



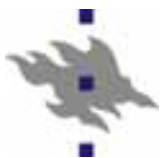
HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

530117 Material fysik vt 2007

4. Fasta ämnens termodynamik

4.1 Fasdiagram





4.1.4. Mer komplicerade tvåkomponentsfasdiagram: principer

- Vi såg alltså ovan hur det enklaste tänkbara två-komponentsystemet, den för en ideal lösning, leder till ett fasdiagram

- En ideal lösning definierades ju av att

$$\Delta H_{mix} = 0, \text{ dvs. att}$$

materialet är helt blandbart vid alla koncentrationer.

- Nu skall vi se på mer komplicerade fall

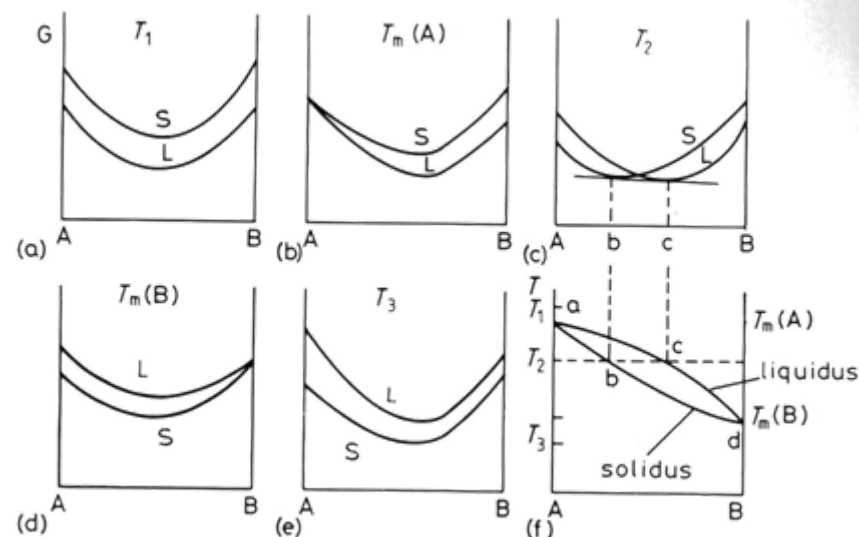
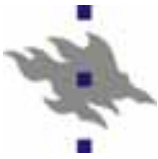


Fig. 1.29 The derivation of a simple phase diagram from the free energy curves for the liquid (L) and solid (S).



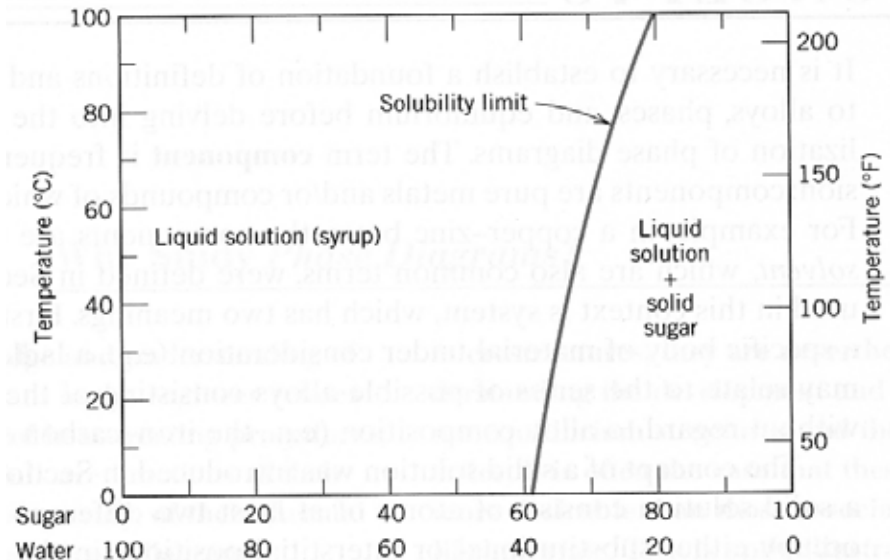
Homogena vs. heterogena faser

- Vi såg ovan att vid en fast-vätska fasövergång uppstår det naturligt en blandad fas.
- Blandade faser uppstår lätt även annars.
- Betrakta t.ex. en vätska A i vilken man blandar ett fast ämne B. Mängden fast ämne man kan blanda i vätskan så att den löser sig fullständigt i den kan vara begränsad av en ***löslighetsgräns***.
- Vad händer då ovanför löslighetsgränsen? Om man fortsätter blanda i ämne B, kan den alltså inte lösa sig mer, utan förblir i fast form som t.ex. små korn som flyter omkring i vätskan.
- Då har man bildat ett ***tvåfas-område***, en ***heterogen fas***.



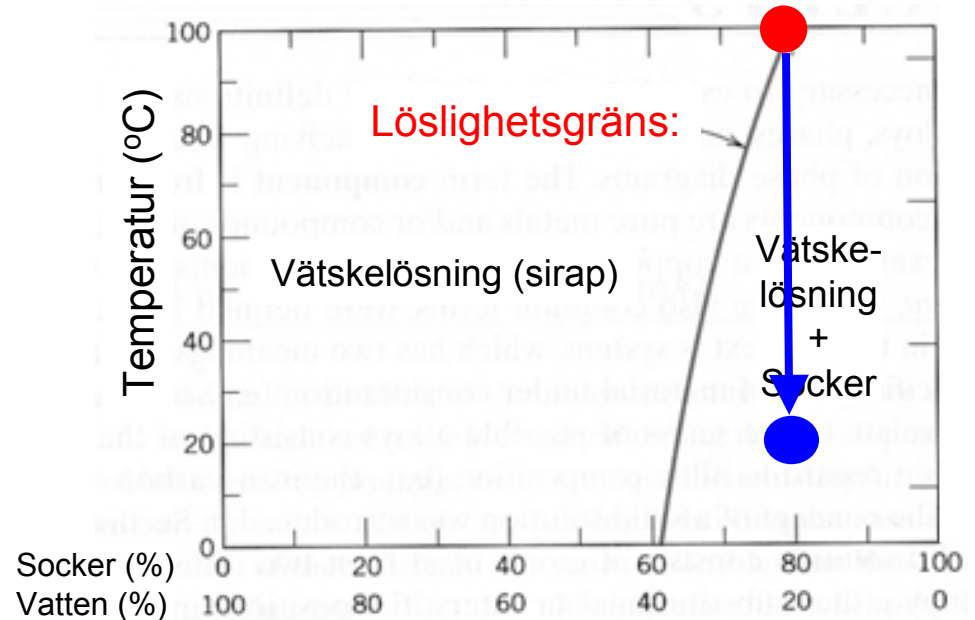
Homogena vs. heterogena faser

- Ett vardagligt exempel (som man lätt kan testa i sitt hemkök) är systemet socker-vatten ($C_{12}H_{22}O_{11}$ i H_2O). Här är fasdiagrammet för det i temperatur-området 0 - 100 °C.
- Till vänster har man alltså den homogena socker-vatten-lösningen (kan även kallas **sirap**).
- Till höger har man tvåfasområdet
- Notera gränsens temperaturberoende: vid 100 °C kan man blanda in mycket mer än vid 20 °C



Parentes: hur komma in i tvåfasområdet

- Blanda socker i vatten vid kokpunkten till löslighetsgränsen



- Kyl ner till rumstemperatur
- Nu är vi alltså ovanom löslighetsgränsen
- Ung. 20% av sockret borde separeras!
 - Hävstångsregeln gäller

Parentes: separering av socker ur vattnet

- Så sker också!
 - Enligt ett välkontrollerat experiment i mitt hemkök...
- Om processen sker tillräckligt långsamt, får man stora sockerkristaller





Fasdiagram för svagt positiv ΔH_{mix}

- Betrakta nu fallet där ΔH_{mix} lite > 0

- ΔH_{mix} är \sim oberoende av T
- $-T\Delta S_{mix}$ ökar med T

- Därmed gäller det att:

- vid 0 K är $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix}$
- vid låga T är $-T\Delta S_{mix} < 0$, men svagare än ΔH_{mix} och med annan derivata i början \Rightarrow alltså fås en form för ΔG_{mix} som har två minima och ett maximum i mitten, se bild (d)
- vid höga T är $|-T\Delta S_{mix}| < |\Delta H_{mix}|$ överallt, och alltså $\Delta G_{mix} < 0$ överallt

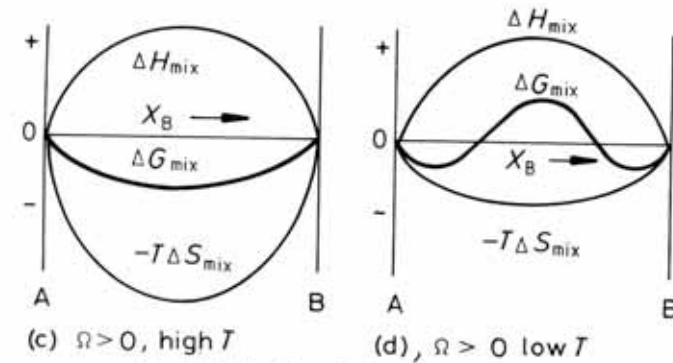
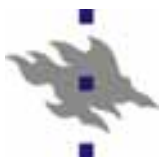
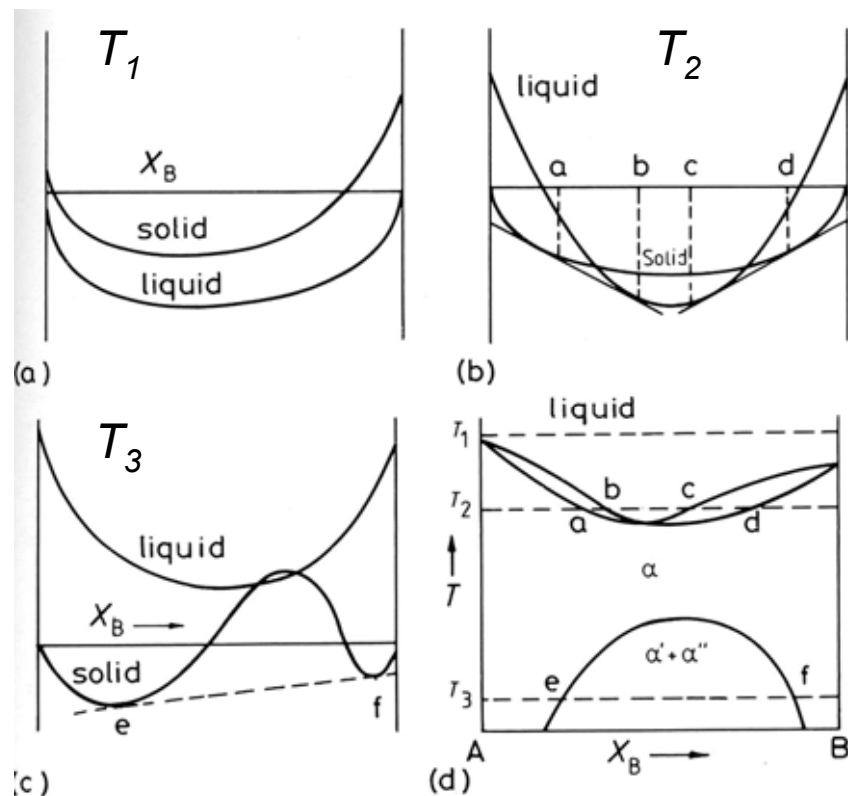


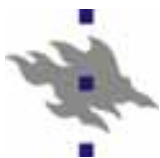
Fig. 1.15 The effect of ΔH_{mix} and T on ΔG_{mix} .



Fasdiagram för svagt positiv ΔH_{mix}

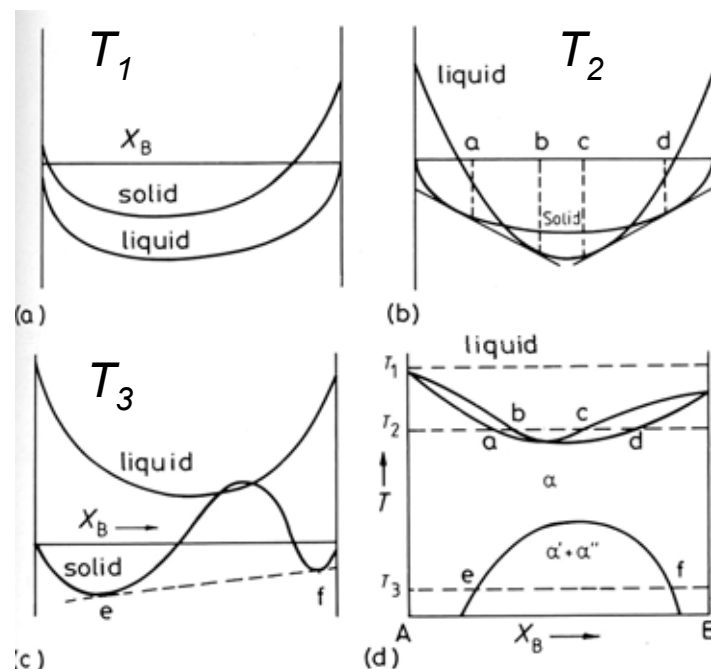
- Därmed kan man härleda ett fasdiagram på så sätt som illustreras till höger
- (a): hög T: $\Delta G_{mix, liq} < \Delta G_{mix, sol}$ överallt => smulten överallt
- (b): intermediär T: ΔG_{mix} -kurvorna korsar varandra. Men p.g.a. att $\Delta H_{mix} > 0$ minskar ΔG_{mix} svagare i mitten, och kurvorna möts i mitten istället för vid kanterna. Därmed fås liquidus-solidus-kurvor av den typ som syns i bild (d)
- (c): nu har ΔG_{mix} fått ett maximum i mitten, som ovan beskrevs. Nu gäller igen att fassetparation är frienergetiskt fördelaktigt, och tangentkonstruktionen kan användas!



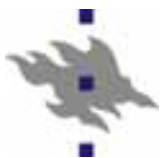


Fasdiagram för svagt positiv ΔH_{mix}

- Betrakta fall (c) vidare: vi får alltså spontan fassetparation.
- I fasdiagrammet syns detta på så sätt att man ritar ett nytt fasfält i mitten, där de två ämnena A och B alltså separeras. Det separerade området kallas **blandningslucka** (eng. "miscibility gap")



- Inom blandningsluckan separeras materialet till områden rika i material A å ena sidan, material B å andra sidan: en heterogen fas
- Vid 0 K är $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} \Rightarrow$ blandningsluckan är över alla X
- Tangentkonstruktionen (se del. (c)) och därmed hävstångsregeln till sidorna av gapet kan användas för att lista ut kompositionen inom den heterogena fasen



Blandningsluckan: exempel

■ Exempel: blandningsluckan i FeCr.

- Vi gör tangentkonstruktionen t.ex. vid 740 K vid 32% Cr
- Förutspår att man skulle ha varierande områden med:
 - a) ungefär 10% Fe, 90%Cr
 - b) ungefär 90% Cr, 10%Cr
 - Mera av de Fe-rika områden

- Detta har observerats i färska atomnivås datorsimuleringar

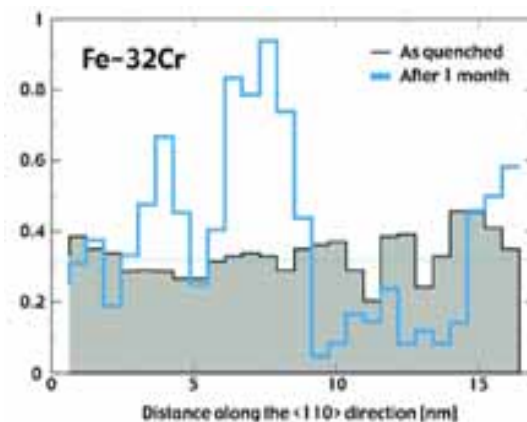
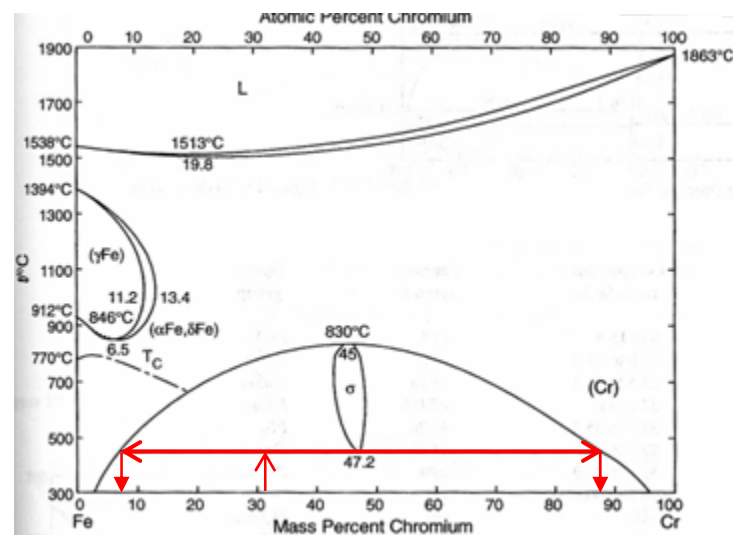
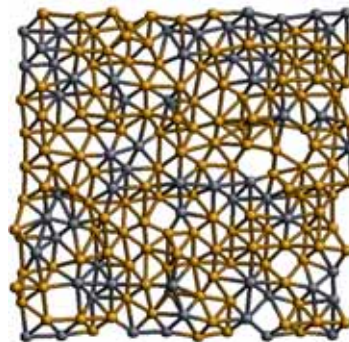
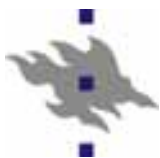


FIG. 5. (Color online) Cr concentration profile along the $\langle 110 \rangle$ direction in initially random Fe-10Cr and Fe-32Cr aged at 740 K [Olsson et al, PRB **72**, 214119 2005]



Fasdiagram för starkt positiv ΔH_{mix}

- Vad händer ifall ΔH_{mix} mycket > 0 ?
- Enkelt sagt kan man tänka sig att blandningsluckan har vuxit upp till vätskefasen!
- Mer specifikt: ΔG_{mix} för den fasta fasen ett maximum redan vid stora temperaturer, före blandningsluckan. Då uppkommer ett fasdiagram på följande sätt:

- (Förklaras under föreläsningen)
 - Notera den speciala rollen av T_4
- Diagram av denna typ kallas **eutektiska fasdiagram**

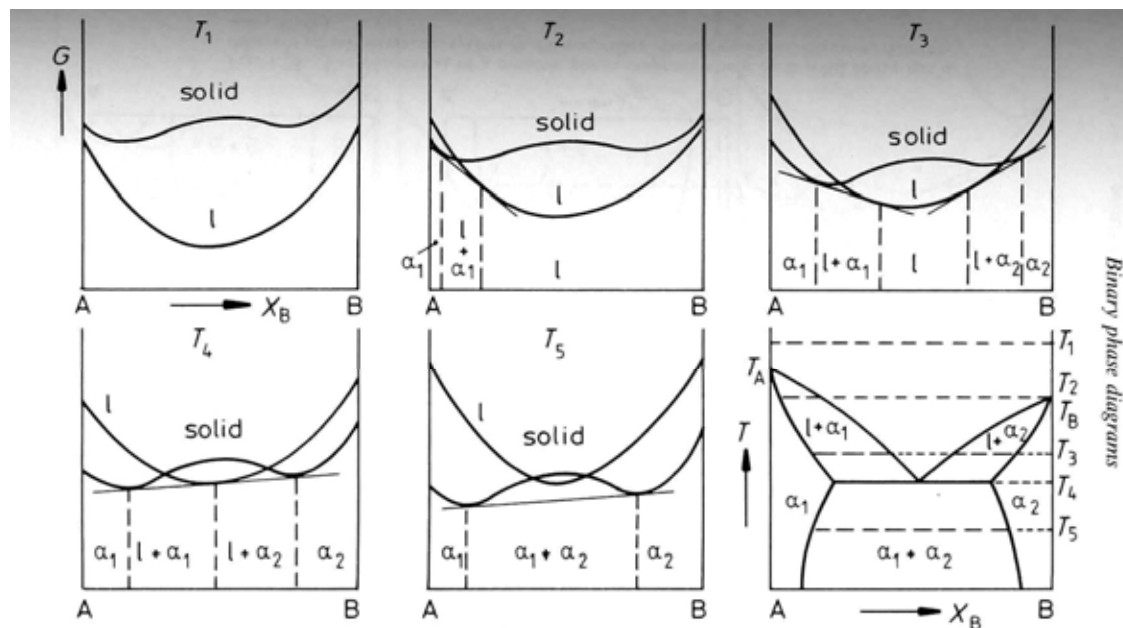
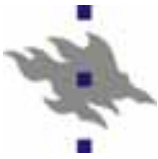


Fig. 1.32 The derivation of a eutectic phase diagram where both solid phases have the same crystal structure. (After A.H. Cottrell, *Theoretical Structural Metallurgy*, Edward Arnold, London, 1955, ©Sir Alan Cottrell.)



Översikt över övergången till eutektiska diagram

- Här är en illustration över hur ökande ε i $\Delta H_{mix} = \Omega X_A(1 - X_A)$ leder till ett eutektiskt fasdiagram
 - (a) är det ideala fasdiagrammet

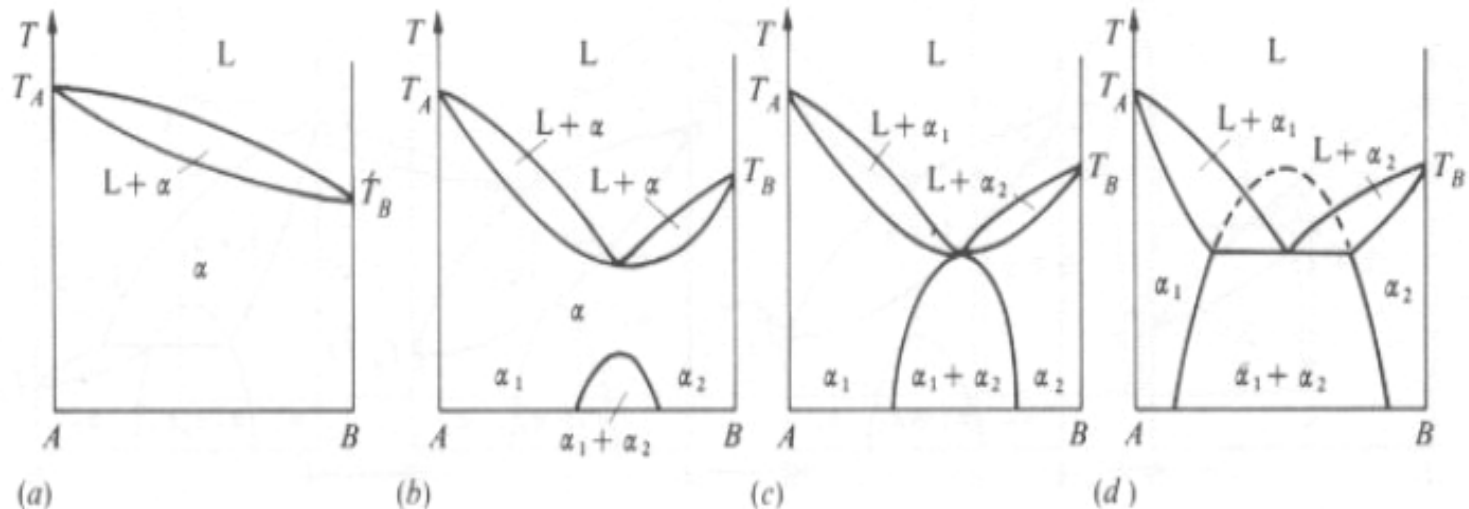


Fig. 5.12. Changes in the phase diagram from (a) to (d) with increasing ε , i.e. increasing energy of mixing $E^M > 0$.



Egenskaper hos eutektiska diagram

- Verkligt exempel: Cu-Ag
- Smältpunkten sjunker alltså för alla blandade koncentrationer jämfört med de fria ämnenas smältpunkter
 - Detta kan förstås enkelt kvalitativt ämnena är ju icke lösliga i varand så energin höjs för varje atom B som sätts in i A, och vice versa. Alltså blir materialet svagare => smältpunkten sjunker!
- Under liquidus-linjerna gäller hävstångsregeln som beskrevs ovan.

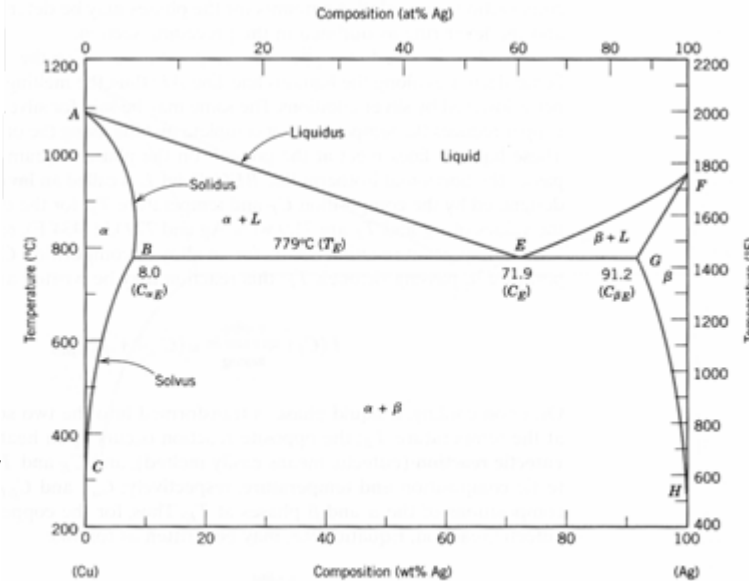


FIGURE 9.6 The copper-silver phase diagram. [Adapted from *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 1, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.]



Egenskaper hos eutektiska diagram

- Punkten där de två smältlinjerna möts E kallas den **eutektiska punkten**, den motsvarande koncentrationen C_E den **eutektiska koncentrationen** och motsvarande T_E den **eutektiska temperaturen**. Linjen vid T_E kallas **eutektiska isotermen**
- Notera också begreppet **solvus-linje**, som är linjen till vänster och höger i diagrammet och berättar hur långt man har löslighet i systemet utgående från rena grundämnet
- Mellan rena grundämnet A och solvuslinjen för A är alltså materialet B inlöst i materialet A som slumpmässigt ordnade orenheter
- Den eutektiska punkten är minimi-smälttemperaturen för systemet.

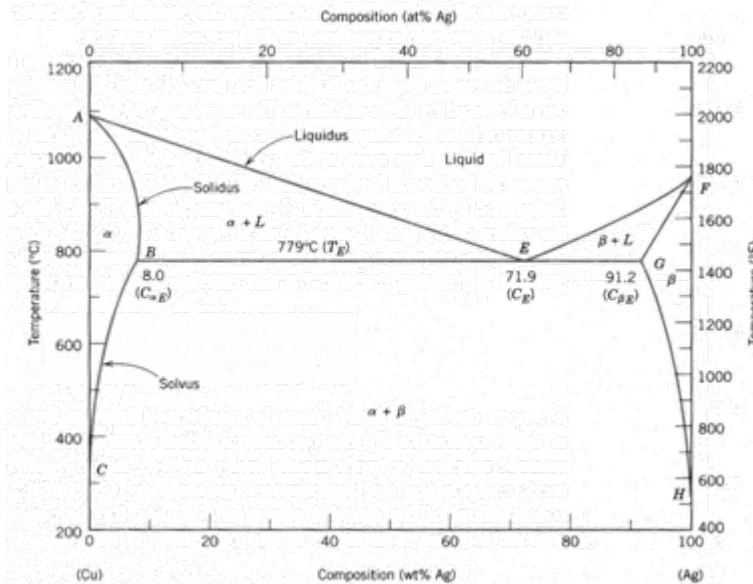
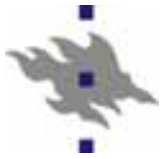


FIGURE 9.6 The copper-silver phase diagram. [Adapted from *Binary Alloy*



Lösligheten vid små koncentrationer

- Löslighetens temperaturberoende för ickelösliga ämnen vid små koncentrationer (solvuslinjen nära högre eller vänstra kanten) kan skrivas matematiskt
 - Tänk dig att orenheten B har en kohesionsenergi i ämnet A som är högre än i det rena grundämnet
- Lösligheten av B i A är [Porter-Easterlin kap. 1.5.7]:

$$X_B^e = e^{\Delta S_B / k_B} e^{-Q / k_B T}$$

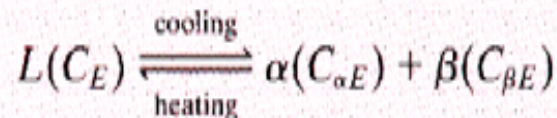
där ΔS_B är löslighetsentropin och Q löslighetsentalpin

- Det är viktigt att inse att denna Boltzmann-form uppenbart implicerar att lösligheten aldrig är noll! (utom vid 0 K)

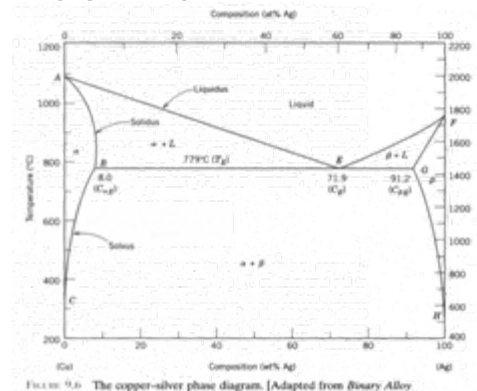


Egenskaper hos eutektiska diagram

- Om man kyler ner en vätska med $c = C_E$, kommer man enligt hävstångsregeln då vid T_E att bilda en fast fas $\alpha + \beta$, där α -fasen har 8 vikt-% Ag och β -fasen har 91.2 vikt-% Ag (och vice versa för Cu).
- Detta är känt som den **eutektiska reaktionen** och kan uttryckas med formeln



eller specifikt för Cu-Ag-exempelsystemet

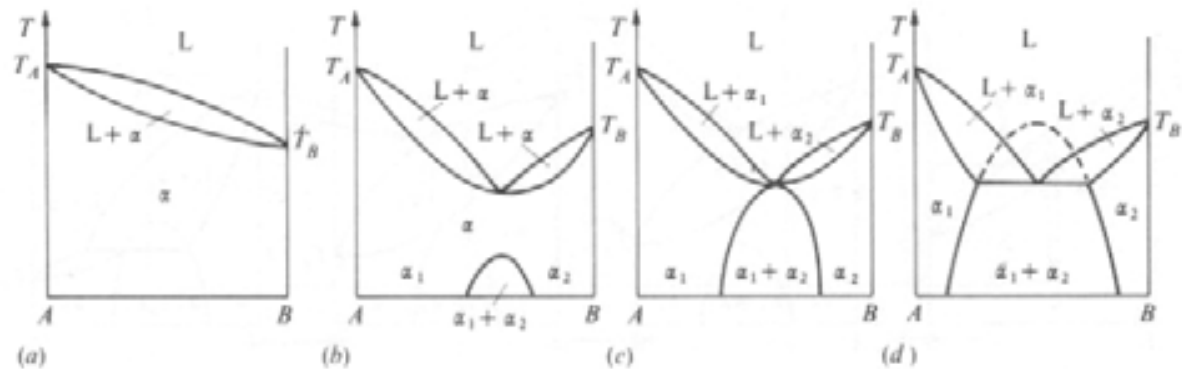


- Den eutektiska punkten är samtidigt den enda temperaturen i systemet vid vilken man kan direkt övergå från en helt smält till en helt fast fas.

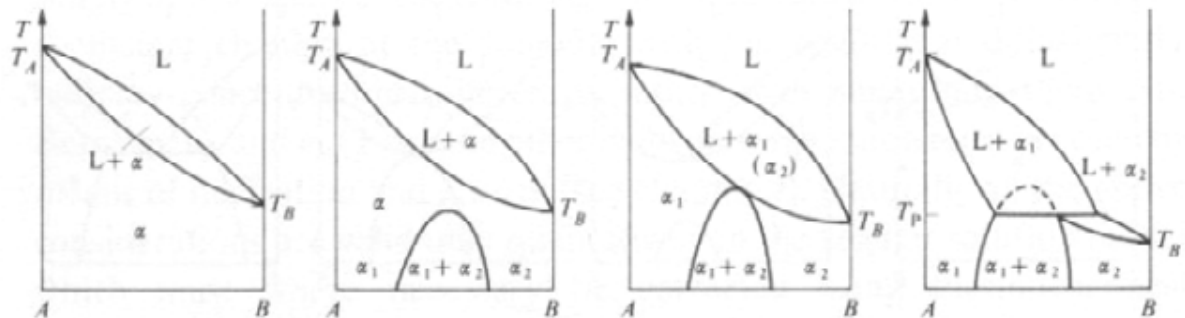


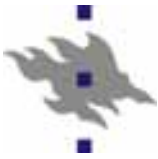
Eutektiska diagram för stora skillnader i smältpunkt

- Ifall skillnaden i smältpunkt är stor, ändras det kvalitativa beteendet något:
 - Jämför den tidigare bilden för hur diagram bildas med ökande ε :



- med följande för stor skillnad i smältpunkt:





Eutektiska diagram för olika kristallstrukturer

- Ovan antogs det att materialen A och B hade samma kristallstruktur
- Låt oss nu se på fallet där de inte har det: A har α , B har β
- Nu har vi 3 fri-energi-diagram att beakta
 - Vid $X_A=0$ har α den lägsta energin, vid $X_A=1$ har β
- (Förklaras under föreläsningen)

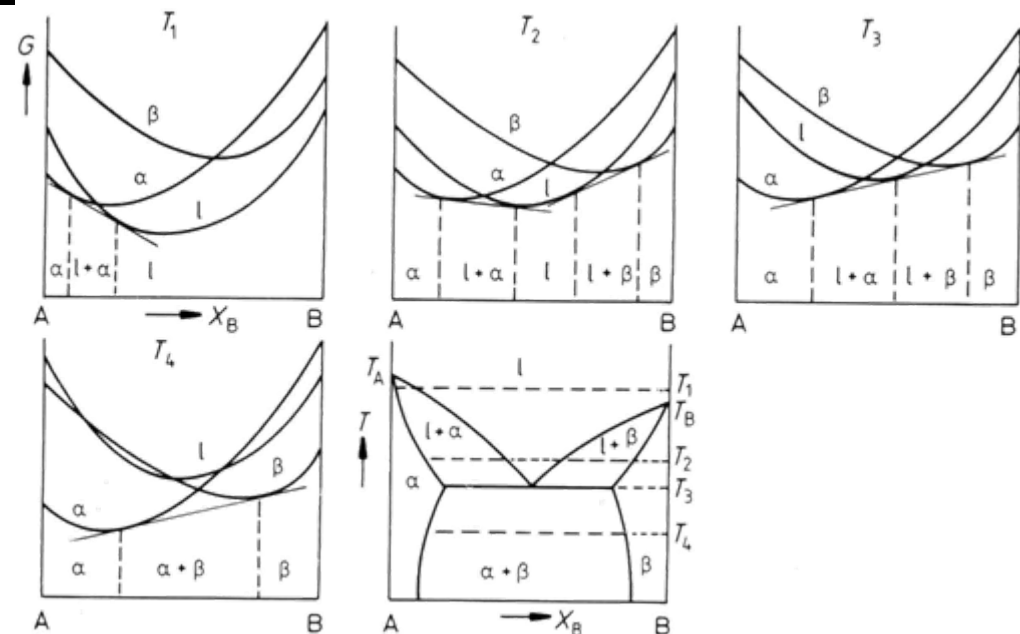


Fig. 1.33 The derivation of a eutectic phase diagram where each solid phase has a different crystal structure. (After A. Prince, *Alloy Phase Equilibria*, Elsevier, Amsterdam, 1966.)



Fasdiagram med intermediära faser

- Många metallegeringar har intermediära kristallstrukturer (jfr. kapitel 3.2)
- Ifall sådana existerar, kommer det ytterligare fria energikurvor med i bilden, och därmed mer komplikation i fasdiagrammet

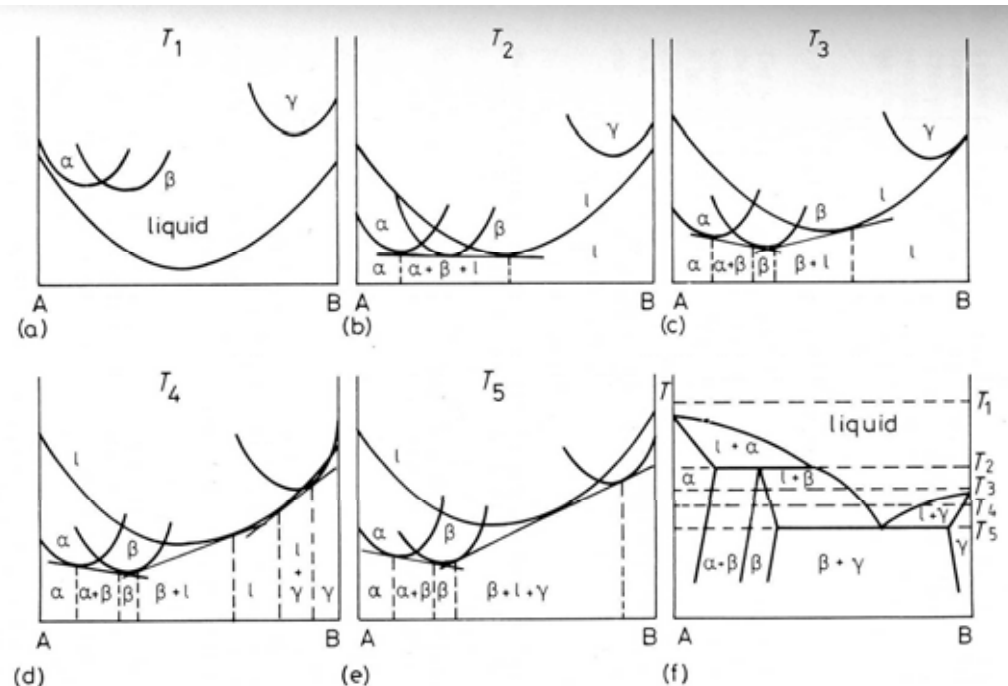
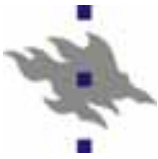
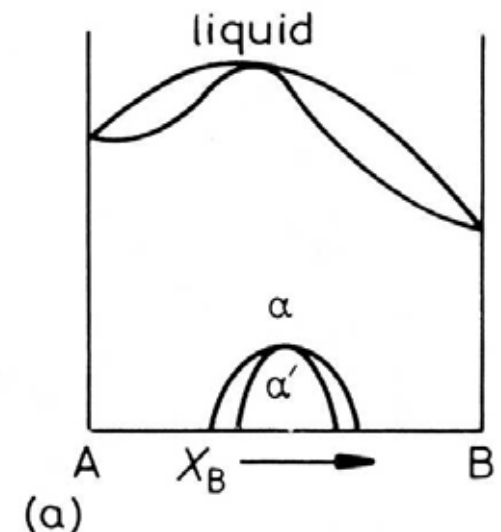


Fig. 1.34 The derivation of a complex phase diagram. (After A.H. Cottrell, *Theoretical Structural Metallurgy*, Edward Arnold, London, 1955. © Sir Alan Cottrell.)



Fasdiagram för svagt negativ ΔH_{mix}

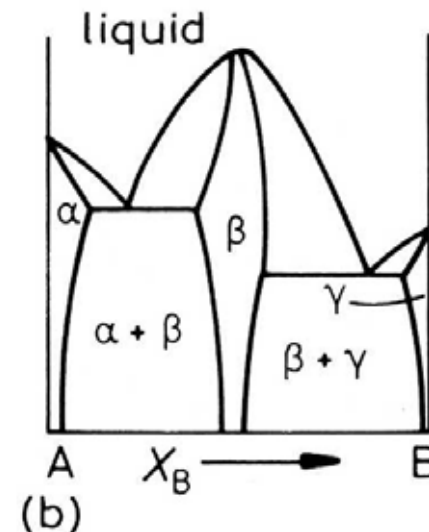
- Ifall ΔH_{mix} lite < 0 , d.v.s. materialet vill forma en legering, händer två saker:
- Smältpunkten ökar mellan de fria grundämnena, för att bindningen är starkare
 - liquidus och solidus-mellanområdet uppkommer igen av samma orsak som för svagt positiv ΔH_{mix}
- Det bildas igen en blandningslucka, för att $\Delta H_{mix} < 0$ motsvarar någon ordnad fas α' .
 - Men den ordnade fasen får ett eget blandat $\alpha + \alpha'$ tvåfasområde kring sig





Fasdiagram för starkt negativ ΔH_{mix}

- Ifall ΔH_{mix} mycket < 0 , d.v.s. materialet vill starkt forma en legering, kan de ordnade faserna sträcka sig ända upp till smältpunkten
- Exempelbilden visar fallet med en starkt bunden β -fas mellan två grundämnen med rena strukturerna α och γ





Exempel

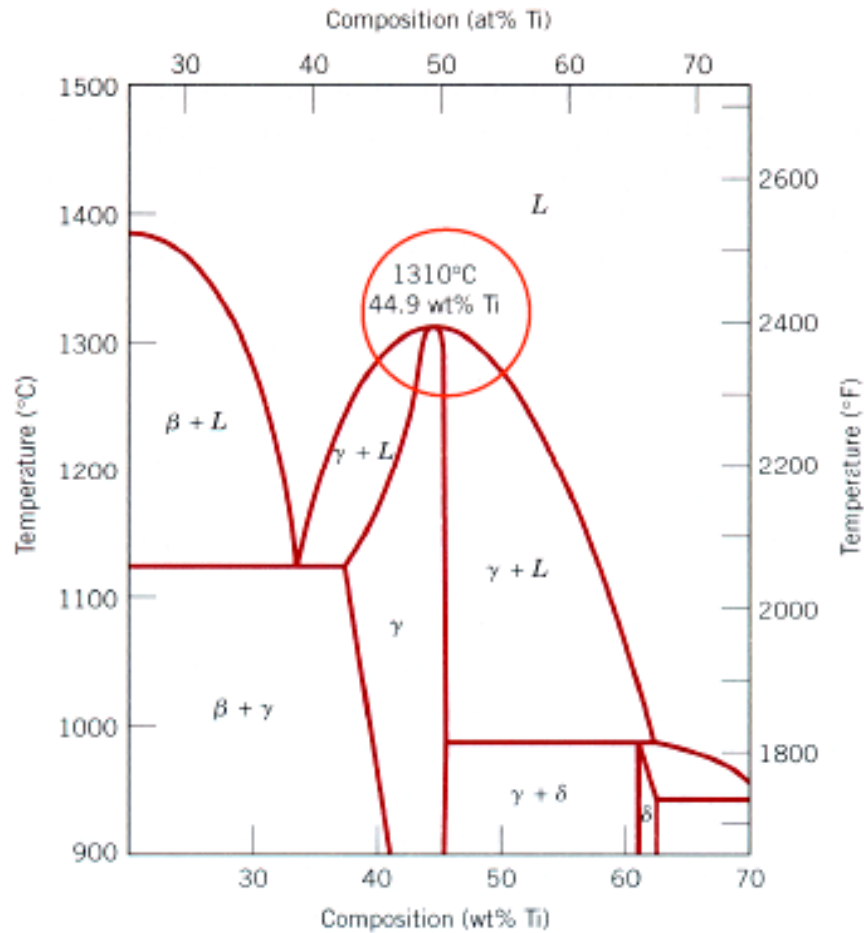
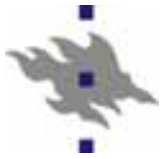


FIGURE 9.20 A portion of the nickel–titanium phase diagram on which is shown a congruent melting point for the γ phase solid solution at 1310°C and 44.9 wt% Ti. (Adapted from *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash, Editor, 1991. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.)



Trefastransformationer

- Den eutektiska punkten är ett exempel på en **trefastransformation**.

Det är fråga om transformationer vid trippelpunkter, där tre faser kan vara i jämvikt med varann.

- Dessa har ett klassificeringssystem enligt diagrammet till höger

- L är vätska, underindex olika olösliga faser

Table 2.3 Common Three-phase Transformations in Condensed Binary Systems

Name of Reaction	Equation	Phase Diagram Characteristic
Monotectic	$L_I \xrightarrow{\text{cooling}} \alpha + L_{II}$	
Monotectoid	$\alpha_1 \xrightarrow{\text{cooling}} \alpha_2 + \beta$	
Eutectic	$L \xrightarrow{\text{cooling}} \alpha + \beta$	
Eutectoid	$\alpha \xrightarrow{\text{cooling}} \beta + \gamma$	
Syntectic	$L_I + L_{II} \xrightarrow{\text{cooling}} \alpha$	
Peritectic	$\alpha + L \xrightarrow{\text{cooling}} \beta$	
Peritectoid	$\alpha + \beta \xrightarrow{\text{cooling}} \gamma$	

Source: K. M. Ralls, T. H. Courtney and J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 331. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, Inc.