 4b)?
11. Které prvky lze rafinovat elektrolyticky ve vodných roztocích?
12. Které prvky lze získávat elektrolyticky z vodných roztoků?
13. Které prvky lze získávat elektrolyticky z tavenin solí?
14. Které prvky lze výhodně získávat amalgamační elektrolýzou?
15. Co je to třívrstvá elektrolýza a pro který kov se typicky používá.
16. Popište princip různých typů elektrolýzérů dle obr. 5 a 6



Úloha k řešení:

1. Jakého el. proudu je zapotřebí k vyloučení 10 g Cu z roztoku CuSO₄?
2. Kolik gramů Mn se teoreticky vyloučí z roztoku MnCl₂ proudem 10 A za 1 h?
3. Za jakou dobu se pokryje předmět o ploše 100 cm² vrstvou Cu o tloušťce 0,01 mm, přivádí-li se do roztoku CuSO₄ proud 5 A?



Literatura k dalšímu studiu:

- Kuchař, L. a Drápala, J.: *Metalurgie čistých kovů. Metody rafinace čistých látek*. Nadácia R. Kammela, Košice, 2000, 185 s., ISBN 80-7099-471-1.
- Drápala, J. and Kuchař, L.: *Metallurgy of Pure Metals*. Cambridge International Science Publishing Ltd, Cambridge, UK, 2008, 228 p. ISBN 978-1-904602-03-3.
- Ackermann, G. et al.: *Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie*. Lehrbuch 5, Lehrwerk Chemie, Leipzig, 1988, 292 s.
- Drápala, J., Křištofová, D a Peřinová, K.: *Těžké neželezné kovy – návody pro cvičení*. Skripta VŠB – TU Ostrava, 1986, 198 s.

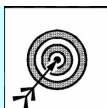
VYPAŘOVÁNÍ, KONDENZACE DESTILACE, TRANSPORTNÍ REAKCE

Členění kapitoly:

- Teorie dělení látek vypařováním a kondenzací
- Složení páry a roztoku
- Diagramy složení - teplota varu a složení - tlak páry
- Fyzikálně chemická podstata procesů sublimace a destilace
- Odstraňování příměsí vypařováním ve vakuu
- Princip rektifikačního procesu
- Použití rektifikace pro rafinaci a dělení kovů a sloučenin
- Destilace pomocí chemických transportních reakcí
- Destilace kovů pomocí výměnné vratné endotermické reakce
- Destilace kovů přes subsloučeniny
- Destilace pomocí syntézy a rozkladu prchavých sloučenin
- Jodidová rafinace



Čas potřebný ke studiu: 180 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- Seznámíte se základními pojmy při dělení látek vypařováním a kondenzací
- Na základě $p - T - X$ diagramů budete schopni určit změny složení roztoků a par při destilaci
- Dozvíte se, jaké omezení mají systémy s azeotropním bodem
- Poznáte fyzikálně chemické procesy při sublimaci a destilaci
- Budou definovány nové veličiny, jako rozdělovací koeficient, rozdělovací číslo, koeficient poměrné prchavosti při destilaci
- Seznámíte se s oddělováním příměsí vakuovou extrakcí

- Poznáte princip rektifikace a funkci rektifikační kolony včetně praktických aplikací
- Dozvíte se o perspektivních metodách hluboké rafinace látek pomocí chemických transportních reakcí. Konkrétně se bude jednat o:
 - - Destilace kovů pomocí výměnné vratné endotermické reakce
 - - Destilace kovů přes subsloučeniny
 - - Destilace pomocí syntézy a rozkladu prchavých sloučenin
 - - Van Arkelova jodidová metoda
- Bude uvedena řada prakticky realizovaných chemických transportních reakcí za účelem rafinace konkrétních kovů



Výklad

VYPAŘOVÁNÍ a KONDENZACE

Teorie dělení látek vypařováním a kondenzací

Jevy vypařování, sublimace, destilace a kondenzace mají velký význam při dělení a rafinaci kovů a jejich sloučenin. Jsou založeny na rozdílné tenzi (tlaku) par dělených prvků, základního kovu, sloučeniny a příměsí.

Procesy vypařování a kondenzace jsou základními metodami např. při rafinaci hořčíku, vápníku, zinku a dalších kovů, které mají vysokou tenzi par. Průmyslové způsoby dělení kapalných chloridů, např. TiCl_4 a SiCl_4 jsou rovněž založeny na jejich rozdílné schopnosti přecházet do plynného stavu. Procesy destilace, ale zejména procesy redestilace či rektifikace, se používají při rafinaci meziproductů ve výrobě polovodičových materiálů, např. germania (rafinace GeCl_4). Pro hluboké čištění od přítomných příměsí se používá také destilace nebo sublimace základní látky ve formě prchavých sloučenin, jakými jsou zejména např. nižší halogenidy, rozkládající se po oddělení čisté složky při různých typech transportních reakcí.

V dalším výkladu budeme rozumět pod termínem destilace proces vypařování z kapalin či tavenin a pod sublimací bezprostřední přechod látek z pevného do plynného skupenství.

Matematické vyjádření závislosti tlaku nasycené páry p látky na teplotě T vychází ze zákonů chemické termodynamiky a v konečném vztahu je popsána Clausiovou - Clapeyronovou rovnicí

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{vyp}(0)}}{R T} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + \dots + I \quad (1)$$

kde $\Delta H_{\text{vyp}(0)}$ - molární entalpie vypařování látky při teplotě $T=0$ K

α, β - teplotní součinitelé
 I - integrační konstanta

Pro většinu případů využívaných v technice, můžeme zanedbat změnu entalpie vypařování s teplotou. Jestliže $\Delta H_{\text{vyp}} = \Delta H_{\text{vyp}(0)}$ (kde ΔH_{vyp} je změna entalpie vypařování látky při teplotě varu), pak lze teplotní součinitele α, β zanedbat a rovnice (1) přechází do tvaru:

$$\log p = -\frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{2,303 R T} + I \quad (2)$$

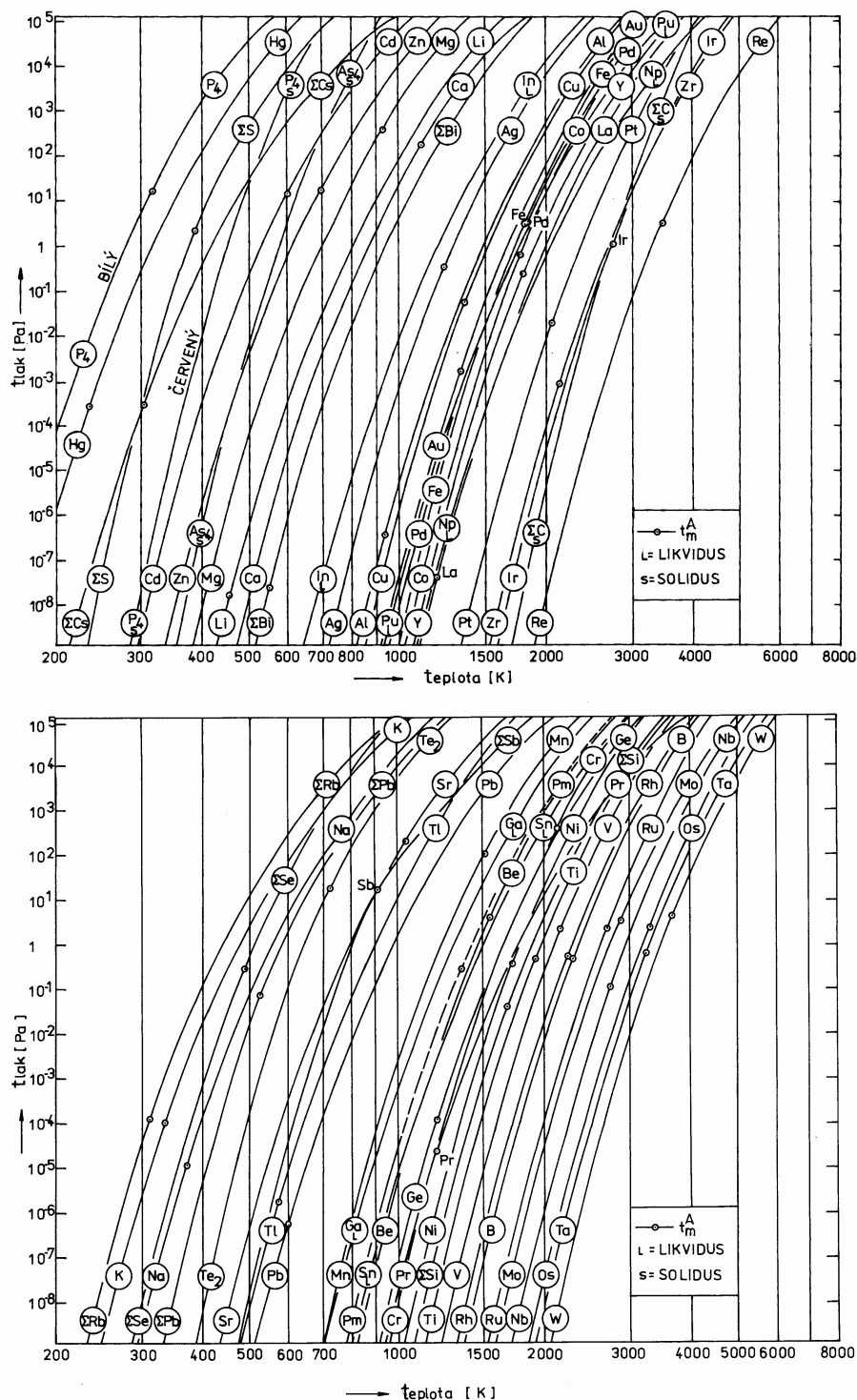
nebo obecně
$$\log p = -\frac{B}{T} + A \quad (3)$$

V této rovnici $B = \frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{2,303 R}$. Empirické hodnoty B a A lze nalézt v termodynamických tabulkách.

Aktivita složky v roztoku představuje funkci koncentrace této složky, která v sumární formě charakterizuje stupeň soudružnosti molekul či atomů složky. Podle aktivity můžeme usuzovat na odklon vlastností dané složky roztoku od jeho vlastností v ideálním roztoku při stejné molární koncentraci.

Na obr. 1 jsou znázorněny křivky tlaku par kovů v závislosti na teplotě, vypočtené na základě rovnice (3), kterými můžeme přibližně rozdělit kovy podle jejich tenzí par do čtyř skupin:

- | | |
|------------------------|---|
| I. Prchavé | - Hg, Rb, Cs, K, Cd, Na, Zn, Mg, |
| II. Středně prchavé | - Sr, Li, Ca, Ba, Sb, Pb, |
| III. Málo prchavé | - Sn, Mn, Cr, Ag, Be, Al, Cu, Au, Fe, Ni, Co, |
| IV. Velmi málo prchavé | - Pt, Mo, Nb, Ta, W |



Obr. 1 Závislost tenze par některých prvků na teplotě

Z tohoto přibližného rozdělení kovů podle tlaku jejich nasycených par je možno posoudit potenciální schopnost k dělení těchto kovů destilací. Nejsnáze se vzájemně dělí zejména kovy I a IV. skupiny a hůře II. a III. skupiny. Experimenty ukázaly, že např. takové kovy, jako Be, Al, Mn, nacházející se v jedné skupině, se při destilaci velmi těžce rozdělují. To se rovněž vztahuje i na vzájemné dělení Zn a Cd či Mg od v něm přítomných příměsí alkalických kovů. Jejich rafinace následnou rektifikační redestilací je však technicky dobře zvládnuta.

Vztahy mezi složením páry a roztoku

Aktivita a_i složky i je veličina úměrná koncentraci, tj. molárnímu zlomku x_i .

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (4)$$

kde γ_i nazývá **aktivitním koeficientem** složky i .

Podle Raoultova zákona charakterizuje odklon vlastností pozorované složky v daném roztoku od jeho vlastností v ideálním roztoku. Protože odchylka vlastností reálného roztoku od ideálního souvisí s aktivitou složky v roztoku, pak veličina aktivity dané složky v roztoku je určena tlakem páry této složky v nasycené páře nad roztokem: čím větší je aktivita, tím vyšší je tlak páry a naopak. Odtud může být určena aktivita složky jako poměr tlaku jeho páry nad roztokem p_i k tlaku nasycené páry téže složky v čistém stavu p_i^0 :

$$a_i = p_i / p_i^0. \quad (5)$$

Pro ideální systémy, podřizující se **Raoultovu zákonu**, je aktivitní koeficient roven 1. Jestliže je aktivitní koeficient větší nebo menší než 1, pak aktivita složky v roztoku a tlak jeho páry nad roztokem odpovídá vyšším nebo nižším hodnotám než vyplývají z Raoultova zákona. Tímto způsobem mohou být odchylky vlastností pozorované složky v daném roztoku (v našem případě tlak páry) od jeho vlastností v odpovídajícím ideálním roztoku vyjádřeny buď aktivitou, nebo aktivitním koeficientem. A naopak, po změření tlaku páry může být vypočtena aktivita dané složky v roztoku.

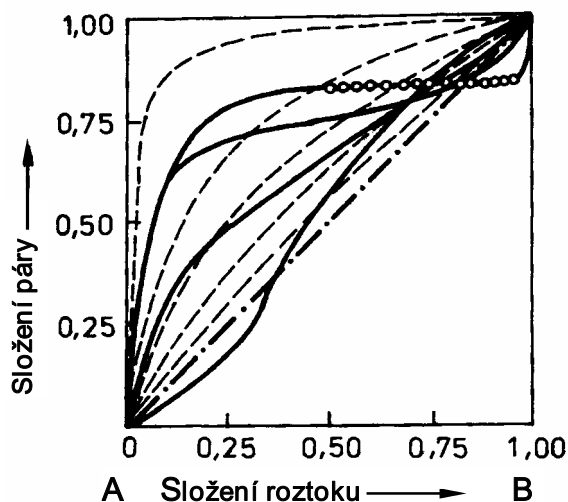
Ve slitinách, blízkých ideálním roztokům, kdy křivky aktivity jejich složek přibližně odpovídají Raoultovu zákonu, můžeme předpokládat přibližnou rovnost přitažlivých sil mezi atomy různého typu.

Aktivity kovů ve slitinách, neboli aktivity složek v roztocích určují v podstatě intenzitu procesů kondenzace. Neméně důležitá je otázka vztahů mezi složením páry nad roztokem a složením samotného roztoku, jestliže jsou v něm přítomny obě složky. Poměrný obsah složek v parách se v obecném případě bude lišit od jejich poměrného složení v roztoku.

Vrátíme-li se k ideálním systémům, pak pouze v systému A - B, ve kterém mají složky stejný tlak páry v čistém stavu, tj. když bude složení páry nad roztokem rovno složení roztoku. Avšak tento případ je výjimečný. Obvykle je složení páry odlišné od složení roztoků a to tím více, čím jsou rozdílnější tlaky par nad čistými složkami. V jednodušších systémech převládá v plynné fázi ve srovnání s kapalinou vždy ta složka, která je charakteristická vyšším tlakem páry v čistém stavu.

Nechť je to složka B. Na obr. 2 jsou čárkovaně zobrazeny symetrické křivky, které vyjadřují závislost složení páry na složení roztoku v ideálním systému. Úhlopříčka čtverce odpovídá případu, kdy složení páry i roztoku jsou si rovny. Odklon od úhlopříčky bude tím větší, čím větší bude rozdíl tlaků páry složek v čistém stavu.

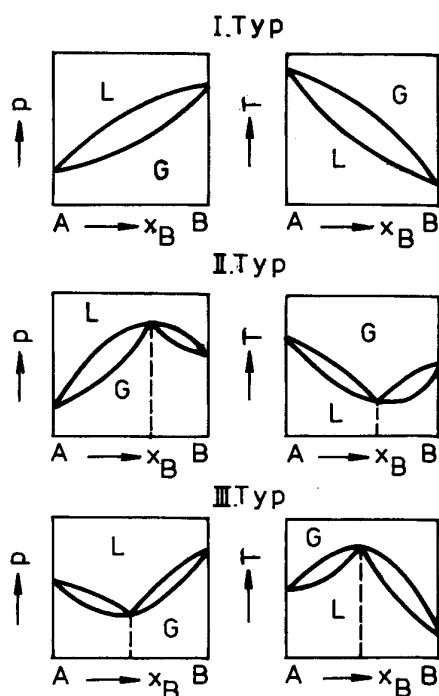
V systémech, které mají odchylku od Raoultova zákona a pro které je tedy závislost tlaku páry na složení roztoku nelineární, je závislost složení páry na složení roztoku zobrazena složitými křivkami. Tyto křivky jsou znázorněny na obr. 2 plnými čarami. Pozitivní odchylky tlaku páry způsobují zakřivení v horní části křivek, negativní ve spodní části. Ohyby křivek jsou tím větší, čím jsou znatelnější odchylky tlaku páry od přímkové závislosti. Roztoky, odpovídající bodům maxima nebo minima, se nazývají **azeotropní** (trvale vroucí).



Hrají velkou roli v procesech destilace. Zejména těmto roztokům odpovídají na obr. 2 body průsečíků křivek s úhlopříčkou čtverce.

Obr. 2 Složení rovnovážných roztoků a par v různých systémech

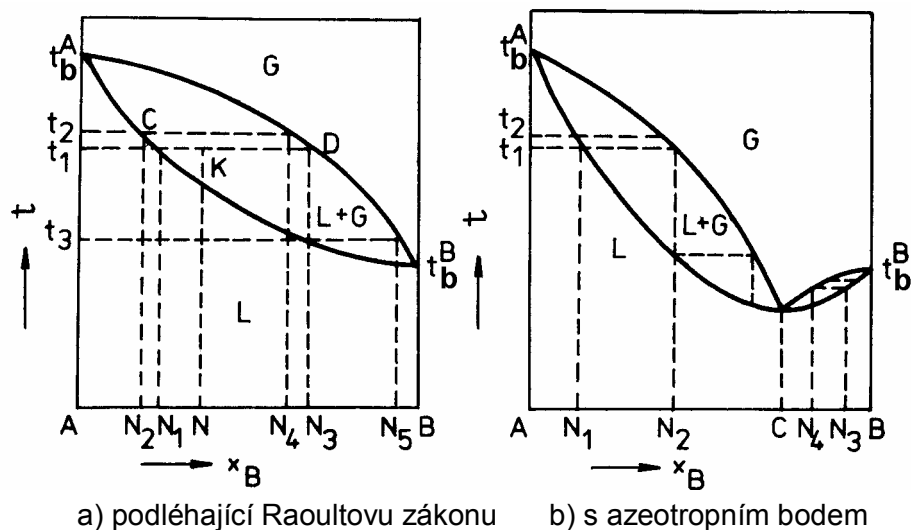
Změna složení roztoků a par v závislosti na teplotě a diagramy složení - teplota varu a složení - tlak páry



Na obr. 3 jsou znázorněny typické diagramy složení roztoku - teplota varu a složení roztoku - tlak páry. V diagramech, představujících vztahy mezi teplotou varu a složením směsi, jsou vždy sestaveny dvě křivky, jedna z nich odpovídá teplotám a složení kapalné fáze L (taveniny) a druhá - složení páry G. Zde nižší křivka odpovídá složení roztoku a horní - složení páry. Na diagramech složení - tlak páry je poloha křivek opačná. Systémy s minimem na křivkách teplot varu jsou charakteristické maximem na křivkách tlaku páry a naopak.

Obr. 3 Diagramy tlak - složení a teplota varu - složení pro různé typy systémů

Podívejme se nejprve na systém, který je podobný prvnímu typu (obr. 4a), tj. podléhající Raoultovu zákonu. Zahřejeme-li roztok (taveninu) o složení N_1 , pak jeho var začne až po dosažení teploty t_1 . Pára rovnovážná s tímto roztokem má složení N_3 . Poněvadž je bohatší o složku B než roztok, po vypaření určitého množství roztoku bude jeho zbývající část bohatší o složku A a má složení např. N_2 . Roztok tohoto složení nemůžeme uvést do varu, pokud se teplota nezvýší na hodnotu t_2 . Pára nacházející se v rovnováze s tímto roztokem má složení N_4 . Je také bohatší o složku B než roztok. Proto se zbytek roztoku obohatí o složku A a teplota varu se zvyšuje. Výsledkem vypařování nakonec bude získání prakticky čisté složky A a teplota varu dosáhne t_b^A .



Obr. 4 Změna složení roztoku a páry s teplotou pro dva různé systémy

Budeme se nyní zabývat plynnou fází. Jestli pára vznikající z roztoku o složení N_3 zkondenzuje a vzniklý kondenzát podřídíme destilaci, pak může vřít při teplotě t_3 a pára bude bohatší o složku B (složení N_5). Opakováním tohoto procesu kondenzace a destilace můžeme nakonec dosáhnout toho, že oddělující se pára bude představovat prakticky čistou složku B a teplota varu bude rovna t_b^B . Tímto způsobem můžeme v systémech tohoto typu binární směs rozdělit cestou opakované destilace až na čisté složky.

V systémech druhého II. a třetího III. typu (obr. 3b, 3c), které se neřídí Raoultovým zákonem a které mají minimum nebo maximum, a u nichž se tyto body nazývají **azeotropními body**, není rozdělení na čisté složky touto cestou vůbec možné.

Všimněme si nyní procesu destilace u systému, který patří k typu s azeotropním bodem C, tedy systém s minimem (obr. 4b). Podrobíme-li roztok o složení mezi body A a C, (tj. odlišný od azeotropního), např. N_1 destilaci, pak pára nacházející se v rovnováze bude mít složení N_2 , obsahuje více složky B než roztok. Zbytek obohacený složkou A, bude vřít při vyšší teplotě např. t_2 . Pokračováním destilace můžeme dosáhnout toho, že zbytek bude obsahovat čistou složku A.

Čistou složku B z roztoku o složení N_1 nelze nikdy získat. Při opakované kondenzaci a destilaci páry můžeme dostat pouze složení C a opakovanou destilací obdržíme opět pouze páru stejného složení C, poněvadž u azeotropních roztoků je složení páry rovno složení kapaliny. Takto lze roztok o složení N_1 rozdělit destilací pouze na čistou složku A a azeotropní roztok C. Tento závěr je vlastní všem roztokům, které mají složení mezi A a C.

Při kondenzaci slitin, jejichž složky mají v čistém stavu značně rozdílné tlaky par, je **tvorba azeotropních směsí** méně pravděpodobná a pára obvykle obsahuje zanedbatelné množství prchavé látky. U těchto slitin můžeme dosáhnout nejúplnějšího rozdělení. A naopak, hůře se rozdělují kovy, jejichž tlaky par jsou si blízké v širokém intervalu teplot. Slitiny takových kovů mají větší sklon k tvoření azeotropních systémů. Prakticky téměř úplným rozdělením složek jsou charakteristické taveniny binárních slitin kovů: Al - Zn, Al - Mg, Cu - Zn, Cu - Cd, Cu - Bi, Cu - Li, Sn - Bi, Cu - Pb, Pb - Zn. A naopak, nemožné a neúplné rozdělení je typické pro taveniny následujících binárních slitin: Al - Be, Al - Si, Cu - Ni, Cu - Si, Cu - Fe, Fe - Ni, Fe - Co, Ni - Co, Pb - Sn. Slitiny Pb - Zn, Cu - Pb a Cu - Fe jsou charakteristické omezenou rozpustností v tekutém stavu a neplatí u nich výše popsané zákonitosti. Nejhorší lze destilací rozdělovat slitiny tvořící např. silicidy a slitiny s intermetalickými sloučeninami, např. Fe - Si, Pb - Ca a jiné.

Při destilaci se páry kovů odvádějí z odpařovacího prostoru do kondenzačního prostoru. Kondenzace začíná při takové teplotě, při které se parciální tlak kovu v plynu rovná parciálnímu tlaku páry čistého kovu.

Kondenzace začíná vznikem kondenzačních zárodků a pokračuje jejich zvětšováním nebo vznikem nových zárodků. Kondenzační zárodky vznikají tak, že při poklesu teploty klesá kinetická energie kovových molekul a navzájem se setkávající molekuly zůstávají ve formě tekutých kapek, které působí jako kondenzační zárodky. Tento jev probíhá za změny energie, protože vznik tekuté částice je provázen objemovou prací a spotřebou energie na vznik nového povrchu.

Při kondenzaci se snažíme o to, abychom kov, který se původně dostal do plynné fáze, zpětně získali jako kapalný (či již tuhý) kondenzát s maximální účinností. Vznikající tekuté kapičky mohou zkondenzovat tím snáze, čím jsou větší. Odcházející plyn odnáší sebou tím méně par, čím je jeho teplota nižší. Chceme-li kov získat v tekuté fázi, pak můžeme plyn ochladit nanejvýš na teplotu tání kovu. Při této teplotě může však být přítomno ještě dosti velké množství kovu jako pára, což způsobuje tím větší ztrátu kovu, čím větší je množství odcházejícího plynu z kondenzátoru. Mají-li kovové páry kondenzovat z velmi zředěných plynů, je teplota rosného bodu velmi nízká a může se přiblížit teplotě tání. Pak je interval ochlazování velmi úzký a podstatná část kovu zůstává v plynném skupenství.

Z výše uvedených skutečností lze shrnout tyto podmínky účinné kondenzace:

- parciální tlak páry kovu má být co nejvyšší, **teplota rosného bodu** se má přibližně rovnat teplotě varu
- ochlazování plynu má být pomalé, aby mohly vznikat větší zkondenzované částice
- plyn má obsahovat co nejméně cizích kondenzačních zárodků.

Tyto zásady je nutno respektovat při konstrukci destilačních a kondenzačních zařízení a při vedení technologie výroby a rafinace kovů destilačními metodami.

Fyzikálně chemická podstata procesů sublimace a destilace

Sublimace je možná v tom případě, když látka při zahřátí na teplotu nižší než teplota tání, má dostatečně vysoký tlak par. Při sublimaci mohou být příměsi, které jsou prchavější než základní látka (obvykle kov), odděleny již při nízké teplotě, kdežto příměsi méně prchavé zůstávají obsaženy ve zbytku po sublimaci.

Destilace představuje proces vypařování kapalin a dovoluje dělit roztoky nebo taveniny na jeho základní části, které jsou charakteristické různým tlakem par. Základ této rafinační a rozdělovací metody spočívá v **rozdílném složení rovnovážných kapalin a par**. Jako kvantifikační charakteristiky rafinace nebo dělení se i zde používají **rozdělovací koeficienty při destilaci** K_F .

$$K_{FA} = X_{GA} / X_{LA}; \quad K_{FB} = X_{GB} / X_{LB} \quad (6)$$

kde X_{LB} a X_{GB} - je molární množství látky B v roztoku (L) a v parách (G). Čím více se liší hodnoty K_{FA} a K_{FB} od jedné, tím bude rafinace účinnější.

Poněvadž při rafinaci látky destilací nastává přerozdělování základního kovu A a příměsi B mezi plynnou a kapalnou fází, má pro hlubokou rafinaci látek destilací velký význam tzv. **rozdělovací číslo**

$$b_R = K_{FA} / K_{FB}. \quad (7)$$

Při destilaci roztoků, jejichž páry se podřizují zákonům ideálních plynů, tedy i Raoultovu zákonu, lze si rozdělovací číslo b_R představit jako **koeficient poměrné prchavosti**

$$b_{Rid} = p_A^0 / p_B^0, \quad (8)$$

kde p_A^0 a p_B^0 jsou tlaky nasycených par základní složky a příměsi.

U reálných roztoků se vzhledem k interakci základního kovu a příměsí snižuje i jejich aktivita a v souladu s tím dochází i k snížení tlaku nasycených par. Proto musí být při destilaci reálných roztoků rozdělovací číslo neboli koeficient poměrné prchavosti vyjádřen rovnicí:

$$b_R = (p_A^0 \gamma_A) / (p_B^0 \gamma_B). \quad (9)$$

Protože v oblasti čistých látek jde ve většině případů o taveniny, ve kterých jeden atom příměsi B připadá na 10^6 až 10^9 atomů základního kovu A, pak bez viditelné chyby se koncentrace příměsi limitně blíží k nule a aktivitní koeficient γ_A může být roven jedné. Pak platí:

$$b_{R(x \rightarrow 0)} = p_A^0 / (p_B^0 \gamma_B) = b_{Rid} / \gamma_B. \quad (10)$$

Odtud plyne, že **koeficient poměrné prchavosti (rozdělovací číslo)** při destilaci příměsi B s velmi nízkou koncentrací je do značné míry ovlivňován hodnotou aktivitního koeficientu γ_B této příměsi. Výzkumy však ukazují, že chování příměsí při dokonalé rafinaci látek pomocí destilace se poměrně zřídka podřizují zákonům ideálních plynů.

Při destilaci bývá koncentrace příměsí ve zbylé kapalně fázi rovnoměrná, zejména vlivem dobré difuze příměsí v ní a příměsí se tedy nehromadí v povrchové vrstvě. Proto lze získat vysoce čistou základní složku (čistší než při sublimaci) bez nebezpečí znečištění destilátu příměsemi. Charakteristické pro **destilaci** je rovněž to, že může být prováděna jako nepřetržitý **kontinuální proces**, kdežto **sublimace** pouze jako proces **diskontinuální**, periodický.

Na rychlost procesu sublimace a destilace má vliv celá řada faktorů. Nejdůležitějšími z nich jsou složení slitiny (obsah příměsí), velikost povrchu, teplota a zbytkový tlak. Rychlost vypařování se zvětšuje se zvýšením koncentrace (aktivity) složky ve slitině, se vzrůstem tlaku její páry. A naopak, vzhledem k tomu, že vypařování nezávisí na charakteru odchylky od Raoultova zákona, pokud aktivita složek slitiny klesá, rychlost vypařování se zákonitě zmenšuje.

Pro zabezpečení velké rychlosti procesu je pokud možno vhodný členitý povrch vypařovaného kovu. Se zvýšením teploty se urychluje vypařování kovu, avšak pro různé složky (příměsí) taveniny toto urychlení může být rozdílné. Proto při zvýšení teploty je nutno zvážit nebezpečí možné kontaminace kondenzátu (sublimátu, destilátu), hůře prchavými (těkavými) příměsemi.

Zaměříme se podrobněji na **vliv zbytkového tlaku**. Rychlost vypařování, jakož i rychlosti jakéhokoli fyzikálního či chemického procesu silně závisí na rychlosti odstraňování vznikajících produktů z reakční zóny. V našem případě zbytkové plyny brzdí vypařování, protože zmenšují rychlost difuze par ve směru **kondenzátoru**. {Kondenzátor je část destilačního zařízení, ve kterém dochází ke kondenzaci, tj. ke změně skupenství plynné fáze na fázi kapalnou}. Čím je větší zbytkový tlak a tedy hustota zbytkových plynů, tím je pomalejší difuze par ke kondenzátoru a tím je i menší rychlost vypařování. A naopak, čím je menší zbytkový tlak, tím rychleji se vypařující se kov přibližuje ke kondenzátoru, a proto je větší rychlost jeho vypařování. Proto se snažíme **destilaci a sublimaci provádět ve vakuu**, poněvadž v tomto případě se pro praxi vhodných rychlostí vypařování dosahuje již při poměrně nízkých teplotách.

Vakuum přispívá příznivě k nepřetržitému odvádění páry kovu z reakčního prostoru. Procesy sublimace a destilace mají dostatečnou rychlost pro praktické účely jen tehdy, když rovnovážný tlak páry destilovaného kovu je stejný nebo vyšší než zbytkový tlak v systému. Základní úloha vakua spočívá dále nejen v **ochraně vypařovaného kovu před oxidací**, ale i ve **snížení parciálního tlaku plynů** a tím **jejich obsahu v kovech** podrobených vakuovému zpracování.

Odstraňování příměsí vypařováním ve vakuu

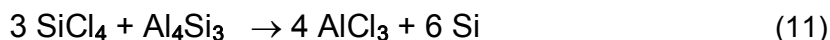
Při studiu sublimace a destilace obvykle předpokládáme, že příměsí mají nižší tlaky par nebo vyšší teplotu varu než základní kov. Často se však setkáváme s případy, kdy je možno destilací či sublimací odstranit některé příměsí, aniž bychom se dotkli základního kovu. V těchto případech mohou být příměsí odstraněny ze základního kovu například jeho

ohřevem ve vakuu, a to např. takové prchavější příměsi, jakými jsou zinek a kadmium z olova, zinek a kadmium z křemíku, arsen a antimon z germania apod.

Tlak páry příměsi se podstatně snižuje a příměs se odstraňuje hůře, jestliže chemicky reaguje se základním kovem. Např. tlak páry arsenu nad jeho roztokem v tavenině křemíku je vyšší než tlak páry fosforu nad jeho roztokem v tavenině křemíku. To lze objasnit tím, že fosfor tvoří s křemíkem pevnější chemickou vazbu než křemík s arsenem, což snižuje aktivitu fosforu ve slitině.

Rychlost vypařování příměsí ze základního kovu závisí na zbytkovém tlaku nad roztokem a na rychlosti difuze příměsí k povrchu kovu. Pro efektivní odstranění příměsí má být pokud možno **zbytkový tlak** v systému nižší než rovnovážný tlak a plocha vypařování má být velká.

V některých případech se pro odstranění příměsí vypařováním ukázal jako účinný i způsob zahřátí čištěného materiálu v proudu plynu, se kterým může příměs reagovat za vzniku prchavé sloučeniny a vyprchat. Obvykle se pro tyto účely používá **vodík**: redukuje mnohé oxidy, sulfidy, selenidy, halogenidy. Redukované příměsi se vypařují a halogeny, síra a selen se odstraňují ve formě HCl, H₂S atd. Vlhký vodík se používá např. pro odstranění boru z křemíku, přičemž vodík reaguje s borem za vzniku prchavého hydridu BH₃. Analogicky můžeme propouštěním páry SiCl₄ nad roztaveným křemíkem očistit jej od příměsí, které tvoří prchavé halogenidy.



Rozdělování látek s rozdílnou prchavostí (těkavostí) se dá uskutečnit velmi úspěšně formou **nepřetržitého protiproudového procesu**, ve kterém se operace destilace a kondenzace mnohokrát opakují. Tento proces se nazývá **rektifikace** a přístroj v němž probíhá, se nazývá **rektifikační kolona**. Rektifikační kolona je kontinuálně nebo periodicky pracující zařízení k rozdělování dvoj- i vícesložkových směsí. Při rektifikaci a destilaci se využívá rozdílné prchavosti látek, přičemž může být teoreticky dosažen libovolný stupeň rozdělení s výsledkem blízkým se 100 %. **Destilací** je možno úspěšně oddělit dva prvky tekuté fáze, jestliže jejich teploty varu se liší o více jak 50 °C. **Rektifikace** umožňuje oddělit prvky s teplotami varu lišícími se pouze o 0,5 °C. V současnosti je rektifikace jedním z nejpoužívanějších způsobů destilačního dělení čistých látek. Je poměrně jednoduchá, její aparatura je kompaktní, proces je nepřerušovaný. To vše vedlo k tomu, že se rektifikace stala velmi používanou metodou v průmyslu při získávání čistých kovů a polovodičových materiálů.

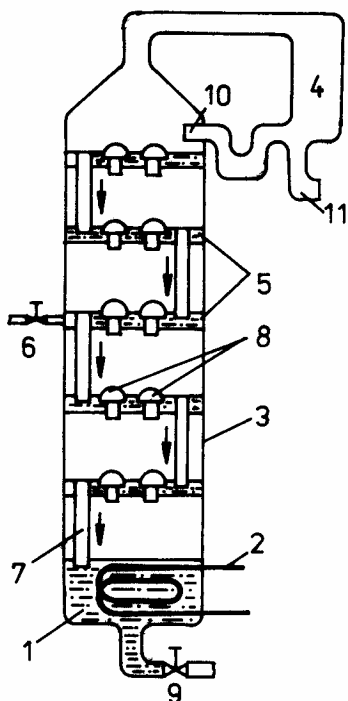
Aby rozdělovaná směs mohla být podrobena rektifikaci, musí její složky vyhovovat řadě předpokladů:

- musí být stabilní v podmínkách rektifikace,
- nesmí mít příliš vysoké teploty varu,
- mají mít pokud možno vysokou poměrnou těkavost,
- nesmí tvořit mezi sebou azeotropní směsi,
- mají mít podle možností velké rozdíly mezi teplotami varu a tání složek.

Poslední požadavek je velmi důležitý, protože pro průběh rektifikace je nezbytné část par vycházejících z kolony kondenzovat a přivádět je jako taveninu zpět. To je těžce uskutečnitelné, pokud jsou teploty varu a tání blízké a je to úplně nemožné, jestliže se látka netaví, ale přechází přímo do par - sublimuje. Některé prvky Hg, Zn, Cd, Li, Br je možné rektifikovat přímo v základní podobě. V řadě případů lze však proces uskutečnit jen při použití prchavých sloučenin. V současné době se rektifikace používá v průmyslu při rafinaci TiCl₄, SiCl₄, GeCl₄, pro rozdělování sloučenin Zr a Hf a pro čištění řady kovů.

Princip rektifikačního procesu

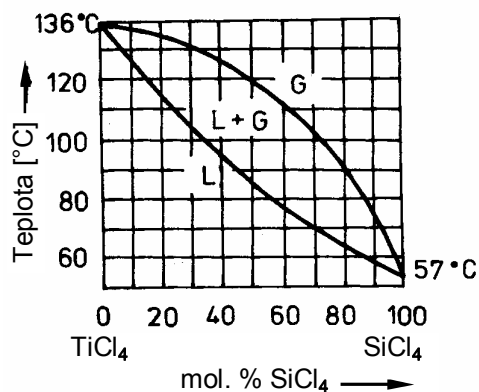
Jestliže při destilaci tok par, odcházejících z vypařovaného povrchu, zachovává shodný směr pohybu až do dosažení povrchu kondenzace, pak je rektifikace založena na tom, že tok kapaliny - zkondenzovaných par (**kondenzátu**) - se vede proti postupujícímu proudu par. Při destilaci dochází pouze k vypařování a kondenzaci, kdežto při rektifikaci nastává díky těsnému kontaktu obou fází k přenosu hmoty a tepla, proto je důležitý maximální povrch styku těchto médií, obr. 5.



Obr. 5 Schéma rektifikační kolony

Na obr. 5 je zobrazeno schéma rektifikační kolony sestávající ze čtyř základních částí: 1 - kotle, 2 - ohřivač, 3 - kolona, 4 - kondenzátor. Rektifikační kolona má řadu horizontálních přepážek - 5 ve formě talířů v pěti a více destilačních patrech. Roztok, který se rektifikuje, se ohřívá a dodává se přes uzavěr 6 na jedno ze středních pater, zaplňuje je a stéká trubkou na talíř do nižšího patra. Na tomto patře se roztok setkává se stoupající párou, která jím probublává, prochází trubkami 8, zakrytými pokličkami, zabezpečující dobrý kontakt mezi párou a kapalinou. Při styku s kapalinou část méně prchavé složky odevzdává kapalině svou entalpii vypařování a kondenzuje v kapalinu, čímž se kondenzát stává bohatší o složku s vyšší teplotou varu než má pára. Zároveň kapalina, která získává část tepla, tvoří páru a ta je bohatší o složky s nižší teplotou varu než má kapalina. V důsledku toho pára procházející trubkou - 8 do vyšších pater se obohacuje prchavější složkou než kapalina stékající do nižších pater trubkou - 7. Tento proces se opakuje

na každém patře, v důsledku čehož v koloně s velkým počtem pater a při dobré regulaci režimu práce kolony vycházejí z vrchní části kolony páry, které obsahují téměř čistou prchavější látku a kapalina stékající do kotle je tvořena méně prchavou látkou. Touto kapalinou jsou např. i tzv. destilační zbytky vypouštěny z kotle uzavěrem 9.



Obr. 6 Diagram složení - teplota systému TiCl_4 - SiCl_4

Příkladem použití rektifikace je čištění TiCl_4 od příměsí, nejčastěji chloridů s nízkou teplotou varu. Teplota varu TiCl_4 je 136 °C a např. teplota varu SiCl_4 je 57 °C. Tyto tetrachloridy jsou charakteristické dostatečnou prchavostí, mají značný rozdíl mezi teplotami varu a tání a mezi sebou netvoří azeotropní směsi, protože systém TiCl_4 - SiCl_4 podléhá Raoultovu zákonu. To dovoluje s úspěchem použít rektifikaci. Jak vyplývá z diagramu teplota - složení systému TiCl_4 - SiCl_4 (viz obr. 6) je pára v rovnováze s kapalinou; při

dané teplotě bude pára vždy obohacena nízkovroucím SiCl_4 . První stadium rektifikace probíhá při režimu zabezpečujícím oddělení SiCl_4 od TiCl_4 , který tvoří destilační zbytek. Pro oddělení ostatních příměsí - méně prchavých chloridů než je TiCl_4 - se provádí opakovaná rektifikace. Dalším příkladem použití rektifikace může být metalurgům dobře známé dělení zinku ($t_b^{\text{Zn}} = 906$ °C) od prchavějšího kadmia ($t_b^{\text{Cd}} = 768$ °C).

Teorie rektifikace zvláště dvousložkových směsí je rozpracována velmi dobře, přičemž je podložena mnoha analytickými, grafickými a výpočtovými metodami. Použitelnost rektifikace závisí v podstatě na těchto faktorech:

- na rozdělovacím čísle b_R , které je typické pro daný roztok a závisí na složení systému (koncentraci příměsí)
- na počtu pater kolony
- na účinnosti práce každého patra kolony, což souvisí s rychlostí průběhu procesu a konstrukcí pater (talířů).

Při rektifikaci vícesložkových směsí se používá několika kolon za sebou. Produkty se odebírají z hlavy rektifikační kolony - (destilát) a z paty rektifikační kolony (destilační zbytky) nebo v určité výšce (boční odběr).

Použití rektifikace pro rafinaci a dělení kovů a sloučenin

Uvedeme několik příkladů, kdy je možné rektifikací úspěšně oddělit nebo vyčistit kovy: Alkalické kovy Li, Na, Rb, Cs v důsledku své dobré prchavosti mohou být dobře rektifikovány jako kovová tavenina. Stejně dobře je to možné u Zn, Cd, Hg. Pro rozdělení Zr a Hf se jeví jako nejperspektivnější rektifikace jejich tetrachloridů. Pro rektifikaci Ta a Nb mohou být použity jejich fluoridy, chloridy, bromidy stejně jako tetrachloridy. Při čištění V je nejvhodnější použití VOCl_3 . Pro W a Mo pak WCl_5 , WCl_6 , WOCl_4 a MoCl_5 .

Rektifikační proces je možno úspěšně použít pro rafinaci sloučenin mnohých prvků používaných v polovodičové technice, protože mnoho těchto prvků tvoří prchavé halogenidy s předpoklady pro rektifikaci. Tyto halogenidy jsou výchozími produkty pro získání potřebných prvků. Kromě chloridů Ge a Si se dosahuje vysokého stupně čistoty i u Ga, B, Sb rektifikací jejich halogenidů. Je rovněž možné uskutečnit rektifikaci Se a Te buď jako základní látky nebo jako SeOCl_2 , TeCl_2 , TeCl_4 .

Rafinace kovů ve vakuu

Při rafinaci kovů ve vakuu se využívá té skutečnosti, že existuje rozdílnost mezi teplotou varu kovů, který chceme rafinovat a mezi teplotami varu v něm přítomných příměsí či nečistot, od kterých ho chceme vyčistit. Kovy s nižšími teplotami varu lze odstranit buď destilací ve vakuu mimoděk, přičemž se však mohou odpařit nejen kovy, které považujeme za nečistoty, ale i kovy, které považujeme za přísady, např. Cr při elektronovém či plazmovém tavení W - Cr - Co slitin nebo Mn a Cu při vakuovém tavení jiných vysokoteplotních slitin. Takové slitiny nelze pak s úspěchem a reprodukovatě bez velkých ztrát odpařujících se či sublimujících kovů či sloučenin tavit.

V praxi se někdy setkáváme s případem, že při značném snížení tlaku dochází přímo k sublimaci rafinovaného kovu. V kovohutnické praxi se tímto způsobem rafinují především např. vápník, vysoce čistý hořčík pro redukci uranu, nebo telur pro aplikaci v polovodičových sloučeninách apod.

Ve vakuu se kovy rafinují nejen destilací v elementárním stavu, ale i prostřednictvím lehce se vypařujících a rozkládajících se sloučenin.

Při snížení celkového tlaku v plynné fázi klesá rovnovážné i reálné množství rozpuštěného plynu v kovu. V případě úplného vakua by se měl obsah plynu v kovu rovnat nule. To však platí pouze pro velmi tenkou vrstvu taveniny. Plyn může totiž z taveniny unikat v prostředí vakua jen z povrchové vrstvy. Uvnitř taveniny zabraňuje značný metalostatický tlak vylučování plynu ve formě bublinek. V tomto případě tedy platí, že dostatečně účinné a rychlé odplynění taveniny lze dosáhnout pouze tenkrát, když se vhodným pohybem taveniny bude její povrch obnovovat. V opačném případě se může plyn dostat na povrch taveniny pouze difuzí, což podstatně zpomaluje celý proces.

Probublávání taveniny inertními plyny je účinným prostředkem, který umožňuje nejen míchání taveniny, ale snižuje i parciální tlak plynů rozpuštěných v tavenině, jež mohou při stoupání bublin inertního plynu taveninou z okolního prostředí taveniny do těchto bublin difundovat.

Ty plyny, které s kovem tvoří sloučeniny, např. Cu_2O v mědi, Al_2O_3 nebo AlCl_3 v hliníku aj., se působením vakua dají odstranit jen ve velmi omezené míře. Část plynů, které zůstávají v tavenině, určuje rovnováha jejich disociace



kde Me je libovolný dvojmocný kov a X je dvouatomový plyn.

Z plynů tvořících sloučeniny s kovy je nejdůležitější kyslík, jehož odstraňování z kovu nazýváme **dezoxidací**. Desoxidaci však nelze provádět výlučně ve vakuu, její účinnost lze zvýšit přidáním vhodného **redukčního prostředku**, např. uhlíku, jehož produktem je plyný CO a pro jehož odstranění je vakuum významné.

Nejradikálnějším prostředkem k celkovému snížení hladiny plynů v kovech je vakuové zonální tavení při velmi nízkém zbytkovém tlaku v tavicí komoře, menším než 1 Pa. Ostatní metody rafinace, jako např. destilace v atmosféře dusíku, tavení v indukční peci, elektrolýza apod., neumožňují v podstatě výrazné změny obsahu plynů v kovech.

Velmi účinnou metodou odplynění kovů je **vakuové tavení pomocí elektronového svazku**, které umožňuje velmi rychlé snížení obsahu plynů jak obecně v neželezných kovech, tak zejména u vysokotavitelných kovů W, Mo, Ta, Nb, Ti, Zr, Re a jejich slitin. Princip elektronového ohřevu je zejména využíván při zonální rafinaci a tavení těchto kovů a slitin. Elektronové tavení se provádí při teplotách do 5000 °C a při pracovním vakuu 10^{-2} až 10^{-4} Pa. Proces umožňuje podstatné snížení obsahu plynů a lehce prchavých látek ze základního elektronově přetavovaného kovu. Při elektronovém natavování kovu určeného k rafinaci padají kapky taveniny kovu do vodou chlazeného krystalizátoru. Přitom dochází v prostředí pracovního vakua mimoděk nejen k odstraňování plynů O_2 , H_2 , N_2 z kovu, ale současná vysoká pracovní teplota způsobuje rovněž vypařování příměsí kovů s vysokou tenzí par (Mg, Zn, Pb, Cu, Sn). Kromě toho se snižuje i obsah uhlíku díky jeho reakcím se zbytkovým kyslíkem obsaženým v kovu za tvorby plyného CO. K další rafinaci kovu dochází i odpařováním prchavých příměsí z povrchu roztavené lázně v krystalizátoru. Tak lze odstranit z kovové lázně 30 až 50 % prchavých příměsí.

Při rafinaci vysokotavitelných kovů elektronovým vakuovým tavením se celkový obsah plynů přítomných v tavenině snižuje asi stonásobně, kyslík z 10^{-2} na 10^{-4} %, asi o jeden řád se snižují koncentrace příměsí Ni, Fe a i dalších kovů. Výsledkem tohoto rafinačního procesu je podstatný vzrůst plasticity kovů a přenesené i podstatné, patnácti až dvacetinásobné zvýšení životnosti konstrukčních částí elektronických a elektrovakuových zařízení.

Destilace pomocí chemických transportních reakcí

Destilace látek pomocí chemických transportních reakcí jako prostředku jejich rozdělování a rafinace se uskutečňuje na základě přeměny základního kovu v chemickou sloučeninu více prchavou než příměsí nebo jiné složky. To dává možnost při následujícím rozkladu **lehce prchavé sloučeniny** získat destilovaný kov, přičemž tento bývá obvykle mnohem čistší než při přímé destilaci, pokud je realizovatelná.

Princip destilace pomocí chemických transportních reakcí spočívá ve vratné reakci mezi látkou (A) a plynem nebo parou (B) za vzniku plyného produktu (C):



Jestliže taková reakce v jednom místě aparatury probíhá zleva doprava a v jiném místě v opačném směru, pak v první části se bude množství pevné nebo kapalné fáze zmenšovat a v druhé části aparatury zvyšovat. Výsledkem tohoto procesu je destilace neboli přenos uvedené látky z jedné části aparatury do druhé pomocí chemické transportní reakce.

Destilace kovů pomocí vratné endotermické reakce

Kovy a prvky, jejichž tlak par je velmi nízký při prakticky dosažitelných teplotách, mohou být destilovány pomocí vratné výměnné reakce typu:



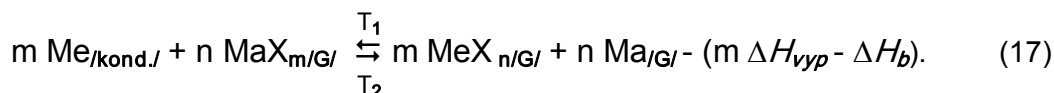
kde Me - neprchavý kov s mocenstvím n
Ma - prchavý kov s mocenstvím m
X - halogenid

Destilace kovů pomocí této tzv. nepřímé destilace dovoluje podstatně snížit množství tepla, nezbytného pro přechod kovů z pevného skupenství do plynného. Princip této metody spočívá tedy v kombinaci silně endotermického procesu přímého vypařování a exotermické reakce. Schematicky mohou být tyto reakce popsány rovnicemi:



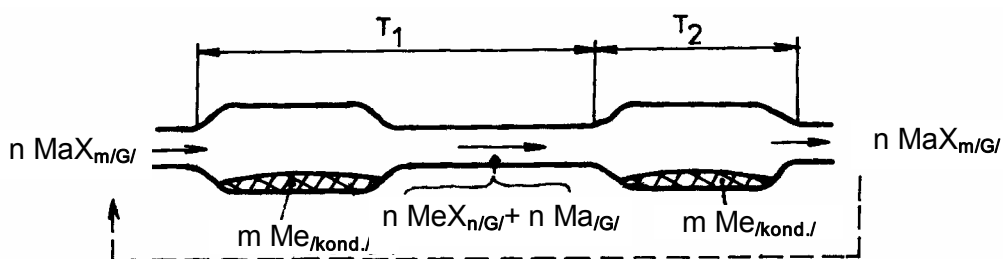
kde ΔH_{vyp} - změna entalpie vypařování kovu Me
 ΔH_b - změna entalpie exotermické reakce

Současným průběhem těchto reakcí dochází k přechodu kovu Me v plynnou sloučeninu ve formě halogenidu MeX:



Takový proces je tedy **méně endotermický** než bezprostřední vypařování a probíhá proto při mnohem nižší teplotě. Tento **proces je vratný**, díky čemuž se po transportu při ochlazení na teplotu T_2 tvoří na novém místě jako produkt reakce opět zkondenzovaný neprchavý kov (Me) a páry prchavého halogenidu kovu (MaX). Pro dosažení vratnosti reakce je nezbytnou podmínkou, aby ani kovy, ani halogenidy nevytvářely navzájem stálé sloučeniny v podmínkách probíhající reakce.

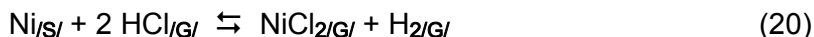
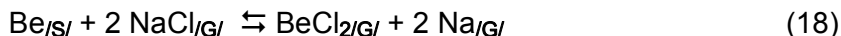
Destilace kovů pomocí jejich **stálých halogenidů** se v praxi realizuje propouštěním par halogenidů prchavého kovu nad neprchavým. Získaná transportní plynná směs se v jiném místě aparatury ochlazuje, v důsledku čehož probíhá obrácený proces a neprchavý kov kondenzuje úplně nebo částečně zbaven halogenidů (v závislosti na vlastnostech reagujících látek a podmínkách procesu) - obr. 7.



Obr. 7 Schéma destilace kovu /Me/ pomocí vratné endotermické reakce dle (14) / $T_1 > T_2$ /

Poněvadž reakce nepřímé destilace je endotermická, zvýšení teploty podporuje její průběh, snížení tlaku zvyšuje rychlost reakce. Úplnost rozdělování a rafinace kovů při nepřímé destilaci bude záviset na afinitě kovu a jednotlivých příměsí k halogenu, tj. na

úbytku Gibbsovy energie při vzniku halogenidů a na koncentraci každého prvku ve slitině. Jako příklad uvádíme rafinaci berylia, titanu a niklu.



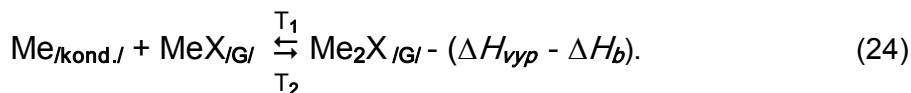
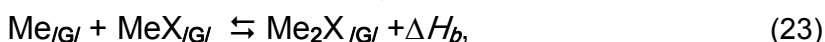
V podmínkách vakua tyto reakce probíhají dostatečně aktivně v oblasti T_1 při teplotě vypařování a kondenzace chloridů 800 °C a v oblasti T_2 při teplotě reakce 1000 až 1250 °C. Je nutno zdůraznit, že při teplotě reakce $T_2 = 1400$ °C je množství předestilovaného titanu 500 krát větší než množství, které by se získalo při prostém vypařování kovového Ti při stejných teplotních poměrech.

Destilace kovů přes subsloučeniny

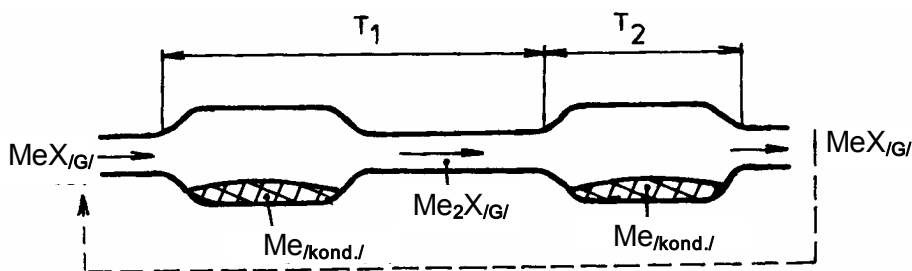
Další způsob hlubokého stupně čištění a rozdělování kovů pomocí chemických transportních reakcí je destilace nebo sublimace subsloučenin kovů. **Subsloučeniny** jsou **lehce prchavé nenasycené sloučeniny kovů sníženého mocenství**. Sloučeniny se sníženým mocenstvím se vytvářejí v tom případě, když se chemické reakce nezúčastňují všechny valenční elektrony atomu, ale pouze ty z nich, které jsou nejméně vázány na jádro, tzn. mají nejmenší hodnotu ionizačního potenciálu. Tvorba subsloučenin se uskutečňuje za vysokých teplot, převážně v inertní atmosféře nebo ve vakuu, za současné reakce atomu kovu s některou z chemických sloučenin téhož kovu, např. halogenidu:



V tom případě dochází ke snížení endotermičnosti procesu ve srovnání s prostou sublimací či destilací. Reakci je možno psát jako součet dvou reakcí:

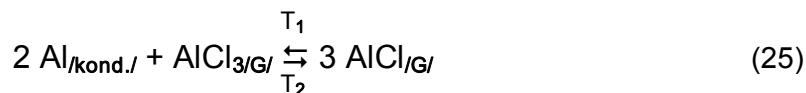


Reakce zůstává celkově endotermickou, ale ve srovnání s přímou destilací je méně endotermická, což umožňuje realizaci procesu destilace při mnohem nižších teplotách. Výše uvedená reakce (23) je vratná. Při vysoké teplotě (T_1) probíhá reakce (24) ve směru tvorby prchavé subsloučeniny. Po ochlazení na teplotu (T_2) se takto vzniklá **subsloučenina** rozkládá na kov a jeho sloučeninu o vyšším mocenství, obr. 8. Jako nositel destilovaného kovu zde slouží **prchavá sloučenina sníženého mocenství** (subsloučenina) téhož kovu. Zvýšení teploty a snížení tlaku urychluje reakci tvorby subsloučeniny a tedy i proces transportní destilace kovu.



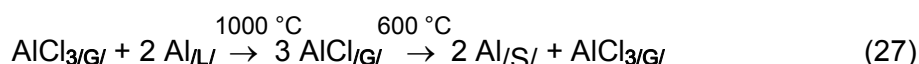
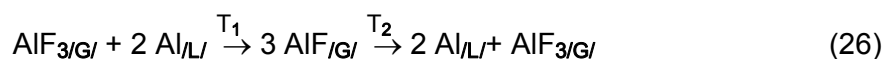
Obr. 8 Schéma destilace kovu přes subsloučeniny dle rovnice (21), přenos kovu do chladné zóny, $T_1 > T_2$:

Vznik sloučenin jednomocného subchloridu AlCl za vysokých teplot ($T_1 \approx 1000^\circ\text{C}$) probíhá jako důsledek chemické reakce kovového hliníku se sloučeninou AlCl_3 s vyšším mocenstvím:



Sloučeniny jednomocného kovu existují obyčejně v plynném skupenství (v inertní atmosféře nebo ve vakuu). Se snížením teploty ($T_2 \approx 600^\circ\text{C}$) se rovnováhy reakcí vzniku subsloučenin kovů posouvají vlevo a tyto sloučeniny se rozpadají na transportovaný kov (Al) a jeho sloučeniny s vyšším mocenstvím (AlCl_3).

Schopnosti Al tvořit prchavé sloučeniny nižšího mocenství zejména **subfluoridy** a **subchloridy** může být využito pro jeho oddělování od jiných kovů a pro hlubokou rafinaci od příměsí. Rafinace hliníku pomocí subsloučenin probíhá v speciálních destilačních kolonách podle reakcí:



Další příklady:



Podmínky pro získání čistého kovu jeho destilací přes subhalogenidy jsou:

- použití výchozího kovu s minimálním obsahem příměsí
- důkladné vyčištění, např. 2 až 3 násobnou sublimací výchozích halogenidů
- použití kvalitních korozně odolných materiálů na součásti aparatury, se kterými přichází rafinovaný kov a jeho halogenidy do styku.

V tabulce 1 jsou uvedeny příklady transportních reakcí pomocí chloridů a subchloridů kovů pro tři různé typy chemismu reakcí:

Tab. 1 Transportní reakce chloridů a subchloridů kovů

1. Transport kovů pomocí subsloučenin

Prvek	Transport. sloučenina	Transportní reakce	Podmínky T_1/T_2 [$^\circ\text{C}$]
Be	NaCl	$\text{Be} + 2\text{NaCl} = \text{BeCl}_2 + 2\text{Na}$	1000/ 21
B	BCl_3	$2\text{B} + \text{BCl}_3 = 3\text{BCl}$	
Ga	GaCl_3	$2\text{Ga} + \text{GaCl}_3 = 3\text{GaCl}$	
Zr	ZrCl_4	$\text{Zr} + 3\text{ZrCl}_4 = 4 \text{ZrCl}_3$	
Nb	NbCl_5	$\text{Nb} + 4\text{NbCl}_5 = 5\text{NbCl}$	
Ta	TaCl_5	$\text{Ta} + 4\text{TaCl}_5 = 5\text{TaCl}_4$	
Ti	TiCl_3	$\text{Ti} + 2\text{TiCl}_3 = 3\text{TiCl}_2$	1200/1000 ^A
Mo	Cl_2	$\text{Mo} + 5/2\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_5$	1400/400
W	Cl_2	$\text{W} + 3\text{Cl}_2 = \text{WCl}_6$	1400/400
Au	Cl_2	$2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 = \text{Au}_2\text{Cl}_6$	
Al	AlCl_3	$2\text{Al} + \text{AlCl}_3 = 3\text{AlCl}$	1000/ 600
Si	SiCl_4	$\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2\text{SiCl}_2$	
Si	AlCl_3	$\text{Si} + \text{AlCl}_3 = \text{SiCl}_2 + \text{AlCl}$	1000/ 21
Fe	HCl	$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$	1000/ 800
Co	HCl	$\text{Co} + 2\text{HCl} = \text{CoCl}_2 + \text{H}_2$	900/ 600
Cu	HCl	$3\text{Cu} + 3\text{HCl} = (\text{CuCl})_3 + 1/2\text{H}_2$	600/ 500

2. Transport chloridů a oxichloridů kovů

Prvek	Transport. sloučenina	Transportní reakce	Podmínky T_1/T_2 [°C]
VCl ₃	Cl ₂	$VCl_3 + 1/2Cl_2 = VCl_4$	300/ 250
VOCl	VCl ₄	$VOCl + 2VCl_4 = VOCl_3 + 2VCl_3$	800/ 700
NbCl ₃	NbCl ₅	$NbCl_3 + NbCl_5 = 2NbCl_4$	390/ 355
NbOCl ₂	NbCl ₅	$NbOCl_2 + NbCl_5 = NbOCl_3 + NbCl_4$	400/ 350
TaCl ₃	TaCl ₅	$TaCl_3 + TaCl_5 = 2TaCl_4$	580/ 360
TiOCl	HCl	$TiOCl + 2HCl_3 = TiCl + H_2O$	650/ 550
MoCl ₃	MoCl ₅	$MoCl_3 + MoCl_5 = 2MoCl_4$	300/ 250
AlOCl	NbCl ₅	$AlOCl + NbCl_5 = 1/2Al_2Cl_6 + NbOCl$	400/380
CrOCl	CrCl ₄ + Cl ₂	$2CrOCl + CrCl_4 + Cl_2 = CrO_2Cl_2 + 2CrCl_3$	1000/ 840
FeOCl	HCl	$FeOCl + 2HCl = FeCl_3 + H_2O$	~ 350

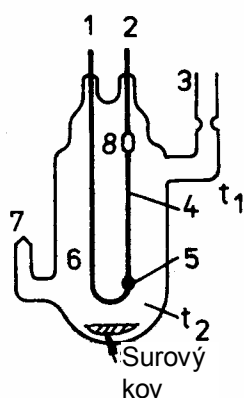
3. Transport oxidů a dalších sloučenin

Prvek	Transport. sloučenina	Transportní reakce	Podmínky T_1/T_2 [°C]
BeO	HCl	$BeO + 2HCl = BeCl_2 + H_2O$	1000/ 800 ^D
Ta ₂ O ₅	Cl ₂	$Ta_2O_5 + 3Cl_2 = 2TaOCl_3 + 3/2O_2$	950/ 700 ^A
Ta ₂ O ₅	HCl	$Ta_2O_5 + HCl = 2TaOCl_3 + 3H_2O$	1000/ 600 ^D
Ta ₂ O ₅	TaCl ₅	$Ta_2O_5 + 3TaCl_5 = 5TaOCl_3$	750/ 650 ^A
Al ₂ O ₃	HCl	$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$	1000/ 21 ^D
Al ₂ O ₃	Cl ₂	$Al_2O_3 + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3/2O_2$	1240/ 21 ^D
Fe ₂ O ₃	HCl	$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$	1000/ 800 ^{D,A}
SiO ₂	TaCl ₅	$SiO_2 + 2TaCl_5 = SiCl_4 + 2TaOCl_3$	1050/ 21
FeWO ₄	HCl	$FeWO_4 + 6HCl = FeCl_2 + WOCl_4 + 3H_2O$	
MoS ₂	Cl ₂	$MoS_2 + 7/2Cl_2 = MoCl_5 + S_2Cl_2$	950/ 800
TiO ₂	HCl	$TiO_2 + 4HCl_4 = TiCl + 2H_2O$	1000/ 21

Podmínky: A - proces probíhá v zatavené ampuli
D - vylučování kovu probíhá na zahřátém drátku

Destilace pomocí syntézy a rozkladu prchavých sloučenin. Jodidová rafinace

V roce 1925 byl **van Arkelem** předložen tzv. **jodidový proces** pro rafinaci vysokotavitelných kovů.

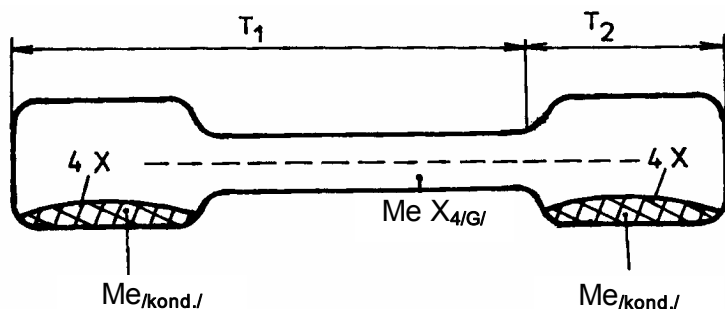


Obr. 9 Schéma reakční nádoby pro jodidovou rafinaci kovů /dle van Arkela/

Princip metody spočívá v následujícím: prchavý jodid kovu se zahřívá a vypařuje v nádobě 6 z těžce tavitelného skla (obr. 9), ve kterém je zavěšen tenký W-drát (vlákno) 4, upevněný v bodech 5 a 8 mezi wolframovými tyčemi 1, 2 zapájenými do nádoby. Při průchodu elektrického proudu W-drátkem se tento zahřívá na vysokou teplotu $t_2 > 1400$ °C a probíhá na něm rozklad jodidu, v jehož důsledku se kov usazuje na povrchu drátku v čisté formě. Jodid kovu se získává při jiné teplotě v jiném místě těžce nádoby. Práškový výchozí kov a jód se zavádějí do nádoby trubicou 7,

která se potom zataví. V nádobě se vytvoří vakuum a trubice 3 se rovněž zataví. Celá aparatura se zahřívá v elektrické peci na teplotu $t_1 > 200$ °C, při které výchozí kov a jód reagují na **tetraiodid kovu** a vypařují se. Teplota t_1 je výrazně nižší než ta, na kterou je

zahřát W-drátek a při které probíhá termický rozklad jodidu. Transportní disociační jodidovou reakci můžeme vyjádřit schematickou rovnicí:



Obr. 10 Schéma destilace syntézou a termickým rozkladem jodidu kovu dle chemické reakce (30).

Schematicky je tento proces zobrazen na obr. 10. V daném případě je kov transportován z chladnější zóny do teplejší. Reakce tvorby prchavého meziproduktu - nositele (MeI_4) je doprovázena tepelným efektem. Termickou disociací jodidů je získávána řada vysoce čistých kovů, jako např. Ti, Zr, Ta, Nb, V aj. V tabulce 2 jsou jako příklady uvedeny teploty (T_2) usazování disociovaných kovů na drátku i teploty (T_1) syntézy a vypařování jodidů kovů.

Tab. 2 Čisté kovy získané termickou disociací jejich jodidů

Prvek	Reakční teplota v nádobě t_1 [°C]	Disociační teplota na drátku t_2 [°C]	Prvek	Reakční teplota v nádobě t_1 [°C]	Disociační teplota na drátku t_2 [°C]
Be	400	800	Si	200	1000
Cr	800	1100	Ta	500	1100
Cu	400	1100	Ti	200	1400
Hf	800	1600	Cr	850	1150
Nb	360	900	V	900	1300
Fe	500	1100	Zr	200	1400

Jodidová metoda umožňuje rafinaci kovů jak od intersticiálních příměsí, kyslíku, dusíku, uhlíku, tak rovněž od těch kovových příměsí, které poskytují jodidy méně prchavé než základní kov. Tento proces nelze použít u kovů, jejichž teplota tání je nižší, než disociační teploty jejich jodidů, což by znemožnilo udržet takové kovy jako taveniny na drátku.

Z kinetického hlediska se proces jodidové rafinace skládá z těchto stadií:

- syntéza jodidu v důsledku reakce par jódu s kovem
- přenosu jodidu k rozžhavenému drátku
- termického rozkladu jodidu na drátku a vyloučení kovu na něm
- přenosu uvolněného jódu od drátku zpět k zásobníku jódu

Na kinetiku rozkladu prchavého jodidu, tj. na rychlost usazování kovu mají vliv níže uvedené faktory:

- množství jódu v nádobě
- reakční teplota v nádobě
- teplota rozžhaveného drátku
- tvorba nižších jodidů

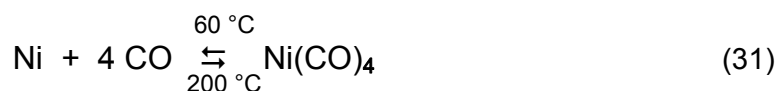
Mezi kovy snadno rafinovatelné van Arkelovým způsobem, kdy se všechny výše uvedené operace uskutečňují v jednom reaktoru, patří Ti, Zr, Hf. Při nízkých teplotách, kdy se rafinační proces realizuje prostřednictvím prchavých jodidů, se takové sloučeniny výchozích k rafinaci určených kovů jako jsou nitridy, karbonitridy, silicidy, ale i jiné intermetalické sloučeniny, jakož i oxidy a karbidy těchto jodidových transportních reakcí nezúčastňují. Jodidy dvojmocných kovů, pokud se tvoří, mají zanedbatelný tlak par, a proto se přenosu nezúčastňují.

Jodidovým procesem mohou být získány i slitiny, jestliže se reaktor naplní práškovou směsí kovů. Takto byly získány např. slitiny: Zr - Sn, Zr - Al, Ti - Zr, Zr - Hf, Zr - Cr, Zr - Ni, o různé koncentraci složek.

Vhodnost jodidového procesu pro různé skupiny kovů

Níže uvádíme krátký přehled vhodnosti použití jodidového procesu pro různé skupiny kovů dle Mendělejeva. Pro kovy I. a II. skupiny neexistují prchavé sloučeniny, které by se viditelně rozkládaly pod teplotou tání kovů. Výjimku z prvků II. skupiny tvoří Be, které se usazuje, jestliže se kovové vlákno žhaví v parách BeI_2 . Z prvků III. skupiny jsou nejvhodnější podmínky pro získání boru při jeho reakci s bromem. K III. skupině je možno zařadit také lantanoidy. Jejich teploty tání jsou dostatečně vysoké, a proto není vyloučena možnost získání těchto kovů z jejich jodidů. Takto bylo získáno konkrétně yttrium. Prvky IV. skupiny (Si, Ti, Zr, Hf, Th) se běžně získávají disociací jejich jodidů. Takto vyrobené kovy se vyznačují velkou plastičností a dobrou obrobitelností. Z kovů V. skupiny (V, Nb, Ta) může být omezeně získáván např. vanad z jodidů. Protože však trijodid vanadu VI_3 je nestálý, vzniká patrně dijodid vanadu VI_2 , který je však jako sloučenina málo prchavý, podobně jako řada dvojmocných sloučenin typu MeI_2 , proto je třeba reakční křemennou nádobu zahřívat na teplotu 800 °C. Příznivější jsou podmínky pro Nb a Ta, které mohou být získány nejen termickou disociací z jodidů, ale i chloridů. Chrom můžeme vyrobit podobně jako vanad. Z prvků VII. skupiny se nepodařilo dosud připravit touto metodou Mn, jehož jodid je málo prchavý, naopak Re jako vysokotavitelný kov lze získat disociací jeho chloridů. Z prvků VIII. skupiny, zejména pak z kovů skupiny železa, lze disociací na jádru získat rozkladem jodidu pouze železo. Dosud se jodidovým způsobem nepodařilo rafinovat Ni a Co. To lze vysvětlit tím, že tyto kovy patrně nevytvářejí trijodidy a že jejich dijodidy jsou málo prchavé.

V praxi se však poměrně čistý Ni získává disociací tetrakarbonylu niklu Ni(CO)_4



Karbonylový způsob je použitelný i pro výrobu práškového železa ovšem pouze technické čistoty z pentakarbonylu Fe(CO)_5 , znečištěného ovšem uhlíkem, kyslíkem a stopami příměsí dalších kovů schopných tvořit karbonyly.

Jodidový proces bývá účelně používán pro nanášení velmi tenkých vrstev o tloušťkách až 10 μm na substrátové podložky z různých polovodičových materiálů. Dobře vyčištěný jodid toho či onoho prvku se vystavuje termickému rozkladu na povrchu podložky, zahřáté na vhodnou reakční teplotu. Při tom se získávají monokrystalické vrstvičky, což dovoluje používat tuto technologii pro zhotovování miniaturních polovodičových součástek aplikovaných v radiotechnice, ve výpočetní technice a automatizaci.

Jako dnes již klasický příklad lze uvést nanášení monokrystalických vrstev křemíku. Pečlivě vyčištěný tetrachlorid SiCl_4 nebo SiHCl_3 se redukuje vodíkem na povrchu podložky, zahřáté na 1000 až 1200 °C.





Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- Destilace, sublimace, kondenzace
- Tenze par, tlak nasycené páry, rosný bod
- Chemické transportní reakce
- Clausius – Clapeyronova rovnice
- Aktivita složky v systému pára – roztok
- Rovnovážné diagramy $p - X$ a $T - X$
- Azeotropní bod, azeotropní směs
- Rozdělovací koeficient při destilaci
- Rozdělovací číslo při destilaci
- Koeficient poměrné prchavosti při destilaci
- Rychlost vypařování, zbytkový tlak v systému
- Rektifikace, rektifikační kolona
- Výměnná vratná endotermická reakce
- Subsloučenina
- Jodidový proces, metoda van Arkela
- Karbonylová metoda



Otázky:

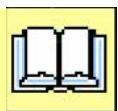
1. Jaký je rozdíl mezi destilací, sublimací a kondenzací?
2. Které kovy mají vysokou tenzi par a které enormně nízkou?
3. Charakterizuje Clausius – Clapeyronovu rovnici a jaký má význam?
4. Jaký je rozdíl mezi aktivitou a aktivitním koeficientem složky?
5. Podle obr. 2 vysvětlete chování konkrétních roztoků a jaká je odchylka od Raoultova zákona?
6. Co je to azeotropní bod?
7. Jaké typy diagramů $p - X$ a $T - X$ v systému likvidus – gaseus znáte?
8. Jaký je rozdíl mezi rozdělovacím koeficientem, rozdělovacím číslem a koeficientem poměrné prchavosti při destilaci?

9. Které parametry ovlivňují proces sublimace a destilace?
10. Jakými metodami lze odstraňovat příměsi ve vakuu?
11. Na čem závisí rychlost vypařování příměsí ze základního kovu při vakuové extrakci?
12. Popište princip rektifikace a funkci rektifikační kolony
13. Kde se využívá procesu rektifikace v praxi?
14. Jaké metody rafinace látek destilací pomocí chemických transportních reakcí
15. Vysvětlete chemismus a podstatu výměnné vratné endotermické reakce
16. Jaký je princip destilace kovů přes subsloženiny včetně příkladů?
17. Vysvětlete princip destilace pomocí syntézy a rozkladu prchavých sloučenin
18. Navrhněte technologický postup rafinace zirkonia van Arkelovou jodidovou metodou.
19. Jakým způsobem lze získat vysoce čistý nikl?
20. Jakým způsobem lze získat vysoce čistý křemík?



Úloha k řešení:

1. Navrhněte technologický postup separace prvků A a B dle obr. 4, jestliže výchozí směs obsahovala 50 % B.
2. Vypočtete rozdělovací koeficient a rozdělovací číslo při destilaci této směsi pro vámi navržené teploty.
3. Kolik bude nezbytných stupňů pro získání min. 99.99 % SiCl_4 , jestliže výchozí látka obsahovala 1 mol. % TiCl_4 ? Křivku likvidu a křivku varu proložte nejprve vhodným polynomem dle vstupních údajů na obr. 6.
4. Rektifikační kolona má 15 pater. Navrhněte technologický postup a teploty na jednotlivých patrech při dělení zinku od kadmia, mědi a železa



Literatura k dalšímu studiu:

- Kuchař, L. a Drápala, J.: *Metalurgie čistých kovů. Metody rafinace čistých látek*. Nadácia R. Kammela, Košice, 2000, 185 s., ISBN 80-7099-471-1.
- Drápala, J. and Kuchař, L.: *Metallurgy of Pure Metals*. Cambridge International Scienccem Publishing Ltd, Cambridge, UK, 2008, 228 p. ISBN 978-1-904602-03-3.
- Kuchař, L.: *Hutnictví neželezných kovů, část I. Pyrometalurgie*. ES VŠB Ostrava, 1987, 335 s.

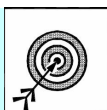
SPECIÁLNÍ METODY RAFINACE LÁTEK METODY ZKOUŠENÍ ČISTÝCH MATERIÁLŮ

Členění kapitoly:

- Elektropřenos (elektrotransport)
- Dělení plynných látek difuzí a termodifuzí
- Vysokonapěťová elektrodialýza
- Selektivní srážení
- Selektivní oxidace a redukce
- Odstraňování plynů z kovů
- Analytické metody pro určení chemické čistoty látek
- Rezistivita kovů a polovodičů
- Metody studia struktury a dokonalosti krystalů



Čas potřebný ke studiu: 150 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- Pochopíte metodu elektropřenosu pro zvýšení čistoty látek
- Seznámíte se s dělením plynných látek termodifuzí
- Poznáte princip elektrodialýzy a funkci tříkomorového elektrodialyzátoru
- Pochopíte princip selektivního srážení, oxidace a redukce při rafinaci látek
- Poznáte, jak ovlivňují plyny v kovech jejich vlastnosti
- Dozvíte se, jak se chovají kyslík, dusík a vodík v kovech
- Seznámíte se s principy základních analytických metod ke zjišťování chemické čistoty materiálů
- Dozvíte se o fyzikálních metodách zjištění globální chemické čistoty
- Budete seznámeni s metodami studia struktury a dokonalosti krystalů



Výklad

ELEKTROPŘENOS

Elektropřenos (**elektrotransport**) jako jev řízeného přemísťování atomů prvků v pevných kovech nebo taveninách kovů vlivem stejnosměrného elektrického pole lze považovat za jednu z metod způsobu hluboké rafinace kovů. Během elektropřenosu, podobně jako u elektrolýzy, dochází při **průchodu stejnosměrného proudu** vzorkem kovu k přenosu určitých prvků - příměsí ke katodě nebo anodě v souladu s jejich nábojem. Podobnost elektrotransportu s elektrolýzou je však velmi omezená, zejména proto, že průchod elektrického proudu kovovým vzorkem je podmíněn usměrněným pohybem volných elektronů. Jen velmi malé množství proudu je přenášeno zcela ionizovanými atomy základního kovu nebo příměsí v něm přítomných. Energetická účinnost elektropřenosu je proto malá a pro získání výrazného koncentračního gradientu je nutné dlouhodobé působení stejnosměrného proudu, což je základním nedostatkem elektropřenosu jako rafinační metody. Kladem však zůstává poměrná jednoduchost metody, která může vést k dosažení značně vysokého stupně čistoty (až 8 N).

Jsou známy tyto základní možnosti použití elektropřenosu k rafinaci kovů:

- [elektropřenos v tuhých kovech](#)
- [elektropřenos v taveninách kovů](#)
- [elektropřenos vrstvou oxidů](#)
- [elektropřenos při zonálním tavení kovů](#).

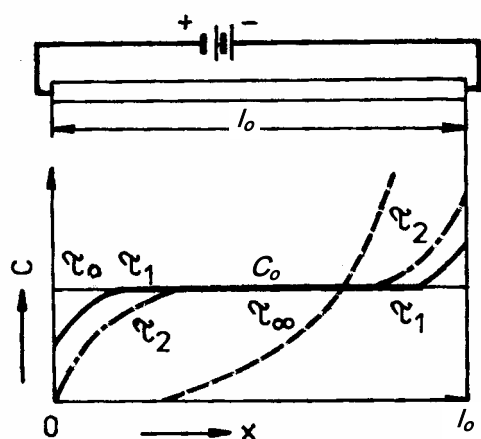
Protože při rafinaci kovů elektropřenosem vzniká po délce vzorku koncentrační gradient, projevuje se v něm v průběhu procesu i zpětná difuze příměsové složky 1, přičemž pro zředěné roztoky platí:

$$\frac{v_1}{D_1} = \frac{z_1 e}{k T} \quad (1)$$

kde v_1 je rychlost, z_1 je mocnost příměsové složky 1, e je náboj elektronu, k je Boltzmannova konstanta, D_1 difuzní koeficient, T teplota. Pro rafinaci není tak důležitá rychlost pohybu příměsové složky 1 jako koncentrační výměna, kterou je schopno realizovat elektrické pole E . Pro kvantitativní popis této výměny slouží vyjádření toku látky, uskutečňovaného polem E . Při dostatečně dlouhé době působení stejnosměrného elektrického pole se uplatní difuze a množství transportované příměsové složky 1.

Rafinace příměsí z tuhých kovů elektropřenosem

Kovovou tyčí délky l_0 protéká stejnosměrný elektrický proud, který ohřívá tyč na potřebnou teplotu a současně dochází k přenosu příměsí, jak vyplývá z obr. 1. Jestliže τ_0 je doba počátku, odpovídající výchozí koncentraci příměsí C_0 a doba trvání elektropřenosu se mění $\tau_1 < \tau_2 < \tau_\infty$, pak k rafinaci dochází v počáteční části tyče (obr. 1). Maximální čistota odpovídá době trvání elektropřenosu, nezbytné pro ustavení rovnováhy.



Obr. 1 Rozdělení příměsí po délce kovové tyče podrobené elektropřenosu v závislosti na době působení stejnosměrného proudu

Změna koncentrace příměsí v počáteční polovině délky vzorku $C_m(\tau)$ vzhledem k výchozí koncentraci C_0 je pro různé doby trvání elektropřenosu zakreslena v obr. 1 jako funkce vzdálenosti (x) od počátku vzorku.

Výpočtem byly zpracovány údaje o elektropřenosu intersticiálních příměsí z hlediska možné rafinace řady kovů, zejména vysokotavitelných od vybraných intersticiálních příměsí. Ve všech případech byla délka tyče $l_0 = 10$ cm a intenzita elektrického pole $E = 0,2 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Byly vypočteny hodnoty ve vzdálenosti 5 cm od počátku tyče po době jednoho dne, po pěti dnech a po nekonečně dlouhé době elektropřenosu. Tyto údaje jsou uvedeny v tab. 1.

Jak vyplývá z tab. 1 ve všech případech s výjimkou systémů Ti-O, Ta-C, W-C dochází k hluboké rafinaci již po pěti dnech elektropřenosu. Analogickým způsobem byly analyzovány i další systémy, pro které existují v literatuře spolehlivé údaje. Výpočty pro systémy Co-C, Ti-C i Y-O ukázaly, že k hluboké rafinaci dojde za 5 dnů elektropřenosu, ačkoliv u systémů Fe-H, Fe-D, Ni-O a Ta-H se dosáhne pouze středního stupně rafinace.

Tab. 1 Hodnoty poměrné koncentrace intersticiálních příměsí při jejich elektropřenosu v tuhých kovech.

Systém	Teplota [°C]	ν_1/D_1 [cm^{-1}]	C_m/C_0 v počáteční polovině tyči		
			1 den	5 dní	∞
Ti-O	1327	3,2	0,95	0,75	0,078
Pd-H	182	19	0,49	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Th-N	1520	57	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-25}$	$3,3 \cdot 10^{-25}$
Th-O	1675	19	0,0045	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Fe-C	1400	44	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-19}$	$1,5 \cdot 10^{-19}$
Ni-C	1400	12	0,73	0,065	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Ta-C	2600	52	$4,9 \cdot 10^{-23}$	$4,9 \cdot 10^{-23}$	$4,9 \cdot 10^{-23}$
W-C	2600	5,7	0,75	0,14	0,0067

Z výsledků řady experimentů bylo zjištěno, že poměr ν_1/D_1 pro dané systémy se s teplotou zmenšuje. Jelikož výsledek rafinace je úměrný této hodnotě ν_1/D_1 , pak teoreticky dosažitelný stupeň rafinace musí být tím vyšší, čím nižší je teplota. Na druhé straně však pohyblivost ionizovaných atomů v tuhých kovech vzrůstá s teplotou. Proto je nutno pro experimenty vždy definovat teplotu, která optimalizuje podmínky rafinace. Protože elektropřenos v tuhých kovech probíhá v definovaných podmínkách, můžeme jím u některých kovů dosáhnout účinného odstranění intersticiálních příměsí. Pokud jde o substituční prvky, můžeme principiálně dosáhnout hlubokého stupně rafinace až po velmi

dlouhé době procesu, což omezuje praktické uplatnění elektropřenosu. Elektropřenos v tuhých látkách však pozorujeme i jako dlouhodobý proces probíhající v praxi při přítomnosti stejnosměrného pole. Takto elektropřenos přispívá např. ke "stárnutí" polovodičových součástek.

Rafinace příměsí z kovových tavenin elektropřenosem

Při elektropřenosu v taveninách kovů se používá zařízení, které sestává z trubice na jednom konci uzavřené a naplněné taveninou kovu, druhý konec trubice je spojen se zásobníkem kovové taveniny. Po zapojení stejnosměrného pole o nízké intenzitě dochází v tavenině k difuznímu elektropřenosu určitých příměsí. Koncentrace příměsí v části kovu, nacházejícím se v trubici, která je v kontaktu s rezervoárem, zůstává však prakticky konstantní, pokud je rezervoár dostatečně veliký a pokud dochází k termické konvekci.

Elektropřenos příměsových prvků ve vybraných taveninách nízkotavitelných kovů studoval Belaščenko. Experimentálně byly získány hodnoty ν_1/D_1 , které jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 Hodnoty ν_1/D_1 při elektropřenosu příměsí v taveninách nízkotavitelných kovů při teplotách 300 až 350 °C; $E = 0,02 \text{ V.cm}^{-1}$

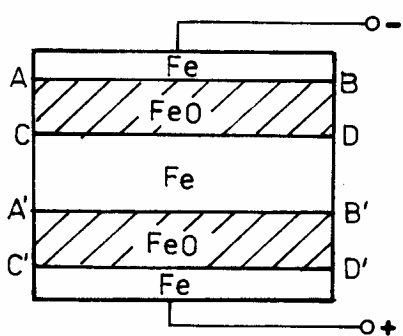
Rozpouštědlo	Rozpuštěný kov	$\nu_1/D_1 [\text{cm}^{-1}]$
Cd	Ni, Co, Te, Ag, Au, Bi, Pb, Sn, In	23
In	Ni, Co, Te, Ag	14
Sn	Ni, Co, Te, Ag, Au, Sb, Cd, Ca	14
Pb	Co, Te, Ag, Au, Sb, Cd, Se, Sn	1,9
Bi	Ni, Co, Te, Ag, Au, Cd, Se, Sn	3,7

Všechny rozpuštěné kovy mající hodnotu $\nu_1/D_1 > 12$, mohou být snadno odstranitelné po pěti dnech elektropřenosu. Nicméně je třeba mít na zřeteli termickou konvekci, snižující efekt čištění. Konvekce je tím větší, čím vyšší je intenzita elektrického pole.

Elektropřenos v kovových taveninách při intenzitě elektrického pole $0,05 \text{ V.cm}^{-1}$ a níže (pro snížení konvekce) a při náležité délce trubky (nad 20 cm) je možno efektivně využít pro odstranění řady rozpuštěných příměsí z kovových tavenin. Zvláště snadno se odstraňují příměsí s vysokými hodnotami ν_1/D_1 . Elektropřenos je však málo efektivní pro rozdělování izotopů téhož kovu v kovových taveninách.

Rafinace kovů elektropřenosem přes oxidickou vrstvu

Tento druh elektropřenosu lze jen do jisté míry přirovnat k elektrolytické rafinaci kovů ve vodných roztocích, poněvadž jako elektrolyt zde slouží pevná vrstva oxidu kovu. Řada pokusů byla provedena s elektropřenosem přes vrstvu oxidu železa. Vzorek železa byl podroben částečné oxidaci, aby se vytvořila na dvou rovinných plochách vrstva FeO tloušťky cca 0,6 mm. Tento vzorek byl umístěn mezi dvě železné destičky (obr. 2), ohříván na teplotu 1000 °C a protékal jím stejnosměrný proud hustoty 50 A.cm^{-2} po dobu 24 hodin. Příčný řez vzorkem po průchodu proudu umožnil pozorování vrstvy usazeného železa na dvou podélných rovinách AB a A'B', přičemž tloušťka této vrstvy byla úměrná době trvání experimentu a hustotě proudu procházejícího vzorkem. Na druhé straně došlo ke zmenšení tloušťky - rozleptání anodových destiček na rovinách CD a C'D'. Při průchodu stejnosměrného proudu se podél rovin AB a A'B' vytvářela katodová vrstva a docházelo k rozpouštění anodových destiček podél rovin CD a C'D'.



Obr. 2 Schéma uspořádání experimentu při elektropřenosu přes oxidickou vrstvu železa

Mechanismus elektropřenosu přes vrstvu FeO probíhá pravděpodobně takto: V počátečním stádiu migruje iont Fe^{2+} z anodového povrchu pod vlivem elektrického pole mřížkou FeO ke katodovému povrchu, kde přijímá dva záporné náboje a mění se v atom železa, přitom v daném místě mřížky FeO vznikne díra, která se na rozdíl od iontu Fe^{2+} pohybuje k anodovému povrchu. Atom železa anodové destičky vstupuje do reakce s dírou a uvolňuje dva záporné elektrické náboje. Probíhá rozpouštění anodové destičky a vzniklý iont Fe^{2+} se pohybuje ke katodovému povrchu atd.

K rafinaci železa od příměsí pomocí elektropřenosu přes vrstvu FeO bylo jako anodový kov použito elektrolytické železo o čistotě 99,988 % Fe. Experimentálně při hustotě proudu 70 A.cm^{-2} a teplotě 985°C byla během 70 hodin získána katodová usazenina o tloušťce 2 mm, která byla analyzována pomocí hmotnostního spektrografu. V tab. 3 jsou uvedeny výsledky této analýzy v porovnání s analýzou výchozího anodového železa.

Tab. 3 Analýza výchozího železa a železa po rafinaci elektropřenosem (mol. ppm)

Příměs	Výchozí kov	Vyčištěný kov	Příměs	Výchozí kov	Vyčištěný kov
Ta	2	2	V	2	0,1
Sb	0,4	0,2	Ti	30	3
Pb	2	0,7	Ca	10	10
Ag	0,4	0,4	K	1	1
Mo	3	0,3	Cl	200	200
Nb	0,3	0,1	S	400	40
Zr	0,4	0,4	P	70	1
Se	4	4	Si	750	750
As	4	1	Mg	10	10
Ga	4	1	Na	0,3	0,3
Ni	50	50	B	1	1
Co	70	70	O	350	-
Mn	30	0,7	C	170	-
Cr	80	10			

Z tab. 3 je patrné, že pomocí elektropřenosu přes vrstvu FeO lze kovové železo velmi dobře vyčistit od řady příměsových prvků. Tak např. obsah Mo, V, Ti, S, P se snižuje více než 10 krát, obsah Sn, Nb, As, Ga, Cr, Sb 2 až 3 krát. Ovšem řada dalších prvků si uchovává stálý obsah před i po elektropřenosem; k nim patří např. Ni, Si, Co, Na, B, Ca aj.

Existují dva faktory, kterými lze vysvětlit účinnost čištění elektropřenosem přes vrstvu FeO:

- nerozpustnost některých prvků v tuhé vrstvě oxidů železa, což vede k jejich nahromadění na rozhraní anoda - oxid (S, P, As)
- příměsí rozpouštějící se v FeO mají menší rychlost pohybu iontů v mřížce FeO než je rychlost pohybu iontů Fe^{2+} .

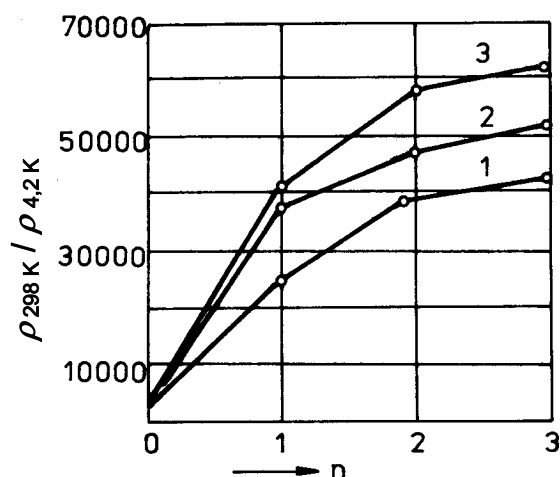
Analogický proces elektropřenosu přes vrstvu oxidů může být použit i pro jiné základní kovy, jejichž oxidy jsou elektricky vodivé při teplotě nižší, než je teplota tání samotného kovu. Předností tohoto způsobu čištění je, že zde není nebezpečí kontaminace rafinovaného kovu materiálem lodičky, atmosférou atd., neboť rafinace se provádí v tuhém stavu. Čištěný kov však bude vždy obsahovat určité množství oxidů, které mohou být

odstraněny pouze následně, např. přetavením kovu ve vakuu. Současně je třeba si uvědomit, že podobné procesy přerozdělování příměsí elektropřenosem v tuhém stavu přes oxidickou vrstvičku mohou nastávat i mimoděk v technické praxi jako procesy nežádoucí, byť i při náhodném výskytu pole stejnosměrného proudu. To vše pak výrazně negativně mění homogenitu látky a zvyšuje např. sklon ke korozi.

Použití elektropřenosu při zonálním tavení

Průchodem stejnosměrného proudu kovovou tyčinkou rafinovanou zonálním tavením je ve většině případů pozorován pozitivní efekt rafinace, přestože podíl proudu způsobující přemísťování ionizovaných atomů v kovu není velký. Jelikož je zonální tavení svým charakterem dlouhodobý proces, jehož doba trvání je přece jen do jisté míry souměřitelná s dobou trvání elektropřenosu, je použití elektropřenosu výhodné.

Z prací v této oblasti je třeba poukázat na techniku elektronového zonálního tavení wolframu s přídatným použitím elektrického pole stejnosměrného proudu ke vzorku wolframového drátu o průměru 1,5 mm a délky 350 mm. Při pokusech se měnil počet průchodů roztavené zóny, intenzita a směr elektrického pole. Výsledky experimentu byly hodnoceny měřením poměru rezistivity vzorků wolframového drátu při pokojové teplotě a při teplotě kapalného helia ($\rho_{298\text{ K}} / \rho_{4,2\text{ K}}$) - viz obr. 3.



Obr. 3 Rafinace wolframu elektronovým zonálním tavením v kombinaci s elektropřenosem

- 1 - $E=0 \text{ V.cm}^{-1}$
- 2 - $E=0,125 \text{ V.cm}^{-1}$
- 3 - $E=0,25 \text{ V.cm}^{-1}$

Z obr. 3 je vidět, že přídatné stejnosměrné elektrické pole ve všech případech zlepšuje rafinaci wolframu, poměr rezistivity vzrůstá. Pozitivně působí rovněž zvýšení intenzity elektrického pole z 0,125 na 0,250 V.cm^{-1} , což odpovídá proudové hustotě 500 a 1000 A.cm^{-2} . Avšak pozitivní účinek přídatného pole se projevuje pouze při jeho orientaci proti směru pohybu zóny. Pole orientované souhlasně s pohybem zón se projeví na čistotě W dokonce negativně.

Byla prováděna rafinace ceru elektropřenosem v kombinaci s elektronovým zonálním tavením. Při pouhém elektropřenosu při 700 až 750 °C se příměsi Fe, Cu, Si a O přemísťují k anodě. Při zonálním tavení ceru bez elektropřenosu se příměsi Cu, Si a Fe přesouvají v souladu s jejich rozdělovacími koeficienty ($k < 1$) na konec ingotku.

Lze konstatovat, že elektropřenos jako metoda rafinace může být dostatečně účinný pro odstranění pouze některých příměsí z tuhých kovů. Dává však pozitivní výsledky při rafinaci celé řady kovových tavenin pokud zamezíme konvekci, vznikající v kovových taveninách při vysoké intenzitě elektrického pole. Jedním z nedostatků elektropřenosu je jeho malá produktivita. Proto se elektropřenos používá přednostně pro rafinaci malých množství kovů, u nichž je požadován velmi vysoký stupeň čistoty.

RAFINACE LÁTEK POMOCÍ DIFUZE

Dělení plyných látek difuzí a termodifuzí

Při dělení a čištění plyných látek může být využito jejich **rozdílné rychlosti difuze přes porézní přepážky (membrány)**. Na jedné straně přepážky se koncentrují plyny s vyšší rychlostí difuze, na druhé straně s nižší difuzní rychlostí. Mnohonásobné opakování tohoto procesu v komoře s velkým počtem porézních přepážek umožňuje dosáhnout vysoký stupeň rozdělení plynů.

Při nízkých koncentracích plynů difundujících přes porézní přepážky, kdy rozměry pórů jsou malé ve srovnání s délkou volné dráhy molekul, je poměr hodnot rychlostí difuze libovolných plynů A a B při dané teplotě a tlaku nepřímo úměrný poměru hustot ρ těchto plynů nebo jejich molárních hmotností. Tedy, čím je těžší plyn, resp. větší jeho molární hmotnost, tím pomaleji bude difundovat přes porézní přepážku a tím nižší bude jeho koncentrace za přepážkou.

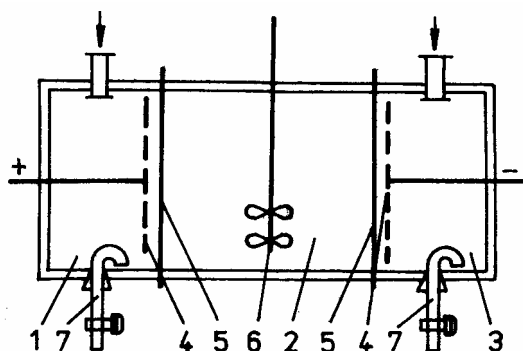
Další formou využití difuzních procesů k dělení plyných látek je **termodifuze**. Budeme-li nádobu se směsí plynů na jedné straně ohřívat a na druhé straně ochlazovat, dojde k rozdílu mezi složením směsi v horké a chladné zóně. Rozdíly ve složeních budou tím větší, čím vyšší bude teplotní gradient mezi oběma zónami. V horké zóně budou soustředěny komponenty s nižší molární hmotností a naopak.

Difuze přes porézní přepážky (**difuzní kaskády**) a termodifuze jsou v praxi použitelné zejména např. při dělení izotopů ve formě plyných sloučenin, např. $^{235}_{92}\text{UF}_6$ od $^{238}_{92}\text{UF}_6$ v obohacovacím procesu (a to i přesto, že zde bývá aplikována ultracentrifuga).

Vysokonapěťová elektrodialýza

Vysokonapěťovou elektrodialýzou nazýváme proces hlubokého čištění látek, např. elektrolytů, z nichž vylučujeme příměsi zavedením vnějšího stejnosměrného elektrického pole o vysokém napětí. **Princip elektrodialýzy** je založen na urychlení difuze iontů přes polopropustnou přepážku. Stejnosměrné elektrické pole umožňuje výrazné zvýšení stupně a rychlosti čištění látek.

Na obr. 4 je schematicky znázorněn řez **elektrodialyzátorem**, který je tvořen nádobou rozdělenou membránami nebo diafragmou na tři komory. Přepážky jsou propustné pro elektrolyt a nepropustné pro tuhou rafinovanou fázi. Do střední komory se umístí suspenze rafinované látky ve vodě a do krajních komor čistá voda a elektrody. Po zavedení stejnosměrného vnějšího elektrického potenciálu na jednotlivé elektrody pronikají anionty ze střední komory přes membránu ke kladně nabitě elektrodě a kationty k záporně nabitě elektrodě. Přitom v katodové komoře dochází k tvorbě zásad, v anodové se hromadí kyseliny. Podle jejich stupně nasycení v bočních komorách se roztoky z nich vypouštějí a komory se znovu plní čistou deionizovanou vodou. Toto umožňuje rychlejší odstranění příměsí z elektrolytů ze střední komory.



Obr. 4 Schéma tříkomorového elektrodialyzátoru
1- anodová komora, 2 - střední komora,
3 - katodová komora, 4 - platínová elektroda,
5 - diafragma, 6 - míchadlo, 7 - uzávěr

Proces elektrodialýzy probíhá dostatečně rychle a účinně při potenciálovém gradientu 150 až 250 V.cm⁻¹ a při celkovém napětí na svorkách elektrodialyzátoru 1500 až 1800 V. Proud obvykle nepřesahuje jednotky ampérů. **Účinnost procesu** závisí nejen na velikosti přivedeného napětí, ale i na rychlosti výměny vody v komorách. Při vysokých koncentracích iontů v anodové či katodové komoře může docházet ke zpětné difuzi do střední komory. U slabých elektrolytů závisí účinnost rovněž na stupni disociace elektrolytu. Účinnost vysokonapěťové dialýzy může být zvýšena např. použitím elektrodialyzátoru s pěti komorami, kde další dvě malé komůrky slouží jako sběrače vylučovaných a odstraňovaných iontů příměsí, čímž se zamezí zpětné difuzi.

Vysokonapěťová elektrodialýza bývá využívána při rafinaci řady látek jako např. SiO₂, TiO₂, NiCO₃, MgO od příměsí přítomných v elektrolytech jako jsou sulfáty, chloridy - NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂. Čištění od příměsí nerozpustných ve vodě jako jsou Fe, Al, Cu aj. se provádí za použití komplexotvorných látek, které selektivně převádějí příměs do rozpustného stavu. V biologické aplikaci jsou dialyzační jednotky např. součástí umělé ledviny.

SELEKTIVNÍ SRÁŽENÍ, OXIDACE A REDUKCE

Při selektivním srážení z roztoků těžce rozpustných sloučenin je posloupnost jejich vylučování určena hodnotami změn izobarických potenciálů procesu. V první řadě se budou srážet ty kovy, u nichž tvorba těžce rozpustných sloučenin je provázena maximálním úbytkem volné energie nebo izobarického potenciálu ΔZ° .

Nechť složky A a B nacházející se v roztoku, tvoří těžce rozpustnou sloučeninu A_mB_n podle reakce



Rovnováha reakce při dané teplotě se ustaví za podmínky, že součet izobarických potenciálů výchozích látek je roven izobarickému potenciálu konečného produktu. Izobarický potenciál tuhé fáze A_mB_n bude probíhat tak dlouho, dokud aktivity (koncentrace) výchozích látek A a B v roztoku (nebo tavenině) nebudou splňovat podmínku

$$m \Delta Z_A^\circ + m R T \ln a_A + n \Delta Z_B^\circ + n R T \ln a_B = \Delta Z_{A_mB_n}^\circ \quad (3)$$

kde ΔZ° je změna standardního izobarického potenciálu, a_A , a_B aktivity složek, přičemž aktivitu tuhé fáze (sloučeniny) A_mB_n považujeme za jednotkovou. Závislost mezi aktivitami výchozích látek v roztoku při rovnováze s vyloučenou málo rozpustnou sloučeninou vyjadřuje rovnice

$$\ln a_A = \frac{(\Delta Z_{A_mB_n}^\circ - m \Delta Z_A^\circ - n \Delta Z_B^\circ)}{n R T} - n \ln \frac{a_B}{m} \quad (4)$$

Z rovnice dále plyne:

$$a_A^m a_B^n = \exp\left(\frac{\Delta Z_{A_mB_n}^\circ - m \Delta Z_A^\circ - n \Delta Z_B^\circ}{R T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta Z_p^\circ}{R T}\right) \quad (5)$$

kde a_A^m, a_B^n - sklon k rozpustnosti dané sloučeniny, tj. stabilita dané sloučeniny,
 ΔZ_p° - změna izobarického potenciálu reakce v standardních podmínkách.

Je zřejmé, že čím větší bude absolutní hodnota standardního izobarického potenciálu reakce tvorby těžce rozpustné sloučeniny, tím menší bude i rozpustnost vznikající sloučeniny.

Jako příklad uvádíme reakce tvorby hydroxidů, poněvadž pro většinu kovů jsou těžce rozpustnými sloučeninami - viz tab. 4



Při srážení hydroxidů kovů z roztoků se bude nejprve vylučovat hydroxid kovu s nejmenší hodnotou pH (kyselejší roztok) a s nejnižší rozpustností. Tato zákonitost, určující posloupnost srážení solí, platí i pro další sloučeniny. Při srážení dvou solí z roztoku se stejným aniontem platí, že poměr obsahů dvou izomorfne se srážejících látek v tuhé fázi je úměrný poměru koncentrací těchto látek v roztoku.

Tab. 4 Rovnovážné hodnoty pH tvorby hydroxidů některých kovů

Reakce hydrolýzy	ΔZ_p° [kJ.g _{ekv.}]	$a_A^m a_B^n$	Rozpustnost [mol.l ⁻¹]	pH
$\text{Co}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-77,5	$3,0 \cdot 10^{-41}$	$5,7 \cdot 10^{-11}$	1,0
$\text{Sb}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-73,2	$4,0 \cdot 10^{-42}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	1,2
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-72,0	$5,0 \cdot 10^{-26}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	1,4
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-71,2	$4,0 \cdot 10^{-38}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	1,6
$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-62,4	$1,9 \cdot 10^{-33}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	3,1
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-57,8	$6,3 \cdot 10^{-33}$	$6,3 \cdot 10^{-9}$	3,9
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-57,8	$5,6 \cdot 10^{-20}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	4,5
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-46,5	$4,5 \cdot 10^{-17}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	5,9
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-39,4	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	7,1
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-32,2	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	8,4

ΔZ_p° - změna standardního izobarického potenciálu reakce hydrolýzy

pH - vodíkový faktor tvorby hydrátů, závisející na individuálních vlastnostech kovu a na aktivitě iontů srážejícího se kovu v roztoku

$a_A^m a_B^n$ - stabilita sloučeniny

Selektivní redukci nebo oxidaci, tj. převedením iontů na nižší nebo vyšší mocenství, je možné zvýšit rozdíly vlastností blízkých prvků, např. usnadnit přechod jednoho z prvků do roztoku nebo snížit jeho prchavost ve srovnání s druhým prvkem. Např. při extrakci tetrachloridu germania GeCl_4 pomocí kyseliny solné lze dokonce extrahovat všechny příměsi kromě AsCl_3 . Rozpustnost arsenu se však značně zvýší, převedeme-li iont As^{3+} oxidací na As^{5+} , což lze realizovat přidáním chloru nebo kyseliny dusičné. Vznikající AsCl_5 je již prakticky dokonale rozpustný v koncentrované kyselině chlorovodíkové.

Při dělení zirkonia od hafnia se využívá rozdílné prchavosti ZrCl_4 a ZrCl_3 . Při ohřevu ZrCl_4 , obsahujícího příměs HfCl_4 s práškovým zirkoniem ve vakuu na 400 až 450 °C se většina tetrachloridu zirkonia redukuje na poměrně málo prchavý ZrCl_3 . HfCl_4 se neredukuje a zároveň s částí nevyredukovaného ZrCl_4 může být získán ve formě hafniového koncentráту s poměrem Hf : Zr > 10. Ve zbývajícím ZrCl_3 se poměr Hf : Zr sníží ze 2 na 0,05. ZrCl_3 můžeme pak převést při 550 °C zpět na ZrCl_4 , který bude obsahovat méně hafnia než měl původní vzorek.

Selektivní oxidace a redukce kovů, jejich oxidů či jiných sloučenin při klasických pyrometalurgických redukčních i rafinačních procesech, včetně dezoxidačních pochodů při rafinačním tavení kovů a slitin, jsou obecně známy z teorie hutnických procesů.

ODSTRAŇOVÁNÍ PLYNŮ Z KOVŮ

Při výrobě čistých kovů je nutno věnovat zvýšenou pozornost nejen přítomnosti plynů v nich, ale i metodám a prostředkům snižování koncentrace plynů rozpuštěných v kovech. Přítomnost plynů N_2 , O_2 , H_2 , ale také uhlíku i dalších intersticiálních příměsí v kovech i ve velmi nepatrných množstvích silně negativně ovlivňuje fyzikální a mechanické vlastnosti kovů, zejména plasticitu a křehkost, např. U, Ti, Zr, V, Ta, Cr, W, Mo. V elektrovakuových přístrojích pracujících ve vysokém vakuu 10^{-3} až 10^{-6} Pa a při vysokých teplotách se proto často uplatňují jako konstrukční materiály kovy např. Cu, W, Mo, Ta, v nichž jsou bezpodmínečně požadovány maximálně přípustné obsahy plynů.

Plyny v kovech

Povaha plynů přítomných v kovech, tj. charakter a pevnost vazby plynů s kovy, může být různá:

- **adsorpce plynů** povrchem kovů (fyzikální adsorpce a chemisorpce),
- **rozpouštění plynů** v kovech,
- **chemické reakce** plynů s kovy.

Difuze plynů je proces vedoucí k rovnovážnému stavu vyrovnáváním parciálního tlaku plynu v kovu, a to jak v pevném stavu, tak při tavení v daném prostředí. Rychlost difuze plynů v kovech pro dvouatomové plyny kyslík, vodík a dusík je nepřímo úměrná tloušťce vrstvy kovu, přes kterou prochází plyn. Se zvýšením teploty a tlaku plynu rychlost difuze vzrůstá. Tvorba oxidických a jiných vrstev mění závislost difuze na tlaku. Při vytvoření kompaktní "ochranné" vrstvy na povrchu kovu difuze na tlaku již nezávisí.

Difuze plynů probíhá přednostně a bezprostředně **krystalickou mřížkou kovu**, nikoli po hranicích zrn. Plyny, difundující do kovů, jsou schopny se v nich rozpouštět. Zabudovávají se do mřížky za tvorby tuhých roztoků většinou intersticiálních. Ve většině případů je rozpouštění plynů v kovech endotermickým procesem, proto se rozpustnost plynů v kovech obvykle zvětšuje se zvýšením teploty. Při ochlazování kovů se z nich plyny naopak vylučují, což způsobuje řadu potíží jak při krystalizaci (bublinatost apod.), tak při transformacích v pevném stavu (vločky v oceli aj.).

Závislost izobarické rozpustnosti dvouatomových plynů v kovu na teplotě popisuje rovnice:

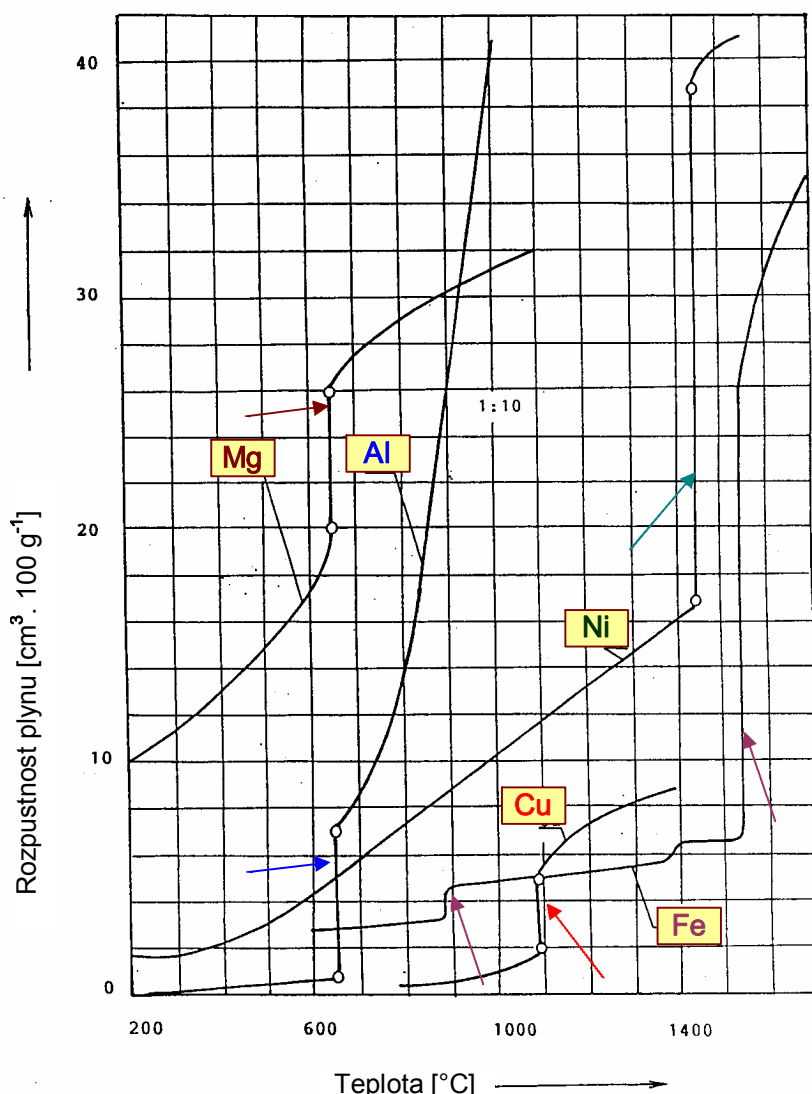
$$s = konst. \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{2 R T}\right) \quad (7)$$

a závislost rozpustnosti na tlaku významná **Sievertsova rovnice**

$$s = konst. \sqrt{p} \quad (8)$$

kde ΔH_s - molární entalpie rozpouštění plynu
 s - rozpustnost plynu
 p - parciální tlak plynu nad taveninou.

Druhá odmocnina u parciálního tlaku p v rovnici (8) vyjadřuje disociaci molekuly plynu na dva atomy. Pro molekulu s třemi atomy se v rovnici (8) použije 3. odmocnina atd. Proces rozpouštění plynu může probíhat při kladných i záporných hodnotách entalpie rozpouštění ΔH_s , tj. může být buď endotermický, nebo exotermický. Při endotermickém procesu rozpouštění se s rostoucí teplotou rozpustnost plynu v kovu zvyšuje - viz obr. 5.



Obr. 5 Závislost rozpustnosti vodíku v některých kovech na teplotě (případ endotermického procesu rozpouštění).

Šipky označují skokovou změnu rozpustnosti vodíku při fázové (alotropické) přeměně daného kovu.

V roztaveném stavu rozpouští většina kovů **kyslík**, který tvoří oxidy např. mědi, kobaltu, stříbra, vanadu, titanu atd. Kyslík se však nerozpouští v ušlechtilých kovech ve zlatě, rtuti a platině. Oxidace kovů může nastávat i v důsledku

reakcí s parami H₂O nebo dalšími plyny CO, CO₂, SO₂. Složitější plyny, obsahující kyslík, disociují před rozpouštěním v kovu na atomy. Při ochlazování kovu se přebytek kyslíku vylučuje jako oxid nebo jako volný plyn, např. u stříbra.

Dusík se přednostně v kovech rozpouští již při nízkých teplotách. Při vysokých teplotách tvoří nitridy s kovovými prvky Fe, Mn, Al, Mg, Cr, V, W, Mo, Zr, Ti ... Při teplotách pod 1200 °C se dusík téměř nerozpouští v Cu, Ni, Co. Hliník je schopen při 700 °C rozpustit 1 cm³ dusíku ve 100 g kovu, což představuje cca 1,2 · 10⁻³ hmotn. % dusíku v Al. Nitridy, tvořící se v kovech, lze rozdělit na tři typy:

- iontové (Li₃N, K₃N, Be₃N₂, Ca₃N₂)
- kovalentní (AlN, BN, Si₃N₄)
- příměsové (TiN)

Vodík se rozpouští ve všech technicky důležitých kovech a je jediným plynem, difundujícím v kovech při pokojové teplotě. Před rozpouštěním molekula vodíku disociuje na atomární plyn. Rozpustnost H₂ v kovech (cm³/100 g kovu) je teplotně závislá - viz obr. 5, z něhož je patrné, že se rozpustnost vodíku při teplotě tání kovů mění skokem. Charakteristické typy reakcí vodíku s kovy jsou:

- tvorba tuhých roztoků - Fe, Cu, Al, Ni, Co, Cr, Mo, Ag, Pt
- tvorba exotermických hydridů, ve kterých se vodík vyskytuje ve formě kladného iontu - TiH₂, LaH₃, NbH, TaH, PdH, VH
- tvorba exotermických hydridů s kovy I. a II. skupiny - NaH, CaH₂, BaH₂, LiH
- endotermické kovalentní hydridy - B₂H₅, SiH₄, TeH₂

METODY ZKOUŠENÍ ČISTÝCH MATERIÁLŮ

1 Analytické metody

Metody analytické chemie zaujímají důležité místo při kontrole čistoty a kvality kovů, slitin a sloučenin. Hlavním úkolem při analýze čistých látek je **kvalitativní a kvantitativní určení obsahu přítomných příměsí a doprovodných prvků** s maximální přesností. Analytické metody se staly tak nejen prostředkem kontroly, ale též nedílnou součástí každé výzkumné nebo průmyslové výrobní praxe vůbec, a to i v jiných oblastech než v ryze chemické výrobě.

Níže budou krátce charakterizovány soudobé metody chemických analýz čistých kovů. Maximální účinnosti analýz lze dosáhnout kombinovaným použitím různých chemických analytických metod stanovení obsahu prvků, což je včetně jejich citlivosti uvedeno v tab. 5.

Analytické stanovení obsahu prvků ve vzorcích můžeme rozdělit na tyto etapy:

- **odběr, úprava a rozklad vzorků**
- **dělicí operace** na **chemické cestě** nebo na základě různých **fyzikálních principů**
- vlastní **stanovení obsahu příměsí**, měření určité vybrané fyzikální nebo chemické vlastnosti

Tab. 5 Přehled rozmezí použitelnosti některých analytických metod

Metoda	Rozmezí použitelnosti (řádově %)
Gravimetrie, titrace	100 až 10^{-2}
Polarografie	1 až 10^{-5}
Emisní spektroskopie	1 až 10^{-6}
Plamenná spektrofotometrie	1 až 10^{-8}
Absorpční spektrofotometrie	1 až 10^{-6}
Atomová absorpční fotometrie	1 až 10^{-8}
Fluorimetrie	1 až 10^{-8}
Hmotnostní spektrometrie	10^{-3} až 10^{-10}
Aktivační analýza	10^{-3} až 10^{-12}

2 Gravimetrie a titrace

Princip **gravimetrie** (vážková analýza): Stanovovaná složka zkoumaného vzorku se převádí v málo rozpustný reakční produkt, jehož množství se po převedení na látku definovaného složení vysoušením nebo vyžiháním zjistí vážením.

K oddělení hledané složky může dojít

- vyluhováním vodou nebo jiným rozpouštědlem
- vypuzením stanovované složky zvýšením teploty (žiháním, kalcinací)
- elektrolytickým vyloučením kovů na platinové katodě nebo anodě

Titrační metody jsou založeny na odměřování objemu roztoku o známé účinnosti odměrného roztoku, který po malých podílech přidáváme k roztoku stanovované látky, pokud nedosáhneme **bodu ekvivalence**, tj. stavu, při kterém jsme přidali takový objem odměrného roztoku, který je teoreticky zapotřebí k reakci se stanovovanou látkou.

Podle typu reakce je rozdělujeme na

- titrace acidobazické
- titrace redukčně - oxidační

- titrace založené na tvorbě komplexů a málo disociovaných sloučenin
- titrace srážecí

3 Polarografie

Polarografie je elektrochemická metoda, při níž sledujeme závislost elektrického proudu na napětí přivedeném na dvojici elektrod ponořených do elektrolyzovaného roztoku. Jedna z nich je dokonale polarizovatelná, zpravidla je to rtuťová kapková elektroda, která zaručuje dokonalou reprodukovatelnost měření. Základem metody je vznik difuzního proudu, jehož velikost je úměrná obsahu látky v analyzovaném roztoku. Velikost difuzního proudu se eviduje na **polarogramu**, kde vznikají tzv. **polarografické vlny**, jejichž poloha charakterizuje druh látky obsažené v roztoku a umožňuje její kvalitativní stanovení. Výška vlny pak určuje množství látky, obsažené v roztoku - kvantitativní stanovení. Polarografická analýza má tyto přednosti:

- umožňuje současně stanovit několik složek v roztoku, a to kvalitativně i kvantitativně
- je objektivní, velmi přesná, citlivá, dobře reprodukovatelná
- k analýze stačí malé množství roztoku (0,005 ml)
- spotřeba chemikálií je minimální.

4 Emisní spektrální analýza

Emisní spektroskopie (ES) zahrnuje metody založené na spontánní emisi částic (atomů) analyzované látky přijetím nezářivé energie (např. tepelné), které tím přejdou do vybuzeného stavu. Při přechodu z vybuzeného stavu do stavu energicky nižšího (např. základního) vyzáří částice charakteristické kvantum energie, které je registrováno jako emisní čára o určité vlnové délce. Absolutní hodnota kvanta (vlnová délka emisní čáry) je dána kvalitativním charakterem částic, intenzita pak jejich koncentrací. Rozlišujeme **emisní atomovou spektrometrii** (EAS), založenou na emisi záření elektroneutrálních atomů nebo iontů a **emisní molekulovou spektrometrii** (EMS), založenou na emisi záření molekul nebo radikálů. EAS se dále dělí na spektrometrii v oblasti optických spekter (vakuová ultrafialová oblast od 100 do 200 nm, ultrafialová oblast od 200 do 380 nm, viditelná oblast od 380 do 760 nm a infračervená oblast nad 760 nm) a spektrometrii rentgenového záření 0,01 až 10 nm.

Při analýze používáme zařízení skládající se z budícího zdroje, spektrometru pro oddělení jednotlivých frekvencí, soustavy čoček nebo zrcadel, zprostředkující vedení záření ze zdroje do spektrálního přístroje, detektoru, s jehož pomocí měříme tok záření připadající na jednotlivé frekvence a konečně, slouží-li jako detektor fotografická citlivá vrstva, pomocné vyhodnocovací zařízení - projektory, čárové fotometry, mikroskopy. Podle přiváděné energie rozdělujeme budící zdroje na plamenové a elektrické. U plamenových zdrojů přivádíme analyzovanou látku ve formě aerosolu do plamene plyných paliv, které spalujeme v kyslíku nebo na vzduchu. Elektrickým zdrojem záření je nízkoteplotní plazma elektrického výboje vybuzené v obloukovém, jiskrovém nebo vysokofrekvenčním generátoru (stejnoseměrný oblouk má teplotu 5500 až 6500 °C). Spektrometry vyráběné komerčně různými firmami jsou schopny určit najednou až 20 analyzovaných prvků v matrici, např. v hliníku umožňují stanovit obsahy prvků Cu, Fe, Si, Mn, Mg, Zn, Ni, Cr, Ti, Pb, Bi, Sn, Be, V, Ca, B, Ga, Zr, Cd.

5 Absorpční spektrofotometrie

Absorpční spektrofotometrie (AS) je analytická metoda založená na absorpci elektromagnetického záření ve viditelné a ultrafialové oblasti spektra. Měřená látka absorbuje charakteristická kvanta energie elektromagnetického vlnění, čímž se zvýší obsah

vnitřní energie částic látky, atomů nebo molekul. Látkou neabsorbované záření dopadá na detektor, který přeměňuje energii záření na elektrický proud. Odečtený signál musí být v definovaném vztahu k zářivému toku dopadajícímu na detektor - fotonku a tím i k absorbanci, aby bylo možno využít lineárního vztahu této veličiny ke koncentraci (Lambertův - Baerův zákon absorpční spektroskopie).

K měření světelné absorpce se používají **fotoelektrické metody** - měření fotoelektrických proudů, které vznikají dopadem záření prošlého absorbujícím prostředím na detektor ve viditelné či ultrafialové oblasti, nebo **kolorimetrické metody** - vizuální porovnání zabarvení zkoumaného roztoku se zabarvením roztoku o známém složení. Přístroje pro měření absorpce se skládají ze zdroje záření, což bývá deuteriová nebo halogenová výbojka, monochromátoru, filtru, mřížky a hranolu, sloužícího k rozkladu polychromatického záření na sled jednotlivých vlnových délek, dále z kolimátoru (vymezení paprsku), kyvet s měřenými roztoky, čidel (fotonky, diody, násobiče), zesilovače a vyhodnocovacího zařízení. Fotometricky můžeme stanovit až 80 prvků. Metoda je rychlá, citlivá a vhodná pro stanovení stopových koncentrací (řádově ppm).

6 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

AAS je založena na sledování **absorpce atomových spekter volnými atomy v plynném stavu**, nejčastěji v plameni. Z Kirchhoffova zákona je známo, že volné atomy v plynném stavu jsou schopny absorbovat záření těch vlnových délek, které samy vyzařují. Vzorek se v plameni, event. některou bezplamenovou technikou, např. v elektricky vyhřívané uhlíkové kyvetě, vypaří a atomizuje. Plynná plazma je potom vystavena interakci s emisním zářením analyzovaného prvku (monochromátorem vybranou emisní linií daného prvku) vysílaného zdrojem - dutou katodou. Detektorem je indikován tok monochromatického záření zeslabený absorpcí atomy, který je úměrný koncentraci analyzovaného prvku ve vzorku. Touto metodou lze za vhodně zvolených experimentálních podmínek kvantitativně stanovit téměř všechny kovové prvky periodické soustavy. Pro svou rychlost, citlivost, přesnost a specifickou, s jakou umožňuje stanovit celou řadu prvků, se AAS stále více uplatňuje v moderněji vybavených analytických laboratořích nejrůznějších průmyslových oborů.

7 Fluorescenční spektroskopie

Fluorescenční spektroskopie zahrnuje metody založené na měření fluorescenčního záření vysílaného analyzovanou látkou. Společným rysem těchto metod je primární absorpce energie, která zvýší celkovou vnitřní energii molekul, popř. atomů analyzované látky a je jimi potom vysílána jako sekundární fluorescenční záření. Podle absolutní hodnoty energetických kvant fluorescenčního záření lze fluorescenční metody rozdělit na:

- **rentgenovou fluorescenční spektrometrii**. K vybuzení charakteristického záření se používá rentgenové lampy nebo svazku elektronů urychlovaných napětím řádově 10 kV. Analyzovat lze prvky s protonovým číslem vyšším než 11. Měří se závislost intenzity fluorescenčního záření látky na příslušné vlnové délce - kvalitativní analýza, i na její koncentraci - kvantitativní analýza. Jako detektory se používají scintilační detektory, plynové proporcionální detektory nebo křemíkové příp. germaniové polovodičové detektory. Komerčně vyráběné analyzátory mají až 30 kanálů, pracují automaticky a velmi rychle. Vysoký výkon rentgenové lampy umožňuje vybuzení záření prvků v koncentracích řádově 10^{-3} %. Běžně analyzovanými prvky jsou Fe, Mn, Si, Ca, Mg, Al, P, Cr, Ti, Na, K, Ba, Zn, Cu, Ni, V, S, Co, W, Mo, Nb, Ta.
- **atomovou fluorescenční spektrometrii** (AFS). Pracuje se ve viditelné a ultrafialové oblasti spektra.

- **fluorimetrii** - analyzovanou částicí je molekula. Zdrojem ultrafialového záření bývá obvykle rtuťová vysokotlaková výbojka.

8 Lokální mikroanalýza

Lokální mikroanalýza slouží ke studiu chemického složení mikroobjemů uvnitř nebo na povrchu. Používá se speciálních, většinou spektrálních analytických metod, jakými jsou elektronová mikroanalýza, Augerova spektrometrie, hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů, hmotnostní spektrometrie iontového pole, elektronově indukovaná desorpce aj. Principem většiny těchto metod je, že fokuzovaný svazek budicího záření nebo částic dopadá v analyzovaném místě na vzorek a vyvolává různé fyzikální efekty, které se pak detekují a analyzují. Budicí svazek mohou tvořit urychlené elektrony, ionty, protony, fotony rentgenového, viditelného nebo ultrafialového záření. Pro analýzu mohou být využity vybuzené elektrony o různých energiích, charakteristické rtg. záření, sekundární ionty atd.

Elektronový mikroanalýzátor - vakuový rentgenový spektrometr s energetickou disperzí, doplněný rastrovacím elektronovým mikroskopem. Fokuzovaný svazek elektronů dopadá na určené místo vzorku a vyvolává v něm charakteristické rtg. záření. Použitelnost pro prvky od proton. čísla 4 (berylia) výše.

Augerova elektronová spektrometrie (AES) - analýza elektronů emitovaných při vzájemné interakci ionizujícího záření nejčastěji elektronů se vzorkem. Augerova spektrometrie se vyznačuje obzvláště dobrým hloubkovým rozlišením (0,5 až 2,0 nm). Slouží k rozlišení mikronehomogenity pouze v tenké vrstvě na povrchu vzorku.

Hmotnostní spektrometrie - metoda umožňující rozdělit jednotlivé součásti vzorku ve formě ionizovaných částic, schopných samostatné existence v plynné fázi. Jde o dvourozměrné dělení jednak podle hmotnosti složek, jednak podle jejich koncentrace ve vzorku. Dělicí proces probíhá v elektrických a magnetických polích hmotnostního spektrometru. K ionizaci mikroobjemu vzorku dochází např. nárazem elektronů, vysokofrekvenčním jiskrovým výbojem nebo laserem. Na fotocitlivé desce jsou registrována spektra čar, kde každé linii odpovídá určitý izotop prvku (kvalitativní analýza). Kvantitativní analýza se provádí spektrometricky nebo metodou poslední viditelné čáry na fotodesce ze série spekter o postupně se snižující intenzitě expozice. Hmotnostní spektrometrie pevných látek umožňuje stanovit najednou až 75 prvků.

U **hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů** (metoda SIMS) dochází ke vzniku volných iontů z tuhých látek bombardovaných primárními ionty. Při pevně stanovených parametrech primárních iontů jsou emitované sekundární částice charakteristické pro celkové složení povrchových vrstev zkoumaného vzorku. Tato metoda umožňuje analýzu kovových vodivých, polovodivých i nevodivých materiálů a stanovení izotopového složení. Lze jí dokázat všechny prvky periodického systému. Absolutní citlivost metody je 10^{-16} až 10^{-19} g a lze ji použít v koncentračním rozmezí 1 až 10 %.

9 Radiometrické metody

Radiometrické analytické metody jsou založeny na přímé úměrnosti mezi hmotností radioizotopu a intenzitou záření, které izotop vyzařuje. Radioizotop může být v analyzované látce obsažen, pak jde o **radiometrickou titraci** nebo o **metody izotopického zředování**. Radioizotop lze ve vzorku též vytvořit uměle, pak se jedná o metody **aktivační analýzy**. Další skupina metod je založena na měření intenzity externího radioaktivního záření po jeho absorpci nebo rozptylu zkoumanou látkou.

Radiometrické analytické metody jsou jednoduché a rychlé, selektivní, neobyčejně citlivé a pracují bez porušení vzorku (nedestruktivní analýza). Jsou výhodné pro stanovení stopových množství nečistot ve vysoce čistých materiálech, např. v polovodičích, v

konstrukčních materiálech jaderných reaktorů a kosmických materiálech nebo také v biologických materiálech. Při analýze měříme záření, které emitují látky samy, popř. emituje jejich radionuklid vzniklý aktivací, nebo měříme změny vnějšího záření (α , β , γ , neutronového) po jeho absorpci nebo zpětném rozptylu analyzovanou látkou, anebo se jedná o využití ionizace, kterou radioaktivní záření způsobuje. Jako detektory jednotlivých typů záření se uplatňují ionizační komora, Geigerův - Müllerův počítáč, scintilační sonda s fotonásobičem pro α částice - scintilátor ZnS (Ag), pro β - záření NaI(Tl), pro γ - záření krystal antracenu a polovodičové detektory Si(Tl), Ge(Tl) s thalliem.

Metody založené na rozptylu a absorpci záření. Zdrojem záření bývá ^{242}Cm (poločas rozpadu 162 dní) nebo ^{241}Am (458 roků); oba jsou vhodné k určování lehčích prvků. Jako zářiče γ se používají radionuklidy ^{90}Sr / ^{90}Y , které slouží pro analýzu binárních a vícekomponentních slitin. Pomocí zářiče ^{170}Tm lze stanovit popelnatost uhlí. Neutronová analýza používá jako zdroje rychlých neutronů ^{241}Am / Be, ^{226}Ra / Be, ^{210}Po / Be.

Radionuklidová rentgenofluorescenční analýza - metoda se zakládá na excitaci a detekci charakteristického rtg. záření. Jako vhodné zářiče slouží např. ^{90}Sr / ^{90}Y , ^{147}Pm , ^{204}Tl , ^{85}Kr , ^3H ; jako materiál terčíku se používá C, Cu, Ag, Au, Al, Sn. Pro stanovení lehkých prvků se osvědčily tritiové zdroje $^3\text{H}/\text{Zr}$ a $^3\text{H}/\text{Ti}$. V současné době se vyrábějí rentgenofluorescenční analyzátoři se dvěma radionuklidovými zdroji, např. se zdrojem ^{239}Pu , který je vhodný pro stanovení Pb, Cu, Zn, Mn, Cr, Fe, Co, Ni a se zdrojem ^{109}Cd ke stanovení Mo, Nb, Zr. Radiorentgenofluorescenční analýza má široké uplatnění v hornictví, např. pro kontrolu vytěžených rud, ve flotačních úpravárnách, v metalurgii oceli i neželezných kovů při mezí citlivosti až 0,001 %.

Metody založené na měření přirozené aktivity v přírodě se nacházejících radioaktivních izotopů prvků s dlouhým poločasem rozpadu: K, Rb, In, La, Sm, Re, Ru, Th, U, Rn, Ac, C, Po, Zr, Sn, W, Bi. Na podobném principu je založeno měření exhalací radonu z podloží aj.

Radioaktivační analýza - analyzovaný prvek příměsi se aktivuje stejně jako stabilní izotopy prvků obsažených ve vzorku na umělé radioaktivní izotopy jadernou reakcí po ozáření neutrony, protony, deuterony, tritony, heliony nebo vysokoenergetickými kvanty. Vzniklé radioizotopy se vzájemně liší poločasem rozpadu, druhem a energií záření. Podle toho lze nejen identifikovat jednotlivé prvky, ale stanovit i jejich množství.

Největší význam má neutronová aktivační analýza (NAA). Při ozáření tokem neutronů dojde k jejich zachycení atomovými jádry. Při zachycení jednoho neutronu má nově vzniklé nestabilní jádro stejné pořadové číslo, ale je těžší o jednu hmotnostní jednotku. Po určité době existence (10^{-20} až 10^{-12} s) se jádro stabilizuje vyzářením jednoho fotonu, protonu, částic alfa nebo dvou neutronů. K aktivaci se používají radioizotopové neutronové zdroje, neutronové generátory, anebo nejčastěji jaderné reaktory s tokem neutronů 10^{15} až $10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$, které jsou vybaveny experimentálními kanály pro vkládání vzorků určených k ozařování. Provádí-li se analýza bez porušení vzorků, hovoříme o instrumentální aktivační analýze (IAA). Tato metoda má široké uplatnění při analýze nejrůznějších materiálů (vysoce čistých kovů, hornin, biologických materiálů, potravin atd.) zvláště při stanovení prvků přítomných v základní látce ve stopových koncentracích. Aktivaci v reaktoru lze pro radiometrická měření získat radioizotopy všech prvků důležitých v hutnictví: Mn (10^{-11}g), Na, Cu, Al, As, Sb, Ga, V, Ta, W, Au (10^{-10}g), Cd, Zn, Ba, Ni, Co, P, U (10^{-9}g), Ag, Hg, Tl, Te, Cr, Mo, Zr (10^{-8}g). Dobře se stanovují také ve zkoumané látce přítomné lantanoidy a prvky skupiny platiny, neboť mají velké aktivační účinné průřezy. Ozáření vzniklé radionuklidy emitují ve většině případů β záření o různých energiích, mají různé poločasy rozpadu a jejich aktivita se často liší až o několik řádů.

Koncentrační gradienty a segregační mikronehomogenity vzniklé při krystalizaci kovů a indikované pomocí radionuklidů se zjišťují nedestruktivně šterbinovou metodou a destruktivně sekční metodou. Dokumentace rozložení značených atomů (markerů) se indikuje i autoradiograficky.

10 Stanovení plynů v kovech

Obsahy plynných příměsí nebo jejich reakčních produktů s jinými prvky v kovech mohou nepříznivě ovlivnit vlastnosti materiálů. V taveninách kovů i v tuhých kovech se plyny jako kyslík, dusík, vodík, ale rovněž uhlík vyskytují buď jako intersticiální tuhé roztoky nebo v atomární či molekulární formě, jako chemické sloučeniny (nekovové vměsky) nebo jako adsorpční či povrchové sloučeniny. Kromě toho se mohou v kovech vyskytovat další plyny jako CO, CO₂, CH₄, H₂S, inertní plyny a vodní pára.

Metody analýzy plynů lze rozdělit na:

- Absorpční metody - volumetrie, nanometrie, elektrochemie, fotometrie, termochemie
- Spalovací metody - určení objemových změn vzniklých spálením analyzované látky nebo určení tepelného zabarvení chemické reakce probíhající na pevném katalyzátoru (termometrie)
- Plynová chromatografie - dělicí proces probíhající mezi dvěma nemísitelnými fázemi na základě adsorpce nebo rozdělování
- Destilační metody - frakční kondenzace v analytických kolonách
- Difuzní metody - dělení izotopů
- Měření hustoty - použití plynových vah a efuziometrů, nebo měření rychlosti zvuku a interference světla
- Magnetometrické metody - zjišťování koncentrace kyslíku v plynech
- Měření tepelné vodivosti plynů
- Optické metody - absorpční metody pro analýzy neželezných kovů, emisní metody pro analýzu inertních plynů
- Hmotová spektrometrie plynných látek
- Aktivační neutronová analýza - používá se především ke stanovení kyslíku a dusíku v kovech. Základem stanovení je jaderná reakce $^{16}\text{O} (n,p) ^{16}\text{N}$. Jako detektor se nejčastěji uplatňuje scintilační krystal NaI(Tl). Doba měření trvá 20 až 30 s, mezní citlivost bývá až 10^{-5} % kyslíku. U dusíku je doba ozařování a měření asi 10 minut, citlivost 10 ppm dusíku.

11 Zhodnocení fyzikálně - chemických analytických metod

Nejuniverzálnější metodou analýzy kovů je jiskrová hmotnostní spektrometrie. Během jediné analýzy lze komplexně určit 70 až 75 prvků (příměsí) při mezní citlivosti 10^{-6} až 10^{-8} hmotn. % a při spotřebě několika miligramů analyzované látky. Pro kvantitativní určení jsou však zapotřebí standardy, které většinou nebývají k dispozici.

Nejčastěji se pro analytickou kontrolu kvality čistých kovů používají spektrální a chemické metody. Předností těchto metod je možnost současného určení poměrně velkého počtu 15 až 20 prvků s vysokou citlivostí a jednoduchost provedení analýzy. Spektrální analýza vysokotavitelných kovů Ta, Nb, Zr, Hf apod. je však nepoměrně obtížnější než analýza In, Ga, Sb. Problém je v tom, že optická spektra vysokotavitelných kovů jsou značně složitá. Mez citlivosti pro příměsi Fe, Ni, Si v antimonu je na úrovni 10^{-5} hmotn. %, zatímco v niobu pro stejné příměsi pouze 10^{-3} až 10^{-4} %.

Jednou z nejcitlivějších metod je aktivační neutronová analýza. Pro určení prvků ve střední části periodické soustavy se využívá tepelných neutronů. Příkladem efektivního využití možností této metody je analýza niobu a titanu, které se vyznačují izotopy s krátkým poločasem rozpadu a umožňují analyzovat vzorky o hmotnosti 1 až 2 gramy bezprostředně po ozařování. Dosažení mezní citlivosti analýzy ruší přítomnost příměsí Ta a W, které se vyznačují tvorbou izotopů s dlouhým poločasem rozpadu.

Citlivost analytických metod lze efektivně zvýšit až o několik řádů technikou koncentrování příměsí, kdy se některou z fyzikálně chemických cest oddělí základní kov - matrice. Proto hlavním směrem rozvoje analytických metod čistých kovů je nalezení efektivního způsobu koncentrování příměsí ve spojení s optimální metodou analýzy. Pro

oddělení základního kovu se využívá analogických způsobů jako při rafinaci kovů, např. extrakce, destilace, sublimace, selektivní srážení, redukce. Z analytických metod se doporučují emisní spektrometrie, polarografie nebo atomová absorpční fotometrie.

Významným směrem v soudobé analytice je vytvoření měřících aparatur a nových vysoce citlivých metod pro určení koncentrací příměsí O_2 , N_2 , H_2 a C v kovech. Zařízení s hmotnostním spektrálním analyzátozem, založené na vakuové extrakci, umožňuje stanovit obsahy kyslíku do 2 hmotn. ppm, dusíku a vodíku do 0,5 ppm, uhlíku do 0,23 ppm, přičemž doba trvání jedné analýzy je asi 5 minut. Ještě vyšší citlivosti (10^{-6} %) lze dosáhnout při použití gama aktivační analýzy ve spojení s vakuovou extrakcí. Jako zdroj záření slouží lineární urychlovač. Po ozáření vzorku, odstranění povrchové vrstvy, oddělení hledaných příměsí, se měří aktivity prvků bezprostředně v plynné fázi.

Hlavním předpokladem použitelnosti té které analytické metody je především dobrá reprodukovatelnost výsledků. Záleží vždy na tom, k jakému účelu chceme určité metody používat. Důležitá je otázka standardů, kalibrace, přístrojové vybavenosti a možnosti vzniku chyb při přípravě, analýze či vyhodnocování analyzovaných vzorků.

12 Rezistivita kovů a polovodičů

Elektrický odpor a rezistivita (dříve měrný odpor) jsou důležitými charakteristikami čistoty materiálů, které závisí na složení, fyzikálních vlastnostech a strukturní nehomogenitě kovů, slitin, elementárních polovodičů nebo jejich sloučenin. Určení rezistivity nám dává důležité informace o dané látce, o její elektronové struktuře, o fázových změnách, případně i o typu magnetického uspořádání. Předností je poměrně snadná měřitelnost rezistivity a vysoká relativní přesnost měření, která dosahuje řádově až 10^{-6} . Stanovuje se však vždy pouze sumární vliv přítomných příměsí na vlastnosti materiálu.

U polovodičových materiálů, kde požadavky na čistotu jsou enormně vysoké a sumární obsah přítomných nečistot bývá nutně nižší než 10 ppm, nelze již použít přímých analytických metod k jejich určení. Kromě toho záměrným mikrolegováním polovodičů získáváme elektronový nebo děrový typ vodivosti, přičemž nás v první řadě zajímá koncentrace a rozložení nositelů náboje (homogenita krystalu), jejich pohyblivost a doba života minoritních nosičů. Pro tyto účely se osvědčily metody měření rezistivity (nebo konduktivity) polovodičů, měření Hallova napětí, resp. Hallovy konstanty pro určení typu a koncentrace nositelů proudu v polovodičích.

Pro měření rezistivity polovodičů se používá nejčastěji kompenzační čtyřbodová nebo dvoubodová metoda. Z velikosti proudu protékajícího polovodičem, geometrických rozměrů vzorku a z úbytku napětí mezi měřicími elektrodami, vzdálenými od sebe o stanovenou délku, se určí rezistivita. Takto naměřená hodnota slouží pro přímý výpočet koncentrace majoritních nositelů proudu podle rovnice ($C^*_{maj} \gg C^*_{min}$)

$$\rho_p = \frac{1}{C^*_{maj} e \mu_{maj}} \quad (93)$$

kde C^*_{maj} (C^*_{min}) - koncentrace majoritních (minoritních) nosičů proudu elektronů u polovodičů typu n, děr u typu p (cm^{-3})

μ_{maj} - pohyblivost majoritních nosičů ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)

e - náboj elektronu ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)

Při hodnocení stupně čistoty a dokonalosti struktury kovových krystalů se používá metoda měření reziduální (zbytkové) rezistivity ρ_0 při teplotě 0 K, resp. poměr rezistivity při pokojové teplotě ρ_{295K} a teplotě kapalného helia $\rho_{4,2K}$. Zbytková rezistivita ρ_0 , která se objevuje u všech látek, je způsobena poruchami krystalové mřížky (vakance, dislokace ...) a přítomností příměsových a nežádoucích prvků. Na hodnotu má ρ_0 také vliv strukturní nehomogenita vzorku, vnitřní pnutí apod.

Metoda je založena na **zákonu Matthiessena**, podle kterého se elektrický odpor skládá ze dvou složek: složky závislé na rozptylu elektronů tepelnými kmity atomů a ze složky určené rozptylem elektronů na příměsích a defektech mřížky. Poněvadž při teplotě kapalného helia je tepelný rozptyl elektronů malý, určuje hodnotu elektrického odporu krystalu v podstatě jen druhá složka. Poměr rezistivit $\Gamma = \rho_{295\text{ K}} / \rho_{4,2\text{ K}}$ může tedy informativně sloužit jako míra sumární čistoty a strukturní dokonalosti kovů. Hodnota Γ bývá řádově desítky pro kovy technické čistoty, stovky až tisíce pro čisté kovy a několik desítek tisíc pro superčisté kovy - viz tab. 6.

Měření rezistivity kovů se dnes většinou provádí pomocí kontaktní potenciometrické nebo bezkontaktní metody. K nedostatkům kontaktní čtyřbodové metody patří vysoká citlivost na podmínky experimentu, kvalita pájených kontaktů, tvar a vnější defekty vzorku. Negativně se projevuje i vliv supravodivých příměsí a sloučenin v základním kovu. Přesto však tato metoda našla rychlé uplatnění při komplexním a expresním určení kvality krystalů a monokrystalů a jejich poměrné čistoty vzhledem k etalonům. U bezkontaktních metod jsou kladeny vysoké nároky na použité přístroje a zařízení. Metoda střídavé magnetizace je založena na změně impedance cívky při zasouvání kovového jádra. Měřený vzorek vložíme do magnetického pole vytvořeného cívkou napájenou proudem určité frekvence. Ve vzorku se indukují vířivé proudy, které ovlivňují hlavní budící tok cívky, což se projeví změnou impedance cívky proti naměřeným hodnotám bez vzorku. Velikost této změny je závislá na rezistivitě a geometrických rozměrech vzorku.

Těchto metod se často využívá pro určení sumární čistoty zejména u vysokotavitelných kovů, ke studiu rafinačního efektu při krystalizačních procesech, ke studiu axiální i radiální homogenity a strukturní dokonalosti krystalů a monokrystalů.

Tab. 6 Hodnoty $\Gamma = \rho_{295\text{ K}} / \rho_{4,2\text{ K}}$ některých vysokotavitelných kovů po elektronové zonální rafinaci ve vakuu 10^{-3} Pa, $v = 5 \cdot 10^{-3}$ cm.s⁻¹

Prvek	Geneze vzorku	Průměr vzorku [mm]	Hodnoty Γ pro počet průchodů zóny n				
			0	1	2	3	5
Wolfram	TR	3,5	2200	10600	26000		
	SV	4	800	13750	21000	39000	
	Literatura	6	40	8900		18300	20000
Molybden	TR	6	31	123	150	230	2780
	Literatura	8	50	60		740	3000
Tantal	SV	4	9	16		55	181
	Literatura			27		39	78
	Literatura	3	104			340	552
Niob	PL	5,5	350		2620		

Poznámka: TR - TESLA Rožnov, SV - Safina Vestec, PL - Plansee Rakousko

13 Metody studia struktury a dokonalosti krystalů

Ke studiu struktury, krystalografické orientace a dokonalosti kovových krystalů se používá řada metod:

- metalografické studium makro- a mikrostruktury krystalů pomocí světelných optických mikroskopů
- elektronová mikroskopie pomocí emisních a rastrovacích elektronových mikroskopů
- rentgenová difraktografie pro stanovení orientace krystalů
- rentgenová topografie ke studiu struktury a dokonalosti krystalů

Pomocí **optických metalografických mikroskopů** (rozlišovací schopnost do 0,2 μm) lze pozorovat tyto základní detaily struktury krystalů: tvar a rozměry zrn, jejich

dendritickou či jinou nehomogenitu, tvar a charakter rozložení leptacích obrazců, vměstků, dvojčat; lze provádět zkoušky mikrotvrdosti. Ve speciálních tepelných komůrkách je možno přímo sledovat procesy rekrystalizace a fázové transformace, procesy krystalizace, růst zrn apod. Existuje celá řada leptacích postupů, pomocí nichž lze odhalit hranice zrn a subzrn, dendritickou, buněčnou či jinou mikrostrukturu či substrukturu, růstové dislokace i dislokace vzniklé při plastické deformaci. Metoda "barevného leptání", která spočívá v elektrolytické oxidaci povrchu výbrusu ve speciálních roztocích nebo pomocí iontového leptání, se využívá k identifikaci orientace zrn a textur nebo nekovových vměstků v krystalech.

U elektronových mikroskopů je světelné záření nahrazeno svazkem elektronů, který dopadá na preparát a zčásti jím proniká, přičemž nastává rozptyl a difrakce elektronů nebo může dojít k odrazu elektronů. **Transmisní elektronové mikroskopy** mají při urychlovacím napětí od 100 kV do 1 MV rozlišovací schopnost až 0,35 nm. Jako preparátu se používá replik (otisků nebo tenkých fólií). Tyto přístroje se uplatňují při studiu různých defektů, dislokací, vměstků a precipitátů. U **rastrovacích elektronových mikroskopů** se úzký svazek elektronů posouvá v řádcích po preparátu. Po dopadu elektronů na vzorek dochází jednak k jejich odrazu, jednak ke vzniku sekundárního elektronového nebo rtg. záření. Hlavní výhodou rastrovacích elektronových mikroskopů je, že nepotřebují téměř žádnou přípravu preparátů a umožňují dosáhnout velké hloubky ostrosti obrazu povrchu studovaných objektů. Mohou být doplněny **rentgenovým spektrografem** ke zjištění rozložení jednotlivých prvků ve vzorku, příp. **elektronovým mikroanalýzátorem**.

Pro informativní **určení orientace monokrystalů** a bikerystalů našla uplatnění **optická metoda**, kde se využívá odrazu světelného paprsku od naleptaných rovin na povrchu krystalu. Selektivními leptacími postupy lze vytvořit vhodné leptací jamky, které se na projekčním stínítku projeví ve formě typických reflexních obrazců. Z tvaru a posloupnosti vznikajících reflexních obrazců při otáčení vzorku kolem vlastní osy a ze zjištěných úhlů dvou krystalových rovin lze určit typ orientace krystalu, krystalografickou odchylku orientace od osy krystalu, a to poměrně rychle, bez destrukce vzorku s reprodukovatelnou přesností $< 2^\circ$.

Rentgenová difraktografie se zakládá na ohybu neboli difrakci rtg. záření při jeho dopadu na zkoušený kov a umožňuje zjišťovat uspořádání atomů v mřížce kovu a stanovit velikosti parametrů mřížky s poměrně velkou přesností.

Podle použité metody se pracuje buď s monochromatickým, nebo polychromatickým rentgenovým zářením. Nejpoužívanější metody elektronové difraktografie:

- **Laueho metoda** - určení krystalových os v kovových krystalech
- **metoda zpětného odrazu** - zjišťování parametrů mřížky z Braggovy rovnice, vnitřního pnutí, deformace mřížky kovu, orientace krystalu
- **metoda Debye - Scherrerova** - zjišťování typu mřížky u práškových materiálů a polykrystalických kovů, rozlišování krystalické a amorfni struktury, identifikace různých druhů krystalů, kvalitativní a kvantitativní analýza.

K přímým metodám sledování defektů v krystalech patří **rentgenová difrakční topografie**, která se využívá ke studiu dislokační struktury polovodičových krystalů s nízkou hustotou dislokací. **Metoda Bergova - Barrettova** na odraz umožňuje určit rozměry subzrn monokrystalů a jejich úhlovou desorientaci, zkoumat plastickou deformaci a stabilitu struktury krystalů. U Bergovy - Barrettovy metody získáme při odrazu rtg. záření od vyleštěného povrchu monokrystalu velmi přesný obraz z hlediska dokonalosti struktury. Při charakteristickém záření se pro získání topogramu z celého povrchu provádí diskrétní otáčení vzorku okolo osy, ležící na povrchu výbrusu. Podle šířky tmavých a světlých oblastí na topogramu a podle velikosti jejich posunu je možné vypočítat úhly desorientace dvou sousedních subzrn. Metoda umožňuje rovněž odhalit různé vměstky (např. karbidy), které se objeví na topogramu jako světlé skvrny. **Langova metoda** na průchod se používá k určení střední hustoty dislokací (např. u křemíku). Tato metoda umožňuje nalézt nedokonalosti struktury krystalů díky rozptylu procházejícího rtg. záření na defektech mřížky. Pro studium

bodových poruch - vakancí a meziuzlových atomů - se používá iontový projektor, zvětšení 10^6 až 10^7 , rozlišitelnost 0,3 nm.

Tímto výčtem zdaleka nejsou vyčerpány možné metody stanovení fyzikálních a fyzikálně chemických vlastností látek. Metody zjišťování vlastností se v současnosti účelně kombinují pro zrychlení i přesnost stanovení výpočetní technikou, která je schopna provádět i řadu dalších statistických či korelačních operací, zejména ve spojitosti s dobře zásobenou databankou porovnávacích údajů.



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- Eletropřenos, resp. elektrotransport
- Elektropřenos v pevných látkách
- Elektropřenos v taveninách kovů
- Elektropřenos přes vrstvu oxidů
- Elektropřenos při zonálním tavení
- Vysokonapěťová dialýza
- Elektrodialyzátor
- Selektivní srážení
- Selektivní oxidace a redukce
- Sievertsův zákon
- Analytické metody zkoušení chemické čistoty materiálů
- Gravimetrie, titrace
- Polarografie
- Emisní spektrální analýza
- Absorpční spektrofotometrie
- Atomová absorpční spektrometrie
- Fluorescenční spektroskopie (rentgenová, atomová, fluorimetrie)
- Lokální mikroanalýza (elektronová, Augerova, hmotnostní spektrometrie)
- Radiometrické metody (Geiger-Müllerův počítač, rozptyl a absorpce záření, radionuklidová rentgeno fluorescenční analýza, neutronová aktivační analýza, instrumentální aktivační analýza)
- Světelná (optická) mikroskopie
- Transmisní elektronová mikroskopie

- Rastrovací elektronová mikroskopie
- Rentgenová difraktometrie
- Laueho metoda
- Metoda zpětného odrazu
- Debye-Scherrerova metoda
- Metoda Berg-Barrettova
- Langova metoda



Otázky:

1. Jaký je rozdíl mezi elektropřenosem a elektrolýzou?
2. Vysvětlíte princip elektrodialýzy
3. Jaké jsou zásadní rozdíly mezi selektivním srážením, oxidací a redukcí?
4. Jaký má vliv hodnota pH na tvorbu hydroxidů kovů?
5. Jakou rovnicí lze popsat závislost rozpustnosti plynů na tlaku?
6. Jaký je rozdíl v chování kyslíku, dusíku a vodíku v tranzitivních kovech?
7. Jaký je rozdíl mezi gravimetrií a titračními metodami?
8. Jaký je rozdíl mezi polarografií a emisní spektrální analýzou?
9. Jaký je rozdíl mezi absorpční spektrofotometrií a atomovou absorpční spektrometrií?
10. Jaké druhy fluorescenční spektroskopie znáte?
11. Jaké druhy lokální mikroanalýzy znáte?
12. Jaké druhy radiometrických metod znáte?
13. Jakými metodami se stanovují plyny v kovech?
14. K čemu se využívá technika koncentrování příměsí?
15. Lze pomocí měření rezistivity určit čistotu kovů?
16. Jaké metody se používají pro studium struktury a mikrostruktury?
17. Kterými metodami lze určit orientaci monokrystalů?
18. Jaký je rozdíl mezi transmisním a rastrovacím elektronovým mikroskopem?

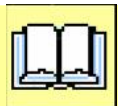


Úloha k řešení:

Vysvětlete charakter závislosti rozpustnosti vodíku v některých kovech na teplotě.

Proč dochází ke skokovým změnám při určité teplotě – viz obr. 5?

Vypočítejte koncentraci majoritních nositelů, znáte-li rezistivitu křemíku, je li pohyblivost donorů $1350 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a akceptorů $480 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Zakreslete v bilogaritmicím měřítku pro rozsah rezistivity 10^{-3} až $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$



Literatura k dalšímu studiu:

Kuchař, L. a Drápala, J.: *Metalurgie čistých kovů. Metody rafinace čistých látek*. Nadácia R. Kammela, Košice, 2000, 185 s., ISBN 80-7099-471-1.

Drápala, J. and Kuchař, L.: *Metallurgy of Pure Metals*. Cambridge International Science Publishing Ltd, Cambridge, UK, 2008, 228 p. ISBN 978-1-904602-03-3.

Kuchař, L.: *Hutnictví neželezných kovů, část I. Pyrometalurgie*, ES VŠB Ostrava, 1987, 335 s.

Běljajev A.I.: *Fiziko-chimičeskije osnovy očistki metallov i poluprovodnikovych materialov*. Metallurgija, Moskva, 1973, 222 s.

Ackermann, G. et al.: *Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie*. Lehrbuch 5, Lehrwerk Chemie, Leipzig, 1988, 292 s.

Belaščenko D. K. a Grigorjev G. A.: *Izv. vuzov. Černaja metallurgija*, 1962, No. 1, s. 124.

Tomík, B., Poljak B. a Jirkovský R.: *Analytická chemie pro hutníky*. SNTL/Alfa, Praha, 1988, 261 s.

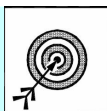
ROZDĚLOVACÍ KOEFICIENT PŘI KRYSTALIZACI Z TAVENINY

Členění kapitoly:

- Základy pojmy z oblasti krystalizace z tavenin;
- Teorie struktury tavenin;
- Termodynamické zákony při krystalizaci;
- Kinetické faktory při krystalizaci;
- Definice rovnovážného rozdělovacího koeficientu při krystalizaci;
- Rozdělovací koeficient a podmínky krystalizace;
- Stanovení rovnovážného rozdělovacího koeficientu z fázového diagramu;
- Stanovení rovnovážného rozdělovacího koeficientu z termodynamických veličin;
- Rovnovážený rozdělovací koeficient základní látky;
- Rovnovážený rozdělovací koeficient příměsi v základní látce;
- Van Laarova rovnice pro ideální roztoky;
- Hayes-Chipmanova rovnice pro zředěné roztoky;
- Teplotní a koncentrační závislosti rovnovážných rozdělovacích koeficientů;
- Romaněnkova teorie;
- Teorie Kuzněcovových;
- Retrogradní rozpustnost.



Čas potřebný ke studiu: 180 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- pochopíte polyatomární a monoatomární teorii struktur tavenin
- poznáte význam Richardsova pravidla
- seznámíte se se základy kinetiky procesu krystalizace
- bude definován významný materiálový parametr krystalizace: rovnovážný rozdělovací koeficient
- pochopíte rozdíl mezi rovnovážným, kinetickým a efektivním rozdělovacím koeficientem
- seznámíte se s metodami určení rovnovážných rozdělovacích koeficientů

z binárních diagramů

- pochopíte rozdíl mezi rozdělovacím koeficientem základní látky a příměsového prvku v základní látce
- pochopíte rozdíl mezi van Laarovou a Hayes-Chipmanovou rovnicí
- pochopíte rozdíl mezi teorií dle Romaněnka a Kuzněcovových
- na praktických příkladech se seznámíte s retrográdním charakterem křivky solidu



Výklad

KRYSTALIZACE Z TAVENIN

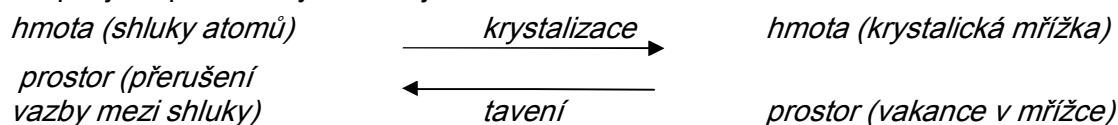
Krystalizace z tavenin je proces přechodu kovů a slitin ze stavu likvidu L (tavenina) do stavu solidu S (krystal). K současným teoriím struktury tavenin patří monoatomární koncepce, jejíž strukturní jednotkou je atom, resp. molekula a polyatomární koncepce, jejíž strukturní jednotkou je seskupení atomů (shluky atomů, klastry, anglicky clusters). Polyatomární koncepce umožňuje např. výpočet koeficientu samodifuze prvků v tavenině, hodnoty viskozity taveniny, změny objemu při fázové transformaci L-S apod.

Strukturními složkami mikronehomogenních tavenin jsou:

- seskupení atomů, přičemž atomy ve shlucích vykonávají kmitavý pohyb,
- rovnovážná zóna přerušených vazeb mezi shluky.

Tato zóna je prvkem prostoru a lze ji charakterizovat objemem nebo počtem přerušených vazeb. Objem zóny přerušených vazeb při teplotě tání není velký a je pro většinu kovů 1 až 6 %, což přibližně odpovídá experimentálním údajům o změně objemu kovu při skupenské transformaci. Přerušené vazby mezi shluky jsou příčinou vzniku velkého množství aktivovaných atomů, tj. atomů na povrchu shluků minimálně s jednou přerušenou vazbou. Aktivované atomy v porovnání s atomy v objemu shluků se vyznačují větší pohyblivostí a vyčleňují se do určité zóny. Zóna aktivovaných atomů však nemůže existovat samostatně, protože je součástí jak prostoru, tak i hmoty. Koncentrace aktivovaných atomů v různých kovech při teplotě tání (T_m^A) je poměrně velká a dosahuje 10 až 40 %. Se zvyšováním teploty taveniny se rozměry shluků zmenšují, současně se zvyšuje počet aktivovaných atomů, který při teplotě vypařování (T_b^A) představuje 100 % hmoty.

Z hlediska polyatomární koncepce o struktuře tavenin lze krystalizaci, resp. tavení chápat jako přechod systému z jednoho rovnovážného stavu do druhého.



Všeobecně se procesy krystalizace, resp. tavení zabývá klasická termodynamika. Molární volnou entalpii ΔG lze termodynamicky určit pomocí Gibbsovy - Helmholtzovy rovnice

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

Při fázových přeměnách dochází ke skokovým změnám termodynamických veličin molární entalpie transformace ΔH_{tr} a molární entropie ΔS_{tr} při konstantní teplotě transformace T , které jsou materiálovými parametry pro každou individuální látku - viz tab. 1. Např. pro změnu skupenství likvidus - solidus (resp. solidus - likvidus) látky A lze určit entropii tání ze vztahu

$$\Delta S_m^A = \frac{\Delta H_m^A}{T_m^A} \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}], \quad (2)$$

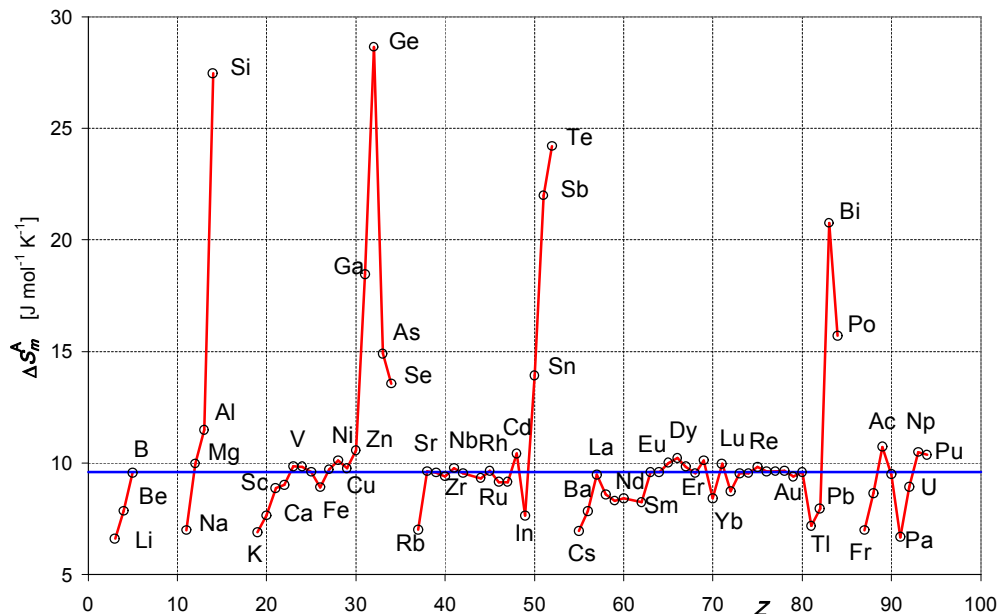
kde ΔH_m^A je molární entalpie tání látky A [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
 T_m^A je teplota tání látky A [K].

Tabulka 1 Teploty tání, molární entalpie tání a molární entropie tání chemických prvků

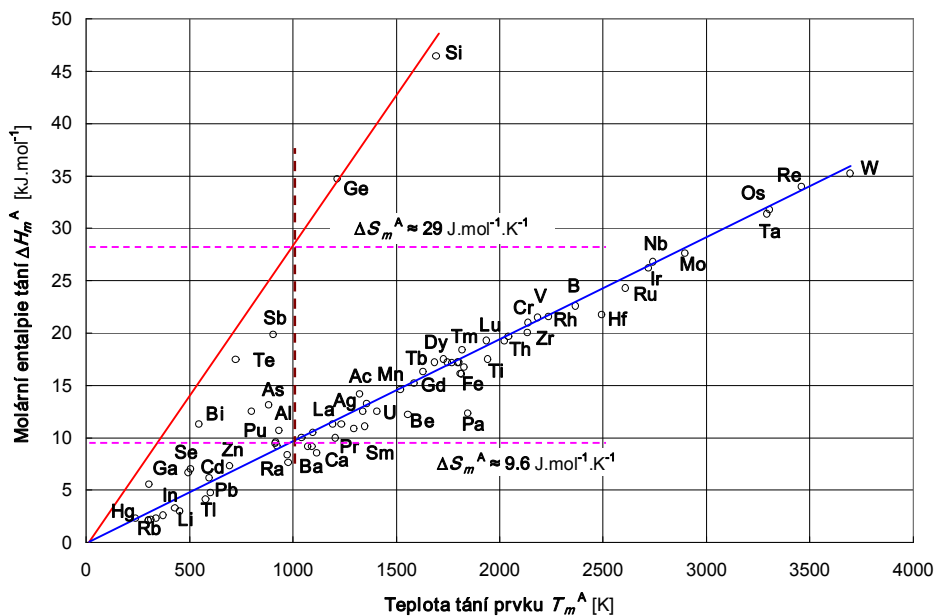
Prvek		T_m^A	ΔH_m^A	ΔS_m^A
Z	Zn.	[K]	[J.mol ⁻¹]	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
3	Li	453.6	3000	6.61
4	Be	1556	12220	7.85
5	B	2365	22600	9.56
11	Na	370.8	2597	7.00
12	Mg	923	9210	9.98
13	Al	933.45	10711	11.47
14	Si	1693	46473	27.45
19	K	336.71	2321	6.89
20	Ca	1115	8540	7.66
21	Sc	1814	16100	8.88
22	Ti	1943	17500	9.01
23	V	2183	21500	9.85
24	Cr	2136	21004	9.83
25	Mn	1519	14600	9.61
26	Fe	1811	16161	8.92
27	Co	1768	17166	9.71
28	Ni	1728	17500	10.13
29	Cu	1357.87	13263	9.77
30	Zn	692.58	7322	10.57
31	Ga	302.77	5590	18.46
32	Ge	1213	34742	28.64
33	As	883	13150	14.89
34	Se	494	6694	13.55
37	Rb	312.48	2192	7.01
38	Sr	1042	10050	9.64
39	Y	1795	17200	9.58
40	Zr	2133	20064	9.41
41	Nb	2742	26800	9.77
42	Mo	2896	27630	9.54
44	Ru	2607	24300	9.32
45	Rh	2236	21600	9.66
46	Pd	1828	16736	9.16
47	Ag	1234.93	11297	9.15
48	Cd	594.1	6192	10.42
49	In	429.63	3283	7.64
50	Sn	505	7029	13.92
51	Sb	903.75	19874	21.99
52	Te	722.57	17489	24.20
55	Cs	301.59	2096	6.95
56	Ba	977	7660	7.84
57	La	1191	11300	9.49
58	Ce	1071	9200	8.59
59	Pr	1204	10000	8.31
60	Nd	1294	10900	8.42
62	Sm	1347	11100	8.24
63	Eu	1095	10500	9.59
64	Gd	1586	15200	9.58
65	Tb	1629	16300	10.01
66	Dy	1685	17200	10.21
67	Ho	1747	17200	9.85
68	Er	1802	17200	9.54
69	Tm	1818	18400	10.12
70	Yb	1092	9200	8.42
71	Lu	1936	19300	9.97
72	Hf	2495	21767	8.72
73	Ta	3293	31400	9.54
74	W	3695	35250	9.54
75	Re	3459	34000	9.83
76	Os	3306	31800	9.62
77	Ir	2720	26200	9.63
78	Pt	2042	19700	9.65
79	Au	1337.43	12552	9.39
80	Hg	239.16	2295	9.60
81	Tl	577	4142	7.18
82	Pb	600.5	4774	7.95
83	Bi	544.37	11297	20.75
84	Po	800	12560	15.70
87	Fr	300	2100	7.00
88	Ra	973	8400	8.63
89	Ac	1323	14200	10.73
90	Th	2023	19228	9.50
91	Pa	1844.78	12341	6.69
92	U	1406	12560	8.93
93	Np	916.84	9630	10.50
94	Pu	912.5	9462	10.37

Podle **Richardsova pravidla** má většina kovů přibližnou hodnotu 9,6 J.mol⁻¹.K⁻¹ a pro typické elementární polovodiče Si a Ge i další polovodičové sloučeniny 29 J.mol⁻¹.K⁻¹ - viz obr. 1 a 2. Hodnoty entropie tání jsou významné pro začleňování krystalizujících atomů při tvorbě a stabilitě fázového rozhraní krystal - tavenina (monoatomární Jacksonova a polyatomární Těmkinova koncepce zabudovávání atomů na krystalizační rozhraní). U polovodičů se přednostně vytváří díky vysoké hodnotě ΔS_m^A rovinné rozhraní, kdežto u kovů

vzhledem k nižší energetické bariéře (ΔS_m^A) přednostně zvrásněné rozhraní, což dále souvisí s vysokou koncentrací poruch v krystalech kovů a slitin.



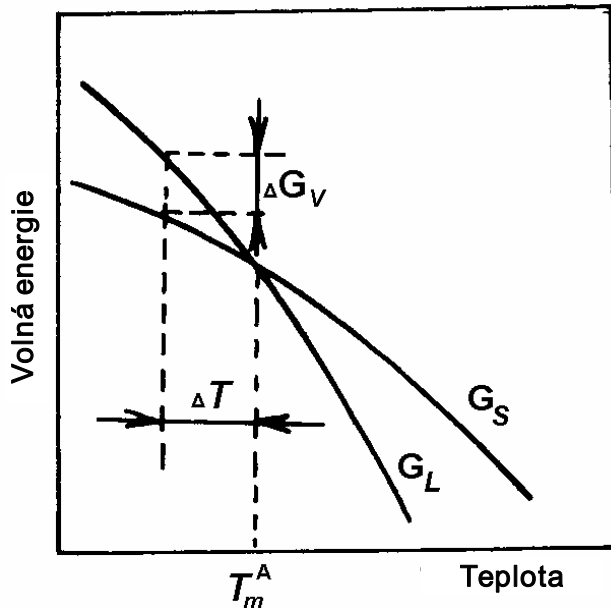
Obr. 1 Entropie tání jako funkce protonového čísla prvků



Obr. 2 Entalpie tání jako funkce teploty tání prvků

Pro procesy krystalizace, resp. tavení jsou podmínky rovnováhy při teplotě změny skupenství dány rovností Gibbsových izobaricko - izotermických potenciálů pro taveninu G_L a tuhou fázi G_S . Při teplotách nižších než T_m^A má tuhá fáze nižší hodnotu volné energie (Gibbsova termodynamického potenciálu) G_S , proto je termodynamicky stabilnější. Při teplotách vyšších než T_m^A je stabilnější tekutá fáze - viz obr. 3. Změna volné energie $\Delta G_V = G_L - G_S$ při přechodu taveniny do tuhé fáze je hnací silou, která určuje směr změny skupenství.

Výše uvedené základní termodynamické podmínky změny skupenství však nejsou dostačující, protože o vlastním počátku fázových přeměn rozhodují kinetické faktory:



- ΔT , **teplotní přechlazení**, které představuje podkročení rovnovážné teploty likvidu T_L o hodnotu $\Delta T = T_m^A - T$ pro čisté látky, resp. $\Delta T = T_L - T$ pro slitiny,

- ΔC , **koncentrační přesycení**, což je u slitin odchylka koncentrace C v tavenině od rovnovážné koncentrace C_L , tedy $\Delta C = C_L - C$.

Obr. 3 Závislost objemové volné energie G_V tuhé a kapalné fáze na teplotě

Kinetika procesu krystalizace sestává ze dvou na sobě nezávislých dějů:

- **nukleace**, tj. vznik krystalizačních zárodků (homogenní či heterogenní nukleace)
- **růst krystalů**, tj. rychlost přemísťování různých typů fázového rozhraní krystal – tavenina (rovinné, buněčné, dendritické) v závislosti na teplotním a koncentračním gradientu

Každý z těchto dějů je souhrnem několika dílčích dějů, z nichž vždy nejpomalejší limituje rychlost celého hlavního děje. Nukleace může v sobě zahrnovat shromažďování přítomných druhů atomů difuzními nebo jinými pohyby, jejich vzájemné vnitřní uspořádání odpovídající nové fázi na frontě krystalizace.

Růst krystalů zahrnuje transport atomů starou fází (tavenina), jejich přeskok k různým typům fázových rozhraní a transport atomů novou fází (tuhá látka). Převážná většina těchto dílčích jevů je tepelně aktivovaným procesem, což znamená, že energetické bariéry jsou překonávány tepelným pohybem aktivovaných atomů nebo jejich skupin.

Základní principy krystalizačních pochodů lze nejlépe vysvětlit z rovnovážných fázových binárních (viz obr. 4), ternárních či polykomponentních diagramů. V binárních diagramech jsou znázorněny oblasti existence té, v které pozorované soustavy se vyskytující fáze. Na rozhraních jednotlivých fázových polí probíhají fázové přeměny.

Pozorujeme-li na obr. 4 nejdůležitější základní typy binárních diagramů A - B, pak se v bodě π , který je označen teplotou T_π a koncentrací C_B nacházíme v oblasti homogenní taveniny. Při ochlazování dosáhneme v bodě π_L křivku, která vyznačuje počátek krystalizace. V bodě π_S překročíme křivku solidu a krystalizace je ukončena.

Abychom charakterizovali obě zúčastněné látky, budeme v dané soustavě A - B označovat **základní prvek** písmenem **A**, **příměsový prvek** bude označen písmenem **B**. V takovém binárním diagramu může být křivka solidu vyjádřena jako funkce

$$S = f(T_S; C_{SA,B}) \quad (3)$$

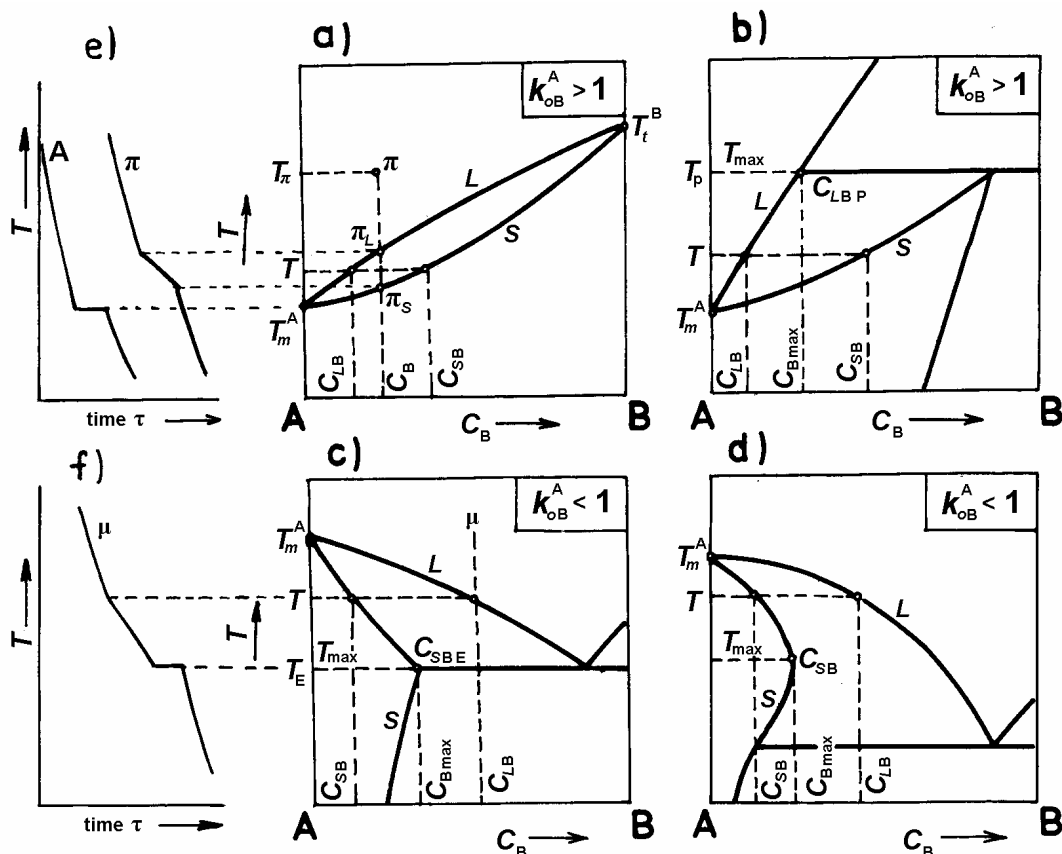
Každému bodu na křivce solidu je jednoznačně přiřazena definovaná teplota a koncentrace. Podobně můžeme popsat průběh křivky likvidu jako funkci

$$L = f(T_L; C_{LA,B}) \quad (4)$$

Každému izotermickému řezu při teplotě T odpovídají jen určité hodnoty $C_{SA,B}$ a $C_{LA,B}$:

$$T = f(C_{A,B}) \quad (5)$$

V rovnici (5) může nabývat teplota T hodnoty od T_m^A až po teplotu $T_{\max}$ (viz obr. 4)



Obr. 4 Vybrané typy binárních diagramů a křivky chladnutí

- a) dokonalá rozpustnost (ideální typ) d) retrográdní rozpustnost na křivce solidu
b) peritektický typ e) křivky chladnutí čisté látky A a slitiny π
c) eutektický typ f) křivka chladnutí pro slitinu μ (eutektická reakce)

ROZDĚLOVACÍ KOEFICIENTY PŘI KRYSTALIZACI

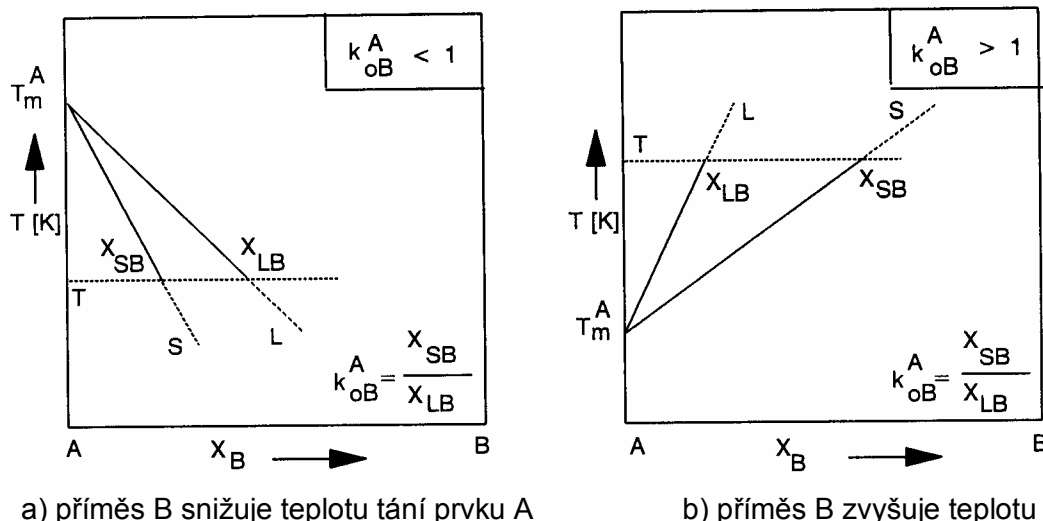
Koncentrační poměry v procesu tuhnutí slitin lze hodnotit pomocí příslušných rovnovážných stavových diagramů binárních či polykomponentních systémů. Existence teplotního rozdílu mezi likvidem a solidem - viz obr. 4 - svědčí o tom, že při každé teplotě v tomto intervalu jsou v termodynamické rovnováze tuhá a tekutá fáze s odlišným chemickým složením. Z toho vyplývá, že při procesu tuhnutí dochází na rozhraní krystal - tavenina k rozdělování příměsí a nečistot mezi oběma fázemi. Za předpokladu, že příměs je neomezeně rozpustná v tavenině i tuhé fázi (obr. 4a), mění se složení obou fází při tuhnutí nepřetržitě, přičemž rovnováhu mezi nimi představují křivky solidu a likvidu v binárních systémech A - B nebo příslušné plochy v polykomponentních systémech.

Mírou rozdělování příměsí mezi tuhou a tekutou fází je **rovnovážný rozdělovací koeficient** příměsí B v základní látce A, definovaný jako **izotermní poměr** ($T = T_S = T_L$) **koncentrace příměsového prvku B v tuhé fázi** X_{SB} (**solidu**) **a v kapalně fázi** X_{LB} (**likvidu**):

$$k_{oB}^A = \frac{X_{SB}}{X_{LB}}; T = \text{konst.} \quad (6)$$

kde koncentrace jsou udávány v mol. zlomcích, příp. vyjádřeny procentuálně (obr. 5).

Tekutá fáze je přitom považována za homogenní **taveninu** a pevná fáze za homogenní tuhý roztok. To znamená, že v tuhém roztoku α základní složky A je rozpuštěn příměsový prvek B. V rozsahu vysokých koncentrací látky A (např. 99,9999 % A, což odpovídá čistotě 6 N s obsahem příměsi $1 \cdot 10^{-4}$ % B), jaké jsou běžné v technice přípravy vysoce čistých látek, bývá fáze α zpravidla označována značkou prvku A. Přítomná malá množství příměsového prvku B mohou být buď nečistotami (nežádoucí příměs) nebo jako mikrolegující prvek B (žádoucí příměs).



Obr. 5 Definice rovnovážného rozdělovacího koeficientu (pro zjednodušení jsou křivky solidu a likvidu zakresleny jako přímky, v reálu to neplatí)

Pojem rozdělovací koeficient je ve vědě a technice používán v částečně rozdílném významu. Obecně je rozdělovacím koeficientem označován poměr koncentrací mezi dvěma fázemi v termodynamickém smyslu, přičemž se fáze mohou vyskytovat v tomtéž či rozdílném stavu (skupenství). V předložených souvislostech bude rozdělovací koeficient výhradně použit k popisu izotermních koncentračních poměrů příměsi B v základní látce A při krystalizaci z tekuté fáze (výjimku tvoří odvození pro transformace v tuhé fázi). K omezení na termodynamicky definovaný rozdělovací koeficient přitom nedochází.

Rovnovážný rozdělovací koeficient nabývá hodnot menších než jedna $k_{oB}^A < 1$ pro systémy, v nichž příměsový prvek B snižuje teplotu tání základní složky A, viz obr. 5a), např. eutektické soustavy. Pro systémy, u nichž příměsový prvek B zvyšuje teplotu tání, bude mít rozdělovací koeficient hodnotu větší než jedna $k_{oB}^A > 1$ – viz obr. 5b), např. peritektické typy binárních diagramů.

Rozdílná rozpustnost příměsí a nečistot v tavenině a krystalu vede v souvislosti s přenosovými jevy k přerozdělování prvků matrice (A) i příměsí (B). Tím vznikají při každé primární krystalizaci různé **segregační mikro- i makronehomogenity**, které negativně ovlivňují vlastnosti utuhlých látek.

Výše definovaný rozdělovací koeficient představuje **hlavní materiálový parametr** pro rafinaci látek krystalizačními procesy, jakými jsou zonální tavení a směrová krystalizace jako výběrové krystalizační procesy.

Rozdělovací koeficient a krystalizační podmínky

Rozdělovací koeficient odpovídající definici podle rovnice (6) a platný při konkrétním krystalizačním procesu je dán:

- termodynamickými vlastnostmi hlavní (základní) složky A a příměsi B v obou korespondujících fázích (tekuté – pevné),
- kinetikou pochodů na rozhraní tavenina – pevná látka (fázové rozhraní, krystalizační fronta),
- dokonalostí vyrovnávání látek v oblasti blízké fázovému rozhraní tavenina – pevná látka (difuze),
- tvarem (formou) fázového rozhraní tavenina – pevná látka.

Abychom při popisu speciálních krystalizačních pochodů dostali správné výsledky, je nutno upřesnit definici rozdělovacího koeficientu, Z takové upřesněné definice jsou odvozeny jak matematické, tak i modelové představy, mající fyzikálně - chemický a fyzikální význam např. pro výpočty rovnovážných rozdělovacích koeficientů.

Rovnovážný rozdělovací koeficient k_o je dán termodynamickými vlastnostmi základní složky A a příměsi B a platí pro krystalizační rychlost blízkou nebo rovnou nule $v = 0$ (tj. pro termodynamicky rovnovážné podmínky v soustavě).

Kinetický rozdělovací koeficient k_{kin} bere v úvahu kromě k_o i kinetiku pochodů probíhajících na fázovém rozhraní tavenina – tuhá látka při krystalizačních rychlostech $v \neq 0$.

Efektivní rozdělovací koeficient k_{ef} - vychází z k_{kin} a popisuje vliv transportních pochodů probíhajících v oblastech blízkých fázovému rozhraní při rychlosti $v \neq 0$.

Rozdělovací číslo k_z popisuje makroskopický poměr koncentrací při silně rušené krystalizaci. k_z nemá fyzikálně - chemickou definici a lze jej určit jako poměr reálných koncentrací pouze experimentálně.

Vliv difuzních pochodů v tuhé fázi v oblasti blízké fázovému rozhraní je v předložených souvislostech zanedbatelný.

Stanovení rovnovážných rozdělovacích koeficientů z fázových diagramů

Základním aparátem pro výpočet fázových diagramů je termodynamika. Pomocí jejich zákonů lze odvodit podmínky rovnováhy dvou fází a vypočítat i průběh křivek fázových diagramů [časopis Calphad]

Fázová data (FD) charakterizující rovnovážné složení koexistujících fází bývají obvykle prezentována v grafické formě jako binární diagramy, tj. soubor křivek $T(X)$ ve funkční závislosti teploty a složení fází daného systému, nebo velmi zřídka numerickými hodnotami souřadnic bodů (T, X) , pro něž je soustava v rovnováze. V tomto druhém případě je nutno mít k dispozici matematický aparát umožňující kvalifikovanou interpolaci těchto bodů včetně současné optimalizace pomocí kritérií koexistence fázových a termodynamických dat (TD).

Pro určení hodnot rovnovážných rozdělovacích koeficientů je nutno termodynamicky nebo matematicky vyjádřit průběh křivek solidu a likvidu. Pro tento účel byla na VŠB – TU Ostrava vypracována metodika, podle níž lze s dostatečnou přesností vyjádřit jejich průběh polynomem druhého nebo vyššího stupně, a to zejména v oblasti přilehlé k základní složce A ve funkčních závislostech $T_S = f(X_{SB})$, $T_L = f(X_{LB})$ tak, aby odpovídaly realitě.

$$T_{S,L} = a_{S,L} X_{S,LB}^2 + b_{S,L} X_{S,LB} + T_m^A \quad (7)$$

Pro složitější typy křivek solidu a likvidu lze pro přesnější modelování použít např. rovnici kubické paraboly

$$T_{S,L} = a_{S,L} X_{S,LB}^3 + b_{S,L} X_{S,LB}^2 + c_{S,L} X_{S,LB} + T_m^A \quad (8)$$

nebo v případě retrográdního charakteru solidu (viz obr. 4d), který se vyskytuje zejména u polovodičových systémů, exponenciálně logaritmickou funkcí

$$X_{S,LB} = a_{S,L} \Delta T_{S,L}^{b_{S,L}} \cdot \exp(c_{S,L} \Delta T_{S,L}) \quad (9)$$

Parametry $a_{S,L}$, $b_{S,L}$, $c_{S,L}$, charakterizující příslušnou křivku solidu či likvidu se stanoví regresní analýzou (metoda nejmenších čtverců). Pro určení regresních parametrů rovnic (7) až (9) se používají experimentální vstupní data z binárních diagramů systémů A–B podle původních prací různých autorů.

Křivky rozpustnosti příměsí v tuhém roztoku, např. u slitin hliníku aj., vhodně modeluje exponenciální funkce.

Stanovení rovnovážných rozdělovacích koeficientů z termodynamických veličin

Rovnovážné rozdělovací koeficienty konkrétních binárních soustav musí být stanoveny buď experimentálně, případně určeny analýzou binárních diagramů. Přibližně může být získána hodnota k_o pomocí termodynamických výpočtů. Přitom však je nutno použít zjednodušujících předpokladů, které omezují použití výpočtové cesty.

Při odvozování určujících rovnic pro k_o musíme rozlišit hodnoty k_{oA}^A a k_{oB}^A , tj. rozlišovat rovnovážné rozdělovací koeficienty pro základní složku (A) a pro příměs v základní složce (B). Zatímco k_{oA}^A mají pouze teoretický význam, jsou pro praxi rozhodující právě rovnovážné rozdělovací koeficienty k_{oB}^A příměsí v základní látce, protože se jedná vždy v podstatě o rozdělování té které příměsí B (byť i v sebemenší koncentraci) v základní látce A (byl i sebečistší).

Rovnovážný rozdělovací koeficient k_{oA}^A základní složky A

Pro chemický potenciál μ složky A v tuhém a kapalném roztoku soustavy A - B platí:

$$\mu_{SA} = \mu_{SA}^o + R T \ln(a_{SA} / a_{SA}^o) \text{ (pevný stav)}, \quad (10a)$$

$$\mu_{LA} = \mu_{LA}^o + R T \ln(a_{LA} / a_{LA}^o) \text{ (tekutý stav)}, \quad (10b)$$

kde a označuje chemickou aktivitu látky A, μ^o , příp. a^o příslušné standardní veličiny.

Na fázovém rozhraní tavenina - pevná látka panuje rovnováha, je-li splněna podmínka:

$$\mu_{SA} = \mu_{LA}. \quad (11)$$

Zvolíme-li jako základní veličinu čistou složku A, platí

$$a_{SA}^o = a_{LA}^o = 1 \quad (12)$$

a dále

$$\Delta \mu_A^o = \mu_{LA}^o - \mu_{SA}^o = \Delta G_m^A, \quad (13)$$

kde ΔG_m^A je volná entalpie tání složky A. Z kombinace rovnic (10) a (13) platí:

$$\ln(a_{SA} / a_{LA}) = \Delta G_m^A / R T. \quad (14)$$

Zavedeme-li Gibbs-Helmholtzovu rovnici

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (15)$$

při jejím použití pro proces tavení

$$\Delta G_m^A = \Delta H_m^A - T \Delta S_m^A, \quad (16)$$

můžeme z rovnice (14) odvodit:

$$\ln(a_{SA} / a_{LA}) = (\Delta H_m^A - T \Delta S_m^A) / R T. \quad (17)$$

a dosazením rovnice (2) získáme finální vztah:

$$\ln\left(\frac{a_{SA}}{a_{LA}}\right) = \frac{\Delta H_m^A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m^A} \right). \quad (18)$$

Pro ideální roztoky platí $a = x$ (19)

Rovnice (18) pak dostane tvar $\ln\left(\frac{x_{SA}}{x_{LA}}\right) = \frac{\Delta H_m^A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m^A} \right) = \ln(k_{oA}^A).$ (20)

Z tohoto lze odvodit **van Laarovu rovnici** pro rovnovážný rozdělovací koeficient prvku A v základní složce A za přítomnosti nepatrného množství prvku B (ideální roztoky podléhající Raoultovu zákonu).

Úpravou rovnice (20) určíme $k_{oA}^A = \exp\left[\frac{\Delta H_m^A(T_m^A - T)}{R T T_m^A}\right].$ (21)

Zavedeme-li $T_m^A - T = \Delta T_m^A$ (22)

a vzhledem k tomu, že při malých ΔT_m^A se teplota T blíží teplotě tání prvku A, dostaneme přibližnou rovnici:

$$k_{oA}^A = \exp\left[\frac{\Delta H_m^A \Delta T_m^A}{R (T_m^A)^2}\right]. \quad (23)$$

Do rovnice (23) bylo dosazeno $T_m^A T = (T_m^A)^2$, což vyhovuje pouze pro teploty T blízké T_m^A .

Rovnice (21) a (23) umožňují výpověď o rozdělovacím koeficientu k_{oA}^A základní složky A při jejím ideálním chování, příp. v blízkosti teploty tání T_m^A . Přitom se ale předpokládá, že ΔH_m^A je v pozorovaném rozsahu konstantní.

Rovnovážný rozdělovací koeficient k_{oB}^A příměsového prvku B

Pro praktické aplikace má však především význam rozdělovací koeficient příměsi k_{oB}^A v základní látce A. Je-li ideální chování příměsových prvků omezeno ne velmi nízký koncentrační rozsah ($x_B \ll x_A$), je k výpočtu k_{oB}^A možná následující cesta. Vychází se přitom z toho, že ve studované binární soustavě platí:

$$x_{SA} = 1 - x_{SB} \quad \text{a} \quad x_{LA} = 1 - x_{LB} \quad (24)$$

Pro chemický potenciál z toho plyne:

$$\mu_{SA} = \mu_{SA}^o + R T \ln(1 - x_{SB}), \quad (25a)$$

$$\mu_{LA} = \mu_{LA}^o + R T \ln(1 - x_{LB}), \quad (25b)$$

takže v rovnovážném stavu ($\mu_{SA} = \mu_{LA}$) platí van Laarova rovnice

$$\mu_{LA}^o - \mu_{SA}^o = R T \ln[(1 - x_{SB}) / (1 - x_{LB})]. \quad (26)$$

Použijeme-li (15), je možno odvodit vztah analogický rovnici (20):

$$\ln\left(\frac{1 - x_{SB}}{1 - x_{LB}}\right) = \left[\frac{\Delta H_m^A(T_m^A - T)}{R T T_m^A}\right]. \quad (27)$$

A protože v rozsahu malých obsahů příměsí platí následující přiblížení:

$$\ln\left(\frac{1 - x_{SB}}{1 - x_{LB}}\right) \approx (x_{LB} - x_{SB}) \quad (28)$$

a dle rovnice $k_{oB}^A = x_{SB} / x_{LB}$ (6)

získáme $x_{LB} - k_{oB}^A x_{LB} = x_{LB} (1 - k_{oB}^A)$ (29)

Dosazením rovnice (29) do (27) vznikne modifikovaná van Laarova rovnice:

$$k_{oB}^A = 1 - \left[\frac{\Delta H_m^A (T_m^A - T)}{R T_m^A x_{LB}} \right]. \quad (30)$$

Jelikož tato rovnice platí jen při nízkých obsazích příměsí ($x_B \ll x_A$), může být pro T konvergující k T_m^A rovnice (29) zapsána i v tvaru (**Hayes a Chipmanova rovnice**):

$$k_{oB}^A = 1 - \frac{\Delta H_m^A \Delta T_m^A}{R (T_m^A)^2 x_{LB}}. \quad (31)$$

Pomocí rovnic (30) a (31) lze přibližně stanovit hodnotu rovnovážného rozdělovacího koeficientu (v oblasti nízkých koncentrací) pro dané $\Delta T_m^A / x_{LB}$. Přitom se opět předpokládá, že ΔH_m^A je v oblasti aplikace nezávislé na teplotě a koncentraci. Použitelnost rovnic (30) a (31) je rovněž omezena i přesností výchozích termodynamických veličin.

Na tomto místě je nutno podotknout, že Hayes – Chipmanova rovnice platí pouze pro případ **zředěného roztoku** prvku B v základní složce A. Z rovnice (23) dále vyplývá, že k určení rovnovážného rozdělovacího koeficientu k_{oB}^A příměsi B v látce A postačí dvě termodynamické konstanty pro daný prvek A, a to jeho teplota a molární entalpie tání a koordináta jednoho bodu na likvidu v binárním systému A – B. Je nutno mít dále na paměti, že se koncentrace pro termodynamické výpočty zásadně udávají v **molárních zlomcích** prvku B.

Stanovení rovnovážných rozdělovacích koeficientů z binárních diagramů

Ve většině ze známých binárních soustav se jejich složky chovají reálně. Určující rovnice pro rozdělovací koeficienty odvozené pro ideální roztoky pak buď neplatí, nebo je jejich platnost omezena.

Při praktickém stanovení rozdělovacích koeficientů z binárních diagramů se přece jen vyskytují jisté potíže, příp. zdroje chyb, které mohou ovlivnit stanovení hodnoty k_o . Mezi nejdůležitější zdroje chyb lze jmenovat:

- různými autory experimentálně stanovené vstupní data pro křivky solidu a likvidu jsou zatíženy chybami a mají někdy velký rozptyl, a to jak v oblasti teplot, tak v oblasti koncentrací. Jde rovněž o přesnosti stanovení v dané časové etapě, čistotách materiálů, na nichž byly experimenty prováděny a rovněž o přesnost proložení křivek výskytem bodů aj.,
- experimentální výzkumy byly velmi často omezeny na oblast vyšších koncentrací příměsí. Stanovení průběhu křivek solidu a likvidu pro nízké koncentrace, to znamená do oblasti vysoce čistých látek, pokud bylo vůbec autorem provedeno, se dělo pomocí extrapolace,
- tato extrapolace se dělala většinou proložením tangenty ke křivkám v teplotě tání základní složky. To vede k lineárnímu průběhu křivek solidu a likvidu, event. ke konstantním hodnotám rozdělovacích koeficientů, což však u většiny binárních soustav není pravděpodobné.

Průběh křivek solidu a likvidu je kontrolován termodynamicky, např. podle **kritéria Hayese a Chipmana** (30), resp. (31):

$$\Delta T_{th} = \Delta T_m^A = x_{LB} (1 - k_{oB}^A) \frac{R (T_m^A)^2}{\Delta H_m^A} = (x_{LB} - x_{SB}) \frac{R (T_m^A)^2}{\Delta H_m^A}. \quad (32)$$

kde ΔT_{th} je termodynamicky vypočtená odchylka teploty likvidu a solidu od teploty tání čisté složky při molární koncentraci x_{LB} . Rovnice (32) platí pouze v limitních oblastech přilehlých teplotě tání základního prvku A (teorie zředěných roztoků).

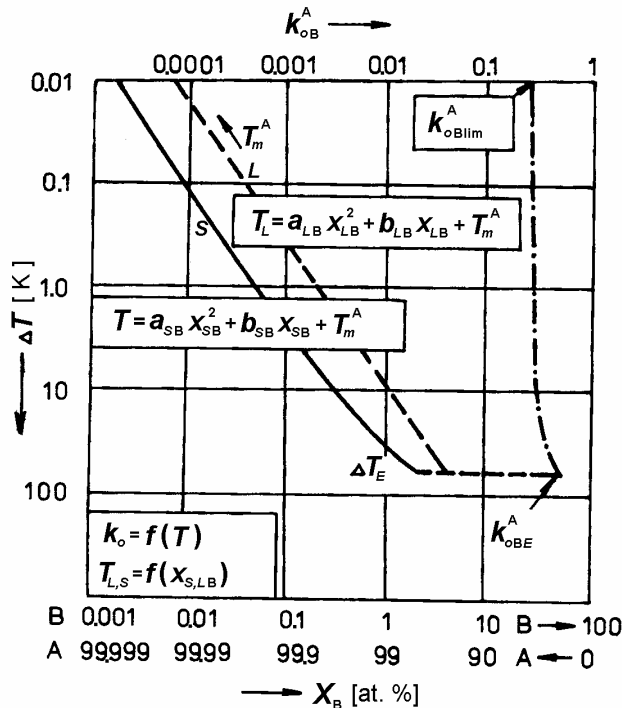
Ve funkční závislosti na teplotě nebo koncentraci $k_o = f(x_{LB}, x_{SB})$ lze průběh hodnot rozdělovacích koeficientů vyjádřit pomocí parametrů $a_{S,L}$ a $b_{S,L}$ např. z rovnice (7) ve tvaru:

$$k_{oB}^A = (a_L X_{LB} + b_L) / (a_S X_{SB} + b_S) \quad (33)$$

Extrapolací funkčního průběhu křivek solidu a likvidu do oblasti zředěných roztoků ($X_{SB} \rightarrow 0$; $X_{LB} \rightarrow 0$), tj. pro X konvergující k nule získáme z rovnice (33) limitní hodnotu rovnovážného rozdělovacího koeficientu k_{oB}^A :

$$k_{oB}^A \lim = b_L / b_S, \quad (34)$$

kterou lze v limitních oblastech do ± 10 K od teploty tání T_m^A , eventuálně do $X_B < 0.1$ at. % obsahu příměsi B považovat přibližně za konstantní.



Netradiční názor na funkční průběh křivek solidu a likvidu $T_{S,L} = f(X_{S,LB})$ a funkční závislosti $k_{oB}^A = f(T, X)$ je nejlépe patrný z bilogarithmického znázornění binárního diagramu - viz obr. 6. V tomto znázornění je na teplotní ose vynesena hodnota odchylky ΔT od teploty tání T_m^A čisté složky ($\Delta T = T_m^A - T$). Vodorovná osa představuje rozsah koncentrací příměsi B až do limitní oblasti jednotek ppm, což je významné zejména pro metalurgii vysoce čistých látek s čistotou 5 N a více. Z obr. 6 je zřejmé, že hodnota $k_{oB}^A \lim$ je ve většině případů v dané limitní oblasti od $\Delta T < 1$ K, někdy až 10 K konstantní.

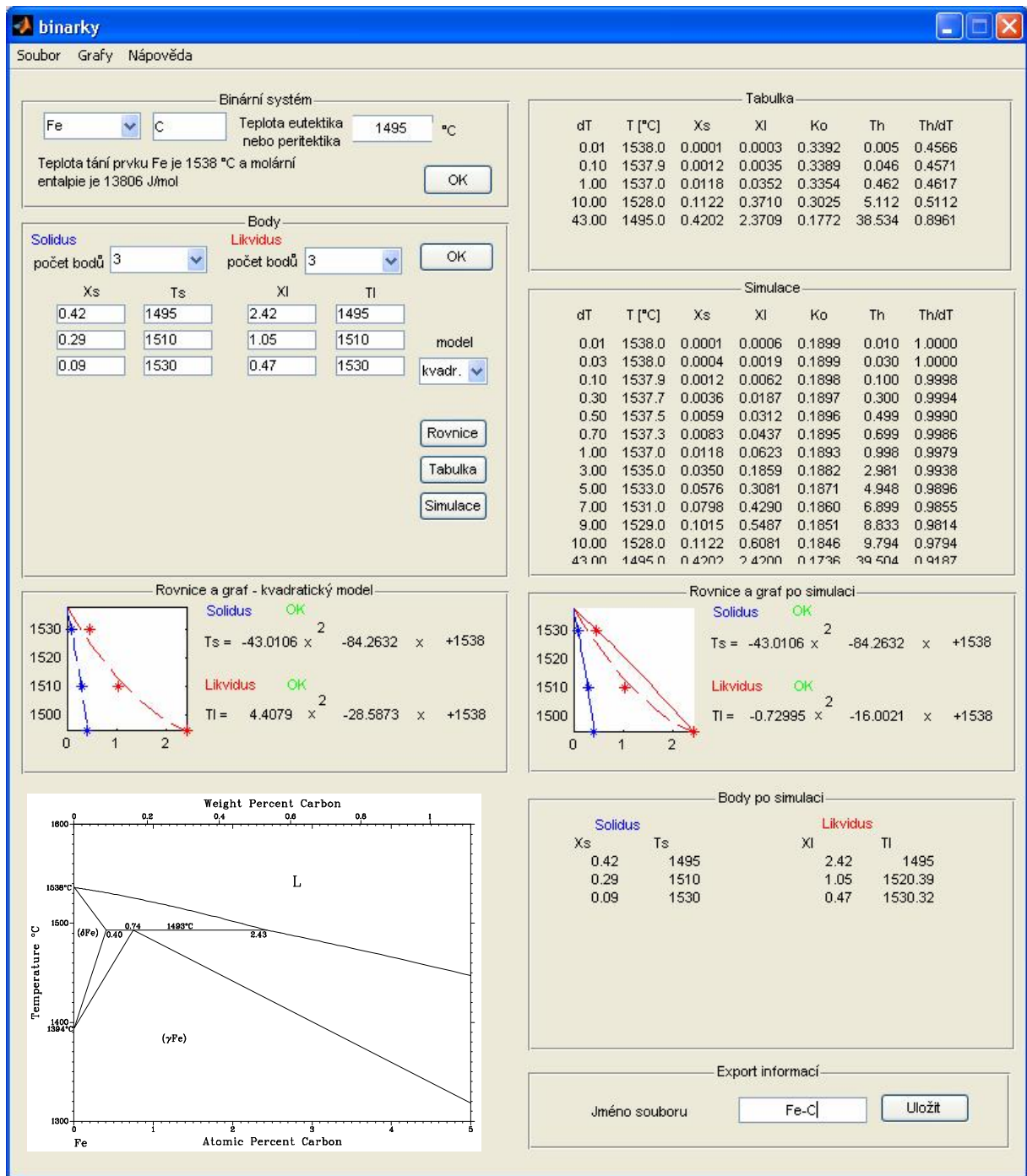
Obr. 6 Bilogarithmické znázornění binárního diagramu systému A – B a stanovení hodnoty grafickou extrapolací

Postup při výpočtu rovnovážných rozdělovacích koeficientů z binárních diagramů

Na VŠB-TU Ostrava byl pro stanovení rovnovážných rozdělovacích koeficientů a regresních parametrů křivek solidu a likvidu ve spolupráci s katedrou matematiky a deskriptivní geometrie vytvořen výpočetní program v MatLab, umožňující simulaci průběhu křivek solidu a likvidu v binárních systémech základní kov - příměs. Výpočty jsou založeny na nejnovějších termodynamických datech elementárních kovů a binárních diagramů.

Při vlastním výpočtu se zadají elementární prvky binárního systému, který chceme počítat, teplota eutektická, peritektická nebo monotektická, resp. teploty minima nebo maxima na křivkách solidu a likvidu a množina bodů daných hodnotami koncentrací X_{SB} , X_{LB} a teplot T_S , T_L - viz obr. 5. Termodynamické konstanty T_m^A a ΔH_m^A jsou načteny z termodynamické databáze dle údajů *SGTE Data for Pure Elements*. Program vypočte počáteční rovnice kvadratické paraboly, které nejlépe popisují průběhy křivek solidu a likvidu. Je-li výpočet přerušen, znamená to, že vstupní hodnoty nevyhovují z fyzikálního hlediska a je nutno provést analýzu vstupních dat znovu. Vyhovují-li vstupní hodnoty, body se proloží parabolickými křivkami a provede se termodynamická kontrola průběhu křivek solidu a likvidu v limitní oblasti diagramu pro $\Delta T < 10$ K. Průběh křivek je termodynamicky kontrolován pomocí Hayes-Chipmanovy rovnice (32).

Pomocí výpočetního programu lze stanovit regresní parametry a_S , b_S , a_L , b_L a hodnoty k_o ve funkční závislosti na teplotě, určit i limitní hodnotu $k_o \lim$ pro oblast velmi nízkých koncentrací příměsi v základní látce. Do tohoto programu je zařazen i podprogram pro vymezení fyzikálního smyslu průběhu křivek solidu a likvidu. Jako ukázka je na obr. 7 uveden příklad výpočtu binárního systému železo – uhlík v oblasti solidu a likvidu.



Obr. 7 Příklad výpočtu binárního systému železo – uhlík pomocí programu BIN22 (MatLab)
(vlevo dole je část původního binárního diagramu Fe – C podle literatury)

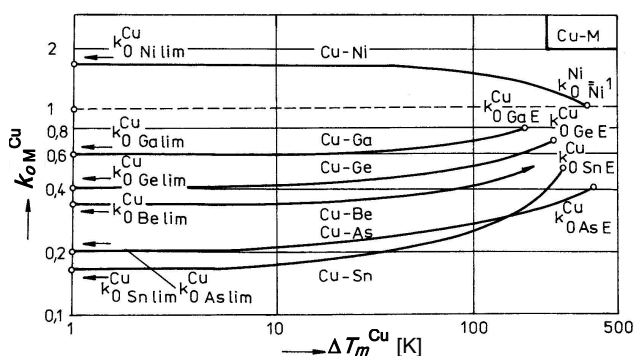
Pro výpočet regresních rovnic křivek solidu a likvidu podle modelových rovnic (7) až (9) a z nich vyjádřených rovnovážných rozdělovacích koeficientů a termodynamického kritéria $\Delta T_{th}/\Delta T_D$ je účelné využít výše popsany program. Výstupní tabulka na obr. 7 obsahuje postupně tyto údaje $dT = \Delta T_D = T_m^A - T$ – diagramatická změna teploty, T – zvolená teplota [°C], X_s , X_l – vypočtená koncentrace příměsi B v solidu, resp. likvidu [at. %], K_o – rovnovážný rozdělovací koeficient příměsi v základní látce A, T_h – termodynamická změna teploty vypočtená podle (32), T_h/dT – termodynamická kritérium spolehlivosti výpočtu, které by mělo mít hodnotu $1 \pm 0,05$ v oblastech zředěných roztoků.

Grafické znázornění průběhu křivek solidu a likvidu v binárních diagramech slitin je běžně prováděno v lineárním měřítku, a to na obou osách, teplotní i koncentrační. Z takového grafu nelze objektivně odečíst koncentrační údaje zejména čistých látek. Pro tuto část binárních diagramů bylo proto účinnější zvolit semilogaritmické nebo bilogaritmické (obr. 6) měřítko pro přesnější znázornění zejména těchto významných částí binárních diagramů. V bilogaritmickém znázornění je na teplotní ose nanášena hodnota odchylky teploty ΔT_D od teploty tání čisté složky.

Teplotní a koncentrační závislosti rovnovážných rozdělovacích koeficientů

Jako vztažný bod pro koncentrační a teplotní závislost rozdělovacího koeficientu slouží limitní hodnota $k_o \lim$, která platí pro $X_B \rightarrow 0$, resp. a $T \rightarrow T_m^A$. Zatímco $k_{oA}^A \lim$ je zásadně rovna 1, má $k_{oB}^A \lim$ v soustavě A – B naprosto specifickou hodnotu, která představuje materiálový parametr a která může být zpravidla stanovena pomocí experimentálních dat. Vyskytují-li se pro tutéž soustavu rozdílné hodnoty, pak se jedná zpravidla o chyby v měření. Velmi často bývají tyto chyby zapříčiněny odchylkami od rovnovážného stavu. Obecný charakter rovnovážného rozdělovacího koeficientu, tedy zda bude hodnota rozdělovacího koeficientu $k_{oB}^A \lim$ větší nebo menší než 1, lze stanovit se směrnice křivky likvidu při $X_{LB} = 0$.

Jako příklad teplotní závislosti k_{oB}^{Cu} uvádíme na obr. 8 závislost rozdělovacích koeficientů niklu, galia, germania, berylia, arsenu a cínu v mědi na diferenci teploty ΔT_m^{Cu} . Z grafu je názorně vidět, že v oblasti teploty tání mědi 1084 ± 10 °C je rozdělovací koeficient prakticky konstantní. Pro vyšší teplotní rozdíly mají hodnoty rozdělovacích koeficientů tendenci směrem hodnotě $k_{oB}^{Cu} = 1$.

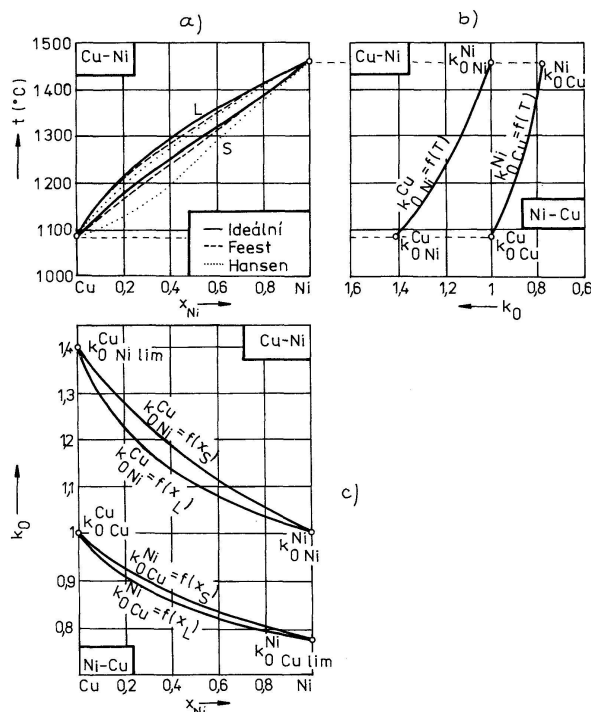


Obr. 8 Rozdělovací koeficienty příměsí v mědi v závislosti na rozdílu teplot

$$\Delta T_m^{Cu} = T_m^{Cu} - T$$

Obr. 9 Rozdělovací koeficienty v binární soustavě Cu – Ni s neomezenou mísitelností

- a) binární diagram
- b) teplotní závislost k_o
- c) koncentrační závislost k_o



V dokonale mísitelné binární soustavě A – B má funkce $k_o = f(X)$ v celém diagramu spojitý průběh, což je patrné z obr. 9 pro tzv. ideální systém. Koncentrační závislost rovnovážných rozdělovacích koeficientů může být přitom znázorněna jako funkce:

$$k_o = f(X_S) \text{ nebo } k_o = f(X_L) \quad (35)$$

V každém binárním systému jsou vlastně obsaženy dva diagramy A – B a B – A podle toho, která ze dvou složek je v dané soustavě považována za základní složku, příp. za složku příměšovou.

Považujeme-li v dílčím obr. 9 prvek Cu = A za základní a Ni = B za příměs, platí

$$K_{oA}^A(x_{A,B}) = \frac{x_{sA}}{x_{LA}} = \frac{1 - x_{sB}}{1 - x_{LB}} < 1 \quad (36)$$

a pro limitní hodnotu při $x_{LB} \rightarrow 0$

$$K_{oA}^A \lim = 1. \quad (37)$$

Rovnovážný rozdělovací koeficient B v soustavě A – B (Cu – Ni)

$$K_{oB}^A(x_{A,B}) = \frac{x_{sB}}{x_{LB}} > 1 \quad (38)$$

má při $x_{LB} \rightarrow 0$ limitní hodnotu

$$K_{oB}^A \lim = \text{konst.} > 1. \quad (39)$$

Tyto podmínky platí pro případ, že $T_m^A < T < T_m^B$.

Na tomto místě je třeba upozornit, že pro uvedené závislosti $T - X$, $k_o - X$ je nutno zásadně používat pro koncentrace prvků vždy molární zlomky (termodynamika) nebo molární zlomky uváděné v % [at. % nebo mol. %]. To je odlišeno i v symbolu pro koncentraci: Malé x platí pro molární zlomky (0..1), velké X pro koncentrace uváděné v % (0..100 %). Při všech interakcích totiž spolu reagují atomy prvků nikoliv jejich hmotnosti.

Vycházejí z předpokladů platných pro ideálně zředěné roztoky, formuloval **Romaněnko** pro koncentrační závislost rozdělovacího koeficientu tuto rovnici

$$K_{oB}^A = \frac{K_{oB}^A \lim}{(1 - x_{LB})^\alpha}, \quad (40)$$

ve které má součinitel α u exponentu význam:

$$\alpha = (R \ln K_{oB}^A \lim + \Delta S_m^B) / \Delta S_m^A. \quad (41)$$

Součinitel α v rovnici (41) má pro každou dvojici prvků A – B svou specifickou hodnotu. V tab. 2 a 3 jsou jako příklad shrnuty hodnoty součinitelů α pro některé soustavy měď – příměs a křemík – příměs.

Tab. 2 Koeficienty α v soustavách Cu – příměs
vypočtené dle (41) $\Delta S_m^{\text{Cu}} = 9,77 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

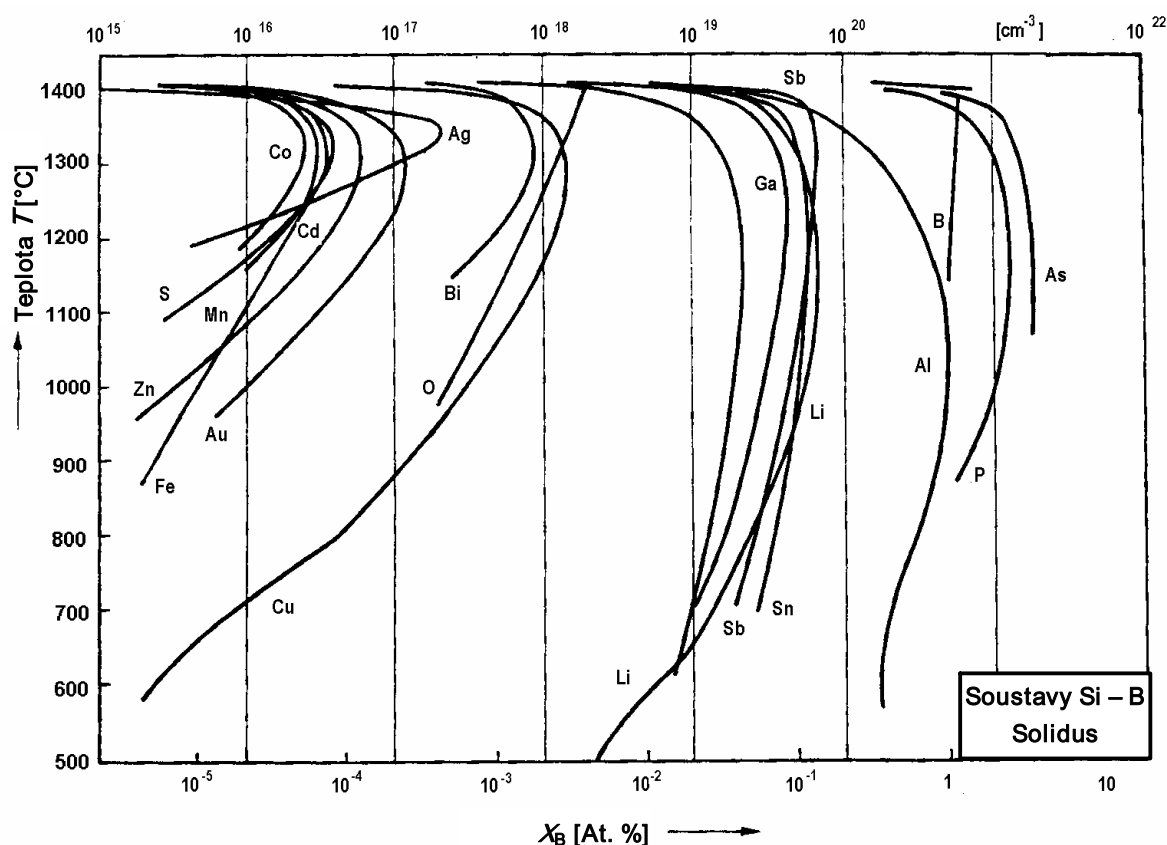
Soustava Cu - M	$k_{oM}^{\text{Cu}} \lim$	$\alpha (\text{Cu} - \text{M})$	Soustava Cu - M	$k_{oM}^{\text{Cu}} \lim$	$\alpha (\text{Cu} - \text{M})$
Cu - Be	0.329	-0.143	Cu - As	0.160	-0.035
Cu - Mg	0.202	-0.340	Cu - Y	0.0072	-3.218
Cu - P	0.091	-1.827	Cu - Nb	0.186	-0.431
Cu - Cr	0.546	0.491	Cu - Ag	0.345	0.031
Cu - Mn	0.449	0.302	Cu - Cd	0.275	-0.032
Cu - Fe	1.318	1.148	Cu - Sn	0.176	-0.054
Cu - Co	1.436	1.302	Cu - Sb	0.088	0.183
Cu - Ni	1.478	1.369	Cu - Ce	0.027	-2.194
Cu - Zn	0.723	0.806	Cu - Au	0.640	0.581
Cu - Ga	0.664	1.541	Cu - Th	0.0007	-5.209
Cu - Ge	0.332	1.993			

Tab. 3 Koeficienty α v soustavách Si – příměs
vypočtené dle (41) $\Delta S_m^{\text{Si}} = 29,76 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Soustava Si - M	$k_{oM}^{\text{Si}} \lim$	$\alpha (\text{Si} - \text{M})$	Soustava Si - M	$k_{oM}^{\text{Si}} \lim$	$\alpha (\text{Si} - \text{M})$
Si - Li	0.0093	-1.085	Si - Ga	0.0059	-0.814
Si - B	0.269	0.352	Si - Ge	0.390	0.699
Si - Al	0.019	-0.722	Si - As	0.244	0.106
Si - Mn	8.8E-06	-2.929	Si - Ag	0.000023	-2.676
Si - Fe	0.000011	-2.890	Si - Sn	0.013	-0.746
Si - Co	9.4E-06	-2.907	Si - Sb	0.016	-0.416
Si - Cu	0.00024	-2.000	Si - Au	0.000023	-2.668
Si - Zn	7.8E-06	-2.931	Si - Bi	0.00041	-1.482

Entropie tání pro základní prvky i pro příměsi M byly použity z tab. 1 a databáze termodynamických veličin. Z tab. 2 a 3 vyplývá, že se v nich vyskytují jak pozitivní, tak

negativní hodnoty součinitelů α . Negativní hodnoty se vyskytují u soustav s retrográdní rozpustností. Tak může být potvrzen výskyt retrográdní rozpustnosti u řady známých binárních systémů germanium – příměs a křemík – příměs (viz obr. 10).



Obr. 10 Křivky solidu s retrográdním charakterem rozpustnosti v binárních systémech křemíku

Podle negativních hodnot součinitele α lze retrográdní rozpustnost očekávat i u některých binárních soustav mědi, jako např. Cu-Ce, Cu-Th i u dalších soustav.

Výpočet křivek solidu a rozdělovacího koeficientu podle Kuzněcovových

Podle Kuzněcovových lze použít v případě, kdy koncentrace ionizovaných atomů příměsí v krystalech tuhého roztoku polovodičových materiálů (Si, Ge, GaAs...) je mnohem větší nebo menší než koncentrace vlastních nositelů náboje, pro výpočet křivky solidu rovnici:

$$\ln x_{Si} = -\frac{\Delta H_{Li}}{RT} - \frac{\Delta H_L^{1-2}}{RT} (1 - x_{Li})^2 - \frac{\Delta S_m^i}{R} + \ln x_{Li}, \quad (42)$$

kde ΔH_L^{1-2} je energie interakce páru atomů v tekutém roztoku a pro sloučeninu GaAs byla vypočtena hodnota: $-25000 \text{ J.mol}^{-1}$, pro Si: $-28000 \text{ J.mol}^{-1}$. Atomy legujících složek jsou v polovodičích spojeny s atomy základního prvku kovalentními vazbami, proto musí entropie ΔS_m^i odpovídat entropii tání hypotetického krystalu legující složky, která má kovalentní vazbu mezi atomy. Kuzněcovovi uvažovali, že přestože jsou legujícími prvky kovy, nelze brát při výpočtu hodnotu entropie tání odpovídající entropii tání krystalu s kovovou vazbou. Pro určení ΔS_m^i byly porovnány hodnoty entropie tání Si, Ge, GaAs, InSb a GaSb. Odtud

usoudili, že entropie tání polovodičů se silnou kovalentní vazbou v tekuté fázi leží v dostatečně úzkém intervalu: $29,3076 \pm 3,559 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Hodnotu entalpie tání legující složky ΔS_m^i brali jako střední hodnotu entropie tání pro krystaly se silnou kovalentní vazbou ($29,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Pro výpočet rovnice (42) je třeba znát hodnoty ΔH_{Li} a x_{Li} . Hodnoty ΔH_{Li} lze získat z experimentálně zjištěného či vypočteného rozdělovacího koeficientu prvku mezi tuhým a tekutým roztokem při teplotě blízké teplotě tání základního prvku A, tedy T_m^A :

$$\Delta H_{Li} = R T \left[\ln k_{o\lim} + \frac{\Delta H_L^{1-2}}{R T} (1 - x_{Li})^2 - \frac{\Delta S_m^i}{R} \right]. \quad (43)$$

Za x_{Li} a T se do výpočtu zadává koordináta bodu ležícího na likvidu v blízkosti T_m^A . Takto vypočtenou hodnotu ΔH_{Li} lze pak používat při dalším výpočtu bodu solidu podle rovnice (42).



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

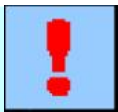
- Monoatomární a polyatomární teorie struktury tavenin
- Klastry
- Richardsovo pravidlo
- Teplotní přechlazení, koncentrační přesycení
- Nukleace a růst krystalů
- Retrogradní rozpustnost.
- Základní a příměsový prvek
- Solidus, likvidus, solvus, krystal, tavenina, pevná a kapalná fáze
- Rovnovážný rozdělovací koeficient – definice
- Kinetický rozdělovací koeficient - definice
- Efektivní rozdělovací koeficient - definice
- Rozdělovací číslo - definice
- Fázová a termodynamická data, CALPHAD
- Rovnovážný rozdělovací koeficient základní látky
- Rovnovážný rozdělovací koeficient příměsi v základní látce
- Van Laarova rovnice pro ideální roztoky
- Hayes-Chipmanova rovnice pro zředěné roztoky
- Teplotní a koncentrační závislosti rovnovážných rozdělovacích koeficientů
- Romaněnkova teorie
- Teorie Kuzněcovových



Otázky:

1. Jaké znáte teorie struktury tavenin?
2. Co jsou to klastry?
3. Které termodynamické veličiny se uplatňují při fázové transformaci?
4. Jaký je vztah mezi entropií tání, entalpií tání a teplotou tání čisté složky?
5. Co je to Richardsovo pravidlo?
6. Které kinetické faktory rozhodují o fázových přeměnách?
7. Jak je definován rovnovážný, kinetický a efektivní rozdělovací koeficient?
8. Co je to rozdělovací číslo při krystalizaci?
9. Jaká je hodnota rozdělovacího koeficientu v případě, kdy příměs zvyšuje teplotu tání základního kovu?
10. Jak lze stanovit hodnotu rovnovážného rozdělovacího koeficientu termodynamicky?

11. Jak lze stanovit hodnotu rovnovážného rozdělovacího koeficientu z binárního diagramu?
12. Jaký je rozdíl mezi rozdělovacím koeficientem k_{oA}^A a k_{oB}^A ?
13. Pro jaké podmínky platí van Laarova rovnice?
14. Pro jaké podmínky platí Hayes - Chipmanova rovnice?
15. Jaký význam má Romaněnkova rovnice?
16. Jaký význam má rovnice Kuzněcovových?
17. Co je to retrográdní rozpustnost?
18. Jaké modelové rovnice se používají pro modelování křivek likvidu a solidu v binárních systémech?
19. Jak byste definovali rovnovážný rozdělovací koeficient $k_{oB}^A_{lim}$?
20. Jaký význam má bilogaritmické znázornění funkce $\Delta T = f(X)$?



Úloha k řešení:

1. Proveďte modelování vybraného binárního systému za účelem stanovení rovnovážného rozdělovacího koeficientu k_{oB}^A příměsového prvku B v základní látce a jeho funkčních závislostí na teplotě T a koncentraci prvku B. Navrhněte optimální typ modelových rovnic pro popis křivek solidu a likvidu. {Detailní zadání – viz kap. 2.1 dle literatury [4] a [3]}. K vlastnímu výpočtu využijte program VRK.BAS a program binarky.m vytvořený v MatLab.
2. Proveďte modelování vybraného binárního systému tzv. ideálního typu za účelem stanovení rovnovážného rozdělovacího koeficientu. Výsledky porovnejte s reálným diagramem a zdůvodněte shodu, příp. zjištěné rozdíly. {Detailní zadání – viz kap. 3.5 dle literatury [4] a dle [3]}. K vlastnímu výpočtu využijte Excel nebo MatLab.
3. Proveďte modelování vybraného binárního systému za účelem stanovení rovnovážného rozdělovacího koeficientu podle teorie zředěných roztoků. Výsledky porovnejte s reálným diagramem a zdůvodněte shodu, příp. zjištěné rozdíly. {Detailní zadání – viz kap. 3.7 dle literatury [4] a dle [3]}. K vlastnímu výpočtu využijte Excel nebo MatLab.
4. Vypočtete koeficient retrográdnosti α dle Romaněnka pro vybraný prvek. Jako vstupní data použijte tab. 1 a databázi rozdělovacích koeficientů podle [1, 2]. {Detailní zadání – viz kap. 3.12 dle literatury [4]}. K vlastnímu výpočtu využijte Excel nebo MatLab.
5. Vypočtete průběh křivky solidu za použití koeficientu retrográdnosti α dle Romaněnka pro vybraný binární systém. Jako vstupní data zvolte reálné body likvidu. Dále použijte tab. 1 a databázi rozdělovacích koeficientů podle [1, 2]. {Detailní zadání – viz kap. 3.13 dle literatury [4]}. K vlastnímu výpočtu využijte Excel nebo MatLab.
6. Vypočtete průběh křivky solidu za použití teorie Kuzněcovových pro vybraný binární systém polovodičového materiálu. Jako vstupní data zvolte reálné body likvidu. Dále použijte databázi rozdělovacích koeficientů podle [1, 2]. {Detailní zadání – viz kap. 3.14 dle literatury [4]}. K vlastnímu výpočtu využijte Excel nebo MatLab.



Literatura k dalšímu studiu:

- [1] Kuchař, L. a Drápala, J.: *Metalurgie čistých kovů. Metody rafinace čistých látek*. Nadácia R. Kammela, Košice, 2000, 185 s., ISBN 80-7099-471-1.
- [2] Drápala, J. and Kuchař, L.: *Metallurgy of Pure Metals*. Cambridge International Science Publishing Ltd, Cambridge, UK, 2008, 228 p. ISBN 978-1-904602-03-3.
- [3] Kuchař, L.: *Metalurgie čistých kovů. Část 1. Krystalizační procesy*. Skripta VŠB-TU Ostrava, 1. vyd., 1988, 2. vyd. 1992, 338 s.
- [4] Drápala, J. a Kuchař, L.: *Metalurgie čistých kovů - Návodů do cvičení*. Skripta ES VŠB Ostrava, 1990, 165 s.
- [5] Barthel, J., Buhrig, E., Hein, K. and Kuchař, L.: *Kristallisation aus Schmelzen*. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983, 356 s. *Spravočník "Kristallizacija iz rasplavov"*. Moskva, Izd. Metallurgija, 1987, 320 s.
- [6] Grígerová, T., Lukáč, I. a Kořený, R.: *Zlievarenstvo neželezných kovov*. Alfa Bratislava, 1998, 421 s.
- [7] Feuerbacher, B., Hamacher, H. and Naumann, R.J.: *Materials sciences in space*. Springer Verlag, Berlin, 1986, s. 164.
- [8] Kaufman, L. and Bernstein, H.: *Computer calculation of phase diagrams*. Academic Press, New York - London, 1970, 326 s.
- [9] Hultgren, R. et al.: *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. American Society for Metals, Ohio, 1973, 1436 s.
- [10] Alper, A.A.: *Phase diagrams, materials science and technology*. Academic Press, London, 1970, 358 s.
- [11] Vřešťál, J. a Kuchař, L.: Termodynamika rozdělování příměsí mezi kapalnou a tuhou fází slitin. *Hutnické listy*, vol. 45, 1990, No. 4, s. 286-292.
- [12] Hayes, A. a Chipman, J.: *Trans. AIME*, 135, 1939, s. 85.
- [13] Kuzněcov, G.M. a Kuzněcova, S.K.: *Žurnal neorg. materialov*. T. 2, 1966, s. 643, T. 11, 1975, No. 5, s. 950

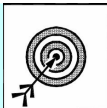
TERNÁRNÍ SYSTÉMY

Členění kapitoly:

- Ternární systémy, fázové diagramy;
- Koncentrační trojúhelník;
- Izotermické a polytermické řezy;
- Plochy solidu, likvidu a solvu;
- Ternární systémy s neomezenou rozpustností složek v kapalně i tuhé fázi;
- Ternární systémy obsahující tři a čtyři fáze;
- Systémy s ternární eutektickou reakcí;
- Ternární systémy se stálou či nestálou chemickou sloučeninou;
- Ternární systémy s peritektickou invariantní reakcí $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$;
- Ternární systémy s peritektickou invariantní reakcí $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$;
- Modelování ternárních systémů
- Rovnovážné rozdělovací koeficienty komponent v ternárním systému;
- Termodynamika rovnováhy solidu – likvidus v ternárních systémech;
- Interakční rozdělovací koeficient a interakční parametr;
- Polykomponentní rozdělovací koeficient;
- Modelování ternárního diagramu eutektického typu a průběhu rovnovážné krystalizace;
- Modelování ternárního systému Ni–Cu–Mn s minimem na křivkách solidu a likvidu;
- Modelování ternárního systému Al–Cu–Si s ternárním eutektikem;



Čas potřebný ke studiu: 300 minut



Cíl: Po prostudování této kapitoly

- pochopíte význam ternárních diagramů v metalurgii
- budete umět zjistit složení ternární slitiny z koncentračního trojúhelníku
- budete se orientovat v izotermických a polytermických řezech
- seznámíte se s pojmy konoda a konodový trojúhelník
- dozvíte se o zákonitostech při krystalizaci slitin v ternárních systémech s neomezenou rozpustností složek v kapalně i tuhé fázi

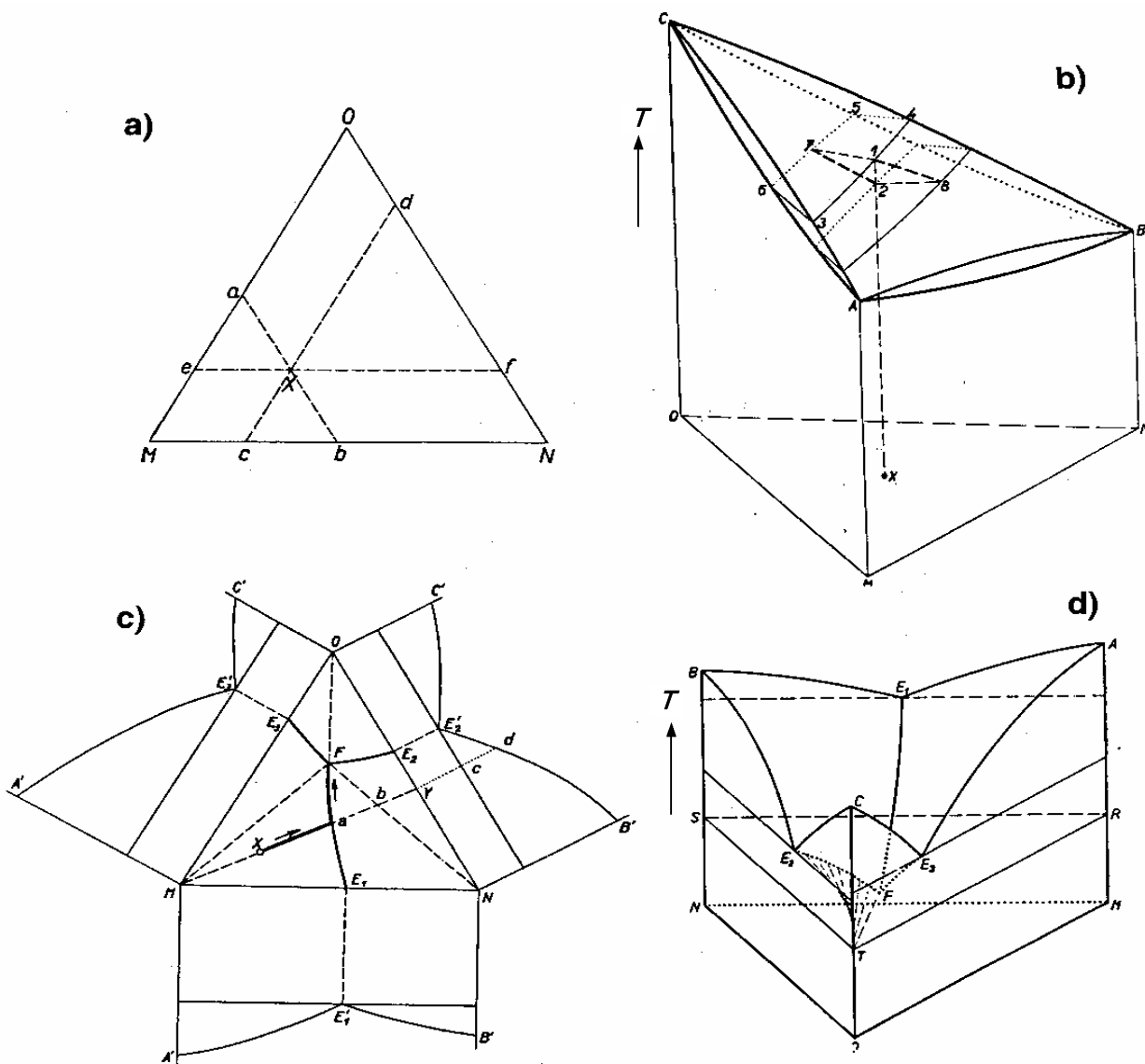
- dozvíte se o zákonitostech při krystalizaci slitin v systémech s eutektickou ternární reakcí a úplnou nerozpustností složek v tuhé fázi
- pochopíte zákonitosti při krystalizaci slitin v systémech s eutektickou ternární reakcí a částečnou rozpustností složek v tuhé fázi
- pochopíte zákonitosti při krystalizaci slitin v systémech s peritektickou invariantní reakcí typu $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$ - třída II
- pochopíte zákonitosti při krystalizaci slitin v systémech s peritektickou invariantní reakcí typu $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$ - třída III
- budou definovány rovnovážné rozdělovací koeficienty komponent v ternárním systému
- bude definován interakční difuzní koeficient
- seznámíte se s příklady modelování vybraných typů ternárních systémů



Výklad

Fázové diagramy ternárních a polykomponentních systémů

Ternární (třísložkový) systém lze nejlépe znázornit pomocí trojbokého hranolu (obr. 1b, 1d). Základnu tvoří rovnostranný **koncentrační trojúhelník** znázorňující složení látek - obr. 1a, 1c. Vertikální hrany tělesa představují teplotní osy ternárního systému pro jednotlivé komponenty.



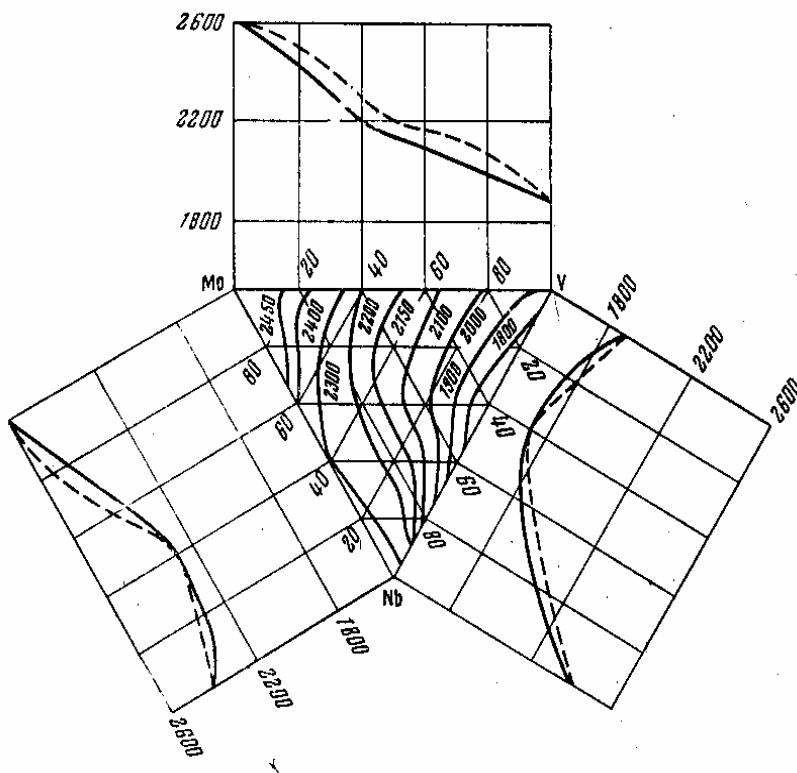
Obr. 1 Ternární systémy $A-B-C$, perspektivní pohled (3-D projekce) a řezy v rovině $M-N-O$
a) koncentrační trojúhelník ternárního systému $A-B-C$
b) diagram s úplnou rozpustností v kapalně i tuhé fázi
c) plošná projekce ternárního diagramu eutektického typu
d) diagram eutektického typu s úplnou rozpustností v kapalně fázi a nerozpustností složek v tuhé fázi. E_1, E_2, E_3 - binární eutektika, F - ternární eutektikum

Strany koncentračního trojúhelníku tvoří příslušné binární systémy, ze kterých je ternární diagram sestaven. Kterýkoli bod uvnitř trojúhelníku určuje složení jedné ternární slitiny. Složení bodu X v konkrétním ternárním systému (obr. 1a) lze určit z jednotlivých úseků na stranách trojúhelníku, vedeme-li bodem X rovnoběžky se stranami koncentračního trojúhelníku – viz dále.

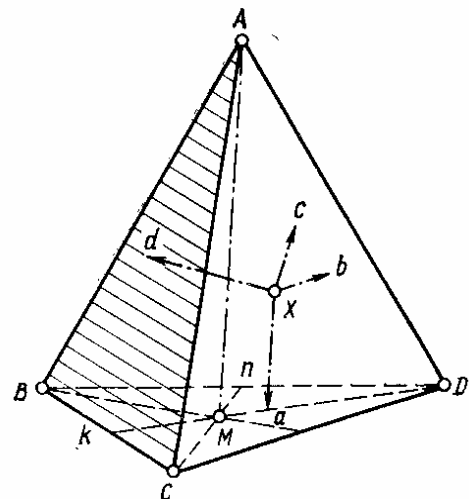
V ternárních diagramech existují místo křivek likvidu a solidu, jak je tomu v binárních systémech, **plochy likvidu a solidu** - obr. 1b, 1d. Na obr. 1b se jedná o ternární systém s dokonalou rozpustností v kapalně i pevné fázi, který je tvořen třemi binárními systémy téhož typu. Na obr. 1d jde o složitější plochy likvidu ternárního systému $A-B-C$ s úplnou rozpustností složek v kapalně fázi a úplnou nerozpustností složek v tuhé fázi. Tento ternární diagram je sestaven ze tří binárních systémů eutektického typu – obr. 1c se třemi binárními eutektiky E_1 , E_2 , E_3 a jedním ternárním eutektikem F , které má v daném systému $A-B-C$ nejnižší teplotu likvidu. Tohoto jevu se prakticky využívá např. v oblasti nízkotavitelných slitin kovů Bi - Pb - Sn s teplotou ternárního eutektika 95 °C. Podobné kvaternární eutektikum Woodova kovu Bi - Pb - Sn - Cd se tává při teplotě 65 °C.

Praktické využití prostorových ternárních diagramů je obvykle dosti obtížné. Proto se setkáváme častěji s řezy ternárními diagramy, a to **horizontálními** (vodorovnými) **izotermickými řezy** (kolmo k teplotním osám) nebo **polytermickými (vertikální řezy** ternárním diagramem buď rovnoběžně s některou ze stran koncentračního trojúhelníku, nebo řez prochází jedním vrcholem trojúhelníku). Jako příklad izotermických řezů ternárním systémem Nb - V - Mo jsou uvedeny projekce izoterm solidu v koncentračním trojúhelníku a

pro názornost i příslušné binární systémy - viz obr. 2.



Obr. 2 Projekce izoterm solidu v koncentračním trojúhelníku ternárního systému Nb - V - Mo



Obr. 3 Schéma kvaternárního diagramu

Studium **kvaternárních** a složitějších systémů je mnohem obtížnější. U kvaternárních systémů můžeme stejnou metodou jako u ternárních systémů prostorově znázornit složení studovaných látek. Jako základní geometrický útvar můžeme použít pravidelný čtyřstěn - obr. 3, do jehož vrcholů jsou umístěny čisté složky $A-B-C-D$. Jeho hrany budou určovat složení binárních slitin, trojúhelníkové stěny složení ternárních slitin a všechny kvaternární slitiny

budou umístěny uvnitř tělesa čtyřstěnu. V praxi se někdy využívají průměty řezů částí kvaternárních diagramů systémů např. u slitin Al - Cu - Mg - Si.

Základní informace o binárních, ternárních i polykomponentních diagramech najdeme v celé řadě kompendií [1]. V metalurgické a sklářské praxi se často využívají složité diagramy oxidických tavenin na bázi FeO - CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - MgO - Na₂O - PbO atd.

ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY FÁZOVÉHO DIAGRAMU TERNÁRNÍHO SYSTÉMU

V **ternárních systémech** existuje **pět nezávislých proměnných**: teplota, koncentrace tří složek a tlak, který se volí pro většinu systémů konstantní ($p = 101325 \text{ Pa}$).

Pro znázornění ternární soustavy se obvykle používá rovnostranný trojúhelník, který se označuje jako **koncentrační trojúhelník**. **Vrcholy** trojúhelníku odpovídají čistým složkám A, B, C, **strany** trojúhelníku binárním slitinám a **body uvnitř** koncentračního trojúhelníku vyjadřují složení ternárních slitin. **Teplotní osa** je umístěna stejně jako v binárních soustavách - vertikálně. Tři vertikální plochy trojbokého hranolu představují příslušné tři binární diagramy soustav A-B, B-C a C-A.

Pro kvantitativní výpočet složení ternární slitiny, fází a jejich kvantitativního poměru, se využívají následující vlastnosti rovnostranného trojúhelníku:

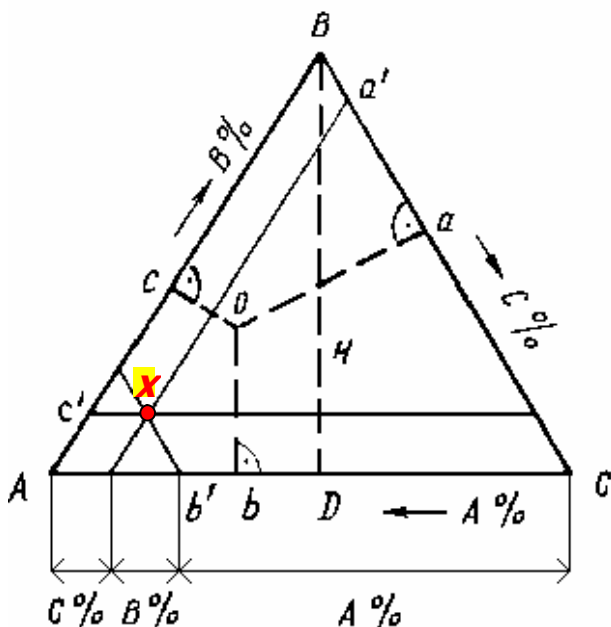
1. Zvolíme-li délku kolmice H jako 100 % (hmotnostních, atomárních, objemových), pak délka kolmic *oa*, *ob* a *oc* určuje procentuální obsah té složky v slitině nebo fázi, k jejímuž vrcholu směřuje kolmice. Součet délek tří kolmic, spuštěných z libovolného bodu uvnitř

rovnostranného trojúhelníku na jeho strany, je rovna výšce trojúhelníku (viz obr. 4):

$$oa + ob + oc = BD = H \quad (1)$$

2. Zvolíme-li délku jedné ze stran trojúhelníku AB, AC nebo BC jako 100 %, pak délka úseků, vytnutých na stranách trojúhelníku přímkami procházejícími přes geometrický bod X slitiny rovnoběžně se stranami trojúhelníku, bude odpovídat procentuálnímu obsahu jednotlivých složek (obr. 4). Součet všech tří úseků na stranách rovnostranného trojúhelníku je roven délce strany trojúhelníka:

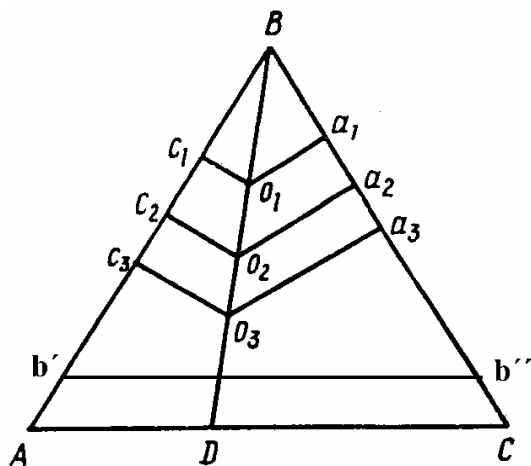
$$Ac' + Ba' + Cb' = AB = BC = CA \quad (2)$$



Obr. 4 Koncentrační trojúhelník

Častěji se užívá druhý uvedený způsob. Chceme-li najít uvnitř trojúhelníku geometrický bod slitiny, je třeba vyznačit na jeho stranách obsah dvou složek (provádí se ve směru hodinových ručiček) a vést přes tyto body přímky rovnoběžně s odpovídajícími stranami trojúhelníku. Průsečík těchto přímek dává hledaný bod.

Složení slitin v koncentračním trojúhelníku podléhá těmto zákonitostem:



1. Slitiny, jejichž geometrické body leží na přímce rovnoběžné s jednou ze stran trojúhelníku, obsahují totéž množství složky, které odpovídá protější vrchol dané strany (obr. 5)

$$\%B = \frac{b'A}{AB} \cdot 100 = \frac{b''C}{BC} \cdot 100 \quad (3)$$

2. Slitiny, jejichž geometrické body leží na přímce procházející přes jeden z vrcholů trojúhelníku, obsahují ve stejném kvantitativním poměru složky odpovídající dvěma zbylým vrcholům (obr. 5):

$$\frac{o_1 c_1}{o_1 a_1} = \frac{o_2 c_2}{o_2 a_2} = \frac{o_3 c_3}{o_3 a_3} \quad (4)$$

Obr. 5 Znákomění vzájemného vztahu složek v ternární soustavě

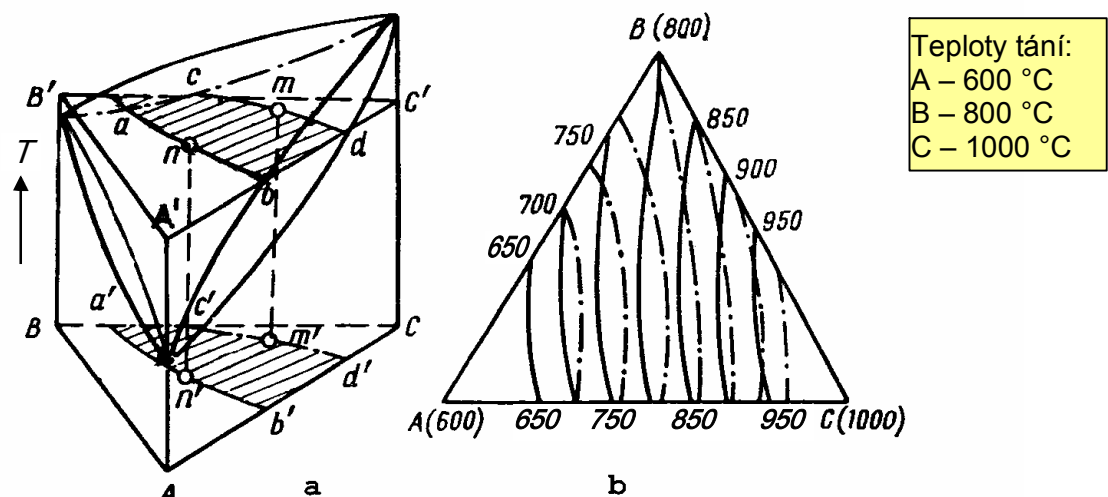
Křivky likvidu a solidu binárního diagramu se v ternárních soustavách nahrazují plochami likvidu a solidu, eutektická přímka se nahrazuje eutektickou plochou, dvourozměrné fázové oblasti trojrozměrnými. Jednotlivé oblasti koexistujících fází jsou vymezeny prostorem, který je ohraničen plochami fázových rovnováh (**plochy likvidu, solidu**, omezené rozpustnosti - **solvu**).

Pro fázové rovnováhy v ternárních systémech platí Gibbsovo fázové pravidlo, určující počet stupňů volnosti a popisující variantnost jednotlivých fázových stavů. V binárních soustavách se složení fází, zejména tuhé a kapalné, mění při krystalizaci s teplotou po křivce likvidu a solidu a veškeré složení rovnovážných fází při každé dané teplotě leží na příslušných konodách. **Konody** jsou tedy spojnice bodů, které se při dané teplotě nacházejí v termodynamické rovnováze. V ternárních systémech mohou být spojeny běžně dva, tři nebo dokonce i čtyři body (např. při reakci ternárního eutektika).

V ternárních soustavách se složení rovnovážných fází mění s teplotou po povrchu ploch likvidu, solidu a solvu. Přitom **konody fázové rovnováhy jedné a téže slitiny, ale pro různé teploty, neleží v jedné vertikální rovině**. To je velmi významnou zvláštností ternárního systému. Praktické využití prostorového ternárního diagramu bývá obtížné, proto se častěji používají řezy ternárních diagramů horizontálními a vertikálními rovinami, které se nazývají **izotermickými** a **polytermickými řezy**.

Izotermické řezy

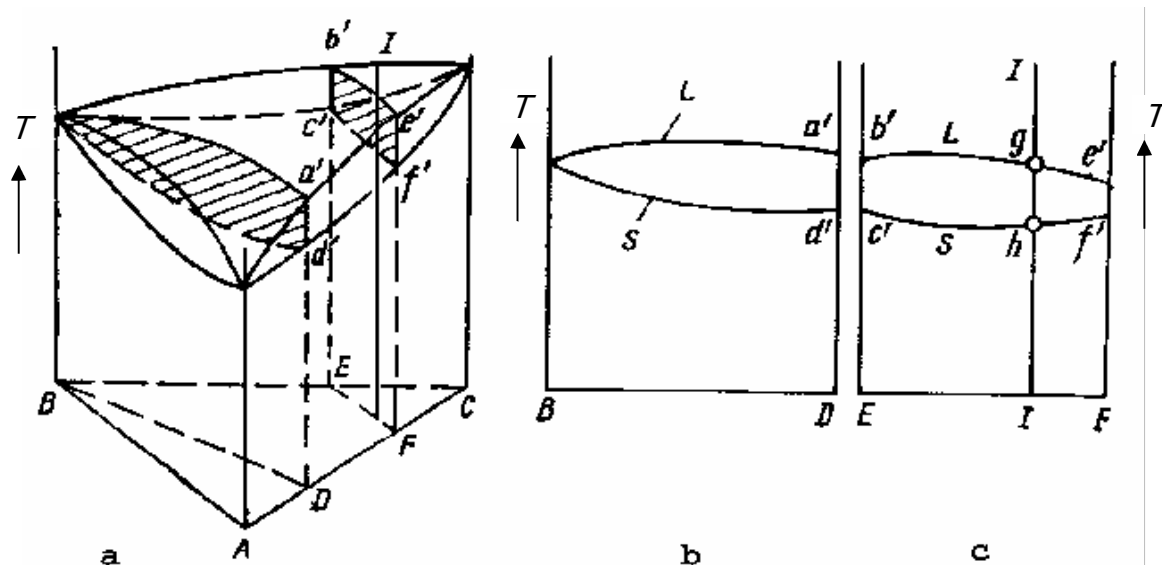
Na obr. 6a je znázorněn ternární diagram s neomezenou rozpustností v tuhém i kapalném stavu a dále izotermní řez $A'B'C'$ při teplotě T . Křivky ab a cd představují protnutí povrchů likvidu a solidu s plochou řezu, zároveň jsou příslušnými **izotermami likvidu a solidu** a charakterizují řadu složení, jejichž krystalizace začíná na křivce ab a končí na křivce cd . Jestliže sestojíme projekci křivek likvidu a solidu pro řadu teplot do roviny koncentračního trojúhelníku, získáme informace o teplotě začátku a konce tuhnutí pro všechny slitiny dané ternární soustavy (obr. 6b). Tyto křivky jsou zároveň geometrickým místem bodů fází s nejvyšší koncentrací při teplotě řezu: křivka ab - tekutého roztoku, křivka cd - tuhého roztoku. Všechny slitiny, jejichž složení leží vlevo od křivky ab , se nacházejí při dané teplotě v tekutém stavu, a všechny slitiny ležící vpravo od křivky cd - v tuhém stavu. Mezi těmito dvěma křivkami je uzavřeno složení slitin v dvofázovém stavu $S + L$.



- a) projekce křivky likvidu a solidu v koncentračním trojúhelníku při teplotě T
b) projekce izoterm. povrchu likvidu a solidu v koncentračním trojúhelníku; plná čára odpovídá křivce likvidu a čerchovaná křivce solidu
Obr. 6 Izotermické řezy ternárním diagramem $A-B-C$ (čísla označují příslušné teploty)

Polytermické řezy

Na obr. 7 jsou znázorněny dva polytermické řezy ternárním diagramem: (a) – řez BD prochází čistou složkou B , druhý řez EF je rovnoběžný se stranou BA a odpovídající vertikální řezy (b, c) v plošné projekci T, X . Pomocí vertikálních řezů lze určit kritické body slitiny, odpovídající řezu, tj. teplotu začátku a konce fázové přeměny (body g a h pro slitinu I na obr. 7c). Poznámka: Pro slitiny, odpovídající rovině řezu, nemůže být složení rovnovážných fází, koexistujících v dvoufázové oblasti, stanoveno pomocí tohoto řezu, neboť složení zpravidla leží vně daného řezu.



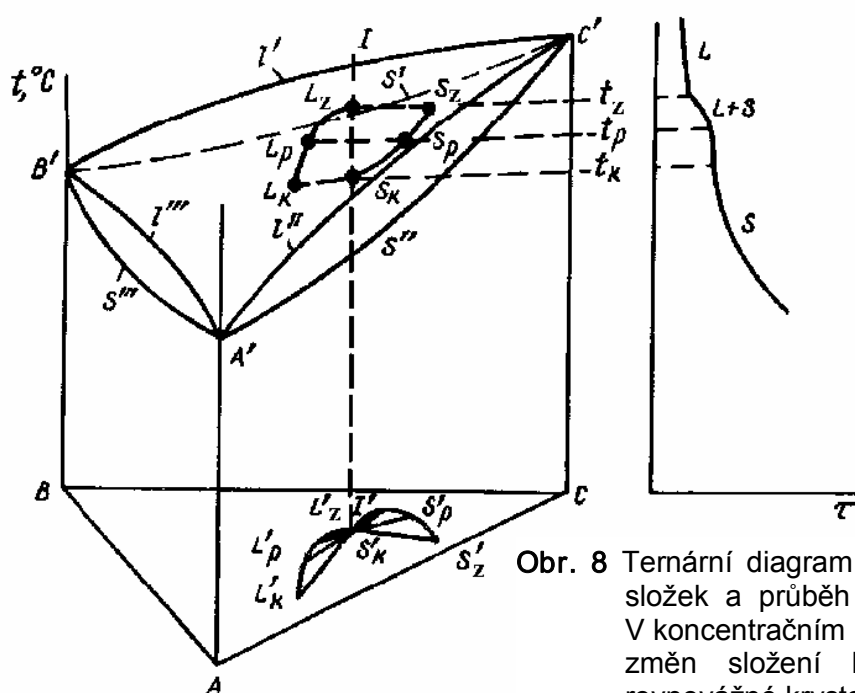
- a) typické vertikální řezy v ternárním diagramu
b), c) 2-D projekce vertikálních řezů
Obr. 7 Polytermické řezy ternárním diagramem s úplnou rozpustností v tuhé i kapalně fázi

TERNÁRNÍ SYSTÉM IDEÁLNÍHO TYPU

Jedná se o **ternární diagramy s neomezenou rozpustností složek v obou fázích, kapalně i tuhé**. Podmínky, kterým musí vyhovět základní složky, aby se mohla v ternárních soustavách realizovat neomezená rozpustnost, jsou obdobné podmínkám pro binární soustavy: izomorfologie krystalové mřížky, stejný typ chemické vazby, přibližně stejné velikosti atomových poloměrů.

Neomezená rozpustnost se vyskytuje v soustavách tvořených:

- čistými kovy, např. Nb-Mo-W s mřížkou KSC, Au-Ni-Pd s mřížkou KPC;
- polovodičovými sloučeninami typu $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ a $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, například GaAs-InAs-GaP, nebo typu $A_2^{\text{V}}B_3^{\text{VI}}$ (chalkogenidy), například Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 - Sb_2Te_3 ;
- iontovými sloučeninami typu NaCl, KCl.



Obr. 8 Ternární diagram s neomezenou rozpustností složek a průběh křivky ochlazování slitiny I . V koncentračním trojúhelníku dole je projekce změn složení kapalně a tuhé fáze při rovnovážné krystalizaci

Na obr. 8 je znázorněn ternární diagram s neomezenou rozpustností složek v tekutém a tuhém stavu. Plocha spojující polohy $A' I'' B' I' C' I'' A'$ tvoří povrch likvidu, což je geometrické místo bodů tekutých roztoků s nejvyšší koncentrací. Plocha $A' s'' B' s' C' s'' A'$ představuje povrch solidu, geometrické místo bodů tuhých roztoků s nejvyšší koncentrací.

V případě ternárního systému s neomezenou rozpustností složek v tekutém a tuhém stavu začíná krystalizace slitiny I na obr. 8 při teplotě t_z v bodě L_z na ploše likvidu a končí při teplotě t_k v bodě S_k na ploše solidu. Složení tekuté fáze se mění v průběhu krystalizace po křivce $L_z - L_p - L_k$ na ploše likvidu; složení tuhého roztoku po křivce $S_z - S_p - S_k$ na ploše solidu. Body L_p a S_p udávají složení tekutého a tuhého roztoku při přechodné teplotě t_p . Křivky $L_z - L_p - L_k$ a $S_z - S_p - S_k$ však **neleží ve stejné vertikální rovině**, což je patrné i z jejich projekce do roviny koncentračního trojúhelníku ($L'_z - L'_p - L'_k$ a $S'_z - S'_p - S'_k$) na obr. 8.

Konoda, spojující geometrické body obou rovnovážných fází (tekuté i tuhé) zachovává v průběhu krystalizace horizontální polohu s poklesem teploty od t_z do t_k kolem vertikální osy $I-I'$. Přitom jedním koncem prochází po křivce $L_z - L_p - L_k$ a druhým po $S_z - S_p - S_k$. Projekce polohy konod při t_z , t_p a t_k je zobrazena v koncentračním trojúhelníku přímkami $L'_z - S'_z$, $L'_p - S'_p$ a $L'_k - S'_k$. Je zřejmé, že v různém okamžiku krystalizace leží konody v různých vertikálních rovinách. Dochází tedy k jejich pootáčení. Určení příslušných koncentrací jednotlivých fází je komplikované, protože každá izoterma představuje určitou křivku (množinu bodů průniku s plochou definující fázový stav slitiny) a roviny jednotlivých polytermických řezů plochy solidu a likvidu při stejné teplotě nejsou totožné.

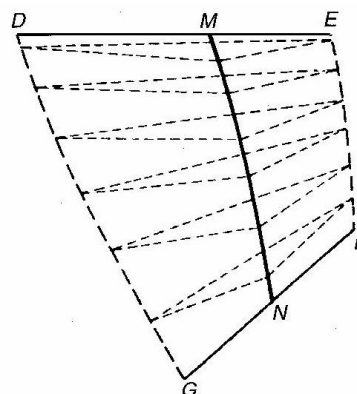
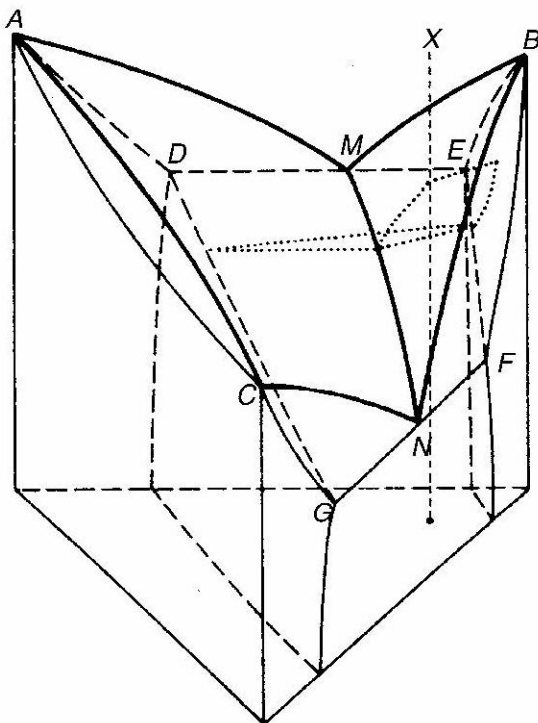
KLASIFIKACE ZÁKLADNÍCH TYPŮ DIAGRAMŮ TERNÁRNÍCH SYSTÉMŮ

I. SYSTÉMY OBSAHUJÍCÍ DVĚ FÁZE

a) Ideální typ (byl popsán výše). Jedná se o případ s úplnou rozpustností všech složek v kapalně i tuhé fázi.

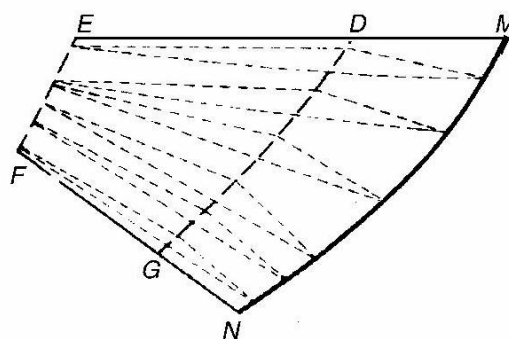
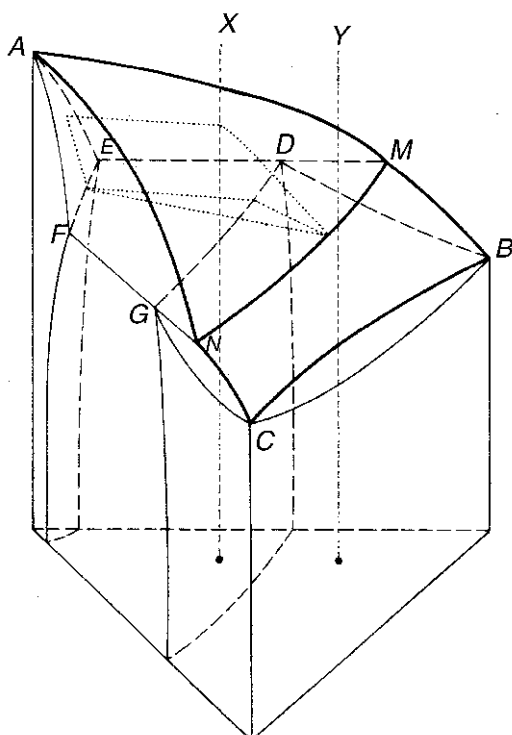
II. SYSTÉMY OBSAHUJÍCÍ TŘI FÁZE

a) Likvidus (L) a dva primární tuhé roztoky (α a β). Typ s třífázovou eutektickou reakcí $L \rightarrow \alpha + \beta$ (viz obr. 9).



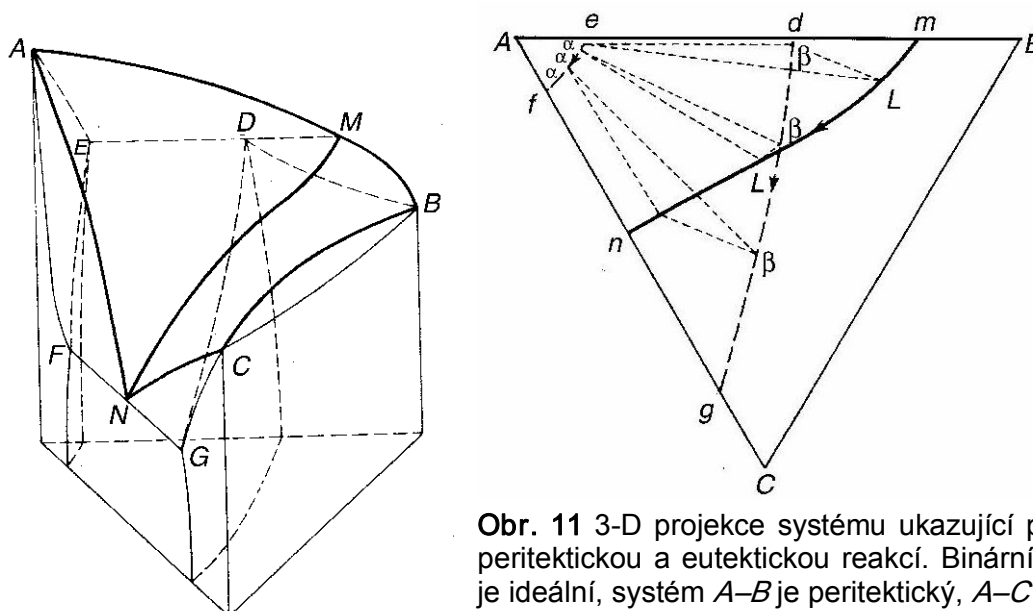
Obr. 9 3-D projekce systému s eutektickou reakcí $L \rightarrow \alpha + \beta$. Binární systém $A-C$ je ideální, systémy $A-B$ a $B-C$ jsou eutektické. Vpravo – třífázová oblast likvidus L (spojnice MN), α (spojnice DG) a β (spojnice EF). Jsou zakresleny příslušné izotermické konodové trojúhelníky (anglicky tie-triangles) pro jednotlivé teploty.

b) Likvidus (L) a dva primární tuhé roztoky (α a β). Typ s třífázovou peritektickou reakcí $L + \alpha \rightarrow \beta$ (viz obr. 10).



Obr. 10 3-D projekce systému s peritektickou reakcí $L + \alpha \rightarrow \beta$. Binární systém $B-C$ je ideální, systémy $A-B$ a $A-C$ jsou peritektické. Vpravo – třífázová oblast likvidus L (spojnice MM), α (spojnice EF) a β (spojnice DG). Jsou zde zakresleny i izotermické konodové trojúhelníky pro jednotlivé teploty.

c) Přejchod mezi eutektickou a peritektickou reakcí (viz obr. 11).

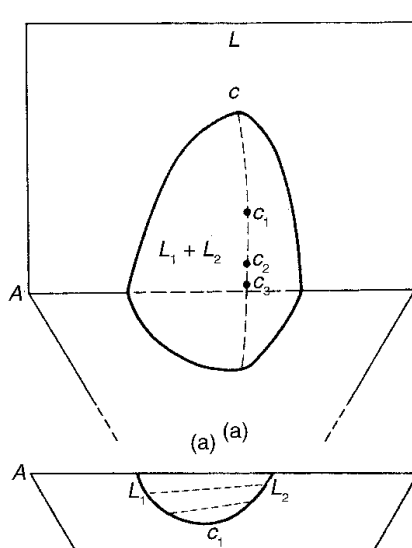


Obr. 11 3-D projekce systému ukazující přechod mezi peritektickou a eutektickou reakcí. Binární systém $B-C$ je ideální, systém $A-B$ je peritektický, $A-C$ je eutektický. Vpravo-projekce systému v koncentračním trojúhelníku.

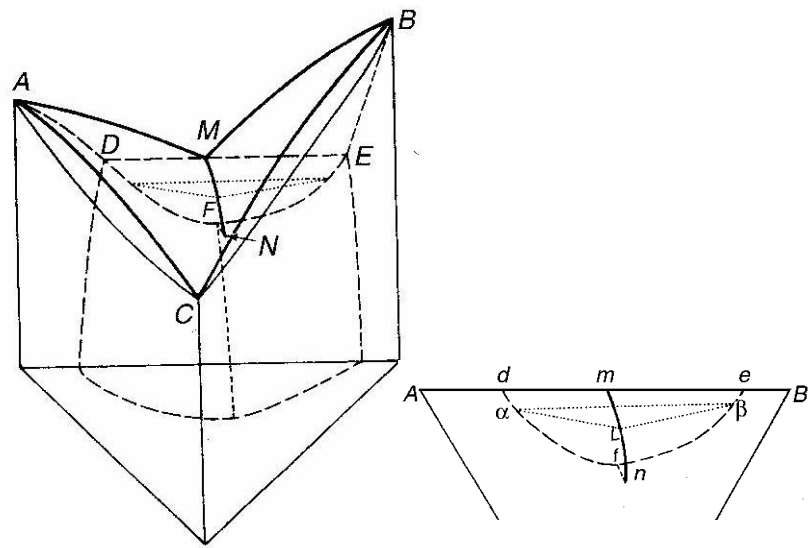
d) Dva likvidy (L_1 a L_2) a jeden primární tuhý roztok (α). Typ třífázové monotektické reakce ($L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$) (viz obr. 12).

e) Systémy obsahující oblast mísitelnosti (anglicky miscibility gap) v tuhém stavu (viz obr. 13).

f) Oblast mísitelnosti v ternárním polymerním systému (viz obr. 5 až 7 v kapitole 2. Extrakce).



Obr. 12 Oblast nemísitelnosti likvidu v ternárním systému s kritickou křivkou $cc_1c_2c_3$. Dole izotermický řez dvoufázovou oblastí s existencí dvou likvidů $L_1 + L_2$



Obr. 13 3-D projekce systému obsahujícího eutektickou reakci, ve kterém tuhý roztok vykazuje oblast nemísitelnosti. Vpravo – projekce tohoto systému v koncentračním trojúhelníku

III. SYSTÉMY OBSAHUJÍCÍ ČTYŘI FÁZE

Invariantní reakce v ternárních systémech jsou často spojeny s výskytem čtyř fází nacházející se v termodynamické rovnováze. Diagramy lze rozdělit do tří základních tříd:

Třída I: $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$, tj. ternární eutektická reakce.

Třída II: $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$, tj. přechod mezi peritektickou a eutektickou reakcí.

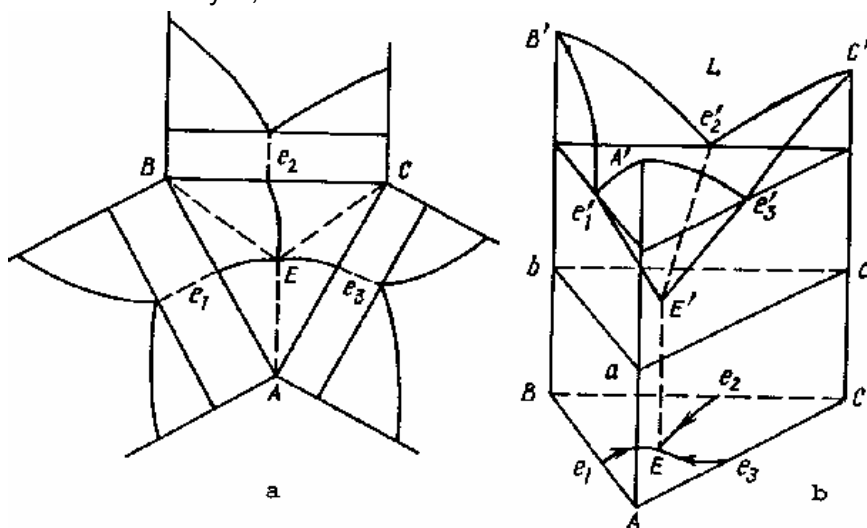
Třída III: $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$, tj. ternární peritektická reakce.

Systémy s ternární eutektickou reakcí a úplnou nerozpustností složek v tuhém stavu

Na obrázku 14a) jsou znázorněny tři binární diagramy složek $A-B-C$, vytvářející diagram s ternárním eutektikem (obr. 14b). U reálných kovů se diagramy tohoto typu vyskytují poměrně zřídka, patří k nim např. Sn-Cd-Pb, Sn-Cd-Zn a Sn-Cd-Tl.

V soustavě se vyskytují tři následující druhy povrchů, které vymezují oblasti s různým fázovým složením:

1. tři povrchy likvidu: $e_1' B' e_2' E' e_1'$, $e_2' C' e_3' E' e_2'$ a $e_1' A' e_3' E' e_1'$ (obr. 14b) na kterých začíná při ochlazení krystalizace a při ohřevu se ukončuje přechod do tekutého skupenství. Nad těmito povrchy se všechny slitiny nacházejí v roztaveném stavu, pod těmito povrchy se slitiny nacházejí v dvoufázovém složení a obsahují kromě kapalně fáze jednu tuhou složku;
2. šest povrchů začátku krystalizace binárních eutektik. Nad těmito povrchy jsou slitiny dvoufázové (roztok a jedna tuhá složka) a pod třífázové (roztok a dvě tuhé složky);
3. povrch ternárního eutektika (nazývaný též plocha solidu): abc na obr. 14b. Nad touto plochou existují tři fáze, z nichž jedna je tekutá a pod touto plochou rovněž tři fáze - tuhé čisté složky A, B a C.



Obr. 14

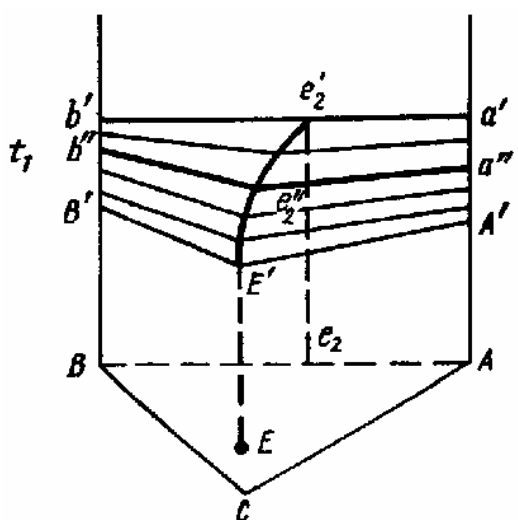
- a) 2-D znázornění diagramu s ternární eutektickou reakcí v bodě E. Tři binární diagramy s binárními eutektiky e_1 , e_2 a e_3 jsou zobrazeny ve sklopeném stavu
- b) 3-D znázornění diagramu s ternární eutektickou reakcí a úplnou nerozpustností složek v tuhém stavu

Plochy likvidu

Každý bod plochy likvidu určuje teplotu začátku krystalizace slitiny a její složení; to se v okamžiku začátku krystalizace shoduje se složením tekuté fáze, která se nachází v rovnováze s příslušnou tuhými fází. Jako první vzniká složka, se kterou sousedí daná plocha likvidu. Při poklesu teploty se zvyšuje množství vylučované tuhé složky, což vede ke změně složení tekuté fáze. Body, charakterizující složení tekuté fáze při postupné krystalizaci, se nachází na povrchu likvidu a jejich rozložení můžeme nalézt v koncentračním trojúhelníku. Při vylučování jedné složky z taveniny zůstává poměr obsahu dalších složek v tavenině nezměněný.

Každé dva povrchy likvidu se protínají v prostorových křivkách $e_1'E'$, $e_2'E'$, $e_3'E'$, které se nazývají křivkami binárního eutektika a tvoří tzv. „brázdu“ (anglicky valley). Body na těchto křivkách ukazují složení tekuté fáze, nacházející se v rovnováze při dané teplotě s dvěma tuhými fázemi: na křivce $e_1'E'$ s krystaly $A+B$, na $e_2'E'$ s krystaly $B+C$, na $e_3'E'$ s krystaly $A+C$. Všechny **tři křivky binárních eutektik** se protínají v bodě E' , nazývaným bodem **ternárního eutektika**. V souladu s projekcí do roviny koncentračního trojúhelníku se křivky binárních eutektik protínají v bodě E . Tento bod ukazuje složení tekuté fáze, nacházející se v rovnováze s krystaly tří tuhých složek A , B a C při krystalizaci ternárního eutektika, při kterém končí krystalizace všech ternárních slitin. Z obr. 14b je patrné, že teplota ternárního eutektika E je **nižší** než teplota kteréhokoli binárního eutektika e_1' , e_2' či e_3' .

Začátek eutektické krystalizace



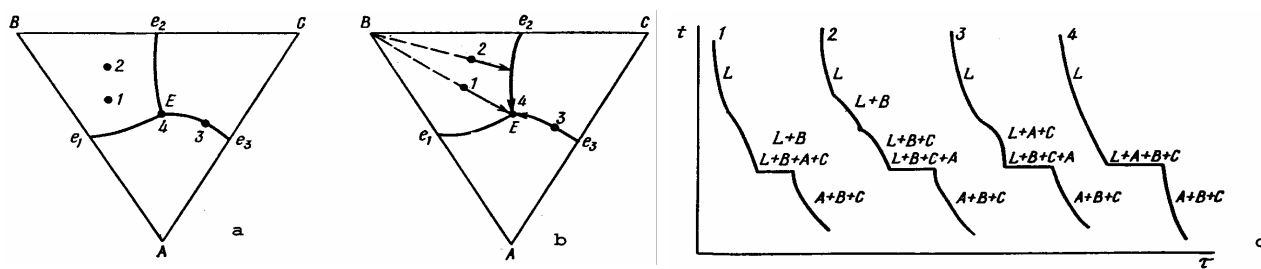
Na obr. 15 jsou znázorněny dva povrchy, související s vylučováním binárního eutektika $B+A$. Zvláštností těchto ploch je, že libovolná horizontální rovina, tj. libovolný izotermický řez diagramem, protíná povrch binárních eutektik přímkami – konodami obsahující body rovnovážných fází – jedné tekuté (body leží na čarách binárních eutektik – v tomto případě na e_2' , e_2'' , E') a dvou tuhých (body leží na vertikálních teplotních osách složek soustavy). Na obr. 15 protíná řez při teplotě t_1 povrch binárních eutektik po dvou konodách: $b''e_2''a''$ a $a''e_2''$.

Obr. 15 Trajektorie krystalizace podél křivky spojující binární eutektikum e_2' s ternárním eutektikem E'

Plochy začátku krystalizace binárních eutektik lze získat přemístováním konod od teploty eutektika e_2' v binárních soustavách do teploty ternárního eutektika E' , při kterém opisují jedním koncem křivku binárního eutektika a druhým vertikální osu příslušné základní složky. Projekce lineárních ploch do roviny koncentračního trojúhelníku se znázorňuje třemi trojúhelníky: AEB , BEC , AEC – viz obr. 14a.

Krystalizace slitin v systému s ternárním eutektikem

Budeme sledovat, jak se mění složení jednotlivých fází při krystalizaci slitin v ternárním systému s eutektickou reakcí v případě, kdy jednotlivé složky jsou zcela navzájem nerozpustné podle obr. 16.



Obr. 16 Složení slitin (a), změny složení tekuté fáze při krystalizaci (b), křivky ochlazování (c)

Slitina 1. Na obr. 16a je vyznačena poloha určující složení slitiny 1. Nacházíme se v oblasti „čtyřúhelníku“ $B e_1 E e_2$, přičemž bod 1 leží na spojnici bodů $B E$. Krystalizace začne vyloučením tuhé čisté složky B . Při poklesu teploty bude podíl B ve struktuře vzrůstat, čímž dochází k ochuzení taveniny o tuto složku. Složení taveniny se bude proto měnit ve směru šipky (viz obr. 16b) směrem k ternárnímu eutektiku (bod E). Po dosažení tohoto bodu proběhne ternární eutektická reakce $L_E \rightarrow A + B + C$, čímž bude proces ukončen. Na obr. 16c je zaznamenán průběh ochlazování slitiny 1 a vznik příslušných fází při krystalizaci. Při teplotě reakce ternárního eutektika je patrná časová prodleva.

Slitina 2. Na obr. 16a je vyznačena poloha určující složení slitiny 2. Nacházíme se opět v oblasti „čtyřúhelníku“ $B e_1 E e_2$, přičemž bod 2 leží na spojnici bodů B a eutektické „brázdy“ $e_2 E$. Krystalizace začne vyloučením čisté tuhé složky B – 1. etapa. Při poklesu teploty bude podíl B ve struktuře vzrůstat a složení taveniny se bude měnit ve směru šipky (viz obr. 16b) směrem k spojnici $e_2 E$. Po dosažení tohoto bodu dojde k binární eutektické reakce a současně se budou vylučovat čisté složky $B + C$ – 2. etapa. V průběhu další krystalizace se složení likvidu prudce změní svůj směr a bude pokračovat k ternárnímu eutektiku (bod E) za současného vzrůstu podílu $B + C$ ve struktuře. Po dosažení bodu E proběhne ternární eutektická reakce $L_E \rightarrow A + B + C$, čímž bude proces ukončen – 3. etapa. Na obr. 16c je zaznamenán průběh ochlazování slitiny 2 a vznik příslušných fází při krystalizaci.

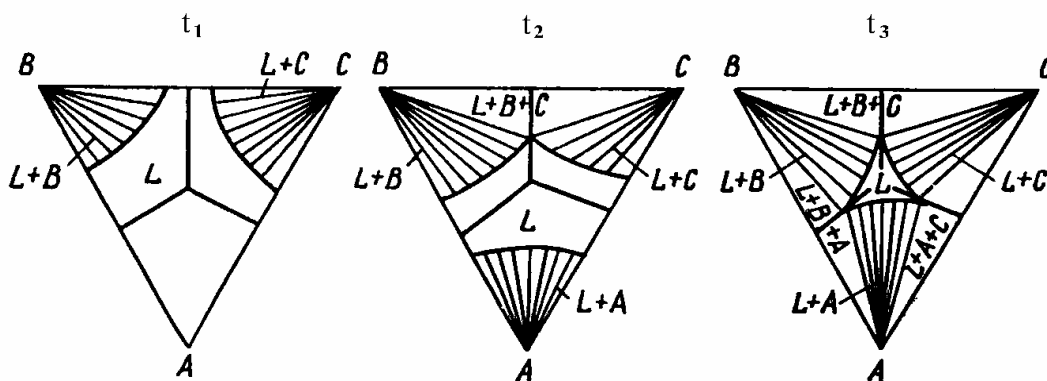
Slitina 3. Složení slitiny 3 se nachází na spojnici e_3 a E eutektické „brázdy“. Krystalizace začne současným vylučováním složek $A + C$ – 1. etapa. Při poklesu teploty se bude složení taveniny měnit ve směru šipky (viz obr. 16b) směrem k bodu E . Proces bude ukončen opět reakcí $L_E \rightarrow A + B + C$ – 2. etapa.

Slitina 4. Složení slitiny 4 odpovídá právě bodu E . Tavenina se v tomto případě přemění v ternární eutektickou směs složenou s krystalů $A + B + C$ při jediné teplotě t_E .

Konec eutektické krystalizace

Krystalizace všech ternárních slitin končí na horizontální rovině, která prochází bodem ternárního eutektika E . Při tom se z taveniny, zachovávající se v procesu krystalizace a ochlazování do teploty ternárního eutektika t_E , vylučují současně krystaly tří tuhých fází: A , B a C , které tvoří ternární eutektikum. Složení čtyř rovnovážných fází při teplotě odpovídající tomuto povrchu, charakterizují body E' , a , b a c (obr. 14b). To platí pro libovolnou slitinu, ležící uvnitř koncentračního trojúhelníka. Změna fázového stavu ternárních slitin při jejich ochlazování je znázorněna na obr. 16c.

Izotermické řezy



Obr. 17 Izotermické řezy diagramem s ternárním eutektikem včetně konod ($t_1 > t_2 > t_3$)

Při sestavování izotermických řezů diagramem s ternárním eutektikem je nutno mít na zřeteli, že:

- a) stopy řezů horizontálními (izotermickými) rovinami ploch likvidu jsou křivky,
- b) řezy horizontálními rovinami lineárních ploch jsou přímky. Příslušné třífázové oblasti jsou na izotermních řezech omezeny přímkami. Jako příklad je na obr. 17 uvedeno několik izotermických řezů pro různé teploty.

Při teplotě t_1 dochází podle složení slitin pouze k vzniku buď tuhé složky B , nebo pouze k tvorbě tuhé složky C . Existují zde dvě dvoufázové oblasti $L + B$ a $L + C$. V ostatních oblastech diagramu se nachází slitiny v tekuté fázi. Při nižší teplotě t_2 se oblasti $L + B$ a $L + C$ zvětšily natolik, že složení slitiny dosáhlo spojnice binárního eutektika a v tomto bodě nastane fázová rovnováha $L + B + C$ (oblast v horní části koncentračního trojúhelníku u prostředního obrázku 17). Kromě toho se při této teplotě může vylučovat i složka A . Při teplotě t_3 se nacházíme těsně nad teplotou ternární eutektické teploty. V systému se vyskytuje 7 rovnovážných oblastí: Jednofázová – likvidus L (nachází se v centrální oblasti řezu), tři dvoufázové $L + A$, $L + B$ a $L + C$ a tři trojfázové $L + A + B$, $L + A + C$ a $L + B + C$.

Poznámka: U všech řezů na obr. 17 jsou u dvoufázových oblastí $L +$ *tuhá složka* zakresleny příslušné konody, spojující čisté složky A , B nebo C s odpovídajícími izotermami likvidu.

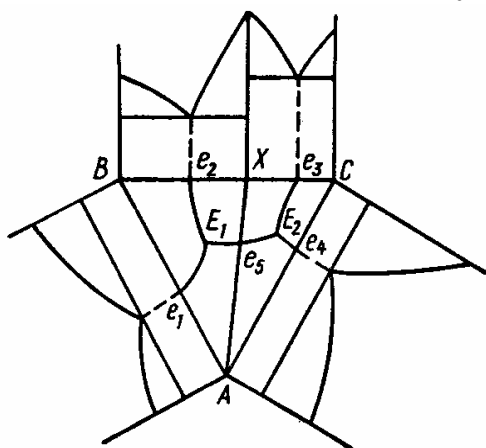
Polytermické (vertikální) řezy

Polytermické řezy ternárním diagramem s eutektikem jsou poměrně složité. Pro zjednodušení jejich rozboru se zpravidla provádí řezy buď rovnoběžně se stranami koncentračního trojúhelníku, nebo po křivkách, procházejících přes jeden z jeho vrcholů, tj. jednou ze složek slitiny. Příklady budou uvedeny později.

Ternární diagram se stálou chemickou sloučeninou

Jestliže v jedné ze tří binárních soustav, například $B-C$, vytvářejí složky chemickou sloučeninu X (např. B_mC_n), která jako by rozdělovala příslušný diagram na dva diagramy s eutektikem, pak se mění i ternární diagram (obr. 18). Lze ho zkoumat jako souhrn dvou ternárních diagramů $A-B-X$ a $X-C-A$.

Charakteristickými zvláštnostmi tohoto diagramu ve srovnání s běžným ternárním diagramem s eutektikem je existence čtyř ploch likvidu (to souvisí s vylučováním fáze A , B , C a X) místo tří, dvou rovin solidu (vylučování ternárních eutektik E_1 a E_2) místo jedné a 12ti



lineárních ploch místo šesti. Charakteristickým je také bod e_5 v řezu $A-X$, který se nazývá **sedlový**. Ten zároveň odpovídá minimální teplotě pro vertikální řez $A-X$ a maximální teplotě v příčném směru podél čáry dvojných eutektik E_1 a E_2 a e_5 . Polytermický řez $X-A$ diagramem $A-B-C$ můžeme zkoumat jako binární diagram $X-A$, který zcela zobrazuje fázové rovnováhy v této soustavě.

Obr. 18 Ternární diagram se stálou chemickou sloučeninou a dvěma ternárními eutektiky

Řezy ternárními soustavami, v kterých jsou všechny izotermy realizované v dvoufázových oblastech konodami, se nazývají **kvazibinárními** a mají všechny vlastnosti

binárních diagramů. Pomocí kvazibinárních řezů lze podstatně zjednodušit sestavení a analýzu ternárních diagramů, je-li známa poloha těchto řezů.

Při výskytu **kongruentně** se tavící sloučeniny v homogenní oblasti nejsou polytermické řezy kvazibinární. Avšak při velmi úzkých oblastech homogenity, takových, které existují u sloučenin $A^III B^V$, lze pro praktické účely tyto řezy považovat za kvazibinární.

Operace dělení složitěho ternárního diagramu se stálou chemickou sloučeninou na jednoduché eutektické soustavy se nazývá **singulární triangulace**. Pokud se v ternární soustavě vytvářejí více než dvě sloučeniny, pak se triangulace komplikuje, což je obvyklé v praxi. Na obrázku 19 jsou znázorněny tři možné varianty triangulace ternární soustavy, v které vznikají dvě binární (X_1 a X_2) a jedna ternární (X_3) sloučenina.

Každá varianta musí splňovat následující podmínky:

1. mezi počtem sloučenin N_X a řezů N_P platí vztah

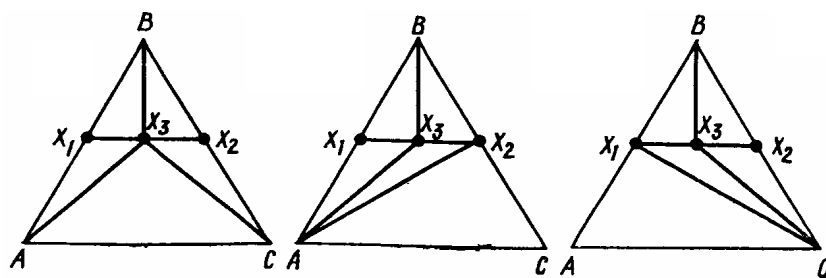
$$N_P = N_{X_{bin}} + 3 N_{X_{tern}}, \quad (5)$$

kde indexy X_{bin} a X_{tern} odpovídají binárním a ternárním sloučeninám;

2. bod průsečíku dvou kvazibinárních řezů je bodem ternární sloučeniny;

3. binární a ternární sloučeniny se rozmísťují ve vrcholech ternárních soustav;

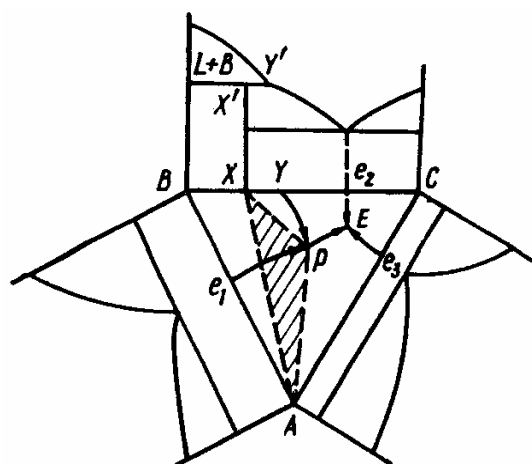
4. nejpravděpodobnější složkou kvazibinárního řezu je sloučenina s nejpevnějšími vazbami.



Obr. 19
Varianty
singulární
triangulace

Ternární diagramy s nestálou chemickou sloučeninou

Ternární diagram s nestálou chemickou sloučeninou je znázorněn na obr. 20. Zvláštností tohoto diagramu je, že řez $A-X$ diagramem s nestálou sloučeninou není kvazibinární. Při teplotě pod plochou likvidu se nad sloučeninou nachází dvoufázová oblast $L+B$, přičemž rovnovážné složení těchto fází nezasahuje do řezu $A-X$. Druhou zvláštností je to, že v ternární soustavě tak jako i v binární, která zahrnuje sloučeninu X (soustava $B-C$), existuje skupina slitin, které podléhají dvěma nonvariantním přeměnám - peritektické a eutektické: slitiny v intervalu složení $X-Y$ v binární soustavě a slitiny v trojúhelníku složení $X-P-A$ v ternární soustavě. V binární soustavě se stupeň volnosti nonvariantní peritektická



reakce $s = 2 - 3 + 1 = 0$ rozlišuje pro slitiny, ležící na různé straně od složení sloučeniny. Analogicky existují v ternární soustavě peritektické reakce $s = 3 - 4 + 1 = 0$:

pro slitiny, ležící na úsečce AX : $B + L \leftrightarrow A + X$

pro slitiny, ležící vlevo od AX : $B + L \leftrightarrow A + X + B_P$

pro slitiny, ležící vpravo od AX (v trojúhelníku AXP): $B + L \leftrightarrow A + X + L_P$,

kde index P znamená přebytečnou fázi, resp. taveninu.

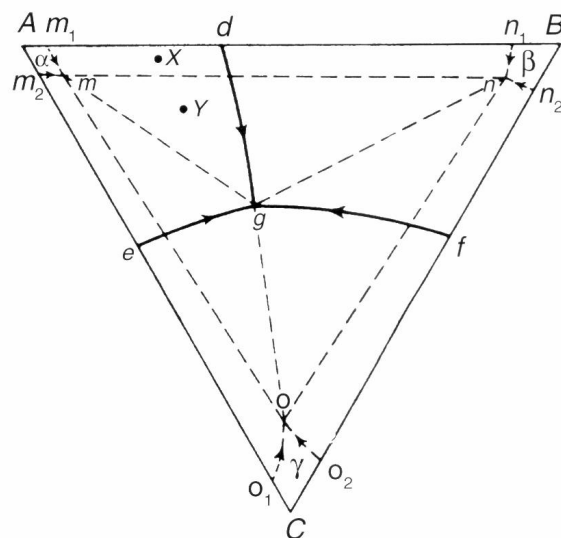
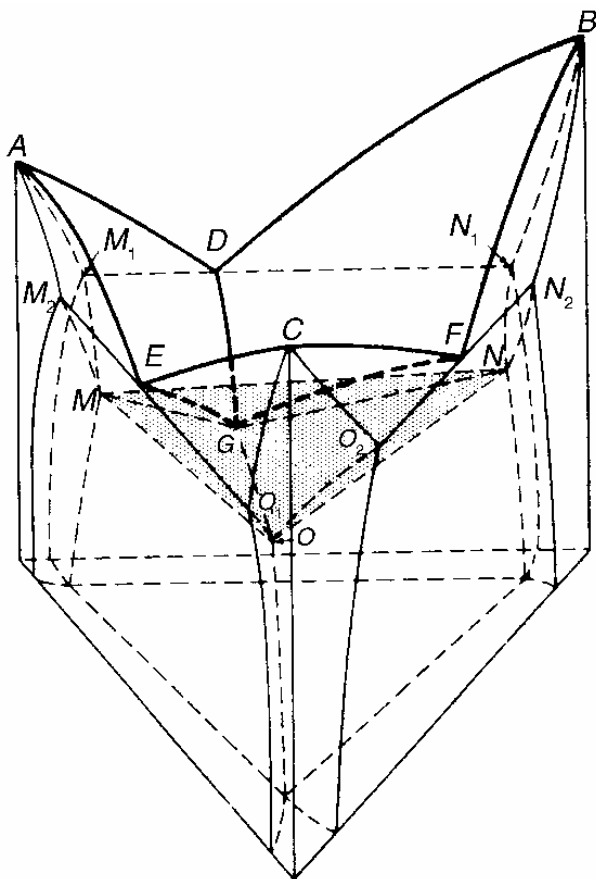
Obr. 20 Ternární diagram s nestálou chemickou sloučeninou

Poslední zbytek přebytké taveniny krystalizuje při dalším snížení teploty podle eutektické nonvariantní reakce. Takto všechny slitiny, jejichž složení leží ve vyšrafovaném trojúhelníku na obr. 20, podléhají při krystalizaci dvěma nonvariantním přeměnám, kterým odpovídají dvě izotermické plochy.

Geometrický bod P tekuté fáze, nacházející se při peritektické přeměně v rovnováze s třemi tuhými fázemi A , B , X , leží vně trojúhelníku tvořeného geometrickými body těchto tuhých fází. Na rozdíl od toho geometrický bod E tekuté fáze, podléhající eutektické přeměně, leží uvnitř trojúhelníku, tvořeného body tuhých fází.

Ternární systémy s eutektickou reakcí a částečnou rozpustností složek v tuhém stavu

Obr. 21 prezentuje prostorové znázornění ternárního systému $A-B-C$, kde každý ze tří binárních systémů je eutektického typu s částečnou rozpustností komponent v tuhém stavu – **třída I**. Primární tuhé roztoky, příslušející základním prvkům A , B , C , jsou označeny α , β , γ - viz obr. 22. Nejsou přítomny žádné intermediární fáze. Jednotlivé binární eutektické body jsou spojeny s ternárním eutektikem (bod G , resp. g) prostorovými křivkami DG , EG a FG (resp. dg , eg , fg na obr. 22), přičemž teplota bodu G je nižší než kterákoli z eutektických teplot binárních systémů. Ternární eutektickou reakcí taveniny slitiny o složení odpovídající bodu G dojde současně k vzniku všech třech tuhých roztoků α , β , γ o složení bodů M , N , O , resp. m , n , o (obr. 22) podle rovnice **$L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$** .



Obr. 22 2-D projekce ternárního systému zobrazeného na obr. 21 do koncentračního trojúhelníku

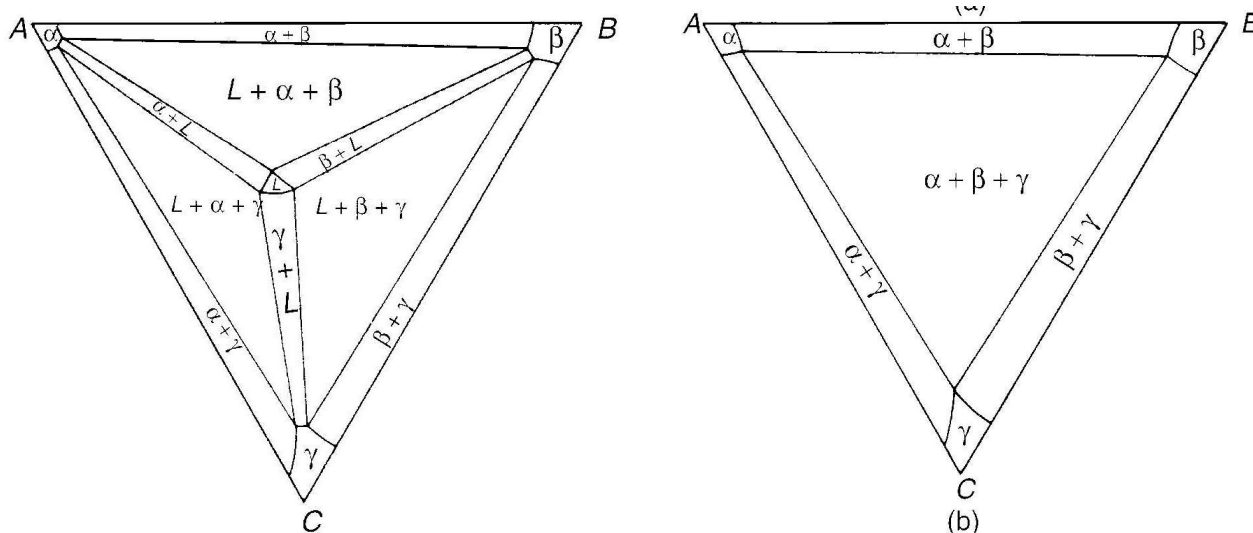
Obr. 21 Prostorový model ternárního systému s eutektickou reakcí **$L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$**

Rovnovážná krystalizace ternárních slitin eutektického typu

Krystalizace slitin v různých oblastech ternárního systému na obr. 21 může být diskutována na základě obr. 22 za předpokladu rovnovážných podmínek. Jestliže slitina leží v jedné z monofázových oblastí, probíhá krystalizace v podstatě klasicky za vzniku jednoho tuhého roztoku (např. v oblasti Am_1m_2). Pro slitiny (např. slitina X na obr. 22), ležící uvnitř dvoufázových oblastí, tj. mimo eutektických sedel (spojnice dg , eg , fg), vznikají při primární krystalizaci nejprve tuhé roztoky α , β nebo γ , v závislosti na poloze oblasti, v které se složení slitiny nachází. Následkem vylučování primární fáze dosáhne složení likvidu jednoho z eutektických sedel (údolí, brázd) a dojde k příslušné binární eutektické reakci. Krystalizace je ukončena při klesající teplotě, vyloučením směsi dvou tuhých fází. Např. v slitině X po primárním vyloučení tuhého roztoku α následuje reakce $L \rightarrow \alpha + \beta$. Během této reakce spojují vrcholy trojúhelníku bod likvidu ležící na křivce dg s vrcholy fází α a β na křivkách m_1m , resp. n_1n a krystalizace je ukončena, když strana tohoto trojúhelníku obsahuje bod X .

Jestliže složení slitiny leží v třífázové oblasti, dosáhne složení likvidu v konečné fázi ternární eutektického bodu g , např. u slitiny Y , jako důsledek výskytu eutektika dle reakce $L \rightarrow \alpha + \beta$. Trojúhelník $L\alpha\beta$ se bude postupně přesouvat směrem dolů k ternární eutektické rovině. Při ternární invariantní teplotě nastává reakce $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$; složení likvidu odpovídá bodu g a jednotlivé fáze α , β , γ svým složením bodům m , n , o . Ve finální struktuře slitiny Y lze tedy očekávat tři typy struktur: primární fázi α , binární eutektikum α , β a ternární eutektikum α , β , γ .

Obr. 23 prezentuje dva izotermické řezy systémem eutektického typu dle obr. 21. Řez na obr. 23a je při teplotě těsně nad teplotou ternární eutektika, avšak pod teplotou eutektických reakcí libovolného ze tří binárních systémů. Tři trojúhelníky reprezentující oblasti $L\alpha\beta$, $L\beta\gamma$ a $L\alpha\gamma$ sousedí s monofázovými i dvoufázovými oblastmi. Při dané teplotě je na tomto izotermickém řezu patrně celkem 13 oblastí. Obr. 23b ukazuje situaci těsně pod ternární eutektickou teplotou, kde kromě tří tuhých roztoků α , β nebo γ můžeme nalézt dále tři dvoufázové oblasti $\alpha + \beta$; $\alpha + \gamma$ a $\beta + \gamma$. V centrální oblasti řezu se vyskytuje třífázová oblast $\alpha + \beta + \gamma$; vzniklá eutektickou reakcí při teplotě t_E (šrafovaná rovina na obr. 21).



Řez při teplotě těsně a) nad ternárním eutektikem

b) pod ternárním eutektikem

Obr. 23 Izotermické řezy ternárním systémem eutektického typu dle obr. 21

Třífázová reakce začíná, když složení taveniny během primární krystalizace protne některou křivku na projekci likvidu – např. dg na obr. 22. Křivka dg , tj. **eutektické sedlo**, představuje trajektorii, podél které se mění složení taveniny při postupující třífázové

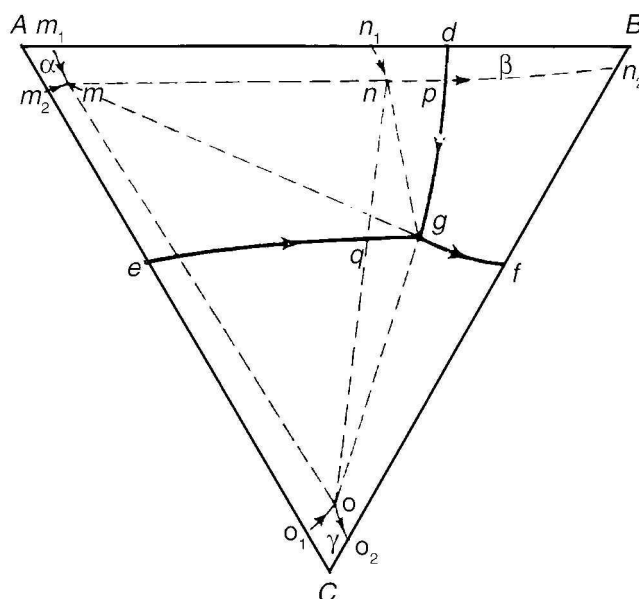
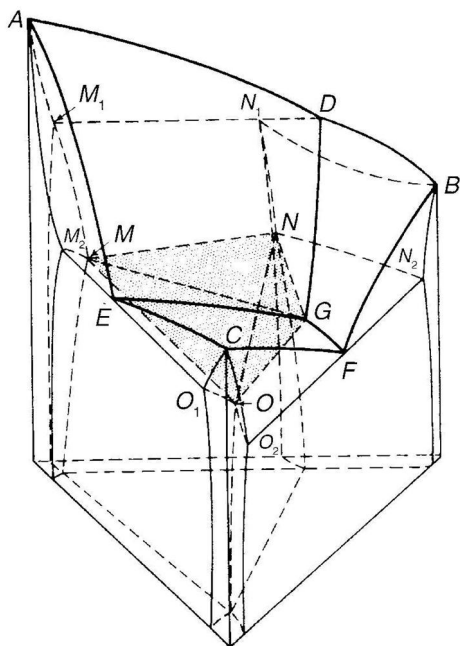
krystalizaci. Likvidus koexistuje se dvěma tuhými fázemi při eutektické nebo peritektické reakci nebo s pevnou a další kapalnou fází při monotektické reakci. Třífázová reakce pokračuje dále, protože se mění složení taveniny podél příslušné křivky do bodu g , šipky na křivkách obvykle určují směr klesající teploty. Při vylučování tuhých roztoků se mění jejich složení podél příslušných křivek rozpustností (solidus). Proto jsou požadovány detailní experimentální nebo termodynamicky vypočtené údaje pro lokalizaci **konodových trojúhelníků** (anglicky **tie-triangle**) v koncentračním trojúhelníku, které jsou nutné pro výpočet množství kapalně a tuhých fází koexistujících při různých teplotách za použití pákového pravidla. Vymezení oblastí tuhých roztoků (projekce křivek solidu pomocí izotermických řezů) ukáže, jestli je ukončena krystalizace dané slitiny třífázovou reakcí na dvoufázovou slitinu (např. slitina X na obr. 22). Tavenina může podstoupit invariantní reakci nebo pokračovat k třífázové reakci, (např. slitina Y na obr. 22) dále po spojnici dg , kde zbývající podíl taveniny utuhne ternární eutektickou reakcí $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ v bodě g .

Ternární systémy s peritektickou reakcí $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$ – třída II

Budeme se nejprve zabývat systémem, ve kterém je jeden binární systém peritektického typu a dva jsou eutektického typu a který vykazuje invariantní reakci typu:



V ternárním systému $A-B-C$ zobrazeném na obr. 24a) je systém $A-B$ peritektického typu a systémy $B-C$ a $A-C$ jsou eutektické. Existují zde tři tuhé roztoky α , β a γ s omezenou rozpustností, přičemž nevznikají žádné intermediární fáze. Křivka DG směřující dovnitř ternárního systému reprezentuje trajektorii změny složení likvidu, účastnícího se peritektické reakce $L + \alpha \rightarrow \beta$. Křivka EG představuje složení křivky likvidu pro eutektickou reakci $L \rightarrow \alpha + \gamma$. **Bod G**, kde se křivky protínají, reprezentuje složení likvidu, kdy dojde k invariantní peritektické reakci $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$. Z bodu G směřuje eutektické údolí po spojnici GF k nižším teplotám, což je ukončeno eutektickou reakcí $L \rightarrow \beta + \gamma$. Každé křivce lze přidružit třífázovou oblast pomocí konod ve formě trojúhelníků. Pro oblast $L\alpha\beta$ představují křivky $M_1 M$ složení fáze α , $N_1 N$ složení fáze β . Pro oblast $L\alpha\gamma$ leží složení α a γ podél křivek $M_2 M$ a $O_1 O$. Pro oblast $L\beta\gamma$ leží složení β a γ podél křivek $N N_2$ a $O O_2$.



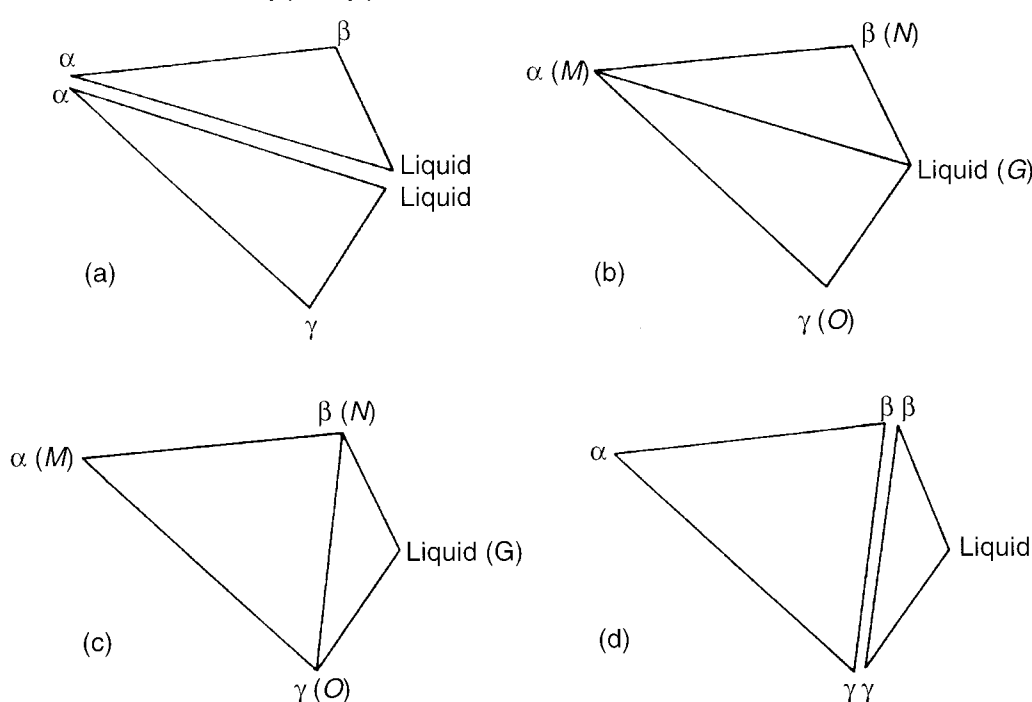
a) Prostorový 3-D model systému

b) Projekce systému do koncentračního trojúhelníku

Obr. 24 Systém s ternární peritektickou reakcí $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$ (třída II)

Ternární peritektická reakce může být vysvětlena pomocí konodových trojúhelníků tvořených třífázovými oblastmi. Při teplotě těsně nad ternární eutektickou reakcí jsou vzájemné polohy konodových trojúhelníků $L\alpha\beta$ a $L\alpha\gamma$ znázorněny na schematickém obr. 25a). S poklesem teploty se polohy trojúhelníků mění, poněvadž nastávají změny ve složení fází, až dojde k splynutí jednou ze stran. Při ternární peritektické teplotě dosáhne složení likvidu bodu G a složení fáze α bodu M , takže strana trojúhelníku $L\alpha$ se ztotožní - obr. 25b) a oba trojúhelníky vytvoří čtyřúhelník.

Při peritektické teplotě koexistují spolu čtyři fáze L , α , β a γ ; složení těchto fází leží na rozích čtyřúhelníku $MNGO$ – viz obr. 24a). Tento čtyřúhelník může být označen jako **peritektické rovinu**. Bod G , představující složení likvidu, leží vně trojúhelníku vytvořeného spojením bodů reprezentující složení tuhých fází α , β a γ (tj. bodů M , N a O). Takové uspořádání složení fází odlišuje peritektickou reakci od invariantní eutektické reakce. Peritektická reakce nastane při interakci L a α , (jejich složení leží na protilehlých stranách čtyřúhelníku) za vzniku směsi dvou fází β a γ , jejichž složení leží na zbývajících protějších vrcholech čtyřúhelníku (N a O). Při uskutečnění invariantní reakce je čtyřúhelník rozdělen úhlopříčkou $\beta\gamma$ na dva trojúhelníky, které reprezentují fázové rovnováhy mezi $\alpha\beta\gamma$ a $L\beta\gamma$ (obr. 25c). Existují zde tedy dvě třífázové oblasti nad peritektickou rovinou (jmenovitě $L\alpha\beta$ a $L\alpha\gamma$) a dvě pod rovinou ($\alpha\beta\gamma$ a $L\beta\gamma$).



Obr. 25 Konodové trojúhelníky – schematicky a) při teplotě těsně nad ternárním peritektikem, b) a c) při ternární peritektické teplotě, d) pod ternární eutektickou teplotou

S dalším poklesem teploty se dva konodové trojúhelníky $\alpha\beta\gamma$ a $L\beta\gamma$ od sebe navzájem oddělí, poněvadž dochází ke změnám složení fází dle obr. 25d). Trojúhelník $L\beta\gamma$ se zobrazí jako změny složení likvidu podél eutektické křivky GF , zatímco složení β a γ se mění podél křivek NN_2 a OO_2 . Slitiny, jejichž složení leží uvnitř trojúhelníku $\alpha\beta\gamma$ (MNO) při peritektické teplotě, ukončí svůj rovnovážný solidifikační proces ternární peritektickou reakcí, protože veškerý likvidus je spotřebován při reakci. Avšak pro všechny slitiny, jejichž složení leží v trojúhelníku $L\beta\gamma$ (GNO) při peritektické teplotě je fáze α spotřebována při invariantní reakci. Při dalším poklesu teploty je solidifikace zcela ukončena při posunutí trojúhelníku $L\beta\gamma$, když strana trojúhelníku $\beta\gamma$ dosáhne bodu, odpovídajícímu výchozímu složení slitiny. Slitina, jejíž

složení souhlasí s průsečíkem úhlopříček čtyřúhelníku $L\alpha$ a $\beta\gamma$ při peritektické teplotě, je složena zcela z L a α právě nad touto teplotou a zcela z β a γ těsně pod ní.

Obr. 24b) prezentuje 2-D projekci výše popisovaného systému do koncentračního trojúhelníku. Křivky likvidu jsou dg , eg a gf , kde šipky znázorňují směr poklesu teploty. Primární vylučování fází α , β a γ nastává uvnitř oblastí $Adge$, $Bdgf$ a $Cegf$. Křivky solidu m_1m a m_2m definují oblast mezní rozpustnosti tuhého roztoku α , zatímco oblasti tuhých roztoků β a γ jsou ohraničeny křivkami n_1n a nn_2 , resp. o_1o a oo_2 . Čtyřúhelník $mngo$ představuje projekci izotermické roviny reprezentující invariantní reakci. Jak je patrné z obr. 25b) a 25c), je horní povrch plochy tvořen konodovými trojúhelníky mng a mog , zatímco spodní povrch je tvořen mno a ngo . Všechny slitiny, jejich složení ležící uvnitř čtyřúhelníku, podléhají peritektické reakci.

V pevném stavu část systému, trojúhelník mno (což je část solidu v systému) definuje třífázovou oblast $\alpha + \beta + \gamma$ při teplotách těsně pod peritektickou reakcí. Dvoufázové oblasti $\alpha + \beta$, $\alpha + \gamma$ a $\beta + \gamma$ jsou m_1n_1nm , m_2moo_1 a nn_2o_2o . Tytéž typy oblasti tuhých roztoků byly diskutovány v předchozím ternárním eutektickém systému, avšak poloha složení invariantního likvidu (bod g) vzhledem k polohám fází α , β a γ (m , n a o) je rozdílná. Bod g leží vně trojúhelníku mno , nikoli uvnitř, jak tomu bylo v ternárním eutektiku.

Krystalizace slitin v ternárním systému s peritektickou reakcí – třída II

Poměry při krystalizaci různých slitin uvedeného typu ternárního systému budou v dalším textu popsány pouze schematicky. Označení oblastí - viz obr. 24b):

n_1dpn – primární α , peritektická reakce $L + \alpha \rightarrow \beta$ za spotřeby α , změna složení L podél povrchu $Bdgf$ likvidu β , dokud nebude ukončena solidifikace β .

m_1n_1nm – primární α , peritektická reakce $L + \alpha \rightarrow \beta$, složení L dosáhne křivku dg . Solidifikace je ukončena, když strana $\alpha\beta$ konodového trojúhelníku $L\alpha\beta$ obsahuje bod složení slitiny.

m_2moo_1 – (oblast $\alpha + \gamma$) primární α nebo γ podle složení slitiny, binární eutektická reakce $L \rightarrow \alpha + \beta$, dokud není spotřebován L .

nn_2o_2o – (oblast $\beta + \gamma$) je nutno rozdělit na několik sekcí:

pn_2fg – primární β dle reakce $L \rightarrow \beta$, složení L se mění podél povrchu $Bdgf$ likvidu β , dokud nedosáhne eutektickou křivku gf . Složení β a γ se mění podél nn_2 a oo_2 , dokud není spotřebován L .

$npng$ – solidifikace $L \rightarrow \alpha$, složení L se mění, dokud nedosáhne křivku dg , kdy proběhne reakce $L + \alpha \rightarrow \beta$. Před dosažením likvidu bodu g bude fáze α spotřebována. Složení L opouští křivku dg a mění se podél trajektorie β -likvidu, zatímco dochází k depozici β . Složení L se může event. dosáhnout eutektické křivky gf , když solidifikace probíhá, pokud se týká oblasti pn_2fg depozicí β a γ .

oo_2fg – primární reakce $L \rightarrow \gamma$, složení L se mění na křivce gf , kdy nastává reakce $L \rightarrow \beta + \gamma$ jako v oblasti pn_2fg .

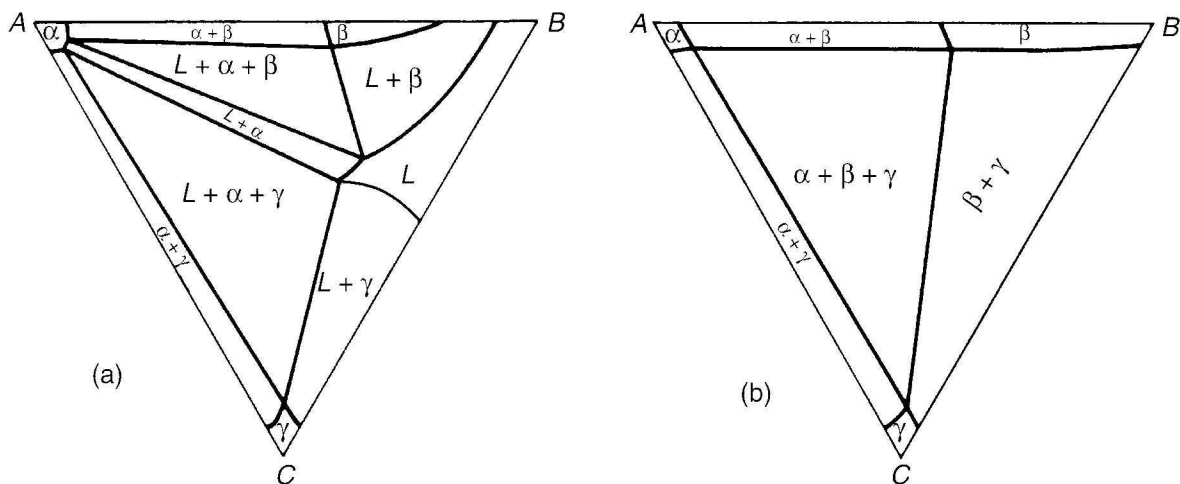
ngo – slitiny v této oblasti podléhají invariantní peritektické reakci během solidifikace. Primární stupeň, buď $L \rightarrow \alpha$ v oblasti ngq nebo $L \rightarrow \gamma$ v oblasti ogq . Složení L se mění buď k eutektické křivce eg ($L \rightarrow \alpha + \gamma$), nebo k peritektické křivce dg ($L + \alpha \rightarrow \beta$) podle složení slitiny. S poklesem teploty dojde k příslušné třífázové reakci, dokud složení L nedosáhne invariantního peritektického bodu g , kdy proběhne reakce $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$. Fáze α je spotřebována, opouští L , β a γ . Při dalším poklesu teploty probíhá reakce $L \rightarrow \beta + \gamma$ podél křivky gf , finální strukturou bude $\beta + \gamma$.

mno – primárně vznik α nebo β . Složení L se pohybuje buď po křivce eg nebo dg v závislosti na aktuálním složení slitiny. Třífázová reakce (buď $L \rightarrow \alpha + \gamma$ nebo $L + \alpha \rightarrow \beta$)

způsobí změnu složení L směrem k bodu g , kde dojde k invariantní reakci a všechen likvidus je za rovnovážných podmínek spotřebován.

Izotermické řezy v ternárním systému s peritektickou reakcí – třída II

Obr. 26 ukazuje dva typické izotermické řezy výše popsaným diagramem. V obr. 26a) jsou zobrazeny dva třífázové trojúhelníky $L + \alpha + \beta$ a $L + \alpha + \gamma$, spojené s třífázovými reakcemi $L + \alpha \rightarrow \beta$ a $L \rightarrow \alpha + \gamma$, které jsou patrné ve vztahu k přilehlým oblastem.



a) při teplotě těsně nad ternárním eutektikem b) při teplotě těsně pod ternární eutektickou reakcí v systému BC

Obr. 26 Izotermické řezy v ternárním systému s peritektickou reakcí – třída II

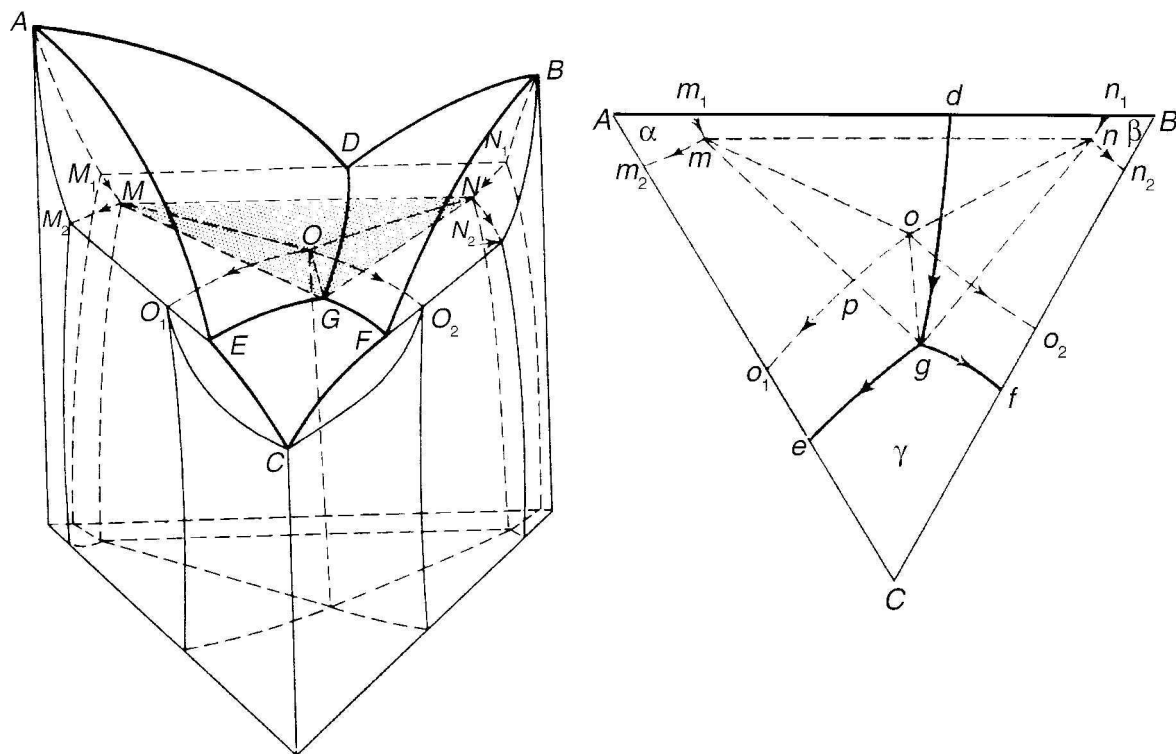
Ternární systémy s peritektickou reakcí $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$ – třída III

Na obr. 27a) je zobrazen ternární systém $A-B-C$, kde binární systém $A-B$ je eutektického typu a systémy $B-C$ a $A-C$ jsou peritektického typu. V systému existují tuhé roztoky α , β a γ , přičemž nevznikají žádné intermediární fáze. Eutektická „brázda“ DG ($L \rightarrow \alpha + \beta$) směřuje dolů dovnitř ternárního systému. Bod G reprezentuje složení likvidu účastnícího se invariantní peritektické reakce $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$. Od bodu G směrem k nižším teplotám existují dvě peritektické křivky GE ($L + \alpha \rightarrow \gamma$) a GF ($L + \beta \rightarrow \gamma$).

Pro eutektickou reakci $L \rightarrow \alpha + \beta$, kdy se složení likvidu mění podél DG , složení α a β se mění podél M_1M a N_1N . Pro peritektickou reakci $L + \alpha \rightarrow \gamma$ se složení likvidu, α a β mění podél křivek GE , MM_2 a OO_1 , zatímco pro reakci $L + \beta \rightarrow \gamma$ se složení likvidu, β a γ mění podél křivek GF , NN_2 a OO_2 .

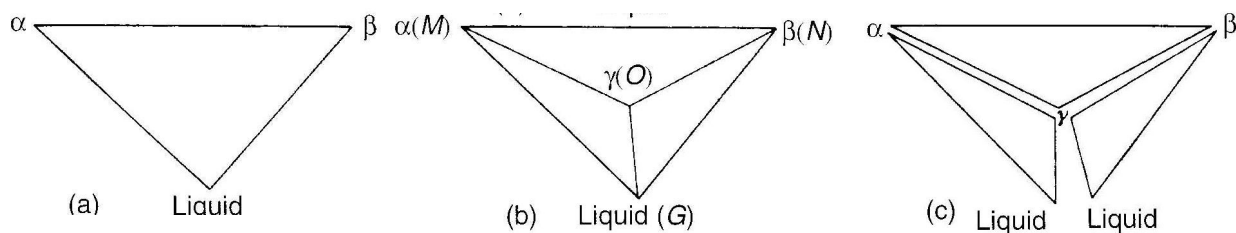
Základní povaha invariantní reakce může být objasněna na základě konodových trojúhelníků, které vymezují třífázové oblasti v systému. Jedna třífázová oblast, jmenovitě $L + \alpha + \beta$, se rozšiřuje dolů na rovinu, která reprezentuje invariantní reakci. Typický konodový trojúhelník $L\alpha\beta$ v tomto intervalu při teplotě těsně nad ternárním peritektikem je vidět na obr. 28a). Při teplotě invariantní reakce definuje trojúhelník GMN složení likvidu, α a β , které se účastní reakce. Složení fáze γ leží v bodě O uvnitř trojúhelníku GMN , takže složení likvidu G leží vně trojúhelníku MNO tvořeného složením tří solidů, což je charakteristickým rysem peritektické reakce. Reakce způsobí vznik tří třífázových oblastí pod peritektickou rovinou reprezentovanou trojúhelníky $\alpha\beta\gamma$ (MNO), $L\alpha\gamma$ (GMO) a $L\beta\gamma$ (GNO) na obr. 28b). S poklesem

teploty se tyto tři konodové trojúhelníky od sebe oddělí, poněvadž dojde ke změně složení - obr. 28c). Trojúhelníky $L\alpha\gamma$ a $L\beta\gamma$ jsou spojeny s reakcemi $L + \alpha \rightarrow \gamma$ a $L + \beta \rightarrow \gamma$.



a) Prostorový 3-D model systému b) Projekce systému do koncentračního trojúhelníku

Obr. 27 Systém s ternární peritektickou reakcí - třída III



a) těsně nad ternárním peritektikem; b) při peritektické teplotě; c) pod peritektickou teplotou

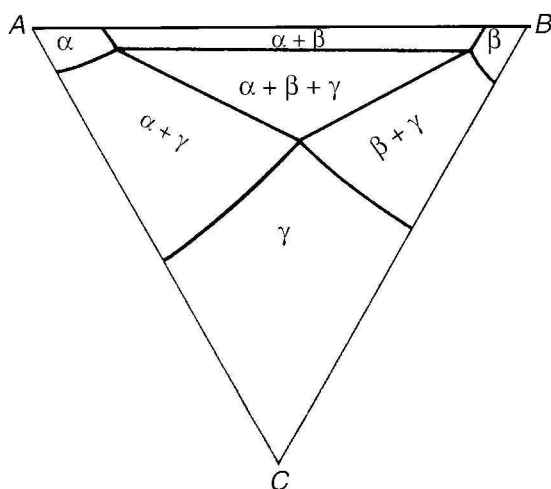
Obr. 28 Konodové trojúhelníky (tie-triangles) při zvolených teplotách

Slitiny, jejichž složení leží uvnitř oblasti $\alpha\beta\gamma$ ukončí při peritektické reakci svou solidifikaci při invariantní reakci, veškerá tavenina je spotřebována. Avšak jestliže složení slitin leží v oblasti $L\alpha\gamma$ nebo $L\beta\gamma$ peritektické roviny, potom zůstane část likvidu při ukončení invariantní reakce a solidifikace pokračuje buď cestou $L + \alpha \rightarrow \gamma$ nebo $L + \beta \rightarrow \gamma$.

Obr. 27b) ukazuje projekci systému do koncentračního trojúhelníku. Křivky likvidu jsou dg , ge a gfa typ peritektické reakce je indikován skutečností, že šipka na prvé z těchto křivek směřuje k průsečíku křivek, šipky u druhých dvou křivek směřují od průsečíku. Primární vylučování α , β a γ probíhá uvnitř oblastí $Adge$, $Bdgf$ a $Cegf$. Mezní rozpustnosti fází α , β a γ jsou definovány křivkami solidu m_1m , mm_2 , n_1n , nn_2 a oo_2 , oo_1 . Trojúhelník mng je projekce roviny izotermické reakce a všechny slitiny, jejichž složení leží uvnitř tohoto trojúhelníku, podléhají peritektické invariantní reakci. Je zde patrné rovněž rozdělení trojúhelníku mng na konodové trojúhelníky mno , mog a ngo .

Krystalizace slitin v ternárním systému s peritektickou reakcí – třída III

Pořadí solidifikace slitin, které podléhají peritektické reakci (tj. slitiny uvnitř trojúhelníku mng), charakterizuje hlavní rysy systému. Po primárním vyloučení α nebo β se složení likvidu přesouvá směrem ke křivce dg a potom postupuje podél této křivky jako reakce $L \rightarrow \alpha + \beta$, až dosáhne invariantní bod g , kde proběhne reakce $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$. Leží-li složení slitiny uvnitř trojúhelníku mno , je při reakci likvidus spotřebován.



Pro slitiny v oblasti mog je spotřebována veškerá fáze β , opouštějíce likvidus L , α a β a s klesající teplotou proběhne peritektická reakce $L + \alpha \rightarrow \gamma$, složení likvidu se mění podél ge a složení α a γ podél mm_2 a oo_1 . Je-li složení slitiny uvnitř oblasti mop , takže slitina sestává z $\alpha + \gamma$ v tuhém stavu, všechny L je spotřebován při reakci $L + \alpha \rightarrow \gamma$.

Na obr. 29 je znázorněn izotermický řez popisovaným diagramem v tuhém stavu.

Obr. 29 Izotermický řez ternárním systémem s peritektickou reakcí v tuhém stavu – třída III

MODELOVÁNÍ TERNÁRNÍCH SYSTÉMŮ

V systémech, kde primární fázi tvoří tuhý roztok, je nutné přesně sledovat trajektorie, podél kterých se mění složení likvidu, solidu a solvu, tj. mít k dispozici experimentální nebo termodynamicky vypočtené údaje, týkající se poloh a délek konod. Tato data jsou v praxi často nedostupná. Pak je výhodnější pokusit se o odhad změn koncentrací likvidu a solidu s ohledem na projekci diagramu daného systému, která přinejmenším pomůže v nalezení polohy pravděpodobného složení kapalně a tuhé fáze, koexistující na začátku třífázové reakce bezprostředně po primární krystalizaci. Další možností, která umožňuje sledovat průběh ochlazování konkrétní slitiny u ternárních diagramů, je modelování pomocí výpočetní techniky. Konkrétně se jedná o nalezení vhodných modelových rovnic, o určení teplot fázových přeměn či vzniku fází ve struktuře a sledování koncentračních změn, které u jednotlivých fází v průběhu ochlazování nastávají.

Vlastní výpočetní program, vypracovaný na katedře matematiky a deskriptivní geometrie VŠB – TU Ostrava, spočívá v modelování trajektorie změn složení jednotlivých fází (nacházejících se v rovnováze) v průběhu krystalizace i při ochlazování v tuhém stavu. Pro zvolené složení slitiny se v první etapě testují jednotlivé oblasti ternárního systému, kterými bude slitina procházet. Zjistí se teploty, kdy dochází k významným fázovým přeměnám a určí se počet fází v systému v individuálních teplotních intervalech. V druhé etapě se při zvoleném teplotním kroku počínaje teplotou likvidu určí příslušné konody a zjistí složení jednotlivých rovnovážných fází. Počet fází v systému se v průběhu krystalizace může měnit od dvou do max. čtyř. Způsob modelování a výstupní tabulky a grafy budou prezentovány dále.

Rovnovážné plochy likvidu a solidu mohou být v ternárním systému $A-B-C$ matematicky popsány např. polynomem 2. stupně. Označíme-li prvek A v ternárním systému $A-B-C$ jako základní komponentu, prvky B a C jako příměsi nebo doprovodné prvky, pak

můžeme v nejjednodušším případě použít pro matematický popis rovnovážné plochy, přiléhající komponentě A ternárního systému následující rovnici

$$t = a_B x_B^2 + a_C x_C^2 + a_{BC} x_B x_C + b_B x_B + b_C x_C + t_m^A, \quad (6)$$

kde t - teplota likvidu nebo solidu [$^{\circ}\text{C}$],
 x_B, x_C - koncentrace komponent B a C [at. %],
 t_m^A - teplota tání prvku A [$^{\circ}\text{C}$].

Regresní parametry a_B, a_C, b_B, b_C mohou být určeny z rovnic popisujících křivky solidu a likvidu v binárních systémech $A-B$ a $A-C$. Parametr a_{BC} , který definuje charakter plochy fázové rovnováhy v ternárním systému, se vypočítá regresí z experimentálně zjištěných bodů příslušné plochy likvidu nebo solidu. Rovnice (6) může být použita pouze v případě nízkolegovaných slitin nebo pro jednoduché ternární systémy za podmínky, že charakter příslušné plochy se nemění. Platnost rovnice (6) je omezena teplotami eutektických či peritektických reakcí nebo minimem teploty plochy likvidu či solidu. Pro složitější ternární systémy lze použít rovnici (7), která popisuje zvlnění ploch detailněji:

$$t = a x_B^2 x_C^2 + b x_B^2 x_C + c x_B x_C^2 + d x_B^2 + e x_C^2 + f x_B x_C + g x_B + h x_C + t_m^A, \quad (7)$$

kde a, b, c, d, e, f, g, h jsou konstanty určené regresí. Takovýto popis však vyžaduje určení osmi parametrů, což je podmíněno kvalitou vstupních dat.

Teorie modelování ternárního systému

Byla vypracována teorie pro modelování a softwarové zpracování ternárních systémů pomocí vlastního výpočetního programu v systému MatLab vycházející z experimentálních dat. Pro geometrický popis ploch likvidu, solidu a solvu používáme tyto dva druhy ploch:

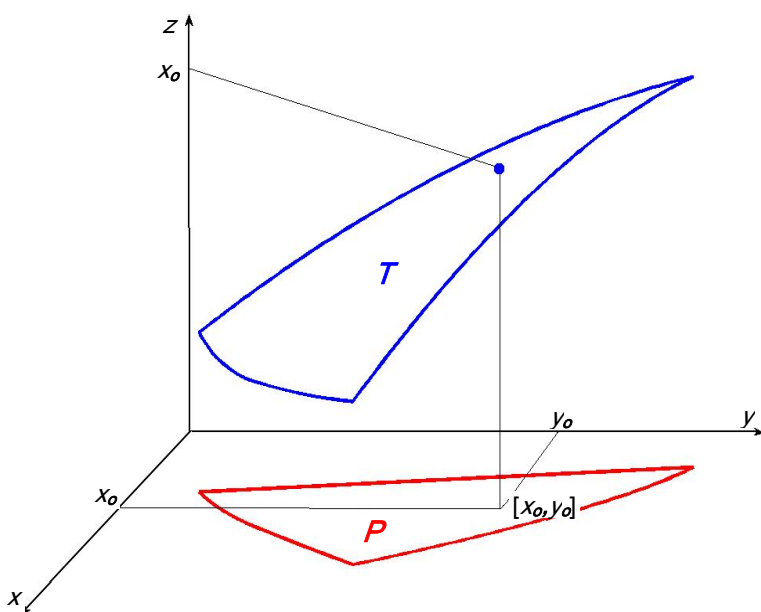
1. *Kvadratická plocha* T definována nad oblastí P (obr. 30) :

$$T: \quad z = k_1 x^2 + k_2 y^2 + k_3 xy + k_4 x + k_5 y + k_6, \quad (8)$$

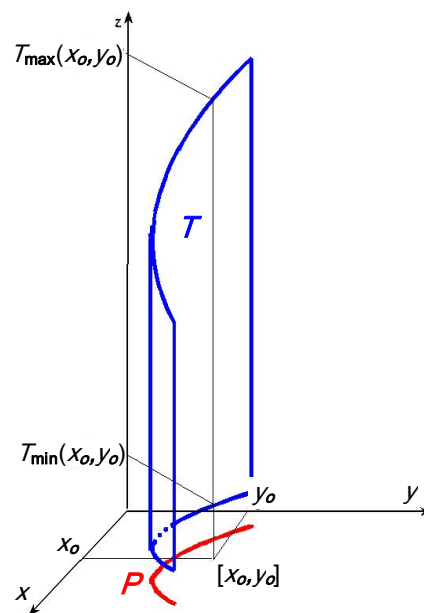
kde P je oblast, jejíž hranici tvoří části kuželoseček.

2. *Válcová plocha* T definována nad křivkou P (obr. 31):

$$T: \quad 0 = k_1 x^2 + k_2 y^2 + k_3 xy + k_4 x + k_5 y + k_6; \quad z = \langle T_{\min}(x, y), T_{\max}(x, y) \rangle \quad (9)$$



Obr. 30 Projekce kvadratické plochy



Obr. 31 Projekce válcové plochy

Každou plochu zadáme pomocí vhodně vybraných bodů na hranici plochy. Pro dobré modelování ploch je rozhodující přesnost těchto vstupních dat, proto u každého bodu lze zadat i jeho procentuální důležitost. Pokud bod známe přesně, nastavíme jej na hodnotu 100 % a pak bude plocha tímto bodem procházet. Neznáme-li bod přesně, zadáme procentuální důležitost na hodnotu mezi 99 % - 1 % a pak bude tato hodnota brána jako váhový koeficient u regrese. Z rovnic (8), (9) je zřejmé, že počet pevně zadaných bodů nesmí přesáhnout počet parametrů, tj. šest. Pro přesnější modelování je však nutno zadávat více bodů, a to jak z oblasti periferní části diagramu, tak i z oblastí uvnitř ternárního systému a využít tak lépe regresní analýzu.

ROVNOVÁŽNÉ ROZDĚLOVACÍ KOEFICIENTY V TERNÁRNÍCH SYSTÉMECH

Hlavní materiálovým parametrem charakterizujícím segregační procesy při krystalizaci kovů, polovodičů a jejich slitin je rovnovážný rozdělovací koeficient k_{oB}^{A-B} . V binárním systému $A-B$ byl rovnovážný rozdělovací koeficient k_{oB}^{A-B} příměsového prvku B v základní složce A definován jako izotermický poměr (teplota t^* je konstantní) koncentrace příměsi B na křivce solidu x_{SB} ke koncentraci prvku B na křivce likvidu x_{LB}

$$k_{oB}^{A-B} = x_{SB} / x_{LB} \quad [t^* = \text{konst.}] \quad (10)$$

nebo v ternárním systému $A-B-C$ je rozdělovací koeficient jednotlivých prvků A, B, C

$$k_{oA}^{A-B-C} = x_{SA} / x_{LA}; \quad k_{oB}^{A-B-C} = x_{SB} / x_{LB}; \quad k_{oC}^{A-B-C} = x_{SC} / x_{LC}. \quad [t^* = \text{konst.}] \quad (11)$$

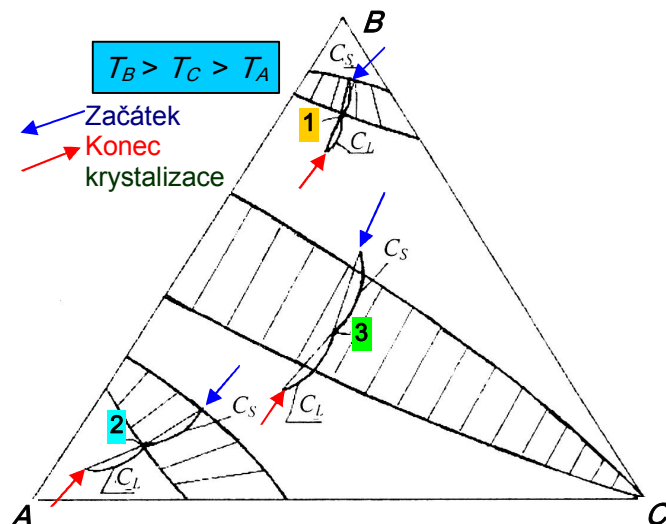
Koeficient k_{oB}^{A-B-C} určuje tedy přerozdělování prvku B v ternárním systému $A-B-C$ při daných termodynamicky rovnovážných podmínkách.

Na obr. 32 jsou zakresleny tři izotermické řezy v ideálním ternárním systému komponent A, B, C , tvořící neomezenou řadu tuhých a kapalných roztoků. Začátek krystalizace slitin je určen povrchem plochy likvidu, jdoucí od teplot tání čistých komponent a bývá obvykle konvexní (vypuklý) směrem k vyšším teplotám. Konec krystalizace slitin je určen povrchem plochy solidu, který vychází rovněž z teplot tání prvků A, B, C , avšak je konkávní na opačnou stranu, ve směru nižších teplot. Diagram neobsahuje žádné body maxima či minima na plochách solidu či likvidu. Necht' teploty tání jednotlivých prvků mají následující posloupnost: $T_B > T_C > T_A$. Při rovnovážné krystalizaci libovolné slitiny v tomto ternárním systému **konoda**, tj. čára spojující rovnovážné složení tuhé a kapalné fáze a procházející bodem průměrného složení slitiny, se pootáčí okolo tohoto bodu na stranu snížení teplot na povrchu likvidu a solidu – viz obr. 33. Pro slitinu o složení bodu M začne krystalizace při teplotě T_0 , kdy dojde k protnutí plochy likvidu. Rovnovážné složení prvního vyloučeného krystalu (solidu) odpovídá bodu M' , ležícím na opačném konci konody. Body M a M' určují tedy složení likvidu a solidu při dané teplotě T_0 . Při snižování teploty budou všechny konody N_i, P_i procházet bodem M do té doby, pokud nebude bod M určovat složení solidu při teplotě T_n , pod níž je stabilní pouze tuhá fáze. Trajektorie změny složení solidu probíhá po dráze $M'N_1N_2...M$, zatímco složení likvidu se mění po dráze $MP_1P_2...M''$.

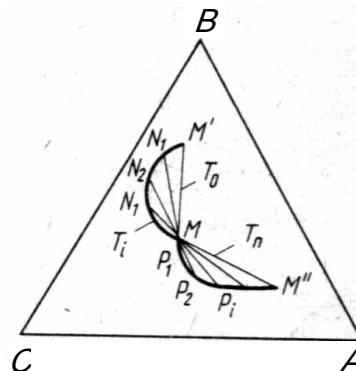
Jak vyplývá z příslušných rovnovážných diagramů, existuje při krystalizaci slitin teplotní rozdíl mezi likvidem a solidem. V tomto intervalu teplot leží oblast termodynamické rovnováhy tuhé a kapalné fáze, které v závislosti na teplotě mění své chemické složení. V průběhu procesu tuhnutí tak dochází na rozhraní krystal – tavenina k přerozdělování příměsí mezi všemi fázemi a tím vznikají segregační nehomogenity ovlivňující vlastnosti materiálu.

Při určení rovnovážných rozdělovacích koeficientů v ternárním systému je nutná znalost přesné polohy konody pro dané složení výchozí slitiny a zvolenou teplotu. Koncové body konod na jednotlivých izotermách odpovídají složení přítomných komponent v příslušných fázích. Přitom každá konoda musí procházet bodem výchozího složení slitiny. V praxi se postupuje tak, že se při dané teplotě dvě (nebo tři) izoterm rozdělí na n stejně dlouhých úseků a spojí se n body na všech izotermách tak, aby hledaná konoda (nebo

konodový trojúhelník) procházela bodem výchozího složení slitiny. Na obr. 32 jsou konody jako ukázka zakresleny pro všechny tři slitiny.



Obr. 32 Změny složení likvidu (C_L) a solidu (C_S) při rovnovážné krystalizaci slitin 1, 2, 3 a tři izotermické řezy se zakreslenými konodami v ternárním systému A-B-C ideálního typu



Obr. 33 Trajektorie likvidu a solidu při solidifikaci slitiny M v ternárním systému A-B-C s úplnou rozpustností komponent A, B a C

Izotermické řezy na obr. 32 ternárních slitin o složení příslušející bodům 1 a 2 platí pro teploty likvidu. Pro slitinu 3 prochází řez středem intervalu krystalizace při teplotě, která odpovídá teplotě tání komponenty C. Dále jsou zde zakresleny trajektorie změn složení kapalně a tuhé fáze při rovnovážné krystalizaci slitin 1, 2, 3. Je patrné, že v průběhu celého procesu krystalizace **slitiny 1** (15 % A, 70 % B, 15 % C) jsou spojnice, zobrazující složení tuhé C_S a kapalně fáze C_L vždy rozloženy tak, že obsah komponent A a C v tuhé fázi je menší než v kapalně. Obsah prvku B (matrice slitiny) je vždy vyšší v tuhé fázi než v kapalně. Segregační (rozdělovací) koeficienty jednotlivých komponent slitiny v průběhu celého procesu rovnovážné krystalizace budou: $k_A^{A-B-C} < 1$, $k_C^{A-B-C} < 1$, $k_B^{A-B-C} > 1$.

Při krystalizaci **slitiny 2** (70 % A, 15 % B, 15 % C) je tuhá fáze C_S vždy obohacena komponenty B a C více než kapalná fáze C_L . Z hlediska obsahu komponenty A je poměr opačný. V tuhé fázi je její koncentrace vždy menší než v kapalně. Segregační koeficienty budou tedy: $k_A^{A-B-C} < 1$, $k_C^{A-B-C} > 1$, $k_B^{A-B-C} > 1$.

Při rovnovážné krystalizaci **slitiny 3** (33 % A, 33 % B, 34 % C) jsou křivky C_S a C_L rozloženy tak, že na začátku procesu je kapalná fáze bohatší na komponentu C než tuhá fáze, avšak na konci procesu naopak tuhá fáze obsahuje více komponenty C ve srovnání s taveninou. Jinak řečeno, u slitiny 3 bude na počátku procesu $k_C^{A-B-C} < 1$ a na konci tuhnutí $k_C^{A-B-C} > 1$. Segregační koeficienty prvku B s nejvyšší teplotou tání při krystalizaci slitiny 3 budou vždy větší než jedna ($k_B^{A-B-C} > 1$). Rozdělovací koeficienty prvku A s nejnižší teplotou tání budou vždy menší než jedna ($k_A^{A-B-C} < 1$).

Výpočetní program umožňuje modelovat průběhy křivek solidu a likvidu v procesu tuhnutí ternární slitiny o daném chemickém složení. Při výpočtu rovnovážných rozdělovacích koeficientů podle rovnice (11) je možno sledovat vliv jednotlivých komponent v ternárním systému na hodnoty rozdělovacího koeficientu k_0 . Výstupní tabulka udává změny chemického složení slitiny v sledovaném teplotním intervalu krystalizace a hodnoty k_0 pro všechny zúčastněné prvky ternárního systému. Přesnost výpočtů závisí na spolehlivosti vstupních experimentálních a termodynamických dat ternárních či binárních systémů.

Termodynamika rovnováhy solidus – likvidus v ternárních systémech

Informace o rovnovážných rozdělovacích koeficientech prvků ve fázi solidus - likvidus je nezbytná pro analýzu mikroskopického odměšování prvků během tuhnutí slitin. Hodnoty rovnovážných rozdělovacích koeficientů prvků v roztoku ve vícesložkových slitinách mohou být díky interakcím v roztoku rozdílné od hodnot získaných z jejich binárních fázových diagramů. Termodynamikou rovnovážných rozdělovacích koeficientů k_{oB}^{A-B-C} přítomných prvků ve vícesložkových slitinách se zabývali Morita a Tanaka [6], kde prvek A představuje matici (nejvyšší koncentrace) a prvky B a C příměsové prvky. Pro termodynamický výpočet rozdělovacích koeficientů v ternárních slitinách navrhli [6] vztah:

$$\ln(k_{oB}^{A-B-C} / k_{oB}^{A-B}) = x_{LB}(\varepsilon_{LB} - \varepsilon_{SB} k_{oB}^{A-B}) + x_{LC}(\varepsilon_{LC} - \varepsilon_{SC} k_{oC}^{A-C}), \quad (12)$$

kde ε_{Si} , ε_{Li} jsou interakční parametry složky i v solidu, resp. likvidu, $i = B$, resp. C v případě ternárního systému $A-B-C$. k_{oB}^{A-B} je rovnovážný rozdělovací koeficient prvku B v základní látce A binárního systému $A-B$.

Poměr $k_{oB}^{A-B-C} / k_{oB}^{A-B}$ představuje tedy vliv interakce na přerozdělování prvků v polykomponentní slitině $A-B-C$. Tento poměr nazvali autoři [6] **interakční rozdělovací koeficient** (**Distribution Interaction Coefficient**). Na základě rovnice (12) je možno předpovědět vliv interakce rozdělování prvků mezi tuhou a tekutou fází v polykomponentních slitinách. Znaménko a absolutní hodnota interakčních parametrů v rovnici (12) určuje pro každý individuální prvek jejich vliv na parametr DIC. Hodnoty rovnovážného rozdělovacího koeficientu prvků v polykomponentních slitinách jsou tedy odlišné od hodnot získaných z jejich binárních fázových diagramů z důvodu interakce přerozdělování.

Závislostí rovnovážného rozdělovacího koeficientu na koncentraci příměsi v binárních i polykomponentních soustavách se také zabýval Niwa [7]. Pro binární slitiny navrhl rovnici:

$$\ln k_{oB}^{A-B} = \ln k_{oB\lim}^{A-B} + \varepsilon_B x_B (1 - k_{oB\lim}^{A-B}) \quad (13)$$

$k_{oB\lim}^{A-B}$ je limitní hodnota rovnovážného rozdělovacího koeficientu příměsi B v A ;

ε_B je interakční parametr prvku B v binární slitině $A-B$.

Pro vícesložkovou soustavu $A-B-C-D$ vyjádřil Niwa **polykomponentní rozdělovací koeficient**:

$$\ln k_{oB}^{A-B-C-D} = \ln k_{oB}^{A-B} + \varepsilon_B x_B (1 - k_{oB}^{A-B}) + \varepsilon_C x_C (1 - k_{oC}^{A-C}) + \varepsilon_D x_D (1 - k_{oD}^{A-D}). \quad (14)$$

Z rovnice (14) vyplývá, že se zvětšováním $k_{oB}^{A-B-C-D}$ a s rostoucí koncentrací dochází k snižování stupně segregace v polykomponentní soustavě. Předpokladem je, že jednotlivé interakční koeficienty ε_B , ε_C , $\varepsilon_D > 0$. Jejich znalost je však dosud nedostatečná, a proto možnost jejich využití je zatím také omezena.

Podobně se pokusil řešit problém mikrosegregace v ternárních soustavách Šittner [8]. Z podmínky termodynamické rovnováhy mezi taveninou a tuhou fází na krystalizačním rozhraní odvodil funkční vztah, popisující změnu koeficientu odmišení prvku B v ternární soustavě $A-B-C$ v závislosti na obsahu prvku C ve tvaru:

$$\ln k_{oB}^{A-B-C} = \ln k_{oB}^{A-B} + x_{SC}(\varepsilon_{LB,C} / k_{oC}^{A-C} - \varepsilon_{SB,C}) \quad (15)$$

kde k_{oB}^{A-B-C} je rozdělovací koeficient prvku B ve slitině $A-B-C$,

k_B^{A-B} , k_C^{A-C} rozdělovací koeficienty prvků B a C ve slitinách $A-B$ a $A-C$,

x_{SC} je molární koncentrace prvku C v solidu slitiny $A-B-C$,

$\varepsilon_{LB,C}$, $\varepsilon_{SB,C}$ jsou Wagnerovy interakční parametry.

Z rozboru vztahu (15) vyplývá, že $\ln k_{oB}^{A-B-C}$ se v závislosti na x_{SC} mění lineárně. Směr segregace je určován změnou aktivity daného prvku vlivem další přísady a změna intenzity jeho odmíšení závisí na intenzitě odmíšení této přísady v základním kovu.

Pokud prvek C v ternární soustavě $A-B-C$ zvyšuje aktivitu prvku B , bude tato směrnice kladná. Z toho vyplývá, že od určité kritické koncentrace prvku C se směr odměšování prvku B musí změnit. Pokud prvek C snižuje aktivitu prvku B , bude tato směrnice záporná a směr odmíšení prvku B se nezmění. V obou případech bude intenzita odměšování prvku B záviset na intenzitě odměšování prvku C v binární soustavě $A-C$.

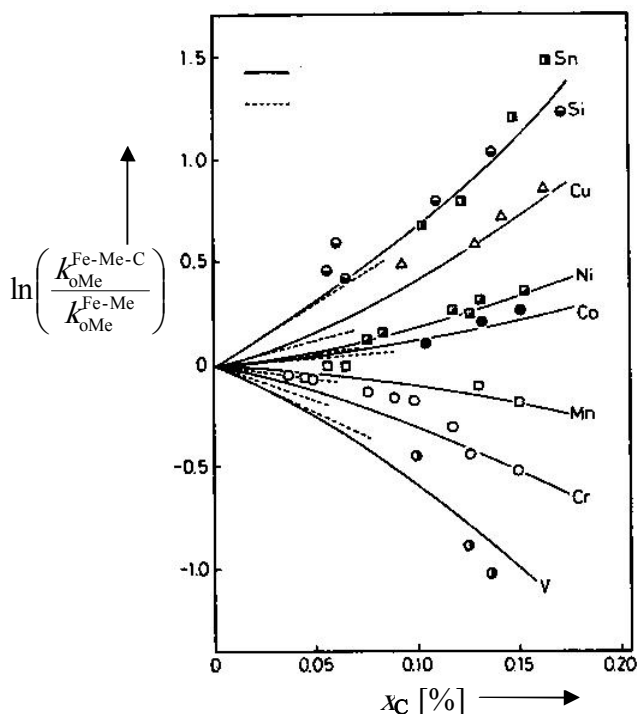
V případě ternární soustavy Fe-C-Me je změna rovnovážného rozdělovacího koeficientu příměsového prvku Me v závislosti na koncentraci uhlíku dle [6] dána rovnicí:

$$\ln \left(\frac{k_{oMe}^{Fe-Me-C}}{k_{oMe}^{Fe-Me}} \right) = x_{LC} (\varepsilon_{LC}^{Me} - \varepsilon_{SC}^{Me} k_{oC}^{Fe-C}) \quad (16)$$

Je zřejmé, že uhlík ovlivňuje hodnoty $k_{oMe}^{Fe-Me-C}$ třetí složky v závislosti na velikosti a znaménku interakčních parametrů uhlíku s třetím prvkem. Zavedený interakční rozdělovací parametr dovoluje sledovat vliv uhlíku v polykomponentních slitinách na bázi železa.

Obrázek 34 ukazuje změnu $k_{oMe}^{Fe-Me-C} / k_{oMe}^{Fe-Me}$ pro různé prvky v rovnováze likvidu a γ fáze s koncentrací uhlíku v ternární slitině s použitím údajů uvedených v tab. 1. Tečkované čáry v obr. 34 naznačují výsledky vypočtené z rovnice (16) v případě $\varepsilon_{SC}^{Me} / \varepsilon_{LC}^{Me} = 1$, plné čáry

výsledky experimentální. Hodnoty ε_{LC}^{Me} jsou zaznamenány v tabulce 1. Protože je přesnost vypočtených výsledků citlivá na ε_{LC}^{Me} , musí být věnována pečlivá pozornost výběru těchto údajů.



Obr. 34 Změna $\ln(k_{oMe}^{Fe-Me-C} / k_{oMe}^{Fe-Me})$ pro některé prvky s koncentrací uhlíku v ternárních systémech železo uhlík - Me.

Z obr. 34 je zřejmé, že vztah mezi $\ln(k_{oMe}^{Fe-Me-C} / k_{oMe}^{Fe-Me})$ a koncentrací uhlíku prezentuje vliv uhlíku na $k_{oMe}^{Fe-Me-C}$ pro různé prvky v ternárních systémech Fe-C-Me a také, že vypočtené výsledky jsou v dobré shodě s experimentálními. Pro prvky s kladnou interakcí pro uhlík, tj. $\varepsilon_{LC} > 0$, například Sn, Si, Cu, Ni, Co, je hodnota pravé strany rovnice (16) kladná, což znamená, že ternární rozdělovací koeficient vzrůstá se rostoucí koncentrací uhlíku. Nicméně je to opačné pro prvky mající záporné znaménko, tj., $\varepsilon_{LC} < 0$, například V, Cr, Mn.

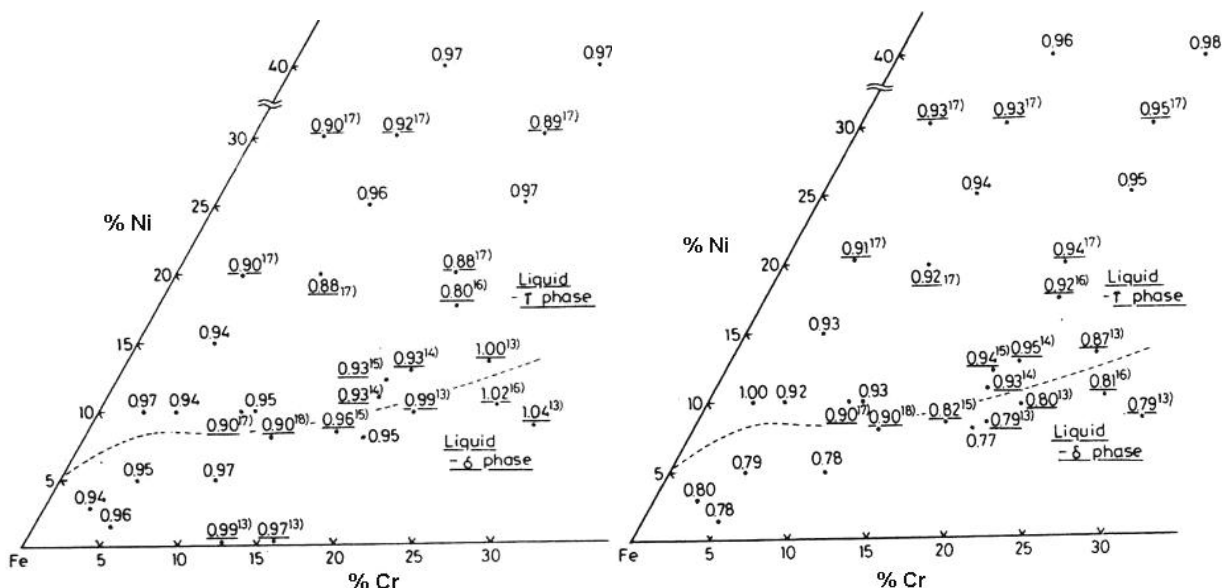
Prvek Me	$K_{\text{Me}}^{\text{Fe-Me}}$		$\varepsilon_{\text{LC}}^{\text{Me}}$ [6]
	$L - \delta$	$L - \gamma$	
Co	0,94	0,95	0,99
Cr	0,95	0,85	-5,63
Cu	0,90	0,70	3,26
Mn	0,77	0,79	-2,67
Ni	0,83	0,95	1,58
Si	0,83	0,50	8,90
Sn	0,35	0,19	8,90
V	0,93	0,63	-6,92

Tab. 1 Rovnovážné rozdělovací koeficienty prvků v základních binárních slitinách železa a interakční parametry uhlíku stejných prvků v tavenině

Ternární systém Fe-Cr-Ni

Studiem ternárního systému Fe-Cr-Ni se zabývali Z. Morita a T. Tanaka [6], jejichž výsledky stanovení rovnovážných rozdělovacích koeficientů chromu a niklu v uvedeném ternárním systému jsou graficky vyneseny na obr. 35.

V binárních systémech v oblastech blízkých čistému železu a čistému niklu jsou křivky solidu a likvidu téměř shodné, proto lze hodnoty rozdělovacích koeficientů očekávat blízké jedné. Díky peritektické reakci v ternární soustavě v oblasti přiléhající čistému železu je možné provádět řezu pouze pro nízké obsahy příměsí.



Obr. 35 Rozdělovací koeficienty chromu (vlevo) a niklu (vpravo) v systému Fe-Cr-Ni [6]

VÝPOČETNÍ PROGRAM A JEHO CHARAKTERISTIKA

Byla vypracována teorie pro simulaci a vytvořen software pro zpracování ternárních systémů pomocí vlastního počítačového programu v MatLab založeném na experimentálních datech. Pro simulaci ideálního, kvaziideálního, eutektického a peritektického typu ternárních

systémů byl zvolen polynom druhého stupně. Výsledky výpočtů jsou: tabelární nebo grafický výstup, který umožňuje komplexní zobrazování ternárních diagramů ve formě izotermických a polytermických řezů, 3-D projekce povrchů ploch likvidu, solidu a solvu, mapování konod pro důležité slitiny při rovnovážné, kvazi- nebo nerovnovážné krystalizaci, výpočet rozdělovacích (segregačních) koeficientů jednotlivých prvků v slitinách v závislosti na teplotě. Rozdělovací koeficienty jsou ovlivněny skutečností, zda v systému probíhá eutektická nebo peritektická reakce, polohou bodu daného složení slitiny v ternárním systému a charakterem translace složení kapalně a tuhé fáze v průběhu krystalizace a vzdáleností tohoto bodu od bodů či křivek peritektických či eutektických reakcí. Rozdělovací koeficienty mají značný význam pro prognózu makro- a mikronehomogenit v reálných strukturách krystalů. Přesnost vstupních dat z ternárních či binárních systémů je velice důležitá.

Výpočetní program byl vytvořen pomocí software MatLab, který má integrované prostředí pro vědeckotechnické výpočty, modelování, návrhy algoritmů a simulací. Vstupní data pro jednotlivé plochy se zadávají pomocí souřadnic bodů x_A , x_B , x_C [at. %] a teploty T , příp. lze zadat fixně regresní parametry rovnic jednotlivých binárních systémů z vlastní databáze. Hodnoty rozdělovacích koeficientů jednotlivých prvků pro konkrétní slitinu v ternárním systému $A-B-C$ ideálního typu lze určit ze spojnic (konod) dvou v rovnováze se nacházejících bodů na ploše solidu x_S a likvidu x_L pro zvolenou teplotu T

$$k_{oA}^{A-B-C} = \frac{x_{SA}}{x_{LA}}; \quad k_{oB}^{A-B-C} = \frac{x_{SB}}{x_{LB}}; \quad k_{oC}^{A-B-C} = \frac{x_{SC}}{x_{LC}}; \quad T = konst. \quad (11)$$

Tímto způsobem lze určit hodnoty rozdělovacích koeficientů každého individuálního prvku v ternárním systému $A-B-C$ pro konkrétní složení slitiny a pro zvolenou teplotu.

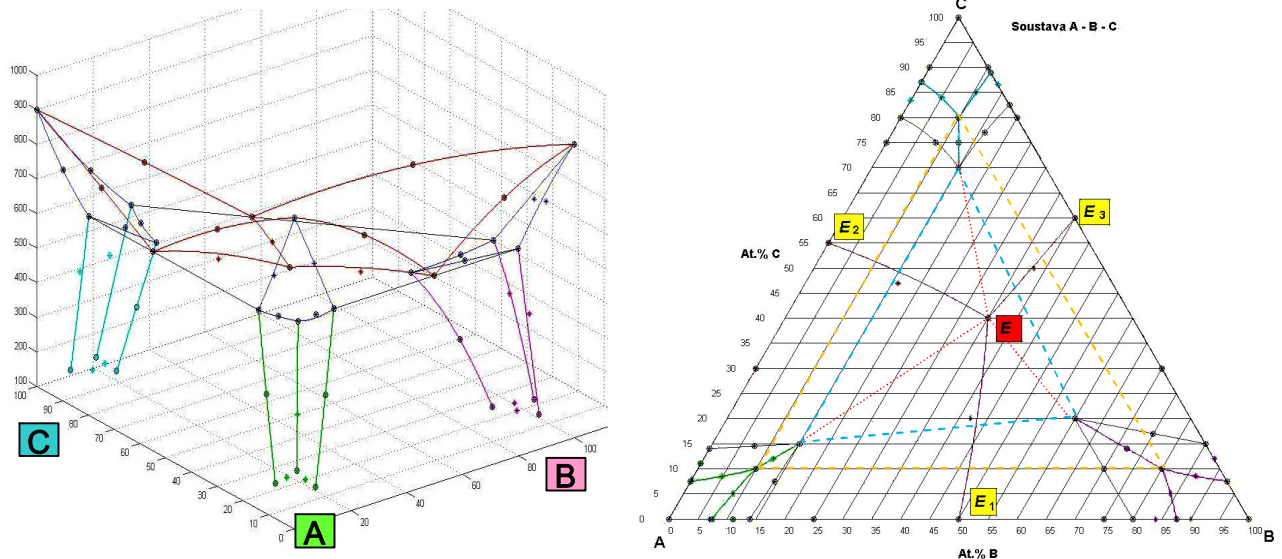
Úspěšné modelování je závislé především na kvalitě vstupních dat, která lze získat z reálných systémů. Problematika studia ternárních systémů se týká nejen rozdělovacích koeficientů, ale také i izotermických a polytermických řezů, izotermických řezů s konodami. Mezi izotermickými a polytermickými řezy existuje vazba, kterou můžeme využít pro zpětnou kontrolu.

Program má 9 voleb různých výpočtů a možných tabelárních či grafických výstupů:

- 1) tabulka a grafy vypočtených teplot jednotlivých ploch solvu, solidu a likvidu ternárního, resp. binárních systémů
- 2) izotermické řezy ternárním systémem $A-B-C$ pro zvolené teploty
- 3) polytermické řezy pro konstantní koncentraci prvku A , B , resp. C [at. %]
- 4) polytermické řezy pro zvolený koncentrační poměr $B : C = konst.$
- 5) izotermický řez s konodami pro zvolenou teplotu
- 6) vykreslení konod a výpočet rovnovážných rozdělovacích koeficientů komponent pro zadanou teplotu, odpovídající izotermě likvidu či solidu
- 7) vykreslení konod a výpočet rovnovážných rozdělovacích koeficientů pro slitinu daného chemického složení, včetně výpočtu podílu přítomných fází při rovnovážné krystalizaci
- 8) tabulka rozdělovacích koeficientů a grafické zobrazení koncentrační, resp. teplotní závislosti rozdělovacích koeficientů jednotlivých prvků ternárního systému pro zvolené chemické složení slitiny
- 9) výpočet trajektorie změny chemického složení slitiny při nerovnovážných nebo kvazirównovážných podmínkách krystalizace.

Současný stav výpočetního programu umožňuje celkové zobrazení diagramu v 3-D projekci s barevným rozlišením barevných ploch: červená – likvidus, modrá – solidus, zelená, azurová a magenta – solvus, viz obr. 36a). Rovinnou projekci ploch likvidu, solidu a solvu uvádí obr. 36b), zobrazení izotermických křivek obr. 37 a na obr. 38 jsou znázorněny konody pro izotermický řez při 600 °C. V rámci výpočetního programu má uživatel další možnosti zobrazení, včetně vertikálních (polytermických) řezů. Program umožňuje výpočet konod pro danou slitinu v průběhu rovnovážné krystalizace, což umožní stanovit rozdělovací (segregační) koeficienty jednotlivých komponent a podíl jednotlivých fází v průběhu krystalizace. Program dále umožňuje zakreslení jednotlivých izotermických řezů pro zvolené

teploty, kde je patrný charakter reakcí a vznik jednotlivých fází v daném teplotním intervalu. Dalším významným přínosem modelování je grafický a tabelární výstup hodnot rozdělovacích koeficientů pro danou oblast ternárního systému. Např. můžeme sledovat chování slitin v regionu vymezeném teplotou tání prvku *A* a dvěma eutektickými křivkami spojující binární eutektika (E_1 , E_2) s ternárním eutetikem (*E*), viz obr. 36b).

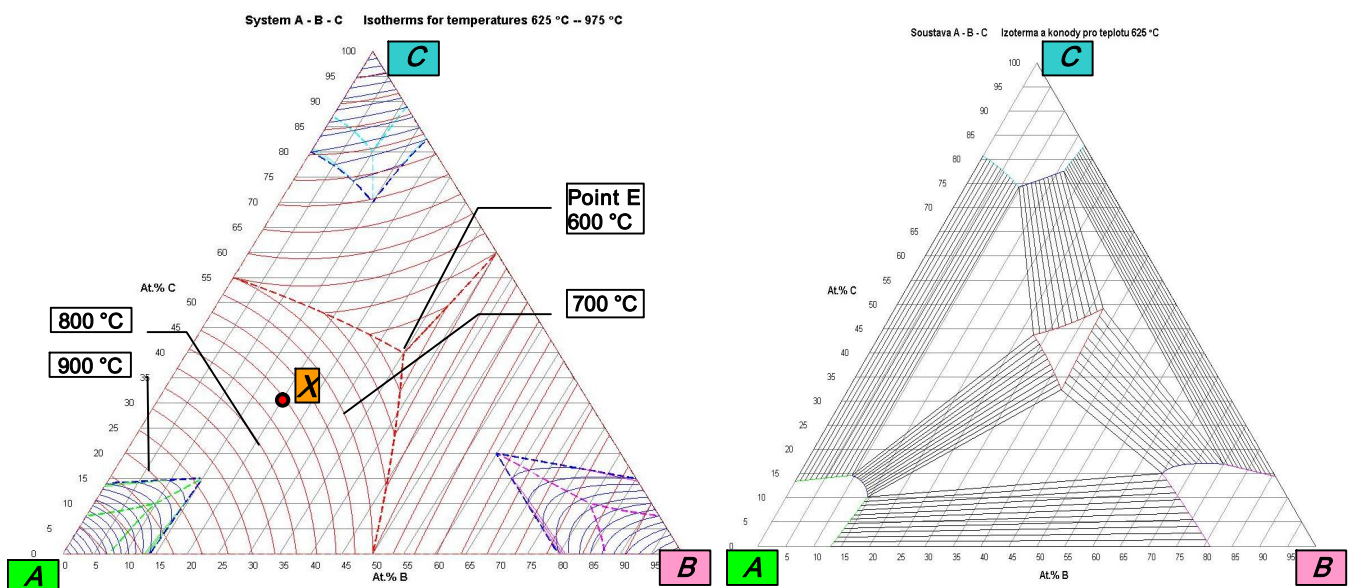


a) 3-D projekce

b) 2-D projekce (koncentrační trojúhelník)

Obr. 36 Projekce modelového ternárního systému *A–B–C* eutektického typu

Význačné body a jejich teploty: *A* – 1000 °C, *B* – 950 °C, *C* – 900 °C, E_1 – 700 °C, E_2 – 675 °C, E_3 – 650 °C, *E* – 600 °C

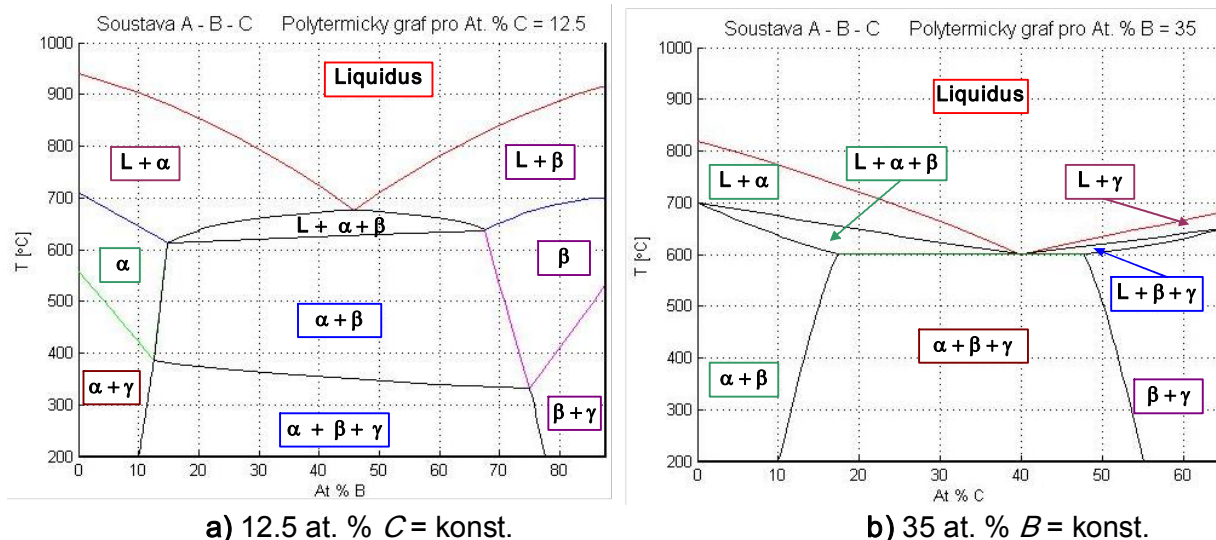


Obr. 37 Izotermické řezy pro teploty 625 ÷ 975 °C

Obr.38 Projekce konod pro teplotu 625 °C

Charakter polytermických (vertikálních) řezů ternárním diagramem *A–B–C* eutektického typu dle obr. 36a) je jako příklad uveden na obrázku 39. Na obr. 39a) je prezentován polytermický řez vedený rovnoběžně s binárním diagramem *A–B* pro konstantní koncentraci prvku 12.5 at. % *C*. V jednotlivých uzavřených polích jsou vyznačeny příslušné fáze, které se zde vyskytují. Polytermický řez na obr. 39b) je veden přes bod ternárního

eutektika (25 at. % A, 35 at. % B, 40 at. % C) pro konstantní koncentraci prvku 35 at. % B, tedy rovnoběžně s binárním diagramem A–C. Význam polytermických řezů spočívá v tom, že pro konkrétní slitinu snadno určíme, kterými fázovými přeměnami a při jakých teplotách prochází daná slitina za termodynamicky rovnovážných podmínek.

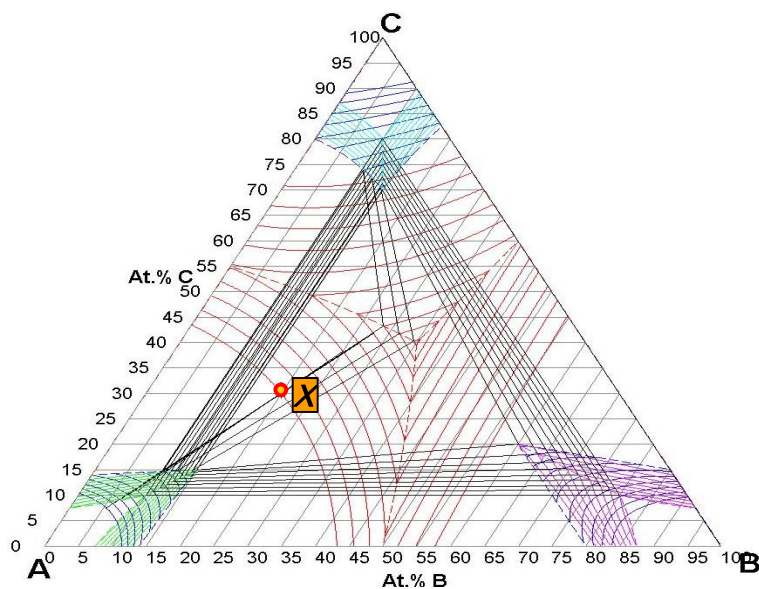


Obr. 39 Vybrané polytermické řezy ternárním systémem A–B–C eutektického typu

Fázové přeměny a změny chemického složení vybrané slitiny o složení 50 at. % A, 20 at. % B, 30 at. % C při rovnovážných podmínkách ochlazování dokumentuje tab. 2 a obr. 40. Při rovnovážné krystalizaci slitiny nejprve dochází v první etapě ke vzniku tuhého roztoku α , po dosažení taveniny eutektického sedla se začnou vylučovat současně fáze $\alpha + \gamma$. Dále se s klesající teplotou mění složení taveniny do bodu ternárního eutektika, kde při teplotě 600 °C utuhne zbývající podíl taveniny eutektickou reakcí za současného vzniku všech tří fází $\alpha + \beta + \gamma$. Pod teplotami 600 °C koexistují vedle sebe pouze tyto tři fáze za postupného snižování jejich rozpustnosti ve shodě s ternárním systémem dle obr. 36.

Tab. 2 Změny chemického složení jednotlivých fází při rovnovážné krystalizaci vybrané slitiny X (viz obr. 36) o složení 50 at. % A, 20 at. % B, 30 at. % C

[At. %]	Liquidus			Phase α			Phase β			Phase γ		
	$x_L(B)$	$x_L(C)$	$x_L(A)$	$x_\alpha(B)$	$x_\alpha(C)$	$x_\alpha(A)$	$x_\beta(B)$	$x_\beta(C)$	$x_\beta(A)$	$x_\gamma(B)$	$x_\gamma(C)$	$x_\gamma(A)$
756.9	20.00	30.00	50.00	5.40	7.47	87.13	0	0	0	0	0	0
736.9	21.34	32.08	46.59	5.99	8.26	85.75	0	0	0	0	0	0
716.9	22.64	34.12	43.24	6.62	9.11	84.27	0	0	0	0	0	0
696.9	23.88	36.15	39.97	7.35	9.99	82.66	0	0	0	0	0	0
676.9	24.99	38.24	36.77	8.38	10.79	80.83	0	0	0	0	0	0
656.9	26.48	39.92	33.60	8.47	12.35	79.18	0	0	0	0	0	0
636.9	27.69	41.81	30.50	9.33	13.63	77.04	0	0	0	0	0	0
622.1	28.51	43.24	28.25	10.15	14.68	75.18	0	0	0	10.22	73.88	15.89
612.1	31.57	41.74	26.68	12.29	14.82	72.89	0	0	0	12.26	72.31	15.43
602.1	34.42	40.30	25.28	14.52	14.97	70.51	0	0	0	14.48	70.45	15.07
600	35	40	25	15	15	70	60	20	20	15	70	15
550	0	0	0	14.44	14.45	71.11	63.78	18.11	18.11	14.38	71.25	14.38
500	0	0	0	13.87	13.88	72.25	66.88	16.56	16.56	13.75	72.50	13.75
450	0	0	0	13.28	13.29	73.42	69.58	15.21	15.21	13.13	73.75	13.13
400	0	0	0	12.68	12.68	74.64	72	14	14	12.5	75	12.5
350	0	0	0	12.05	12.05	75.90	74.21	12.89	12.89	11.88	76.25	11.88
300	0	0	0	11.39	11.40	77.21	76.27	11.87	11.87	11.25	77.50	11.25
250	0	0	0	10.71	10.72	78.57	78.19	10.91	10.91	10.63	78.75	10.63
200	0	0	0	10	10	80	80	10	10	10	80	10

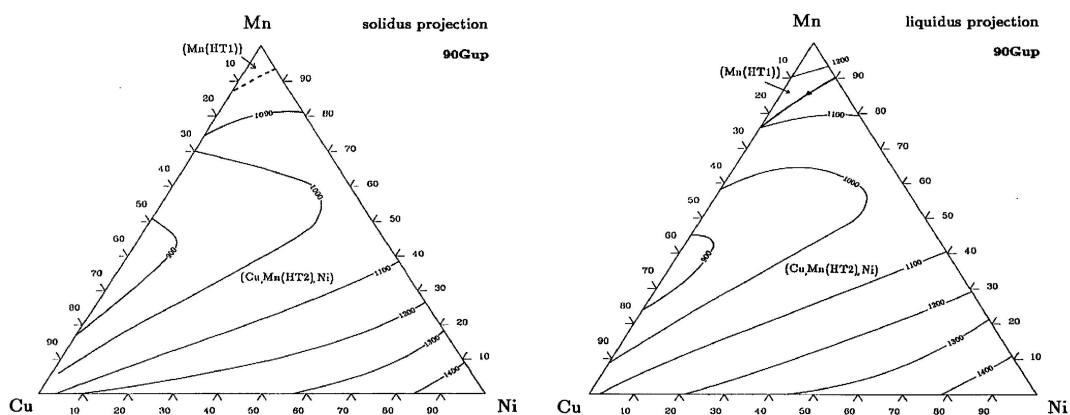


Graficky tuto situaci dokumentuje také obr. 40.

Obr. 40 Charakter konod při rovnovážné krystalizaci slitiny X o složení 50 at. % A , 20 at. % B , 30 at. % C (viz zakreslený bod na obr. 36)

Jako další příklad uvádíme ternární diagram systému Ni-Cu-Mn, který je možno považovat za poměrně jednodušší systém – viz obr. 41. Chceme-li vypočítat rovnovážné rozdělovací koeficienty k_o z dostupných ternárních diagramů Ni-Cu-Mn, musíme získat věrohodná data. V případě výše zmíněného systému jsme našli značný nesoulad mezi daty Villarse a dalšími autory [Gupta, 1990; Schürmann, 1972]. Rozdíly byly nejen v pozicích izoterm solidu a likvidu, ale také v jejich charakteru. Dokonce v jednom případě se autoři [Villars] dopustili evidentní chyby v údajích o teplotě a průběhu jedné z izoterm. Proto je při studiu ternárních i binárních systémů nutno vždy provést důslednou literární rešerši.

Fázový ternární diagram vykazuje body minima v případě binárního diagramu Cu-Mn (37 at. % Mn při 871 °C) i binárního diagramu Ni-Mn (60 at. % Mn při 1020 °C). Uvnitř ternárního systému však minimum nebylo experimentálně prokázáno. Nicméně v souladu s Gibbsovým pravidlem fází je nezbytně nutná přítomnost křivky minima i uvnitř ternárního systému.

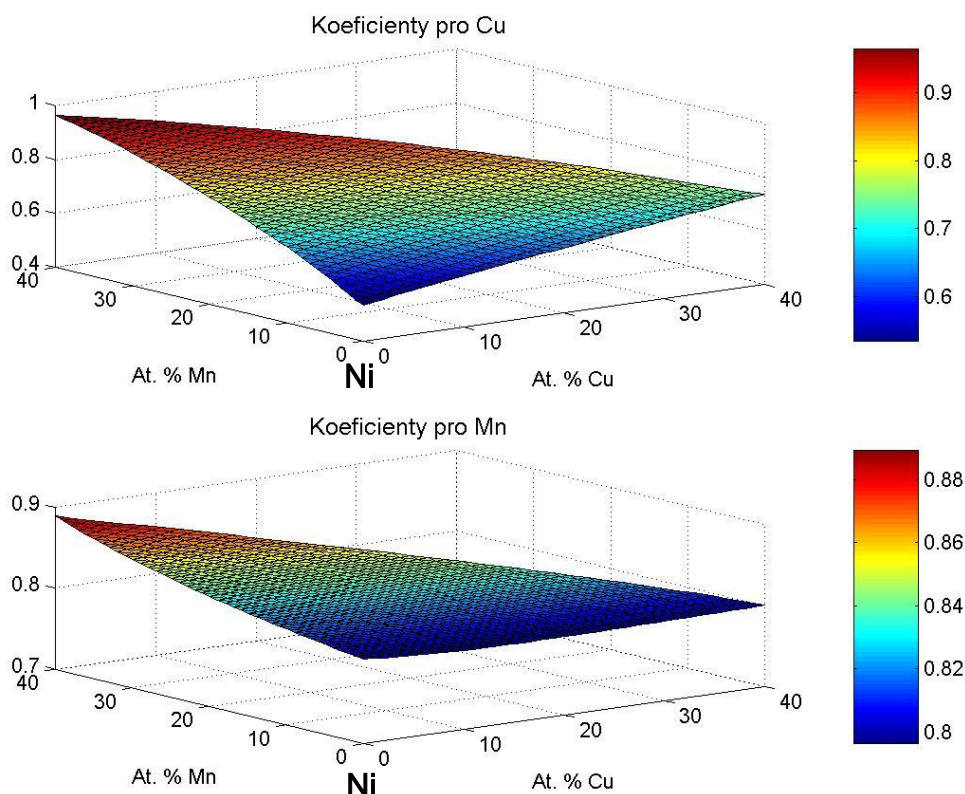


Obr. 41 Izotermie solidu a likvidu v ternárním systému měď – nikl – mangan podle Gupty

Zabývali jsme se mj. výpočtem rozdělovacích koeficientů jednotlivých komponent za předpokladu, že nikl byl považován za základní prvek. Pro slitinu niklu s obsahem 10 at. % Cu, 5 at. % Mn jsme vypočítali následující hodnoty rovnovážných rozdělovacích koeficientů:

Teplota $t_z = 1384$ °C, $k_{oCu}^{Ni-Cu-Mn} = 0.64$, $k_{oMn}^{Ni-Cu-Mn} = 0.807$, $k_{oNi}^{Ni-Cu-Mn} = 1.05$,
Teplota $t_k = 1359$ °C, $k_{oCu}^{Ni-Cu-Mn} = 0.68$, $k_{oMn}^{Ni-Cu-Mn} = 0.809$, $k_{oNi}^{Ni-Cu-Mn} = 1.08$,

kde t_z a t_k jsou teploty počátku a konce krystalizace. Koncentrační závislost středních hodnot rovnovážných rozdělovacích koeficientů mědi a manganu v systému Ni-Cu-Mn prezentuje obr. 42 v 3-D projekci.



Obr. 42 Koncentrační závislost středních hodnot rovnovážných rozdělovacích koeficientů

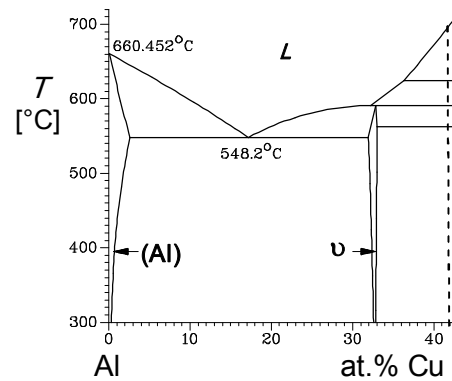
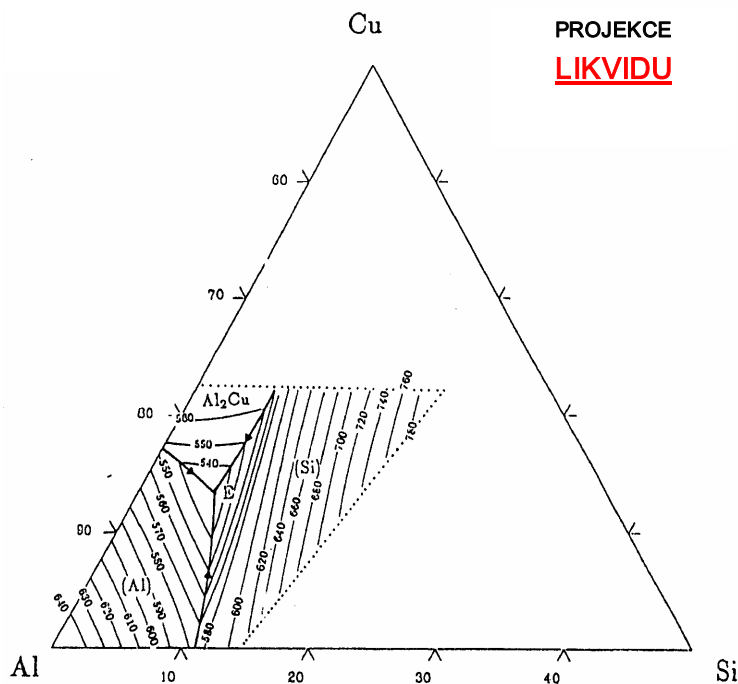
$k_{oCu}^{Ni-Cu-Mn}$ a $k_{oMn}^{Ni-Cu-Mn}$ v systému Ni-Cu-Mn

TERNÁRNÍ SYSTÉM HLINÍK – MĚĎ – KŘEMÍK

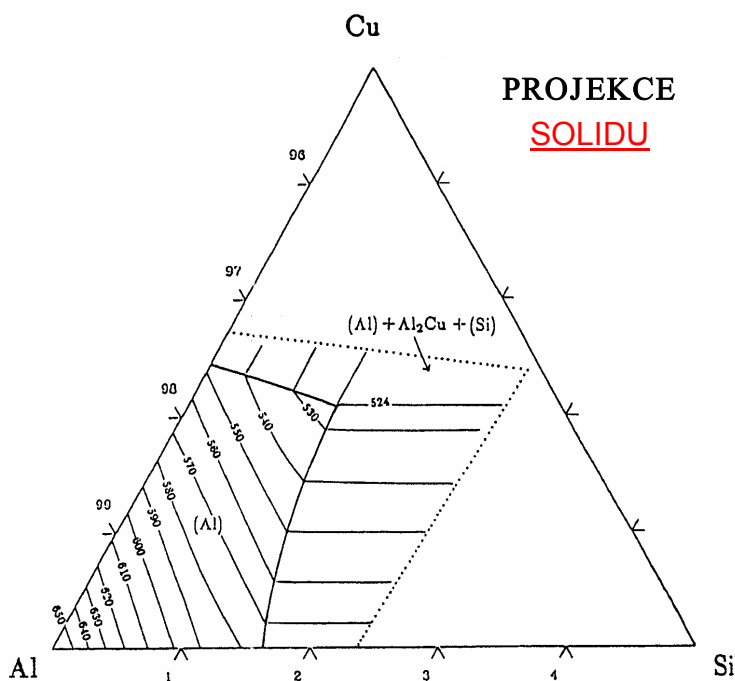
Pro studium krystalizace u ternárních systémů v oblasti vysokých koncentrací hliníku byl jako modelový příklad vybrán ternární systém eutektického typu hliník – měď – křemík.

V systému Al-Cu-Si nevzniká žádná ternární sloučenina; fáze v rovnováze s hliníkem jsou Al_2Cu a Si. Existuje zde ternární eutektikum, $L = (Al) + Al_2Cu + (Si)$, v oblasti 26 ÷ 31 hm. % Cu, 5 ÷ 6.5 hm. % Si při 520 ÷ 525 °C, s nejpravděpodobnějšími hodnotami 27 hm. % Cu, 5 hm. % Si, 525 °C. Charaktery ploch likvidu a solidu v oblasti přilehlé Al jsou uvedeny na obr. 43. V pevném skupenství jsou v rovnováze tři fáze (Al), Al_2Cu a (Si) ve většině hliníkem bohatých slitin. Vrchol třífázového pole se posouvá s teplotou. Rozpustnosti mědi v křemíku a křemíku v Al_2Cu jsou zanedbatelné.

Na obr. 44 je znázorněna část diagramu binárního systému Al – Cu v oblasti do 40 at. % Cu. Fáze v odpovídá svým chemickým složením sloučenině Al_2Cu .



Obr. 44 Část binárního systému Al–Cu v oblasti bohaté Al [at. %]

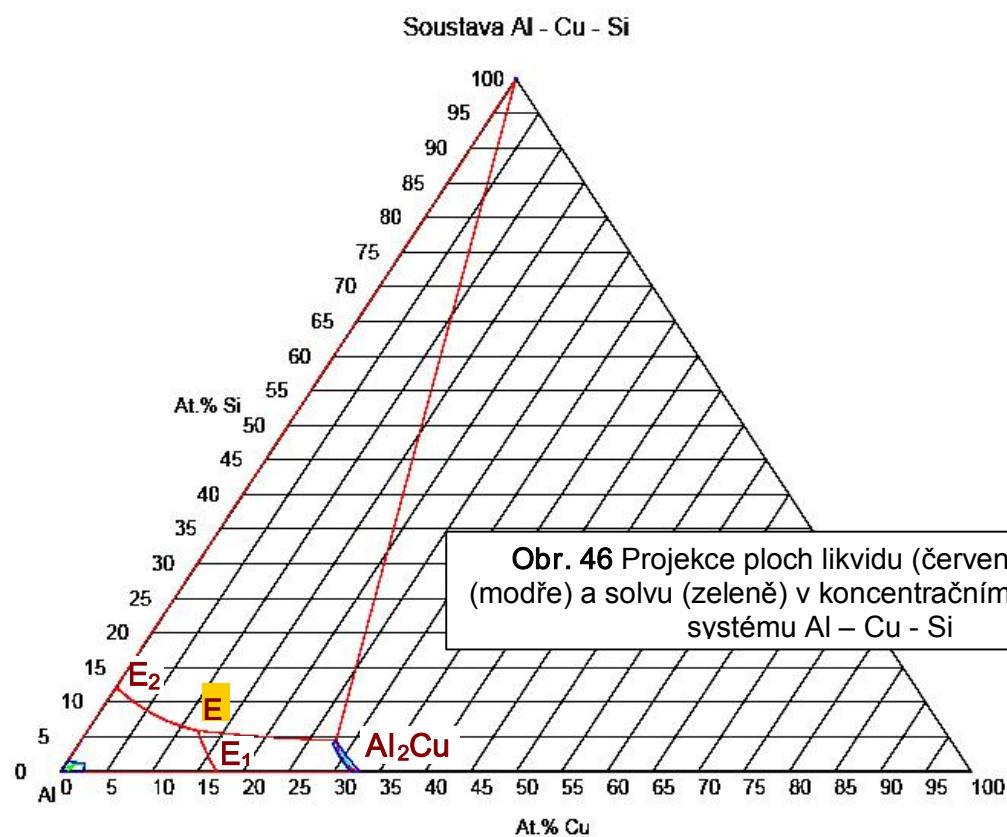
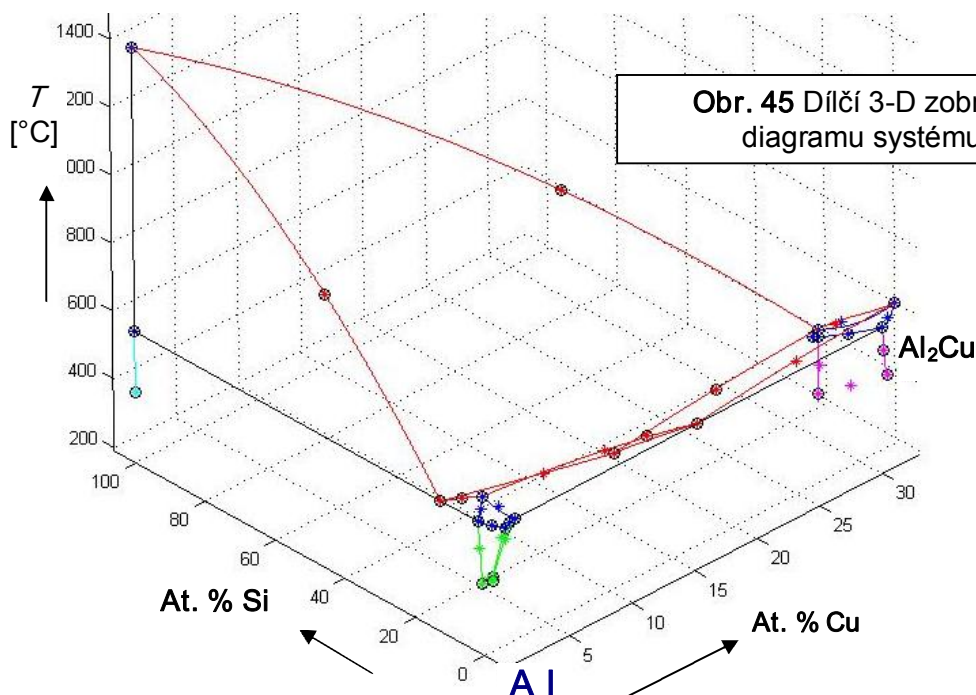


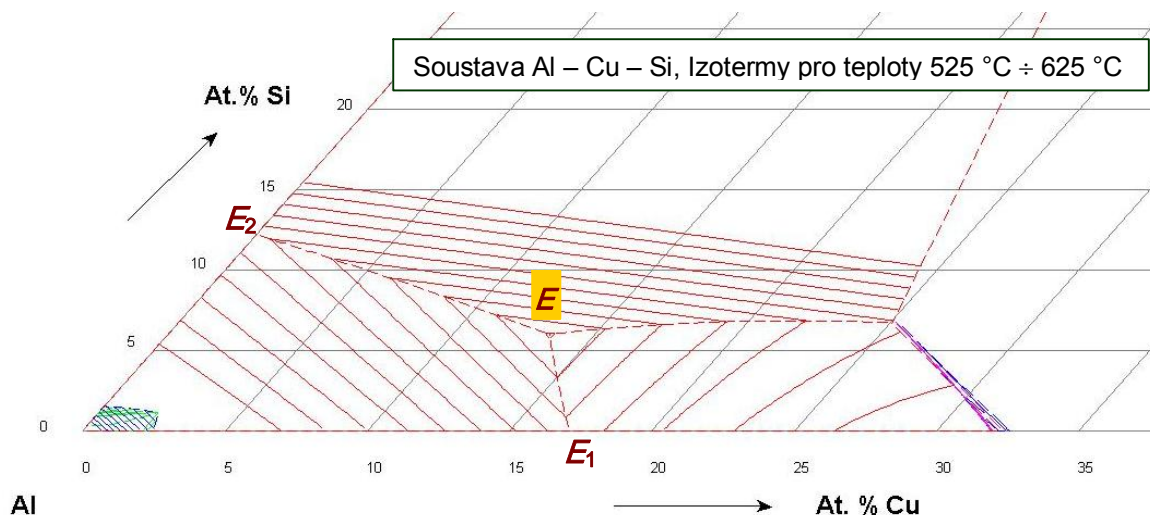
Obr. 43 Projekce ploch solidu a likvidu v ternárním systému Al–Cu–Si v oblasti bohaté Al (koncentrace uvedeny v at. %)

MODELOVÁNÍ TERNÁRNÍHO SYSTÉMU HLINÍK – MĚĎ – KŘEMÍK

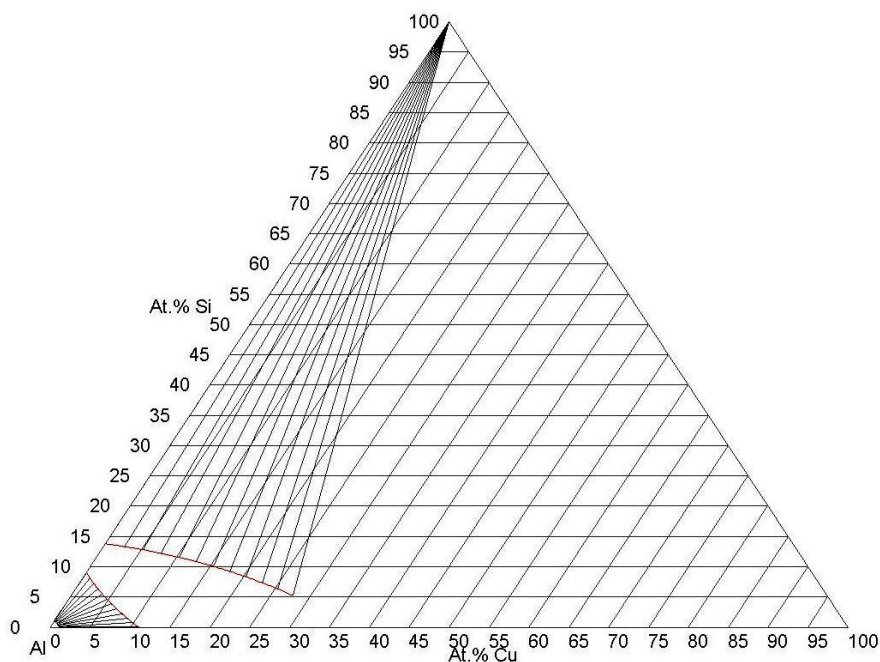
Na obr. 45 je znázorněna 3-D projekce ternárního systému Al–Cu–Si v oblasti bohaté hliníkem tak, jak byl namodelován počítačem pomocí MatLab. V dané projekci zobrazují barevné křivky jednotlivé oblasti diagramu: červená – likvidus, modrá – solidus, zelená – solvus v oblasti Al, magenta – oblast fáze Al_2Cu , světle modrá – Si. 2-D projekci mezních křivek ploch likvidu, solidu a solvu uvádí obr. 46, zobrazení izotermických křivek obr. 47 a na obr. 48 jsou znázorněny konody pro izotermický řez při 600 °C. Program umožňuje výpočet konod pro danou slitinu v průběhu rovnovážné krystalizace, čímž lze získat hodnoty rozdělovacích (segregačních) koeficientů jednotlivých komponent a podíl jednotlivých fází

v průběhu krystalizace. Dále lze vykreslovat jednotlivé izotermické řezy pro zvolené teploty, kde je patrný charakter reakcí a vznik jednotlivých fází v daném teplotním intervalu. Dalším významným přínosem modelování je grafický a tabelární výstup hodnot rozdělovacích koeficientů pro danou oblast ternárního systému. Např. můžeme sledovat chování slitin v regionu vymezeném teplotou tání Al a oběma eutektickými křivkami spojující binární eutektika (E_1 , E_2) s ternárním eutektikem (E), viz obr. 49.



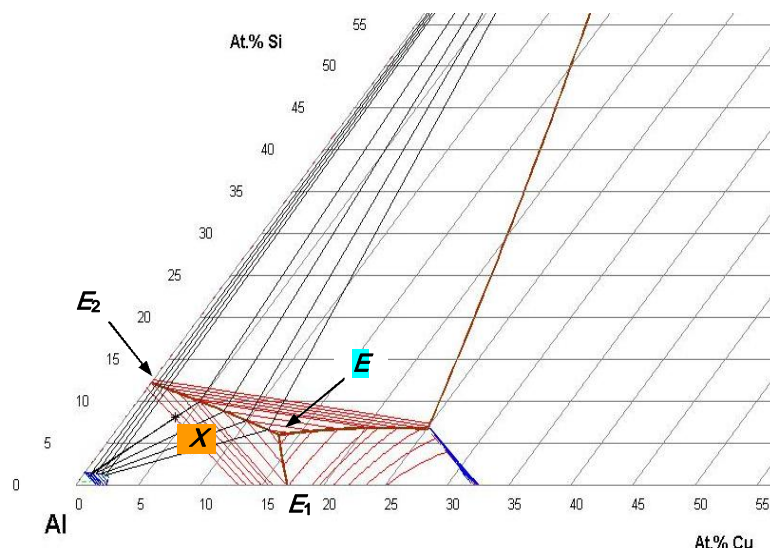


Obr. 47 Vypočtené izotermie v ternárním systému Al–Cu–Si v oblasti přilehlé hliníku pro teploty 525 – 625 °C v oblasti kolem ternárního eutektika E .



Obr. 48 Projekce konod v ternárním systému Al–Cu–Si pro izotermu 600 °C

Při rovnovážné krystalizaci slitiny AlSi_8Cu_4 (viz černý křížek na obr. 49) se po překročení teploty likvidu 592.8 °C snaží likvidus dosáhnout nejkratší cestou spojnicí E_2 – E , tj. brázdu spojující binární a ternární eutektikum. Složení krystalů Al se mění rovněž až dosáhne mezní rozpustnosti na solidu. V další etapě krystalizace se složení likvidu mění směrem k ternárnímu eutektiku (bod E), na což reaguje i složení solidu, až dosáhne rovnovážného bodu odpovídající max. rozpustnosti Cu + Si při ternární eutektické reakci. Charakter změn složení solidu a likvidu při krystalizaci slitiny Al + 4 at. % Cu + 8 at. % Si uvádí i tab. 3 včetně příslušných hodnot rovnovážných rozdělovacích koeficientů jednotlivých prvků v ternární slitině Al–Cu–Si. Čarou je zde oddělena oblast, kdy složení taveniny dosáhne eutektické brázdy E_1 – E . Tab. 4 uvádí hodnoty rozdělovacích koeficientů jednotlivých prvků v různých slitinách Al–Cu–Si odpovídající teplotě likvidu, kdy dojde k primární krystalizaci.



Obr. 49 Charakter změn složení taveniny a tuhé fáze při rovnovážné krystalizaci slitiny AlSi8Cu4, tj. 88 at. % Al, 8 at. % Si, 4 at. % Cu

Tab. 3 Složení fází při rovnovážné krystalizaci slitiny Al + 4 at. % Cu + 8 at. % Si a příslušné hodnoty rovnovážných rozdělovacích koeficientů mědi, křemíku a hliníku

$T[^\circ\text{C}]$	$X_L(\text{Cu})$	$X_S(\text{Cu})$	$k_o(\text{Cu})$	$X_L(\text{Si})$	$X_S(\text{Si})$	$k_o(\text{Si})$	$X_L(\text{Al})$	$X_S(\text{Al})$	$k_o(\text{Al})$
582.0	4.000	0.501	0.125	8.000	0.978	0.122	88.000	98.521	1.120
577.0	4.221	0.542	0.129	8.444	1.050	0.124	87.335	98.408	1.127
572.0	4.442	0.553	0.125	8.879	1.151	0.130	86.679	98.296	1.134
567.0	4.665	0.563	0.121	9.304	1.256	0.135	86.031	98.181	1.141
562.0	4.888	0.573	0.117	9.721	1.365	0.140	85.391	98.063	1.148
558.9	5.024	0.579	0.115	9.970	1.433	0.144	85.006	97.989	1.153
548.9	7.569	0.953	0.126	8.795	1.369	0.156	83.637	97.678	1.168
538.9	9.987	1.375	0.138	7.652	1.280	0.167	82.361	97.345	1.182
528.9	12.297	1.848	0.150	6.539	1.166	0.178	81.164	96.986	1.195

Tab. 4 Hodnoty rozdělovacích koeficientů k_o pro Cu, Si a Al v slitinách Al – Cu – Si pro příslušnou teplotu likvidu T_L primární krystalizace

$T[^\circ\text{C}]$	$X_L(\text{Cu})$	$X_S(\text{Cu})$	$k_o(\text{Cu})$	$X_L(\text{Si})$	$X_S(\text{Si})$	$k_o(\text{Si})$	$X_L(\text{Al})$	$X_S(\text{Al})$	$k_o(\text{Al})$
592.8	0.010	0.001	0.120	10.000	1.174	0.117	89.990	98.825	1.098
594.0	1.001	0.118	0.118	8.999	1.055	0.117	90.000	98.828	1.098
595.1	1.999	0.234	0.117	8.001	0.936	0.117	90.000	98.830	1.098
596.2	3.000	0.348	0.116	7.000	0.818	0.117	90.000	98.835	1.098
597.4	3.999	0.460	0.115	6.001	0.700	0.117	90.000	98.840	1.098
598.6	5.000	0.571	0.114	5.000	0.582	0.116	90.000	98.848	1.098
599.8	5.999	0.679	0.113	4.001	0.465	0.116	90.000	98.856	1.098
601.1	7.000	0.786	0.112	3.000	0.348	0.116	90.000	98.867	1.099
602.4	7.999	0.891	0.111	2.001	0.231	0.116	90.000	98.878	1.099
603.7	9.001	0.994	0.110	0.999	0.115	0.115	90.000	98.891	1.099
604.3	9.999	1.100	0.110	0.101	0.012	0.115	89.900	98.889	1.100



Shrnutí pojmů:

Po prostudování kapitoly by vám měly být jasné následující pojmy:

- Ternární fázové diagramy
- Koncentrační trojúhelník
- Izotermické a polytermické řezy
- Konoda, konodový trojúhelník
- Plochy solidu, likvidu a solvu
- Ternární systém s neomezenou rozpustností složek v kapalně i tuhé fázi
- Singulární triangulace
- Systémy s ternární eutektickou reakcí $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$
- Ternární systém s peritektickou invariantní reakcí $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$
- Ternární systémy s peritektickou invariantní reakcí $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$
- Rovnovážné rozdělovací koeficienty komponent v ternárním systému
- Rovnovážná krystalizace slitin v ternárních systémech
- Interakční rozdělovací koeficient a interakční parametr
- Polykomponentní rozdělovací koeficient



Otázky:

1. Jak lze určit složení slitiny, jejíž bod leží uvnitř koncentračního trojúhelníku?
2. Jaký je rozdíl mezi ternárním eutektikem a ternárním peritektikem?
3. Jaký je rozdíl mezi konodou a konodovým trojúhelníkem?
4. Jaký je rozdíl mezi interakčním a polykomponentním rozdělovacím koeficientem?
5. Jaký je rozdíl mezi izotermickým a polytermickým řezem?
6. Jak probíhá krystalizace v ternárním systému „ideálního typu“?
7. Jak probíhá krystalizace v ternárním systému s minimem?
8. Jak probíhá krystalizace v ternárním systému eutektického typu – tř. I?
9. Jak probíhá krystalizace v ternárním systému peritektického typu – tř. III?
10. Jaký je rozdíl mezi ternárním systémem třídy II a III?
11. Co definuje rovnovážný rozdělovací koeficient komponent v ternárním systému a jak jej lze stanovit?
12. U kterého systému může dojít ke změně hodnoty rozdělovacího koeficientu z $k_0 < 0$ na $k_0 > 1$?
13. Jaký mají význam rozdělovací koeficienty v metalurgii čistých kovů?
14. Jaké fáze vzniknou po krystalizaci ternárního eutektika?
15. Jaké fáze vzniknou po krystalizaci ternárního peritektika?
16. Jaký je rozdíl mezi plochou likvidu, solidu a solvu?

17. Jak lze stanovit interval krystalizace pro danou ternární slitinu?
18. Jak lze definovat miscibility gap v binárním či ternárním systému?
19. Jak lze nalézt polohu konody pro danou slitinu a teplotu?
20. Jaké tyty rovnic lze použít pro modelování ternárních systémů?



Úloha k řešení:

1. Pomocí obr. 9 určete:
 - a. Které fázové oblasti jsou odděleny následujícími povrchy:
 - i. $ADGC$, ii. BMN , iii. $DMNG$, iv. $DEFG$.
 - b. Uveďte, které povrchy oddělují následující fázové oblasti
 - i. $L + \beta / \beta$, ii. $L + \beta / \alpha + \beta + L$.
2. V systému $A-B-C$ podléhá ternární slitina obsahující 40 % B a 8 % C eutektické reakci $L \rightarrow \alpha + \beta$ v rozmezí teplot $550 \div 500$ °C jako součást posloupnosti solidifikace. Složení fází koexistujících v rovnováze při 540 a 510 °C jsou uvedena v tab. 5. Vypočítejte:
 - a. Váhové podíly fází α a β přítomných v slitině při 540 °C.
 - b. Poměr podílů kapalné fáze přítomné při 540 a 510 °C.

Tab. 5

Teplota	α	β	L
540 °C	85 % A, 10 % B, 5 % C	5 % A, 93 % B, 2 % C	55 % A, 30 % B, 15 % C
510 °C	82 % A, 11 % B, 7 % C	6 % A, 89 % B, 5 % C	48 % A, 32 % B, 20 % C

3. S odkazem na obr. 9 popište posloupnost solidifikace slitiny X . Pokuste se zakreslit charakter polytermického řezu vedeného z vrcholu B (tj. od čisté složky B) do středu binárního systému $A-C$ za předpokladu, že složení slitiny X leží právě v daném řezu.
4. Ternární systém $A-B-C$ vykazuje úplnou rozpustnost v kapalném stavu a obsahuje pouze dvě pevné fáze, kterými jsou tuhé roztoky označené α a β . Teploty tání komponent A , B a C jsou: 1100, 900 a 800 °C. Binární systém $B-C$ vykazuje úplnou rozpustnost v tuhém stavu, zatímco systémy $A-B$ a $A-C$ obsahují invariantní reakci udanou v tab. 6.

Tab. 6

	Teplota invariantní reakce	Složení fází účastnících se invariantní reakce		
		α	β	Likvidus
Systém $A-B$	850 °C	95 % A, 5 % B	10 % A, 90 % B	50 % A, 50 % B
Systém $A-C$	750 °C	97 % A, 3 % C	12 % A, 88 % C	60 % A, 40 % C

Načrtněte a označte:

- a. Projekce likvidu a solidu pro daný ternární systém.
- b. S odkazem na tyto projekce popište posloupnost solidifikace slitiny obsahující 30 % A, 55 % B a 15 % C za rovnovážných podmínek; odhadněte podíly přítomných fází po ukončení solidifikace.
5. S odkazem na obr. 10 popište
 - a. Které fázové oblasti jsou uzavřeny následujícími povrchy:
 - i. AME , AEF , AMN , ANF a $EMNF$; ii. MBD , $MBCN$, NCG a $DBCG$;
 - iii. $EDGF$, $DMNG$ a $EMNF$.
 - b. Uveďte, které povrchy oddělují následující fázové oblasti
 - i. $\alpha + \beta / \alpha + \beta + L$; ii. $L / L + \alpha$.
6. Ternární systém $A-B-C$ vykazuje úplnou rozpustnost likvidu a obsahuje pouze dvě tuhé fáze, jmenovitě dva tuhé roztoky označené α a β . Tab. 7 uvádí data odpovídající složením likvidu, α a β koexistujících v rovnováze při uvedených teplotách.

Tab. 7

Teplota	Likvidus	α	β
550 °C	69 % A, 19 % B, 12 % C	57 % A, 41 % B, 2 % C	20 % A, 78 % B, 2 % C
520 °C	66 % A, 18 % B, 16 % C	56 % A, 40 % B, 4 % C	19 % A, 78 % B, 3 % C
500 °C	63 % A, 17 % B, 20 % C	55 % A, 39 % B, 6 % C	18 % A, 78 % B, 4 % C

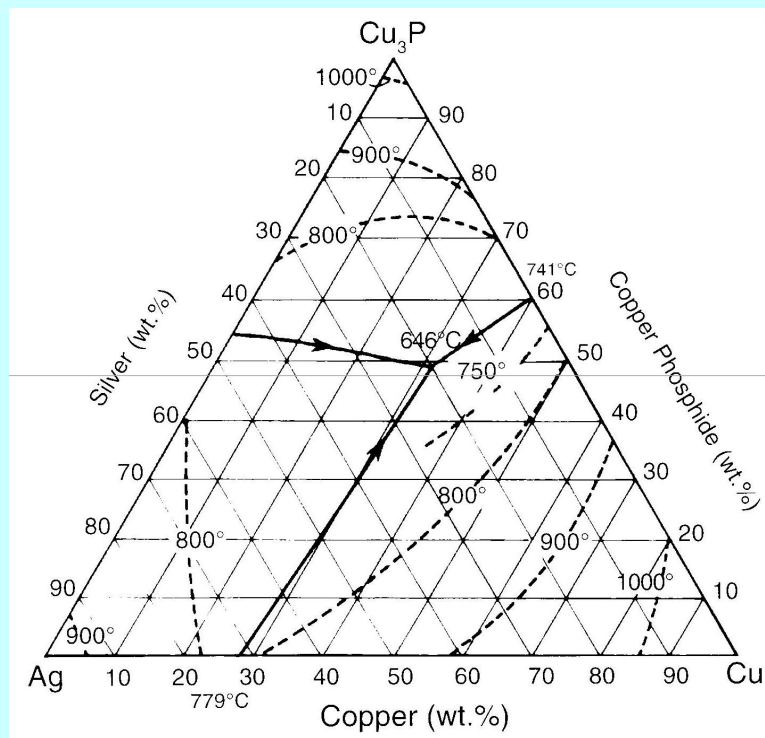
- a. Vypočtete rovnovážné složení fází likvidu, α a β , přítomných ve slitině obsahující 44 % A, 50 % B, a 6 % C při 520 °C.
 - b. Odvoďte dle vaší úvahy charakter třífázové reakce podstoupené slitinou obsahující 44 % A, 50 % B a 6 % C během tuhnutí.
 - c. Načrtněte 3-D projekci likvidu a izotermický řez v pevné fázi pro systém v souladu s daty uvedenými výše: načrtněte také izotermický řez pro 550 °C.
 - d. S odkazem na nákresy dle bodu (c) popište solidifikační procesy, které lze očekávat pro slitinu obsahující 60 % A, 30 % B a 10 % C za rovnovážných podmínek.
7. S odkazem na obr. 21 určete:
- a. Které fázové oblasti jsou uzavřeny následujícími povrchy:
 - i. BDM_1 , $BDGF$, DN_1NG , FN_2NG , BN_1NN_2 , BFN_2 ;
 - ii. M_2MGE , O_1OGE , M_2MOO_1 , MGO .
 - b. Které povrchy oddělují následující fázové oblasti:
 - i. $L + \alpha + \beta / L + \alpha$;
 - ii. $\gamma / L + \gamma$.
8. S odkazem na obr. 24 určete:
- a. Které povrchy oddělují následující fázové oblasti:
 - i. $L + \alpha + \beta$;
 - ii. $L + \alpha$.
 - b. Které fázové oblasti jsou odděleny následujícími povrchy:
 - i. $OGFO_2$,
 - ii. MNO ,
 - iii. NGO .
9. Teploty tání komponent A, B a C jsou: 1100, 950 a 800 °C. Ternární systém A-B-C vykazuje úplnou rozpustnost likvidu, avšak zanedbatelnou vzájemnou rozpustnost v tuhém stavu: netvoří žádnou sloučeninu. Tab. 8 udává kompletní seznam nespojitosti teplot křivek ochlazování a prodlev pro konkrétní slitinu.
- a. Zakreslete projekci likvidu pro ternární systém A-B-C, který je ve shodě s níže uvedenými daty.
 - b. Vypočtete podíl primárního A, který se tvoří během primární krystalizace slitiny obsahující 80 % A, 10 % B a 10 % C.

Tab. 8

Číslo slitiny	Složení slitin [hmotn. %]			Teploty [°C]
	A	B	C	
1	60	40	-	750
2	51	-	49	800
3	-	44	56	700
4	80	10	10	950 (primární A); 600
5	30	50	20	850 (primární B); 600

10. Část systému Cu-Ag-P je reprezentováno projekcí likvidu na obr. 50. Sloučenina Cu_3P je zde považována za jednu komponentu. Každý z binárních systémů obsahuje eutektikum a v ternárním systému dochází k invariantní eutektické reakci $L \rightarrow Ag + Cu + Cu_3P$. (Rozpustnost v tuhém stavu, která je při pokojové teplotě nepatrná, je zde zanedbána). Systém zahrnuje skupinu mosazných pájek (v rozsahu 0-15 wt. % Ag; 40-60 wt. % Cu; 35-55 wt. % Cu_3P) používaných pro spojování měděných slitin.
- a. Pro slitinu obsahující 50 wt. % Cu_3P a 5 wt. % Ag určete:
 - teplotu likvidu;
 - procentuální podíl likvidu při teplotě počátku vylučování Cu_3P ;

- podíly fází přítomných při stádiu, kdy likvidus obsahuje 10 wt. % Ag a leží na eutektickém „údolí“ $L \rightarrow \text{Ag} + \text{Cu} + \text{Cu}_3\text{P}$;
- procentuální podíly primární fáze a binární a ternární eutektické směsi přítomné za pokojové teploty. (Předpokládáme rovnovážné podmínky a zanedbatelnou rozpustnost složek v tuhém stavu).



Obr. 50 Ag–Cu–Cu₃P systém

b. Načrtněte izotermické řezy v systému při:

- 750 °C a při teplotě nad 646 °C, ale pod teplotami binárních eutektik.

11. Tři kovy *A*, *B* a *C* vykazují úplnou rozpustnost v kapalném stavu a částečnou v tuhém stavu. Ternární systém obsahuje pouze tři tuhé roztoky, jmenovitě α , β a γ . Teploty tání *A*, *B* a *C* jsou 900, 1200 a 1000 °C. Systém obsahuje invariantní reakce při teplotách a složeních uvedených v tab. 9. Údaje o rozpustnosti v tuhém stavu jsou v tab. 10.

Tab. 9

Teplota [°C]	Složení [hmotn. %]		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
1100	-	35	65
1000	70	30	-
950	45	20	35
800	50	-	50

Tab. 10

Fáze	Mezní rozpustnost v solidu [hmotn. %]	
	Při 945 °C	Při 25 °C
α	5 <i>A</i> , 40 <i>B</i> , 10 <i>C</i>	60 <i>A</i> , 35 <i>B</i> , 5 <i>C</i>
β	12 <i>A</i> , 80 <i>B</i> , 8 <i>C</i>	3 <i>A</i> , 95 <i>B</i> , 2 <i>C</i>
γ	10 <i>A</i> , 45 <i>B</i> , 45 <i>C</i>	5 <i>A</i> , 40 <i>B</i> , 55 <i>C</i>

- Nakreslete projekci likvidu tohoto systému a izotermický řez při pokojové teplotě, vyhovující výše uvedeným datům.
- Uveďte povahu každé invariantní reakce v systému.
- Popište posloupnost rovnovážné solidifikace slitiny obsahující 30 % *A*, 55 % *B*, 15 % *C* a vypočítejte poměrné množství fází přítomných v této slitině při 945 °C.
- Popište posloupnost rovnovážné solidifikace slitiny obsahující 20 % *A*, 35 % *B*, 45 % *C*.



Literatura k dalšímu studiu:

- [1] *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*. Edited by P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, 10 volume set; 1995.
- [2] WEST, D.R.F., SAUNDERS, N. *Ternary Phase Diagrams in Material Science*, 3rd Edition, MANEY for the Institute of Materials, 2002, 224 p.
- [3] PETROV, D.A. *Dvojnyje i trojnyje sistemy*. Moskva, Metallurgija, 1986, 334 s.
- [3a] PETROV, D.A. *Trojnyje sistemy*. Moskva, AN SSSR, 1953, 313 s.
- [4] PIKUNOV, M.V., BĚLJAJEV, I.V., SIDOROV, E.V. *Kristallizacija splavov i napravlennoe zatvėrděvanie otlivok*. Vladimir, 2002, 218 s.
- [5] GORELIK, S., DAŠEVSKIJ, M. *Materialověděnie poluprovodnikov i dielektrikov*. Moskva, Metallurgia, 1988, 575 s.
- [6] MORITA, Z., TANAKA, T. *Transactions ISIJ*, 1988, vol. 28, p. 198-205.
- [7] NIWA, K. *Tetsu to Hagoné*, 1967, vol. 53, p.1425-1441.
- [8] ŠITTNER, M. Mikroodmíšení z hlediska interakce přísad v roztoku. In Sborník z konference *Vysokopevné materiály – Nekonvenčné metalurgie D2*. Bratislava, 1983, s.175-178.
- [9] KUCHAR, L., DRÁPALA, J. *Metalurgie čistých kovů*. 1. vyd., Košice, Nadácia R. Kammela, 2000, 170 s.
- [10] KUCHAR, L. *Metalurgie čistých kovů. Část 1. Krystalizační procesy*. Skripta VŠB-TU Ostrava, 1. vyd., 1988, 2. vyd. 1992, 338 s.
- [11] MASSALSKI, T.B., OKAMOTO, H. *Binary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1996, Second Edition Plus Updates on CD-ROM.