

HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# 530117 MATERIALFYSIK II HT 2016

## 5. Kinetik

### 5.1 Allmänt om kinetik

[Mitchell 3.0; lite ur Porter-Easterling 5.4]



## Definition

- Med kinetik avses tidsberoendet av processer, hur snabbt de sker
  - Avgörande storhet är processens **takt** (eng. rate)
- Denna information är av uppenbar praktisk betydelse
  - T.ex. hela definitionen av jämviktstermodynamik innehåller en tidskonstant  $\tau$ , som dock inom termodynamiken inte kan på något sätt erhållas
- Gällande material kan man skilja mellan 3 typer av kinetiska processer av intresse:
  - Takten med vilka material formas
  - Takten med vilka de omvandlas (eng. "transform")
  - Takten med vilken dom sönderfaller (eng. "decompose")



## Processer

- Processerna formation och sönderfall är i allmänhet kemiska processer, medan omvandling ofta är en fysikalisk process
  - Kemiska: reaktioner  $A+B \rightarrow AB$ , rostning, explosion, ...
  - Fysikaliska: fasomvandlingar: smältning,
- Det finns också fall då både kemiska och fysikaliska processer sker samtidigt
- Kinetik behandlas med två grundläggande storheter: fria energin (samma som tidigare)  $\Delta G$  och den relaterade storheten aktiveringsenergi (eng. "activation energy")  $E_a$ 
  - Den senare är uttryckligen relevant för kinetiska processer



## Massverkningslagen (eng. "law of mass action")

- För fysikaliska system är som tidigare många gånger konstaterats storheten

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

av avgörande betydelse. Men i kemiska reaktiva system är inte antalet mol nödvändigtvis bevarat, och det är mer praktiskt att behandla systemets totala fria energi som en summa av enskilda kontributioner

- Vi betraktar en kemisk reaktion av typen



där  $a$ ,  $b$ ,  $c$  och  $d$  är de stökiometriska koefficienterna för ämnena  $A$ ,  $B$ ,  $C$  och  $D$ .  $a$ ,  $b$ ,  $c$  och  $d$  kan betecknas kollektivt  $v_i$

- Reaktanternas stökiometriska koefficienter är negativa och produkternas positiva



## Massverkningslagen, 2

- Massverkningslagen säger att reaktionens hastighet vid någon given temperatur är proportionell mot den **aktiva massan (aktiviteten)** av de reagerande substanserna
- Framåtreaktionsraten är enligt lagen

$$r_1 = k_1[A]^a[B]^b$$

och motsvarande bakåt (inversa) reaktionsraten är

$$r_2 = k_2[C]^c[D]^d$$

- Här är  $a$ ,  $b$ ,  $c$  och  $d$  de stökiometriska koefficienterna och  $k_1$ ,  $k_2$  är ratkonstanter med enheten av 1/tid.  $[\ ]$  betecknar koncentrationen av de olika reaktanterna.



## Massverkningslagen, motivation

- Massverkningslagen kan motiveras med att säga att en kemisk reaktions rat är proportionell mot sannolikheten att en reaktant-molekyl som kan delta i reaktionen befinner sig i samma lilla område av rymden
- Ifall man *antar* att sannolikheten att en viss typ A är i ett visst område är oberoende av sannolikheterna för alla andra, leder detta till massverkningslagen
  - Ett mycket naturligt antagande för gaser och vätskor, för fasta kristallina ämnen givetvis inte självklart sant...



## Massverkningslagen

- I jämvikt ( $\Delta G = 0$ ) måste de två raterna givetvis vara lika, och man får

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[A]^a[B]^b}{[C]^c[D]^d} = K$$

- Här är  $K$  **jämviktskonstanten** för reaktionen vid konstant temperatur
- Denna kan relateras till den fria energin
- Gibbs fria energi i ett system var ju summan av komponenternas kemiska potentialer:

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i \quad \Delta G^0 = \sum v_i \mu_i^0$$

- Här avser överindexet 0 att systemet är i sitt grundtillstånd vid den givna temperaturen, i **standardtillståndet**



## Massverkningslagen

- De kemiska potentialerna i standardtillståndet är relaterade till de normala för ett godtyckligt tillstånd med

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

vilket definierar den så kallade **aktiviteten**  $a_i$  för alla komponenter i reaktionen

- Aktiviteten är alltså ett mått på hur långt ur grundtillståndet systemet är
- Med att kombinera de senast nämnda ekvationerna får man

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \sum v_i \ln a_i = RT \ln \left( \prod_i a_i^{v_i} \right)$$





## Massverkningslagen

- För att de stökiometriska koefficienterna är negativa och produkternas positiva, kan detta för en reaktion av typen A+B → C+D skrivas som

$$\Delta G - \Delta G_0 = RT \ln \frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}} = -RT \ln \frac{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}}{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}$$

- Nu kan man göra *antagandet* att aktiviteterna är *proportionella mot* koncentrationen av ämnet
  - För jämvikt och låga koncentrationer reaktiva komponenter i en i ett ickeaktivt lösningsmedel är detta ett naturligt antagande
- Då fås

$$\Delta G - \Delta G_0 = -RT \ln \frac{[a_1]^{\nu_1} [a_2]^{\nu_2}}{[a_3]^{\nu_3} [a_4]^{\nu_4}}$$



## Massverkningslagen

- I jämvikt är alltså  $\Delta G = 0$  och man får

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left\{ \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \right\}$$

- Jämförelse av detta uttryck med definitionen på  $K$  visar att

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

varur man genom att lösa ut  $K$  får

$$K = \exp \left( \frac{-\Delta G^0}{RT} \right)$$

vilket ju är en Boltzmann-distributionsform!

- Ur den första ekvationen ser man direkt att genom att plotta  $\ln K$  mot  $1/T$  borde ge en rak linje med vinkelkoefficienten  $\Delta G/R$ .  
En sådan graf kallas *Arrhenius-plot*

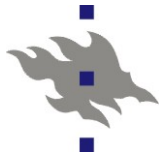


## Aktiveringsenergi

- För att jämviktskonstanten har ett exponentiellt beteende och är  $= k_1/k_2$ , är det naturligt att anta att framåt- och bakåtsreaktionerna har samma funktionsform
  - två exponentialer dividerade med varandra ger ju en annan exponential
- Om man vidare delar upp  $G = H - TS$  och ignorerar trycktermen, ser man att då man dividerar TS-termen med RT, faller T bort och man kan skriva funktionen med en pre-exponentiell term i formen

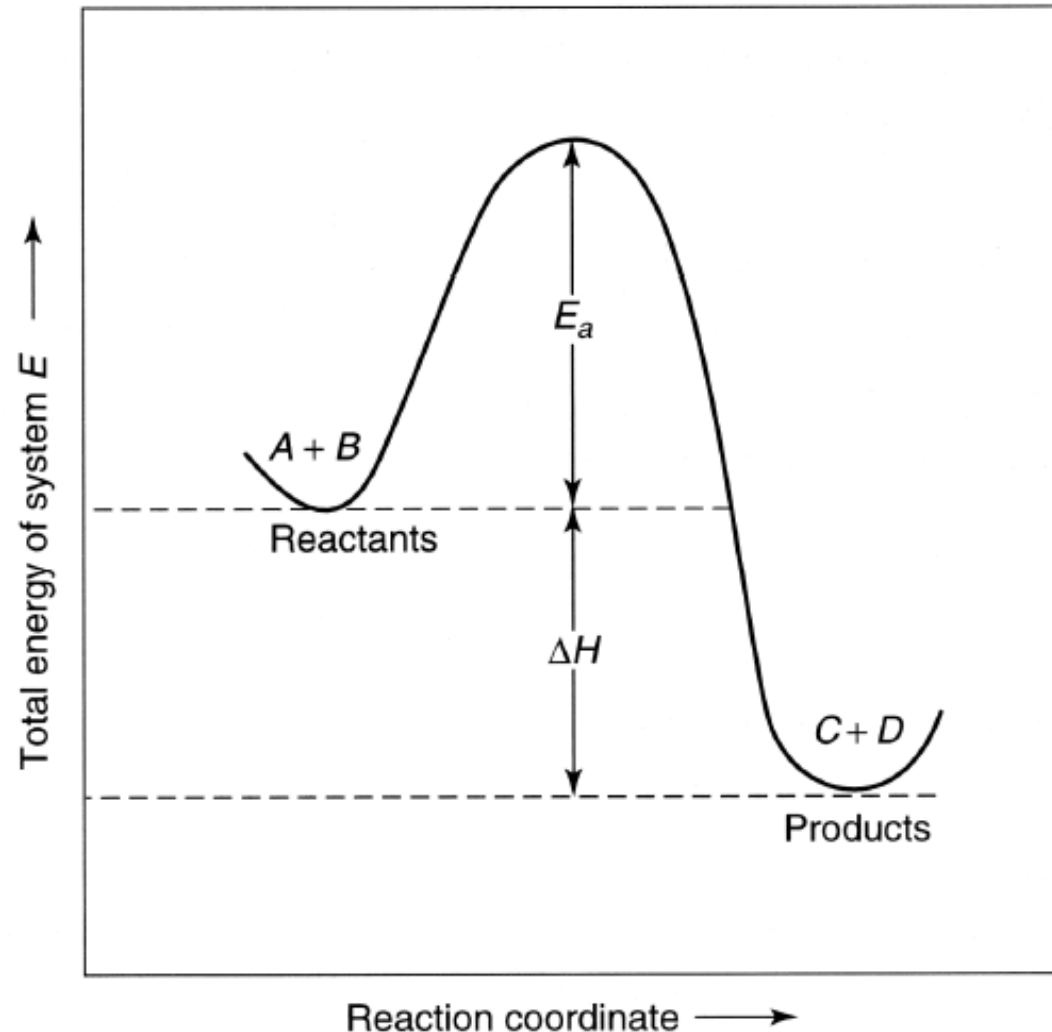
$$k = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

- Detta kallas ett **Arrhenius-uttryck** för en taktkonstant
- $E_a$  är känt som **aktiveringsenergin**



## Aktiveringsenergi vs. reaktionsvärme

- Det är mycket viktigt att förstå det allmänna energilandskapet för en reaktion
- Aktiveringsenergin  $E_a$  är alltid positiv (eller noll)!
- **Reaktionsvärmets**  $\Delta H$  kan vara negativ (exotermisk reaktion) eller positiv (endotermisk reaktion)





HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# 530117 MATERIALFYSIK II HT 2016

## 5. Kinetik

### 5.2 Specifika fall

[Mitchell 3.0; lite ur Porter-Easterling 5.4]



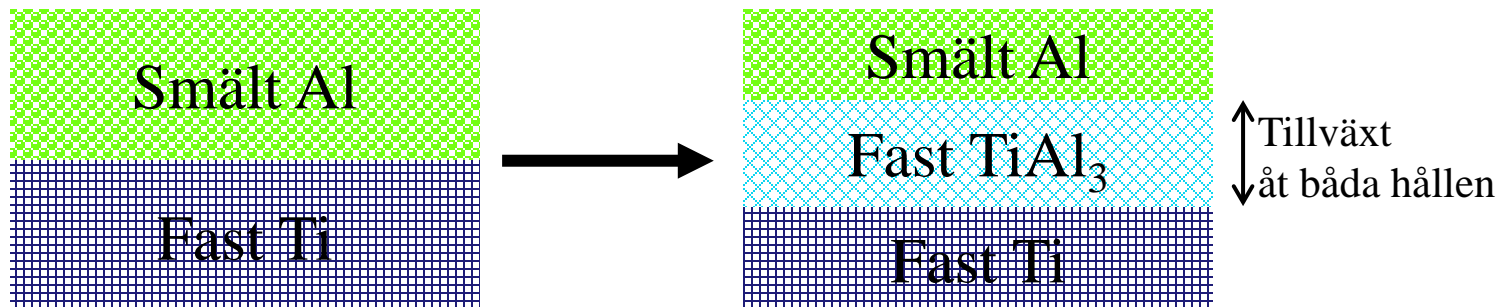
## 5.2. Specifika fall av kinetik

- I teorin om fasdiagrammen kunde man med relativt enkla och trovärdiga antaganden om fri-energi-kurvors form kunde sluta sig till flera drag i fasdiagram som förekommer allmänt i många olika material
- Inom kinetik är så inte fallet, utan man måste se på olika typer av processer mer eller mindre var för sig
- Vi skall nu gå igenom några viktiga fall

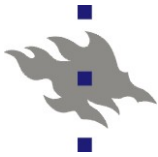


## 5.2.1. Kinetik av metallegeringstillväxt

- Vi ser nu på ett exempel på en kinetisk process i metaller: formation av metallegeringen  $\text{TiAl}_3$
- Legeringen är blandbar, och smältpunkterna är:
  - 660 °C för Al
  - 1668 °C för Ti
- Så legeringen kan formas på följande sätt



$$T_{melt, Al} < T < T_{melt, Ti}$$



## Tillväxt av $TiAl_3$

- För denna tillväxt kan man hur mycket det fasta Ti-lagret sjunker i storlek, och hur tjock  $TiAl_3$ -lagret blir
- Data för detta illustreras i följande bilder:

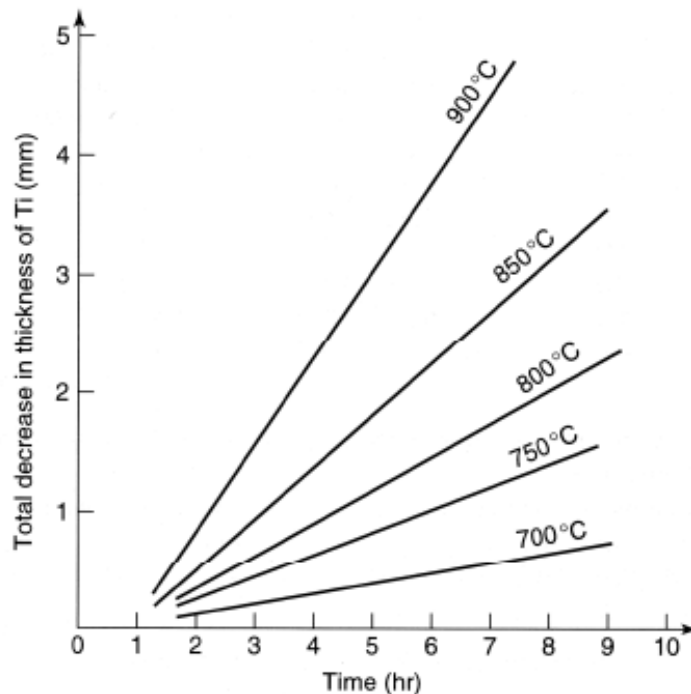


Figure 3.2 Rate of dissolution of Ti at various temperatures.

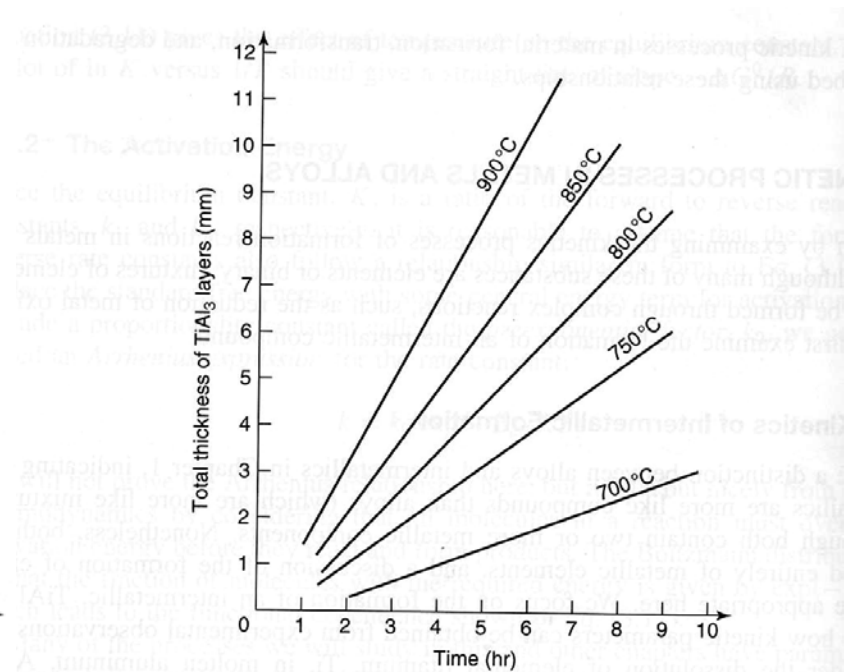


Figure 3.3 Rate of formation of  $TiAl_3$  at various temperatures.





## Tillväxt av $\text{TiAl}_3$

- Från detta data kan man med en linjär anpassning bestämma tillväxttakterna:  $k_{\text{Ti}}$  och  $k_{\text{TiAl}_3}$ , i enheter av cm/s

- Datat blir:

- Genom att anpassa en Arrhenius-kurva till detta data får man aktiveringsenergierna  $E_{a,\text{Ti}}$  och  $E_{a,\text{TiAl}_3}$  samt de pre-exponentiella faktorerna  $k_{0,\text{Ti}}$  och  $k_{0,\text{TiAl}_3}$

Temperature (°C)	Rate of Ti Dissolution, $k_{\text{Ti}}$ (cm/s)	Rate of $\text{TiAl}_3$ Formation, $k_{\text{TiAl}_3}$ (cm/s)
700	$1.51 \times 10^{-6}$	$1.042 \times 10^{-5}$
750	$2.605 \times 10^{-6}$	$1.98 \times 10^{-5}$
800	$4.17 \times 10^{-6}$	$2.777 \times 10^{-5}$
850	$6.13 \times 10^{-6}$	$3.798 \times 10^{-5}$
900	$9.36 \times 10^{-6}$	$6.805 \times 10^{-5}$

- Dessa blir:

- $E_{a,\text{Ti}} = 86 \text{ kJ/mol}; k_{0,\text{Ti}} = 0.06 \text{ cm/s}$

- $E_{a,\text{TiAl}_3} = 84 \text{ kJ/mol}; k_{0,\text{TiAl}_3} = 5.3 \text{ cm/s}$

- Det att aktiveringsenergierna är väsentligen de samma tyder på att det avgörande för tillväxten är takten för den kemiska reaktionen där legeringen formas

- Om det avgörande vore diffusionen, skulle man vänta sig olika värden på de olika sidorna



## 5.2.2 Kinetik hos fastransformationer

- Vi ser nu på takten med vilken fastransitioner sker
  - Tidigare diskuterade vi ju i detalj hurdana transitioner kan väntas för hurdana fasdiagram
- Vi ser specifikt på fastransitioner mellan en amorf och en kristallin fas
  - För att detta skall kunna ske, måste temperaturen vara tillräckligt hög att atomerna i amorfa fasen kan organisera om sig
- Men förutsatt att så är fallet, har det observerats att tillväxten sker i allmänhet vid konstant temperatur med följande tidsberoende

$$\frac{dx}{dt} = nk(1 - x)t^{n-1}$$



## Johnson-Mehl-Avrami-ekvationen

- I detta uttryck,  $\frac{dx}{dt} = nk(1-x)t^{n-1}$ , är  $x$  andelen kristallint material,  $k$  reaktionstakten, och  $n$  är reaktionsgraden (eng. reaction order)
- Lösningen till uttrycket, alltså andelen rekristalliserat material som funktion av tiden, är

$$x = 1 - \exp[-kt^n]$$

- Denna ekvation är känd som *Johnson-Mehl-Avrami (JMA)-ekvationen*
  - Alternativt Avrami-ekvationen eller Kolmogorov-JMA [Wikipedia]
  - Om man vill (dvs. saknar ett bra anpassningsprogram), kan man omvandla detta i en linjär form genom att ta logaritmen av den två gånger så man får:  $\ln[-\ln(1-x)] = \ln k + n \ln t$



## Johnson-Mehl-Avrami-ekvationen

- Värdet på  $n$  är av intresse för att det har en fysikalisk tolkning
- Den beror på i hur många dimensioner tillväxten sker på följande sätt:
  - $n=1$ : tillväxt från ytan
  - $n=2$ : tillväxt i bulk i 1 dimension
  - $n=3$ : tillväxt i bulk i 2 dimensioner
  - $n=4$ : tillväxt i bulk i 3 dimensioner



# Johnson-Mehl-Avrami-ekvationen

- Här är exempel på data över tillväxt av sfäroliter av polypropylen och anpassningar till JMA-ekvationen:
  - Värdena på  $n$  mellan 2 och 3 tyder på något mellan 1D och 2D-tillväxt. Ganska naturligt jämfört med bilden av dem

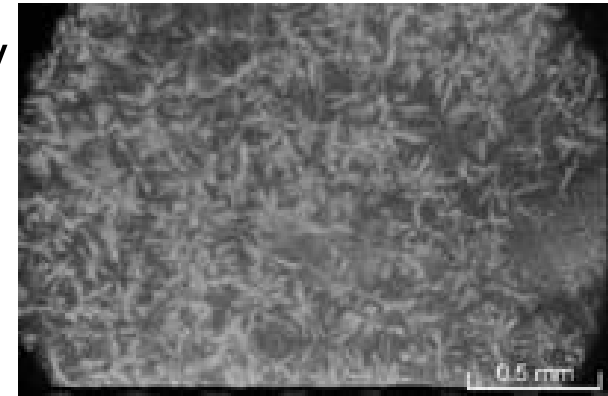
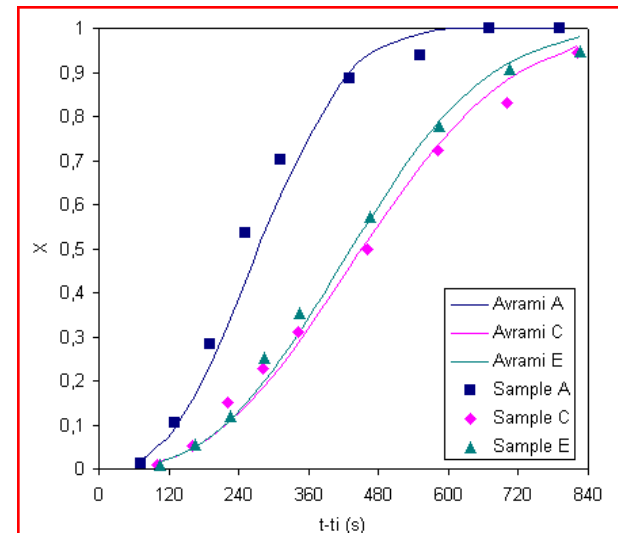


Table 3 Values of  $\ln K$  and  $n$  of Avrami equation.

	$\ln K$	$n$
sample A	-15.24	2.65
sample B	-13.88	2.31
sample C	-16.14	2.58
sample D	-14.64	2.41
sample E	-16.76	2.70
sample F	-16.32	2.33
sample H	-18.42	2.63
sample I	-15.63	2.26
sample J	-18.16	2.53
sample K	-16.88	2.45

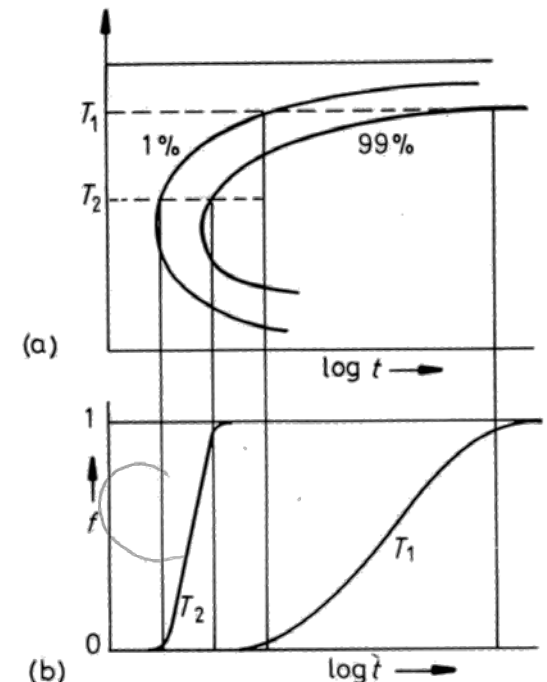


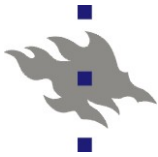
Graph 2 Time dependence of crystalline area fraction. Curves - theoretical dependence (Avrami equation), points - real values.



# Martensitiska fastransitioner och TTT-diagram

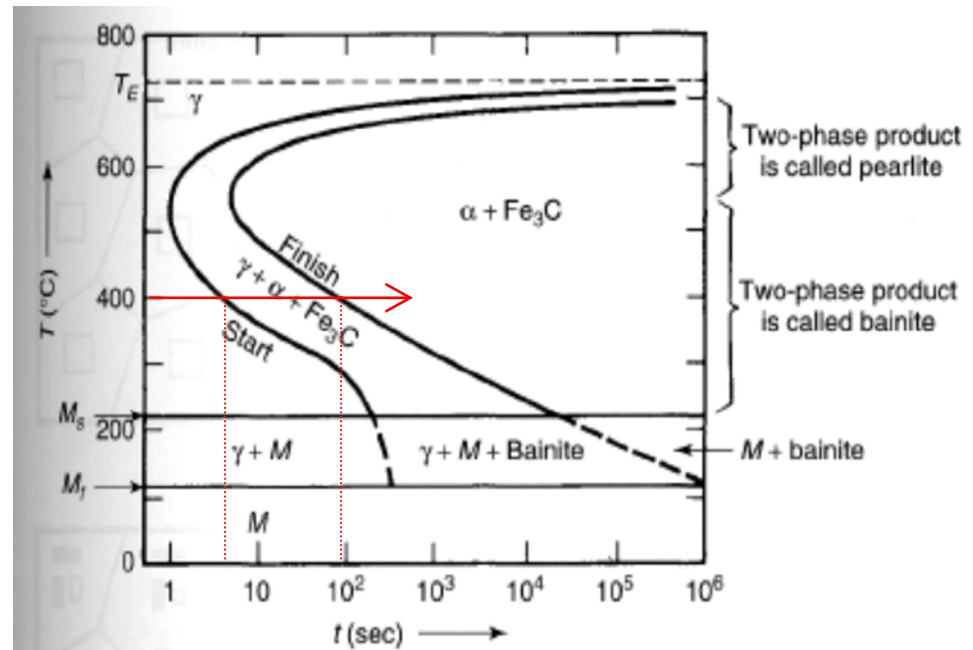
- Martensitiska fastransitioner i stål sker då austenit-stål kyls ner snabbt och övergår i den metastabila martensit-fasen
- De kan som sagt ske mycket snabbt
- Deras tidsberoende kan beskrivas med så kallade tid-temperatur-transformations-diagram (TTT)
- Dessa är ett sorts (T,t)-fasdiagram där det ritas kurvor som visar hur vid konstant temperatur en viss fraktion  $f(t,T)$  av transitionen har skett
  - Utgångspunkten är en mycket snabbt nerkyld ("quenched") fas ur vätskan
  - Ofta plottar man t.ex.  $f(t,T) = 1\%$  som "start" och  $f(t,T) = 99\%$  som "slut"
  - Formen på  $f(t)$  ges av JMA-ekvationen!

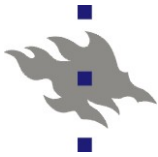




## Martensitiska fastransitioner

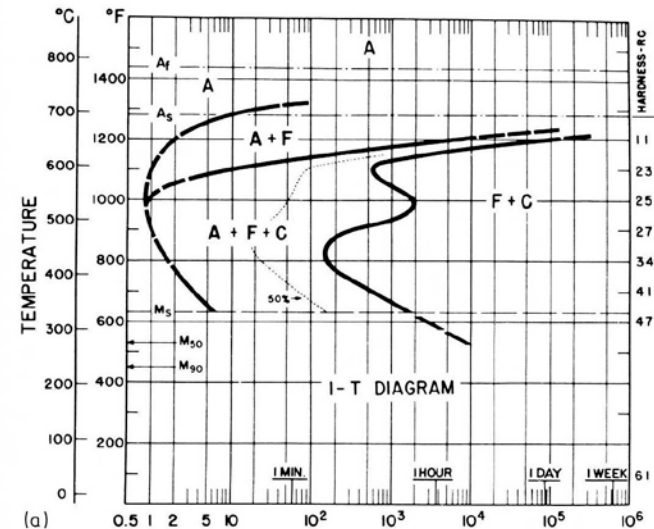
- För ståltransformationen ser kurvorna typiskt ut som följande
  - Detta är för stål vid den eutektoida koncentrationen (0.8% C)
  - Tolkning: tex. vid 400 °C börjar transitionen vid ungefär 7 s vilket leder till en mellanfas med både austenit, ferrit och cementit. Efter ungefär 90 s återstår bara ferrit+cementit (som bainit)
- Under temperaturen  $M_s$  formas lite martensit
- Under temperaturen  $M_f$  bara martensit



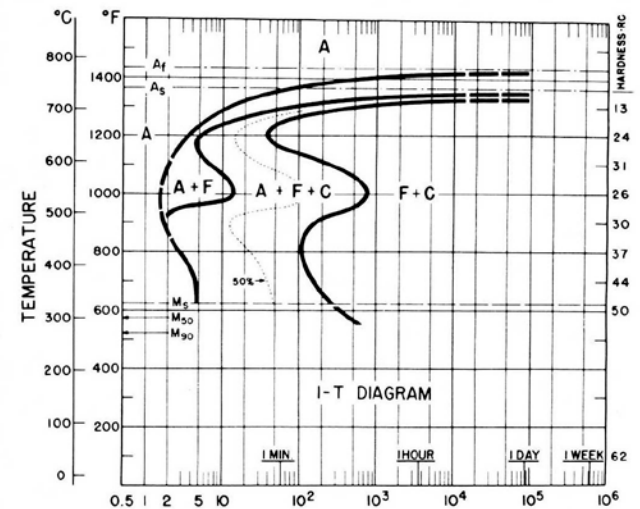


# Martensitiska fastransitioner i legeringsstål

- Effekten av legeringsmetaller i stål kan illustreraras bra i TTT-diagram
  - (a) visar ett stål med 0.4% C och 1%Mn
  - (b) har dessutom 0.9% Cr
  - A=austenit, F=ferrit, C=cementit
- Man kan notera flera saker ur dessa:
  - Cr saktar ner ferritformation
  - Med höga temperaturer kan man helt undvika cementitformation
  - En enorm vidd i tidsskalan



(a)



(b)





## Martensitiska transformationer i övriga metaller

- Martensitiska transformationer kan utan vidare förekomma också i andra material än stål. Här är några exempel:

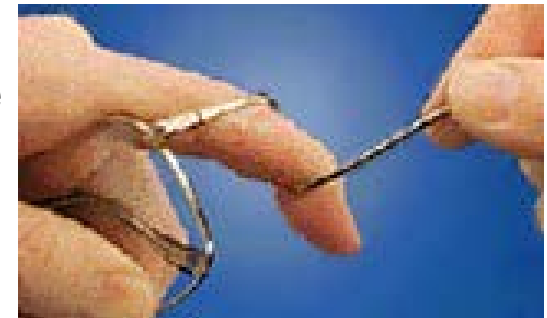
**Table 3.2 Some Common Martensitic Transformations**

Alloy	Transition Temperature (°C)
FCC Co $\longrightarrow$ HCP Co	427
Cu-Zn-Al	-200 to +120
$\beta$ Ti $\longrightarrow$ $\alpha$ Ti	883
Cu-Al-Ni	-200 to +170
50% Ni-50% Ti	-200 to +100



## 5.2.3. Minnesmetaller

- Martensitiska fastransitioner är direkt relaterade till de s.k. minnesmetallerna ("shape memory alloy"), SMA
- Dessa metaller har den speciella egenskapen att de 'minns' sin form före en transformation och återvänder till den spontant efter
  - Transformationerna kan vara förbluffande stora, t.ex. böjning av glasögonbågar med över 360°!
- Det finns två varianter av effekten: "one-way" och "two-way" "shape memory effect", på svenska säg envägsminnesmetalleffekt
- Grund-legeringarna för SMA är CuZnAl, CuAlNi och CuTi

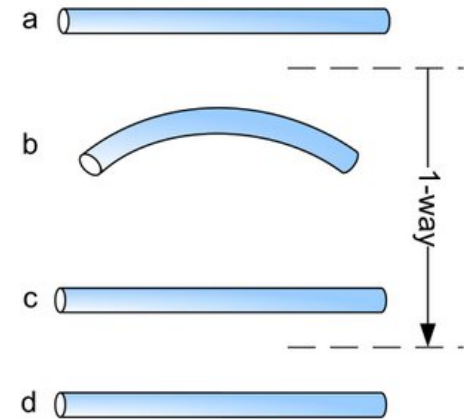


[<http://www.fisheroptical.com/main/mframes.html>]

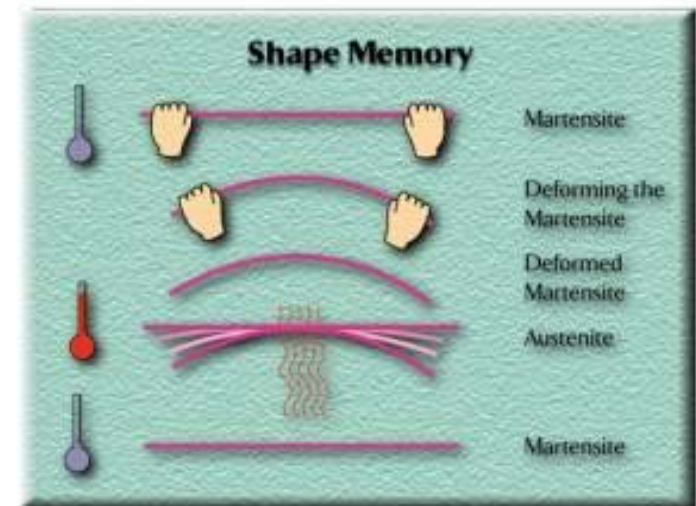


# Envägs-minnesmetalleffekt

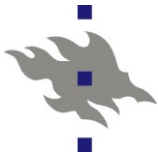
- Envägseffekten sker så att ett material i martensitfas deformeras först. Den är stabil i form efter deformationen
- Men om den hettas upp, återvänder den till sin ursprungsform!
- Vad som sker är att en del av austenitfasen blir martensit, men när den hettas upp återvänder materialet till austenit och återfår sin form



[Wikipedia]



[<http://www.sciwrite.caltech.edu/journal03/A-L/hendrickson.html>]



## Envägs-minnesmetalleffekt

- En smula mera noggrant kan man säga att martensit kan lätt deformeras
- Därmed vid böjning av ett materialet bildas det en blandad austenit-martensitfas
  - Samtidigt omvandlas kristallkornens form
- Då materialet sedan hettas upp, återvänder materialet i austenitfas och kornena till ursprungsformen

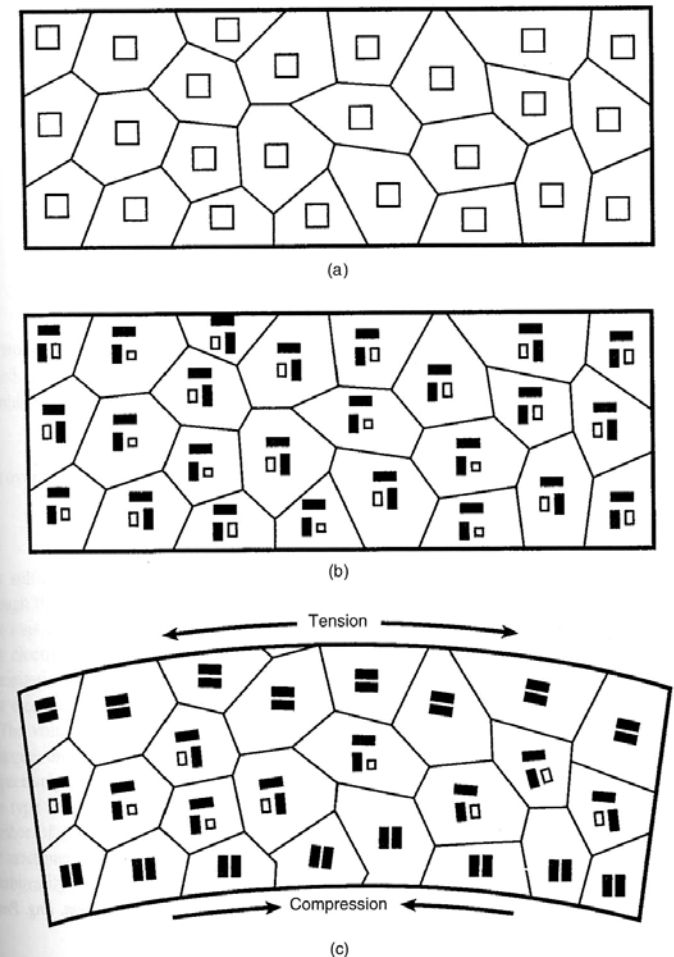
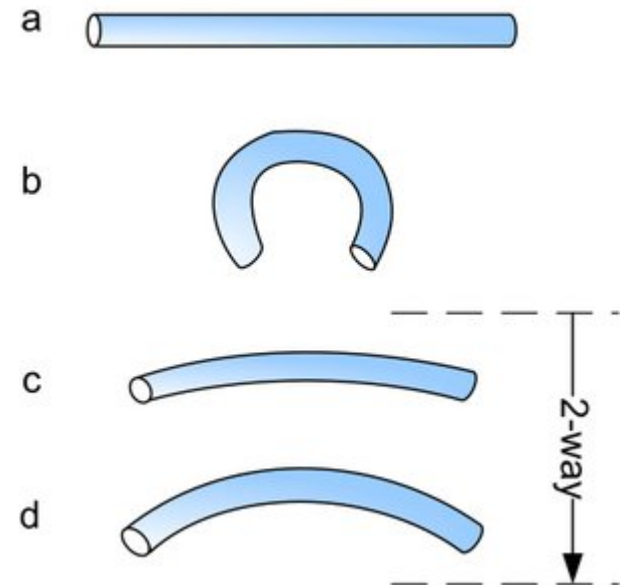


Figure 3.6 Shape-memory alloys transform from (a) a partially ordered, high-temperature austenitic phase to (b) a mixed austenite–martensite low-temperature state to (c) an ordered mixed-phase state under deformation.



## Tvåvägs-minnesmetalleffekt

- I den s.k. tvåvägs-effekten har materialet minne av tvåtillstånd!
  - Då det (b) deformerade materialet (c) hettas upp, återvänder det nästan till sin ursprungliga form
  - Men (d) då den kyls ner, återvänder den delvis mot det deformerade tillståndet!
- Alltså har materialet minne både om det ursprungliga och upphettade tillståndet!



[Wikipedia]