

УДК 620.197

*В.А. Плотников, А.С. Грязнов, Е.В. Семдянкина***Деформационный гистерезис при термоупругих мартенситных превращениях в никелиде титана в условиях механического нагружения***V.A. Plotnikov, A.S. Gryaznov, E.V. Semdyankina***The Deformation Hysteresis during Thermoelastic Martensitic Transformations in NiTi-alloy under Mechanical Load**

Получены данные по деформационному гистерезису в циклах мартенситных превращений в никелиде титана в условиях действия механических напряжений. Деформационный гистерезис свидетельствует, что при накоплении и возврате деформации в цикле мартенситных превращений осуществляется диссипация энергии, свидетельствующая о протекании необратимых процессов, несмотря на механическую обратимость сплава.

Ключевые слова: никелид титана, мартенситные превращения, эффект памяти формы, деформационный гистерезис, диссипация энергии, неравновесный термодинамический потенциал.

1. Введение. Известно, что при проведении цикла термоупругих мартенситных превращений в никелиде титана траектории прямого $B2 \rightarrow B19'$ и обратного $B19' \rightarrow B2$ превращений в пространстве термодинамических параметров количество мартенситной фазы – температура не совпадают [1]. На зависимости концентрации мартенситной фазы от температуры можно наблюдать петлю гистерезиса, классический вариант которой приведен на рисунке 1. На рисунке показано, что в цикле термоупругих мартенситных превращений температура A_S (температура начала обратного превращения) превосходит температуру M_F (температура окончания прямого мартенситного превращения), а температура A_F (температура окончания обратного мартенситного превращения) превышает температуру M_S (температура начала прямого мартенситного превращения). В этой связи в никелиде титана термоупругие мартенситные превращения относят к превращению первого типа по Тонгу и Вайману [2].

Превращения первого или второго типов по Тонгу и Вайману характеризуются меньшей или большей вытянутостью петли гистерезиса, причиной которых являются структурные неоднородности, создаваемые в ходе мартенситных превращений.

Согласно нелокальному неравновесно-термодинамическому описанию мартенситных состояний [3] и акустической эмиссии при мартенситных превращениях [4] гистерезис в цикле превращений имеет сложную природу. Во-первых, площадь петли

The study results deformation hysteresis during thermoelastic martensitic transformation in the NiTi-alloy under mechanical stress. The deformation hysteresis is evidence of dissipation energy upon accumulation and reversion of deformation during martensitic transformation cycle. Consequently irreversible processes attend cycle in spite of reverse of NiTi-alloy.

Key words: NiTi, martensitic transformation, shape memory effect, deformation hysteresis, dissipation energy, non-equilibrium thermodynamic potential.

гистерезиса обусловлена процессом производства энтропии вследствие действия источников-стоков тепла, локализованных на межфазных (мартенситных) границах раздела, движущихся со скоростью, близкой к скорости распространения сдвиговых волн. В связи с высокой скоростью перемещения границы возникает температурный фронт с высоким температурным градиентом, что требует дополнительного локального переохлаждения при прямом $B2 \rightarrow B19'$ или локального перегрева при обратном $B19' \rightarrow B2$ превращениях.

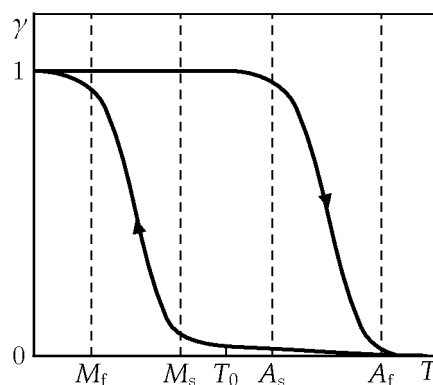


Рис. 1. Температурный гистерезис при термоупругих мартенситных превращениях в никелиде титана: M_S , M_F , A_S , A_F – критические температурные точки прямого и обратного превращений соответственно; T_0 – температура межфазного равновесия

Во-вторых, при мартенситных превращениях наблюдается накопление структурных дефектов в результате пластической релаксации микронапряжений, генерируемых на межфазной границе. Явление носит название фазового наклепа, приводящего к упрочнению сплава. Процесс пластической релаксации, представляющий собой продуцирование полных дислокаций при достижении напряжениями на межфазной границе предела текучести сплава, сопровождается диссипацией энергии, что приводит к дополнительному уширению петли гистерезиса [5].

В-третьих, площадь петли гистерезиса связана со специфическим рассеянием энергии – акустической эмиссией, обусловленной динамикой мартенситной границы. Динамика мартенситной границы существенно связана со скоростью движения ее и взаимодействием с другими границами, т.е. множественностью возникновения (исчезновения) мартенситных кристаллов, где характер взаимодействия мартенситных кристаллов связан со степенью коррелированности образования (исчезновения) их в объеме и во времени процесса (в широком смысле со степенью когерентности в системе мартенситных кристаллов) [4].

Циклирование мартенситных превращений при циклическом изменении температуры приводит к эволюции процесса накопления и рассеяния энергии, т.е. к эволюции петли гистерезиса [4, 5]. В этой связи цель данной работы – исследование гистерезисных эффектов при циклировании термоупругих мартенситных превращениях в никелиде титана в условиях действия механических напряжений.

2. Материал и методика проведения экспериментов. В экспериментах использовали сплав ТН-1В, для которого в таблице 1 приведены основные механические характеристики и температурные точки мартенситных превращений. Сплав был выплавлен в НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете. Условия выплавки сплава и его термомеханическое поведение описаны в монографии [6]. Исходное структурное состояние сплава было сформировано отжигом при температуре 850 °С и охлаждением до максимальной температуры циклирования, равной 200 °С.

Таблица 1

Свойства сплава ТН-1В

Температурные точки мартенситных превращений, °С				Напряжение мартенситного сдвига, МПа	Предел текучести, МПа
M_S	M_F	A_S	A_F		
85	35	77	140	180	400

Эксперименты представляли собой циклирование мартенситных превращений при циклическом изменении температуры в интервале от 20 и до 200 °С в условиях механического нагружения об-

разца. В ходе циклирования мартенситных превращений регистрировали температуру образца и полную деформацию. Регистрацию этих параметров осуществляли в одном временном масштабе, что позволяет сопоставлять эти параметры друг с другом. Экспериментальная установка была описана ранее в публикации [7].

3. Экспериментальные результаты. Как показано на рисунке 2, в цикле нагрев–охлаждение в температурном интервале, содержащем интервал мартенситных превращений $B2 \rightarrow B19'$ и $B19' \rightarrow B2$, в условиях действия механической нагрузки наблюдается накопление деформации при охлаждении и возврат ее при нагреве. Как накопление деформации, так и ее возврат представляют собой монотонный процесс, что может свидетельствовать о кинетике медленного роста (сокращения) мартенситных кристаллов в цикле превращений. Кроме того, следует отметить, что критические температуры прямого и обратного мартенситных превращений в условиях механического нагружения изменились. Так, при механическом напряжении в цикле 200 МПа температура M_S составила примерно 150 °С, а M_F – 50 °С. Смещение критических температур к более высоким в условиях механического нагружения согласуется с уравнением Клайперона-Клаузиуса [6]. Следует заметить, что микрокинетика мартенситных превращений всегда представляет собой разномасштабные скачкообразные перемещения мартенситной границы, разделенные на порядки величины большим временем оседлой жизни.

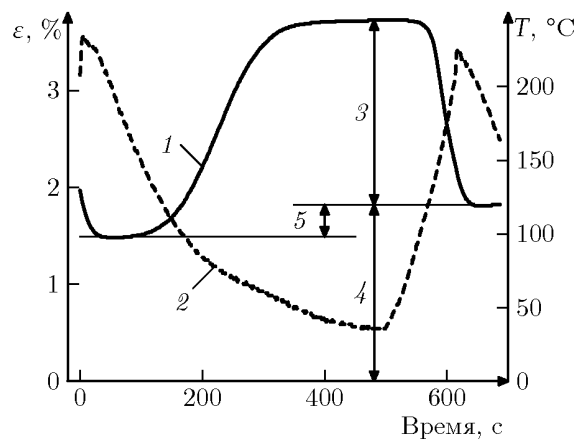


Рис. 2. Накопление и возврат деформации в цикле термоупругих мартенситных превращений в никелиде титана при внешнем напряжении 200 МПа:

- 1 – накопление деформации при охлаждении образца;
- 2 – температура в цикле охлаждения–нагрев образца;
- 3 – возврат деформации при нагреве образца;
- 4 – остаточная деформация, накопленная в циклах превращений;
- 5 – прирост остаточной деформации в цикле

Как следует из приведенных на рисунке 2 данных, величина накопленной деформации в цикле превышает величину возврата на величину остаточной деформации, т.е. в цикле термоупругих мартен-

ситных превращений в условиях механического нагружения сплава наблюдается недовозврат деформации.

Если построить зависимость накопления и возврата деформации как функцию температуры, то в цикле термоупругих мартенситных превращений

можно наблюдать петлю деформационного гистерезиса (рис. 3), свидетельствующую о несовпадении траектории накопления и возврата деформации и потерях энергии в цикле, а недовозврат деформации приводит к незамкнутой петле в температурном интервале циклирования превращений.

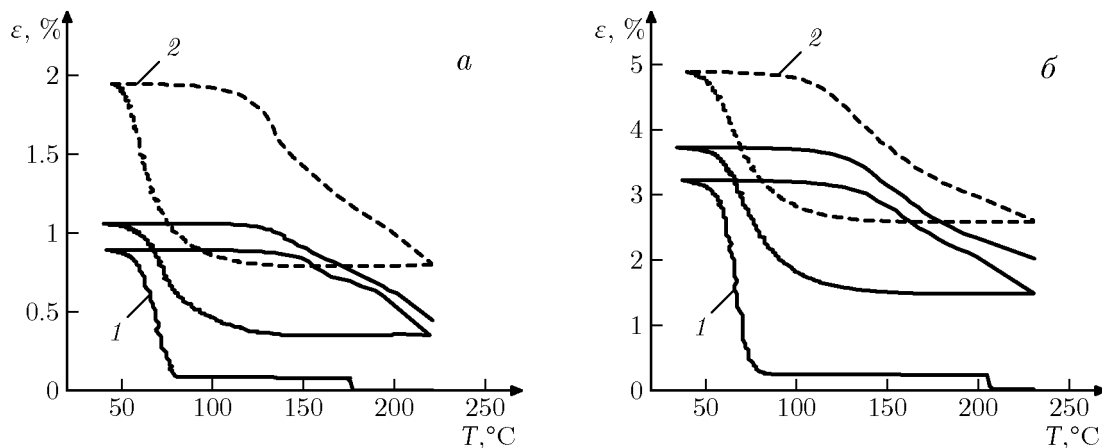


Рис. 3. Петля деформационного гистерезиса при циклировании мартенситных превращений в условиях нагружения: а – 56 МПа; б – 145 МПа; 1 – первый и второй циклы; 2 – цикл насыщения

Для анализа механических потерь в цикле мартенситных превращений рассчитаем площадь петли гистерезиса, используя уравнение Клапейрона-Клаузиуса [6] [10]

$$d\sigma = \frac{\Delta H}{T_0 \cdot \varepsilon_M} dT = \frac{\Delta S}{V_0 \cdot \varepsilon_M} dT. \quad (1)$$

При условии постоянного механического напряжения $\sigma = \text{const}$ в интервале температур ΔT уравнение можно записать как:

$$\sigma = \frac{\Delta H}{T_0 \cdot \varepsilon_M} \Delta T. \quad (2)$$

Здесь ΔH – теплота превращения; T_0 – температура межфазного равновесия, которая определяется как:

$$T_0 = \frac{M_S - A_F}{2} [6] \text{ или} \quad (3)$$

$$T_0 = \frac{M_S + A_S}{2} [2], \quad (4)$$

где ε_M – максимальное значение мартенситной деформации в цикле мартенситных превращений.

Из уравнения Клапейрона-Клаузиуса следует, что элементарная работа, производимая в цикле, при накоплении деформации равна

$$dW = \int \sigma \cdot d\varepsilon = \int \frac{\Delta H}{T_0 \cdot \varepsilon_M} \Delta T \cdot d\varepsilon, \quad (5)$$

$$\text{где } \Delta T = M_S - T, \quad (6)$$

здесь T – текущее значение температуры в цикле.

Таким образом, работа за весь период охлаждения или нагрева будет равна

$$W = \frac{\Delta H}{T_0 \cdot \varepsilon_M} \Delta T \cdot \varepsilon, \quad (7)$$

где ε – текущее значение деформации при температуре T в цикле.

В связи с тем, что на межфазной (мартенситной) границе скрытая теплота превращения ΔH равна

$$\Delta H = \Delta S \cdot T_0 = \Delta W, \quad (8)$$

где ΔS – изменение энтропии, а ΔW – механическая работа, которая согласно уравнению (2) может быть представлена как

$$\Delta W = \Delta(\sigma \cdot \varepsilon \cdot V_0), \quad (9)$$

где V_0 – начальный объем деформируемой части образца.

В экспериментах для определения механических потерь в цикле, как показано на рисунке 4, нужно определить работу по накоплению деформации при охлаждении W_{12} и работу по возврату деформации при нагреве W_{21} . Площадь петли будет равна разности работ W_{21} и W_{12} , т.е.:

$$\Delta W = W_{21} - W_{12}. \quad (10)$$

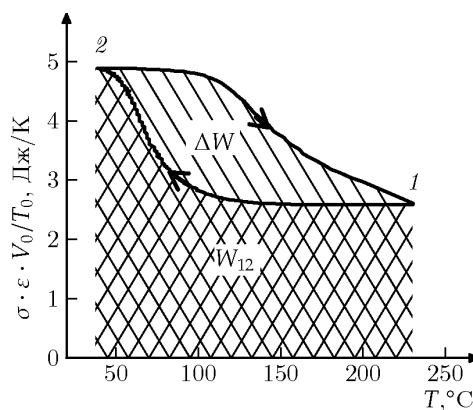


Рис. 4. Расчет площади петли гистерезиса

Алгоритм вычисления, например, работы по накоплению деформации W_{12} определяется суммированием элементарных работ по всем точкам разбиения температурного интервала мартенситных превращений

$$W_{12} = \frac{\sigma \cdot V_0}{T_0} \sum_{i=1}^{i_2} \varepsilon_i (T_{i+1} - T_i), \quad (11)$$

где T_i, T_{i+1} – начальная и конечная температура в элементарном интервале регистрируемых значе-

ний от i до $i + 1$; V_0 – начальный объем образца; ε_i – деформация образца в i -й точке. Температуру термодинамического равновесия T_0 будем рассчитывать по формуле (4).

Анализ деформационного гистерезиса при проведении многократных циклов мартенситных превращений показал (рис. 5), что площадь петли зависит как от номера цикла, так и от величины механического напряжения в цикле.

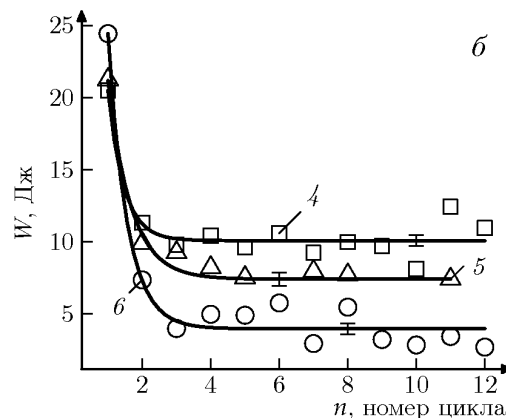
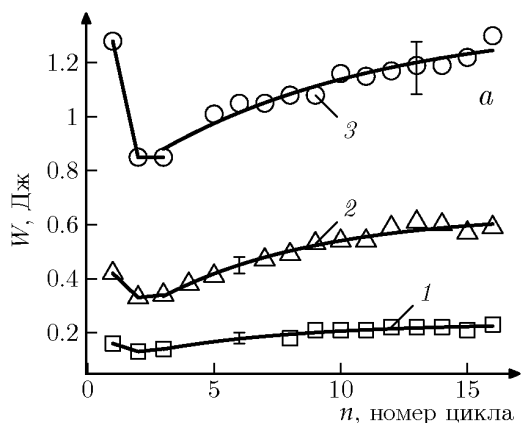


Рис. 5. Зависимость площади петли деформационного гистерезиса от номера цикла мартенситных превращений в никелиде титана для нагрузки: 1 – 20; 2 – 36; 3 – 56; 4 – 182; 5 – 200; 6 – 220 МПа

Как следует из рисунка 5а, при низких напряжениях площадь петли увеличивается при возрастании номера цикла и механического напряжения в цикле. Однако при более высоких напряжениях характер зависимости меняется. Как показано на рисунке 5б, при больших напряжениях площадь петли становится существенно больше, но зависимость от номера цикла свидетельствует не о росте, а об ее снижении.

На рисунке 6 приведены обобщенные данные по площади гистерезиса в зависимости от величины механического напряжения.

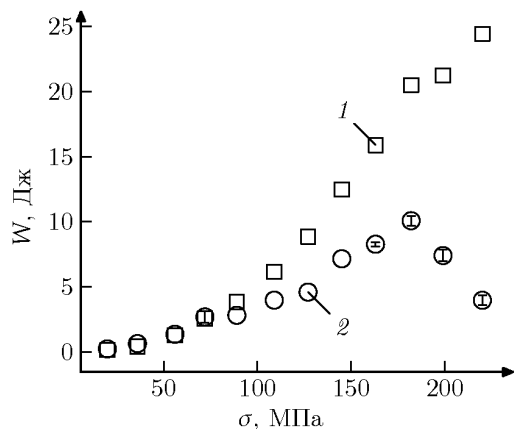


Рис. 6. Зависимость энергии потерь от нагрузки: 1 – первый цикл; 2 – цикл насыщения

Из данных рисунка 6 следует, что поведение деформационного гистерезиса своеобразно. Во-первых, площадь петли в начальном цикле растет при увеличении механического напряжения, во-вторых, площадь петли насыщения зависит от механического напряжения как функция с максимумом, причем максимум функции приходится на область напряжений около 200 МПа. Все это отражает как характерные особенности накопления и возврата деформации, так и свидетельствует о двух конкурирующих процессах диссипации энергии при циклировании обратимых мартенситных превращений в никелиде титана. Проанализируем процессы накопления и возврата деформации и производство энтропии в этих процессах.

4. Накопление и возврат деформации в цикле термоупругих мартенситных превращений. Как следует из данных рисунка 2, в ходе мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$ накопленная деформация содержит две составляющие – обратимую в цикле деформацию и остаточную, которая накапливается при многократном циклировании превращений, снижая таким образом ресурс обратимой деформации. Как было показано ранее [8, 9], остаточная деформация в цикле термоупругих мартенситных превращений вызвана стабилизацией мартенситной фазы, ответственной за высокотемпературный возврат деформации [8], пластической релаксацией напряжений и накоплением кристаллографических дефектов в первую очередь полных дислокаций

в окрестности мартенситного кристалла [9], что обуславливает фазовый наклеп, а также накоплением в структуре никелида титана дефектов мартенситной фазы при протекании обратного мартенситного превращения $B19 \rightarrow B2$ по альтернативной кристаллографической системе в условиях механического нагружения [8].

5. Производство энтропии в цикле термоупругих мартенситных превращений. Производство энтропии в ходе мартенситных превращений связано с действием стоков – истоков тепла, что обуславливает рассеяние потоков тепла на границах раздела. Специфика мартенситной структуры состоит в том, что мартенситный кристалл содержит внутренние двойники, причем площадь двойниковых границ на порядок превосходит площадь внешних границ [4]. В этой связи вкладом внешних границ в процесс рассеяния тепла можно пренебречь, основной вклад вносят двойниковые границы, т.е. этот вклад в производство энтропии зависит от объема мартенситной фазы. Данный вклад будет постоянным в циклах, если число мартенситных кристаллов не меняется при циклировании мартенситных превращений. В нашем случае число мартенситных кристаллов, участвующих в прямом-обратном превращениях, уменьшается при многократном циклировании мартенситных превращений в связи с накоплением остаточной деформации, обусловленной стабилизацией мартенситной фазы [8].

Второй фактор производства энтропии связан с генерированием и накоплением кристаллографических дефектов. Накопление кристаллографических дефектов в цикле обуславливает накопление необратимой деформации. Эта деформация стремится к насыщению при циклировании мартенситных превращений, а эффект генерирования дефектов вырождается [9]. Таким образом, процесс рассеяния энергии при производстве кристаллографических дефектов (накоплении фазового наклепа) снижается до нуля при циклировании мартенситных превращений, однако в первом цикле он растет при увеличении напряжения в связи с ростом производства общего количества кристаллографических дефектов. В то же время действие фактора накопления кристаллографических дефектов при осуществлении обратного превращения по альтернативной кристаллографической схеме действует всегда в условиях нагружения [10].

Рассеяние энергии акустической путем представляет собой малый вклад в энергетические поте-

ри в цикле термоупругих мартенситных превращений, и его можно не учитывать. Как показано в работах [5, 11], при циклировании мартенситных превращений энергия акустической эмиссии экспоненциально снижается на порядки величины до некоторого уровня насыщения вблизи нуля, причем скорость снижения энергии в условиях механического нагружения существенно выше, чем в отсутствие нагрузки [11].

Таким образом, действие факторов производства энтропии в цикле мартенситных превращений представляет их совокупность следующим образом. Базовым процессом производства энтропии является действие стоков-истоков тепла в цикле мартенситных превращений. Акустическая эмиссия вносит малый вклад в энергетические потери. При малых напряжениях производство кристаллографических дефектов за счет прямого обратного превращения по альтернативной кристаллографической схеме превалирует. Снижение производства энтропии при больших напряжениях, очевидно, связано с уменьшением общего числа стоков-истоков тепла в связи со стабилизацией мартенситной фазы и неучастия части мартенситных кристаллов в прямом и обратном превращениях. Этот фактор преобладает в сопоставлении с производством кристаллографических дефектов, начиная с некоторого критического напряжения, в нашем случае это напряжение 170–180 МПа.

6. Заключение. Термомеханический гистерезис при циклировании термоупругих мартенситных превращений в условиях механического нагружения обусловлен производством энтропии при действии стоков-истоков тепла и генерировании кристаллографических дефектов. Характерной особенностью деформационного гистерезиса в циклах мартенситных превращений является его рост при увеличении механического напряжения в цикле, что вызвано рассеянием энергии при генерировании кристаллографических дефектов. В то же время снижение площади гистерезиса насыщения при достижении критического напряжения, очевидно, связано с уменьшением доли мартенситных кристаллов, участвующих в прямом-обратном превращениях в связи со стабилизацией части мартенситной фазы, следствием чего является уменьшение числа источников-стоков тепла, локализованных на межфазных границах, и уменьшением рассеяния тепла. Эти эффекты играют существенную роль при практическом использовании эффекта памяти формы и сверхэластичности.

Библиографический список

1. Паскаль Ю.И., Монасевич Л.А. Необратимые явления при мартенситном превращении никелида титана // Известия вузов. Физика. – Томск, 1980. – 45 с. (Деп. В ВИНТИ. №1667-80).
2. Tong H.C., Wayman C.M. Characteristic temperature and order properties of thermoelastic martensites // Acta met. – 1974. – Vol. 22, №7.

3. Паскаль Ю.И. Нелокальное неравновесно-термодинамическое описание мартенситного превращения // Известия вузов. Физика. – 1981. – №11.
4. Плотников В.А., Потекаев А.И., Паскаль Ю.И. Мезоскопический уровень акустической эмиссии при мартенситных превращениях // Известия вузов. Физика. – 1999. – №9.
5. Плотников В.А. Накопление и диссипация нехимической энергии при термоупругих мартенситных превращениях // ФММ. – 1999. – Т. 88, №4.
6. Гюнтер В.Э. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. – Томск, 1998.
7. Плотников В.А., Коханенко Д.В., Пачин И.М. Инверсия асимметрии акустической эмиссии при термоупругих мартенситных превращениях под нагрузкой в сплавах на основе никелида титана // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – №3.
8. Плотников В.А., Грязнов А.С. Акустическая эмиссия при термоупругих мартенситных превращениях в условиях фиксированной деформации // Известия вузов. Физика. – 2009. – №3.
9. Плотников В.А., Монасевич Л.А., Паскаль Ю.И. Акустическая эмиссия, обусловленная фазовым наклепом при термоупругом мартенситном превращении // ФММ. – 1988. – Т. 65, №6.
10. Тюменцев А.Н., Суриков Н.С., Литовченко И.Ю. и др. Новый механизм пластического течения в полосах локализации и двойниках деформации В2-фазы никелида титана путем неравновесных мартенситных превращений в полях напряжений // ФММ. – 2003. – Т. 95, №1.
11. Плотников В.А., Коханенко Д.В. Акустическая эмиссия при мартенситной деформации сплавов на основе никелида титана // ФММ. – 2004. – Т. 97, №3.