

УДК 53.09

## ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ ЭДС В МЕДИЦИНСКОМ СПЛАВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА Ti-50,8at.%Ni

**А. В. ЛЕСОТА**

аспирант

Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск

**В. В. РУБАНИК**

доктор технических наук, член-корреспондент НАН Беларуси

Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск

**В. В. РУБАНИК МЛАД.**

доктор технических наук

Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск

*В статье установлено, что величина наводимой термокинетической ЭДС в медицинском сплаве Ti-50,8at.% Ni не зависит от скорости движения зоны охлаждения в диапазоне от 5 до 40 мм/с и от термоциклирования (вплоть до 70 термоциклов), в то время как заданная деформация не линейно снижает ее величину. При прохождении зоной охлаждения пластически деформированного участка наблюдается увеличение и последующее снижение величины термокинетической ЭДС.*

*На основании результатов данных исследований разработан метод и устройство определения неоднородных участков протяженных TiNi изделий, находящихся в аустенитном фазовом состоянии.*

**Ключевые слова:** TiNi сплавы, термокинетическая ЭДС, прямое фазовое превращение, пластическая деформация.

### Введение

Термоэлектрические явления возможны как в разнородных материалах (эффекты Пельтье, Зеебека, Томсона), так и в однородных металлах (эффект Бенедикса) [1, 2]. Примером возникновения движущей силы ЭДС в однородных материалах служит наведение термокинетической ЭДС, при перемещении локальной зоны нагрева вдоль проволочного железного образца или вольфрамовой пленки [3], при этом обязательным условием возникновения такого рода ЭДС является реализация фазового превращения в локальной зоне нагрева. Например, в результате инициирования аллотропных фазовых превращений в железе при температуре 700-800°C. 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 [4], так и при перемещении локального участка охлаждения [5]. При этом нагрев в локальной зоне проводника инициирует обратный фазовый переход ( $T \geq A_k$ ), а охлаждение – прямой ( $T \leq M_k$ ). Однако остается не изученным вопрос о влиянии пластической деформации на величину термокинетической ЭДС, а также условий наведения данной ЭДС (скорость движения зоны охлаждения, термоциклирование, пластическая деформация) на ее величину.

### Основная часть

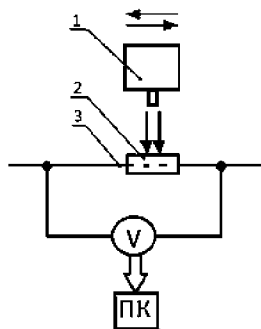
Исследования по изучению влияния пластической деформации, а также условий наведения данной ЭДС на ее значение проводили на проволочных образцах Ti-50,8at.%Ni, отожженных 700°C на воздухе. TiNi образцы длиной 420 мм закрепляли на специальной установке, позволяющей

© Лесота А. В., 2018

© Рубаник В. В., 2018

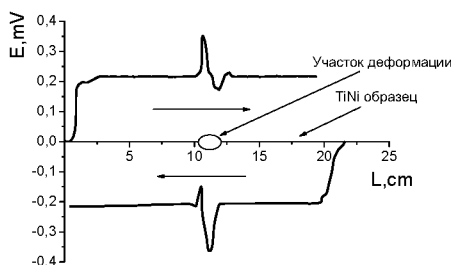
© Рубаник В. В., 2018

перемещать зону охлаждения с постоянной скоростью 0,4 см/с, в которой инициировался прямой фазовый переход из аустенита в мартенсит ( $A \rightarrow M$ ). Перемещение зоны охлаждения осуществляли последовательно в противоположных направлениях. Места контакта образца с подводными проводами термоизолировали, сигнал с милливольтметра выводили на персональный компьютер (рис. 1) [6].



**Рис. 1.** Схема измерительной установки: 1 – устройство охлаждения; 2 – зона охлаждения; 3 – проволоочный TiNi образец

Для изучения влияния пластической деформации на величину термокинетической ЭДС, TiNi образец предварительно локально деформировали изгибом, через цилиндрическую оправку диаметром 1,5 мм. При прохождении зоной охлаждения места деформации значение термокинетической ЭДС резко возрастает до 0,37 мВ с последующим уменьшением до 0,17 мВ, после прохождения участка деформации ЭДС возвращается к прежнему уровню  $\approx 0,2$  мВ и стабилизируется (рис. 2). При этом увеличение количества деформированных участков не меняет кинетику процесса на каждом из них.



**Рис. 2.** Распределение термокинетической ЭДС вдоль TiNi образца, содержащего участок деформации. Стрелками указано направление движения зоны охлаждения

Резкое увеличение термокинетической ЭДС в месте деформации связано с тем, что при деформировании материала возникают различного рода дефекты (дислокации, мартенситный наклеп и т. д.), которые влияют на электрические свойства материала, что как следствие изменяет величину наводимой термокинетической ЭДС.

Для изучения влияния степени пластической деформации на изменения термокинетической ЭДС образцы никелида титана локально деформировали изгибом через оправки различного диаметра, таким образом, задавая в месте изгиба разную по величине деформацию.

Как видно (рис. 3), при увеличении величины пластической деформации проволоочного TiNi образца увеличивается и величина изменения термокинетической ЭДС.

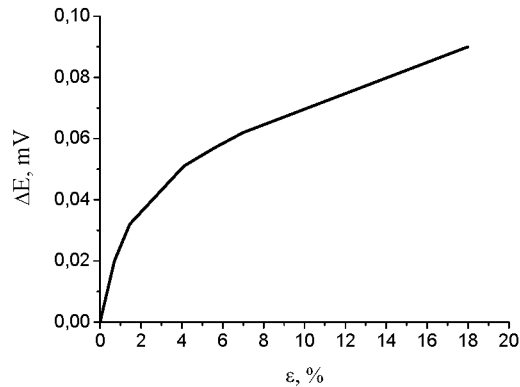


Рис. 3. Зависимость величины изменения термокинетической ЭДС от степени пластической деформации изгибом

Было выдвинуто предположение, что величина термокинетической ЭДС при увеличении локальной деформации будет увеличиваться до определенного значения, после чего она стабилизируется. Для подтверждения данного предположения был проведен эксперимент, в котором проволоочный образец никелида титана локально деформировали изгибом через оправку и разгибали, механическое циклирование повторяли 20 раз на оправках различного диаметра (рис. 4). При этом степень единичной деформации ( $\varepsilon$ ) при изгибе определяли как  $\varepsilon = \frac{d_{\text{пр.}}}{D_{\text{опр.}}} \cdot 100\%$ , где  $d_{\text{пр.}}$  – диаметр проволоочного образца,  $D_{\text{опр.}}$  – диаметр цилиндрической оправки.

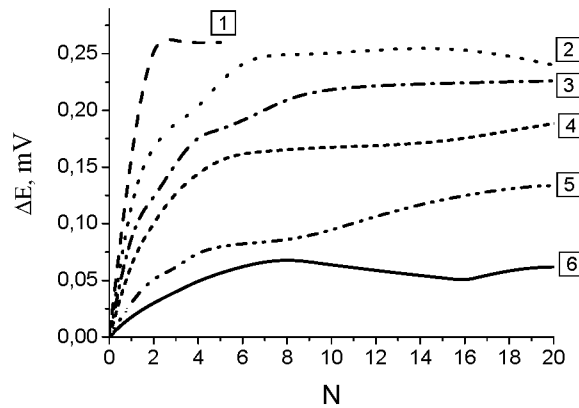


Рис. 4. Зависимость изменения величины ЭДС от количества циклов при механическом циклировании через оправки диаметром:  
 1) 1,1 мм (31%); 2) 2,61 мм (13,4%); 3) 3,5 мм (10%); 4) 4,9 мм (7,1%);  
 5) 6,8 мм (5,1%); 6) 12 мм (2,9%)

По данным, полученным в результате эксперимента, для механического циклирования через оправку 12 мм (единичная деформация 2,9%) можно констатировать, что с увеличением количества циклов значение изменения термокинетической ЭДС ( $\Delta E$ ) увеличивается до 0,05 мВ, после чего происходит ее насыщение. При дальнейшем механическом циклировании величина термокинетической ЭДС стабилизируется. Данная зависимость наблюдается при механическом циклировании проволоочных образцов через оправки и других диаметров, т. е. для различной степени деформации.

Также стоит отметить наличие зависимости между величиной изменения термокинетической ЭДС и задаваемой деформацией в первом цикле. Так при задании деформации 2,9 % величина

изменения наводимой термокинетической ЭДС составляет 0,02 мВ, а при деформации 5,1% – 0,05 мВ. При последующем увеличении степени деформации, величина термокинетической ЭДС увеличивается. Таким образом, при увеличении значения задаваемой единичной деформации в первом цикле, увеличивается величина изменения термокинетической ЭДС.

Также можно отметить зависимость между величиной деформации при механическом циклировании и уровнем насыщения термокинетической ЭДС. Так при механическом циклировании через оправку 12 мм (задаваемая деформация в первом цикле 2,9%) величина термокинетической ЭДС стабилизируется при значениях 0,07 мВ, в то время как при механическом циклировании через оправку 6,8 мм (величина единичной деформации 5,1%) величина насыщения ЭДС достигает 0,12 мВ. То есть чем больше значение задаваемой единичной деформации при механическом циклировании, тем больше величина насыщения ЭДС.

При исследовании факторов, влияющих на величину наводимой термокинетической ЭДС, рассматривались такие факторы, как скорость движения зоны охлаждения, термоциклирование и деформация TiNi образца.

При проведении исследований влияния скорости движения зоны охлаждения на величину термокинетической ЭДС локальную зону охлаждения перемещали вдоль образца в диапазоне скоростей от 5 мм/с до 40 мм/с.

Независимость величины термокинетической ЭДС в сплавах TiNi от скорости движения зоны охлаждения (рис. 5), в отличие от результатов работ [3], объясняется тем, что при мартенситном превращении в никелиде титана не обнаруживаются признаки термически активируемой кинетики, процесс является существенно неаррениусовским [7]. Это приводит к тому, что доля мартенситной фазы оказывается однозначной функцией температуры и не зависит от скорости охлаждения в широком интервале значений этих скоростей.

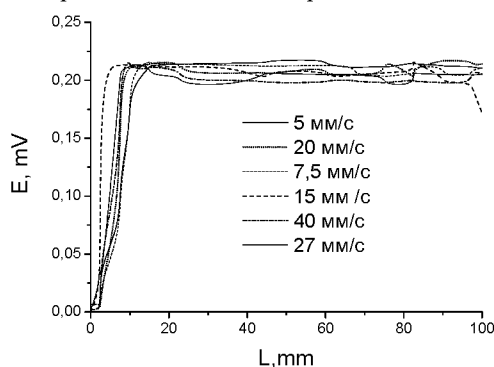
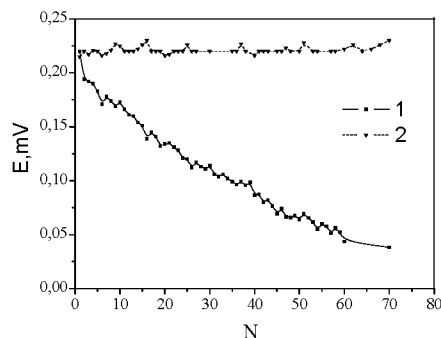


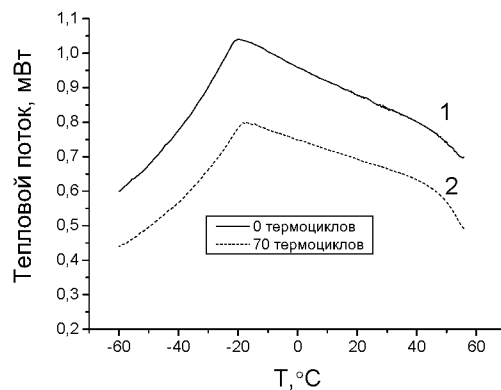
Рис. 5. Распределения термокинетической ЭДС по длине TiNi образца, при различных скоростях перемещения зоны охлаждения

Известно [8], что при термоциклировании сплава никелида титана эквиатомного состава, после каждого термоцикла, значение термокинетической ЭДС падает, и уже после 70-го цикла как таковой термокинетической ЭДС не наблюдается. Представляло интерес изучить подобное явление в проволочных образцах медицинского сплава Ti-50,8at.% Ni, находящихся в аустенитном фазовом состоянии при комнатной температуре, для этого в данных образцах наведение термокинетической ЭДС в результате перемещения зоны охлаждения вдоль TiNi образца повторяли 70 раз, фактически подвергая материал термоциклированию и измеряли величину наводимой термокинетической ЭДС. В процессе проведения исследования установлено, что термоциклирование медицинского сплава Ti-50,8at.% Ni в отличие от эквиатомного Ti-50at.% Ni, на величину термокинетической ЭДС не влияет (рис. 6).



**Рис. 6.** Изменение термокинетической ЭДС при термоциклировании: 1) сплава эквиаомного состава Ti-50at.%Ni; 2) медицинского сплава Ti-50,8at.% Ni

Данное поведение Ti-50at.%Ni образцов при термоциклировании объясняется тем, что характеристические температуры в данном сплаве при термоциклировании уменьшаются в среднем на 20-25°C. При этом для исследуемого эквиаомного сплава температура окончания прямого фазового перехода  $M_s$  становится ниже комнатной, т. е. материал при охлаждении не переходит полностью в мартенситное состояние. Таким образом, в данном образце при термоциклировании не происходит полного фазового превращения, как прямого ( $A \rightarrow M$ ) при остывании образца, так и обратного при последующем нагреве ( $M \rightarrow A$ ), что как следствие приводит к уменьшению и последующему исчезновению термокинетической ЭДС. В случае термоциклирования медицинского сплава Ti-50,8at.% характеристические температуры прямого фазового превращения не изменяются (рис. 7) и как следствия величина наводимой термокинетической ЭДС не зависит от термоциклирования в широком диапазоне количества термоциклов.



**Рис. 7.** Калориметрические кривые сплава Ti-50,8at.%Ni: 1) после отжига; 2) после 70 термоциклов, через температуры прямого фазового превращения

В данной работе также проводили исследования влияния предварительной деформации TiNi образца на наводимую в нем термокинетическую ЭДС. Для изучения данного влияния провололочные Ti-50,8at.%Ni образцы жестко фиксировали в испытательной машине ИП 5158-5 и растягивали на определенную длину, таким образом, задавая образцу разную по величине деформацию, после чего в образце наводили термокинетическую ЭДС. Установлено, что чем больше деформация, тем меньше значение наводимой термокинетической ЭДС (величина ЭДС уменьшается от 0,15 мВ до 0, при увеличении деформации до 10%).

Как видно (рис. 8), зависимость термокинетической ЭДС от деформации не линейна и ее можно разделить на три участка с разными наклонами кривой: на первом участке деформация,

находится в диапазоне от 1-2% (рис. 9), что соответствует сверхупругому состоянию проволоочного TiNi образца; на втором участке деформация составляет 2,5-6,5%, данный участок соответствует фазовому пределу текучести, в образце происходит образование мартенсита деформации; на третьем участке деформация составляет более 7%, что свидетельствует о развитии пластической деформации.

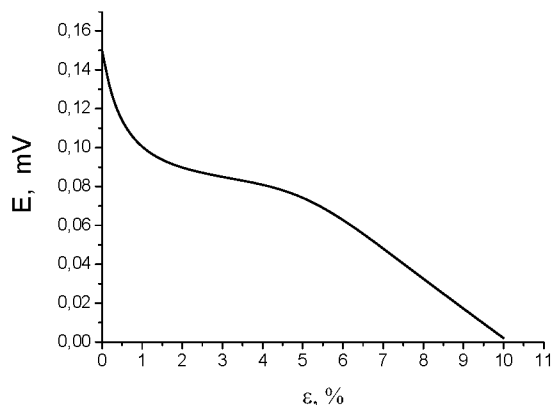


Рис. 8. Зависимость наведенной термокинетической ЭДС от степени деформации

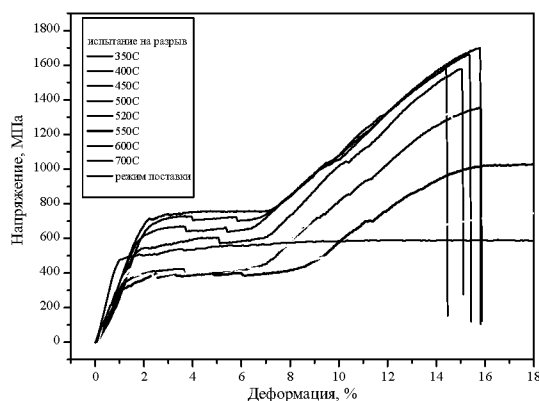


Рис. 9. Диаграммы деформирования сплава Ti-50.8 ат.%Ni для разных температур отжига

Таким образом, уменьшение величины термокинетической ЭДС от степени предварительной деформации не линейно и определяется процессами, протекающими для данной деформации в TiNi образце.

На основании результатов данных исследований предложен метод и устройство определения неоднородных участков протяженных изделий TiNi, находящихся при комнатной температуре в аустенитном фазовом состоянии. Метод определения неоднородных деформационных участков заключается в протягивании протяженного TiNi изделия с постоянной скоростью через устройство, в котором оно локально подвергается охлаждению ниже температуры перехода материала в мартенситное состояние, с непрерывным измерением термокинетической ЭДС, возникающей в проволоочном изделии. В случае существования неоднородных участков наблюдается резкий скачок значения термокинетической ЭДС. Таким образом, по изменению термокинетической ЭДС определяются участки изделия, несоответствующие по физическим свойствам, и подлежат выбраковке. Устройство, реализующее предложенный способ контроля (рис. 10), состоит из подающего и принимающего блоков 1 и 7, термостатной камеры 4 и вольтметра 3 с двумя роликовыми контактами 2 и 5, соединяющими с протяженным изделием из никелида титана 6.

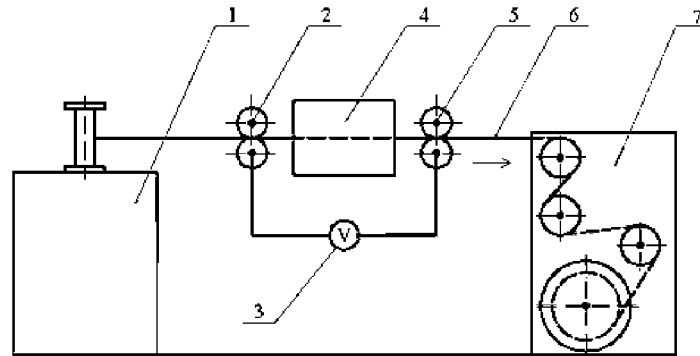


Рис. 10. Устройство контроля качества протяженных изделий из никелида титана

Преимуществом предложенного способа и устройства контроля однородности протяженных TiNi изделий перед существующими аналогами [9, 10] является: снижение технологической трудоемкости и энергоемкости (существующие аналоги имеют ряд термостатных камер, в то время как предложенное устройство – одну); повышение точности контроля качества изделия, например точность определения дефектных участков, отличающихся свойствами от заданных.

#### Заключение

Наведение термокинетической ЭДС в никелиде титана обусловлено протеканием термоупругих фазовых превращений в зоне температурного воздействия, и, как следствие, возникновении контактной разности потенциалов на участках, находящихся в двухфазном состоянии. Величина наводимой термокинетической ЭДС в медицинском сплаве Ti-50,8at.% Ni не зависит от скорости движения зоны охлаждения в диапазоне от 5–40 мм/с и от тероциклирования (вплоть до 70 термоциклов), в то время как деформация TiNi образца не линейно снижает ее величину (вплоть до  $\approx 0$  мВ при  $\varepsilon = 10\%$ ).

При прохождении зоной охлаждения пластически деформированного участка наблюдается увеличение и последующее снижение величины термокинетической ЭДС, после прохождения участка деформирования ЭДС возвращается к прежнему уровню и стабилизируется, при этом, чем больше степень пластической деформации, тем больше изменения величины термокинетической ЭДС. При механическом циклировании изгибом проволоочных TiNi образцов с разной степенью деформации величина изменения термокинетической ЭДС растет до определенного значения, после чего стабилизируется.

На основании результатов данных исследований разработан метод и устройство определения неоднородных участков протяженных TiNi изделий, находящихся в аустенитном фазовом состоянии.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. **Benedicks, C.** Tetziger Stand grundlegenden Keuntrisse der Thermoelektrizität. Erg. Exact. Naturwiss., 1929. – Bd.8. – P. 26–67.
2. Thermoelectric Phenomena under Large Temperature Gradients / L. I. Anatychuk, L. P. Bulat // Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials, CRC Press: New York, London, Tokyo, 2005. – Chapter 3.
3. **Фурмаков, Е. Ф.** Датчик термокинетической ЭДС / Е.Ф. Фурмаков // Сборник тезисов одиннадцатой Международной конференции “Крым 2004”. – Судак, 2004. – С. 11–12.
4. **Rubanik, V. V.** Peculiarities of thermoelectric force behaviour in nikelide titane under unsteady heating / V. V. Rubanik, V. V. Rubanik Jr., O. A. Petrova-Burkina // European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT 2012), Saint-Petersburg, Russia, September 9–16, 2012. – Russia : Saint-Petersburg. – P. 40.
5. **Рубаник, В. В. млад.** Влияние пластической деформации TiNi проволоки на термокинетическую ЭДС / В. В. Рубаник млад., А. В. Лесота // Вектор науки ТГУ. – 2017. – № 3(41). – С. 97–102.

6. **Рубаник, В. В.** Термокинетическая ЭДС в сплаве TiNi при иницировании прямого фазового перехода // В. В. Рубаник, В. В. Рубаник млад., А. В. Лесота // Вестник Тамбовского государственного университета имени Г. Р. Державина. Естественные и технические науки. – 2015. – Т. 20, вып. 2. – С. 490–493.
7. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В. Э. Гюнтер [и др.]. – Томск : Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
8. **Петрова-Буркина, О. А.** Термо-ЭДС в никелиде титана при нестационарном нагреве / О. А. Петрова-Буркина, В. В. Рубаник млад. // “Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений” : IV Всероссийская молодежная конференция, Тольятти, 26 сентября – 1 октября 2011 г. / отв. ред. А. А. Викарчук, Д. Л. Мерсон. – Тольятти : ТГУ, 2011. – С. 132–135.
9. Способ и устройство для непрерывного контроля качества проволоки из сплава с памятью формы: RU 2372612, G01N25/ Сальваго Джованни, Тоя Лука ; Саес Геттерс, 10.11.2009.
10. Method of heat treatment and/or inspection of functional mechanical properties, particularly transformation strain and/or strength, of shape memory alloy filaments and apparatus for the application of this method: US 20120018413 A1/ Jan Pilch, Petr Sittner, Jan. 26, 2012.

Поступила в редакцию 08.06.2018 г.

Контакты: ann20zv@tut.by (Лесота Анна Викторовна)

+375 (212) 24 04 53 (Рубаник Василий Васильевич)

+375 (212) 24 04 53 (Рубаник Василий Васильевич млад.)

**Lesota A., Rubanik V., Rubanik V. Jr: THERMOKINETIC EMF IN THE MEDICAL ALLOY OF TITANIUM NICKELIDE Ti-50,8at.%Ni.**

*The article proves that the value of the thermokinetic EMF in the medical alloy of Ti-50.8 at.% Ni is independent of the velocity of the cooling zone in the range 5-40 mm/s and of the thermal cycling (up to 70 thermocycles). The deformation applied to TiNi sample does not linearly reduce the thermokinetic EMF value. When the cooling zone passes through the deformation zone, the EMF value increases sharply, after which its decrease is observed.*

*Based on the results of these studies, a method and a device to determine inhomogeneous sections of extended TiNi articles in the austenite phase state have been developed.*

**Keywords:** TiNi alloys, thermokinetic EMF, direct phase transformation, plastic deformation.