

Сведения о выполненных работах и
полученных научных результатах в 2023 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 первого этапа (2023 г.) проекта проведены поисковые исследования, направленные на разработку научных основ конструирования двухфазных поликристаллических сплавов NiFeGa(B) с высокой эффективностью эластокалорического охлаждения и выяснение физических принципов управления и оптимизации их функциональных и механических свойств.

Для выполнения задач первого этапа проекта методом дуговой плавки получены заготовки поликристаллических сплавов Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇, (Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇)_{99,7}B_{0,3} (ат. %) в виде цилиндрических слитков длиной 9 см и диаметром 1,2 см. Следует отметить, что введение бора в сплав осуществлялось двумя способами: непосредственно в виде аморфного порошка бора, завернутого в фольгу Ni; через лигатуру NiB, полученную путем компактирования и спекания порошков Ni и B с последующей переплавкой.

Впервые систематически изучено влияние микролегирования бором на развитие мартенситных превращений, проявления сверхэластичности, эластокалорического эффекта и микроструктуру сплавов NiFeGa(B). Микролегирование бором (0,3 ат. %) сплава Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ приводит к: 1) эффективному уменьшению среднего размера зерна в 2,5 раза; 2) формированию малой объемной доли (< 4 %) крупных микронных частиц γ -фазы с ГЦК структурой по границам зерен и наноразмерных частиц в объеме зерна; 3) узким температурным интервалам мартенситных превращений 7–10 К и термическому гистерезису 12–14 К, и более низким температурам мартенситных превращений (ниже на 30–60 К по сравнению со сплавами без бора); 4) высокой циклической стабильности сверхэластичности с заданной деформацией 4,5 % и эластокалорического эффекта с постоянными значениями адиабатического охлаждения до 5,1 К при увеличении числа циклов нагрузка/разгрузка от 1 до 100; 5) подавлению интеркристаллитного и транскристаллитного растрескивания при циклических испытаниях нагрузка/разгрузка.

Впервые изучено деформационное поведение аустенитной фазы в поликристаллах Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ при повышенных температурах испытания. Минимальное сопротивление пластической деформации (предел текучести 13–65 МПа) и максимальную пластичность до 80 % поликристаллы проявляют в температурном интервале от 973 до 1173 К. На основании этих экспериментальных

данных получены заготовки поликристаллических сплавов $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ и $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99,7}\text{B}_{0,3}$ методом горячей прокатки при $T \geq 973 \text{ K} > 0,6T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}} \approx 1523\text{--}1543 \text{ K}$) с последующими отжигами при 673 K , 1 ч и 1273 K , $0,5 \text{ ч}$. Установлено, что микролегирование бором подавляет при прокатке процессы выделения γ -фазы в сплаве $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99,7}\text{B}_{0,3}$ и уменьшает размер зерна в 2 раза по сравнению с исходным состоянием до прокатки и со сплавом $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$, в котором размер зерна изменяется слабо. В прокатанном сплаве $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99,7}\text{B}_{0,3}$ после отжига при 1273 K удалось получить образцы с острой текстурой $\langle 001 \rangle$, которая является предпочтительной для проявления сверхэластичности и эластокалорического эффекта.

Разработана методика получения сплавов NiFeGa(B) методом направленной кристаллизации. Получены поликристаллы сплавов $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ и $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99,7}\text{B}_{0,3}$ с размером зерна $1\text{--}4 \text{ мм}$. Показано, что вдоль направления кристаллизации наблюдается преимущественная ориентация зерен вдоль $\langle 012 \rangle$ направления. Превращение в данных сплавах сопровождается узкими температурными интервалами $4\text{--}13 \text{ K}$ мартенситного превращения и узким термическим гистерезисом 7 K , который в 2 раза меньше, чем в сплавах NiFeGaB , полученных методом дуговой плавки. Сплавы NiFeGa(B) , полученные методом направленной кристаллизации, демонстрируют стабильные значения величины эластокалорического эффекта в циклах нагрузка/разгрузка до $6,1\text{--}6,4 \text{ K}$, что на 30% выше, чем в исходном однофазном сплаве $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$, полученным методом дуговой плавки.

Установлены закономерности формирования двухфазной $(\beta+\gamma)$ -структуры поликристаллов $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ в зависимости от температуры отжига. Экспериментально показано, что при температурах обработки $T = 1173\text{--}1273 \text{ K}$ в течение $0,5 \text{ ч}$ с последующей закалкой в воду γ -фаза выделяется вдоль границ зерен в виде сплошной тонкой прослойки толщиной $2\text{--}4 \text{ мкм}$ и большого количества дисперсных частиц с длиной до $\sim 30 \text{ мкм}$ внутри зерна. При повышении температуры обработки до $1448\text{--}1463 \text{ K}$ вдоль границ зерен вместо сплошной прослойки формируются отдельные вытянутые частицы толщиной до 6 мкм , и отдельные участки границы оказываются свободны от γ -фазы. В объеме зерна частицы укрупняются, их распределение становится неоднородным. Зерна размером менее $90\text{--}100 \text{ мкм}$ свободны от частиц γ -фазы. Такое неоднородное распределение частиц γ -фазы и особенности морфологии мартенсита (измельчение двойниковой структуры мартенсита) приводят к увеличению интервалов мартенситного превращения в $5\text{--}6$ раз по сравнению с исходным состоянием сплава. Это отрицательно сказывается на эластокалорических свойствах материала и возможности их практического применения.

На данном этапе оптимальное двухфазное $(\beta+\gamma)$ -состояние сплавов NiFeGa(B) получено после отжига при 1273 K , $0,5 \text{ ч}$. Данный отжиг позволяет: 1) создать тонкую прослойку пластичной γ -фазы толщиной не более $2\text{--}4 \text{ мкм}$ вдоль границ зерен поликристаллов, полученных как методом дуговой плавки, так методом направленной кристаллизации; 2) минимизировать увеличение температурных

интервалов мартенситного превращения; 3) повысить пластичность материала и усталостную прочность по сравнению с однофазным состоянием за счет обеспечения на границе совместности деформации соседних зерен при мартенситном превращении и снижения градиента напряжений. При циклических испытаниях в условиях сверхэластичности с 20 до 100 цикл нагрузка/разгрузка двухфазные ($\beta+\gamma$)-поликристаллы Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ демонстрируют стабильную величину адиабатического охлаждения 2,7–3,0 К без интеркристаллитного и транскристаллитного растрескивания.

Одним из параметров эффективности исследуемых сплавов для применения в твердотельных охладительных системах является отношение величины адиабатического охлаждения к критическим напряжениям для начала прямого мартенситного превращения ($\Delta T_{ad}/\sigma_{Ms}$). Минимизация деформирующих напряжений позволяет уменьшить необходимые размеры и мощность деформирующего устройства, потери энергии в рабочем цикле нагрузка/разгрузка и увеличить эффективность эластокалорического эффекта. Показано, что сплавы NiFeGa(B), полученные методом направленной кристаллизации, демонстрируют в 1,5–2 раза более высокие значения $\Delta T_{ad}/\sigma_{Ms} = 66\text{--}68$ К/ГПа по сравнению с поликристаллами, полученные методом дуговой плавки $\Delta T_{ad}/\sigma_{кр} = 32\text{--}42$ К/ГПа.