

УДК 539.3

**А.А. Роговой, О.С. Столбова**

Институт механики сплошных сред Уральского отделения  
Российской академии наук, Пермь, Россия

**ТЕРМОМЕХАНИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ  
В ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВАХ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ  
ПРИ КОНЕЧНЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ**

В рамках конечных деформаций построена модель поведения ферромагнитных материалов, испытывающих аустенитно-мартенситный фазовый переход в процессе деформирования в температурных и магнитных полях. Представлены кинематические и определяющие уравнения, удовлетворяющие принципам термодинамики и объективности как для мартенситной и аустенитной фаз, так и для смешанного аустенитно-мартенситного состояния, которое имеет место в процессе размытого фазового перехода первого рода. Получены соотношения, описывающие сдвиг характеристической температуры фазового перехода в соответствии с обобщенным законом Клапейрона–Клаузиуса. Данный сдвиг определяется напряжением, возникающим в теле в процессе его деформации, и управляется внутренним магнитным полем, наведенным в материале с помощью внешнего магнитного поля. Для верификации предложенной модели использованы имеющиеся экспериментальные данные, описывающие поведение ферромагнитных сплавов с памятью формы.

**Ключевые слова:** фазовый переход, ферромагнитные материалы, память формы, конечные деформации, определяющие уравнения.

**A.A. Rogovoi, O.S. Stolbova**

Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch  
of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation

**THERMOMECHANICS OF PHASE TRANSITIONS  
IN FERROMAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOYS UNDER  
FINITE DEFORMATIONS**

In the framework of finite deformations a model has been constructed to describe the behaviour of ferromagnetic material, which undergoes the austenite-to-martensite phase transformation in the process of its deformation under the action of temperature and magnetic fields. The kinematic and constitutive equations, satisfying the principles of thermodynamics and objectivity, have been developed both, for the martensitic and austenitic phases and also for the mixed austenitic-martensitic state, which takes place in the process of smeared phase transition of the first order. Relations, describing the shift of characteristic temperature of the phase transition according to the generalized Clausius-Clapeyron law, have been derived. This shift is defined by the stresses generated in the body in the process of its

deformation and is controlled by the internal magnetic field induced in the material by the external magnetic field. The available experimental data for ferromagnetic shape memory alloys have been used to verify the proposed model.

**Keywords:** phase transformation, ferromagnetic materials, shape memory, finite strains, constitutive equations.

## Введение

Ферромагнитные сплавы с памятью формы (СПФ) относятся к классу функциональных (интеллектуальных, smart) материалов. Среди таких материалов большой интерес представляют сплавы Гейслера Ni-Mn-Ga, в которых наблюдается редкое сочетание ферромагнитных свойств и структурного (мартенситного) фазового перехода из высокотемпературной кубической фазы (аустенит) в тетрагональную низкотемпературную фазу (мартенсит) [1–3]. Мартенситный переход в Ni-Mn-Ga имеет термоупругий характер и сопровождается одно- и двусторонним эффектом памяти формы (ЭПФ). Управлять температурой мартенситного превращения в таких материалах можно с помощью внешнего магнитного поля.

### 1. Основные соотношения при конечных деформациях

Для описания поведения среды при конечных деформациях вводится, согласно [4, 5], фундаментальная кинематическая величина – градиент места  $\mathbf{F}$ , переводящий начальную (недеформированную) конфигурацию  $k_0$  в текущую  $k$ . Записываются мера деформации Коши–Грина  $\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}$  и тензор деформации Коши–Грина  $\mathbf{E} = (\mathbf{C} - \mathbf{g}) / 2$ , где  $\mathbf{g}$  – метрический тензор. Согласно [6], кроме этих конфигураций, вводится промежуточная конфигурация  $k_*$ , близкая к текущей. Эта близость формализуется введением малого параметра  $\varepsilon$ , и градиент места относительно  $k_*$  принимает вид

$$\mathbf{F} = (\mathbf{g} + \varepsilon \mathbf{h}) \cdot \mathbf{F}_* = [\mathbf{g} + \varepsilon (\mathbf{e} + \mathbf{d})] \cdot \mathbf{F}_*,$$

где  $\mathbf{h}$  – градиент вектора малых перемещений;  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{d}$  – тензоры малых деформаций и поворотов относительно  $k_*$ . Тогда мера и тензор деформации Коши–Грина относительно конфигурации  $k_*$  запишутся как

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}_* + 2 \varepsilon \mathbf{F}_*^T \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{F}_*, \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_* + \varepsilon \mathbf{F}_*^T \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{F}_* = \mathbf{E}_* + \Delta \mathbf{E}. \quad (1)$$

Осуществляя в (1) предельный переход  $k_* \rightarrow k$ , получаем

$$\dot{\mathbf{C}} = 2\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{F}, \quad \dot{\mathbf{E}} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{F},$$

где  $\mathbf{D}$  – тензор деформации скорости.

Из эквивалентных форм представления определяющих соотношений для простого материала, удовлетворяющих принципу объективности [3], используем форму

$$\mathbf{T} = J^{-1} \mathbf{F} \cdot \tilde{\mathbf{g}}(\mathbf{C}_E, \Theta) \cdot \mathbf{F}^T, \quad (2)$$

где  $\mathbf{T}$  – тензор истинных напряжений;  $\tilde{\mathbf{g}}(\mathbf{C}_E, \Theta)$  – функция отклика материала;  $\mathbf{C}_E$  – мера упругих деформаций Коши–Грина;  $J = I_3(\mathbf{F})$  – третий инвариант  $\mathbf{F}$ ;  $\Theta$  – абсолютная температура. Здесь  $\tilde{\mathbf{g}} \equiv \mathbf{P}_{II}$ , где  $\mathbf{P}_{II}$  – второй (симметричный) тензор напряжений Пиола–Кирхгоффа. Относительно промежуточной конфигурации соотношение (2) запишется в виде

$$\mathbf{P}_{II} = \tilde{\mathbf{P}}_{II*} + \tilde{\mathbf{L}}_*^{IV} \cdot \Delta \mathbf{E}_E = \mathbf{P}_{II*} + \mathbf{L}_*^{IV} \cdot \Delta \mathbf{e}_E, \quad (3)$$

где  $\tilde{\mathbf{L}}_*^{IV}$  и  $\mathbf{L}_*^{IV}$  – тензоры четвертого ранга, определяющие отклик материала на приращение упругих деформаций.

В результате предельного перехода в (3) получаем

$$\dot{\mathbf{P}}_{II} = \tilde{\mathbf{L}}_*^{IV} \cdot \dot{\mathbf{E}}_E = \mathbf{L}_*^{IV} \cdot \mathbf{D}_E. \quad (4)$$

## **2. Фазовый переход в ферромагнитных сплавах с памятью формы**

Для описания кинематики фазового перехода за основу была принята модель, предложенная для полимеров с памятью формы в [7] и адаптированная, согласно [6], к СПФ в работе [8]. В аустенитном и мартенситном состояниях кинематика процесса определяется градиентами  $\mathbf{F}_A$  и  $\mathbf{F}_M$ , и аналогично соотношениям (1) строятся все другие кинематические величины:  $\mathbf{C}_A$ ,  $\mathbf{C}_M$ ,  $\mathbf{E}_A$ ,  $\mathbf{E}_M$ . Связь кинематики аустенитного и мартенситного состояний представляется в виде

$$\dot{\mathbf{E}} = (\varphi_A \mathbf{E}_A)^{\bullet} + (\varphi_M \mathbf{E}_M)^{\bullet} + \dot{\mathbf{E}}_{Ph} + \dot{\mathbf{E}}_{\Theta},$$

где  $\varphi_M$  и  $\varphi_A$  – параметры, определяющие долю мартенситной и аустенитной фаз в объеме материала ( $\varphi_M + \varphi_A = 1$ ); скорость изменения температурных деформаций  $\dot{\mathbf{E}}_{\Theta} = \alpha \dot{\Theta} \mathbf{C}$ , где  $\alpha$  – коэффициент линейного теплового расширения;  $\dot{\mathbf{E}}_{Ph}$  – скорость изменения фазовых деформаций.

В процессе фазового перехода объемная доля мартенситной фазы  $\varphi_M$  записывается, согласно [9], в виде

$$\varphi_M(\Theta) = \left( 1 + \exp\left( B \frac{\Theta - \Theta_C}{\Theta_C} \right) \right)^{-1}, \quad (5)$$

где  $\Theta_C = M_C = (M_s + M_f) / 2$  – для прямого мартенситного превращения;  $\Theta_C = A_C = (A_s + A_f) / 2$  – для обратного;  $M_s, M_f, A_s, A_f$  – температуры начала и завершения прямого и обратного мартенситных превращений;  $B$  – параметр, определяющий размытие перехода по температуре.

Если фазовый переход происходит в нагруженном материале и/или в магнитном поле, критическая температура  $\Theta_C$  в (5) сдвигается согласно соотношению Клаузиуса–Клапейрона:

$$\Theta_C = \Theta_{C_0} + \frac{\Theta_{C_0}}{[q]} (\mathbf{P}_{II} \cdot [\mathbf{E}_{Ph}] + \mu_0 \mathbf{H} \cdot [\mathbf{M}]),$$

где  $\mathbf{H}$  – вектор напряженности магнитного поля;  $[q]$ ,  $[\mathbf{E}_{Ph}]$  и  $[\mathbf{M}]$  – выделившееся (поглощенное) тепло, изменение фазовых деформаций и намагниченности в процессе фазового перехода;  $\mu_0$  – магнитная постоянная.

Для описания изменения фазовых деформаций используются соотношения, предложенные в [10] и обобщенные на конечные деформации следующим образом:

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{E}}_{Ph} = \tilde{\mathbf{E}}_{Ph} \dot{\varphi}_M = (a\mathbf{g} + b\hat{\mathbf{P}}_{II} + c\mathbf{E}_{Ph}) \dot{\varphi}_M, & \dot{\varphi}_M > 0; \\ \dot{\mathbf{E}}_{Ph} = \tilde{\mathbf{E}}_{Ph} \dot{\varphi}_M = \left( \frac{c\mathbf{E}_{Ph}^{(0)}}{\exp(c\varphi_M^{(0)}) - 1} + c\mathbf{E}_{Ph} \right) \dot{\varphi}_M, & \dot{\varphi}_M < 0, \end{cases} \quad (6)$$

где  $a, b, c$  – параметры материала;  $\mathbf{E}_{Ph}$  – текущая фазовая деформация;  $\varphi_M^{(0)}, \mathbf{E}_{Ph}^{(0)}$  – значения параметра мартенситной фазы и фазовой де-

формации в начальной точке процесса обратного превращения;  $\hat{\mathbf{P}}_{\text{II}}$  – девиатор  $\mathbf{P}_{\text{II}}$ .

Подставляя свободную энергию, записанную в виде

$$\Psi = \varphi_M \Psi_M(\mathbf{C}_M) + \varphi_A \Psi_A(\mathbf{C}_A) + \Psi_{\Theta}(\Theta) + \Psi_{Mg}(\mathbf{M}(\Theta)),$$

где  $\Psi_A$  и  $\Psi_M$  – свободные энергии аустенитной и мартенситной фаз,  $\Psi_{\Theta}$  и  $\Psi_{Mg}$  – свободные энергии, зависящие только от температуры и намагниченности, в неравенство Клаузиуса–Дюгема

$$\mathbf{P}_{\text{II}} \cdot \dot{\mathbf{E}} - \rho_0 (\dot{\Psi} + \dot{\Theta} s) - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \dot{\mathbf{M}} - \mathbf{Jq} \cdot \tilde{\nabla} \ln \Theta \geq 0,$$

где  $s$  – энтропия;  $\mathbf{q}$  – вектор теплового потока;  $\rho_0$  – плотность массы в начальной конфигурации, и применяя процедуру линейного локального продолжения процесса по переменным  $\mathbf{E}_A$ ,  $\mathbf{E}_M$ ,  $\Theta$  и  $\mathbf{M}$ , получим

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{II}} &= \mathbf{P}_{\text{II}M} = \mathbf{P}_{\text{II}A}, & \mathbf{P}_{\text{II}M} &= 2\rho_0 (\partial \Psi_M / \partial \mathbf{C}_M), \\ \mathbf{P}_{\text{II}A} &= 2\rho_0 (\partial \Psi_A / \partial \mathbf{C}_A), & \mu_0 \mathbf{H} &= -\rho_0 (\partial \Psi_{Mg} / \partial \mathbf{M}), \\ \rho_0 s &= \mathbf{P}_{\text{II}} \cdot \cdot \left[ (\mathbf{E}_M - \mathbf{E}_A + \tilde{\mathbf{E}}_{Ph}) \varphi'_M + \alpha \mathbf{C} \right] - \\ & - \rho_0 (\Psi'_M - \Psi'_A) \varphi'_M - \rho_0 \Psi'_{\Theta} + \mu_0 (\partial \mathbf{M} / \partial \Theta) \mathbf{H}. \end{aligned}$$

Тензоры  $\mathbf{P}_{\text{II}M}$  и  $\mathbf{P}_{\text{II}A}$  представляются относительно промежуточной конфигурации, следуя соотношениям (3), (4).

Для изотропного по магнитным свойствам материала закон намагничивания записывается в виде

$$\mathbf{M} = \chi(\Theta, H) \mathbf{H}, \quad H = |\mathbf{H}|,$$

где  $\chi$  – магнитная восприимчивость материала, при этом

$$\chi = \varphi_M \chi_M + (1 - \varphi_M) \chi_A.$$

Намагниченность определяется по формуле Фрелиха–Кенелли  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$ ,  $\chi = M_s / (a_s + H)$ , где  $M_s$  – намагниченность насыщения,  $a_s$  – постоянная материала.

Для описания упругого поведения материала (для аустенитной и мартенситной фаз) воспользуемся упрощенным законом Синьорини [5]

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{II\gamma} &= J_\gamma \left[ (k_{1\gamma} + k_{2\gamma}) \mathbf{C}_\gamma^{-1} - 2k_2 \mathbf{C}_\gamma^{-2} \right], \quad \gamma = A, M, \\ k_{1\gamma} &= \Lambda_\gamma \left[ 3 - I_1(\mathbf{C}_\gamma^{-1}) \right] / 2 + (\Lambda_\gamma + G_\gamma) \left[ 3 - I_1(\mathbf{C}_\gamma^{-1}) \right]^2 / 8, \\ k_{2\gamma} &= G_\gamma - (\Lambda_\gamma + G_\gamma) \left[ 3 - I_1(\mathbf{C}_\gamma^{-1}) \right] / 2, \end{aligned}$$

где  $\Lambda_\gamma$  и  $G_\gamma$  – параметры материала, имеющие смысл параметра Ламе и модуля сдвига линейной теории упругости.

### 3. Верификация модели

Для верификации представленных выше соотношений использованы экспериментальные данные работ [2, 3].

В работе [2] приведены экспериментальные зависимости полной деформации от температуры в ненагруженном и нагруженном поликристаллических образцах Ni-Mn-Fe-Ga при прямом и обратном мартенситных превращениях и следующих характеристиках материала:  $M_s = 314,7$  К,  $M_f = 309,7$  К,  $A_s = 311,9$  К,  $A_f = 316,9$  К,  $B = 700$ , модули упругости  $E_A = 90$  ГПа,  $E_M = 90$  ГПа, коэффициент Пуассона  $\nu_A = \nu_M = 0,3$ . На рис. 1 экспериментальные зависимости показаны точками, а зависимости, описываемые моделью, – сплошной линией. Данные для нагруженного образца (рис. 1, б) использовались для определения параметров соотношений (6). В результате получили:  $a = 2,43 \cdot 10^{-5}$ ,  $b = 2,57 \cdot 10^{-6}$  МПа<sup>-1</sup>,  $c = 6,3$ . Ненагруженный образец служил независимым экспериментом.

В работе [3] представлена экспериментальная зависимость изменения энтропии  $\Delta S$  (Дж/(кг·К)) при приложении магнитного поля  $H_0 = 2 \cdot 10^6$  А/м (магнитокалорический эффект) для сплава Ni-Mn-Ga. На рис. 2 проведено сравнение данных эксперимента (точки) с изменением энтропии

$$\Delta S_M = \frac{\mu_0}{\rho_0} \cdot \frac{\partial M(\Theta, H)}{\partial \Theta} \Big|_{H=H_0} \Delta H$$

согласно представленной модели при следующих параметрах материала:  $M_s = 341$  К,  $M_f = 335$  К,  $A_s = 340$  К,  $A_f = 346$  К,  $B = 500$ ,  $M_s = 70 \cdot 10^3$  А/м и  $a_s = 80 \cdot 10^3$  А/м для мартенситной фазы,  $M_s = 45 \cdot 10^3$  А/м и  $a_s = 95 \cdot 10^3$  А/м для аустенитной фазы,  $\rho_0 = 5100$  кг/м<sup>3</sup>.

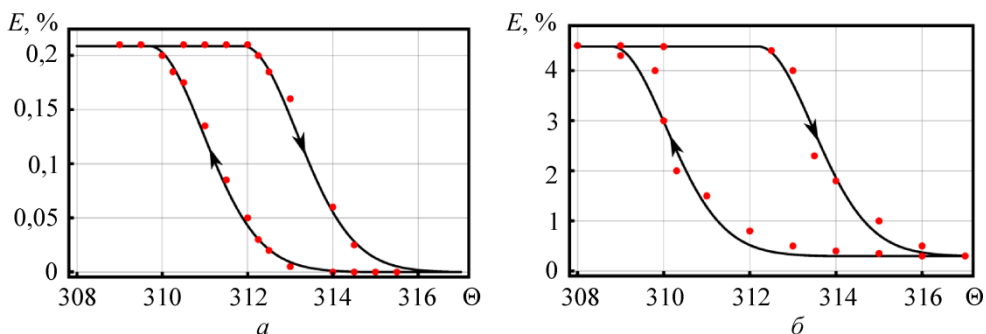


Рис. 1. Зависимости полной деформации от температуры в ненагруженном (а) и нагруженном (б) образцах

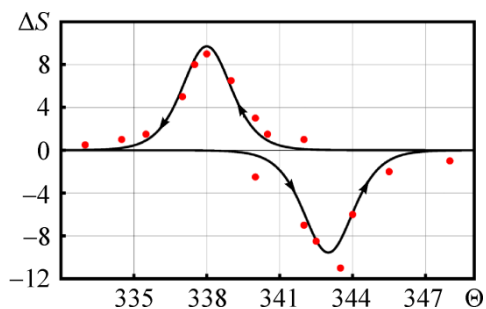


Рис. 2. Изменение магнитной части энтропии

Представленная в работе модель достаточно точно описывает изменение деформаций и магнитокалорический эффект в процессе фазового перехода в ферромагнитных СПФ при конечных деформациях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-01-00080).*

### Список литературы

1. Ферромагнетики с памятью формы / А.Н. Васильев [и др.] // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173, № 6. – С. 577–607.
2. Shape memory effect due to magnetic field induced thermoelastic martensitic transformation in polycrystalline Ni-Mn-Fe-Ga alloy / A.A. Cherechukin [et al.] // Physics Letters A. – 2001. – Vol. 291, № 2–3. – P. 175–183.
3. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства / В.Д. Бучельников [и др.] // Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176, № 8. – С. 900–906.
4. Трусделл К. Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред. – М.: Мир, 1975. – 585 с.
5. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. – М.: Наука, 1980. – 512 с.
6. Rogovoy A.A. Formalized approach to construction of the state equations for complex media under finite deformations // Continuum Mechanics and Thermodynamics. – 2012. – Vol. 24, № 2. – P. 81–114.
7. Baghani M., Naghdabadi R., Arghavani J. A large deformation framework for shape memory polymers: constitutive modeling and finite element implementation // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. – 2013. – Vol. 24 (1). – P. 21–32.
8. Роговой А.А., Столбова О.С. Моделирование термомеханических процессов в полимерах с памятью формы при конечных деформациях // Прикладная механика и техническая физика. – 2015. – Т. 56, № 6. – С. 143–157.
9. Малыгин Г.А. Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171, № 2. – С. 187–212.
10. Мовчан А.А., Шелымагин П.В., Казарина С.А. Определяющие уравнения для двухэтапных термоупругих фазовых превращений // Прикладная механика и техническая физика. – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 152–160.

### References

1. Vasil'ev A.N. [et al.] Ferromagnetiki s pamiat'iu formy [Shape memory ferromagnet]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2003, vol. 46, no. 6, pp. 589-628.



2. Cherechukin A.A. [et al.] Shape memory effect due to magnetic field induced thermoelastic martensitic transformation in polycrystalline Ni-Mn-Fe-Ga alloy. *Physics Letters A*, 2001, vol. 291, no. 2-3, pp. 175-183.

3. Buchel'nikov V.D. [et al.] Magnitnye splavy s pamiat'iu formy: fazovye perekhody i funktsional'nye svoistva [Magnetic shape-memory alloys: phase transitions and functional properties]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2006, vol. 49, no. 8, pp. 871-877.

4. Trusdell K. Pervonachal'nyi kurs ratsional'noi mekhaniki sploshnykh sred [A first course in rational continuum mechanics]. Moscow, 1980. 585 p.

5. Lur'e A.I. Nelineinaia teoriia uprugosti [Nonlinear elasticity theory]. Moscow, 1980. 512 p.

6. Rogovoy A.A. Formalized approach to construction of the state equations for complex media under finite deformations. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 2012, vol. 24, no. 2, pp. 81-114.

7. Baghani M., Naghdabadi R., Arghavani J. A large deformation framework for shape memory polymers: constitutive modeling and finite element implementation. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2013, vol. 24, iss. 1, pp. 21-32.

8. Rogovoi A.A., Stolbova O.S. Modelirovanie termomekhanicheskikh protsessov v polimerakh s pamiat'iu formy pri konechnykh deformatsiiakh [Modeling thermo mechanical processes in shape memory polymers under finite deformations]. *Prikladnaia mekhanika i tekhnicheskaiia fizika*, 2015, vol. 56, no. 6, pp. 1059-1070.

9. Malygin G.A. Razmytye martensitnye perekhody i plastichnost' kristallov s efektom pamiati formy [Diffuse martensitic transitions and the plasticity of crystals with a shape memory effect]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2001, vol. 44, no. 2, pp. 173-197.

10. Movchan A.A., Shelymagin P.V., Kazarina S.A. Opredeliushchie uravneniia dlia dvukhetapnykh termouprugikh fazovykh prevrashchenii [Constitutive equations for two-step thermoelastic phase transformations]. *Prikladnaia mekhanika i tekhnicheskaiia fizika*, 2001, vol. 42, no. 5, pp. 152-160.

Получено 04.12.2015

### **Об авторах**

**Роговой Анатолий Алексеевич** (Пермь, Россия) – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией нелинейной механики деформируемого твердого тела Института механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1, e-mail: rogovoy@icmm.ru).

**Столбова Ольга Серафимовна** (Пермь, Россия) – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории нелинейной механики деформируемого твердого тела Института механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1, e-mail: sos@icmm.ru).

### **About the authors**

**Anatolii A. Rogovoi** (Perm, Russian Federation) – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (1, Academician Korolev st., Perm, 614013, Russian Federation, e-mail: rogovoy@icmm.ru).

**Olga S. Stolbova** (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Physics and Mathematics, Research Fellow, Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (1, Academician Korolev st., Perm, 614013, Russian Federation, e-mail: sos@icmm.ru).