



HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# 530117 MATERIALFYSIK VT 2014

## 4. Fasta ämnens termodynamik 4.3 Ternära fasdiagram

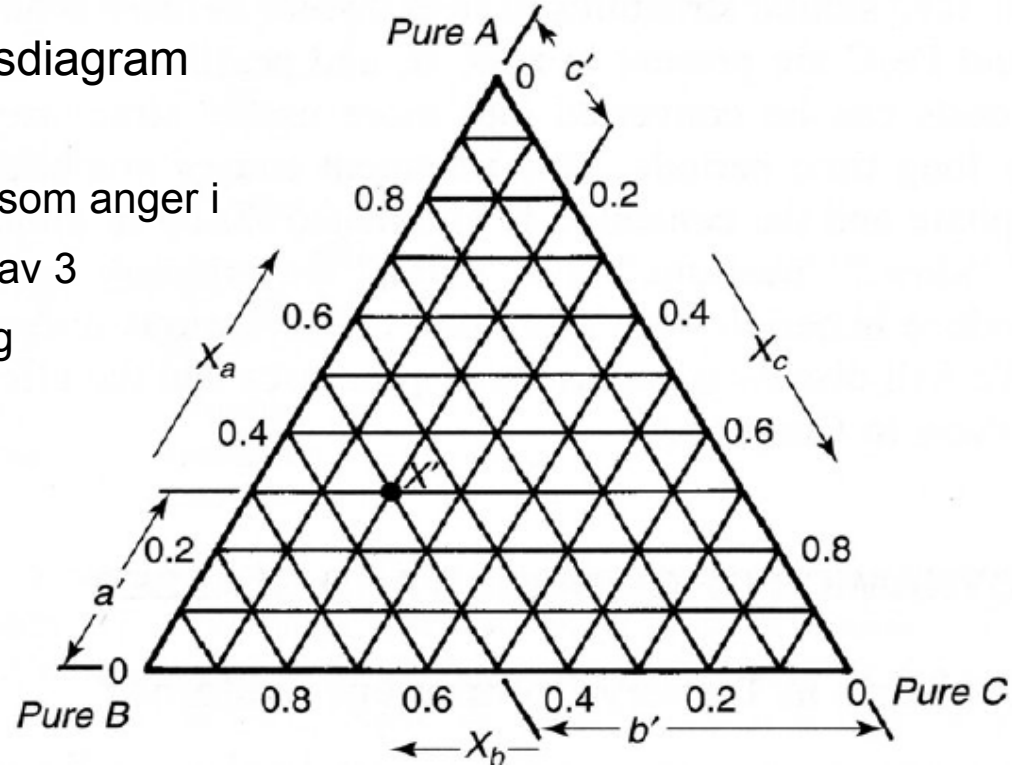
[Mitchell 2.2; Callister 12.7, mm]

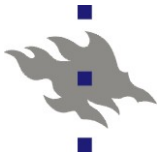




## 4.3.1. Allmänt om ternära fasdiagram

- En ytterligare klass av fasdiagram är de ternära
  - De är liksidiga trianglar som anger i vilken fas en blandning av 3 olika ämnen befinner sig vid en given temperatur och tryck

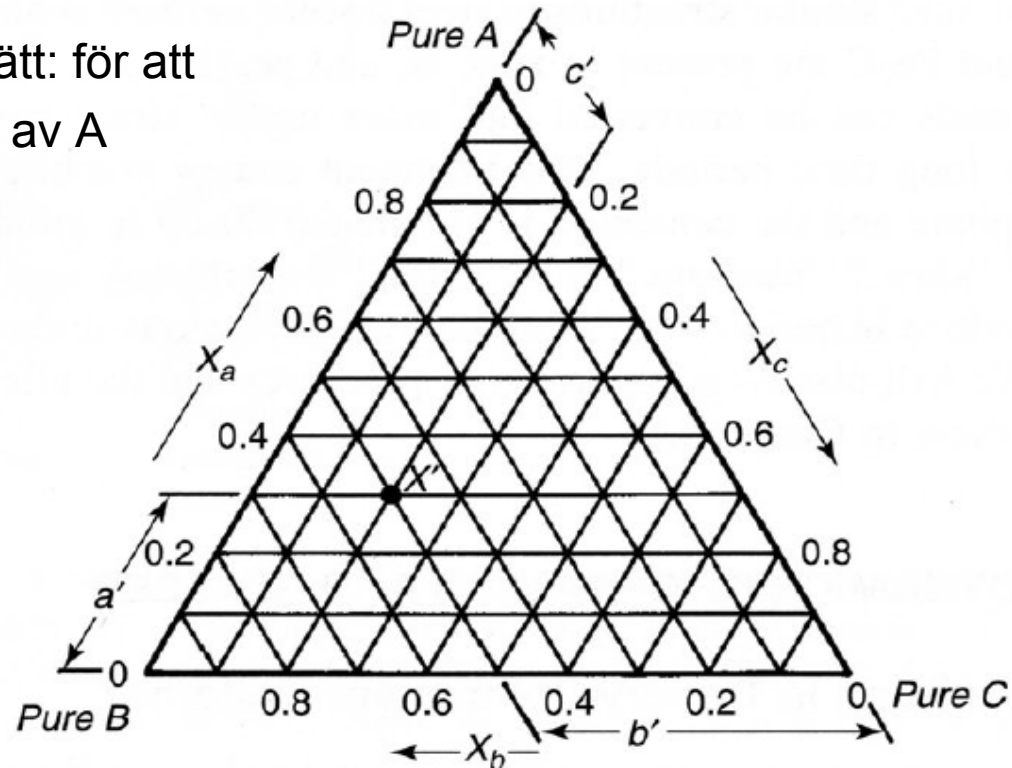


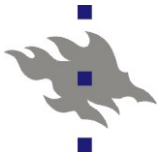


## Att avläsa ternära fasdiagram, 1

- De avläses på följande sätt: för att veta vilken koncentration av A en punkt X motsvarar, rita en linje parallell mot linjen *mittemot* punkten för ren A, och avläs var denna linje skär A-axeln

- T.ex. punkten X i bilden är 30% A, 50% B, 20% C





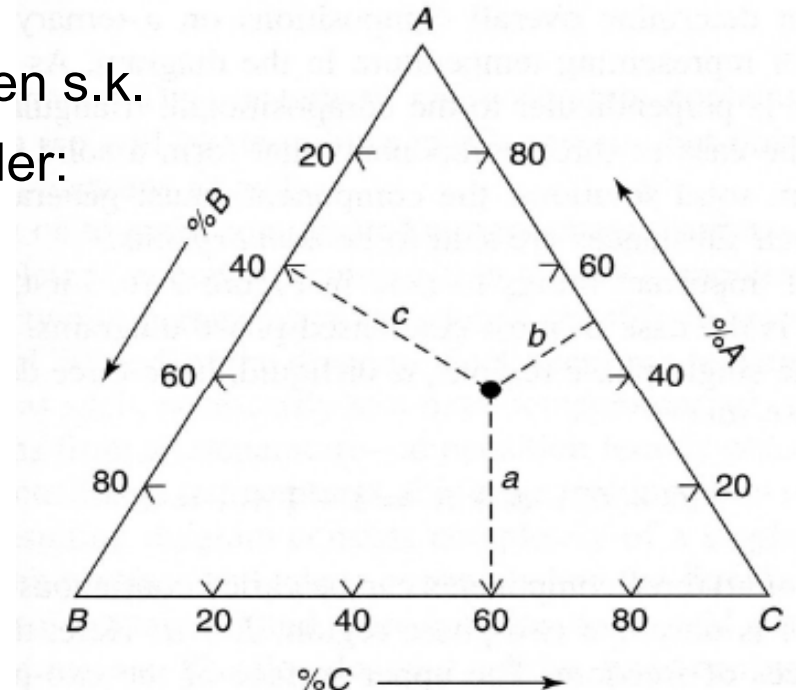
## Att avläsa ternära fasdiagram, 2

- Ett alternativt sätt att avläsa diagrammet är att använda den s.k. masscentrum-regeln, som lyder:
  - Summan av de vinkelräta avstånden till sidorna är konstant och lika med triangelns höjd
- Kompositionen kan fås med

$$\%A = \frac{100a}{(a + b + c)}$$

$$\%B = \frac{100b}{(a + b + c)}$$

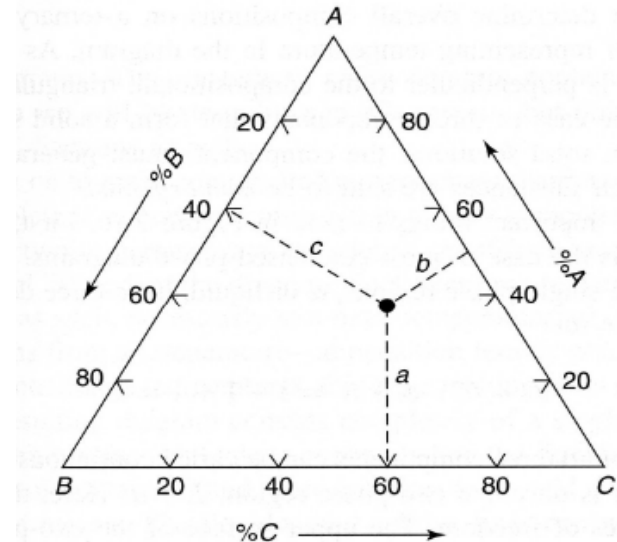
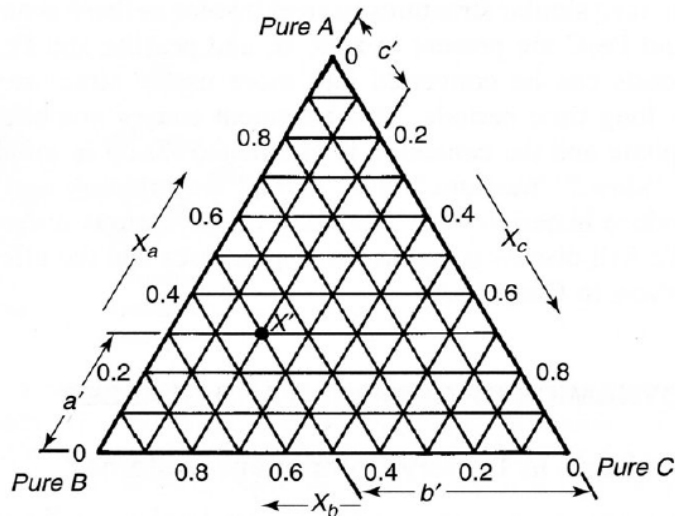
$$\%C = \frac{100c}{(a + b + c)}$$





# Spegelsymmetri

- Notera att de två diagrammen ovan har omvänd rotationsordning (A, B, och C-axlar):

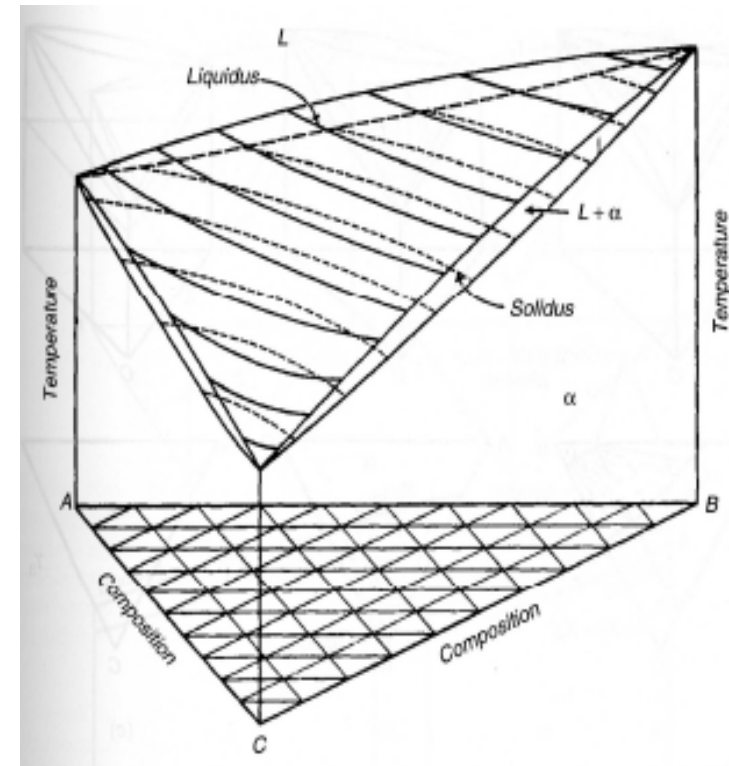


- Vilken av de två metoderna man använder är en konvention: båda ger samma komposition för samma punkt med båda metoderna!
  - Masscentrum-metoden är uppenbart identisk
  - Den förra metoden är också p.g.a. spegelsymmetri!



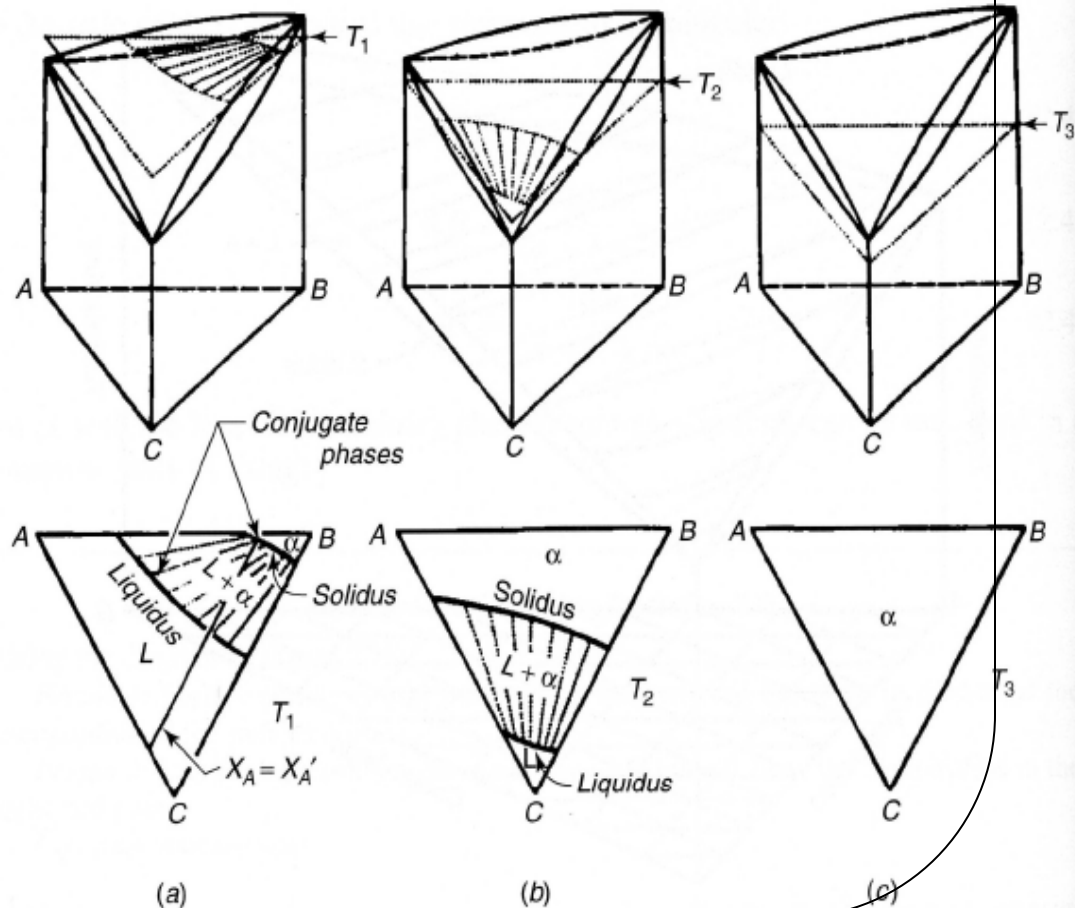
## Tredimensionella ternära diagram

- Om man vill också ange temperaturberoendet, krävs 3-dimensionella ternära diagram
- Ett enkelt exempel ges till höger: fasdiagrammet för ett fullt lösligt isomorft ABC-system
  - Liquidus och solidus illustreras nu som två ytor
- Varje sida av diagrammet är ett fullständigt binärt fasdiagram!



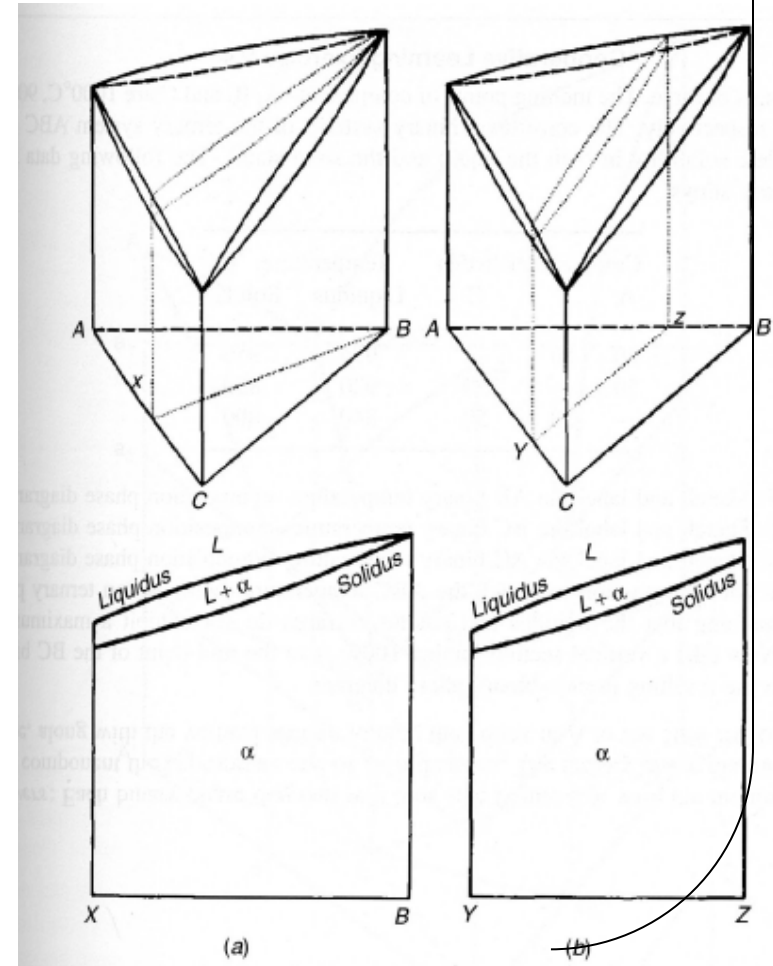
# Tredimensionella ternära diagram

- Om man å andra sidan skär dessa diagram horisontellt, får man ett fullständig ternärt diagram för en viss temperatur
- Notera att **konoden** ("tie line" på svenska) inte kan konstrueras på basen av bilden, utan måste bestämmas experimentellt
  - konoder är utritade i bilden



# Isoplether

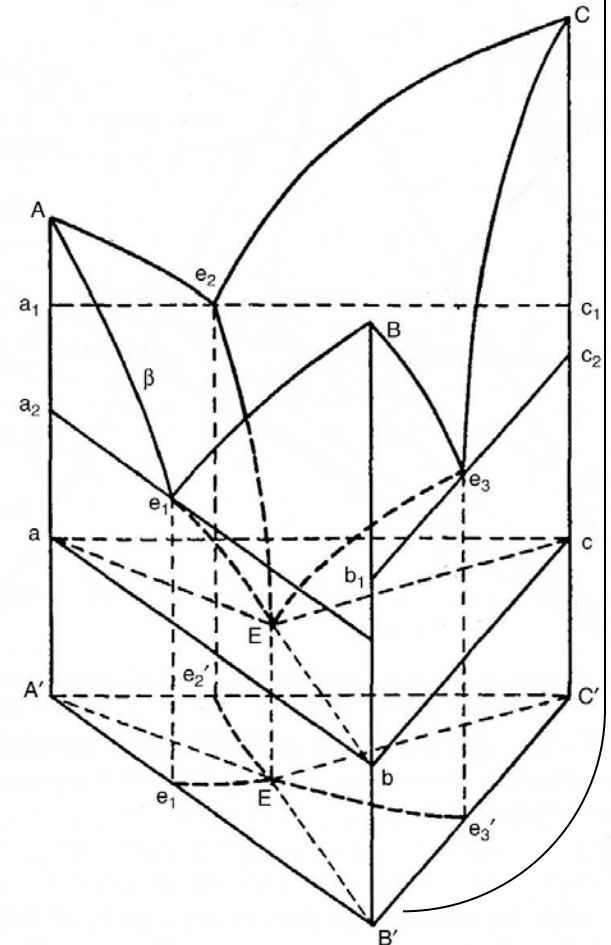
- Om man skär ett vertikalt plan inuti det ternära 3D-diagrammet, får man ett **pseudobinärt fasdiagram**
  - Kallas även **isopleth**
- Dessa är inte som vanliga binära, för t.ex. **likvidus** (svenska för liquidus) och solidus möts inte i ändpunkterna
- I princip kan dessa formas hur som helst, men oftast tas de för t.ex. (a) samma andel A och C, eller (b) konstant andel A

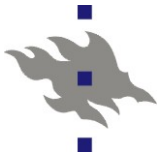




## Tredimensionella eutektiska diagram

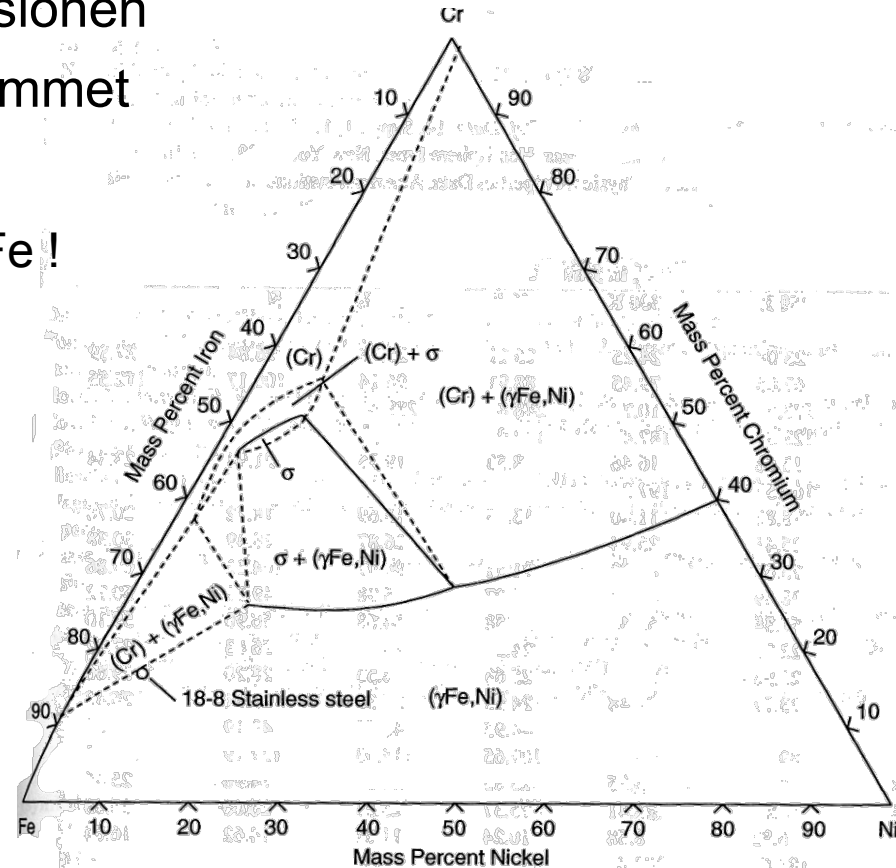
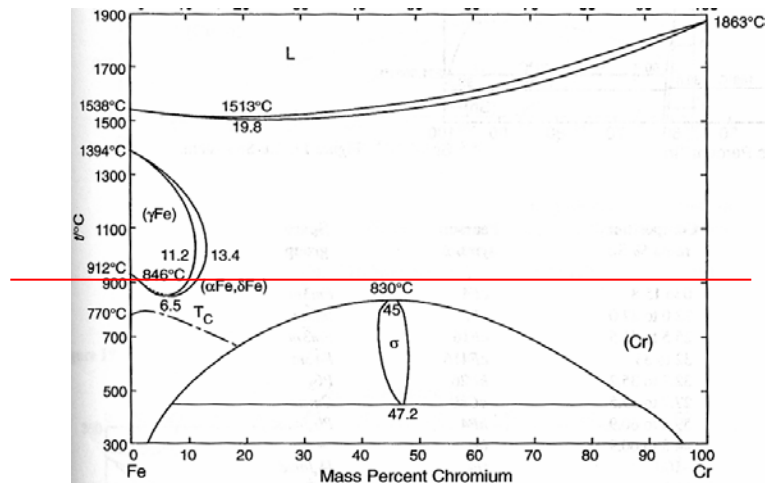
- Ifall en ternär blandning är olöslig, kan den illustreras med ett tredimensionellt eutektiskt diagram
- Hela det ternära systemets eutektiska punkt E är nedanom alla binära delsystemens eutektiska punkter
  - De eutektiska linjerna har nu olika höjd i olika delar
- De lösliga områdena har inte ritat ut för klarhets skull





## Viktiga ternära fasdiagram: FeCrNi

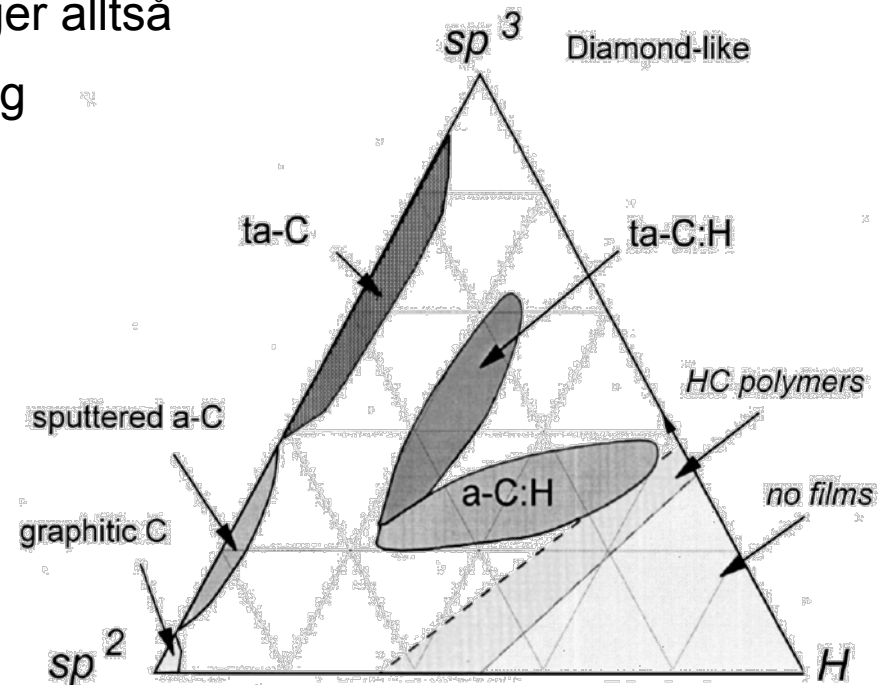
- Som fortsättning på diskussionen om stål visas här fasdiagrammet för FeCrNi vid 900 °C
  - Ni stabiliserar  $\gamma$ -Fe, Cr  $\alpha$ -Fe !
  - Jämför detta med FeCr-diagrammet vid samma T nedan





## Viktiga ternära fasdiagram: CH med bindningstyp

- En intressant variant av ternära diagram är den som illustrerar systemet CH med diamant och grafit som ändpunkter
  - Två ändpunkter och de motsvarande sidorna anger alltså andel  $sp^3$ - vs.  $sp^2$ -bindning



[Ferrari and Robertson, PRB 61 (2000) 14095]



## Viktiga ternära fasdiagram: CH med bindningstyp

■ Exempel: vad är den blåa punkten i området a-C:H?

■ Svar enligt linjerna:

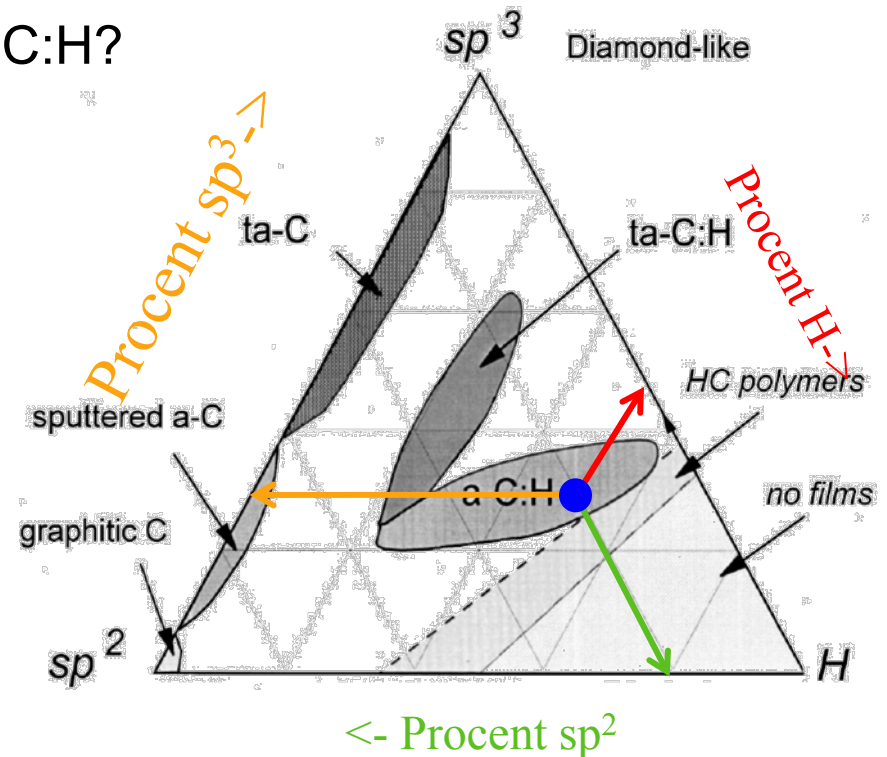
- Ungefär 30%  $sp^3$
- Ungefär 20%  $sp^2$
- Ungefär 50% H

■ Alltså av C-atomerna är ungefär:

- 60%  $sp^3$
- 40%  $sp^2$

■ Området ta-C avser

**tetraedrisk amorft kol**, som har hög andel  $sp^3$  och därmed diamantliknande egenskaper – ”Diamond-like carbon”, DLC





HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# 530117 MATERIALFYSIK VT 2014

## 4. Fasta ämnens termodynamik 4.4 Fasdiagram för keramer





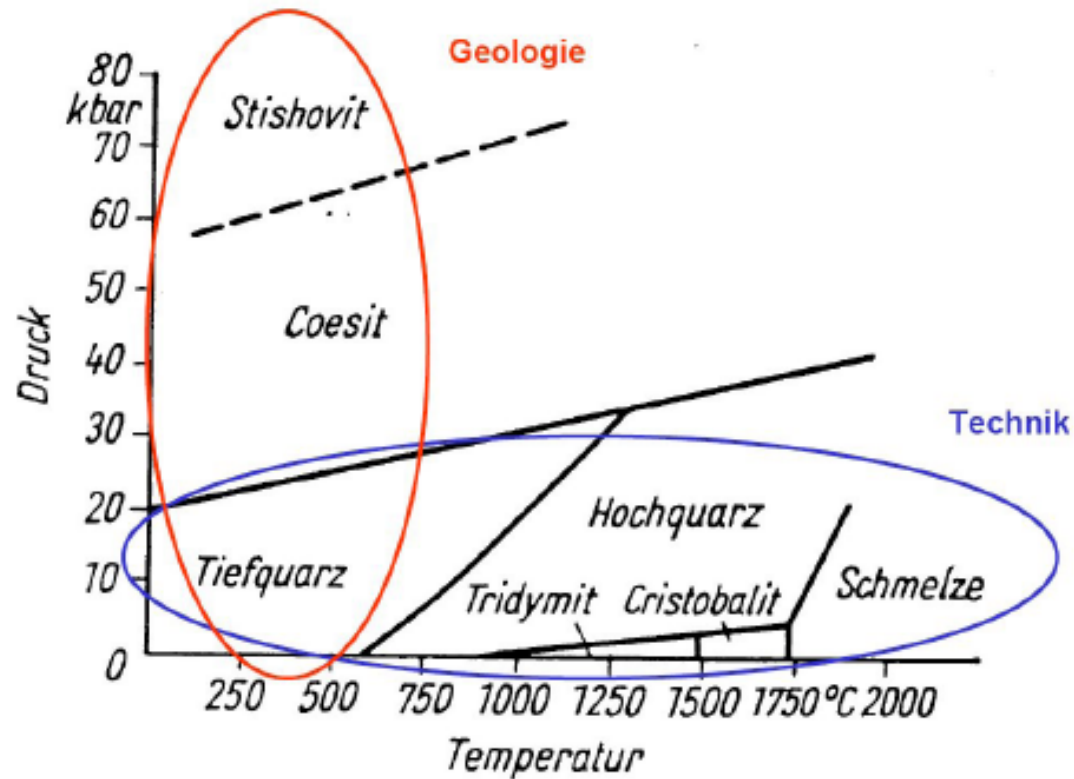
## 4.4 Fasdiagram för keramer

- Fasdiagram för keramer följer samma principer som de för metaller
- Men ofta anges de som diagram mellan vissa viktiga föreningar istället för diagram mellan rena grundämnen
  - Man kan i princip då tänka sig att de är **isoplether** av ternära eller mer komplicerade fasdiagram mellan grundämnena
- Vi går nu igenom några viktiga eller illustrativa exempel



## (P,T)-diagram for SiO<sub>2</sub>

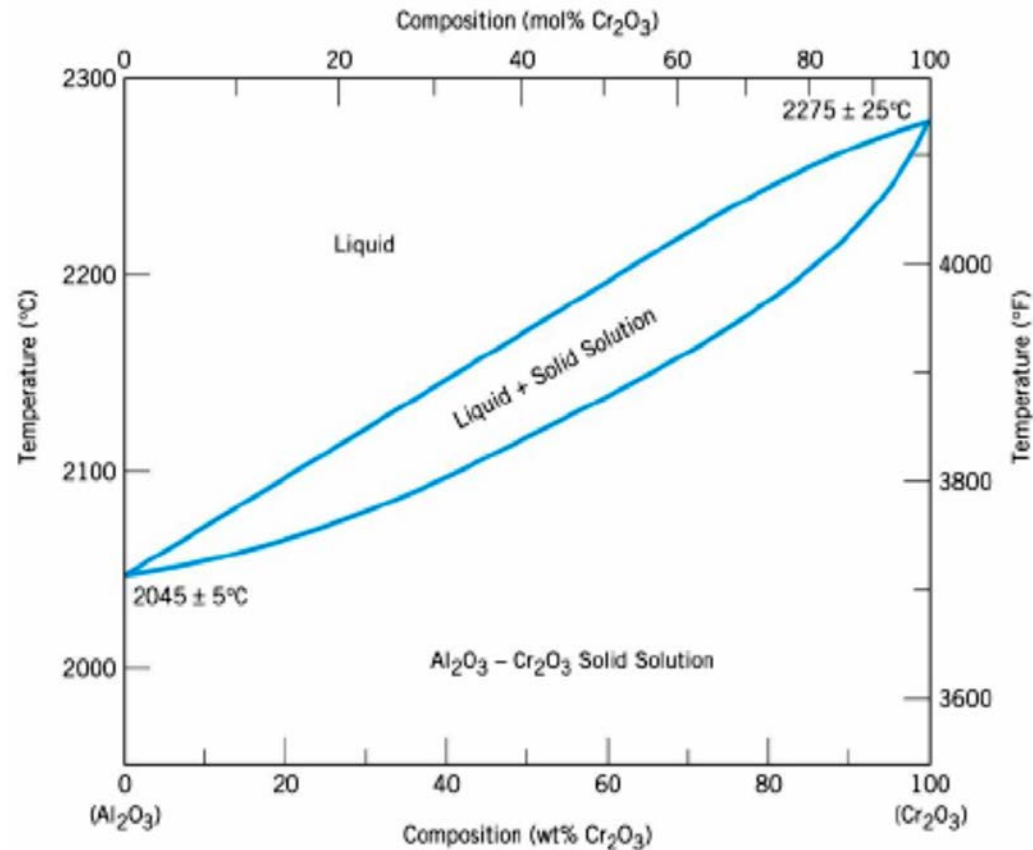
- Faserna för silikat





## Lösligt binärt system: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

- Samma kristallstruktur
  - $\text{Al}^{3+}$  ersätter  $\text{Cr}^{3+}$
  - Laddning samma och jonradie ungefär samma
- Helt analogt med lösliga metaller, t.ex. Cu-Ni

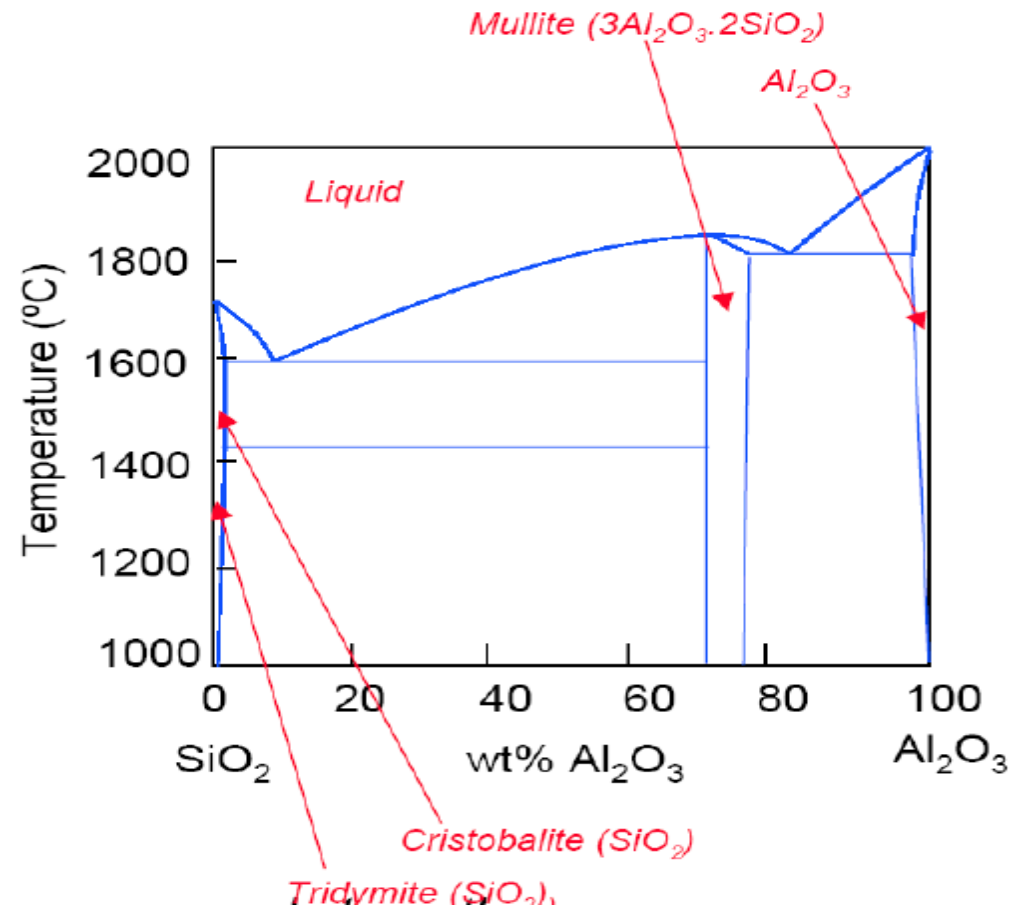






## Olösligt binärt system: $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

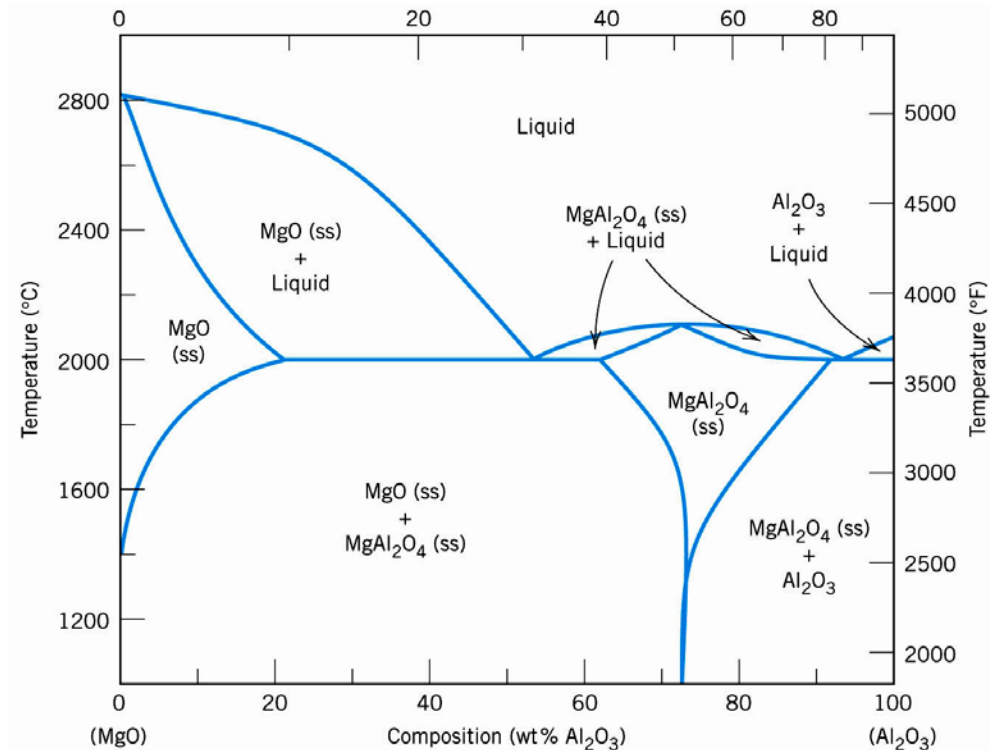
- Eutektiskt system med en mellanfas, mullit

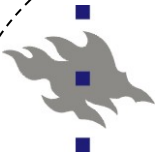




## Olösligt binärt system: $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

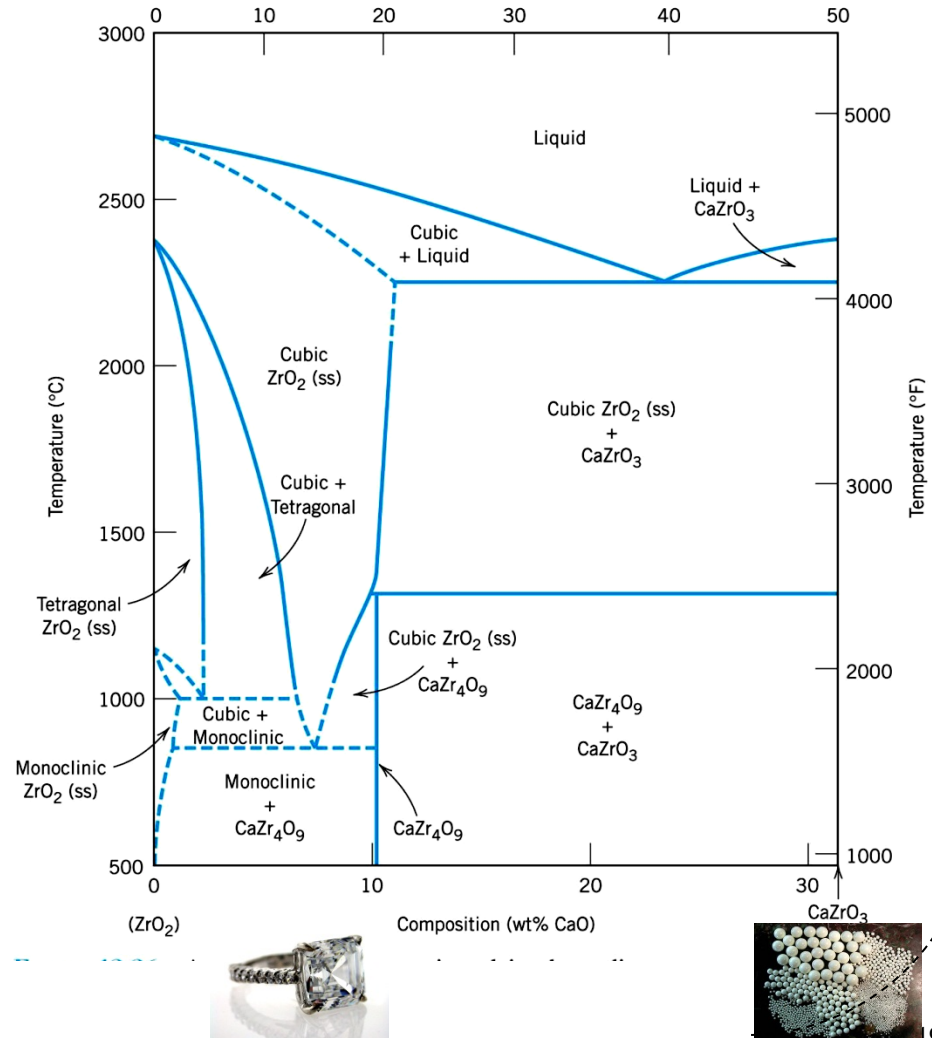
- Två tvåfasområden
- Mellan dem ett viktigt mellanområde:  
 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 = \textit{spinel}$
- Notera att vid högre T kan spinel ha varierande koncentration av Al, Mg, O !
- Två eutektiska punkter kring spinel

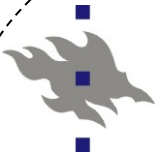




# Systemet $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$

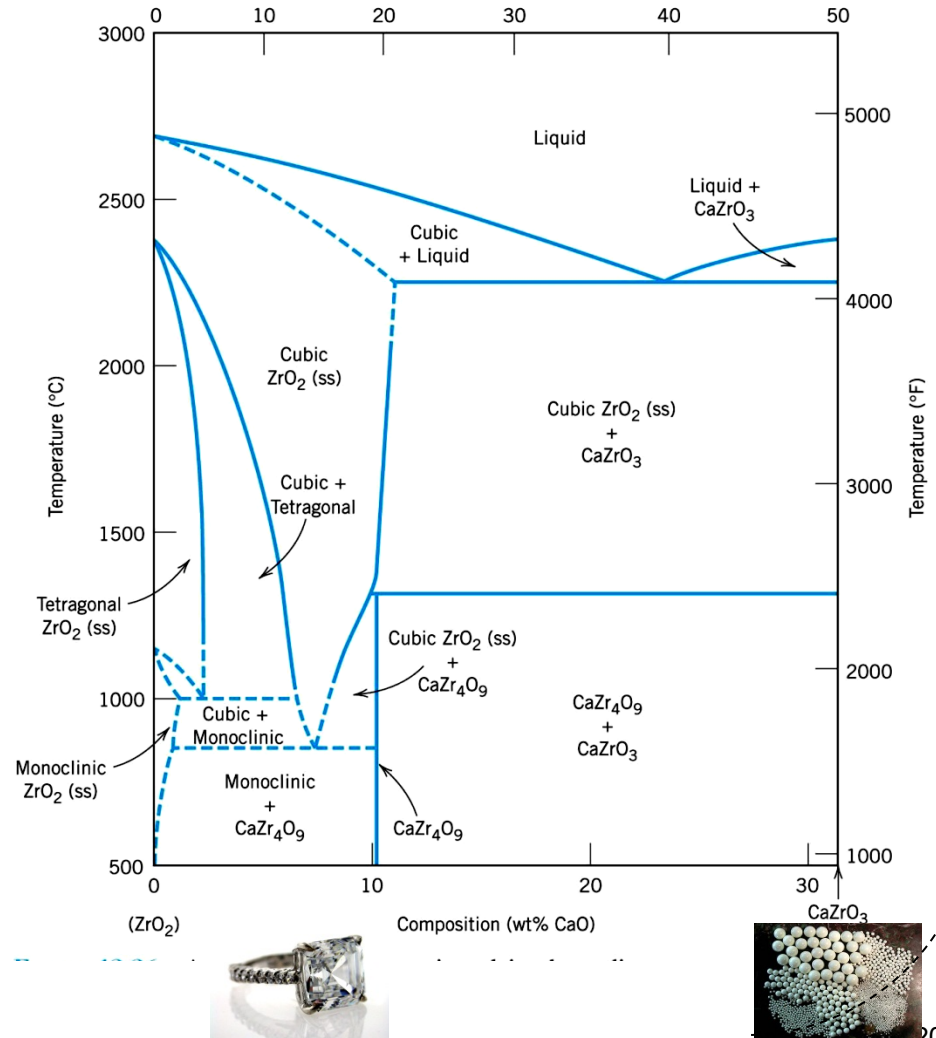
- Känt som zirconia – calcia
- Ren  $\text{ZrO}_2$  har tre olika faser
  - Den monoklina har stor skillnad i volym =>  $\text{ZrO}_2$ -komponenter förstörs lätt
- Om man adderar 3-7 vikt-% CaO bildas inte den monoklina fasen i praktiken





# Systemet $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$

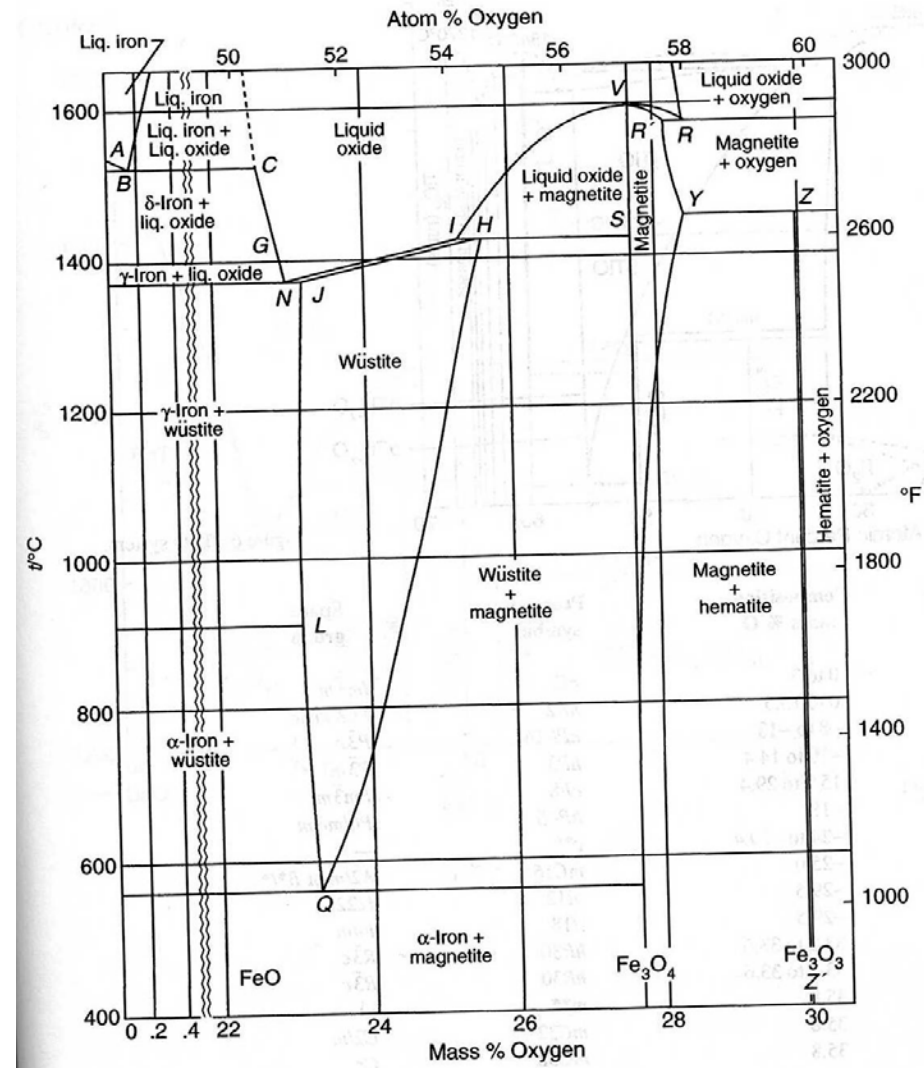
- Alltså kan  $\text{ZrO}_2$  stabiliseras med CaO
- Känt som "partiellt stabiliserad zirkonia", PSZ
- För andelar  $\text{CaO} > 7.9$  vikt-% eller andra stabiliserare hålls materialet helt i kubisk fas => "Fully stabilized zirkonia", FSZ





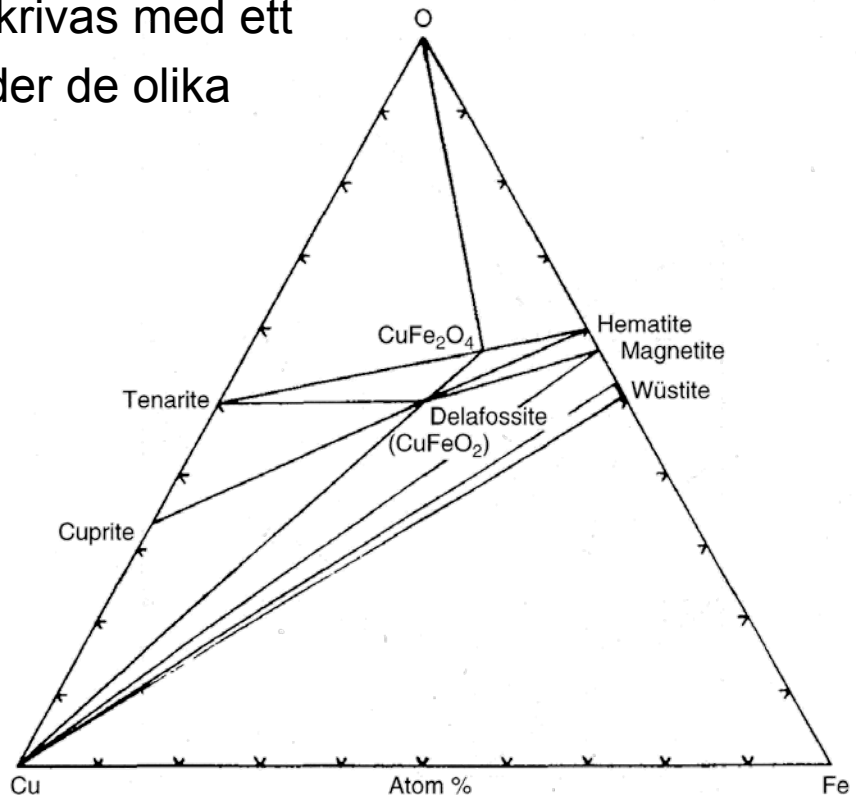
# Rost: systemet FeO

- Järnoxider är givetvis grundbeståndsdelen i rost
- Vid låga andelar O, upp till ungefär 23 vikt%, är rost i jämvikt en tvåfasblandning av rent Fe och:
  - Under  $\sim 580$  °C magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
  - I praktiken också ofta hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
  - Över det wüstit  $\text{FeO}$



# Systemet Fe-Cu-O

- Systemet Fe-Cu-O kan beskrivas med ett ternärt fasdiagram som binder de olika Fe-O-faserna med Cu
- Linjerna som binder de väldefinierade intermediära binära komponenterna med den tredje kallas **alkemader**
  - Dessa kan användas till att dela in diagrammet i mindre delar
  - T.ex. magnetit-alkemaden till det ternära systemet Fe-Cu-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



**Figure 2.20** Stable assemblages above 675°C for the system Cu-Fe-O. Reprinted, by permission, from *Phase Diagrams for Ceramists*, p. 30, Fig. 2136, 1969 Supplement. Copyright © 1969, The American Ceramic Society.



# Systemet $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

■ Ett ternärt diagram för en del av ett kvaternärt system (4 grundämnen)!

■ Behöver inte kunnas i detalj

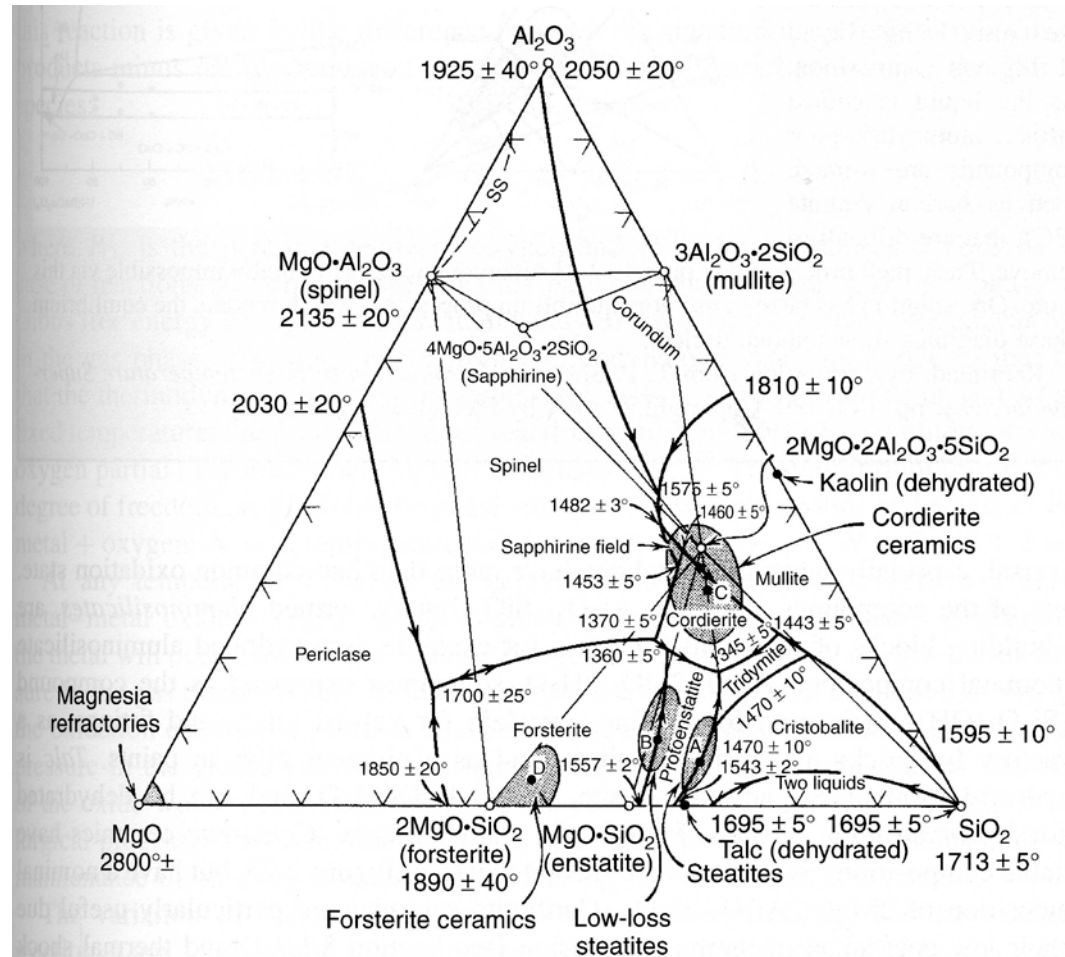


Figure 2.23 The  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  phase diagram. Temperatures are in  $^{\circ}\text{C}$ . From *Introduction to Ceramics*. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, Inc. This material is used by permission of John Wiley & Sons, Inc.