

05;12

Влияние реактивных напряжений на теплоту мартенситных превращений в никелиде титана

© С.А. Егоров

Научно-исследовательский институт математики и механики
Санкт-Петербургского государственного университета,
198905 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: truhtin@mail.ru

(Поступило в Редакцию 18 октября 2005 г. В окончательной редакции 10 января 2006 г.)

Калориметрические исследования никелида титана показали, что предварительное термообратимое деформирование не оказывает влияния на скрытую теплоту мартенситных превращений $B2 \rightarrow R$, $R \rightarrow B2$. В то же время оказалось, что возникающие в результате заневольивания реактивные напряжения уменьшают теплоту превращений $B19' \rightarrow B2$, $R \rightarrow B19'$, $B2 \rightarrow R$, $R \rightarrow B2$ в 1.16–1.4 раза. Предложена формула, позволяющая описать обнаруженный эффект.

PACS: 81.30.Kf

Введение

В работах [1,2] было установлено, что после деформирования монокристаллов Cu–Zn–Al, обладающих свойством „памяти формы“, величина теплового эффекта во время полиморфных превращений мартенситного типа уменьшается. В этих и других подобных исследованиях такое явление объясняется через предположение, что деформирование вызывает в материале необратимые дефекты — дислокации или антифазные доменные границы, возникновение которых сопровождается эмиссией звуковых волн, и существование которых препятствует протеканию мартенситных реакций в локальных микрообъемах, вследствие чего общая масса материала с превращениями уменьшается. Тогда, очевидно, уменьшается и регистрируемая калориметрическими методами скрытая теплота перехода. Однако такое объяснение не может считаться полностью удовлетворительным, поскольку оно противоречит данным работ [3,4], где было показано, что наложение механической нагрузки на материал с „эффектом памяти“ приводит к уменьшению тепловых эффектов, термоциклирование при постоянной нагрузке через интервалы прямой и обратной мартенситных реакций не сопровождается изменением в экзо- и эндометрических процессах, а разгрузка материала при температурах, далеких от температур рекристаллизации, приводит к восстановлению его тепловых свойств. Если бы вся сущность рассматриваемого эффекта заключалась в подавлении дислокациями мартенситных превращений, то нагружение материала привело бы к необратимому уменьшению величины тепловых эффектов. С другой стороны, если бы здесь существенную роль играл эффект растраты энергии на акустическую эмиссию, то во время термоциклирования при постоянной нагрузке наблюдалось бы постепенное усиление тепловых аномалий.

Существует и другой эффект влияния деформирования на величину скрытой теплоты превращения: в

работе [5] обнаружено, что после деформирования монокристаллов Cu–Zn–Al скрытая теплота обратного мартенситного превращения увеличивается. Объясняется это трением возникших при деформировании дислокаций о кристаллическую решетку. Однако следует обратить внимание на то, что если в результате такого своеобразного трения дефекта выделится теплота, то она будет использована в эндотермической реакции, так что наблюдаемая величина теплоты обратного перехода должна не увеличиваться, а уменьшаться.

Таким образом, природу феномена по влиянию напряжений и деформации на скрытую теплоту мартенситных превращений пока нельзя считать полностью раскрытой, требуется проведение полной программы исследований для ее выяснения. Настоящая работа посвящена изучению этой темы на примере сплава TiNi.

Экспериментальная часть

Для опытов выбрали проволоку диаметром 0.41 mm из никелида титана $Ti_{50}Ni_{50.5}Fe_{0.5}$ с превращениями $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ при охлаждении и $B19' \rightarrow B2$ — при нагревании. После отжига при температуре 773 K в течение 1 h (охлаждение с печью) из нее изготовили две партии образцов длиной 2.5 mm: первую без предварительной деформации, вторую — после растяжения отожженной проволоки напряжением $\sigma = 250$ МПа на $\varepsilon = 6.5\%$ при 285 K. Важно, что во время деформирования проволоки ее электросопротивление уменьшалось — на 20% от исходной величины. Кроме того, тестовое нагревание деформированного материала приводило к практически полному возврату деформации, остаточная деформация не превышала 0.5%. Все это указывает на то, что формоизменение в нашем случае осуществлялось преимущественно не за счет возникновения и движения дислокаций или иных необратимых механизмов массопереноса, а за счет наведения на

пряжениями низкотемпературной (мартенситной) фазы, судя по всему — структуры $B19'$ (орторомбическая с моноклинным искажением), возникновение которой из ромбоэдрической фазы R сопровождается падением электросопротивления и превращение которой в высокотемпературную фазу $B2$ (объемно центрированная кубическая решетка) во время нагревания сопровождается деформационным возвратом [6]. Таким образом, деформированные образцы находились в двухфазном состоянии: фаза R дополнялась наведенной механическими напряжениями фазой $B19'$.

Образцы из проволоки нарезали алмазным мелкозернистым абразивом в воде при температуре 285–287 К, после чего с них снимали окалину путем катания (подобно валикам) по плоскому абразивному мелкозернистому камню, изготовленному на основе оксида алюминия, и производили юстировку по диаметру.

Образцы взвешивали на весах WAGA TORSYNA, WT (тип PRLT), с точностью ± 0.1 mg по 50 раз, так что погрешность определения их массы, которая в среднем была равна 2 mg, составляла 0.03 mg, или $\sim 1.5\%$. После этого каждую партию образцов (деформированных и недеформированных) делили на три группы, по 3–5 образцов в каждой группе.

Образцы первой группы помещали внутрь стальных трубок длиной 2.5 mm. Трубки в этом случае служили своеобразным заземляющим устройством: во время нагревания через интервал обратных мартенситных превращений растянутые образцы начинают укорачиваться (эффект памяти формы) и увеличиваться в диаметре. Стальная трубка будет мешать этому, в результате чего возникнут значительные реактивные напряжения. Недеформированные образцы устанавливали в трубки без натяга, а деформированные — с натягом, так что для их остановки требовалось усилие 1–1.5 N. Трубки были изготовлены из медицинских иглолок и имели внешний диаметр 0.61, внутренний — 0.40 mm. Тестирование материала трубки показало, что его предел текучести на кручение при комнатной температуре составлял 420 МПа, а эндо- и экзотермические реакции в интервале температур 213–423 К отсутствовали. Помещение образцов обеих партий внутрь трубок преследовало цель установить влияние возникающих во время термоциклирования реактивных напряжений на величину скрытой теплоты мартенситных превращений.

Образцы второй группы брали вместе со стальными трубками, но внутрь их не устанавливали. Эта группа была нужна для определения роли трубок в калориметрических исследованиях. Третья группа образцов изучалась без трубок.

Эксперименты выполняли на дифференциальном калориметре DSC 822° METTLER TOLEDO с разрешением $0.04 \mu\text{W}$, температура изменялась со скоростью 5 grad/min.

Измерения недеформированных образцов без трубок показали, что при нагревании в интервале температур 233–403 К в материале реализуется фазовый переход

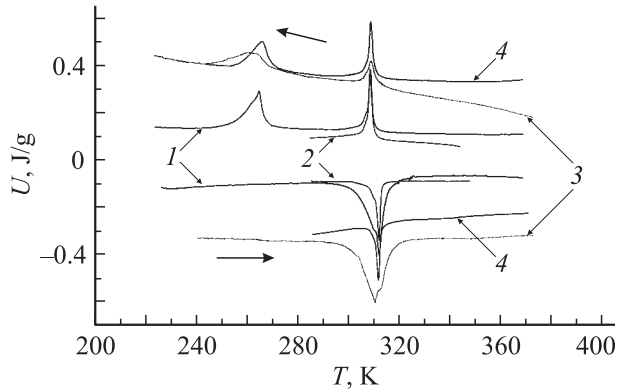


Рис. 1. Калориметрические зависимости для недеформированных образцов без трубки (1, 2), внутри трубки (3) и рядом с трубкой (4): 1, 3, 4 — второй, 2 — первый термоциклы.

с пиком при температуре 311.5 ± 0.9 К и величиной теплового эффекта $Q = 26.4 \pm 1.5$ J/g (рис. 1, кривая 1). Поскольку форма аномалии на калориметрической кривой зависимости теплового потока U от температуры T не является строго симметричной, то можно думать о совмещении двух обратных фазовых превращений. Судя по литературным данным [6], основным здесь должен быть переход $B19' \rightarrow B2$. При охлаждении от 403 до 233 К на калориметрической кривой наблюдаются две тепловые аномалии с температурой пиков 308.7 ± 0.2 и 261.8 ± 1.1 К, величиной тепловых эффектов $q_1 = -7.5 \pm 0.9$ и $q_2 = -14.8 \pm 0.6$ J/g соответственно. Видимо, эти аномалии соответствуют превращениям $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ [6].

Термоциклирование образцов без деформации в неполном цикле (283–403 К) сопровождалось только одним фазовым переходом при нагревании, и одним — при охлаждении (рис. 1, кривая 2). Количество термоциклов не влияло на характеристики калориметрических аномалий. Видимо, здесь имело место превращение $R \leftrightarrow B2$ с характерным для него малым гистерезисом

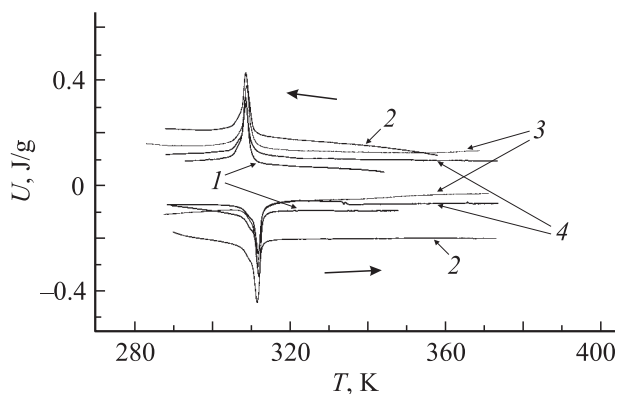


Рис. 2. Калориметрические зависимости для недеформированных образцов без трубки (1, 2), рядом с трубкой (3) и внутри трубки (4) для разных термоциклов: 1, 3 — первый, 4 — второй, 2 — третий термоциклы.

Внутренняя теплота мартенситных превращений

	Образец в трубке	Образец рядом с трубкой	Образец без трубки
$Q_{B19' \rightarrow B2}$	a) 26.4 ± 1.4	a) 26.3 ± 1.2	a) 26.4 ± 1.5
	b) —		
	c) 22.9 ± 1.4		
$Q_{R \rightarrow B2}$	a) 7.0 ± 1	a) 7.2 ± 1.2	a) 7.1 ± 1
	b)* 13.6 ± 1.2	b) $13.3 \pm 1.8^*$	b)* 14.2 ± 2.2
	c) 5.1 ± 1.1	c) 7.1 ± 1.8	c) 7.2 ± 1.7
$q_{B2 \rightarrow R}$	a) -7.4 ± 1.1	a) -7.4 ± 0.9	a) -7.5 ± 0.9
	b) -6.1 ± 0.8	b) -7.3 ± 1.3	b) -7.4 ± 0.9
	c) -6.2 ± 0.9	c) -7.4 ± 1.1	c) -6.5 ± 1
$q_{R \rightarrow B19'}$	a) 14.9 ± 0.8	a) 14.8 ± 0.9	a) 14.8 ± 0.6
	b) -11.7 ± 1.8		
	c) -13 ± 1.3		

Примечание. a) первый термоцикл для образцов без деформации, b) первый термоцикл для деформированных образцов, c) второй термоцикл для деформированных образцов (J/g).

* Превращение $R \rightarrow B2$ дополнялось превращением $B19' \rightarrow B2$.

сом в 3 К: температура пика во время нагревания была 311.7 ± 0.3 , во время охлаждения 308.8 ± 0.2 К. При этом величина теплопоглощения Q_1 составляла 7.1 ± 1 J/g, а тепловыделения $q_1 = -7.9 \pm 1.3$ J/g.

Сравнение данных для недеформированных образцов внутри стальной трубки, рядом с ней и без нее, представленных в таблице в позициях a, позволяет говорить об отсутствии влияния этой трубки на температуры пиков и на величину тепловых эффектов (рис. 1, 2). На рис. 1 это видно для всех превращений в материале, на рис. 2 более подробно — для превращения $B2 \leftrightarrow R$. Полученные результаты свидетельствуют о корректности использования стальной трубки в качестве заземляющего устройства для деформированных образцов.

Результаты калориметрических исследований деформированных образцов для первого термоцикла (неполного, в интервале 293–403 К) в режиме нагревание–охлаждение представлены в таблице величинами Q_1 и q_1 в позициях b, а некоторые калориметрические кривые, отражающие поведение материала при нагревании — кривыми 1, 2 на рис. 3, при охлаждении — 2 на рис. 4.

Из таблицы видно, что при нагревании теплота превращения Q_1 для всех образцов практически (с учетом разброса данных) одинакова и составляет приблизительно 13.7 J/g, что больше, чем при $\varepsilon = 0$, как минимум в 1.6 раза. Такое сильное различие хорошо видно при сопоставлении на рис. 3 кривых 1, 2 (деформированные образцы) с 5 (образцы без деформации). Этот эффект объясняется, очевидно, тем, что при первом нагревании после деформирования одновременно реализуются превращения $R \rightarrow B2$ и $B19' \rightarrow B2$, так что общая величина теплопоглощения здесь оказывается большей, чем для

образцов без деформации, в которых развивается лишь переход $R \rightarrow B2$.

При охлаждении (после первого нагревания) деформированного никелида титана для величины q_1 проявляется зависимость от способа сопряжения образцов со стальной трубкой (см. таблицу), хотя температура пика везде одинаковая и равна 309.4 ± 0.3 К. Важно, что величина q_1 для образцов без трубки и рядом с трубкой практически, с учетом разброса данных, не отличается от недеформированных образцов и равна 7.3, а для образцов внутри трубки она меньше в среднем в 1.25 раза — 6.1 J/g. Очевидно, здесь проявляется действие реактивных напряжений.

Продолжение охлаждения деформированных образцов, находящихся внутри трубки, ниже 283 К инициирует прямое фазовое превращение $R \rightarrow B19'$ с температурой пика 267.9 ± 3 К и $q_2 = -11.7 \pm 1.8$ J/g (см. позицию b в таблице). Это опять в среднем в 1.25 раза меньше по сравнению с недеформированным материалом.

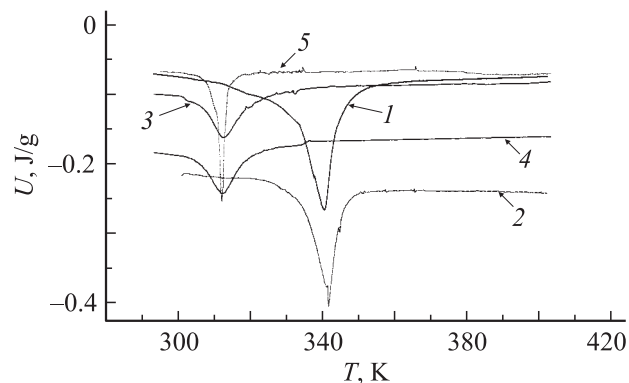


Рис. 3. Калориметрические зависимости во время нагревания деформированных (1–4) и недеформированных (5) образцов без трубки (1, 3) и внутри нее (2, 4, 5): 1, 2, 5 — первый; 3, 4 — второй термоциклы.

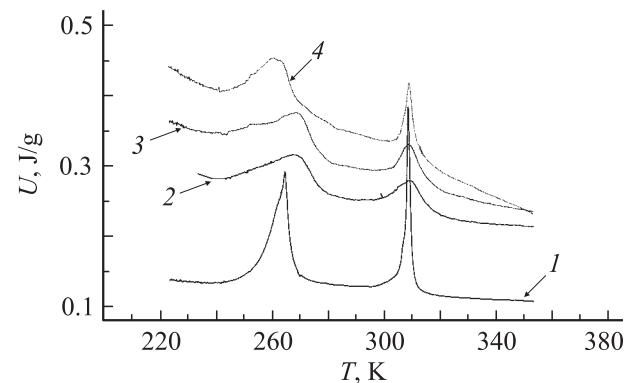


Рис. 4. Калориметрические зависимости во время охлаждения для деформированных (2, 3) и недеформированных (1, 4) образцов: 1 — без трубки, 2–4 — внутри трубки: 1 — второй; 2 — первый; 3, 4 — третий термоциклы.

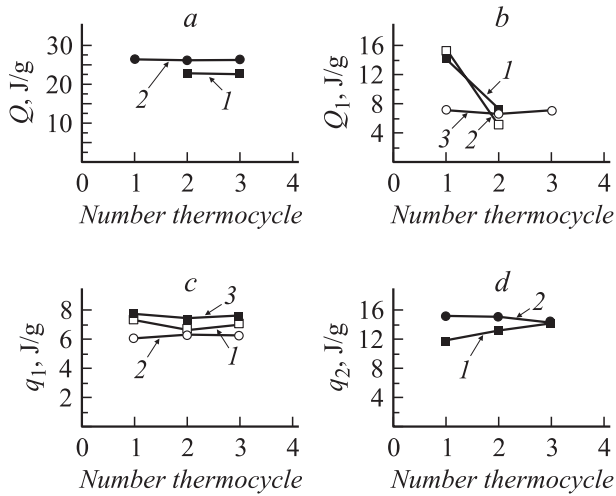


Рис. 5. Зависимости величин Q (a), Q_1 (b), q_1 (c) и q_2 (d) от числа термоциклов: a, d — 1 — $\varepsilon = 6.5\%$ (внутри трубки); 2 — 0 (внутри трубки). b, c — 1 — $\varepsilon = 6.5$ (без трубки); 2 — 6.5% (внутри трубки); 3 — 0 (среднее для всех образцов).

Последующие нагревание и охлаждение (второй и третий разы) деформированных образцов внутри трубки в полном (от 233 до 403 К), а для остальных случаев — в неполном (от 283 до 403 К) интервале температур фазовых превращений приводит к изменению величин Q , Q_1 , q_1 , q_2 так, как это показано в таблице (позиция c) и на рис. 5, a–d соответственно. На тех же рисунках для сравнения даны и графики зависимости этих величин от числа термоциклов для недеформированного материала. Видно, что по мере термоциклирования величина q_1 практически не изменяется, а величина q_2 увеличивается и приближается по своим значениям к $\varepsilon = 0$. При этом кинетика протекания фазовых переходов остается неизменной и отличной от того, что имеет место для материала без деформации, рис. 4. Величина Q_1 во втором термоцикле оказывается не больше, чем при первом нагревании, а равна (для образцов без трубки и рядом с ней) или меньше (для образцов в трубке) по сравнению с образцами без деформации: уже указывалось, что в первом термоцикле одновременно реализуются два превращения $B19' \rightarrow B2$ и $R \rightarrow B2$, а во втором нагревании в рамках неполного цикла — только одно $R \rightarrow B2$. Некоторые калориметрические кривые, по которым можно судить об изменении величины Q_1 в зависимости от номера термоцикла, представлены на рис. 3. Здесь же, для сравнения, приведены данные для случая $\varepsilon = 0$ (5). Для образцов без трубки и рядом с ней имеем $Q_1 = 7.2 \pm 1.8$ J/g, а для образцов в трубке $Q_1 = 5.1 \pm 1.1$ J/g, что в среднем в 1.4 раза меньше, чем при $\varepsilon = 0$. Здесь опять, как и в случае величины q_1 , проявляется действие реактивных напряжений.

Изучение величины Q показало, что и ее значение в деформированных образцах внутри трубки меньше в среднем в 1.16 раза, чем в недеформированных,

и для второго и третьего термоциклов составляет 22.9 ± 1.4 J/g (см. таблицу, позиция c).

Теоретический анализ

Экспериментальные данные показывают, что заневоливание предварительно деформированных образцов приводит к уменьшению внутренней теплоты мартенситного превращения при нагревании и охлаждении в 1.16–1.4 раза. Теперь попытаемся осмыслить полученный результат.

Первое, что здесь следует учитывать, это сам факт того, что рассматриваемые превращения являются переходами первого рода и сопровождаются значительными тепловыми эффектами. Второе — деформирование в нашем случае было связано с термообратимым механизмом неупругости и, следовательно, оно может влиять не тепловые процессы в основном через те напряжения, которые возникают в процессе формоизменения. Следовательно, необходимо понять природу такого влияния.

Чтобы решить поставленную задачу, обратим внимание на то, что для переходов первого рода, происходящих в ненагруженном материале, справедливо следующее выражение:

$$Q_0 = \Delta S_0 T_0, \quad (1,a)$$

где ΔS_0 — скачок энтропии, T_0 и Q_0 — температура и теплота перехода в ненагруженном кристалле соответственно.

При действии механических напряжений это уравнение следует изменить

$$Q = \Delta S T, \quad (1,b)$$

где Q , ΔS , T — соответствующие величины в поле напряжений τ_{ij} .

Известно, что напряжения изменяют температуру T_0 в соответствии с уравнением Клаузиуса–Клапейрона

$$T = T_0 + \frac{T_0 D_{ij} \tau_{ij}}{Q}, \quad (2)$$

здесь D_{ij} — компоненты тензора деформации кристаллической решетки при мартенситном превращении [7]. Уравнение (2) записано для одной структурной составляющей материала, в частности — для одного варианта смещений атомов монокристалла во время мартенситного превращения. Для качественного понимания существа дела этого вполне достаточно, однако для количественно точного сопоставления с опытными данными в расчетах следует учитывать особенности взаимодействия структурных компонентов вещества.

Изменение скачка энтропии во время фазового перехода под действием какого-либо фактора может означать изменение типа перехода. Например, переход первого рода под действием этого фактора может стать переходом второго рода. Однако при малых напряжениях величина ΔS в первом приближении изменяться не должна.

Тогда в соответствии с (1,b) и (2) зависимость величины q от напряжений оказывается очевидной: подставив уравнение (2) в (1,b), полагая энтропию независимой от напряжений и определяемой из (1,a), пренебрегая зависимостью $D_{ij}(\tau_{ij})$, после преобразований получим уравнение

$$Q^2 - QQ_0 - Q_0 D_{ij} \tau_{ij} = 0$$

с решениями

$$2Q = Q_0 \pm (Q_0^2 + 4Q_0 D_{ij} \tau_{ij})^{0.5}$$

или

$$2\lambda = 1 \pm \frac{Q_0}{|Q_0|} (1 + 4D_{ij} \tau_{ij} / Q_0)^{0.5}, \quad (3)$$

где $\lambda = Q/Q_0$.

Поскольку при охлаждении имеем $Q_0 < 0$, а при нагревании $Q_0 > 0$, то знак „минус“ здесь следует относить к случаю прямой реакции, а знак „плюс“ — к обратной. Кроме того, следует учитывать, что если компоненты D_{ij} , относящиеся к прямой реакции, имеют один знак, то аналогичные компоненты для обратной реакции имеют противоположный знак. Очевидно, если происходит деформационный возврат, то $D_{ij} \tau_{ij} < 0$.

Оценим эффект свертки $D_{ij} \tau_{ij}$. Поскольку параметры тензора D_{ij} приблизительно известны только для $B19' \rightarrow B2$ мартенситного превращения, то оценку выполним для величины $Q = 26.4 \text{ J/g}$ (169 MJ/m^3), относящуюся к этому процессу. При этом для простоты примем $D_{11} = D_{33} = -0.1$, остальные компоненты $D_{ij} = 0$ [7]. В опытах величины $\tau_{11} = \tau_{33}$ могли принимать свои максимальные значения, близкие к $\sigma/\sqrt{3} = 144 \text{ МПа}$, только во время первого нагревания. При дальнейшем термоциклировании, после частичной релаксации напряжений во время реализации эффекта памяти формы, их значения должны быть существенно меньше, так что для оценки допустим $\tau_{11} = \tau_{33} = 60 \text{ МПа}$. Тогда для параметра Q получим $\lambda = 0.92$. Если учесть действие реактивных напряжений, то значения компонентов τ_{ij} увеличатся. Примем, что в защемленных образцах (в трубке) во втором и третьем термоциклах действовали напряжения $\tau_{11} = \tau_{33} = 100 \text{ МПа}$. Тогда получим $\lambda = 0.86$, как это и было в опыте.

Таким образом, можно считать, что получено одно из возможных объяснений эффекта влияния реактивных напряжений на теплоту перехода мартенситных превращений. Особенностью предлагаемого подхода является его универсальность. Видимо, аналогичные эффекты, что и в никелиде титана, должны наблюдаться во всех веществах с фазовыми переходами первого рода со значительными теплопоглощениями или тепловыделениями.

Полученные результаты могут быть полезны при изучении не только материалов с эффектом памяти формы, но и во всех других случаях, где важную роль играют фазовые превращения первого рода, протекающие под

действием больших и очень больших механических воздействий, например всестороннего давления. В частности, это может относиться к процессам внутри планет и к таянию нижних слоев ледниковых отложений в Антарктиде и Гренландии.

Заключение

1. В никелиде титана термообратимое деформирование не оказывает существенного влияния на внутреннюю теплоту мартенситных превращений $B2 \rightarrow R$, $R \rightarrow B2$.

2. Реактивные напряжения уменьшают теплоту превращений $B19' \rightarrow B2$, $R \rightarrow B19'$, $B2 \rightarrow R$, $R \rightarrow B2$.

3. Предложено объяснение влияния напряжений на скрытую теплоту превращений для любых фазовых переходов первого рода.

Автор благодарит Т.Н. Реснину за помощь в проведении калориметрических исследований.

Список литературы

- [1] Sade M., Cesari E., Horbogen E. // Journal of materials science letters. 1989. Vol. 8. P. 191–193.
- [2] Pelogrina J.L., Sade M., Auguet C., Torra V., Toralba A. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1999. Vol. 56. P. 247–259.
- [3] Егоров С.А., Реснина Н.Н., Волков А.Е. // Материаловедение. 2003. № 7. С. 32–36.
- [4] Волков А.Е., Егоров С.А., Реснина Н.Н. // Вестн. Тамбовского ун-та. 2003. Т. 8. Вып. 4. С. 553–556.
- [5] Picornell C., Cesari E., Sade M. // Journal of materials science letters. 1990. Vol. 3. P. 741–746.
- [6] Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- [7] Лихачев В.А., Малинин В.Г. Структурно-аналитическая теория прочности. СПб.: Наука, 1993. 471 с.