

05;12

Внутренняя теплота мартенситного перехода в сплаве CuAlMn при термоциклировании в условиях стесненной деформации

© 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 2 февраля 2007 г.)

Калориметрические исследования сплава Cu–Al–Mn, помещенного в стесненные деформационные условия, показали уменьшение теплоты мартенситных превращений $\gamma'_1 \leftrightarrow \beta_1$ на 9–15% по сравнению со свободным состоянием, причем это уменьшение происходит на фоне увеличения температуры превращений. Предложено возможное объяснение обнаруженного явления через механизм изменения симметрии кристаллической решетки под нагрузкой.

PACS: 81.30.Bx

Введение

В работе [1] было показано, что реактивные напряжения, действующие во время мартенситных превращений, уменьшают скрытую теплоту реакций Q . При этом был предложен механизм такого влияния, который можно объяснить через формулу

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

где ΔS — скачок энтропии во время фазового превращения, T — температура превращения. Отсюда видно, что наложение напряжений на материал в случае независимости от них скачка энтропии должно приводить к однонаправленному и пропорциональному изменению температуры (в соответствии с уравнением Клаузиуса–Клапейрона) и теплоты превращения. В то же время представляется возможным существование иной ситуации, когда силовое воздействие сопровождается разнонаправленным изменением температур фазовых переходов — с одной стороны, и величин тепловых эффектов — с другой. Именно такая ситуация рассмотрена в настоящей статье, где изучено влияние напряжений на теплоту мартенситного перехода в сплаве CuAlMn.

Экспериментальная часть

Исследования проводились с поликристаллическим сплавом Cu–12.5 Al–4.5 Mn (массовые доли). Из проволоки диаметром 3 mm был изготовлен образец с рабочей частью длиной 30 и диаметром 1.7 mm и головками для захватов диаметром 2.5 и длиной 15 mm. После закалки от 1170 K в воде образец был протестирован на предмет наличия в нем явлений мартенситной неупругости: нагрет до температуры 400 K, нагружен до 150 МПа, охлажден до ~ 270 K и разгружен, в результате чего в нем появилась остаточная деформация растяжения (очевидно, за счет мартенситных превращений) величиной

1.4%. Последующий нагрев без нагрузки привел к полному восстановлению исходной длины образца. Далее он опять был закален по прежнему режиму, повторилась процедура растяжения на 1.4%, и в воде с тающим льдом мелкодисперсной алмазной фрезой образец был распилен на мелкие части, которые и послужили объектами для калориметрических исследований. Из рабочей (деформированной) части исходного образца были получены 10 объектов длиной приблизительно 2.5 mm, из головок (недеформированной части) — 3 объекта длиной по 1.5 mm, после чего с них была снята окалина путем катания (подобно валикам) по плоскому абразивному мелкозернистому камню, изготовленному на основе оксида алюминия, и произведена юстировка по диаметру. После всех подготовительных операций масса каждого объекта исследований составляла 25–35 mg, она определялась взвешиванием на весах WAGA TORSYNA–WT (тип PRLT) с точностью ± 0.1 mg.

Некоторые образцы, вырезанные из растянутого материала, были установлены внутри трубок из стали 12X18H10T (без фазовых переходов в интервале температур 250–500 K) длиной 2.5 mm, с внутренним и внешним диаметрами соответственно 1.68 и 2 mm; при этом часть из этих образцов с существенным натягом, что требовало приложения силы F не менее 30 N. В этом случае стальная трубка служила заземляющим устройством, затрудняющим формовосстановление во время нагревания предварительно растянутого материала. При этом сильный натяг гарантировал наличие значительных по величине напряжений на любом этапе термоциклирования. Другая часть предварительно растянутых образцов устанавливалась внутри стальных трубок с малым натягом ($F = 1$ N). В этом случае предполагалось, что после нескольких термоциклов материал адаптируется к заземляющему устройству (трубке), действующие на него напряжения уменьшаются, и в итоге условия его термоциклирования перестают существенно отличаться от условий для свободного материала.

Таким образом, к калориметрическим исследованиям было подготовлено четыре вида образцов: *A* — без предварительной деформации, без стальных трубок; *B* — после растяжения на 1.4%, без стальных трубок; *C* — после растяжения на 1.4%, внутри стальных трубок, с малым натягом; *D* — после растяжения на 1.4%, внутри стальных трубок, с большим натягом.

Эксперименты выполнялись на дифференциальном калориметре DSC 822^c METTLER TOLEDO с разрешением 0.04 μW. Изменения температуры осуществлялись со скоростью 5 grad/min.

Измерения показали, что во всех образцах в интервале температур 298–330 К реализуется обратная фазовая реакция, а в интервале 300–264 К — прямая. Некоторые характерные результаты опытов (зависимости теплового потока *U* от температуры *T* образца) даны на рис. 1, откуда видно, что напряжения, действующие в образцах *C* и особенно *D* (см. линии с аналогичными обозначениями), не меняют формы аномалий на кривых по сравнению с тем, что наблюдается для исходных и свободных деформированных образцов *A* и *B* соответственно. Это означает, что во всех этих случаях реализуются одни и те же процессы. Судя по литературным данным [2], здесь имеют место превращения $\gamma'_1 \leftrightarrow \beta_1$, где низкотемпературная фаза γ'_1 представляет собой упорядоченную ГПУ-структуру DO₃ типа Cu₃Ti с последовательностью упаковки 2H, а высокотемпературная фаза β_1 является ОЦК-структурой, упорядоченной по типу Fe₃Al. В то же время следует отметить заметно меньшую площадь аномалии кривой *D* (образцы *D*), т. е. меньшую величину тепловых эффектов в сильно заземленных образцах по сравнению со свободными. Подробнее это выявляется на рис. 2, где представлены зависимости внутренней теплоты перехода при нагревании *Q* и охлаждении *q* от номера термоцикла соответственно. Здесь видно, что в случае обратной реакции наибольшее различие в величине теплоты перехода *Q* (для образцов *D* ($Q = 7.9 \pm 0.2$ J/g) —

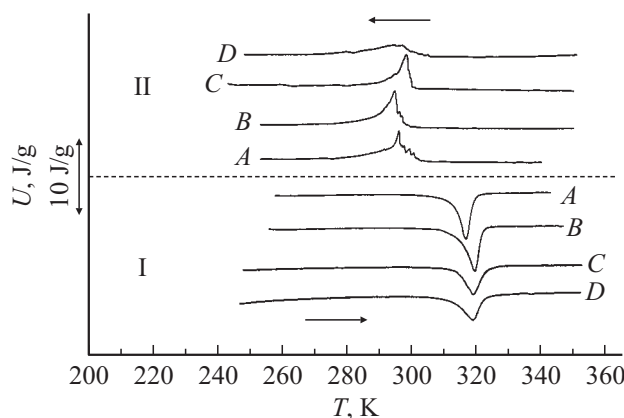


Рис. 1. Калориметрические зависимости для свободных образцов без деформации (*A*) и деформированных образцов без защемления (*B*), со слабым защемлением (*C*) и сильным защемлением (*D*): I — эндотермический процесс, II — экзотермический.

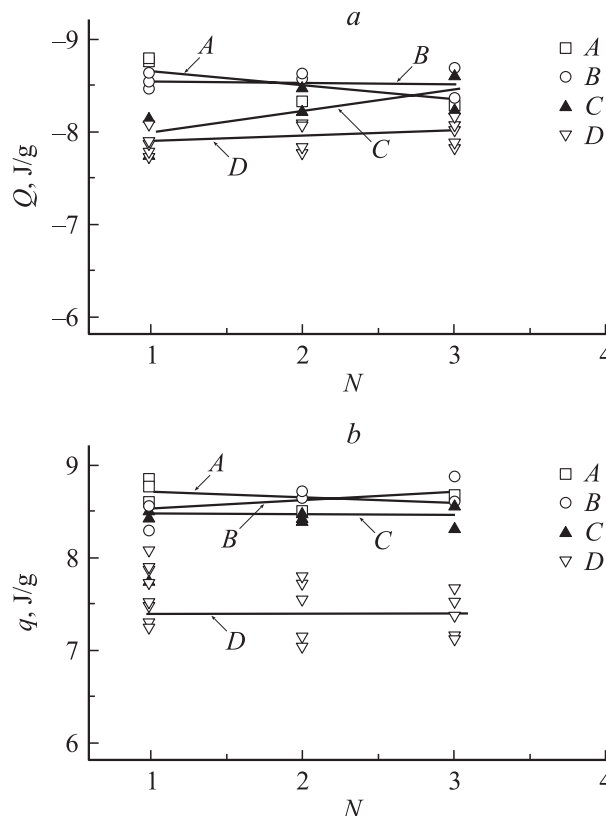


Рис. 2. Зависимости внутренней теплоты мартенситного превращения при нагревании (*a*) и охлаждении (*b*) от номера термоцикла для образцов.

с одной стороны и *A, B* ($Q = 8.6 \pm 0.2$ J/g) — с другой) имеет место для первого нагревания, когда эффект от заневоливания достигает приблизительно 9%. При последующем термоциклировании этот эффект уменьшается до 6%.

Для образцов *C* величина теплового эффекта во время нагревания в первом термоцикле оказывается такой же, как и для образцов *D*, т. е. сильно отличается от случаев *A* и *B*, однако при дальнейшем термоциклировании это отличие нивелируется практически до нуля. Такая ситуация свидетельствует об обратимом характере воздействия напряжений на теплоту перехода. Судя по всему, малая величина натяга в образцах *C*, как и предполагалось, после нескольких термоциклов позволила адаптироваться материалу к имеющимся условиям, в результате чего действующие напряжения ослабли и величина *Q* перестала отличаться от того, что наблюдается для свободного материала (*A* и *B*).

В случае охлаждения ни для каких образцов не выявляется зависимость величины теплового эффекта *q* от количества термоциклов, отличия между образцами *A, B* и *C* тоже не наблюдается, однако различие между образцами (*D* ($q = 7.4 \pm 0.4$ J/g) — с одной стороны и *A, B, C* ($q = 8.6 \pm 0.2$ J/g) — с другой) существенно больше, чем при нагревании, и составляет в среднем 16%.

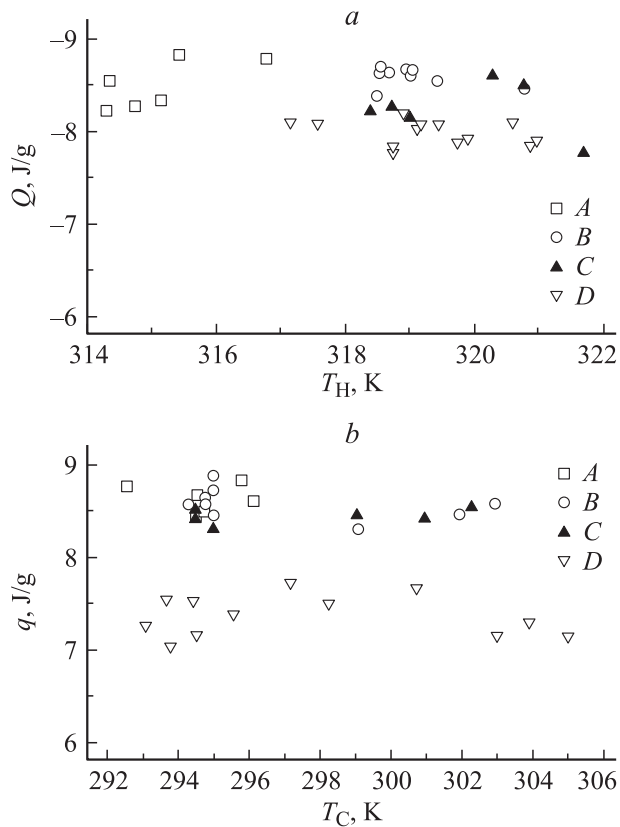


Рис. 3. Зависимости внутренней теплоты мартенситного превращения при нагревании (а) и охлаждении (б) от температуры превращения для образцов.

Важно, что величина теплового эффекта для незащемленного материала без деформации (линии А) и с деформацией (линии В) практически одинакова. Это относится и к обратной реакции (рис. 2, а), и к прямой (рис. 2, б). Поэтому можно сказать, что термообратимое формоизменение само по себе не влияет существенно на скрытую теплоту перехода. Влиянием обладают лишь напряжения, которые могут сопутствовать деформационным процессам. Аналогичный вывод был получен в статье [1], он противоположен результату работ [3–5]. Такое несогласование результатов можно объяснить тем, что и в настоящих исследованиях, и в [1] деформация носила исключительно обратимый (термообратимый) характер, т. е. осуществлялась за счет обратимых механизмов массопереноса. В работах [3–5] такой полной обратимости не было, в деформировании участвовали необратимые (видимо, дислокационные) каналы неупругости, что и объясняет отсутствие в них возврата тепловых свойств при снятии нагрузки.

Сказанное не означает, что термообратимое деформирование совсем не меняет свойств материала. Такое изменение имеется, и об этом можно судить по смещению температур пиков тепловых аномалий на калориметрических кривых. На рис. 3, где даны зависимости величин Q и q от температуры пика при

нагревании T_H и охлаждении T_C соответственно, видно, что образцы без деформации (А) в целом несмотря на имеющийся разброс имеют меньшие температуры превращений, чем деформированные образцы. Отметим, что значительный разброс температуры превращений связан, видимо, с большим (относительно диаметра образцов 1.7 mm) размером зерна в изучаемом материале, составляющим приблизительно 1 mm. Важно, что при нагреве (рис. 3, а) и при охлаждении (рис. 3, б) меньшим значениям теплоты перехода совершенно не соответствуют меньшие температуры пиков превращений, как это может следовать из уравнения (1). Более того, имеет место противоположная ситуация, особенно заметная для обратной реакции (рис. 3, а): массив данных, относящийся к образцам D, на рисунке явно сдвинут вниз и вправо относительно данных для образцов А. Здесь материал, находящийся в сильно стесненных условиях, имеет значения Q в среднем на 9% меньше, а значения $T_H = 317–321$ К оказываются приблизительно на 4 К, или на 1.3%, больше, чем у материала без деформации. Это говорит о том, что в рассматриваемых опытах влияние напряжений на тепловые характеристики мартенситных переходов происходит по сценарию, который включает в себя не только механизм действия по уравнению (1), но и какой-то иной, дополнительный.

Анализ полученных данных

Уменьшение величины тепловых эффектов при одновременном увеличении температуры превращений, а не при их уменьшении, как это может следовать из (1), можно попытаться объяснить на основе предположения о зависимости скачка энтропии во время структурной (мартенситной) перестройки кристаллической решетки от напряжений. В самом деле, величину ΔS при мартенситном превращении можно представить в виде суммы

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2, \quad (2)$$

где первый член суммы связан с составом (разнообразием) атомов в элементарной ячейке, а второй — с изменением симметрии решетки.

Первый член уравнения ΔS_1 не зависит от напряжений, поскольку состав ячейки исходной и новой фаз не изменяется под действием механических сил вследствие критерия Курдюмова.

В то же время второй член ΔS_2 может зависеть от напряжений. Действительно, рассмотрим прямое мартенситное превращение ОЦК \rightarrow ГПУ в изучаемом сплаве. Под действием приложенной силы искажаться будет как материнская, так и конечная решетка, однако только для материнской решетки это искажение приводит к безусловному уменьшению симметрии, поскольку здесь решетка перестает быть кубической. Для возникающей фазы не все так однозначно. Известно, что мартенситный переход осуществляется сдвигом атомов по определенным плоскостям, причем при наличии силы этот

сдвиг происходит преимущественно по направлению ее действия [6]. Поэтому искажение новой структуры относительно исходной, которое обусловлено превращением, будет сонаправлено с упругим искажением, обусловленным приложенной силой. Следовательно, для многих кристаллов симметрия новой фазы (ГПУ) останется прежней. В итоге получается, что силовое воздействие понижает симметрию исходной кубической решетки, но не влияет (в грубом представлении) на симметрию возникающей ГПУ-решетки, так что при наличии напряжений величина S_2 , а значит и ΔS , будет явно меньше, чем при их отсутствии. Следовательно, будет меньше и скрытая теплота мартенситного превращения. Важно, что этот эффект должен иметь место независимо от того, увеличивают или уменьшают напряжения температуру превращения.

Таким образом, представленные рассуждения показывают, что упругие искажения способны изменять скрытую теплоту перехода, даже без учета уравнения (1), вследствие влияния на симметрию кристаллической решетки. Этот механизм совершенно не запрещает действия других факторов, в том числе и уравнения (1). В пользу этого говорит более сильное уменьшение теплового эффекта в наших опытах при охлаждении по сравнению с нагреванием. Судя по всему, здесь имеет место переплетение различных механизмов влияния, некоторые из них чувствительны к тому, происходит ли прямая реакция или обратная. Конкретизация этого положения требует особых исследований и поэтому не может быть рассмотрена в данной статье.

Здесь следует отметить, что предложенный механизм действия напряжений на теплоту перехода мартенситных реакций через изменение симметрии кристаллической решетки содержит в себе мнимый парадокс, согласно которому даже минимальная сила будто бы может радикально (скачком) уменьшать тепловые эффекты. Однако такие представления нефизичны. Судя по всему, рассматриваемый эффект должен проявляться при превышении напряжением некоторого порогового значения. В пользу этого могут свидетельствовать данные, приведенные на рис. 2 для образцов C (см. соответствующую линию), у которых в первом термоцикле величина теплового эффекта Q меньше значений незащемленных образцов (линии A и B), а уже в третьем термоцикле эта разница нивелируется до нуля. Можно думать, что в первом термоцикле, несмотря на относительную малость силы защемления, ее величины оказалось достаточно для такого искажения структуры материала, чтобы изменилась его симметрия. В третьем термоцикле, судя по всему, действующие силы уменьшились. И хотя они уменьшились, очевидно, не до нуля, но перестали вызывать необходимое искажение высокотемпературной фазы материала, в результате чего рассматриваемый эффект от их действия исчез. Видимо, создаваемые приложенной нагрузкой упругие искажения должны превышать или, по крайней мере, должны быть сопоставимы по величине с отклонениями атомов от

положения равновесия во время их тепловых колебаний. Поэтому лишь определение величин амплитуд колебаний атомов решетки, претерпевающей мартенситный переход, позволит понять возможность реализации данного механизма в действительности. Такие исследования могут быть выполнены только на основе детального рентгеноструктурного (или с использованием других структурных методов) изучения сплавов.

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования со сплавом Cu—Al—Mn показали, что
— напряжения могут уменьшать теплоту превращений $\gamma'_1 \leftrightarrow \beta_1$ на 9–15%;
— термообратимое деформирование не оказывает существенного влияния на внутреннюю теплоту мартенситных превращений $\gamma'_1 \leftrightarrow \beta_1$.

Предложено возможное объяснение влияния напряжений на скрытую теплоту превращений через механизм изменения симметрии кристаллической решетки под нагрузкой.

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

Список литературы

- [1] *Егоров С.А.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 8. С. 37–41.
- [2] *Варлимонт Х., Дилей Л.* Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота / Пер. с англ. В.М. Кардонского. М.: Наука, 1980. 208 с.
- [3] *Peligrina J.L., Sade M., Auguet C., Torra V., Toralba A.* // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 1999. Vol. 56. P. 247–259.
- [4] *Picornell C., Cesari E., Sade M.* // J. of Mat. Sci. Lett. 1990. Vol. 3. P. 741–746.
- [5] *Sade M., Cesari E., Horbogen E.* // J. of Mat. Sci. Lett. 1989. Vol. 8. P. 191–193.
- [6] *Ермолаев В.А., Лухачев В.А.* // ФММ. 1983. Т. 55. Вып. 4. С. 693–700.