

01;05

Элинварное поведение простых ферромагнетиков: термодинамическое моделирование

© В.Ю. Бодряков

e-mail: VodryakovVY@uzps.mh.ru

(Поступило в Редакцию 20 июля 2006 г.)

Проведены термодинамические модельные расчеты, назначением которых было показать, что реализация в ферромагнетиках элинварного поведения, когда температурная производная упругого модуля в климатическом температурном диапазоне близка к нулю, является продуктом определенного оптимального соотношения термодинамических параметров, характеризующих ферромагнитное состояние. В качестве первого приближения проведены расчеты для простых ферромагнетиков, которые могут быть описаны в рамках термодинамической модели Ландау.

PACS: 05.70.-a, 75.50.Jg

Введение

Как и в случае инварных и коварных сплавов [1], едва ли есть необходимость в обосновании актуальности изучения элинварного эффекта в ферромагнетиках; это принципиально важно как в научном, так и в прикладном аспекте [2–19]. Уместо напомнить, что элинварным эффектом называется эффект, наблюдаемый в некоторых ферромагнетиках (хотя и не только в них), когда температурный коэффициент модуля упругости (ТКМУ), например, модуля Юнга E , в определенном температурном диапазоне температур близок к нулю [10,11,14]. Элинварное поведение наблюдается, в частности, в сплавах на основе систем Fe–Ni, легированных Cr, Co, Mn, Mo, W, Ti, Al и др. [5,11,14,17,19].

Некоторые характерные свойства элинварных ферромагнитных сплавов различных составов [14] в сопоставлении со свойствами базовых 3d-ферромагнитных элементов (Fe, Co, Ni) [2–26] и двух классических инварных ферромагнетиков Fe₆₅Ni₃₅ и Fe₇₂Pt₂₈ [14,15,27,28], приведены в табл. 1. Элинвары получили широкое применение в приборостроении [5,10,11,14,17] при изготовлении упругих чувствительных элементов тончайшей контрольно-измерительной аппаратуры без применения термостатирования и компенсации. Из элинваров изготавливают волосковые спирали и пружины специальных часовых механизмов, плоские, спиральные и геликоидальные пружины, резонаторы электромеханических фильтров, барокоробки, сильфоны, звукопроводы, трубки Бурдона, датчики давления и др.

Нельзя не отметить одно весьма показательное обстоятельство. Число работ, посвященных именно разработке элинварной проблемы, далеко не столь значительно, как посвященных инварному поведению ферромагнитных сплавов (см., в частности, [1,2,4–7,10,13–16,27–37] и др.). Вместе с тем до сих пор общепринятого, убедительного и исчерпывающего объяснения элинварного эффекта найдено не было. Неясен даже перечень термодинамических характеристик, которыми должны обладать ферромагнетики помимо, собственно, малого

ТКМУ, чтобы быть элинварами. Нередко исследователи, указывая на то, что основой многих элинварных и инварных сплавов является система Fe–Ni, увязывают между собой два этих эффекта, хотя убедительного экспериментального или теоретического обоснования прямой взаимосвязи элинварного и инварного поведения нет (см., в частности, работы [2,4,6,7,10,13–15,19,27–37] и др.).

Если физические свойства инварных сплавов (в основном вблизи классических составов Fe₆₅Ni₃₅ и Fe₇₂Pt₂₈) изучены достаточно полно (см. обзор [15]), хотя и далеко не исчерпывающе [1], некоторые важнейшие физические свойства элинваров изучены слабо или практически не изучены. В частности, для элинваров автору не удалось найти надежных и подробных сведений в широком диапазоне температур и магнитных полей по величине удельной намагниченности, молярной теплоемкости, спонтанной объемной магнитострикции, теплового расширения, модулей упругости и др. В качестве примеров экспериментальных исследований элинварных сплавов можно назвать работы Белова и др. [3], Хоменко и др. [6–9,12,19], Дерябина и др. [13], а также работы исследователей из Института прецизионных сплавов (Москва) [5,11,14]. Уместно указать на интенсивные исследования, в том числе экспериментальные, сплавов на железо-никелевой основе с инварным и элинварным поведением, проведенные японскими авторами (см. обзор [27]). Анализ имеющихся экспериментальных данных позволяет лишь указать на то, что элинварное поведение модулей упругости имеет место ниже точки Кюри, т. е. в ферромагнитной (ФМ) области. В парамагнитной (ПМ) области поведение упругих модулей элинваров является типичным для парамагнитных веществ.

Как справедливо отмечает Валиев [15], дальнейший прогресс в решении элинварной, равно как и инварной, проблемы сдерживается отсутствием общепринятой теории, позволяющей рассчитывать элинварные эффекты. В отсутствие такой теории в качестве моделей, призванных объяснить поведение элинварных ферромагнетиков, рассматриваются различные (см., в частности,

Таблица 1. Некоторые типичные свойства элинварных сплавов (Fe — основа) [14] в сопоставлении со свойствами инварных сплавов и $3d$ -ферромагнитных элементов

Марка сплава	Примерное среднее содержание основных элементов, mass %	T_c , К	α , 10^{-6} K^{-1}	E , GPa	ν_E^a , 10^{-6} K^{-1}
Элинвар	Ni = 36; Cr = 12%	173	24.0	178—183	−3 — +3
37Н11Х	Ni = 37; Cr = 11%	323—373	27.0	181	—
36Н11Х	Ni = 36; Cr = 11%	323—373	27.0	177	—
43НКТЮ	Ni = 43; Co = 12; Ti = 3; Al = 1%	693	24.6	170	−30 — +30
30Н25КТЮ	Ni = 30; Co = 25; Ti = 3; Al = 1%	743	—	—	−30 — +30
Вибраллой	Ni = 39—40; Mo = 9—10%	573	24.0	174	0
Дюринвал	Ni = 42; Mn = 2; Ti = 2; Al = 2%	183	—	—	−10 — +10
Ниварокс	Ni = 37; Cr = 8; Вe = 1%	353	22.5	186	−25 — +25
Ниспен	Ni = 42; Cr = 5; Ti = 2.5%	433—463	21.3—24.3	176—189	−17 — +17
Сумиспен	Ni = 36; Cr = 9%	133	30.0	181	0 — +25
YNiC	Ni = 42; Cr = 5.5; Ti = 2.5; Al = 0.5%	363—453	24.3	196	−18 — +15
Fe—Ni-инвар [23]	Ni = 36.0%	500	3.3	181 ^b	—
Fe—Pt-инвар [23]	Pt = 57.6%	380	—	183 ^b	—
Fe [29]	Основа	1043	36.0	195—205	−280 — −230
				171 ^c	[25]
Co [29]	"	1400	36.6	206	−250 — −200
				167 ^c	[25]
Ni [29]	"	630	39.0	200—220	−700 — −600
				180 ^c	[25]

Примечание: ^a $\nu_E = E^{-1}(\partial E/\partial T)_{PH}$; ^b МВС $K(T \rightarrow 0)$; ^c МВС $K(T \approx 300 \text{ K})$.

работы [2–4,6–9,12–16,19,28–33] и др.), подчас весьма экзотические, подходы (см. обзоры [4,14,15,19,27,35] и др.). Так, Белов [4] считал одной из вероятных причин элинварного поведения ферромагнетиков их неоднородность, когда объем ферромагнетика состоит из микроскопических областей с различными точками Кюри, что обуславливает размытый по температуре характер перехода. Хотя никаких экспериментальных доказательств действительного наличия в элинварах, как и в инварах, областей с различными точками Кюри пока получено не было, эта точка зрения до сих пор находит своих сторонников [32,33]. К сожалению, независимо от уровня используемого математического аппарата, серьезных физических результатов в рамках этих модельных представлений получено не было.

Довольно развитой микроскопической моделью, позволившей получить вполне убедительные физические результаты, является модель ферромагнетизма в слабых зонных магнетиках с коллективизированными электронами (см., например, работы [15,31,33,34,36,37] и др.). Есть, однако, большие сомнения относительно применимости модели коллективизированных электронов к описанию свойств реальных сильных ферромагнетиков на основе $3d$ -металлов, демонстрирующих элинварное и инварное поведение.

Отсутствие физически ясных и результативных моделей, позволяющих объяснить элинварное поведение ферромагнетиков, нашло отражение, например, в том, что в известном современном курсе теоретической физики Ландау [38,39] столь важная с практической и научной точек зрения элинварная проблема совершенно

не рассматривается. К сожалению, это справедливо и в отношении других изданий, нередко используемых в качестве учебной литературы (см., например, [20,35] и др.). Как уже было указано в отношении инваров [1], неясно, могут ли ферромагнитные элинвары быть описаны в рамках обычной теории фазовых переходов второго рода (ТФПВР) Ландау [38], или они представляют собой совершенно особый класс объектов, для описания которых принципиально необходимо привлечение специальных моделей? Анализ литературы позволяет утверждать, что в работах, посвященных элинварной проблеме, практически полностью отсутствует корректное и последовательное применение термодинамической модели Ландау. Вне всяких сомнений, отсутствие ясности в вопросе применимости ТФПВР является фактором, существенно сдерживающим дальнейший прогресс в понимании термодинамических механизмов формирования элинварного поведения в магнетиках.

В настоящей работе, продолжающей и развивающей идеи, заложенные в предыдущих работах [18,40,41], автор намерен показать с помощью соответствующего термодинамического аппарата, что элинварное поведение в ферромагнетиках является не более чем результатом определенного „удачного“ соотношения термодинамических параметров в ферромагнетиках, подобно тому как это справедливо в отношении инваров [1]. Основы этого явления вполне могут быть рассмотрены и поняты в рамках теории Ландау, хотя при последовательном рассмотрении сразу выявляется определенная ограниченность традиционной ТФПВР, не учитывающей явно взаимодействие магнитной подсистемы ферромагнетика с его кристаллической решеткой (магнитофонное

взаимодействие, МФВ). Прделанные ниже модельные расчеты для простого ландауского ферромагнетика в отсутствие магнитного поля иллюстрируют развитие термодинамические представления. Следует подчеркнуть, что в работе обсуждается возможность реализации элинварного эффекта в простых ферромагнетиках именно с термодинамической точки зрения. Микроскопические механизмы формирования макроскопических термодинамических свойств элинварных ферромагнетиков, как и вопросы технологии приготовления конкретных элинварных сплавов, не рассматриваются.

1. Теория

В этом разделе выписаны основные термодинамические соотношения, требуемые для организации модельных расчетов при описании элинварного поведения простого ферромагнетика по Ланаду. Для обеспечения реалистичности модельных расчетов необходимо помимо вычисления интересующей величины, в данном случае удобного при теоретическом анализе упругого модуля всестороннего сжатия (МВС) $K(T)$ и его приведенной температурной производной $\nu(T)$, контролировать также и другие сопряженные измеряемые теплофизические величины, которые могут быть найдены в рамках тех же термодинамических представлений, что и $K(T)$ и $\nu(T)$. Такими контролируемыми при проведении вычислений величинами здесь являются температурная зависимость спонтанной намагниченности $M_s(T)$, объемной спонтанной магнитострикции $\omega_s(T)$, объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР) $\alpha(T)$ и др. Так, при $T \rightarrow 0$, во всяком случае, $M_s(0) \leq 200 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$; $\omega_s(0) \leq 1.0 \cdot 10^{-2}$; скачок магнитной части ОКТР в точке Кюри $\Delta\alpha_m(T_C) \leq 30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и т.п. Далее, аналогично [1], выполнены основные термодинамические выкладки, необходимые для изложения. Всюду расчеты проведены в Международной системе единиц СИ.

Для термодинамических построений использован молярный термодинамический потенциал (ТДП) ферромагнетика в функции температуры T , давления P и магнитного поля $\mu_0 H$ в дифференциальном виде:

$$d\Phi = -SdT + VdP - \mu\mu_0MdH, \quad (1)$$

где S — молярная энтропия; V — молярный объем; M — удельная намагниченность; μ — молярная масса; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ — магнитная постоянная.

В интегральном виде молярный ТДП ферромагнетика может быть представлен как сумма „постоянного“ (не зависящего от температуры) Φ_0 ; фононного (решеточного) Φ_p ; электронного Φ_e и магнитного Φ_m вкладов:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_p + \Phi_e + \Phi_m. \quad (2)$$

Разумеется, названные вклады в ТДП зависят и от давления.

Фононная часть молярного ТДП

$$\Phi_p = 3R \left[\frac{3}{8} \theta + T \phi(z) \right]; \quad (3)$$

электронная часть

$$\Phi_e = -\frac{1}{2} \xi T^2; \quad (4)$$

магнитная часть

$$\Phi_m = \mu \left[\frac{1}{2} \alpha M^2 + \frac{1}{4} \beta M^4 - \mu_0 H M \right]. \quad (5)$$

В (3) использовано обозначение

$$\phi(z) = \ln(1 - e^{-z}) - \frac{1}{3} D(z); \quad (6)$$

$D(z = \theta/T)$ — табулированная функция Дебая [38]; θ — температура Дебая. Хотя в общем случае температура Дебая сама является функцией температуры и намагниченности в силу теплового и магнитного ангармонизма фононов [18], при рассмотрении элинварной проблемы для простых ферромагнетиков этим обстоятельством пренебрегли и было положено $\theta = \theta_0(P)$. В (4) ξ — молярный коэффициент электронной теплоемкости, отвечающий вкладу газа свободных электронов; в (5) α и β — термодинамические коэффициенты Ландау.

Указанный смысл индексы «0», «p», «e», «m» имеют также и для других теплофизических функций, являющихся термодинамическими производными ТДП (1). Флуктуационным вкладом в термодинамические функции, равно как и вкладом термических вакансий, пренебрегли.

1.1. ПМ-область

Температурная зависимость молярного объема ферромагнетика в ПМ-области определяется соотношением [38]:

$$\begin{aligned} V &= V_{\text{para}} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \Phi_p}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \Phi_e}{\partial P} \right)_T = V_0 + V_p + V_e \\ &= V_0 + 3R \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T T^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Изометрическая объемная сжимаемость (ИОС) в ПМ-области равна [38,39]:

$$\begin{aligned} \kappa &= \kappa_{\text{para}} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \right)_T \\ &= \kappa_0 + \kappa_p + \kappa_e = \kappa_0 + \frac{3R}{V} \left\{ TC_{VR}(z) \left(\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T^2 \right. \\ &\quad \left. - \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial P^2} \right)_T \right\} + \frac{1}{2V} \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial P^2} \right)_T T^2, \end{aligned} \quad (8)$$

где постоянная часть сжимаемости $\kappa_0 = -V^{-1} \times (\partial^2 \Phi_0 / \partial P^2)_T$. На практике, однако, удобней оперировать не изотермической объемной сжимаемостью κ ,

а обратной ей величиной — модулем всестороннего сжатия:

$$K = \kappa^{-1}, \quad (9)$$

который, как и ИОС, в ПМ-области включает постоянную часть $K_0 = \kappa_0^{-1}$, фононную и электронную части. Обычным парамагнитным поведением МВС $K_{\text{para}}(T) = \kappa_{\text{para}}^{-1}(T)$ является монотонное уменьшение с температурой, темп которого определяется, главным образом, барическими производными температуры Дебая θ [18]. Электронным вкладом в МВС $K(T)$ в области низких и умеренных температур обычно можно пренебречь.

1.2. ФМ-область

Удельная намагниченность ферромагнетика M может быть найдена путем решения уравнения магнитного состояния 3-го порядка [18,38]:

$$\left(\frac{\partial \Phi_m}{\partial M}\right)_{TH} = 0 = \mu [\alpha M + \beta M^3 - \mu_0 H M]. \quad (10)$$

Согласно традиционным представлениям Ландау, для термодинамических коэффициентов α и β простого ферромагнетика справедливы соотношения:

$$\alpha = a_0(P)t, \quad \beta = \beta_0(P); \quad a_0, \beta_0 > 0, \quad (11)$$

где для „температурного расстояния“ до точки Кюри введено обозначение $t = T - T_C(P)$.

Необходимые далее выражения для первых и вторых барических производных коэффициентов Ландау в условиях $T, H = \text{const}$ имеют вид

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_{TH} = -a_0 \left(\frac{\partial T_C}{\partial P}\right)_{TH} + \left(\frac{\partial a_0}{\partial P}\right)_{TH} t; \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_{TH} = \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial P}\right)_{TH}; \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial P^2}\right)_{TH} = & -2 \left(\frac{\partial a_0}{\partial P}\right)_{TH} \left(\frac{\partial T_C}{\partial P}\right)_{TH} \\ & - a_0 \left(\frac{\partial^2 T_C}{\partial P^2}\right)_{TH} + \left(\frac{\partial^2 a_0}{\partial P^2}\right)_{TH} t; \end{aligned} \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \beta}{\partial P^2}\right)_{TH} = \left(\frac{\partial^2 \beta_0}{\partial P^2}\right)_{TH}. \quad (15)$$

Зависимость молярного объема от температуры и намагниченности простого ферромагнетика в ФМ-области определяется соотношением

$$V = V_{\text{para}} + V_m; \quad (16)$$

магнитная часть молярного объема ферромагнетика V_m в рамках модели равна

$$\begin{aligned} V_m &= \left(\frac{\partial \Phi_m}{\partial P}\right)_{TH} = \mu \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_{TH} M^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_{TH} M^4 \right] \\ &= -\frac{1}{2} \mu a_0 \left(\frac{\partial T_C}{\partial P}\right)_{TH} M^2 + \frac{1}{2} \mu \left(\frac{\partial a_0}{\partial P}\right)_{TH} M^2 t \\ &+ \frac{1}{4} \mu \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial P}\right)_{TH} M^4 = \frac{1}{2} V_{10} M^2 + \frac{1}{2} V_{11} M^2 t \\ &+ \frac{1}{4} V_{20} M^4 = \sum_{i,j} \frac{1}{2i} V_{ij} M^{2i} t^j, \end{aligned} \quad (17)$$

где $(i, j) = \{(1, 0); (1, 1); (2, 0)\}$. Коэффициенты ряда (17) есть:

$$V_{10} = -\mu a_0 \left(\frac{\partial T_C}{\partial P}\right)_{TH}; \quad (18)$$

$$V_{11} = \mu \left(\frac{\partial a_0}{\partial P}\right)_{TH}; \quad (19)$$

$$V_{20} = \mu \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial P}\right)_{TH}. \quad (20)$$

Зависимость от температуры и намагниченности полной ИОС κ простого ферромагнетика в ФМ-области дается выражением

$$\kappa = \kappa_{\text{para}} + \kappa_m; \quad (21)$$

магнитная часть сжимаемости κ_m в рамках модели равна

$$\begin{aligned} \kappa_m &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_{TH} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \Phi_m}{\partial P^2}\right)_{TH} \\ &= -\frac{\mu}{V} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial P^2}\right)_{TH} M^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 \beta}{\partial P^2}\right)_{TH} M^4 \right. \\ &\quad \left. - \frac{\xi}{2\beta} \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_{TH} + \left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_{TH} M^2 \right]^2 \right\} = \kappa_{00} + \kappa_{10} M^2 \\ &\quad + \kappa_{01} t + \kappa_{20} M^4 + \kappa_{11} M^2 t + \kappa_{02} t^2 = \sum_{i,j} \kappa_{ij} M^{2i} t^j. \end{aligned} \quad (22)$$

$i, j = 0, 1, 2; i + j \leq 2$. В (22) введено обозначение:

$$\xi = \frac{2\beta M^2}{\alpha + 3\beta M^2}. \quad (23)$$

Температурное поведение параметра ξ близко к ступенчатому [18]. Как легко убедиться, в отсутствие поля при $T < T_C$ $\xi = 1$; при $T = T_C$ — $2/3$; наконец, при $T > T_C$ — 0 . Наложение поля сглаживает ступенчатое поведение параметра ξ .

Для коэффициентов κ_{ij} , характеризующих поведение магнитной части сжимаемости ферромагнетика по Ландау, в общем случае имеем

$$\kappa_{00} = \frac{\xi \mu a_0^2}{2\beta_0 V} \left(\frac{\partial T_C}{\partial P}\right)_{TH}^2; \quad (24)$$

$$\kappa_{10} = \frac{\mu}{V} \left[\left(\frac{\partial a_0}{\partial P} \right)_{TH} \left(\frac{\partial T_C}{\partial P} \right)_{TH} + \frac{1}{2} a_0 \left(\frac{\partial^2 T_C}{\partial P^2} \right)_{TH} - \frac{\xi}{\beta_0} a_0 \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial P} \right)_{TH} \left(\frac{\partial T_C}{\partial P} \right)_{TH} \right]; \quad (25)$$

$$\kappa_{01} = -\frac{\xi \mu}{\beta_0 V} a_0 \left(\frac{\partial a_0}{\partial P} \right)_{TH} \left(\frac{\partial T_C}{\partial P} \right)_{TH}; \quad (26)$$

$$\kappa_{20} = -\frac{\mu}{2V} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \beta_0}{\partial P^2} \right)_{TH} + \frac{\xi}{\beta_0} \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial P} \right)_{TH}^2 \right]; \quad (27)$$

$$\kappa_{11} = \frac{\mu}{V} \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 a_0}{\partial P^2} \right)_{TH} + \frac{\xi}{\beta_0} \left(\frac{\partial a_0}{\partial P} \right)_{TH} \left(\frac{\partial \beta_0}{\partial P} \right)_{TH} \right]; \quad (28)$$

$$\kappa_{02} = -\frac{\xi \mu}{2\beta_0 V} \left(\frac{\partial a_0}{\partial P} \right)_{TH}^2. \quad (29)$$

В точке Кюри T_C при переходе в магнитоупорядоченное состояние в отсутствие поля сжимаемость скачком возрастает на величину

$$\Delta \kappa_m = \frac{\mu}{V} \frac{1}{2\beta} \left(\frac{\partial \alpha(T_C)}{\partial P} \right)_{TH}^2 = \frac{\mu a_0^2}{2V\beta_0} \left(\frac{\partial T_C}{\partial P} \right)_{TH}^2. \quad (30)$$

Дальнейшее поведение сжимаемости в ФМ-области определяется величиной и соотношением термодинамических коэффициентов и их барических производных. Нетрудно видеть, что даже в традиционных рамках ТФПВР возможно дать описание весьма широкого спектра типов поведения $\kappa_m(T)$.

Полный модуль всестороннего сжатия K в ФМ-области дополнительно к парамагнитной части содержит также магнитную составляющую

$$K = \kappa^{-1} = (\kappa_{para} + \kappa_m)^{-1}. \quad (31)$$

Характеризующая темп температурного изменения $K(T)$ приведенная температурная производная МВС $\nu(T)$ здесь определена как

$$\nu(T) = K_0^{-1} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_{PH}. \quad (32)$$

В целом описать температурное поведение МВС $K(T)$ простого ферромагнетика можно следующим образом. При переходе в ФМ-фазу монотонное парамагнитное возрастание модуля упругости с понижением температуры прерывается скачкообразным уменьшением в T_C . Дальнейшее поведение $K(T)$ в ФМ-области определяется величиной и соотношением термодинамических коэффициентов и их барических производных. Магнитная часть МВС $K_m(T)$ может скомпенсировать обычный рост парамагнитной части упругого модуля $K_{para}(T)$, обеспечивая тем самым элинварное поведение полного модуля $K(T)$. Нужно сказать, что результаты, полученные для модуля всестороннего сжатия, можно непосредственно обобщить на другие имеющие практическое значение упругие модули: Юнга $E(T)$ и сдвига $G(T)$. Как известно [39], модули Юнга и сдвига веществ пропорциональны МВС $K(T)$; коэффициенты пропорциональности определяются коэффициентом Пуассона веществ σ , температурной зависимостью которого обычно можно пренебречь [18,21,24].

2. Результаты модельных расчетов и обсуждение

Для проведения модельных расчетов были заданы следующие неизменяемые в процессе вычислений термодинамические параметры, близкие к таковым для реальных инваров: молярная масса $\mu = 5 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; начальный молярный объем $V_0 = 6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; температура Дебая и ее барические производные: $\theta = \theta_0 = 350 \text{ K}$, $(\partial\theta/\partial P)_{TH} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$, $(\partial^2\theta/\partial P^2)_{TH} = -4 \cdot 10^{-20} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-2}$; молярный коэффициент электронной теплоемкости и его первая барическая производная: $\xi = 7 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$, $(\partial\xi/\partial P)_{TH} = -2 \cdot 10^{-13} \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, $(\partial^2\xi/\partial P^2)_{TH} = 0$; температура Кюри $T_C = 500 \text{ K}$.

При проведении модельных вычислений было принято следующее определение: элинваром считался ферромагнетик, изменение МВС которого в заданном (расчетном) температурном диапазоне $200 \leq \Delta T_{calc} \leq 400 \text{ K}$ минимально и, во всяком случае, не выходит за заданные рамки $\Delta K_{calc} = \pm 1 \text{ GPa}$ от заданного „среднего“ постоянного („элинварного“) уровня МВС K_{calc} . Для определения значений модельных параметров, обеспечивающих реализацию элинварного поведения простого ферромагнетика, в рамках традиционных представлений ТФПВР было проведено семь модельных расчетных циклов Ц1–Ц7 в расчетном температурном диапазоне ΔT_{calc} . Для проверки воспроизводимости полученных расчетным путем термодинамических параметров вычисления для каждого из расчетных циклов „вразбежку“ повторялись. При этом для значений параметров получались близкие, хотя и не идентичные (в пределах $\pm 5\%$), величины. Другими словами, приведенный ниже набор термодинамических параметров не является единственно возможным.

Результаты расчетов в Ц1–Ц7 отображены на рис. 1–5; расчетные значения основных модельных параметров приведены в табл. 2.

Одновременно с нахождением набора модельных параметров, обеспечивающих элинварное поведение модельного ферромагнетика, требовалось также выполне-

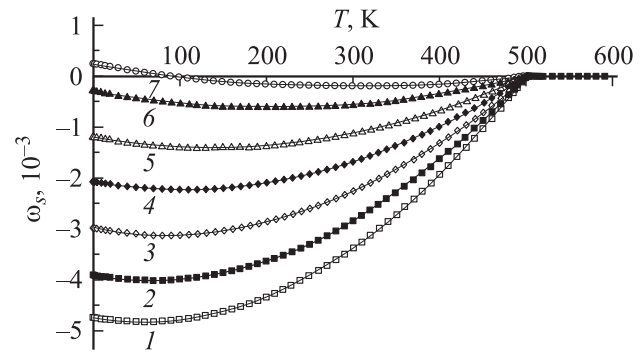


Рис. 1. Расчетные температурные зависимости спонтанной объемной магнитострикции $\omega_s(T)$ элинварного ферромагнетика: 1 — Ц1; 2 — Ц2; 3 — Ц3; 4 — Ц4; 5 — Ц5; 6 — Ц6; 7 — Ц7.

Таблица 2. Модельные параметры в расчетных циклах Ц1–Ц7 при моделировании элинварного поведения простого ферромагнетика в температурном диапазоне $200 \leq \Delta T_{\text{calc}} \leq 400$ К

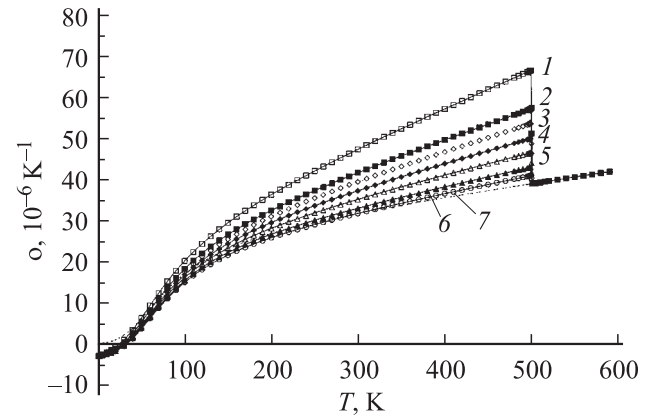
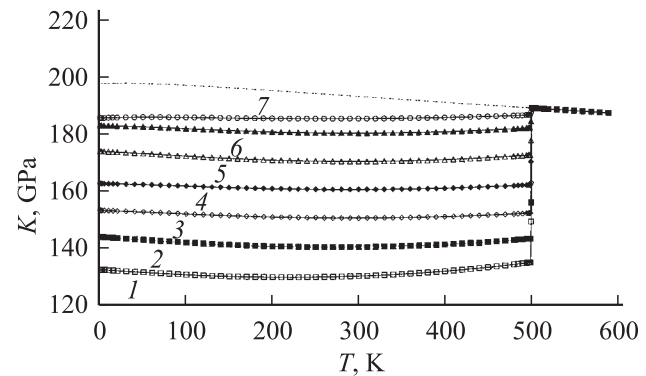
Параметр	Цикл						
	1	2	3	4	5	6	7
$a_0, 10^{-2}$ ед. СИ $_a$	0.0809	0.0731	0.0624	0.0554	0.0424	0.0301	0.0208
$\beta_0, 10^{-4}$ ед. СИ $_\beta$	0.1246	0.1127	0.0961	0.0915	0.0653	0.0464	0.0320
$(\partial a_0 / \partial P)_{TН}, 10^{-13}$ ед. СИ $_a \cdot \text{Pa}^{-1}$	-0.9186	-0.7967	-0.6620	-0.5647	-0.3959	-0.2622	-0.1848
$(\partial T_C / \partial P)_{TН}, 10^{-9}$ К $\cdot \text{Pa}^{-1}$	100.0	93.88	88.46	80.66	67.40	50.53	36.01
$(\partial^2 a_0 / \partial P^2)_{TН}, 10^{-22}$ ед. СИ $_a \cdot \text{Pa}^{-2}$	-0.2495	-0.1940	-0.1373	-0.1160	-0.1069	-0.0757	-0.0439
$(\partial^2 T_C / \partial P^2)_{TН}, 10^{-18}$ К $\cdot \text{Pa}^{-2}$	57.50	50.01	44.98	41.14	36.74	31.67	29.03
$K_{\text{av}}, \text{GPa}$	130	140	150	160	170	180	185
$K_{\text{min}}, \text{GPa}$	129.0	139.6	149.8	159.8	169.7	179.8	184.8
$K_{\text{max}}, \text{GPa}$	131.0	140.4	150.2	160.2	170.3	180.2	185.2
$v_{\text{max}}, 10^{-6} \text{K}^{-1}$	117.1	69.72	41.05	37.62	53.52	45.54	28.80

ние условий „привязки“ вычисленных в рамках представлений ТФПВР значений термодинамических величин к фактически наблюдаемым для реальных элинварных сплавов (табл. 1). В частности, требовалось, чтобы максимальная величина спонтанной намагниченности не превышала $180 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, спонтанной объемной магнитострикции — $1 \cdot 10^{-2}$; отличие от нуля полной величины ОКТР ферромагнетика при $T \rightarrow 0$, во всяком случае, не превышало по абсолютной величине $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Здесь следует заметить, что теория Ландау может быть использована в качестве инструмента термодинамического описания даже простого ферромагнетика в ограниченном температурном диапазоне магнитоупорядоченной области [20,38]. В частности, экстраполированная к $T = 0$ модельная температурная зависимость магнитной части ОКТР $o_m(T)$ по Ландау не обязана стремиться к нулю, как того требуют общие термодинамические принципы. Таким образом, расчетные значения теплофизических функций ниже ~ 200 К следует рассматривать в качестве приближенных, но полезных термодинамических оценок. Как известно, для реалистичного описания низкотемпературного поведения ферромагнетика следует применять спин-волновую теорию [20,38].

Термодинамические параметры в проведенных расчетных циклах Ц1–Ц7 задавались таким образом, чтобы обеспечить последовательное „движение“ в рамках элинварного поведения с увеличивающимся средним уровнем приблизительно постоянного МВС K_{av} в расчетном температурном диапазоне $200 \leq \Delta T_{\text{calc}} \leq 400$ К от 130 до 185 ГПа. При этом в ряду Ц1–Ц7 (табл. 2) наблюдается тенденция к снижению максимальной приведенной температурной производной упругого модуля $v_{\text{max}}(T)$ в расчетном диапазоне ΔT_{calc} . Вычисленные значения $v_{\text{max}}(T)$ для модельных элинваров, несмотря на упрощенность использованного подхода Ландау, вполне сопоставимы с реально наблюдаемыми для элинварных сплавов (табл. 1).

Отчетливо видно, что по мере возрастания среднего элинварного уровня МВС K_{av} ферромагнетика закономерно изменяются термодинамические параметры.

Убывают параметры a_0 и β_0 , а также — по абсолютной величине — отрицательные барические производные $(\partial a_0 / \partial P)_{TН}$ и $(\partial^2 a_0 / \partial P^2)_{TН}$. Влияние и изменение

**Рис. 2.** Расчетные температурные зависимости ОКТР $o(T)$ элинварного ферромагнетика: 1 — Ц1; 2 — Ц2; 3 — Ц3; 4 — Ц4; 5 — Ц5; 6 — Ц6; 7 — Ц7. Пунктир — парамагнитная часть ОКТР $o_{\text{para}}(T)$.**Рис. 3.** Расчетные температурные зависимости МВС $K(T)$ элинварного ферромагнетика: 1 — Ц1; 2 — Ц2; 3 — Ц3; 4 — Ц4; 5 — Ц5; 6 — Ц6; 7 — Ц7. Пунктир — парамагнитная часть МВС $K_{\text{para}}(T)$.

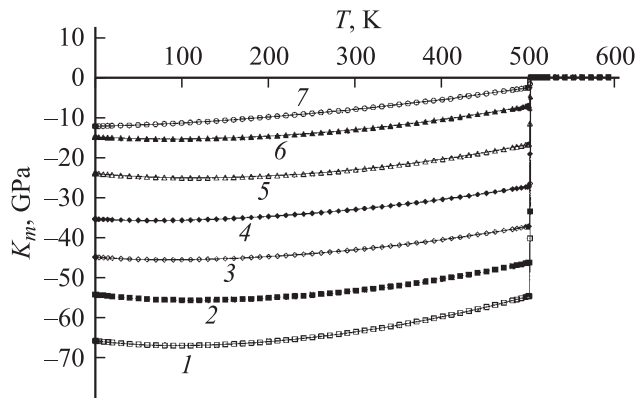


Рис. 4. То же, что на рис. 3, для МВС $K_m(T)$.

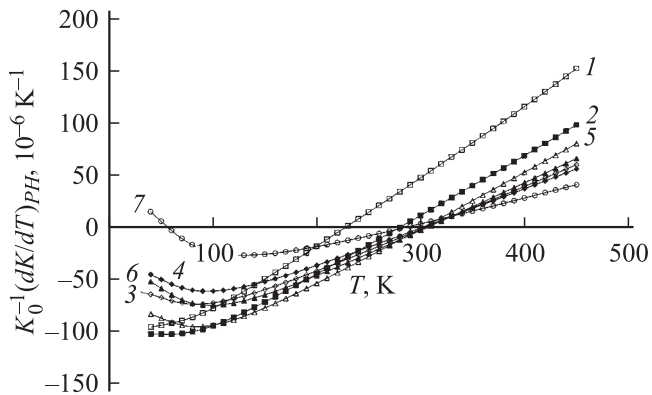


Рис. 5. Расчетные температурные зависимости приведенной температурной производной МВС $\nu(T) = K_0^{-1}(\partial K/\partial T)_{PH}$ эливарного ферромагнетика: 1 — Ц1; 2 — Ц2; 3 — Ц3; 4 — Ц4; 5 — Ц5; 6 — Ц6; 7 — Ц7.

барических производных параметра β_0 незначительно. Наиболее выраженным в Ц1–Ц7 является уменьшение положительных барических производных температуры Кюри $(\partial T_C/\partial P)_{TH}$ и $(\partial^2 T_C/\partial P^2)_{TH}$. Модельные параметры $(\partial T_C/\partial P)_{TH}$ и $(\partial^2 T_C/\partial P^2)_{TH}$ довольно значительны и по абсолютной величине сопоставимы с наблюдаемыми для инварных сплавов. Для сравнения можно указать [28], что для инвара $Fe_{72}Pt_{28}$ изменение температуры Кюри T_C с давлением P (в Па) определяется зависимостью $T_C(P) = T_C(0) - 2.4 \cdot 10^{-8}P - 0.57 \cdot 10^{-18}P^2$; для инвара $Fe_{65}Ni_{35}$ $T_C(P) = T_C(0) - 2.7 \cdot 10^{-8}P - 0.30 \cdot 10^{-18}P^2$. Для никеля, по расчетам Шимицу [23], $T_C(P) = T_C(0) + 2.3 \cdot 10^{-9}P - 0.75 \cdot 10^{-19}P^2$. Иными словами, как показывают модельные расчеты, особенно эливаров являются не только большие значения первой барической производной температуры Кюри $(\partial T_C/\partial P)_{TH}$, но и выраженная нелинейность зависимости $T_C(P)$, т.е. большие величины $(\partial^2 T_C/\partial P^2)_{TH}$.

На рис. 1 приведены расчетные температурные зависимости контролируемой при вычислениях объемной спонтанной магнитострикции $\omega_s(T)$ простого ферромагнетика в Ц1–Ц7. При указанных значениях модельных

термодинамических параметров магнитострикции эливаров отрицательна (лишь в расчетном цикле Ц7 она становится положительной ниже 100 К). Для сопоставления, величина объемной спонтанной магнитострикции в Ni составляет $\omega_s(T=0) = -0.375 \cdot 10^{-3}$ [23].

Поведение температурных зависимостей ОКРТ $\sigma(T)$ в расчетных циклах Ц1–Ц7 соответствует расчетным температурным зависимостям объемной спонтанной магнитострикции $\omega_s(T)$ и типично для ферромагнетиков по Ландау (рис. 2). Поведение молярной теплоемкости также типично для простых ферромагнетиков (не показано); скачок теплоемкости ΔC в точке Кюри невелик и во всех случаях не превышает $\sim 1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, причем величина ΔC уменьшается в ряду Ц1–Ц7.

Рис. 3 позволяет в деталях проанализировать модельное поведение модуля всестороннего сжатия $K(T)$ простого эливарного ферромагнетика в Ц1–Ц7. Температурное поведение отрицательных магнитных частей $K_m(T)$ (рис. 4) таково, что компенсирует обычный парамагнитный рост с понижением температуры $K_{para}(T)$, обеспечивая в итоге эливарное поведение полного модуля $K(T)$.

Расчетные температурные зависимости приведенной температурной производной модуля упругости $\nu(T) = K_0^{-1}(\partial K/\partial T)_{PH}$ в расчетных циклах Ц1–Ц7 представлены на рис. 5 (ср. со значениями ν_E из табл. 1 для реальных эливаров). Видно, что даже относительно простое термодинамическое описание ферромагнетика, каким является ТФПВР Ландау в традиционной интерпретации, является достаточно действенным инструментом, вполне позволяющим понять термодинамические механизмы формирования эливарного эффекта в ферромагнетиках. Можно предположить, и автор намерен обсудить это в дальнейшем, что явный учет магнитофонного взаимодействия (см., например, [18]) позволит обеспечить лучшее согласие расчета с экспериментом.

Основные результаты и выводы

Подведем основные итоги работы:

1) На основе традиционных представлений ТФПВР Ландау для фазового перехода ПМ–ФМ построена термодинамическая модель, позволяющая дать качественное объяснение эливарному поведению простого ферромагнетика.

2) Установлено, что при определенном „удачном“ соотношении термодинамических параметров отрицательная магнитная часть модуля упругости в определенном температурном диапазоне может скомпенсировать обычный парамагнитный рост модуля с понижением температуры, обеспечивая в итоге эливарное поведение ферромагнетика.

3) Проведена серия модельных расчетов с целью выяснения возможности описания эливарного поведения ферромагнетика в рамках традиционной ТФПВР. Показано, что теория Ландау способна обеспечить вполне адекватное термодинамическое описание эливарного

поведения. Вместе с тем указано, что еще лучшего согласия расчета с экспериментом можно добиться при явном учете магнитофонного взаимодействия магнитной и фононной подсистем эливарного ферромагнетика.

4) Показано, что „движение“ по величине упругого модуля с возрастанием средней приблизительно постоянной величины $K(T)$ в расчетном температурном диапазоне $200 \leq \Delta T_{\text{calc}} \leq 400$ К сопровождается закономерным изменением термодинамических параметров модели.

5) Полученные результаты позволяют сформулировать термодинамические требования (вплоть до указания конкретных значений термодинамических параметров), которым должен отвечать эливарный ферромагнетик.

Список литературы

- [1] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 2. С. 65–71.
- [2] Белов К.П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах. М.–Л.: ГИТТЛ, 1951. 254 с.
- [3] Белов К.П., Катаев Г.И., Левитин Р.З. // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. Вып. 4(10). С. 938–943.
- [4] Белов К.П. Магнитные превращения. М.: ГИФМЛ, 1959. 260 с.
- [5] Борисова А.К., Грацианова С.С., Олевский С.И. и др. Прецизионные сплавы с особыми свойствами теплового расширения и упругости. М.: Изд-во Стандартов, 1972. 152 с.
- [6] Хоменко О.А. // ФММ. 1972. Т. 33. № 4. С. 731–739.
- [7] Хоменко О.А., Сазыкина А.В. // ФММ. 1972. Т. 34. № 6. С. 1170–1177.
- [8] Хоменко О.А. // ФММ. 1973. Т. 35. № 1. С. 98–106.
- [9] Хоменко О.А. // ФММ. 1975. Т. 40. № 1. С. 221–224.
- [10] Лифшиц Б.Г., Крапоткин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 320 с.
- [11] Прецизионные сплавы: Справ. изд. / Под ред. Б.В. Молодилова. М.: Наука, 1983. 439 с.
- [12] Хоменко О.А., Хилькевич И.Ф. // ФММ. 1984. Т. 57. № 6. С. 1122–1127.
- [13] Deryabin A.V., Kazantsev V.K., and Shvetsov B.N. // J. Magn. Magn. Mater. 1985. Vol. 51. N 1. P. 98–102.
- [14] Захаров А.И. Физика прецизионных сплавов с особыми тепловыми свойствами. М.: Металлургия, 1986. 239 с.
- [15] Валиев Э.З. // УФН. 1991. Т. 161. № 8. С. 87–128.
- [16] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 66–72.
- [17] Молотилов Б.В., Маторин В.И. // Сталь. 2004. № 8. С. 92–94.
- [18] Бодряков В.Ю. Комплексное исследование влияния решеточного и магнитного ангармонизма на термодинамические свойства твердых тел: Дис. д-ра физ.-мат. наук. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. 500 с.
- [19] Хоменко О.А. // ФММ. 2005. Т. 100. № 5. С. 94–106.
- [20] Вонсовский С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- [21] Ledbetter H.M. and Reed R.P. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1973. Vol. 2. N 3. P. 531–617.
- [22] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
- [23] Shimizu M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1978. Vol. 44. N 3. P. 792–800.
- [24] Францевич И.В., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наук. думка, 1982. 287 с.
- [25] Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справ. изд. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
- [26] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [27] Physics and Applications of Invar Alloys. Tokyo: Maruzen Co., 1978. 646 p.
- [28] Valiev E.Z. and Menshikov A.Z. // J. Magn. Magn. Mater. 1984. Vol. 46. N 1. P.199–206.
- [29] Валиев Э.З. // ФММ. 1980. Т. 49. № 5. С. 988–993.
- [30] Валиев Э.З. // ФММ. 1988. Т. 65. № 2. С. 224–229.
- [31] Зверев В.М., Силин В.П. // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 64. Вып. 1. С. 33–37.
- [32] Вагнер Д., Романов А.Ю., Силин В.П. // ЖЭТФ. 1996. Т. 109. Вып. 5. С. 1753–1764.
- [33] Романов А.Ю., Силин В.П. // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. Вып. 1. С. 213–227.
- [34] Shimizu M. // J. Magn. Magn. Mater. 1980. Vol. 20. N 1. P. 47–55.
- [35] Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. М.: Мир, 1983. 304 с. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. М.: Мир, 1987, 422 с.
- [36] Зверев В.М., Силин В.П. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. Вып. 2(8). С. 709–721.
- [37] Зверев В.М. // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. Вып. 5(11). С. 1863–1872.
- [38] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. I. 576 с.
- [39] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.
- [40] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., Зелокова О.Г. // ФММ. 1999. Т. 87. № 4. С. 13–18.
- [41] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А. // ФММ. 2000. Т. 89. № 5. С. 15–18.