

HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# 530117 MATERIALFYSIK VT 2016

## 6. Transportprocesser

### 6.1. Allmänt

[Callister; Mitchell 4; om diffusion även egen expertis]



## Transportprocesser

- Med transportprocesser avses allmänt studien om hur något transporteras från en plats i rymden till en annan
  - "Något" kan vara materia, men också t.ex. värme, rörelsemängd, elektroner, eller fotoner.
- För alla dessa gäller att transporten kan beskrivas allmänt i formen

### **Flöde = Konstant x Drivkraft**

där flöde ("flux") är i enheter av "något"/(area x tid), och drivkraften är någon gradient (varierande storhet) i rymden

- Drivkraften beror på yttre omständigheter, men konstanten är en materialberoende storhet, som vi nu koncentrerar oss på



## Värmeflöde via ledning

- Transportprocessen som är kanske intuitivt lättast att förstå är värmeflödet via värmeledning, hur värmeenergi flödar från en plats till en annan
- För att värme skall flöda, krävs det en drivkraft, som är helt enkelt en temperaturgradient
  - Ur termofysiken vet vi att ett system med en temperaturgradient är i ojämvt och värme flödar från hett till kallt
- Värmemängden  $Q$  som flödar genom en area  $A$  kan betecknas  $q_y$
- För en 1-dimensionell gradient i  $y$ -riktningen fås då för värmeflödet

$$q_y = -k \frac{dT}{dy}$$

vilket är känt som **Fouriers lag**



## Värmeflöde

- Då gradienten  $dT/dy$  har enheten K/m, och värmeflödet J/m<sup>2</sup>s, ser man att den **värmekonduktiviteten**  $k$  har enheter av J/Kms.
- En direkt relaterad storhet är den **termiska diffusiviteten**  $\alpha$  som definieras som

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$$

där  $\rho$  är densiteten, och  $C_p$  värmekapaciteten vid konstant tryck



# Rörelsemängdsflöde och viskositet

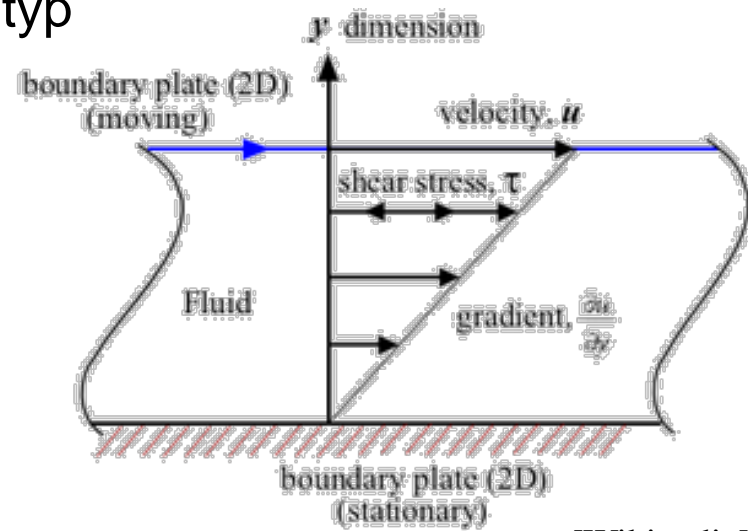
- Uttrycket för 1-dimensionellt rörelsemängdsflöde är av samma typ

- Betrakta ett system där hastigheterna/rörelsemängderna  $v_x$  av delarna av en vätska är ojämna i  $y$ -led

  - Ett sådant system är föremål för en **skjuvkraft (shear)**

- Hastighetsgradienten  $dv_x/dy$  ger då upphov till ett rörelsemängdsflöde  $\tau_{yx}$  i systemet som är proportionell mot drivkraften. Detta beskrivs med **Newtons lag för viskositet**.

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy}$$



[Wikipedia]



## Rörelsemängdsflöde och viskositet

- Rörelsemängdsflödet  $\tau_{yx}$  är också känt som skjuvtrycket ("shear stress")
- Enheterna för  $dv_x/dy$  är uppenbart 1/s, och rörelsemängdsflödet  $\tau_{yx}$  måste vara [mv]/[area x tid] = kg m/s / (m<sup>2</sup> s) = kg/ms<sup>2</sup>. Enheten för tryck är ju Pa = N/m<sup>2</sup> = kgm/s<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>=kg/ms<sup>2</sup> så man ser att  $\tau_{yx}$  har samma enhet som tryck. Detta förklarar varför det kallas också skjuvtrycket.
- Proportionalitetskonstanten  $\mu$  är känt som **viskositet**
  - Den har ur enheterna ovan enheten Pa s (Pascal sekund), men ofta används fortfarande den gamla enheten poise = g/(cms). 1 Pa s = 10 poise.

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy}$$



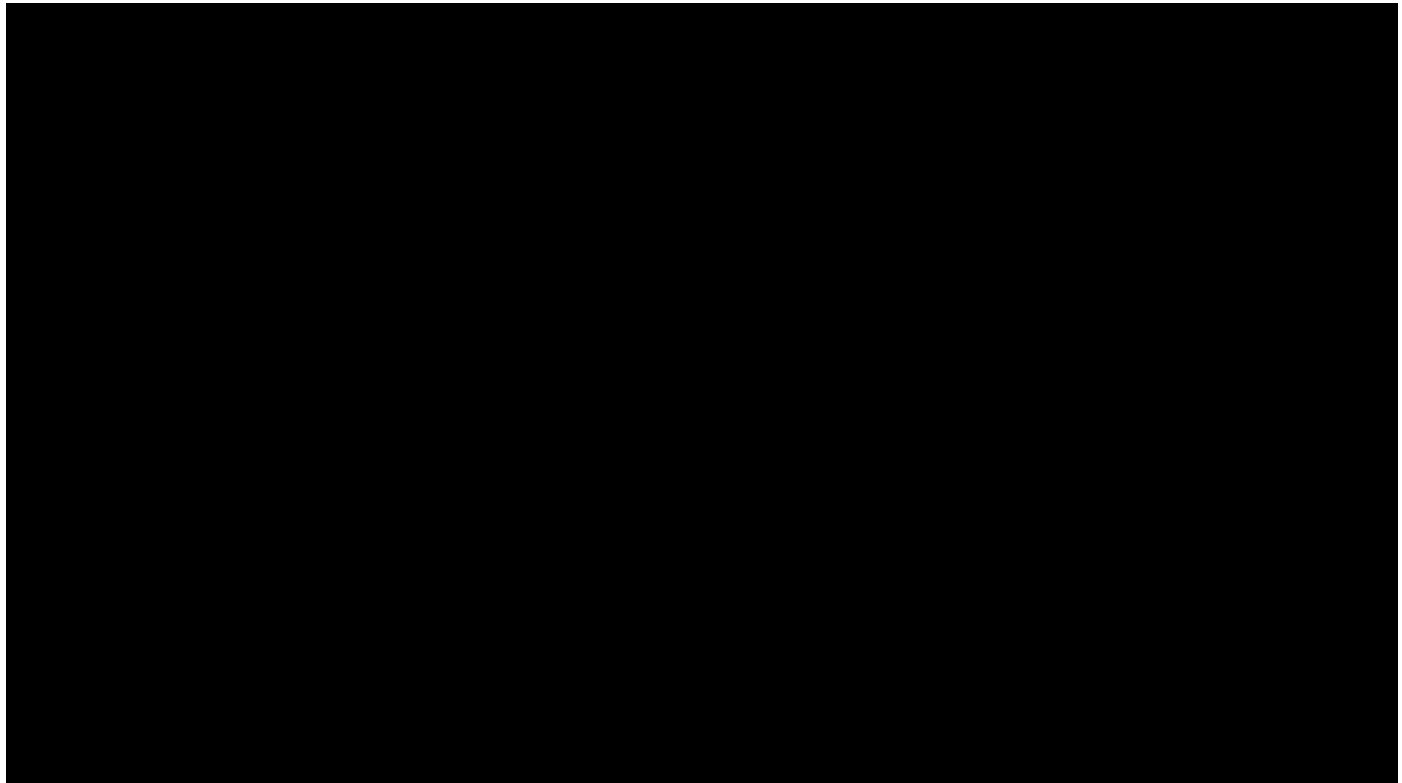
## Viskositet

- Viskositeten  $\mu$  anger alltså alternativt sagt ett hur stort tryck måste användas för att åstadkomma ett sidledes flöde i vätskan
  - $\mu = 0$ : helt fritt flöde – ej möjligt i verkligheten
  - $\mu = \infty$ : oändligt hårt material – ej möjligt i verkligheten
- Material som följer det lineära beroendet mellan skjuvkraft och rörelsemängdsflöde kallas ***Newtonska vätskor***
  - ... och de som inte följer det ***icke-Newtonska vätskor***
- Vanliga gaser och många vätskor som t.ex. vatten är Newtonska
- Viskositet anknyts i allmänhet (helt korrekt) till hur trögflytande en vätska är
  - T.ex. luft har  $\mu = 18 \times 10^{-6}$ , etanol  $1.074 \times 10^{-3}$ , olivolja  $81 \times 10^{-3}$ , honung  $\sim 2 \times 10^6$  och tjära  $2 \times 10^8$  Pa s



## Icke-Newtonska vätskor

- Icke-Newtonska vätskor kan uppvisa mycket komplicerat beteende
- Klassiskt exempel: kornstärkelseblandning på en högtalare
  - Video från youtube, <https://www.youtube.com/watch?v=3zoTKXXNQUIU>







## Masstransport

- Ifall ett system har en koncentrationsgradient av någon komponent A i en blandning AB (eller ABC...), leder detta till massflöde i systemet
- Detta beskrivs med en linjär flödesekvation av typen

$$J_{Ay}^* = -D_{AB} \frac{dc_A}{dy}$$

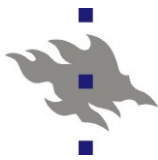
som är känd som **Ficks lag**.

- Proportionalitetskonstanten  $D_{AB}$  är känd som **diffusiviteten** av A i B. Massflödet ges i allmänhet som koncentration eller mol, så  $[J] = 1/(\text{area} \times \text{tid})$ , och då enheten för gradienten är  $1/\text{längd}^4$ , ser man att  $[D] = \text{längd}^2/\text{tid}$ . Diffusiviteten ges fortfarande *mycket* allmänt i enheter av  $\text{cm}^2/\text{s}$ .



## 6.2 Värmetransport: allmänt

- Värmetransport kan allmänt indelas i 3 huvudtyper
- **Värmeledning** (eng. "conduction", svenska översättningen lite missvisande) avser värmetransport av atomers växelverkningar med sina grannar: atomerna förflyttas inte, men överför värme med någon mekanism
  - T.ex. värmeledning i en rigid enhetlig metallstav måste ske på detta sätt
- **Konvektion** avser värmetransport så att själva materian transporteras från en plats till en annan
  - T.ex. en varm vind eller havsström
- **Strålning** ("radiation"): värme förmedlas av elektromagnetisk strålning, fotoner
  - T.ex. en infraröd lampa



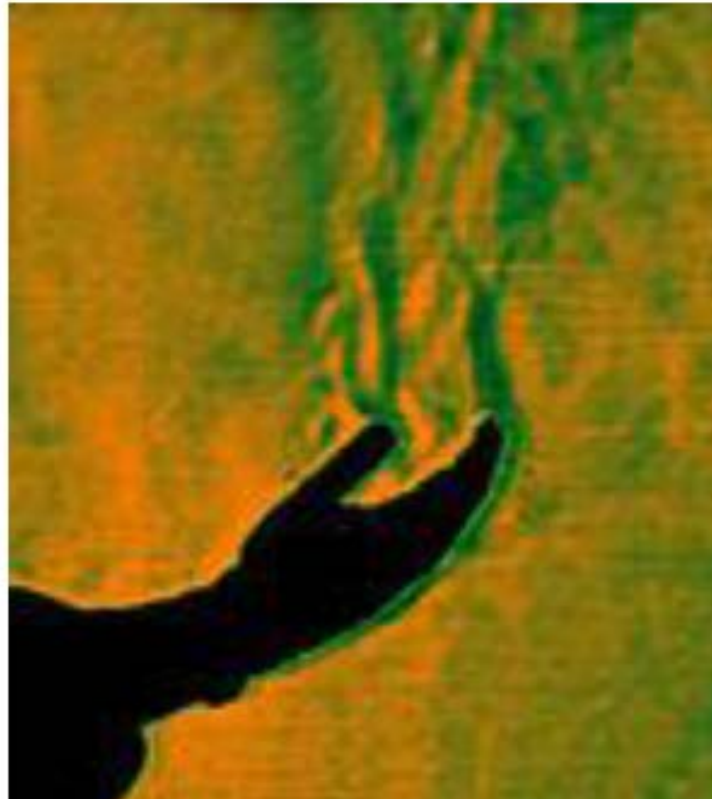
## Värmetransport: allmänt

■ Vilken av dessa är ledning, konvektion, strålning?

A



B



C



D

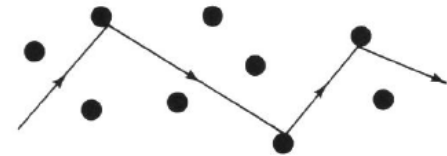




# Värmeledning

- På denna kurs i materialfysik behandlar vi bara kort värmeledningens atomära mekanismer
  - Konvektion hör mera hemma på en kurs i hydrodynamik eller meteorologi, strålning på en kurs i elektrodynamik eller termofysik
- Från kinetisk gasteori kan man härleda att för kolliderande partiklar är värmeledningsförmågan

$$k = \frac{1}{3} \rho \hat{C}_v \bar{v} l$$



- Här är  $\rho$  densiteten,  $C_v$  värmekapaciteten,  $v$  partiklarnas medelhastighet och  $l$  fria medelvägen mellan kollisioner
- Det är väsentligen samma härledning som i Drude-modellen för elledning (jfr. kursen Materiens struktur) som ger detta



## Värmekapacitet från elektroner

- I gaser är tolkningen av detta klar, men vad är "partiklarna" i fasta ämnen – själva atomerna kan ju inte röra på sig?
- Det kan vi förstå genom att repetera två resultat från kursen termofysik
- För metaller härleddes det att elektronerna har följande värmekapacitet vid låga temperaturer:

$$C_{ve} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{2E_F}$$

där  $n$  är antalsdensiteten ledningselektroner, och  $E_F$  fermienergin för materialet

- Väsentligt är att  $C_{ve} \sim T$



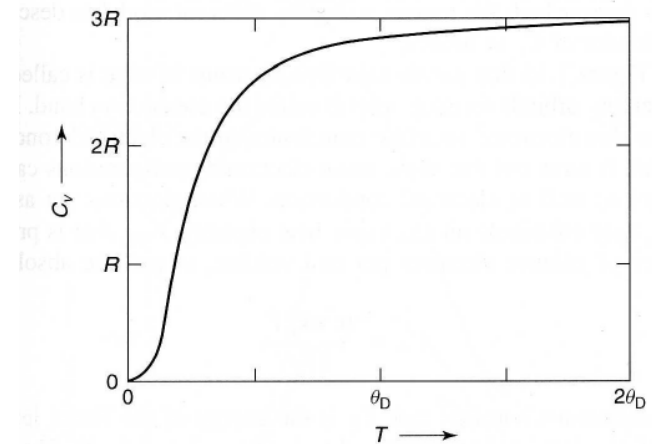
## Värmekapacitet från fononer

- Det andra 'partikeln' som kan leda värme i fasta ämnen är fononer, kvanta av gittervibrationer
- Med den s.k. Debye-modellen härleddes det under kursen av termofysik att värmekapaciteten från fononer är allmänt av formen och specifikt vid låga temperaturer av formen

$$C_{vl} = \frac{12\pi^4 R}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

där  $\theta_D$  är den s.k. Debye-temperaturen

- Väsentligt är att  $C_{vl} \sim T^3$ , så detta dominerar över den elektroniska komponenten vid höga temperaturer





## Totala värmeledningen

- Men själva värmeledningen var ju

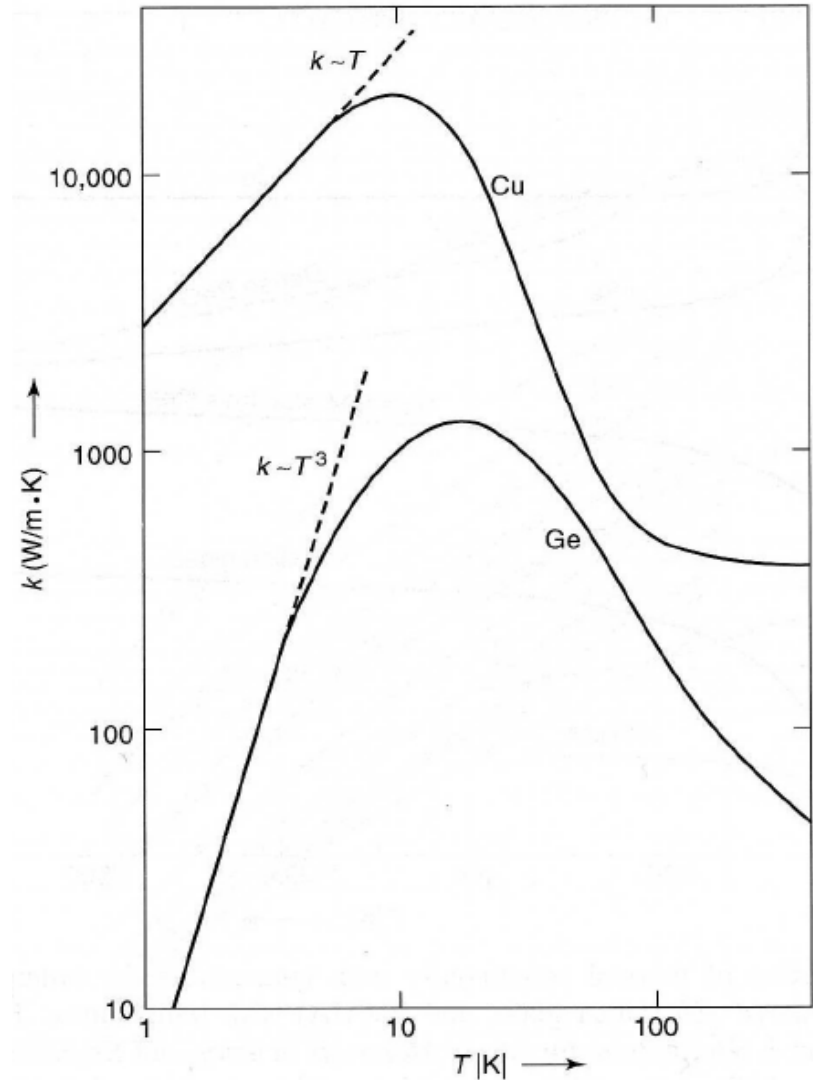
$$k = \frac{1}{3} \rho \hat{C}_v \bar{v} l$$

- Här är densiteten  $\rho$  bara svagt beroende av  $T$ . Hastigheterna för elektroner resp. fononer är inte heller starkt beroende av temperaturen
  - För elektroner p.g.a. Sommerfelds metallteori (jfr. kursen Materiens struktur)
  - För fononer för att ljudets hastighet beror på elastiska konstanterna som beror på interatomära krafterna som inte är starkt beroende av temperaturen...
- Men däremot kan den fria väglängden  $l$  vara starkt beroende av  $T$ : desto mer atomerna vibrerar, desto sannolikare är det att antingen elektroner eller fononer sprids från dem
  - Alltså torde  $k$  sjunka vid höga  $T$



## Totala värmeledningen

- I metaller skulle man alltså vänta sig att  $k$  stiger linjärt med  $T$ , för ickemetaller som saknar fria elektroner att den stiger som  $T^3$
- I varje fall för höga förväntas en sjunkande trend  $T$
- Detta är exakt vad som observerats, se till höger!







## Värmeledningen

- Värmeledningen i metaller domineras helt av elektroner p.g.a. deras mycket större rörlighet jämfört med fononer
  - T.ex. ädelmetaller uppskattas att  $\geq 99\%$  av värmeledningen är från elektroner – fononkontributionen har aldrig kunnat mätas
- Av samma orsak är metaller i allmänhet bättre ledare än keramer
- Oordnade/amorfa material och material med orenheter är i allmänhet sämre värmeledare än rena kristaller, för att fononerna och elektronerna sprids starkare där => fria väglängden sjunker



# Exempel på värmeledningsvärden kring rums-T

Material	$k$ (W/mK)
Diamant	2000-2500
Kisel	149
Germanium	60
Koppar	385-401
Guld	314-318
Aluminium	205-237
Järn (ren)	72-80
Gjutjärn	55
Brons	26-50
Stål	14-16
Titan (ren)	15-22
Titanlegering	6
Glas (96% SiO <sub>2</sub> )	0.8 – 1.4
Högdensitetetspolymerer	0.3 – 0.5
Lågdensitetetspolymerer	0.04 – 0.33
Träd	0.04 – 0.4

- Kommentarer:
  - Diamant är exceptionellt bra värmeledare för en ickemetall p.g.a sin höga bindningsstyrka
  - Notera att legeringar är konsekvent sämre värmeledare än de motsvarande rena metallerna (och har mer spridning)

[Källa: Wikipedia: [http://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_thermal\\_conductivities](http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_thermal_conductivities)]



## 6.3. Viskositet

- Grunden till att förstå viskositet kommer från gasernas molekylära teori
- Vi betraktar en gas som beskrivs av Lennard-Jones potentialen

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

- Längdskaleparametern  $\sigma$  kallas i kinetisk gasteori ofta för kollisionssparametern
- För Lennard-Jones gaser kan man härleda att viskositeten är (i enheter av poise)

$$\mu = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega}$$

där  $M$  är molekylmassan,  $T$  temperaturen och  $\Omega$  är en dimensionslös temperatur gett i enheter av  $\varepsilon$ ,  $kT/\varepsilon$ .



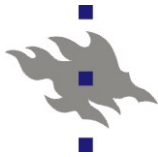
## Viskositet för vätskor

- För vätskor kan man i princip också härleda viskositeten ur de molekylära växelverkingarna
- Det enklaste relevanta fallet är för rent repulsivt växelverkande sfärer.
- För dem gäller att viskositeten är (i Pa s)

$$\mu = 3.8 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{MT}}{V^{2/3}} \left[ \frac{PF^{4/3} \left(1 - \frac{PF}{2}\right)}{(1 - PF)^3} \right]$$

där  $V$  är volymen per molekyl, och  $PF$  är packningsförhållandet av sfärerna i vätskan, som kan anknytas till kollisionssparametern  $\sigma$  som

$$PF = \frac{\pi n_0 \sigma^3}{6}$$



# Viskositet för metallvätskor

- Viskositeten för vissa metallvätskor som beräknats med denna ekvation ges i den bifogade tabellen
  - Vänster: beräkning
  - Höger: experiment
- Notera att här är  $PF=0.45$  så man behöver inte känna  $\sigma$  för metallerna skilt
- Påfallande bra överensstämmelse för en så enkel modell!

**Table 4.1 Comparison of Calculated [using Eq. (4.7) with  $PF = 0.45$ ] and Experimental Values of Liquid Metal Viscosities Near Their Melting Points**

Metal	$\mu_{cal}$ (mPa·s)	$\mu_{exp}$ (mPa·s)
Na	0.62	0.70
Mg	1.69	1.25
Al	1.79	1.2–4.2
K	0.50	0.54
Fe	4.55	6.92
Co	4.76	4.1–5.3
Ni	4.76	4.5–6.4
Cu	4.20	4.34
Zn	2.63	3.50
Ga	1.63	1.94
Ag	4.07	4.28
In	1.97	1.80
Sn	2.11	1.81
Sb	2.68	1.43
Au	5.80	5.38
Hg	2.06	2.04
Tl	2.85	2.64
Pb	2.78	2.61
Bi	2.54	1.63



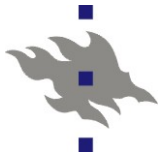
## Viskositet för metallvätskor

- I praktiken fungerar det bra att behandla metallers viskositet rent empiriskt
- Men har funnit att viskositeten beskrivs bra med ett Arrhenius-uttryck

$$\mu = A \exp\left(\frac{H_{\mu}}{RT}\right)$$

där prefaktorn är (enheten är centi-poise):

$$A(\text{cpoise}) = \frac{5.7 \times 10^{-2} \sqrt{MT_m}}{V_m^{2/3} \exp(H_{\mu}/RT_m)}$$



# Viskositet för metallvätskor

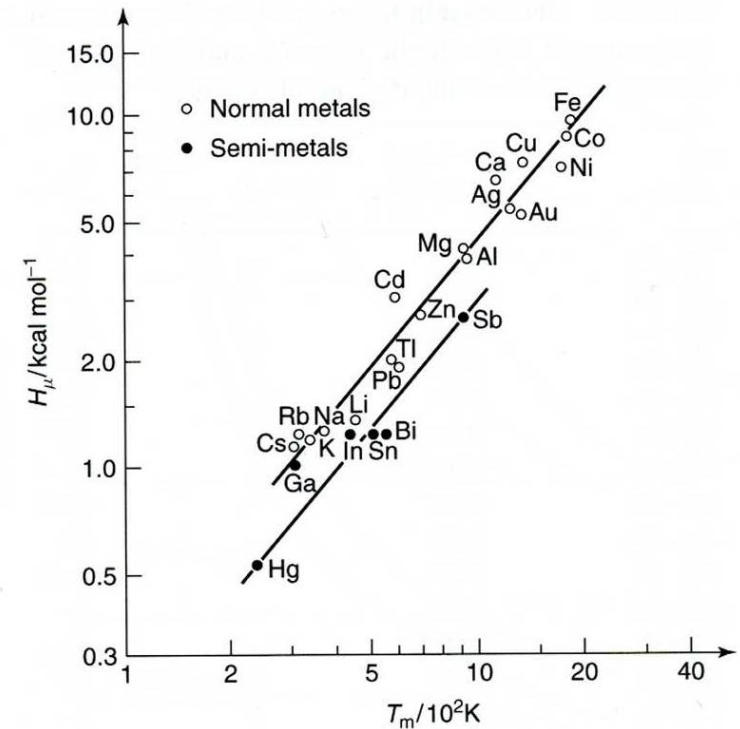
- Aktiveringsenergin är för normala metaller

$$H_{\mu} = 1.21T_m^{1.2}$$

och för semimetaller

$$H_{\mu} = 0.75T_m^{1.2}$$

- Bilden till höger illustrerar att dessa samband faktiskt fungerar bra för ett brett spektrum metaller





## Viskositet i glas

- Strukturen i glas kan som tidigare konstaterats bäst förstås med hjälp av koordinationspolyedrar
- Men deras flödesegenskaper är så komplicerade att det är mycket svårt att utveckla enkla analytiska modeller för dem, så deras behandling är till stor del empirisk i naturen
- Men kvalitativt kan det förstås t.ex. på följande sätt:
- Då kiseldioxid värms upp, börjar Si-O-bindningar brytas, och en del strukturella enheter blir mobila. Vid smältpunkten är andelen brutna bindningar så stor att materialet kan flyta vid skjuv, men en del bindningar är fortfarande intakta. Därmed har  $\text{SiO}_2$ -vätskan en hög viskositet. Vid ytterligare upphettning bryts fler bindningar, och viskositeten sjunker.
  - Förändringarna i viskositet vara många storleksordningar





## Viskositet i glas

- Ett viktigt begrepp som hänger ihop med viskositet är ***relaxationstiden***, d.v.s. tiden som krävs för att materialet skall anpassa sig till deformationskrafterna som hänger ihop med viskost flöde.
- Detta är av motsvarande storleksordning som tiden det tar för en strukturell enhet att röra sig sin egen storlek
- Desto mindre strukturella enheter och desto svagare de växelverkar med varann, desto längre relaxationstid
- För en lättflytande vätska som vatten är relaxationstiden av ordningen  $10^{-12}$  s
- För glas nära sin mjukhetspunkt (se nedan) kan den vara av ordningen 100 s



## Viskositet i glas

- Viskositeten i glas följer, liknande som metaller, ofta ett Arrheniusliknande beteende. Detta kan beskrivas med den s.k. **Vogel-Fulcher-Tammann-ekvationen**

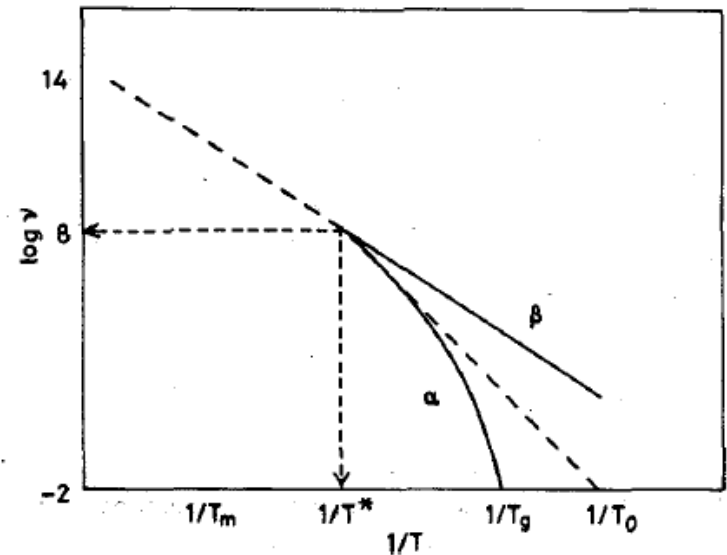
$$\mu(T) = A \exp \left[ \frac{E_{\mu}}{R(T - T_0)} \right]$$

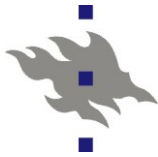
- Detta har dock den viktiga skillnaden till en vanlig Arrheniuskurva att den har en extra konstant, den s.k. **Vogel-temperaturen**  $T_0$  vid vilken viskositeten är oändlig.
  - Vogel-temperaturen är även känd som "*calorimetric ideal glass transition temperature*" (svensk översättning lämnas till läsaren)



## Viskositet i glas

- Vogeltemperaturen hänger ihop med den mer praktiskt definierade glastemperaturen  $T_g$ , som avser när ett glasliknande material har "frysit ner" till en rigid fast fas
  - Glastemperaturen kan bero på kylningsraten/relaxationstiden, medan Vogel-temperaturen inte gör det. Därmed kan Vogeltemperaturen anses vara en idealiserad glastemperatur för oändligt långsam kylning
- Sambandet illustreras i bilden till vänster: kurvan  $\beta$  är en ideal Arrhenius-kurva
- Åtminstone för glas med en Vogel-temperatur kan man definitivt säga att glas inte flyter och inte alltså är vätskor!

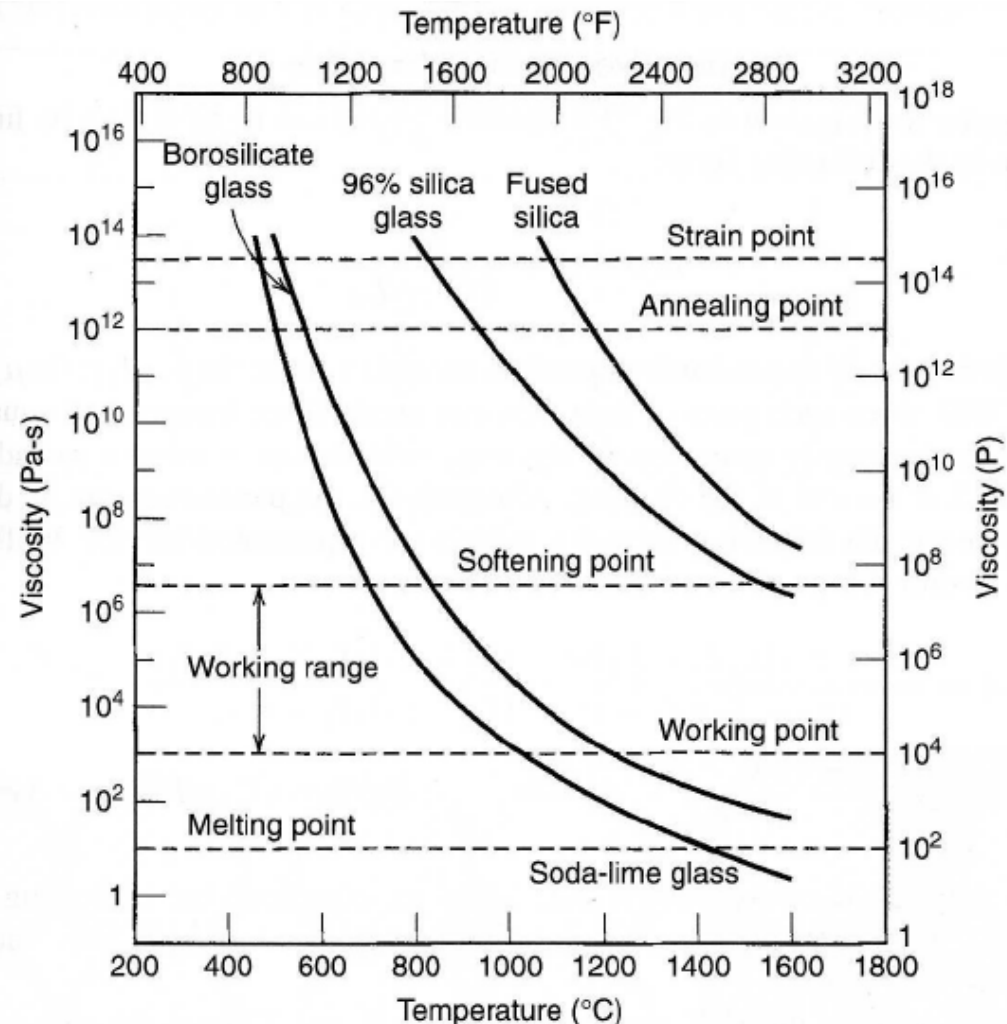


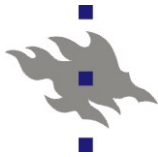


# Viskositet i glas: temperaturberoendet

■ I enlighet med praktiskt processerbarhet har olika värden på viskositet definierats för glas:

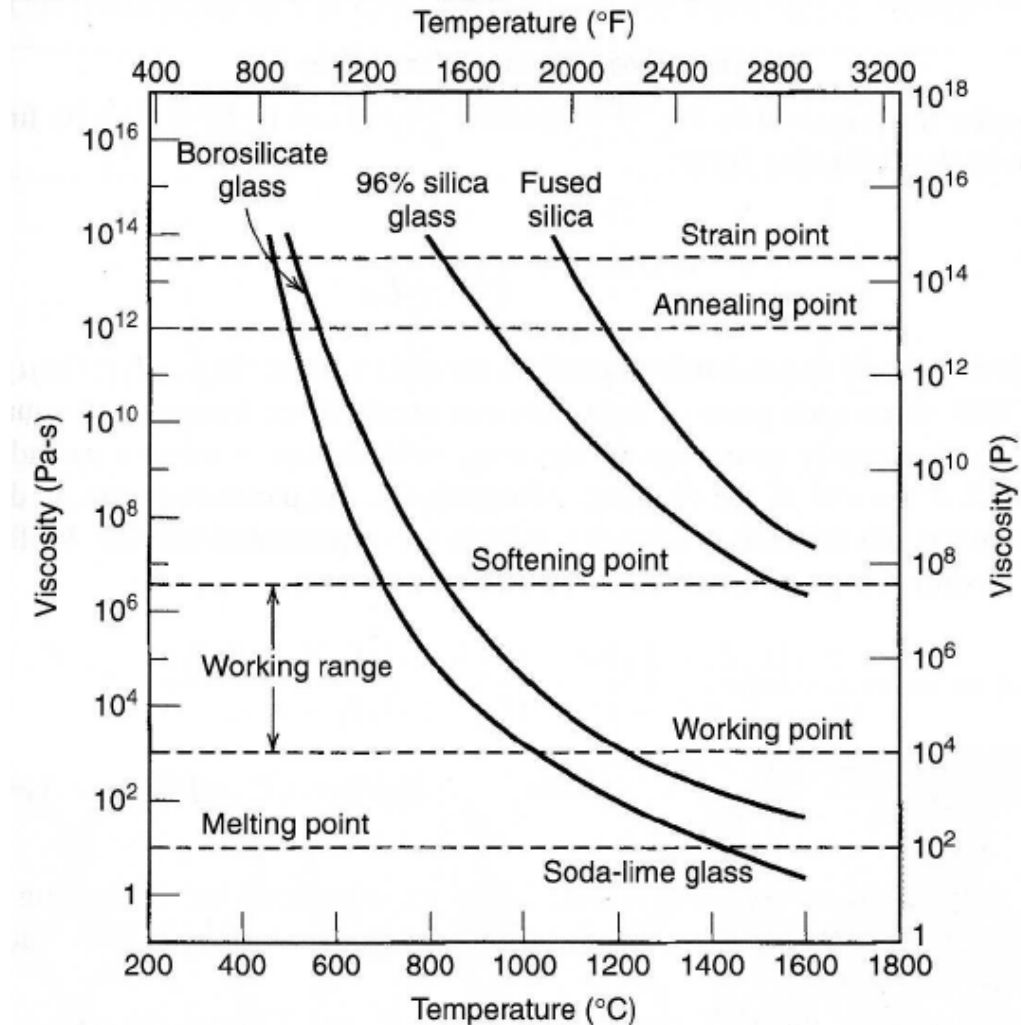
- Smältpunkten:  $10 \text{ Pa s}$
- Arbetspunkten, vid vilken materialet kan bearbetas:  $10^3 \text{ Pa s}$
- Mjukhetspunkten, vid vilken glaset kan behandlas utan dimensionförändring:  $10^{6.6} \text{ Pa s}$





# Viskositet i glas: temperaturberoendet

- Glödgningspunkten, vid vilken deformationstiden är ungefär 1000s (15 min):  $10^{12.2}$  Pa s
- Spänningspunkten, vid vilken glaset blir skört, dvs. går sönder vid yttre krafter istället för att deformeras plastiskt:  $10^{13.5}$  Pa s





## 6.4. Masstransport: diffusion

- I avsaknad av konvektion, är masstransport i vätskor och fasta ämnen bara möjlig genom mikroskopiska mekanismer
- Denna typ av masstransport kallas **diffusion**
- I början av kapitlet beskrevs det att diffusionskoefficienten definieras av Ficks första lag

$$J_{Ay}^* = -D_{AB} \frac{dc_A}{dy}$$

där gradienten  $dc/dx$  är drivkraften för diffusionen



## 6.4.1. Diffusion i vätskor

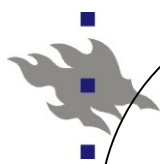
- För gaser kan man härleda diffusionen utgående från den kinetiska gasteorin
- Den ger

$$D = 2.6280 \times 10^{-7} \frac{\sqrt{T^3/M}}{P\sigma^2\Omega}$$

eller för en legering

$$D_{AB} = 2.6280 \times 10^{-7} \frac{\sqrt{T^3(M_A + M_B)/2M_A M_B}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_{AB}}$$

- Flera modeller för vätskeformiga metallers diffusion har utvecklats på basen av den kinetiska gasteorin.
- Här är  $\sigma$  är kollisionssparametern i Lennard-Jones-potentialen och  $\Omega = 1$ ,  $P$  trycket och  $M$  är massan



## Diffusion i vätskor

- En av dem baserar sig på hårdsfär-packningsförhållandet  $PF$  och ger

$$D = \sigma C_{AW} \left( \frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} \frac{(1 - PF)^3}{8PF(2 - PF)}$$

där  $\sigma$  är kollisionsparametern som ovan

- $C_{AW}(PF)$  är den s.k. Alder-Wainwright-korrektionsfaktorn, som är oberoende av materialet
- Nära smältpunkten är (jfr. tidigare)  $PF=0.45$
- Även helt empiriska modeller existerar. En av dem korrelerar diffusionen med smältpunkt som

$$D = 3.5 \times 10^{-6} \left( \frac{T_m}{M} \right)^{1/2} V_m^{1/3}$$



# Diffusion i vätskor

- Dessa två modeller jämförs med experiment i bifogade tabell

- Eq. 4.67 är

$$D = \sigma C_{AW} \left( \frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} \frac{(1 - PF)^3}{8PF(2 - PF)}$$

och Eq. 4.68 den empiriska

$$D = 3.5 \times 10^{-6} \left( \frac{T_m}{M} \right)^{1/2} V_m^{1/3}$$

**Table 4.15 Comparison of Experimental Melting Point Self-Diffusivities (in Units of  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) with Correlations for Selected Liquid Metals**

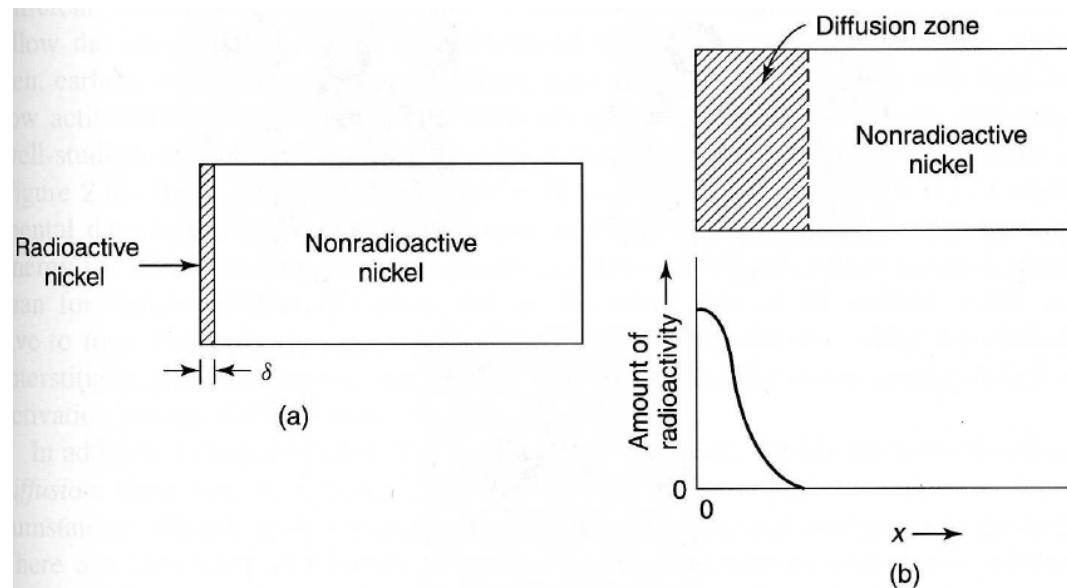
Metal	Experimental	Eq. (4.67)	Eq. (4.68)
Li	5.76–6.80	7.01	6.72
Na	3.85–4.23	4.24	4.10
K	3.59–3.76	3.85	3.71
Cu	3.97	3.40	3.18
Zn	2.03–2.06	2.55	2.45
Ga	1.60–1.71	1.73	1.64
Rb	2.22–2.68	2.68	2.58
Ag	2.55–2.56	2.77	2.68
Cd	1.78	2.00	1.94
In	1.68–1.69	1.77	1.72
Sn	2.05–2.31	1.96	1.86
Hg	0.93–1.07	1.07	0.93
Pb	1.68–2.19	1.67	1.60
Al	—	—	4.87
Ni	—	—	3.90
Mg	—	—	5.63
Sb	—	—	2.66
Cs	—	—	2.31
Fe	—	—	4.16

Source: T. Iida, and R. I. L. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals*. Copyright © 1988 by Oxford University Press.



## 6.4.2. Diffusion i fasta ämnen

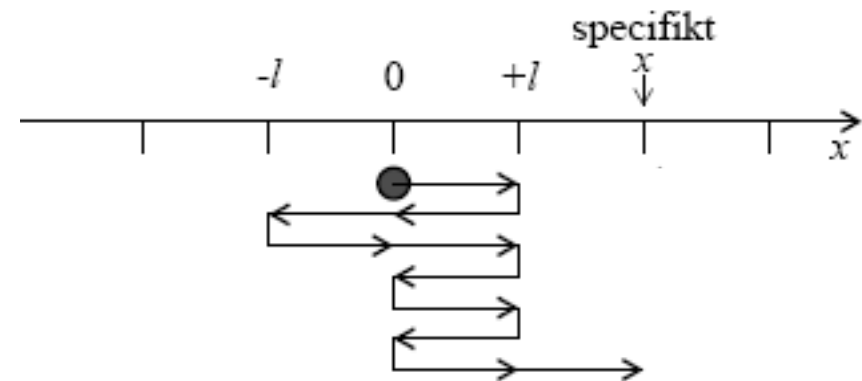
- I kristallina fasta ämnen kan atomerna inte direkt röra sig slumpmässigt som i gaser
- Ändå observeras diffusion. Det kan tom. observeras i fall där ingen koncentrationsgradient existerar: om man placerar en radioaktiv isotop av ett ämne på ytan av samma ämne, existerar uppenbart ingen kemisk koncentrationsgradient.
  - Ändå observeras diffusion, såsom illustreras nedan:





# Diffusion genom atomutbyte

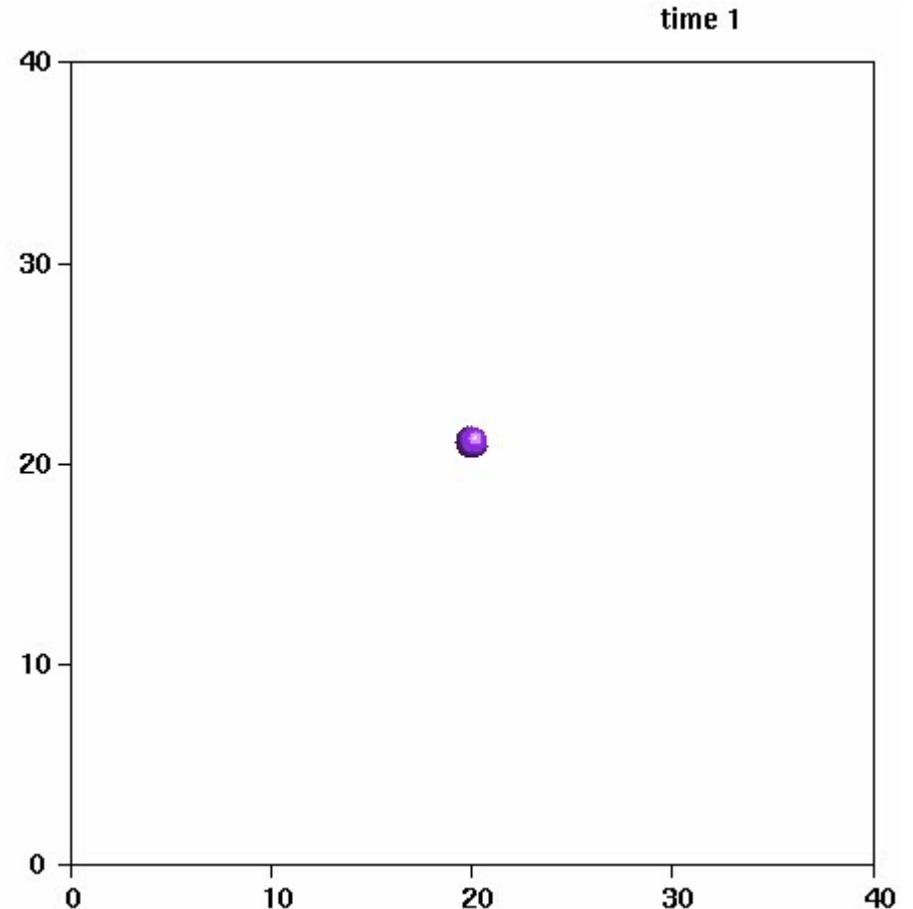
- Orsaken till detta är att atomerna inne i ämnet utbyts kontinuerligt och slumpmässigt
- Under kursen i termofysik (kapitel IX) visades det att en slumpmässig rörelse av partiklar i ett regelbundet gitter, ett steg i taget, leder till den makroskopiska diffusionsekvationen
- Denna process kallas slumpvandring ("random walk") eller Browns rörelse





# Slumpvandring

- En enda atom i ett 2D kvadratisk gitter
- Notera hur slumpvandringen är ett mycket ineffektivt sätt att ta sig någonstans
  - 500 steg men atomen är nästan i sin ursprungspunkt





# Slumpvandring

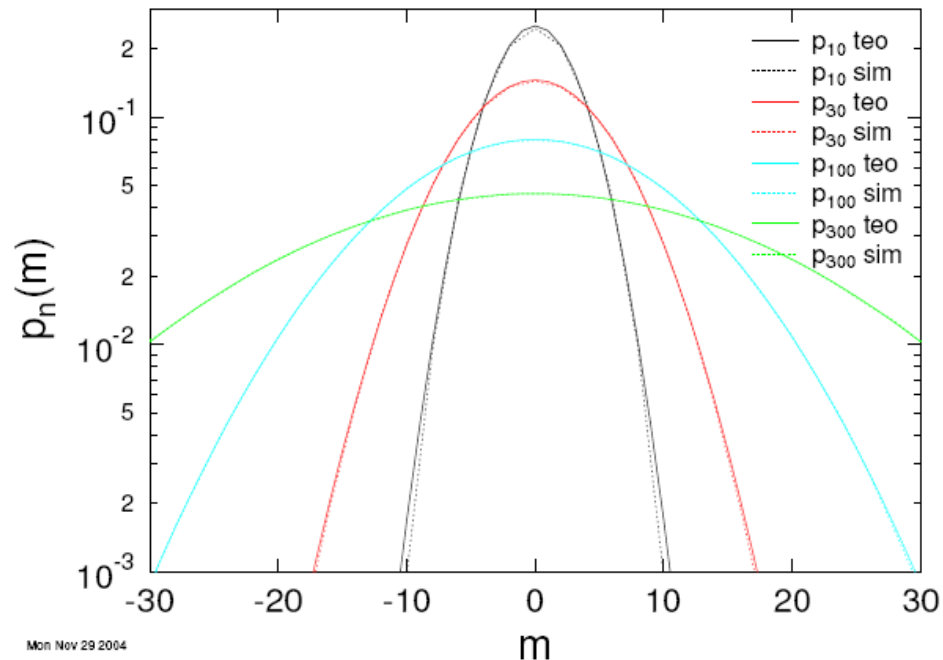
- Under termofysik-kursen visades också att slumpvandring i 1D börjandes från en oändligt skarp pik leder (i gränsen för oändligt många hopp) till en Gaussisk bredning av piken med tiden

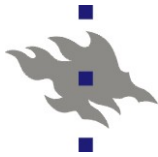
- Vidden – medelkvadrat-förflyttningen är proportionerlig mot

$$\sqrt{\text{antal steg}} = \sqrt{tid}$$

(från den s.k. Einstein-relationen)

- Detta är ineffektiviteten!

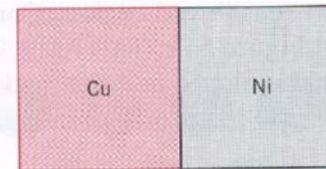




# Diffusionspar

- En annan variant av observerad diffusion är det s.k. diffusionsparet
- Med detta avses två metaller som placeras i direkt kontakt med varandra (utan orenheter eller tomrum emellan)
  - Efter upphettning observeras det i allmänhet att metallerna blandats (bildat en legering) i gränsytan
- Cu och Ni är ju blandbara (jfr. kapitlet om fasdiagram) så detta är termodynamiskt fördelaktigt

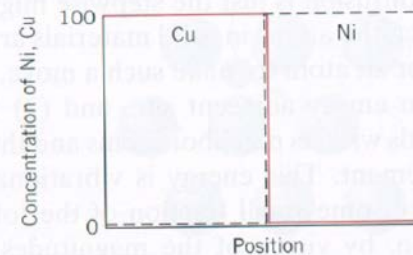
## Före upphettning



(a)

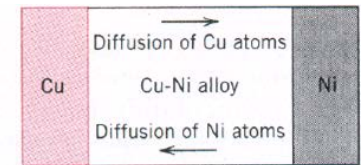


(b)

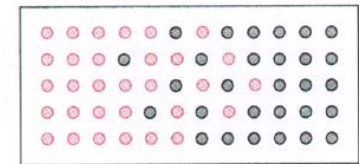


(c)

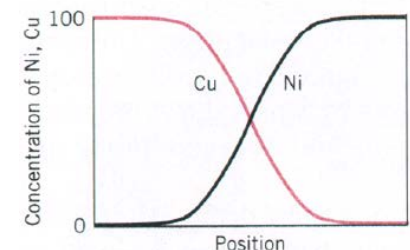
## Efter upphettning



(a)



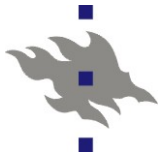
(b)





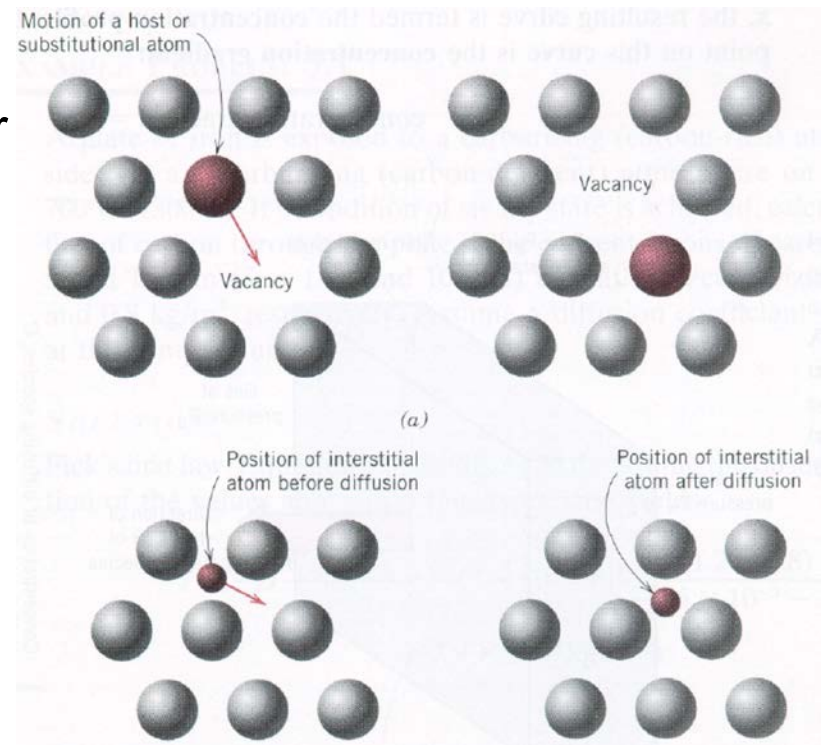
## Självdiffusion och orenhetsdiffusion

- Det första fallet involverar bara en atomtyp, och ingen koncentrationsgradient (utom en för isotopmassor, men den är s.g.s betydelselös). Denna typ av diffusion kallas **självdiffusion** ("self diffusion")
- Ifall en orenhets (dopnings)-atom diffunderar i ett ämne kan processen kallas **orenhetsdiffusion**. Detta kan, men behöver inte, involvera en koncentrationsgradient
- I legeringar kan alla atomtyper givetvis (i princip åtminstone) diffundera. Detta kan inte entydigt definieras som nåndera typen ovan
- Ifall en legering har en koncentrationsgradient, existerar det naturligt en drivkraft för diffusion
  - Riktningen bestäms av blandningsentalpin



# De mikroskopiska mekanismerna

- Den grundläggande frågan ur materialfysiksynvinkel är givetvis vad är mekanismerna på atomnivå som möjliggör dylik diffusion
- Det finns flera olika möjliga
- **Vakansmekanism:** vakanser rör sig
- **Interstitial-mekanism** ("interstitialcy mechanism"): en interstitiell atom rör sig mellan gitterplatser
  - Påverkar ej gitteratomerna







## De mikroskopiska mekanismerna

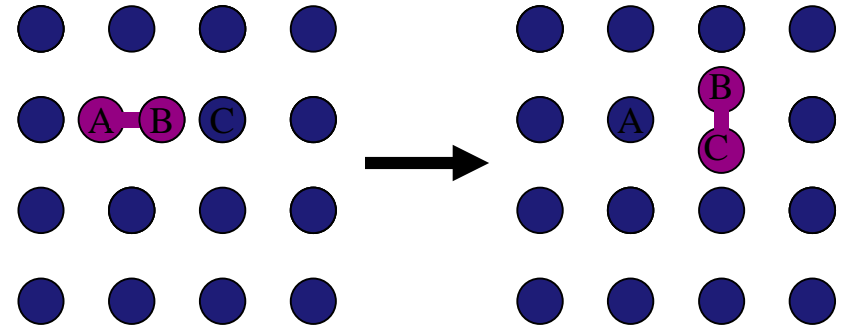
### ■ **Själv-interstitial-mekanism**

("interstitial mechanism"):

ena atomen i delad

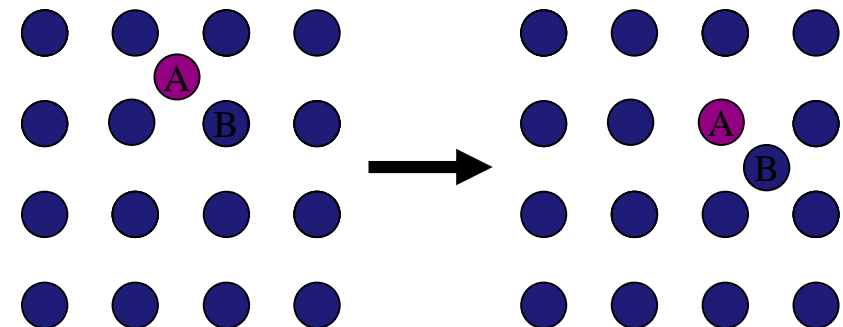
interstitial byter plats med

en gitteratom



### ■ **Utsparkningsmekanism** ("kick-out mechanism")

- En interstitiell atom A sparkar ut engitteratom B och placerar sig på dess gitterplats
- A och B kan båda vara antingen orenhets- eller gitteratomer



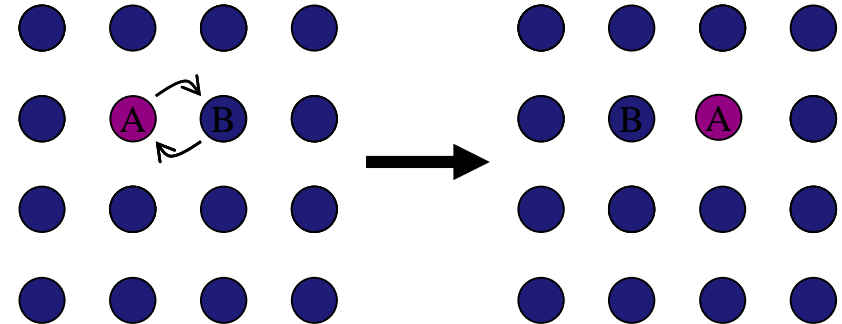


## De mikroskopiska mekanismerna

### ■ **Utbytes-mekanism**

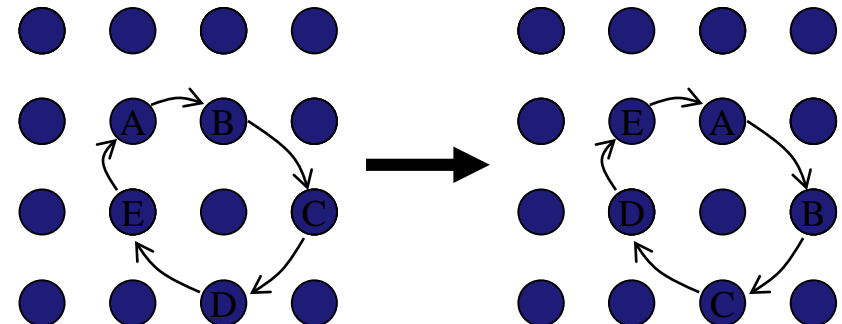
("exchange mechanism"):  
två atomer byter gitterplats  
direkt

- Mycket osannolik i tätpackade material



### ■ **Ring-mekanism:** flera atomer i en ring byter plats med varandra i en korrelerad process

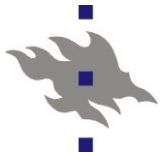
- Om den inte är korrelerad, är det en variant av utsparkningsmekanismen





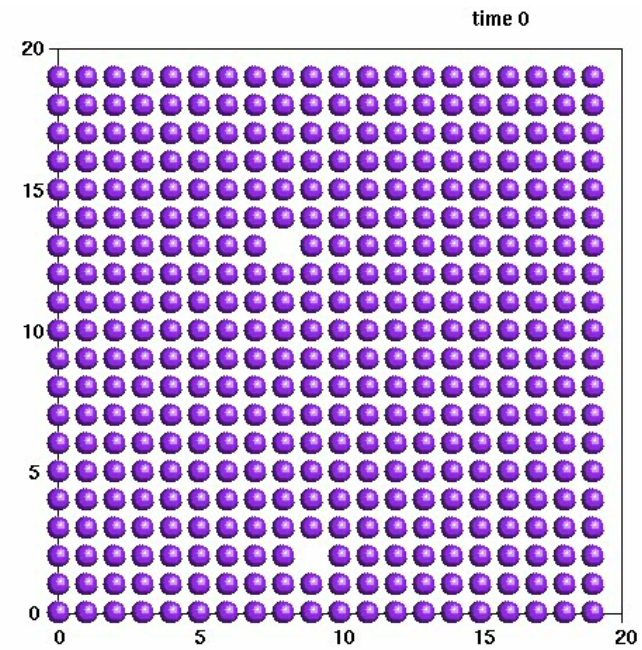
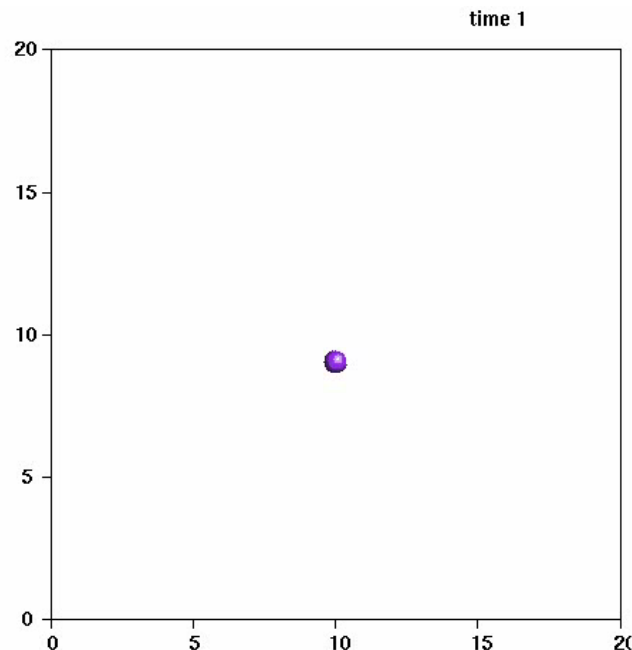
## De mikroskopiska mekanismerna

- I vanliga grundämnesmetaller **dominerar vakansmekanismen** vid alla temperaturer
  - Divakanser och självinterstitialer blir kanske betydelsefulla nära smältpunkten
- I halvledare (åtminstone Si) kan självinterstitialmekanismen vara av jämförbar betydelse med vakansmekanismen
- För små orenheter som befinner sig på interstitiella platser gäller interstitialmekanismen
- För stora orenheter dominerar antagligen vakansmekanismen eller utsparkningsmekanismen (med en interstitiell plats som mellantillstånd)
- Utbyt看mekanismen är i allmänhet mycket energetiskt ofördelaktig, men kan kanske vara av betydelse i alkalimetaller
- Ringmekanismen kan ibland observeras i datorsimuleringar nära smältpunkten, och kan vara viktig i joniska material



# Illustration av vakansdiffusion

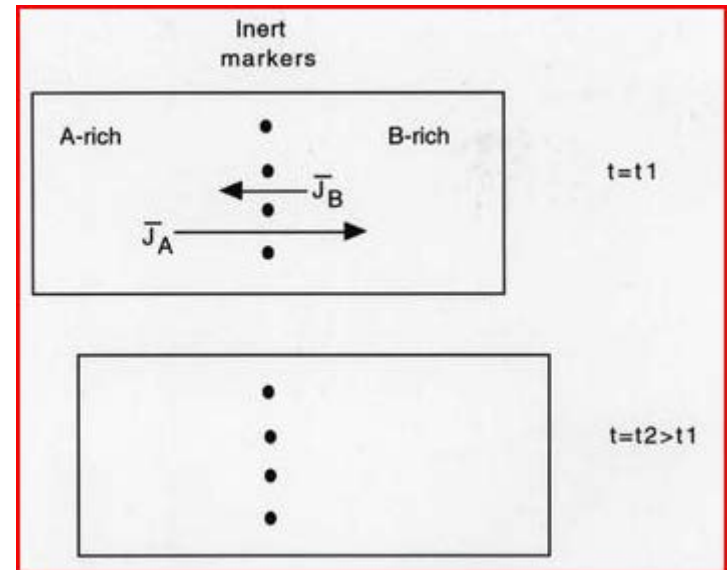
- Jämför animationerna nedan
  - Vänster: en enda atom i ett tomt 20x20 2D gitter
  - Höger: två vakanser i ett fyllt 20x20 2D gitter
- Atomhoppraten är samma, men i det fyllda systemet är hopp möjliga bara då atomen är bredvid vakansen och råkar hoppa mot det => ineffektivt





## Kirkendall-effekten

- En intressant följd av att vakanser dominerar diffusion är den s.k. Kirkendall-effekten
- Betrakta ett diffusionspar av följande typ: två metaller med någon inert marker emellan
- Ifall vakansdiffusionen i material A är snabbare än den i material B, rör sig atomerna av typ A snabbare i material B än atomer av typ B i A. Detta leder till ett nettoflöde av atomer från A till B!
- Därmed kommer materialet att förflytta sig makroskopiskt över gränssnittet, om man fortsätter processen tillräckligt länge

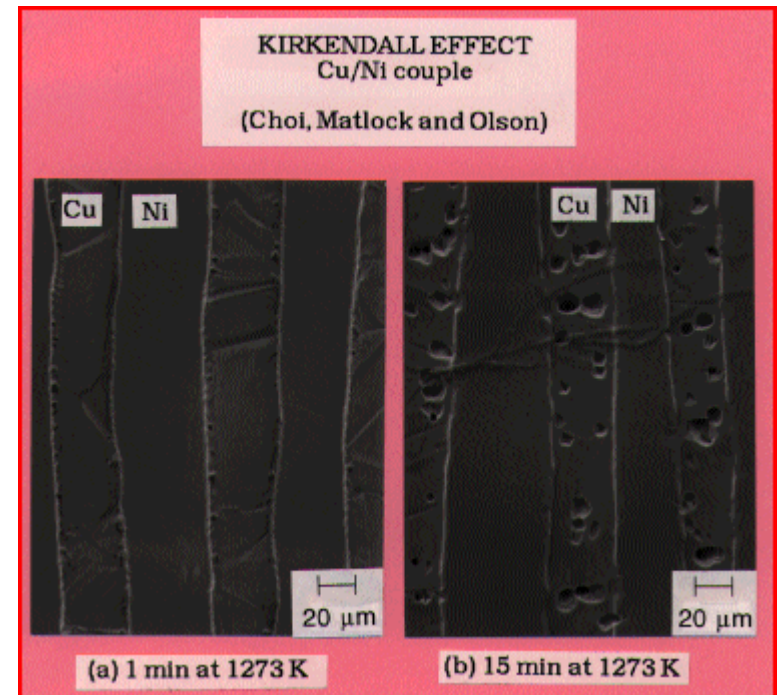
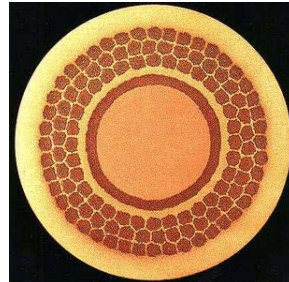




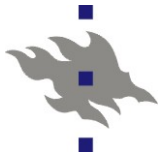
## Kirkendall-effekten

- Detta har dessutom en intressant följd effekt: ifall vakanserna inte kan försvinna till en yta, kommer de att kondenseras i materialet med snabbare vakansdiffusion => det blir poröst
- Detta illustrerar i bilden till vänster för en Cu/Ni-månglagerstruktur
- Detta kan uppenbart leda till praktiska problem

- Ex: Nb<sub>3</sub>Sn-supraledare

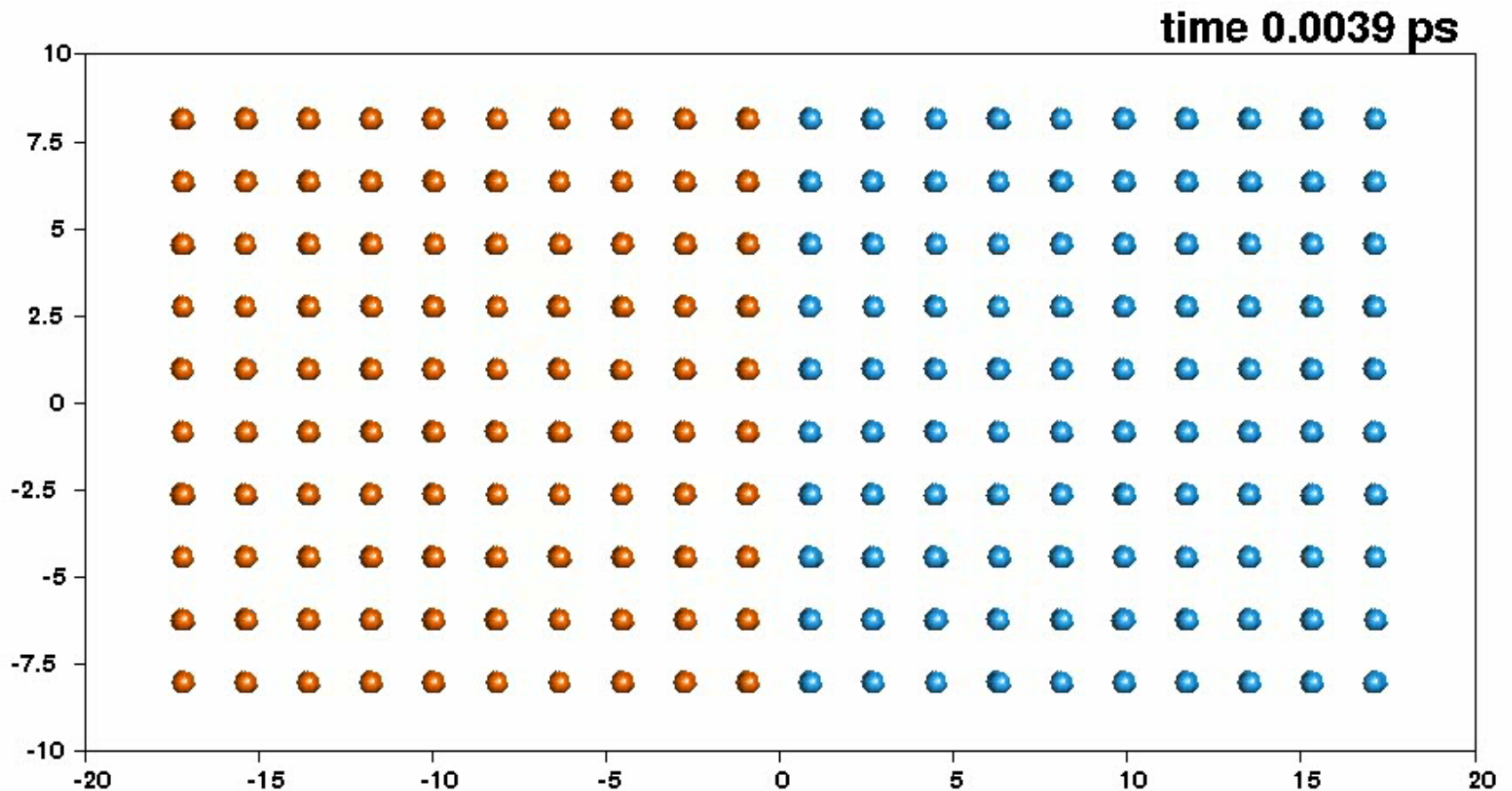


[<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/kirkendall.html>]



# Kirkendall-effekten: animation

- Cu/Ni gränssnitt, MD-simulering vid 1200 K,  
20 vakanser i systemet



Kai Nordlund (2015)



## Diffusion vs. migration

- Det råder viss begreppskonfusion mellan diffusion och migration
- Med migration avses uttryckligen atomernas hopp-processer och hur snabbt den sker
- Med diffusion avses varierande antingen migration, eller den makroskopiska mängden atomtransport
  - Ifall man avser det senare, är diffusion produkten av koncentrationen av defekten eller atomen som leder till diffusion gånger migrationstakten
- Alltså ifall vi betecknar migrationen med  $M$ , koncentrationen med  $C$  gäller att diffusionen  $D$  är

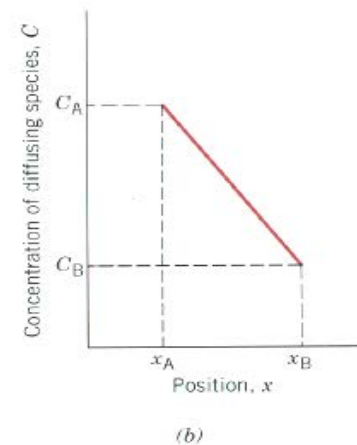
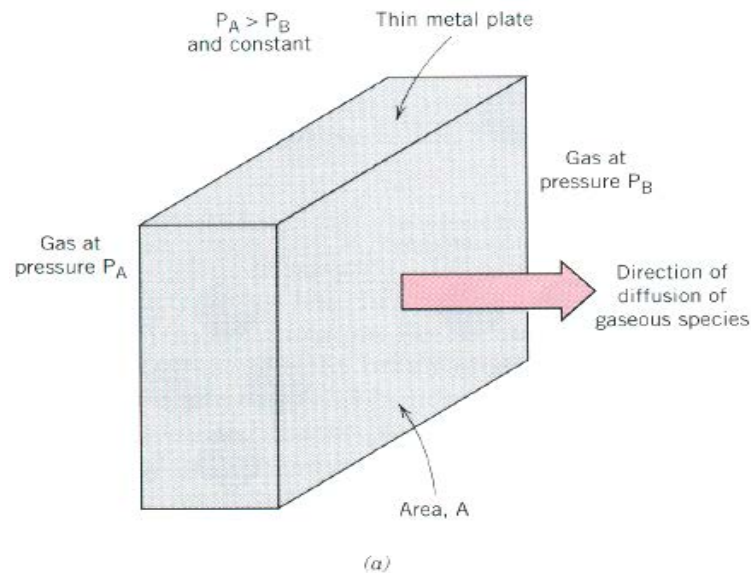
$$D(T) = C(T)M(T)$$





# Diffusion i stationära tillstånd

- Diffusion är i grund och botten en tidsberoende storhet
- Men det kan existera stationära tillstånd ("steady state") där diffusionsflödet är tidsberoende
  - Sådana är nyttiga för att mäta diffusion
- Ett typiskt system är en platta mellan två gasreservoarer:





## Diffusion i stationära tillstånd

- Matematiken för detta fall är synnerligen enkelt: för diffusionen gäller Ficks första lag direkt

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

och gradienten fås med

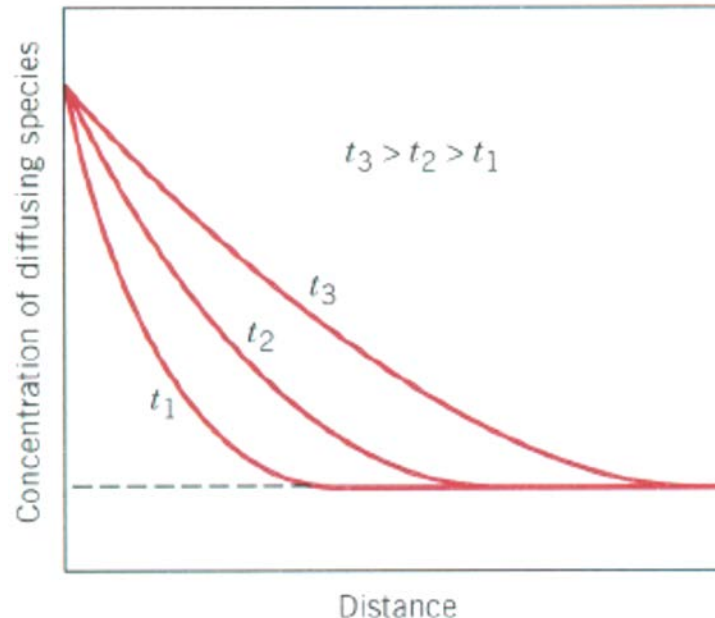
$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B}$$

- Genom att mäta flödet eller alternativt hur mycket gas måste pumpas in och ut för att upprätthålla konstant gstryck, kan man bestämma diffusionskoefficienten
- Dylika system kan förutom mätning användas för gasseparering: ifall en gas A har en hög diffusionskoefficient i M, medan en annan gas B har negligerbar, kan de separeras
  - T.ex. H kan separeras från andra gaser med att ha det diffundera igenom en Pd-platta



## Tidsberoende diffusion

- Ett stort flertal av diffusionsproblemen är dock sådana där diffusionen är tidsberoende
- Om t.ex. man tänker på hur diffusionen skulle börja från en jämn gasplatta, kan man intuitivt förstå att distributionen borde se ut på ungefär följande sätt:





## Ficks andra lag

- Tidsberoende diffusion kan beskrivas med **Ficks andra lag**, även känd som **diffusionsekvationen**, som lyder

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

- Detta är alltså en partiell differentialekvation i variablerna (x,t)
- Ifall diffusionskonstanten  $D$  är oberoende av koncentrationen  $C$  (vilket inte alls är självklart fallet), blir lagen i formen

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

eller i 3 dimensioner motsvarande

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C$$



## Lösningar till Ficks andra lag

- Lösningen av denna ekvation (som partiella differentialekvationer i allmänhet) kräver kännedom om randvillkoren i rymd och tid
- För ursprungsvillkoret med en oändligt skarp pik i origo, och randvillkoret att koncentrationen i oändligt är noll, är lösningen den gaussiska formen

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}$$

- För denna form kan man räkna ut medelkvadratavvikelsen från origo (se anteckningarna för termofysik) och får då

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt$$



## Lösningar till Ficks andra lag

- Ett praktiskt viktigt fall är det där ytkoncentrationen vid  $x=0$  hålls konstant
  - Detta kan motsvara just en gasfas vid en platta där gstrycket hålls konstant
- Dessutom antas att materialet kan redan ha en viss koncentration  $C_0$  av det diffunderande materialet
- Då kan randvillkoren skrivas som

$$\text{For } t = 0, C = C_0 \text{ at } 0 \leq x \leq \infty$$

$$\text{For } t > 0, C = C_s \text{ (the constant surface concentration) at } x = 0$$

$$C = C_0 \text{ at } x = \infty$$



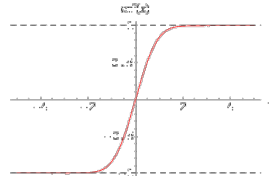
# Lösningar till Ficks andra lag

- Lösningen till diffusionsekvationen blir då

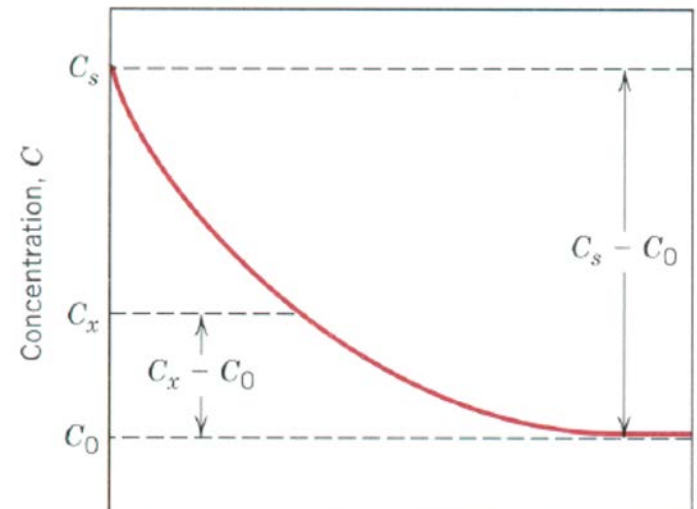
$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

där  $C_x$  representerar koncentrationen vid djup  $x$  efter tiden  $t$ .  
Funktionen  $\operatorname{erf}(x)$  är den s.k. Gaussiska felfunktionen,

$$\operatorname{erf}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt.$$



- Lösningarna är av formen  
i bilden intill och sprids  
givetvis ut med tiden
  - $t$  ökar  $\Rightarrow x/\sqrt{t}$  minskar  
 $\Rightarrow \operatorname{erf}()$  minskar  $\Rightarrow$   
 $1 - \operatorname{erf}()$  ökar





## Diffusionens temperaturberoende

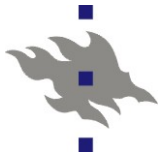
- Diffusionen är i allmänhet starkt temperaturberoende
- Ifall diffusionen orsakas av bara en mikroskopisk mekanism, har den nästan alltid ett väldefinierat Arrhenius-beteende, så att (den makroskopiska) diffusionen kan beskrivas väl med

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

där  $D_0$  är en temperaturoberoende prefaktor, och  $Q_d$  är aktiveringsenergin för diffusion

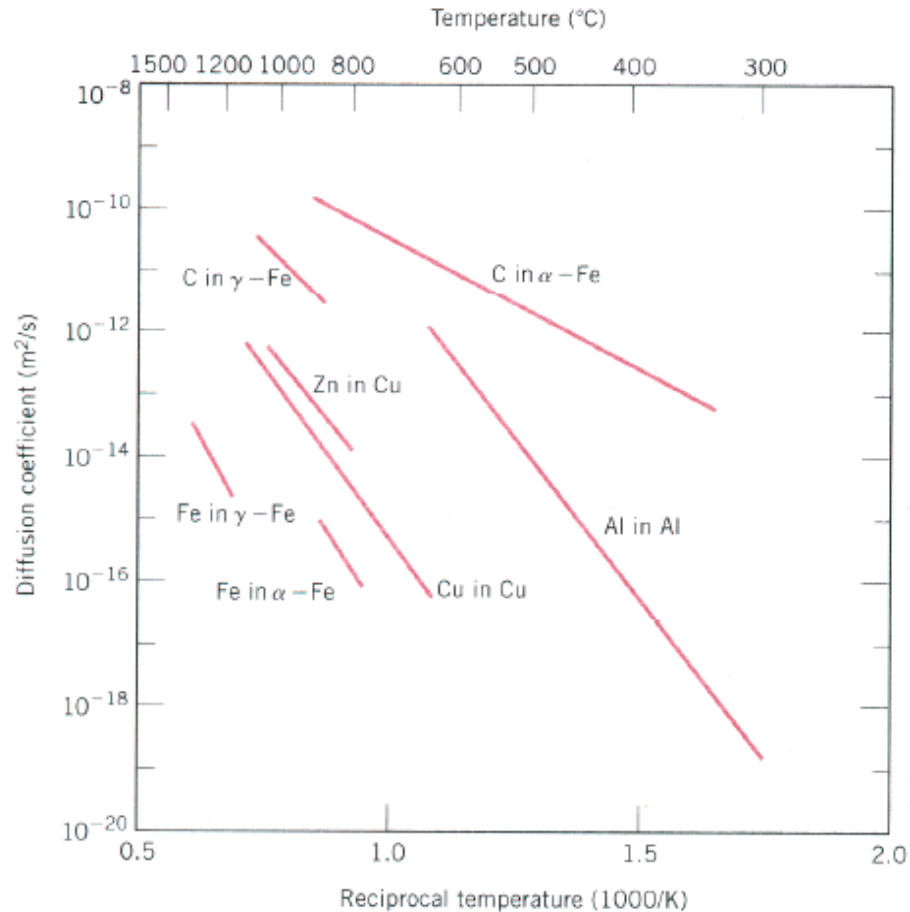
- Ett stort antal material visar sig följa detta beroende mycket väl över breda temperaturintervall.
  - Några exempel illustreras på nästa sida

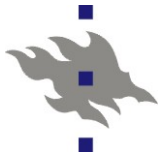




# Diffusionens temperaturberoende

**FIGURE 5.7** Plot of the logarithm of the diffusion coefficient versus the reciprocal of absolute temperature for several metals. [Data taken from E. A. Brandes and G. B. Brook (Editors), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.]





# Diffusionens temperaturberoende

- För vissa metaller har detta mätts över ett förbluffande brett temperaturområde: här är ett exempel för Au:
  - Insetten illustrerar en liten avvikelse från rent Arrhenius-beteende, vars orsak är osäker

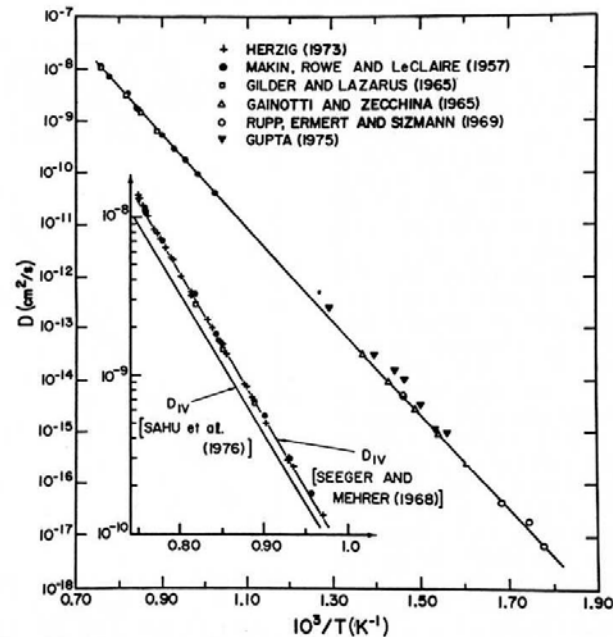


Fig. 5. Log  $D$  vs. reciprocal absolute temperature for tracer self-diffusion in gold that shows the data of Herzig [72], Makin et al. [69], Gilder and Lazarus [71], Gainotti and Zecchina [73], Rupp et al. [74], and Gupta [75]. The values of  $D_{IV}$  deduced by Seeger and Mehrer [76] and Sahu et al. [46] from a fit to all data are compared with high-temperature data in insert.



# Självdiffusionens komponenter

- Uttrycket

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

är som sagt egentligen en produkt av koncentrationen och migrationen

- Åtminstone för självdiffusion kan den bra delas in i vidare komponenter, så att diffusionsektiveringsenergin anses vara summan av fria energin för defektkoncentrationen + fria energin för defektmigrationen:

$$Q_d = G^m + G^f$$



## Självdiffusionens komponenter

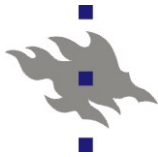
- Fria energierna för defekter kan (som tidigare konstaterades under kursen) väl indelas i formen

$$G = H - TS$$

där entropin som bra första approximation är oberoende av temperaturen. Därmed kan hela självdiffusionen indelas i komponenter som

$$D = D_0 e^{S^f / k} e^{H^f / kT} e^{S^m / k} e^{H^m / kT}$$

- Detta är av betydelse för att, om man kan mäta både självdiffusionen, och antingen migrationen eller formationsenergin oberoende av varann, kan det tredje storhetsparet bestämmas ur denna ekvation!



# Orsaken till Arrheniusbeteendet

- Orsaken till att Arrheniusbeteendet följs så väl är att atomerna sitter i djupa potentialgropar, och det uppstår en hög barriär som det måste komma över
  - Den verkliga situationen är naturligtvis 3-dimensionell, men samma grundargument gäller ändå

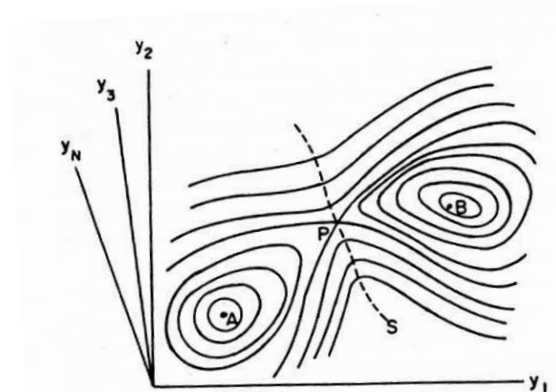
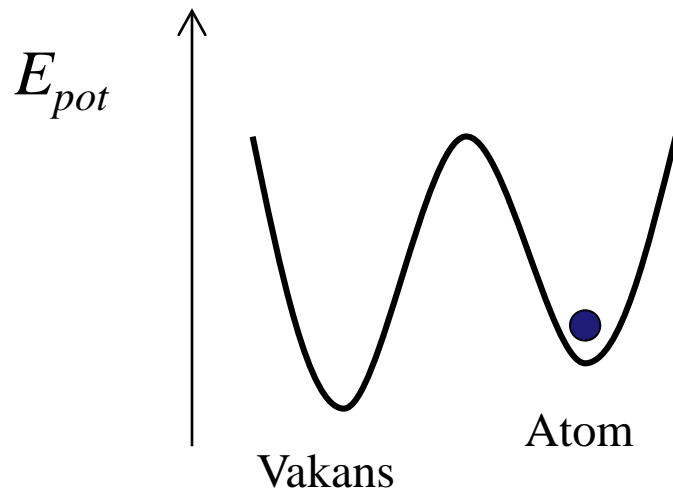
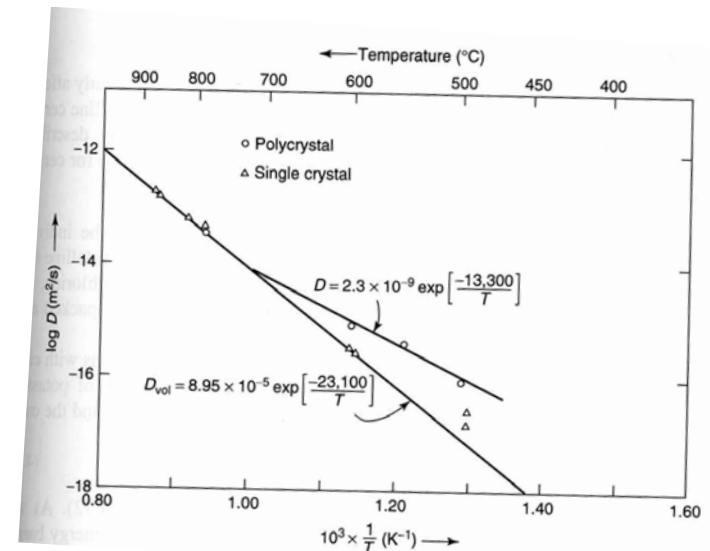


Fig. 4. Configuration space of  $3N$  dimensions schematically showing hypersurfaces of constant potential energy (solid lines). The dotted line  $S$  represents an imaginary constraining hypersurface,  $P$  represents the minimum along  $S$  and is the likely saddle point for the transitions from A to B. From the work of Vineyard [20].



# Korngränsdiffusion

- En mycket viktig praktisk tilläggsaspekt är att korngränser kan ha stor inverkan på diffusionen
  - Detta är lätt att förstå kvalitativt: korngränserna har mera tomrum än kristallekornen, så atomer kan röra sig lätt där
  - Kan vara en mycket dramatisk effekt för små orenheter
  - Men det kan tom. observeras för rena material: bilden till höger visar självdiffusion i mångkristallint och enhetskristallint silver
- Vid höga T är det ingen skillnad för att defekter kan lätt hoppa ut ur korngränserna, men vid låga T ökar korngränserna på diffusionen, med en betydligt lägre migrationsenergi!



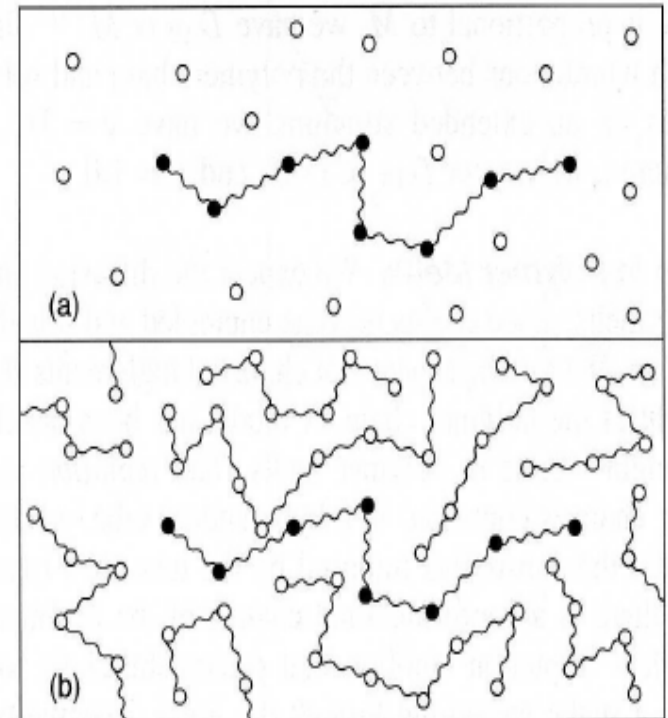


## Diffusion i polymerer

- I polymerer avviker diffusionen klart från den i hårda fasta ämnen
- För polymerer i en lösning kan diffusionen förstås som rörelse av "pärlor" bundna tillsammans med fjädrar i en kedja ("bead-spring model"). Dessa rör sig i vätskan så att de kan anses ha en friktionkoefficient  $\zeta$  för rörelsen :

$$D_{AB} = \frac{k_B T}{\zeta}$$

- Notera att temperaturberoendet är inte ett Arrhenius-beroende!
- En liknande beskrivning fungerar också i biologiska material





## Diffusion i polymerer

- För stora ungefär sfäriska polymerer i en utspädd lösning kan detta skrivas som funktion av partiklarnas radie  $r$  och vätskans viskositet  $\mu$ :

$$D_{AB} = \frac{k_B T}{6\pi\mu r}$$

- Ett annat resultat av intresse är att diffusiviteten av polymerer beror med en potenslag på deras massa  $M$ :

$$D_{AB} \propto M^{-\nu}$$