

HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

530117 MATERIALFYSIK VT 2016

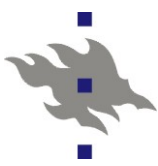
4. Kondenserade fasers termodynamik 4.1 Fasdiagram

[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



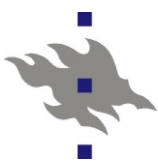
Grundläggande termodynamik

- Förändringen då ett system övergår från ett initialtillstånd till ett sluttillstånd betecknas med Δ :
 - Förändring i interna energin: ΔU
 - Förändring i totala energin ΔE , ΔE_k , ΔE_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** ($Q < 0$)
 - Extremt exempel: explosiva ämnen...
- I fasta ämnens termodynamik är inte de makroskopiska storheterna ΔE_k , ΔE_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 ojämvikt

- 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 τ :

$$t \gg \tau$$

- Dyliga 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 gränsyntans (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**



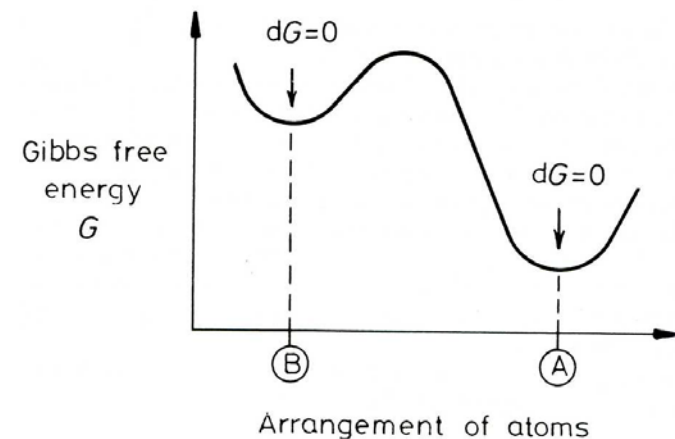
Betydelsen av Gibbs fria energi

- **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 μ 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**

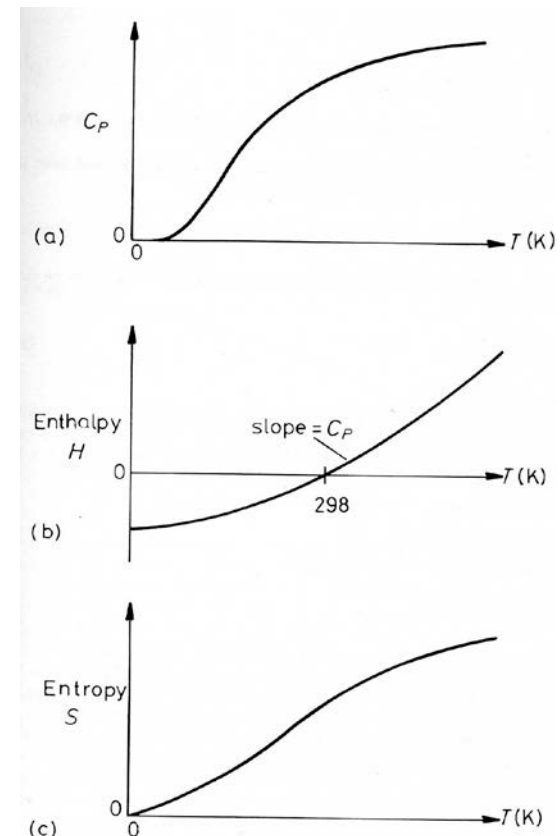


Temperaturberoendet av G

- Det första steget för att förstå fasdiagram är att förstå 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 ($dP=0$):

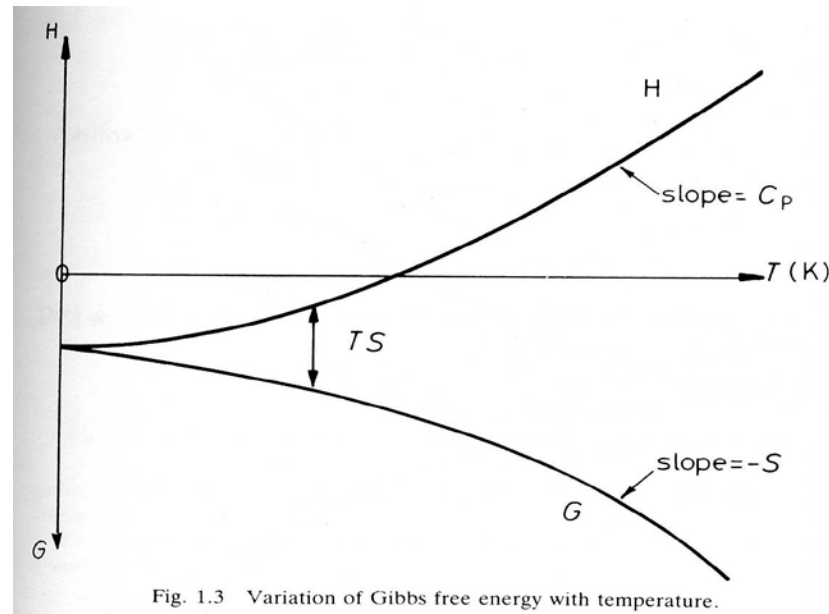
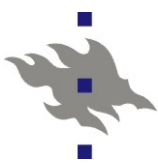


Fig. 1.3 Variation of Gibbs free energy with temperature.



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

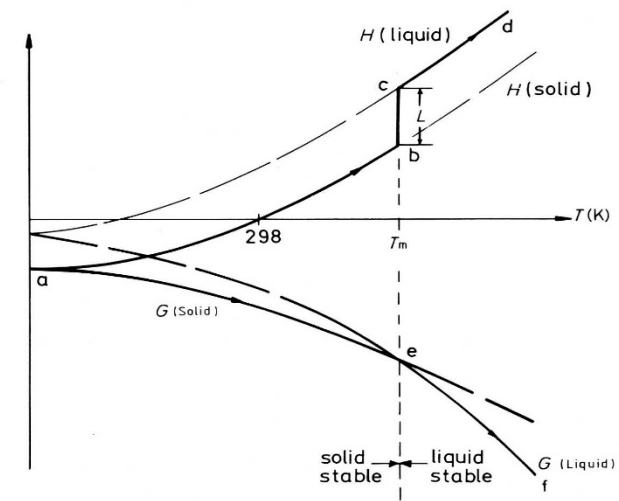


Fig. 1.4 Variation of enthalpy (H) and free energy (G) with temperature for the solid and liquid phases of a pure metal. L is the latent heat of melting. T_m the equilibrium melting temperature.



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 gränssytan
 - Jämvikt innebär inte att t.ex. atomer inte kunde utbytas över gränssytan, utan att makroskopiskt sett är gränssytan oföränderlig



Gibbs fasregel

- Vid jämvikt mellan två faser α och β 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 Φ 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 Φ 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

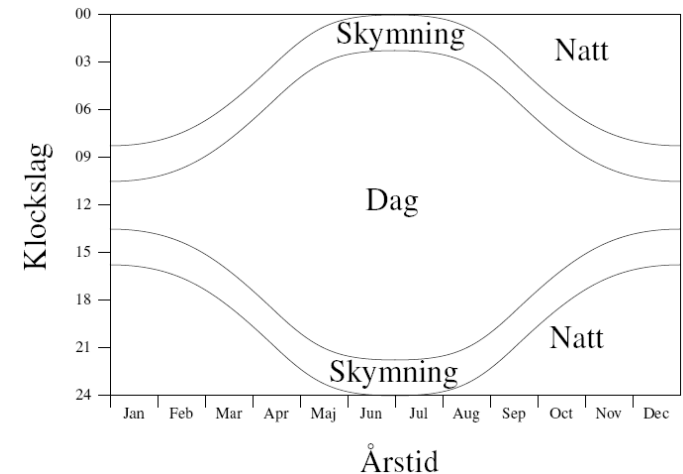
$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

- 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. Enkomponentsfasdiagram

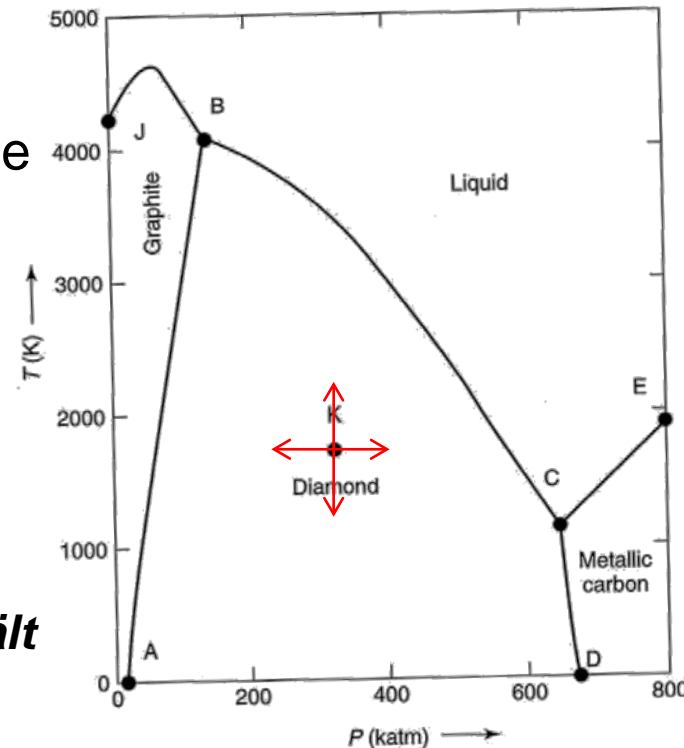
- I det helt allmänna fallet kan man med ett fasdiagram avse vilket som helst diagram där informationen anges som områden i en 2-dimensionell bild, där områdenas gränser avses hur något övergår till något annat
- För att ge ett (fånigt) exempel som är lätt att förstå, visas till höger längden av dag och natt nästan 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.

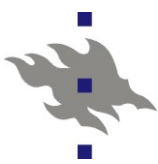




Fasdiagram och Gibbs fasregel

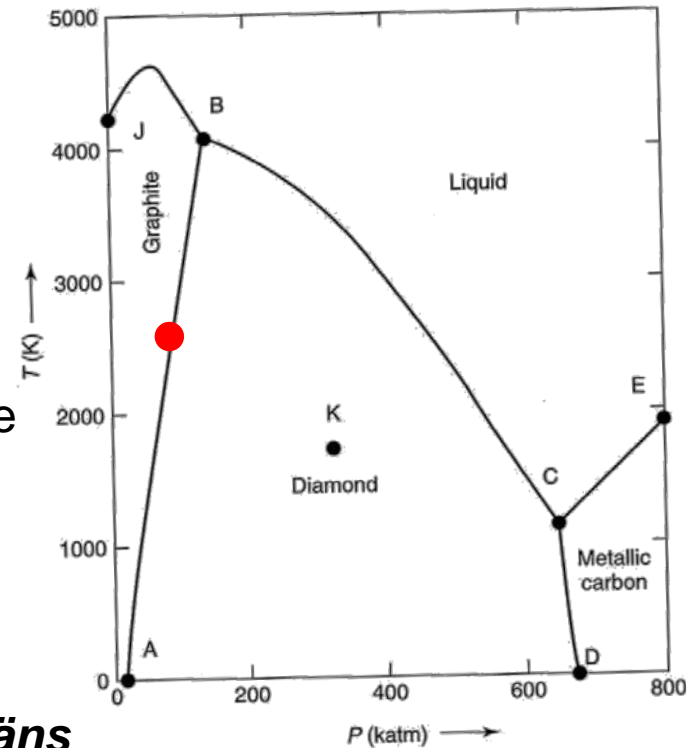
- Att det är vettigt att behandla faser i material med ett fasdiagram hänger direkt ihop med Gibbs fasregel
- Betrakta bifogade PT-fasdiagram för kol, ett enkomponentssystem: $C=1$
- Vi ser först på en enskild punkt K som antas vara inom ett enfasområde
 - Alltså är $\Phi=1$ och med fasregeln $F=1-1+2=2$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





Fasdiagram och Gibbs fasregel

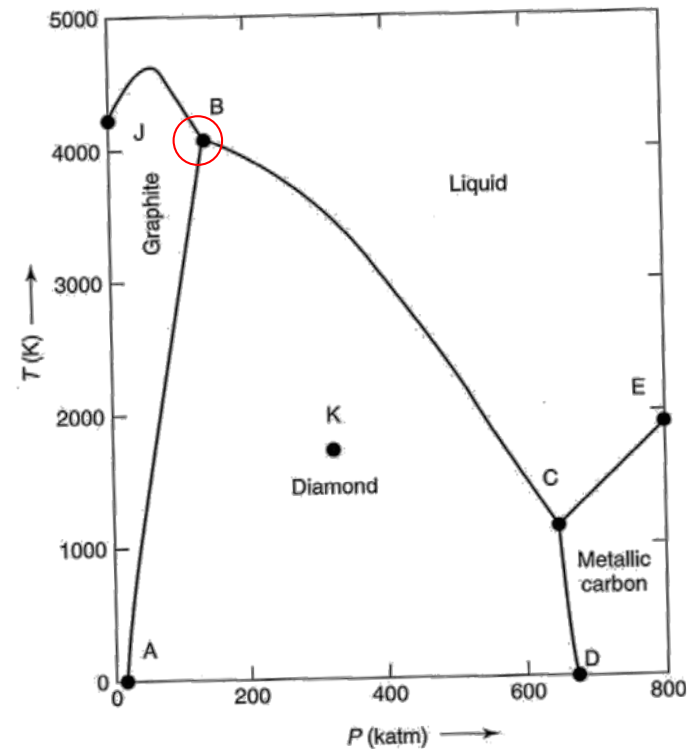
- Vi betraktar nu en punkt där grafit och diamant är i jämvikt
- Då är $\Phi=2$ och med fasregeln $F=1-2+2 = 1$
 - Alltså om T ändras, måste P också ändras för att fasjämvikt skulle bevaras. Detta innebär att det finns en **linje** i (T,P) -diagrammet som definierar området där de två faserna kan vara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





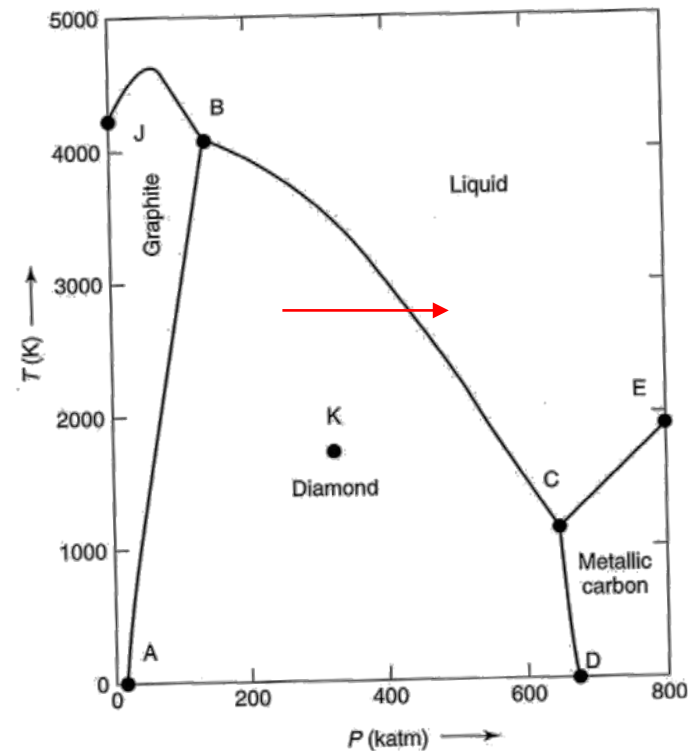
Relation till volymen per partikel

- 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 (samma som på Termofysik-kursen)
- Den anger alltså hur P ändras lokalt med T längs med en fasgräns, som funktion av volymförändringen vid gränsen, T och fastransitionens entalpiförändringen ΔH (latent värme L)
- Med att integrera över den, utgående från en känd punkt, kan man komma till övriga punkter längs med transitionslinjen

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

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

$$dg_1 = dg_2$$

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

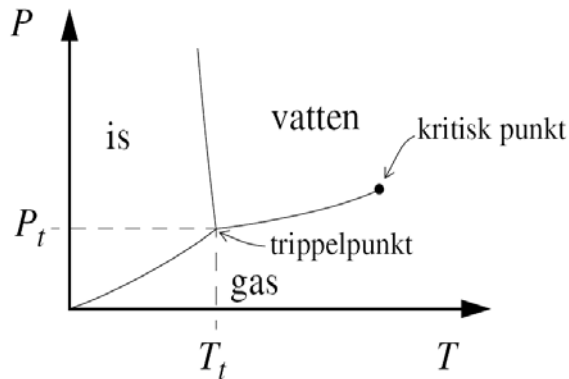
$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

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



Exempel på enkomponentsfasdiagram

- Det välkända diagrammet för vatten



- Fasdiagrammet för järn

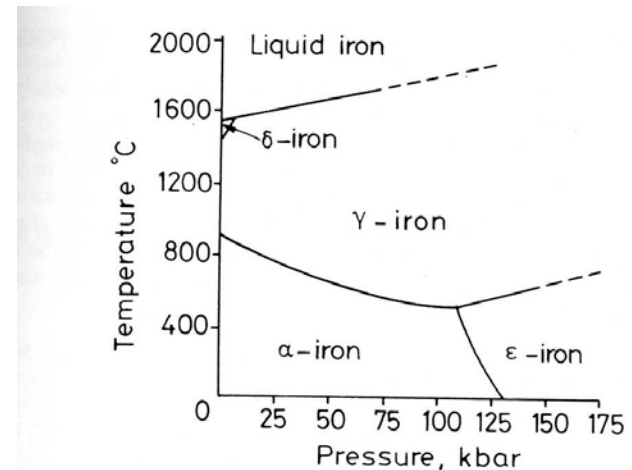
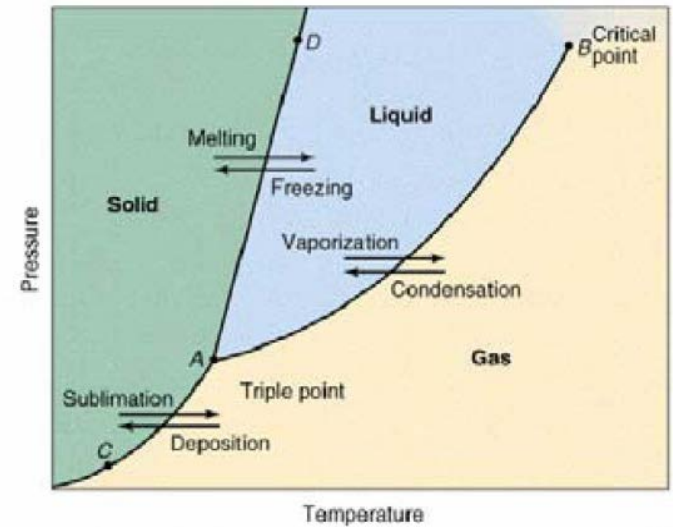
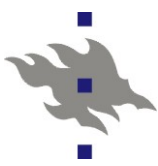
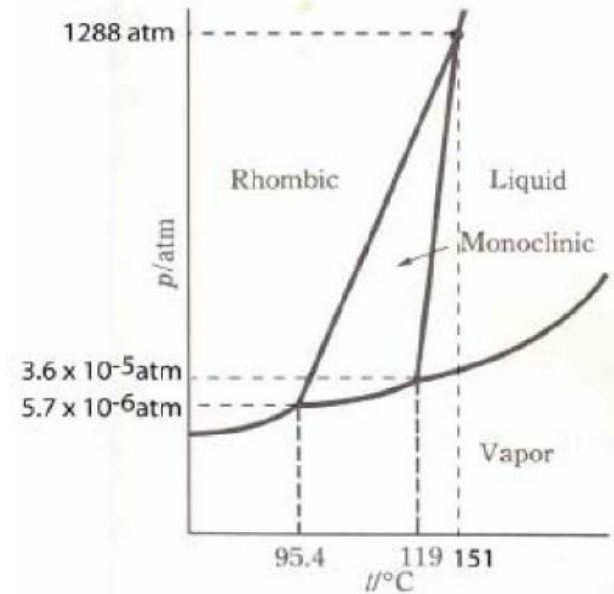


Fig. 1.5 Effect of pressure on the equilibrium phase diagram for pure iron.



Exempel på enkomponentsfasdiagram

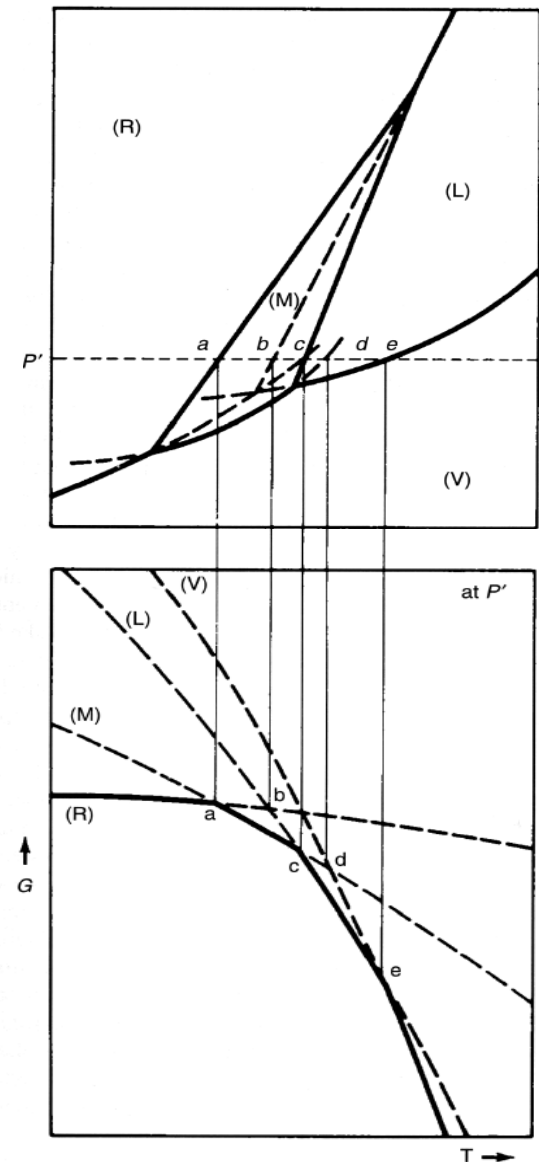
- Fasdiagrammet för svavel
- Här finns två olika kristallina faser: den monokliniska och rombiska





Fasdiagram och Gibbs fria energi

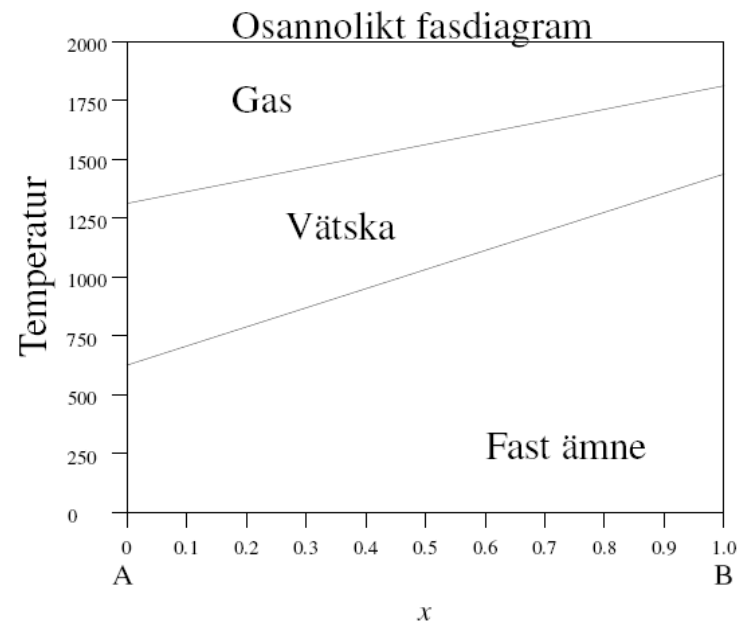
- Varje fas i ett fasdiagram måste motsvara ett minimum i Gibbs fria energi
- Därmed uppkommer t.ex. det komplicerade fasdiagrammet för svavel vid ett viss tryck P' från fria energier såsom visas till höger





4.1.3. Enkla tvåkomponentsfasdiagram

- Vi betraktar nu **binära (tvåkomponents) 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/mol-andel 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)

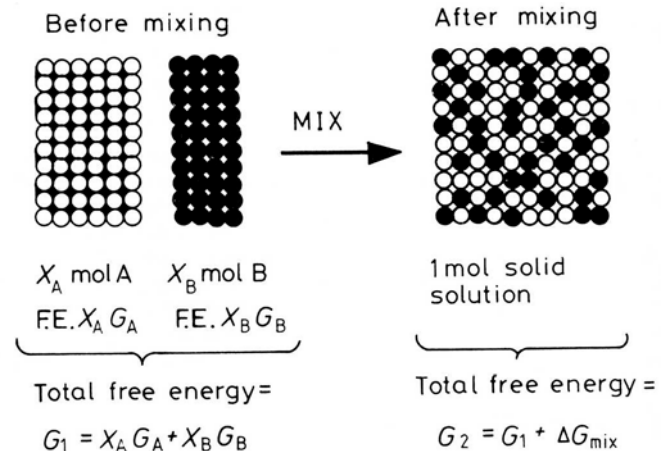
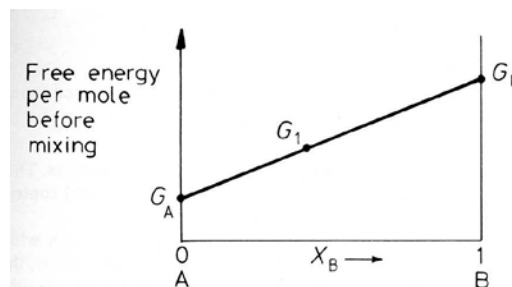


Fig. 1.7 Free energy of mixing.



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° etc. de fria ämnenas storheter, och $X_A + X_B = 1$
- De nya storheterna ΔH_{mix} , ΔS_{mix} och ΔG_{mix} avser alltså hur mycket blandningens energi och entropi avviker från den linjära approximationen

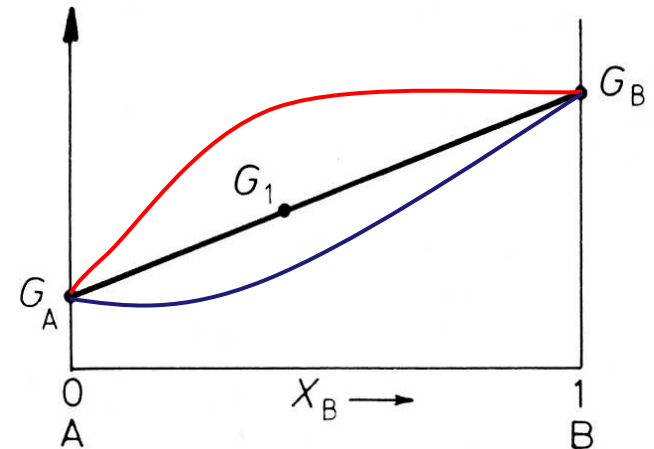


Blandningsentalpi

- 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 ΔG_{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")





Blandningsenergis komponenter: entropin

- Det blandade tillståndet har uppenbart en högre konfigurationsentropi än det ickeblandade
- Därmed innehåller ΔS_{mix} *åtminstone* en konfigurationell term ΔS_{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 ΔH_{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 ε_{AA} , ε_{AB} och ε_{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 ε som ett mått på hur mycket den blandade bindningsenergin avviker från medeltalet
- Ifall ε 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 ε 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 ε
 - $\varepsilon < 0$: exotermisk blandning
 - $\varepsilon > 0$: endotermisk blandning

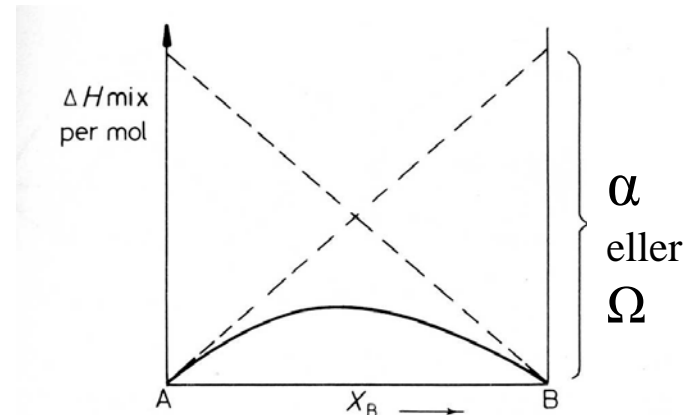
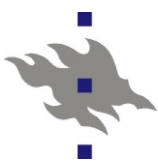


fig. 1.14 The variation of ΔH_{mix} with composition for a regular solution.



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

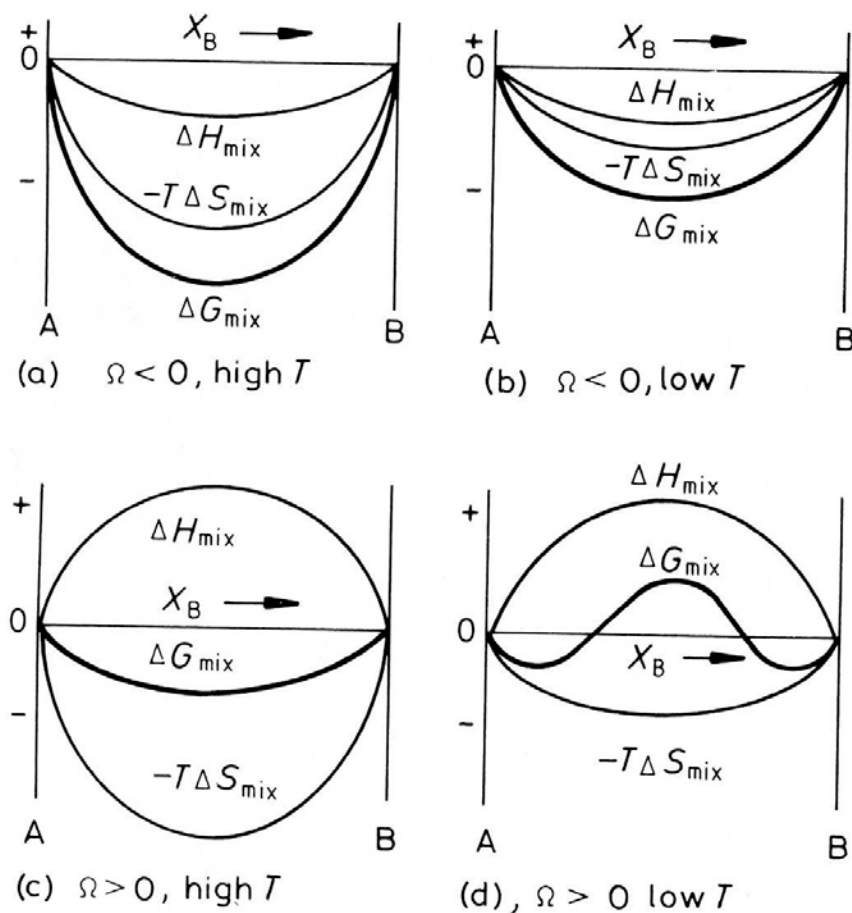
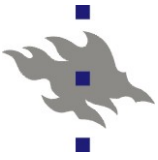


Fig. 1.15 The effect of ΔH_{mix} and T on ΔG_{mix} .

+ då $\Delta H_{mix} > 0$ är materialet ickeblandbart vid 0 K



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 α och β ?
- Snabb tänkt skulle allt vara homogent i fas α , och fria energin $G = G_0^\alpha$
- **Men:** tänk om istället det finns både fas α och β – vad händer då?
- Ifall vi har α_1 av α och β_1 av β -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 fassetparation!
 - Tangentkonstruktionen härleddes på termofysik-kursen men repeteras här

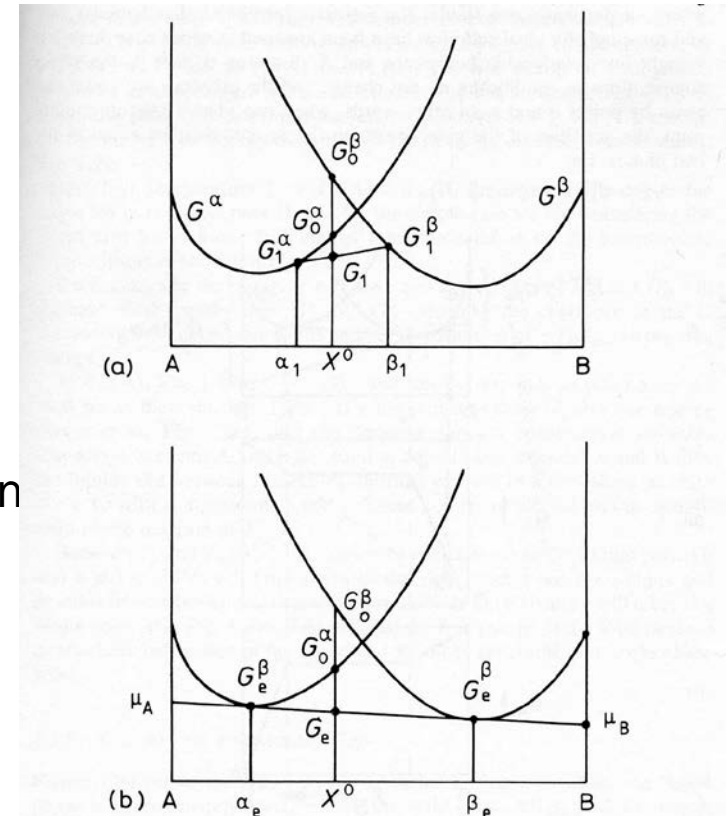


Fig. 1.27 (a) Alloy X^0 has a free energy G_1 as a mixture of $\alpha_1 + \beta_1$. (b) At equilibrium, alloy X^0 has a minimum free energy G_e when it is a mixture of $\alpha_e + \beta_e$.



Härledning av tangentkonstruktionen

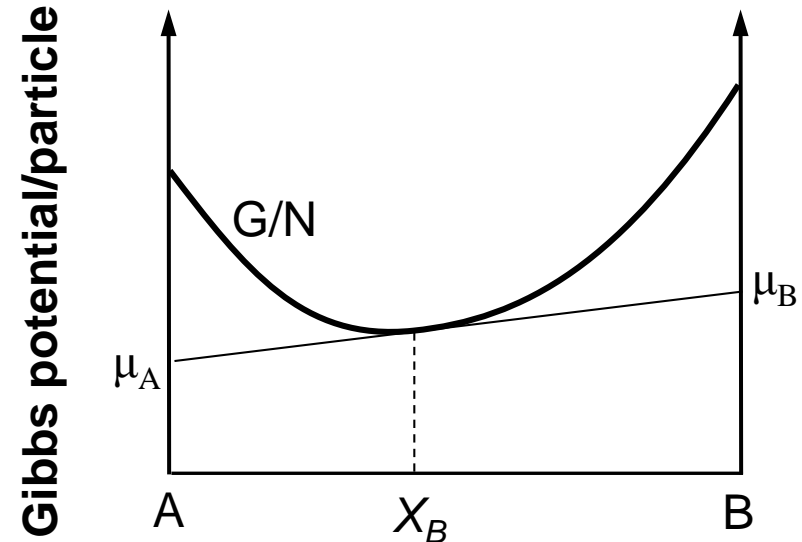
- Tangentkonstruktionen kan härledas på följande sätt
- De kemiska potentialerna μ är per definition Gibbs potential/partikel: $\mu = G/N$
 - Detta är en atomär storhet – varje atom har ett eget värde på μ
- Direkt ur definitionen får man med derivering

$$dG = \mu_A dN_A + \mu_B dN_B$$

- Betrakta nu Gibbs-potentialen vid den specifika koncentrationen X_B . Vid denna gäller uppenbart (jfr. grafen)

$$G/N = \mu_A X_A + \mu_B X_B$$

Uppgradering, ej på de inbandade videorna





Härledning av tangentkonstruktionen

Uppgradering, ej på de inbandade videorna

- Med att derivera denna ekvation fås

$$dG/N = \mu_A dX_A + \mu_B dX_B$$

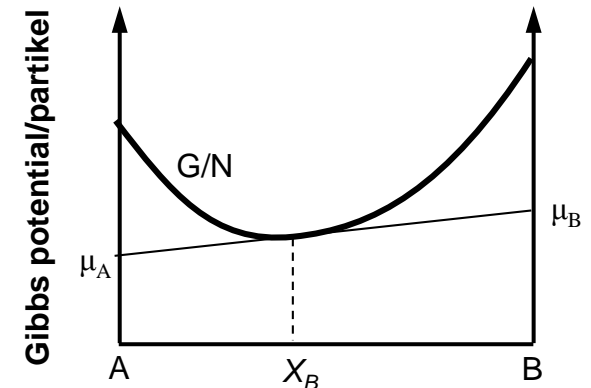
- Men å andra sidan är ju $X_A + X_B = 1$ så $dX_A = -dX_B$. .
Med att sätta in detta i förra ekvationen och dividera får man:

$$\frac{dG/N}{dX_B} = \mu_B - \mu_A$$

- Om man nu betraktar hela intervallet $\Delta X_B = 1$ fås för ändringen i G över hela intervallet

$$\Delta G/N = \mu_B - \mu_A$$

- Detta visar att kemiska potentialerna för de enskilda grundämnena A och B vid koncentrationen X_B fås som ritat i bilden

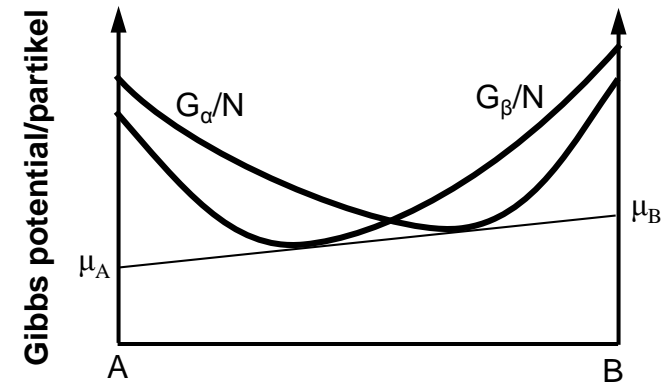
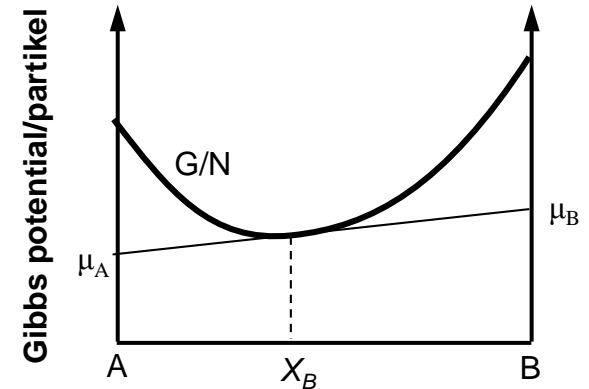




Härledning av tangentkonstruktionen

- Vad händer nu om vi har två skilda faser med olika Gibbs potential?
- Per definition för att ha jämvikt mellan faserna måste atomernas kemiska potential vara samma i de två faserna (annars skulle ju atomer i ena fasen flyta över till den andra tills jämvikt har nåtts)
- Detta betyder att för att de två faserna skall vara i jämvikt, måste de ha samma tangent, som skär vänstra och högra y-axeln i samma punkter μ_A och μ_B
- Detta är **tangentkonstruktionen**

Uppgradering, ej på de inbandade videorna

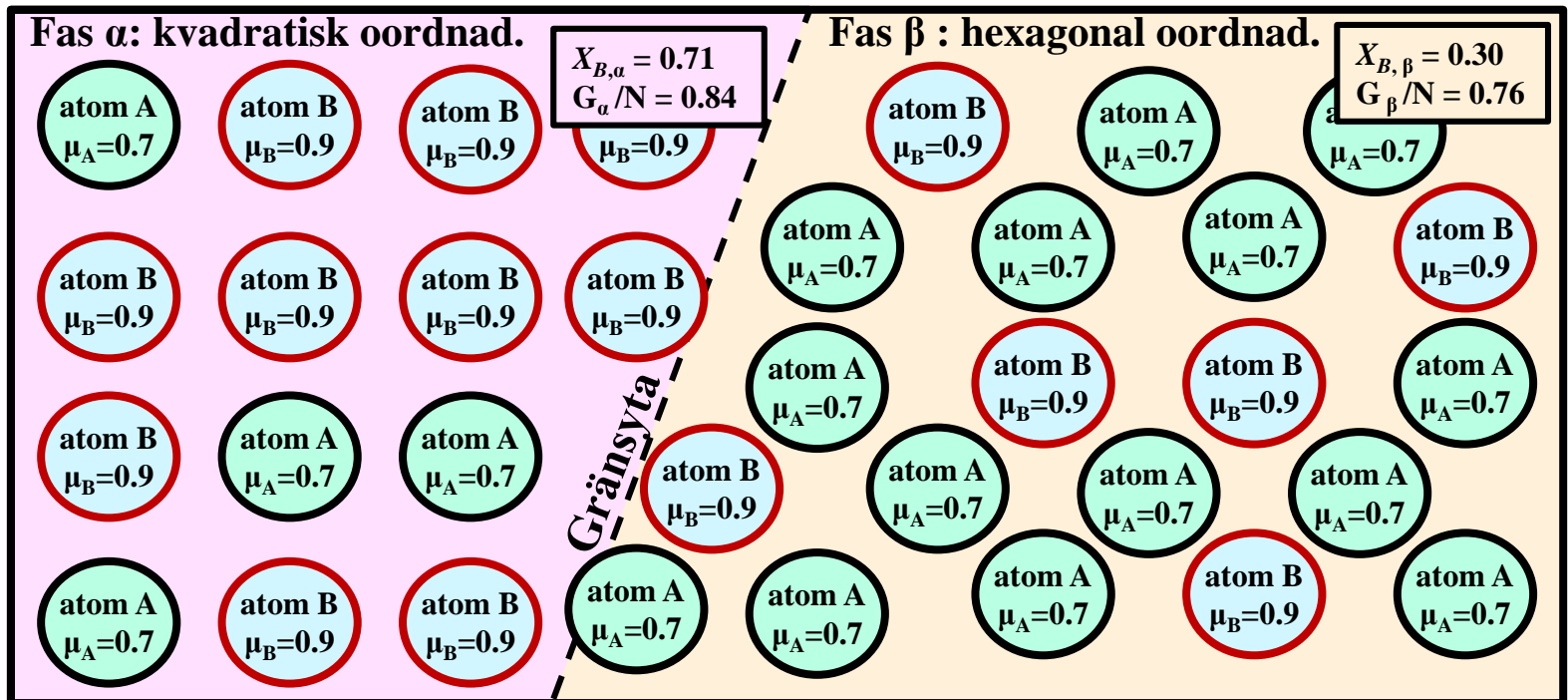
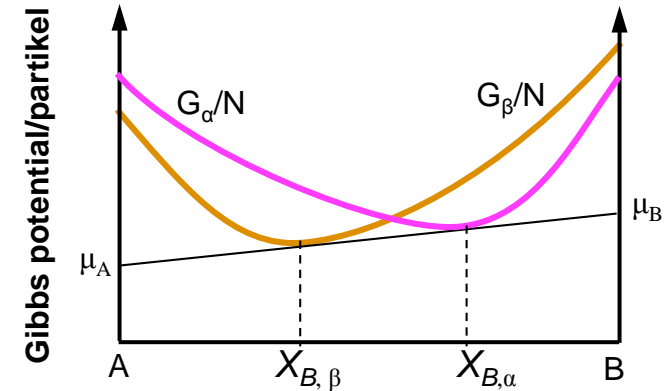




Härledning av tangentkonstruktionen

Uppgradering, ej på de inbandade videorna

- Vi illustrerar ännu tangentkonstruktionen med en graf över vad detta skulle betyda på atomnivå för två faser i två dimensioner:





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

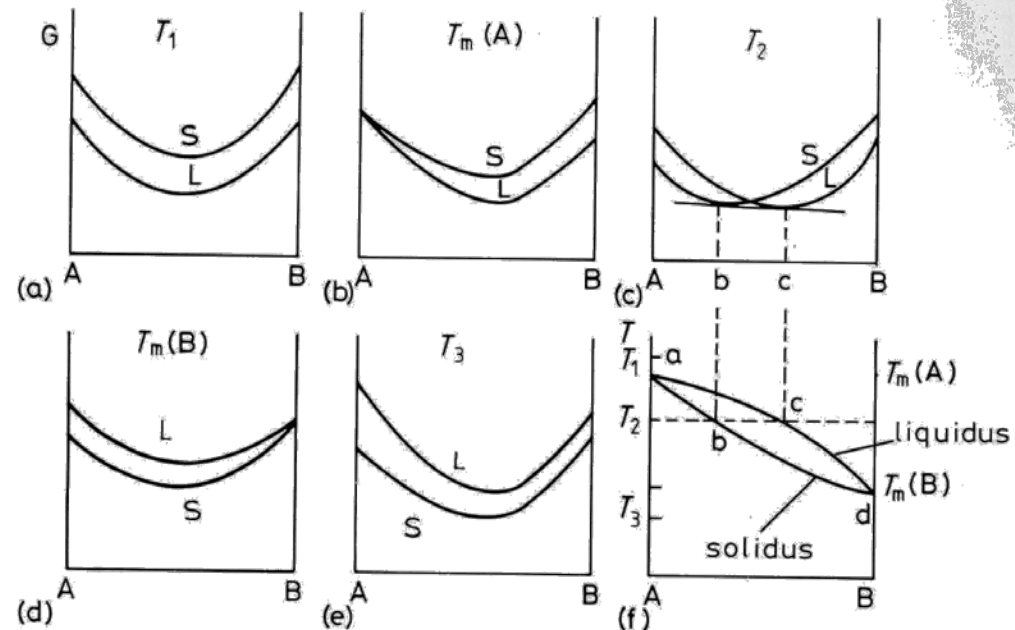
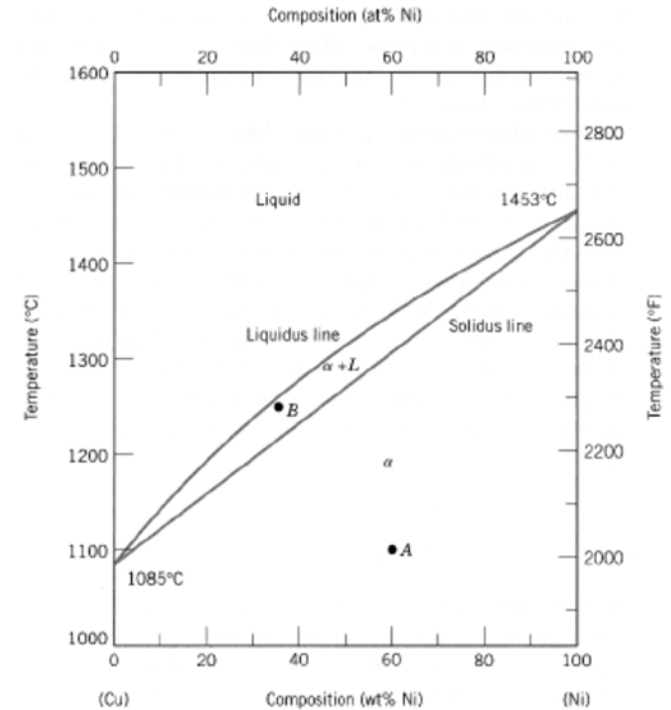


Fig. 1.29 The derivation of a simple phase diagram from the free energy curves for the liquid (L) and solid (S).



Exempel: systemet Cu-Ni

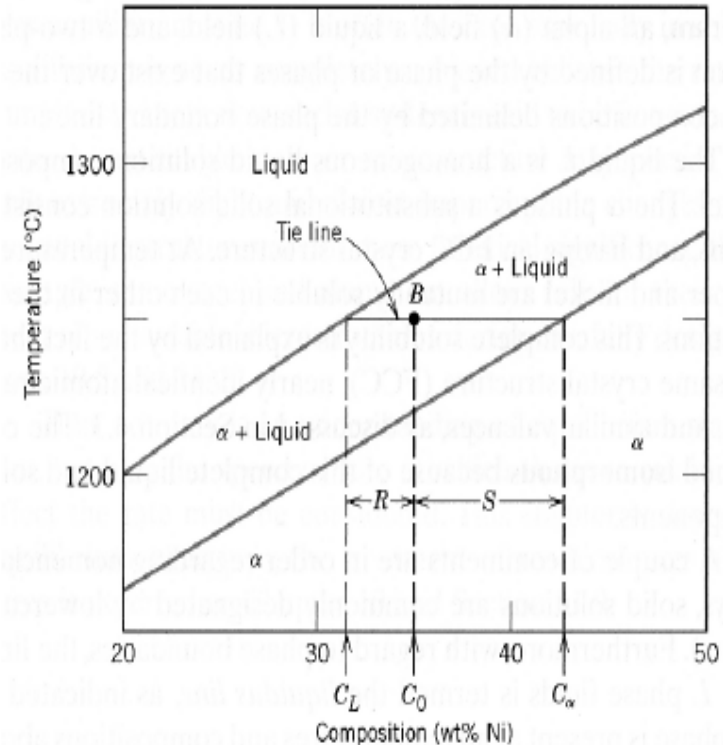
- Verkligt exempel: Cu-Ni
- Övre delen är en helt blandad 'normal' vätska (L)
- Nedre delen är den så kallade α -fasen, där Cu och Ni är slumpmässigt blandade i FCC-gitterstruktur
 - En dylik fas där två olika ämnen är helt blandade kallas **isomorf**.
- Dessa är båda enkla enfasområden (eng. "single phase").
- Men mellanområdet är ett tvåfasområde där vätska (L) och (α) 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.



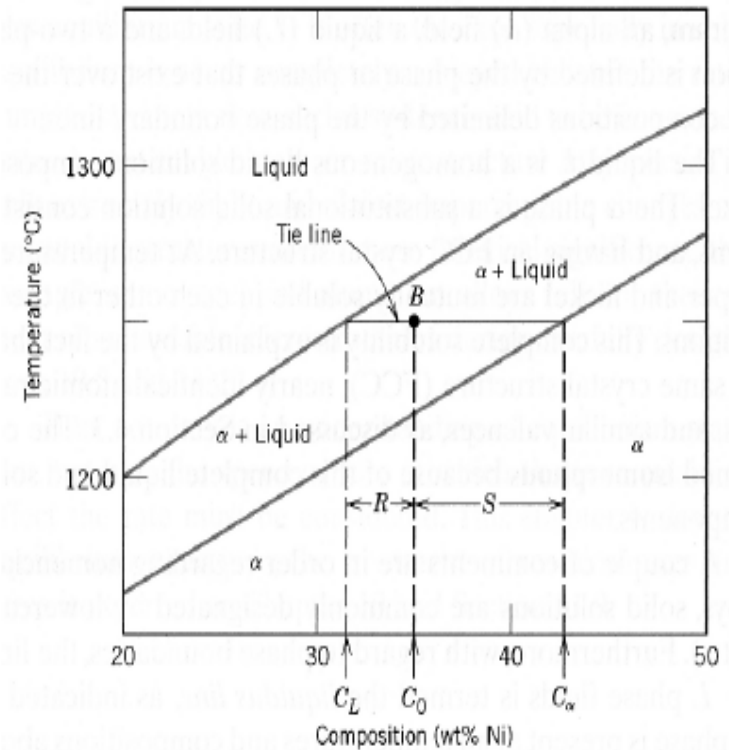


Hävstångsregeln

- Detta är en direkt följd av tangentkonstruktionen

- Därmed består i exempelfallet punkt B av en blandning av:

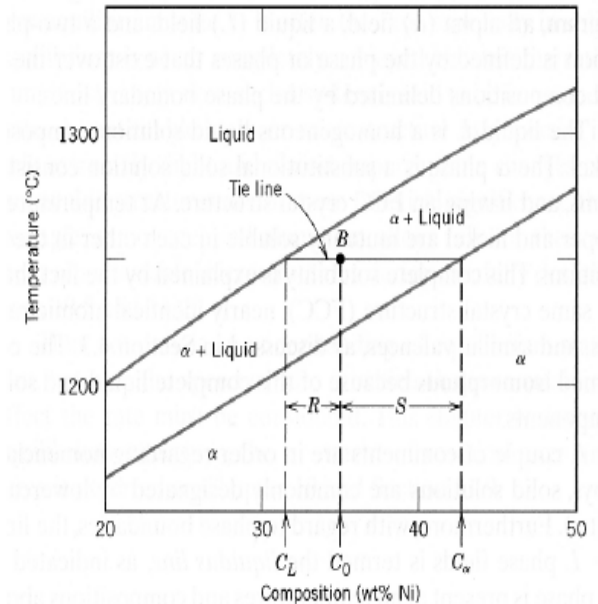
- (L med 31.5 vikt-% Ni och 68.5 vikt-% Cu) +
- (α med 42.5 vikt-% Ni och 57.5 vikt-% Cu)





Hävstångsregeln

- Men detta berättar inte ännu hur mycket det finns av L respektive α
- 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_α :

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

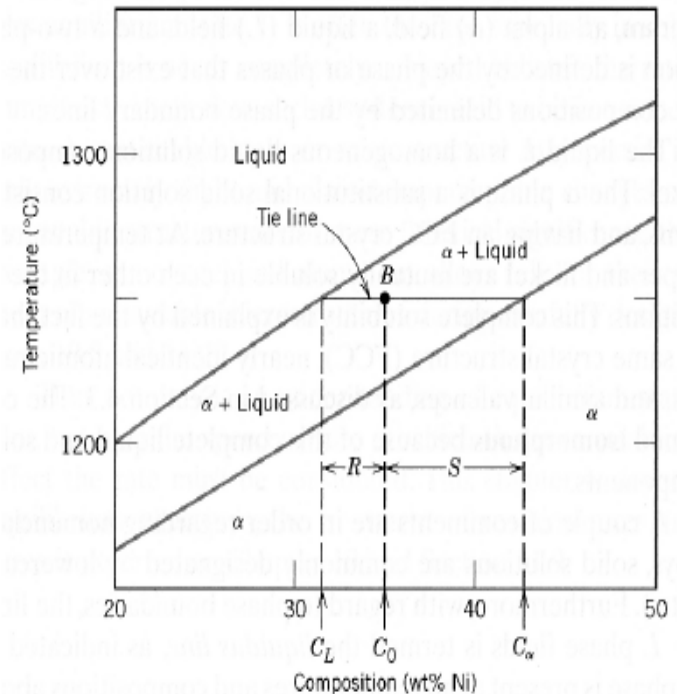
$$W_\alpha = \frac{R}{R+S} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}$$

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-% (α 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

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

materialet är helt blandbart vid alla koncentrationer.

■ Nu skall vi se på mer komplicerade fall

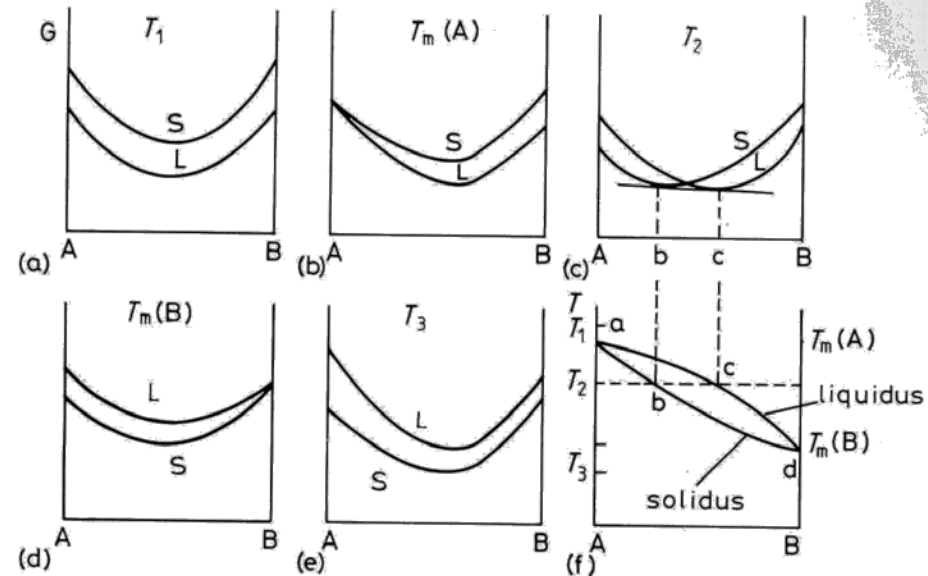


Fig. 1.29 The derivation of a simple phase diagram from the free energy curves for the liquid (L) and solid (S).



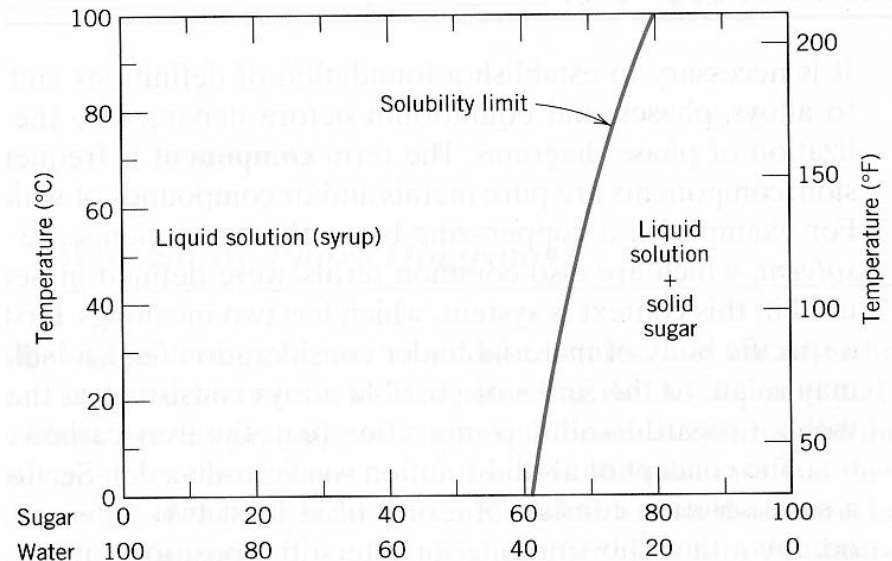
Homogena vs. heterogena faser

- 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

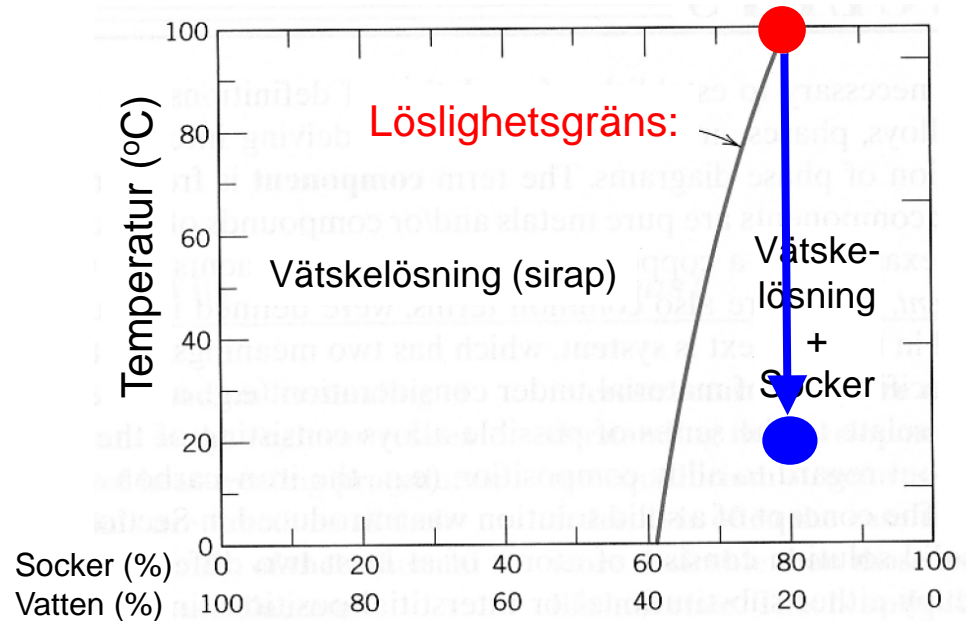
- Ett vardagligt exempel (som man lätt kan testa i sitt hemkök) är systemet socker-vatten ($C_{12}H_{22}O_{11}$ i H_2O). Här är fasdiagrammet för det i temperatur-området 0 - 100 °C.
- Till vänster har man alltså den homogena socker-vatten-lösningen (kan även kallas **sirap**).
- Till höger har man tvåfas-området
- 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



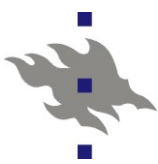
- Kyl ner till rumstemperatur
- Nu är vi alltså ovanom löslighetsgränsen
- Ung. 20% av sockret borde separeras!
 - Hävstångsregeln gäller



Parentes: separering av socker ur vattnet

- Så sker också!
 - Enligt ett mindre 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 ~ 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 => 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

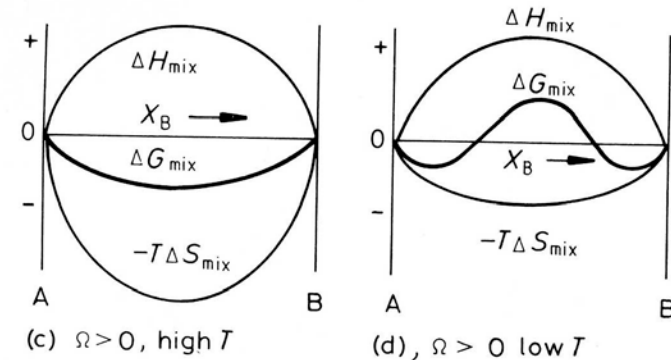
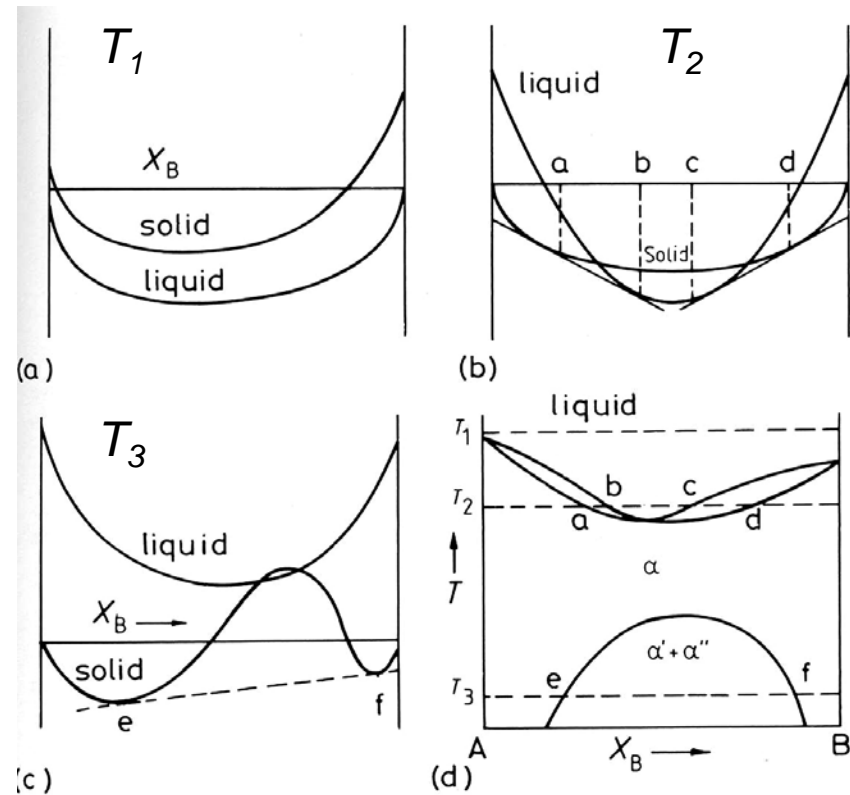


Fig. 1.15 The effect of ΔH_{mix} and T on ΔG_{mix} .



Fasdiagram för svagt positiv ΔH_{mix}

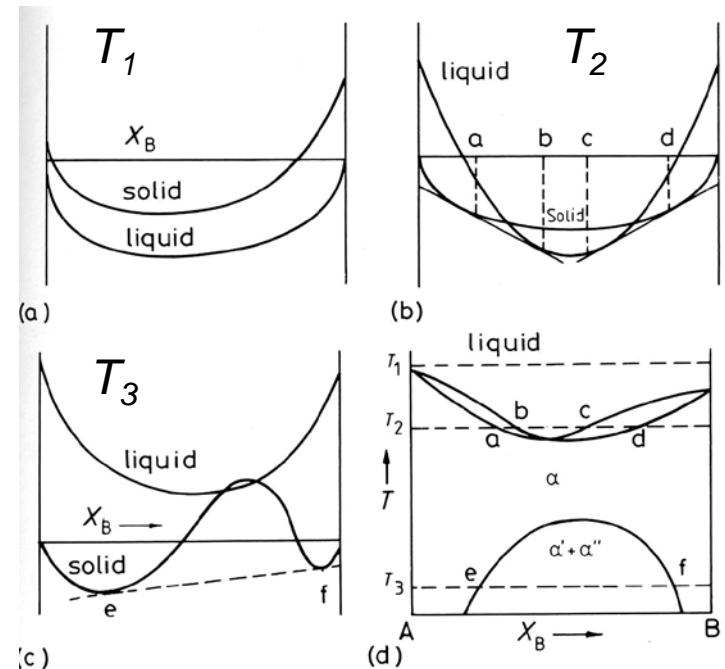
- Därmed kan man härleda ett fasdiagram på så sätt som illustreras till höger
- (a): hög T: $\Delta G_{mix, liq} < \Delta G_{mix, sol}$ överallt \Rightarrow smulten överallt
- (b): intermediär T: ΔG_{mix} -kurvorna korsar varandra. Men p.g.a. att $\Delta H_{mix} > 0$ minskar ΔG_{mix} svagare i mitten, 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!

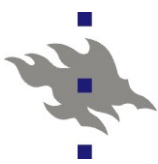




Fasdiagram för svagt positiv ΔH_{mix}

- Betrakta fall (c) vidare: vi får alltså spontan 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) i bilden) 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 färskatomnivå datorsimuleringar

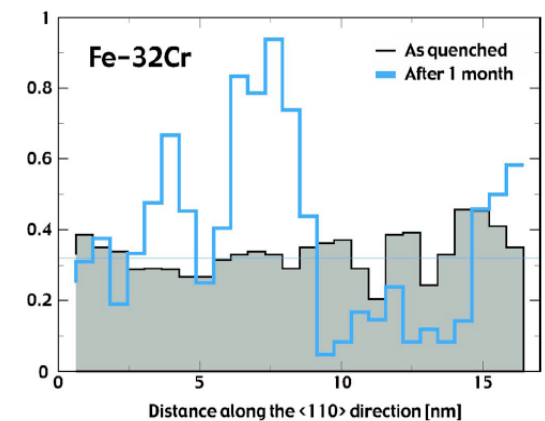
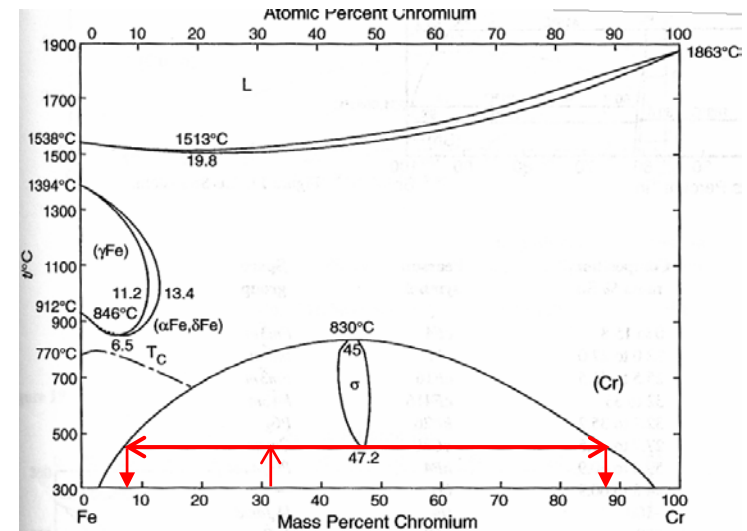
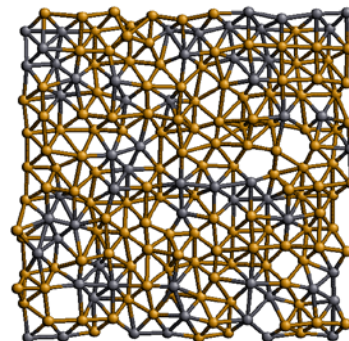


FIG. 5. (Color online) Cr concentration profile along the $\langle 110 \rangle$ direction in initially random Fe-10Cr and Fe-32Cr aged at 740 K [Olsson et al, PRB **72**, 214119 2005]



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 har ett maximum redan vid stora temperaturer, före blandningsluckan. Då uppkommer ett fasdiagram på följande sätt:

- (Förklaras under föreläsningen)

- Notera den speciella rollen av T_4

- Diagram av denna typ kallas **eutektiska fasdiagram**

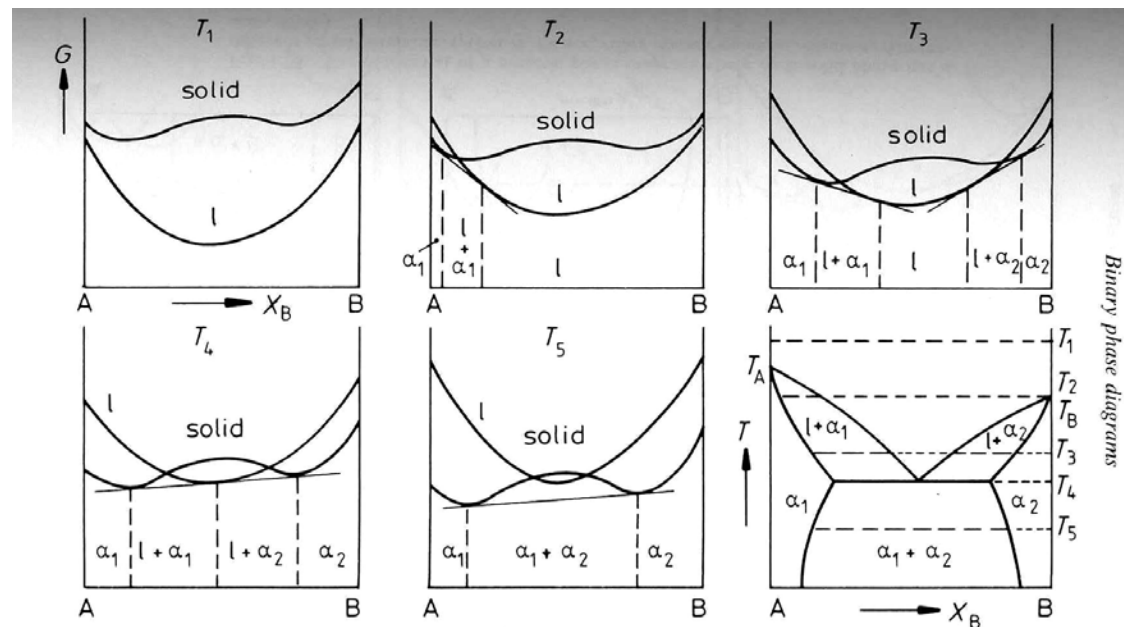


Fig. 1.32 The derivation of a eutectic phase diagram where both solid phases have the same crystal structure. (After A.H. Cottrell, *Theoretical Structural Metallurgy*, Edward Arnold, London, 1955, © Sir Alan Cottrell.)



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

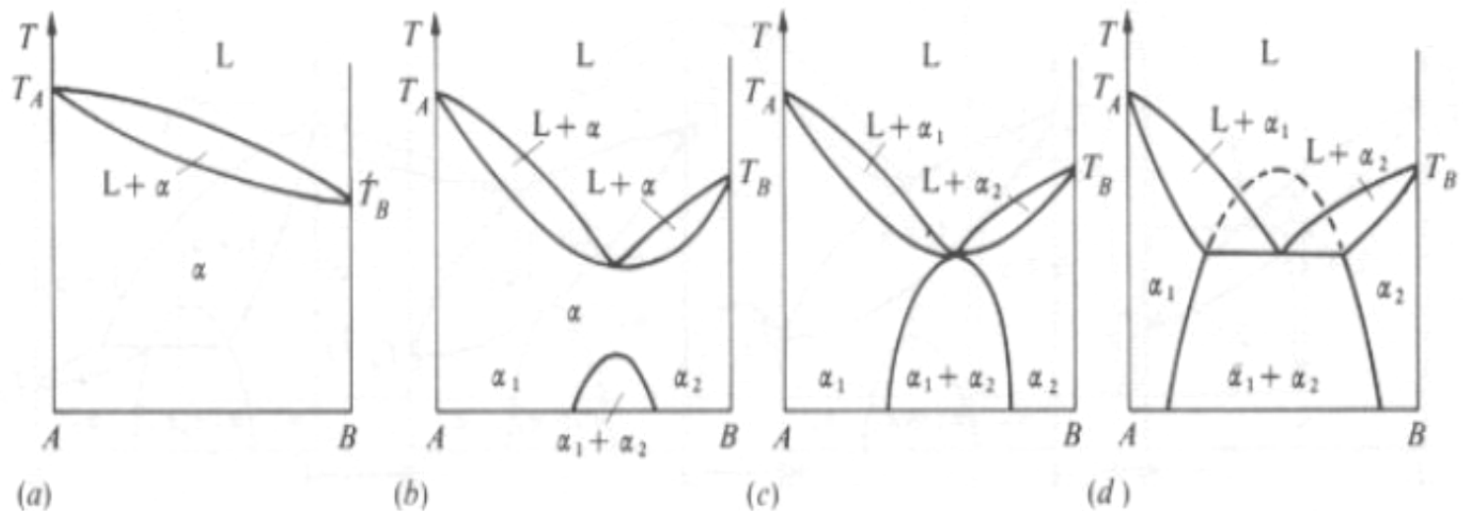


Fig. 5.12. Changes in the phase diagram from (a) to (d) with increasing ε , i.e. increasing energy of mixing $E^M > 0$.



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 varandra, 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 beskrivs ovan.

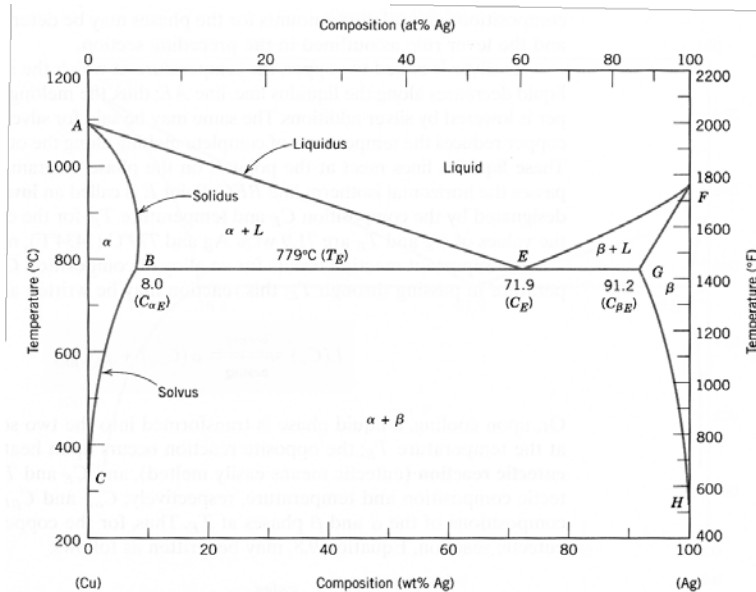
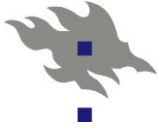


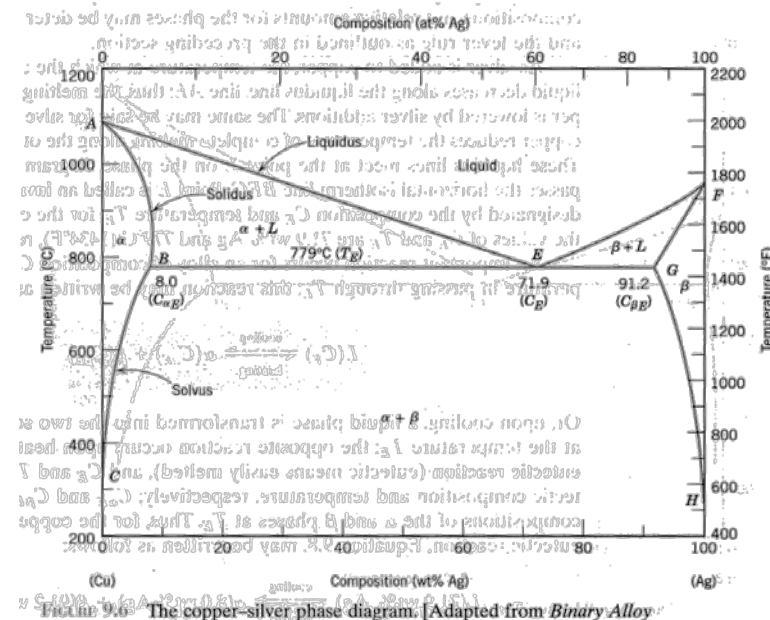
FIGURE 9.6 The copper-silver phase diagram. [Adapted from *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 1, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.]

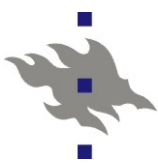


Egenskaper hos eutektiska diagram

- 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.





Lösligheten vid små koncentrationer

- Löslighetens temperaturberoende för icke-lösliga 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]:

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

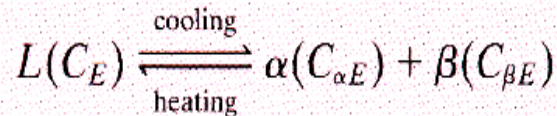
där ΔS_B är löslighetsentropin och Q löslighetsentalpin

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

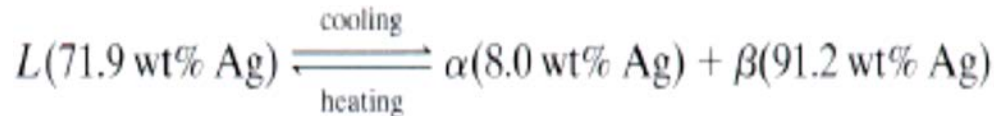


Egenskaper hos eutektiska diagram

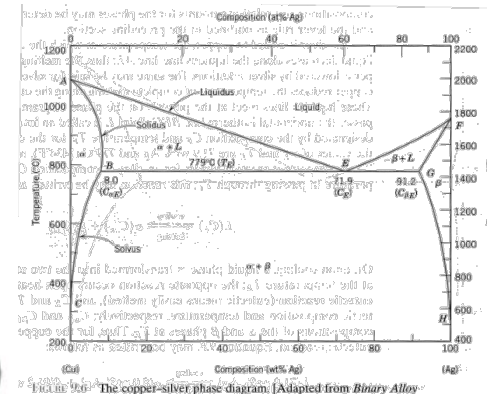
- Om man kyler ner en vätska med $c = C_E$, kommer man enligt hävstångsregeln då vid T_E att bilda en fast fas $\alpha + \beta$, där α -fasen har 8 vikt-% Ag och β -fasen har 91.2 vikt-% Ag (och vice versa för Cu).
- Detta är känt som den **eutektiska reaktionen** och kan uttryckas med formeln



eller specifikt för Cu-Ag-exempelsystemet



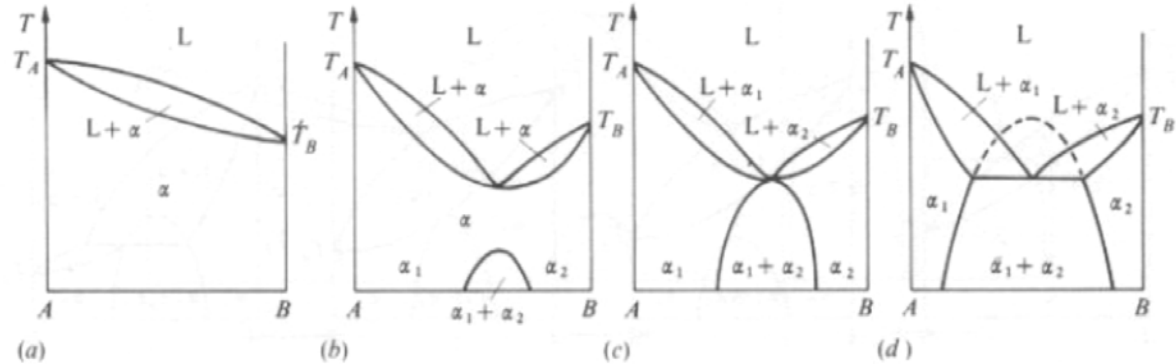
- Den eutektiska punkten är samtidigt den enda temperaturen i systemet vid vilken man kan direkt övergå från en helt smält till en helt fast fas.



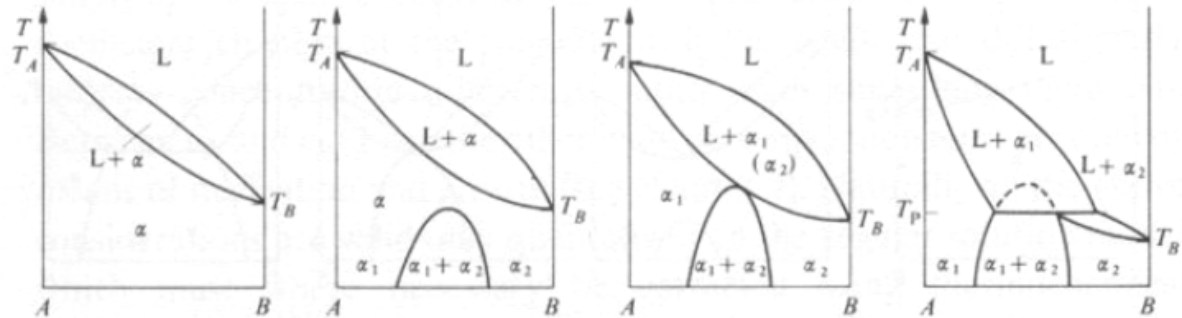


Eutektiska diagram för stora skillnader i smältpunkt

- 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-kurvor att beakta

- Vid $X_A=0$ har α den lägsta energin, vid $X_A=1$ har β

- (Förklaras under föreläsningen)

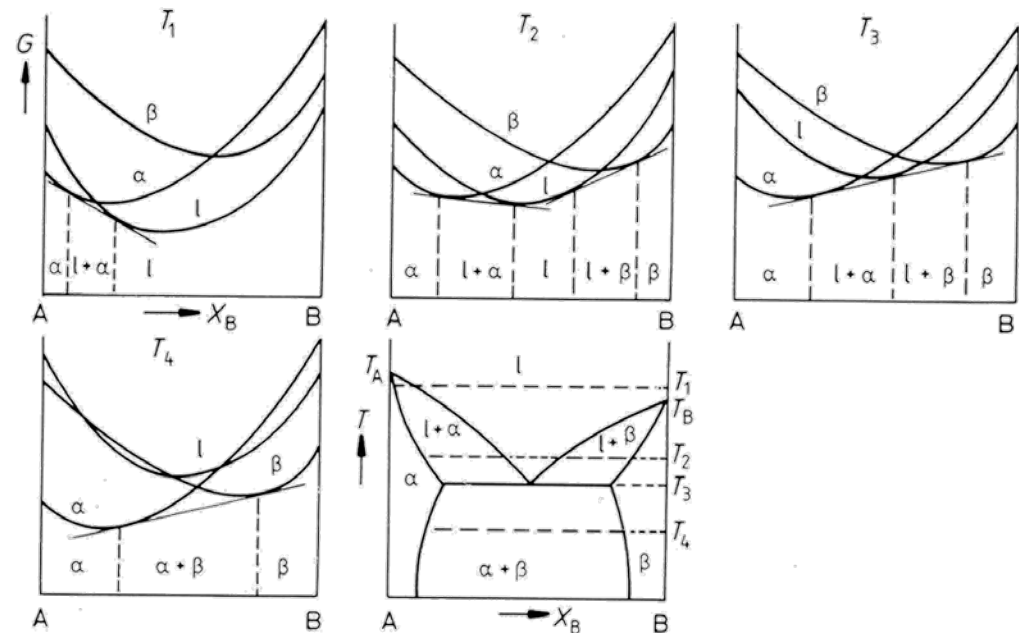


Fig. 1.33 The derivation of a eutectic phase diagram where each solid phase has a different crystal structure. (After A. Prince, *Alloy Phase Equilibria*, Elsevier, Amsterdam, 1966.)



Fasdiagram med intermediära faser

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

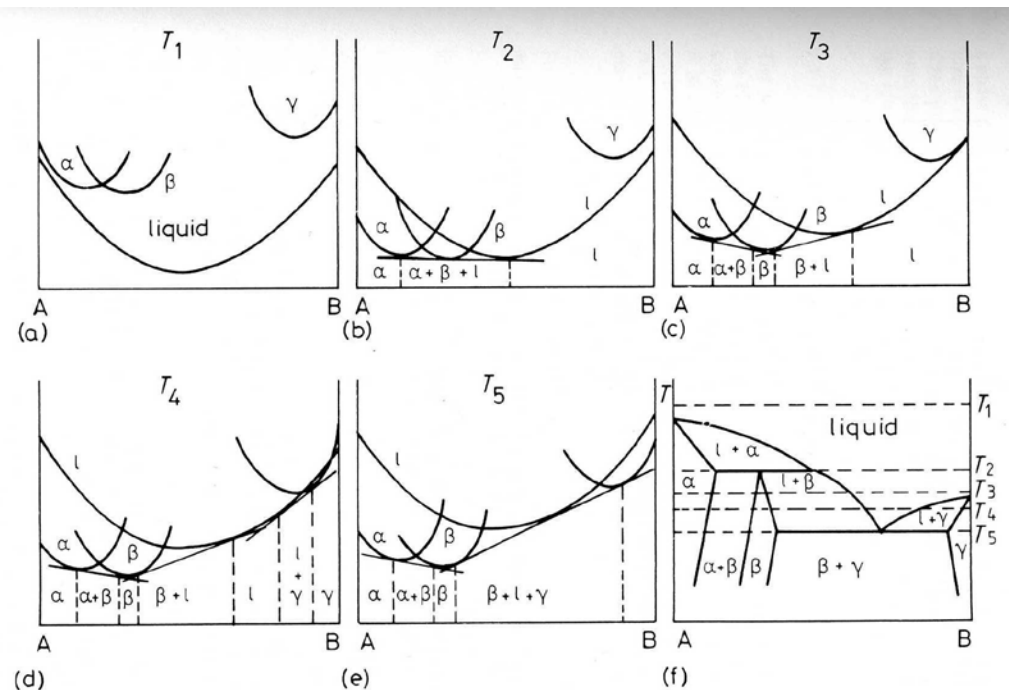
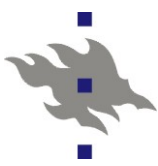
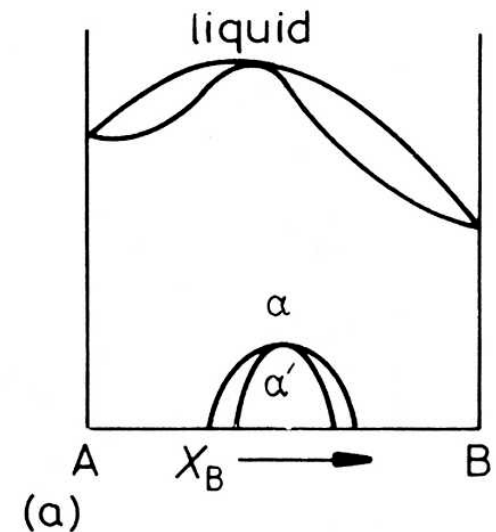


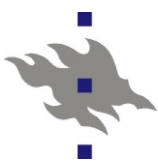
Fig. 1.34 The derivation of a complex phase diagram. (After A.H. Cottrell, *Theoretical Structural Metallurgy*, Edward Arnold, London, 1955. © Sir Alan Cottrell.)



Fasdiagram för svagt negativ ΔH_{mix}

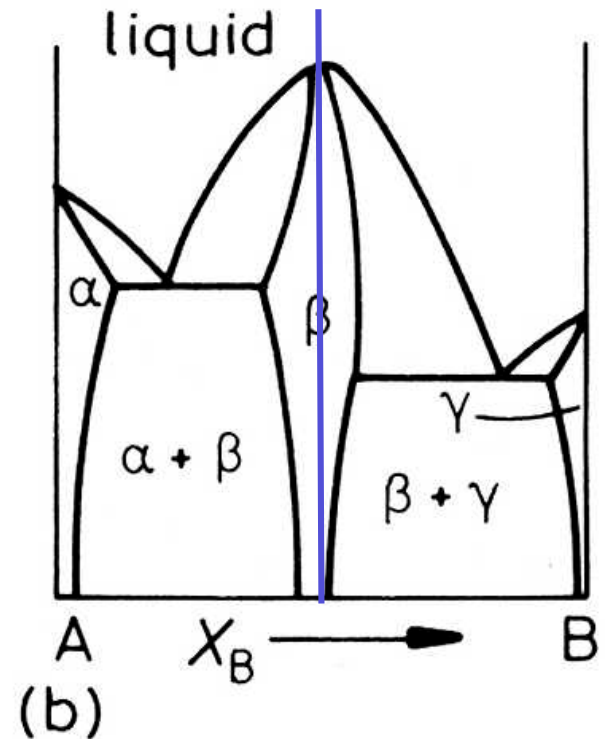
- Ifall ΔH_{mix} lite < 0 , d.v.s. materialet vill forma en legering, händer två saker:
 - Smältpunkten ökar mellan de fria grundämnena, för att bindningen är starkare
 - liquidus och solidus-mellanområdet uppkommer igen av samma orsak som för svagt positiv ΔH_{mix}
- $\Delta H_{mix} < 0$ kan leda till någon ordnad fas α' , som kan existera vid låga temperaturer
 - Vid högre gör entropitermen TS att fasen blir slumpmässigt ordnad
- Den ordnade fasen får ett eget blandat $\alpha + \alpha'$ tvåfasområde kring sig

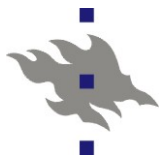




Fasdiagram för starkt negativ ΔH_{mix}

- 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
- Fasdiagrammet kan förstås som om man tänker sig att β -fasen vore ett eget grundämne, och sedan forma två skilda eutektiska diagram till α och γ





Exempel

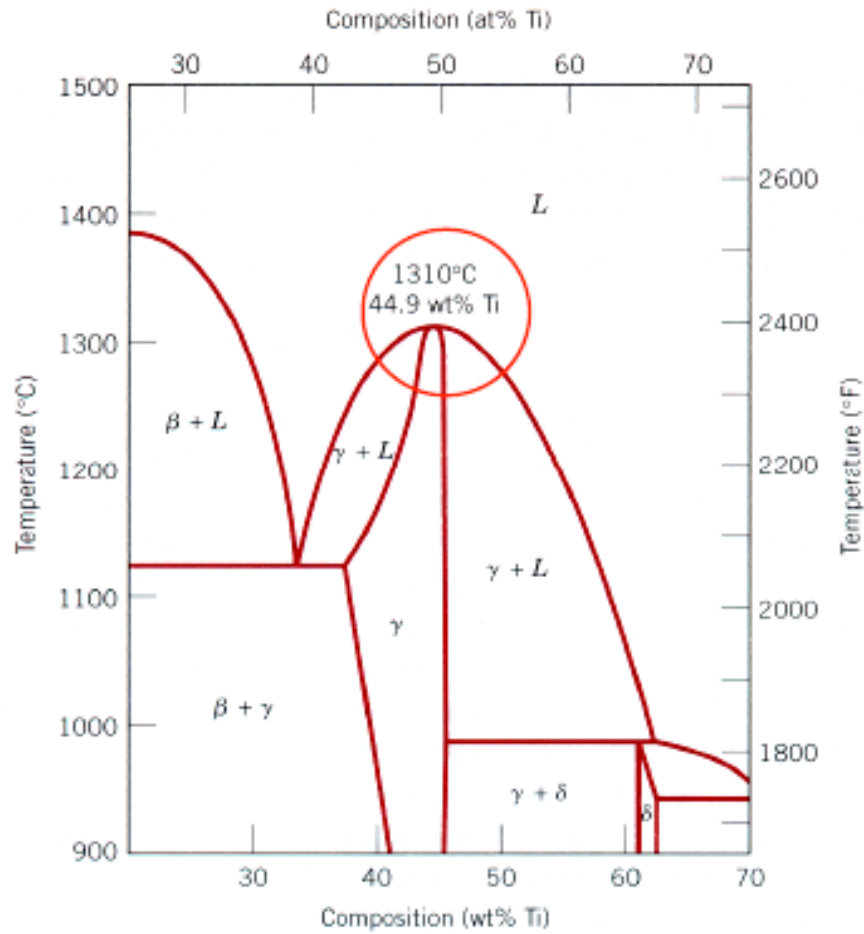


FIGURE 9.20 A portion of the nickel–titanium phase diagram on which is shown a congruent melting point for the γ phase solid solution at 1310°C and 44.9 wt% Ti. (Adapted from *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash, Editor, 1991. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park,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