

05;12

О термообратимом деформировании сплава TiNi после окончания тепловых и электрических процессов, обусловленных мартенситными превращениями $B2 \leftrightarrow R$

© 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 ноября 2011 г.)

Дилатометрические измерения сплава на основе TiNi во время термоциклирования через интервал мартенситных превращений $B2 \leftrightarrow R$, выполненные одновременно с измерениями электросопротивления и дополненные калориметрическим анализом DSC, показывают двухстадийность деформирования. На первом этапе термообратимое формоизменение сопровождается характерными для изучаемого превращения тепловыми эффектами и изменением электросопротивления, на втором этапе деформирование происходит при отсутствии тепловых эффектов и неизменности электросопротивления. Это явление объяснено на основе известного факта двухстадийности перехода $B2 \leftrightarrow R$.

Введение

Известно, что при охлаждении сплавов с мартенситными превращениями, в частности в никелиде титана, задолго до изменения структуры могут иметь место предмартенситные явления, подготавливающие материал к преобразованиям и влияющие на его физические и механические свойства [1]. Это может проявляться в аномальном поведении кривой электросопротивления (R)—температура (T) за несколько десятков градусов до прямого фазового перехода или в деформировании за счет передвойникования низкотемпературной фазы вследствие размягчения кристаллической решетки. В то же время обычно считается, что сами изменения кристаллической структуры никелида титана всегда сопровождаются аномалиями физических свойств. Однако нарушение этого правила вполне ожидаемо для перехода структуры $B2$ (типа $CzCl$) в структуру R (ромбоэдрическую или, возможно, тетрагональную [2]). Действительно, согласно рентгеноструктурным исследованиям, переход $B2 \rightarrow R$ происходит в два этапа [3]: на первом — скачком, когда кубическая фаза теряет свою симметрию, но ионы еще не заняли свои окончательные позиции, и на втором — когда в рамках достигнутой симметрии ионы постепенно доходят до своих окончательных положений. Первый этап, очевидно, есть классический вариант фазового перехода первого рода, второй этап имеет признаки перехода второго рода. Для переходов же второго рода преобразования в материале не обязательно сопровождаются заметными изменениями электросопротивления, в результате чего на этом этапе на кривой $R(T)$ может не наблюдаться явных аномалий. Таковы предположения, которые были проверены в рамках настоящих исследований.

Подготовка к проведению экспериментов

Для исследований взяли сплав $Ti_{50}Ni_{48.8}Fe_{1.2}$ (at.%) в виде проволоки диаметром 2 мм, отожженной при температуре 720 К в течение 90 min, охлаждение проведено с печью. В таком состоянии этот сплав является характерным представителем материалов с термоупругими мартенситными превращениями. Чтобы определить температурный диапазон для проведения экспериментов, отожженный образец подвергли десяти теплосменам в интервале температур 190–370 К, а затем выполнили калориметрическое тестирование материала на дифференциальном калориметре DSC 822^e Mettler Toledo с разрешением $0.04 \mu W$. Результаты измерений представлены на рис. 1 (зависимость теплового потока U от температуры). На рис. 1, *a* видно, что в интервале 190–370 К имеется два превращения. При охлаждении первый из них — величиной $5.8 \pm 0.3 J/g$ и пиком при $311.5 \pm 1 K$, второй — величиной $7.8 \pm 0.2 J/g$ и пиком при $237.5 \pm 1 K$. С учетом имеющихся знаний о материале первую реакцию можно определить как $B2 \leftrightarrow R$, а вторую — как $R \rightarrow B19'$ ($B19'$ — орторомбическая с моноклинным искажением фазы). При нагреве происходит цепочка почти сливающихся по температуре обратных превращений, судя по всему, $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$, с пиками 317 ± 1 и $325.5 \pm 1 K$ соответственно и общей величиной $16.8 \pm 0.3 J/g$. Исходя из этих данных можно предполагать, что в интервале температур 290–360 К должны быть только превращения $B2 \leftrightarrow R$. Действительно, на рис. 1, *b* видно подтверждение этому в виде экзо- и эндотермических реакций величиной $5.8 \pm 0.3 J/g$ и с незначительным гистерезисом: при охлаждении и нагреве температуры пиков реакций равны соответственно 311.5 ± 1 и $325 \pm 1 K$. Отметим, что аномалии на калориметрических кривых на рис. 1, соответствующих

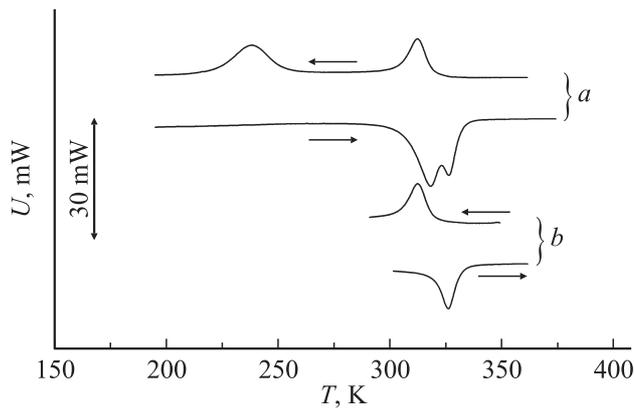


Рис. 1. Калориметрические кривые в интервале температур 190–370 К (а) и 290–360 К (б).

переходу B2 → R, полностью совпадают по величине, форме и местоположению на температурной шкале.

После калориметрического тестирования образец длиной 70 мм предварительно 10 раз термоциклировали в интервале температур 290–360 К (с целью снятия влияния номера теплосмены на результаты измерений) и установили в нагревательное устройство, позволяющее осуществлять термоциклы в рабочем интервале температур с темпом приблизительно 1 К/мин и измерять деформацию с точностью 1 мкм. При этом к образцу подключили устройства для измерения электросопротивления четырехточечным методом и термопару для измерения температуры в его средней части.

Экспериментальные результаты

Образец термоциклировали 10 раз в температурном интервале 285–345 К, производя одновременные измерения зависимости электросопротивления R и деформации линейного удлинения ε образца от температуры. Результаты устойчиво повторялись, их характерный вид

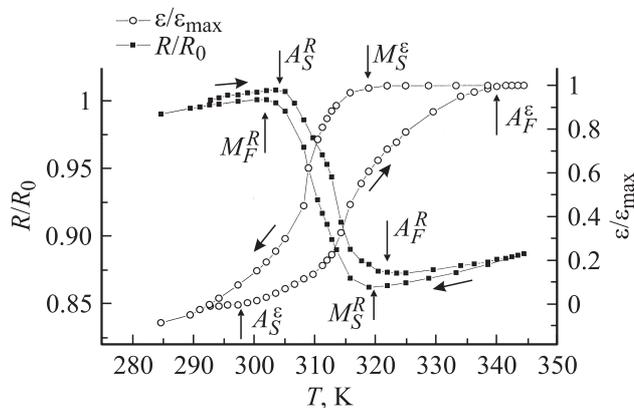


Рис. 2. Зависимости электросопротивления R/R_0 и деформации $\varepsilon/\varepsilon_{\max}$ от температуры, измеренные в режиме *in situ*, в интервале температур 290–360 К.

представлен на рис. 2. Здесь даны температурные зависимости отношения электросопротивления R к исходному значению R_0 и текущей деформации ε к величине максимальной деформации удлинения при нагреве ε_{\max} , имеющей абсолютное значение приблизительно 220 мкм. Поведение электросопротивления характерно для переходов B2 ↔ R: при нагреве оно аномально падает, а при охлаждении — растет. Деформация в данном температурном интервале тоже ведет себя характерно для изучаемого сплава: изменение структуры сказывается в виде возникновения дилатометрических аномалий. Однако наблюдается некоторое несоответствие в температурах протекания двух рассматриваемых процессов. Так, ширина гистерезисов на соответствующих графиках (в их средних областях) сильно различается: для $\varepsilon(T)$ эта ширина составляет в среднем 10 К, а для $R(T)$ — около 3 К. Такой эффект имеет место в основном за счет того, что окончание деформирования при нагреве наступает при температуре A_F^R на 20 К большей, чем температура A_F^{ε} окончания аномального изменения электросопротивления. При этом в интервале $A_F^R - A_F^{\varepsilon}$ накапливается 25–30% всего размаха деформации. Кроме того, при нагреве температура начала деформирования $A_S^{\varepsilon} = 298 \pm 2$ К, а аномальное падение электросопротивления начинается с температуры $A_S^R = 303 \pm 2$ К. При охлаждении подобное несоответствие тоже проявляется: хотя в начале процессов его нет (соответствующие температуры M_S^{ε} и M_S^R равны 319 ± 1.5 К), но аномальный рост электросопротивления всегда заканчивался при $M_F^R = 300 \pm 2$ К, тогда как укорочение образца не заканчивалось и при 285 К, так что все деформирование (укорочение образца) в интервале 300–285 К размахом не менее 20% от ε_{\max} осуществлялось в рамках обычного поведения электросопротивления. Отметим термообратимый характер всех фиксируемых изменений, поскольку после проведения всех опытов длина образца и его электросопротивление не изменились.

Чтобы яснее представить природу происходящего, данные для $R(T)$ и $\varepsilon(T)$ совместили с калориметрическими кривыми, что представлено соответственно на рис. 3 и 4.

На рис. 3 видно, что при охлаждении аномальные изменения электросопротивления в целом хорошо соответствуют температурному интервалу $M_S^R - M_F^R$ эндотермической реакции, при этом область наиболее интенсивных изменений приходится на область пика теплоглощений с температурой $T^C = 311.5 \pm 1$ К. Однако во время нагревания ситуация меняется: аномальное падение электросопротивления имеет место при температуре, на 13 К меньшей температуры A_S^U начала тепловыделения, а температура окончания этого падения на 2–3 К меньше, чем температура теплового пика $T^H = 322$. Иными словами, изменение электросопротивления, которое обычно связывают с переходом R → B2, заканчивается в период наибольшей интенсивности теплового процесса. При этом интересно, что при подходе к

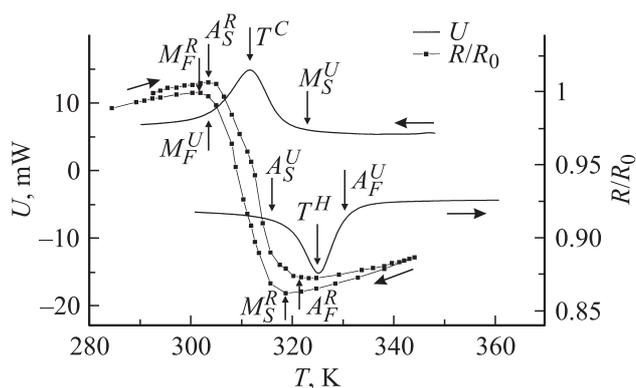


Рис. 3. Калориметрические зависимости $U(T)$ и результаты измерений электросопротивления $R(T)$ в интервале температур 290–360 К.

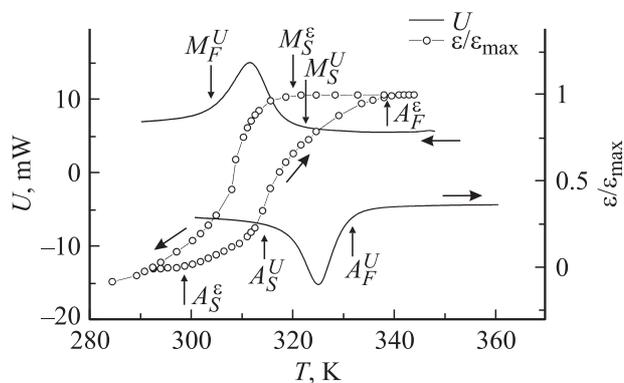


Рис. 4. Калориметрические зависимости $U(T)$ и результаты измерений деформации $\varepsilon(T)$ в интервале температур 290–360 К.

температуре A_S^U темп аномального падения величины R явно увеличивается, и на кривой $R(T)$ в этом месте наблюдается „излом“. Видимо, это говорит о смене протекающих в материале явлений, ответственных за изменение его электропроводности.

Анализ графиков на рис. 4 показывает, что деформационные процессы по температурам их реализации тоже не полностью соответствуют тепловым реакциям. Если при охлаждении температуры начала процессов практически совпадают (различие M_S^U и M_S^ε не превышает 3 К, что можно отнести к различию методик измерений), то температуры их окончания не совпадают существенно. Так, после окончания теплопоглощения при $M_F^U = 304 \pm 3$ К (эта температура, как и A_F^U , определялась с учетом „эффекта хвоста“, т.е. с учетом инерционности калориметра) образец продолжал деформирование, так что в интервале от M_F^U до конца охлаждения (т.е. до 285 К) он укорачивался на величину, эквивалентную 30–35% от ε_{\max} . Во время нагревания, во-первых, температура начала накопления деформации A_S^ε на 16 К меньше температуры начала экзотермической реакции A_S^U , при этом при подходе к этой температуре, как и на графике

$R(T)$, наблюдается заметное ускорение процесса. По-видимому, в интервале $A_S^\varepsilon - A_S^U$ накопление деформации происходит не за счет мартенситных превращений, а за счет переориентации кристаллической решетки, о чем сообщалось в разных источниках, например в [4,5]. Правда, получается, что здесь имеет место переориентация не фазы B19', как это обычно имеет место в никелиде титана, а фазы R. Во-вторых, окончание формоизменения происходит при температуре $A_F^\varepsilon = 340 \pm 2$ К, что, как минимум, на 7 К больше температуры окончания тепловыделения A_F^U . Это существенно превышает величину градиента температур между центром и периферией, который при данных температурах был не более 2 К. Поэтому обнаруженный факт $A_F^\varepsilon > A_F^U$ не объясняется несовершенством методики измерений, а отражает свойства материала.

Обсуждение полученных результатов

Сопоставление полученных данных показывает, что полного соответствия в резком изменении свойств материала, выраженных в соответствующих аномалиях на графиках $R(T)$, $\varepsilon(T)$ и $U(T)$, нет. Если принять, что при нагревании деформирование начинается с переориентации кристаллической решетки, то начало тепловых реакций при нагреве и при охлаждении будет совпадать с деформированием за счет мартенситных превращений. Однако окончание формоизменения всегда продолжается после окончания всех тепловых и электрических аномалий. Особенно это сильно проявляется при охлаждении. Что касается электросопротивления, то здесь важно отметить, что при охлаждении аномалия на графике $R(T)$ хорошо соответствует аномалии на $U(T)$, а при нагреве такого соответствия нет, и она сдвинута относительно температурного интервала $A_S^U - A_F^U$ в сторону низких температур приблизительно на 10 К.

Все это нельзя объяснить самостоятельным движением необратимых дефектов, поскольку самого этого движения нет: если бы оно было, то это приводило к тепловыделениям и, как следствие, сказалось на искажении симметрии аномалий на калориметрических кривых для прямых и обратных переходов $B2 \leftrightarrow R$ как по форме, так и по величине, чего, на самом деле, не наблюдается.

Судя по всему, наилучшим образом наблюдаемую ситуацию можно объяснить на основе известного факта двухэтапности реализации превращения $B2 \leftrightarrow R$, о чем говорилось в начале работы. В самом деле, на первом этапе этого превращения, когда формируется симметрия новой фазы, меняются величины энергетических областей для движений электронов проводимости, что находит отражение в величине электросопротивления. На втором этапе в ситуации установившейся симметрии скачка величины R нет, и перемещение атомов, а значит и формоизменение, происходит в условии малости изменений электрических свойств, которые поэтому и

не фиксируются. Более того, деформирование продолжается даже после завершения всех тепловых процессов, поскольку относится ко второму этапу превращения (как прямого, так и обратного), близкому к переходу второго рода, когда теплота перехода равна или близка к нулю.

Единственный момент, который не вполне ясен, заключается в том, что при охлаждении изменения на графиках $R(T)$ и $U(T)$ совпадают, а при нагреве — нет. Здесь можно предположить следующее. Судя по исследованиям [2], подготовка кристаллической решетки к мартенситному превращению может приводить не только к ее размягчению и, как следствие, к аккомодации микронапряжений через раздвойникование в температурном интервале $A_S^{\epsilon}-A_S^U$ (рис. 3), но и к изменениям в электронной структуре, сопровождающихся изменениями электрических свойств, когерентных изменениям при будущем превращении. Иными словами, при обратном превращении $R \rightarrow B2$ электрические свойства могут формироваться уже до перестройки структуры, а в начале перестройки этот процесс может быть уже законченным. Поэтому завершение тепловыделения и деформирования в поликристалле будет происходить при сформированном значении электросопротивления. При этом не исключено, что во время прямого превращения возникающие микронапряжения на межфазных границах мешают становлению энергетических зон проводимости. В итоге требуется некоторое дополнительное охлаждение, аномалия на кривой $R(T)$ растягивается по температурной оси и оказывается совпадающей с аномалией на кривой $U(T)$. По этой же причине и деформирование при охлаждении продолжается после окончания тепловой реакции весьма интенсивно: микронапряжения способствуют увеличению сдвига момента окончания формирования ионной структуры в область низких температур по отношению к величине M_F^U . При нагреве же микронапряжения аккомодировали через переориентацию фазы R , и их аналогичного влияния на рассматриваемые процессы не наблюдается.

Выводы

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. В исследованном материале во время мартенситных превращений $B2 \leftrightarrow R$ полного соответствия в изменении свойств, выраженных в соответствующих аномалиях на графиках $R(T)$, $\epsilon(T)$ и $U(T)$ нет.

2. В изученном случае термообратимое деформирование как во время охлаждения, так и во время нагревания заканчивается при отсутствии тепловых процессов и изменении электросопротивления.

3. При нагреве изменение электросопротивления заканчивается до формирования пиковых значений на калориметрической кривой DSC.

Список литературы

- [1] Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- [2] Лотков А.И., Батулин А.А. Позитронная спектроскопия В2-соединений титана: электронная структура, точечные дефекты и мартенситные превращения. Томск: Изд-во НТЛ, 204. 323 с.
- [3] Otsuka K., Ren X. // Prog. Mater. Sci. 2005. Vol. 50. P. 511–678.
- [4] Егоров С.А., Евард М.Е. // Физ. мет. и металловед. 1999. Т. 88. № 5. С. 78–83.
- [5] Егоров С.А., Реснина Н.Н., Волков А.Е. // Материаловедение. 2003. № 7. С. 32–36.