

Термоупругие мартенситные превращения

План семинара:

- Термодинамика физических процессов
- Фазовые переходы
- Термоупругие мартенситные превращения (ТМП)
- Термодинамика ТМП

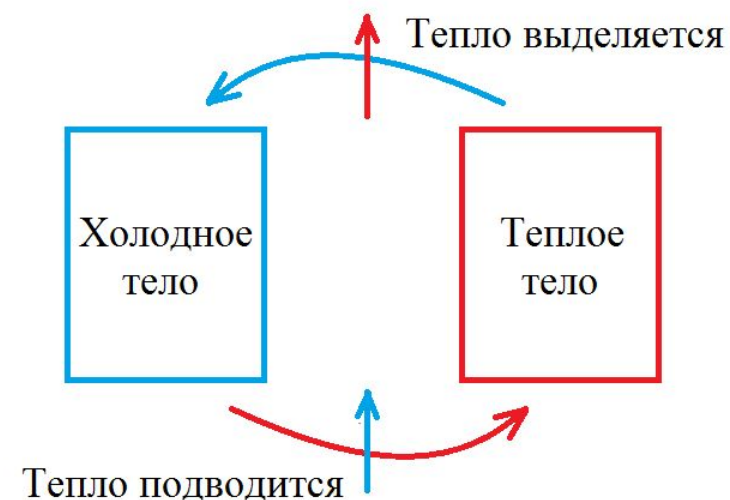
I Начало термодинамики

$$dU = \delta Q + \delta W$$

U – внутренняя энергия термодинамической системы

$\delta Q > 0$ – теплота подводится к телу

$\delta W > 0$ – работа совершается над телом



II Начало термодинамики

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

S – Энтропия системы

T – абсолютная температура в Кельвинах

Термодинамические потенциалы

$U(S, V)$ – Внутренняя энергия (Газ)

$H(S, P) = U + PV$ – Энтальпия (Теплота) $\delta Q = dU - \delta W = dU + PdV$

$G(T, P) = U - TS + PV$ – Потенциал Гиббса

(какая часть от полной внутренней энергии системы может быть использована для превращений)

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S \quad \frac{\partial G}{\partial P} = V$$

Фазовые переходы I и II рода

Фаза – область вещества, которая отличается от других физическими или механическими свойствами с ограниченной границей

- Фазовый переход **первого** рода называется фазовый переход, при котором скачком меняются **первые производные** термодинамических потенциалов
- Фазовый переход **второго** рода называется фазовый переход, при котором скачком меняются **вторые производные** термодинамических потенциалов

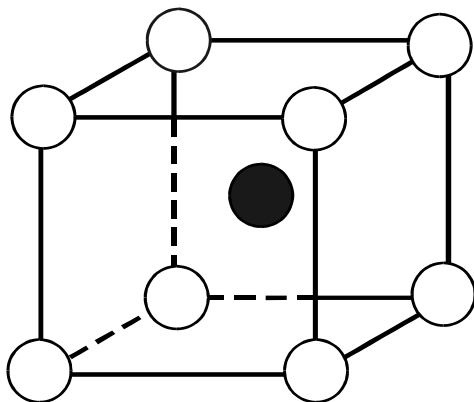
Термоупругое мартенситное превращение

Мартенситное превращение – бездиффузионное фазовое превращение первого рода, при котором происходит согласованное кооперативное смещение атомов на расстояния, меньшие межатомного

Высокотемпературная фаза

Аустенит

B2 фаза



○ – Ti ● – Ni

Прямое превращение



Выделение теплоты

Обратное превращение

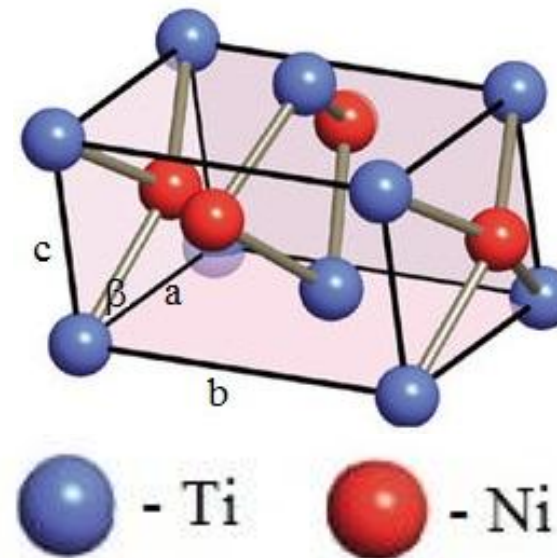


Поглощение теплоты

Низкотемпературная фаза

Мартенсит

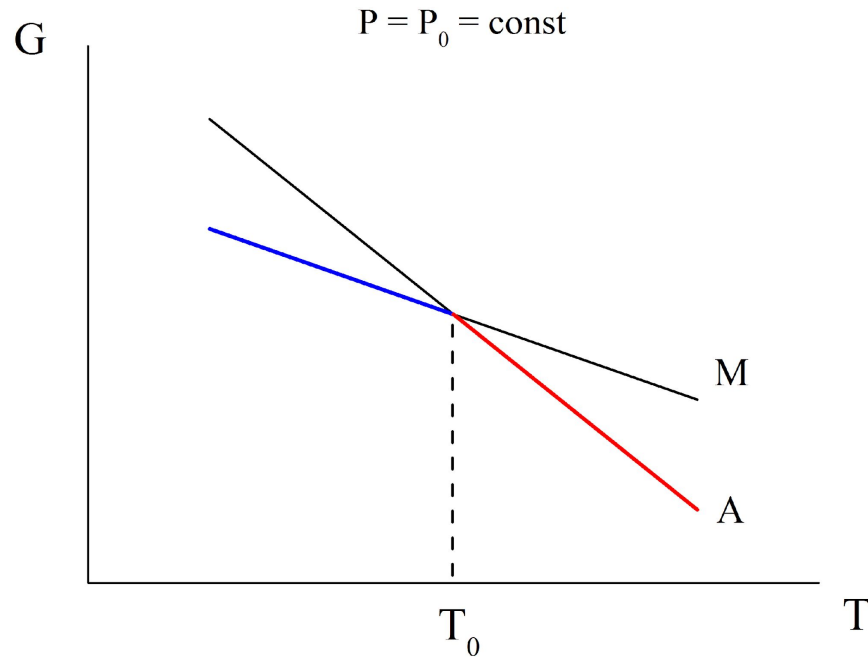
B19' фаза



Термодинамика термоупругих мартенситных превращений

$$G(T, P) = U - TS + PV$$

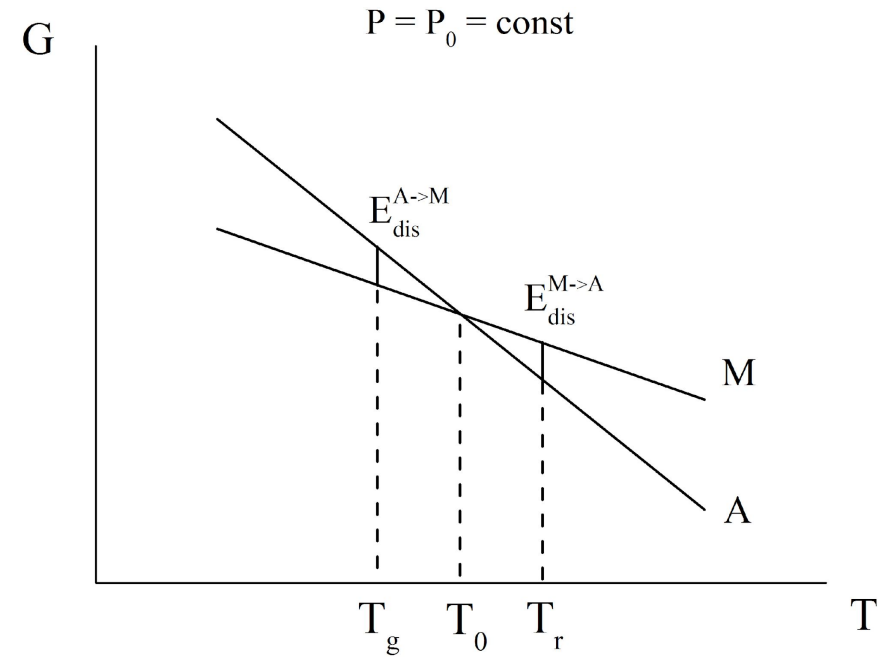
E_{dis} – диссипативная энергия



Безгистерезисное превращение

$$q = \Delta H^{A \rightarrow M} = T_0 \Delta S^{A \rightarrow M}$$

Скрытая теплота превращения



Гистерезисное превращение

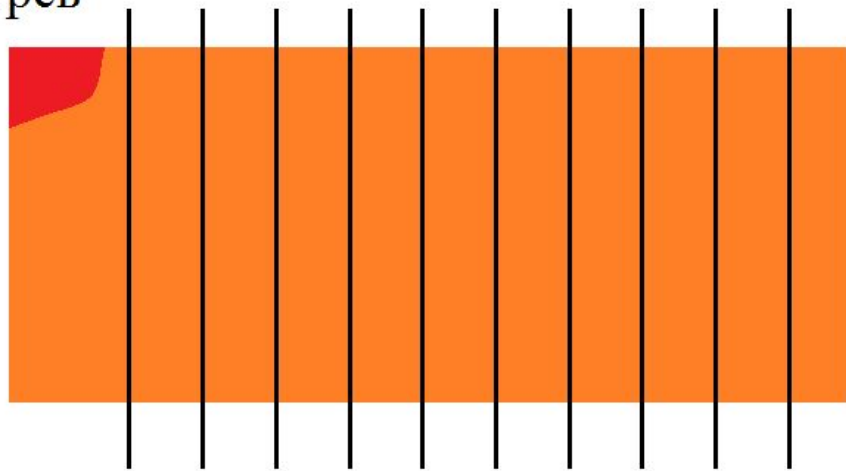
Критический размер зародыша
мартенсита в сплаве TiNi ~ 20 нм

Гистерезис $B2 \leftrightarrow B19'$ 30-50 °C

Гистерезис $B2 \leftrightarrow R$ 3-5 °C

$$\Phi = \frac{V_m}{V} \text{ Объемная доля мартенсита}$$

Нагрев



Термопары

$$\text{Hysteresis} = A_f - M_s$$

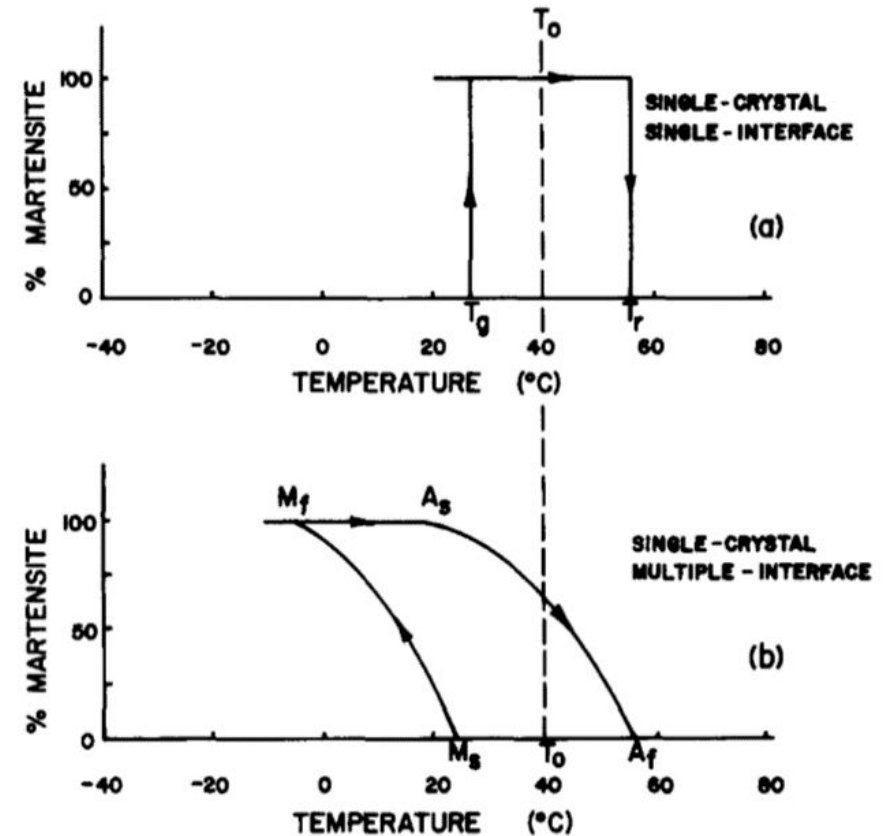
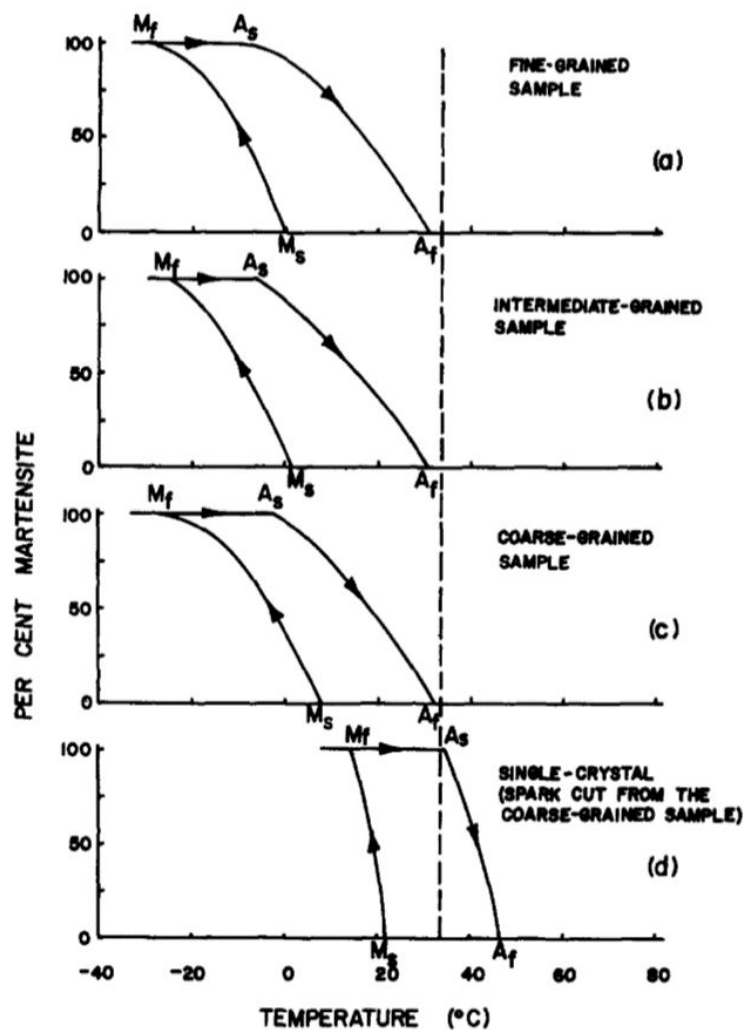


Fig. 1. Transformation hysteresis in a single crystal of Cu-14Al-2.5Ni. (a) Single-interface transformation and (b) multiple-interface transformation.

R.J. Salzbrenner, Morris Cohen. On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations. Acta metallurgica. 27 (1979) 739-748

Влияние размера зерна на температуры мартенситных превращений



Размер зерна $d = 0.5$ мм

Размер зерна $d = 1.5$ мм

Размер зерна $d = 4.0$ мм

Размер зерна $d = 4.0$ мм
Монокристалл

Fig. 2. Transformation hysteresis curves for Cu-14Al-2.5Ni with different grain sizes: (a) fine-grained ($d = 0.5$ mm), (b) intermediate-grained ($d = 1.5$ mm), (c) coarse-grained ($d = 4.0$ mm) and (d) single crystal cut from the coarse-grained sample.

Условие термодинамического равновесия прямого и обратного мартенситного превращения

Прямое превращение

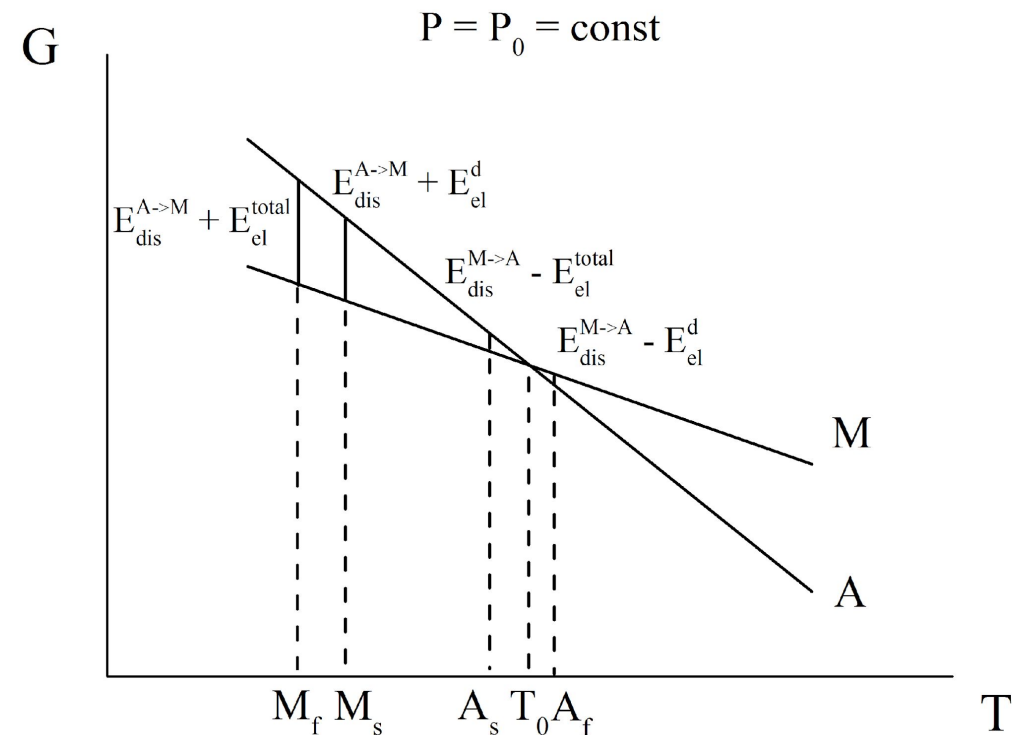
$$\Delta G^{A \rightarrow M} \geq E_{dis} + E_{el} = E_{dis} + E_{el}^{A \rightarrow M} + E_{el}^d$$

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = G_A - G_M$$

Обратное превращение

$$\Delta G^{M \rightarrow A} \geq E_{dis} - E_{el} = E_{dis} - E_{el}^{M \rightarrow A} - E_{el}^d$$

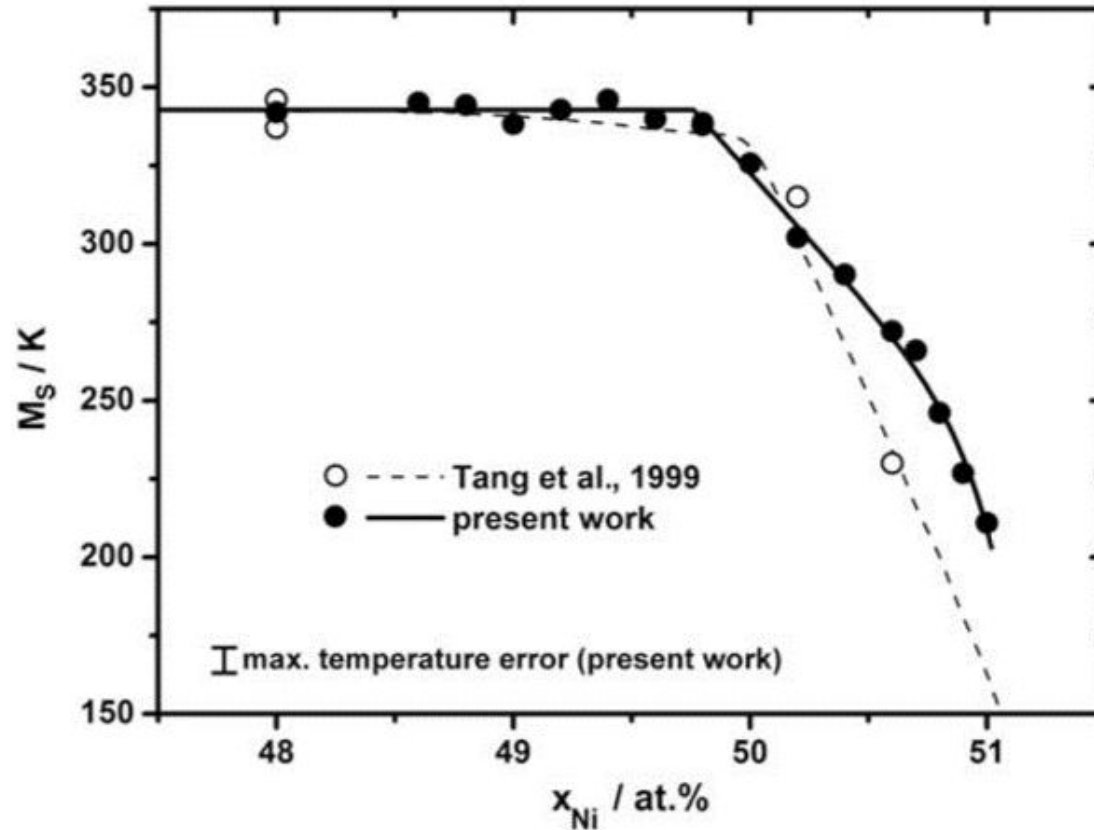
$$\Delta G^{M \rightarrow A} = G_M - G_A$$



$E_{el}^{\Phi_1 \rightarrow \Phi_2}$ - упругая энергия, меняющаяся в процессе мартенситного превращения

E_{el}^d - упругая энергия, связанная с дефектами, которые не меняются в процессе МП

Влияние концентрации никеля на температуру M_s



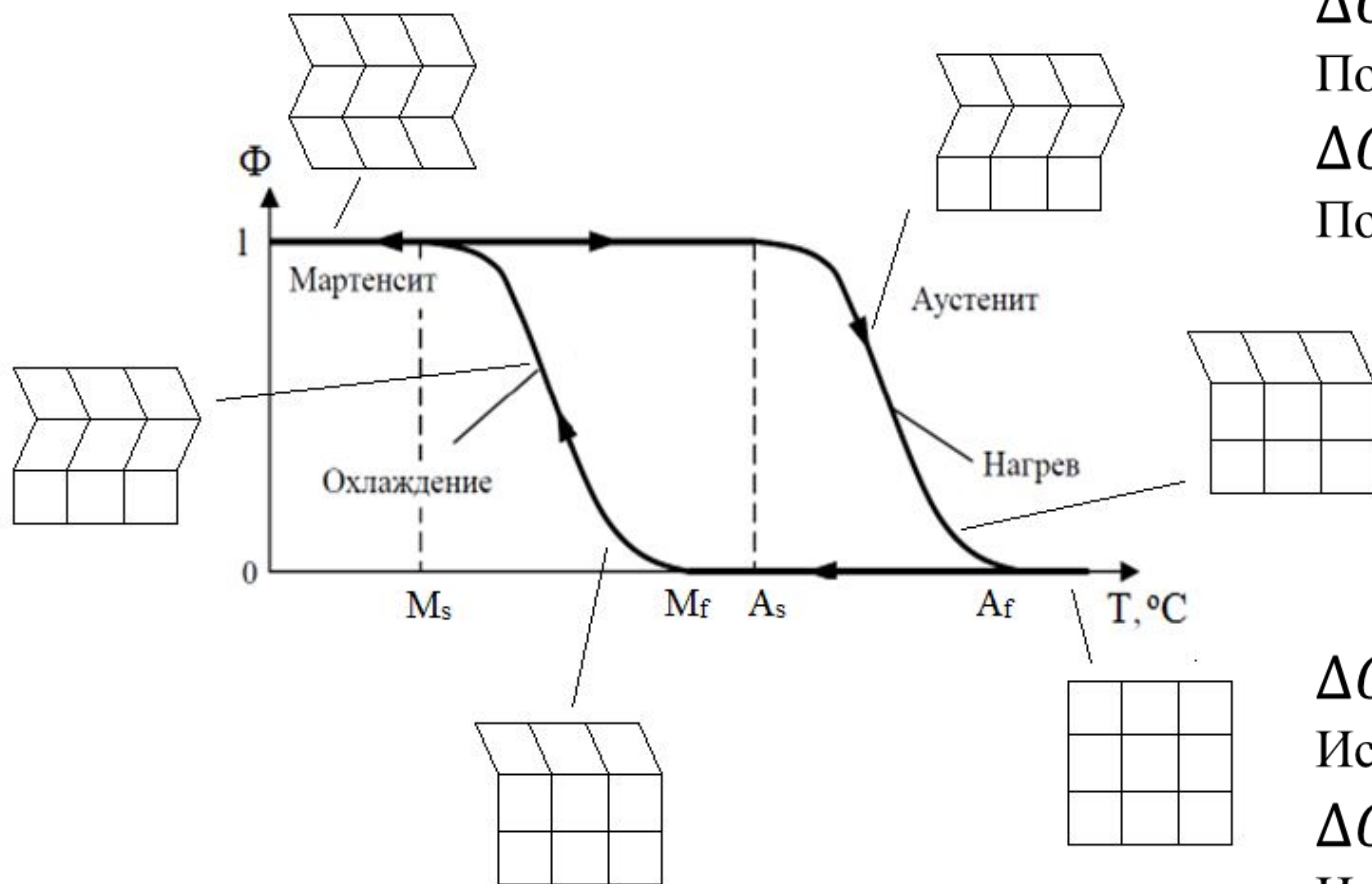
$$\Delta G^{A \rightarrow M}(M_s) = E_{dis} + E_{el}^d$$

$$\Delta G^{A \rightarrow M}(M_f) = E_{dis} + E_{el}^{A \rightarrow M} + E_{el}^d$$

$$\Delta G^{M \rightarrow A}(A_s) = E_{dis} - E_{el}^{M \rightarrow A} - E_{el}^d$$

$$\Delta G^{M \rightarrow A}(A_f) = E_{dis} - E_{el}^d$$

Самоаккомодация мартенситных пластин



$$\Delta G^{A \rightarrow M}(M_s) = E_{dis} + E_{el}^d$$

Появление первого кристалла мартенсита

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = E_{dis} + E_{el}^{A \rightarrow M} + E_{el}^d$$

Появление N-ого кристалла мартенсита

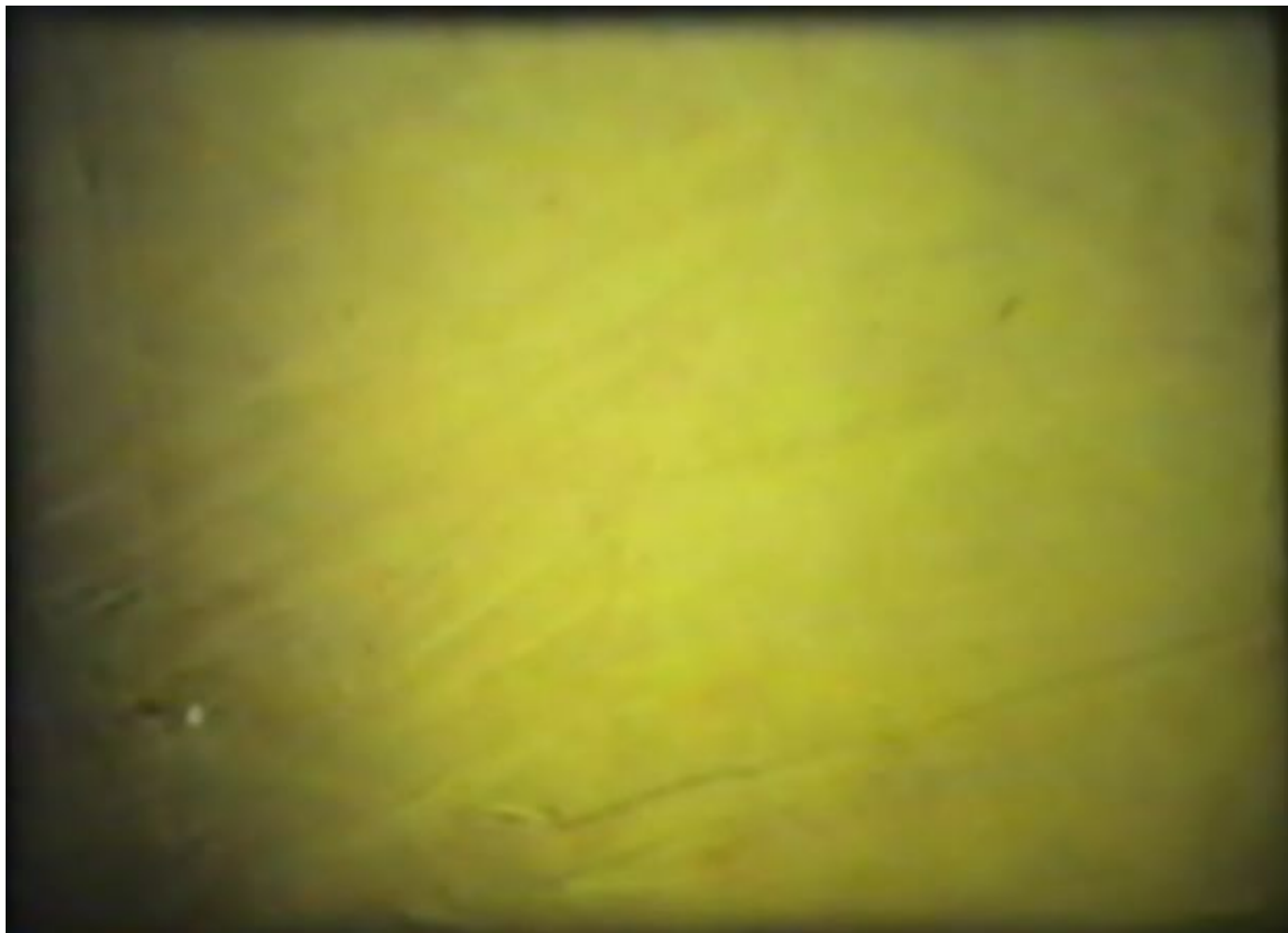
$$\Delta G^{M \rightarrow A} = E_{dis} - E_{el}^{M \rightarrow A} - E_{el}^d$$

Исчезновение N-ого кристалла мартенсита

$$\Delta G^{M \rightarrow A} = E_{dis} - E_{el}^d$$

Исчезновение последнего кристалла мартенсита

Порядок появления и исчезновения кристаллов мартенсита



Влияние напряжения (давления) на термоупругое мартенситное превращение

$$G(T, P) = U - TS + PV$$

$$\frac{dT_0}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} - \text{Уравнение Клаузиуса-Клапейрона}$$

$$\frac{dT_0}{d\sigma} = -\frac{\varepsilon_{tr}}{\Delta S} - \text{Уравнение типа Клаузиуса-Клапейрона,}$$

Где ε_{tr} – деформация превращения

$$\frac{dM_s}{d\sigma} = -\frac{\varepsilon_{tr}}{\Delta S^{A \rightarrow M}}$$

$$\frac{dA_f}{d\sigma} = -\frac{\varepsilon_{tr}}{\Delta S^{A \rightarrow M}}$$

$$0.14 - 0.15 \frac{K}{MPa}$$