

Сведения о выполненных работах в 2016 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 проекта получены высококачественные монокристаллы сплавов Гейслера с номинальными составами Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆, Ni₅₃Mn₂₂Ga₂₅ (ат. %). За счет термомеханических обработок (высокотемпературного отжига при 1000-1100°C/0,4-1,0 ч с последующей закалкой или медленным охлаждением, старения 400°C/4,0 ч в свободном состоянии и под действием сжимающей нагрузки 100 МПа вдоль <123>А-направления в аустенитной фазе) созданы монокристаллы с различной кристаллической структурой аустенита (B2 и L21), последовательностью термоупругих мартенситных превращений под нагрузкой L21–14М–L10 и B2–L10 и различным размером и числом вариантов дисперсных частиц γ - и γ' -фаз.

Экспериментально показано, что ключевыми моментами, определяющими зависимость эффекта памяти формы и сверхэластичности, циклической стабильности сверхэластичности от ориентации и микроструктуры монокристаллов сплавов Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆, Ni₅₃Mn₂₂Ga₂₅, являются, во-первых, кристаллическая структура аустенита (B2 или L21) и последовательность развития термоупругих мартенситных превращений под нагрузкой (L21–14М, L21–14М–L10 или B2–L10). Во-вторых, наличие вклада раздвойнивания кристаллов L10-мартенсита под нагрузкой в деформацию превращения, что определяет величины термического и механического гистерезисов при изучении эффекта памяти формы и сверхэластичности. В-третьих, образование мелкодисперсных частиц γ' -фазы, не испытывающих мартенситных превращений, и управление их ориентированным ростом за счет старения под нагрузкой.

Однофазные (исходные) и состаренные L21-монокристаллы сплава, ориентированные вдоль <001>А-направления, обладают высокой циклической стабильностью сверхэластичности при температуре испытания $T = A_f + (12-15) K$. В данных кристаллах при изотермических циклах нагрузка-разгрузка (от 1 до 100 циклов) величины критических напряжений образования мартенсита σ_{cr} и механического гистерезиса $\Delta\sigma$ остаются постоянными и необратимая деформация не превышает 0,2 %. Физическими причинами высокой устойчивости к циклической деградации данных кристаллов являются: 1) развитие L21–14М мартенситных превращений под нагрузкой; 2) высокие прочностные свойства L21-аустенита ($\sigma_{crA} \geq 1000$ МПа) и 14М-мартенсита ($\sigma_{crM} \geq 1680$ МПа); 3) малая величина рассеяния энергии и, соответственно, узкий механических гистерезис $\Delta\sigma = 12-40$ МПа. Это обусловлено

высокой подвижностью межфазной границы при развитии L21–14M превращения и отсутствием вклада раздвойникового кристаллов мартенсита.

Значительная деградация кривых сверхэластичности при изотермических циклах нагрузка-разгрузка (от 1 до 100 циклов) в монокристаллах сплава Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆ имеет место в исходных L21-кристаллах, ориентированных вдоль <123>A-направления, при развитии L21–14M–L10 мартенситного превращения и последующего раздвойникового кристаллов L10-мартенсита ($\epsilon_g = 5,5\% \sim \epsilon_{CVP} + \det w(L10)$) и в закаленных гетерофазных <001>A- и <123>A-кристаллах с (B2+ γ)-структурой аустенита, при развитии B2–L10 превращения. В однофазных <123>A-монокристаллах при развитии L21–14M–L10 мартенситного превращения с увеличением числа циклов необратимая деформация возрастает до 0,7%, значения σ_{cr} и $\Delta\sigma$ уменьшаются – на 25% и 30%, соответственно. Такое поведение обусловлено: 1) низкими прочностными свойствами L10-мартенсита ($\sigma_{crM} = 270$ МПа) в <123>A-ориентации; 2) большой величиной рассеяния энергии и, соответственно, широким механическим гистерезисом $\Delta\sigma = 100$ МПа. Это связано с низкой подвижностью межфазной границы при развитии L21–14M–L10 превращения за счет отклонения от инвариантного положения габитусной плоскости при развитии процессов раздвойникового кристаллов L10-мартенсита. В случае если заданная деформация в <123>A-кристаллах мала и процессы раздвойникового кристаллов L10-мартенсита не протекают $\epsilon_g = 3,5\% \sim \epsilon_{CVP} + \det w(14M) = \epsilon_{CVP}(L10)$, то величина механического гистерезиса сокращается в 2 раза $\Delta\sigma = 50$ МПа и сверхэластичность более стабильна (σ_{cr} и $\Delta\sigma$ практически не изменяются с увеличением числа циклов, накопленная необратимая деформация составляет 0,3%).

На основе анализа экспериментальных данных впервые предложен способ прогнозирования циклической стабильности сверхэластичности вблизи начала температурного интервала сверхэластичности ($T = A_f + (12-15)$ K) по соотношению обратимой ΔG_{rev} и рассеянной ΔG_{irr} энергий при развитии мартенситных превращений под нагрузкой. Данное соотношение характеризует взаимосвязь критических напряжений образования мартенсита σ_{cr} , механического гистерезиса $\Delta\sigma$, обратимой ϵ_{rev} и необратимой ϵ_{irr} деформаций в цикле. В однофазных и состаренных L21-монокристаллах сплава Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆ превращение L21–14M под нагрузкой характеризуется высоким уровнем обратимой энергии ΔG_{rev} , которая превышает рассеяние энергии ΔG_{irr} и является движущей силой обратного мартенситного превращения ($\Delta G_{rev}/\Delta G_{irr} = 1,6-1,8$), что способствует высокой циклической стабильности сверхэластичности. При развитии L21–14M–L10 мартенситных превращений в однофазных <123>A-кристаллах и B2–L10 превращений в гетерофазных (B2+ γ)-монокристаллах отношение обратимой энергии к рассеянной энергии меньше единицы $\Delta G_{rev}/\Delta G_{irr} = 0,5$ и данные кристаллы демонстрируют низкую циклическую стабильность сверхэластичных свойств. Оценка пределов применимости данного способа прогнозирования циклической устойчивости сверхэластичности требует дальнейших исследований.

Установлено, что ориентированный рост мелкодисперсных частиц γ' -фазы (выделение одного кристаллографического варианта частиц) при старении под нагрузкой по сравнению со старением в свободном состоянии уменьшает величину термического и механического гистерезисов на 20-30 % при повышенных температурах испытания $T > 425$ К, увеличивает обратимую деформацию при проявлении эффекта памяти формы на 10-20 %, уменьшает уровень критических напряжений для наблюдения максимальной обратимой деформации при охлаждении-нагреве под нагрузкой в 2 раза.

На монокристаллах $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{25}$ показано, что отжиг при $1100^\circ\text{C}/1,0$ ч с последующим медленным охлаждением, при котором формируется $(L21+\gamma)$ -состояние, способствует увеличению пластичности кристаллов, по сравнению с хрупкими исходными монокристаллами с L21-структурой и закаленными монокристаллами с $(B2+\gamma)$ -структурой: более, чем в 2 раза (до $\sigma > 150$ МПа) увеличиваются напряжения, при которых циклы охлаждение/нагрев под нагрузкой сопровождались разрушением образца; в три раза возрастает величина термического гистерезиса; наблюдается совершенная петля СЭ.

На состаренных без и под нагрузкой монокристаллах сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$, созданы условия для развития двустороннего эффекта памяти формы за счет выделения мелкодисперсных частиц γ' -фазы и тренировки, включающей 100 циклов нагрузка-разгрузка с максимальной величиной обратимой деформации при температурах 297 К и 373 К.

Впервые исследована стабильность двустороннего эффекта памяти формы в монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ в циклах нагрев-охлаждение в свободном состоянии. Экспериментально показано, что в процессе 100 циклов охлаждения/нагрева наблюдается деградация двустороннего эффекта памяти формы – уменьшение обратимой деформации и термического гистерезиса, изменение температуры начала мартенситных превращений при охлаждении под нагрузкой. Впервые экспериментально установлено, что, тренировка в условиях сверхэластичности при 373 К приводит к меньшей величине двустороннего эффекта памяти формы в состаренных монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$, однако увеличивает его циклическую стабильность, по сравнению с тренировкой при комнатной температуре 297 К.

Впервые на монокристаллах сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ установлено, что сочетание тренировки в условиях сверхэластичности и ориентированного выделения частиц γ' -фазы при старении под нагрузкой приводит, во-первых, к проявлению двустороннего эффекта памяти формы с величиной обратимой деформации, соответствующей максимальным значениям одностороннего эффекта памяти формы и сверхэластичности. В широко применяемых сплавах на основе Ni–Ti величина двустороннего эффекта памяти формы обычно не превышает 40 % от величины максимального ресурса деформации превращения. Во-вторых, к повышению циклической стабильности двустороннего эффекта памяти формы в состаренных под нагрузкой монокристаллах сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ по сравнению со старением в

свободном состоянии. Особый интерес составят состаренные под нагрузкой монокристаллы сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ с двусторонним эффектом памяти формы и узким термическим гистерезисом представляют для получения обратимых магнитоиндуцированных деформаций за счет переориентации мартенситных вариантов в магнитном поле. Поиск термомеханических обработок для повышения стабильности двустороннего эффекта памяти формы является одной из задач следующего этапа выполнения проекта.