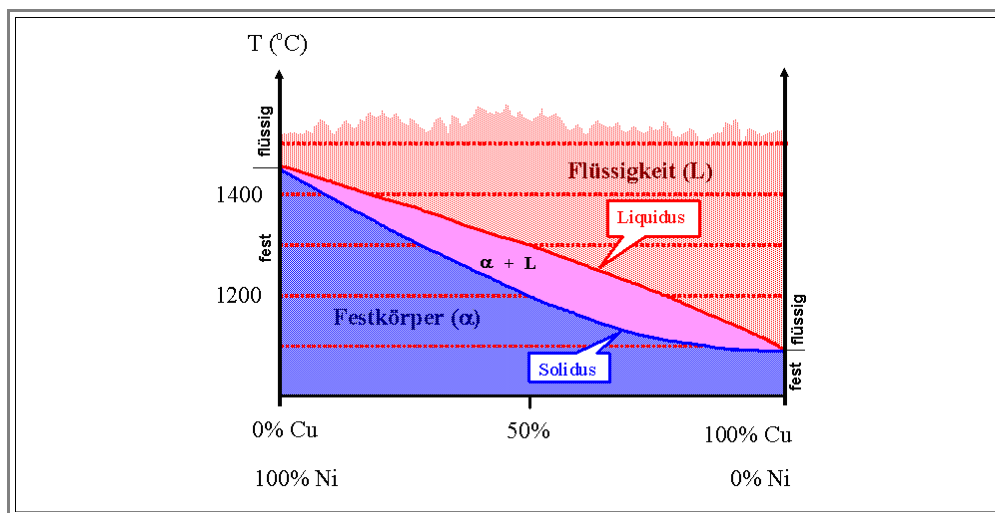


5.4. Phasengleichgewichte und Phasendiagramme

5.4.1 Einfache Phasendiagramme

- Ein **Phasendiagramm** eines **binären** Systems (aus zwei Teilchensorten bestehend) ist ein **Temperatur - Zusammensetzungs Diagramm**, bei dem die **Konzentration** beider Atomsorten (c_A und c_B , dargestellt in Atom % oder Gewichts % (*aufpassen!*)) von 0 % bis 100 % läuft.
 - Für jeden Punkt mit den Koordinaten (c_A, T) oder ($100 - c_B, T$) ist die Zusammensetzung, d.h. die **Phase** (oder die **Phasen**) angegeben.
 - Ein Phasendiagramm ist also eine Art **Landkarte** im Kompositions -Temperatur Raum.
 - Dabei muß man sich aber stets vergegenwärtigen, daß Phasendiagramme ausschließlich **Gleichgewichtszustände** für das System **AB** darstellen! Wir fragen also nicht mehr "Für wieviel **B** in **A** ist **A** im **GG** mit etwas **B**, sondern nach der kleinstmöglichen freien Enthalpie eines System (= **GG**) für das die Zusammensetzung fest vorgeben ist.
- Die schlechte Nachricht ist: Es gibt **keine einfachen** Phasendiagramme! Selbst der einfachste Fall zweier chemisch ähnlicher Substanzen, die gut mischbar sind (d.h. $H^-(FA)$ ist klein) - z.B. im **Cu** und **Ni** oder **Si** und **Ge** System - führt zu einer Reihe von neuen Eigenschaften, die wir in diesem Kapitel kennenlernen werden.
 - Es gibt aber auch keine **einfachen** Landkarten **interessanter** Landschaften. Man muß außerhalb einer breittflachen Wüste schon etwas Mühe investieren um die zugehörige Landkarte zu machen, obwohl im Prinzip klar ist was man tut.
 - Die gute Nachricht ist nun: Eine Landkarte zu lesen, zu verstehen was sie **beschreibt**, ist viel einfacher als sie zu machen - man muß allerdings die Regeln kennen.
- Genauso ist es mit Phasendiagrammen. Um einen Satz aus dem **vorhergehenden Kapitel** sinngemäß zu wiederholen:
 - Es ist aber klar, wie ein Phasendiagramm zustande kommt: Für jeden denkbaren Fall wird die freie Enthalpie G berechnet; die Konfiguration mit dem kleinsten G bei der betrachteten Temperatur gewinnt.**
- Werfen wir zunächst einen Blick auf ein vergleichsweise sehr einfaches Phasendiagramm, das **Cu - Ni Phasendiagramm**, um einige Eigenschaften und Konventionen kennen zu lernen:



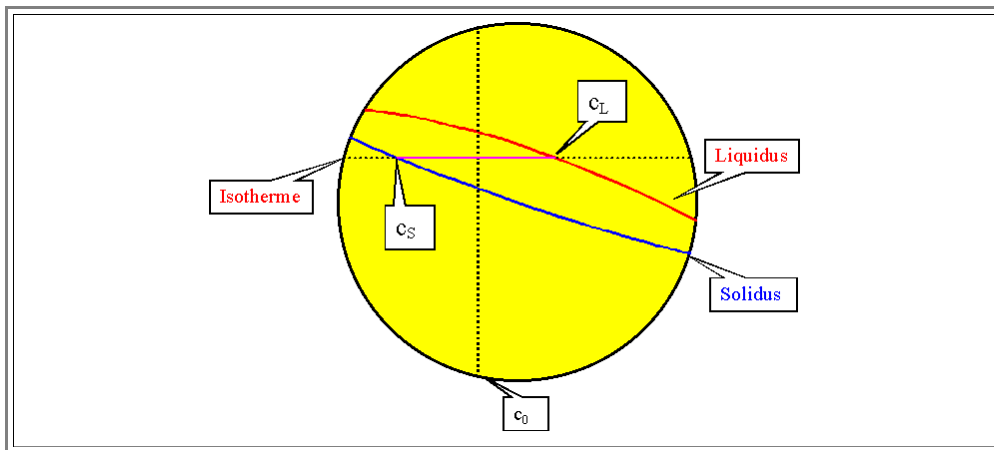
- Schauen wir zuerst auf die reine **Ni** oder **Cu** Seite.
 - Das "Phasendiagramm" (im Grunde nur ein senkrechter Strich) zeigt **zwei** Phasen: das **flüssige** und das **feste** Metall (in einem **fcc** Gitter). Die Phasenumwandlung findet am Schmelzpunkt statt (**Ni: 1453 °C, Cu: 1083 °C**).
 - Hätten wir die Temperaturachse in Richtung höhere Temperaturen weitergeführt, käme als **dritte** Phase der jeweilige Dampf dazu.
 - Das muß aber nicht immer so einfach sein. Hätten wir **Fe** oder **Co** genommen, hätten wir innerhalb der festen Phase weitere Phasenübergänge gefunden und eingetragen: Die Temperaturen, bei denen eine **Umwandlung in einen anderen Gittertyp** stattfindet.
- Schauen wir nun auf das komplette Phasendiagramm:
 - Zunächst finden wir **keine** Linien, die in Anlehnung an das vorhergehende Kapitel die Löslichkeit des atomaren Defekts **Cu** in **Ni**, oder umgekehrt, angibt. Dies bedeutet, daß beide Atome unbegrenzt im jeweils anderen Kristall lösbar sind, sie formen einen **Mischkristall**, (um genau zu sein, einen **substitutionellen Austauschmischkristall**). Das muß so sein, wenn wir ein **einfaches** Phasendiagramm haben möchten!

- Wir finden nur zwei *Linien*, die verschiedene Phasen voneinander trennen: Die "**Liquiduslinie**", kurz **Liquidus**, oberhalb der nur eine flüssige Phase existiert, und die "**Soliduslinie**", kurz **Solidus**, unterhalb der nur eine feste Phase existiert.
- Eine der oben angesprochenen Regeln ist nun: Die flüssige Phase wird dabei immer mit einem "L", die feste(n) Phase(n) immer mit einem griechischen Buchstaben (α , β , γ ,...) gekennzeichnet.
- Was für eine Phase befindet sich zwischen Liquidus und Solidus? Sie ist mit $\alpha + L$ gekennzeichnet, muß also eine *Mischung* aus zwei Phasen, aus fest und flüssig sein.
- Das ist in der Tat so: Für Wertepaare von Konzentrationen c und Temperatur T , die innerhalb der vom Solidus und Liquidus geformten "Linse" liegen, wird ein *flüssig - fest Gemisch* vorliegen - allerdings *nicht* mit der beim Mischen von **Cu** und **Ni** eingestellten Konzentration c_{0} !!! .

Sehr merkwürdig!!!

- Wir können das dem Phasendiagramm aber nicht ganz direkt ansehen, sondern brauchen dazu eine der Regeln, die man zur Interpretation; zum "Lesen" von Phasendiagrammen benötigt.
- Die Regel ist: Gebiete, in denen eine *Mischphase* ausgewiesen ist, setzen sich aus den beiden Phasen zusammen, die man bei der betrachteten Temperatur auf der linken und rechten Grenze zu einem Einphasengebiet findet.
- Wir werden sofort sehen, daß alle Zustandspunkte *innerhalb* der $\alpha + L$ "Linse" *instabil* sind, das System wird sich in *zwei Teilsysteme* zerlegen wie oben beschrieben. In unserem Beispiel haben wir:
 - Eine *flüssige* Phase mit einer Konzentration die sich aus dem Schnittpunkt der *Liquiduslinie* mit der gewählten **Isotherme** (=Linie konstanter Temperatur, auch **Verbindungsline** genannt (engl. "tie line")) ergibt.
 - Eine *feste* Phase mit einer Konzentration, die sich aus dem Schnittpunkt der *Isotherme* mit der *Soliduslinie* ergibt.

Um das besser zu verstehen bemühen wir eine Graphik:

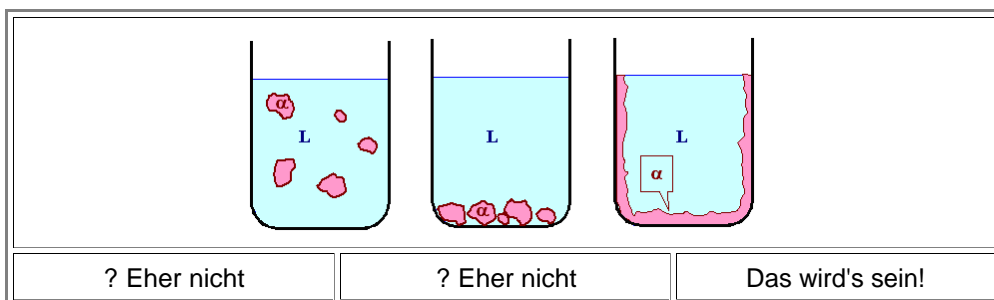


Der gelbe Kreis zeigt einen Ausschnitt aus einem Phasendiagramm mit einer Liquidus- und Soliduslinie. Die Zusammensetzung unseres Substanzgemisches sei durch c_0 gegeben, die Temperatur durch die gezeigte Isotherme. Wir sind mit diesen Parametern im $\alpha + L$ Bereich des Phasendiagramms.

- Vorliegen wird eine Mischung aus einer *festen* Phase mit der Zusammensetzung c_S und einer *flüssigen* Phase mit der Zusammensetzung c_L .

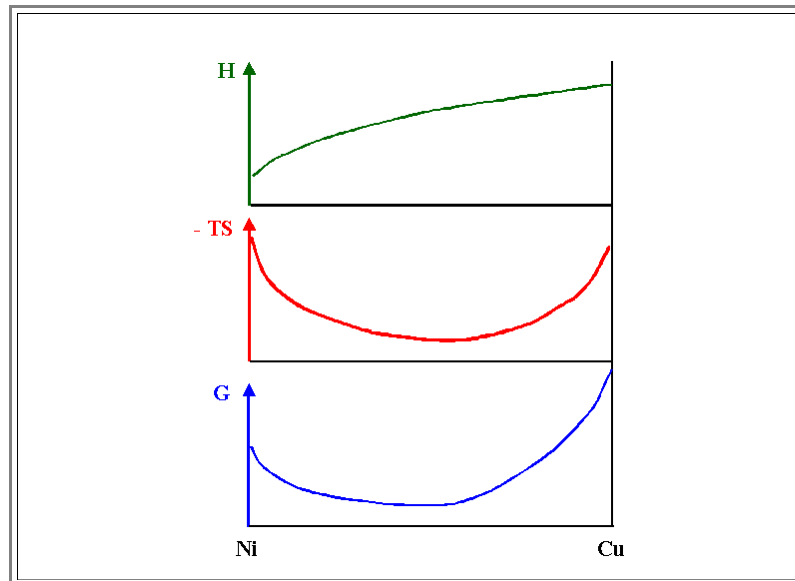
Wie sieht das nun aus? Darüber sagt das Phasendiagramm direkt *gar nichts* - aber wir können ja mal nachdenken.

- Wir nehmen einen Behälter, einen "Tiegel", in dem wir eine Mischung aus **Cu** und **Ni** aufschmelzen. Für hohe Temperaturen ist alles flüssig; für tiefe Temperaturen ist alles fest - wie das "ausieht" ist hinreichend klar. Spannend ist nur der $L + \alpha$ Bereich. Was können wir erwarten?



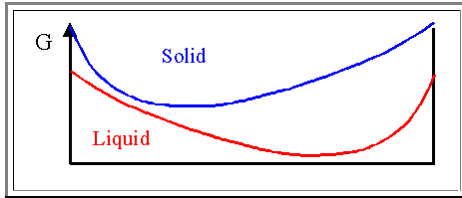
- Werden kleine α -Bröckchen in der Flüssigkeit herumschwimmen wie links gezeigt? Wohl kaum, denn das spezifische Gewicht der festen Phase ist in der Regel höher als das der flüssigen Phase (außer bei Wasser, **Si** und einigen wenigen anderen Exoten).
- Wir erwarten dann zumindest, daß die α -Bröckchen am Boden liegen, wie in der Mitte gezeigt (oder wie die Eiswürfel im Wasser oben schwimmen).

- Aber auch das ist nicht sehr realistisch, denn die feste Phase wird sich zuerst dort bilden, wo es beim Abkühlen am kältesten ist. Und das ist immer an der Wand des Tiegel - wo sonst? Schließlich kann die Abkühlung nur "von außen" kommen. Wir erwarten also, daß das ganze so aussieht wie rechts außen gezeigt.
- Wie groß der jeweilige Anteil der festen und flüssigen Phase ist, und wie das Ganze weitergeht wenn man nun ein bißchen weiter abkühlt, wird im nächsten Unterkapitel weiter ausgeführt. Hier wollen wir uns erstmal um den Grund für dieses Verhalten kümmern.
- ▶ Damit haben wir das Phasendiagramm und erste Auswirkungen *beschrieben* - mit einer Menge von *unbewiesenen Behauptungen*. Aber jetzt wollen wir zumindest qualitativ *verstehen* wie ein solches "einfaches" Phasendiagramm zustandekommt. Die herausragende Eigenschaft ist offensichtlich, daß in bestimmten Temperatur - Zusammensetzungsbereichen (innerhalb der "Linse"), zwei Phasen im Gleichgewicht *koexistieren*.
- Im Umkehrschluß bedeutet dies, daß eine *einfache Phase*, egal ob fest oder flüssig, in diesem Bereich *nicht* stabil ist. Die Behauptung ist dann, daß das Minimum der freien Enthalpie mit nur *einer* Phase nicht erreichbar ist. Falls wir das beweisen können, haben wir dieses einfache Phasendiagramm "verstanden".
- Wir schauen uns dazu die freien Enthalpien der jeweiligen Phasen als Funktion der Zusammensetzung und Temperatur an. Dies ist im nächsten Diagramm schematisch dargestellt

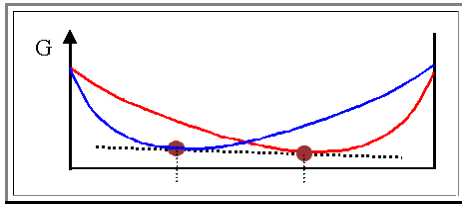


- ▶ Betrachten wir die drei rein schematischen Kurven. Es kommt überhaupt nicht darauf an, wie sie wirklich aussehen, die generellen Trends und die Schlußfolgerungen, die wir daraus ziehen, sind immer richtig.
- Die *Enthalpie* (oder, wer das lieber hat, die *innere Energie U*) wird von irgendeinem Wert beim **Ni** zu irgendeinem Wert beim **Cu** verlaufen. Da die Atome in dem **Cu - Ni** Mischkristall austauschbar sind, wird das ein relativ monotoner Verlauf sein.
- Die *Entropie* wird auf jeden Fall mit zunehmender Konzentration von **Ni** in **Cu** und umgekehrt kräftig zunehmen, denn wir bewegen uns von relativ perfekter Ordnung in Richtung große Unordnung. Bei ca. **50 %** wird die Entropie ein *Maximum* haben. Im Diagramm ist $-TS$ dargestellt; diese Funktion hat dann ein *Minimum*. Man nennt diesen Beitrag zur Entropie einer Phase die **Mischungsentropie**.
- Die *freie Enthalpie* ergibt sich aus der Addition beider Kurven; sie hat ein Minimum, aber nicht mehr notwendigerweise in der Gegend von **50 %**.
- ▶ Diese Betrachtung gilt immer, sowohl für die flüssige Phase als auch für die feste Phase. Das Minimum in der freien Enthalpie wird aber bei kleineren Temperaturen nicht so ausgeprägt sein und vor allem kann der genaue Verlauf der freien Enthalpie in der flüssigen Phase anders sein als in der festen.
- Im nächsten Schritt vergleichen wir nun die freien Enthalpien der festen und flüssigen Phase, wobei wir Verläufe unterstellen, die obiger Kurve ähneln. Wiederum ist der genaue Verlauf aller Kurven nicht wichtig für die qualitativen Aussagen.
- Mehr ist nicht zu tun, dann wir "wissen" bereits, daß die einzigen Phasen, die vorkommen, die flüssige und die Mischkristallphase sind. Wenn wir von "first principles" starten würden, müßten wir auch andere prinzipiell mögliche Phasen betrachten.

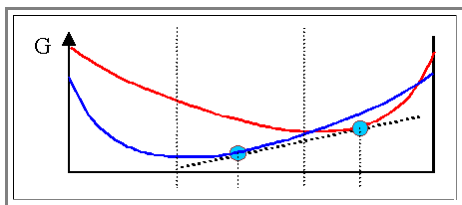
Wir erhalten folgendes Bild, mit aus Gründen der Klarheit stark verschiedenen $G(c)$ - Kurven



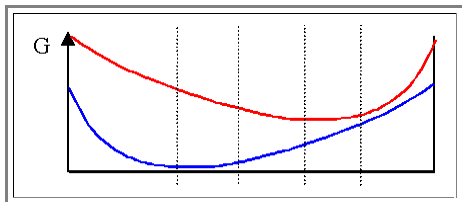
- Bei hohen Temperaturen ist die freie Enthalpie des Festkörpers für jede Zusammensetzung höher als die der Flüssigkeit. Damit wird nur die flüssige Phase vorliegen.



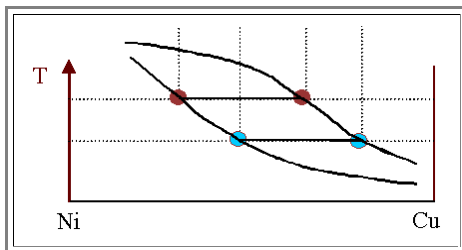
- Bei etwas tieferen Temperaturen ist für *einige* Konzentrationen die Flüssigkeit, für *alle anderen* der Festkörper die Phase mit der kleinsten freien Enthalpie.
- Ein absolutes Minimum des gesamten Systems wird erhalten, wenn sich das System in *zwei* Phasen aufspaltet, mit Konzentrationen die aus der **Tangentenregel** (siehe Graphik) resultieren



- Bei weiter fallenden Temperaturen verschieben sich die Konzentrationen in den beiden Gleichgewichtsphasen wie gezeigt.



- Bei tiefen Temperaturen ist jetzt bei jeder Temperatur die feste Phase begünstigt; es wird nur *eine* feste Phase vorliegen.



- Im Zwei-Phasengebiet definieren die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen die Liquidus- und Soliduskurve; wir erhalten das "einfache" Phasendiagramm von **Cu** und **Ni**.

Die **Tangentenregel**, oben graphisch dargestellt, können wir mit Hilfe der **chemischen Potentiale** sofort verstehen. Da wir nur Änderungen der Teilchenzahl betrachten gilt bei festen weiteren Parametern (z.B. die Temperatur) für das Gleichgewicht

$$dG_{\text{System}} = \frac{\partial G}{\partial n_{\text{flüssig}}} \cdot dn_{\text{flüssig}} + \frac{\partial G}{\partial n_{\text{fest}}} \cdot dn_{\text{fest}} = 0$$

und

$$dn_{\text{flüssig}} = -dn_{\text{fest}}$$

- Die letzte Gleichung hält nur fest, dass die Teilchen (hier immer die Summe von **Ni** und **Cu** oder, allgemeiner, **A** und **B**) entweder in der flüssigen oder festen Phase - die Gesamtzahl ist schlicht konstant.

In unserem einfachen Fall müssen also die chemischen Potentiale gleich groß sein, d.h.

$$\mu_{\text{flüssig}} = \mu_{\text{fest}}$$

oder

$$\frac{\partial G}{\partial n_{\text{flüssig}}} = \frac{\partial G}{\partial n_{\text{fest}}}$$

- Beide Steigungen bei der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration müssen gleich sein - das ist aber nichts als die **Tangentenregel**.

Gibbsche Phasenregel

- Wir haben im Prinzip verstanden, daß das **Ni - Cu** Phasendiagramm einphasige und zweiphasige Gebiete enthalten muß, die durch **Linien** getrennt werden. Da wir unter der Bedingung konstanten Drucks arbeiten (wir haben **Enthalpien** benutzt!), können wir im Prinzip die **Temperatur** und die **Zusammensetzung** noch frei wählen (z.B. als Konzentration von **Ni in Cu**).
- Das funktioniert aber **nur** innerhalb eines **einphasigen** Gebiets in einem Phasendiagramm - in unserem Beispiel unterhalb der Soliduslinie. Dort ist für jede Temperatur **und** Konzentration **eine** Phase definiert, man sagt, das System hat **zwei Freiheitsgrade**.
- In der Mischphase dagegen, zwischen der Solidus- und Liquiduskurve, kann zwar die **Temperatur** noch verschiedene Werte annehmen, aber nach erfolgter Wahl einer geeigneten Temperatur sind die Konzentrationen der flüssigen und festen Phase **festgelegt** und damit ist **alles** festgelegt. Das System (beschrieben durch die Komposition **c₀**) hat nur noch **einen** Freiheitsgrad.
- Verallgemeinert ist unser System gekennzeichnet durch **2** Komponenten **C** (hier **Cu** und **Ni**), die Zahl der Phasen **P** die vorliegen und die Zahl **F** der Freiheitsgrade, die noch möglich sind.
- Der große amerikanische Physiker **Gibbs** hat eine außerordentlich wichtige Beziehung zwischen diesen Größen abgeleitet, die **Gibbsche Phasenregel**. Sie lautet (für konstanten Druck)

$$F = C - P + 1$$

- Damit verstehen wir, warum im System **Ni - Cu** eine flüssige und eine feste Phase bei verschiedenen Temperaturen koexistieren kann, während in dem uns wohlvertrauten System Wasser - Eis nur bei einer bestimmten Temperatur - **0 °C** - die Flüssigkeit und der Festkörper im Gleichgewicht koexistieren können. Vergleichen wir mal:

Wasser	Cu - Ni
C=1 es gibt nur die Komponente H₂O	C=2 wir haben Cu und Ni
P=2 Flüssig und fest	P=2 Flüssig und fest
F=1 - 2 + 1=0	F=2 - 2 + 1=1
Es gibt keinen Freiheitsgrad mehr; alle Werte sind festgelegt; Koexistenz nur bei T_m=0°C	Es gibt einen Freiheitsgrad. bei fester Konzentration ist T variabel; und umgekehrt.

- Damit gilt für **jedes** zweiphasige Gebiet in einem Phasendiagramm, daß **immer eine Aufspaltung in die zwei Phasen stattfindet**, die durch die Schnittpunkte einer Isotherme mit den Trennungslinien links und rechts von dem Zweiphasengebiet definiert sind.
- Die Phasenregel und ihre Anwendung auf Phasendiagramme wird im **Rückgrat 2** weiter verfolgt, wir wollen uns jetzt damit beschäftigen was passiert, wenn wir eine Schmelze mit einem Phasendiagramm wie das **Cu - Ni** - System bei gegebener Zusammensetzung **abkühlen**.

Fragebogen ???

No. No more "multiple choice" from here on