

11,07

Термодинамика и кинетика уругокалорического эффекта в сплавах с памятью формы

© Г.А. Малыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malygin.ga@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 28 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 28 сентября 2021 г.

Принята к публикации 30 сентября 2021 г.

В рамках теории размытых термоупругих мартенситных переходов, какими являются структурные переходы в сплавах с эффектом памяти формы (ЭПФ), теоретически обсуждается механизм уругокалорического эффекта в кристаллах сплавов с ЭПФ. Теория адекватно описывает уругокалорический эффект при адиабатической разгрузке кристалла и стабильном характере мартенситного перехода. Гибкость теории распространяется также и на нестабильные в кинетическом плане (взрывообразные) мартенситные переходы, вызванные структурными особенностями кристалла, как это имеет место, согласно литературным данным, при сжатии кристаллов сплава $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ вдоль направления [011].

Ключевые слова: сплавы с ЭПФ, уругокалорический эффект, термоупругие мартенситные переходы, стабильная и нестабильная кинетика мартенситного перехода.

DOI: 10.21883/FTT.2022.02.51949.216

1. Введение

Сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) чувствительны к магнитным, электрическим и механическим на них воздействиям. В настоящее время эти сплавы используются в качестве рабочих элементов различных устройств микро- и нанoeлектроники, робототехники, медицины и промышленности. В последнее десятилетие внимание исследователей привлечено к эффекту адиабатического разогрева и охлаждения кристаллов этих сплавов вблизи критической температуры мартенситного в них перехода. Эффект возникает при быстром включении (выключении) магнитного [1–3] или электрического [4] полей, или в результате приложения к кристаллу и снятия механического напряжения [5–8]. Получаемые при этом магнитокалорический, электрокалорический и уругокалорический (УК) эффекты ΔT_{ad} достигают 5–20 К [1–8]. Источником адиабатического разогрева или охлаждения сплава является изотермическое изменение его энтропии ΔS при прямом и обратном мартенситных переходах, как фазовых переходов первого рода. По сравнению с адиабатическим сжатием и расширением пара или газа указанные калорические эффекты в кристаллах с ЭПФ обладают технологическим преимуществом, особенно в отношении создания твердотельных малообъемных рефрижераторных устройств.

Проведенные в настоящее время исследования показали, что магнитокалорические эффекты в ферромагнитных сплавах с ЭПФ, несмотря на свою достаточно большую величину, при первом изменении напряженности магнитного поля, в последующих его изменениях показывают более низкие и нестабильные по величине результаты [1–3]. Причина неустойчивости связана с

нестабильностью намагничивания сплава при адиабатических изменениях магнитного поля. Кроме того, интервал температур, в котором наблюдается магнитокалорический эффект, довольно узок (10–20 К) [1]. УК-эффект наблюдается в значительно более широком температурном интервале, например, в кристаллах сплавов $\text{Cu}_{68}\text{Zn}_{16}\text{Al}_{16}$ [6] и $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ [7,8] он составляет 150 К (рис. 1). Эксперименты со сплавом $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.8}\text{In}_{15.2}$ [9] на базе $4 \cdot 10^3$ адиабатических циклов показали хорошую циклическую устойчивость уругокалорического эффекта. В [10] на пленках сплава $\text{Ni}_{50.4}\text{Ti}_{49.6}$ толщиной $20 \mu\text{m}$ продемонстрировано, что адиабатический УК-эффект реально достигается при скоростях деформации выше 0.1 s^{-1} и практически отсутствует при скорости деформации меньше 10^{-3} s^{-1} .

Еще одно обстоятельство было недавно обнаружено при исследовании уругокалорического эффекта в кристаллах сплава $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ [7,8]. Это чувствительность указанного эффекта к кристаллографическому направлению приложения к кристаллу механической нагрузки сжатия [7]. Приложение напряжения сжатия вдоль оси [111] кристалла не сопровождается заметным эффектом его адиабатического разогрева или охлаждения. Но уругокалорический эффект в полной мере наблюдается, если адиабатическая нагрузка (loading) и разгрузка (unloading) кристалла осуществляются вдоль оси кристалла [001] [7] (рис. 1). Диаграммы сжатия кристаллов вдоль [001] направления имеют традиционный вид одностадийных кривых псевдоупругой деформации. Необычно выглядит температурная зависимость величины уругокалорического эффекта в кристаллах сплава $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$, если деформируемый сжатием вдоль оси [011] кристалл адиабатически разгружается [8]

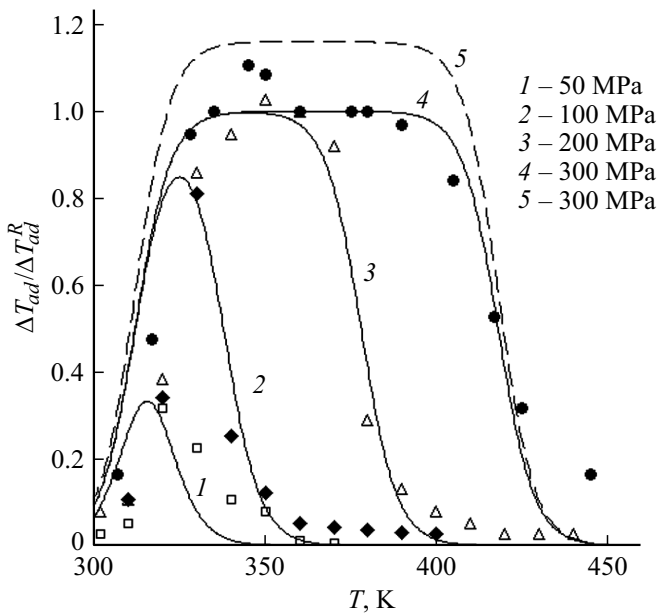


Рис. 1. Температурные зависимости уругокалорического эффекта в координатах $\Delta T_{ad}/\Delta T_{ad}^R - T$, где $\Delta T_{ad}^R = 9.5$ К, в кристалле сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$ при его разгрузке с разных напряжений в диапазоне 50–300 МПа на диаграмме сжатия кристалла вдоль направления [001]. Экспериментальные точки — [7], кривые 1–4 и штриховая линия — согласно уравнениям (5)–(6).

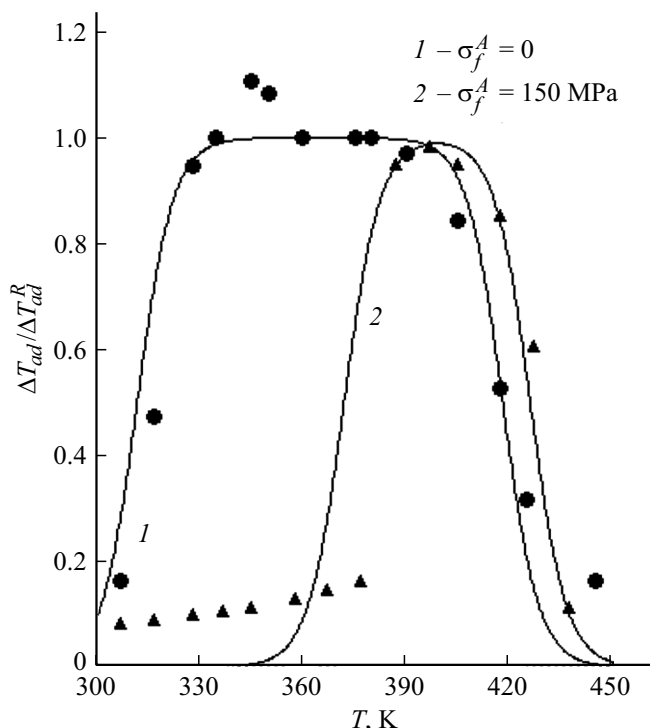


Рис. 2. Температурные зависимости уругокалорического эффекта в $\Delta T_{ad}/\Delta T_{ad}^R - T$ координатах в кристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$ при разгрузке с напряжения 300 МПа на диаграмме сжатия кристалла вдоль осей [011] ($\Delta T_{ad}^R = 6.1$ К) и [001] ($\Delta T_{ad}^R = 9.5$ К), соответственно. Экспериментальные точки [8]: кружки — вдоль оси [001], треугольники — вдоль оси [011]. Кривые 1 и 2 — согласно уравнениям (5) и (8).

(рис. 2, треугольники). Видно, что выше температуры 388 К эффект адиабатического охлаждения кристалла качественно развивается подобно тому, как это имеет место в кристаллах этого сплава при его сжатии вдоль оси [001] (рис. 2, кружки). Видно также, что в значительном температурном интервале ниже температуры 388 К эффект адиабатического охлаждения кристалла, деформируемого сжатием в [011] направлении, практически отсутствует. Это означает, как будет дальше показано в настоящей работе (раздел 4), что температура 388 К — критическая температура резкого снижения объемной доли мартенсита в кристалле при его разгрузке. Другая особенность диаграмм сжатия кристаллов этого сплава в направлении [011] — это наличие на них резкого спада напряжения, сопровождаемого интенсивной акустической эмиссией [8]. Аналогичные падения напряжения наблюдались ранее на двухстадийных диаграммах сжатия кристаллов сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ вдоль направления [011] и отсутствовали при его сжатии вдоль оси [001] [11]. Согласно [11,12] появление аномальных спадов напряжений в этом сплаве, деформируемом в [011] направлении, связано с возникновением в кристалле межфазных упругих напряжений и с их взрывной (burst-like) мартенситной релаксацией [12]. Межфазные напряжения — результат изменения ориентации плоскости габитуса в мартенсите при сжатии кристалла в направлении оси [011] по сравнению с его сжатием вдоль направления [001], когда это ориентационное несоответствие отсутствует.

Цель настоящей работы — разработать термодинамически и кинетически обоснованную теорию уругокалорического эффекта в сплавах с ЭПФ. Для его анализа и моделирования будет использована теория размытых термоупругих мартенситных переходов (РТМП) [13,14], основанная на термодинамических и кинетических соотношениях и чувствительная к структуре кристалла на мезоуровне. В разделе 2 приведены основные ее соотношения, определяющие изотермическое изменение энтропии кристалла $\Delta S < 0$ и величину уругокалорического эффекта $\Delta T_{ad} < 0$ при адиабатической разгрузке кристалла. В третьем разделе эти соотношения используются для анализа уругокалорического эффекта в кристаллах, ориентированных при сжатии в направлении оси [001], т.е. в отсутствие в кристалле межфазных напряжений, в разделе 4 — при их наличии в кристалле, деформируемом сжатием в [011] направлении. Теоретические результаты сравниваются с экспериментальными результатами, полученными при исследовании уругокалорического эффекта в кристаллах сплава $Ni_{50}Fe_{19}Ga_{27}Co_4$ соответствующих ориентаций [7,8].

2. Уругокалорический эффект и теория РТМП

Изотермическое изменение энтропии кристалла $\Delta S < 0$, определяющее величину УК-эффекта $\Delta T_{ad} < 0$, зависит от задаваемой мартенситной деформации

кристалла ε согласно термодинамическому соотношению [5]:

$$\Delta S(\varepsilon) = - \int_0^\varepsilon \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) d\varepsilon, \quad (1)$$

где T — температура, σ — приложенное к кристаллу механическое напряжение. Согласно теории РМП мартенситная деформация ε изменяется пропорционально относительному объему кристалла φ_M , занятому мартенситом. При одностадийном характере мартенситного перехода этот объем определяется кинетическим и термодинамическим соотношениями [14]:

$$\varepsilon = \varepsilon_m \varphi_M, \quad \varphi_M = \frac{1}{1 + \exp(\Delta U / k_B T)}, \quad (2a)$$

где ε_m — деформация решетки при ее структурной перестройке, $\Delta U = \omega \Delta u$ — изменение свободной энергии сплава при образовании в нем зародыша новой фазы объемом ω , Δu — объемная плотность свободной энергии фазового перехода,

$$\Delta u = q \frac{T - T_c}{T_c} - \varepsilon_m \sigma - W_{el}, \quad (2b)$$

$q = \Delta S T_c$ — теплота перехода, ΔS — изменение энтропии при мартенситном переходе, $T_c = (M_s + A_f)/2$ — характеристическая температура мартенситного превращения в отсутствие внешних и внутренних напряжений, k_B — постоянная Больцмана, $W_{el} = \sigma_e \varepsilon_{el}(\varphi_M)$ — связанная с переходом внутренняя упругая энергия [12]:

$$W_{el}(\varphi_M) = \sigma_e \varepsilon_m \varphi_M (1 - \varphi_M), \quad (2c)$$

где σ_e — межфазные напряжения на границе мартенситных и аустенитных фаз (ламелей). Уравнения (2a)–(2c) описывают равновесие мартенситной φ_M и аустенитной $\varphi_A = 1 - \varphi_M$ фаз в кристалле. Наличие в соотношении (2a) структурно чувствительного элементарного объема превращения ω означает, что перемещение дислокаций мартенситного превращения (МП) по плоскости габитуса пространственно ограничено. Например, размером гомогенного [15] или гетерогенного источников дислокаций МП, или размером поперечного сечения нано- или микрокристалла [16].

Подставляя соотношения (2b) и (2c) в (2a) и разрешая это уравнение относительно напряжения σ , получаем его зависимость от температуры, межфазных напряжений σ_e и величины мартенситной деформации кристалла $\varepsilon = \varepsilon_m \varphi_M$,

$$\sigma = \sigma_m \left[\frac{T - T_c}{T_c} - a_e \frac{\varepsilon}{\varepsilon_e} \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_e} \right) + \frac{1}{\bar{\omega}} \ln \left(\frac{\varepsilon / \varepsilon_m}{1 - \varepsilon / \varepsilon_m} \right) \right], \quad (3)$$

где $\sigma_m = q / \varepsilon_m = (d\sigma/dT)_K T_c$, $(d\sigma/dT)_K$ — коэффициент Клапейрона–Клаузиуса, $a_e = \sigma_e / \sigma_m$, $\bar{\omega} \approx \omega q / k_B T_c$. Дифференцируя (3) частным образом по T , находим что $(\partial \sigma / \partial T)_e = (d\sigma/dT)_K$ и, следовательно, изменение

энтропии кристалла согласно термодинамическому соотношению (1) равно

$$\begin{aligned} \Delta S(\varepsilon) &= - \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_K (\varepsilon - \varepsilon_0) \\ &= - \varepsilon_m \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_K [\varphi_M(T, \sigma, \sigma_e) - \varphi_0]. \end{aligned} \quad (4a)$$

Оно определяется величиной мартенситной деформации ε , зависящей от концентрации мартенсита в кристалле (2a). Условие $\Delta S(\varepsilon_0) = 0$ определяет постоянную интегрирования уравнения (1)

$$\begin{aligned} \varepsilon_0(T, \sigma_e) &= - \varepsilon_m \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_K [-\varphi_0] \\ &= - \varepsilon_m \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_K [-\varphi_M(T, 0, \sigma_e)]. \end{aligned} \quad (4b)$$

В результате, для величины упругокалорического эффекта (снижения температуры кристалла при его адиабатической разгрузке) получаем соотношение

$$\begin{aligned} \Delta T_{ad} &= \frac{T_c}{C_p} \Delta S = - \varepsilon_m \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_K \frac{T_c}{C_p} \Delta \varphi_M(T, \sigma, \sigma_e) \\ &= - \frac{q}{C_p} \Delta \varphi_M(T, \sigma, \sigma_e), \end{aligned} \quad (5a)$$

$$\Delta \varphi_M(T, \sigma, \sigma_e) = \varphi_M(T, \sigma, \sigma_e) - \varphi_M(T, \sigma = 0, \sigma_e), \quad (5b)$$

где C_p — теплоемкость кристалла, ΔS и q — соответственно, изменение энтропии и теплота обратного (reverse) мартенситного перехода, $\Delta \varphi_M(T, \sigma, \sigma_e)$ — объемная доля мартенсита, определяющая величину упругокалорического эффекта в зависимости от температуры T , приложенного к кристаллу напряжения σ и наличия в нем внутренних упругих напряжений σ_e .

3. Упругокалорический эффект в отсутствие межфазных напряжений

Рис. 3 демонстрирует в качестве иллюстрации температурные зависимости объемных долей мартенсита $\varphi_1(T, 0, \sigma)$ (кривая 1) и $\varphi_2(T, \sigma, 0)$ (кривая 2) согласно уравнениям (2), а также их разницу $\Delta \varphi_M = \varphi_2 - \varphi_1$ (кривая 3) в отсутствие в кристалле внутренних упругих напряжений ($\sigma_e = 0$), где

$$\varphi_1(T, 0, 0) = \left[1 + \exp \left(\bar{\omega} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \right) \right]^{-1},$$

$$\varphi_2(T, \sigma, 0) = \left[1 + \exp \left(\bar{\omega} \left(\frac{T - T_c}{T_c} - \frac{\sigma - \Delta \sigma_h}{\sigma_m} \right) \right) \right]^{-1}, \quad (6)$$

$\Delta \sigma_h = (d\sigma/dT)_K \Delta T_h$ — гистерезис напряжений при прямом и обратном мартенситном превращении,

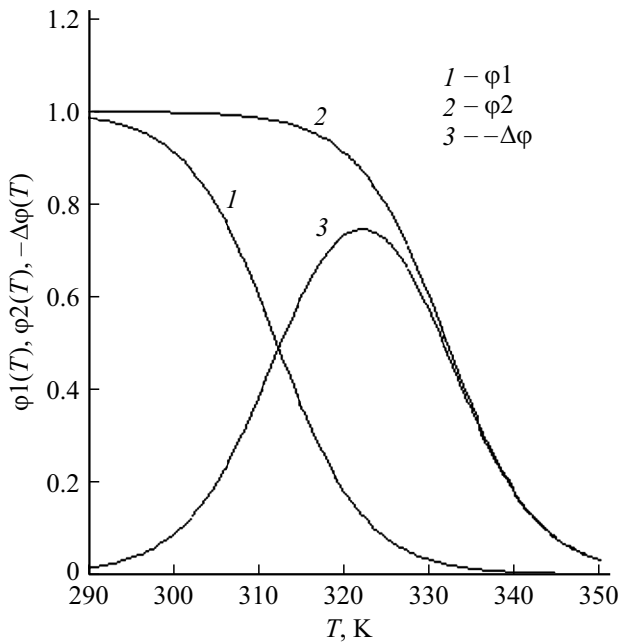


Рис. 3. Температурные зависимости согласно уравнениям (5b) и (6) объемных долей мартенсита φ в отсутствие приложения (кривая 1) и приложении к кристаллу сплава напряжения 20 МПа (кривая 2), а также разница между этими долями (кривая 3), определяющая изменение энтропии ΔS^R и температуры кристалла ΔT_{ad} при его разгрузке с указанного напряжения.

$\Delta T_h = (A_s + A_f - M_s - M_f)/2$ — эквивалентный $\Delta\sigma_h$ температурный гистерезис. При оценке в (6) значений параметров $T_c = 312$ К, $\sigma_m = 780$ МПа, $\bar{\omega} = 60$, $\Delta T_h = 14.6$ К и $\Delta\sigma_h = 35$ МПа использовались обозначения (3) и данные [7] для кристаллов сплава NiFeGaCo: $M_s = 304$ К, $M_f = 296$ К, $A_s = 310$ К, $A_f = 320$ К, $(d\sigma/dT)_K = 2.5$ МПа/К. На рис. 3 кривая 1 показывает температурную зависимость концентрации φ термоупругого мартенсита в кристалле, а кривая 2 — рост этой концентрации в результате приложения к кристаллу напряжения $\sigma = 20$ МПа. Кривая 3 демонстрирует температурную зависимость объемной доли мартенсита $\Delta\varphi_M$, которая согласно уравнению (5) определяет изотермическое изменение энтропии ΔS и величину уругокалорического эффекта при разгрузке кристалла до $\sigma = 0$. Видно, что объемная доля мартенсита $\Delta\varphi$ вначале увеличивается с ростом температуры за счет деформационного мартенсита. Затем достигает максимума и снижается до нуля из-за перехода деформационного мартенсита в аустенит под действием высокой температуры.

Именно, такой колоколоподобный вид имеют температурные зависимости уругокалорического эффекта ΔT_{ad} в кристаллах сплава Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₄ (рис. 1) при их разгрузке с различных напряжений на диаграмме сжатия кристалла (кривые 1–4). На рис. 1 эти зависимости представлены в приведенных координатах $\Delta T_{ad}/\Delta T_{ad}^R - T$ согласно уравнениям (5) и значениям параметров, указанных в (6), где $\Delta T_{ad}^R = q/C_p$. Согласно калоримет-

рическим данным [7] ($q = 280$ Дж/моль, $C_p = 26$ Дж/моль·К) максимальная величина адиабатического снижения температуры ΔT_{ad}^R должна составлять ≈ 11 К (рис. 1, штриховая линия). Но эксперимент фиксирует более низкое ее значение $\Delta T_{ad}^R \approx 9.5$ К. При обсуждении этого расхождения авторы [7] предполагают, что оно может быть вызвано недостаточной адиабатичностью процедуры разгрузки кристалла сплава (0.3 с⁻¹). Следует также отметить полученные в [8] результаты дифракционного анализа структур термоупругого и деформационного мартенситов в исследуемом сплаве. Оказалось, что в первом случае — это модулированный 14М мартенсит, во втором — не модулированный тетрагональный L1₀ мартенсит. Это означает, что при температурах до максимума на кривых 1–4 (рис. 1) превращение аустенита L2₁ в L1₀ мартенсит происходит в два этапа L2₁ → 14М → L1₀.

В заключение раздела заметим, что величине параметра $\bar{\omega} = 60$ в соотношениях (6) соответствует (при $q = 280$ Дж/моль, $T_c = 312$ К и $\text{mol} = 7.84$ см³) величина элементарного объема мартенсита $\omega = \bar{\omega}(k_B T_c/q) = 6.6$ нм³. При образовании гомогенным источником одной петли дислокации МП диаметром d элементарный объем фазового превращения составляет $\omega = (\pi d^2/4)a_0$, где $a_0 = 0.4$ нм [7] — расстояние между соседними габитусными плоскостями в мартенсите. Приведенной выше оценке элементарного объема превращения соответствует диаметр дислокационной петли мартенситного превращения $d = (4\omega/\pi a_0) \approx 4.6$ нм, близкий к размеру гомогенного источника дислокаций МП [15].

4. Влияние межфазных напряжений на уругокалорический эффект

Как уже было сказано выше, при сжатии кристаллов сплава Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₄ вдоль оси [011] диаграммы сжатия содержат продолжительный по деформации участок падения напряжения, свидетельствующий о нестабильном (взрывном, burst-like [11,12]) характере мартенситного перехода в этом сплаве [8]. Чтобы наглядно продемонстрировать это обстоятельство, на рис. 4, а и б приведены результаты моделирования в рамках теории РТМП диаграмм сжатия кристаллов этого сплава — соответственно, в отсутствие в кристалле межфазных напряжений ($\sigma_e = 0$) (рис. 4, а) и при их наличии ($\sigma_e \neq 0$) (рис. 4, б). Принимая во внимание упругую деформацию кристалла при сжатии $\varepsilon_E(\sigma) = \sigma/E$, уравнение для расчета зависимости напряжения σ от суммарной деформации сжатия $\varepsilon = \varepsilon_E + \varepsilon_M$ имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon_E + \varepsilon_m \left[1 + \exp \left(\bar{\omega} \left(\frac{T - T_c}{T_c} - \frac{\sigma_e}{\sigma_m} (\varepsilon - \varepsilon_E) \right) \times \left(1 - (\varepsilon - \varepsilon_E) - \frac{\sigma \mp \Delta\sigma_h}{\sigma_m} \right) \right) \right]^{-1}, \quad (7)$$

где $\varepsilon_M = \varepsilon_m \varphi_M$ — мартенситная деформация (2а), $E = (E_M + E_A)/2$ — усредненный модуль упругости,

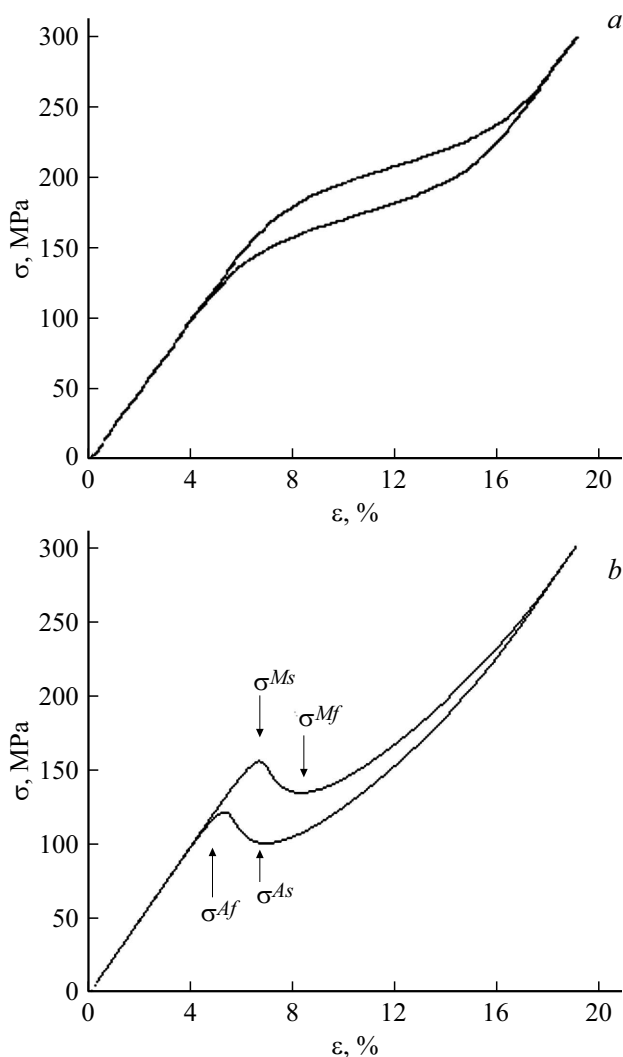


Рис. 4. Вид диаграмм сжатия кристаллов сплава NiFeGaCo в отсутствие (*a*) и при наличии (*b*) в них межфазных напряжений согласно уравнению (7) (подробности в тексте).

σ_h — гистерезис напряжений при нагружении (–) и разгрузке (+) кристалла напряжением сжатия. Зависимость $\sigma(\varepsilon)$ содержится в уравнении (7) в неявном виде, поэтому уравнение решалось численно при следующих значениях переменных и параметров: $T = 388$ К, $\varepsilon_m = 7\%$, $E = 2.5$ ГПа, в отсутствие межфазных напряжений ($\sigma_e = 0$, $\sigma_h = 17$ МПа), и при их наличии ($\sigma_e = 280$ МПа, $\sigma_h = 17$ МПа); значения остальных параметров такие же, что ранее использовались при построении кривых на рис. 1. Как видно из сравнения кривых на рис. 4, *a* и *b*, наличие межфазных напряжений в кристалле провоцирует нестабильный характер мартенситного перехода. В результате вместо плато (рис. 4, *a*) на диаграмме сжатия возникает участок падения деформирующего напряжения. На реальной диаграмме сжатия кристалла $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ в направлении оси [011], как и в случае кристаллов сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ [12], это падение состоит из двух этапов: на первом этапе образуется двойникованный $L1_0$ мартенсит (14М), на

втором этапе происходит раздвойникование 14М мартенсита. Рис. 4, *b* иллюстрирует лишь один из этих этапов (в [12] в рамках теории РТМП промоделированы оба этапа). Результаты моделирования [12] в согласии с экспериментом показали, что с ростом температуры двухстадийное падение напряжения на диаграммах сжатия кристаллов сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ сменяется одностадийным, т.е. $L2_1$ аустенит непосредственно превращается в тетрагональный $L1_0$ мартенсит, что имеет место и в случае кристаллов сплава $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ [8].

На рис. 4, *b* напряжения σ^{Ms} и σ^{Mf} на диаграмме сжатия маркируют начало и конец прямого, а напряжения σ^{As} и σ^{Af} — обратного мартенситных превращений в кристалле. При напряжении σ^{Af} мартенсит в кристалле полностью превращается в аустенит. Следовательно, объемная доля мартенсита $\Delta\varphi_M$, определяющая изотермическое изменение энтропии ΔS и величину упругокалорического эффекта ΔT_{ad} , равна

$$\Delta\varphi_M(T, \sigma, \sigma_e) = \varphi_{M2}(T, \sigma, \sigma_e) - \varphi_{M1}(T, \sigma^{Af}, \sigma_e), \quad (8a)$$

где

$$\varphi_{1M} = \left[1 + \exp\left(\bar{\omega}\left(\frac{T - T_c}{T_c} - \frac{\sigma^{Af} + \sigma_h}{\sigma_m}\right)\right) \right]^{-1},$$

$$\varphi_{2M} = \left[1 + \exp\left(\bar{\omega}\left(\frac{T - T_c}{T_c} - \frac{\sigma + \sigma_h}{\sigma_m}\right)\right) \right]^{-1}. \quad (8b)$$

На рис. 2 кривая 2 демонстрирует зависимость $\Delta T_{ad}(T) \sim \Delta\varphi(T)$ согласно уравнениям (8) в координатах $\Delta T_{ad}/\Delta T_{ad}^R - T$, где $\Delta T_{ad}^R = 6.1$ К. Видно, что при температуре ≈ 388 К эта доля начинает сильно сокращаться и обращается в нуль. Видно также, что имеется хорошее согласие между теорией и экспериментом. Существование не нулевых значений $\Delta T_{ad} \approx 1$ К ниже температуры 388 К связано с гистерезисными потерями [8]. Сильное снижение упругокалорического эффекта при температурах ниже 388 К вызвано тем, что при наличии в кристалле межфазных напряжений концентрация мартенсита в кристалле становится равной нулю при $\sigma^{Af} = 150$ МПа [8], а не при $\sigma^{Af} = 0$, как в отсутствие этих напряжений. В результате, упругокалорический эффект снижается на величину

$$\Delta T_{ad}^{Af} = -\Delta T_{ad}^R [\varphi_M(T, \sigma^{Af}) - \varphi_M(T, 0)]. \quad (8c)$$

Максимальное значение упруго-калорического эффекта 6.1 К выше температуры 388 К, т.е. в температурной области стабильного мартенситного перехода, на 36% меньше, чем при сжатии кристалла в [001] направлении.

Это снижение становится еще больше и составляет 44% при сравнении величины эффекта 6.1 К с теоретической оценкой $\Delta T_{ad}^R = 11$ К. Так как $\Delta T_{ad}^R \sim q$, то имеется основание предполагать, что указанное снижение связано с уменьшением теплоты мартенситного перехода q . В литературе имеются калориметрические данные (рис. 5, кривая 1) для кристаллов сплава

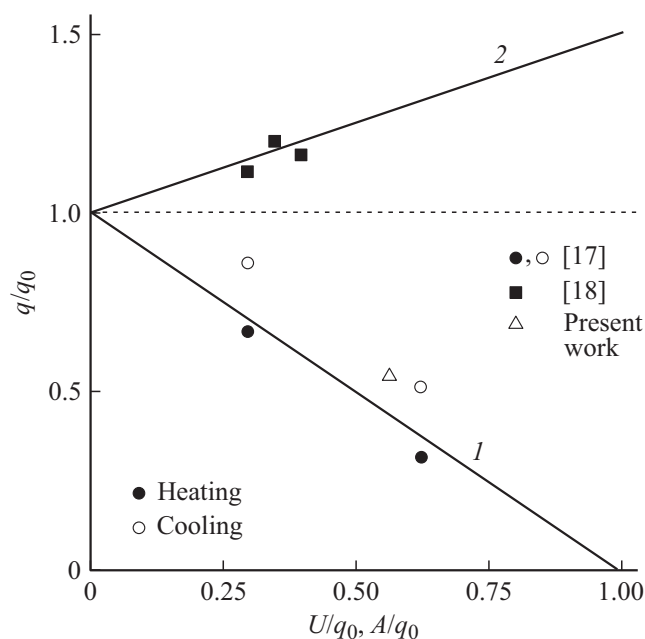


Рис. 5. Зависимость теплоты мартенситного перехода $q(\sigma_{in})$ в кристалле сплава Cu–Al–Ni от энергии внутренних упругих напряжений σ_{in} (кривая 1) [17] и от работы $A(\sigma_{ex})$ при действии на кристалл приложенного извне напряжения σ_{ex} (кривая 2) [18].

Cu–Al–Ni [17], что теплота мартенситного перехода зависит от энергии $U = \sigma_{in}\varepsilon_{in}$ внутренних упругих напряжений σ_{in} согласно закону $q = q_0(1 - U/q_0)$, где q_0 — теплота перехода в отсутствие внутренних напряжений, ε_{in} — соответствующие упругие деформации. Теплота перехода наоборот возрастает, $q = q_0(1 + A/q_0)$, где $A = \sigma_{ext}\varepsilon_m$ (рис. 5, кривая 2), если кристалл сплава находится под постоянным напряжением (свободно подвешенный груз). Очевидно, что в первом случае в изолированной термодинамической системе часть теплоты q_0 затрачивается на релаксацию внутренних упругих напряжений, во втором случае теплота q_0 возрастает за счет работы A при опускании груза. В нашем случае $q_0 = 280$ J/mol, $\sigma_{in} = \sigma_e = 280$ МПа, $\varepsilon_{in} = \varepsilon_m = 7 \cdot 10^{-2}$, $U(\sigma_{in}) = 153.7$ J/mol и, следовательно, $U(\sigma_{in})/q_0 = 0.55$, $q(\sigma_{in})/q_0 = 6.1/11 = 0.56$. На рис. 5 символом Δ обозначено соотношение между теплотой $q(\sigma_{in})$ и энергией внутренних упругих напряжений $U(\sigma_{in})$ в кристалле сплава $Ni_{50}Fe_{19}Ga_{27}Co_4$ [8]. Видно, что это соотношение находится вблизи кривой 1, описывающей это соотношение в кристаллах сплава Cu–Al–Ni [17].

5. Заключение

Таким образом, в рамках термодинамически и кинетически обоснованной теории фазовых переходов первого рода (теории РМТП), какими являются структурные мартенситные переходы в сплавах с эффектом памяти формы, теоретически проанализирован упругокалорический эффект в кристаллах сплава с ЭПФ. Гибкость

и адекватность теории продемонстрирована не только на стабильных в кинетическом плане мартенситных переходах, но и распространяется на нестабильные (взрывообразные) переходы, вызванные структурными особенностями кристалла, как это имеет место при сжатии кристаллов сплава $Ni_{50}Fe_{19}Ga_{27}Co_4$ [8] вдоль направления [011].

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [2] A. Planes, L. Mañosa, M. Aset. J. Phys.: Condens. Matter **21**, 233201 (2009).
- [3] T. Brück. J. Phys. D **38**, R381 (2005).
- [4] A.S. Mishenko, Q. Zhang, J.F. Scott, R.W. Wathmore, N.D. Mathur. Science **311**, issue 5765, 1270 (2006).
- [5] E. Bonnot, R. Romero, L. Mañosa, E. Vives, A. Planes. Phys. Rev. Lett. **100**, 125901 (2008).
- [6] L. Mañosa, S. Jarque-Farnos, E. Vives, A. Planes. Appl. Phys. Lett. **103**, 211904 (2013).
- [7] F. Xiao, M. Jin, J. Liu, X. Jin. Acta Mater. **96**, 292 (2015).
- [8] D. Zhao, F. Xiao, Zh. Nie, D. Cong, W. Sun, J. Liu. Scripta Mater. **149**, 6 (2018).
- [9] X-M. Huang, L-D. Wang, H-X. Liu, H-L. Yan, N. Jia, B. Yang, Z-B. Li, Yu-D. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo. Intermetallics **113**, 106579 (2019).
- [10] H. Ossmer, F. Lambrecht, M. Gültig, C. Chluba, E. Quandt, V. Kohl. Acta Mater. **81**, 9 (2014).
- [11] В.И. Николаев, П.Н. Якушев, Г.А. Малыгин, С.А. Пульнев. ПЖТФ **36**, 19, 83 (2010).
- [12] Г.А. Малыгин, В.И. Николаев, В.М. Крымов, С.А. Пульнев, С.И. Степанов. ЖТФ **89**, 873 (2019).
- [13] Г.А. Малыгин. ФТТ **36**, 1489 (1994).
- [14] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [15] Г.А. Малыгин. ФТТ **63**, 272 (2021).
- [16] Г.А. Малыгин. ФТТ **61**, 288 (2019).
- [17] V.I. Nikolaev, G.A. Malygin, S.A. Pulnev, P.N. Yakushev, V.M. Egorov. Mater. Sci. Forum **738/739**, 51 (2013).
- [18] J. Ortin, L. Manosa, C.M. Friend, A. Planes, M. Yoshikawa. Phil. Mag. A **65**, 461 (1992).

Редактор Ю.Э. Кутаев