

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ им. В.А.КОТЕЛЬНИКОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

Морозов Евгений Вячеславович

**Термомеханические свойства и эластокалорический эффект в сплаве  
 $Ti_2NiCu$  в разных структурных состояниях**

1.3.8. (01.04.07) Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических  
наук

Коледов Виктор Викторович

Научный консультант

доктор физико-математических  
наук, профессор

Шавров Владимир Григорьевич

Москва – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>18</b>
<b>1.1. Структурные фазовые переходы .....</b>	<b>18</b>
1.1.1. Аморфные металлы и сплавы. Структурные фазовые переходы типа «порядок - беспорядок» и «беспорядок – порядок».....	19
1.1.2. Структурные фазовые переходы типа «порядок – порядок». Эффект памяти формы. ....	21
<b>1.2. Структурные и термомеханические свойства поликристаллического сплава <math>Ti_2NiCu</math> .....</b>	<b>25</b>
1.2.1. Термоупругое мартенситное превращение в сплаве $Ti_2NiCu$ ....	25
<b>1.3. Калорические эффекты при фазовых переходах .....</b>	<b>27</b>
1.3.1. Эластокалорический эффект.....	30
<b>Выводы к Главе 1.....</b>	<b>34</b>
<b>ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....</b>	<b>35</b>
<b>2.1. Исследуемые образцы .....</b>	<b>35</b>
<b>2.2. Методики температурных измерений .....</b>	<b>40</b>
2.2.1. Пирометрический метод.....	40
2.2.2. Тепловизионный метод.....	41
<b>2.3. Метод исследования теплового расширения и модуля Юнга быстрозакаленных лент.....</b>	<b>44</b>
<b>2.4. Измерение параметров колебаний вертикально подвешенных быстрозакаленных лент при пропускании постоянного электрического тока .....</b>	<b>45</b>
<b>2.5. Изучение механического отклика лент на воздействие импульсов электрического тока .....</b>	<b>47</b>

<b>2.6. Измерения ЭКЭ при воздействии вынуждающей периодической силы.....</b>	<b>49</b>
2.6.1. Изучение ЭКЭ при воздействии вынуждающей периодической силы в высокоэластичных полимерах .....	49
2.6.2. Изучение ЭКЭ при воздействии вынуждающей периодической силы в быстрозакаленных металлических лентах .....	50
<b>Выводы к Главе 2.....</b>	<b>53</b>
<b>ГЛАВА 3. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В АМОРФНОМ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СПЛАВАХ <math>Ti_2NiCu</math>.....</b>	<b>54</b>
3.1. Модуль Юнга и коэффициент теплового расширения в аморфном сплаве $Ti_2NiCu$ .....	55
3.2. Эффект появления механических колебаний в вертикально подвешенной аморфной ленте сплава $Ti_2NiCu$ под действием постоянного электрического тока .....	57
3.3. Эффект памяти формы в поликристаллическом сплаве $Ti_2NiCu$ .....	63
3.4. Механический отклик поликристаллических лент сплава $Ti_2NiCu$ на воздействие электрического тока .....	66
<b>Выводы к Главе 3.....</b>	<b>68</b>
<b>ГЛАВА 4. ЭКЭ В СПЛАВЕ <math>Ti_2NiCu</math> С АМОРФНОЙ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ .....</b>	<b>69</b>
4.1. Физические основы ЭКЭ при периодическом воздействии внешней вынуждающей силы .....	70
4.2. ЭКЭ в аморфном сплаве $Ti_2NiCu$ при периодическом воздействии внешней вынуждающей силы .....	76

4.3. ЭКЭ в поликристаллических быстрозакаленных лентах сплава $Ti_2NiCu$ при периодическом воздействии внешней вынуждающей силы .....	79
4.4. Физическая модель ЭКЭ в твердых телах.....	85
Выводы к Главе 4.....	89
<b>ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВА <math>Ti_2NiCu</math> В СОЗДАНИИ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ХЛОДИЛЬНИКАХ И ТЕПЛОВЫХ НАСОСАХ .....</b>	<b>91</b>
5.1. Тепловой эластокалорический сепаратор жидкостей и газов .....	91
5.2. Расчет параметров эластокалорической тепловой машины .	93
5.3. Возможность использования сплава $Ti_2NiCu$ в роли рабочего тела в твердотельном охлаждении .....	98
Выводы к Главе 5.....	100
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>	<b>101</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>103</b>
<b>СПИСОК РАБОТ АВТОРА .....</b>	<b>105</b>
Публикации в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в Международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science.....	105
Публикации в журналах, вошедших в Перечень изданий, рекомендованных ВАК .....	107
Патенты.....	107
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>108</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..</b>	<b>128</b>
<b>Благодарности .....</b>	<b>130</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы диссертации

В современной науке и технике большое внимание уделяется поискам новых эффективных и экологически чистых способов охлаждения. Множество работ посвящено исследованиям по созданию твердотельных холодильников и тепловых насосов [1,2]. Для решения этой проблемы многие авторы предлагают использовать калорические эффекты (КЭ) в твердых телах [3]. КЭ обусловлены изменением температуры твердых тел при воздействии внешних полей. Примерами КЭ являются магнитокалорический (МКЭ), электрокалорический и эластокалорический (ЭКЭ) эффекты, заключающиеся в изменении температуры при воздействии на образец магнитным полем, электрическим полем или полем внешних одноосных механических напряжений, соответственно. Максимальные значения КЭ достигаются вблизи фазовых переходов (ФП) различной природы. Например: МКЭ – вблизи точки Кюри или магнитоструктурного фазового перехода, ЭКЭ – вблизи термоупругого мартенситного перехода и т.д. Не менее актуальной проблемой является создание быстродействующих миниатюрных актюаторов и сенсоров. Для решения этой задачи используются материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ), обладающие термоупругим мартенситным переходом [4,5]. Например, в работе [6], опубликованной в 2018 г., сообщается о разработке рекордного по быстродействию микроактюатора с эффектом памяти формы (ЭПФ), работающего с частотой 35 Гц. В этой и других работах применяются различные приемы для обеспечения высокоскоростной термомеханической активации, однако, ранее не применялся отвод тепла проточной водой.

ЭКЭ и ЭПФ можно охарактеризовать как обратные друг к другу эффекты. Если ЭПФ, это – обратимая деформация материала под нагрузкой при изменении

температуры, то ЭКЭ – изменение температуры теплоизолированного сплава при механической деформации.

Для получения стабильных значений ЭКЭ требуются сплавы с повышенными прочностными характеристиками, такие, например, как сплавы семейства Ti-Ni. Ключевым параметром для холодильных систем является удельная мощность  $W$ , т.е. количество тепла, передаваемое для охлаждения в единицу времени на 1 грамм массы рабочего тела [7]. Для достижения максимальной мощности тепловых машин требуется повышать частоту циклов рабочего тела, из-за чего изучение кинетики ФП и КЭ приобретает большое значение.

В настоящей работе изучается сплав  $Ti_2NiCu$ . Добавление меди в  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  обеспечивает возможность изготовления сплава в виде прочных тонких (несколько десятков мкм) лент методом быстрой закалки из расплава [8]. Механическая стабильность быстрозакаленных лент и высокие значения ЭКЭ и ЭПФ, при толщине порядка 30 мкм обеспечивают этому материалу уникальное сочетание свойств, благоприятное для изучения кинетики термоупругого мартенситного ФП. Для приготовления аморфных образцов лент сплава используется метод спиннингования [9]. Для получения поликристаллических лент используется метод отжига аморфных лент [10].

Как известно, максимум КЭ наблюдается вблизи фазовых переходов. Поэтому наибольший интерес при изучении ЭКЭ и ЭПФ в поликристаллическом сплаве  $Ti_2NiCu$  представляет температурный диапазон от 300 К до 365 К, включающий интервал термоупругого мартенситного ФП первого рода. Максимальное механическое напряжение при исследовании ЭКЭ в этом сплаве велико, но не превышает несколько сотен МПа из-за возможности разрушения образцов.

В литературе описаны экспериментальные исследования ЭКЭ в полимерах, в частности, в лентах латексной резины [11]. Например, показано, что в [12] ЭКЭ составляет 10 К при деформации 500% процентов. Представляет

интерес сравнение проявлений ЭКЭ в полимерах, аморфных и поликристаллических сплавах и поиск кинетических эффектов, которые оказывают влияние на такие практически важные характеристики, как удельная мощность рабочего тела теплового насоса с ЭКЭ и быстродействие актюатора с ЭПФ.

В 2018 году был опубликован обзор [13] с анализом шести наиболее перспективных сплавов с ЭКЭ: NiTi, Ti-Ni-Cu, Ni-Fe-Ga, Co-Ni-Al, Cu-Zn-Al и Ni-Ti-Hf. Отмечено, что максимальная величина ЭКЭ достигается в сплаве NiTi и составляет 22 К [13]. Анализ современной литературы показывает, что, несмотря на обнаруженные вполне конкурентоспособные значения ЭКЭ [14], задача по эмпирическому изучению кинетики ЭКЭ практически не ставилась. В ряде работ, например, в [15] приводится попытка теоретического расчета ЭКЭ для материалов со структурным ФП. Однако, при теоретическом рассмотрении ЭКЭ, до сих пор не проводился вывода уравнений состояния рабочего тела вблизи термоупругого мартенситного перехода, учитывающего нелинейные члены разложения свободной энергии по параметру порядка (деформации). Описание механизма структурных ФП, возможность теоретического расчета ЭКЭ и умение использовать скрытую теплоту фазового перехода, как средство преобразования тепловой энергии в механическую и обратно, также являются актуальными темами в современной физике конденсированного состояния и альтернативной энергетике.

### **Цели и задачи работы**

Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение термомеханических свойств и ЭКЭ сплава  $Ti_2NiCu$ , находящегося в разных структурных состояниях: аморфном и поликристаллическом. Для достижения этой цели решались следующие основные задачи:

1. Экспериментальное изучение термомеханических свойств аморфных и поликристаллических лент быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$  в температурном диапазоне, включающем интервал мартенситного структурного ФП.

2. Изучение ЭКЭ в аморфных и поликристаллических образцах быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$  при периодическом воздействии растягивающих механических напряжений с частотой до 50 Гц.

3. Разработка теоретической модели для объяснения ЭКЭ с использованием разложения свободной энергии сплава до четвертого порядка по деформации и второго порядка по температуре.

4. Оценка возможности использования быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$  в технологиях быстродействующих актюаторов и твердотельного охлаждения.

### **Научная новизна работы**

Научная новизна работы определяется следующими результатами, полученными впервые:

1. Обнаружен и изучен эффект автоколебаний под действием постоянного электрического тока плотностью от 12 А/мм<sup>2</sup> до 17 А/мм<sup>2</sup> в подвешенной быстрозакаленной аморфной ленте сплава  $Ti_2NiCu$  при нагрузке от 0,4 до 0,9 МПа.

2. Механический отклик актюатора на основе быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$  с термоупругим мартенситным ФП, в условиях охлаждения проточной водой, сохраняется при длительности возбуждающих (активирующих) электрических импульсов до 2 мс. Минимальная длительность механического отклика с учетом задержки составила 8 мс, что соответствует частоте колебаний 125 Гц при периодической активации.

3. Изучен ЭКЭ в аморфных быстрозакаленных лентах сплава  $Ti_2NiCu$  при воздействии внешними периодическими механическими напряжениями с частотой циклов до 10 Гц, механических нагрузках до 300 МПа в температурном



диапазоне от 300 до 365 К. Максимальный измеренный ЭКЭ составляет -2 К при нагрузке 300 МПа.

4. Изучен ЭКЭ в поликристаллических быстрозакаленных лентах сплава  $Ti_2NiCu$  при частотах до 50 Гц, максимальных внешних механических нагрузках 300 МПа в температурном диапазоне от 300 К до 365 К. Максимальное значение ЭКЭ в сплаве  $Ti_2NiCu$ , составило +21К при нагрузке 300 МПа и температуре 340 К, что соответствует температурной точке окончания обратного структурного ФП ( $A_f$ ).

### **Научная и практическая значимость работы**

Результаты исследования адиабатического изменения температуры при периодическом одноосном воздействии внешних механических напряжений величиной до 300 МПа с частотами от 0 до 50 Гц в диапазоне температур (от 300 К до 365 К), включающим в себя область структурного ФП (от 325 К до 347 К) и две прилегающие температурные области ниже ФП (300 К до 325 К) и выше ФП (от 347 К до 360 К) позволяют оценить максимальную разность температур и количество тепла, передаваемое за один цикл охлаждения перспективных твердотельных холодильников и тепловых насосов на основе ЭКЭ. Достигнутые в работе значения ЭКЭ в поликристаллическом сплаве  $Ti_2NiCu$ , а также относительная дешевизна (по сравнению с МКЭ) указывают на практическую возможность реализации экспериментального прототипа твердотельного холодильника, основанного на рабочем теле из быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$ . Быстродействующие микроактюаторы на основе быстрозакаленных сплавов  $Ti_2NiCu$  могут найти применение в приборостроении.

Теоретическое описание процессов при термоупругом ФП дает возможность удовлетворительно количественно описать физические процессы при твердотельном охлаждении и решать расчётные инженерные задачи по разработке тепловых насосов на основе ЭКЭ и актюаторов с ЭПФ.

Результаты исследования адиабатического изменения температуры при периодическом одноосном воздействии внешних механических напряжений величиной до 300 МПа с частотами от 0 до 50 Гц в диапазоне температур (от 300 до 365 К), включающим в себя область структурного ФП (от 325 до 347 К) и две прилегающие температурные области ниже ФП (300 до 325 К) и выше ФП (от 347 до 360 К) позволяют оценить максимальную разность температур и количество тепла, передаваемое за один цикл охлаждения перспективных твердотельных холодильников и тепловых насосов на основе ЭКЭ, а также его достижимую удельную охлаждаемую мощность. Продемонстрированные в работе значения ЭКЭ в поликристаллическом сплаве  $Ti_2NiCu$ , а также относительная дешевизна (по сравнению с МКЭ) указывают на практическую возможность реализации экспериментального прототипа твердотельного холодильника, основанного на рабочем теле из быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$ . Быстродействующие микроактюаторы на основе быстрозакаленных сплавов  $Ti_2NiCu$ , рассмотренные в работе, могут найти применение в приборостроении.

### **Методология и методы исследования**

В работе для проведения структурных исследований использовалась методика электронной микроскопии. Теплофизические измерения проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для термомеханических измерений и измерений ЭКЭ были созданы оригинальные экспериментальные установки, в которых измерение температуры в диапазоне от 300 К до 360 К проводилось пирометрическим и тепловизионными методами. Образец испытывал деформацию под действием внешней периодической нагрузки величиной до 300 МПа и частотой 50 Гц, которую развивал специально сконструированный актюатор.

## **Основные положения и результаты, выносимые на защиту**

1. Для лент аморфных сплавов характерен эффект возникновения автоколебаний в плоскости вертикально подвешенной нагруженной ленты, под действием нагрева постоянным электрическим током.

2. Быстродействие актюатора на основе быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$  с эффектом памяти формы, охлаждаемого проточной водой, составляет 125 Гц с учетом эффекта задержки механического отклика по отношению к возбуждающему электрическому импульсу.

3. При частоте циклов механического воздействия до 10 Гц в аморфных лентах сплава  $Ti_2NiCu$ , максимальное значение эластокалорического эффекта составило  $\Delta T = -2$  К.

4. Величина эластокалорического эффекта в поликристаллических лентах сплава  $Ti_2NiCu$  не зависит от частоты внешнего механического воздействия до частот 50 Гц. Максимальное значение эластокалорического эффекта составило  $\Delta T = +21$  К в температурной точке окончания обратного мартенситного перехода.

5. Теоретическая модель с разложением свободной энергии до четвертого порядка по деформации и второго порядка по температуре, описывающая величину и знак эластокалорического эффекта в аморфных и поликристаллических лентах сплава  $Ti_2NiCu$  вблизи мартенситного фазового перехода.

## **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность научных результатов подтверждается их воспроизводимостью при неоднократном повторении, а также надежностью примененных методов исследования. Полученные результаты были заслушаны на специализированных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах. Результаты докладывались на следующих конференциях и научных семинарах:

1) Конференция-конкурс молодых ученых им. И.В. Анисимкина, ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Москва: 2015, 2017, 2018, 2019, 2020.

2) Семинар «Физика магнитных явлений» кафедры физики конденсированного состояния ЧелГУ, Челябинск: 2016, 2018.

3) Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черноголовка: 2016, 2020.

4) Международный семинар «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала: 2017, 2019.

5) Международная конференция TherMag, Дамстадт (Германия), 2018.

6) Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», Брест (Беларусь), 2019; Минск (Беларусь), 2021.

7) Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», Тольятти, 2019.

8) Международная научная конференция «Донецкие чтения», Донецк, 2019.

9) Семинар «Дни калорики в Дагестане: мультикалорические материалы и их приложения», Гуниб, 2020.

10) Международная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», Нижний Новгород, 2020.

11) Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния Вещества СПФКС, Екатеринбург, 2021.

12) Международный симпозиум ICFM, Алушта, 2021.

13) 2-й международный семинар: «Дни калорики в Челябинске: функциональные материалы и их приложения», Челябинск, 2021.

14) Международная конференция «Сплавы с памятью формы», Москва, 2021.

15) 3-й международный семинар «Дни калорики в Королеве: функциональные материалы и их приложения», г. Королев, 2022 г.

## **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе: 9 – в журналах, индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus [A1 – A9], 6 – в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ [A10 – A15], 1 – патент РФ на изобретение [A16]. Список основных публикаций [A1 – A16] приведен в конце автореферата.

## **Личный вклад автора**

Изложенные в диссертации результаты получены автором лично либо совместно с сотрудниками лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. Автором сделан определяющий вклад в постановку задач исследования, создание новых экспериментальных установок, проведение экспериментов, обработку результатов, выполнение теоретических выкладок и расчетов. Эксперименты по изучению эластокалорического эффекта методом высокоскоростной термографии проводились автором диссертации на кафедре молекулярных процессов и экстремальных состояний вещества физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Экспериментальная работа проводилась под руководством д.ф.-м.-н. В.В. Коледова. Теоретические результаты получены при научном консультировании проф. В.Г. Шаврова.

## **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Содержание диссертации соответствует пункту 3. «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» и пункту 6. «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с

определенными свойствами» паспорта специальности 1.3.8. (01.04.07) – Физика конденсированного состояния.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора из 16 наименований, списка цитированной литературы из 179 наименований, списка сокращений и условных обозначений, листа благодарностей. Диссертация изложена на 131 странице, включая 40 формул, 4 таблицы и 66 рисунков.

### **Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, представлены данные об апробации работы и выносимые на защиту научные положения, раскрыта структура и объем диссертации по главам.

В **первой главе** приведен обзор современной научной литературы, посвященной исследованиям термомеханических свойств интерметаллидов с термоупругим ФП и ЭПФ под действием температуры и внешней механической нагрузки. Также приведены литературные данные о термодинамических основах функциональных свойств, калорических эффектов и методах их определения. Особое внимание уделено ЭКЭ. Проанализированы работы по экспериментальному изучению и теоретическому описанию кинетики структурных ФП и ЭКЭ в материалах с ЭПФ.

**Вторая глава** является методической и посвящена описанию методов получения исследуемых образцов, а также методам их экспериментальных исследований. В главе содержится описание технологии изготовления образцов аморфных лент, целиком кристаллических (прошедших термообработку

отжигом) лент и аморфно-кристаллических композитных лент с разным соотношением аморфной и кристаллической фаз.

Описаны экспериментальные методики, для исследования термоупругих свойств, используемые для изучения аморфных и поликристаллических лент. Описана оригинальная методика прямого измерения ЭКЭ при внешнем периодическом воздействии нагрузки величиной до 300 МПа и частотой до 50 Гц.

В **третьей главе** изучались термомеханические свойства сплава  $Ti_2NiCu$  в аморфном и поликристаллическом состоянии.

В **разделе 3.1.** изучалась возможность использования понятия модуля Юнга и коэффициента теплового расширения для аморфных металлических сплавов на примере сплава  $Ti_2NiCu$ . Построены зависимости растяжения образца от приложенной силы и температуры.

В **разделе 3.2.** описан эффект и условия возникновения автоколебаний в плоскости подвешенной под нагрузкой металлической ленты из парамагнитного сплава  $Ti_2NiCu$ , под действием постоянного электрического тока. Экспериментально измерены параметры колебаний, построены частотные зависимости. Предложена модель, качественно описывающая эффект.

В **разделе 3.3.** приведены результаты исследований зависимости растяжения образца от температуры в поликристаллическом сплаве  $Ti_2NiCu$ .

В **разделе 3.4.** экспериментально изучен отклик (задержка) актюатора на основе быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$  с термоупругим мартенситным переходом и ЭПФ, омываемого проточной водой на воздействие короткими, мощными импульсами тока. Сделана оценка для возможного ограничения скорости активации за счет кинетических явлений при термоупругом мартенситном переходе.

**Четвертая** глава посвящена изучению базовых характеристик ЭКЭ на примере латексной резины, а также исследованию этого эффекта в аморфных и поликристаллических лентах сплава  $Ti_2NiCu$ .

**В разделе 4.1.** приведены результаты изучения основных закономерностей и параметров ЭКЭ при периодическом воздействии внешней вынуждающей силы ЭКЭ в латексной резине. Был измерен ЭКЭ при деформациях до 700%, построены зависимости. Показаны три ярко выраженных эффекта при периодическом растяжении-сжатии в разных частотных диапазонах до 4 Гц. Произведена оценка удельной мощности в зависимости от частоты с целью возможности использования в роли рабочего тела в твердотельных холодильных системах и насосах по перекачке тепловой энергии.

**В разделе 4.2.** описано экспериментальное исследование ЭКЭ в аморфных лентах сплава  $Ti_2NiCu$  путем воздействия на образец внешней периодической силой с разной частотой циклов до 50 Гц. При изучении ЭКЭ были получены и обработаны ИК-термограммы. Произведена оценка удельной мощности в зависимости от частоты с целью возможности использования в роли рабочего тела в твердотельных холодильных системах и насосах по перекачке тепловой энергии.

**В разделе 4.3.** описано экспериментальное исследование ЭКЭ в поликристаллических лентах сплава  $Ti_2NiCu$  путем воздействия на образец внешней периодической силой с разной частотой циклов до 50 Гц. Произведена оценка удельной мощности в зависимости от частоты в точке с максимальным значением ЭКЭ с целью возможности использования в роли рабочего тела в твердотельных холодильных системах и насосах по перекачке тепловой энергии.

**В разделе 4.4.** представлена теоретическая модель для описания ЭКЭ и мартенситного ФП. Для теоретического описания ЭКЭ при структурном фазовом переходе используем разложение функции свободной энергии до четвертого порядка по деформации и второго порядка по температуре в окрестности точки. В результате преобразований приводятся термическое и калорическое уравнения состояния, а также выражение для расчета ЭКЭ.

**В пятой главе** на основе приведенных выше экспериментальных и теоретических результатов, предложена принципиальная схема теплового



эластокалорического сепаратора (ТЭС). Произведен расчет параметров для использования ТЭС в технологии нагрева/охлаждения, в качестве разделителя потоков жидкости (газа) определенной температуры на охлажденную и нагретую относительно начальной температуры. Приводятся зависимости удельной мощности изучаемых материалов от частоты периодического воздействия внешней периодической нагрузкой, сравнивается возможность использования в роли рабочего тела в твердотельных холодильных системах и насосах по перекачке тепловой энергии.

**В заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Структурные фазовые переходы

В окружающем мире вещества находятся в разных термодинамических состояниях (фазах). Явление, при котором в веществе происходит переход от одной термодинамической фазы в другую из-за изменения внешних условий называется фазовым переходом (ФП). ФП делятся на переходы 1-го и 2-го рода. К ФП 1-го рода относятся переходы со скачкообразным изменением первых производных термодинамического потенциала. Сам термодинамический потенциал, по определению, функция непрерывная.

ФП 2-го рода – это переходы, у которых первая производная термодинамического потенциала непрерывна, а вторая производная испытывает скачок [16, 17]. Структурные ФП в твердых телах происходят при изменении симметрии или структуры [18 – 20]. Причиной возникновения структурных ФП служит изменение температуры или внешних полей.

ФП 1-го рода наблюдаются как при изменении агрегатного состояния вещества (плавление, испарение и др.), так и без изменения агрегатного состояния (изменение симметрии), называемые структурными ФП. Структурные ФП 1-го рода типа «порядок – порядок», изучаемые в настоящей работе на примере сплава  $Ti_2NiCu$ , относятся к переходам мартенситного типа [18 – 20].

Фазовые переходы 2-го рода могут происходить только в определенном агрегатном состоянии [18 – 20]. Примером структурных ФП 2-го рода является точка Курнакова (аналог точки Кюри для магнитных ФП). Переход из неупорядоченного в упорядоченное состояние происходит при определённой температуре или в определённом интервале температур. Температура, при которой твёрдый раствор испытывает разупорядочение, называется точкой Курнакова, при этом, упорядочение происходит обычно только при медленном

охлаждении твёрдого раствора из температурной области выше точки Курнакова [21].

### **1.1.1. Аморфные металлы и сплавы. Структурные фазовые переходы типа «порядок - беспорядок» и «беспорядок – порядок».**

Аморфные металлы и сплавы – класс металлических твердых тел с аморфной структурой. Характерная особенность аморфных тел заключается в наличии только ближнего порядка в расположении атомов при абсолютном отсутствии дальнего. В отличие от классических металлов с кристаллической структурой, атомная структура аналогична атомной структуре переохлаждённых расплавов. Аморфные металлы имеют высокий показатель прочности по сравнению с металлами того же состава, обладающими кристаллической структурой. Также аморфные сплавы обладают хорошей коррозионной стойкостью, что открывает отличную возможность использования в различных отраслях [22].

Перспективным направлением является применение аморфных лент как функциональных материалов в технологии изготовления сенсоров, микроактюаторов и гидропреобразователей, благодаря удобству разогрева или охлаждения как с помощью теплообмена, так и под действием электрического тока.

Для описания структуры аморфных металлических сплавов используются топологические модели, в которых атомы являются вершинами многогранников. Приведем несколько моделей [22]:

1) Модели Гаскелла [23, 24] и Танигути [25]. Первая модель складывается из микрокристаллических моделей с ближним порядком, который характерен для соответствующих кристаллических решеток. Во второй модели имеют место представления о нарушении дальнего порядка в микрокристаллических моделях

из-за особого атомного взаимодействия или из-за дополнения модели наличием дислокаций [26 – 28].

2) Вторая модель включает в себя «кластерные» модели [29, 30], где структурными единицами являются некристаллографические микроразмерные упорядоченные кластеры атомов. [23]

3) Третью модель аморфных сплавов составляют модели, основанные на совокупности случайных плотных упаковок сфер [31 – 33]. Эта модель является разновидностью случайной упаковки атомов. Все модели характеризуются совокупностью равных по размеру сфер, случайно упакованных и релаксированных до наибольшей плотности [23].

Модели, основанные на построении аморфной структуры из твердого кристаллического и газообразного состояний, представляют собой топологические модели в виде многогранников, где атомы – вершины этих многогранников [23].

На сегодняшний день, не существует универсальной модели аморфного состояния металлических сплавов, позволяющей описать связь структуры аморфного сплава с его физическими свойствами [34]. Причиной этому является большое количество аморфных структур с разным ближним порядком. Помимо этого, в модели должны быть предусмотрены ближние порядки для отдельно выбранных отличающихся атомов, поскольку речь обычно идет о сплавах. Также необходимо дополнить модель дефектами из-за их влияния на свойства аморфных сплавов. Таким образом, пока получается нерешаемая задача при современных технологических ресурсах.

Для практического изучения аморфных сплавов требуются технологии для их масштабного изготовления. Один из самых известных методов получения аморфных металлов из жидкого состояния называется спиннингованием. Это технология получения аморфных металлических сплавов в виде тонких лент путем сверхбыстрого (со скоростью  $> 10^6$  К/с) охлаждения расплава на поверхности вращающегося холодного диска или барабана. Спиннингование

расплава осуществляется, когда струя расплавленного сплава под избыточным давлением газа в инертной атмосфере подается через отверстие в тигле на поверхность вращающегося с большой скоростью охлаждаемого металлического барабана. Структура и свойства получаемого сплава зависят от его состава, скорости закалки, условий инъекции и разнице температур в тигле и на поверхности барабана [35 – 39].

Для получения поликристаллических металлических сплавов из аморфных используется метод отжига [40 – 42]. При отжиге осуществляется неравновесный структурный ФП типа «беспорядок – порядок». Технически, отжиг заключается в нагреве до определённой температуры, последующей выдержке в течение некоторого времени без изменения температуры и последующем охлаждении.

### **1.1.2. Структурные фазовые переходы типа «порядок – порядок». Эффект памяти формы.**

МП в сплавах представляет из себя структурный ФП 1-го рода «порядок-порядок». Характерной особенностью переходов мартенситного типа является взаимосвязанные сдвиги рядом стоящих атомов на небольшие расстояния (меньше межатомных) и высокой когерентностью кристаллических решеток начальной и конечной фаз [43 – 45].

Для описания МП стоит учитывать важные особенности [43 – 49]. Хотя перемещение каждого атома крайне мало, общий сдвиг отдельных наноразмерных или даже микроразмерных областей при МП может достигать макроскопических размеров. Это приводит, например, к образованию рельефа на предварительно отшлифованной в аустенитной фазе поверхности образца со структурным ФП [50, 51]. МП имеет характерные температурные точки, называемые температурами начала и конца прямого и обратного МП. Прямой мартенситным переходом считается переход из высокотемпературной (аустенитной) фазы в низкотемпературную (мартенситную). Прямой

мартенситный переход характеризуются температурой  $M_s$ , при которой появляются зародыши мартенситной фазы в решетке высокотемпературной фазы, и температурой  $M_f$  – завершение формирования мартенситной фазы. При обратном превращении из мартенситной в аустенитную фазу температуры начала и конца обозначают символами  $A_s$  и  $A_f$  [43, 45]. Поскольку МП сопровождается структурным ФП 1-го рода, то имеет место гистерезис.

В том случае, когда кристаллические решетки имеют относительно небольшое энергетическое различие, рост новой фазы происходит в результате изменения размеров кристаллитов при температурном воздействии. Скорость температурного изменения материала соответствует скорости роста (сокращения) мартенситной фазы. То есть при охлаждении сплава при постоянном давлении, проходя через температурную точку  $M_s$ , начинается МП, то есть генерация мартенситной фазы и появляются мартенситные зародыши (двойники). При дальнейшем понижении температуры увеличивается их размер до полного заполнения объема сплава, что будет соответствовать температурной точке  $M_f$ . При обратном нагреве, начиная с температурной точки  $A_s$ , происходит сокращение размеров мартенситных кристаллитов до полного их исчезновения в температурной точке  $A_f$ . Такое МП называется термоупругим и имеет обратимый характер [52].

При нетермоупругом МП рост мартенситной фазы происходит не из-за роста мартенситных двойников, а за счет образования новых, то есть увеличения их количества. Лишь некоторые кристаллиты будут расти после своего появления, причем максимальная скорость роста таких кристаллитов будет больше, чем при термоупругом ФП. Нетермоупругое МП имеет необратимый характер [52].

При термоупругом МП наблюдаются два важных эффекта:

- 1) Эффект памяти формы (ЭПФ) (рис. 1.1.(а)) [53]
- 2) Эффект сверхупругости (рис. 1.1.(б)) [54]

На рис. 1.1., как примеры, изображены характерные зависимости описывающие ЭПФ и эффект сверхупругости. Приведенные графики соответствуют разным сплавам. На (рис. 1.1.(a)) изображена зависимость деформации образца сплава  $Ti_2NiCu$  при изменении его температуры под действием постоянного механического напряжения. На оси абсцисс отложена температура образца, на оси ординат – деформация образца. Как видно из графика, при нагреве образец испытывает сжатие, а при охлаждении – растяжение [53]. Такой эффект называется ЭПФ.

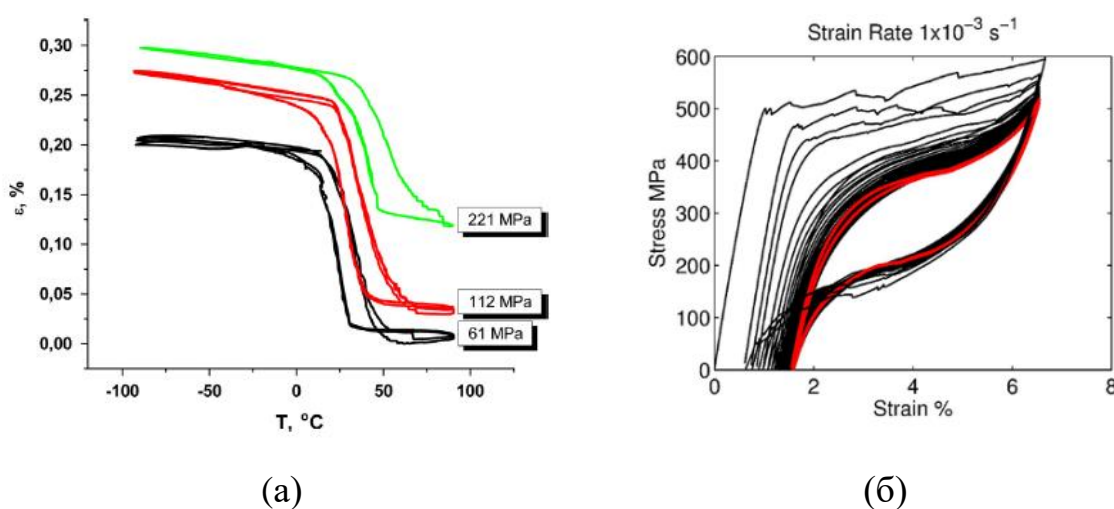


Рис 1.1. Термоупругое МП. (а) ЭПФ [53], (б) Эффект сверхупругости [54]

Рис 1.1.(б) иллюстрирует эффект сверхупругости. На оси абсцисс отложена деформация образца, на оси ординат – прикладываемое механическое напряжение. Эффект наблюдается в изотермических условиях при  $T > A_f$ . Под воздействием механической нагрузки образец сплава  $Ti_2NiCu$  упруго деформируется, затем начинается генерация мартенситной фазы с резким увеличением деформации. При дальнейшем увеличении нагрузки сплав целиком переходит в мартенситное состояние, а деформация составляет несколько процентов. При постепенном снятии напряжения индуцируется аустенитная фаза. При полном снятии напряжения, образец возвращается в исходное состояние. Также виден гистерезис по давлению [54].

Для объяснения эффекта сверхупругости воспользуемся уравнением Клапейрона - Клаузиуса [55]:

$$\frac{d\sigma}{dT} = - \frac{\Delta S}{\varepsilon} \quad (1.1)$$

где  $d\sigma$  – изменение напряжения,  $dT$  – изменение температуры ФП при изменении напряжения,  $\Delta S$  – изменение энтропии превращения на единицу объема,  $\varepsilon$  – деформация при ФП [56]. Из выражения видно, что под действием механического напряжения температурное значение равновесной точки ФП увеличивается или, другими словами, испытывает смещение в область высоких температур. Эффект сверхупругости показывает, что индуцирование другой фазы возможно не только путем температурного воздействия (ЭПФ), но и путем приложения внешней механической нагрузки при постоянной температуре.



## **1.2. Структурные и термомеханические свойства поликристаллического сплава $Ti_2NiCu$**

Термомеханические свойства лент подразумевают зависимость физических параметров от температурного и механического воздействия. Также, изменение температуры вызывает деформацию твердого тела.

Сплав  $Ti_2NiCu$ , изучаемый в настоящей работе обладает термоупругим МП, а значит, в нем наблюдается ЭПФ и эффект сверхупругости [57 – 62]. Таким образом, термодинамические свойства будут характеризоваться шириной гистерезиса, характерными температурами МП, скрытой энергией ФП и др.

### **1.2.1. Термоупругое мартенситное превращение в сплаве $Ti_2NiCu$ .**

Титаносодержащие сплавы с ЭПФ демонстрируют наиболее привлекательное сочетание свойств. Среди них сплав Ti-Ni-Cu легко получить методом формования из расплава. Исследованию сплавов Ti-Ni-Cu было посвящено много работ [63 – 69] ещё в 90-ых – 00-ых годах. Но изучение структуры и свойств этих сплавов до сих пор остается актуальной задачей. Такие исследования позволят улучшить качество уже существующих устройств и расширить область применения сплавов ЭПФ [70].

Сплавы на основе  $TiNi$  очень интересны для изучения, но основной проблемой является наличие широкого гистерезиса (до нескольких десятков градусов). Это ограничивает их применение, например, в области микромеханики [71 – 73]. Известно, что введение в почти четырехатомный сплав  $TiNi$  третьего легирующего элемента (Cu, Fe, Al, Hf и др.) может сильно изменить свойства термоупругих МП и характеристики ЭПФ [74 – 76]. Для квазибинарных сплавов системы  $TiNi-TiCu$  существует возможность снижения температурного и деформационного гистерезиса по сравнению с бинарными сплавами  $TiNi$ . Метод спиннингования позволяет получать сплавы  $T_2NiCu$  с

высоким содержанием Си в виде тонких лент однофазного состава и однородной структуры [76 – 78]. Особенность этих сплавов в том, что они могут быть получены в аморфном состоянии, а далее отожжены до поликристаллического состояния. Установлено, что сплавы, кристаллизованные из аморфного состояния, обладают более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с материалами, полученными традиционными металлургическими методами [78 – 81]. Таким образом, используя сплав  $Ti_2NiCu$ , можно уменьшить гистерезис ФП [82].

### 1.3. Калорические эффекты при фазовых переходах

В последнее время очень большое внимание в современной науке уделяется поискам принципиально новых эффективных и экологически чистых способов охлаждения [83 – 87]. Наиболее технологичными и эффективными для твердотельного охлаждения являются калорические эффекты (КЭ). Такие эффекты являются причиной обратимого изменения температуры термодинамической системы при изменении воздействия внешних полей (электрического, магнитного, механических напряжений) и называются электрокалорическим, магнитокалорическим и механокалорическим (МехКЭ). В свою очередь, к МехКЭ относятся барокалорический эффект (БКЭ) и ЭКЭ, возникающие при объемном и при одноосном воздействиях соответственно [88 – 91].

Первым человеком, обнаружившим ЭКЭ, был Дж. Гук. Приложив к губам быстро растянутую резину, он почувствовал, что ее температура увеличилась. При обратном же сжатии, было зафиксировано охлаждение резинового «образца» [92]. В 1859 году, Джоуль описал этот эффект для разных материалов [93], а Кельвин впервые предложил теоретическое описание [94], которое позже было им обобщено [95] для электрических и механических индуцирующих полей [96].

За последние десять лет огромное количество научных групп начали заниматься КЭ [3, 97]. Однако, исследования С.А. Никитина [98] задали перспективы к изучению КЭ. В них исследован "гигантский" ЭКЭ при фазовом переходе в твердотельном сплаве  $Fe_{49}Rh_{51}$  в магнитном поле и при растягивающем напряжении около 500 МПа. Впервые в этих работах обнаружено гигантское отрицательное изменение температуры в сплаве под действием механического напряжения, достигающее -5,2 К, в сплаве  $Fe_{49}Rh_{51}$  вблизи ФП антиферромагнетик-ферромагнетик, который сопровождается резким изменением параметра решетки. Это направление в мировой науке

получило продолжение только спустя примерно 10-15 лет. Например, ученым из США удалось создать уникальную установку для изучения свойств материалов с магнитной памятью формы  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  под воздействием магнитного поля (до 1,5 Тл) и поля механических напряжений одновременно (до 6 МПа) [99]. В дальнейшем проводились как экспериментальные, так и теоретические исследования ЭКЭ в сплавах  $\text{Cu-Zn-Al}$  [100, 101], показывающие гигантское изменение энтропии при переходе из кубической аустенитной  $L_{21}$  фазы в мультिवариантную 18R мартенситную в данном сплаве.

Известны работы по исследованию МКЭ и БКЭ в самых различных семействах сплавов:  $\text{La-Fe-Si-(Co)}$  [102, 103], редкоземельных соединениях  $\text{RCo}_2$  ( $\text{R} = \text{Er, Ho and Dy}$ ) [104],  $\text{Mn(As}_{1-x}\text{Sb}_x)$  [105], сплавах Гейслера  $\text{Ni-Mn-In}$  [106], в манганитах  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  [107] и  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  [108]. Наиболее интересна работа [106], в которой в результате прямых экспериментов получены следующие значения для МКЭ:  $\Delta T(1 \text{ Тл}) = -1,3 \text{ К}$ , и для БКЭ:  $\Delta T(250 \text{ МПа}) = +4,5 \text{ К}$  при температуре ФП около 290 К. В работах [109, 110] изучается ЭКЭ в ферромагнитных сплавах Гейслера с магнитной памятью формы  $\text{Ni-Mn-Ga}$  с добавками Fe и Co. Показано, что значения изменений энтропии, связанные с ЭКЭ при относительно низких приложенных напряжениях (около 10 МПа) являются лишь частью всей доступной энтропии, потому что исследуемый диапазон напряжений не является достаточно большим, чтобы вызвать ФП всего образца. Хрупкость сплавов с магнитной памятью формы является одним из основных недостатков для практического применения таких сплавов.

Отметим, что, не смотря на разнообразие сплавов и соединений, в которых наблюдается ЭКЭ, его можно качественно охарактеризовать как обратный эффект к известному ЭПФ. То есть, если ЭПФ есть обратимая деформация материала под нагрузкой при циклическом изменении температуры, то ЭКЭ, наоборот, есть изменение температуры теплоизолированного сплава при механическом деформировании. Оба эффекта по своей природе связаны с обратимым термоупругим ФП из одной кристаллической фазы в другую

(аустенит-мартенсит). Материалами с повышенными прочностными характеристиками являются, например, сплавы системы Ni-Ti-(Cu). Функциональные свойства сплавов Ni-Ti-(Cu) – обратимая деформация при термоупругом мартенситном переходе, механические напряжения, генерируемые при термоупругом мартенситном переходе в этих сплавах, превосходят многие известные. В работах [111 - 113] исследовались возможности применения тонкопленочных образцов таких сплавов для твердотельного охлаждения на макро- и микроуровне, изучалась связь ЭКЭ с функциональной усталостью.

Еще одно направление изучение МКЭ – изучение «гигантского» МКЭ. Термин «гигантский» с точки зрения физики процесса предполагает наличие в материале сразу 2-х ФП – магнитного и структурного, например, термоупругий ФП, сливается с точкой Кюри в некоторых веществах в единый магнито-структурный ФП. Одним из таких сплавов, давших огромный толчок к изучению МКЭ является сплав  $Gd_5Si_2Ge_2$ , обладающий сильным прямым МКЭ величиной 7 К при магнитном поле величиной 2 Тл при комнатной температуре. Он также исследовался при высоком внешнем гидростатическом давлении [90, 114]. Путем прямых калориметрических измерений при гидростатическом давлении показано наличие сильного БКЭ в  $Gd_5Si_2Ge_2$ . Этот эффект связан с тем, что ферромагнитная орторомбическая  $\alpha$ -фаза имеет меньший фазовый объем по сравнению с парамагнитной моноклинной  $\beta$ -фазой, которая позволяет вызвать магнито-структурный ФП гидростатическим давлением. Измеренное значение изменения энтропии, связанное с БКЭ, выгодно отличается от изменения энтропии соответствующему гигантскому МКЭ в этом сплаве. В последних работах сообщается о гигантском значении ЭКЭ в сплавах Ni-Mn-Sn(Cu) [115] и FePd [116]. Сравнение характеристик сплавов показывает, что монокристалл Fe-Pd является одним из кандидатов в материалы для холодильных твердотельных систем из-за большой величины охлаждающей способности и низкой потери на гистерезис в широком диапазоне температур. Отдельный интерес вызывает

изучение МКЭ в мультиферроиках, начатое в [117]. В работе теоретически показано, что большие изменения температуры могут быть достигнуты в сильно связанных мультиферроиках. Поэтому эти материалы также являются перспективными для применения в энергоэффективных, экологически чистых твердотельных холодильниках.

Изучение кинетики МКЭ начато только в самое последнее время путем изучения МКЭ в импульсных полях и в периодических полях [118 – 122]. Изучение отклика функционального материала с ФП на быстроизменяющееся воздействие внешними полями могут сыграть важную роль в измерении скорости фазового перехода, а, соответственно, и понимание механизма кинетики.

Суть ЭКЭ и МКЭ в сплавах Гейслера сводится к тому, что вблизи магнитоструктурного ФП внешнее поле (магнитное или упругое) сдвигает температурную точку фазового равновесия. Включение поля при постоянной температуре приводит к тому, что начинается ФП из одного из состояний структурной и магнитной подсистемы в другое путем ФП 1-го рода. Например, сплав Гейслера Ni-Mn-In начинает переходить под действием магнитного поля из антиферромагнитного мартенсита (низкая энергия структурной подсистемы) в ферромагнитный аустенит (высокая энергия структурной подсистемы), при этом, тепло поглощается из внешнего резервуара. Тот же эксперимент в адиабатических условиях, естественно, приводит к понижению температуры образца из-за взаимодействия структурной и магнитной подсистем. Это и есть «гигантский» обратный МКЭ. Прямые количественные измерения в достаточно сильных магнитных полях появились только в самое последнее время [123– 129].

### 1.3.1. Эластокалорический эффект

ЭКЭ показывает очень конкурентоспособные параметры при сравнении с МКЭ [130 – 146]. Однако, анализ литературных данных показывает, что,

несмотря на вполне конкурентоспособные значения ЭКЭ задача по эмпирическому изучению кинетики данного ЭКЭ практически не ставилась [15]. В [11,134] изучается ЭКЭ в резиноподобных сверхэластичных полимерах, предоставляя качественную модель и некоторые расчеты. Но, не смотря на неплохие значения ЭКЭ, не стоит забывать про плохую износостойкость, сильный саморазогрев, а также низкую температуру плавления резины. Механизмы ЭКЭ в твердых телах и в полимерах сильно отличаются, поэтому нет возможности применить описание ЭКЭ в резине к металлическим сплавам. В [15, 136] приводится попытка дать теоретическое обоснование ЭКЭ.

Формула (1.2), для оценки максимального значения ЭКЭ, приведенная в [15] также была экспериментально подтверждена.

$$\Delta T(S, 0 \rightarrow f = p, \sigma) \simeq \frac{T\Delta S(T_i, 0 \rightarrow f = -p, \sigma)}{c} \quad (1.2)$$

К недостаткам приведённой модели стоит отнести допущение о несущественности кинетики явления. В статье [140] через тепловизионную камеру наглядно показано образование мартенситных двойников при адиабатичном растяжении, что говорит об индуцировании «горячего» мартенсита под действием механического напряжения при постоянной температуре. В [143] изучается МКЭ и ЭКЭ в сплаве  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_5$  и экспериментально выводится соотношения для расчета максимального значения ЭКЭ.

Анализ современной литературы [147 - 152] показывает неубывающий интерес к ЭКЭ. В статье [147] для исследования ЭКЭ используются нанокристаллические образцы сплава NiTi толщиной 500 мкм, полученные методом интенсивной холодной прокатки. Интерес представляет fig.6 в статье [148], на которой показаны локальные изменения температуры образца сплава  $\text{Ni}_{50.0}\text{Fe}_{19.0}\text{Ga}_{27.1}\text{Co}_{3.9}$ , являющиеся следствием возникновения новой фазы, детектированные тепловизионной камерой.

В обзорной статье 2018 года [13] с анализом шести наиболее перспективных сплавов с ЭКЭ: Ni-Ti, Ti-Ni-Cu, Ni-Fe-Ga, Co-Ni-Al, Cu-Zn-Al и Ni-Ti-Nf. Отмечено, что максимальная величина ЭКЭ достигается в сплаве NiTi и составляет 22 К. Но проблема этого сплава заключена в его хрупкости. Изучаемый в настоящей работе сплав  $Ti_2NiCu$  по величине эффекта занимает второе место, обладая при этом большей прочностью и износостойкостью. В работах Г.А. Малыгина [150 – 154] приводятся описание мартенситного перехода, а также попытка расчета ЭКЭ для конкретных сплавов, но эти расчеты очень громоздки и требуют знания определенных коэффициентов, не входящих в перечень стандартных, описывающих физические свойства, что усложняет возможность постоянного использования.

В конце статьи [14] приведена таблица 1.1т значений ЭКЭ для разных металлических сплавов: Из приведенной таблицы можно сделать вывод, что изучения ЭКЭ при больших скоростях не проводились. В сплавах семейства Ni-Ti заметно большая величина ЭКЭ, но для достижения таких величин требуется очень большое механическое напряжение [164–167], что делает задачу циклического воздействия крайне сложной

Таблица 1.1.

Сплав	ЭКЭ, К	Максимальное механическое напряжение, МПа	Скорость деформации	Ссылка
$Co_{50}V_{35}Ga_{14}Ni_1$	12.1	400	$2.7 \cdot 10^{-1}$	[14]
$Cu_{68}Zn_{16}Al_{16}$	6	250	$1.5 \cdot 10^{-1}$	[101]
$Cu_{68}Al_{16}Zn_{16}$	4	450	$1.0 \cdot 10^{-1}$	[101]
$Cu_{73}Al_{15}Mn_{12}$	3.8	120	$1.0 \cdot 10^{-1}$	[155]
$Ni_{53.0}Fe_{19.4}Ga_{27.6}$	5.8	130	$2.2 \cdot 10^{-2}$	[156]
$Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$	6	145	$1.7 \cdot 10^{-2}$	[157]



$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$	8	330	$2.5 \cdot 10^{-1}$	[141]
$\text{Ni}_{45.7}\text{Co}_{4.2}\text{Mn}_{37.3}\text{Sb}_{12.8}$	9.4	400	$5 \cdot 10^{-2}$	[158]
$\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{41}\text{Sn}_{11}\text{Cu}_4$	10.9	330	$3 \cdot 10^{-2}$	[137]
$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44}\text{Sn}_{11}$	10	300	$2 \cdot 10^{-2}$	[159]
$\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{18}\text{Ga}_{27}$	10.7	350	$2 \cdot 10^{-1}$	[160]
$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44}\text{Sn}_{11}$	11.6	520	$3 \cdot 10^{-2}$	[161]
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{In}_{16}\text{Cu}_{2.5}$	13.0	285	$5.4 \cdot 10^{-2}$	[162]
$\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{18}\text{Ga}_{21}\text{In}_4$	9.6	325	$5 \cdot 10^{-2}$	[163]
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$	25.5	670	$2 \cdot 10^{-3}$	[112]
$\text{Ni}_{49.8}\text{Ti}_{50.2}$	30	670	$5 \cdot 10^{-3}$	[164]
$\text{Ni}_{48.9}\text{Ti}_{51.1}$	25	660	$2 \cdot 10^{-1}$	[165]
$\text{Ti}_{49.6}\text{Ni}_{50.4}$	27.2	1200	$3 \cdot 10^{-3}$	[166]
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.75}\text{Ti}_{18.25}$	19.3	650	2	[167]
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{Ti}_{18.5}\text{B}_{0.2}$	31.5	700	5.33	[168]

В [168] найдено рекордное «гигантское» значение ЭКЭ. На 5-м столбике Таблицы 1.1. видно, что скорость деформации была значительной ( $5.33 \text{ с}^{-1}$ ), позволяющей изучить параметры ЭКЭ при периодическом механическом напряжении частотой до 5 Гц, но авторами либо не ставилась такая задача, либо образец быстро разрушался под действием напряжения в 700 МПа. Также, при таких значениях напряжения и частоты деформации, не стоит забывать о саморазогреве, который тоже может, приводить к разрушению образца. Помимо этого, из-за отсутствия цикличности процесса не представляется возможным отделить ЭКЭ от нагрева, происходящего в результате воздействия диссипативных сил. Для остальных образцов, указанных в таблице, видно, что ЭКЭ не превышает 13 К при максимальных внешних механических воздействиях

величиной 285 МПа. По величине скорости деформации можно сказать, что задача изучения при частотах больше 1 Гц для авторов не ставилась.

## **Выводы к Главе 1**

На сегодняшний день наблюдается быстро растущий интерес к изучению КЭ, а в частности ЭКЭ. Наибольшие значения ЭКЭ наблюдаются вблизи структурных ФП в различных материалах, в основном, интерметаллидах.

1) Недостаточно исследован ЭКЭ в металлических сплавах при циклических воздействиях механическим напряжением при частотах более 1 Гц, а при частотах более 5 Гц, по-видимому, не исследован вообще.

2) При наличии работ по описанию ФП нет выражения с удобным расчетом ЭКЭ в сплавах с ЭПФ для определенного значения внешнего механического напряжения.

## ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1. Исследуемые образцы

В качестве образцов использовались модельные объекты: аморфные и поликристаллические быстрозакаленные ленты сплава  $Ti_2NiCu$ . Для проверки обнаруженных эффектов использовались аморфные ленты сплавов Ni-Fe-B, Ni-Fe-Sr-Co-B и  $Co_{67}Fe_4B_{12}Si_{13}Cr_4$ , а также лента из латексной резины (см. химическую формулу 2.1).



Геометрические размеры образцов указаны в таблице 2.

Таблица 2.1.

Образец	Ширина, м	Толщина, м	Длина, м
$Ti_2NiCu$	$1,2 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-5} - 4,0 \cdot 10^{-5}$	0,01 – 0,4
Ni-Fe-B	$1,8 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-5}$	0,3 – 0,4
Ni-Fe-Sr-Co-B	$1,2 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$	0,3 – 0,5
$Co_{67}Fe_4B_{12}Si_{13}Cr_4$	$3,5 \cdot 10^{-3} - 4,0 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-5}$	0,4 – 4
$\left( \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_2^- \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ -H_2C \quad H \end{array} \right)_n$	$3,5 \cdot 10^{-3} - 4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5} - 3,5 \cdot 10^{-4}$	0,02 – 0,1

Аморфные образцы быстрозакаленных лент были изготовлены путем спиннингования [169]. Метод заключается в экструзии расплава под действием избыточного давления газа в кварцевой трубке через сопло на вращающийся диск. При получении лент сопло имеет форму щели, ориентированной вдоль оси вращения диска. В качестве объекта выбран сплав квазибинарной системы TiNi-TiCu с 25% атомным содержанием меди. Сплав обладает высокой степенью склонности к аморфизации, а также, за счёт добавления меди, существенно

возрастает качество получаемых образцов, в сравнении с простыми образцами на основе никелида титана.

Для плавки предварительно был приготовлен слиток  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  из чистых материалов. Для плавления слитка используют кварцевый тигель. Рабочим материалом является химически активный титан, однако он слабо взаимодействует с кварцем. Тигель из кварца удобен также за счёт того, что кварц обладает высокой температурой плавления, что допускает его использование в целях плавки слитка и накопления расплава. Поскольку титан легко окисляется на воздухе, плавка производится в атмосфере инертного гелия, обладающего большей теплопроводностью, по сравнению с другими инертными газами. Время процесса максимально минимизируется для того, чтобы избежать взаимодействия титана с кварцем. Их взаимодействие приводит к образованию нежелательных примесей на основе соединений титана, что, конечно, влияет на качество получаемой ленты. Нагрев тигля осуществляется индукционным путём, до температуры  $1200^{\circ}C$ . Контроль температуры осуществляется термопарой, запаянной в тигель. Схема установки для получения лент представлена на рис. 2.1.

В тигле 1 создаётся избыточное давление, индуктор 2 нагревает сплав, под действием которого, осуществляется «слив» расплава через сопло в дне тигля на вращающийся закалочный диск 3, на котором происходит закалка. С помощью съемника 4 получившаяся лента 5 отсоединяется от закалочного диска. Характерная скорость охлаждения расплава составляет  $10^4$  К/с –  $10^6$  К/с. В результате данного процесса получают образцы в виде ленты, толщиной порядка десятков микрон. Скорость охлаждения зависит, в частности, от геометрических размеров сопла, теплопроводности охлаждающего диска, разности температур между диском и расплавом, скорости вращения диска. Варьирование параметров позволяет получить ленты с различными характеристиками: от геометрических, до соотношения фаз, варьирование сопротивления, теплоёмкости и качества.

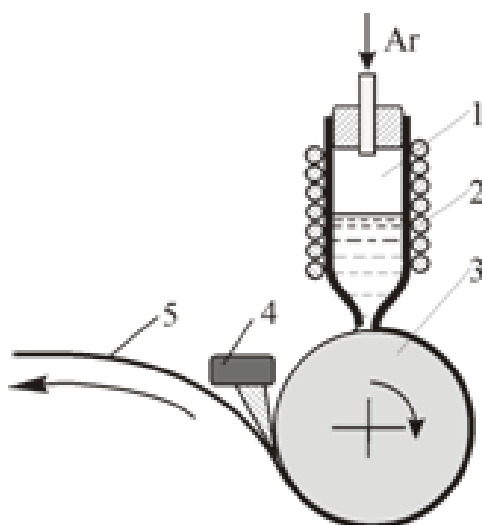


Рис. 2.1. Схема метода спиннингования: 1 – плавильный тигель, 2 – индуктор, 3 – закалочный диск, 4 – съёмник, 5 – лента [2.1]

Для получения лент с поликристаллической структурой производился отжиг быстрозакаленных лент с аморфной структурой, который осуществлялся двумя методами: методом импульсного воздействия электрического тока и методом постепенной закалки.

Методика импульсного отжига электрическим током заключается в следующем: образцы длиной 10 см с помощью контактов подключаются к импульсному току, из-за чего отжигаются при воздействии Джоулевым теплом [170]. Поскольку ленты в аморфном и кристаллическом состояниях обладают разным сопротивлением. Сопротивление поликристаллической ленты  $R_k$  меньше сопротивления аморфной ленты  $R_a$ . Из этого следует, что степень кристаллизации можно определить по величине электрического сопротивления.

При подаче электрического импульса на ленту образец нагревается Джоулевым теплом. Процесс кристаллизации начинается при достижении определённой температуры  $T_k$ . После окончания импульса процесс кристаллизации прекращается, температура опускается до  $T_k$ .

Степень кристаллизации  $\gamma$  можно оценить с помощью следующего выражения:

$$r = \frac{R_a - R}{R_a - R_k} \quad (2.2)$$

где  $R$  – мгновенное сопротивление [70]. Таким образом, степень отжига можно определить не только с помощью рентгеновского излучения, но и по величине электрического сопротивления.

Помимо отжига лент током, в качестве метода кристаллизации лент и подготовки их к эксперименту, использовался метод постепенного отжига в печи. Образцы ленты, помещались на 5 минут в печь, разогретую до температуры  $500^{\circ}\text{C}$ . В результате такой обработки получают полностью кристаллизованные ленты. При использовании такого метода ленты обладают большей износостойкостью, в сравнении с лентами, отожжёнными с помощью электрического тока.

Изучение структуры образцов быстрозакаленных лент сплава  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$  проводилась методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа модели JEM-2100. Диапазон увеличений микроскопа от  $\times 50$  до  $\times 1,5 \cdot 10^6$ . Этого достаточно для сравнения внутреннего строения аморфных, поликристаллических и частично кристаллических лент.

Типичные результаты электронной микроскопии быстрозакаленных аморфных, частично кристаллических и поликристаллических лент сплава  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$  представлены на рис. 2.2. [171]. По отсутствию максимумов и яркому отчетливому гало на рис. 2.2.(а), можно сделать выводы об аморфной структуре сплава, из врезки рис. 2.2.(а) видно, что аморфный сплав однороден. На рис. 2.2.(б) изображена периодическая сетка максимумов и, при этом, гало не заметно, откуда следует полная кристаллизация сплава. На врезке к рис. 2.2.(б) изображены кристаллиты, что говорит о поликристаллической структуре. На рис. 2.2.(в) видны максимумы, но они не заполняют всю картинку периодической сеткой, а гало слабо заметно, что означает частичную кристаллизацию образца.

На врезке к рис. 2.2.(в) отчетливо видны и аморфная фаза, и сферические зародыши кристаллитов («сферолиты» [172]) в частично кристаллическом сплаве.

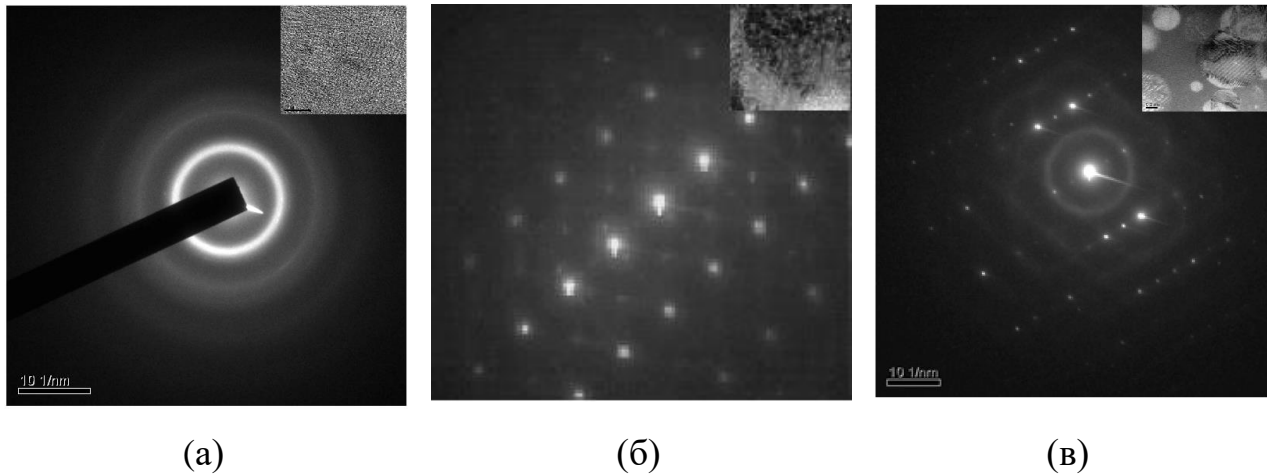


Рис. 2.2. Примеры электронной микроскопии быстрозакаленной ленты сплава  $Ti_2NiCu$ : (а) аморфная фаза, (б) поликристаллическая фаза, (в) аморфно-кристаллическая фаза [171].

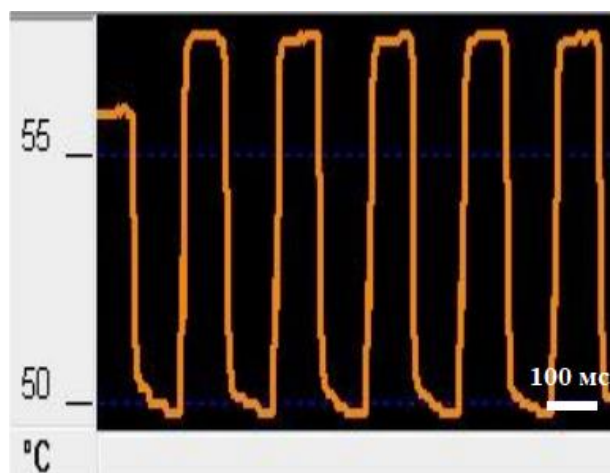
## 2.2. Методики температурных измерений

Для уменьшения погрешности измерений при изучении ЭКЭ с разрешением по времени до 50 Гц и разрешением по координате на поверхности образца в работе использовались дистанционные методы температурных измерений: пирометрический и тепловизионный.

### 2.2.1. Пирометрический метод

Пирометр — прибор для бесконтактного измерения температуры поверхности тел в определенной точке радиусом примерно 1 мм. Принцип действия основан на измерении мощности теплового излучения объекта измерения преимущественно в диапазонах инфракрасного излучения.

Для измерения температуры использовался пирометр модели testo 845. С целью получения достоверных результатов пирометр был откалиброван и проверен в нормальных условиях при заведомо известных температурах.



t, c

Рис.2.3. Типичная временная зависимость температуры в ленте латексной резины (ЭКЭ) при деформации 300% и частоте циклов растяжения-сжатия 0,2 Гц.



Несмотря на то, что погрешность пирометра модели testo 845 в диапазоне температур от 290 К до 530 К составляет 2,5 К, путем большого количества повторных измерений, погрешность можно уменьшить до 1 К что позволяет достаточно точно и технологически просто измерить температуру быстрозакаленных лент изучаемого сплава. Пример применения пирометрического метода показан на рис. 2.3.

### 2.2.2. Тепловизионный метод

Тепловизор – прибор для бесконтактного измерения температуры поверхности образца с матрицей, состоящей из  $10^4$  –  $10^6$  широкозонных полупроводниковых приемников ИК излучения. Температура быстрозакаленных лент измерялась с помощью тепловизора модели Flir SC-7000 с волновым диапазоном измерений 3,7 – 4,8 мкм. Разрешение тепловизора составляло 0,1 К с частотой измерения до 110 Гц. Погрешность измерения температуры, измеряемой тепловизором модели Flir SC-7000 в диапазоне от 290 К до 530 К, составляет 1 К.

Для подготовки к эксперименту, образец быстрозакаленной ленты вертикально подвешивался и зачернялся. Далее через ленту пропускался постоянный ток и на экране компьютера наблюдалось ИК-изображение.

Аппарат был настроен на коэффициент отражения ленты, для исключения возможности регистрации бликов и отражений, а также регистрации собственной температуры ленты. Настройка проводилась с помощью поворотов нагретой ленты перед объективом. На рисунке 2.4. представлен пример типичного изображения ленты, полученный с помощью тепловизора.

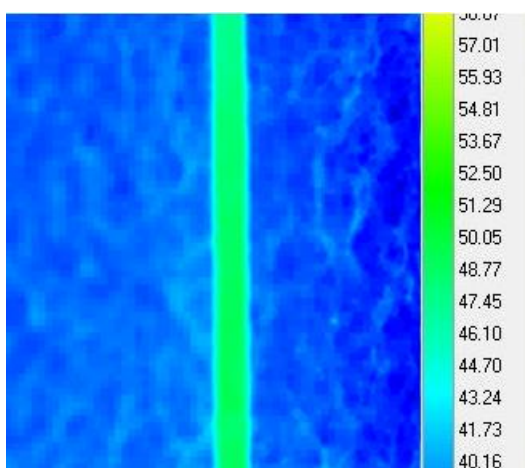


Рис. 2.4. ИК-термограмма в быстрозакаленной ленте сплава  $Ti_2NiCu$

В результате исследований была построена градуировочная кривая для аморфной быстрозакаленной ленты сплава  $Ti_2NiCu$  (рис 2.5), построенная с помощью тепловизионной камеры.

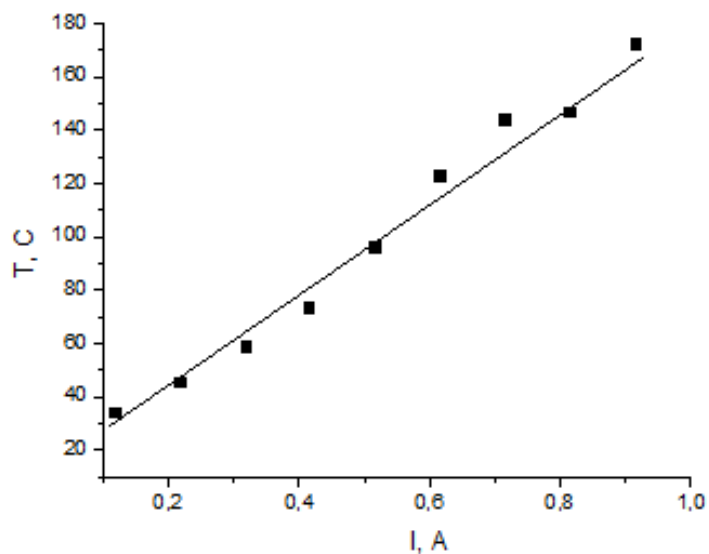


Рис. 2.5. Зависимость для перевода электрического тока, протекающего через быстрозакаленную аморфную ленту сплава  $Ti_2NiCu$ , в температуру этой ленты.

На рис. 2.6. показан пример зависимости, снятой используемой тепловизионной камерой в прилагающемся к ней программном обеспечении Altair.

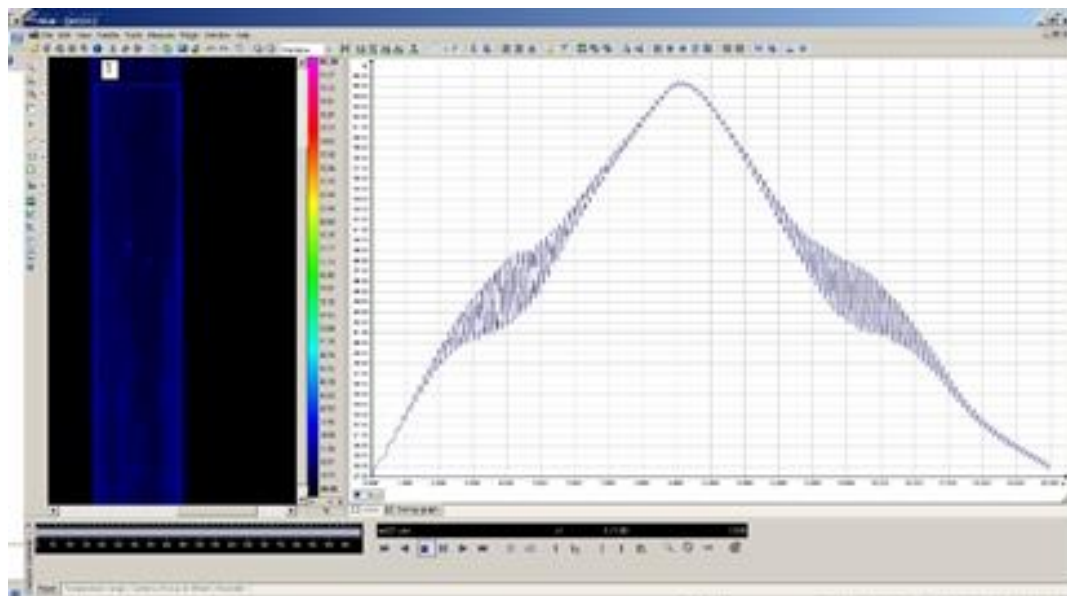


Рис. 2.6. Типичная временная зависимость температуры в ленте сплава  $Ti_2NiCu$  (ЭКЭ) при нагрузке 225 МПа и частоте циклов растяжения-сжатия 7,5 Гц.

## 2.3. Метод исследования теплового расширения и модуля Юнга быстрозакаленных лент

Для построения зависимостей напряжение-деформация-температура с целью исследования теплового расширения и модуля Юнга быстрозакаленных лент использовалась экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 2.7. Образец 1 подключен при помощи контактов 2 и 3 к источнику электрического тока 4. При включении источника 4, образец испытывал тепловое расширение, вследствие нагрева Джоулевым теплом. Натяжение ленты через механическую систему 5 осуществлялось источником силы (грузиком) 6. Удлинение ленты при нагреве вызывало перемещение флажка 7 и фиксировалось с помощью микроскопа 8. Измерительный флажок 7, в свою очередь, связан с образцом 1. Температура образца изменялась в диапазоне от 300К до 420К и отслеживалась дистанционно методами, описанными в п. 2.2. В качестве нагрузки использовались гири-разновески массами от 200 мг до 500 г.

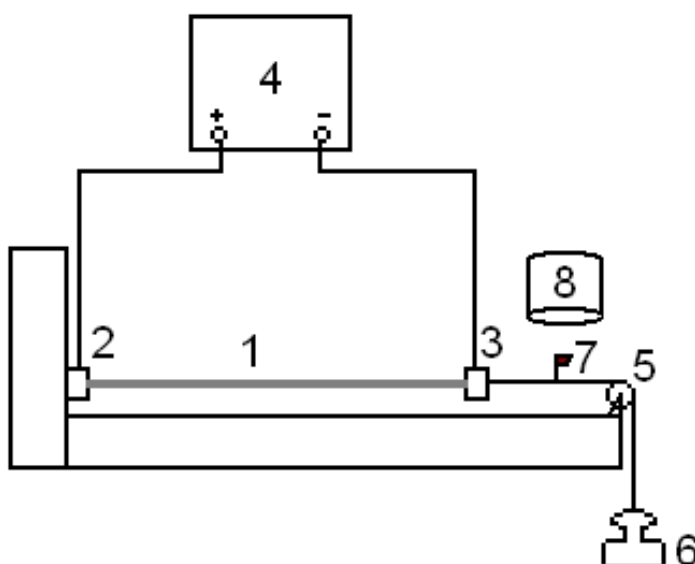


Рис.2.7. Схема экспериментальной установки для построения зависимостей механическое напряжение-деформация-температура для образцов быстрозакаленных лент.

## 2.4. Измерение параметров колебаний вертикально подвешенных быстрозакаленных лент при пропускании постоянного электрического тока

Экспериментальная установка предназначена для измерения основных характеристик колебаний, таких как частота колебаний и амплитуда колебаний. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.8.

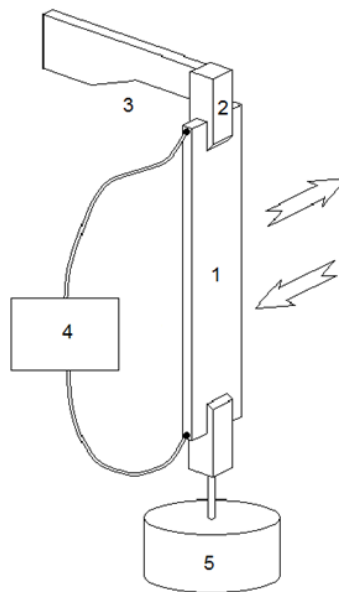


Рис.2.8. Схема экспериментальной установки для измерения характеристик колебаний быстрозакаленных лент.

Образец быстрозакаленной аморфной ленты 1 жестко прикреплен к штативу через неподвижный электрический контакт 2. С другой стороны, к образцу 1 припаян электрический контакт 3. Контакты подключены к источнику стабилизированного напряжения или аккумулятору 4 мягким медным проводом в шелковой изоляции. Образец натягивался при помощи груза 5.

Для измерения частоты колебаний использовался светодиод и фотоприемник (не показаны на рисунке), регистрирующий отклонение ленты от

положения равновесия по тени от этой ленты, закрывающей щель на фотоприемнике.

Ширина незатемненной щели была равна ширине исследуемой колеблющейся ленты. Остальная поверхность фотоприемника была затемнена фотобумагой. Величина плотности тока, пропускаемого через аморфную быстрозакаленную ленту, изменялась от 0 до 17 А/мм<sup>2</sup>. Нагрузка менялась от 0 до 1,4 МПа.

Колебания наблюдались под действием постоянного электрического тока плотностью от 12 А/мм<sup>2</sup> до 17 А/мм<sup>2</sup> в подвешенной быстрозакаленной аморфной ленте сплава Ti<sub>2</sub>NiCu при нагрузке от 0,4 до 0,9 МПа. На рис. 2.9. приведена фотография колебаний аморфной ленты сплава при плотности тока 15 А/мм<sup>2</sup> и нагрузке 0,8 МПа.

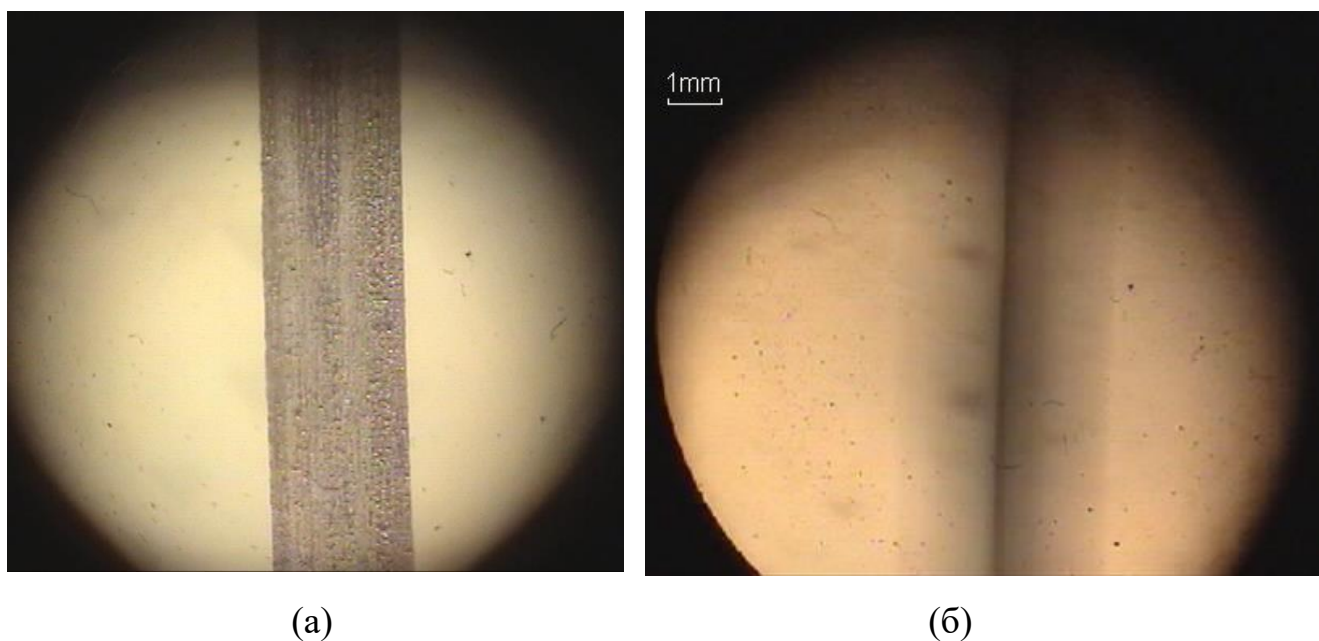


Рис. 2.9. Фотография подвешенной аморфной ленты сплава Ti<sub>2</sub>NiCu при: (а)  $J = 0$ ; (б)  $J = 15$  А/мм<sup>2</sup>

Наличие эффекта было проверено на аморфных лентах сплавов Ni-Fe-B, Ni-Fe-Sr-Co-B, Co<sub>67</sub>Fe<sub>4</sub>V<sub>12</sub>Si<sub>13</sub>Cr<sub>4</sub> и в поликристаллической ленте сплава Ti<sub>2</sub>NiCu. Показано, что в кристаллической фазе колебания не возникают.

## 2.5. Изучение механического отклика лент на воздействие импульсов электрического тока

Экспериментальная установка предназначена для измерения времени механического отклика (задержки) на одиночный импульс электрического тока в быстрозакаленных поликристаллических лентах сплава  $Ti_2NiCu$ . Схема экспериментальной изображена на рис. 2.10.

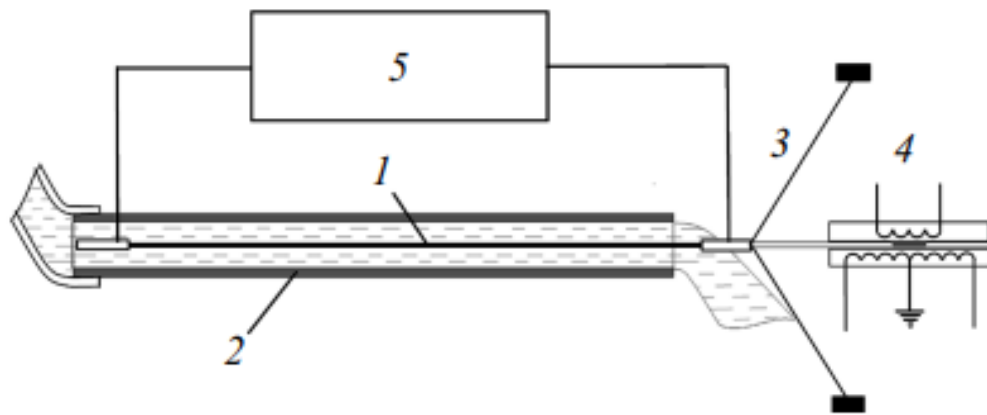


Рис. 2.10. Схема экспериментальной установки для исследования активации быстрозакаленной ленты импульсами электрического тока.

Образец (1) представлял собой отрезок быстрозакаленной ленты сплава  $Ti_2NiCu$  длиной 30 см, шириной 1,5 мм, толщиной 40 мкм. Он закреплен одним концом в трубке с проточной водой (2), другой его конец прикреплен вне потока воды к струне (3), создающей силу натяжения. Струна применяется в качестве упругого элемента для того, чтобы уменьшить механическую инерцию всей системы. Также к этому концу образца жестко прикреплен индукционный датчик (4) линейного перемещения LDVT S5-200AG, представляющий собой трансформаторный преобразователь, на который подается переменный сигнал несущей частоты 5000 Гц. Амплитуда сигнала на выходе трансформатора

пропорциональна перемещению штока, жестко соединенного с актюатором (лентой), подпружиненным натянутой струной. Диапазон измеряемых перемещений составляет 0–5 мм. Сигнал от датчика передается через АЦП (Е14-440) на компьютер. К концам ленты припаяны контактные лепестки, которые подключены к генератору импульсов тока (5).

На основе данных, поступающих с АЦП на компьютер, строятся графики зависимости деформации образца от времени и отмечается начало и конец квадратного импульса возбуждающего тока.

Создаваемое в образце механическое напряжение находится в диапазоне от 0 до 125 МПа. В ходе эксперимента, на образец подавался импульс тока прямоугольной формы от генератора (5) с амплитудой от 1 до 40 А и длительностью от 1 мс до 10 мс.



## **2.6. Измерения ЭКЭ при воздействии вынуждающей периодической силы**

### **2.6.1. Изучение ЭКЭ при воздействии вынуждающей периодической силы в высокоэластичных полимерах**

Для изучения основных зависимостей и параметров при воздействии вынуждающей периодической силы использовались ленты, выполненные из латексной резины. На рис. 2.11. изображена схема экспериментальной установки для изучения ЭКЭ при воздействии вынуждающей периодической силы в высокоэластичных полимерах. Образец латексной резины (1) был помещен между двумя идентичными актюаторами (2) и (3). Образец был закреплен удлиненными клиньями (4) в обработанном вручную квадратном концевом фиксаторе актюаторов. Актюаторы были жестко закреплены навстречу друг к другу для деформации образца. Суммарная максимальная деформация образца составляла 44 мм, т.е. при начальной длине образца в 5 мм величина относительной деформации составляла примерно 700%. Актюаторы управлялись генератором прямоугольных импульсов с частотой до 4 Гц и напряжением до 12 В, что обеспечивало адиабатичность при периодической деформации образца. Нижние части клиньев (4) служили указателями для измерения изменения длины образца на шкале (5). Первоначально смещение актюаторов (и клиньев) калибровалось резистивным датчиком (не показан на рисунке).

Температура поверхности образца измерялась бесконтактно пирометром марки testo 845 (6) с фокусным расстоянием 75 мм, температурным разрешением 0,1 К и частотой измерения до 10 Гц. Луч пирометрического датчика был сфокусирован на центр образца, с целью наблюдения за неподвижной точкой, находящейся в центре между двумя актюаторами. Сбор данных был проведен с помощью АЦП.

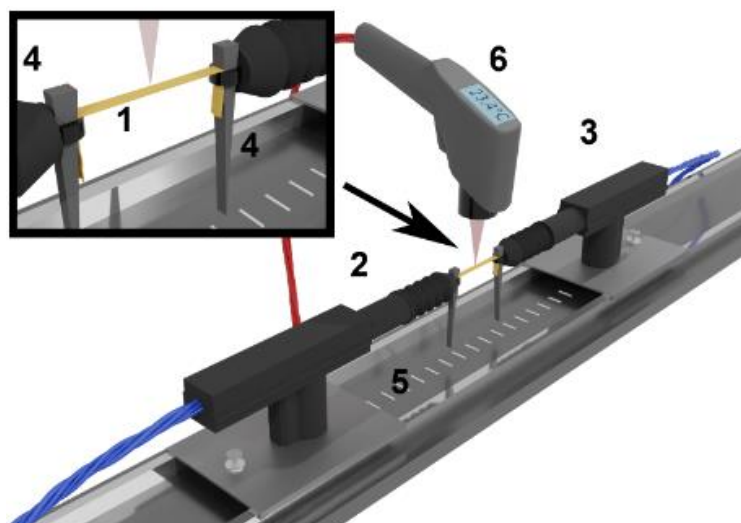


Рис. 2.11. Схема экспериментальной установки для изучения ЭКЭ в латексной резине

На рис. 2.3. изображена типичная временная зависимость температуры в поверхности ленты латексной резины при деформации 300% и частоте циклов растяжения-сжатия 0,2 Гц.

### 2.6.2. Изучение ЭКЭ при воздействии вынуждающей периодической силы в быстрозакаленных металлических лентах

Для исследования ЭКЭ в быстрозакаленных лентах сплава  $Ti_2NiCu$  использование экспериментальной установки, описанной в предыдущем параграфе, не представлялось возможным по ряду причин:

- 1) Максимальная частота актюаторов составляла не более 4 Гц
- 2) Из-за малой мощности актюаторов сила воздействия для металлического образца крайне мала
- 3) Относительная деформация образцов латексной резины достигала 700%, в то время как, относительная деформация быстрозакаленных металлических лент не превышает единиц процентов

На рис. 2.12. изображена схема и фотография экспериментальной установки для изучения ЭКЭ при воздействии вынуждающей периодической силы в быстрозакаленных лентах сплава  $Ti_2NiCu$ .

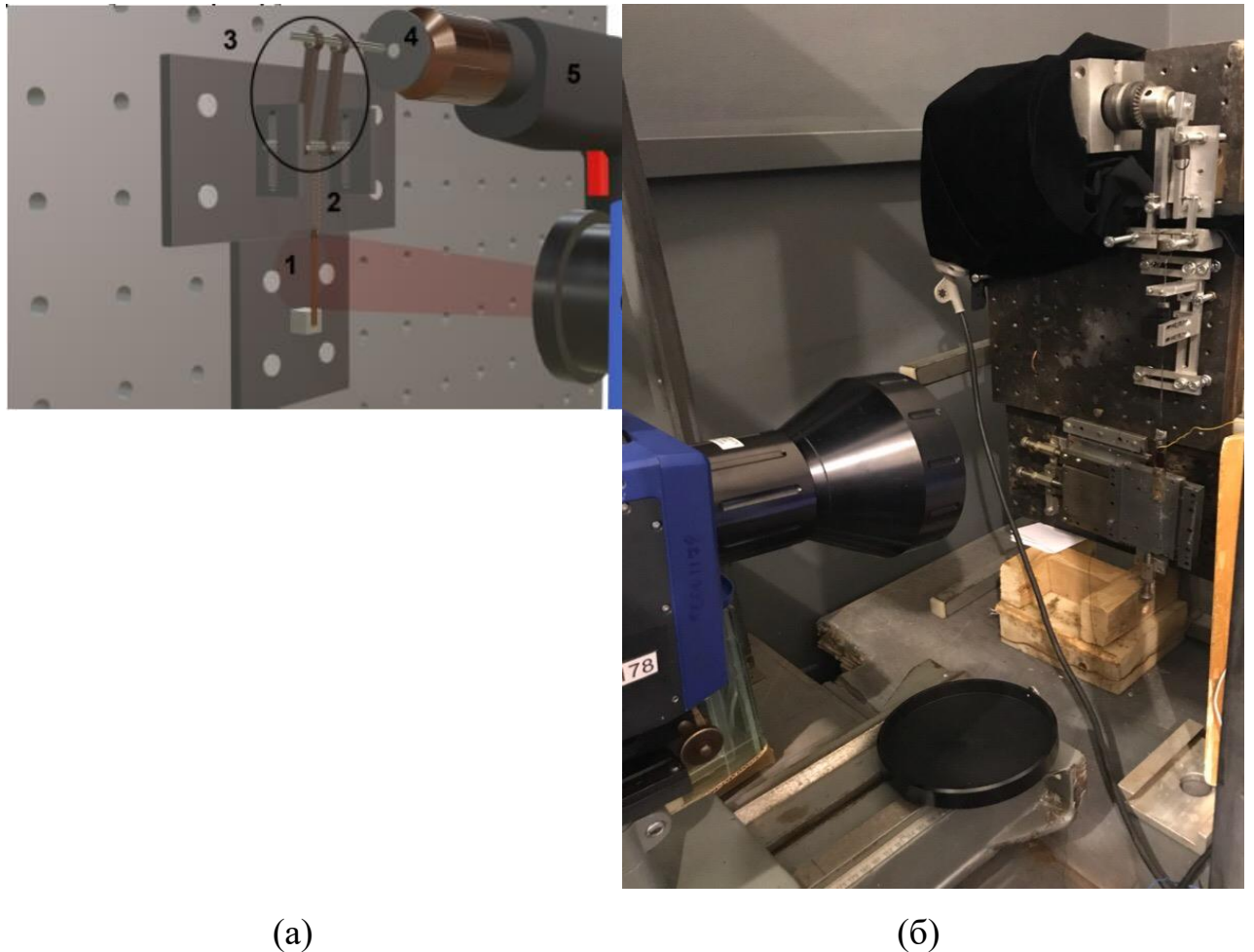


Рис. 2.12. Экспериментальная установка для изучения ЭКЭ в быстрозакаленном сплаве  $Ti_2NiCu$ . (а) схема, (б) фото.

Исследуемый образец (1) нижним концом был жестко зафиксирован. С другого конца образец присоединен к пружине (2) и через кривошипно-шатунный механизм (3) жестко закреплен на эксцентрик (4), который вращался при помощи электромотора (5). Для удобства дальнейшего изложения, комбинацию (2)-(5) мы далее будем именовать "актюатор". Жёсткости пружин варьировались с целью изменения силы механического растяжения образца. Максимальное значение механического напряжения достигало 300 МПа. Частота

актюатора изменялась от 0 до 50 Гц. Конструкция была смонтирована на вертикально расположенном оптическом столе. Поверхность ленты предварительно была тщательно зачернена. Температура образца измерялась тепловизионным методом (описанным в п. 2.2.2.) высокоскоростной ИК-камерой марки Flir SC-7000. Нагрев образца проводился путем пропускания постоянного электрического тока, подаваемого через контакты, припаянные к концам ленты (не изображены на схеме). Для постепенного увеличения или уменьшения температуры образца в диапазоне от 290 К до 470 К (рис.2.6.) применялся генератор пилообразного тока (не изображен).

## Выводы к Главе 2

1. Для изучения быстродействия быстрозакаленных поликристаллических лент сплава  $Ti_2NiCu$  при пропускании электрического тока создана экспериментальная установка, измеряющая время механического отклика образца на импульсы электрического тока. Длительность прямоугольных электрических импульсов составляла от 1 мс до 15 мс при амплитудном значении тока нагрева до 32 А.

2. Для изучения ЭКЭ разработана методика высокоскоростного измерения температуры быстрозакаленных лент при частоте внешних периодических напряжений до 50 Гц в диапазоне температур от 290 К до 470 К. Точность измерения температуры ИК-камеры модели Flir SC-7000 с волновым диапазоном измерений 3,7 мкм – 4,8 мкм составляет 1 К с частотой кадров до 110 Гц.

### **ГЛАВА 3. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В АМОРФНОМ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СПЛАВАХ $Ti_2NiCu$**

Термомеханические свойства отражают поведение образца сплавов при деформации под действием внешнего поля механических напряжений и при изменении температуры. Полученные зависимости являются графиками, построенными в координатах «механическое напряжение–деформация – температура». Следует отметить специфические свойства аморфных образцов, которые изучены в работе. Для них значения модуля Юнга и коэффициента теплового расширения не только не были известны достаточно точно, но и сама справедливость применения этих параметров в необходимом диапазоне температур и внешних воздействий, нуждалась в проверке.

### 3.1. Модуль Юнга и коэффициент теплового расширения в аморфном сплаве $Ti_2NiCu$

Для построения зависимостей «относительная деформация-механическое напряжение» ( $\epsilon(\sigma)$ ) и «относительная деформация – температура» ( $\epsilon(T)$ ), а также дальнейшего изучения термомеханических свойств сплава  $Ti_2NiCu$  использовалась измерительная установка, описанная в п. рис.2.3.

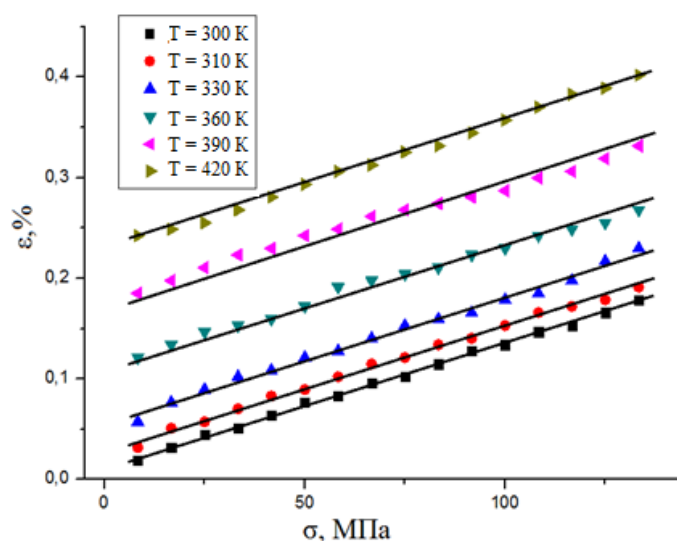


Рис.3.1. Семейство зависимостей относительного удлинения аморфной быстроокаленной ленты сплава  $Ti_2NiCu$  от приложенного механического напряжения при фиксированных температурах.

В результате исследования зависимости деформации образца аморфной быстроокаленной ленты сплава  $Ti_2NiCu$  от прилагаемой постоянной нагрузки при различных постоянных значениях температуры было построено семейство графиков  $\epsilon(\sigma)|_T$  (рис. 3.1.). По характеру зависимостей видно, что полученные кривые имеют линейный характер в изучаемом температурном диапазоне. В классической физике линейной зависимостью деформации от приложенного механического напряжения твердое тело обладает в зоне упругости, закон, описывающий линейную эту связь, называется законом Гука, а коэффициент пропорциональности между относительными величинами деформации ( $\epsilon$ ) и

напряжения ( $\sigma$ ) называется модулем Юнга, являющимся постоянным параметром, характеризующим материал при заданных  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ . Таким образом можно сказать, что для аморфного сплава  $Ti_2NiCu$ , структура которого имеет только ближний атомный порядок, также выполняется закон Гука. Модуль Юнга изучаемого образца сплава  $Ti_2NiCu$   $E = 128 \pm 4$  ГПа.

На рис. 3.2. изображен график зависимости относительного удлинения от температуры аморфной быстрозакаленной ленты сплава  $Ti_2NiCu$  при  $\sigma = 33$  МПа, снятый в температурном диапазоне от 300 К до 420 К.

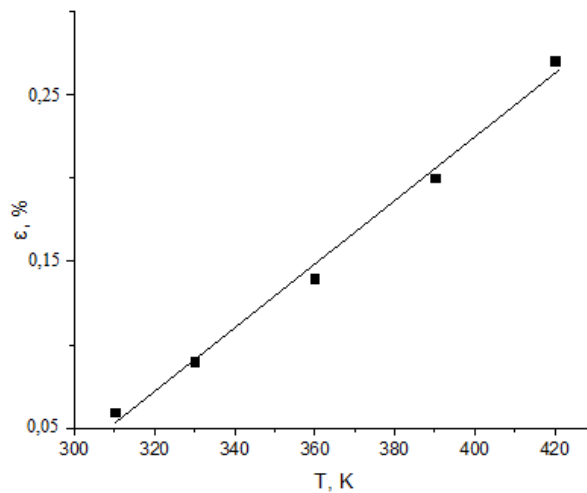


Рис. 3.2. Зависимость относительного удлинения аморфной ленты от температуры быстрозакаленной ленты сплава  $Ti_2NiCu$  при  $\sigma = 33$  МПа

Анализ рис. 3.2 показывает, что зависимость имеет линейный характер. Таким образом, к аморфному сплаву  $Ti_2NiCu$  в исследуемом температурном интервале применимо понятие коэффициента теплового расширения, расчетное значение которого составило  $\alpha = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ .



### **3.2. Эффект появления механических колебаний в вертикально подвешенной аморфной ленте сплава $Ti_2NiCu$ под действием постоянного электрического тока**

Схема экспериментальной установки для изучения эффекта появления колебаний в вертикально подвешенной ленте под действием постоянного электрического тока описана в п. 2.4.

При попытках измерения модуля Юнга и коэффициента теплового расширения неожиданно был обнаружен новый эффект, заключающийся в возникновении колебаний в подвешенной нагруженной аморфной ленте.

Визуально, (см. рис. 2.9) механизм возникновения колебаний заключается в следующем. При достижении определенного значения постоянного тока лента начинает испытывать колебания, характерные для математического маятника. При некотором ожидании раскачивающаяся лента начинает испытывать дрожание, мода колебаний струны. При дальнейшем повышении плотности тока лента продолжает поддерживать оба типа колебаний, при дальнейшем повышении плотности тока колебания исчезают.

Для наглядного подтверждения эффекта были взяты аморфные ленты сплавов Ni-Fe-B, Ni-Fe-Co-Sr-B и  $Co_{67}Fe_4B_{12}Si_{13}Cr_4$ . В этих сплавах также наблюдался эффект возникновения колебаний аморфных быстрозакаленных лент при протекании через них постоянного тока. При проведении аналогичного эксперимента на отожжённом образце этого же сплава и тех же геометрических размеров колебания не наблюдаются.

При изучении эффекта наблюдалось два типа колебаний. Первый тип – нормальные колебания маятника. Второй тип – колебания струны. Также видно, что колебания происходили в плоскости ленты.

Экспериментально показано, что в вертикально подвешенной аморфной ленте сплава  $Ti_2NiCu$  толщиной 40 мкм, шириной 1,2 – 1,5 мм и длиной 25 – 40 см при нагрузке 0,4 – 0,9 МПа и при плотности тока величиной от 12 А/мм<sup>2</sup> до 17

$\text{A}/\text{мм}^2$  наблюдаются механические колебания. При значениях плотности тока менее  $12 \text{ A}/\text{мм}^2$  колебания не наблюдались. Если нагрузка превышает  $0,9 \text{ МПа}$ , то колебания не наблюдаются.

На рис. 3.3. показана характерная зависимость отклонения ленты ( $\Delta$ ) от положения равновесия от времени при постоянном токе плотностью  $15 \text{ A}/\text{мм}^2$  и нагрузке  $0,8 \text{ МПа}$ . Лента имела ширину  $1,5 \text{ мм}$ , толщину  $40 \text{ мкм}$  и длину  $30 \text{ см}$ .

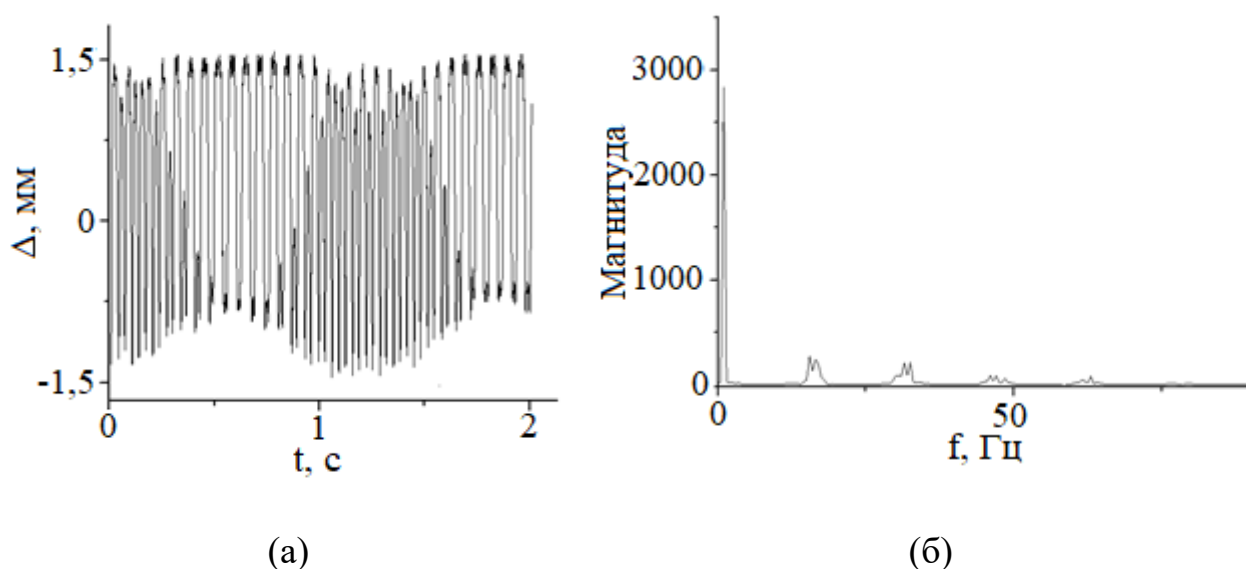


Рис. 3.3. Колебания быстрозакаленной аморфной ленты сплава  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$  при постоянном токе плотностью  $15 \text{ A}/\text{мм}^2$  и нагрузке  $0,8 \text{ МПа}$ . (а) Отклонения подвешенной ленты от положения. (б) Частотный спектр колебаний аморфной ленты.

На рис. 3.3.(б) изображен частотный спектр колебаний аморфной ленты, полученный с помощью обратного Фурье-преобразования. Частота колебаний маятника составила  $1 \text{ Гц}$ . Частота первой гармоники колебаний струны равна  $16 \text{ Гц}$ .

Для объяснения природы возникновения таких колебаний предложено три модели. Рассмотрим модель, основанную на конвекционных потоках, позволяющую качественно объяснить колебательное движение ленты.

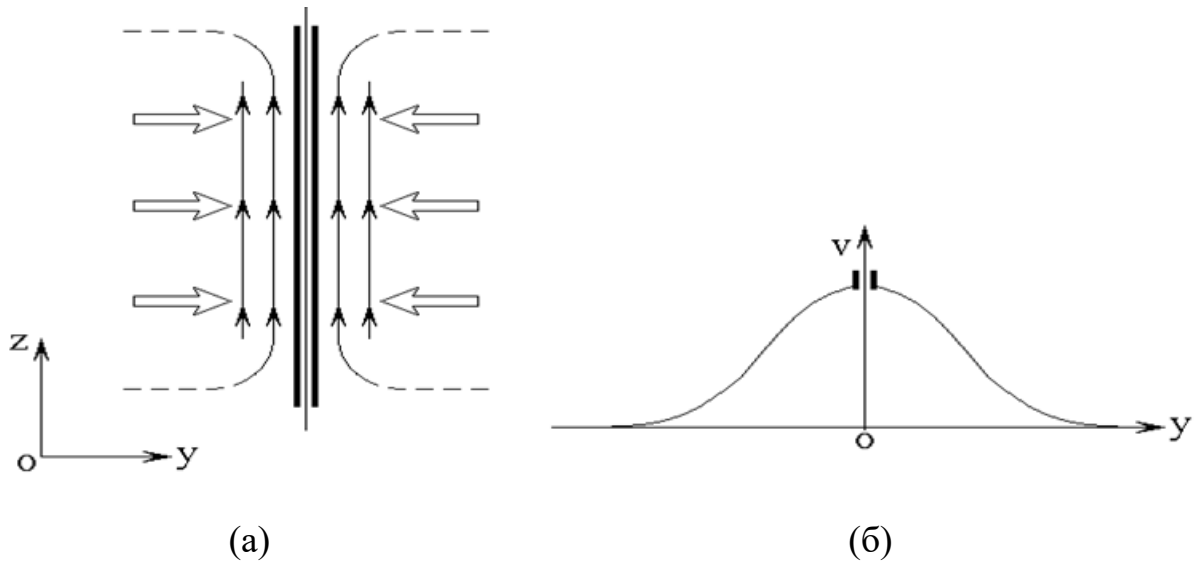


Рис. 3.4. Конвекционная модель. (а) Схема конвекционных потоков, (б) распределения скоростей движения воздуха.

На рис. 3.4.(а) показана схема образования конвекционных потоков воздуха по обе стороны от нагреваемой током ленты. Лента (вид сбоку) показана двумя параллельными утолщенными вертикальными линиями. Потоки поднимаются вверх, как показано стрелками. На рис. 3.4.(б) показано распределение скоростей движущихся потоков воздуха вверх вдоль оси вблизи широких поверхностей ленты. Скорость движения воздуха максимальна вблизи поверхности ленты, а при удалении от нее спадает до нуля. В соответствии с законом Бернулли давление воздуха максимально вдали от ленты, а по мере приближения к ее поверхностям спадает. Таким образом, на широкие поверхности ленты вдоль оси действуют две встречно направленные бернуллиевы силы, схематически показанные расширенными стрелками. Эти силы по величине равны, поэтому взаимно уравновешиваются, и лента в направлении перпендикулярном своей плоскости не движется. Подобные бернуллиевы силы действуют и на узкие торцы ленты вдоль оси, однако из-за малости толщины ленты по сравнению с ее шириной (отношение составляет около двух порядков) эти силы в сравнении с силами, действующими на широкие поверхности, ничтожно малы и ими можно пренебречь.

Исходя из того, что на широкие поверхности ленты действуют две встречные бернуллиевы силы, благодаря их равенству и полной компенсации лента находится в равновесии. Однако, благодаря тому что лента может смещаться вдоль своей плоскости по оси, это равновесие является неустойчивым. Действительно, рассмотрим простую механическую аналогию, показанную на рис. 3.5.(а) и рис. 3.5. (б). Здесь изображен шарик, подпираемый с двух сторон пружинками, действующими навстречу друг другу. Силы, действующие на шарик в положении равновесия на рис. 3.5.(а), показаны направленными навстречу друг другу стрелками внутри пружинок. Шарик может смещаться в направлении, перпендикулярном оси пружинок, в результате чего, даже при малейшем смещении в направлении этого перпендикуляра, со стороны пружинок возникает сила, выталкивающая шарик в сторону (вверх по рисунку, показана широкой стрелкой). При этом шарик переходит в положение, смещенное относительно оси пружинок, как это показано на рис. 3.5.(б).

Смещение ленты вдоль оси происходит аналогично. Схема такого смещения показана на рис. 3.5.(в) и рис. 3.5.(г). Действительно, поскольку на широкие поверхности ленты вдоль оси действуют две противоположно направленные бернуллиевы силы, то ее равновесие также является неустойчивым, и она стремится «вытолкнуться» из области действия этих сил в направлении, перпендикулярном линии их действия, то есть вдоль оси, как показано широкой стрелкой на рис. 3.5.(в). В результате лента сдвигается в сторону (вверх по рисунку), принимая положение, показанное на рис. 3.5.(г). При этом лента частично выходит из области действия бернуллиевых сил, так как старые конвекционные потоки остаются позади, а новые образоваться еще не успевают. Через некоторое время и на новом месте расположения ленты возникают конвекционные потоки с соответствующими бернуллиевыми силами, и лента снова стремится сместиться в сторону, однако теперь уже в обратном направлении относительно оси, так как из бокового положения ее тянет обратно на середину возвращающая сила, обеспечиваемая подвешенным к ленте грузом.

Из среднего положения лента снова выталкивается, теперь уже в противоположную сторону по оси (вниз по рис. 3.5.(г)), затем снова возвращается обратно и таким образом возникают ее колебания.

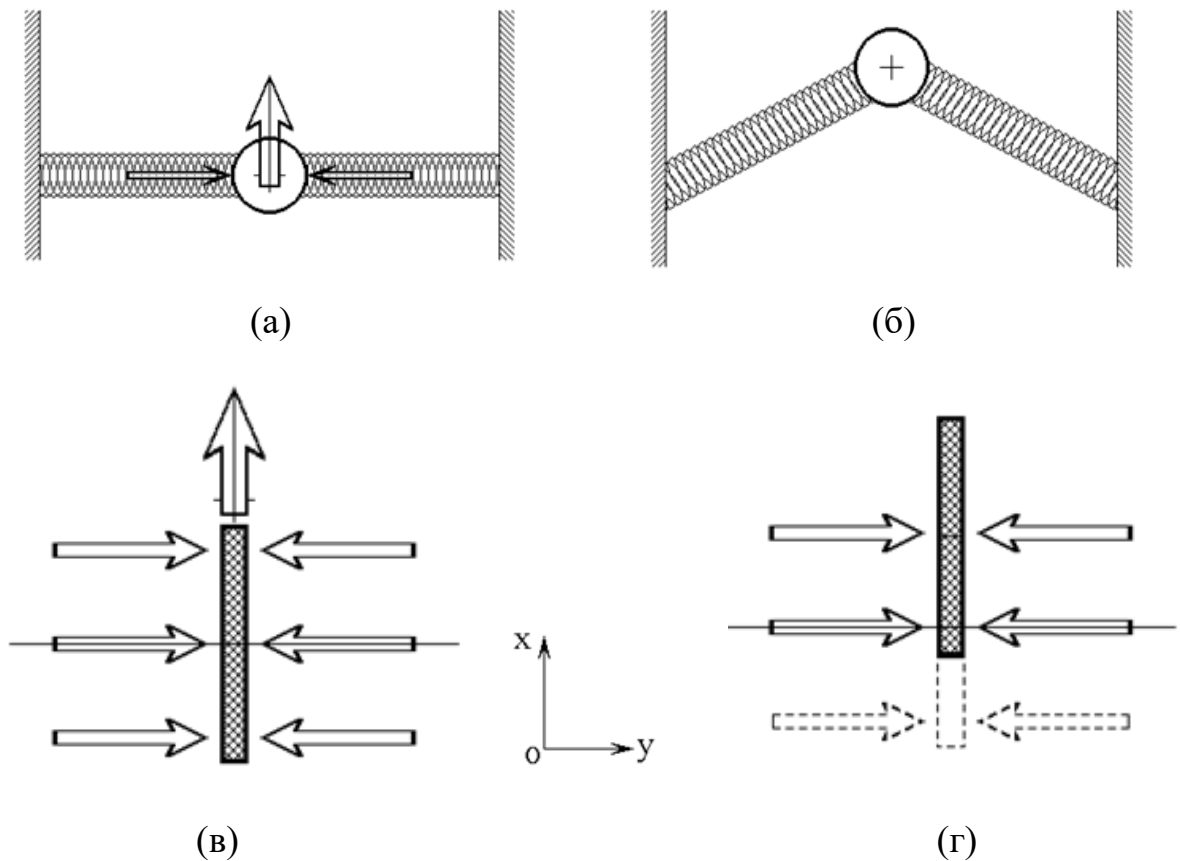


Рис. 3.5. Схема выталкивания ленты в сторону вдоль ее плоскости. (а),(б) – механическая аналогия – шарик на двух пружинках, (в),(г) – лента под действием бернуллиевых сил

Описанная модель позволяет качественно объяснить основные особенности наблюдаемых колебаний ленты. Колебания ленты только в ее плоскости обусловлены равенством действующих на ее плоскости бернуллиевых сил в сочетании с относительной малостью тех же сил, действующих на торцы ленты. Требование достаточно большой величины тока, обусловлено необходимостью образования интенсивных конвекционных потоков, что обеспечивается только при достаточно большой температуре ленты. При чрезмерно большой величине груза лента натянута настолько сильно, что бернуллиевы силы являются недостаточными для ее смещения в сторону.

Попытка увеличения конвекционных потоков путем увеличения тока при этом недопустима, так как приводит к перегоранию ленты. При установке ленты в горизонтальном положении конвекционные потоки направлены не вдоль ленты, а перпендикулярно ее длине, что нарушает условия образования бернуллиевых сил. Таким образом, описанная модель позволяет качественно объяснить причину колебаний в плоскости ленты, но не объясняет отсутствие колебаний в отожженной поликристаллической ленте.

Для объяснения возбуждения колебаний в аморфной и отсутствия в кристаллической ленте предложена лавинная модель. Рассмотрим аморфную быстрозакаленную ленту, через которую пропускается электрический ток, разогревающий ленту. Как видно из эксперимента, лента начинает колебаться только при достижении определенного значения тока. Для изучаемой ленты величина плотности тока  $12 \text{ А/мм}^2$  соответствует величине силы тока  $0,7 \text{ А}$ . Из градуировочной кривой (рис. 2.5.) видно, что температура ленты, необходимая для появления колебаний составляет  $400 \text{ К}$ , а при такой температуре возможно появление центров кристаллизации и интенсивное зарождение нестабильных центров кристаллической фазы, что может являться причиной появления акустического шума.

Для наглядности представим электрический чайник. Еще до достижения температуры кипения можно услышать шум. Причина этого шума – интенсивное появление нестабильных центров парообразования с последующим обратным «схлопыванием». Аналогом воды в электрическом чайнике может служить аморфная быстрозакаленная среда ленты.

Отсутствие же колебаний в быстрозакаленной ленте в кристаллическом состоянии объясняется тем, что при нагревании в данном диапазоне температур, кристаллическая лента, например сплава  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$ , не испытывает структурных фазовых переходов.

Описанная модель качественно объясняет не только появление колебаний именно в аморфной быстрозакаленной ленте, но и объясняет их отсутствие в

отожженной ленте. Отсутствие колебаний при большой величине нагрузки можно объяснить недостаточностью вынуждающей силы.

Также предложена модель, основанная линейном расширении аморфной ленты. Как было показано в п. 3.1., расчетное значение коэффициента теплового расширения аморфного сплава сравнительно велико. Оно составило  $\alpha = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Если брать в расчет первую гармонику струны, то, при отклонении от положения равновесия, внешний край быстро охладится, тем самым, испытает сжатие. Таким образом, лента перейдет в симметричное положение относительно положения равновесия, а далее по инерции продолжит движение и снова нагреется и затем неоднородно охладившись, изогнется в своей плоскости в противоположном направлении. При геометрическом расчете получено, что величина коэффициента теплового расширения достаточна для возможности таких деформаций при условии неподвижности нижней точки ленты.

### **3.3. Эффект памяти формы в поликристаллическом сплаве $\text{Ti}_2\text{NiCu}$**

Поликристаллические ленты сплава  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$  были получены путем отжига из аморфных быстрозакаленных лент отжиг проводился в печи при температуре 500 °С в течении 15 секунд. На рис. 3.6. показан результат изучения методом дифференциальной сканирующей микроскопии структурного фазового перехода из аустенитного состояния сплава  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$  в мартенситное, отмеченный синей линией (прямой фазовый переход) и из мартенситного состояния в аустенитное, отмеченный красной линией (обратный фазовый переход). Характерные температуры начала и конца прямого и обратного мартенситного перехода образцов составили  $M_s = 335 \text{ K}$ ,  $M_f = 325 \text{ K}$ ,  $A_s = 332,8 \text{ K}$ ,  $A_f = 340,5 \text{ K}$  при скрытой энергии фазового перехода  $\lambda = 11,5 \text{ Дж/г}$ .

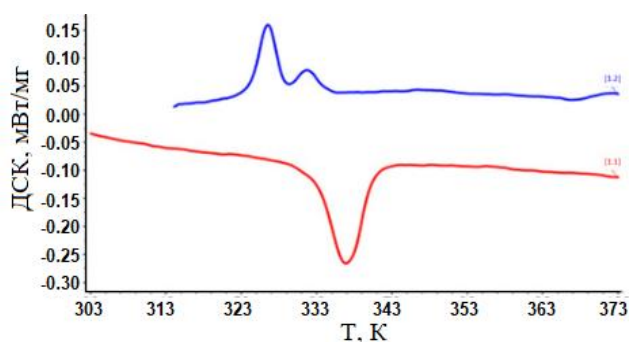


Рис. 3.6. Данные ДСК (синяя линия – охлаждение, красная линия – нагрев) для поликристаллической ленты  $Ti_2NiCu$ .

На рис. 3.7. изображено семейство графиков зависимости относительной одноосной деформации образца поликристаллической ленты сплава  $Ti_2NiCu$  ( $\epsilon$ ) от его температуры ( $T$ ) при прямом и обратном мартенситном переходе при разных значениях действующего внешнего механического напряжения ( $\sigma$ ). Стрелочками обозначено направление течения эксперимента.

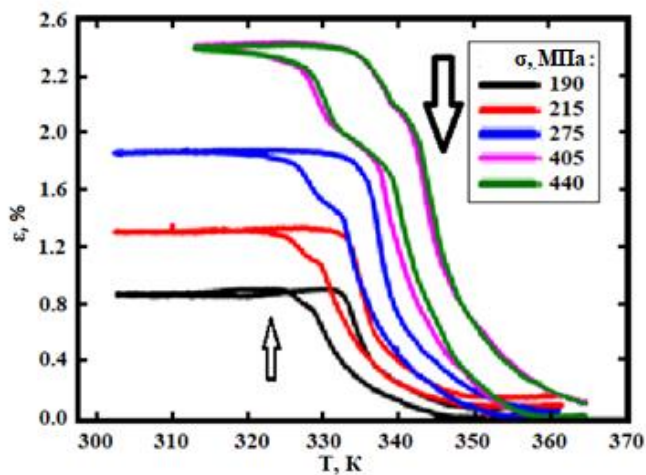


Рис. 3.7. Температурные зависимости относительной деформации образца при различных постоянных механических нагрузках (указаны на врезке графика). Стрелка вверх — прямое превращение при охлаждении, стрелка вниз — обратное превращение при нагреве.

Из приведенных зависимостей видны петли гистерезиса в температурном диапазоне фазового перехода, из чего можно заключить, что это фазовый



переход первого рода. Показано, что при нагреве образец испытывает растяжение, а при охлаждении – сжатие, что характерно для специфической псевдопластической деформации при мартенситном переходе - ЭПФ. Также видно, что максимальное значение псевдопластической деформации составляет 2,5% при внешнем механическом напряжении 405 МПа.

### 3.4. Механический отклик поликристаллических лент сплава $Ti_2NiCu$ на воздействие электрического тока

Для измерения времени механического отклика (задержки) поликристаллических лент сплава  $Ti_2NiCu$  на воздействие электрического тока использовалась экспериментальная установка, описанная в п. 2.5. основные кривые изображены на рис. 3.8.

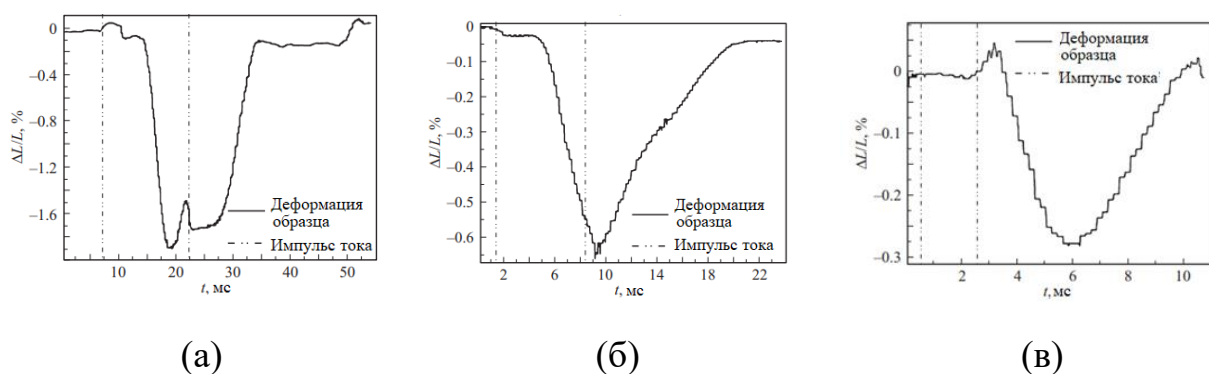


Рис. 3.8. Зависимость деформации ленты от времени при активации одиночным импульсом электрического тока с разными длительностями и амплитудами: (а) 15 мс, 17 А; (б) 7 мс, 17 А; и (с) 2 мс, 38 А.

На рис. 3.8.(а) показан механический отклик образца сплава на импульс тока амплитудой 17 А и длительностью 15 мс. На кривой зависимости имеются четыре характерные зоны: начальная задержка (6,0 мс), передний фронт (4,0 мс), плато (6,6 мс) и задний фронт (10,0 мс). Видно, что образец начал деформироваться раньше, чем закончился электрический импульс. После укорачивания импульса до 7 мс (рис. 3.8.(б)), плато практически исчезло, а задержка стала равной 3,0 мс, длина переднего фронта уменьшилась до 3,0 мс, задний фронт уменьшился до 8,0 мс, а максимальная деформация образца уменьшилась от 1,7% до 0,65%. Также заметно, что электрический импульс еще не закончился, а лента уже начала деформироваться, тем самым, как и на рис. 3.8.(а), электрический импульс вносил вклад в длину фронтов деформации при отклике. Минимальный импульс, при котором был зафиксирован отклик образца

(рис. 3.8.(в)) имел амплитуду 38 А и длительность 2 мс. На кривой отклика наблюдаются следующие характерные зоны: задержка 3 мс, длина фронта отклика 1,0 мс, задний фронт составляет 3,5 мс. В этом случае относительная деформация образца составила 0,29 %. Наблюдается характерная задержка начала деформации: образец начинает отклик несколько позже, чем заканчивается возбуждающий импульс электрического тока.

Общее время отклика с учетом задержки – примерно 8,0 мс, что соответствует частоте колебаний с периодическим возбуждением 125 Гц. Результат превышает рекордное на сегодняшний день значение рабочей частоты для актюаторов с эффектом памяти формы.

### Выводы к Главе 3

1. Показано, что для аморфного сплава  $Ti_2NiCu$  актуально понятие модуля Юнга и коэффициента теплового расширения. Экспериментально измеренные величины составили  $E = 128 \pm 4$  ГПа и  $\alpha = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} K^{-1}$ .

2. В подвешенной аморфной ленте сплава  $Ti_2NiCu$  был обнаружен эффект появления автоколебаний под действием постоянного электрического тока величиной от  $12 A/mm^2$  до  $17 A/mm^2$ , и нагрузке от 0,4 до 0,9 МПа. Колеблущаяся быстрозакаленная лента демонстрирует 2 вида колебаний. Первый – нормальные колебания маятника, второй - колебания струны, происходящие в плоскости ленты. Предложена физическая модель, качественно объясняющая эффект колебаний в подвешенной быстрозакаленной аморфной ленте под действием постоянного электрического тока.

3. Механический отклик актюатора на основе быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$  с термоупругим мартенситным ФП, в условиях охлаждения проточной водой, сохраняется при длительности возбуждающих (активирующих) электрических импульсов до 2 мс. Минимальная длительность механического отклика с учетом задержки составляет 8 мс, что соответствует частоте колебаний 125 Гц при периодической активации.

## ГЛАВА 4. ЭКЭ В СПЛАВЕ $Ti_2NiCu$ С АМОРФНОЙ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

В последние годы в мировой литературе вносятся предложения по использованию твердотельных функциональных материалов в альтернативной энергетике. С этой целью изучаются новые материалы, демонстрирующие различные калорические эффекты, возникающие в образцах твердотельных материалов под действием внешних полей. Суть вышеперечисленных эффектов заключается в сильном изменении энтропии  $S$  и температуры  $T$  этих материалов при воздействии внешних полей. Максимальное изменение наблюдается вблизи ФП, влияющих на соответствующие параметры порядка.

В данной главе экспериментально исследуется три представителя материалов с ЭКЭ: латексная резина, аморфный быстрозакаленный сплав  $Ti_2NiCu$  и отожженный поликристаллический быстрозакаленный сплав  $Ti_2NiCu$  с ЭПФ. Также дается модель для теоретического описания ЭКЭ, как в упругих материалах, так и вблизи термоупругого структурного мартенситного ФП, с так называемым, «псевдопластическим» типом неупругой деформации под воздействием внешних механических напряжений.

#### **4.1. Физические основы ЭКЭ при периодическом воздействии внешней вынуждающей силы**

Для предварительного изучения ЭКЭ в качестве исследуемого материала была выбрана латексная резина. В отличие от металлических функциональных материалов, величина обратимой деформации которых имеет порядок долей или единиц процентов, обратимая деформация резины составляет сотни процентов, что позволяет более точно изучить ЭКЭ. Кроме того проводился поиск кинетических эффектов, то есть зависимости ЭКЭ от частоты в резине.

Причиной нагрева резинового образца при растяжении и охлаждения при сжатии является энтропийная упругость. При воздействии внешней силы полимерные цепи, составляющие ее структуру, растягиваются, принимая, таким образом, менее вероятное энергетическое состояние с меньшей энтропией [11, 12]. В адиабатических условиях циклов растяжения-сжатия это должно приводить к обратимому изменению температуры образца. Следует отметить, что проводился поиск также эффектов саморазогрева ленты в результате внутреннего трения. То есть такого нагрева, вызванного деформацией, который не исчезает при снятии нагрузки.

В настоящей работе был измерен ЭКЭ образцов латексной резины при периодическом воздействии внешней нагрузки частотой циклов до 4 Гц, относительная деформация изменялась от 200 до 500%. Также измерения проводились при относительной деформации 700%.

Для изучения ЭКЭ в латексной резине использовалась экспериментальная установка, описанная в п. 2.6.1.

На рис. 4.1. приведены полученные графики зависимости изменение температуры образца со временем при его деформации. Амплитуда температурного изменения, это и есть изучаемый ЭКЭ.

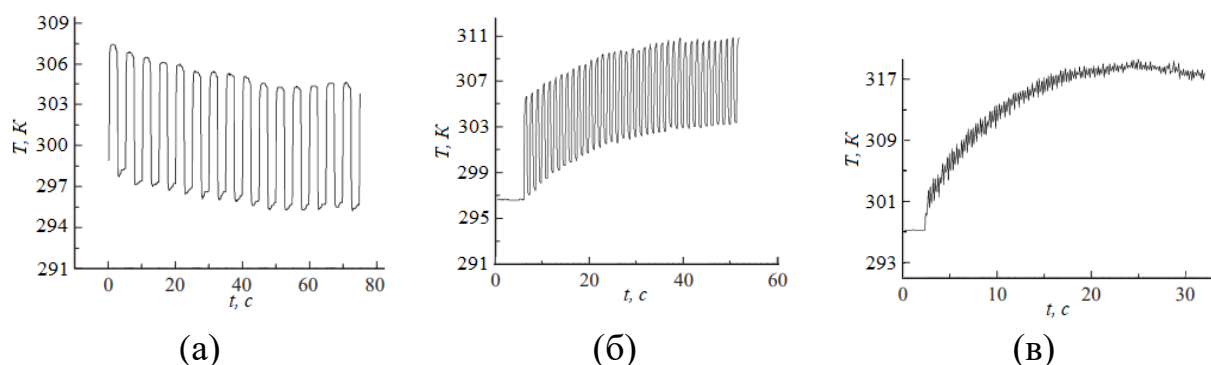


Рис. 4.1. Временные зависимости температуры в образце резины при периодическом растяжении-сжатии (ЭКЭ) с частотой: (а) 0,2 Гц, (б) 0,8 Гц, (в) 4 Гц.

Из приведенных зависимостей качественно видно проявление трех различных режимов (эффектов): эластокалорическое охлаждение, саморазогрев и уменьшение ЭКЭ. Зависимость ЭКЭ от частоты циклов при различных максимальных деформациях приведена на рис. 4.2. Явно заметна тенденция падения ЭКЭ с увеличением частоты  $f$ .

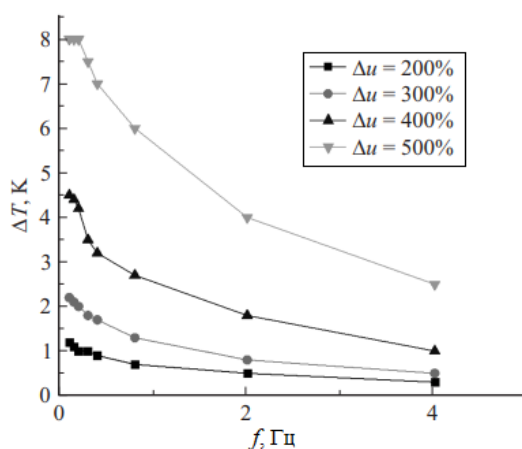


Рис. 4.2. Зависимость величины ЭКЭ резины от частоты воздействия периодической силы.

Для проверки влияния теплопотерь в окружающую среду на результат измерений ЭКЭ использовался вентилятор, который обеспечивал принудительную конвекцию, а также частично компенсировал саморазогрев. Рис. 4.3. показывает влияние принудительной конвекции на ЭКЭ при разных частотах периодической растягивающей силы. Вентилятор включался в тот момент, когда средняя температура образца принимала постоянное значение.

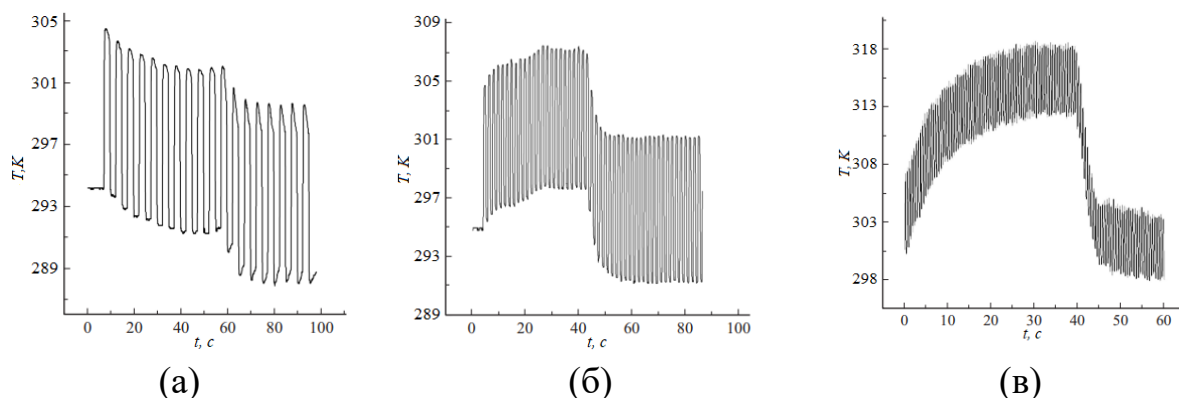


Рис. 4.3. Влияние принудительной конвекции на ЭКЭ в латексной резине при частоте периодической растягивающей силы: (а) 0,2 Гц, (б) 0,8 Гц, (в) 2 Гц

Из приведенных графиков видно, что в изучаемом частотном диапазоне (0.1–4 Гц) можно выделить качественно три характерных интервала. Назовем их: низкие (0.1–0.3 Гц), средние (0.4–0.8 Гц) и высокие (1–4 Гц). При низких частотах в образце происходит процесс охлаждения образца в среднем, что видно на рис. 4.4.

При быстром (адиабатическом) растяжении эластомер нагревается. Далее, находясь в растянутом состоянии, он охлаждается, в результате теплообмена с окружающей средой. После чего происходит быстрое (адиабатическое) сжатие, в результате которого температура образца падает и, таким образом, становится ниже начальной. Разогрев в сжатом состоянии при теплообмене с окружающей средой происходит медленнее, чем охлаждение в растянутом, поскольку разница между температурой образца эластомера и комнатной температурой меньше, чем в растянутом состоянии. Поэтому через некоторое количество циклов устанавливается средняя температура в образце ниже комнатной.



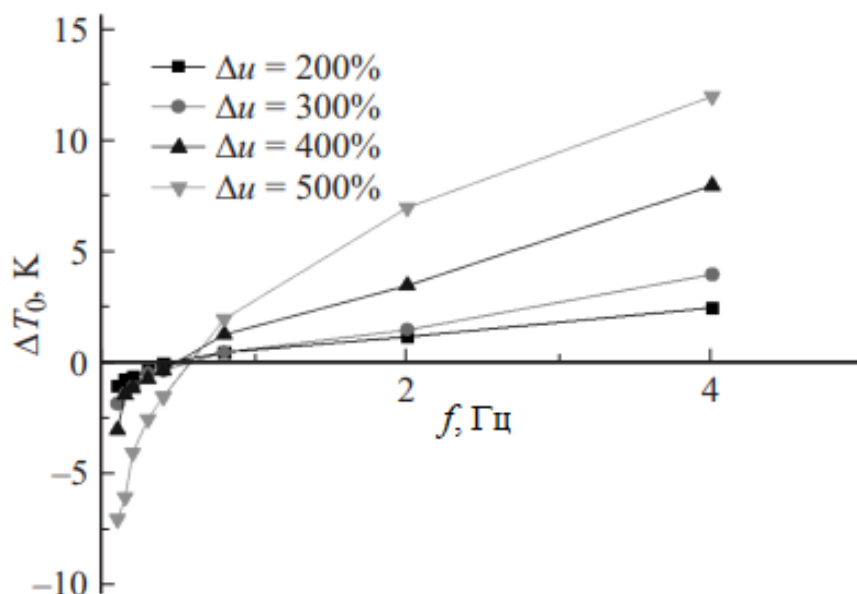


Рис. 4.4. Зависимость изменения средней температуры образца относительно его начальной (комнатной) температуры при периодическом воздействии растягивающей силы

В среднечастотном диапазоне в эластомере виден эффект саморазогрева. Причиной этого эффекта, по-видимому, является внутреннее трение, которое и повышает среднюю температуру образца, но в отличие от низких частот времени теплообмена с окружающей средой недостаточно для того, чтобы средняя температура образца уменьшалась или оставалась постоянной. Как видно на рис. 4.2., для частот низкого и среднего диапазона величина ЭКЭ почти не меняется. При высоких частотах циклов растяжения-сжатия величина ЭКЭ сильно падает (рис. 4.2.).

Для выяснения природы этого эффекта были произведены исследования с принудительным отводом тепла (рис. 4.3.). Из предложенных графиков видно, что при частоте 2 Гц (интервал высоких частот) величина ЭКЭ уменьшается, хотя средняя температура образца повышается. Принудительная конвекция приводит к снижению средней температуры, но не приводит к увеличению ЭКЭ. Из этого можно сделать вывод, что саморазогрев не является причиной уменьшения ЭКЭ при увеличении частоты циклов.

Используя модель ЭКЭ, представленную в работе [12], можно качественно объяснить уменьшение ЭКЭ при частотах более 1 Гц. Латексная резина состоит

из полимерных цепей, сшитых между собой перекрестными связями. При растяжении эластомера полимерные цепи вытягиваются, а перекрестные связи изменяются и при обратном сжатии приходят в исходное состояние. При больших частотах сеть из полимерных цепей и перекрестных связей изменяется при растяжении, но времени на их восстановление при сжатии оказывается недостаточно, что и является причиной уменьшения ЭКЭ при частотах растяжения-сжатия образца больше 1 Гц. Таким образом, это – специфический кинетический эффект в эластомере (резине).

Зависимость ЭКЭ в образце ленты латексной резины от его деформации при разных частотах представлена на рис. 4.5.

Известно, что в твердом теле при малых деформациях зависимость изменения температуры от деформации имеет линейный характер. При изучении такой зависимости в латексной резине, которая не является твердым телом в классическом понимании и выдерживает гигантские обратимые относительной деформации (до 500–700%), в настоящей работе установлено, что, в ней наблюдается нелинейная зависимость ЭКЭ от деформации.

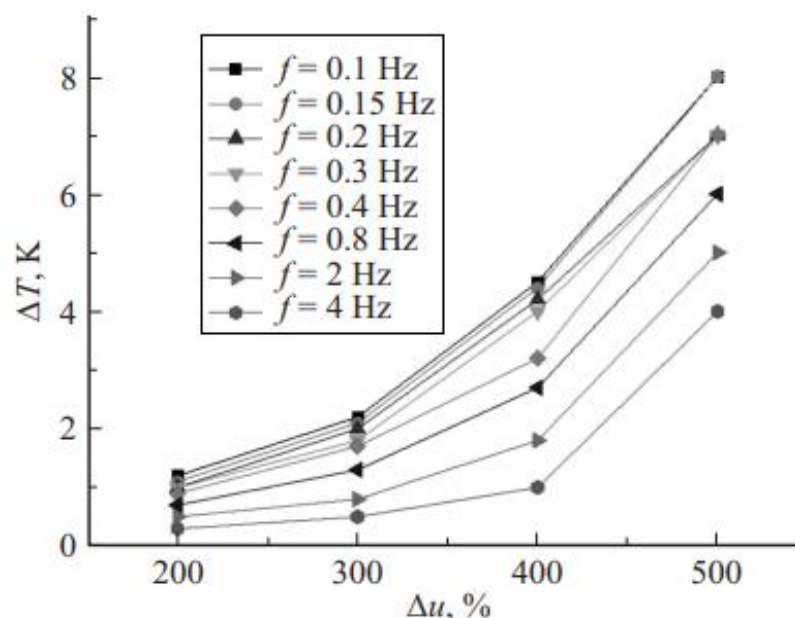


Рис. 4.5. Зависимость ЭКЭ в образце латексной резины от деформации.

С целью обсуждения возможности практического использования латексной резины для эластокалорического охлаждения построена зависимость удельной мощности эластомера, как рабочего тела термодинамической машины, от частоты циклов растяжения-сжатия при относительной деформации, равной 500% (рис. 4.6.). Максимальное измеренное значение ЭКЭ для латексной резины составило 14 К при деформации 700%.

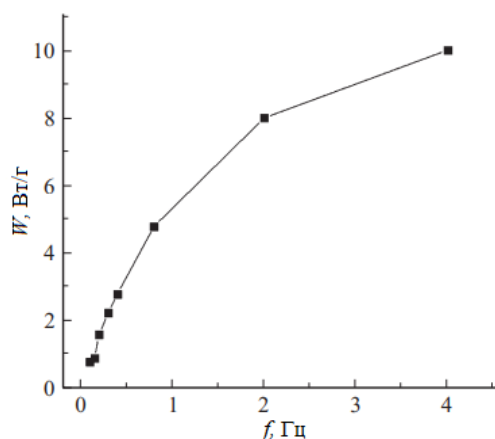


Рис. 4.6. Зависимость удельной мощности эластомера от частоты циклов растяжения-сжатия при относительном удлинении 500%.

Для расчета удельной мощности  $W$  используется выражение:

$$W = cf\Delta T, \quad (4.1)$$

где  $c$  – удельная теплоемкость вещества,  $f$  – частота циклов растяжения сжатия,  $\Delta T$  – величина ЭКЭ

Как видно из представленной на рис. 4.6. зависимости, удельная мощность увеличивается с увеличением частоты циклов и при частоте, равной 4 Гц, и достигает величины порядка 10 Вт/г, сравнимо с удельной мощностью для магнитокалорических материалов [173 – 175]. Основная проблема заключается в том, что при больших частотах имеет место очень сильный саморазогрев образца, а затем разрушение.

## 4.2. ЭКЭ в аморфном сплаве $Ti_2NiCu$ при периодическом воздействии внешней вынуждающей силы

Аморфные металлы и металлические сплавы славятся лучшими прочностными качествами по сравнению с классическими металлами и сплавами того же состава, что является важным фактором, поскольку максимальная величина ЭКЭ напрямую зависит от механического напряжения, которое может выдержать исследуемый образец.

Для изучения ЭКЭ в аморфных и поликристаллических лентах сплава  $Ti_2NiCu$  использовалась экспериментальная установка, описанная в п. 2.6.2. В результате измерений ЭКЭ были получены и обработаны ИК-термограммы. Пример изображений, полученных высокоскоростной ИК-камерой от недеформированной и деформированной аморфной ленты сплава  $Ti_2NiCu$ , показан на рис. 4.7.(а) и рис. 4.7.(б). Охлаждение ленты при растяжении отражалось изменением цвета элементов изображения (пикселей). Для количественного измерения ЭКЭ были построены диаграммы температурного распределения количества пикселей (рис. 4.7.(в), рис. 4.7.(г)). На каждой из диаграмм выделен фоновый пик с комнатной температурой 300 К (показан черным цветом) и пик, соответствующий температуре образца.

Видно, что этот пик сместился в область более низких температур при деформации растяжением ленты, которая происходила за счет обратного ЭКЭ в упругой ленте, что соответствует теоретическому обоснованию. По смещению пика можно сделать вывод, что величина ЭКЭ  $\Delta T = 2$  К, что при сопоставлении, также согласуется с теоретическим расчетом [176]. Выраженного влияния изменения частоты циклов внешней силы до 10 Гц на величину ЭКЭ не наблюдалось, что свидетельствует о том, что в этом диапазоне ЭКЭ не зависит от частоты.

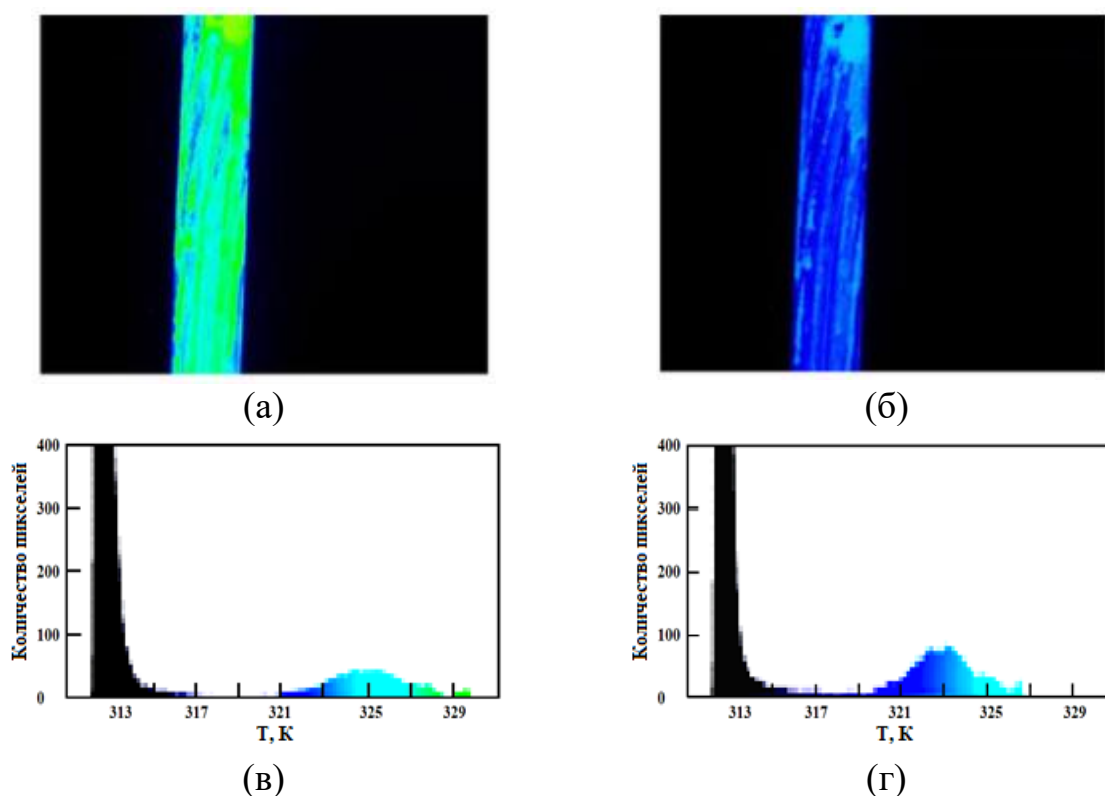


Рис.4.7. ИК-термограммы ЭКЭ в аморфной ленте  $Ti_2NiCu$ . (а) недеформированная лента, (б) деформированная лента, (в) диаграмма температурного распределения в недеформированной ленте, (г) диаграмма температурного распределения в деформированной ленте

Для оценки удельной  $W$  мощности на рис. 4.8. показана зависимость удельной мощности аморфной ленты сплава  $Ti_2NiCu$  от частоты циклов внешнего воздействия.

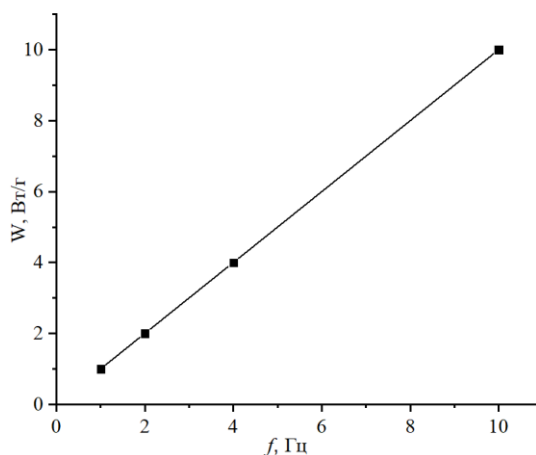


Рис.4.8. Зависимость удельной мощности аморфной ленты  $Ti_2NiCu$  от частоты циклов растяжения-сжатия. ( $\sigma = 300$  МПа, ЭКЭ 2 К)

Несмотря на сильно меньшее значение ЭКЭ аморфной ленты сплава  $Ti_2NiCu$  (2 К) по сравнению с латексной резиной (14 К) при частотах до 1 Гц, уже на частоте в 4 Гц ЭКЭ отличается лишь в два раза. Приведенный график на рис. 4.8. имеет линейный характер, что говорит об отсутствии деградации ЭКЭ и, соответственно, структурных разрушений в аморфной ленте, что нельзя сказать об образце латексной резины.

### **4.3. ЭКЭ в поликристаллических быстрозакаленных лентах сплава $Ti_2NiCu$ при периодическом воздействии внешней вынуждающей силы**

Поликристаллический сплав  $Ti_2NiCu$  обладает структурным фазовым переходом первого рода, что означает наличие скрытой теплоты. При быстром адиабатическом внешнем механическом напряжении происходит сдвиг петли гистерезиса в сторону более высоких температур. В образце индуцируется низкотемпературная мартенситная фаза, которая имеет более высокую температуру, чем исходная. Это есть следствие того, что индуцируемая мартенситная фаза имеет меньшую внутреннюю энергию, чем исходная аустенитная как раз на величину скрытой теплоты перехода. В результате, в адиабатических условиях образец при ФП повысит свою температур, то есть будет наблюдаться прямой ЭКЭ.

На рис. 4.9. представлен пример термограмм в поликристаллических лентах сплава  $T_2NiCu$ .

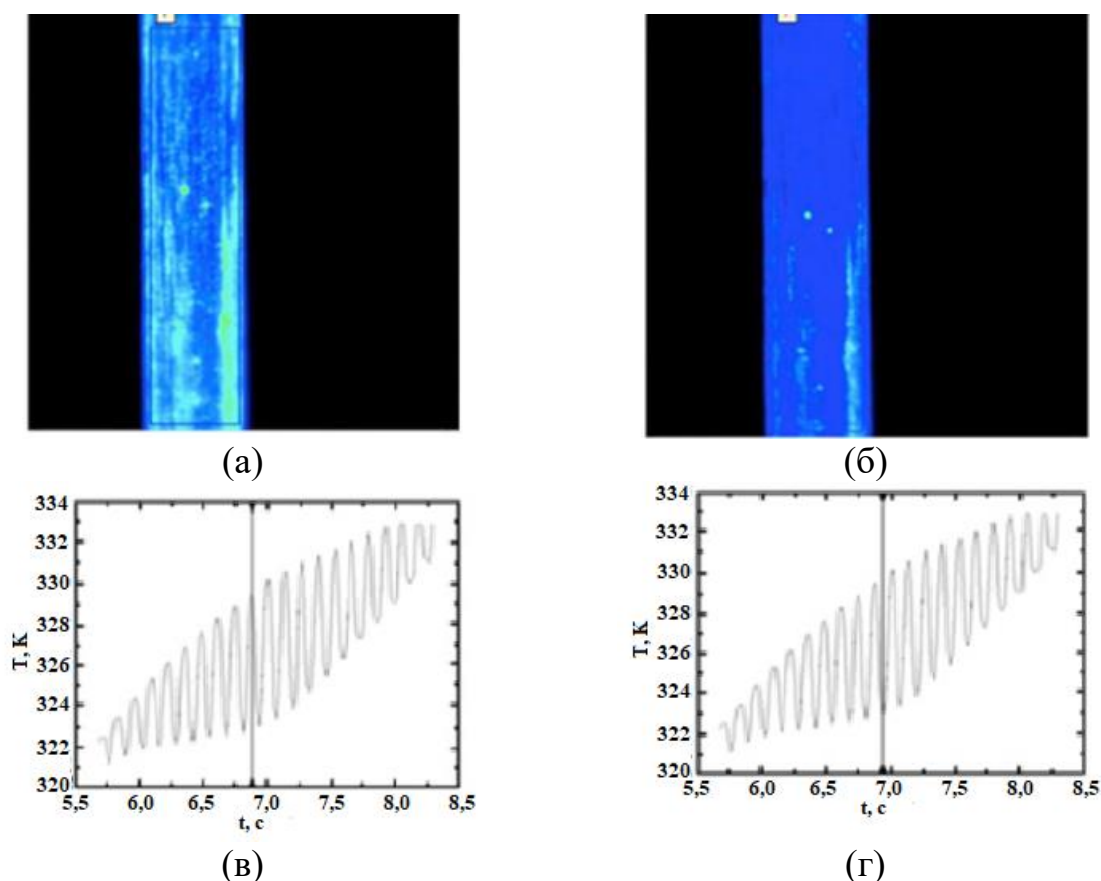


Рис. 4.9. Термограммы поликристаллической ленты сплава  $Ti_2NiCu$  при частоте деформации 6 Гц: (а) лента под нагрузкой, (б) лента без нагрузки. Зависимости температуры образца от времени (в) и (г) в момент времени (отмечено вертикальной полосой), соответствующий записи термограмм (а) и (б) соответственно

Термограммы фиксируют эволюцию пространственного распределения температуры по образцу при периодическом воздействии растягивающего напряжения при плавном повышении и понижении средней температуры ленты в области мартенситного перехода. Фотографии с экрана тепловизора образца в растянутом и недеформированном состоянии, представлены на рис. 4.9.(а) и рис. 4.9.(б). В результате обработки термограмм были получены зависимости температуры образца от времени при нагреве и обратном охлаждении.

На рис. 4.10 и рис. 4.11. Изображены примеры изменения температуры образцов лент со временем при постепенном нагреве и охлаждении с разными частотами под разными периодическими нагрузками.



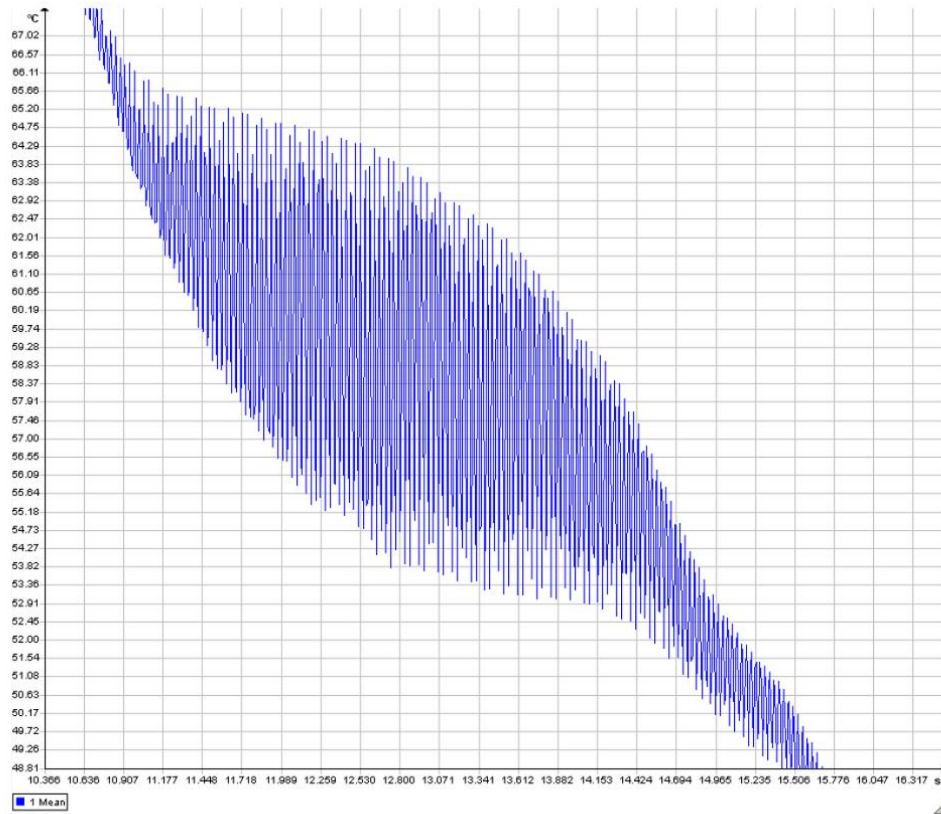
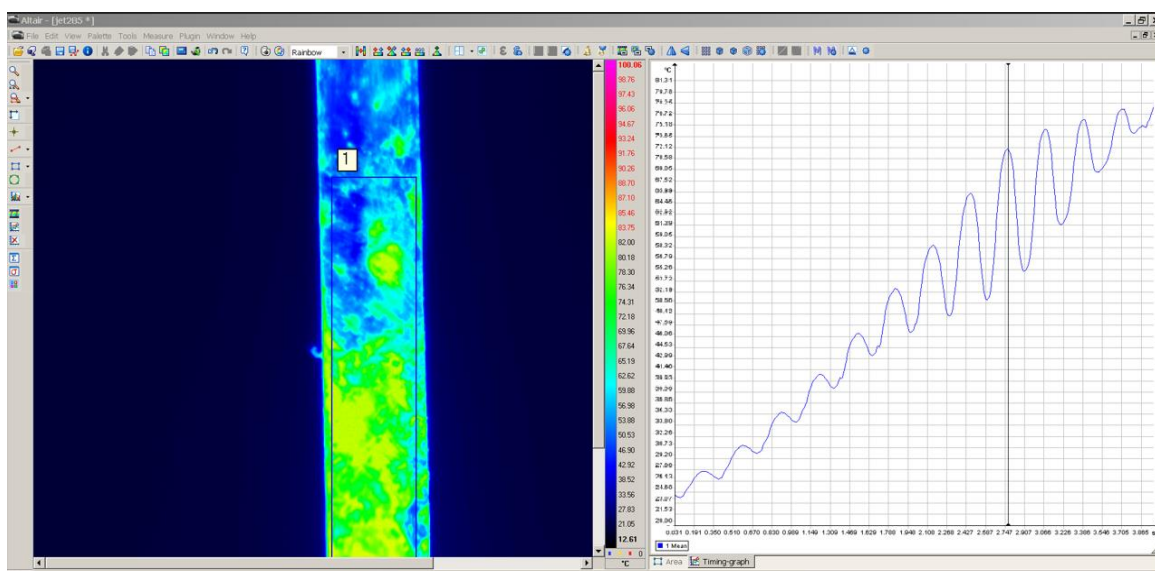


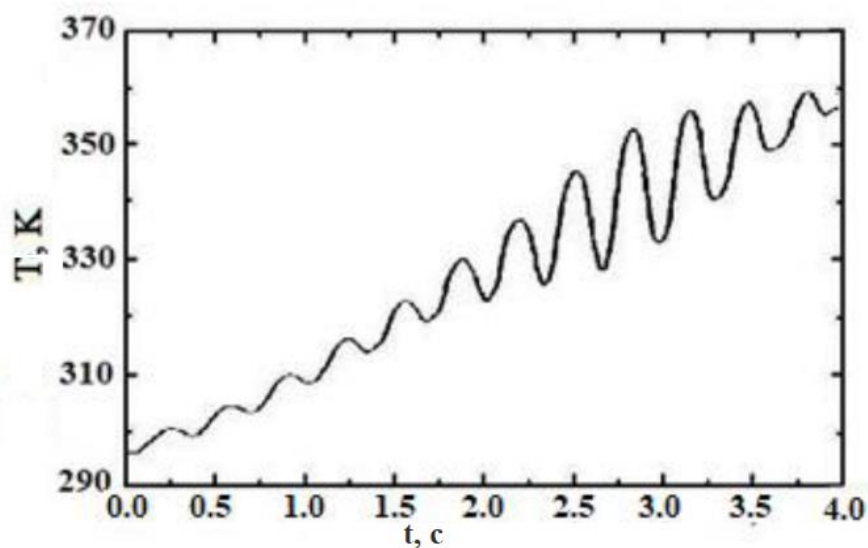
Рис. 4.10. Временная зависимость температуры поликристаллической ленты сплава  $Ti_2NiCu$  при постепенном повышении и понижении температуры. Частота деформации образца 33,5 Гц под нагрузкой 150 МПа, максимальная величина ЭКЭ 10 К.

Из рис. 4.10 видно, что при периодической нагрузке до 150 МПа максимальный ЭКЭ достигает 10 К.

На рис. 4.11. изображены зависимости, на которых достигается максимальная из наблюдавшихся величина ЭКЭ в сплаве  $Ti_2NiCu$ . При периодической нагрузке до 300 МПа максимальный ЭКЭ в точке  $A_f$  составил  $+21 \pm 1$  К.



(a)



(б)

Рис. 4.11. Временная зависимость температуры поликристаллической ленты сплава  $Ti_2NiCu$  при постепенном повышении температуры. Частота периодической деформации образца 3 Гц под периодической нагрузкой до 300 МПа, максимальная величина ЭКЭ 21 К. (а) фотография, снятая используемой тепловизионной камерой в прилагающемся к ней программном обеспечении, (б) обработанный график зависимости.

Подставив в выражение (1.2) значения ( $\lambda = 1,15 \cdot 10^4$  Дж/кг,  $c \approx 550$  Дж/(кг·К)) и, учитывая, что  $T\Delta S = \lambda m$ , равна скрытой удельной теплоте термоупругого мартенситного перехода, и  $C = cm$ , где  $c$  – удельная теплоемкость, получаем  $\Delta T \approx 20,5$  К, что хорошо согласуется с экспериментальным результатом в пределах погрешности эксперимента.

Исследования ЭКЭ в поликристаллической ленте сплава  $Ti_2NiCu$  проводились при частотах до 50 Гц. График на рис. 4.12. показывает, что величина ЭКЭ не зависит от частоты внешней периодической нагрузки.

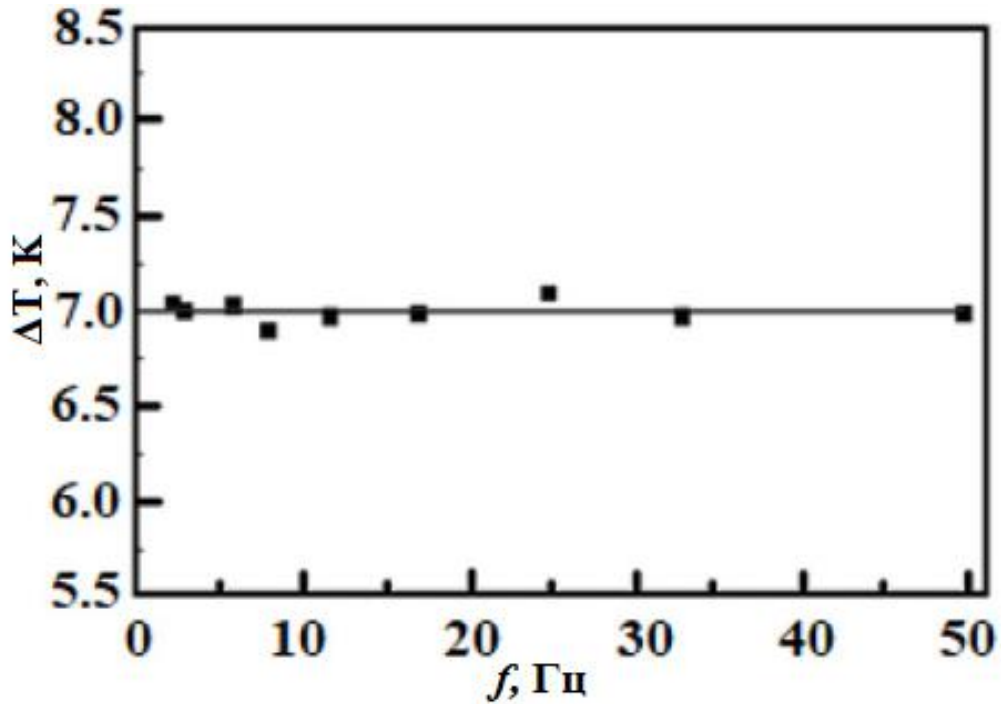


Рис. 4.12. Частотная зависимость ЭКЭ при максимальном периодическом механическом напряжении до 100 МПа.

На рис. 4.13. представлена зависимость удельной мощности поликристаллической ленты сплава  $Ti_2NiCu$  от частоты внешнего механического воздействия до 100 МПа, при ЭКЭ 7 К.

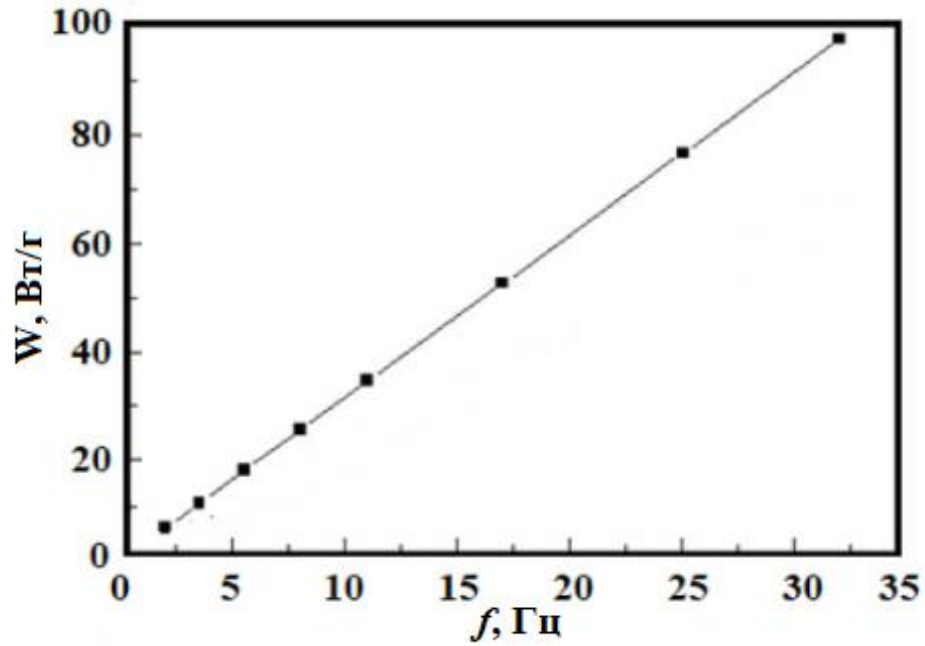


Рис. 4.13. Зависимость удельной мощности поликристаллической ленты сплава  $Ti_2NiCu$  от частоты внешнего механического воздействия ( $\sigma = 100$  МПа, ЭКЭ 7 К)

Оценка удельной мощности, используя выражение (4.1) с  $\approx 0,5$  Дж/(г·К)),  $f = 50$  Гц и  $\Delta T = 7$  К, дает значение  $W = 175$  Вт/г. Это очень значительная величина для создания тепловых машин на основе ЭКЭ. Для дальнейшего увеличения удельной мощности можно увеличить нагрузку, что увеличит ЭКЭ и частоту.

#### 4.4. Физическая модель ЭКЭ в твердых телах

В настоящем разделе приводится теоретическое описание фазовых переходов в твердых телах с фазовым переходом первого рода, при использовании разложения свободной энергии до четвертого порядка и температуры до второго порядка с выводами термического и калорического уравнений состояния. Итогом является представление выражения для теоретического расчета ЭКЭ и сравнение с практическим результатом.

Вывод формулы для расчета зависимости деформации от температуры в классических твердых телах с использованием разложения функции свободной энергии до второго порядка по деформации и температуре теоретически описан в [176]. Для теоретического описания, а также для получения выражения для расчёта ЭКЭ в твердых телах со структурным ФП воспользуемся подходом, описанным в [177]. Подход заключается в разложении свободной энергии твердого тела со структурным ФП до членов четвертого порядка по деформации и второго порядка по температуре:

$$F = \frac{a}{2}\varepsilon^2 + \frac{b}{3}\varepsilon^3 + \frac{c}{4}\varepsilon^4 - \frac{A}{2}\Delta T^2 \quad (4.2)$$

, где  $a=a_0 \cdot (T - T_c)$ ;  $b, c$  и  $A$  – константы, независимые от температуры.  $T_c$  – температура фазового перехода.

По определению:

$$dF = -pdV - SdT$$

Поскольку исследуемый эффект подразумевает только одноосные деформации в области фазового перехода, а учитывая, что  $\sigma = -p$ :

$$dF = \sigma \varepsilon - S d\Delta T$$

Тогда:

$$\frac{\partial F}{\partial(\varepsilon)} = \sigma \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial F}{\partial(\Delta T)} = -S \quad (4.4)$$

Для твердых тел, в отличие от газа, изменение энтропии происходит вблизи температурной точки  $T \neq 0$ ; поэтому понятие энтропии  $S$  в твердом теле имеет смысл как изменение энтропии  $\Delta S$ . В таком случае:

$$\frac{\partial F}{\partial(\Delta T)} = -\Delta S$$

Учитывая, что скорость деформаций обеспечивает адиабатичность ( $\Delta S=0$ ):

$$\frac{\partial F}{\partial(\Delta T)} = 0 \quad (4.5)$$

Подставляя (4.2) в (4.3), получаем термическое уравнение состояния:

$$\sigma = a\varepsilon + b\varepsilon^2 + c\varepsilon^3 \quad (4.6)$$

Выражение (4.6) является кубической функцией.

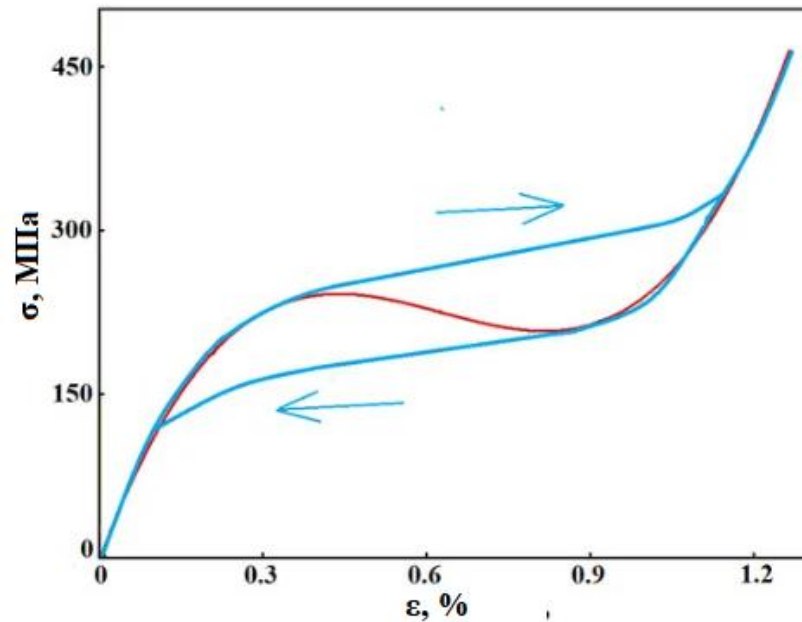


Рис. 4.14. Эффект сверхупругости: красная линия — теоретическая кривая, синяя линия — характерная экспериментальная кривая [178] (стрелками показаны направления изменения напряжения).

График термического уравнения состояния изображен на рис. 4.14. красной линией. Для построения были подобраны коэффициенты, описывающие кубическую зависимость (4.6),  $a = 1,4 \cdot 10^{10}$  Па,  $b = -1,6 \cdot 10^{11}$  Па и  $c = 5,3 \cdot 10^{12}$  Па.

Характерные точки максимума и минимума на красной кривой соответствуют точкам потери фазовой устойчивости, поскольку совпадают с точками перегиба экспериментальной кривой [178]. Кривая между ними не имеет физического смысла и в эксперименте не наблюдается. Синяя кривая дает качественное изображение экспериментальной зависимости, соответствующей фазовому переходу первого рода с определенным гистерезисом.

Подставив (4.2) в (4.4) получаем калорическое уравнение состояния:

$$\Delta S = A\Delta T - \frac{a_0 \varepsilon^2}{2} \quad (4.7)$$

Подставив (4.2) в (4.5) получаем:

$$-\frac{a_0 \varepsilon^2}{2} + A\Delta T = 0$$

Следовательно:

$$\Delta T = \frac{a_0 \varepsilon^2}{2A} \quad (4.8)$$

Полученное выражение для ЭКЭ (4.8) имеет квадратичную зависимость от деформации при фазовом переходе. Для оценки значения  $\Delta T$  примем  $a_0 = a / (T - T_c)$ ,  $A = c_p / T$ , где  $a = 1,4 \times 10^{10}$  Па;  $(T - T_c) = 5$  К – половина ширины гистерезиса,  $c \approx 500$  Дж/(кг·К) — удельная теплоемкость в мартенситном состоянии;  $\rho = 7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> – плотность;  $T = A_f = 340,5$  К – температура образца. Тогда  $a_0 = 2,8 \cdot 10^9$  Па/К;  $\varepsilon = 1,2 \times 10^{-2}$ ;  $A = 10^4$  Дж/(м<sup>3</sup>·К<sup>2</sup>). В результате  $\Delta T = 20,1$  К, что, с учетом погрешности, хорошо подтверждается экспериментом ( $\Delta T_{\text{эксп}} = 21$  К) (рис. 4.11.).

Как качественную аналогию к ЭКЭ в твердотельных металлах и сплавах можно представить изменение температуры газа в поршне при его расширении и сжатии в случаях идеального газа и реального газа Ван-дер-Ваальса. В приложении представлено две таблицы.

В Таблице П. 1 представлено сравнение между идеальным газом и газом Ван-дер-Ваальса. В последней строчке таблицы представлены выражения для расчета ЭКЭ. (Формулы взяты из [16, 179]).

В Таблице П. 2 представлен способ вывода выражения для ЭКЭ в классических твердых телах (средний столбик) [176] и в твердых телах со структурным термомупругим МП (правый столбик), при известном подходе, заключающемся в разложении свободной энергии до четвертого порядка по деформации и второго порядка по температуре [177].

Автору не известно работ мировой литературе, в котором было бы дано подобное выражение и метод его использования для расчета ЭКЭ.



## Выводы к Главе 4

1. При изучении основных закономерностей и параметров ЭКЭ в латексной резине на частотах до 4 Гц, деформациях до 700% и температуре 300 К. Максимальная измеренная величина эффекта составила 14 К. Показано, что в латексной резине, при деформациях величиной в сотни процентов, зависимость ЭКЭ в образце от его удлинения является нелинейной. В результате исследования ЭКЭ при периодическом воздействии в диапазоне частот от 0 до 4 Гц растягивающей силы были выявлены три диапазона частот циклов, при которых проявляются различные термодинамические процессы: эластокалорическое охлаждение, саморазогрев и уменьшение ЭКЭ. Обнаружен кинетический эффект – снижение ЭКЭ с повышением частоты. Произведена оценка удельной мощности образца латексной резины в зависимости от частоты растягивающей силы. Удельная мощность достигает максимального значения при частоте  $f = 4$  Гц и равна  $W = 10$  Вт/г.

2. Измерен ЭКЭ в аморфных быстрозакаленных лентах сплава  $Ti_2NiCu$  при частотах до 10 Гц, механических нагрузках до 300 МПа в температурном диапазоне от 300 К до 365 К. Максимальное значение ЭКЭ составляет -2 К при нагрузке 300 МПа. Это сравнительно небольшое значение по сравнению с полимерами и поликристаллическими лентами того же сплава. Экспериментально показано отсутствие зависимости ЭКЭ от частоты до 10 Гц. Расчетные результаты совпадают с результатами, полученными экспериментально в пределах погрешности.

3. Измерен ЭКЭ в поликристаллических быстрозакаленных лентах сплава  $Ti_2NiCu$  при частотах до 50 Гц, механических нагрузках до 300 МПа в температурном диапазоне от 300 К до 365 К. Максимальное значение ЭКЭ составляет +21 К при нагрузке 300 МПа и температуре  $A_f$  (температура завершения обратного мартенситного перехода). Произведена оценка удельной мощности быстрозакаленной ленты сплава в зависимости от частоты

растягивающей силы. Удельная мощность при частоте  $f = 50$  Гц равна  $W = 175$  Вт/г.

4. Представлена теоретическая модель для описания ЭКЭ и мартенситного ФП, основанная на разложении функции свободной энергии до четвертого порядка по деформации и второго порядка по температуре. Получено выражение для расчета ЭКЭ, а также два уравнения состояния для описания материалов с ЭПФ. Проверка на сплаве  $Ti_2NiCu$  показывает хорошее совпадение с экспериментальным результатом.  $\Delta T_{теор} = 20,1$  К,  $\Delta T_{эксп} = 21$  К.

5. Можно провести аналогию между ЭКЭ в твердых упругих телах и в сплавах с ЭПФ вблизи термоупругого мартенситного перехода, а также идеальным газом и реальным газом Ван-дер-Ваальса.

## ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВА $Ti_2NiCu$ В СОЗДАНИИ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ХЛОДИЛЬНИКАХ И ТЕПЛОВЫХ НАСОСАХ

### 5.1. Тепловой эластокалорический сепаратор жидкостей и газов

В настоящей работе предложена схема твердотельной тепловой машины на основе ЭКЭ. Принципиальная схема эластокалорической тепловой машины представлена на рис. 5.1. Тепловая машина предназначена для: разделения жидкости определенной температуры на охлажденную и нагретую относительно начальной температуры. Таким образом, по своему назначению она может быть названа тепловым эластокалорическим сепаратором ТЭС.

Жидкость или газ температурой  $T$ , закачиваемая насосом 1, через трубку попадает в резиновую камеру 2, внутри которой жестко закреплены ленты, колеблющиеся с определенной частотой. Колебания представляют из себя периодические циклы растяжения-сжатия. Далее жидкость попадает на гидравлический переключатель (дивертор) 3, разделяющий нагретую жидкость (газ) от охлажденной работающий с частотой колебаний лент.

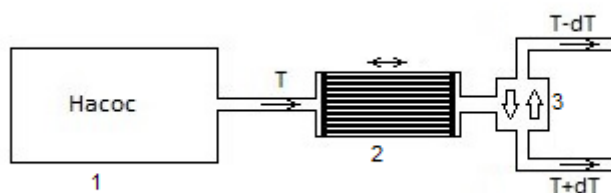


Рис. 5.1. Принципиальная схема ТЭС

При растяжении лент их температура повышается вследствие ЭКЭ, резиновые стенки камеры также испытывают деформацию, но величину ЭКЭ резины при таких деформациях можно не учитывать по причине его ничтожно

малого вклада. Ленты, нагретые при растяжении благодаря ЭКЭ, нагревают жидкость (газ), которая через дивертор попадает в «теплую» трубку. При дальнейшем сжатии лент жидкость (газ), текущая через камеру, охлаждается в результате теплообмена с лентами, температура которых уменьшается вследствие ЭКЭ. Охлажденная жидкость (газ) подается на дивертор, который направляет ее в «холодную» трубку.

Проблема такой тепловой машины заключается в том, что удельная теплоемкость жидкости (к примеру воды) гораздо больше удельной теплоемкости твердотельных металлических лент. А это значит, что изменение температуры воды будет очень малым.

## 5.2. Расчет параметров эластокалорической тепловой машины

Для решения выше обозначенной проблемы можно составить несколько каскадов таких устройств, как показано на рис. 5.2.

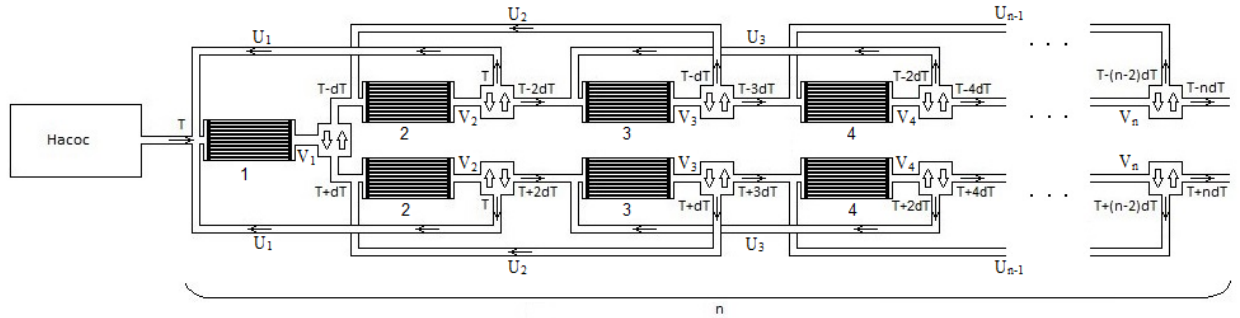


Рис. 5.2. Общая (каскадная) схема ТЭС

Жидкость (газ), нагретая в верхней части схемы и охлажденная в нижней ее части при помощи трубок, перекачивается в трубку с соответствующей температурой.

Используя ТЭС такого вида, на выходе мы получаем охлажденную и разогретую жидкость (газ) на температуру величиной  $ndT$ , где  $n$  – количество каскадов из камеры и дивертора для холодной и горячей воды.

Таким образом, мы получаем устройство, разделяющая протекающую через нее жидкость (газ) температурой  $T$  на нагретую (температурой  $T+ndT$ ) и охлажденную (температурой  $T-ndT$ ).

Для использования сепаратора также следует рассчитать скорости движения жидкости (газа) во всех трубках, частоты колебаний лент во всех камерах и частоты срабатывания диверторов.

Рассмотрим случай при использовании схемы с одной камерой и одним дивертором (рис. 5.1) и рассчитаем, как будет распределяться скорость течения жидкости (газа). Пусть жидкость (газ) качается насосом со скоростью  $V$ , тогда скорость жидкости (газа), проходящей через камеру  $V_1 = V$ , а скорость воды после распределения дивертором  $V_2 = V/2$ .

Далее рассмотрим случай использования схемы с тремя камерами и с тремя диверторами, расположенными как показано на рис. 5.3.

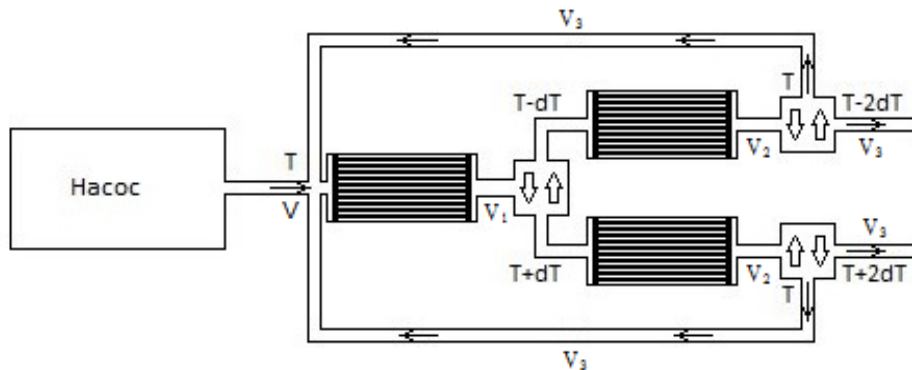


Рис. 5.3. Схема ГЭС с тремя камерами и с тремя диверторами

Приняв, аналогично с первым случаем, скорость жидкости (газа), подаваемой насосом, равной  $V$ , рассчитаем схему по скоростям. При расчёте получаем, что скорость жидкости (газа), протекающей через первую камеру  $V_1 = 2V$ , после распределения первым дивертором скорость жидкости (газа), проходящей через две другие камеры,  $V_2 = V$ , а скорость течения жидкости (газа) при распределении двумя следующими диверторами  $V_3 = V/2$ .

Теперь рассчитаем скорости в схеме, состоящей из камеры, дивертора и двух каскадов из двух камер и двух диверторов в каждом каскаде (рис. 5.4.).

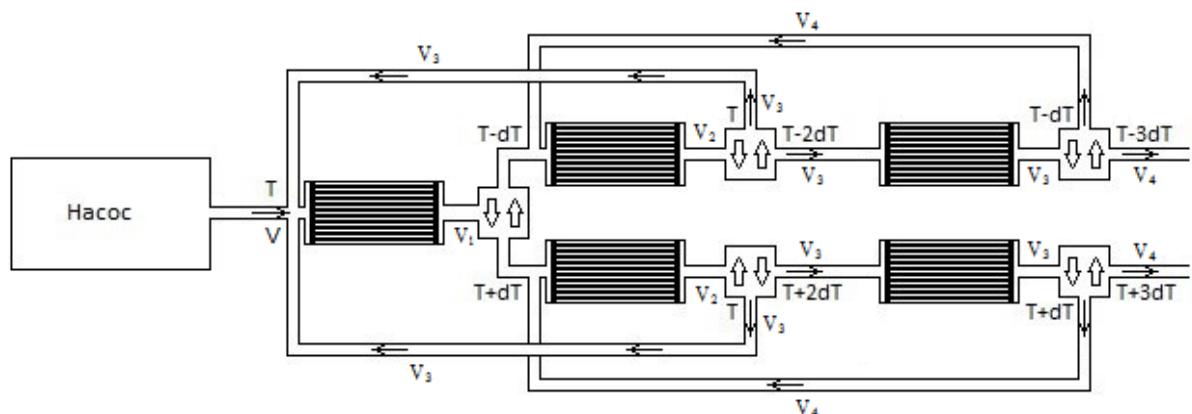


Рис. 5.4. Схема ГЭС, состоящая из камеры, дивертора и двух каскадов из двух камер и двух диверторов

Для данной схемы ТЭС получаем следующие результаты. Скорость жидкости (газа), протекающей через первую камеру  $V_1 = 3V$ . После распределения жидкости (газа) первым дивертором ее скорость через пару следующих («холодную» сверху и «горячую» снизу) камер  $V_2 = 2V$ . Далее скорость течения жидкости (газа) после распределения двумя следующими диверторами, частично текущей через следующую пару камер, а частично возвращающейся на первый дивертор, как показано на рис. 5.4., имеет значение  $V_3 = V$ . Заключительные диверторы распределяют воду таким образом, что скорость ее течения в направлениях, показанных на рис. 5.4.,  $V_4 = V/2$ .

Для перехода к общему случаю, показанному на рис. 5.2., рассмотрим заключительный случай. Для этого рассмотрим схему из камеры, дивертора и двух каскадов из трех камер и трех диверторов, приведенную на рис. 5.5.

Для такого случая, скорость жидкости (газа), протекающей через первую камеру,  $V_1 = 4V$ . После распределения воды первым дивертором ее скорость через пару следующих камер равна  $V_2 = 3V$ . Далее скорость течения жидкости (газа) после распределения двумя следующими диверторами, частично возвращающейся на первый дивертор, как показано на рис. 5.5., имеет значение  $V_3 = 3V/2$ . Скорость течения воды через следующую симметричную пару камер  $V_4 = 2V$ . При дальнейшем движении, жидкость (газ) попадает на третью пару диверторов и распределяется частично на текущую через следующую пару камер, и частично возвращается обратно со скоростью  $V_5 = V$ , как показано на рис. 5.5. Заключительные диверторы распределяют жидкость (газ) таким образом, что скорость ее течения в направлениях, показанных на рис.5,  $V_6 = V/2$ .

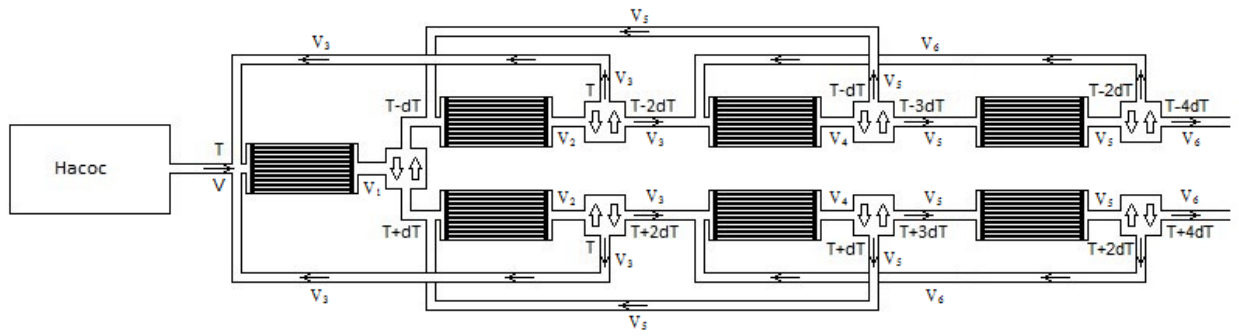


Рис. 5.5. Схема ТЭС, состоящая из камеры, дивертора и двух каскадов из трех камер и трех диверторов

Теперь перейдем к общему случаю (рис. 5.2.). Для получения ответа на поставленный вопрос, пронумеруем камеры следующим образом и предположим, что общее количество камер в каждом каскаде, включая первую камеру, равно  $n$ , а скорость воды, подающейся насосом, равна  $V$ . Назовем  $V_k$  - скорости воды, проходящей через какую-либо камеру, где  $k$  – это номер камеры, а  $U_j$  – скорость воды в трубке, возвращающей воду с помощью дивертора в обратном направлении, где  $j$  – это порядковый номер трубки, если начать нумерацию со стороны насоса,  $n$  – количество камер в каскаде. Тогда из рассмотренных выше примеров видно, что  $V_k = (n - k + 1)V$ , а  $U_j = (n - j)/2V$ .

Также следует рассчитать частоту колебания лент в камерах камер и скорость срабатывания диверторов. В общем виде, мощность одной из камеры рассчитывается по формуле:

$$W = Qf \quad (5.1)$$

, где  $Q$  – энергия, производимая лентами при периодических колебаниях, а  $f$  – частота колебаний камеры.

Используя, что  $Q = cm\Delta T$ , где  $c$  – удельная теплоемкость материала, из которого состоят ленты,  $m$  – общая масса лент и  $\Delta T$  – изменение температуры лент в результате ЭКЭ. В свою очередь  $m = \rho Sl$ , здесь  $\rho$  – плотность лент,  $S$  –



общая площадь сечения лент, а  $l$  – длина лент. Таким образом, подставляя в (5.1) получаем:

$$W = Qf = c_p S V \Delta T \quad (5.2)$$

Из равенства (5.2) видно, что  $f \sim V$ . Можно заключить, что если  $f_k$  – частота колебаний какой-то камеры и частота срабатывания соответствующего дивертора,  $k$  – это номер камеры, а  $n$  – общее количество камер в одном каскаде (при нумеровании, как показано на рис. 5.2.), то  $f_k = (n-k+1)f$ , где  $f$  – частота колебаний  $n$ -ой (т.е. последней) камеры в каскаде.

Для того, чтобы ЭКЭ был максимальным, требуется достижение и поддержание температуры в точке  $A_f$ . Поскольку температура жидкости (газа) увеличивается (уменьшается) от каскада к каскаду, а значит,  $A_f$  рабочих тел в каждой камере тоже должна отличаться.

Предложенный ТЭС возможно применять без насоса, пользуясь, к примеру, течением реки или дующим ветром. Использование дармовой энергии очень выгодно с точки зрения экономии средств и ресурсов.

### 5.3. Возможность использования сплава $Ti_2NiCu$ в роли рабочего тела в твердотельном охлаждении

Для обсуждения вопроса использования сплава  $Ti_2NiCu$  в технологии твердотельного охлаждения в роли рабочего тела, для удобства, приведем еще раз зависимости, описанные выше в главе 4.

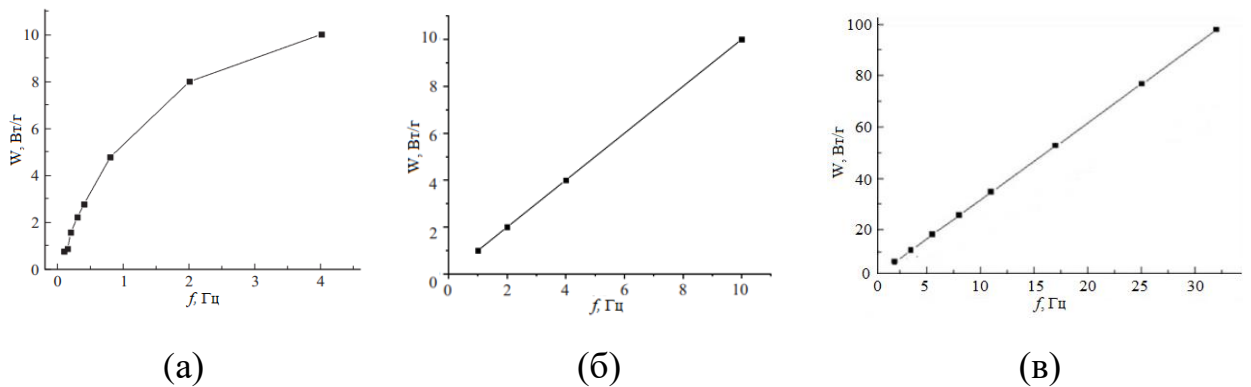


Рис. 5.6. Зависимости удельной мощности от частоты: (а) образец ленты латексной резины при  $\varepsilon = 500\%$ , (б) образец аморфной ленты сплава  $Ti_2NiCu$  при  $\sigma = 300 \text{ МПа}$ , (в) образец поликристаллической ленты  $Ti_2NiCu$  в точке  $A_f$  при  $\sigma = 100 \text{ МПа}$ .

Одним из основных параметров для создания твердотельного насоса является удельная мощность рабочего тела. На рис. 5.6. изображены графики зависимостей удельной мощности образцов латексной ленты, аморфной ленты сплава  $Ti_2NiCu$ , поликристаллической ленты сплава  $Ti_2NiCu$  термоупругим мартенситным переходом от частоты. Латексная резина испытывает деградацию ЭКЭ при частотах больше 1 Гц, что сказывается не только на уменьшении ее энергетических возможностей (рис. 5.6.(а)), но и на износостойкости, поскольку падение ЭКЭ связано с нарушением внутренней структуры. Таким образом, использование латексной резины, как рабочего тела, рекомендовано только до частоты 1 Гц. Аморфная лента сплава  $Ti_2NiCu$  не испытывает деградацию ЭКЭ (рис 5.6.(б)) и имеет хорошую износостойкость, поэтому является более перспективным кандидатом на роль рабочего тела твердотельного

холодильника. Лидером же является поликристаллическая лента сплава  $Ti_2NiCu$  (рис.5.6.(в)). При внешнем периодическом напряжении до 100 МПа в точке  $A_f$  при частоте 25 Гц удельная мощность достигает 87,5 Вт/г, а при частоте 50 Гц уже 175 Вт/г! При этом, параметры прочности позволяют увеличить амплитуду периодического механического напряжения до 300 МПа. Таким образом, перспективы применения твердотельных материалов в качестве рабочего тела можно связать с увеличением частоты рабочих циклов охлаждения.

## Выводы к Главе 5

1. На основе анализа результатов проведенных экспериментальных и теоретических исследований предложена принципиальная схема эластокалорического теплового насоса, которая в принципиальном плане демонстрирует возможное практическое применение ЭКЭ в сплаве с ЭПФ в термодинамической машине. Произведен расчет для создания многокаскадного теплового насоса.

2. Значение удельной мощности поликристаллического сплава  $Ti_2NiCu$  при внешней максимальной периодической нагрузке до 100 МПа при частоте 50 Гц составило 175 Вт/г, что говорит о возможности использования в альтернативной энергетике.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П. 1. Термодинамика калорических эффектов. Идеальный и реальный газ.

	Идеальный газ	Газ Ван-дер-Ваальса
Внутренняя энергия	$U = \frac{i}{2} \nu RT$	$U = C_V T - \frac{N^2 a}{V}$
Свободная энергия Гельмгольца	$F_{ид} = \frac{i}{2} \nu RT - \nu RT \ln \frac{V}{V_0} - \nu T C_V \ln \frac{T}{T_0}$	$F = F_{ид} - RT \ln \left( 1 - \nu \frac{b}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}$
Уравнение состояния (термическое)	$pV = \nu RT$	$\left( p + \frac{av^2}{V^2} \right) (V - bv) = \nu RT$
Энтропия (калорическое уравнение состояния)	$S_{ид} = \nu RT \ln \frac{V}{V_0} - \nu T C_V \ln \frac{T}{T_0}$	$S = S_{ид} + \nu \ln \left( 1 - \nu \frac{b}{V} \right)$
Уравнение адиабаты	$TV^{\gamma-1} = \text{const}$	$(V - \nu b) T^{\frac{C_V}{R}} = \text{const}$
Эластокалорический эффект	$\Delta T = - \frac{V_0^{\gamma-1} - V^{\gamma-1}}{(V_0 V)^{\gamma-1}} T$	$\Delta T = - \frac{(V_0 - \nu b)^{\frac{R}{C_V}} - (V - \nu b)^{\frac{R}{C_V}}}{(V_0 - \nu b)^{\frac{R}{C_V}} (V - \nu b)^{\frac{R}{C_V}}} T$

Таблица П.2. Термодинамика калорических эффектов. Твердое тело, упругое и с термоупругим мартенситным ФП.

	Упругое тело	Тело с мартенситным фазовым переходом
Свободная энергия Гельмгольца	$F = E\varepsilon^2 - K\alpha\Delta T\varepsilon - \frac{c\rho}{T_0}\Delta T^2$	$F = \frac{a}{2}\varepsilon^2 + \frac{b}{3}\varepsilon^3 + \frac{c}{4}\varepsilon^4 - \frac{A}{2}\Delta T^2$
Уравнение состояния (термическое)	$\sigma = E\varepsilon - K\alpha\Delta T$	$\sigma = a\varepsilon + b\varepsilon^2 + c\varepsilon^3$
Энтропия (калорическое уравнение состояния)	$\Delta S = -c\rho\frac{\Delta T}{T} - K\alpha\varepsilon$	$\Delta S = A\Delta T - \frac{1}{2}a_0\varepsilon^2$
Уравнение адиабаты	$c\rho\frac{\Delta T}{T} + K\alpha\varepsilon = 0$	$\frac{1}{2}a_0\varepsilon^2 - A\Delta T = 0$
Эластокалорический эффект	$\Delta T = -\frac{K\alpha T}{c\rho}\varepsilon$	$\Delta T = \frac{a_0}{2A}\varepsilon^2$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулируем основные результаты работы.

1. Показано, что для быстрозакаленных лент из аморфного сплава  $Ti_2NiCu$  актуально понятие модуля Юнга и коэффициента теплового расширения в интервале температур от 300 К до 420 К. Экспериментально измеренные величины составили  $E = 128 \pm 4$  ГПа и  $\alpha = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} K^{-1}$ .

2. В подвешенной аморфной ленте быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$  наблюдается эффект появления автоколебаний под действием постоянного электрического тока величиной от 12 А/мм<sup>2</sup> до 17 А/мм<sup>2</sup>, и нагрузке от 0,4 до 0,9 МПа. Колеблущаяся быстрозакаленная лента имеет 2 вида колебаний. Первый – колебания маятника, второй – колебания струны, происходящие в плоскости ленты. Предложена физическая модель, качественно объясняющая эффект колебаний в подвешенной быстрозакаленной аморфной ленте под действием постоянного электрического тока.

3. Механический отклик актюатора на основе быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$  с термоупругим мартенситным ФП, в условиях охлаждения проточной водой, сохраняется при длительности возбуждающих (активирующих) электрических импульсов до 2 мс. Минимальная длительность механического отклика с учетом задержки составляет 8 мс, что соответствует частоте колебаний 125 Гц при периодической активации.

4. Измерен ЭКЭ в латексной резине при частотах до 4 Гц, деформациях до 700% и температуре 300 К. Максимальная измеренная величина эффекта составила 14 К. Показано, что в латексной резине, при деформациях величиной порядка сотен процентов, зависимость ЭКЭ в образце от его удлинения является нелинейной. При увеличении частоты периодического механического деформирования, ЭКЭ снижается. В результате исследования ЭКЭ при периодическом воздействии в диапазоне частот от 0 до 4 Гц растягивающей силы были выявлены три диапазона частот циклов, при которых проявляются

различные термодинамические процессы: эластокалорическое охлаждение, саморазогрев и уменьшение ЭКЭ. Произведена оценка удельной мощности образца латексной резины в зависимости от частоты растягивающей силы. Удельная мощность достигает максимального значения при относительной деформации 500% и частоте циклов внешнего воздействия  $f = 4$  Гц и равна  $W = 10$  Вт/г.

5. Измерен ЭКЭ в аморфных быстрозакаленных лентах сплава  $Ti_2NiCu$  при частотах до 10 Гц, механических нагрузках до 300 МПа в температурном диапазоне от 300 К до 365 К. Максимальное значение ЭКЭ составляет -2 К при нагрузке 300 МПа. Это малое значение по сравнению с полимерами и поликристаллическими лентами того же сплава. Экспериментально показано отсутствие зависимости ЭКЭ от частоты до 10 Гц. Расчетные данные об ЭКЭ хорошо согласуются с результатами, полученными экспериментально.

6. Измерен ЭКЭ в поликристаллических быстрозакаленных лентах сплава  $Ti_2NiCu$  при частотах механического растяжения до 50 Гц, механических нагрузках амплитудой до 300 МПа в температурном диапазоне от 300 К до 365 К. Максимальное значение ЭКЭ составляет +21 К при нагрузке 300 МПа и температуре  $A_f = 340,5$  К (температура завершения обратного мартенситного перехода). Произведена оценка удельной мощности быстрозакаленной ленты сплава в зависимости от частоты растягивающей силы. Удельная мощность при частоте  $f = 50$  Гц равна  $W = 175$  Вт/г. Представлена теоретическая модель для описания ЭКЭ и мартенситного ФП, основанная на разложении функции свободной энергии до четвертого порядка по деформации и второго порядка по температуре. Получено выражение для ЭКЭ, а также два уравнения состояния для описания материалов с ЭПФ. Сопоставление теоретических и экспериментальных значений ЭКЭ для поликристаллического сплава  $Ti_2NiCu$  в точке  $A_f$  показывает хорошее совпадение:  $\Delta T_{теор} = 20,1$  К,  $\Delta T_{эксп} = 21 \pm 1$  К.



## СПИСОК РАБОТ АВТОРА

### Публикации в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в Международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science

A1. Morozov, E.V. Solid State Cooling Based on Elastocaloric Effect in Latex Rubber / E.V. Morozov, D.S. Kuchin, V.V. Koledov, V.G. Shavrov // Materials Science Forum. – 2016. – V. 845. – P. 73-76.

A2. Morozov, E.V. Elastocaloric effect in rubber on exposure to a periodic tensile force / E.V. Morozov, D.S. Kuchin, V.V. Koledov, V.G. Shavrov // Technical Physics. – 2016. – V. 61. – №. 11. – P. 1679-1683. {Морозов, Е.В. Эластокалорический эффект в резине при периодическом воздействии растягивающей силы / Е.В. Морозов, Д.С. Кучин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – №. 11. – С. 75-79.}

A3. Fedotov, S. Y. Studying the elastocaloric effect in a fast-quenched Ti<sub>2</sub>NiCu ribbon with the shape memory effect / S.Yu. Fedotov, E.V. Morozov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, A.V. Shelyakov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2017. – Т. 81. – №. 11. – P. 1374-1376. {Федотов, С.Ю.. Исследование эластокалорического эффекта в быстрозакалённой ленте сплава Ti<sub>2</sub>NiCu с эффектом памяти формы. / С.Ю. Федотов, Е.В. Морозов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, А.В. Шеляков // Известия РАН. Серия физическая. – 2017. – Т. 81. – №. 11. – С. 1538–1541.}

A4. Morozov, E. V. Solid State Cooling Based on Elastocaloric Effect in Melt Spun Ribbons of the Ti<sub>2</sub>NiCu Alloy / E.V. Morozov, S.Yu. Fedotov, M.S. Bibik, A.V.Petrov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov //Shape Memory Alloys: SMA 2018. – 2018. – V. 9. – P. 53.

A5. Antonov, R. A. Delay Effect for Pulsed Excitation of Actuator Based on Rapidly Quenched Ti<sub>2</sub>NiCu Alloy with Thermoelastic Martensitic Transformation / R. A. Antonov, A. P. Kamantsev, V. V. Koledov, L. V. Koledov, D. S. Kuchin, P. V. Lega,

E. V. Morozov, A. P. Orlov, A. P. Sivachenko, V. G. Shavrov, A. V. Shelyakov // *Physics of the Solid State*. – 2018. – Т. 60. – №. 6. – С. 1190-1194. {Антонов, Р.А. Эффект запаздывания при импульсном возбуждении актюатора на основе быстрозакаленного сплава  $Ti_2NiCu$  с термоупругим мартенситным переходом. / Р.А. Антонов, А.П. Каманцев, В.В. Коледов, Л.В. Коледов, Д.С. Кучин, П.В. Лега, Е.В. Морозов, А.П. Орлов, А.П. Сиваченко, В.Г. Шавров, А.В. Шеляков // *Физика твердого тела*. – 2018. – Т. 60. – №. 6. – С. 1178-1182.}

А6. Морозов, Е.В. Применение эластокалорического эффекта для создания твердотельных тепловых насосов и холодильников / Е.В. Морозов, В.В. Коледов, Д.С. Семёнов, С.Ю. Федотов, В.Г. Шавров, А.В. Шеляков // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2020. – Т. 81. – №. 11. – С. 1542-1545.

А7. Метлов, Л.С. Моделирование эластокалорических эффектов в сплавах Гейслера / Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, Е.В. Морозов, Ю.В. Техтелев, С.В. Таскаев // *Челябинский физико-математический журнал*. – 2020. – Т. 5 – №. 4 (2). – С. 592-600.

А8. Morozov, E.V. Elastocaloric Effect in a Rapidly Quenched  $Ti_2NiCu$  Alloy at a Periodic Action of a Stretching Force at Frequencies to 50 Hz / E.V. Morozov, S.Yu. Fedotov, A.V. Petrov, M.S. Bybik, T.A. Kuli-zade, I.A. Znamenskaya, V.V. Koledov, V.G. Shavrov // *Physics of the Solid State*. – 2020. – V. 62. – №. 6. – P. 972-975. {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 твердого тела*. – 2020. – Т. 62. – №. 6. – С. 864-867.}

А9. Morozov, E.V. Thermoelastic Properties and Elastocaloric Effect in Rapidly Quenched Ribbons of  $Ti_2NiCu$  Alloy in the Amorphous and Crystalline State / E.V. Morozov, D.D. Kuznetsov, V.S. Kalashnikov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – №. 8. – P. 949.

**Публикации в журналах, вошедших в Перечень изданий, рекомендованных ВАК**

A10. Морозов, Е.В. Колебания быстроокаленных лент Ni-Ti-Cu / Е.В. Морозов // Нелинейный мир. – 2009. – Т. 7. – №. 3. – С. 175-175.

A11. Морозов, Е.В. Эластокалорический эффект в резине / Е.В. Морозов, Д.С. Кучин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Нелинейный мир. – 2015. – Т. 13. – №. 2. – С. 28-29.

A12. Морозов, Е.В. Исследование эластокалорического эффекта в быстроокаленной ленте сплава  $Ti_2NiCu$  для твердотельного охлаждения / Е.В. Морозов, В.В. Коледов, С.Ю. Федотов, В.Г. Шавров А.В. Шеляков. // Нелинейный мир. – 2017. – Т. 15. – №. 2. – С. 55-58.

A13. Федотов, С. Ю. Эластокалорический эффект в быстроокаленных аморфных и кристаллических лентах сплавов  $Ti_2NiCu$  / С.Ю. Федотов, Е.В. Морозов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, А.В. Шеляков // Нелинейный мир. – 2018. – Т. 16. – №. 2. – С. 75-77.

A14. Федотов, С. Ю. Эластокалорический эффект в быстроокаленных лентах сплава  $Ti_2NiCu$  при частоте циклов растяжения-сжатия до 50 Гц методом ИК-термографии / С.Ю. Федотов, Е.В. Морозов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, А.В. Шеляков, М.С. Быбик, А.В. Петров // Нелинейный мир. – 2019. – Т. 17. – №. 1. – С. 67-70.

A15. Морозов, Е. В. Эластокалорический эффект в твердотельном тепловом насосе для сплава  $Ti_2NiCu$  / Е.В. Морозов, С.Ю. Федотов, М.С. Быбик, В.В. Коледов, В.Г. Шавров // Нелинейный мир. – 2020. – Т. 18. – №. 1. – С. 37-40.

**Патенты**

A16. Каманцев А.П., Жихарев А.М., Коледов В.В., Морозов Е.В., Фон Гратовски С.В., Антонов Р.А., Шавров В.Г., Шеляков А.В. Патент на изобретение № 2539605 «Актюатор на основе функционального материала». Опубликовано: 20.01.2015. Бюл. № 2.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Gschneidner, K. A. Recent developments in magnetocaloric materials / Gschneidner K. A., Pecharsky V. K., Tsokol A. O. // Reports on progress in physics. – 2005. – Т. 68. – №. 6. – С. 1479.
2. Engelbrecht, K. Future prospects for elastocaloric device/ Engelbrecht K. // Journal of Physics: Energy. – 2019. – V. 1. – №. 2. – P. 021001.
3. Moya, X. Caloric materials near ferroic phase transitions. / X. Moya, S. Kar-Narayan, N. D. Mathur. // Nature Materials. – 2014. – V.13. – P.439.
4. De Volder, M. Pneumatic and hydraulic microactuators: a review / De Volder M., Reynaerts D. // Journal of Micromechanics and microengineering. – 2010. – V. 20. – №. 4. – P. 043001.
5. Wilhelm, E. Phase change materials in microactuators: Basics, applications and perspectives / Wilhelm E., Richter C., Rapp B. E. // Sensors and Actuators A: Physical. – 2018. – V. 271. – P. 303-347.
6. Song, S. H. 35 Hz shape memory alloy actuator with bending-twisting mode/ S.H. Song, J.Y. Lee, H. Rodrigue // Scientific reports. – 2016. – Т. 6. – №. 1. – С. 1-13.
7. de Oliveira, H. M. R. Specific forward/reverse latent heat and martensite fraction measurement during superelastic deformation of nanostructured NiTi wires / H.M.R. de Oliveira, H. Louche, E.N.D. Grassi // Materials Science and Engineering: A. – 2020. – V. 774. – P. 138928.
8. Sitnikov, N. N. Shape memory effect in a rapidly quenched  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  alloy / N.N. Sitnikov, A.V. Shelyakov, I.A. Khabibullina et al. // Russian Metallurgy (Metally). – 2017. – Т. 2017. – №. 10. – С. 794-800.
9. Budhani, R. C. Melt-spinning technique for preparation of metallic glasses / Budhani R. C., Goel T. C., Chopra K. L. // Bulletin of Materials Science. – 1982. – Т. 4. – №. 5. – С. 549-561.

10. Hristoforou, E. Nonuniformity in amorphous ribbon delay lines after stress and current annealing / Hristoforou E., Reilly R. E. // *Journal of applied physics*. – 1991. – Т. 69. – №. 8. – С. 5008-5010.
11. Xie, Z. Comparison of direct and indirect measurement of the elastocaloric effect in natural rubber / Xie Z., Sebald G., Guyomar D. // *Applied Physics Letters*. – 2016. – Т. 108. – №. 4. – С. 041901.
12. Xie, Z. Temperature dependence of the elastocaloric effect in natural rubber / Xie Z., Sebald G., Guyomar D. // *Physics Letters A*. – 2017. – Т. 381. – №. 25-26. – С. 2112-2116.
13. Sehitoglu, H. Elastocaloric effects in the extreme / Sehitoglu H., Wu Y., Ertekin E. // *Scripta Materialia*. – 2018. – V. 148. – P. 122-126.
14. Liu, C. Large elastocaloric effect in a Heusler-type  $\text{Co}_{50}\text{V}_{35}\text{Ga}_{14}\text{Ni}_1$  polycrystalline alloy / C. Liu, D. Li, Z. Li at al. // *Applied Physics Letters*. – 2021. – V. 118. – №. 10. – P. 103904.
15. Mañosa, L. Materials with giant mechanocaloric effects: cooling by strength / Mañosa L., Planes A. // *Advanced Materials*. – 2017. – Т. 29. – №. 11. – С. 1603607.
16. Базаров, И.П. Термодинамика / И.П. Базаров – М.: Физ.-мат. литература, 1961. – 292 с.
17. Гражданкина, Н.П. Число валентных электронов и структура металлов и интерметаллических соединений / Гражданкина Н.П. // *УФН*. – 1968. – Т. 96. – № 2. – С. 291-325.
18. Демиденко, В. С. Структурные фазовые переходы в металлических системах / Демиденко В.С., Потекаев А.И., Симаков В.И., Володин С.А. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1992. – 132 с.
19. Брус, А. Структурные фазовые переходы / Брус А., Каули Б. – М.: Мир, 1984. – 408 с.
20. Гуфан, Ю.М. Структурные фазовые переходы / Гуфан, Ю.М. – М.: Наука, 1982 – 304 с.

21. Арзамасов, Б. Н. *Материаловедение* / Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение, 1986 – 384 с.
22. Судзуки, К. *Аморфные металлы* / Судзуки К., Худзимори Х., Хасимото К. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
23. Докукин, М. Е. *Влияние термообработки на необратимые изменения свойств аморфных магнитных металлических сплавов: дис. ... кан. физ. - мат. наук* / Докунин М.Е. – М.: Моск. гос. ун-т им. МВ Ломоносова, Физ. фак., 2004. – 165 с.
24. Gaskell, P. H. A new structural model for transition metal–metalloid glasses / Gaskell P. H. // *Nature*. – 1978. – Т. 276. – №. 5687. – С. 484-485.
25. Ran, F. Y. *Analyses of Surface and Interfacial Layers in Polycrystalline Cu<sub>2</sub>O Thin-Film Transistors* / F.Y. Ran, M. Taniguti, H. Hosono // *Journal of Display Technology*. – 2015. – Т. 11. – №. 9. – С. 720-724.
26. Большаков, В. И. и др. *Происхождение дислокаций и кластерная модель жидкости* / В.И. Большаков, Г.М. Воробьев // *Металознавство та термічна обробка металів*. – 2008. – №. 3. – С. 5-10.
27. Большаков, В. И. *Мозаичность кристаллов и кластерная модель жидкости* / В.И. Большаков, Г.М. Воробьев // *Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия: Инновационные технологии жизненного цикла объектов жилищно-гражданского, промышленного и транспортного назначения*. – 2008. – №. 47. – С. 94-98.
28. Бетехтин, В. И. *Влияние одноосного растяжения на геометрические параметры рельефа поверхности аморфного сплава Fe<sub>77</sub>Ni<sub>1</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub>* / В.И. Бетехтин, П.Н. Бутенко, В.Л. Гиляров и др. // *Письма в ЖТФ*. – 2002. – Т. 28. – №. 1. – С. 60-66.
29. Лозовик, Ю. Е. *Образование и рост углеродных наноструктур—фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов* / Лозовик Ю. Е., Попов А. М. // *Успехи физических наук*. – 1997. – Т. 167. – №. 7. – С. 751-774.

30. Лучкин, В. С. Структурные признаки наследственности жидких чугунов и сталей / В.С. Лучкин, Л.Г. Тубольцев, Н.И. Падун и др. // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.* – 2008 – С. 126-137
31. Бондарев, В.Г. Моделирование случайной упаковки системы сферических частиц в пространстве  $R^2$  / В.Г. Бондарев, Л.В. Мигаль // *Компьютерные технологии в науке, производстве, социальных и экономических процессах: материалы IV междунар. науч.-практ. конф., Новочеркасск, 14 нояб. 2003 г. Южно-Рос. гос. техн. ун-т.* – Ч.2. – 2003. – С. 7-8.
32. Дик, И. Г. Моделирование случайной упаковки шаров / Дик И. Г., Дьяченко Е. Н., Миньков Л. Л // *Физическая мезомеханика.* – 2006. – Т. 9. – №. 4. – С. 63-70.
33. Бондарева, Т.П. Моделирование плотноупакованных систем сферических частиц в пространствах различной размерности / Т.П. Бондарева, В.Г. Бондарев, Л.В. Мигаль ; НИУ БелГУ // *Физико-математическое моделирование систем : материалы междунар. семинара, Воронеж, 30 нояб.-1 дек. 2012 г. РАН, Воронеж. гос. техн. ун-т, Ин-т проблем хим. физики РАН.* – 2012. – Ч.1. – С. 22-28
34. Абросимова, Г. Е. Эволюция структуры аморфных сплавов / Абросимова Г.Е. // *Успехи физических наук.* – 2011. – Т. 181. – №. 12. – С. 1265-1281.
35. Xia, Q. A review of process advancement of novel metal spinning / Q. Xia, G. Xiao, H. Long et al. // *International Journal of Machine Tools and Manufacture.* – 2014. – Т. 85. – С. 100-121.
36. Rasoli, M. A. Influence of ultrasonic vibrations on tube spinning process / M.A. Rasoli, A. Abdullah, M. Farzin et al. // *Journal of Materials Processing Technology.* – 2012. – Т. 212. – №. 6. – С. 1443-1452.
37. Shelyakov, A. V. Forming the two-way shape memory effect in TiNiCu alloy via melt spinning / A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, A.P. Menushenkov et al. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2015. – Т. 79. – №. 9. – С. 1134-1140.

38. Бурков, А. Т. Термоэлектрические свойства лент  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученных методом спиннингования расплава / А.Т. Бурков, С.В. Новиков, Х. Танг, Я. Ян // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51. – №. 8. – С. 1068.
39. Семин, А. П. Влияние параметров спиннингования и химического состава на механические свойства аморфного сплава Fe-Ni-P / А.П. Семин, А.М. Глезер, В.В Коваленко и др. // СВЕДЕНИЯ О РУКОВОДИТЕЛЯХ АВТОРСКИХ КОЛЛЕКТИВОВ. – 2003. – С. 98.
40. Исаенкова, М. Г. Особенности нанокристаллизации при отжиге аморфных лент из сплава  $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{V}_{10}\text{Si}_2$  / М.Г. Исаенкова, Ю.А. Перлович, В.А. Фесенко // Материаловедение. – 2008. – №. 12. – С. 19-27.
41. Акбашева, А. Н. Структура и термомеханические свойства быстрозакаленных лент сплава  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$  с различной долей кристаллической фазы, полученных отжигом электрическим током / Акбашева, А.Н., Иржак А.В., Истомин-Кастровский В.В. и др.// Радиотехника и электроника. – 2017. – Т. 62. – №. 9. – С. 925-933.
42. Федоров, В. А. Кристаллизация аморфного металлического сплава  $\text{Co}_{75,4}\text{Fe}_{3,5}\text{Cr}_{3,3}\text{Si}_{17,8}$  под влиянием термической обработки / В.А. Федоров, И.В. Ушаков, И.Е. Пермякова и др.// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – №. 1. – С. 108-112.
43. Васильев, А. Н. Ферромагнетики с памятью формы / А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги и др. // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173. – №. 6. – С. 577-608.
44. Гуляев, А.П. Металловедение: учебник для вузов / А.П. Гуляев. – 6-е изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
45. Дильмиева, Э.Т. Структура и магнитокалорические свойства сплавов Гейслера семейств Ni-Mn-Z (Z = Ga, Sn, In) и соединения MnAs в сильных магнитных полях: дис. ... кан. физ. - мат. наук / Дильмиева Э.Т. – Москва, 2018. – 180 с.



46. Курдюмов, Г. В. Бездиффузионные (мартенситные) превращения в сплавах / Курдюмов Г. В. // ЖТФ. – 1948. – Т. 18. – №. 8. – С. 999-1025
47. Лободюк, В. А. Изотермическое мартенситное превращение / Лободюк В. А., Эстрин Э. И. // Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175. – №. 7. – С. 745-765.
48. Билби, Б. А. Мартенситные превращения / Билби Б. А., Христиан И. В. // Успехи физических наук. – 1960. – Т. LXX. – №. 3. – С. 515-564.
49. Christian, J.W. The theory of transformations in Metals and alloys / J.W. Christian. – Oxford: Pergamon Press, 1965. – 113 p.
50. Гречишкин, Р. М. Магнитные свойства и доменная структура сплавов Гейслера / Гречишкин Р. М., Иванова А. И., Барабанова Е. В. – Тверь: Тверской государственный университет, 2016. – 76 с.
51. Гречишкин, Р. М. Доменная структура ферромагнитных сплавов Гейслера и редкоземельных интерметаллических соединений в области магнитных фазовых переходов: дис. ... док. физ. - мат. наук / Гречишкин Р. М. – Твер. гос. ун-т, 2016. – 234 с.
52. Хунджуа, А.Г. Эффект памяти формы и сверхупругость / А.Г. Хунджуа. – М.: Физический факультет МГУ, 2010. – 32 с.
53. Belyaev, S. P. Amorphous–crystalline  $Ti_2NiCu$  alloy rapidly quenched ribbons annealed by DSC and electric pulses / S.P. Belyaev, N.N. Resnina, A.V. Irzhak et al. // Journal of alloys and compounds. – 2014. – Т. 586. – С. S222-S224.
54. Ding, S. In situ, high-resolution evidence for iron-coupled mobilization of phosphorus in sediments / Shiming Ding, Yan Wang, Dan Wang et al. // Scientific reports. – 2016. – Т. 6. – №. 1. – С. 1-11.
55. Zhou, N. Effect of  $Ni_4Ti_3$  precipitation on martensitic transformation in Ti-Ni / N. Zhou, C. Shen, M.F.X. Wagner et al. // Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – № 20. – P. 6685–6694.
56. Сурикова Н.С. Закономерности и механизмы пластической деформации и структурно-фазовых превращений в монокристаллах сплавов  $TiNi(Fe, Mo)$  и  $TiNi(Fe)$ : дис. ... док. физ. - мат. наук / Н.С. Сурикова. – Томск, 2011. – 343 с.

57. Yuan, B. Elastocaloric effect in bamboo-grained  $\text{Cu}_{71.1}\text{Al}_{17.2}\text{Mn}_{11.7}$  microwires / B. Yuan, S. Zhong, M. Qian et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – T. 850. – C. 156612.
58. Ari-Gur, P. X-ray studies of nanostructured  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$  shape memory alloy / P. Ari-Gur, A.S.B. Madiligama, S.G. Watza et al. // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – T. 586. – C. S469-S471.
59. Irzhak, A. V. The shape memory effect in nanoscale composites based on  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$  alloy / A.V. Irzhak, N.Y. Tabachkova, D.A. Dikan et al. // 2016 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO). – IEEE, 2016. – C. 105-108.
60. Kuchin, D. S. High-Speed Composite Microactuator Based on  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$  Alloy with Shape Memory Effect / D.S. Kuchin, P.V. Lega, A.P. Orlov et al. // *Physics of the Solid State*. – 2018. – T. 60. – №. 6. – C. 1163-1167.
61. Bhale, P. Inhomogeneity and Anisotropy in Nanostructured Melt-Spun  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$  Shape-Memory Ribbons / P. Bhale, P. Ari-Gur, V. Koledov et al. // *Materials*. – 2020. – T. 13. – №. 20. – C. 4606.
62. Shelyakov, A. V. Structure and functional properties of rapidly quenched  $\text{TiNiCu}$  alloys with high copper contents / A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, K.A. Borodako et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2021. – T. 1758. – №. 1. – C. 012036.
63. Maletkina, T. Effects of temperature and deformation on the shape-memory behavior of  $\text{TiNi}$ -Based alloys / Maletkina T., Gyunter V.E. // *Physics of metals and metallography*. – 1997. – T. 84. – №. 3. – C. 288-292.
64. Pushin, V. G. Structural and phase transformations in quasi-binary  $\text{TiNi-TiCu}$  alloys rapidly quenched from the melt: I. High-copper amorphous alloys / Pushin V. G., Volkova S. B., Matveeva N. M. // *Physics of metals and metallography*. – 1997. – T. 83. – №. 3. – C. 275-282.
65. Pushin, V. G. Structural and phase transformations in quasi-binary  $\text{TiNi-TiCu}$  alloys rapidly quenched from the melt: II. Alloys with mixed amorphous-crystalline

structure / Pushin V. G., Volkova S. V., Matveeva N. M. // *Physics of metals and metallography*. – 1997. – T. 83. – №. 3. – C. 283-288.

66. Liu, Y. Mechanical and thermomechanical properties of a  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  melt spun ribbon / Liu Y. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – T. 354. – №. 1-2. – C. 286-291.

67. Zhang, X. M. Role of external applied stress on the two-way shape memory effect / Zhang X. M., Fernandez J., Guilemany J. M. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – T. 438. – C. 431-435.

68. Santamarta R., Schryvers D. Twinned bcc spherical particles in a partially crystallized  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  melt-spun ribbon // *Intermetallics*. – 2004. – T. 12. – №. 3. – C. 341-348.

69. Xie, Z. L. Microstructure and texture development in  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  melt-spun ribbon / Xie Z. L., Cheng G. P., Liu Y. // *Acta materialia*. – 2007. – T. 55. – №. 1. – C. 361-369.

70. Belyaev, S. P. The structure and functional properties of  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$  alloy rapidly quenched ribbons with different fractions of crystalline phase / P. Belyaev, V.V. Istomin-Kastrovskiy, V.V. Koledov et al. // *Physics Procedia*. – 2010. – T. 10. – C. 39-43.

71. Razov, A. I. Application of titanium nickelide-based alloys in engineering / Razov A. I. // *Physics of Metals and Metallography*. – 2004. – T. 97. – №. 1. – C. S97.

72. Bellouard, Y. Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective / Bellouard Y. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – T. 481. – C. 582-589.

73. Jani, J. M. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities / J.M. Jani, M. Leary, A. Subic et al. // *Materials & Design (1980-2015)*. – 2014. – T. 56. – C. 1078-1113.

74. Otsuka, K. Recent developments in the research of shape memory alloys / Otsuka K., Ren X. // *Intermetallics*. – 1999. – T. 7. – №. 5. – C. 511-528.

75. Potapov, P. L. Effect of Hf on the structure of Ni-Ti martensitic alloys / P.L. Potapov, A.V. Shelyakov, A.A. Gulyaev et al. // *Materials Letters*. – 1997. – T. 32. – №. 4. – C. 247-250.
75. Kuntsevich, T. E. Structure and physicomechanical properties of melt-spun TiNi-based alloys / Kuntsevich T. E., Pushin V. G. // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2010. – T. 2010. – №. 4. – C. 316-322.
77. Chang, S. H. Shape memory characteristics of as-spun and annealed Ti<sub>51</sub>Ni<sub>49</sub> crystalline ribbons / Chang S. H., Wu S. K., Wu L. M. // *Intermetallics*. – 2010. – T. 18. – №. 5. – C. 965-971.
78. Shelyakov, A. V. Rapidly quenched TiNi-based shape memory alloys / Shelyakov A. V., Matveeva N. M., Larin S. G. // *International Symposium on Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Industrial Applications as held at the 38-th Annual Conference of Metallurgists of CIM*. – 1999. – C. 295-303.
70. Schlossmacher, P. Microstructure and properties of crystallized melt-spun Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> ribbons after current-driven thermal cycling / P. Schlossmacher, H. Rösner, A.V. Shelyakov et al. // *Le Journal de Physique IV*. – 2001. – T. 11. – C. 333-338.
80. Shelyakov, A. V. Nanostructured thin ribbons of a shape memory TiNiCu alloy / A.V. Shelyakov, N.N. Sitnikov, A.P. Menushenkov et al. // *Thin Solid Films*. – 2011. – T. 519. – №. 15. – C. 5314-5317.
81. Pushin, V. G. Structure and mechanical properties of shape-memory alloys of the Ti–Ni–Cu system / Pushin V. G., Kuranova N. N., Pushin A. V. // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2016. – T. 57. – №. 11. – C. 739-745.
82. Sitnikov, N. N. Effect of copper content on the structure and phase transformations in melt-spun TiNi–TiCu alloys / N.N. Sitnikov, A.V. Shelyakov, I.A. Khabibullina et al., // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2018. – T. 9. – №. 2. – C. 279-285.
83. Zenzie, H. H. Evaluation of cooling methods for laser dermatology / H.H. Zenzie, G.B. Altshuler, M.Z Smirnov et al. // *Lasers in Surgery and Medicine: The Official*

Journal of the American Society for Laser Medicine and Surgery. – 2000. – T. 26. – №. 2. – C. 130-144.

84. Sato, D. Review of photovoltaic module cooling methods and performance evaluation of the radiative cooling method / Sato D., Yamada N. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – T. 104. – C. 151-166.

85. Skrzypczak, P. Cooling system of HP LED with a Peltier module–laboratory equipment / Skrzypczak P., Domke K. // Przegląd Elektrotechniczny. – 2010. – T. 86. – №. 10. – C. 245-246.

86. Favero, I. Optical cooling of a micromirror of wavelength size / I. Favero, C. Metzger, S. Camerer et al. // Applied Physics Letters. – 2007. – T. 90. – №. 10. – C. 104101.

87. Xiao, R. Effects of cooling-recovery venting on the performance of cryo-compressed hydrogen storage for automotive applications / R Xiao, G Tian, Y Hou et al. // Applied Energy. – 2020. – T. 269. – C. 115143.

88. Mischenko, A. S. Giant electrocaloric effect in thin-film  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  / A.S. Mischenko, Q. Zhang, J.F. Scott et al. // Science. – 2006. – T. 311. – №. 5765. – C. 1270-1271.

89. Tishin, A. M. The magnetocaloric effect and its applications. / Tishin A. M., Spichkin Y. I. – CRC Press, 2016. – 486 p.

90. Yuce ,S. Barocaloric effect in the magnetocaloric prototype  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  / S. Yuce, M. Barrio, B. Emre et al. // Applied Physics Letters. – 2012. – T. 101. – №. 7. – C. 071906.

91. Tušek J. et al. The elastocaloric effect: a way to cool efficiently //Advanced Energy Materials. – 2015. – T. 5. – №. 13. – C. 1500361.

92. Gough, J. A. description of a property of caoutchouc on indian rubber; with some reflections on the case of the elasticity of this substance / Gough J. A. // Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester. – 1805. – T. 1. – C. 288-295.

93. Joule, J. P. On some thermo-dynamic properties of solids / Joule J. P. // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London.* – 1859. – Т. 149. – С. 91-131.
94. Thomson, W. On the thermoelastic and thermomagnetic properties of matter, Part I / Thomson W., Kelvin M.A. // *Quart. J. Math.*– 1855.
95. Thomson, W. On the thermoelastic, thermomagnetic, and pyroelectric properties of matter, Part II / Thomson W., Kelvin M.A // *Lond. Edinb. Dublin Phil. Mag. J. Sci.* – 1878. – Т. 5. – №. 28. – С. 4-27.
96. Каманцев А. П. Фазовые переходы и магнитокалорический эффект в Gd, соединениях на основе Mn и сплавах FeRh в сильных магнитных полях: дис. ... кан. физ. - мат. наук / А.П. Каманцев. – Челябинск, 2021. – 145 с.
97. Aprea, C. The employment of caloric-effect materials for solid-state heat pumping / C. Aprea, A. Greco, A. Maiorino et al. // *International Journal of Refrigeration.* – 2020. – Т. 109. – С. 1-11
98. Nikitin, S. A. Giant elastocaloric effect in FeRh alloy / SA Nikitin, G Myalikgulyev, MP Annaorazov et al. // *Physics Letters A.* – 1992. – Т. 171. – №. 3-4. – С. 234-236.
99. Karaca, H. E. Magnetic field and stress induced martensite reorientation in NiMnGa ferromagnetic shape memory alloy single crystals / H.E. Karaca, I. Karaman, B. Basaran et al. // *Acta materialia.* – 2006. – Т. 54. – №. 1. – С. 233-245.
100. Bonnot, E. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys/ E. Bonnot, R. Romero, L. Mañosa et al. // *Physical review letters.* – 2008. – Т. 100. – №. 12. – С. 125901.
101. Mañosa, L. Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys / L. Mañosa, S. Jarque-Farnos, E. Vives et al. // *Applied Physics Letters.* – 2013. – Т. 103. – №. 21. – С. 211904.
102. de Medeiros, Jr L. G. Barocaloric and magnetocaloric effects in  $\text{La}(\text{Fe}_{0.8}\text{Si}_{0.11})_{13}$  / de Medeiros Jr L. G., de Oliveira N. A., Troper A. // *Journal of Applied Physics.* – 2008. – Т. 103. – №. 11. – С. 113909.

103. Mañosa, L. Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La–Fe–Si–Co compound / L. Mañosa, D. Gonzalez-Alonso, A. Planes et al. // *Nature communications*. – 2011. – T. 2. – №. 1. – C. 1-5.
104. de Oliveira, N. A. Magnetocaloric effect under applied pressure and the barocaloric effect in the compounds RCo<sub>2</sub> (R= Er, Ho and Dy) / de Oliveira N. A. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – T. 20. – №. 17. – C. 175209.
105. de Medeiros, Jr L. G. Giant magnetocaloric and barocaloric effects in Mn(As<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>) / de Medeiros Jr L. G., De Oliveira N. A., Troper A. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – T. 501. – №. 2. – C. 177-182.
106. Mañosa, L. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy / L. Mañosa, D. González-Alonso, A. Planes et al. // *Nature materials*. – 2010. – T. 9. – №. 6. – C. 478-481.
107. Szymczak, R. Cooling by adiabatic pressure application in La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> magnetocaloric effect material / R Szymczak, R Kolano, A Kolano-Burian et al.// *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2010. – T. 322. – №. 9-12. – C. 1589-1591.
108. Kartashev, A. V. Thermal properties, magneto- and barocaloric effects in La<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> single crystal / AV Kartashev, EA Mikhaleva, MV Gorev et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – T. 113. – №. 7. – C. 073901.
109. Soto-Parra, D. E. Stress-and magnetic field-induced entropy changes in Fe-doped Ni–Mn–Ga shape-memory alloys / D.E. Soto-Parra, E. Vives, D. González-Alonso et al. // *Applied Physics Letters*. – 2010. – T. 96. – №. 7. – C. 071912.
110. Castillo-Villa, P. O. Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25-x</sub>Ga<sub>25</sub>Co<sub>x</sub> magnetic shape memory alloy / P.O. Castillo-Villa, D.E. Soto-Parra, J.A. Matutes-Aquino et al. // *Physical Review B*. – 2011. – T. 83. – №. 17. – C. 174109.
111. Bechtold, C. High cyclic stability of the elastocaloric effect in sputtered TiNiCu shape memory films / C Bechtold, C Chluba, R Lima de Miranda et al. // *Applied Physics Letters*. – 2012. – T. 101. – №. 9. – C. 091903.

112. Cui, J. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large  $\Delta T$  using NiTi wires / J. Cui, Y. Wu, J. Muehlbauer et al. // *Applied Physics Letters*. – 2012. – T. 101. – №. 7. – C. 073904.
113. Ossmer, H. Elastocaloric cooling using shape memory alloy films / H Ossmer, C Chluba, B Krevet et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2013. – T. 476. – №. 1. – C. 012138.
114. Zou, J. D. Magnetocaloric and barocaloric effects in a  $Gd_5Si_2Ge_2$  compound / Zou J. D. // *Chinese Physics B*. – 2012. – T. 21. – №. 3. – C. 037503.
115. Castillo-Villa, P. O. Elastocaloric and magnetocaloric effects in Ni-Mn-Sn (Cu) shape-memory alloy / PO Castillo-Villa, L Mañosa, A Planes et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – T. 113. – №. 5. – C. 053506.
116. Xiao, F. Significant elastocaloric effect in a Fe-31.2 Pd (at.%) single crystal / Xiao F., Fukuda T., Kakeshita T. // *Applied Physics Letters*. – 2013. – T. 102. – №. 16. – C. 161914.
117. Vopson, M. M. The multicaloric effect in multiferroic materials / Vopson M. M. // *Solid State Communications*. – 2012. – T. 152. – №. 23. – C. 2067-2070.
118. Mushnikov, N. V. Magnetic phase transitions and magnetocaloric effect in layered intermetallic  $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$  compound / NV Mushnikov, EG Gerasimov, PB Terentev et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – T. 440. – C. 89-92.
119. Gamzatov, A. G. Magnetocaloric effect in  $La_{1-x}K_xMnO_3$  ( $x= 0.11, 0.13, 0.15$ ) composite structures in magnetic fields up to 80 kOe / Gamzatov A. G., Aliev A. M., Kaul A. R. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – T. 710. – C. 292-296.
120. Aliev, A. M. Reversible magnetocaloric effect in materials with first order phase transitions in cyclic magnetic fields:  $Fe_{48}Rh_{52}$  and  $Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  / AM Aliev, AB Batdalov, LN Khanov et al. // *Applied Physics Letters*. – 2016. – T. 109. – №. 20. – C. 202407.



121. Aliev, A. M. Magnetocaloric effect in some magnetic materials in alternating magnetic fields up to 22 Hz / AM Aliev, AB Batdalov, LN Khanov et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Т. 676. – С. 601-605.
122. Gamzatov, A. G. Specific heat and magnetocaloric effect of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$  manganites / AG Gamzatov, AM Aliev, AB Batdalov et al. // *Journal of Materials Science*. – 2014. – Т. 49. – №. 1. – С. 294-299.
123. Kamantsev, A. Thermomagnetic and magnetocaloric properties of metamagnetic Ni-Mn-In-Co Heusler alloy in magnetic fields up to 140 kOe / A Kamantsev, V Koledov, E Dilmieva et al. // *EPJ Web of Conferences*. – EDP Sciences, 2014. – Т. 75. – С. 04008.
124. Маширов, А. В. Исследование мультифункционального сплава Гейслера  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$  с помощью экстракционного магнитного калориметра / АВ Маширов, АП Каманцев, ЕТ Дильмиева и др. // *Журнал радиоэлектроники*. – 2014. – №. 12. – С. 9-9.
125. Fayzullin, R.R Direct and Inverse Magnetocaloric Effect in  $\text{Ni}_{1.81}\text{Mn}_{1.64}\text{In}_{0.55}$  Multifunctional Heusler Alloy / RR Fayzullin, AV Mashirov, VD Buchelnikov et al. // *Solid State Phenomena*. – Trans Tech Publications Ltd, 2015. – Т. 233. – С. 183-186.
126. Fayzullin, R. Phase transformations and magnetocaloric effect in Ni-Mn-(Co)-In Heusler alloys / R Fayzullin, V Buchelnikov, A Mashirov et al. // *Physics Procedia*. – 2015. – Т. 75. – С. 1259-1264.
127. Kamantsev, A. P. Magnetocaloric effect of gadolinium at adiabatic and quasi-isothermal conditions in high magnetic fields / AP Kamantsev, VV Koledov, AV Mashirov et al. // *Solid State Phenomena*. – Trans Tech Publications Ltd, 2015. – Т. 233. – С. 216-219.
128. Kamantsev, A. P. Magnetocaloric and thermomagnetic properties of  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  Heusler alloy in high magnetic fields up to 140 kOe / AP Kamantsev, VV Koledov, AV Mashirov et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – Т. 117. – №. 16. – С. 163903.

129. Kamantsev, A. P. Properties of metamagnetic alloy  $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$  in high magnetic fields / AP Kamantsev, VV Koledov, AV Mashirov et al. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2015. – T. 79. – №. 9. – C. 1086-1088.
130. Ossmer, H. Local evolution of the elastocaloric effect in TiNi-based films / H Ossmer, C Chluba, M Gueltig et al. // *Shape Memory and Superelasticity.* – 2015. – T. 1. – №. 2. – C. 142-152.
131. Lu, B. Elastocaloric effect and superelastic stability in Ni–Mn–In–Co polycrystalline Heusler alloys: hysteresis and strain-rate effects / Lu B., Liu J. // *Scientific Reports.* – 2017. – T. 7. – №. 1. – C. 1-11.
132. Wójcik, A. Transformation behavior and inverse caloric effects in magnetic shape memory  $\text{Ni}_{44-x}\text{Cu}_x\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  ribbons / A Wójcik, W Maziarz, MJ Szczerba et al. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2017. – T. 721. – C. 172-181.
133. Shen, A. Elastocaloric effect in a  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$  single crystal / A Shen, D Zhao, W Sun et al. // *Scripta Materialia.* – 2017. – T. 127. – C. 1-5.
134. Liang, X. Elastocaloric effect induced by the rubber-like behavior of nanocrystalline wires of a Ti-50.8 Ni (at.%) alloy / X Liang, F Xiao, M Jin et al. // *Scripta Materialia.* – 2017. – T. 134. – C. 42-46. (повтор, 1.3.1., 8.)
135. Wang, F. Multicaloric effects in  $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  thin films with  $90^\circ$  domain structure / F Wang, B Li, Y Ou et al. // *EPL (Europhysics Letters).* – 2017. – T. 118. – №. 1. – C. 17005.
136. Chauhan, A. A review and analysis of the elasto-caloric effect for solid-state refrigeration devices: Challenges and opportunities / A Chauhan, S Patel, R Vaish et al. // *MRS Energy & Sustainability.* – 2015. – T. 2.
137. Li, Y. An 8 K elastocaloric temperature change induced by 1.3% transformation strain in  $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{45-x}\text{Sn}_{11}\text{Cu}_x$  alloys / Y Li, W Sun, D Zhao et al. // *Scripta Materialia.* – 2017. – T. 130. – C. 278-282.
138. Schmidt, M. Elastocaloric cooling processes: The influence of material strain and strain rate on efficiency and temperature span / Schmidt M., Schütze A., Seelecke S. // *APL Materials.* – 2016. – T. 4. – №. 6. – C. 064107.

139. Ossmer, H. TiNi-based films for elastocaloric microcooling—Fatigue life and device performance / H Ossmer, C Chluba, S Kauffmann-Weiss et al. // *APL Materials*. – 2016. – T. 4. – №. 6. – C. 064102.
140. Engelbrecht, K. Effects of surface finish and mechanical training on Ni-Ti sheets for elastocaloric cooling / K Engelbrecht, J Tušek, S Sanna et al. // *APL materials*. – 2016. – T. 4. – №. 6. – C. 064110.
141. Li, Y. Giant and reversible room-temperature elastocaloric effect in a single-crystalline Ni-Fe-Ga magnetic shape memory alloy / Li Y., Zhao D., Liu J. // *Scientific reports*. – 2016. – T. 6. – №. 1. – C. 1-11.
142. Schmidt, M. Experimental methods for investigation of shape memory based elastocaloric cooling processes and model validation / M Schmidt, J Ullrich, A Wieczorek et al. // *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*. – 2016. – №. 111. – C. e53626.
143. Zhao, D. Giant elastocaloric effect and its irreversibility in [001]-oriented  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}\text{Co}_5$  meta-magnetic shape memory alloys / D Zhao, J Liu, Y Feng et al. // *Applied Physics Letters*. – 2017. – T. 110. – №. 2. – C. 021906.
144. Yang, Z. Large elastocaloric effect in a Ni–Co–Mn–Sn magnetic shape memory alloy / Z Yang, DY Cong, L Huang et al. // *Materials & Design*. – 2016. – T. 92. – C. 932-936.
145. Lu, B. Elastocaloric effect in  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.4}\text{In}_{13.6}\text{Co}_5$  metamagnetic shape memory alloys under mechanical cycling / B Lu, P Zhang, Y Xu et al. // *Materials Letters*. – 2015. – T. 148. – C. 110-113.
146. Schmidt, M. Scientific test setup for investigation of shape memory alloy based elastocaloric cooling processes / Schmidt M., Schütze A., Seelecke S. // *International Journal of Refrigeration*. – 2015. – T. 54. – C. 88-97.
147. He, X. M. Study of the  $\text{Ni}_{41.3}\text{Ti}_{38.7}\text{Nb}_{20}$  wide transformation hysteresis shape-memory alloy / XM He, LJ Rong, YY Li et al. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2004. – T. 35. – №. 9. – C. 2783-2788.

148. Jang, J. Transformation behavior and shape memory characteristics of thermo-mechanically treated Ti-(45-x) Ni-5Cu-xV (at%) alloys / J Jang, S Chun, E Choi et al. // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – Т. 47. – №. 10. – С. 2939-2942.
149. Kaur, N. Grain refinement of NiTi shape memory alloy thin films by W addition / Kaur N., Kaur D. // *Materials Letters*. – 2013. – Т. 91. – С. 202-205.
150. Малыгин, Г. А. Пластичность и прочность микро-и нанокристаллических материалов / Малыгин Г. А. // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49. – №. 6. – С. 961-982.
151. Малыгин, Г. А. Анализ структурных факторов, определяющих образование шейки при растяжении металлов и сплавов с ГЦК-решеткой / Малыгин Г. А. // *Физика твердого тела*. – 2005. – Т. 47. – №. 2. – С. 236-241.
152. Малыгин, Г. А. Прочность и пластичность нанокристаллических материалов и наноразмерных кристаллов / Малыгин Г. А. // *Успехи физических наук*. – 2011. – Т. 181. – №. 11. – С. 1129-1156.
153. Малыгин, Г. А. Механизм влияния размера нанокристаллов на параметры кривых псевдоупругой и термоупругой деформации сплавов с эффектом памяти формы / Малыгин Г. А. // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61. – №. 2. – С. 288-295.
154. Малыгин, Г. А. Термодинамика и кинетика упругокалорического эффекта в сплавах с памятью формы / Малыгин Г. А. // *Физика твердого тела*. – 2022. – Т. 64. – №. 2.
155. Qian, S. Elastocaloric effect in CuAlZn and CuAlMn shape memory alloys under compression / S Qian, Y Geng, Y Wang et al. // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2016. – Т. 374. – №. 2074. – С. 20150309.
156. Imran, M. Enhancing the Elastocaloric Cooling Stability of Ni-Fe-Ga Alloys via Introducing Pores / M Imran, X Zhang, M Qian et al. // *Advanced Engineering Materials*. – 2020. – Т. 22. – №. 4. – С. 1901140.

157. Xu, Y. Large and reversible elastocaloric effect in dual-phase  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  superelastic alloys / Y Xu, B Lu, W Sun et al. // *Applied Physics Letters*. – 2015. – T. 106. – №. 20. – C. 201903.
158. Li, Z. Influence of austenite ferromagnetism on the elastocaloric effect in a  $\text{Ni}_{44.9}\text{Co}_{4.9}\text{Mn}_{36.9}\text{In}_{13}$ . 3 metamagnetic shape memory alloy / Z Li, Z Li, D Li et al.// *Applied Physics Letters*. – 2019. – T. 115. – №. 8. – C. 083903.
159. Sun, W. Directional solidification and elastocaloric effect in a  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44}\text{Sn}_{11}$  magnetic shape memory alloy / W Sun, J Liu, D Zhao et al. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – T. 50. – №. 44. – C. 444001.
160. Zhang, G. Giant elastocaloric effect in a Mn-rich  $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{10}$  directionally solidified alloy / G Zhang, Z Li, J Yang et al. // *Applied Physics Letters*. – 2020. – T. 116. – №. 2. – C. 023902.
161. Shen, Y. Orientation dependent elastocaloric effect in directionally solidified Ni-Mn-Sn alloys / Y Shen, W Sun, ZY Wei et al. // *Scr. Mater.* – 2019. – T. 163. – C. 14-18.
162. Zhao, D. Giant caloric effect of low-hysteresis metamagnetic shape memory alloys with exceptional cyclic functionality / D Zhao, J Liu, X Chen et al. // *Acta Materialia*. – 2017. – T. 133. – C. 217-223.
163. Wang, J. Large room-temperature elastocaloric effect of  $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{18}\text{Ga}_{21}\text{In}_4$  alloy undergoing a magnetostructural coupling transition / J Wang, Q Yu, K Xu et al. // *Scripta Materialia*. – 2017. – T. 130. – C. 148-151.
164. Zhou, M. Elastocaloric effect and mechanical behavior for NiTi shape memory alloys / M Zhou, YS Li, C Zhang et al. // *Chinese Physics B*. – 2018. – T. 27. – №. 10. – C. 106501.
165. Tušek, J. Elastocaloric effect of Ni-Ti wire for application in a cooling device / J Tušek, K Engelbrecht, LP Mikkelsen et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – T. 117. – №. 12. – C. 124901.

166. Shen, J. J. Mechanical and elastocaloric effect of aged Ni-rich TiNi shape memory alloy under load-controlled deformation / Shen J. J., Lu N. H., Chen C. H. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2020. – Т. 788. – С. 139554.
167. Yan, H. L. Giant elastocaloric effect and exceptional mechanical properties in an all-d-metal Ni–Mn–Ti alloy: Experimental and ab-initio studies / HL Yan, LD Wang, HX Liu et al. // *Materials & Design*. – 2019. – Т. 184. – С. 108180.
168. Cong, D. Colossal elastocaloric effect in ferroelastic Ni-Mn-Ti alloys / D Cong, W Xiong, A Planes et al. // *Physical review letters*. – 2019. – Т. 122. – №. 25. – С. 255703.
169. Shelyakov, A. V. Fabrication and characterization of amorphous–crystalline TiNiCu melt-spun ribbons / AV Shelyakov, NN Sitnikov, AP Menushenkov et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Т. 577. – С. S251-S254.
170. Беляев, С. П. Структура и функциональные свойства быстрозакаленных лент сплава  $Ti_2NiCu$  с разной долей кристаллической фазы / С. П. Беляев, В. В. Истомина-Кастровский, В. В. Коледов и др. // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2011. – Т. 75. – №. 8. – С. 1138-1142.
171. Irzhak, A. V. Actuators based on composite material with shape-memory effect / AV Irzhak, DI Zakharov, VS Kalashnikov et al. // *Journal of Communications Technology and Electronics*. – 2010. – Т. 55. – №. 7. – С. 818-830.
172. Belyaev, S. P. Amorphous–crystalline  $Ti_2NiCu$  alloy rapidly quenched ribbons annealed by DSC and electric pulses / SP Belyaev, NN Resnina, AV Irzhak et al. // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – Т. 586. – С. S222-S224.
173. Maier, L. M. Active magnetocaloric heat pipes provide enhanced specific power of caloric refrigeration / LM Maier, P Corhan, A Barcza et al. // *Communications Physics*. – 2020. – Т. 3. – №. 1. – С. 1-6.
174. Kitanovski, A. Magnetocaloric energy conversion / A Kitanovski, J Tušek, U Tomc et al. – Springer International Pu, 2016. – 456 p.

175. Monfared, B. Simulation of solid-state magnetocaloric refrigeration systems with Peltier elements as thermal diodes / Monfared B. // International Journal of Refrigeration. – 2017. – Т. 74. – С. 324-332.
176. Ландау, Л. Д. Теория упругости / Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. – М.: Физматлит, 2003. – 264 с.
177. Изюмов, Ю. А. Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1984. – 248 с.
178. Bumke, L. Cu-rich  $\text{Ti}_{52.8}\text{Ni}_{22.2}\text{Cu}_{22.5}\text{Co}_{2.5}$  shape memory alloy films with ultra-low fatigue for elastocaloric applications / L Bumke, C Zamponi, J Jetter et al. // Journal of Applied Physics. – 2020. – Т. 127. – №. 22. – С. 225105.
179. Ландау, Л.Д. Статистическая физика. Часть 1. / Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.– М.: Физматлит, 2002. – 616 с.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$\alpha$  – коэффициент теплового расширения

$\gamma$  – показатель адиабаты

$\varepsilon$  – одноосная деформация образца

$\lambda$  – скрытая теплота фазового перехода

$\nu$  – количество вещества

$\rho$  – плотность материала

$\sigma$  – Воздействующее на образец механическое напряжение

$a, b$  – постоянные Ван-дер-Ваальса

$a, b, c$  – комбинация линейных модулей упругости второго, третьего и четвертого порядков

$a_0$  – независимый от температуры модуль упругости второго порядка

$A$  – линейный температурный коэффициент второго порядка

$A_s, A_f$  – температуры начала и окончания обратного мартенситного перехода соответственно

$c$  – удельная теплоемкость образца

$C$  – теплоемкость образца

$C_V$  – теплоемкость при постоянном объеме

$E$  – модуль Юнга

$f$  – частота циклов растяжения-сжатия образца при периодическом воздействии механическим напряжением

$F$  – свободная энергия Гельмгольца

$F_{ид}$  – свободная энергия Гельмгольца идеального газа

$i$  – число степеней свободы

$J$  – электрическая плотность тока

$K$  – всесторонний модуль сжатия

$L$  – длина образца

$\Delta L$  – абсолютное изменение длины образца



$m$  – масса образца

$M_s, M_f$  – температуры начала и конца прямого мартенситного перехода соответственно

$p$  – давление газа

$R = 8,31$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная

$S$  – энтропия газа

$S_{ид}$  – энтропия идеального газа

$\Delta S$  – изменение энтропии

$t$  – текущее время проведения эксперимента

$T$  – текущая температура образца

$T_c$  – температура фазового перехода

$T_0$  – начальная температура образца

$\Delta T$  – изменение температуры образца, эластокалорический эффект

$\Delta T_{теор}$  – рассчитанный из выражения эластокалорический эффект

$\Delta T_{эксп}$  – экспериментально измеренный эластокалорический эффект

$U$  – внутренняя энергия газа

$V$  – текущий объем газа

$V_0$  – начальный объем газа

$W$  – удельная мощность рабочего тела/образца с ЭКЭ

АЦП – аналого-цифровой преобразователь

БКЭ – барокалорический эффект

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

КЭ – калорический эффект

МКЭ – магнитокалорический эффект

МП – мартенситное превращение

ТЭС – тепловой эластокалорический сепаратор

ФП – фазовый переход

ЭКЭ – эластокалорический эффект

ЭПФ – эффект памяти формы

## Благодарности

В первую очередь хочу поблагодарить за помощь, содействие, своевременные наставления и консультации своего научного руководителя – Коледова В.В. и заведующего Лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН Шаврова В.Г., выступающего в роли научного консультанта к диссертационной работе. Хочется поблагодарить весь коллектив Лаборатории, в особенности Каманцева А.П., Кузнецова Д.Д., Карпухина Д.А, Маширова А.В., Быбик М.С. за их неоценимую помощь и поддержку. Отдельное спасибо хочу сказать Антонову Р.А., Кучину Д.С. и Тулайковой А.А. за совместную работу, обсуждение новых идей и их реализацию.

Очень благодарен Сердобольской О.Ю., которая, еще когда я был студентом 4-го, познакомила меня с сотрудниками ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, где я работаю до настоящего момента.

Крайне признателен научному коллективу с ЧелГУ за сотрудничество, порой почти круглосуточное содействие в научных вопросах, а также совместном поиске и разработке подхода к решению научных проблем. Хотелось бы выделить: Таскаева С.В., Бучельникова В.Д., Бычкова И.В., Соколовского В.В., Загребина М.А. и Матюнину М.В. Большое спасибо физикам с ДонФТИ им. А.А. Галкина, в частности, Метлову Л.С., Пойманову В.Д., Головчану А.В., Тарасенко А.С. за консультации и нестандартные подходы к пониманию и решению задач.

Благодарю сотрудников СпбГУ Реснину Н.Н и Беляева С.П. за обсуждения и лаконичные понятные, но, при этом, содержательные объяснения. Очень признателен сотруднику НИЯУ МИФИ Шелякову А.В. за консультации и огромную помощь в предоставлении технической возможности достижения передовых результатов в экспериментальных исследованиях.

Большое спасибо сотрудникам физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова кафедры молекулярных процессов и экстремальных состояний вещества Знаменскую И.А., Кули-Заде Т.А. и их выпускника магистратуры Федотова С.Ю. за совместную плодотворную работу и достигнутый результат.

Я также хочу поблагодарить за поддержку и ценные рекомендации своих друзей: Дробосюка М.О., Дижуря С.Е., Папроцкого С.К., Хвальковского Н.А., Семенова Д.С., Чурилова Г.А. и всех, кто был неравнодушен к моим научным интересам и начинаниям.

Завершая, от всей души благодарю моих родственников и самых близких мне людей за бесконечное терпение и постоянную поддержку в течение многих лет работы над созданием диссертации.