

Сведения о выполненных работах в 2017 году  
по проекту «Исследование функциональных свойств и механизмов циклической  
деградации в монокристаллах сплавов Гейслера на основе Ni для разработки  
многофункциональных материалов с памятью формы»,  
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 16-19-10250

Руководитель д-р физ.-мат. наук Панченко Елена Юрьевна

При выполнении второго этапа (2017 г.) проекта продолжено исследование циклической стабильности функциональных свойств высокопрочных нанокompозитов с бимодальным распределением дисперсных частиц  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз, созданных на основе монокристаллов сплавов Гейслера Ni<sub>49</sub>Fe<sub>18</sub>Ga<sub>27</sub>Co<sub>6</sub> (ат. %) за счет старения при 400°C в течение 4 часов под и без нагрузки в аустенированном состоянии предварительно закаленных (B2+ $\gamma$ )-кристаллов.

Впервые экспериментально показано, что за счет выбора высокопрочной [001]-ориентации и выделения наноразмерных частиц  $\gamma'$ -фазы состаренные без (L21+ $\gamma$ + $\gamma'$ ) и под (L21+ $\gamma$ + $\gamma'$ ) $\sigma$  нагрузкой кристаллы Ni<sub>49</sub>Fe<sub>18</sub>Ga<sub>27</sub>Co<sub>6</sub>, способны испытывать эффект сверхэластичности с максимальной величиной обратимой деформации не менее 20 000 циклов нагрузка/разгрузка без существенной деградации, что не имеет аналогов в литературе. При этом изменения критических напряжений образования мартенсита, обратимой деформации и механического гистерезиса не превышают 5-10 % от первоначальной величины. Последние исследования показали, что после 20 000 циклов данные образцы не разрушаются и продолжают испытывать обратимые мартенситные превращения под нагрузкой практически без деградации до 45 000 циклов.

Установлено, что в закаленных (B2+ $\gamma$ )- и состаренных (L21+ $\gamma$ + $\gamma'$ )-, (L21+ $\gamma$ + $\gamma'$ ) $\sigma$ -кристаллах сплава Ni<sub>49</sub>Fe<sub>18</sub>Ga<sub>27</sub>Co<sub>6</sub> для создания внутренних полей напряжений и появления двустороннего эффекта памяти формы за счет тренировки в условиях сверхэластичности оптимально выполнить 100 циклов нагрузка/разгрузка при деформации сжатием вдоль [001]-направления с максимальной величиной обратимой деформации. Увеличение числа циклов нагрузка/разгрузка до 1000 приводит к уменьшению величины двустороннего эффекта памяти формы почти в 2 раза.

Проведены исследования циклической стабильности двустороннего эффекта памяти формы в циклах нагрев/охлаждения в свободном состоянии и выяснены механизмы функциональной деградации для закаленных (B2+ $\gamma$ )- и состаренных (L21+ $\gamma$ + $\gamma'$ )-, (L21+ $\gamma$ + $\gamma'$ ) $\sigma$  кристаллов сплава Ni<sub>49</sub>Fe<sub>18</sub>Ga<sub>27</sub>Co<sub>6</sub>, ориентированных вдоль [001]-направления. Механизмы деградации двустороннего эффекта памяти формы определяются особенностями дислокационной структуры, возникающей при тренировках в кристаллах с B2- и L21-структурой аустенита. Экспериментально показано, что в закаленных (B2+ $\gamma$ )-кристаллах деградация двустороннего эффекта

памяти формы полностью необратима и связана с ростом объемной доли остаточного мартенсита при термоциклировании и необратимым изменением дислокационной структуры, способствующей проявлению двустороннего эффекта памяти формы. В состаренных  $(L21+\gamma+\gamma')$ - и  $(L21+\gamma+\gamma')\sigma$ -кристаллах в отличие от закаленных  $(B2+\gamma)$ -кристаллов реализуется иной механизм деградации двустороннего эффекта памяти формы, связанный с релаксацией внутренних дальнедействующих полей напряжений и уменьшением объемной доли ориентированного мартенсита с ростом числа термоциклов. Дополнительной тренировкой в состаренных  $(L21+\gamma+\gamma')$ - и  $(L21+\gamma+\gamma')\sigma$ -кристаллах можно восстановить величину двустороннего эффекта памяти формы после его деградации при 100 термоциклах. На основе проведенных электронно-микроскопических исследований предполагается, что релаксация внутренних полей напряжений при термоциклировании в состаренных кристаллах может быть связана с обратным движением сверхчастичных дислокаций  $a/4\langle 111 \rangle$  и образованием дислокаций  $a/2\langle 111 \rangle$ . При таком изменении микроструктуры в процессе термоциклирования уменьшается число таких дефектов, как антифазные границы и снижается внутренняя энергия кристалла.

При выполнении настоящего этапа проекта предложен эффективный способ термомеханической низкотемпературной обработки для повышения температур термоупругих мартенситных превращений, создания внутренних ориентированных полей напряжений и улучшения функциональных свойств монокристаллов ферромагнитных сплавов Гейслера NiFeGaCo и NiMnGa. Способ заключается в проведении старения (выдержек) под нагрузкой в мартенситном состоянии, индуцированном внешними приложенными напряжениями, в температурном интервале развития высокотемпературной сверхэластичности.

Отработаны режимы старения в мартенситном состоянии под нагрузкой вдоль различных кристаллографических направлений для монокристаллов сплавов NiFeGaCo, NiMnGa в условиях проявления сверхэластичности. Экспериментально установлены диапазоны температур и напряжений эффективного старения в мартенсите под нагрузкой монокристаллов сплавов NiFeGaCo и NiMnGa, которые определяются химическим составом кристаллов, исходной микроструктурой и кристаллографической ориентацией оси приложенных напряжений.

Исследовано влияние старения под нагрузкой в мартенсите на закономерности развития мартенситных превращений и функциональные свойства материала. Экспериментально показано, во-первых, что во всех исследованных монокристаллах сплавов NiFeGaCo и NiMnGa независимо от их ориентации и исходной микроструктуры ( $(L21+\gamma)$  и  $B2$ ) старение в мартенсите под нагрузкой приводит к стабилизации мартенсита напряжений, что сопровождается увеличением температур МП и появлением внутренних дальнедействующих полей напряжений. Развитие термоупругих мартенситных превращений во всех исследованных кристаллах после старения в мартенсите под нагрузкой при охлаждении/нагреве в свободном состоянии характеризуется макроскопической обратимой деформацией, обусловленной ориентированным ростом мартенсита под действием внутренних полей напряжений,

в отличие от исходного состояния. Другими словами за счет старения в мартенсите под нагрузкой возможно создать условия для проявления двустороннего эффекта памяти формы и расширить функциональные свойства кристаллов.

Во-вторых, старение в мартенсите под нагрузкой приводит к уменьшению в 1.5-3.0 раза термического гистерезиса в циклах нагрев/охлаждение и механического гистерезиса в циклах нагрузка/разгрузка при постоянной температуре испытания по сравнению с исходным состоянием. Гистерезис характеризует рассеяние энергии при обратимых мартенситных превращениях и является критическим параметром эффективности преобразования одного вида энергии в другой. Так закаленные высокопрочные [001]-монокристаллы  $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$  в однофазном B2-состоянии после старения в мартенсите под нагрузкой при  $T=423-498$  К имеют оптимальные функциональные свойства для использования в качестве рабочего тела высокотемпературных датчиков и актуаторов. В этих закаленных B2-монокристаллах, ориентированных вдоль [001]-направления, после старения в мартенсите под нагрузкой наблюдаются высокотемпературные эффекты памяти формы и сверхэластичности при  $T > 373$  К с минимальными термическим 7-10 К и механическим 12-15 МПа гистерезисами.

Методами просвечивающей электронной микроскопии изучена микроструктура монокристаллов исследуемых сплавов до и после старения в мартенсите под нагрузкой. Установлено, что определяющее значение в формировании микроструктуры кристаллов имеет кристаллографическая ориентация, вдоль которой была приложена внешняя нагрузка при проведении старения в мартенсите под нагрузкой. В [011]-, [123]-ориентациях первого класса, в которых возможно раздвойникование кристаллов L10-мартенсита, остаточный L10-мартенсит имеет толщину двойников 100-300 нм. В этих кристаллах стабилизация L10-мартенсита осуществляется за счет образования особой кристаллической структуры в месте пересечения двух вариантов мартенсита. Предполагается, что образование таких структур приводит к возникновению значительных внутренних напряжений и развитию обратных превращения по взрывной кинетике после проведения СМП. Отсутствие таких пересечений и процессов раздвойникования L10-мартенсита при проведении старения в мартенсите под нагрузкой вдоль [001]A-направлений (ориентация второго класса) приводит к нанодвойниковой структуре остаточного L10-мартенсита (толщина двойников порядка 10 нм), и позволяет без растрескивания образцов проводить старение в мартенсите под нагрузкой при более высоких температурах и уровнях внешних напряжений по сравнению с [011]-ориентацией. Однако, микроструктура кристаллов после старения в мартенсите под нагрузкой вдоль [001]-направления является менее стабильной при повышенных температурах испытания по сравнению с кристаллами, состаренными вдоль [011]-направления.