

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛАСТОКАЛОРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА

Л. С. Метлов^{1,2,a}, В. В. Коледов^{3,b}, В. Г. Шавров^{3,c},
Е. В. Морозов^{3,d}, Ю. В. Техтелев^{1,4}, С. В. Таскаев^{5,6,e}

¹Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Донецк, ДНР

²Донецкий национальный университет, Донецк, ДНР

³Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Москва

⁴Луганский национальный университет им. Т. Г. Шевченко, Луганск, ЛНР

⁵Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

⁶Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

^alsmet@donfti.ru, ^bvictor_koledov@mail.ru, ^cshavrov@cplire.ru, ^devgvmorozov@gmail.com,

^etsv@csu.ru

Изучение калорических эффектов в магнетиках с фазовыми структурными переходами, протекающими в широком диапазоне температур, в частности в сплавах Гейслера, вызывает большой интерес в связи с применением в области твердотельного охлаждения. В работе на примере сплавов Гейслера теоретически, с учётом движения доменной границы структурного перехода, исследован эластокалорический эффект. Показано, что при наличии циклического воздействия внешним полем механических напряжений в адиабатическом режиме при переходе через критическую область фазового структурного перехода возникает максимум амплитуды колебаний температур.

Ключевые слова: сплав Гейслера, эластокалорический эффект, структурный параметр порядка, аустенитная и мартенситная фаза.

Материалы с кубической симметрией, такие как никелид титана TiNi, сплавы Гейслера и т. д., представляют важный класс перспективных конструкционных и функциональных материалов, обладающих эффектом памяти формы, с широким спектром полезных свойств. Моделирование эластокалорического эффекта в области мартенситного перехода сопряжено с учётом искажений кристаллической решётки при переходе от высокосимметричной (аустенитной) фазы в низкосимметричную (мартенситную) фазу и существенно зависит от количества вариантов мартенситных фаз. Известно, что в никелиде титана существует 24 варианта мартенсита, в то время как в сплавах Гейслера в случае тетрагонального искажения низкотемпературной фазы всего лишь три варианта устойчивой мартенситной фазы. С целью максимального упрощения задачи для качественного моделирования эластокалорического эффекта будем рассматривать сплавы типа Гейслера. Выражение для структурной части свободной энергии такого сплава приведено в работах [1–5]:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_2^3 - 3e_3^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 - 3e_3^2)^2, \quad (1)$$

где e_2 и e_3 — линейные компоненты тензора деформации, симметричные относительно оси третьего порядка:

$$e_2 = e_{xx} - e_{yy}/\sqrt{2}, \quad e_3 = 2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}/\sqrt{6}.$$

Поскольку независимые переменные задачи безразмерны, то все коэффициенты в (1) имеют одинаковую очевидную размерность.

Согласно теории Ландау температурная зависимость осуществляется через коэффициент при второй степени структурного параметра порядка (ПП) в форме $a = a_0(T - T_M)$, где a_0 — некоторая новая постоянная, T_M — критическая температура мартенситного перехода. Поскольку термодинамический потенциал (1) содержит кубический член по структурному параметру порядка, то мартенситный фазовый переход будет первого рода, а вторая температура интервала лабильности будет выражаться через температуру T_M и через параметры модели (см., например, [6; 7]):

$$T_A = T_M + \frac{b^2}{4a_0c}. \quad (2)$$

Для материалов с ЭПФ характерна узкая ширина гистерезиса, из чего следует небольшая величина изменений структурных параметров порядка после окончательного перехода в мартенситную фазу. С этим связаны малые и, как следствие, когерентные смещения атомов (микроскопический параметр порядка), что предопределяет саму возможность ЭПФ. При выбранных для расчётов параметрах модели $T_b = 150$ К, $b = 0.3$, $a_0 = 0.005$, $c = 1$ интервал лабильности равен 6 К, а соответственно, $T_A = 156$ К [6; 7].

Кроме того, на интервале лабильности следует выделить специальный случай температуры T_{eq} , при которой глубины потенциальных ям высокосимметричной и низкосимметричных фаз одинаковы (рис. 1) [6]:

$$T_{eq} = T_M + \frac{2b^2}{9ca_0}. \quad (3)$$

Сравнивая (2) и (3), мы видим, что T_{eq} лежит ближе к температуре T_A , чем T_M . Высота потенциального барьера Φ_{MA} , разделяющего высокосимметричное и низкосимметричное состояние для этой температуры, будет равна [7]

$$\Phi_{MA} = \frac{1}{324} \frac{b^4}{c^3}.$$

В силу малости отношения b/c этот барьер очень низок, вследствие чего может преодолеваться тепловыми флуктуациями или шумами [8].

Структурная часть свободной энергии относительно компонент ПП e_2 и e_3 ниже температуры абсолютной устойчивости аустенитной фазы T_A имеет симметричное расположение минимумов, для одного из которых ПП e_2 имеет нулевое значение, а для двух других ненулевые значения с противоположными знаками (рис. 1). Все три корня физически эквивалентны и соответствуют трём вариантам мартенсита с укорочением сторон куба элементарной ячейки по направлениям (1,0,0), (0,1,0) и (0,0,1) соответственно.

Каждому из трёх минимумов соответствует определённое сокращение одной из трёх сторон куба элементарной ячейки. Разные структурные мартенситные домены будут сформированы одним из трёх минимумов термодинамического потенциала и будут отличаться лишь направлением, в котором произошло сокращение одной из сторон куба элементарной ячейки.

При наличии внешней периодической растягивающей силы в формуле (1) следует вычесть слагаемое $e_3 A(1 - \cos wt)$, где A , w — амплитуда и частота внешнего периодического напряжения. В данном случае внешнее растягивающее напряжение действует от центра плоскости $e_2 - e_3$, которая соответствует равновесному аустенитному состоянию, в направлении 1-го минимума свободной энергии (рис. 1).

Поляризация внешнего воздействия, таким образом, нарушает исходную симметрию задачи в пользу 1-го минимума, что позволяет ещё более упростить задачу, положив в (1) $e_2 = 0$:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}ae_3^2 + \frac{1}{3}be_3^3 + \frac{1}{4}ce_3^4 - Ae_3(1 - \cos wt). \quad (4)$$

Выражение для свободной энергии (4), полученное из свободной энергии сплава Гейслера (1), в принципе пригодно для любого кубического сплава. Это обусловлено тем, что одноосное направление внешней силы выделяет из всего множества вариантов мартенситной фазы одну, для которой (4) является выражением самого общего содержания. Поэтому далее будем полагать, что результаты численного моделирования в соответствии с (4) качественно применимы для описания эластокалорического эффекта на сплавах кубической симметрии, например, в сплавах TiNi и Ti₂NiCu.

Для описания кинетики фазового перехода используются уравнения типа Гинзбурга — Ландау

$$\frac{\delta e_3}{\delta t} = D\Delta e_3 - \gamma \frac{\delta \Phi}{\delta e_3}, \quad (5)$$

где D — коэффициент «диффузии» параметра порядка, γ — кинетический коэффициент.

Поскольку поляризация внешней силы выделяет одно направление, то для моделирования ЭКЭ можно ограничиться 1D-моделью, а именно, рассмотрим одномерную цепочку, состоящую из малых объёмов среды, в которых успевает устанавливаться однородное состояние. Для описания эволюции параметра порядка в этих областях можно пренебречь неоднородной частью уравнения (5) и ограничиться только алгебраической частью (уравнение типа Ландау — Халатникова). Алгебраическая часть, входящая в (5) со знаком «плюс», отвечает за генерацию параметра порядка, со знаком «минус» — за его аннигиляцию. Уравновешивание этих тенденций приводит к наступлению стационарного (равновесного) состояния в данном элементе объёма.

Можно утверждать, что дифференциальная (неоднородная) часть уравнения (5) отвечает за взаимодействие соседних ячеек цепочки. В то же время если, наоборот, опустить однородные вклады, уравнение (5) превратится в диффузионное уравнение для параметра порядка.

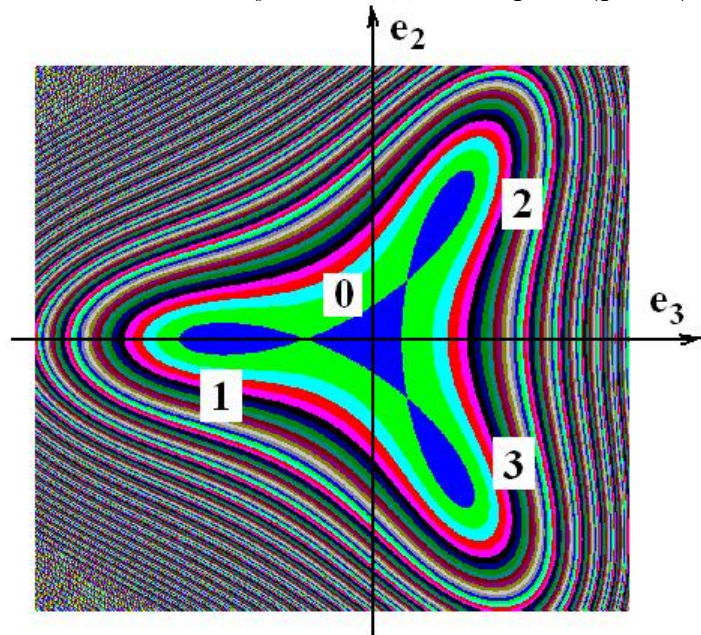


Рис. 1. Рельеф свободной энергии (1) при температуре $T = T_{eq} = 155$ К, 0 — аустенитный минимум, 1, 2, 3 — мартенситные минимумы

Эволюция параметра порядка e_3 при постоянном росте температуры со скоростью 0.00001 K/s и в условиях действия растягивающего напряжения с параметрами $A = 0.002$ усл. ед., $\omega = 0.1$ усл. ед., приведена на рис. 2, а и рис. 3. Из рисунков видно, что при подходе к критическому интервалу температур (см. рис. 2, б) под действием периодического растягивающего напряжения материал поочерёдно переходит из мартенситного состояния (М) в аустенитное состояние (А) и наоборот. В фазе роста растяжения он переходит в состояние А, а в фазе уменьшения растяжения снова возвращается в фазу М. Зародыш новой фазы А моделировался граничными условиям в левой части цепочки заданием нулевого значения параметра порядка $e_3 = 0$, типичного для фазы А. До тех пор, пока температура была далека от критического интервала $T_M - T_A$, наличие такого зародыша никак не сказывалось на состоянии системы, и только в области критической температуры T_M (рис. 2, б) система начала реагировать на наличие такого зародыша.

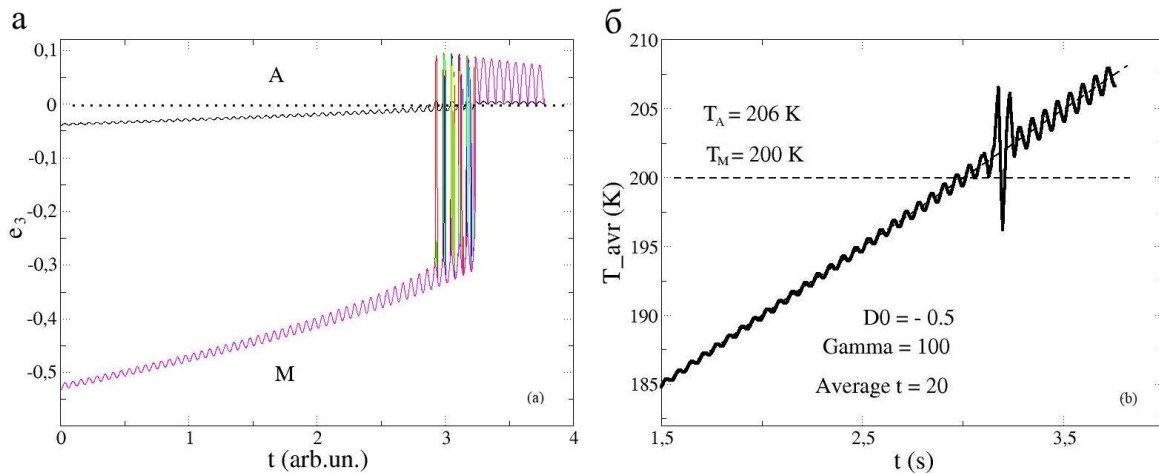


Рис. 2. Эволюция ПП и адиабатической температуры в процессе нагрева при прохождении через интервал лабильности при наличии периодической растягивающей силы

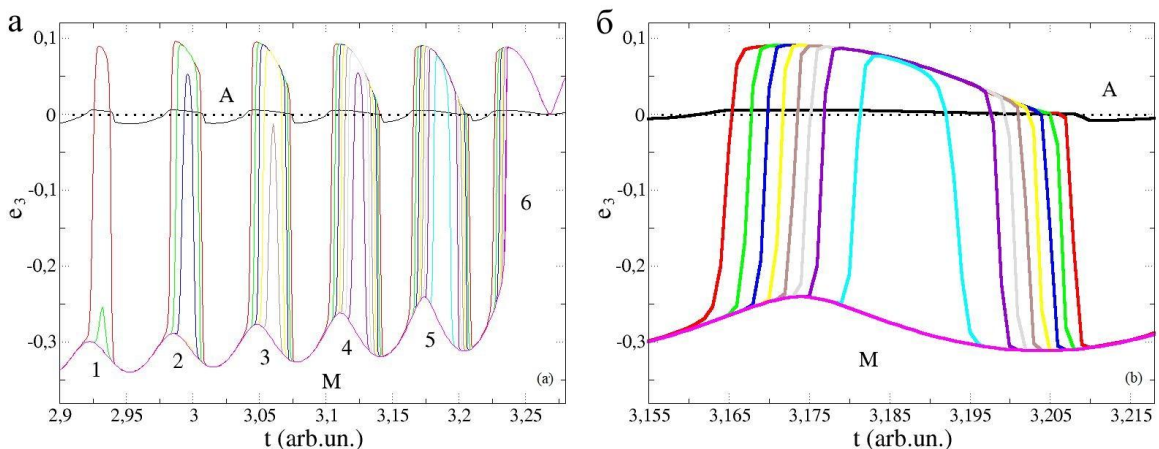


Рис. 3. Эволюция ПП и адиабатической температуры в процессе нагрева при прохождении через интервал лабильности при наличии периодической растягивающей силы: а) прохождение интервала лабильности, б) предпоследний 5-й период растяжения образца на этом интервале

Более высокий масштаб изображения эволюции параметра порядка e_3 позволяет увидеть детали фазового перехода. На рис. 3 изображены графики для 1, 100, 200, ..., 1000 элементов цепочки с шагом 100 элементов. Отсюда видно, что фазовый переход на стадии 1 в состояние А дошёл только до 100-го элемента (неполный фазовый переход). При этом доменная граница располагается где-то между сотым и двухсотым элементом цепочки.

На стадии 2 следующего цикла растяжения доменная граница прошла 300-й элемент цепочки, после чего при уменьшении растяжения начала двигаться в обратном направлении (снова неполный фазовый переход). И только на стадии цикла 5 вся цепочка (кроме 1000-го элемента) перешла в состояние А, и мы имеем почти полный фазовый переход. На стадии 6-го цикла вся цепочка (по сути, зерно) полностью переходит в состояние А, и мы имеем полный фазовый переход, после чего цепочка назад в состояние М уже не возвращается.

Адиабатическое изменение температуры (рис. 2, б) будем определять в соответствии с теорией эластокалорического эффекта для фазового перехода 1-го рода [9]. В нашем случае это изменение будет иметь вид

$$dT = \frac{T}{C_0} \frac{\delta e_3}{\delta T} d\sigma_3, \quad (6)$$

где C_0 — теплоёмкость при постоянном внешнем растягивающем напряжении. В отличие от теории Ландау, в которой производная в скобках берётся от упругой деформации как отклонение от равновесного значения, здесь e_3 — это параметр порядка, который указывает на изменение самого равновесного положения. При наличии фазового перехода под теплоёмкостью здесь подразумевается теплоёмкость той фазы, в которую переходит материал.

Для адиабатической температуры в рассматриваемом интервале имеется разрастание амплитуды колебаний (рис. 2, б) типичное для ЭКЭ [10], наблюдаемое в эксперименте (рис. 4, а). Отметим, что на оригинальных расчётных кривых T_{ad} (здесь не приводятся) имеются резкие пики, связанные с быстрым изменением параметра порядка в процессе фазового перехода из-за быстрого изменения параметра порядка e_3 и большой величины производной $\delta e_3/\delta T$ в формуле (6). Эти пики не наблюдаются в эксперименте. Мы полагаем, что при наличии большого количества зёрен начала фазовых переходов в них будут рассогласованы и будут нивелироваться в общей картине явления ЭКЭ. Для учёта этого факта исходная расчётная кривая была подвергнута фильтрации методом скользящего среднего на интервале 20 временных шагов, в результате чего был получен график (рис. 2, б).

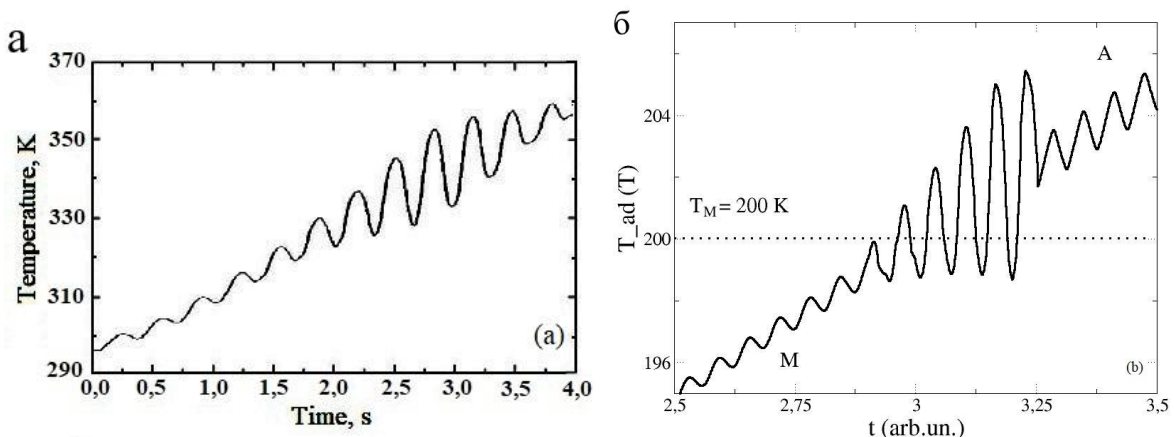


Рис. 4. Адиабатическое изменение температуры в эксперименте (а) и в теории (б)

Следует отметить, что теоретическое изменение температуры (рис. 2, б) и экспериментальное его изменение (рис. 4, а) существенно различаются. Теоретический график меняется более резко, и интервал разрастания температуры более узкий. Это может быть связано с тем, что не было усреднено значение адиабатической температуры вдоль самой цепочки. Учёт такого усреднения наряду с фильтрацией по скользящему среднему, о чём уже шла речь выше, приводит к более высокому

качественному соответствию теоретической и экспериментальных кривых (рис. 4). Некоторое несовпадение температурных интервалов этих кривых связано с различием конкретных материалов в эксперименте (Ti_2NiCu) и материала, выбранного по техническим соображениям для теоретического моделирования (сплав Гейслера).

Список литературы

1. **Anderson, P. W.** Symmetry considerations on martensitic transformations: "Ferroelectric" metals / P. W. Anderson, E. I. Blount // *Physical Review Letters*. — 1965. — Vol. 14, no. 7. — P. 217–219.
2. **Gomonaj, E. V.** Martensitic phase transition with two-component order parameter in a stressed cubic crystal / E. V. Gomonaj, V. A. L'vov // *Phase Transitions: A Multinational Journal*. — 1994. — Vol. 47, no. 1–2. — P. 9–21.
3. **Божко, А. Д.** Магнитные и структурные фазовые переходы в ферромагнитных сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ с памятью формы / А. Д. Божко, А. Н. Васильев, В. В. Ховайло, Е. Дикштейн, В. В. Коледов, С. М. Селецкий, А. А. Тулайкова, А. А. Черечукин, В. Г. Шавров // *Журн. эксперимент. и теорет. физики*. — 1999. — Т. 115, вып. 5. — С. 1740–1755.
4. **Lewis, L. H.** Coupled magnetic, structural, and electronic phase transitions in FeRh / L. H. Lewis, C. H. Marrows, S. Langridge // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2016. — Vol. 49. — P. 323002.
5. **Vasil'ev, A. N.** Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ / A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani // *Physical Review B*. — 1999. — Vol. 59, no. 2. — P. 11131120.
6. **Метлов, Л. С.** Магнитоструктурные фазовые переходы в сплавах Гейслера / Л. С. Метлов, В. В. Коледов, В. Г. Шавров // *Физика и техника высоких давлений*. — 2018. — Т. 28, № 1. — С. 46–53.
7. **Метлов, Л. С.** Структурные и магнитные фазовые переходы в материалах с кубической структурой / Л. С. Метлов, В. Д. Пойманов // *Физика и техника высоких давлений*. — 2018. — Т. 28, № 1. — С. 62–75.
8. **Метлов, Л. С.** Флуктуационные и шумовые эффекты в различных физических системах / Л. С. Метлов // *Физика и техника высоких давлений*. — 2019. — Т. 29, № 1. — С. 28–63.
9. **Никитин, С. А.** Магнитоупругие и эластокалорические эффекты в редкоземельных металлах, сплавах и соединениях в области магнитных фазовых переходов / С. А. Никитин // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика, астрономия*. — 2011. — № 6. — С. 27–40.
10. **Морозов, Е. В.** Эластокалорический эффект в быстрозакаленном сплаве Ti_2NiCu при периодическом воздействии растягивающей силы с частотой до 50 Hz / Е. В. Морозов, С. Ю. Федотов, А. В. Петров, М. С. Быбик, Т. А. Кули-заде, И. А. Знаменская, В. В. Коледов, В. Г. Шавров // *Физика твёрдого тела*. — 2020. — Т. 62, вып. 6. — С. 864–867.

Поступила в редакцию 13.09.2020.

После переработки 31.10.2020.

Сведения об авторах

Метлов Леонид Семенович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник отдела физики высоких давлений и перспективных технологий, Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Донецк, ДНР; e-mail: lsmet@donfti.ru.

Коледов Виктор Викторович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике, Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Москва, Россия; e-mail: victor_koledov@mail.ru.

Шавров Владимир Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией магнитных явлений в микроэлектронике, Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Москва, Россия; e-mail: shavrov@cplire.ru.

Морозов Евгений Вячеславович, младший научный сотрудник лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике, Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Москва, Россия; e-mail: evgvmorozov@gmail.com.

Техтелев Юрий Владимирович, старший лаборант кафедры физики и методики преподавания физики, Луганский национальный университет им. Т. Г. Шевченко, Донецк, ДНР; аспирант, Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Донецк, ДНР.

Таскаев Сергей Валерьевич, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет», Челябинск, Россия; старший научный сотрудник инновационного отдела управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия; e-mail: tsv@csu.ru.

SIMULATION OF ELASTO-CALORIC EFFECTS IN HEUSLER ALLOYS

L.S. Metlov^{1,2,a}, V.V. Koledov^{3,b}, V.G. Shavrov^{3,c},
E.V. Morozov^{3,d}, Yu.V. Tekhtelev^{1,4}, S.V. Taskaev^{5,6,e}

¹Donetsk Physical and Technical Institute named after A.A. Galkin, Donetsk, DPR

²Donetsk National University, Donetsk, DPR

³Kotelnikov Institute of Radio-Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia

⁴Lugansk National University named after T.G. Shevchenko, Lugansk, LPR

⁵Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

⁶South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia

^alsmet@donfti.ru, ^bvictor_koledov@mail.ru, ^cshavrov@cplire.ru, ^devgvmorozov@gmail.com,

^es.v.taskaev@gmail.com

The study of caloric effects in magnetic materials with phase structural transitions occurring over a wide temperature range, in particular in Heusler alloys, has a great interest of applications in the area of solid-state cooling. The elastocaloric effect was investigated theoretically in this work on the example of Heusler alloys, taking into account the motion of the domain wall of the magnetostructural transition. It is shown, that in the presence of a cyclic action by an external field of mechanical stresses in the adiabatic regime and a transition through the critical region of the phase magnetostructural transition, a maximum of the amplitude of temperature oscillations occurs. The modes of heat transfer promising for organizing cooling cycles in a wide temperature range including the cryogenic region are demonstrated.

Keywords: *Heusler alloy, elastocaloric effect, structural order parameter, austenitic and martensitic phases.*

References

1. Anderson P.W., Blount E.I. Symmetry considerations on martensitic transformations: "Ferroelectric" metals. *Physical Review Letters*, 1965, vol. 14, pp. 217–219.
2. Gomonaj E.V., L'vov V.A. Martensitic phase transition with two-component order parameter in a stressed cubic crystal. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 1994, vol. 47, pp. 9–21.
3. Bozhko A.D., Vasil'ev A.N., Khovailo V.V., Dikshtein I.E., Koledov V.V., Seletskiy S.M., Tulaykova A.A., Cherechukin A.A., Shavrov V.G., Buchel'nikov V.D. Magnetic and structural phase transitions in the shape-memory ferromagnetic alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1999, vol. 88, pp. 954–962.
4. Vasil'ev A.N., Bozhko A.D., Khovailo V.V., Dikshtein I.E., Shavrov V.G., Buchelnikov V.D., Matsumoto M., Suzuki S., Takagi T., Tani J. Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$. *Physical Review B*, 1999, vol. 59, p. 11131120.
5. Lewis L.H., Marrows C.H., Langridge S. Coupled magnetic, structural, and electronic phase transitions in FeRh. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, vol. 49, p. 323002.

6. **Metlov L.S., Koledov V.V., Shavrov V.G.** Magnetostrukturnye fazovye perekhody v splavakh Geyslera [Magnetic structure phase transitions in Heusler alloys]. *Fizika i tekhnika vysokikh davleniy* [Physics and high pressure technology], 2018, vol. 28, pp. 46–53. (In Russ.).
7. **Metlov L.S., Poimanov V.D.** Strukturnye i magnitnye fazovye perekhody v materialakh s kubicheskoy strukturoy [Structural and magnetic phase transitions in materials of cubic structure]. *Fizika i tekhnika vysokikh davleniy* [Physics and high pressure technology], 2018, vol. 28, pp. 62–75. (In Russ.).
8. **Metlov L.S.** Fluktuatsionnye i shumovye efekty v razlichnykh fizicheskikh sistemakh [Fluctuation and noise effects in different physical systems]. *Fizika i tekhnika vysokikh davleniy* [Physics and high pressure technology], 2019, vol. 29, pp. 28–63. (In Russ.).
9. **Nikitin S.A.** Magnetoelastic and elastocaloric effects in rare-earth metals, their alloys and compounds in the region of magnetic phase transitions. *Moscow University Physics Bulletin*, 2011, vol. 66, pp. 519–533.
10. **Morozov E.V., Petrov A.V., Bybik M.S., Koledov V.V., Shavrov V.G., Fedotov S.Y., Kuli-zade T.A., Znamenskaya I.A.** Elastocaloric effect in a rapidly quenched Ti_2NiCu alloy at a periodic action of a stretching force at frequencies to 50 Hz, *Physics of the Solid State*, 2020, vol. 62, pp. 972–975.

Accepted article received 13.09.2020.

Corrections received 31.10.2020.