

Сведения о выполненных работах и
полученных научных результатах в 2024 году

по проекту «**Разработка научных основ конструирования многокомпонентных двухфазных ($\beta+\gamma$)-сплавов Гейслера на основе модификации зеренной структуры и инжиниринга границ зерен для создания эффективных силовых приводов и твердотельных холодильников**»,

поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 23-19-00150

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

При выполнении 2-го этапа (2024 г.) проекта проведены исследования, направленные на разработку научных основ конструирования гетерофазных сплавов NiFeGa(Co, Mn, B) с высокой эффективностью эластокалорического охлаждения и выяснение физических принципов управления и оптимизации их функциональных и механических свойств.

Получены поликристаллические заготовки сплавов Гейслера номинального состава (Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇)_{99,7}B_{0,3}, Ni₅₁Fe₁₈Ga₂₇Co₄, (Ni₅₁Fe₁₈Ga₂₇Co₄)_{99,7}B_{0,3}, (Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆)_{99,7}B_{0,3}, Ni_{49,5}Fe_{14,5}Ga₂₆Mn₄Co₆ и (Ni_{49,5}Fe_{14,5}Ga₂₆Mn₄Co₆)_{99,7}B_{0,3} (ат. %) из высокочистых компонентов. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтверждено однородное распределение элементов в теле зерен в полученных сплавах; по границам зерен наблюдается выделение вторичных фаз: τ -бориды и частицы γ -фазы. Дополнительно присутствует фаза, обогащенная Co и Fe в многокомпонентных сплавах, легированных Mn (4 ат. %) и Co (6 ат. %).

Разработан оптимальный способ микролегирования сплава бором. Данный способ заключается во введении бора через лигатуру эвтектического состава Ni₈₃B₁₇ (ат. %). Разработанный метод микролегирования бором можно применять для улучшения механических и функциональных свойств различных сплавов Гейслера на основе Ni, например, NiMnTi(Co), NiMnX (X = Ga, In, Sn), проявляющие уникальные эластокалорические и магнитоуправляемые функциональные свойства. Впервые установлено, что легирование кобальтом 4–6 ат. % сплавов NiFeGaB приводит, во-первых, к изменению размеров L₂₁/B₂ антифазных доменов, что может оказывать существенное влияние на механические и функциональные свойства сплавов. Температура перехода типа «порядок-беспорядок» L₂₁/B₂ составляет T(L₂₁/B₂) = 930(±7) К и не зависит от химического состава сплава. Во-вторых, к снижению температур прямого и обратного мартенситного превращения (температура M_s снижается на 20 и 40 К в сплаве с содержанием Co 4 и 6 ат. % соответственно), увеличению термического гистерезиса ΔT в 2 раза и снижению изменения энтальпии при превращении на 25 % при увеличении содержания Co от 0 до 6 ат. %. Это связано с уменьшением электронной концентрации e/a при легировании сплава Co и с наличием большей объемной доли частиц вторичных фаз в исходном состоянии в сплавах NiFeGaCoB по сравнению с NiFeGaB.

Частицы вторичных фаз, которые выделяются при термомеханических обработках в сплавах NiFeGa(Co, B) могут иметь структуру γ -фазы с ГЦК-решеткой, упорядоченной по типу L12 γ' -фазы и впервые показано, что может наблюдаться равномерное распределение γ' -частиц размером 3–10 нм в объеме частиц γ -фазы микронного размера. Частицы γ (Ni_{54,3}Fe_{26,5}Ga_{19,2})- и γ' (Ni_{60,4}Fe_{16,5}Ga_{23,1})- фаз имеют различный химический состав, различные прочностные и пластические свойства, что оказывает существенное влияние на функциональные свойства сплавов NiFeGaCo(B) и требует дальнейших исследований.

На примере сплавов NiFeGa(B) установлено, что легирование бором и наличие прослойки γ -фазы вдоль границ зерен в исходном состоянии замедляет выделение частиц γ (γ')-фазы в теле зерна при старении при 823 К, что способствует лучшей термостабильности функциональных свойств сплава.

Впервые в поликристаллах NiFeGa(B) получен эластокалорический эффект с величиной адиабатического охлаждения $\Delta T_{ad} = 9,3$ К, близкой к теоретическому ресурсу 10,8 К и превышающей на 30 % экспериментальные значения ΔT_{ad} ранее полученные в поликристаллах NiFeGaCo(B). Важными факторами для получения высоких значений ΔT_{ad} в рабочем цикле в сплавах NiFeGa(Co, B) являются: 1) столбчатая зеренная структура с отношением длины к ширине зерен 10–30; 2) ось деформации в рабочих циклах нагрузка/разгрузка совпадает с преимущественной $\langle 001 \rangle$ L21-ориентацией зерен, которая формируется вдоль направления кристаллизации; 3) высокие прочностные свойства ориентированного мартенсита напряжений 1300–1600 МПа, достигаемые за счет упрочнения границ зерен и улучшения совместности мартенситной деформации зерен при выделении τ -боридов и тонкой прослойки γ (γ')-фазы по границам зерен.

На данном этапе исследований показано, что наиболее высокую циклическую стабильность сверхэластичности и эластокалорического эффекта в 500 циклах нагрузка/разгрузка проявляют олигокристаллы сплавов (Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇)_{99,7}B_{0,3}, состаренные при 1273 К, 0,5 ч, и (Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆)_{99,7}B_{0,3} в исходном состоянии, полученные методом направленной кристаллизации. Величина адиабатического охлаждения ΔT_{ad} в рабочем цикле и коэффициентом эффективности материала COP составляют $\Delta T_{ad} = 5,4$ К, COP = 31 для сплава (Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇)_{99,7}B_{0,3} и $\Delta T_{ad} = 6,0$ К, COP = 24 для сплава (Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆)_{99,7}B_{0,3}. Высокая циклическая стабильность эластокалорического эффекта в данных олигокристаллах обусловлена: преимущественной ориентацией зерен вдоль $\langle 001 \rangle$ L21-направления; низкими критическими напряжениями образования мартенсита менее 100–200 МПа; наличием частиц γ -фазы и τ -боридов вдоль границ зерен; высокими прочностными свойствами сплава (предел прочности 1284 МПа и более 2000 МПа для сплавов (Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇)_{99,7}B_{0,3} и (Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆)_{99,7}B_{0,3} соответственно). Это препятствует образованию макротрещин при развитии мартенситных превращений под нагрузкой, повышает пластичность и усталостную прочность материала при циклическом нагружении.

На основе систематических исследований методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии выявлены следующие механизмы деградации микроструктуры образцов после исследования циклической стабильности

эластокалорического эффекта в сплавах NiFeGaCo(B): 1) высокая плотность дислокаций и микротрещины в частицах γ -фазы, расположенных вдоль границ зерен; 2) сдвойникованный и раздвойникованный остаточный L10-мартенсит, который может быть стабилизирован дислокациями; 3) области высокой плотности дислокаций вблизи границ частица/матрица, что обеспечивает совместность упругой/пластической деформации частиц $\gamma(\gamma')$ -фазы, τ -боридов и мартенситной деформации аустенита при превращении под нагрузкой; 4) впервые обнаружены области до 200 нм в матрице, которые являются местами скопления дислокаций, но микроэлектроннограммы от данных областей соответствует L21-фазе и никаких дополнительных рефлексов не наблюдается. Предполагается, что это могут быть области упрочненные бором, в которых бор находится в твердом растворе.