

N– model [6] will be used for describing the evolution of precipitate size distribution. In this model the particle size distribution function (PSD) is discretized into  $N_c$  number of size classes. The class is defined by radius  $R_i$  and the number of inclusions with radius size between  $R_i - \Delta R/2$  and  $R_i + \Delta R/2$ .

In case of using “Euler like” method for calculation the boundaries of classes are fixed and fluxes of particles between classes are estimated. The details are presented in [1].

The initial distribution for  $N_i$  is null or known (for example experimental data) distribution.

The adaptive step time  $\Delta t$  is used because the radius change during  $\Delta t$  time has not been above  $\Delta R/2$ . This limitation eliminates the possibility to “jump” across one or more classes. The maximum speed  $v$  has classes with small  $R$ .

New size classes are created for high  $R$  values during inclusion growth. And quite the contrary, if the number of particles in a class with small radius is less than 1 it will be excluded from calculation. This makes it possible to increase step time  $\Delta t$  and to calculate particle growth during long annealing periods.

### Conclusions

Model for nucleation and growth the precipitation of manganese and copper sulfides inclusions are developed. New estimation of Gibbs free energy change for precipitation of copper sulfides is used. Model of nucleation and growth of copper sulfides precipitates on dislocations are used for heterogeneous nucleation. Numeric model, based on “Euler like” method, are developed for calculations.

### References

1. M. Perez, M. Dumont, D. Acevedo-Reyes: Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation //Acta mater., 2008, Vol. 56, pp. 2119-2132.
2. Z. Liu, Y. Kobayashi and K. Nagai: Crystallography and Precipitation Kinetics of Copper Sulfide in Strip Casting Low Carbon Steel. //ISIJ Int., 2004, Vol. 44, pp. 1560-1567.
3. B.-J. Lee, B. Sundman, S. Il Kim and K.-G. Chin: Thermodynamic Calculations on the Stability of Cu<sub>2</sub>S in Low Carbon Steels. //ISIJ Int., 2007, Vol. 47, pp. 163-171.
4. A. Deschamps and Y. Brechet: Influence Of Predeformation And Ageing Of An Al-Zn- Mg Alloy - II. Modeling Of Precipitation Kinetics And Yield Stress A //Acta mater., 1999, Vol. 47, pp.293-305.
5. J. Yang, M. Enomoto: Numerical Simulaiton of Copper Precipitation during Aging in Deformed Fe-Cu Alloys //ISIJ Int., 2005, Vol. 45, pp. 1335-1344.

## ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ ЭДС В СПЛАВЕ TiNi ПРИ ПРЯМОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

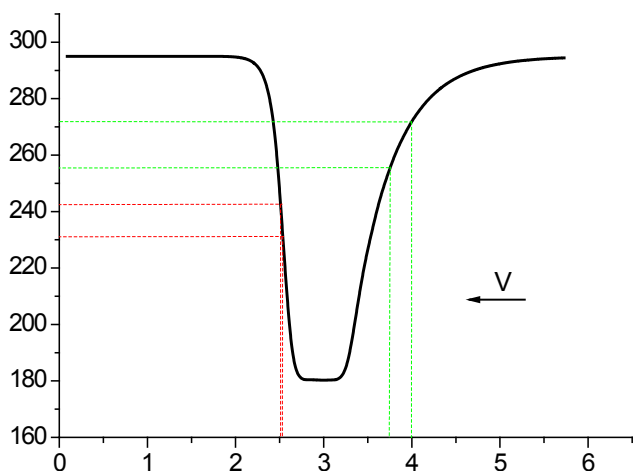
**Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Лесота А.В.**

*ГНУ «Институт технической акустики Национальной академии наук»  
УО «Витебский государственный технологический университет»*

Примером возникновения термокинетической ЭДС в однородных материалах служит наведение ЭДС в результате перемещения зоны нагрева вдоль проволочного железного образца. Причиной возникновения такого рода термокинетической ЭДС является реализация фазового превращения в локальной зоне нагрева при температурах 700–800 °С [1]. В ряде материалов фазовые превращения могут протекать при значительно более низких температурах, например, в сплавах, обладающих эффектом памяти формы. При реализации термоупругих фазовых превращений инициирование ЭДС в этом случае возможно

как при перемещении участка нагрева по проводнику [2,3], так и при перемещении локального участка охлаждения [4].

В процессе перемещения участка охлаждения с постоянной скоростью вдоль проволочного образца, из сплава с памятью формы, находящегося в высокотемпературном аустенитном состоянии, температурный профиль образца будет несимметричен (рис.1).



**Рис.1.** Распределение температуры вблизи зоны охлаждения проволочного образца TiNi: 1 – аустенитная фаза; 2 – двухфазное состояние (прямой фазовый переход); 3 – мартенситная фаза (зона охлаждения); 4 – двухфазное состояние (обратный фазовый переход)

Величина термокинетической ЭДС, возникающая в результате движения зоны охлаждения вдоль TiNi образца равна контактной разности потенциалов на участках прямого и обратного фазового превращения:

$$\varepsilon(T) = \int_{T=M_H}^T \left[ \varphi_{\text{пр}}(T) \cdot \frac{\partial \gamma_{\text{пр}}(T)}{\partial T} \right] dT - \int_{T=A_H}^{T=A_K} \left[ \varphi_{\text{обр}}(T) \cdot \frac{\partial \gamma_{\text{обр}}(T)}{\partial T} \right] dT, \quad (1)$$

где  $\varphi_{\text{пр}}(T)$ ,  $\varphi_{\text{обр}}(T)$  – контактная разность потенциалов, возникающая на участке прямого и обратного фазового перехода;  $\gamma_{\text{пр}}$ ,  $\gamma_{\text{обр}}$  – доля мартенсита при прямом и обратном переходе соответственно;  $T$  – абсолютная температура на участке фазового перехода.

Так как термокинетическая ЭДС возникает при контакте двух разнородных веществ и изменения температуры, то при движении зоны охлаждения с температурой выше температуры начала прямого фазового перехода ( $T \geq M_H$ ), термо ЭДС в проволочном образце возникать не будет (образец находится в аустенитном состоянии). При движении зоны охлаждения вдоль проволочного образца TiNi с температурой ниже температуры конца прямого фазового перехода ( $T \leq M_K$ ), участок охлаждения будет находиться в мартенситном состоянии. При этом, чем ниже температура охлаждения, тем больше градиент температуры на участке 2. В данном случае, уменьшение температуры охлаждения влияет только на градиент температуры этого участка проволоки. При увеличении градиента температуры будет увеличиваться ЭДС, возникающая в результате эффекта Бенедикса [5,6]. Так как величина данной ЭДС незначительна, ее значением можно пренебречь. Таким образом, граничные условия для функции (1) будут:

$$\begin{aligned} \varepsilon(T_R) &= \varepsilon(T_{M_K}), & T_R &\in (M_K; \infty), \\ \varepsilon(T_L) &= 0, & T_L &\in (\infty; M_H). \end{aligned}$$

При мартенситном превращении доля мартенситной фазы оказывается однозначной функцией температуры и не зависит от скорости охлаждения в широком интервале значений этих скоростей [7]. То есть величина термокинетической ЭДС не зависит от скорости движения зоны охлаждения.

По формулам, представленным выше, найдем величину термокинетической ЭДС, возникающей при прямом фазовом переходе в проволочном образце TiNi (при температуре охлаждения  $\leq M_K$ ) с характеристическими температурами:  $M_H = 243$  К,  $M_K = 231$  К,  $A_H = 255$  К,  $A_K = 272$  К. Для численного расчета величины потенциала на двухфазных участках воспользуемся методом конечных разностей [8]. Для этого интервалы температур, на которых осуществляется прямой и обратный фазовые переходы, разобьем на  $N$  равных частей.

Для участка прямого и обратного перехода получаем:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{пр}} &= M_H - T_{\text{min}}; & \Delta T_{\text{об}} &= A_K - A_H; \\ \frac{\Delta T_{\text{пр}}}{N} &= t_{\text{пр}}; & \frac{\Delta T_{\text{об}}}{N} &= t_{\text{об}}. \end{aligned}$$

$T_{\text{min}} \in (M_H; M_K)$  – минимальная температура охлаждения.

После аппроксимации дифференциальных операторов разностными операторами уравнение (4) принимает вид:

$$\begin{aligned} \varepsilon(T) &= \sum_{i=1}^{i=N} \left( \varphi_{\text{пр}(i+0.5i)} \cdot \left( \frac{\gamma_{\text{пр}(i-1)} - \gamma_{\text{пр}(i)}}{t_{\text{пр}}} \right) t_{\text{пр}} \right) - \\ & \sum_{i=1}^{i=N_{\text{об}}} \left( \varphi_{\text{обп}(i+0.5i)} \cdot \gamma_{\text{пр}}(T_{\text{min}}) \cdot \left( \frac{\gamma_{\text{обп}(i+1)} - \gamma_{\text{обп}(i)}}{t_{\text{обп}}} \right) \cdot t_{\text{обп}} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

Для нахождения величины контактной разницы потенциалов, возникающей между аустенитным и мартенситным состоянием никелида титана, воспользуемся формулой [9]:

$$\varphi_{\text{пр}}(T) = \frac{E_{FA} - E_{FM}}{e} + \frac{k \cdot T}{e} \cdot \ln \frac{n_A}{n_M}, \quad (3)$$

где  $E_{FM}, E_{FA}, n_M, n_A$  – энергия Ферми и концентрация свободных электронов мартенсита и аустенита соответственно;  $k$  – постоянная Больцмана.

Для нахождения энергии Ферми используем выражение [10]:

$$E_F = \frac{E_C - E_V}{2} + \frac{k \cdot T}{2} \ln \frac{N_V}{N_C}, \quad (4)$$

где  $E_F$  – энергия Ферми;  $E_C$  – энергия дна зоны проводимости;  $E_V$  – энергия потолка валентной зоны;  $N_V$  – плотность электронных состояний потолка валентной зоны;  $N_C$  – плотность электронных состояний дна зоны проводимости.

Зная значения  $N_C, N_V$  для мартенсита и аустенита [11], находим значение разности энергий Ферми при прямом фазовом переходе:

$$E_{FA} - E_{FM} = \frac{k \cdot T}{2} \cdot \ln 0,77.$$

Учитывая то, что влияние разности  $E_C$  и  $E_V$  для аустенита и мартенсита в выражении (7) незначительна, ею можно пренебречь. Следовательно, энергия Ферми будет зависеть от разности плотностей электронных состояний в аустените и мартенсите и температуры. Концентрацию свободных электронов в выражении (3) находим в соответствии с [12]:

$$n = N_C \cdot e^{-\frac{E_C - E_F}{k \cdot T}}; \quad (5)$$

Долю мартенсита при заданной температуре для прямого перехода находим по формуле [13]:

$$\gamma(T) = \cos \left( \frac{\pi}{2} \left( \frac{T - M_K}{M_H - M_K} \right) \right). \quad (6)$$

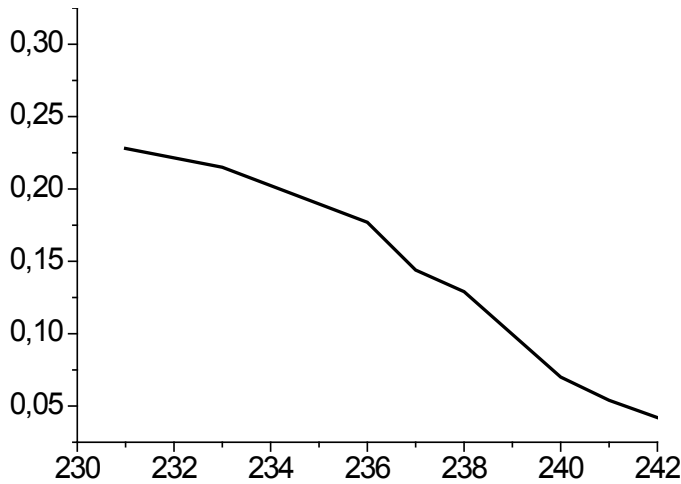
С учетом (4,5,6) выражение для контактной разности потенциалов, возникающей на участке прямого фазового перехода (3), примет вид:

$$\varphi_{\text{пр}} = \sum_{i=1}^{i=N} \left( \frac{k \cdot \ln 0.77 \cdot (M_S - i \cdot t_{\text{пр}} - \frac{t_{\text{пр}}}{2})}{2 \cdot e} + \frac{k \cdot (M_S - N \cdot t_{\text{пр}} - \frac{t_{\text{пр}}}{2})}{e} \cdot \ln \left( 1.068 \times e^{\frac{1}{2}(\ln 0.73 - \ln 0.95)} \right) \right) \times \left( \cos \left( \frac{\pi}{2} \left( \frac{M_S - (i+1) \cdot t_{\text{пр}} - M_F}{M_S - M_F} \right) \right) - \cos \left( \frac{\pi}{2} \left( \frac{M_S - i \cdot t_{\text{пр}} - M_F}{M_S - M_F} \right) \right) \right). \quad (7)$$

Учитывая, что  $\gamma_{\text{обр}}(T) = \cos \left( \frac{\pi}{2} \left( \frac{T - A_S}{A_F - A_S} \right) \right) \cdot \gamma_{\text{пр}}(T_{\text{min}})$ , величина потенциала на участке с обратным фазовым переходом:

$$\varphi_{\text{обр}} = \sum_{i=1}^{i=N} \left( \frac{(A_S + i \cdot t_{\text{обр}} + \frac{t_{\text{обр}}}{2}) \cdot \ln 1.29 \cdot k}{2 \cdot e} + \frac{k \cdot (A_S + i \cdot t_{\text{обр}} + \frac{t_{\text{обр}}}{2})}{e} \cdot \ln \left( 0.93 \cdot e^{\frac{1}{2}(\ln 0.95 - \ln 0.73)} \right) \right) \times \left( \cos \left( \frac{\pi}{2} \left( \frac{T_{\text{min}} - M_F}{M_S - M_F} \right) \right) - \cos \left( \frac{\pi}{2} \left( \frac{T_{\text{min}} - M_F}{M_S - M_F} \right) \right) \right) \times \left( \cos \left( \frac{\pi}{2} \left( \frac{A_S + (i+1) \cdot t_{\text{обр}} - A_S}{A_F - A_S} \right) \right) - -\cos \left( \frac{\pi}{2} \left( \frac{A_S + i \cdot t_{\text{обр}} - A_S}{A_F - A_S} \right) \right) \right). \quad (8)$$

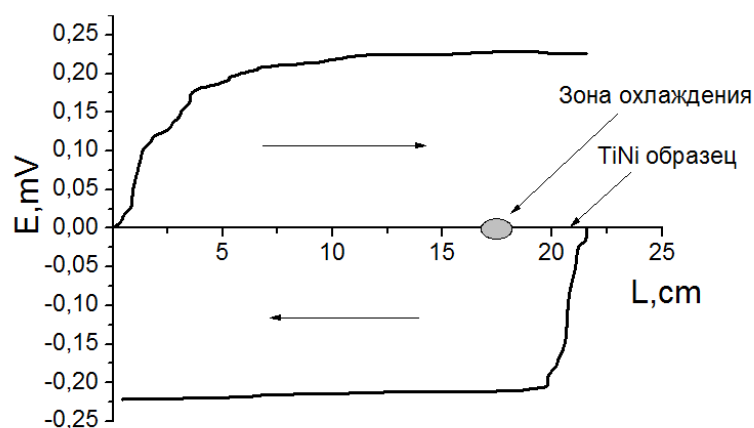
Если в локальной области образца температура охлаждения не достигает  $M_K$ , то есть область охлаждения находится в двухфазном состоянии, то на участке прямого фазового перехода величина контактной разности потенциалов зависит от температуры охлаждения, а контактная разность потенциалов, возникающая на участке обратного фазового перехода ( $M \rightarrow A$ ), от доли мартенсита, образованного при прямом переходе. Зависимость термокинетической ЭДС от температуры охлаждения, рассчитанная по формулам 1-8, представлена на рис.2.



**Рис.2.** Зависимость термокинетической ЭДС от температуры охлаждения для образца TiNi с температурой фазовых переходов:  $M_H = 243$  К;  $M_K = 231$  К;  $A_H = 255$  К;  $A_K = 272$  К

ЭДС, возникающей при движении зоны охлаждения вдоль проволочного образца TiNi составляет  $0,22 \pm 0,01$  мВ, что согласуется с рассчитанным по формулам (1–8) значением  $0,23$  мВ.

Экспериментальные исследования по наведению термокинетической ЭДС при прямом фазовом превращении проводили на проволочных образцах TiNi с такими же характеристическими температурами фазовых переходов. TiNi образцы длиной 420 мм закрепляли на специальной установке, позволяющей перемещать участок охлаждения с постоянной скоростью 0,4 см/с. Участок образца охлаждался жидким азотом, вследствие чего в зоне охлаждения инициировался прямой фазовый переход из аустенита в мартенсит ( $A \rightarrow M$ ). Перемещение зоны охлаждения осуществляли последовательно в противоположных направлениях. Как видно из рис.3, значение



**Рис.3.** Зависимость величины термокинетической ЭДС от местоположения зоны охлаждения

Рассчитанные по изложенной методике значения термокинетической ЭДС хорошо согласуются с экспериментальными данными.

*Работа выполнена благодаря финансовой поддержке в рамках подпрограммы «Материалы в технике», задание № 4.1.08*

#### Список литературы

1. Фурмаков Е.Ф. Электрический ток, вызванный движением поверхности раздела фаз в металле // *Фундаментальные проблемы естествознания*. С.- Пб. 1999.Т.1, вып.21.С.377-378.
2. Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Петрова-Буркина О.А. Электросопротивление никелида титана при нестационарном нагреве // *Письма о материалах*. Уфа,2012. Т.2,№2.С.71-73.
3. Rubanik V.V., Rubanik Jr V.V. , Petrova-Burkina O.A. Peculiarities of thermoelectric force behavior in nikelide titane under usteady heating // *9<sup>th</sup> European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2012* .S.-Pb.,2012. С.40.
4. Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Лесота А.В. Термоэлектрические явления при прямом фазовом превращении в TiNi сплаве // *Сборник тезисов международной научной конференции «Сплавы с ЭПФ: свойства, технологии, перспективы*. Витебск,2014. С.33-35.
5. L.I. Anatyshuk, L.P. Bulat, *Thermoelectric Phenomena under Large Temperature Gradients, Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials*, CRC Press: New York, London, Tokyo, Chapter 3 (2005).
6. A.A. Golestaneh, *Martensitic phase transformation in shape-memory alloys*, International Conference Martensitic on Transformation, Massachusetts (1979).
7. В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко. *Никелид титана. Медицинский материал нового поколения*. Томск: Изд.-во МИЦ, 2006. С.55.
8. А.В.Кузнецов. *Методы математической физики*. Яросл. гос. ун-т. Ярославль, 2004. С.186-194.
9. Волков С.С., Николин С.С., Патрин А.Н., Саблин В.А., Шевченко Н.П. Электрическая емкость контактирующих материалов // *Вестник РГРТУ*, Рязань,2009. №3. С. 99-101.
10. Зейтц Ф. *Современная теория твердого тела*. Москва. Изд. технико-теоретической литературы, 1949. С. 201- 210.
11. Кулькова С.Е., Валуцкий Д.В., Смолин И.Ю. Изменения электронной структуры при В2-В19' мартенситном превращении в никелиде титана // *Физика твердого тела*. 2001. Т.43, вып.4. С.706-713.
12. Зейтц Ф. *Современная теория твердого тела*. Москва. Изд. технико-теоретической литературы, 1949. С. 201- 210.
13. Мовчан, А.А. Микромеханический подход к описанию деформации мартенситных превращений в сплавах с памятью формы / А.А. Мовчан // *Известия академии наук России. Механика твердого тела*. – 1995. – № 1. – С. 197–205.