

Milan Svetec*

Landauova teorija martenzitnih faznih prehodov

POVZETEK

Fenomenološka teorija faznih prehodov se ukvarja z opisom predvsem zveznih faznih prehodov, oz. faznih prehodov drugega reda. Uporabna pa je tudi pri faznih prehodih prvega reda, oz. nezveznih faznih prehodih, če je ta nezveznost dovolj šibka. Pri opisu faznega prehoda Landauove fenomenološke teorije, je poglobitnega pomena ureditveni parameter, ki poudarja razliko med obema fazama. To je interna spremenljivka sistema. Pri martenzitnih faznih prehodih je ureditveni parameter deformacija, oz. raztezek (angl. Strain). Na podlagi identificiranega ureditvenega parametra, določimo funkcijo stanja, ki jo navadno imenujemo prosta energija. Ker je martenzitni fazni prehod odvisen od temperature, je funkcija stanja odvisna od temperature in od ureditvenega parametra.

V predavanju bomo pokazali kako formiramo ustrezno funkcijo stanja na podlagi Landauve teorije in kako na podlagi matematične obravnave funkcije stanja, razlagamo prehode med avstenitno in martenzitno fazo. Pokazali bomo tudi ujemanje rezultatov eksperimentalne analize s teoretičnimi izračuni. Delo je nastalo v okviru projekta Biomedicinske zlitine z oblikovnim spominom (šifra: L2-5486), ki ga delno sofinancira ARRS.

Ključne besede: Landau, ureditveni parameter, fazne spremembe, avstenit, martenzit.

Uvod

Navadno govorimo, da v naravi obstajajo tri agregatna stanja: trdno, tekoče in plinasto. Agregatna stanja pogosto poimenujemo faze, prehode med agregatnimi stanji pa fazne prehode. V naravi pa poleg omenjenih faz, ki so povezane s stanjem snovi, poznamo še druge faze, ki so specifične za določeno snov. V tekočih kristalih, ki jih včasih imenujejo tudi četrto stanje snovi (poleg trdnega, tekočega in plinastega), lahko najdemo obilo faz, ki se med seboj ločijo po urejenosti molekul. Tudi v drugih snoveh (npr. zlitinah) je notranja struktura snovi povezana z obstojem več različnih faz.

V nadaljevanju bomo govorili o zlitinah, ki imajo t.i. »oblikovni spomin« (SMA – angl. Shape memory alloys). To pomeni, da se tovrstna zlitina po plastični deformaciji, ob ustreznih pogojih (npr. ob ustrezni temperaturi), lahko vrne v prvotno obliko. To je mogoče zaradi tega, ker plastični deformaciji sledi »superelastično« območje v katerem se pri sorazmerno nizki napetosti (vlečni sili na enoto preseka), žica iz SMA močno deformira (raztezek se zelo hitro poveča). Prvotno stanje imenujemo avstenitna faza, ko pa snov vstopi v območje superelastičnosti pa pravimo, da se je začel prehod v martenzitno fazo. Zanimivo pri tem je še to, da se vračanje v avstenitno fazo

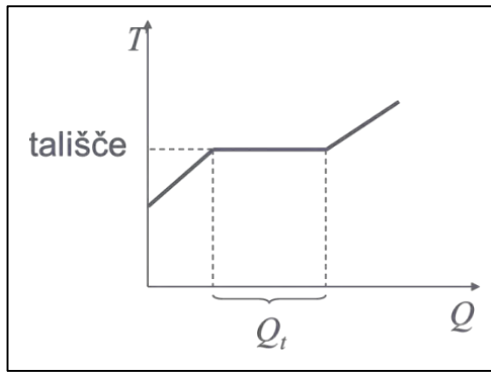
iz martenzitne faze ne vrši po enaki krivulji, ampak pride do t.i. histerezne oblike krivulje. O tem bomo podrobneje spregovorili v nadaljevanju. Najprej pa si bomo nekoliko поблиže pogledali nekaj splošnih informacij o faznih prehodih.

Fazni prehodi

Pri obravnavi faznih prehodov se bomo naslonili na fazne prehode, ki jih najbolj poznamo. To so fazni prehodi v vodi. Voda v trdnem stanju se imenuje led, voda v plinasti fazi pa (vodna) para. Če želimo preiti iz npr. tekoče faze v plinasto (iz vode v paro), moramo vodo segreti. Do faznega prehoda pride, ko voda (pri normalnem zračnem tlaku) doseže 100 °C (temperatura vrelišča). Dokler vsa voda ne izpari, je temperatura vrele vode konstantna in znaša 100 °C. Podobno je takrat, ko želimo staliti led. Led naj bo na začetku v zamrzovalniku pri npr. -5 °C. Ko ga damo iz zamrzovalnika v posodo v kuhinji, se mu temperatura začne povečevati. Ko temperatura ledu doseže 0 °C, se led začne taliti. Tej temperaturi pravimo tališče. Dokler ves led ni staljen, je temperatura konstantna 0 °C. Šele, ko se ves led stali se vodi, ki je nastala iz ledu, začne temperatura zviševati. Graf spreminjanja temperature T v odvisnosti od dovedene toplote Q , si lahko ogledamo na Sliki 1.

* RRA Mura, Lendavska 5a, 9000 Murska Sobota

E-naslov: milan.svetec@amis.net



Slika 1. Graf spreminjanja temperature v odvisnosti od dovedene toplote za kocko ledu.

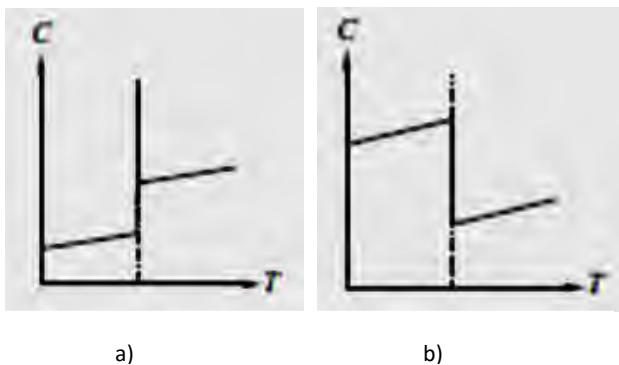
Enako se dogaja tudi z drugimi snovmi. Tudi železo s segrevanjem do temperature tališča, lahko stalimo. V grafu vidimo, da se pri tališču temperatura ne spreminja, čeprav dovajamo toploto. Toploto, ki jo moramo dovesti, da se temperatura spet začne spreminjati, imenujemo talilna toplota, ki jo označimo s Q_i . Ko snovi pri temperaturi tališča dovedemo količino toplote, ki je enaka Q_i , je celotna snov staljena in se nahaja v tekoči fazi. Če takrat toploto dovajamo še naprej, se snov začne spet segrevati. Talilno toploto imenujemo tudi latentna toplota. Tudi pri izparevanju moramo snovi dovesti latentno toploto, da preide iz tekočega v plinasto agregatno stanje. Tej latentni toploti pravimo izparilna toplota.

Fazne prehode običajno delimo v dve skupini. V prvo skupino spadajo fazni prehodi prvega reda oz. nezvezni fazni prehodi (sem spadajo vsi prehodi, ki za prehod potrebujejo latentno toploto). V drugi skupini so fazni prehodi drugega reda, ki jih imenujemo tudi zvezni fazni prehodi.

Termodinamski opis

Ob faznem prehodu zaznamo anomalijo (nezvezni potek) določene fizikalne količine. Pri faznih prehodih, ki se zgodijo zaradi spreminjanja temperature, je to običajno specifična toplota snovi (oz. toplotna kapaciteta). Toplotna kapaciteta je količina toplote, ki jo snov absorbira, če jo segrejemo za 1 K in je definirana kot

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (1)$$



Slika 2. Anomalija toplotne kapacitete snovi ob faznem prehodu. Na sliki a) gre za fazni prehod drugega reda, pri sliki b) pa gre za fazni prehod prvega reda.

Anomalijo toplotne kapacitete si lahko ogledamo na Sliki 2. Anomalija pomeni nezvezno spremembo toplotne kapacitete pri določeni temperaturi. Za fazne prehode prvega reda je potek anomalije drugačen kot za fazne prehode drugega reda.

Opazovani sistem termodinamsko opišemo s termodinamskim potencialom. Pogosto je to notranja energija U . Iz prvega zakona termodinamike vemo, da se notranja energija sistema povečuje, če sistemu dovajamo toploto Q , ali pa zunanje sile opravijo delo A na sistemu. Prvi zakon termodinamike tedaj zapišemo v obliki $U = Q + A$. V diferencialni obliki lahko to za tekočino zapišemo v obliki

$$dU + pdV = dQ. \quad (2)$$

Pri konstantnem volumnu, je sedaj toplotna kapaciteta (izhajamo iz enačbe (1)) enaka

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (3)$$

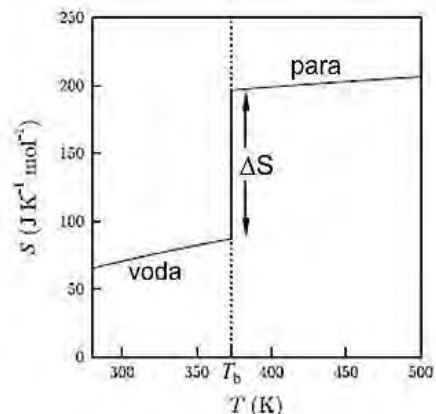
Iz (3) je razvidno, da anomalija toplotne kapacitete pomeni tudi anomalijo notranje energije oz. anomalijo termodinamskega potenciala.

Pri vodi opazujemo anomalijo drugega termodinamskega potenciala, ki se imenuje entropija. Potek si lahko ogledamo na Sliki 3.

Iz slike vidimo, da se pri temperaturi vrelišča entropija poveča za vrednost ΔS . Ta vrednost je enaka produktu latentne toplote, ki je v tem primeru izparilna toplota in temperature vrelišča $\Delta S = Q_i T_b$.

Spoznali smo že dva termodinamska potenciala (notranja energija, entropija), poznamo pa še druge. Velikokrat uporabljamo npr. Helmholtzevo prosto energijo

$$F = U - TS. \quad (4)$$



Slika 3. Pri prehodu med vodo in vodno paro pride do anomalije entropije.

Ugotovimo lahko, da se bo anomalija notranje energije ali pa anomalija entropije manifestirala tudi kot anomalija Helmholtzeve proste energije.

Pogosto fizikalne sisteme razdelimo na majhne delčke in opišemo vsak delček posebej, nato pa jih ponovno združimo v celoten sistem. Za energijo to pomeni, da zapišemo energijo vsakega takega delčka in nato seštejemo te energijske prispevke po celotnem volumnu. Takrat govorimo o tem, da smo sistem opisali z energijsko gostoto. Gostoto Helmholtzeve proste

energije navadno označimo z f . Helmholtzevo energijo celotnega sistema pa matematično zapišemo kot

$$F = \int f dV . \quad (5)$$

Landauova teorija faznih prehodov

Lev Landau je svojo teorijo razvil za fazne prehode drugega reda oz. za zvezne fazne prehode. Predpostavil je, da je prosta energija (oz. bolje rečeno gostota proste energije) analitična funkcija temperature in ureditvenega parametra. Ureditveni parameter je fizikalna količina, ki se spreminja v odvisnosti od sistema, ki ga obravnavamo in od faznega prehoda, ki nas zanima. Pravilo je, da je količina, ki predstavlja ureditveni parameter v eni fazi bistveno drugačna kot v drugi fazi. Navadno zahtevamo celo, da je v eni fazi enaka nič, medtem ko je v drugi fazi različna od nič. Do spremembe ureditvenega parametra pride pri neki kritični temperaturi – temperaturi faznega prehoda. Pri prehodu vode v paro je ureditveni parameter gostota vode/pare, oz. njuna razlika.

Pri zveznih faznih prehodih, lahko gostoto proste energije zapišemo kot

$$f = f_0(T) + (T - T_c)a P^2 + b P^4 . \quad (6)$$

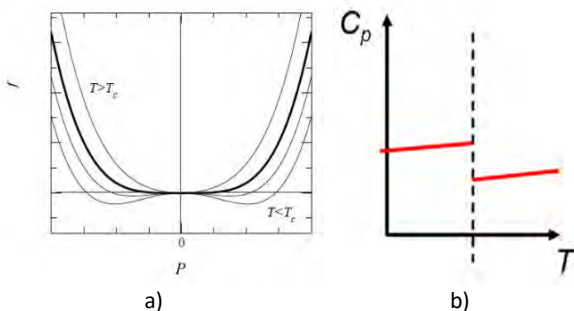
Tukaj sta a in b pozitivni konstanti, ki ju določimo eksperimentalno, P predstavlja ureditveni parameter, T_c pa je kritična temperatura pri kateri pride do faznega prehoda. Če zapišemo enačbo (4) za gostoto proste energije, sledi $f = u - T s$, kjer sta u gostota notranje energije in s gostota entropije. Namesto toplotne kapacitete lahko tukaj izračunamo specifično toploto. Izkaže se, da velja

$$c = T \frac{\partial s}{\partial T} . \quad (7)$$

V našem primeru iz enačbe (6), bi za s lahko zapisali $s = a P^2$, zato je

$$c = 2T a \frac{\partial P}{\partial T} . \quad (8)$$

Potek proste energije v odvisnosti od ureditvenega parametra in potek specifične toplote v odvisnosti od temperature, si lahko ogledamo na spodnji sliki.



Slika 4. Na sliki a) vidimo odvisnost Landauove gostote proste energije od ureditvenega parametra pri različnih temperaturah. Na sliki b) je prikaz poteka toplotna kapacitete v odvisnosti od temperature za zvezni fazni prehod.

Na sliki 4a vidimo, da ima funkcija gostote proste energije pri temperaturah, ki so višje od kritične temperature T_c samo en minimum, in to pri $P = 0$. To pomeni, da je pri teh temperaturah edino stabilno stanje pri $P = 0$. Ko temperaturo znižujemo, se funkcija nekoliko spremeni in pri temperaturah, ki so nižje od T_c dobimo minimum, ki je pri $P > 0$ (oz. tudi pri $P < 0$, vendar se običajno osredotočimo samo na pozitivne vrednosti ureditvenega parametra). To pomeni, da je pri $T < T_c$ minimalna vrednost funkcije in s tem stabilna faza pri $P > 0$.

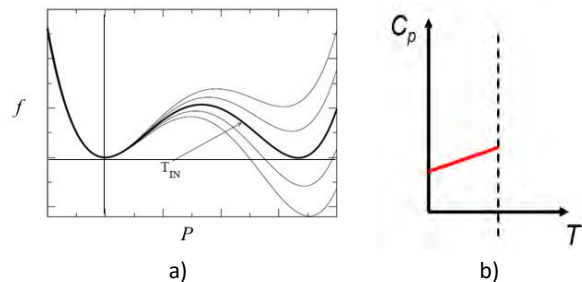
Za nezvezne fazne prehode oz. fazne prehode prvega reda je oblika zapisa gostote proste energije nekoliko drugačna. Tak zapis je razvil Devonshire nekaj let po Landau-u. Tukaj gre za to, da v zapis vključimo tudi liho potenco ureditvenega parametra, ki skrbi za nesimetrično obliko poteka gostote proste energije, kot lahko vidimo na sliki 5a. Gostota proste energije se v tem primeru glasi

$$f = f_0(T) + \frac{1}{2}(T - T_*)\alpha P^2 - \frac{1}{3}\beta P^3 + \frac{1}{4}\gamma P^4 . \quad (9)$$

Tukaj imamo spet pozitivne konstante α , β in γ , ki jih določimo eksperimentalno. T_* je temperatura v bližini faznega prehoda (je nekoliko nižja od nje). Velja namreč

$$T_{IN} = T_* + \frac{2\beta^2}{9\alpha\gamma} . \quad (10)$$

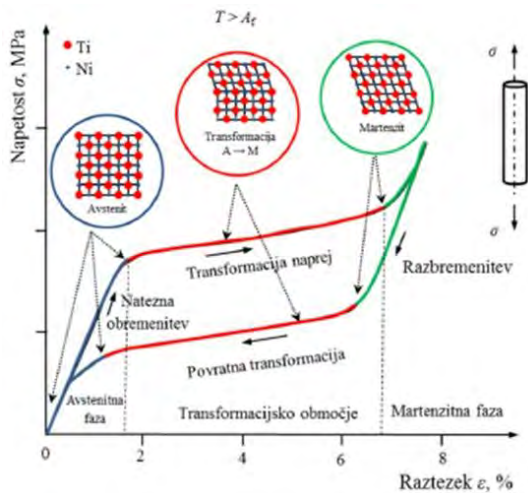
Tukaj je T_{IN} temperatura faznega prehoda.



Slika 5. Na sliki a) je predstavljen potek gostote proste energije v odvisnosti od ureditvenega parametra za fazni prehode prvega reda. Na sliki b) je potek toplotne kapacitete v odvisnosti od temperature. Nezveznost – anomalija se pojavi pri temperaturi faznega prehoda T_{IN} .

Martenzitni fazni preходи

Pri martenzitnem faznem prehodu oz. fazni transformaciji, gre za spremembo faze v npr. zlitini NiTi iz avstenitne v martenzitno. Pri tem faznem prehodu gre za rekonstrukcijo atomske mreže, kjer se atomi v atomski mreži nekoliko premaknejo, ko zlitina prehaja iz avstenitne v martenzitno fazo. To dosežemo z natezno obremenitvijo zlitine (npr. žico iz te zlitine obremenimo s silo in merimo raztezek). Pri zlitini NiTi gre za posebno zlitino (če je razmerje atomov približno 50% – 50%), ki ji pravimo zlitina z oblikovnim spominom. Ob posebnih pogojih, se lahko namreč ta zlitina po plastični deformaciji, vrne v prvotno obliko. Na spodnji sliki si lahko ogledamo graf odvisnosti med napetostjo in raztežkom za ta fazni prehod.



Slika 6. Diagram napetosti v odvisnosti od raztezka pri natezni obremenitvi za zlitino NiTi. Vir: [3].

Naj se sistem v začetku nahaja v avstenitni fazi, ki je na sliki označena z modro barvo. Če zlitino natežno obremenimo, se povečuje raztezek. Avstenitna faza se konča tik po prehodu iz elastičnega področja v področje plastičnosti. Tam se začne transformacijsko območje, kjer zlitina prehaja iz avstenitne v martenzitno fazo. Povedali smo že, da pri tem pride do rekonstrukcije atomske mreže. To območje označuje rdeča barva. To območje včasih imenujemo tudi superelastično območje, saj se ob majhni obremenitvi, raztezek zelo hitro poveča. Ko je rekonstrukcija atomske mreže končana, se sistem znajde v martenzitni fazi, ki jo označuje zelena barva. Zaradi lastnosti snovi se povratek iz martenzitne faze v avstenitno fazo, zgodi po drugačni poti. Podobno se zgodi pri magnetnih pojavih v feromagnetih. Gre za t.i. histerezo obnašanje.

Tudi za opis martenzitnih faznih prehodov lahko uporabimo Landauovo teorijo. Najti je treba le ustrezen ureditveni parameter. Izkazuje se, da je ustrezeni ureditveni parameter raztezek (angl. strain), ki ga označujemo z grško črko ε . Landauovo prosto energijo v tem primeru zapišemo kot

$$f = f_0(T) + \frac{1}{2}(T - T_*)\alpha \varepsilon^2 - \frac{1}{3}\beta \varepsilon^3 + \frac{1}{4}\gamma \varepsilon^4. \quad (11)$$

Običajno nas zanima razmerje med napetostjo in raztezkom. Napetost (angl. stress) in raztezek sta med seboj povezana z enačbo

$$\sigma = \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}. \quad (12)$$

To pomeni, da bi krivuljo na sliki 6 lahko modelirali s funkcijo

$$\sigma = (T - T_*)\alpha \varepsilon - \beta \varepsilon^2 + \gamma \varepsilon^3. \quad (13)$$

Vendar pa to ne velja, saj napetost v enačbi (13) predstavlja le tisto napetost, ki jo povzroča sama zgradba snovi. Za nas je zanimivejša funkcija, ki vsebuje tudi prispevek zunanje napetosti. To upoštevamo npr. v enačbi (11) tako, da vključimo dodatni člen: $-\sigma_E \varepsilon$, kjer je σ_E zunanja napetost. Ob ravnovesnem pogoju nato dobimo, da velja

$$\sigma_{sk} = \sigma + \sigma_E = (T - T_*)\alpha \varepsilon - \beta \varepsilon^2 + \gamma \varepsilon^3. \quad (14)$$

kjer σ_{sk} predstavlja skupno napetost.

Zaključek

Teorija faznih prehodov se da nazorno razložiti z Landauovo teorijo, ki predvideva, da lahko sistem opišemo z gostoto energije, ki je analitična funkcija temperature in ureditvenega parametra. Ureditveni parameter se spreminja od sistema do sistema, saj mora kvantitativno opisati razliko med fazama, med katerima sistem prehaja pri določeni temperaturi, ki smo jo poimenovali kritična temperatura T_c . Landauova teorija se lahko uporabi za obe vrsti faznih prehodov, za tiste drugega in za fazne prehode prvega reda. Razlika med obema je le v dodatku členu z lihimi eksponentom v primeru faznih prehodov prvega reda. Opomnimo naj, da je gostota Landauove proste energije v našem primeru opisovala le sisteme, ki niso imeli meja, torej v formalnem smislu neskončno velike sisteme. Vendar pa se za dovolj velike vzorce, opis ne razlikuje mnogo, zato smo ostale prispevke zanemarili. Dodali bi lahko namreč še vplive površin in drugih zunanjih vplivov. Z dodatkom slednjih, lahko modeliramo tudi bolj kompleksno obnašanje sistema. Ob koncu smo nakazali kako lahko Landauovo teorijo uporabimo pri obravnavi martenzitnih faznih prehodov pri zlitini NiTi, ki je pomembna zaradi lastnosti, ki ji pravimo oblikovni spomin. To je posebej pomembno v npr. medicinskih aplikacijah (npr. pri ortodontih).

Literatura

1. L. D. Landau, E. M. Lifshitz: Statistical physics, in Course of theoretical physics, vol. 5, Pergamon Press, New York, 1980.
2. F. Falk: Landau theory and martensitic phase transitions; Journal de physique, 43 (1982), C4(3-15).
3. R. Rudolf, Detection of phase transformation in shape memory alloy NiTi wire during in-vitro simulation of orthodontic treatment, predavanje na 12. Znanstveni konferenci PAZU, 2014.