



HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# 530117 Material fysik vt 2010

## 4. Kondenserade fasers termodynamik 4.1 Fasdiagram

[Callister 9; Mitchell 2; också Porter And Easterling,  
Phase transformations in metals and alloys 1]



## 4.1.1. Grundläggande termodynamik

- För att förstå fasta ämnens termodynamik måste man givetvis känna igen de grundläggande termodynamiska storheterna
  - Vi repeterar nu dessa
- Den interna energin  $U$  i ett system är summan av partiklarnas mikroskopiska kinetiska energi och potentialenergi
  - Kinetiska energin kan ha translations, rotations- och vibrationskomponenter
    - I system där grundobjektet är atomer bara translation
- Den totala energin  $E$  i ett system är summan av den interna energin  $U$  och dess makroskopiska kinetiska energi  $E_k$  och potentialenergi  $E_p$ 
  - Med de makroskopiska storheterna avses t.ex. en stens rörelseenergi och gravitationspotentialenergi då den kastas



## Grundläggande termodynamik

- Förändringen då ett system övergår från ett initialtillstånd till ett sluttillstånd betecknas med  $\Delta$  :
  - Förändring i interna energin:  $\Delta U$
  - Förändring i totala energin  $\Delta E$ ,  $\Delta E_k$ ,  $\Delta E_p$
- Termodynamikens I grundlag kan skrivas i formen

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W$$

där  $Q$  är värmemängden som överförs till systemet och  $W$  är arbetet som görs på det.

- Teckenkonventionen är följande:
  - $Q$ , är positiv då energiutbytet är utifrån mot systemet



## Endoterma och exoterma processer

- Processer där det krävs att energi tillförs till systemet för att processen skulle ske kallas **endoterma** ( $Q > 0$ )
- Processer som frigör energi kallas **exoterma** ( $Q < 0$ )
- I fasta ämnens termodynamik är inte de makroskopiska storheterna  $\Delta E_k$ ,  $\Delta E_p$  av intresse
- Arbetstermen  $W$  är inte av intresse då man betraktar jämviktsfasdiagram, för de är statiska tillstånd
- Alltså kan i detta sammanhang den första grundlagen skrivas helt enkelt i formen

$$\Delta U = Q \quad \text{eller i differentialform} \quad dU = dQ$$



# Entalpi

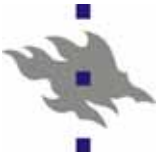
- En annan central storlek är entalpi, som oftast används för förändringar i tillstånd. Dess definition är

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + d(PV)$$

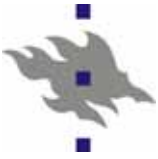
- I vanliga kondenserade materiens system är tryckförändringstermen ofta negligerbar jämfört med den inre energin och då är helt enkelt

$$dH = dU = dQ$$



# Entropi

- Av helt central betydelse för förståelsen av termodynamik är begreppet entropi
- Entropin  $S$  är ju (jfr. kursen i termofysik) ett mått på graden av ordning i ett system
  - Mer exakt sagt  $k_B$  gånger logaritmen av antalet mikrotillstånd som motsvarar samma makrotillstånd
- En entropiförändring måste alltid vara positiv enligt termodynamikens II grundlag



## Jämvikt och ojämvt

- Med termodynamisk jämvikt menas tillstånd där systemet befinner sig i det lägsta möjliga (fria) energitillståndet
- Även förändringar kan anses ske i termodynamisk jämvikt ifall förändringstiden  $t$  är mycket större än de mikroskopiska beståndsdelarnas interna relaxationstid  $\tau$ :

$$t \gg \tau$$

- Dylka processer kallas ***reversibla***
  - Den klassiska termodynamiken behandlar bara jämviktsprocesser
- Studie av processer som behandlar förändringsrater mellan olika tillstånd kallas ***kinetik***, och behandlas på materialfysik II
- Då vi behandlar faser i detta kapitel befattar vi **inte** heller oss **med gränsytenergier**, utan olika fasområden antas vara så stora att gränsytans (fria) energi är negligerbar jämfört med totala energin



# Entropi

- Entropins förändring i ett slutet system i en reversibel process är

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

där underindexet betonar att det är fråga om en reversibel process.

- Men i detta kapitel behandlar vi uteslutande reversibla processer, så vi lämnar den bort i fortsättningen
- Genom att integrera ekvationen och jämföra med sambandet mellan entropi och entalpi erhålls för fasta material

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$





## (Gibbs) fria energi

- Den absolut viktigaste termodynamiska storheten för att förstå fasta ämnens termodynamik är ***Gibbs fria energi***, som i materialvetenskap oftast kallas bara ***fria energin***:

$$G = H - TS$$

- Detta är *inte* samma sak som ***Helmholtz fria energi***

$$F = U - TS$$

men i.o.m. att som sagt i fasta system oftast trycktermen  $PV$  inte är av betydelse kan man oftast behandla dem som utbytbara



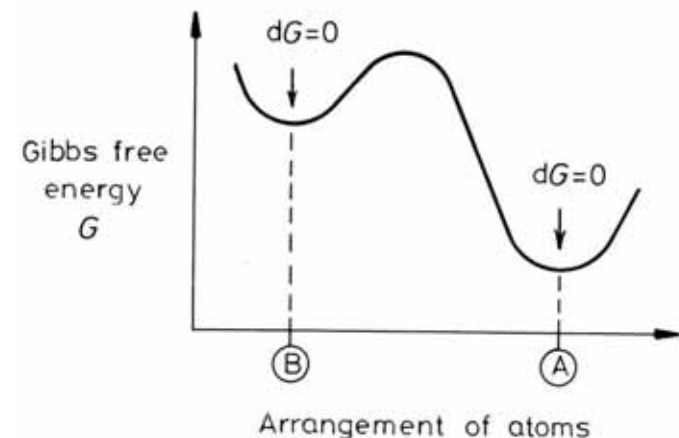
## Betydelsen av Gibbs fria energi

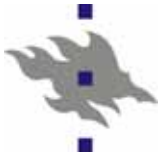
- Gibbs fria energi är av central betydelse därför att det är den som minimeras i ett system vid konstant tryck och temperatur, som är det typiska fallet för fasta ämnen:

**Table 2.1 Summary of Free Energy Effects on Process Spontaneity**

$\Delta G < 0$	Process proceeds spontaneously
$\Delta G > 0$	Process not spontaneous
$\Delta G = 0$	Process at equilibrium

- Ett system vid en viss temperatur och tryck kan ha flera minima i Gibbs fria energi, men bara en är jämviktsfasen!
  - Övriga är metastabila tillstånd
- **Drivkraften för en fasförändring är minimering av  $G$**





## Den kemiska potentialen

- Den kemiska potentialen  $\mu$  är den sista centrala termodynamiska storheten av intresse
- Den avser hur systemets inre energi förändras med antalet partiklar av typ  $i$  då antalet av partiklar av annan typ  $j$  hålls konstant:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

- I motsats till de övriga storheterna som nämnts är detta en **intensiv** storhet, d.v.s. den beror inte på systemstorleken
  - De övriga är **extensiva**

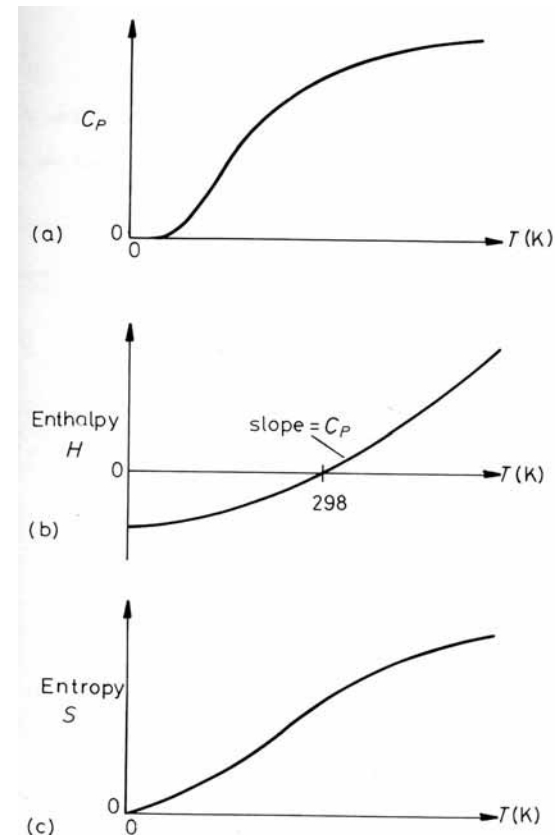


## Temperaturberoendet av $G$

- Det första steget för att förstå fasdiagram är att förstå på temperaturberoendet av  $G$
- Termodynamikens III grundlag säger att entropin av en perfekt kristall är 0 vid 0 K
  - Detta implicerar att också värmekapaciteten  $C_P$  är noll vid 0 K
- Värmekapaciteten är:

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

- Därmed fås beteendet som illustreras till höger





## Temperaturberoendet av G

- Alltså ökar H och S med temperaturen
- För fria energin gäller  $G = H - TS$  men också

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

- Alltså sjunker G monotont med T vid konstant tryck ( $dP=0$ ):

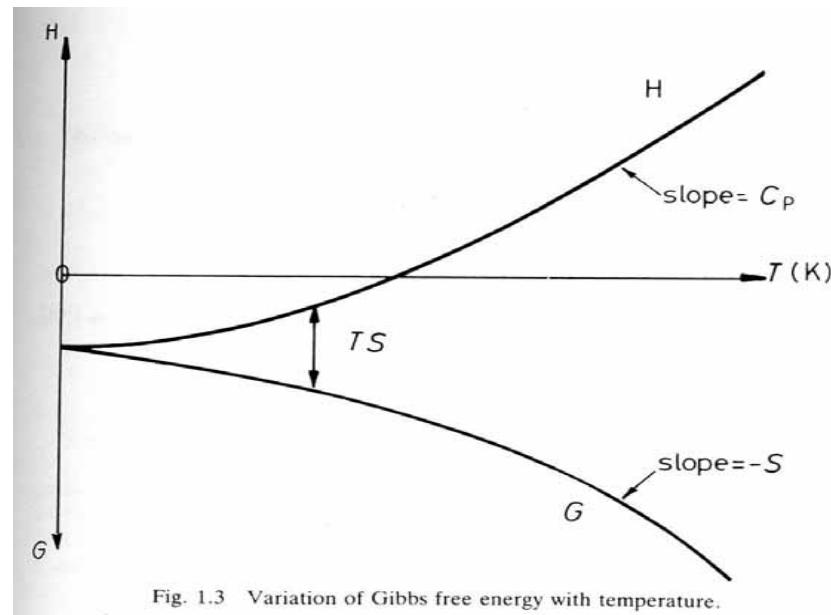


Fig. 1.3 Variation of Gibbs free energy with temperature.



# Termodynamiken hos smältning

- Detta tillåter oss nu att förstå en grundläggande fastransition, smältning
- Vätskefasen och den fasta fasen har uppenbart olika entalpier  $H_l$  och  $H_s$
- Vid 0 K är garanterat  $H_s < H_l$
- Men entropierna  $S_l$  och  $S_s$  är 0 vid 0 K
- Å andra sidan är vätskefasen mera oordnad än den fasta fasen, så  $S_l > S_s$
- Med dessa resonemang ser man att smältning kan beskrivas med grafen till höger
  - $T_m$  är jämvikts smältemperaturen,
  - $L$  det latent värmets för smältning

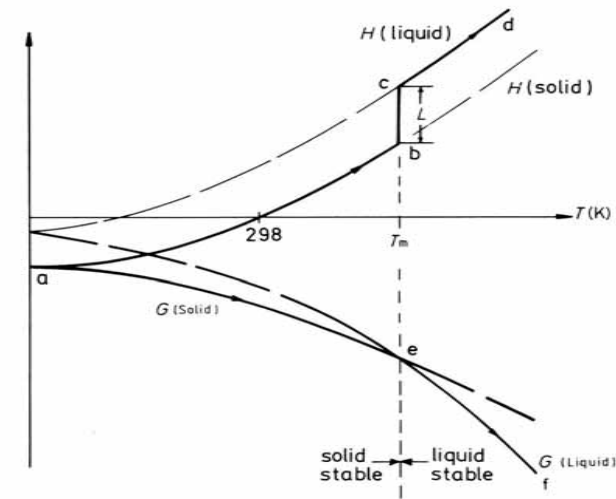
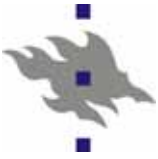


Fig. 1.4 Variation of enthalpy ( $H$ ) and free energy ( $G$ ) with temperature for the solid and liquid phases of a pure metal.  $L$  is the latent heat of melting.  $T_m$  the equilibrium melting temperature.



## Gibbs fasregel

- Vi betraktar nu en **komponent** av ett material
  - Med komponent avses här en kemisk beståndsdel (grundämne eller förening) som har en känd komposition
- En komponent kan ha flera olika faser
- En **fas** definieras som en homogen del av ett system som har en konstant distribution av fysikaliska och kemiska egenskaper
  - Alltså t.ex. *inte* en kompositionsgradient i sig
- Två faser som är i kontakt med varandra kan vara i jämvikt med varandra om de har samma Gibbs potential vid gränsytan
  - Jämvikt innebär inte att t.ex. atomer inte kunde utbytas över gränsytan, utan att makroskopiskt sett är gränsytan oföränderlig



## Gibbs fasregel

- Vid jämvikt mellan två faser  $\alpha$  och  $\beta$  gäller från termofysiken att

$$T_\alpha = T_\beta$$

$$P_\alpha = P_\beta$$

$$\mu_\alpha = \mu_\beta$$

- Men alla variabler här är inte oberoende, för den kemiska potentialen beror på  $T$  och  $P$ :

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha(T_\alpha, P_\alpha)$$

$$\mu_\beta = \mu_\beta(T_\beta, P_\beta)$$

- Nu har vi 3 ekvationer och 4 obekanta, så med att ge ett godtyckligt värde för en av variablerna kan man lösa ekvationssystemet





## Gibbs fasregel

- Vi generaliserar detta till  $C$  stycken olika komponenter och  $\Phi$  olika faser
- Då gäller vid jämvikt mellan faserna

$$T_\alpha = T_\beta = T_\gamma = \dots T_\phi$$

$$P_\alpha = P_\beta = P_\gamma = \dots P_\phi$$

$$\mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta} = \mu_{1\gamma} = \dots \mu_{1\phi}$$

$$\mu_{2\alpha} = \mu_{2\beta} = \mu_{2\gamma} = \dots \mu_{2\phi}$$

$$\vdots$$

$$\mu_{C\alpha} = \mu_{C\beta} = \mu_{C\gamma} = \dots \mu_{C\phi}$$

Här har vi alltså  $C+2$  ekvationer och  $\Phi-1$  likheter för varje variabel.



## Gibbs fasregel

- Alltså har man totalt  $(C+2)(\Phi-1)$  restriktioner som måste uppfyllas i jämvikt
- Det totala antalet intensiva variabler är  $\Phi(C+2)$ 
  - Men av dessa är  $\Phi$  stycken kemiska potentialer beroende av  $T$  och  $P$  så antalet oberoende variabler är  $\Phi(C+1)$
- Skillnaden mellan antalet intensiva variabler och antalet restriktioner är känd som systemets frihetsgrad  $F$ . För den gäller

$$F = \phi(C + 1) - (\phi - 1)(C + 2)$$

$$F = C - \phi + 2$$

- Den inramade ekvationen är känd som ***Gibbs fasregel***
- Den kan ännu generaliseras att innefatta fler termodynamiska variabler än  $T$  och  $P$  (t.ex. magnetisationen  $M$ ) och blir då för  $N$  termodynamiska variabler

$$F = C - \phi + N$$



## Gibbs fasregel

- Gibbs fasregel berättar alltså för ett visst antal komponenter och faser hur många variabler som kan förändras oberoende av varandra
- I det ursprungliga fallet med en komponent och två faser var  $C=1$  och  $\Phi=2$  så

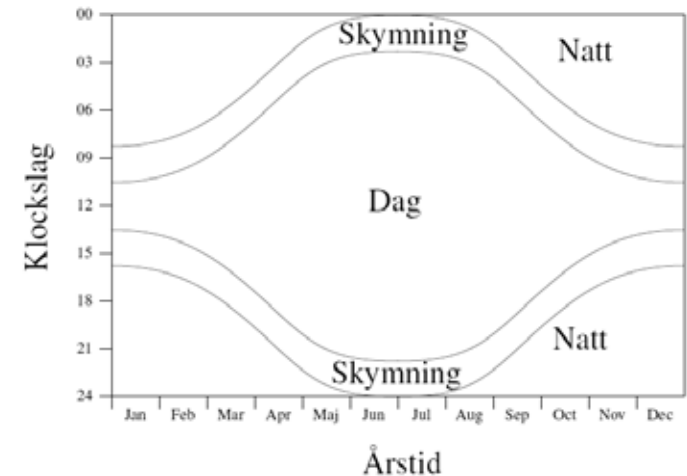
$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

- D.v.s. i detta fall finns bara en frihetsgrad, så vid en fasjämvikt gäller att om t.ex. temperaturen  $T$  ändras, kan inte trycket  $P$  ändras samtidigt utan att fasjämviktspunkten förändras!



## 4.1.2. Enkomponents-fasdiagram

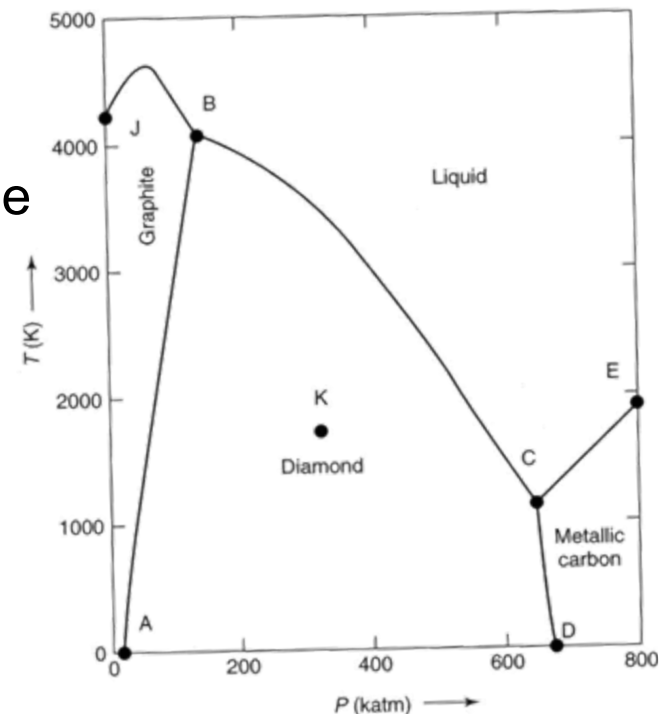
- I det helt allmänna fallet kan man med ett fasdiagram avse vilket som helst diagram där informationen anges som områden i en 2-dimensionell bild, där områdenas gränser avses hur något övergår till något annat
- För att ge ett (fånigt) exempel som är lätt att förstå, visas till höger längden av dag och natt nånstans på våra breddgrader i formen av ett fasdiagram
- I materialfysiken är faserna som avges givetvis faser hos material: t.ex. vätska, amorf, fast, olika kristallina polymorfer mm. mm.

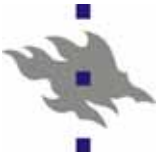




# Fasdiagram och Gibbs fasregel

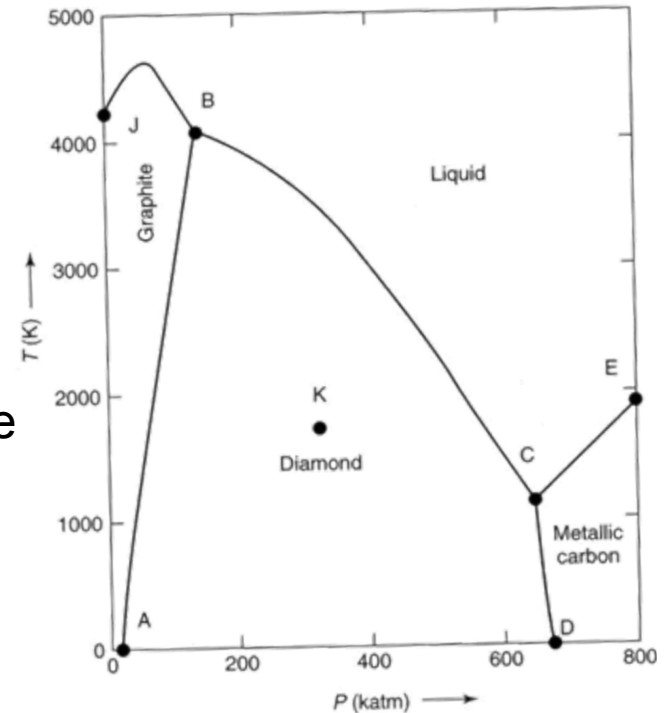
- Att det är vettigt att behandla faser i material med ett fasdiagram hänger direkt ihop med Gibbs fasregel
- Betrakta bifogade PT-fasdiagram för kol, ett enkomponentssystem:  $C=1$
- Vi ser först på en enskild punkt K som antas vara inom ett enfasområde
  - Alltså är  $\Phi=1$  och med fasregeln  $F=1-1+2=2$
  - Alltså kan både  $T$  och  $P$  ändras oberoende av varann utan att fasjämvikten förstörs => vi får ett enhetligt 2D-område, ett **fasfält**

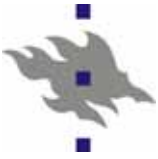




# Fasdiagram och Gibbs fasregel

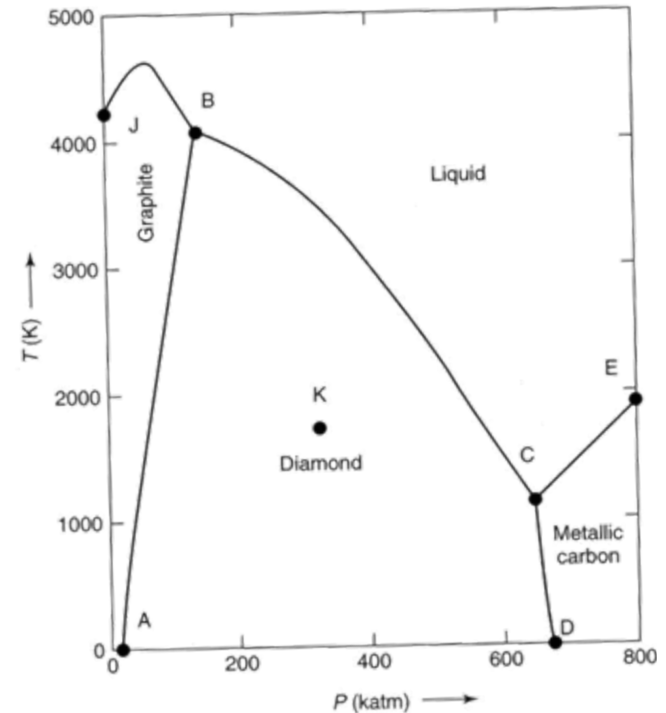
- Vi betraktar nu en punkt där grafit och diamant är i jämvikt
- Då är  $\Phi=2$  och med fasregeln  $F=1-2+2 = 1$ 
  - Alltså om  $T$  ändras, måste  $P$  också ändras för att fasjämvikt skulle bevaras. Detta innebär att det finns en **linje** i  $(T,P)$ -diagrammet som definierar området där de två faserna kan vara i jämvikt: en **fasgräns**
- Denna fasgräns är linjen AB





# Fasdiagram och Gibbs fasregel

- Vi betraktar nu till slut en punkt där tre faser, t.ex. grafit, diamant och vätska är i jämvikt
- Då är  $\Phi=3$  och med fasregeln  $F=1-3+2=0$ 
  - Alltså kan varken  $T$  eller  $P$  ändras om 3 faser skall vara i jämvikt
  - *Tre faser kan alltså bara vara i jämvikt i en enskild punkt!*
  - En sådan punkt (t.ex. B) är känd som en **trippelpunkt** eller **invariant punkt**





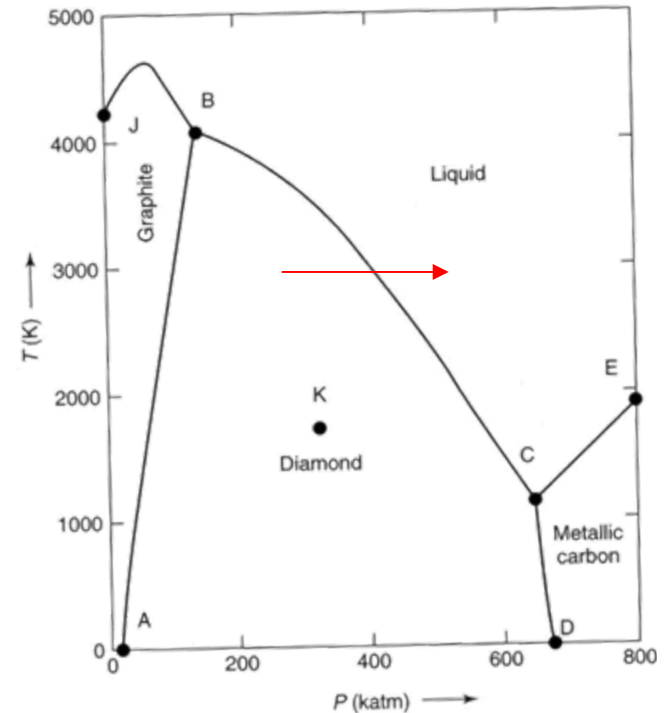
## Relation till volymen per partikel

- En ytterligare intressant synvinkel på fasgränserna fås genom att notera att vid konstant temperatur gäller

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

- Om nu vid en fasgräns volymen per atom förändras, är det uppenbart ur ekvationen att  $G$  förändras olika för de två faserna

=> för att upprätthålla samma  $G$  för olika faser då trycket varierar, är man tvungen att förändra temperaturen för att hållas på gränsen







## Fasgränser och Clausius-Clapeyrons ekvation

- För fasgränser i (P.T)-diagram kan man härleda Clausius-Clapeyrons ekvation på följande sätt
- Den anger alltså hur  $P$  ändras med  $T$  längs med en fasgräns, som funktion av volymförändringen vid gränsen,  $T$  och fastransitionens entalpiförändringen  $\Delta H$  (latent värme  $L$ )
- Med att integrera över den utgående från en känd punkt kan man komma till övriga punkter längs med transitionslinjen

$$dg_1 = -s_1 dT + v_1 dP$$

$$dg_2 = -s_2 dT + v_2 dP$$

$$dg_1 = dg_2$$

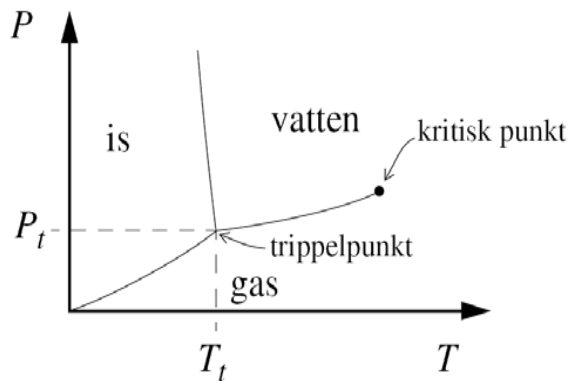
$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}}$$



# Exempel på enkomponentsfasdiagram

- Det välkända diagrammet för vatten



- Fasdiagrammet för järn

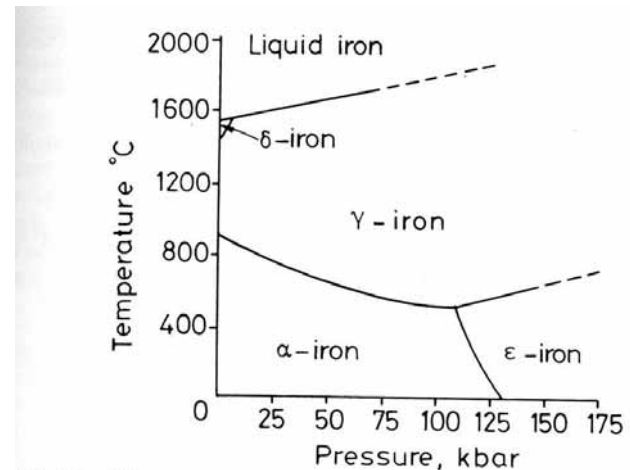
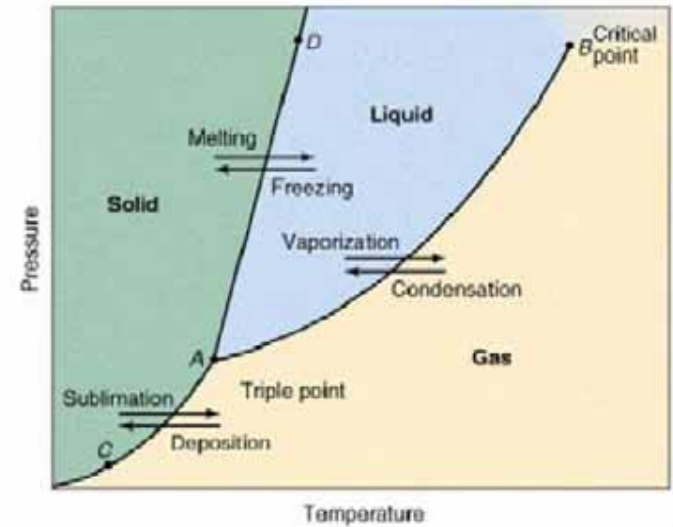
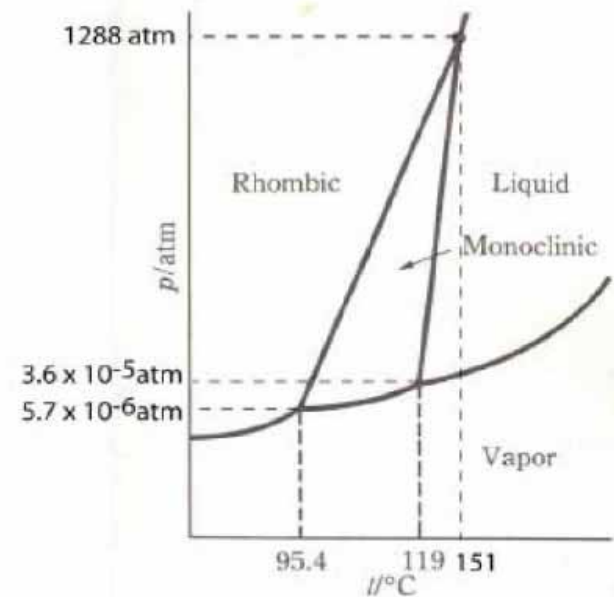


Fig. 1.5 Effect of pressure on the equilibrium phase diagram for pure iron.



## Exempel på enkomponentsfasdiagram

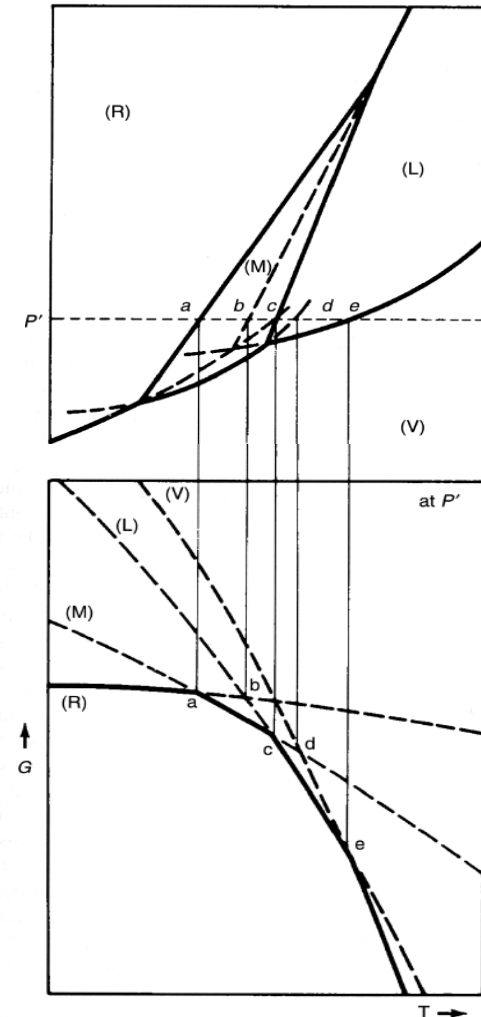
- Fasdiagrammet för svavel
- Här finns två olika kristallina faser: den monokliniska och rombiska





# Fasdiagram och Gibbs fria energi

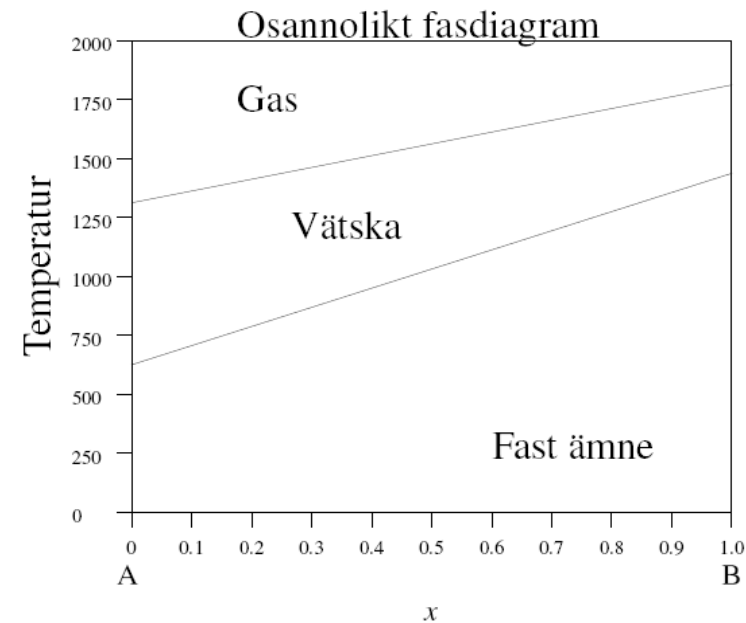
- Varje fas i ett fasdiagram måste motsvara ett minimum i Gibbs fria energi
- Därmed uppkommer t.ex. det komplicerade fasdiagrammet för svavel vid ett viss tryck  $P'$  från fria energier såsom visas till höger





## 4.1.3. Enkla tvåkomponentsfasdiagram

- Vi betraktar nu **binära fasdiagram**, som beskriver vad som händer i system med två olika komponenter A och B
- De anges oftast för något visst tryck  $P$ , som allra oftast är 1 atmosfär
- Dessa har i princip formen som illustreras till höger
- $x$  är andelen A vs. B
  - $x$  kan vara antingen atom/molandel eller viktandel
    - Viktigt att specificera
- Exakt denna enkla form för fasgränserna är dock mycket osannolik av orsaker som vi skall se snart





# Blandningsentalpi

- Ett centralt begrepp då man ser på blandade material är deras blandningsentalpi och blandnings-fria-energi
- För att forma en blandning av ett material gör man i princip två steg:
  1. Man formar ett gemensamt block av materialet med de relativa andelarna  $X_A$  och  $X_B$
  2. Dessa blandas ihop för att forma en på atomnivå homogen blandning (ordnad eller oordnad)

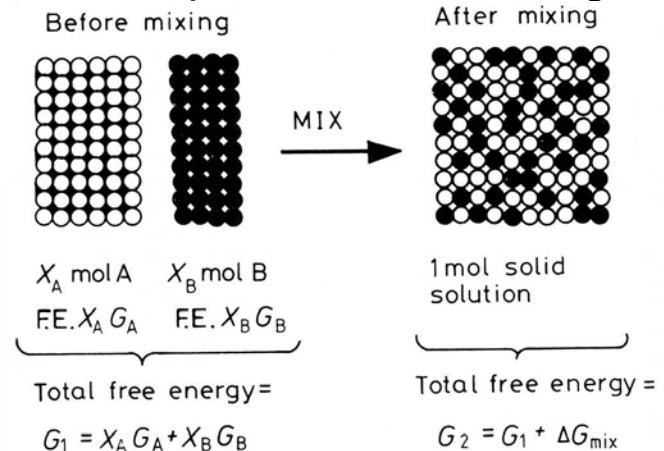
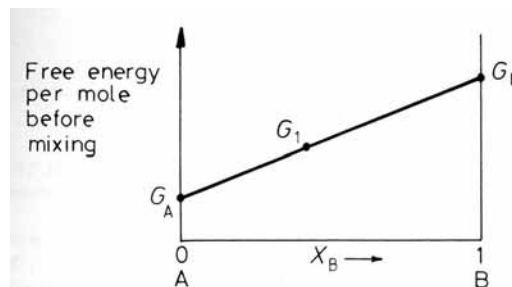


Fig. 1.7 Free energy of mixing.



## Blandningsentalpi

- Före steg 2 är systemets fria energi  $G$  helt enkelt en linjär approximation mellan de två rena fasernas fria energier
- Men efter blandningen tillkommer det en ny term till systemets entalpi och fria energi:

$$H = X_A H_A^\circ + X_B H_B^\circ + \Delta H_{mix}$$

$$S = X_A S_A^\circ + X_B S_B^\circ + \Delta S_{mix}$$

$$G = X_A G_A^\circ + X_B G_B^\circ + \Delta G_{mix}$$

- Här är alltså  $H_A^\circ$  etc. de fria ämnens storheter, och  $X_A + X_B = 1$
- De nya storheterna  $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$  och  $\Delta G_{mix}$  avser alltså hur mycket blandningens energi och entropi avviker från den linjära approximationen

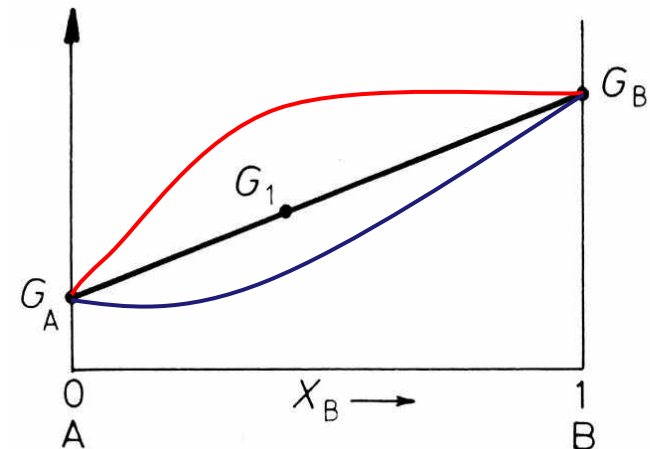


## Blandningsentalpi

- I.o.m. att  $G = H - TS$  får man ur de ovanstående ekvationerna

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix}$$

- Alltså anger  $\Delta G_{mix}$  hur mycket den verkliga fria energin avviker från den linjära interpolationen



- Röda övre kurvan: det är fri-energetiskt ofördelaktigt att forma en blandning
- Blåa nedre kurvan: det är fri-energetiskt fördelaktigt att forma en blandning
  - Materialet är **blandbar** (eng. "miscible")





## Blandningsenergens komponenter: entropin

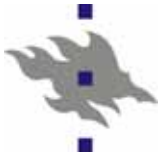
- Det blandade tillståndet har uppenbart en högre konfigurationsentropi än det ickeblandade
- Därmed innehåller  $\Delta S_{mix}$  *åtminstone* en konfigurationell term  $\Delta S_{conf}$  som kommer ur en beräkning över på hur många olika sätt atomerna kan blandas slumpmässigt
- Den är ( $R$  är gaskonstanten =  $Nk_B$ )

$$\Delta S_{conf} = \Delta S_{mix} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$



## Blandningsenergins komponenter: entalpin

- Blandningsentalpin  $\Delta H_{mix}$  i sin tur kan grovt uppskattas med en enkel bindningsberäkning.
- Anta att blandningen har tre olika typer av närmaste grannbindningar:  $AA$ ,  $AB$ , och  $BB$  med energier  $\varepsilon_{AA}$ ,  $\varepsilon_{AB}$  och  $\varepsilon_{BB}$ . Beteckna antalet bindningar av alla typer med  $P_{AA}$ ,  $P_{AB}$  och  $P_{BB}$ .
- Man kan visa att i den blandade fasen gäller
$$\Delta H_{mix} = P_{AB} \left( \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right) = P_{AB} \varepsilon$$
där vi definierat en ny storhet  $\varepsilon$  som ett mått på hur mycket den blandade bindningsenergin avviker från medeltalet
- Ifall  $\varepsilon$  är  $< 0$  vill atomerna omges av atomer av den motsatta typen, och om  $\varepsilon > 0$  av samma typ. Båda varianterna leder till uppkomst av ordning i kristallen



## Blandningsenergens komponenter: entalpin

- I ett helt slumpmässigt ordnad material, eller i ett material där  $\varepsilon$  avviker bara litet från noll gäller approximativt

$$P_{AB} = NzX_A X_B$$

där  $z$  är antalet bindningar per atom, och vidare för blandningsentalpin

$$\Delta H_{mix} = Nz\varepsilon X_A X_B = \alpha X_A X_B = \alpha X_A (1 - X_A)$$

- Alltså har den en parabolisk form, positiv eller negativ beroende på tecknet på  $\varepsilon$ 
  - $\varepsilon < 0$ : exotermisk blandning
  - $\varepsilon > 0$ : endotermisk blandning

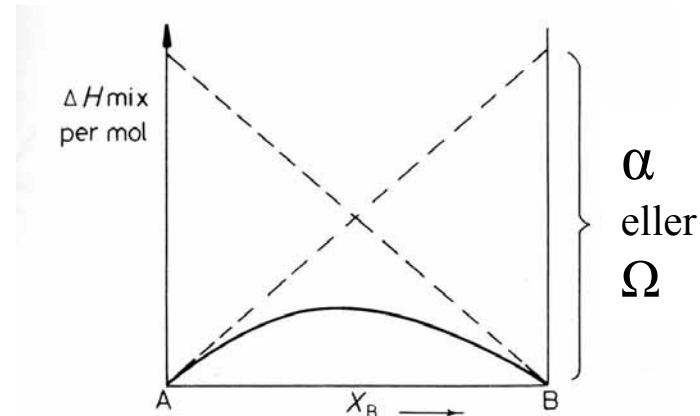


fig. 1.14 The variation of  $\Delta H_{mix}$  with composition for a regular solution.



## Reguljära och ideala lösningar

- Med **reguljära lösningar** menas sådana för vilka

$$\Delta H_{mix} = \alpha X_A X_B$$

gäller. För dem är

$$G^{reg} = X_A G_A^\circ + X_B G_B^\circ + \alpha X_A X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

- Ifall  $\Delta H_{mix}=0$  (i den enkla bindningsberäkningsapproximationen  $\varepsilon=0$ ) talar man om en **ideal lösning**
- För dem ges  $\Delta G_{mix}$  helt av entropitermen, och man kan lista ut formen av det binära fasdiagrammet!

$$G^{ideal} = X_A G_A^\circ + X_B G_B^\circ + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$



## Formen av blandnings-fria energin

- Exempel på formen av  $\Delta G_{mix}$  för reguljära lösningar för olika kombinationer av temperaturen och tecken på  $\varepsilon$  (ges som  $\Omega$  i bilden)
- Fallet med  $\Delta H_{mix} < 0$  är enkelt
- Ifall  $\Delta H_{mix} > 0$  kan det leda till en mer komplex form

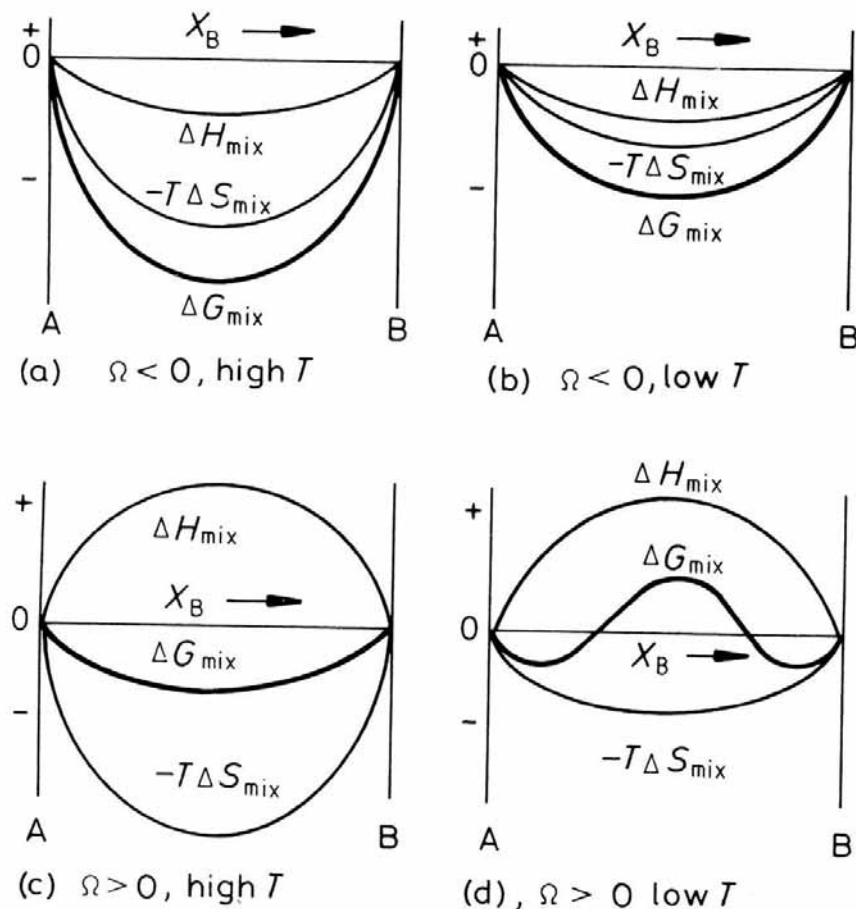
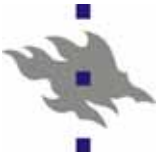
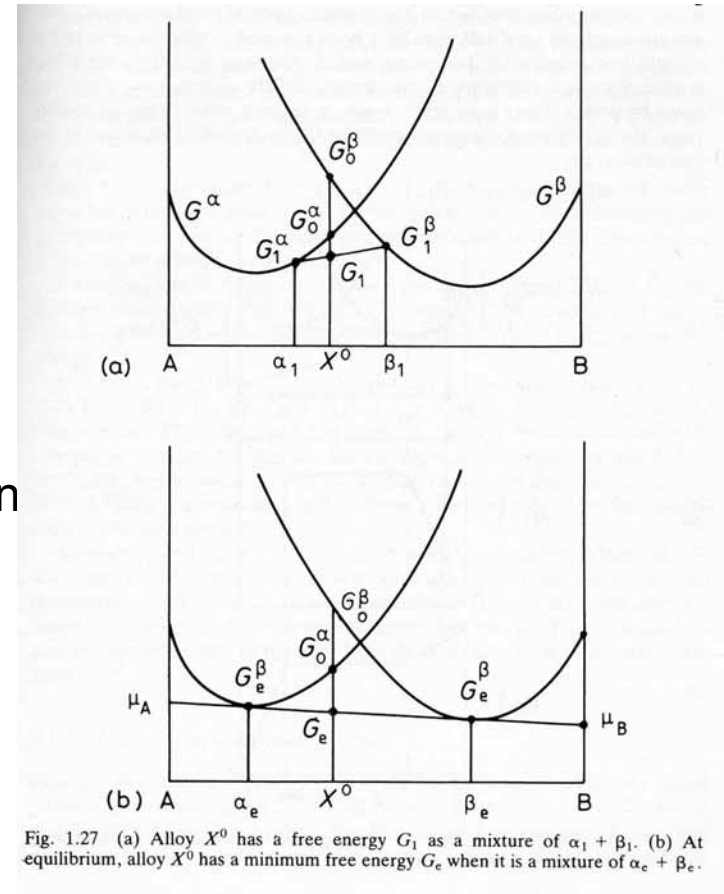


Fig. 1.15 The effect of  $\Delta H_{mix}$  and  $T$  on  $\Delta G_{mix}$ .



# Tangentkonstruktionen

- Före vi konstruerar fasdiagram, måste vi ännu betrakta en aspekt
- Betrakta ett system med två olika faser med olika fria energier med  $X_A = X^0$ 
  - Vad är andelen av de två olika faserna  $\alpha$  och  $\beta$ ?
- Snabb tänkt skulle allt vara homogen i fas  $\alpha$ , och fria energin  $G = G_0^\alpha$
- **Men:** tänk om istället det finns både fas  $\alpha$  och  $\beta$  – vad händer då?
- Ifall vi har  $\alpha_1$  av  $\alpha$  och  $\beta_1$  av  $\beta$ -fas kommer man till  $G = G_1 < G_0^\alpha$
- Den minsta möjliga fria energin fås med den s.k. **tangentkonstruktionen** som sammanbinder kurvorna med en rak linje som skär båda kurvorna tangentiellt. Vi får spontan fassparation!
  - Tangentkonstruktionen härleddes på termofysik-kursen





## Slutledning av fasdiagram

- Nu kan man lista ut hur ett fasdiagram för en ideal lösning ser ut. Betrakta bilden nedan som visar  $G$ -kurvor för 5 olika temperaturer (a-e) samt det resulterande fasdiagrammet (f)

- (a) är uppenbart smultna för alla  $X$
- (e) är uppenbart fast för alla  $X$
- Men i (c) behövs tangentkonstruktionen!
- Därmed mellan de rena ämnenas smältpunkter  $T_m(A)$  och  $T_m(B)$  uppstår en tvåfasblandning av fast och vätska!

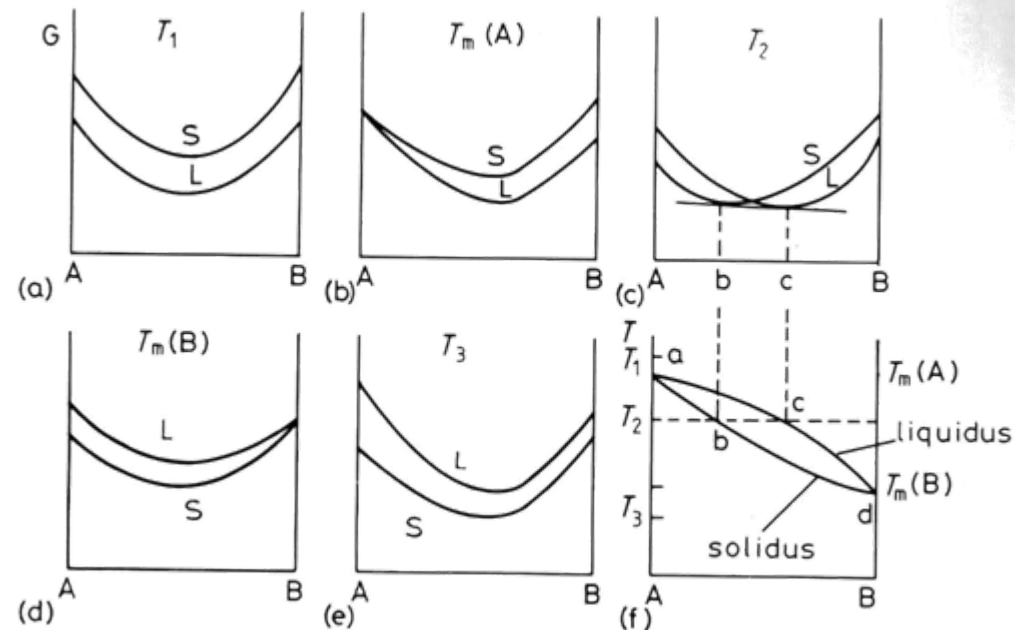
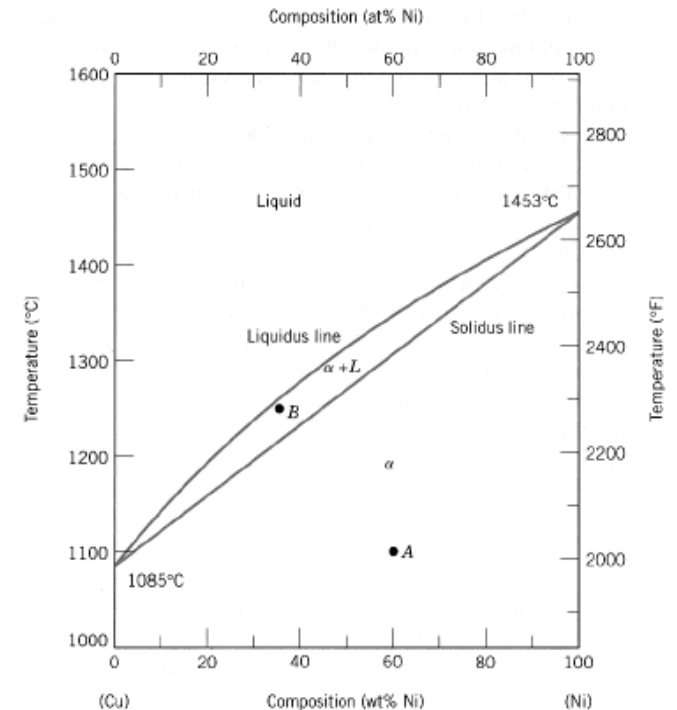


Fig. 1.29 The derivation of a simple phase diagram from the free energy curves for the liquid (L) and solid (S).



## Exempel: systemet Cu-Ni

- Verkligt exempel: Cu-Ni
- Övre delen är en helt blandad 'normal' vätska (L)
- Nedre delen är den så kallade  $\alpha$ -fasen, där Cu och Ni är slumpmässigt blandade i FCC-gitterstruktur
  - En dylik fas där två olika ämnen är helt blandade kallas **isomorf**.
- Dessa är båda enkla enfasområden (eng. "single phase").
- Men mellanområdet är ett tvåfasområde där vätska (L) och ( $\alpha$ ) existerar i jämvikt
- Linjerna som omger dessa kallas på latin **solidus** och **liquidus**.

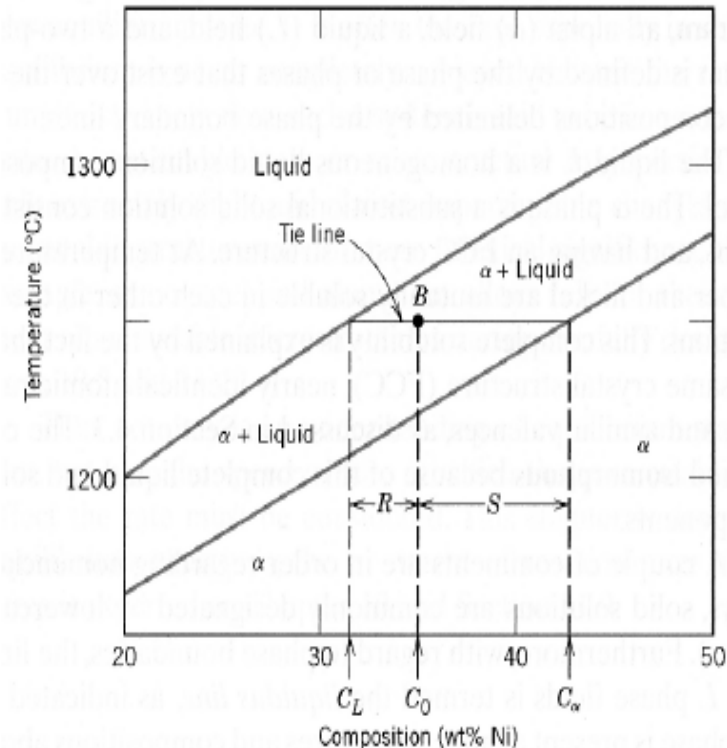


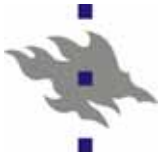




## Hävstångsregeln

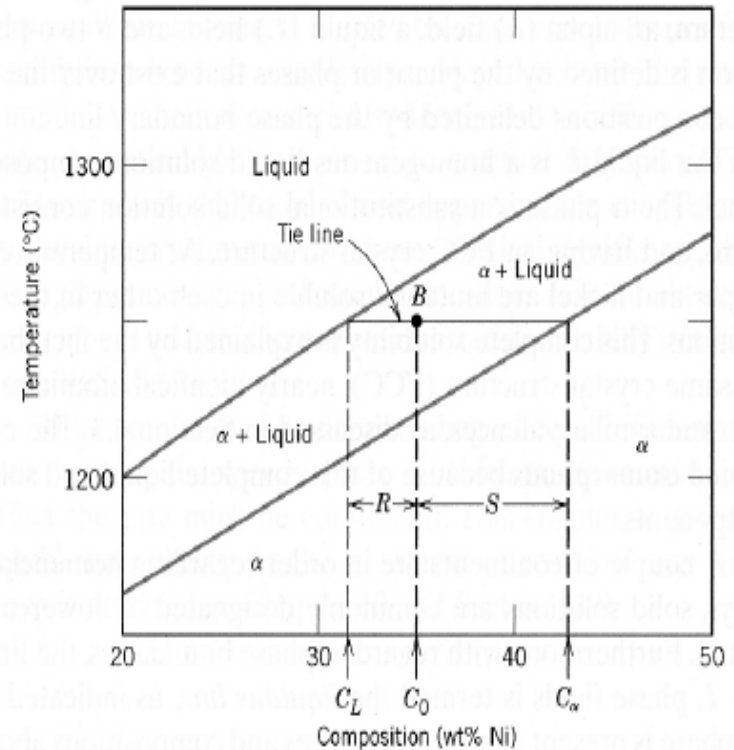
- Det finns ett enkelt sätt att lista ut hur mycket det finns av de bägge faserna
- Detta sker på följande sätt. Betrakta punkten B i bilden, som är punkten  $x = 35$  vikt-% Ni vid  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Kompositionen bestäms på följande sätt:
  - 1. Rita en horisontell linje (eng. "tie line") från punkt B till liquidus- och solidus-linjerna.
  - 2. Från punkterna där "tie line" skär liquidus och solidus ser man vilken komposition detta motsvarar.





# Hävstångsregeln

- Detta är en direkt följd av tangentkonstruktionen
- Därmed består i exempelfallet punkt B av en blandning av:
  - (L med 31.5 vikt-% Ni och 68.5 vikt-% Cu) +
  - ( $\alpha$  med 42.5 vikt-% Ni och 57.5 vikt-% Cu)





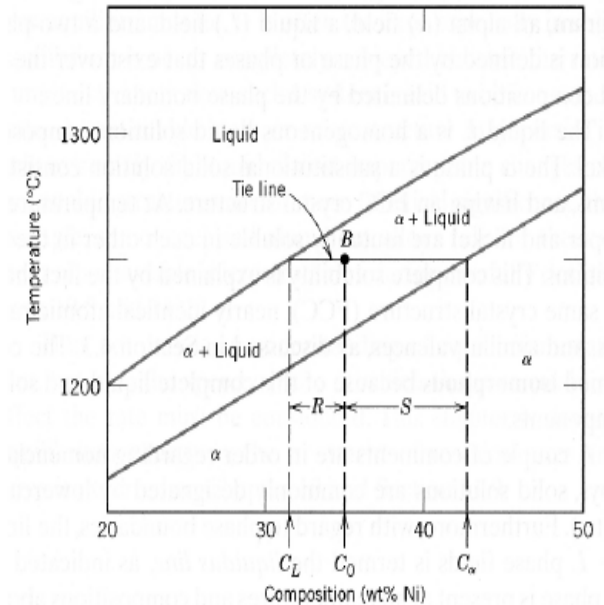
## Hävstångsregeln

- Men detta berättar inte ännu hur mycket det finns av L respektive  $\alpha$
- Detta kan bestämmas med den s.k. hävstångsregeln (eng. "lever rule"), som fungerar på samma sätt som man bestämmer tyngdpunkten i en hävstång med vikter i ändorna.

För att göra detta räknar man längden  $R$  och  $S$  av då två delarna, och dividerar med hela längden.

- Men (inte helt uppenbart) bör man göra det åt det *motsatta* hållet: alltså andelen L bestäms av längden på  $S$  och vice versa.

- Lite omtanke om ett exempelfall gör det uppenbart varför det är motsatt





# Hävstångsregeln

- Nu får man de relativa viktandelarna  $W_L$  och  $W_\alpha$  :

$$W_L = \frac{S}{R+S} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L}$$

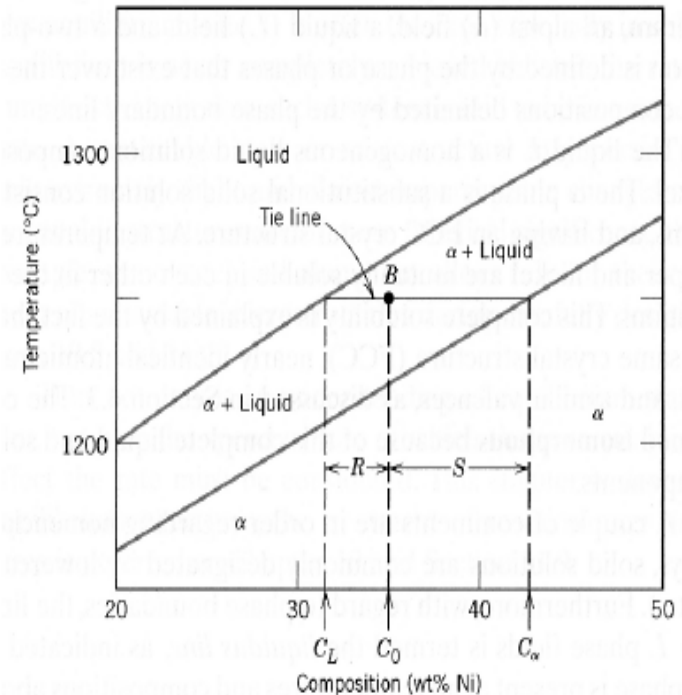
$$W_\alpha = \frac{R}{R+S} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}$$

som i detta specifika fall blir

$$W_L = \frac{42.5 - 35}{42.5 - 31.5} = 0.68$$

$$W_\alpha = \frac{35 - 31.5}{42.5 - 31.5} = 0.32$$

- Alltså har vi nu bestämt att punkt B består av
  - 68 vikt-% (L med 31.5 vikt-% Ni och 68.5 vikt-% Cu) +
  - 32 vikt-% ( $\alpha$  med 42.5 vikt-% Ni och 57.5 vikt-% Cu)





## 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  $\Delta H_{mix} = 0$ , dvs. att materialet är helt blandbart vid alla koncentrationer.
- Nu skall vi se på mer komplicerade fall

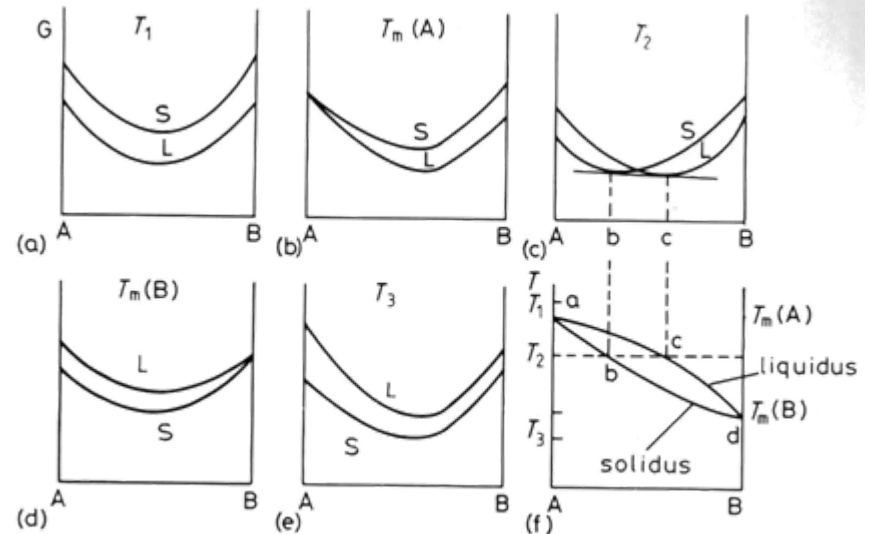
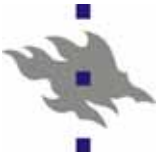


Fig. 1.29 The derivation of a simple phase diagram from the free energy curves for the liquid (L) and solid (S).



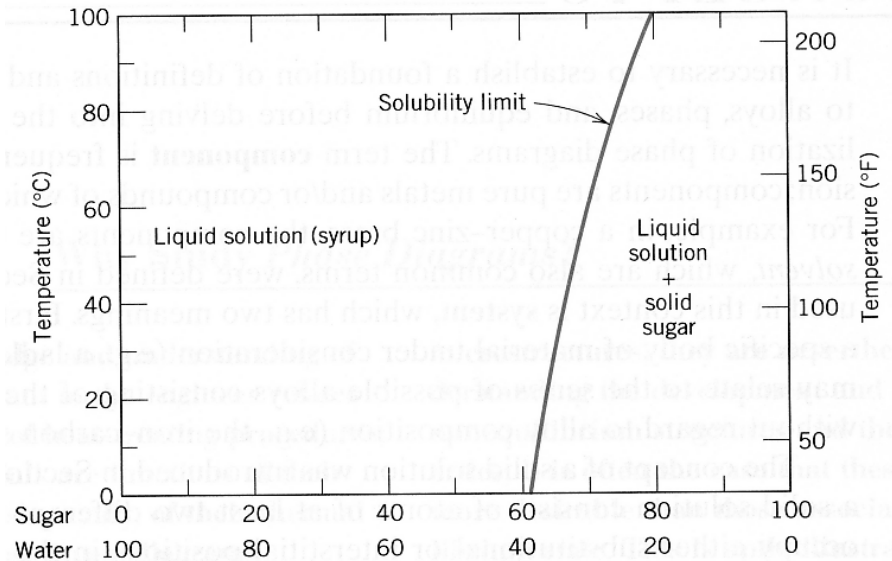
## Homogena vs. heterogena faser

- 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

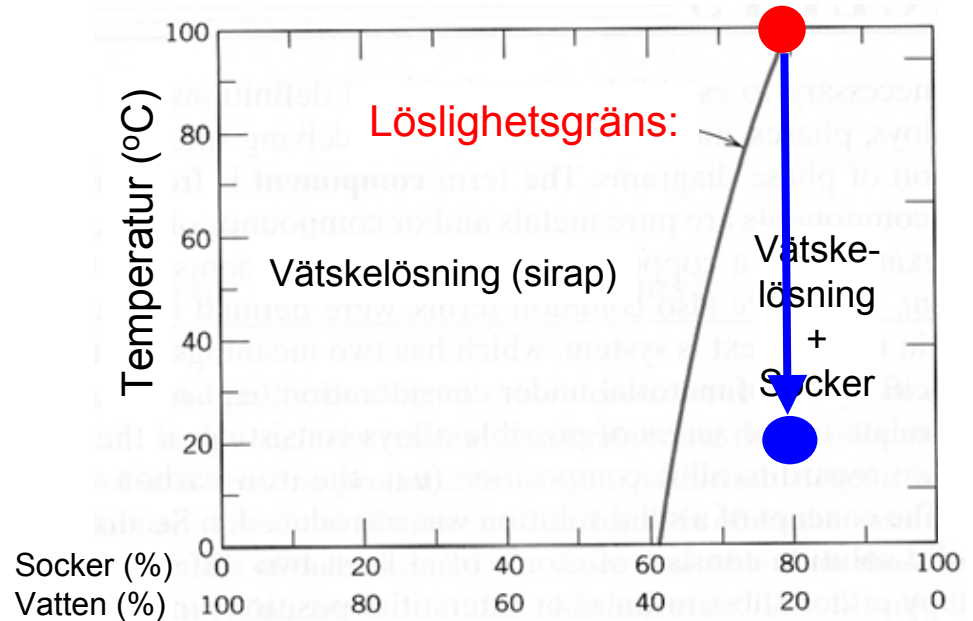
- Ett vardagligt exempel (som man lätt kan testa i sitt hemkök) är systemet socker-vatten ( $C_{12}H_{22}O_{11}$  i  $H_2O$ ). Här är fasdiagrammet för det i temperatur-området 0 - 100 °C.
- Till vänster har man alltså den homogena socker-vatten-lösningen (kan även kallas **sirap**).
- Till höger har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





## Parentes: praktiskt exempel du kan göra i köket!

- 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 $\Delta H_{mix}$

- Betrakta nu fallet där  $\Delta H_{mix}$  lite  $> 0$

- $\Delta H_{mix}$  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  $\Delta H_{mix}$  och med annan derivata i början  $\Rightarrow$  alltså fås en form för  $\Delta G_{mix}$  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

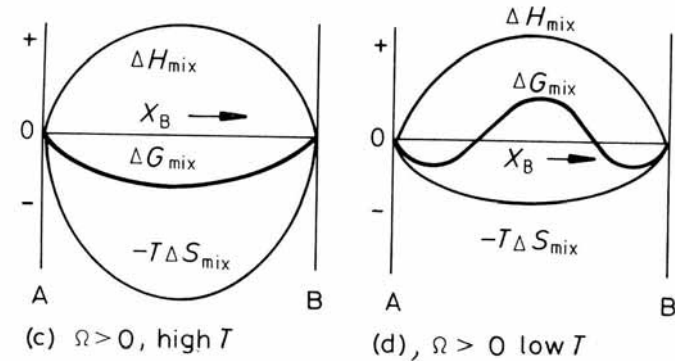
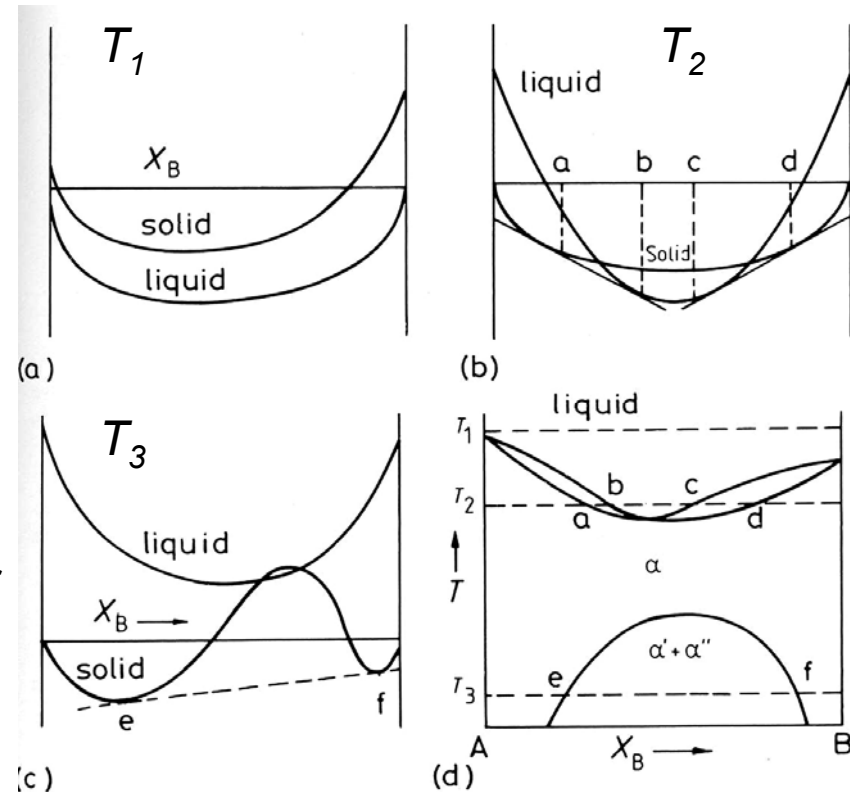


Fig. 1.15 The effect of  $\Delta H_{mix}$  and T on  $\Delta G_{mix}$ .



## Fasdiagram för svagt positiv $\Delta H_{mix}$

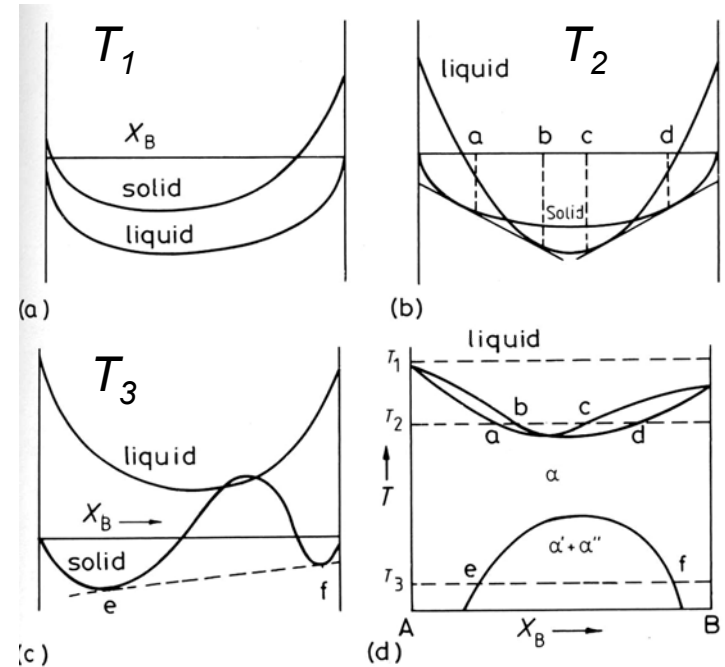
- Därmed kan man härleda ett fasdiagram på så sätt som illustreras till höger
- (a): hög T:  $\Delta G_{mix, liq} < \Delta G_{mix, sol}$  överallt => smulden överallt
- (b): intermediär T:  $\Delta G_{mix}$ -kurvorna korsar varandra. Men p.g.a. att  $\Delta H_{mix} > 0$  minskar  $\Delta G_{mix}$  svagare 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  $\Delta G_{mix}$  fått ett maximum i mitten, som ovan beskrevs. Nu gäller igen att fassetparation är frienergetiskt fördelaktigt, och tangentkonstruktionen kan användas!





## Fasdiagram för svagt positiv $\Delta H_{mix}$

- Betrakta fall (c) vidare: vi får alltså spontan fassparation.
- 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

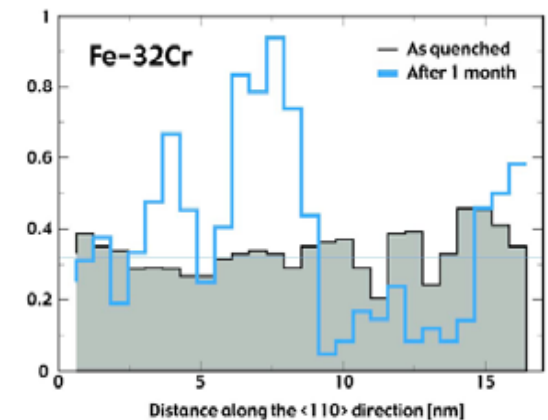
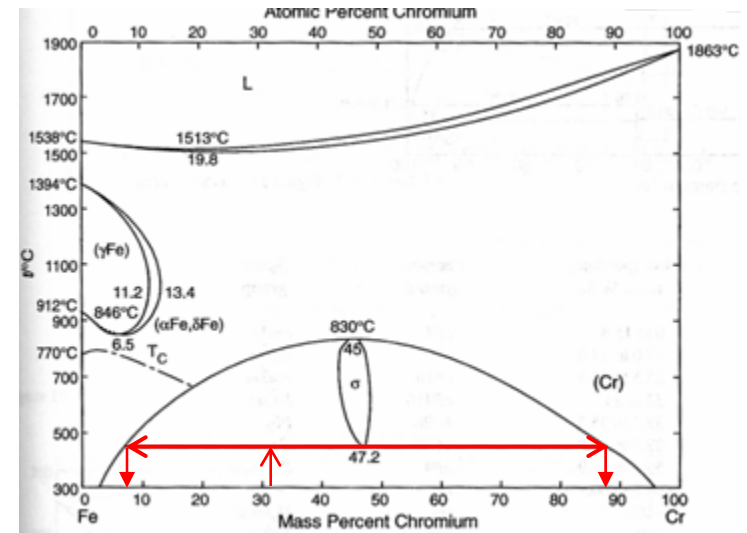
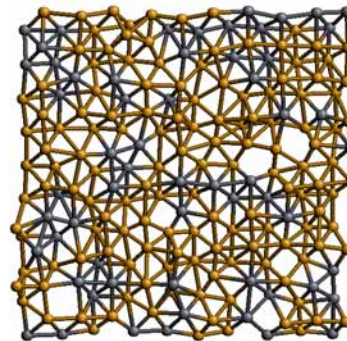


FIG. 5. (Color online) Cr concentration profile along the  $\langle 110 \rangle$  direction in initially random Fe-10Cr and Fe-32Cr aged at 740 K [Olsson et al, PRB **72**, 214119 2005]





# Översikt över övergången till eutektiska diagram

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

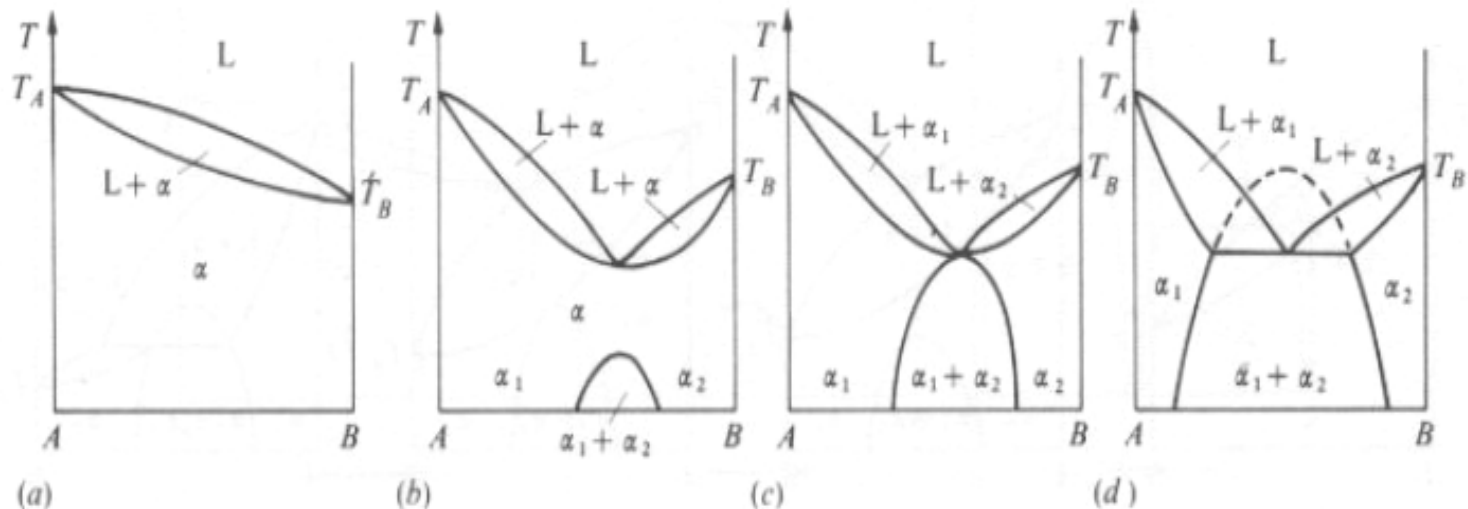


Fig. 5.12. Changes in the phase diagram from (a) to (d) with increasing  $\varepsilon$ , i.e. increasing energy of mixing  $E^M > 0$ .





## 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.

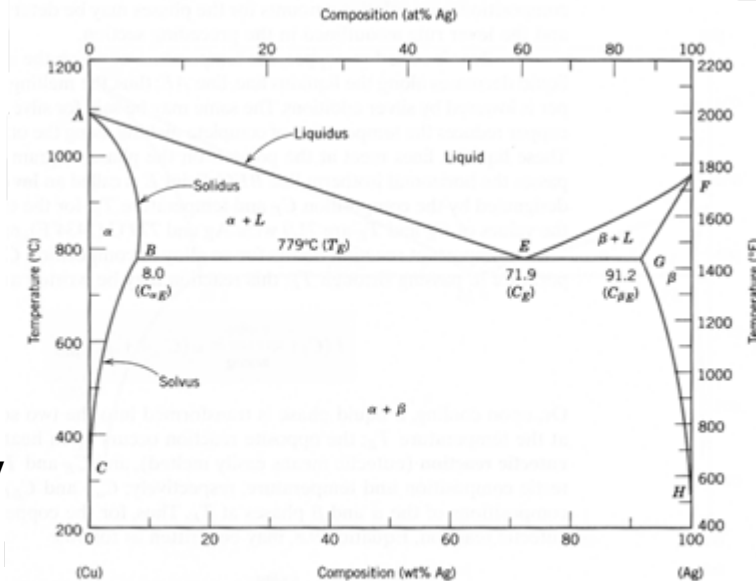


FIGURE 9.6 The copper-silver phase diagram. [Adapted from *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 1, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.]





## 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.

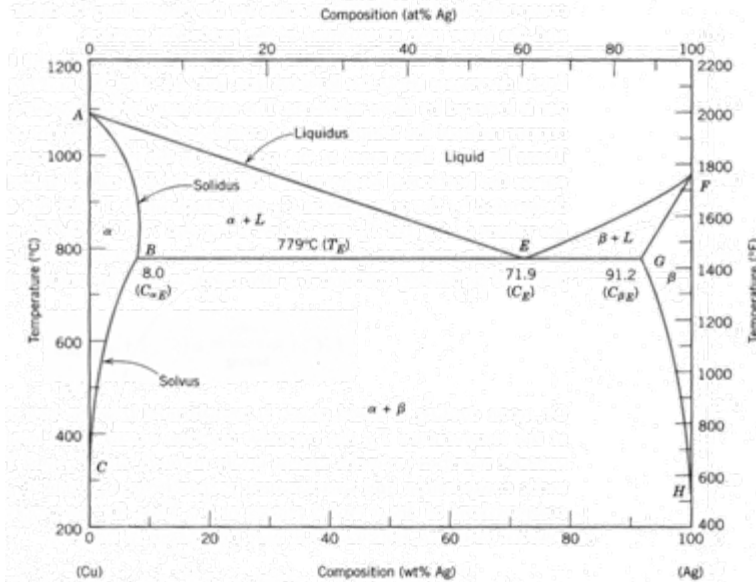


FIGURE 9.6 The copper-silver phase diagram. [Adapted from *Binary Alloy*



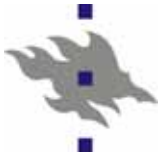
## Lösligheten vid små koncentrationer

- 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-Easterling kap. 1.5.7]:

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

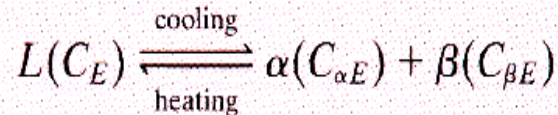
där  $\Delta S_B$  är löslighetsentropin och  $Q$  löslighetsentalpin

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

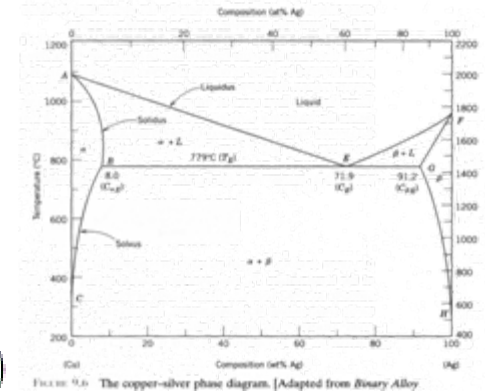


## Egenskaper hos eutektiska diagram

- 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  $\alpha$ -fasen har 8 vikt-% Ag och  $\beta$ -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



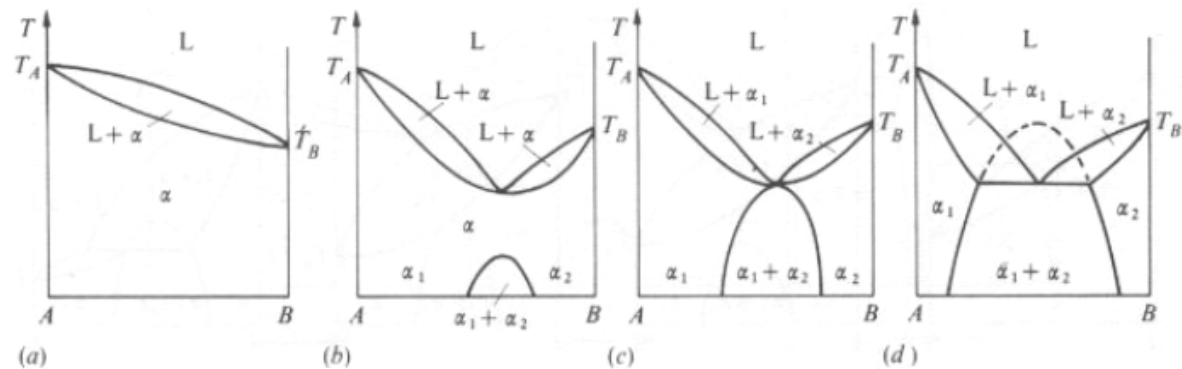
- Den eutektiska punkten är samtidigt den enda temperaturen i systemet vid vilken man kan direkt övergå från en helt smält till en helt fast fas.



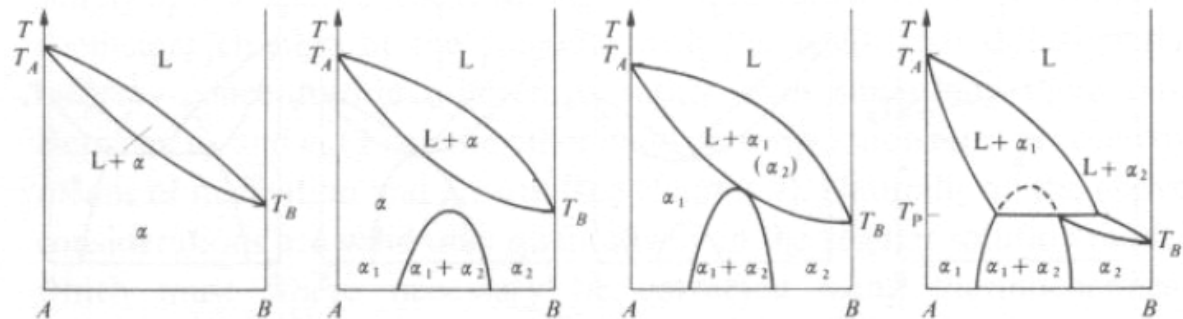
# Eutektiska diagram för stora skillnader i smältpunkt

- Ifall skillnaden i smältpunkt är stor, ändras det kvalitativa beteendet något:

- Jämför den tidigare bilden för hur diagram bildas med ökande  $\varepsilon$  :



- 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  $\alpha$ , B har  $\beta$
- Nu har vi 3 fri-energi-diagram att beakta
  - Vid  $X_A=0$  har  $\alpha$  den lägsta energin, vid  $X_A=1$  har  $\beta$
- (Förklaras under föreläsningen)

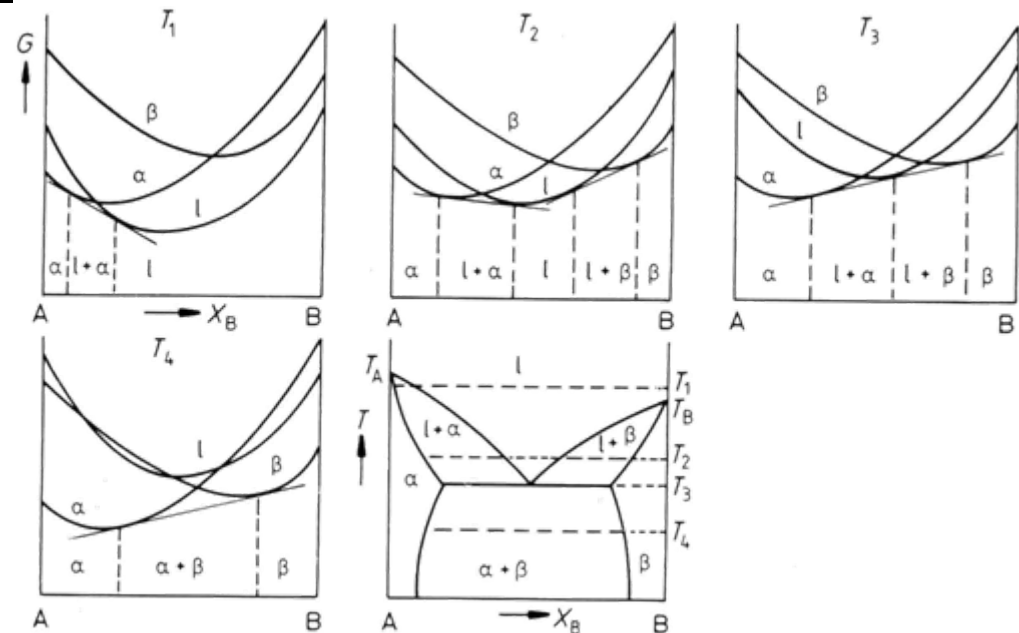
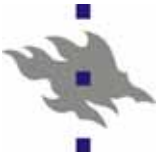


Fig. 1.33 The derivation of a eutectic phase diagram where each solid phase has a different crystal structure. (After A. Prince, *Alloy Phase Equilibria*, Elsevier, Amsterdam, 1966.)



## Fasdiagram med intermediära faser

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

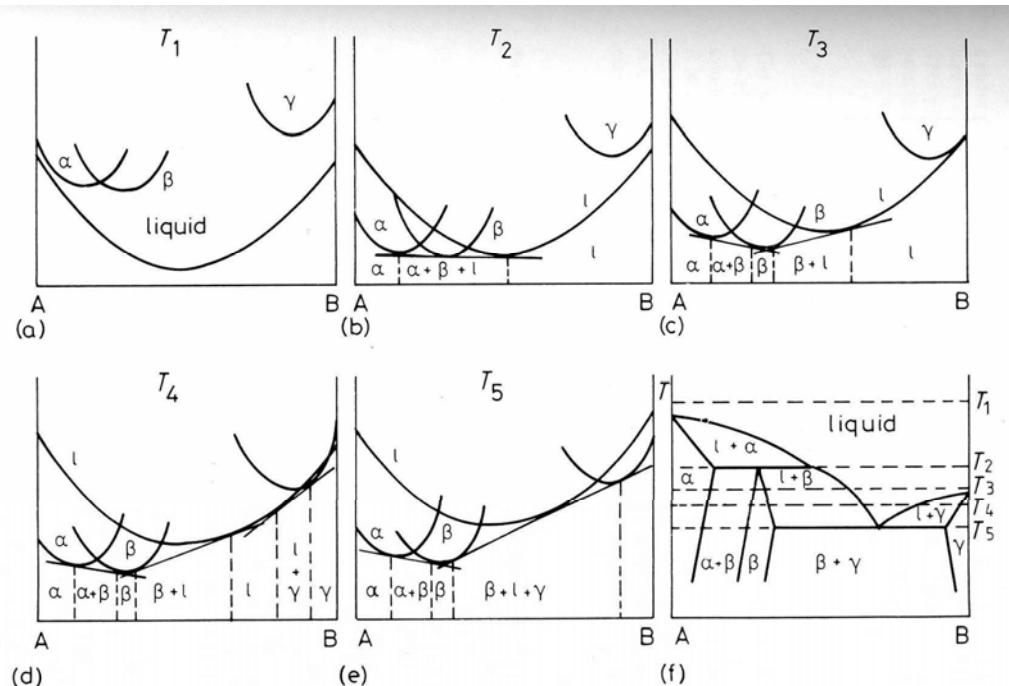
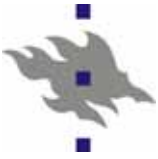
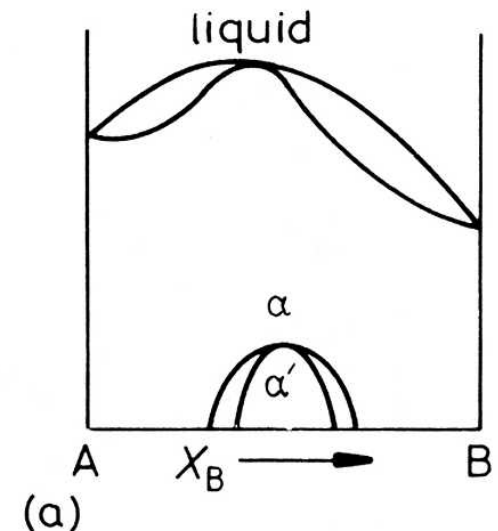


Fig. 1.34 The derivation of a complex phase diagram. (After A.H. Cottrell, *Theoretical Structural Metallurgy*, Edward Arnold, London, 1955. © Sir Alan Cottrell.)



## Fasdiagram för svagt negativ $\Delta H_{mix}$

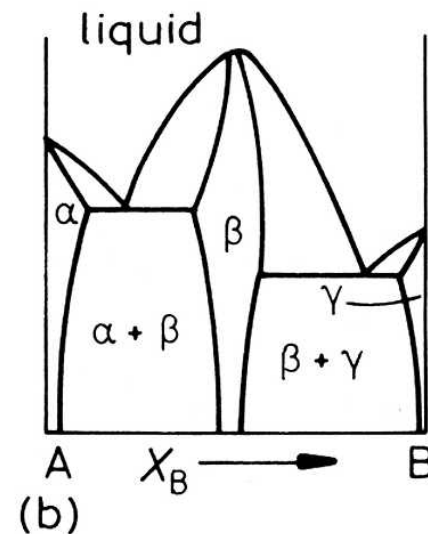
- Ifall  $\Delta H_{mix}$  lite  $< 0$ , d.v.s. materialet vill forma en legering, händer två saker:
- Smältpunkten ökar mellan de fria grundämnena, för att bindningen är starkare
  - liquidus och solidus-mellanområdet uppkommer igen av samma orsak som för svagt positiv  $\Delta H_{mix}$
- Det bildas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





## Fasdiagram för starkt negativ $\Delta H_{mix}$

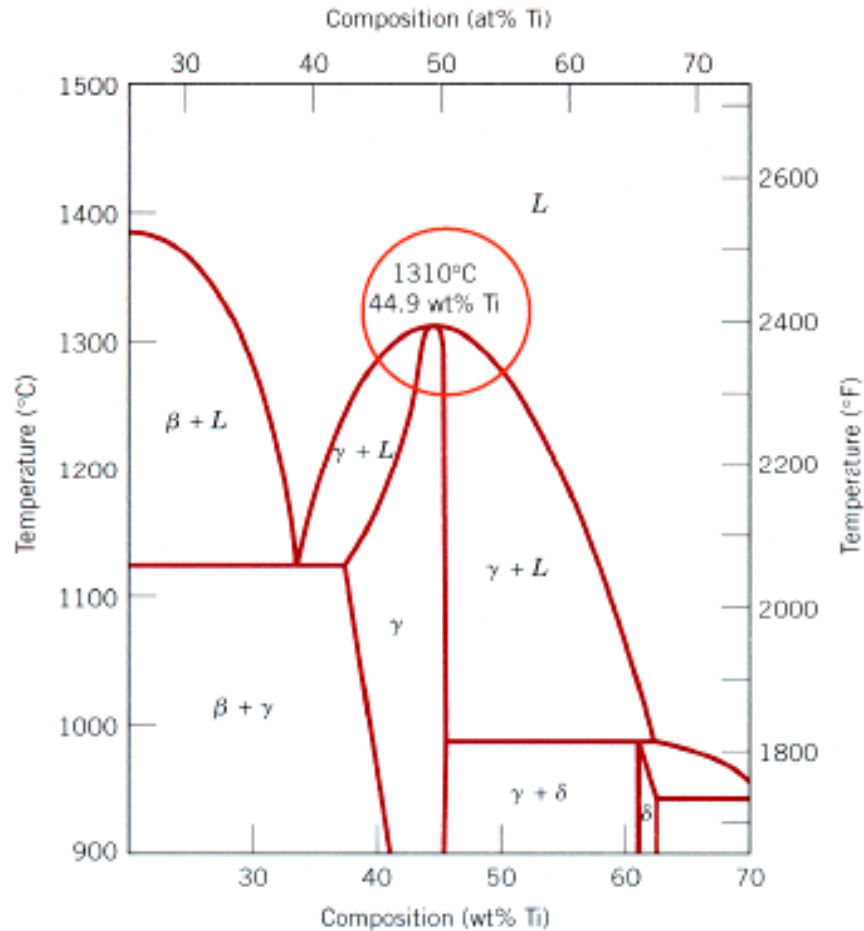
- Ifall  $\Delta H_{mix}$  mycket  $< 0$ , d.v.s. materialet vill starkt forma en legering, kan de ordnade faserna sträcka sig ända upp till smältpunkten
- Exempelbilden visar fallet med en starkt bunden  $\beta$ -fas mellan två grundämnen med rena strukturerna  $\alpha$  och  $\gamma$







# Exempel



**FIGURE 9.20** A portion of the nickel–titanium phase diagram on which is shown a congruent melting point for the  $\gamma$  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
  - *Dessa behöver inte kunnas utantill, utom den eutektiska*

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.