07,11

# Эластокалорический эффект в быстрозакаленном сплаве Ti₂NiCu при периодическом воздействии растягивающей силы с частотой до 50 Hz

© Е.В. Морозов<sup>1</sup>, С.Ю. Федотов<sup>2</sup>, А.В. Петров<sup>1</sup>, М.С. Быбик<sup>1</sup>, Т.А. Кули-заде<sup>2</sup>, И.А. Знаменская<sup>2</sup>, В.В. Коледов<sup>1</sup>, В.Г. Шавров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва. Россия

 $^{2}$ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: evgvmorozov@gmail.com

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г. В окончательной редакции 30 декабря 2019 г. Принята к публикации 10 января 2020 г.

Изучается эластокалорический эффект (ЭКЭ) в образцах быстрозакаленных лент сплава  $Ti_2NiCu$ , при периодическом воздействии механическим напряжением до  $300\,\mathrm{MPa}$  с частотой до  $50\,\mathrm{Hz}$ . ЭКЭ максимален вблизи температур термоупругого мартенситного фазового перехода первого рода. Максимальное значение ЭКЭ наблюдалось в точке, соответствующей завершению обратного мартенситного перехода ( $T=67.5^{\circ}\mathrm{C}$ ), и составило  $21~\mathrm{u}$  6 K при циклических механических нагрузках в  $300~\mathrm{u}$   $100\,\mathrm{MPa}$  соответственно. Показано, что величина ЭКЭ не зависит от частоты внешнего воздействия в диапазоне от  $0~\mathrm{дo}$   $50\,\mathrm{Hz}$ . Сделана оценка удельной мощности быстрозакаленной ленты как преобразователя тепловой энергии при внешнем механическом напряжении величиной  $100\,\mathrm{MPa}$ , ее величина составила  $150\,\mathrm{W/g}$  при частоте  $50\,\mathrm{Hz}$ , ЭКЭ составляет  $6\,\mathrm{K}$ .

**Ключевые слова:** функциональные сплавы, эластокалорический эффект, аморфно-кристаллические сплавы, структурные фазовые переходы, кинетика процесса.

DOI: 10.21883/FTT.2020.06.49339.15M

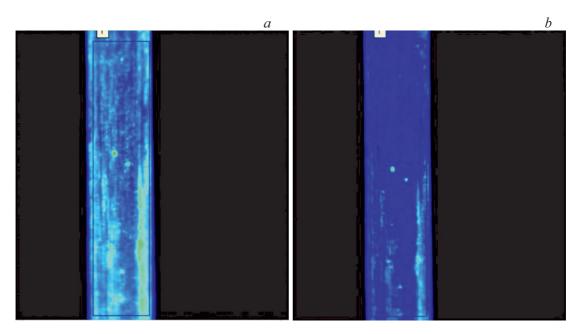
#### 1. Введение

В последние годы новые твердотельные функциональные материалы и их свойства привлекают огромное внимание. Изучаются различные эффекты, такие как магнитокалорический, эластокалорический и электрокалорический, возникающие в образцах твердотельных материалов под воздействием внешних полей. Суть названных выше эффектов заключается в сильном изменении энтропии и температуры исследуемого образца под воздействием внешних полей: магнитного, электрического и поля механических напряжений, соответственно, вблизи фазовых превращений, затрагивающих соответствующие параметры порядка: магнитный момент, электрическую поляризацию или параметры порядка структурной подсистемы.

Изучению эластокалорического эффекта (ЭКЭ) посвящено большое количество работ [1-10]. В работе [1] показано, что значительным по величине ЭКЭ обладает сплав NiTi с термоупругим мартенситным переходом и эффектом памяти формы (ЭПФ) порядка 20 К. Это не удивительно, поскольку ЭКЭ — по сути, эффект, обратный ЭПФ, а сплав Ti-Ni — признанный рекордсмен по параметрам ЭПФ среди функциональных интерметаллидов. Однако, в [2-4] было отмечено, что, несмотря на гигантский эффект, данный сплав активно накапливает усталостные дефекты, что снижает ЭКЭ при мно-

гократной периодической нагрузке. Авторами работы [1] было предложено изучение ЭКЭ в других материалах, таких как интерметаллиды с ЭПФ: Ni<sub>2</sub>FeGa, Ni<sub>2</sub>TiCu, CuZnAl, CoNiAl, также признанных перспективными для эластокалорического охлаждения в силу своих высоких термомеханических характеристик. Отметим работу [5], в которой было зарегистрировано колоссальное значение ЭКЭ в сплаве Ni-Mn-In, составившее 31.5 K. К недостаткам этой и других работ можно отнести измерения ЭКЭ при однократной деформации или невысоких частотах (порядка и менее 1 Нz). В результате без ответа остаются вопросы о максимально достижимой скорости протекания индуцированного механическим напряжением термуоупроугого мартенситного перехода и о предельной удельной мощности преобразования тепловой энергии рабочим телом на основе твердотельного материала с ЭКЭ.

Быстрозакаленный сплав Ti<sub>2</sub>NiCu, который получают в виде лент методом спиннингования, привлекает большое внимание благодаря технологичности и высоким значениям функциональных свойств ЭПФ [11]. Термоупругий мартенситный переход и ЭПФ в этом сплаве продемонстрированы на наномасштабе размеров образцов [12], а композиты на его основе оказались весьма удобными для создания актюаторов с обратимой термоиндуцированной деформацией, рекордных по миниатюрности и быстродействию [13]. Предложено



**Рис. 1.** Термограммы образца ленты сплава  $Ti_2NiCu$ : a) растянутая, b) исходное состояние.

использовать композитные наноинструменты с ЭПФ для технологий наноманипулирования и наносборки "снизу вверх" [14]. ЭКЭ в сплаве  $Ti_2NiCu$  изучать очень удобно, так как сплав получают в виде тонких лент, порядка  $30-40\,\mu\text{m}$ , с высокой прочностью, до сотен MPa, и удобным температурным интервалом мартенситного фазового перехода в диапазоне  $40-50^{\circ}C$ .

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование ЭКЭ в лентах быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$  при разных значениях частоты циклов внешнего механического растягивающего напряжения. Целью также являлась оценка максимальной удельной мощности преобразования тепла рабочим телом из ленты быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$ .

# 2. Образцы и методы

В настоящей работе для изучения эластокалорического эффекта были выбраны образцы лент быстрозакаленного сплава  ${
m Ti}_2{
m NiCu}$ , длиной 11 сm, шириной 1.5 mm, толщиной  $36\,\mu{
m m}$  [15]. Сразу после быстрой закалки образцы являются аморфными. Для достижения кристаллического состояния и изучения ЭПФ и ЭКЭ их подвергали отжигу при  $T=500{
m °C}$  в течение пяти минут на воздухе. Характерные температуры начала и конца прямого и обратного мартенситных переходов образцов составляют  $M_s=62.0{
m °C}$ ,  $M_f=51.1{
m °C}$ ,  $A_s=59.8{
m °C}$ ,  $A_f=67.5{
m °C}$ .

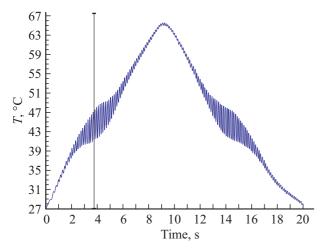
Для изучения ЭКЭ в быстрозакаленных лентах сплава  $Ti_2NiCu$  была сконструирована экспериментальная установка, содержащая актюатор (асинхронный электродвигатель с кривошипно-шатунным механизмом и пружиной), жестко закрепленный на платформе и подключенный к источнику регулируемого переменного

напряжения. Актюатор обеспечивает периодическую деформацию исследуемого образца, жестко закрепленного с одного конца, а другим концом присоединенного к пружине, которая, в свою очередь, крепится к шатуну актюатора. Температура образца изменялась путем пропускания через него электрического тока, проходящего через образец. В качестве источника использовался генератор пилообразного тока, обеспечивающий постепенный нагрев и охлаждение ленты через область мартенситного перехода при пиковом значении тока около 1 А. Для измерения деформации образца использовался потенциометрический датчик перемещения. Температура поверхности образца измеряется дистанционно с помощью ИК-камеры марки Flir SC-7000 с частотой кадров до 400 Нг. Для точности тепловых измерений область фокусировки камеры была зачернена. Для сбора и обработки данных использовался персональный компьютер.

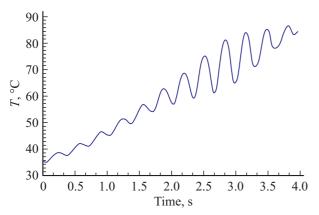
#### 3. Экспериментальные результаты

В результате проведенных измерений получены и обработаны ИК-термограммы, фиксирующие пространственное распределение температуры образца при периодическом воздействии растягивающего напряжения при возрастании и убывании средней температуры ленты через область мартенситного перехода. Фотографии с экрана тепловизора при растяжении и сжатии показаны на рис. 1, а и b соответственно.

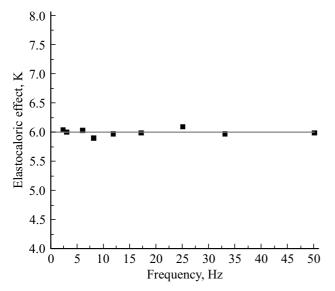
На рис. 2 показан график зависимости температуры от времени при циклическом воздействии механической нагрузкой 100 MPa с частотой 10 Hz при увеличении и последующем снижении тока через ленту.



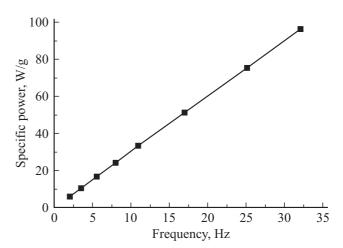
**Рис. 2.** Зависимость температуры образца от времени при нагреве и охлаждении при частоте циклов вынуждающей силы 10 Hz. Максимальная нагрузка составляет 100 MPa, максимальное значение ЭКЭ составляет 6 К.



**Рис. 3.** Зависимость температуры образца от времени при постепенном нагреве под воздействием внешнего периодического механического напряжения частотой 3 Hz и максимальной величиной 300 MPa.



**Рис. 4.** Зависимость ЭКЭ от частоты циклов растяженияскатия образца при максимальном механическом напряжении  $100\,\mathrm{MPa}$  при температуре  $A_f$ .



**Рис. 5.** Зависимость удельной мощности от частоты воздействия внешнего механического напряжения.

На основе полученных и обработанных термограмм показано, что максимальная величина ЭКЭ в быстрозакаленных лентах сплава Ti<sub>2</sub>NiCu составляет 21 К при нагрузке 300 MPa и частоте циклов растяжения—сжатия 3 Hz, что является рекордным значением для данного сплава (рис. 3).

В ходе экспериментов было показано, что величина ЭКЭ не зависит от частоты внешней вынуждающей силы (рис. 4).

Для оценки возможности применения быстрозакаленных лент  $Ti_2NiCu$  в качестве рабочего тела в эластокалорических тепловых насосах, на рис. 5 приведен график зависимости удельной мощности от частоты воздействия внешней периодической силы на изучаемые ленты.

Удельная мощность рассчитывалась по формуле

$$W = c \cdot f \cdot \Delta T \tag{1}$$

где с c — удельная теплоемкость, f — частота циклов воздействия внешних механических напряжений,  $\Delta T$  — ЭКЭ. То есть, при  $f=50\,\mathrm{Hz}$  и механическом напряжении  $100\,\mathrm{MPa}$  ( $\Delta T=6\,\mathrm{K}$ ), получаем  $W=150\,\mathrm{W/g}$ .

## 4. Обсуждение результатов

В настоящей работе изучался ЭКЭ в быстрозакаленных лентах сплава  $Ti_2NiCu$  с эффектом памяти формы. Экспериментально показано, что наибольший эффект наблюдается при температуре  $A_f$ , что объясняется образованием низкотемпературной структурной фазы под воздействием механического напряжения. В работе [6] приводится теоретическая оценка ЭКЭ для описанного случая.

$$\Delta T(S, 0 \to f = -\rho, \sigma) \approx -\frac{T\Delta S(T_i, 0 \to f = -\rho, \sigma)}{C}$$
(2)

где  $\rho$  — плотность материала образца,  $\sigma$  — приложенное механическое напряжение.

Подставим значения (учитывая, что  $T\Delta S = \lambda = 10^4 \, \text{J/kg}$ ,  $C \approx 500 \, \text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1})$ ; получаем  $\Delta T \approx 20 \, \text{K}$ .

В настоящей работе экспериментально измерено значение ЭКЭ  $\Delta T=21\,\mathrm{K}$ . Учитывая погрешность измерений, можно сделать вывод о том, что под действием механического напряжения величиной 300 MPa происходит полный переход из высокотемпературной фазы в низкотемпературную. Откуда следует, что, по-видимому, в эксперименте достигнуто максимально возможное значение ЭКЭ для данного сплава при используемых методов подготовки образцов.

При изучении зависимости ЭКЭ от частоты воздействия внешних механических напряжений показано, что зависимости при частотах до 50 Hz не наблюдалось в пределах погрешности эксперимента. Из этого можно сделать вывод, что не достигнута предельная скорость фазового перехода.

Произведена оценка удельной мощности, показана ее линейная зависимость от частоты.

#### 5. Выводы

- 1. Создана экспериментальная установка для изучения и достижения гигантских значений эластокалорического эффекта в быстрозакаленных лентах сплава  $Ti_2NiCu$  с точностью измерения температуры образца 0.3~K.
- 2. Показано, что максимальное значение ЭКЭ достигается в точке, соответствующей завершению обратного термоупругого мартенситного фазового перехода  $T=67.5^{\circ}\mathrm{C}.$
- 3. Достигнуто максимальное значение ЭКЭ в сплаве  $Ti_2NiCu$ , равное 21 K при нагрузке 300 MPa и частоте циклов деформации до 3 Hz.
- 4. Величина ЭКЭ не зависит от частоты циклов растяжения до частоты 50 Hz. Максимальная удельная мощность передачи тепла при этом составляет  $W=150~{\rm W/g}$  при приложенном внешнем механическом периодическом напряжении с амплитудой  $100~{\rm MPa}$  и частотой  $50~{\rm Hz}$ . ЭКЭ при этом составил  $6~{\rm K}$ .

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН при частичной поддержке грантов РФФИ № 18-07-01320 и № 18-37-0048.

#### Конфликт интересов

Авторы не имеют конфликтов интересов.

# Список литературы

- [1] H. Sehitoglu, Y. Wu, E. Ertekin. Scripta Materialia **148**, 122 (2018).
- [2] M. Zhou, Y. Li, C. Zhang, S. Li, E. Wu, W. Li, L. Li. J. Phys. D 51, 13, 135303 (2018).

- [3] H. Ossmer, C. Chluba, S. Kauffmann-Weiss, E. Quandt, M. Kohl. APL Mater. 4, 6, 064102 (2016).
- [4] C. Bechtold, C. Chluba, R. Lima de Miranda, E. Quandt. Appl. Phys. Lett. 101, 9, 091903 (2012).
- [5] D. Cong, W. Xiong, A. Planes, Ya. Ren, L. Matosa, P. Cao, Zh. Nie, X. Sun, Zh. Yang, X. Hong, Ya. Wang. Phys. Rev. Lett. 122, 25, 255703 (2019).
- [6] L. Mañosa, A. Planes. Adv. Mater. 29, 11, 1603607 (2017).
- [7] Y. Li, D. Zhao, J. Liu. Sci. Rep. 6, 25500 (2016).
- [8] M. Schmidt, A. Schütze, S. Seelecke. APL Mater. 4, 6, 064107 (2016).
- [9] Z. Xie, G. Sebald, D. Guyomar. Phys. Lett. A 381, 25, 2112 (2017).
- [10] B. Lu, J. Liu. Sci. Rep. 7, 1, 2084 (2017).
- [11] С.И. Кареев, А.М. Глезер, А.В. Шеляков. ДАН **413**, *6*, 758 (2007).
- [12] А.В. Иржак, П.В. Лега, А.М. Жихарев, В.В. Коледов, А.П. Орлов, Д.С. Кучин, Н.Ю. Табачкова, В.А. Дикан, А.В. Шеляков, М.Ю. Березин, В.Г. Пушин, С.В. фон Гратовски, В.Я. Покровский, С.Г. Зыбцев, В.Г. Шавров. ДАН 472, 2, 139 (2017).
- [13] P. Lega, V. Koledov, A. Orlov, D. Kuchin, A. Frolov, V. Shavrov, V. Khovaylo. Adv. Eng. Mater. 19, 8, 1700154 (2017).
- [14] S. von Gratowski, V. Koledov, V. Shavrov, S. Petrenko, A. Irzhak, A. Shelyakov, R. Jede. In: Frontiers in Materials Processing, Applications, Research and Technology. Springer, Singapore (2018). P. 135–154.
- [15] S.P. Belyaev, V.V. Istomin-Kastrovsky, V.V. Koledov, D.S. Kuchin, N.N. Resnina, N.Yu. Tabachkova, V.G. Shavrov, A.V. Shelyakov, S.E. Ivanov. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Phys. 75, 8, 1078 (2011).

Редактор Е.В. Толстякова