



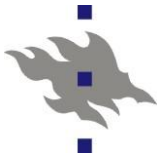
HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

530117 Material fysik II Ht 2016

5. Kinetik

5.1 Allmänt om kinetik

[Mitchell 3.0; lite ur Porter-Easterling 5.4]



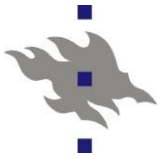
Definition

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



Processer

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



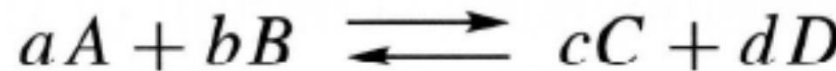
Massverkningslagen (eng. "law of mass action")

- n 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

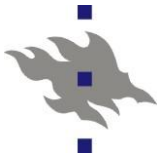
- n Vi betraktar en kemisk reaktion av typen



Exempel: kunde vara
 $2 H_2 + 1 O_2 \leftrightarrow 2 H_2O$:
 $a=2, b=1, c=2, d=0$

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

- n Reaktanternas stökiometriska koefficienter är negativa och produkternas positiva



Massverkningslagen, 2

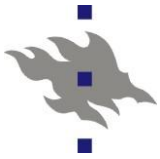
- n Massverkningslagen säger att reaktionens hastighet vid någon given temperatur är proportionell mot den **aktiva massan (aktiviteten)** av de reagerande substanserna
- n Framåtreaktionsraten är enligt lagen

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

och motsvarande bakåt (inversa) reaktionsraten är

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

- n 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

- n 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
- n 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
 - n Ett mycket naturligt antagande för gaser och vätskor, för fasta kristallina ämnen givetvis inte självklart sant...



Massverkningslagen

Notera: läroboken har denna ekvation åt fel håll

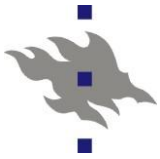
- n I jämvikt ($\Delta G = 0$) måste de två raterna givetvis vara lika, och man får

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \right)^{-1} = K$$

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

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

- n Här avser överindexet 0 att systemet är i sitt grundtillstånd vid den givna temperaturen, i *standardtillståndet*
- n v_i är de samma stökiometriska koefficienterna som ovan



Massverkningslagen

- n 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

- n Aktiviteten är alltså ett mått på hur långt ur grundtillståndet systemet är
- n 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

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

$$DG - DG_0 = RT \ln \frac{a_3^{u_3} a_4^{n_4}}{a_1^{u_1} a_2^{n_2}} = - RT \ln \frac{a_1^{u_1} a_2^{n_2}}{a_3^{u_3} a_4^{n_4}}$$



Massverkningslagen

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

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

n Jämförelse av detta uttryck med definitionen på K visar att

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

varur man genom att lösa ut K får

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

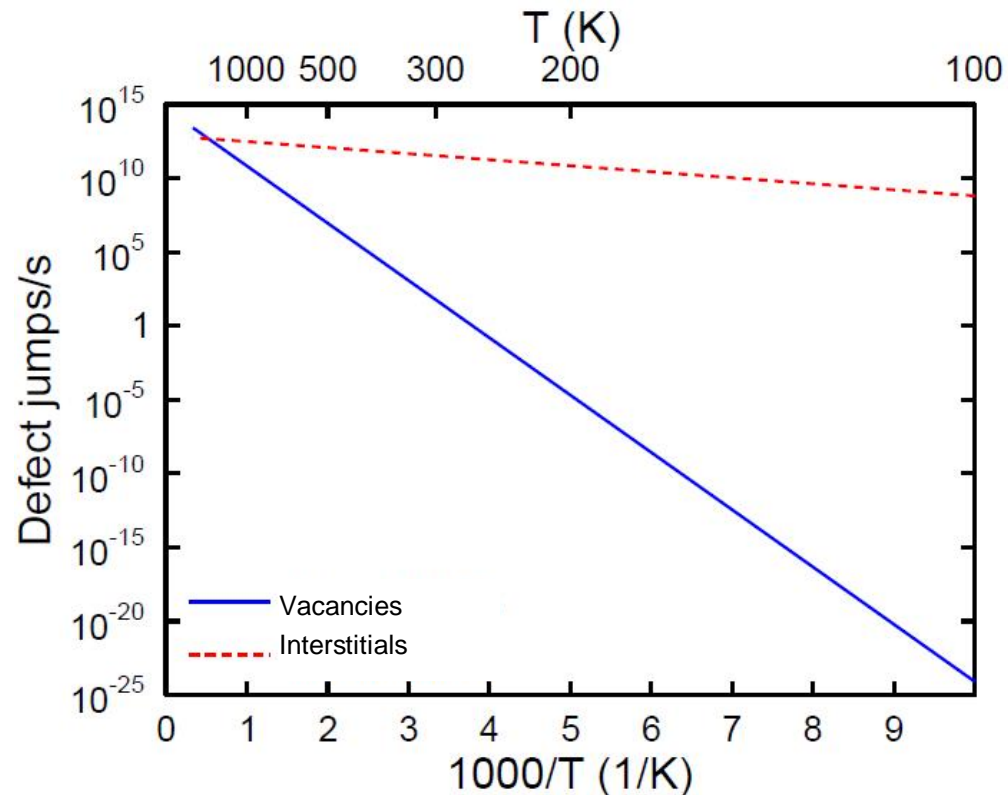
vilket ju är en Boltzmann-distributionsform!

n 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*



Arrhenius-plottar: exempel

- Exempel på en typisk Arrhenius-plot (denna är för defektrörelse).
 - Notera att här har man för bekvämlighets skull satt temperaturen på övre x-axeln – vilket tyvärr inte alltid görs



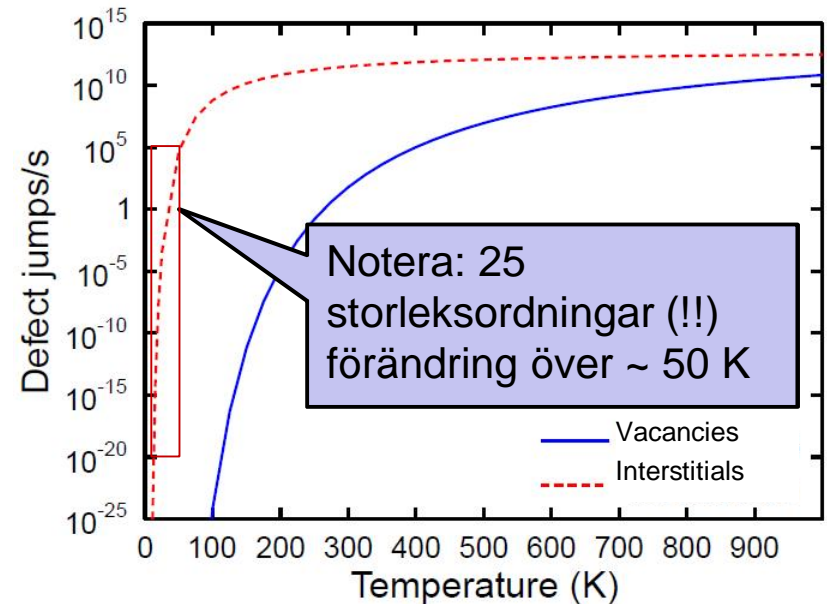
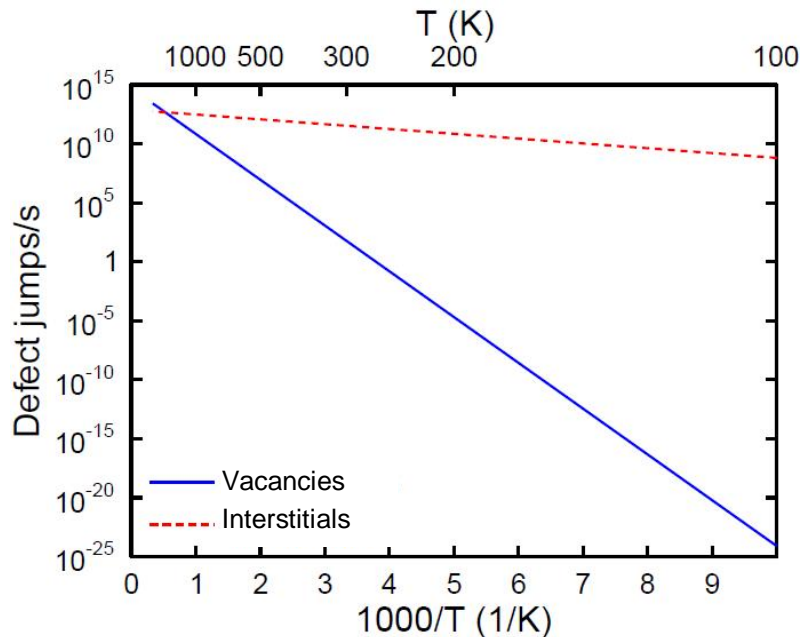
(Datat här är för migration av vakanser och interstitialer i koppar. Ref: Nordlund *et al*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4201 (1998))

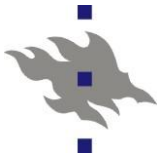


Arrhenius-plottar: exempel

n Det är viktigt att inse att temperaturberoendet i en Arrhenius-plot kan vara extremt starkt: exakt samma data ritat här i normal linjär plot

n Den enkla linjära Arrhenius-plotten ser missvisande svag ut





Aktiveringsenergi

- n 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
 - n Två exponentialer dividerade med varandra ger ju en annan exponential
- n 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

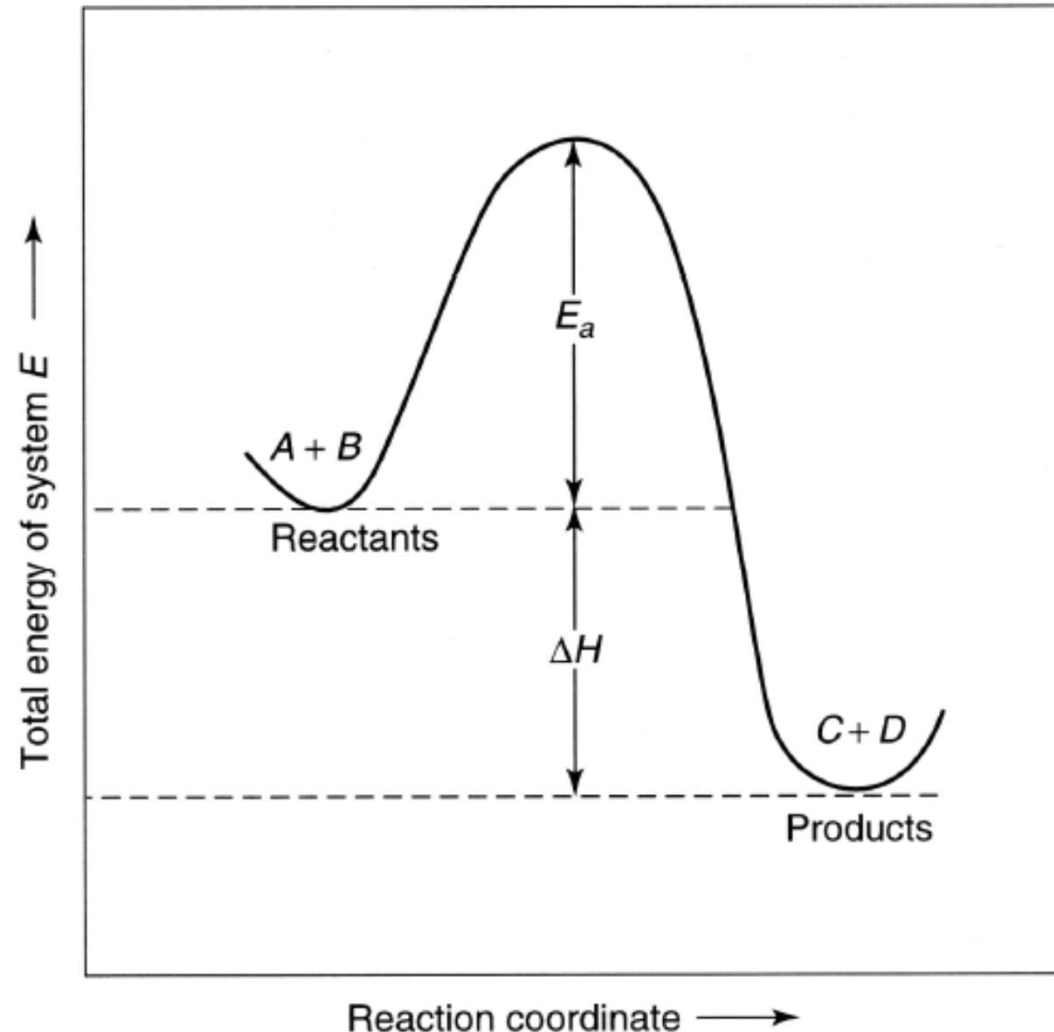
$$k = k_0 \exp(-E_a / RT)$$

- n Detta kallas ett **Arrhenius-uttryck** för en taktkonstant
- n 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** ΔH kan vara negativ (exotermisk reaktion) eller positiv (endotermisk reaktion)





HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

530117 Material fysik II Ht 2016

5. Kinetik

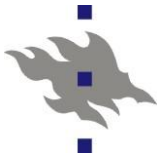
5.2 Specifika fall

[Mitchell 3.0; lite ur Porter-Easterling 5.4]



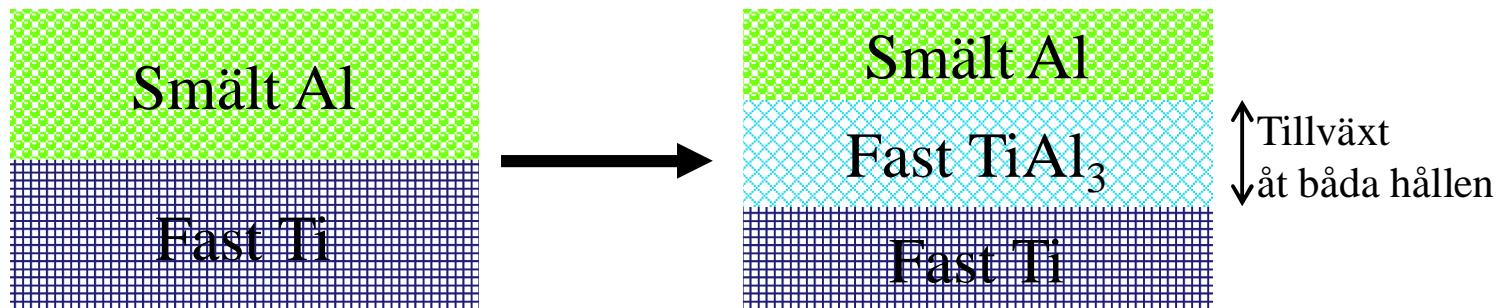
5.2. Specifika fall av kinetik

- n 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
- n Inom kinetik är så inte fallet, utan man måste se på olika typer av processer mer eller mindre var för sig
- n Vi skall nu gå igenom några viktiga fall

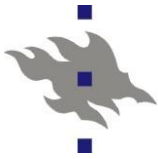


5.2.1. Kinetik av metallegeringstillväxt

- n Vi ser nu på ett exempel på en kinetisk process i metaller: formation av metallegeringen TiAl_3
- n Legeringen är blandbar, och smältpunkterna är:
 - n 660 °C för Al
 - n 1668 °C för Ti
- n Så legeringen kan formas på följande sätt



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



Tillväxt av $TiAl_3$

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

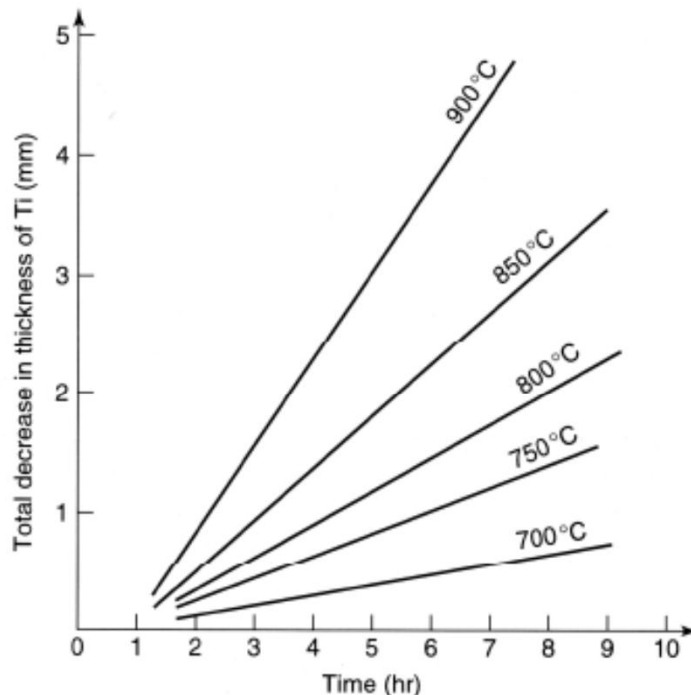


Figure 3.2 Rate of dissolution of Ti at various temperatures.

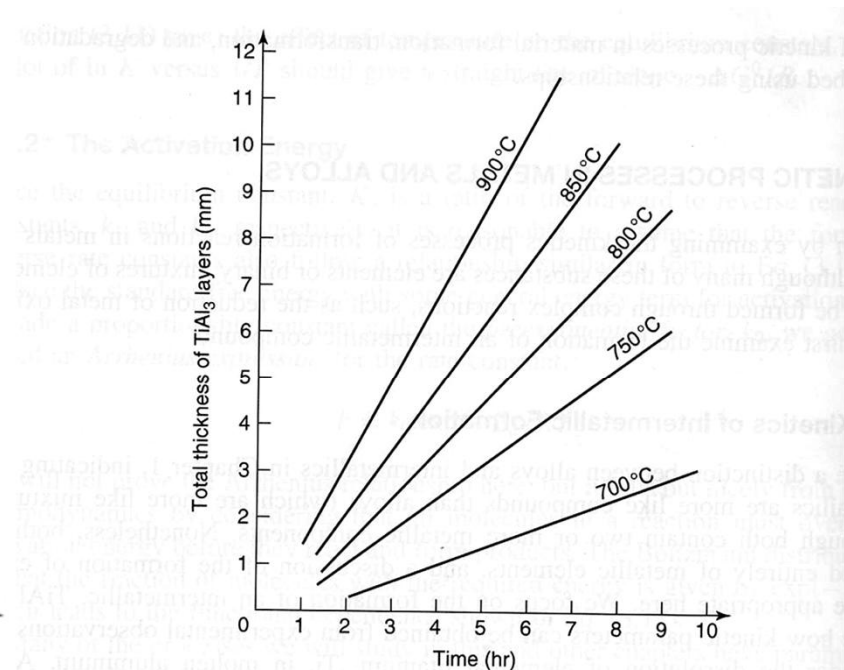


Figure 3.3 Rate of formation of $TiAl_3$ at various temperatures.



Tillväxt av TiAl_3

n Från detta data kan man med en linjär anpassning bestämma tillväxttakterna: k_{Ti} och k_{TiAl_3} , i enheter av cm/s

n Datat blir:

n Genom att anpassa en Arrhenius-kurva till detta data får man aktiveringsenergierna $E_{a,\text{Ti}}$ och E_{a,TiAl_3} samt de pre-exponentiella faktorerna $k_{0,\text{Ti}}$ och k_{0,TiAl_3}

n Dessa blir:

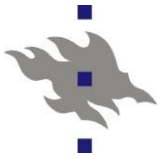
n $E_{a,\text{Ti}} = 86 \text{ kJ/mol}$; $k_{0,\text{Ti}} = 0.06 \text{ cm/s}$

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

n Det att aktiveringsenergierna är väsentligen de samma, tyder på att det avgörande för tillväxten är takten för den kemiska reaktionen där legeringen formas eller vakansdiffusion (som typiskt har aktiveringsenergier kring 1 eV ~ 100 kJ/mol)

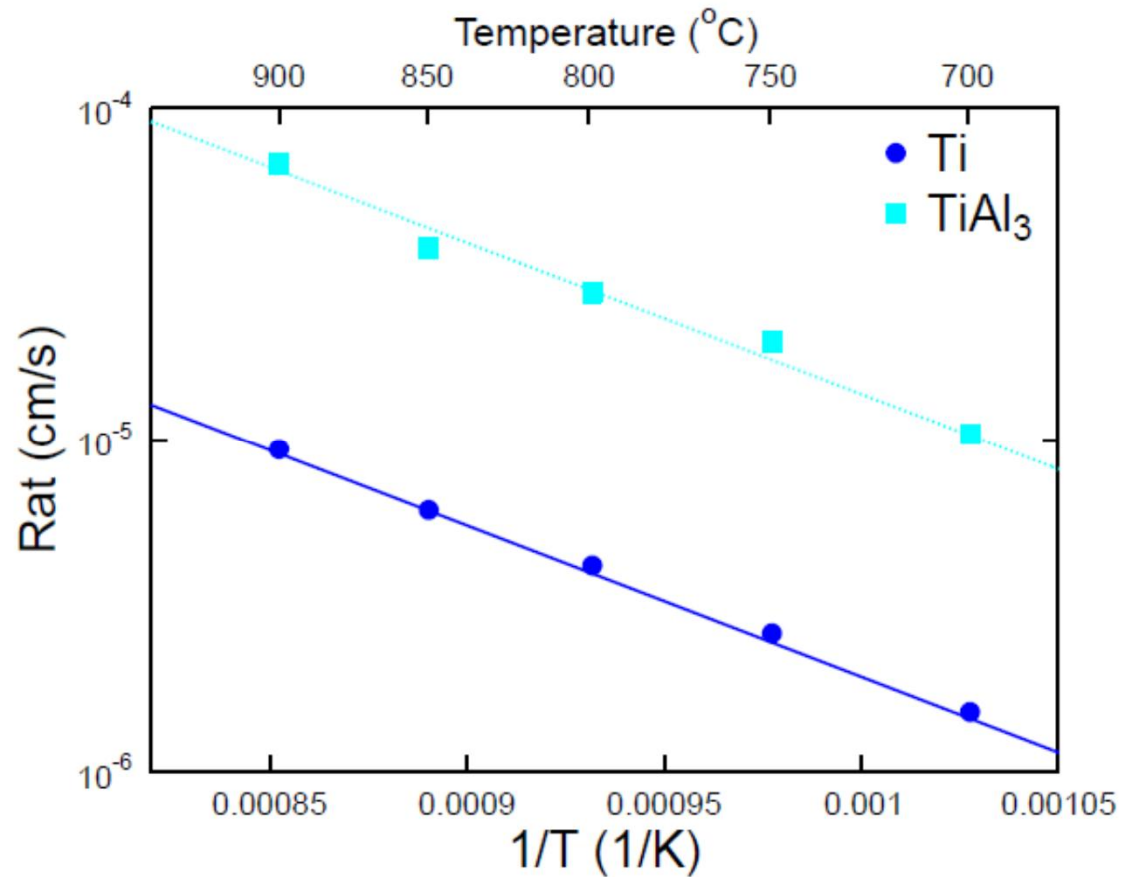
n Om det avgörande vore diffusionen, skulle man vänta sig olika värden på de olika sidorna

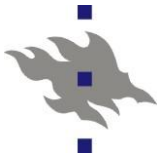
Temperature (°C)	Rate of Ti Dissolution, k_{Ti} (cm/s)	Rate of TiAl_3 Formation, k_{TiAl_3} (cm/s)
700	1.51×10^{-6}	1.042×10^{-5}
750	2.605×10^{-6}	1.98×10^{-5}
800	4.17×10^{-6}	2.777×10^{-5}
850	6.13×10^{-6}	3.798×10^{-5}
900	9.36×10^{-6}	6.805×10^{-5}



Tillväxt av TiAl_3

n Datat följer bra ett Arrhenius-beteende:





5.2.2 Kinetik hos fastransformationer

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

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

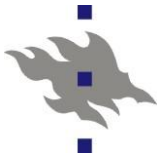


Johnson-Mehl-Avrami-ekvationen

- n 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)
- n Lösningen till uttrycket, alltså andelen rekristalliserat material som funktion av tiden, är

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

- n Denna ekvation är känd som *Johnson-Mehl-Avrami (JMA)-ekvationen*
 - n Alternativt Avrami-ekvationen eller Kolmogorov-JMA [Wikipedia]
 - n 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

- n Värdet på n är av intresse för att det har en fysikalisk tolkning
- n 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

n Här är exempel på data över tillväxt av sfäroliter av polypropylen och anpassningar till JMA-ekvationen:

n Värdena på n mellan 2 och 3 tyder på något mellan 1D och 2D-tillväxt. Ganska naturligt jämfört med bilden av dem

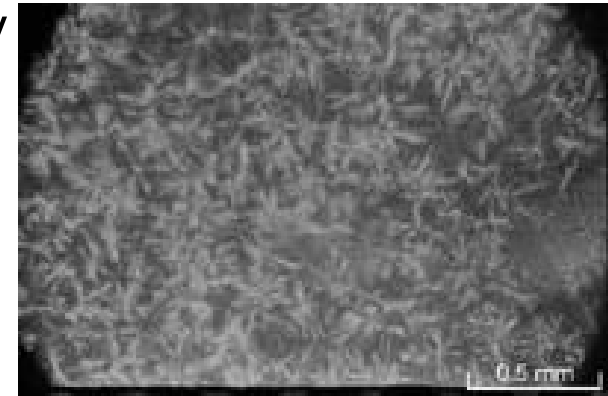
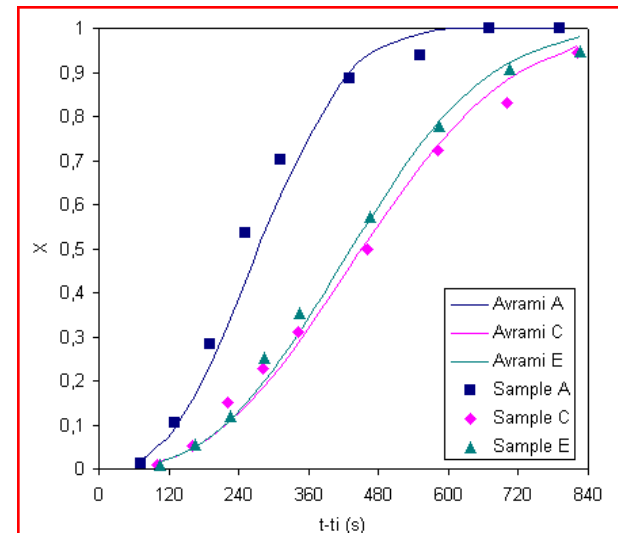
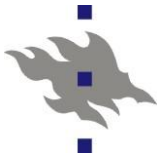


Table 3 Values of $\ln K$ and n of Avrami equation.

	$\ln K$	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

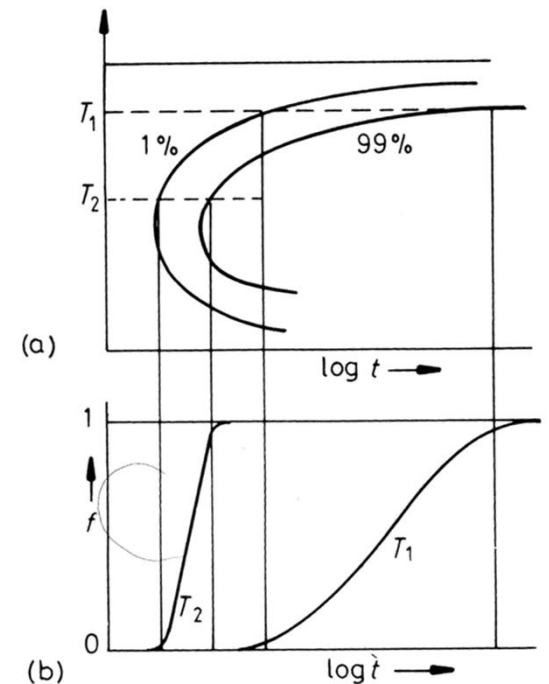


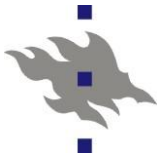
Graph 2 Time dependence of crystalline area fraction. Curves - theoretical dependence (Avrami equation), points - real values.



5.2.3. Martensitiska fastransitioner och TTT-diagram

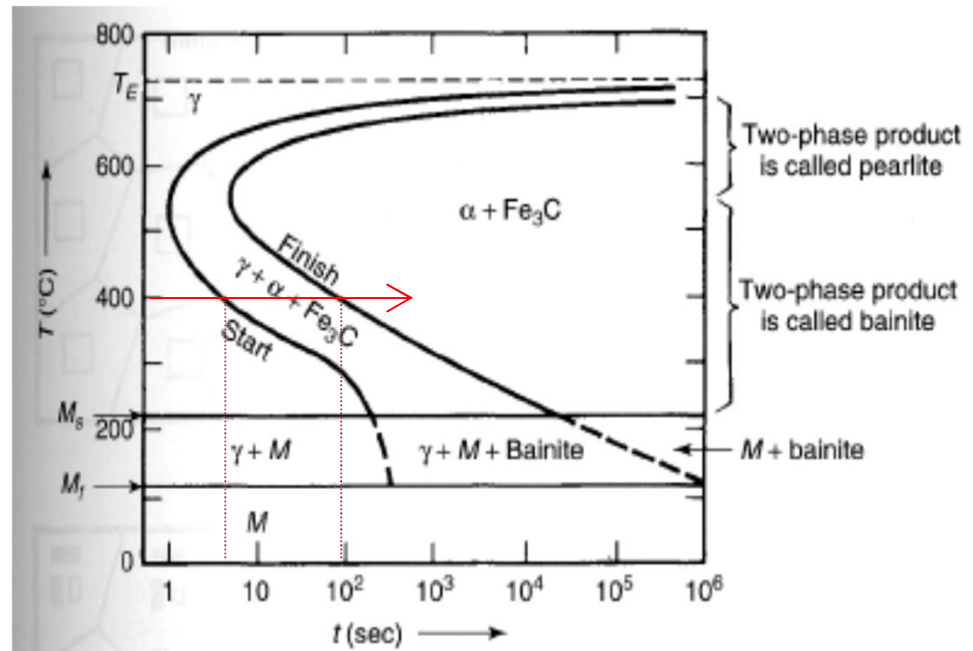
- n Martensitiska fastransitioner i stål sker då austenit-stål kyls ner snabbt och övergår i den metastabila martensit-fasen
- n De kan som sagt ske mycket snabbt
- n Deras tidsberoende kan beskrivas med så kallade tid-temperatur-transformations-diagram (TTT)
- n Dessa är ett sorts (T,t)-fasdiagram där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

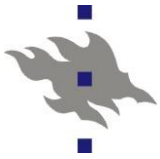




Martensitiska fastransitioner

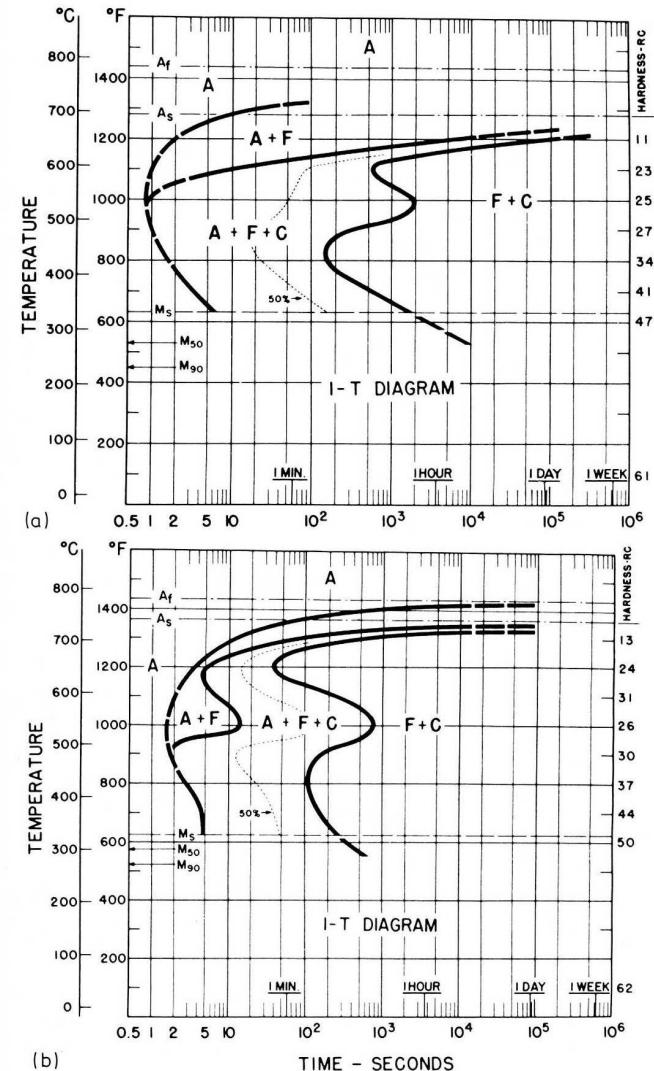
- n För ståltransformationen ser kurvorna typiskt ut som följande
 - n Detta är för stål vid den eutektoida koncentrationen (0.8% C)
 - n Tolkning: tex. vid 400 °C börjar transitionen vid ungefär 7 s vilket leder till en mellanfas med både austenit, ferrit och cementit. Efter ungefär 90 s återstår bara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





Martensitiska fastransitioner i legeringsstål

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



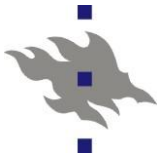


Martensitiska transformationer i övriga metaller

- n 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
β Ti \longrightarrow α Ti	883
Cu-Al-Ni	-200 to +170
50% Ni-50% Ti	-200 to +100

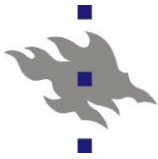


5.2.4. Minnesmetaller

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

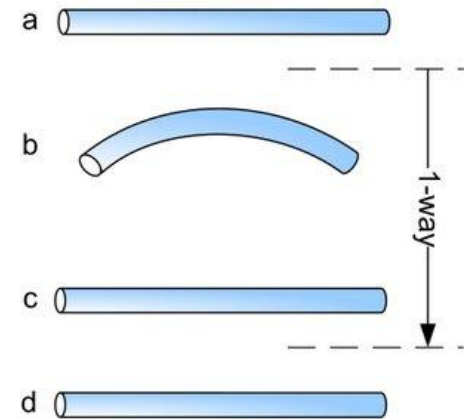


[<http://www.fisheroptical.com/main/mframes.html>]

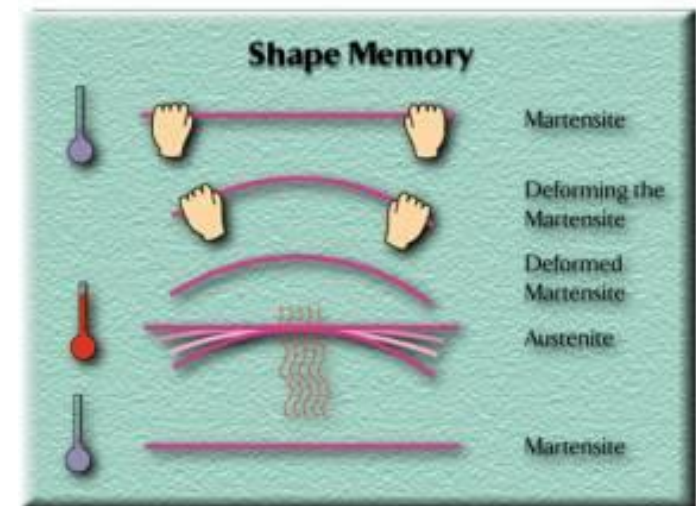


Envägs-minnesmetalleffekt

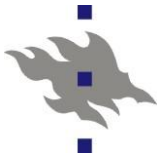
- n Envägseffekten sker så att ett material i martensitfas deformeras först. Den är stabil i form efter deformationen
- n Men om den hettas upp, återvänder den till sin ursprungsform!
- n Vad som sker är att en del av austenitfasen blir martensit, men när den hettas upp återvänder materialet till austenit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



[Wikipedia]



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



Envägs-minnesmetalleffekt

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

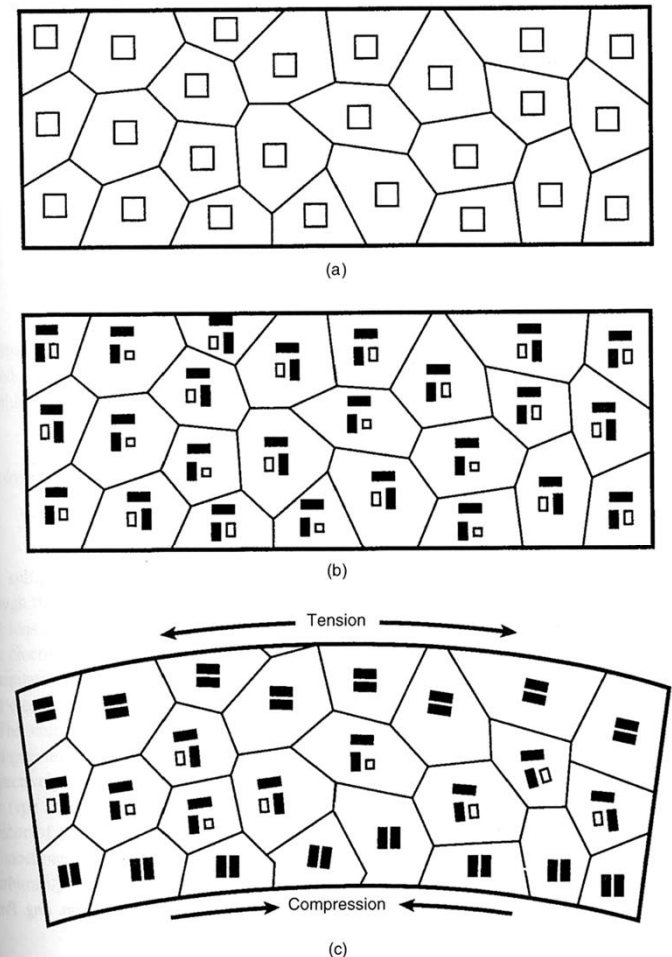
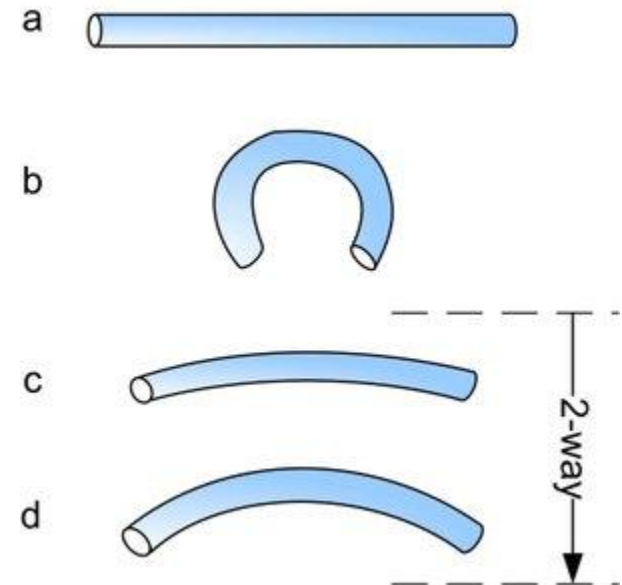


Figure 3.6 Shape-memory alloys transform from (a) a partially ordered, high-temperature austenitic phase to (b) a mixed austenite–martensite low-temperature state to (c) an ordered mixed-phase state under deformation.



Tvåvägs-minnesmetalleffekt

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



[Wikipedia]