

УДК 539.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНОГО ПОТЕНЦИАЛА ГИББСА

А. А. Мовчан, Ньюнт Со*

Институт прикладной механики РАН, 119991 Москва

* Московский государственный авиационный институт, 125993 Москва

E-mail: movchan47@mail.ru

Установлены условия выполнения диссипативного неравенства в случае, если потенциал Гиббса сплава с памятью формы (СПФ) считается аддитивным. Получена зависимость эффективной теплоемкости СПФ от температуры, напряжений и их скорости при прямых и обратных термоупругих мартенситных превращениях. Решена связанная одномерная задача о прямом и обратном превращении в стержне из СПФ.

Ключевые слова: сплав с памятью формы, аддитивный потенциал Гиббса, диссипативное неравенство.

Описанию механических явлений, характерных для сплавов с памятью формы (СПФ), с позиций рациональной термодинамики посвящены работы [1–3]. Обычно предполагается, что термодинамический потенциал СПФ, представляющего собой двухфазную среду, состоит из двух частей: аддитивной и неаддитивной. В различных работах считается, что неаддитивная часть (так называемая энергия взаимодействия фаз, энергия смешивания и т. п.) имеет различные свойства, как правило, противоречащие друг другу. В этих работах неаддитивная часть определяется по формулам, не имеющим достаточного обоснования. В данной работе исследуется возможность термодинамического описания поведения СПФ без неаддитивных добавок к потенциалу Гиббса. В большинстве работ, посвященных описанию термомеханического поведения СПФ, принимаются те или иные априорные гипотезы относительно величин диссипации или скорости диссипации в этих материалах. В предлагаемой модели такие гипотезы не используются.

Для СПФ, состоящего из аустенитной и мартенситной фаз, диссипативное неравенство имеет вид [2]

$$D = T \left(\rho \dot{S} + \left(\frac{q_i}{T} \right)_{,i} \right) = -\rho \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} + S \right) \dot{T} - \left(\rho \frac{\partial \psi}{\partial \sigma_{ij}} + \varepsilon_{ij}^{eT} \right) \dot{\sigma}_{ij} + \\ + \sigma'_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^{ph} - \rho \frac{\partial \psi}{\partial q} \dot{q} - \frac{q_i T_{,i}}{T} \geq 0. \quad (1)$$

Здесь D , ψ — скорость диссипации и потенциал Гиббса, полученный из выражения для свободной энергии преобразованием Лежандра с использованием термоупругих деформаций ε_{ij}^{eT} ; S — энтропия; T , ρ — абсолютная температура и плотность; q — объемная доля мартенситной фазы; σ_{ij} , ε_{ij}^{ph} — макроскопические напряжения и фазовые деформации; q_i —

компоненты вектора теплового потока; штрихом обозначены компоненты девиатора; нижний индекс после запятой обозначает производную по соответствующей координате.

Потенциал Гиббса для аустенитно-мартенситной среды принимается в виде $\psi = q\psi_1 + (1 - q)\psi_2$, где

$$\psi_m = -\frac{\sigma_{kk}^2}{6K_m\rho} - \frac{\sigma'_{ij}\sigma'_{ij}}{4G_m\rho} - \frac{\alpha\sigma_{kk}}{\rho}(T - T_0) + C_\sigma\left(T - T_0 - T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right) - S_{0m}T + U_{0m} \quad (2)$$

есть потенциалы Гиббса для мартенсита ($m = 1$) и аустенита ($m = 2$); K_m, G_m — утроенные объемный и сдвиговой модули; S_{0m}, U_{0m} — плотности энтропии и внутренней энергии в ненагруженном состоянии при отсчетной температуре T_0 ; α — коэффициент температурного расширения; C_σ — теплоемкость при постоянных напряжениях. В результате для ψ получается выражение вида (2), в котором у всех величин с индексом m его необходимо опустить:

$$\begin{aligned} S_0 &= S_{02} - q\Delta S_0, & U_0 &= U_{02} - q\Delta U_0, \\ \Delta S_0 &= S_{02} - S_{01} > 0, & \Delta U_0 &= U_{02} - U_{01} > 0. \end{aligned}$$

Полагая первые два слагаемые правой части (1) равными нулю, можно получить определяющие соотношения для энтропии

$$S = \alpha\sigma_{kk}/\rho + C_\sigma \ln(T/T_0) + S_0, \quad (3)$$

упругих и температурных деформаций. Принимая для вектора теплового потока закон Фурье

$$q_i = -k_q T_{,i}, \quad (4)$$

где k_q — коэффициент теплопроводности, считающийся одинаковым для аустенитной и мартенситной фаз, можно обеспечить неотрицательность последнего слагаемого в правой части (1). В результате получаем следующую формулировку “механической” части диссипативного неравенства:

$$\begin{aligned} D_1 &= \sigma'_{ij}\dot{\varepsilon}_{ij}^{ph} + (\rho(\Delta U_0 - T\Delta S_0) + Z(\sigma))\dot{q} \geq 0, \\ Z(\sigma) &= \frac{\Delta K \sigma_{kk}^2}{6K_1 K_2} + \frac{\Delta G \sigma_i^2}{6G_1 G_2}, \quad \Delta K = K_2 - K_1, \quad \Delta G = G_2 - G_1, \quad D = D_1 - \frac{T_{,i} q_i}{T}. \end{aligned} \quad (5)$$

Пусть прямое мартенситное превращение из аустенитного состояния и обратный переход происходят в отсутствие макроскопических напряжений. В таких процессах макроскопические фазовые деформации формы равны нулю [4] и неравенство (5) можно записать в виде

$$\Delta S_0(T^* - T)\dot{q} \geq 0, \quad T^* = \Delta U_0/\Delta S_0, \quad (6)$$

где T^* — температура термодинамического равновесия фаз. Согласно (6) прямое превращение ($\dot{q} > 0, \dot{T} < 0$) может происходить только при температурах ниже температуры термодинамического равновесия, а обратное ($\dot{q} < 0, \dot{T} > 0$) — при температурах выше температуры термодинамического равновесия. Поэтому при термоупругих мартенситных превращениях в свободном от макроскопических напряжений состоянии диссипативное неравенство выполняется, если справедливо двустороннее неравенство

$$M_s^0 \leq T^* \leq A_s^0, \quad (7)$$

где M_s^0, A_s^0 — температуры начала прямого и обратного мартенситного превращения ненагруженного материала соответственно.

Предполагается, что при прямом и обратном превращениях под действием макроскопических напряжений скорость фазовой деформации удовлетворяет определяющим соотношениям

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{ph} = c_0 \sigma'_{ij} \dot{q}, \quad \dot{\varepsilon}_{ij}^{ph} = \varepsilon_{ij}^{ph0} \dot{q}/q_0, \quad (8)$$

являющимся частным случаем более общих определяющих уравнений, предложенных в [5]. Здесь ε_{ij}^{ph0} , q_0 — величины ε_{ij}^{ph} и q в начале рассматриваемого этапа обратного превращения. Подставляя (8) в (5), получаем

$$2c_0 \sigma_i^2/3 + \rho(\Delta U_0 - T\Delta S_0) + Z(\sigma) \geq 0, \quad \sigma'_{ij} \varepsilon_{ij}^{ph0}/q_0 + \rho(\Delta U_0 - T\Delta S_0) + Z(\sigma) \leq 0. \quad (9)$$

Пусть температуры M_s^σ , A_s^σ начала прямого и обратного превращений при наличии напряжений определяются по формулам

$$M_s^\sigma = M_s^0 + k\sigma_i + \frac{\Delta K \sigma_{kk}^2}{6K_1 K_2 \rho \Delta S_0}, \quad A_s^\sigma = A_s^0 + \frac{\sigma'_{ij} \varepsilon_{ij}^{ph0}}{\rho \Delta S_0 q_0} + \frac{Z(\sigma)}{\rho \Delta S_0}. \quad (10)$$

Учитывая (10), а также то, что при прямом превращении $T < M_s^\sigma$, а при обратном $T > A_s^\sigma$, из неравенства (9) получаем

$$2c_1 \sigma_i^2/3 - \rho \Delta S_0 k \sigma_i + \rho(\Delta U_0 - M_s^0 \Delta S_0) \geq 0, \quad c_1 = c_0 + \Delta G/(4G_1 G_2); \quad (11)$$

$$\rho(\Delta U_0 - A_s^0 \Delta S_0) \leq 0. \quad (12)$$

Неравенство (11) справедливо для всех неотрицательных значений σ_i в случае выполнения первого неравенства в (7) и ограничения сверху на величину энтропии перехода ΔS_0 :

$$\Delta S_0 \leq 4\Delta U_0/(2M_s^0 + \sqrt{4(M_s^0)^2 + 6\rho \Delta U_0 k^2/c_1}). \quad (13)$$

Условие (13) можно записать в виде

$$T^* - M_s^0 \geq \Delta T_{\min} = (\sqrt{(M_s^0)^2 + 3\rho \Delta U_0 k^2/(2c_1)} - M_s^0)/2. \quad (14)$$

Согласно (14) прямое превращение ненагруженного материала не может начаться непосредственно при достижении понижающейся температурой значения температуры термодинамического равновесия T^* . Сначала должно произойти некоторое “переохлаждение”, нижняя граница которого определяется величиной ΔT_{\min} , возрастающей с увеличением количества латентного тепла ΔU_0 . Неравенство (12) выполняется, если справедливо второе неравенство в (7). Следовательно, в отличие от случая прямого превращения условие неотрицательности скорости диссипации при обратном превращении нагруженного материала означает, что для начала обратного превращения в ненагруженном материале “перегрев” не требуется. Обратное превращение может начинаться в тот момент, когда повышающаяся температура достигает значения температуры термодинамического равновесия T^* .

В таблице приведены экспериментальные данные [3] для трех СПФ, а также вычисленные по этим данным значения k , c_0 , $T^* - M_s^0$, ΔT_{\min} . Из таблицы следует, что для

Сплав	M_s^0 , К	A_s^0 , К	ΔU_0 , Дж/кг	ΔS_0 , Дж/(кг·К)	T^* , К	k , К/МПа	c_0 , МПа ⁻¹	$T^* - M_s^0$, К	ΔT_{\min} , К
TiNiCu	324	341	38 245	113,71	336,3	0,11	0,000 32	12,3	10,5
Ti — 48,7 % Ni	338	360	35 931	102,50	350,5	0,10	0,000 24	12,5	10,0
Ti — 51,5 % Ni	160	215	10 179	52,85	192,6	0,19	0,000 28	33,0	18,0

всех указанных материалов выполнены условия диссипативных неравенств (7), (14). Не нарушено также ограничение (13) на величину энтропии перехода.

Согласно (1) и последней формуле в (5) имеем

$$D_1 = T\rho\dot{S} + q_{i,i}. \quad (15)$$

Подставляя в (15) выражения (4), (5), а также продифференцированную по времени формулу (3), получим

$$k_q\Delta T = \rho C_\sigma \dot{T} + T\alpha\dot{\sigma}_{kk} - \sigma'_{ij}\dot{\varepsilon}_{ij}^{ph} - (\rho\Delta U_0 + Z(\sigma))\dot{q}. \quad (16)$$

Если фазовые переходы происходят в отсутствие макроскопических напряжений, то из (16) следует

$$A(T) = \frac{\dot{Q}}{\dot{T}} = C_\sigma - \Delta U_0 \frac{dq}{dT}. \quad (17)$$

Здесь $A(T)$ — функция, пропорциональная функции, соответствующей экспериментальной зависимости дифференциальной сканирующей калориметрии образцов из СПФ при фазовых превращениях. Таким образом, в рамках модели с аддитивным потенциалом Гиббса существует вполне определенная зависимость (17) между формой кривых дифференциальной сканирующей калориметрии и диаграммой перехода в отсутствие напряжений, что позволяет получать диаграмму перехода из экспериментов.

При наличии меняющихся напряжений соотношение (16) с учетом (8) можно записать в виде

$$k_q\Delta T = \rho C^*\dot{T} + \varphi(\sigma, \dot{\sigma}, T), \quad C^* = C_\sigma + \chi(\sigma, T), \quad (18)$$

причем в случае прямого превращения

$$\chi(\sigma, T) = \frac{2c_0\sigma_i^2/3 + \rho\Delta U_0 + Z(\sigma)}{\rho(M_s^0 - M_f^0)} f'\left(\frac{M_s^\sigma - T}{M_s^0 - M_f^0}\right),$$

$$\varphi(\sigma, \dot{\sigma}, T) = T\alpha\dot{\sigma}_{kk} - \chi(\sigma, T)\left(\rho k\dot{\sigma}_i + \frac{\Delta K \sigma_{mm}\dot{\sigma}_{kk}}{3\Delta S_0 K_1 K_2}\right),$$

а в случае обратного превращения

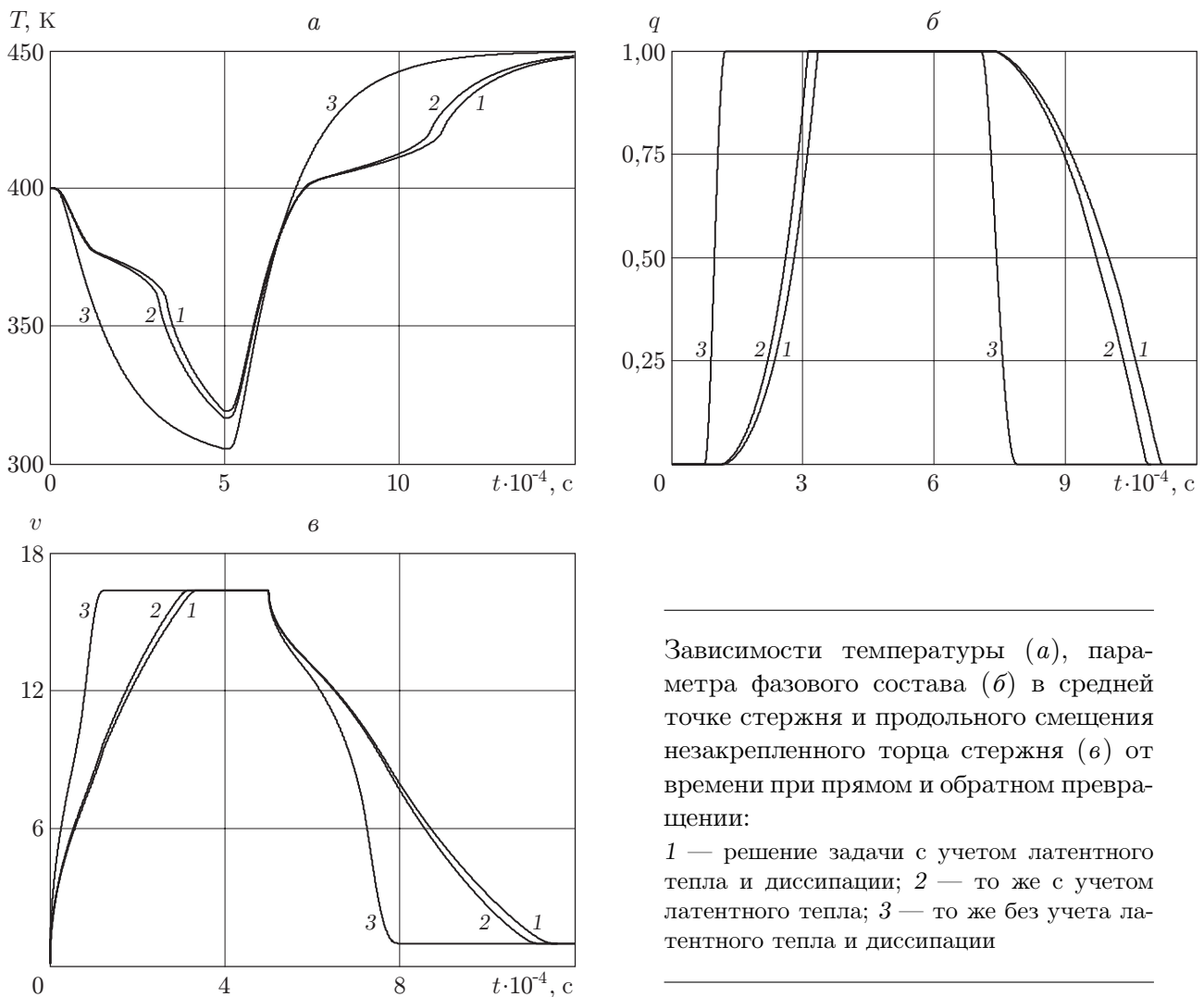
$$\chi(\sigma, T) = \frac{\sigma'_{ij}\varepsilon_{ij}^{ph0}/q_0 + \rho\Delta U_0 + Z(\sigma)}{\rho(A_f^0 - A_s^0)} f'\left(\frac{A_f^\sigma - T}{A_f^0 - A_s^0}\right),$$

$$\varphi(\sigma, \dot{\sigma}, T) = T\alpha\dot{\sigma}_{kk} - \frac{\chi(\sigma, T)}{3\Delta S_0} \left(\frac{3\varepsilon_{ij}^{ph0}\dot{\sigma}'_{ij}}{q_0} + \frac{\dot{\sigma}_{kk}\sigma_{mm}\Delta K}{K_1 K_2} + \frac{\dot{\sigma}_i\sigma_i\Delta G}{G_1 G_2}\right).$$

Функция $q = f(t)$ — зависимость параметра фазового состава от приведенной температуры t (в случае прямого превращения $t = (M_s^0 - T)/(M_s^0 - M_f^0)$, в случае обратного превращения $t = (A_f^0 - T)/(A_f^0 - A_s^0)$), $f' = df/dt$. В случае фазовых переходов, происходящих под действием постоянных напряжений, в уравнении (18) необходимо положить $\varphi = 0$.

С использованием уравнений (18), (8), закона Гука для упругих деформаций и линейных выражений деформаций через смещения в случае прямого и обратного превращений, происходящих под действием постоянных напряжений $\sigma^+ = \sigma^- = 400$ МПа (одноосное растяжение), численно решена связная одномерная задача о деформированном, фазовом и температурном состоянии стержня из СПФ единичной длины с постоянным сечением,

один торец которого не может смещаться в продольном направлении, а к другому приложена постоянная растягивающая нагрузка. Боковые поверхности стержня свободны от напряжений и теплоизолированы, а теплообмен происходит только на торцах. Первоначально температура во всех точках стержня одинакова ($T(0, x) = 400$ К) и превышает температуру начала прямого мартенситного превращения $M_s^\sigma = 393$ К. На торцах стержня в случае охлаждения и соответствующего прямого превращения задана равномерно распределенная по поверхности торцов и постоянная во времени температура $T(t, 0) = T(t, 1) = 300$ К, более низкая, чем температура окончания прямого превращения $M_f^\sigma = 373$ К. При переходе к нагреву температура торцов скачкообразно увеличивается до значения $T(t, 0) = T(t, 1) = 450$ К, превышающего температуру окончания обратного превращения $A_f^\sigma = 423$ К. Прямое превращение происходит до момента времени $t_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ с. В качестве начального условия в задаче об обратном превращении используется распределение температуры, полученное при $t = t_1$ из решения задачи о прямом превращении. Для постоянного материала были приняты значения $c_0 = 0,000 283$ МПа $^{-1}$, $k = 0,2$ К/МПа. Решение получено с использованием кусочно-квадратичной аппроксимации диаграммы перехода



Зависимости температуры (а), параметра фазового состава (б) в средней точке стержня и продольного смещения незакрепленного торца стержня (в) от времени при прямом и обратном превращении:

1 — решение задачи с учетом латентного тепла и диссипации; 2 — то же с учетом латентного тепла; 3 — то же без учета латентного тепла и диссипации

$$f(t) = \begin{cases} 2t^2, & 0 \leq t \leq 1/2, \\ 1 - 2(t - 1)^2, & 1/2 \leq t \leq 1, \end{cases}$$

соответствующей кусочно-линейной аппроксимации кривой дифференциальной сканирующей калориметрии, как это следует из (17).

На рисунке приведены зависимости от времени температуры, параметра фазового состава в средней точке стержня и безразмерного параметра $v = E_2 u / (L\sigma)$ продольного смещения $u = u(t, 1)$ правого незакрепленного торца стержня. Из рисунка следует, что неучет латентного тепла приводит к существенному изменению решения задачи. Пренебрежение диссипацией также может привести к существенным ошибкам.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Leclercq S., Lexcellent C.** A general macroscopic description of the thermomechanical behavior of shape memory alloys // J. Mech. Phys. Solids. 1996. V. 44, N 6. P. 953–980.
2. **Boyd J. G., Lagoudas D. C.** A thermodynamic constitutive model for shape memory materials. 1. The monolithic shape memory alloy // Intern. J. Plasticity. 1996. V. 12, N 6. P. 805–842.
3. **Gabry B., Lexcellent C., No V. H., Miyasaki S.** Thermodynamic modeling of the recovery strains of sputtered-deposited shape memory alloys Ti–Ni and Ti–Ni–Cu thin films // Thin Solid Films. 2000. V. 372, N 1/2. P. 118–133.
4. **Лихачев В. А., Малинин В. Г.** Структурно-аналитическая теория прочности. СПб.: Наука. С.-Петербург. отд-ние, 1993.
5. **Мовчан А. А.** Выбор аппроксимации диаграммы перехода и модели исчезновения кристаллов мартенсита для сплавов с памятью формы // ПМТФ. 1995. Т. 36, № 2. С. 173–181.

*Поступила в редакцию 5/IV 2004 г.,
в окончательном варианте — 11/V 2005 г.*
