

## 1.2 Mischungsprozesse

Betrachtet wird die freie Enthalpie einer binären Legierung AB beim Mischen der Atome. Ein Zustand 1 der durch  $N_A$  A-Atome und  $N_B$  B-Atome gekennzeichnet ist geht in einen Zustand 2 über, der aus einer Mischung von A- und B-Atomen besteht. Damit berechnet sich die Teilchenzahl aus der Summe  $N_0 = N_A + N_B$ . Die Freie Enthalpie der Mischung beläuft sich auf:

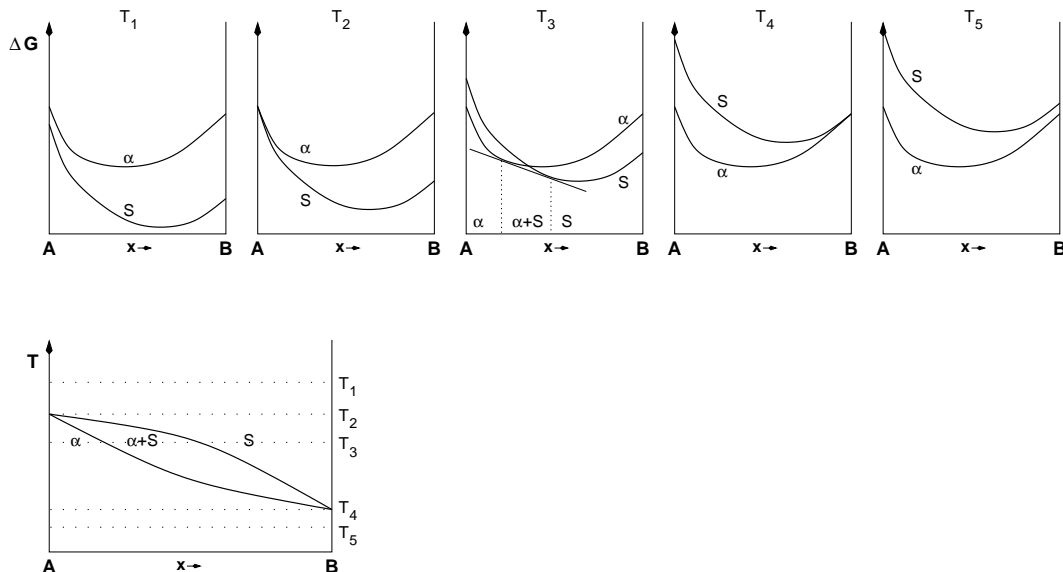
$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M + \underbrace{p\Delta V^M}_{=0} \quad (1.11)$$

## 1.3 Ideale Lösung

Am Modell der idealen Mischung lassen sich viele Grundzüge des Verhaltens von Zweistoffsystemen deutlich machen. Bei einer idealen Mischung tritt beim Vermischen weder ein Volumenzuwachs auf ( $\Delta V^M = 0$ ), noch gibt es eine Wärmetönung ( $\Delta H^M = 0$ ), jedoch gibt es einen Entropiezuwachs, da durch das Vermischen die reinen Stoffe in einen Zustand geringerer Ordnung gebracht werden. Damit ergibt sich die freie Enthalpie einer idealen Mischung zu (vgl. Gl. 1.4):

$$G = \bar{G} - T\Delta S \quad (1.12)$$

Die Gleichgewichtsbeziehungen von zwei Phasen  $\alpha$  und S in einem System aus zwei Komponenten werden aus dem Vergleich der freien Enthalpien der Phasen deutlich ( $\alpha$  - feste Phase; S - Schmelze). Im Allgemeinen hat bei einer gegebenen hohen Temperatur die flüssige Phase eine höhere Energie und damit auch eine höhere Enthalpie und eine höhere Entropie, als eine feste Phase ( $H^S > H^\alpha$ ;  $S^S > S^\alpha$ ).



**Abbildung 1.3:** Freie Enthalpie Kurven einer festen und flüssigen Phase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für verschiedene Temperaturen. Im unteren Teil ist das daraus konstruierte Temperatur - Konzentrations Zustandsdiagramm gezeigt.

Bei niedrigen Temperaturen ist der Term  $TS$  in  $G = H - TS$  klein, es überwiegt  $H$ , sodaß  $H^\alpha < H^S$  für alle Zusammensetzungen und damit  $G^\alpha < G^S$  gilt. Das System ist dann fest, da es die geringste freie Enthalpie hat, wenn es ganz aus einer festen Phase besteht ( $T_5$  in Abb. 1.3). Im Gegensatz dazu wird bei höheren Temperaturen ( $T_1$ ) der Term  $TS$  so groß, daß für alle Zusammensetzungen  $S^S > S^\alpha$  gilt. Dann gilt auch  $G^S < G^\alpha$  und es ist alleine die flüssige Phase stabil.

Dazwischen gibt es einen Temperaturbereich zwischen  $T_2$  und  $T_4$ , in welchem sich beide Kurven von  $G^S(x)$  und  $G^\alpha(x)$  schneiden. Für sinkende Temperaturen ( $T_1 \dots T_2 \dots T_5$ ) schneiden sich die Kurven bei

$T_2$  bei  $x = 0$ . Hier sind erstmalig beide Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht, die Temperatur entspricht dem Schmelzpunkt der reinen Phase A, während für alle anderen Zusammensetzungen ( $x \neq 0$ ;  $T_2$ ) alleine die Schmelze stabil ist. Analog stehen alleine bei  $T_4$  beide Phasen im Gleichgewicht, während für  $x < 1$  alleine die feste Phase stabil vorliegt.

Durch die Absenkung der Temperatur werden die freie Enthalpie Kurven der beiden Phasen  $\alpha$  und S angehoben. Durch den unterschiedlich steilen Verlauf der Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur, wie er in Abbildung 1.4 dargestellt ist, wird die freie Enthalpie der Schmelze wesentlich stärker erhöht, als die der festen Phase, wodurch es zu dem Schneiden der Kurven kommt. Die freie Enthalpie der festen Phase ändert sich mit der Temperatur unwesentlich, da die Atome durch den Kristallverbund an ihre Plätze gebunden sind. In der flüssigen, oder gar gasförmigen Phase, können die Atome wesentlich leichter ihre Plätze tauschen, wodurch mit steigender Temperatur eine größere Unordnung (Entropie) eingestellt wird.

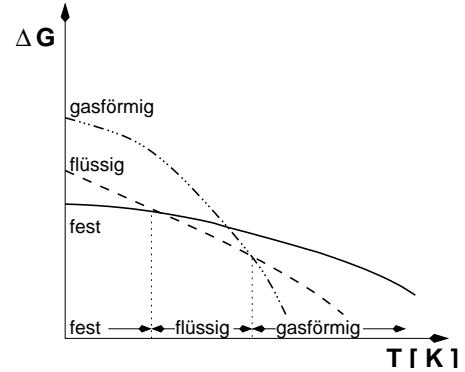


Abbildung 1.4: Freie Enthalpie der drei Aggregatzustände eines beliebigen Systems.

Betrachtet man nun ein System mit mittlerer Zusammensetzung  $x$  bei einer Temperatur zwischen den beiden eben diskutierten zum Beispiel  $T_3$  ( $T_2 > T_3 > T_4$ ). Dann gilt im gezeigten Fall zwar  $G^\alpha(x) < G^S(x)$  und die Phase  $\alpha$  hat die kleinere freie Enthalpie als die Schmelze, jedoch wird dadurch nicht der Gleichgewichtszustand dargestellt. Dieser Sachverhalt wird im Abschnitt über die Doppeltangentenregel erklärt.

Doch zurück zur Mischungsentropie, die die freie Enthalpie der Mischung im Wesentlichen bestimmt. Im Folgenden soll die freie Enthalpie der Mischung in Abhängigkeit von der Konzentration der Komponenten bei der Mischung bestimmt werden. Die freie Enthalpie der Mischung ist gegeben durch:

$$\Delta S^M = S_2 - S_1 = k \ln \omega_2 - k \ln \omega_1$$

Hierin ist  $\omega$  die Zahl der unterscheidbaren Anordnungen, im ungemischten Zustand 1 ist  $\omega_1 = 1$  (s. auch Bsp. zur Expansion eines Gases). Im gemischten Zustand 2 befinden sich  $N_A$ -Atome und  $N_B$ -Atome auf  $N_A + N_B$  Gitterplätzen, woraus sich  $(N_A + N_B)!$  Möglichkeiten ergeben diese anzuordnen. Von diesen sind  $\omega_2 = (N_A + N_B)! / (N_A! N_B!)$  unterscheidbar.

$$\Delta S^M = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

Wenn  $N_A$  und  $N_B$  große Zahlen sind, so kann Stirlings Theorem angewendet werden:

$$\begin{aligned} \ln(n!) &\simeq \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi) \\ &\simeq n \ln n \end{aligned} \quad (1.13)$$

... und daraus folgt:

$$\begin{aligned} \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} &= (N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B \\ &= -N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} - N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \\ &\quad \text{mit } x_i := \frac{N_i}{N_A + N_B} \\ &= -N_0 x_A \ln x_A - N_0 x_B \ln x_B \\ &= -N_0 (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned}$$

Die Mischungsentropie

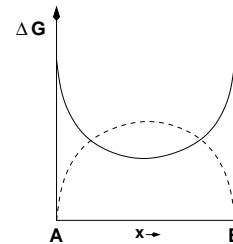
$$\Delta S^M = -k N_0 (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.14)$$

ist damit immer negativ, da gilt:  $x_A < 1 \rightarrow \ln x_A < 0$ . Da die Mischungsentropie für mittlere Konzentrationen ein Maximum aufweist wird für die freie Enthalpie der Mischung ein Minimum beobachtet. Für die freie Enthalpie der Mischung gilt:

$$\Delta G^M = -T\Delta S^M = -kTN_0(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.15)$$

Bei  $x = 0$  und  $x = 1$  wird eine unendliche Steigung beobachtet, wie es in Abbildung 1.5 dargestellt ist.

**Abbildung 1.5:** Freie Enthalpie der Mischung einer idealen Lösung als Funktion der Konzentration.



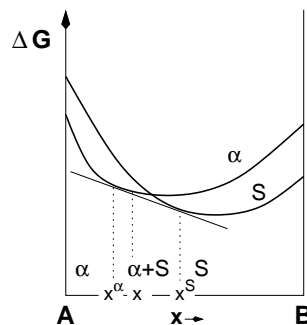
### ZUM NACHDENKEN:

- Warum kommt es bei der idealen Mischung zu einem linsenförmigen Phasendiagramm (s. Abb. 1.3)?
- Warum ändert sich die freie Enthalpie einer festen Phase nicht so stark mit der Temperatur, wie die einer flüssigen Phase (s. Abb. 1.4)?

Aufgrund der unendlichen Steigung der  $G(x)$ -Kurve bei  $x = 0$  und  $x = 1$  ist es extrem schwierig sehr reine Materialien herzustellen, da für das letzte Fremdatom eine unendlich große Energie benötigt wird, um dies zu entfernen.

### 1.3.1 Die Doppeltangentenregel

Ein System mittlerer Zusammensetzung in dem Temperaturbereich zwischen den beiden Schmelzpunkten der reinen Komponenten erreicht seine geringste freie Enthalpie (und damit das Gleichgewicht) in Gestalt eines zweiphasigen Zustandes. Dieser wird aus der Schmelze S und der festen Phase  $\alpha$  gebildet. Die Schmelze hat dann die Zusammensetzung  $x^S$  und die feste Phase  $x^\alpha$ .  $x^S$  und  $x^\alpha$  werden durch eine gemeinsame Tangente an beide freie Enthalpie Kurven bestimmt. Die Konstruktion mit der Tangente an beide freie Enthalpie Kurven wird als Doppeltangentenregel bezeichnet. Zwischen den beiden Zusammensetzungen  $x^S$  und  $x^\alpha$  gibt es keinen einphasigen Zustand, sondern stets eine Mischung aus fester Phase  $\alpha$  und Schmelze S, da dies energetisch günstiger ist.



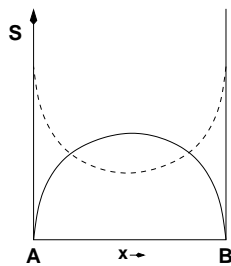
**Abbildung 1.6:** Zur Konstruktion der Doppeltangentenregel.

Es ist anschaulich leicht einzusehen, daß ein zweiphasiges System bestehend aus der Schmelze und der festen Phase energetisch günstiger ist. Die freie Enthalpie dieses zweiphasigen Zustandes wird durch eine lineare Variation der Ausgangswerte bestimmt - dies ist die Gerade zwischen den Werten, die durch die Doppeltangente bestimmt wurde. Aufgrund der Mischungsentropie liegen die tatsächlichen Werte möglicherweise sogar tiefer, als durch die Tangente angegeben. Die Tangente selber liegt aber zwischen

den Berührungspunkten in jedem Punkt unter den  $G^\alpha(x)$  oder  $G^S(x)$  Kurven und weist damit geringere Werte auf.

### Beweis des anschaulichen Sachverhaltes

Die Phase S bekommt bei  $x^S$  die Enthalpie  $G^S(x^S)$  und analog bekommt  $\alpha$  bei  $x^\alpha$  die freie Enthalpie  $G^\alpha(x^\alpha)$ . Die freie Enthalpie  $\bar{G}(x)$  der zweiphasigen Zustände wird dann durch die gemeinsame Tangente dargestellt.

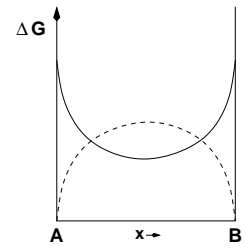


Rückblende: Entropie beim Mischen:

$$\begin{aligned}\Delta S &= -k [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] \\ &= -k [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]\end{aligned}$$

Die freie Enthalpie des idealen Gemisches ist: (vgl. Gl. 1.2):

$$\begin{aligned}\bar{G}(x) &= [\mu_1^0 x_1 + \mu_2^0 x_2] n \\ &= [\mu_1^0 x + \mu_2^0 (1-x)] n\end{aligned}$$



mit

$$G = \bar{G} - T\Delta S$$

⇒

$$\begin{aligned}G(x) &= [\mu_1^0 x_1 + \mu_2^0 x_2] n + kT [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \\ &= x [\mu_1^0 n + kT \ln x] + (1-x) [\mu_2^0 n + kT \ln(1-x)]\end{aligned}\quad (1.16)$$

Dies ist die sogenannte Kettenline, ihre Steigung lautet:

$$\frac{\partial G(x)}{\partial x} = \mu_1^0 - \mu_2^0 + kT \ln \frac{x}{1-x} = \mu_1 - \mu_2 \quad (1.17)$$

Die Tangente kann also in beiden Fällen sowohl anhand der Steigung  $\delta G^\alpha(x)/\delta x$  der Kurve  $G^\alpha(x)$  an der Stelle  $x^\alpha$  als auch anhand der Steigung  $\delta G^S(x)/\delta x$  der Kurve  $G^S(x)$  an der Stelle  $x^S$  formuliert werden, nämlich:

$$\bar{G}(x) = G^\alpha(x^\alpha) + [\mu_1(x^\alpha) - \mu_2(x^\alpha)] (x - x^\alpha) n \quad (1.18)$$

sowie

$$\bar{G}(x) = G^S(x^S) + [\mu_1(x^S) - \mu_2(x^S)] (x - x^S) n \quad (1.19)$$

mit  $G = [\mu_1 x + \mu_2 (1-x)] n$  folgt für Gleichung 1.18:

$$\begin{aligned}\bar{G}(x) &= [\mu_1(x^\alpha) + \mu_2(x^\alpha)(1-x^\alpha) + [\mu_1(x^\alpha)x - \mu_1(x^\alpha)x^\alpha - \mu_2(x^\alpha)x + \mu_2(x^\alpha)x^\alpha]] n \\ &= \mu_1(x^\alpha)x + \mu_2(x^\alpha) - \mu_2(x^\alpha)x^\alpha \\ &= \mu_1(x^\alpha)x + \mu_2(x^\alpha)(1-x)\end{aligned}\quad (1.20)$$

In gleicher Weise folgt aus Gleichung 1.19:

$$\bar{G}(x) = \mu_1(x^S)x + \mu_2(x^S)(1-x) \quad (1.21)$$

Werden die Gleichungen 1.20 und 1.21 gleichgesetzt, so gilt für  $x = 1 \Rightarrow \mu_1(x^\alpha) = \mu_1(x^S)$  und für  $x = 0 \Rightarrow \mu_2(x^\alpha) = \mu_2(x^S)$ . Dies bedeutet, daß die chemischen Potentiale in beiden Phasen eben bei den durch die gemeinsame Tangente bestimmten Zusammensetzungen  $x^\alpha$  und  $x^S$  gleich sind, wodurch das Gleichgewicht nachgewiesen ist.

### Einschub: Termische Leerstellen

Für reale Systeme verändert sich die freie Enthalpie eines Einkristalls, der aus  $N$  Atomen besteht, sobald zusätzliche Leerstellen auftreten. Angenommen es handelt sich um  $N_V$  Leerstellen. Dann müssen zunächst einmal diese Leerstellen gebildet werden, wofür eine Leerstellenbildungsenthalpie  $\Delta H_V$  erforderlich ist. Zusätzlich ist mit diesen Leerstellen eine Bindungsentropie  $\Delta S_{th}$  verbunden, da die Schwingungsfrequenzen der nächsten Nachbarn durch die Leerstelle geändert werden kann. Für die  $N + N_V$  Gitterplätze berechnet sich die freie Enthalpie dann gemäß:

$$\begin{aligned}\Delta G' &= \Delta H' - T\Delta S' \\ &= N_V\Delta H_V - N_V T\Delta S_{th} - kT \ln \frac{(N + N_V)!}{N! N_V!} \\ &= N_V(\Delta H_V - T\Delta S_{th}) + kT \left[ N \ln \frac{N}{N + N_V} + N_V \ln \frac{N_V}{N + N_V} \right]\end{aligned}\quad (1.22)$$

Die Bildung von Leerstellen im anfangs perfekten Einkristall ergibt sich spontan im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta G'}{\partial N_V} &\stackrel{!}{=} 0 \\ &= (\Delta H_V - T\Delta S_{th}) + \frac{\partial}{\partial N_V} \left[ kT \left( N \ln \frac{N}{N + N_V} + N_V \ln \frac{N_V}{N + N_V} \right) \right] \\ &= (\dots) + kT [N \ln N - N \ln(N + N_V) + N_V \ln N_V - N_V \ln(N + N_V)] \\ &= (\dots) + kT \left[ -N \frac{1}{N + N_V} + \ln N_V + N_V \frac{1}{N_V} - \ln(N + N_V) - N_V \frac{1}{N + N_V} \right] \\ &= (\dots) + kT \left[ \ln N_V - \ln(N + N_V) + 1 - \frac{N}{N + N_V} - \frac{N_V}{N + N_V} \right] \\ &= (\dots) + kT \left[ \ln \frac{N_V}{N + N_V} + 1 - \left( \frac{N + N_V}{N + N_V} \right) \right] \\ &= \Delta H_V - T\Delta S_{th} + kT \left[ \ln \frac{N_V}{N + N_V} \right]\end{aligned}\quad (1.23)$$

Die Zahl der gebildeten Leerstellen kann zum Beispiel auf der Grundlage der thermische Ausdehnung eines Kristalls durch dilatometrische Messungen, beziehungsweise durch Messung der Gitterkonstante durch Röntgenexperiment bestimmt werden. Hierzu sind jeweils Messungen des ursprünglichen Kristalls ohne Leerstellen und des selben Kristalls nach der Leerstellenbildung nötig. Die Differenz bestimmt die Zahl der Leerstellen. Zum Beispiel findet man in Aluminium bei  $T = 600^\circ\text{C}$  etwa  $10^3$  Leerstellen.

## 1.4 Reale Lösung

Bei realen Mischungen bedingen die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten im Allgemeinen eine endliche Mischungsenthalpie (Mischungswärme)  $\Delta H^M \neq 0$ , sowie einen zusätzlichen Beitrag zur Mischungsentropie  $\Delta S^M$ , wodurch der Verlauf der freien Enthalpie  $G(x)$  beeinflusst wird und somit stark von dem für ideale Mischungen abweichen kann.

Die meisten realen Mischungen erfüllen die Voraussetzung, daß die Komponenten ungeordnet und statistisch verteilt vorliegen. Solche Mischungen werden als reguläre Mischungen (reguläre Lösungen) bezeichnet. Sie sind dadurch charakterisiert, daß ihre Mischungsentropie  $\Delta S^M$  der einer idealen Mischung entspricht. Nur solche Mischungen sollen im Folgenden betrachtet werden.

Die Mischungsenthalpie resultiert aus den Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und ist damit proportional zu deren Konzentration

$$\begin{aligned}\Delta H^M &\propto x_1 x_2 \\ \Delta H^M(x) &= \epsilon x_1 x_2 = \epsilon x_1 (1 - x_1) \\ &= \epsilon x (1 - x)\end{aligned}$$

wobei  $\epsilon$  eine Konstante ist, die sich aus den Wechselwirkungsenergien zwischen den einzelnen Komponenten herleiten läßt. Errechnet man hieraus die freie Enthalpie  $G$ , so folgt:

$$\Delta G^{\text{reg}}(x) = G^{\text{id}}(x) + \Delta H^{\text{M}}(x) \quad (1.24)$$

$H^{\text{M}}(x)$  ist eine parabolische Funktion von  $x$  mit ihrem Maximum (beziehungsweise Minimum) bei  $x = 0,5$ , je nach dem Vorzeichen der Konstante  $\epsilon$ , die sowohl positive, als auch negative Werte annehmen kann. Eine **negative Mischungsenthalpie**  $\Delta H^{\text{M}}$  bedeutet, daß beim Mischen Wärme freigesetzt und damit dem System entzogen wird (der Vorgang verläuft exotherm); sie ist kennzeichnend für eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Komponenten und deutet auf eine Tendenz zur Verbindungsbildung hin. Eine **positive Mischungsenthalpie**  $\Delta H^{\text{M}}$  hingegen bedeutet, daß beim Mischen Wärme zugeführt wird (der Vorgang verläuft endotherm). Sie ist kennzeichnend für eine Verminderung der Bindungsenergien und deutet auf eine Tendenz zur Entmischung hin. Zur Erinnerung: keine Mischungsenthalpie ( $\Delta H^{\text{M}} = 0$ ) → ideale Lösung.

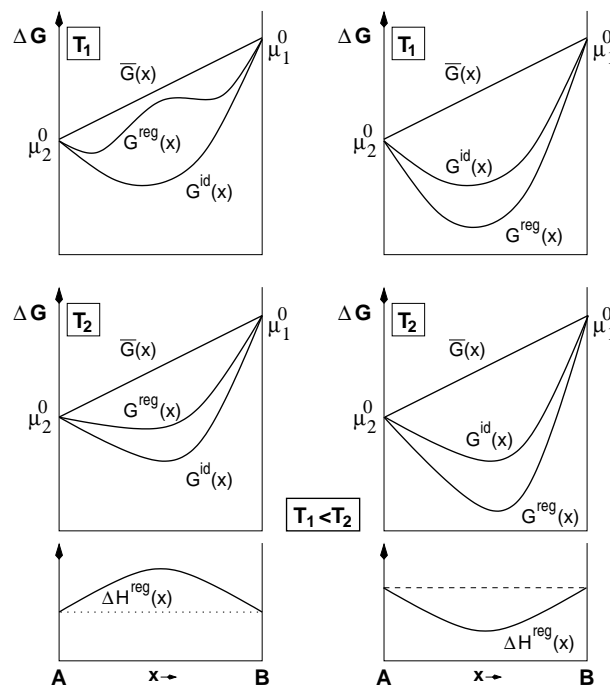


Abbildung 1.7: Freie Enthalpie eines Gemisches für verschiedene Temperaturen ( $T_1 < T_2$ ) für positive (links) und negative Mischungsenthalpie (rechts).

### Bindungsenergie eines Mischkristalls

Paarweise Wechselwirkung zwischen nächste Nachbar Atomen;  $n$  - Zahl der nächsten Nachbarn.

A-Atom hat	$x_A P^{\text{AA}}$ -Bindungen mit A-Atom bei WW-Energie	$\epsilon_{\text{AA}}$
	$x_A P^{\text{AB}}$ -Bindungen mit B-Atom bei WW-Energie	$\epsilon_{\text{AB}}$
B-Atom hat	$x_B P^{\text{BB}}$ -Bindungen mit B-Atom bei WW-Energie	$\epsilon_{\text{BB}}$
	$x_B P^{\text{BA}}$ -Bindungen mit A-Atom bei WW-Energie	$\epsilon_{\text{BA}}$

Damit läßt sich die Bindungsenergie bestimmen

$$U = \frac{1}{2} [x_A P^{\text{AA}} \epsilon_{\text{AA}} + x_A P^{\text{AB}} \epsilon_{\text{AB}} + x_B P^{\text{BA}} \epsilon_{\text{BA}} + x_B P^{\text{BB}} \epsilon_{\text{BB}}] \quad (1.25)$$

mit  $\epsilon_{\text{AA}} + \epsilon_{\text{AB}} = 1 = \epsilon_{\text{BA}} + \epsilon_{\text{BB}}$  und  $P^{\text{AB}} x_A = P^{\text{BA}} x_B$

$$U = \frac{1}{2} [x_A \epsilon_{\text{AA}} - x_A \epsilon_{\text{AA}} P^{\text{AB}} + x_A \epsilon_{\text{AB}} P^{\text{AB}} + x_B \epsilon_{\text{BB}} - x_B \epsilon_{\text{BB}} P^{\text{BA}} + x_B \epsilon_{\text{BA}} P^{\text{BA}}]$$

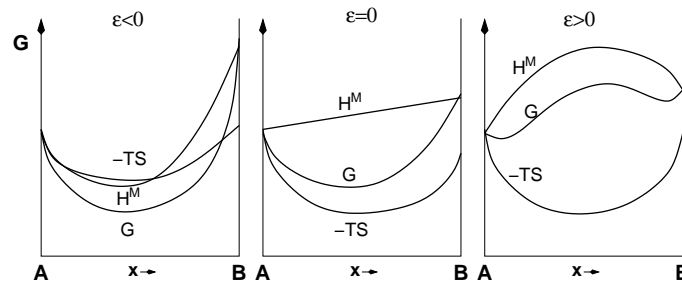
$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} [x_A \epsilon_{AA} + x_B \epsilon_{BB} + 2x_A P^{AB} \epsilon_{AB} - (x_A \epsilon_{AA} + x_A \epsilon_{BB}) P^{AB}] \\
&= \frac{1}{2} [x_A \epsilon_{AA} + x_B \epsilon_{BB} + 2x_A \epsilon P^{AB}] \tag{1.26}
\end{aligned}$$

$$\text{mit } \epsilon = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \tag{1.27}$$

Hierin ist  $\epsilon$  die Vertauschungsenergie. Aus dem Prinzip der Energieminimierung wird nun festgelegt, welche Bindungsenergien günstiger sind. Ist  $\epsilon < 0$  so gilt  $\epsilon_{AB} < \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$ . In den AA und BB Bindungen steckt mehr Energie drin, als in zwei AB Bindungen. Werden die AA und BB Bindungen gebrochen um zwei AB Bindungen zu bilden, ist das System in einem energetisch günstigerem Zustand und der Weg zur Legierungsbildung ist frei. Andersherum, wenn  $\epsilon_{AB} > \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$  gilt bleibt das System entmischt, da es so seinen energetisch günstigsten Zustand erreicht, indem es aus den energetisch niedrigeren Bindungen besteht. Damit gilt:

$$\begin{aligned}
\epsilon < 0 &\rightarrow \Delta H^M < 0 \rightarrow \text{Energiegewinn} \rightarrow \text{Legierungsbildung} \\
\epsilon > 0 &\rightarrow \Delta H^M > 0 \rightarrow \text{Energieverlust} \rightarrow \text{Entmischung} \\
\epsilon = 0 &\rightarrow \Delta H^M = 0 \rightarrow \text{ideale Lösung}
\end{aligned}$$

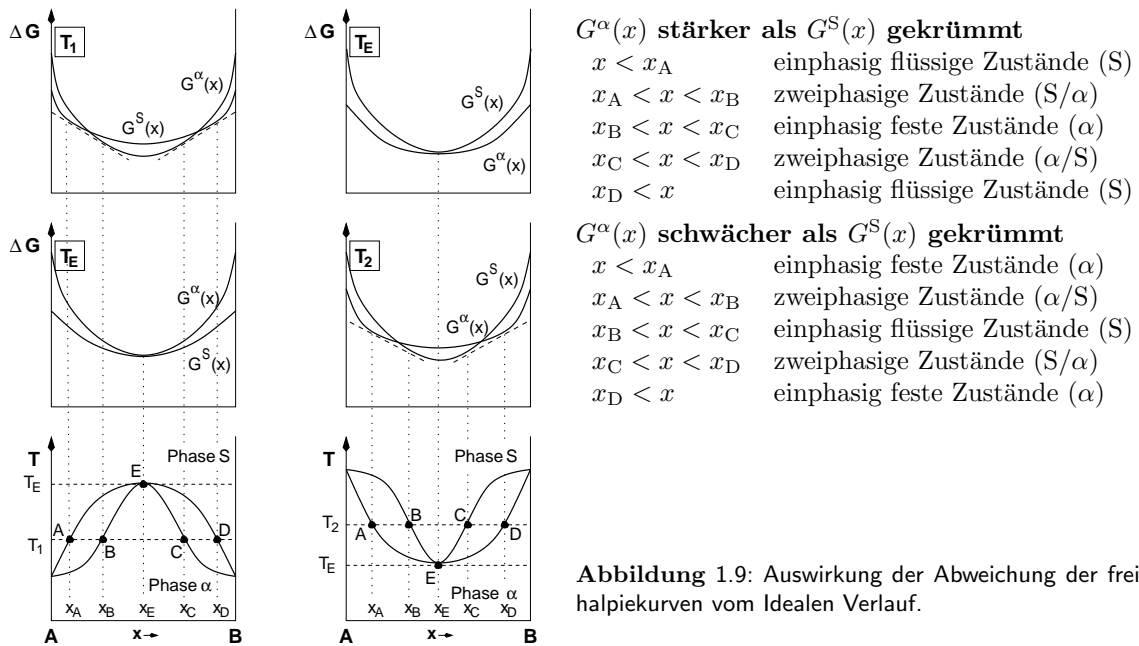
In der Konsequenz von  $\Delta G^{\text{reg}} = \Delta H + \Delta G^{\text{id}}$  hat eine negative Mischungsenthalpie  $\Delta H^M < 0$  (exotherm) eine Vertiefung der Kurve  $G^{\text{reg}}(x)$  gegenüber von  $G^{\text{id}}(x)$  zur Folge, ändert deren grundsätzlichen Verlauf aber nur wenig. Eine positive Mischungsenthalpie  $\Delta H^M > 0$  (endotherm) führt bei hohen Temperaturen zu einer Verflachung der Kurve  $G^{\text{reg}}(x)$  gegenüber  $G^{\text{id}}(x)$  und bei tiefen Temperaturen sogar zu einer Kurvenform mit zwei Minima, einem zentralen Maximum und Wendestellen.



**Abbildung 1.8:** Freie Enthalpie eines Gemisches für negative (links) und positive Mischungsenthalpie (rechts), sowie den Fall der idealen Lösung (Mitte).

Diese qualitativen Unterschiede im Verlauf der  $G(x)$ -Kurven von regulärer und idealer Mischung führen zu entsprechenden Implikationen für die Gestalt der betreffenden Zustandsdiagramme. Solange beide  $G(x)$ -Kurven eine ähnliche Gestalt aufweisen führt die Diskussion der Phasengleichgewichte mittels Konstruktion der gemeinsamen Tangenten auch für ein reales Zweistoffsystem auf ein Zustandsdiagramm mit einem linsenförmigen Koexistenzbereich, wie es für den Fall der idealen Mischung hergeleitet wurde - siehe Abbildung 1.3. Eine solche Gestalt des Zustandsdiagramme ist ein Hinweis auf Isomorphie zwischen den reinen Systemen.

Die Abweichungen der  $G(x)$ -Kurven beider Phasen können in beiden Phasen auch unterschiedlich stark ausgeprägt sein, sodaß die Kurven unterschiedlich stark gekrümmt sind und zweimal zum Schnitt kommen können. In diesem Fall lassen sich jeweils im linken und rechten Teil des Zustandsdiagramms je eine gemeinsame Tangente an die Kurven legen, die jeweils zwischen ihren Berührungspunkten die freie Enthalpie  $\bar{G}(x)$  von zweiphasigen Gleichgewichtszuständen darstellen.



In beiden Fällen berühren sich Liquidus- und Soliduslinie in einem Extremum im Punkt E (Abb. 1.9). An diesem Punkt haben flüssige und feste Phase im Gleichgewicht die selbe Zusammensetzung. Damit vollzieht sich der Phasenübergang für ein Gemisch der Zusammensetzung  $x_E$  von S  $\rightarrow$   $\alpha$  oder umgekehrt ohne Änderung der Zusammensetzung. Dieses Gemisch bezeichnet man daher als **kongruent** schmelzend.

ZUM NACHDENKEN:

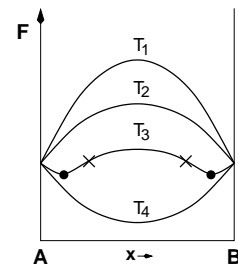
- Unter welchen Voraussetzungen hat eine  $G(x)$ -Kurve ein Maximum und zwei Minima?
- Wenn die Wechselwirkung zwischen zwei gleichen Atomen stärker ist als die zwischen zwei ungleichen, welchen Verlauf zeigt die  $G(x)$ -Kurve und welche Tendenz zeigt das System (Entmischung/Legierungsbildung)?

### 1.4.1 Spinodale Entmischung

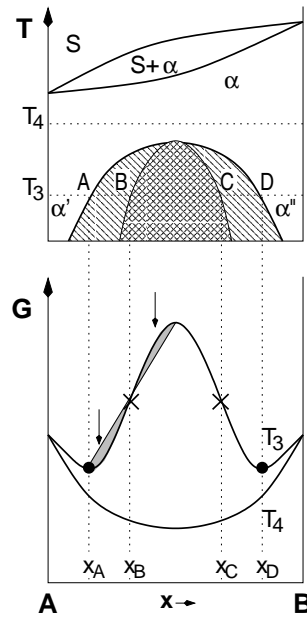
Schließlich kann bei realen Mischungen auch der Fall eintreten, daß infolge einer relativ großen positiven Mischungswärme  $\Delta H^M$  die Funktion  $G(x)$  im Bereich mittlerer Zusammensetzungen ein Maximum, oder zunächst eine negative Krümmung aufweist.

Ein solcher Verlauf wird vornehmlich bei tiefen Temperaturen vorkommen ( $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ ). An der  $G(x)$ -Kurve für  $T_3$  läßt sich eine Tangente zwischen den Minima ziehen (Punkte). In diesem Bereich entmischt offenbar die Legierung, da das System dann die geringste freie Enthalpie hat, wenn es aus zwei Phasen besteht.

Diese entmischten Phasen haben die Zusammensetzung  $x_A$  und  $x_B$  (s. Abb. 1.10).







**Abbildung 1.10:** Temperatur-Konzentrations Phasendiagramm und freie Enthalpie Kurven für ein System, das spinodal entmischt.

Wird eine homogene feste Phase  $\alpha$  der Zusammensetzung  $x_A$  abgekühlt, dann wird bei  $T_3$  die Solvuslinie im Punkt A überschritten und es scheidet sich innerhalb der Phase  $\alpha$ , die nun als  $\alpha'$  zu unterscheiden ist, eine zweite feste Phase  $\alpha''$  der Zusammensetzung  $x_D$  aus. Die Zusammensetzung beider Phasen ändert sich entsprechend der Solvuslinie, vorausgesetzt, daß sich das Gleichgewicht einstellen kann, was in Festkörpern nicht immer der Fall ist.

Die Grenze des Zweiphasen-Gebietes kann unter der Voraussetzung berechnet werden, daß die Minima der freien Enthalpie Kurve auf einem Niveau liegen. Dann nämlich sind die Berührungspunkte der Doppeltangente an den Positionen der Minima. Dieses Szenario tritt dann ein, wenn die  $G(x)$ -Kurve symmetrisch ist, also die Werte der freien Enthalpie der reinen Substanzen gleich sind. Damit gilt für den Bereich der Entmischung, also die Lage der Minima:

$$\frac{\partial \Delta G^M}{\partial x} = \frac{\partial \Delta G^M}{\partial x_B} = 0 \quad (1.28)$$

$$\Delta G^M = n\epsilon x_A x_B + kT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

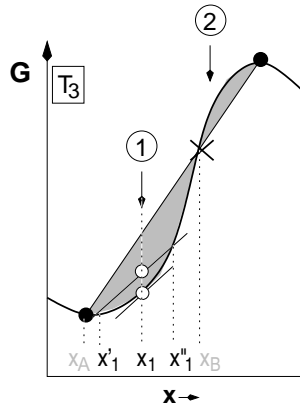
$$\text{mit } x_A = 1 - x_B \text{ folgt: } x_A x_B = (1 - x_B)x_B = x_B - x_B^2$$

$$\Delta G^M = n\epsilon(x_B - x_B^2) + kT((1 - x_B) \ln(1 - x_B) + x_B \ln x_B) \quad (1.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G^M}{\partial x_B} &= n\epsilon(1 - 2x_B) + kT \left( -\ln(1 - x_B) - \frac{1 - x_B}{1 - x_B} + \ln x_B + \frac{x_B}{x_B} \right) \\ &= n\epsilon(1 - 2x_B) + kT (\ln x_B - \ln(1 - x_B)) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (1.30)$$

Durch Gleichung 1.30 wird die Grenzkurve zwischen dem einphasigen Bereich und dem entmischten Bereich beschrieben.

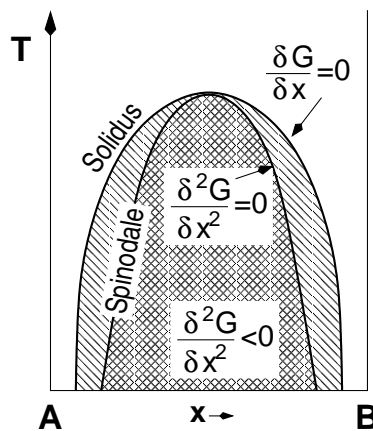
Der Vorgang der Entmischung kann entweder durch einen Keimbildungsprozeß ablaufen, indem sich ein Keim mit der Gleichgewichtszusammensetzung bildet, oder durch spinodale (spontane) Entmischung, bei der die Gleichgewichtszusammensetzung sich im Laufe der Zeit einstellt.



**Abbildung 1.11:** Ausschnitt aus der freien Enthalpie Kurve eines entmischenden Systems mit positiver Mischungsenthalpie. Gekennzeichnet sind die Bereiche der normalen (1) und spinodalen (2) Entmischung.

Hat eine Phase eine Zusammensetzung nahe einem Minimum der freien Enthalpie Kurve, so führt eine lokale Entmischung grundsätzlich zu einer Erhöhung der freien Enthalpie (linker grauer Bereich in Abb. 1.11; Pfeil ①). Bei Entmischung des Punktes, wo eine Zusammensetzung  $x_1$  von ① abgekühlt wird, entmischt das System in zwei Phasen mit den Zusammensetzungen  $x_1'$  und  $x_1''$ . Die freie Enthalpie des Gemisches ist durch die Sehne von  $G(x_1')$  und  $G(x_1'')$  gegeben. Eine solche Entmischung wäre instabil und das System kehrt zur homogenen Mischung zurück.

Hat eine Phase hingegen eine Zusammensetzung nahe des Maximums der  $G(x)$ -Kurve, so ist mit jeder lokalen Entmischung ein Gewinn an freier Enthalpie verbunden (oberer grauer Bereich in Abb. 1.11; Pfeil ②), der mit fortschreitender Entmischung zunimmt. Das System entmischt spinodal (spontan).



**Abbildung 1.12:** Temperatur-Konzentration Phasendiagramm für ein entmischendes System. Unterhalb der Soliduslinie entmischt das System und zusätzlich tritt unterhalb der  $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}$ -Linie die spinodale Entmischung auf (kreuzweise schraffierter Bereich).

Damit entmischt ein System mit einer positiven Mischungsenthalpie zwischen den Wendepunkten der freien Enthalpie Kurve spinodal. Die Wendepunkte sind in den Abbildungen 1.10 und 1.11 durch Kreuze gekennzeichnet. Die Wendepunkte sind gekennzeichnet durch  $\partial^2 G / \partial x^2 = 0$ . Innerhalb diesen Bereiches, der durch die Spinodale begrenzt wird ist  $\partial^2 G / \partial x^2 < 0$  und es kommt zur spinodalen Entmischung.

Auch die Spinodale läßt sich bestimmen. Da sie innerhalb der Wendepunkte der  $G(x)$ -Kurve auftritt ist lediglich die zweite Ableitung der Gleichung 1.29 zu bestimmen.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial x_B} &= -2n\epsilon + kT \left( \frac{1}{x_B} + \frac{1}{1-x_B} \right) \\ &= 0 \end{aligned} \tag{1.31}$$

**ZUM NACHDENKEN:**

- Unter welchen Voraussetzungen entmischt ein System spinodal?
- Warum ist bei der spinodalen Entmischung eine lokale Entmischung zwischen den Minima und Wendepunkten instabil und zwischen den Wendepunkten verstärkt?
- In welche Phasen (Konzentration) entmischt ein System, wenn es spinodal entmischt?

Bei der spinodalen Entmischung hat man kleine Konzentrationsschwankungen überall in der Probe, die im nicht-spinodal entmischten Bereich nicht auftreten. Der Endzustand ist in beiden Fällen rein physikalisch gesehen der Gleiche, jedoch ist die Morphologie des Phasengemisches völlig verschieden. Dieser Sachverhalt wird im Kapitel über Diffusion vertieft. Die Spinodale Entmischung wird aber nicht in jedem System auftreten. Voraussetzung, daß ein System spinodal entmischt ist die Isomorphie der reinen Elemente.

**1.5 Herleitung binärer Zustandsdiagramme**

Die überwiegende Zahl metallischer Systeme ist im flüssigen Zustand vollständig mischbar. Daneben gibt es Systeme mit begrenzter Mischbarkeit, sowohl im Festen, als auch im Flüssigen. Ein solches System mit begrenzter Mischbarkeit wird als monotektisch bezeichnet (z. B. Fe-Pb).

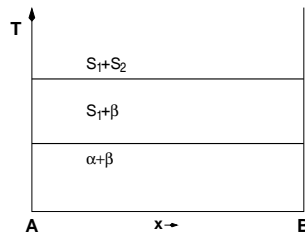


Abbildung 1.13: Beispiel für ein monotektisches System mit begrenzter Mischbarkeit im Flüssigen und Festen.

Im Festen tritt viel häufiger der Fall begrenzter Löslichkeit auf. Durch thermische Aktivierung wird nämlich die Tendenz zur Lösung mit steigender Temperatur begünstigt. Liegt die Mischungslücke nur bei tiefen Temperaturen vor, so erstarrt die Schmelze stets zum Mischkristall und erst bei weiterer Abkühlung zerfällt die Lösung in ein Phasengemenge. Liegt die Maximaltemperatur der Mischungslücke oberhalb der Soliduslinie, dann kommt es zu einer neuen Form des Zustandsdiagramms. Am Schnittpunkt der Soliduslinie mit der Grenze der Mischungslücke stehen drei Phasen miteinander im Gleichgewicht und es wird aus der Phasenregel  $F = n - P + 1$ :  $F = 0$

Es gibt für vollständig mischbare Systeme im Prinzip drei Formen für den Koexistenzbereich von flüssiger und fester Phase. Dies ist zum einen der zigarrenförmige (monoton fallende) Verlauf, wie er für ideale Mischungen beschrieben wurde. In diesem Fall kommt es zur Bildung des **peritektischen Zustandsdiagramms**.

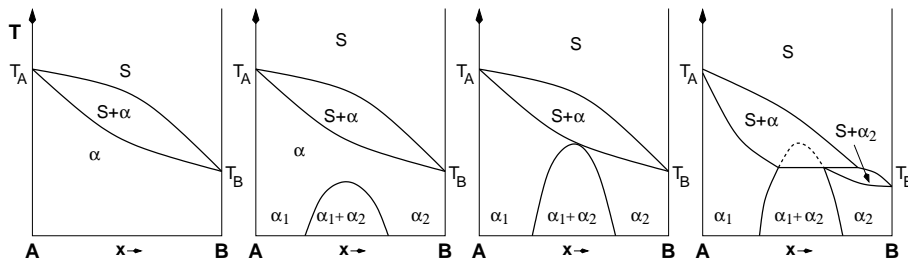


Abbildung 1.14: Entwicklung eines peritektischen Zustandsdiagramms für Systeme mit zigarrenförmigem Koexistenzbereich von Schmelze und fester Phase, sowie steigendem Temperaturbereich der Mischungslücke im Festen und ihre Fortsetzung im Flüssigen.

Zum Anderen kann der Verlauf von Solidus- und Liquiduslinie ein Minimum aufweisen, wie es für reale

