УДК 53.096

# ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ ЭДС В СПЛАВЕ ТІNІ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ПРЯМОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

## © В.В. Рубаник, В.В. Рубаник мл., А.В. Лесота

Ключевые слова: термокинетическая ЭДС; никелид титана; охлаждение; фазовый переход. Приведены результаты исследований процесса наведения термокинетической электродвижущей силы (ЭДС) при нестационарном охлаждении через интервал прямого фазового превращения в сплаве никелида титана и расчет величины наводимой термокинетической ЭДС.

### ВВЕДЕНИЕ

Широкое практическое применение в различных отраслях науки и техники находят термоэлектрические явления. Наряду с классическими термоэлектрическими явлениями, такими как эффекты Пельтье, Зеебека, Томсона, возможны и термоэлектрические явления в изотропных материалах. Примером инициирования электродвижущей силы (ЭДС) в однородных материалах служит наведение термокинетической ЭДС в результате перемещения зоны нагрева вдоль проволочного образца железа с постоянной скоростью. Причиной возникновения такого рода термокинетической ЭДС является реализация фазового превращения в локальной зоне нагрева при температуре 700-800 °C [1]. В ряде материалов фазовые превращения могут протекать при значительно более низких температурах, например, в сплавах, обладающих эффектом памяти формы. То есть наведение термокинетической ЭДС в никелиде титана происходит при реализации термоупругих фазовых превращений. Причем инициирование таких превращений возможно как при перемещении участка нагрева по проводнику [2-3], так и при перемещении локального участка охлаждения с постоянной скоростью [4]. При этом при нагреве в локальной зоне проводника происходит обратный фазовый переход (необходимо, чтобы в зоне нагрева температура достигала A<sub>к</sub>), а при охлаждении – прямой (необходимо, чтобы температура на участке охлаждения снижалась до  $M_{\kappa}$ ).

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В процессе перемещении участка охлаждения с постоянной скоростью вдоль протяженного образца TiNi будет наблюдаться распределение фазового состава (рис. 1).

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

$$\varepsilon(T) = \varphi_{np}(T) - \varphi_{obp}(T), \qquad (1)$$



Рис. 1. Схема расположения областей фазового состояния по образцу ТіNi при перемещении участка охлаждения вдоль образца: 1 – аустенитная фаза; 2 – двухфазное состояние (прямой фазовый переход); 3-мартенситная фаза (зона охлаждения); 4 – двухфазное состояние (обратный фазовый переход); 5 – аустенитная фаза

где  $\phi_{np}(T)$  – контактная разность потенциалов, возникающая на участке прямого фазового перехода;  $\phi_{ofp}(T)$  – контактная разность потенциалов, возникающая на участке обратного фазового перехода.

Контактную разность потенциалов прямого и обратного переходов можно рассчитать следующим образом:

$$\varphi(T) = \int_{T=M_H}^{T} \left[ \varphi_{\rm np}(T) \cdot \frac{\partial \gamma_{\rm np}(T)}{\partial T} \right] dT; \qquad (2)$$

$$\varphi_{\text{ofp}}(T) = \int_{T=A_H}^{T=A_K} \left[ \varphi_{\text{ofp}}(T) \cdot \frac{\partial \gamma_{\text{ofp}}(T)}{\partial T} \right] dT,$$
(3)

где  $\gamma_{np}$ ,  $\gamma_{obp}$  – доля мартенсита при прямом и обратном переходе соответственно; T – абсолютная температура на участке фазового перехода.

Подставив (2, 3) в выражение (1), получим величину термокинетической ЭДС

$$\varepsilon(T) = \int_{T=M_H}^{T} \left[ \varphi_{\Pi p}(T) \cdot \frac{\partial \gamma_{\Pi p}(T)}{\partial T} \right] dT - \int_{T=A_H}^{T=A_K} \left[ \varphi_{0\delta p}(T) \cdot \frac{\partial \gamma_{0\delta p}(T)}{\partial T} \right] dT.$$
(4)

Так как термо-ЭДС возникает при контакте двух разнородных веществ и воздействии температуры, то при движении зоны охлаждения с температурой выше температуры начала прямого фазового перехода ( $T \ge M_{\mu}$ ) термоЭДС 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 полностью находиться в мартенситном состоянии. При этом чем ниже температура охлаждения, тем больше градиент температуры на участке, находящемся в мартенситном фазовом состоянии. В данном случае уменьшение температуры охлаждения влияет только на градиент температуры мартенситного участка проволоки. При увеличении градиента температуры на мартенситном участке 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 (4) будут:

$$\begin{split} \varepsilon(T_R) &= \varepsilon \big( T_{M_k} \big), \qquad T_R \in (M_k; \infty), \\ \varepsilon(T_L) &= 0, \qquad T_L \in (\infty; M_{\mu}). \end{split}$$

Вследствие того, что при мартенситном превращении не обнаруживаются признаки термически активируемой кинетики, процесс является существенно неаррениусовским. Это приводит к тому, что доля мартенситной фазы оказывается однозначной функцией температуры и не зависит от скорости охлаждения в широком интервале значений этих скоростей [7, с. 55]. 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  $\leq M_{\kappa}$ ) с характеристическими температурами:  $M_{\mu} = 243$  К,  $M_{\kappa} = 231$  К,  $A_{\mu} = 255$  К,  $A_{\kappa} = 272$  К. Для численного расчета величины потенциала на двухфазных участках воспользуемся методом конечных разностей [8, с. 186-194]. Для этого интервалы температур, на которых осуществляется прямой и обратный фазовые переходы, разобъем на N равных частей.

Для участка прямого перехода получаем:

$$\Delta T_{\rm np} = M_H - T_{\rm min};$$
$$\frac{\Delta T_{\rm np}}{N} = t_{\rm np};$$

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

Для участка обратного перехода:

$$\frac{\Delta T_{\rm of}}{N} = A_K - A_H;$$
$$\frac{\Delta T_{\rm of}}{N} = t_{\rm of}.$$

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

$$\varepsilon(T) = \sum_{i=1}^{i=N} (\varphi_{\mathrm{np}(i+0,5i)} \cdot (\frac{\gamma_{\mathrm{np}(i-1)} - \gamma_{\mathrm{np}(i)}}{t_{\mathrm{np}}}) \cdot t_{\mathrm{np}}) - \sum_{i=1}^{i=N_{\mathrm{of}}} \left( \varphi_{\mathrm{ofp}(i+0,5i)} \cdot \gamma_{\mathrm{np}}(T_{\mathrm{min}}) \cdot (\frac{\gamma_{\mathrm{ofp}(i+1)} - \gamma_{\mathrm{ofp}(i)}}{t_{\mathrm{ofp}}}) \times \right) \times (5)$$

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

$$\varphi_{\rm np}(T) = \frac{E_{FA} - E_{FM}}{e} + \frac{k \cdot T}{e} \cdot \ln \frac{n_A}{n_M},\tag{6}$$

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]:

$$E_F = \frac{E_C - E_V}{2} + \frac{k \cdot T}{2} \ln \frac{N_V}{N_C},$$
(7)

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, что для мартенсита  $N_C = 88$ ,  $N_V = 84$ , а для аустенита  $N_C = 94$ ,  $N_V = 69,5$  [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) незначительно, ею можно пренебречь. Следовательно, энергия Ферми будет зависеть от разности плотностей электронных состояний в аустените и мартенсите и температуры.

Отношение концентраций свободных электронов в выражении  $\frac{n_A}{n_M}$  (6) находим в соответствии с [12]:

$$n = N_C \cdot e^{-\frac{E_C - E_F}{K \cdot T}};$$
(8)
$$\frac{n_A}{n_{VL}} = 1,068 \cdot e^{\frac{1}{2}(-\ln 0.95 + \ln 0.73)}.$$

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

$$\gamma(T) = \cos\left(\frac{\pi}{2}\left(\frac{T-M_K}{M_H-M_K}\right)\right). \tag{9}$$

С учетом (7, 8, 9) выражение для контактной разности потенциалов, возникающей на участке прямого фазового перехода (6), примет вид:

$$\begin{split} \varphi_{\rm np} &= \sum_{i=1}^{i=N} \left( \frac{k \cdot \ln 0.77 \cdot \left( M_S - i \cdot t_{\rm np} - \frac{t_{\rm np}}{2} \right)}{2 \cdot e} + \frac{k \cdot \left( M_S - N \cdot t_{\rm np} - \frac{t_{\rm np}}{2} \right)}{e} \times \\ &\times \ln 1.068 \times e12 \ln 0.73 - \ln 0.95 \times \\ &\times \cos \pi 2Ms - i + 1 \cdot t_{\rm np} - MFMS - MF - \cos \pi 2 \\ MS - i \cdot t_{\rm np} - MFMS - MF. \end{split}$$
(10)

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

491

$$\varphi_{\text{obp}} = \sum_{i=1}^{i=N} \left( \frac{\left[A_{S} + i \cdot t_{\text{obp}} + \frac{t_{\text{obp}}}{2}\right] \cdot \ln 1.29 \cdot k}{2 \cdot e} + \frac{k \cdot \left(A_{S} + i \cdot t_{\text{obp}} + \frac{t_{\text{obp}}}{2}\right)}{e} \times \times \ln 0.93 \times e12 \ln 0.95 - \ln 0.73 \cdot \cos \pi 2.7 \min - MFMS - MF$$
  
--  
$$\cos \pi 2.7 \min - MFMS - MF \times \cos \pi 2.4S + i + 1 \cdot t_{\text{obp}} - ASAF - AS$$

(11)

После того, как найдены контактные разности потенциалов на участках с обратным и прямым фазовыми переходами, находим значение термокинетической ЭДС, возникающей на проволочном образце TiNi, в процессе движения локальной зоны охлаждения  $(T \le M_K)$  вдоль него.

Если в локальной области образца температура охлаждения не достигает  $M_{\kappa}$ , т. е. 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 1–10, представлена на рис. 2.

Экспериментальные исследования по наведению термокинетической ЭДС при прямом фазовом превращении проводили на проволочных образцах TiNi с такими же характеристическими температурами мартенситных фазовых переходов.

ТіNі образцы длиной 420 мм закрепляли на специальной установке (рис. 3), позволяющей перемещать участок охлаждения с постоянной скоростью 0,4 см/с. На участке охлаждения образец ТіNi подвергался воздействию жидкого азота, вследствие чего охлаждался до температуры, заведомо меньшей  $M_{\kappa}$ . В результате в зоне охлаждения инициировался прямой фазовый переход из аустенита в мартенсит ( $A \rightarrow M$ ). Перемещение зоны охлаждения осуществляли последовательно в противоположных направлениях. Места контакта образца с подводящими проводами термоизолировали,



**Рис. 2.** Зависимость термокинетической ЭДС от температуры охлаждения для проволочного образца TiNi с характеристическими температурами фазовых переходов:  $M_n = 243$  K;  $M_\kappa = 231$  K;  $A_\mu = 255$  K;  $A_\kappa = 272$  K



Рис. 3. Схема измерительной установки: 1 – устройство для охлаждения; 2 – зона охлаждения; 3 – проволочный образец



Рис. 4. Зависимость величины термокинетической ЭДС от местоположения зоны охлаждения

сигнал, поступающий с милливольтметра, выводили на персональный компьютер.

Как видно из рис. 4, значение термокинетической ЭДС, возникающей при движении зоны охлаждения вдоль проволочного образца TiNi, составляет 0,220  $\pm$  0,009 мB, что хорошо согласуется с рассчитанным по формулам (1–10) значением 0,23 мB.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные выражения позволяют рассчитать величину термокинетической ЭДС в сплавах TiNi, инициированной прямым фазовым переходом, значения которой хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Предложенную в работе методику расчета можно применять для нахождения величины термокинетической ЭДС, инициированной фазовыми переходами в однородном TiNi проводнике, которую в свою очередь можно использовать для изучения факторов, влияющих на ее величину.

### ЛИТЕРАТУРА

- Фурмаков Е.Ф. Электрический ток, вызванный движением поверхности раздела фаз в металле // Фундаментальные проблемы естествознания. СПб., 1999. Т. 1. Вып. 21. С. 377-378.
- 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.
- Rubanik V.V., Rubanik V.V. Jr., Petrova-Burkina O.A. Peculiarities of thermoelectric force behavior in nikelide titane under unsteady heating // Materials Science Forum. Saint-Petersburg, 2013. V. 738-739. P. 292-296.
- Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Лесота А.В. Термоэлектрические явления при прямом фазовом превращении в ТіNi сплаве // Сплавы с ЭПФ: свойства, технологии, перспективы: сборник тезисов междунар. науч. конф. Витебск, 2014. С. 33-35.
- Anatychuk L.I., Bulat L.P. Thermoelectric Phenomena under Large Temperature Gradients, Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials. New York, London, Tokyo: CRC Press, 2005. Chapter 3. 930 p.
- Golestaneh A.A. Martensitic phase transformation in shape-memory alloys, International Conference Martensitic on Transformation. Massachusetts, 1979.
- 7. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ, 2006. 296 с.
- Кузнецов А.В. Методы математической физики. Ярославль: Яросл. гос. ун-т, 2004. 200 с.

- 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.
- Зейти Ф. Современная теория твердого тела. М.: Изд-во техникотеоретической литературы, 1949. С. 201- 210.
- Кулькова С.Е., Валуйский 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. Зейти Ф. Современная теория твердого тела. М.: Изд-во техникотеоретической литературы, 1949. С. 201-210.
- Лохов В.А., Няшин Ю.И., Кучумов А.Г. Сплавы с памятью формы: применение в медицине. Обзор моделей, описывающих их поведение // Российский журнал биомеханики. Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2007. Т. 11. № 3. С.9-27.

Поступила в редакцию 12 февраля 2015 г.

Rubanik V.V., Rubanik V.V. Jr., Lesota A.V. THERMO-KINETIC EMF IN TINI ALLOY UNDER INITIATING DI-RECT PHASE TRANSITION

The results of investigations of the occurrence of the thermokinetic electro-moving force (EMF) under the direct phase transformation interval upon unsteady cooling in the nikelid titanium alloy and the calculation of induced thermokinetic EMF are presented.

*Key words*: thermokinetic EMF; nikelid titanium; cooling; phase transition.

Рубаник Василий Васильевич, Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, г. Витебск, Республика Беларусь, доктор технических наук, профессор, директор, e-mail: ita@vitebsk.by

Rubanik Vasily Vasilievich, Institute of Technical Acoustics of National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Republic of Belarus, Doctor of Technics, Professor, Director, e-mail: ita@vitebsk.by

Рубаник Василий Васильевич мл., Витебский государственный технологический университет, г. Витебск, Республика Беларусь, кандидат физико-математических наук, доцент, зав. кафедрой «Физика и техническая механика», e-mail: ita@vitebsk.by

Rubanik Vasily Vasilievich Junior, Vitebsk State Technological University, Vitebsk, Republic of Belarus, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Head of "Physics and Technical Mechanics" Department, e-mail: ita@vitebsk.by

Лесота Анна Викторовна, Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, г. Витебск, Республика Беларусь, магистрант по направлению подготовки «Машиностроение и машиноведение», младший научный сотрудник лаборатории физики металлов, e-mail: ita@vitebsk.by

Lesota Anna Viktorovna, Institute of Technical Acoustics of National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Republic of Belarus, Postgraduate on "Machine-building and Machine Studies", Junior Scientific Worker of Physics of Metals Department, e-mail: ita@vitebsk.by