

Rekonstrukce Landauovské energie feroelastického chování slitiny Ni-Fe-Ga(Co)

Kristýna Zoubková^{1,2}, Petr Sedlák^{1,2}, Hanuš Seiner^{1,2}, Elena Villa³, Masaki Tahara⁴, Hideki Hosoda⁴, Volodymyr Chernenko⁴

¹Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT, Praha

²Ústav termomechaniky, AVČR, Praha

³Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy, NRC, Lecco, Italy

⁴Institute of Innovative Research, TIT, Yokohama, Japan
Kristyna.Zoubkova@fjfi.cvut.cz

Abstrakt

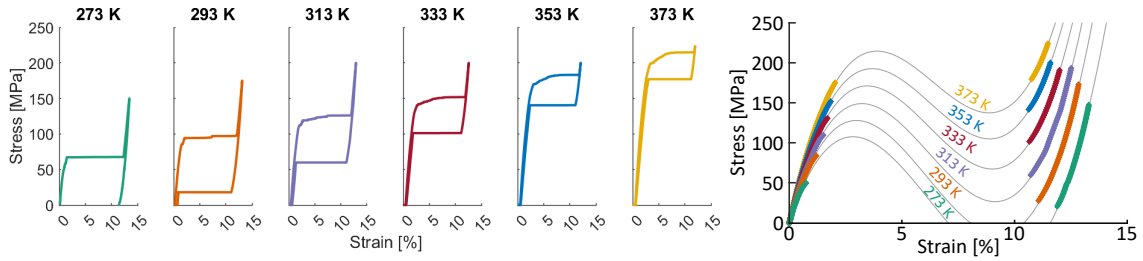
Tento příspěvek popisuje sestavení energetické funkce popisující chování feromagnetické slitiny s tvarovou pamětí Ni-Fe-Ga(Co) v rámci Landauovy teorie. Monokrystalický vzorek byl podroben tahové zkoušce a rezonanční ultrazvukové spektroskopii v širokém intervalu teplot. Z naměřených křivek závislosti napětí na deformaci byly odvozeny konstanty Landauovské volné energie 4. řádu. Tato energie věrně zachycuje klíčové vlastnosti slitiny, jako je například existence kritického bodu nebo vývoj Youngova modulu s teplotou.

Klíčová slova: Feroelastické materiály; Nelineární elastické chování; Helmholtzova volná energie; Landauova teorie fázových přechodů.

Úvod

Feroelastické materiály představují alternativu ke známějším feromagnetickým nebo feroelektrickým materiálům. Při teplotách vyšších než teplota feroelastického přechodu T_0 se nacházejí ve vysoce symetrické fázi zvané austenit, která vykazuje nulový parametr uspořádání. Při schlazení pod teplotu přechodu T_0 transformuje materiál do fáze martenzitu s nižší symetrií, přičemž právě transformační deformace krystalové mřížky ε představuje parametr uspořádání (podobně jako magnetizace pro feromagnetika a elektrická polarizace pro feroelektrika) [1].

Prudká vratná změna deformace objevující se v materiálu při pevně dané teplotě předurčuje feroelastika k použití v oboru senzorů, aktuátorů nebo obecně komponentů reagujících na vnější podněty jako jsou například mikromanipulátory nebo mikropumpy. Nehledě na konkrétní aplikaci je vždy výhodné mít k dispozici důkladný popis mechanického chování materiálu. Feroelastické materiály jsou ale jen velmi obtížně popsitelné matematickými modely a i termodynamický popis prostřednictvím elastické volné energie $F(\varepsilon, T)$ je jen obtížně dosažitelný. Energetická funkce má totiž velké množství minim, každé odpovídající jedné ze stabilních konfigurací austenitu nebo martenzitu, kterých může být celkem až 13 pro přechod mezi kubickým austenitem a monoklinickým martenzitem. Minima mezi těmito bariérami jsou navíc silně ovlivněná mikrostrukturou materiálu, která bývá obvykle velmi bohatá a může obsahovat i sub-mikrostruktury na různých velikostních škálách [2]. Navíc mechanická deformace ε představuje tenzor druhého řádu s šesti nezávislými složkami, tudíž elastické energie může mít až 7 nezávislých proměnných potřebných k úplnému popisu chování materiálu.



Obrázek 1: Křivky závislosti napětí na deformaci naměřené v rozmezí teplot od 273 do 373 K (vlevo). Části křivek odpovídající čistě elastickému chování při zatěžování a odtěžování nafitované pro každou teplotu vztahem $\sigma = A\varepsilon^3 + B\varepsilon^2 + C\varepsilon$ (vpravo).

Pro zjednodušení úlohy byla v této práci využita aproximace jedno-dimenzionálního chování. Ta umožní uvažovat pouze jedinou variantu martenzitu a plně zanedbat tvorbu mikrostruktury. Také mechanická deformace se redukuje na veličinu s jednou nezávislou proměnou. V takovém případě lze s přihlédnutím k Landauově teorii fázových přechodů psát Helmholtzovu volnou energii feroelastického krystalu jako

$$F(\varepsilon, T) = \frac{1}{4}A(T)\varepsilon^4 + \frac{1}{3}B(T)\varepsilon^3 + \frac{1}{2}C(T)\varepsilon^2. \quad (1)$$

Hodnoty parametrů Landauovy energie $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ mohou být získány například z měření závislosti deformace na mechanickém napětí σ při různých teplotách T , neboť

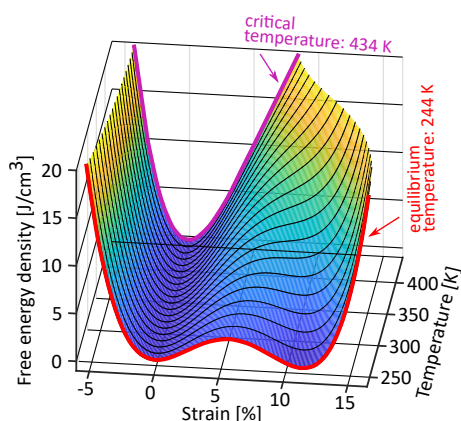
$$\sigma \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} \right)_T = A\varepsilon^3 + B\varepsilon^2 + C\varepsilon. \quad (2)$$

Materiál a experiment

Aby bylo možné zajistit dobrou podmíněnost úlohy, bylo nutné nalézt feroelastický materiál vykazující silnou nelinearitu elastického chování. Zvolena byla feroelastická slitina $\text{Ni}_{50,1}\text{Fe}_{20,0}\text{Ga}_{25,4}\text{Co}_{4,5}$ (at. %). Rezonanční ultrazvuková spektroskopie [3] potvrdila velmi silnou elastickou nelinearitu v blízkosti teploty feroelastického přechodu (≈ 250 K), zeslabující se s rostoucí/ klesající teplotou. Z monokrystalu byl vyříznut vzorek tvaru tenké jehlice s obdélníkovým průřezem a rozměry přibližně $8 \times 0,2 \times 0,2$ mm, což dostatečně splňuje přiblížení jedno-dimenzionálního stavu. Na tomto vzorku byly naměřeny křivky závislosti deformace na mechanickém napětí v rozsahu teplot od 273 do 373 K.

Výsledky a diskuze

Obrázek 1 (vlevo) zobrazuje výsledné křivky závislosti deformace na mechanickém napětí. Pro každou z nich byla vybrána část odpovídající při zatěžování i odtěžování čistě elastické deformaci. Tato data byla poté fitována metodou nejmenších čtverců podle vztahu (2). Výsledek je ukázán na Obrázku 1 (vpravo). Získané hodnoty Landauovských parametrů $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ byly dále fitovány polynomy s následujícím výsledkem (přesnost na 4



Obrázek 2: Získaná Helmholtzova volná energie austenitické fáze v závislosti na deformaci a teplotě.

desetinná místa):

$$\begin{aligned}
 A(T) &= (2.042 \times 10^{-3})T + 0.5115, \\
 B(T) &= (2.166 \times 10^{-4})T^2 - 0.1862T + 15.38, \\
 C(T) &= (-1.231 \times 10^{-3})T^2 + 1.255T - 1.682 \times 10^2,
 \end{aligned} \tag{3}$$

kde všechny parametry mají jednotky MPa pro teplotu v Kelvinech a jsou platné pro deformaci ε měřenou v % [4]. Všechny parametry mají systematický, hladký průběh s teplotou.

Porovnáním rovnice (2) s Hookovým zákonem $\sigma = E\varepsilon$ je patrné, že lineární Youngův modul E by měl odpovídat hodnotě Landauova parametru $C(T)$ (podělené faktorem 100 kvůli zvoleným jednotkám). Pro ověření bylo provedeno mechanické a ultrazvukové měření Youngova modulu. Byla nalezena velmi dobrá shoda - rozdíly hodnot E a $100C$ byly menší nebo rovny ~ 1 GPa.

Na Obrázku 2 je znázorněna získaná Landauovská Helmholtzova volná energie (1) s dosazenými parametry (3). Výsledné hodnoty rovnovážné teploty $T^0 = 244$ K a kritické teploty $T^* = 434$ K se velmi dobře shodují s hodnotami získanými experimentálně například metodou vibračního magnetometru [4]. Také charakter nelinearity Helmholtzovy volné energie se shoduje s výsledky rezonanční ultrazvukové spektroskopie [4] - nejsilnější nelinearita je pozorována v nejbližším okolí feroelastického přechodu (neboli rovnovážné teploty T^0). Se zvyšující se teplotou síla nelinearity postupně klesá.

Závěr

Pro feroelastickou slitinu $\text{Ni}_{50,1}\text{Fe}_{20,0}\text{Ga}_{25,4}\text{Co}_{4,5}$ (at. %) byla hledána Helmholtzova volná energie austenitické fáze. Pro zjednodušení úlohy byl vytvořen vzorek přibližující se svými rozměry jedno-dimenzionálnímu stavu. Pro tento vzorek byly naměřeny křivky závislosti deformace na mechanickém napětí v rozsahu teplot od 273 do 373 K. Fitováním elastických částí těchto křivek rovnicí (2), vycházející z Landauovské aproximace elastické volné energie, byly získány hodnoty Landauovských parametrů (3). Výsledná Helmholtzova volná energie (Obrázek 2) poměrně dobře vystihuje chování studované slitiny. Tím

bylo prokázáno, že k zachycení základních rysů extrémně složitého chování feroelastické slitiny v 1D přiblížení je dostačující jednoduchá polynomiální aproximace Helmholtzovy volné energie. Získané explicitní vyjádření je možné využít například k numerickému modelování.

Reference

- [1] K. Otsuka and C. Wayman. *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, 1999.
- [2] K. Bhattacharya. *Microstructure of martensite*, Oxford Series on Materials Modelling, first ed., Oxford University Press, New York, 2003.
- [3] M. Landa et al., Modal resonant ultrasound spectroscopy for ferroelastics. *Appl. Phys. A* **96**(3): 557–567, 2009.
- [4] K. Zoubková et al., Non linear elastic behavior of Ni Fe Ga(Co) shape memory alloy and Landau energy landscape reconstruction. *Acta Mat.* **224**: 117530, 2022.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT
č. SGS22/183/OHK4/3T/14.