

Сведения о выполненных работах в 2022 году
по проекту «Разработка функциональных моно- и поликристаллов NiFe- и
NiMn-сплавов с большими обратимыми деформациями и
высокой циклической стабильностью эластокалорического эффекта»,
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 20-19-00153

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

При выполнении этапа (2022 г.) проекта основное внимание было уделено исследованию циклической стабильности эластокалорического эффекта и ферроэластичности в циклах нагрузка/разгрузка в однофазных и гетерофазных монокристаллах сплавов NiFeGa(Co). Циклическая стабильность эластокалорических и функциональных (сверхэластичность, ферроэластичность) свойств монокристаллов исследуемых сплавов является критическим эксплуатационным параметром для использования разрабатываемых материалов в качестве рабочего тела эффективных и экологически чистых твердотельных холодильников, термомеханических и магнитоуправляемых силовых приводов (актуаторов, сенсоров), а также демпфирующих устройств.

Исследование циклической стабильности ферроэластичности при комнатной температуре 5000 циклов нагрузка/разгрузка с заданной деформацией до 16 % и 100 000 циклов с заданной деформацией 10 % вдоль [001]А-направления в монокристаллах сплава Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆, состаренных в мартенситном состоянии под нагрузкой, показали: 1) монокристаллы выдерживают 100 000 циклов ферроэластичности без разрушения образца; 2) вся заданная деформации до 16 % является обратимой за счет обратимого движения двойниковых границ в мартенсите до 300 циклов нагрузка/разгрузка; 3) наблюдается медленная деградация кривых ферроэластичности, снижение критических напряжений переориентации мартенситных вариантов и после 300 циклов увеличение необратимой деформации с ростом числа циклов ферроэластичности; 4) значительная доля необратимой деформации исчезает при последующем термоцикле через температурный интервал мартенситных превращений; 5) переориентация мартенситных вариантов под нагрузкой сопровождается релаксацией напряжений с образованием дислокаций и дефектов упаковки, что способствует появлению необратимой деформации и снижению критических напряжений для переориентации вариантов мартенсита в циклах нагрузка/разгрузка; 6) деформационное упрочнение L10-мартенсита при циклических испытаниях не способствует повышению циклической стабильности ферроэластичности в состаренных в мартенсите под нагрузкой кристаллах.

Увеличить циклическую стабильность больших обратимых деформаций до 16 % в мартенситном состоянии при проявлении ферроэластичности возможно за счет уменьшения величины механического гистерезиса и, соответственно, рассеяния энергии в рабочем цикле. Для этого необходимо обеспечить высокую подвижность двойниковых границ в мартенсите и минимизировать пластическое течение

мартенсита при проведении термомеханической обработки (старение в мартенсите под нагрузкой).

Проведены исследования циклической стабильности эластокалорического эффекта и сверхэластичности до 100 000 циклов нагрузка/разгрузка на [001]А-монокристаллах сплава Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ в однофазном (исходном, после роста) и гетерофазном (старение при 773 К, 1 ч, содержит полукоргерентные частицы γ' -фазы размером от 170 до 500 нм) состояниях при комнатной температуре. Выбраны для исследования циклической стабильности структурные состояния с оптимальным сочетанием функциональных параметров при проявлении эластокалорического эффекта. Высокопрочные однофазные и гетерофазные монокристаллы NiFeGaCo, ориентированные вдоль [001]А-направления характеризуются отсутствием процессов раздвойникового L10-мартенсита под нагрузкой, что приводит к стабильной величине адиабатического охлаждения ΔT_{ad} до 9-10 К в широком рабочем интервале температур более 180-200 К с узким механическим гистерезисом $\Delta\sigma$ до 50-60 МПа. Экспериментально показана высокая циклическая стабильность эластокалорического охлаждения в исследуемых кристаллах: величина адиабатического охлаждения в рабочем цикле $\Delta T_{ad} = 9,2$ К (для исходных кристаллов) и $T_{ad} = 8,2$ К (для состаренных при 773 К, 1 ч кристаллов) не зависит от числа циклов нагрузка/разгрузка от 1 до 100 000 и изменяется только в пределах погрешности измерений $\pm 0,5$ К; разрушения образца, появления микротрещин и значительной необратимой деформации более 0,5-0,8 % после 100 000 циклов не наблюдается.

Таким образом, данные монокристаллы сплавов NiFeGa(Co), ориентированные вдоль [001]А-направления, можно рассматривать как эффективный функциональный материал для устройств твердотельного охлаждения.

Установлено, что деградация параметров сверхэластичности уменьшение критических напряжений образования мартенсита σ_{Ms} и величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$ на 20-25 % при циклических испытаниях до 100 000 циклов нагрузка/разгрузка, не приводит к деградации эластокалорического эффекта при отсутствии значительной необратимой деформации в рабочем цикле в исследуемых однофазных и гетерофазных [001]А-кристаллах сплавов NiFeGa(Co).

Физической причиной деградация параметров сверхэластичности при развитии обратимых мартенситных превращений в циклах нагрузка/разгрузка, является релаксация высоких локальных упругих напряжений, возникающих при образовании мартенсита, за счет образования дислокаций в матрице и пластической деформации дисперсных частиц. При этом образовавшиеся дислокации облегчают зарождение мартенсита в последующих циклах и наблюдается снижение критических напряжений образования мартенсита. Показано, что в однофазных кристаллах NiFeGa(Co) после циклических испытаний наблюдается достаточно однородное распределение дислокаций, наличие которых приводит к измельчению ламелей мартенсита в последующих циклах нагрузка/разгрузка. Установлено, что в гетерофазных [001]А-кристаллах сплавов NiFeGa(Co) релаксация высоких локальных упругих напряжений, возникающих при образовании мартенсита, происходит за счет,

во-первых, образования дислокаций вблизи границы «частица-матрица» независимо от размера частицы $\gamma'(\gamma)$ -фазы. Во-вторых, мелкие частицы $\gamma'(\gamma)$ -фазы размером до 300 нм не претерпевают пластическую деформацию и генерируют ламели мартенсита, ориентация которых может не совпадать с ориентацией мартенсита напряжений. В-третьих, более крупные частицы $\gamma'(\gamma)$ -фазы размером от 300 до 700 нм при развитии обратимого мартенситного превращения под нагрузкой в матрице претерпевают пластическую деформацию скольжением и/или двойникованием, накапливая дислокации и двойники с ростом числа циклов. Такой механизм деградации приводит к изменению микроструктуры не испытывающих мартенситное превращение частиц $\gamma'(\gamma)$ -фазы и к слабой деградации параметров сверхэластичности, но обеспечивает почти полное отсутствие деградации при циклических испытаниях эластокалорического эффекта, который наблюдается за счет термоупругого мартенситного превращения в матрице.

Таким образом, для повышения эффективности циклической стабильности эластокалорического эффекта и расширения рабочего интервала температур необходимо выбирать ось деформации вдоль $[001]_A$ -ориентации в монокристаллах сплавов NiFeGa(Co) и NiMnGa (либо создать аналогичную текстуру в поликристаллах), которая характеризуется отсутствием процессов раздвойнивания L10-мартенсита под нагрузкой и высокими прочностными свойствами аустенита и мартенсита в отличие от других ориентаций. Такой выбор обеспечивает высокую когерентность и подвижность межфазной границы при развитии мартенситных превращений под нагрузкой и циклически стабильный эластокалорический эффект с величиной адиабатического охлаждения 9-10 К в рабочем цикле до 100 000 циклов и более.