

УДК 539.214

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ТРАНСФОРМАЦИОННОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ В КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ ZrO_2 .

Клюев А.В., Трусов П.В. (Пермь)

Abstract

Scientific researchers of materials, made of partly stabilized zirconium-based ceramics, are shown that partly stabilized zirconium-based ceramics presented itself a heterogeneous system, which consists of different crystalline modifications. If temperature or mechanical external forces are taken place, then concentration of phase altered and materials become deformed. Mechanism of this deformation is a polymorphous transformations. Experiments on the materials, made of partly stabilized zirconium-based ceramics, are shown that there are deformation by volume and deformation by form, so this effect is named as transformational plasticity.

The first part of this work describes questions of thermodynamics of polymorphous transformations of solid bodies.

The second part of this article describes building of structural model of transformed materials and energy criterion of transformation structural element. This part contains the methods of statistical orientational averaging.

The third part analyses the results of numerical experiments, received by realization of structural model.

Введение

Исследование образцов из частично стабилизированной (ЧС) керамики на основе двуокиси циркония показали, что ЧС керамика представляет из себя гетерогенную систему, состоящую из различных кристаллических модификаций. При температурном или механическом внешнем воздействии происходит изменение концентраций фаз и образец деформируется. Механизмом деформации такого рода являются полиморфные превращения. Многочисленные эксперименты, проведенные на образцах из ЧС керамики, показали, что в некоторых случаях наблюдается не только объемная деформация, но и деформация формизменения, поэтому такой эффект был назван трансформационной пластичностью.

В первой части настоящей работы рассматриваются вопросы, связанные с термодинамикой твердотельных полиморфных превращений, которые являются механизмами трансформационной пластичности. Вторая часть посвящена построению структурной модели трансформирующегося материала, а также формулировке энергетического критерия превращения структурного элемента. Здесь же содержится подробное описание используемых методов статистического ориентационного осреднения. В третьей части работы анализируются результаты численных экспериментов, полученных при реализации структурной модели.

Квазиравновесная термодинамика трансформационного превращения

Будем рассматривать равновесную термодинамическую систему (ТДС), представляющую собой элементарный объем материала. Полиморфное

превращение в элементарном объеме осуществляется под действием внешних для элементарного объема напряжений $\tilde{\sigma}$ и температуры T . В качестве термодинамического потенциала, характеризующего состояние кристаллической решетки, выбирается энергия Гельмгольца, поэтому параметрами ТДС являются температура T и деформация элементарного объема $\tilde{\epsilon}$.

При использовании термодинамического подхода для формулировки определяющих соотношений определенные сложности возникают при установлении конкретного вида зависимости термодинамического потенциала (в данном случае - энергии Гельмгольца) от параметров состояния. В работе [2] найдены выражения для свободной энергии в случае упругого деформирования сплошной среды, а также - в случае деформирования монокристалла. Определим конкретный вид свободной энергии для рассматриваемых ТДС и механизмов деформирования. Вводятся следующие гипотезы:

1. Рассматриваемый материал обладает свойством полиморфизма и имеет только две (α и β) фазы.
2. В качестве термодинамического потенциала, характеризующего структуру кристаллической решетки, выбирается свободная энергия $F=U-TS$. При этом предполагается, что кристаллическая решетка является консервативной системой (здесь S - энтропия системы, U - внутренняя энергия).
3. Предполагается, что α - фаза данного материала устойчива при низких температурах при отсутствии внешних напряжений. β - фаза этого же материала, напротив, устойчива при высоких температурах, так что существует температура T_m , при которой структуры α и β - фаз равновероятны (в терминах статистической физики), т.е. $F_\alpha=F_\beta$. Такая температура называется температурой мартенситного превращения или точкой равновесия фаз.
4. Предполагается, что процесс перехода менее стабильной фазы в более стабильную (фазовый переход I рода, трансформация) совершается настолько медленно, что в каждый момент времени в данной точке тела успевает установиться состояние термодинамического равновесия, соответствующее внешним условиям, в которых тело в данный момент находится. Тогда процесс будем считать термодинамически обратимым.
5. Будем предполагать, что внутренняя энергия U и энтропия S α - и β - фаз одинаково изменяются с изменением температуры, поэтому их разности не зависят от температуры:

$$\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial(\Delta S)}{\partial T} = 0,$$

$$\text{где } \Delta U = U_\alpha - U_\beta, \quad \Delta S = S_\alpha - S_\beta.$$

6. Будем считать, что процесс трансформации происходит при постоянной температуре

$$T = \text{const}.$$

В изотермическом процессе изменение свободной энергии равно работе, совершаемой над ТДС. Этот факт следует из основного уравнения термодинамики для равновесных процессов, которое является выражением I и II начал термодинамики [1]:

$$TdS = dU - dA.$$

Применим преобразование Лежандра

$$-SdT = d(U - TS) - dA.$$

В изотермическом случае получаем

$$dF = dA. \quad (1)$$

Изменение свободной энергии представим в виде суммы двух составляющих:

$$dF = dF_t + dF_e. \quad (2)$$

где dF_t - изменение свободной энергии в результате трансформационного превращения; dF_e - изменение свободной энергии в результате упругого деформирования.

Изменение в структуре кристаллической решетки элементарного объема приводит к деформированию материала. В этом случае деформацию можно представить аддитивным разложением

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}_e + \tilde{\varepsilon}_t. \quad (3)$$

где $\tilde{\varepsilon}_t$ - неупругая, трансформационная деформация;

$\tilde{\varepsilon}_e$ - упругая деформация.

Тогда из уравнения (1) с учетом (2) и (3) следует:

$$\tilde{\sigma}: d(\tilde{\varepsilon}_e + \tilde{\varepsilon}_t) = dF_e + dF_t. \quad (4)$$

Проанализируем последнее уравнение, когда элементарный объем находится в нестесненном состоянии, т.е. в отсутствии каких-либо внешних сил. В таких условиях ТДС не совершает работы, $dA = 0$, при этом трансформационные деформации не равны нулю, $d\tilde{\varepsilon}_t \neq \tilde{0}$, а упругие $d\tilde{\varepsilon}_e = \tilde{0}$, т.к. объем нестеснен.

При этом очевидно, что $dF_e = 0$, тогда из (4) следует

$$dF_t|_{T=T_m} = 0. \quad (5)$$

Последнее уравнение справедливо при температуре $T = T_m$ (гипотезы 3 и 6), что позволяет связать изменение конфигурационной энтропии dS_t с изменением той части внутренней энергии dU_t , которая определяется разностью внутренних энергий α и β - фаз в нестесненном виде:

$$dS_t = \frac{dU_t}{T_m}. \quad (6)$$

Подставим уравнение (6) в выражение для изменения свободной энергии в результате трансформационного превращения при произвольной температуре T , воспользовавшись гипотезой 5 (таким образом, (6) справедливо для любых температур). В результате получим:

$$\tilde{\sigma}: d(\tilde{\varepsilon}_e + \tilde{\varepsilon}_t) = dF_e + dU_t \left(1 - \frac{T}{T_m} \right). \quad (7)$$

По своей сути выражение (7) является энергетическим критерием превращения и может использоваться при построении структурной модели в качестве критерия состояния структурного элемента.

Структурная модель трансформирующегося материала

Предположим, что представительный объем разбит на структурные элементы, в качестве которых могут быть выбраны зерна в поликристалле. Применим энергетический критерий (7) для структурного элемента, после чего, используя одну из гипотез осреднения, получим напряжения и деформации на макроуровне.

Будем предполагать, что структурный элемент может находиться только в одном из двух состояний (в α - или β - фазе). Работа внешних для структурного элемента напряжений $\tilde{\sigma}$, совершаемая над элементом, равна

$$A = \tilde{\sigma} : \tilde{N},$$

где \tilde{N} - тензор дисторсии кристаллической решетки, однородный в структурном элементе. Компоненты тензора дисторсии определяются в локальной системе координат, которая в общем случае может совпадать с кристаллографической. Такое совпадение имеет свои преимущества, т.к. дисторсию кристаллической решетки, как правило, определяют в кристаллографических осях, опираясь на представления о классе симметрий решеток α - или β - фазы. Компоненты тензора напряжений в локальной системе координат определяются соотношениями:

$$\sigma_{kl}^* = a_{kl} a_{ij} \sigma_{ij},$$

где a_{kl} - матрица направляющих косинусов, переводящих лабораторную систему координат в локальный базис.

Таким образом, критерий превращения для структурного элемента определяется следующим соотношением:

$$\tilde{\sigma} : \tilde{N} \geq \Delta U_1 \left(1 - \frac{T}{T_m} \right), \quad (8)$$

где ΔU_1 - изменение внутренней энергии структурного элемента при переходе из α - в β - фазу. Последнее уравнение определяет поверхность текучести структурного элемента. При выполнении этого критерия структурный элемент деформируется посредством превращения; возникающие при этом упругие деформации обусловлены взаимодействием с окружающими зернами. Необходимо отметить, что гипотезы, которые были введены выше для элементарного объема, полагаются справедливыми для каждого структурного элемента. Правая часть последнего уравнения отражает изменение свободной энергии ТДС, в качестве которой выступает структурный элемент, в результате фазового превращения.

Использование статистического осреднения связано с необходимостью введения дополнительных гипотез [3]. Процедура осреднения проводится в пространстве угловых переменных Ω . Полный телесный угол Ω разбивается на определенное количество интервалов по ориентациям, каждая из которых определяет направление эпитаксиальной плоскости структурного элемента.

При выборе в качестве модели осреднения схемы Рейсса необходимо предположить равенство напряжений во всех структурных элементах рассматриваемого представительного объема. Тогда приращение средних деформаций превращения находится суммированием дисторсий структурных элементов, для которых был выполнен критерий превращения:

$$d\tilde{\varepsilon}_t = \int_{\Omega} f(\omega) h[\varphi] \tilde{N} d\omega,$$

$$\varphi = \tilde{\sigma} : \tilde{N} - \Delta U_t \left(1 - \frac{T}{T_m} \right)$$

$$\tilde{\sigma} = \text{const.}$$

где \tilde{N} - тензор дисторсии структурного элемента, компоненты которого в лабораторной системе координат определяются соотношением

$$N_{kl} = b_{ki} b_{lj} N_{ij}^*,$$

где b_{kl} - матрица направляющих косинусов, переводящих локальную систему координат в лабораторный базис; N_{ij}^* - компоненты тензора дисторсии превращения в локальной (кристаллографической) системе координат, являющиеся известными. Аргументом функции Хевисайда h является критерий превращения φ . Плотность распределения ориентаций $f(\omega)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\int_{\Omega} f(\omega) d\omega = 1.$$

В случае равномерного распределения $f(\omega) = 1/8\pi^2$. Это означает, что в представительном объеме отсутствуют какие-либо преимущественные ориентировки.

Структурные схемы моделей осреднения показаны на рис. 1

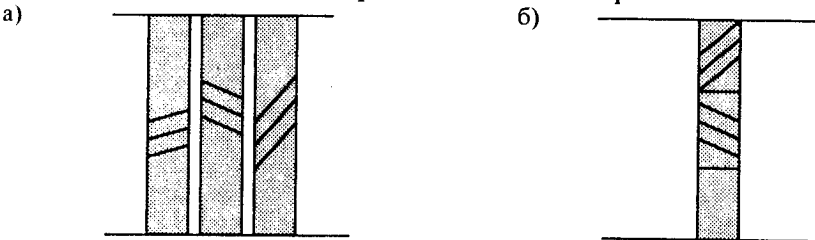


рис. 1
Структурная схема моделей осреднения
(а) модель Фойгта; б) модель Рейсса)

При использовании в качестве модели осреднения схемы Фойгта необходимо предположить равенство деформаций во всех структурных элементах рассматриваемого представительного объема. Тогда приращение средних напряжений в представительном объеме находится суммированием локальных напряжений по всему множеству его структурных элементов

$$d\tilde{\sigma} = \int_{\Omega} f(\omega) d\tilde{\tau} d\omega,$$

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}_e + h[\varphi] \tilde{N} = \text{const.}$$

$$d\tilde{\tau} = \tilde{C}:d\tilde{\epsilon}_e.$$

где $d\tilde{\tau}$ - напряжения в структурном элементе.

Анализ результатов численных экспериментов

Целью численных экспериментов является получение качественных зависимостей, подтверждающих, что данная структурная модель может описывать пластические эффекты.

Численные эксперименты проводились с материалом, имеющим следующие физико-механические характеристики: температура мартенситного превращения $T_m=1400^{\circ}\text{K}$, модуль Юнга (среднее значение) $E=10^{11}\text{Па}$, модуль Пуассона (среднее значение) $\nu=0.31$, для превращения из α - в β - фазу: дисторсия $N^*_{12}=N^*_{21}=10^{-5}$, изменение внутренней энергии $\Delta U_t=50$ Кдж.

В качестве схемы осреднения использовалась схема Рейсса. На рис.2а изображена диаграмма растяжения с неполной разгрузкой и дальнейшим нагружением при температуре $T=1398^{\circ}\text{K}$; на рис.2б изображена зависимость концентрации β - фазы от нагрузки. Объемы структурных элементов считаются одинаковыми, поэтому концентрация β - фазы определялась по формуле

$$c_{\beta} = \frac{p_{\beta}}{p},$$

где p - общее количество структурных элементов, p_{β} - количество элементов, находящихся в β фазе.

а)



б)



рис. 2

Зависимость деформации и концентрации β - фазы

от нагрузки при простом нагружении

Полученная диаграмма растяжения свидетельствует о наличии пластического деформирования, хотя механизм деформации отличен от дислокационных механизмов. При реализации численных экспериментов было отмечено отсутствие зависимости концентрации β фазы от давления при нулевой шаровой части дисторсии кристаллической решетки.

На рис.3а изображена программа нагружения в пространстве напряжений (двухзвенная кривая).

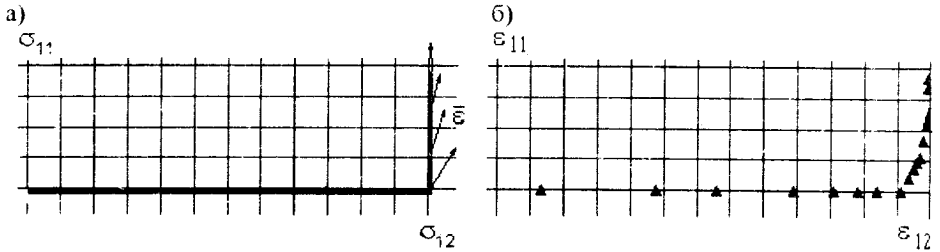


рис. 3

Программа нагружения (а) и эффект запаздывания (б) при сложном нагружении

В результате сложного нагружения проявляется эффект запаздывания векторных свойств (рис.3б). В то же время эффект “нырка” скалярных свойств не был явно зафиксирован (рис.4). Авторы объясняют это тем, что при численной реализации не было учтено обратное превращение, т.е. переход из β в α фазу.



рис.4

Диаграмма деформирования при сложном нагружении

Вышеописанные методы осреднения обладают определенными недостатками. Взаимовлияние структурных элементов в этих методах происходит за счет перераспределения упругих деформаций или напряжений между элементами в результате превращения одного из них. Авторы полагают, что превращение структурного элемента может стать источником упругих волн, которые способствуют превращению других структурных элементов. Такого рода автокаталитическая реакция наблюдалась в экспериментах, проводимых на образцах тетрагональной поликристаллической (ТП) керамики, что связано, по всей видимости, с существенной анизотропией материала. Использование вышеописанных методов осреднения для такого рода материалов может привести к определенным ошибкам.

Библиографический список

1. Базаров И.П. Термодинамика. М:Высшая школа, 1991. 64 с.
2. Ландау Л.Д.,Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. т.7 М:Наука,1987. 21-51 с.
3. Лихачев В.А., Малинин В.Г. Структурно-аналитическая теория пластичности. С.-П.:Наука, 1993. 23-26 с.