

## ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ НИТИНОЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Пряхин С.С.

Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь,  
sspryakhin@yandex.by

В работе приведены результаты анализа зависимостей теплоемкости от температуры для нитинола, подвергающегося прямым и обратным температурно-индуцированным фазовым превращениям, выполненного на основе кинетических уравнений двухфазной среды модели Лианга-Роджерса. При этом ограничиваемся процессами с полными превращениями и не рассматриваем влияния нагрузки.

В модели Лианга-Роджерса [1] зависимость мартенситного содержания  $\xi$  от температуры  $T$  при температурно-индуцированном обратном превращении в направлении мартенсит  $\rightarrow$  аустенит в отсутствие напряжения описывается формулой:

$$\xi = \frac{\xi_0}{2} \left[ 1 + \cos \left( \pi \frac{T - A_s}{A_f - A_s} \right) \right], \quad A_s \leq T \leq A_f, 0 \leq \xi \leq 1, \dot{T} > 0; \quad (1)$$

при прямом превращении в направлении аустенит  $\rightarrow$  мартенсит

$$1 - \xi = \frac{1 - \xi_0}{2} \left[ 1 + \cos \left( \pi \frac{T - M_f}{M_s - M_f} \right) \right], \quad M_f \leq T \leq M_s, 0 \leq \xi \leq 1, \dot{T} < 0. \quad (2)$$

где  $\xi_0$  - доля мартенситной фазы в начале фазовых переходов;  $A_s, A_f, M_f, M_s$  - характеристические температуры переходов, причем  $M_f < M_s < A_s < A_f$ ; точки над переменной  $T$  обозначают производную температуры по времени.

На рис. 1 показано, что зависимость 1 теплоемкости  $C_p$  сплава NiTi от температуры  $T$  из работы [5] в условии нагрева, сопровождающегося обратным мартенситным превращением аппроксимируется суммой двух функций теплоемкостей:

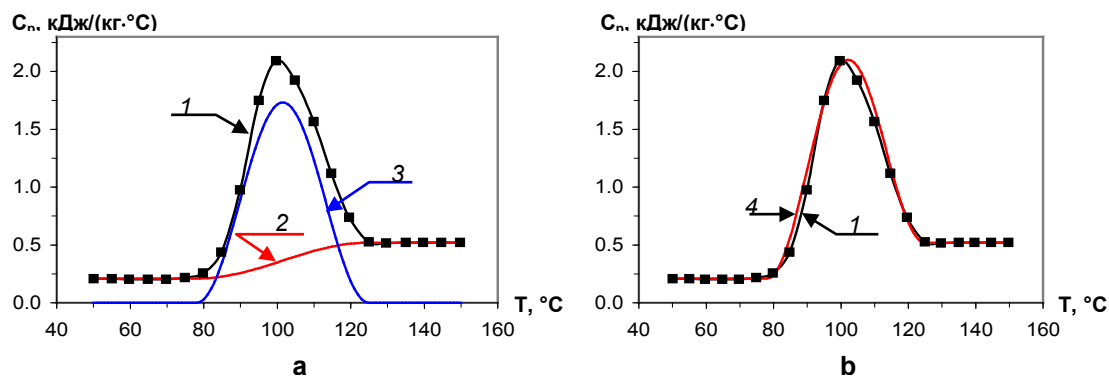


Рисунок 1 - Сопоставление зависимости теплоемкости от температуры 1: **a** — с функциями 2, 3, используемыми для аппроксимации; **b** — с результатом аппроксимации 4.

1-я - Синусная функция Вьюненко [3], дающая дополнительный вклад в изменение теплосодержания, отвечающий энергии фазового перехода I рода. Показана на рис. 1а позицией 3; в модифицированной записи описывается уравнением:

$$c'_A(T) = \xi_0 \beta_A \sin^2 \left( \pi \frac{T - A_s}{A_f - A_s} \right) \quad A_s \leq T \leq A_f \quad \text{else} \quad c'_A(T) = 0, \quad (3)$$

где  $\beta_A$  - константа, отвечающая максимальной величине добавки к теплоемкости.

2-я - Гладкая косинусная функция, отражающая монотонный переход величины теплоемкости между теплоемкостями мартенситной  $c_M$  и аустенитной  $c_A$  фазами, что

является признаком фазового перехода II. Показана кривой 2 на рис. 1а и описывается:

$$c_L(T) = \begin{cases} (1 - \xi_0)c_A + \xi_0 c_M & T < A_s \\ c_A - \xi_0(c_A - c_M) \cos^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{T - A_s}{A_f - A_s}\right) & A_s \leq T \leq A_f; \\ c_A & T > A_f \end{cases} \quad (4)$$

Используя уравнение Лианга-Роджерса (1), функцию (4) можно представить в виде линейной относительно текущего значения мартенситного содержания  $\xi(T)$

$$c_L(T) = c_A - (c_A - c_M) \cdot \xi(T) = c_M \xi(T) + c_A [1 - \xi(T)], \quad (5)$$

которое свидетельствует об аддитивном вкладе в линейную составляющую теплоемкости концентраций мартенситной  $\xi$  и аустенитной фазы  $(1 - \xi)$ . В диапазоне  $A_s \leq T \leq A_f$  уравнение (1) позволяет представить функцию (3) в виде функции от  $\xi$

$$c'_A(T) = c'_A(\xi) = 4\beta_A \xi_0 \left[ \frac{\xi}{\xi_0} \left( 1 - \frac{\xi}{\xi_0} \right) \right]. \quad (6)$$

Уравнение (6) при полном обратном превращении нитинола с исходной концентрацией мартенсита  $\xi_0 = 1$  сводится к уравнению

$$c'_A(T) = 4\beta_A \xi(T) \cdot [1 - \xi(T)], \quad (7)$$

в котором влияние концентраций фаз мартенситной  $\xi$  и аустенитной  $1 - \xi$  на изменение теплосодержания мультипликативно. По аналогии с законом действующих масс возникает предположение, что нелинейная составляющая теплоемкости возникает как результат взаимодействия этих фаз при изменении температуры.

Интегрируя (7) в диапазоне  $A_s \leq T \leq A_f$ , можно получить величину изменения теплосодержания, обусловленное функцией (7) с константой  $\beta_A$  функции (3):

$$\alpha = \beta_A \frac{A_f - A_s}{2}. \quad (8)$$

Аналогичный подход можно применить и для анализа функции теплоемкости при прямом мартенситном превращении, происходящем при понижении температуры в диапазоне  $M_f \leq T \leq M_s$ , кинетическое уравнение в котором описывается (2). Изменение теплосодержания при полном прямом переходе, обусловленное нелинейной составляющей функции теплоемкости относительно  $\xi$ :

$$-\mu = \beta_M \frac{M_f - M_s}{2}. \quad (9)$$

Константа  $\beta_M$  в равенстве (9) соответствует нелинейной составляющей функции теплоемкости от температуры для прямого мартенситного перехода, построенной по аналогии с функцией Вьюененко для обратного мартенситного перехода (3):

$$c'_M(T) = (1 - \xi_0) \cdot \beta_M \sin^2\left(\pi \frac{T - M_f}{M_s - M_f}\right) \quad M_f \leq T \leq M_s \quad \text{else} \quad c'_M(T) = 0. \quad (10)$$

Исходя из начала термодинамики, изменения теплосодержания в полном цикле между температурными точками завершения прямых и обратных фазовых превращений должно быть равно нулю. В температурном цикле  $A_f \rightarrow M_f \rightarrow A_f$  с полными прямыми и обратными фазовыми превращениями данное требование отвечает равенству нулю суммы изменений теплосодержания. Вычисления показывают, что данное требование удовлетворяется при соотношениях между параметрами  $\mu$  и  $\alpha$  изменения теплосодержания для прямых и обратных переходов:

$$\alpha - \mu = (c_A - c_M) \left[ \frac{A_f + A_s}{2} - \frac{M_s + M_f}{2} \right]. \quad (11)$$

Уравнение (11) отражает, что соображения о сохранении теплосодержания в температурном циклическом процессе с прямыми и обратными фазовыми переходами приводят к соотношению, отражающему пропорциональность разности энергетических параметров нелинейных составляющих функций теплоемкости температурному расстоянию между серединами диапазонов областей превращений.

На рис.2 выполнены построения зависимостей удельной теплоемкости  $C_p$  и изменения теплосодержания  $\Delta q = q(T) - q(20\text{ }^\circ\text{C})$  °C для сплава NiTi из работы [4] при циклических изменениях температуры с полными мартенситными превращениями.

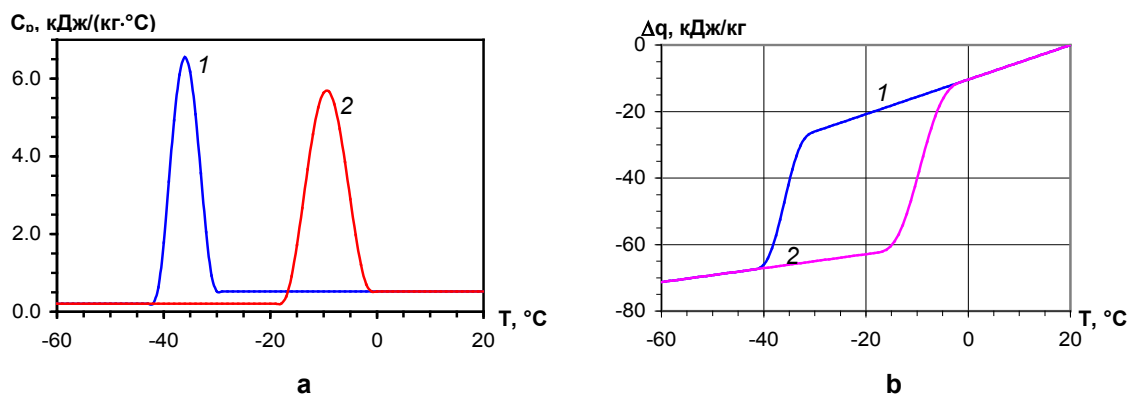


Рисунок 2 - Функции удельной теплоемкости  $C_p$  и изменения теплосодержания  $\Delta q = q(T) - q(20\text{ }^\circ\text{C})$  °C при циклических изменениях температуры с полными мартенситными превращениями: 1 – прямое превращение; 2 – обратное превращение.

Анализ зависимости теплоемкости нитинола от температуры в диапазоне фазового превращения показывает, что ее можно представить в виде суммы двух синусно-косинусных функций. Сопоставление этих функций с кинетическими уравнениями Лианга-Роджерса, описывающими изменение фазового состава в сплаве с памятью формы при изменении температуры, показывает, что монотонная функция является линейной относительно переменной фазового состава, а немонотонная нелинейной. Линейная функция отражает аддитивный вклад в теплоемкость меняющихся с температурой концентраций мартенситной и аустенитной фаз в сплаве. Нелинейная функция – мультипликативный, то есть пропорциональна произведению текущих концентраций взаимодействующих фаз.

### Литература

1. Liang, C. One-dimensional thermomechanical constitutive relations for shape memory materials / C. Liang, C. A. Rogers // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. – 1990. – Vol. 1, Issue 2. – P. 207-234.
2. Rubanik, V. V. Modeling of ultrasonic initiation of shape memory effect / V. V. Rubanik, V. V. Klubovich, V. V. Rubanik, A. V. Shadursky // Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 20, issue 4, 2011. – P. 731-736.
3. Вьюненко, Ю. Н. Эффект памяти формы, инициируемый механизмом остаточных напряжений / Ю. Н. Вьюненко // Перспективные технологии и методы контроля. – Витебск: УО «ВГТУ», 2009. – Гл. 14. – С. 384-399.
4. Rubanik, V. V. Thermokinetic EMF under direct phase transformation / V. V. Rubanik, A. V. Lesota, V. V. Rubanik Jr. // Materials Today: Proceedings. 2017. – Vol. 4, Issue 3, Part B. – P. 4712-4716.