

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский  
Томский государственный университет»

## **СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ**

XVIII Российской научной студенческой конференции  
«Физика твёрдого тела»  
(ФТТ-2022)

28 – 31 марта 2022 года  
Томск, Россия

Томск – 2022

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НА ЦИКЛИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ И ЭЛАСТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В  
МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$**

Э.И. Янушоните

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

E-mail: yanushonite98@mail.ru

В последние годы в сплавах с памятью формы активно проводятся исследования закономерностей эластокалорического эффекта (ЭКЭ), поскольку особенно остро стоит вопрос о разработке материалов для экологически чистых твердотельных систем охлаждения, работающих в широком диапазоне температур без использования отрицательно влияющих на окружающую среду хладагентов. Данный эффект связан с обратимым изменением энтропии или температуры твердого тела в процессе развития мартенситных превращений (МП) под нагрузкой в изотермических или адиабатических условиях, соответственно [1].

Одним из перспективных сплавов с памятью формы для создания твердотельных холодильников являются ферромагнитные сплавы на основе NiFeGa, испытывающие B2(L<sub>21</sub>)-10M/14M-L1<sub>0</sub> МП. Известно, что с помощью термомеханических обработок можно улучшить функциональные свойства сплавов, а именно упрочнить материал, расширить рабочий интервал температур и гарантировать высокую циклическую стабильность функциональных свойств [2]. В связи с этим цель данной работы заключается в исследовании влияния термомеханических обработок на циклическую стабильность сверхэластичности (СЭ) и ЭКЭ в монокристаллах сплава Ni<sub>54</sub>Fe<sub>19</sub>Ga<sub>27</sub>.

Монокристаллы Ni<sub>54</sub>Fe<sub>19</sub>Ga<sub>27</sub> выращены методом Бриджмена. Температуры МП определены методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК). Микроструктуру монокристаллов изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Hitachi HT-7700. Для механических испытаний были использованы образцы в форме прямоугольных параллелепипедов с площадью поперечного сечения  $S = 9 \text{ мм}^2$  и длиной  $L = 6 \text{ мм}$ . Ось сжатия соответствует длинной стороне образца и имеет кристаллографическую ориентацию  $[001]_A$ . Величина адиабатического охлаждения  $\Delta T_{ad}$  определялась как разница между температурой испытания и минимальной температурой на образце при обратном эндотермическом МП в условиях СЭ. Измерения температуры образца проводились высокочувствительной термопарой Т-типа в циклах нагрузка/разгрузка со скоростью нагрузки  $\dot{\epsilon}_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и высокой скоростью разгрузки  $\dot{\epsilon}_2 = 6,7 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$  для приближения условий эксперимента к адиабатическим.

Исходные монокристаллы Ni<sub>54</sub>Fe<sub>19</sub>Ga<sub>27</sub> подвергли старению при  $T = 773 \text{ К}$ , 1 ч и  $T = 1373 \text{ К}$ , 0,5 ч. Исследования микроструктуры монокристаллов показали, что старение при  $T = 773 \text{ К}$  в течение 1 часа с последующим медленным охлаждением на воздухе приводит к выделению частиц  $\gamma'$ -фазы с упорядоченной L1<sub>2</sub> кристаллической структурой размером от 170 до 500 нм. Тогда как старение при 1373 К в течение 0,5 часа приводит к выделению некогерентных частиц  $\gamma'$ -фазы с упорядоченной L1<sub>2</sub> кристаллической структурой размером 5 – 35 мкм с объемной долей до 24 %. Таким образом, данный выбор термомеханических обработок позволяет создать естественные нанокompозиты, в которых

XVIII РОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ СТУДЕНЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО  
ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА. 28 – 31 марта 2022, ТОМСК

матрица испытывает термоупругое МП, а дисперсные частицы  $\gamma'$ -фаз – не испытывают, и варьировать размер частиц.

Методом ДСК для всех исследуемых состояний монокристаллов  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  определены температуры МП и тепловые характеристики, представленные в таблице 1. Состаренные монокристаллы  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  при  $T = 773 \text{ K}$ , 1 ч, характеризуются более низкими температурами МП в отличие от исходных кристаллов и состаренных при  $T = 1373 \text{ K}$ , 0,5 ч, которые демонстрируют самые высокие температуры МП.

Таблица 1. Характеристические температуры и тепловые характеристики МП исходных и состаренных монокристаллов  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$

Состояние	$M_S$ , К	$M_F$ , К	$A_S$ , К	$A_F$ , К	$\Delta H^{A-M}$ , Дж/г	$\Delta H^{M-A}$ , Дж/г	$C_p$ , Дж/ (кг·К)	$\Delta T_{ad}^{theor}$ , К
Исходное	276	265	280	289	-4,51	4,68	488	9,6
Старение при 773 К, 1 ч	259	245	257	270	-4,2	4,4	434	10,1
Старение при 1373 К, 0,5 ч	281	261	274	295	-3,48	2,91	418	6,9

На основе полученных экспериментальных данных выполнены расчеты максимальной величины ЭКЭ  $\Delta T_{ad}^{theor}$ :

$$\Delta T_{ad}^{theor} = -\frac{\Delta H}{C_p} \quad (1)$$

При оценке по формуле (1) использовались величины  $\Delta H$  для обратного превращения, поскольку ЭКЭ исследуется при развитии обратного МП под нагрузкой (табл. 1).

Экспериментально показано, что исходные  $[001]_A$ -монокристаллы характеризуются высокими прочностными свойствами аустенита и мартенсита (800 – 1500 МПа), отсутствием процессов раздвойнивания кристаллов  $L1_0$ -мартенсита под нагрузкой, что приводит к проявлению СЭ с узким механическим гистерезисом  $\Delta\sigma = 35 - 50 \text{ МПа}$  и стабильной величиной  $\Delta T_{ad} = (11,8 \pm 0,5) \text{ К}$  в широком температурном интервале  $\Delta T_{CЭ} = 195 \text{ К}$  от 298 К до 493 К. Оценочное значение  $\Delta T_{ad}^{theor}$  составляет 9,6 К.

По сравнению с исходным состоянием высокопрочные  $[001]_A$ -монокристаллы, содержащие наноразмерные частицы  $\gamma'$ -фазы, выделившиеся за счет старения при 773 К, 1 ч, демонстрируют более широкий в 1,4 раза температурный интервал проявления СЭ  $\Delta T_{CЭ} = 270 \text{ К}$  (от 278 до 548 К) и ЭКЭ со стабильной величиной адиабатического охлаждения  $\Delta T_{ad} \approx (11,1 \pm 0,5) \text{ К}$ , оценочное значение  $\Delta T_{ad}^{theor} = 10,1 \text{ К}$ , механический гистерезис равен  $\Delta\sigma \approx 60 - 67 \text{ МПа}$ . Широкий температурный интервал проявления СЭ обусловлен, во-первых, более низкой температурой  $A_F = 270 \text{ К}$  в состаренных кристаллах по сравнению с исходным состоянием ( $A_F = 289 \text{ К}$ ). Во-вторых, в состаренных кристаллах наблюдается более высокое сопротивление дислокационному скольжению при развитии МП под нагрузкой за счет упрочнения матрицы наноразмерными частицами  $\gamma'$ -фазы, что расширяет температурный интервал проявления СЭ и ЭКЭ в сторону высоких температур.

Высокотемпературное старение при  $T = 1373$  К, 0,5 приводит к увеличению температур МП, что способствует сужению температурного интервала СЭ  $\Delta T_{CЭ} = 255$  К (от 313 до 568 К) по сравнению с низкотемпературным старением при 773 К, 1 ч. Монокристаллы с некогерентными частицами, состаренные при 1373 К, 0,5 ч, характеризуются более низкими значениями  $\Delta T_{ad} = (9,7 \pm 0,5)$  К и  $\Delta T_{ad}^{theor} = 6,9$  К по сравнению с исходными и состаренными при 773 К, 1 ч. Величина обратимой деформации и механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  при проявлении СЭ имеют высокие значения, особенно при повышенных температурах испытания  $T \geq 500$  К  $|\varepsilon_{об}| = (3,0 - 3,2)$  % и  $\Delta\sigma \approx 430$  МПа.

Разница величин  $\Delta T_{ad}$  и  $\Delta T_{ad}^{theor}$  во всех трех состояниях может быть связана с различной последовательностью развития термоупругих B2(L2<sub>1</sub>)-10M/14M-L1<sub>0</sub> МП в циклах нагрузка/разгрузка в монокристаллах Ni<sub>54</sub>Fe<sub>19</sub>Ga<sub>27</sub> и требует дальнейшего исследования.

Для практического применения важным параметром является циклическая стабильность СЭ и ЭКЭ. При температурах вблизи начала интервала СЭ  $T = 323$  К в состаренных монокристаллах при 773 К, 1 ч и при  $T = 373$  К в состаренных при 1373 К, 0,5 ч исследована циклическая стабильность СЭ и ЭКЭ в циклах нагрузка/разгрузка от 1 до 150. Экспериментально установлено, что гетерофазные [001]<sub>A</sub>-монокристаллы Ni<sub>54</sub>Fe<sub>19</sub>Ga<sub>27</sub>, демонстрируют высокую циклическую стабильность СЭ и ЭКЭ независимо от размера частиц  $\gamma'$ -фазы. В данных кристаллах процессы деградации СЭ наблюдаются только в первых трех циклах. Первый цикл характеризуется необратимой деформацией до 0,7 % и в последующих 2–3 циклах наблюдается изменение критических напряжений образования мартенсита и снижение величины механического гистерезиса. Такой эффект первого цикла характерен для сплавов с памятью формы при проявлении СЭ [3]. Увеличение числа циклов нагрузка/разгрузка от 1 до 150 не оказывает влияние на величину  $\Delta T_{ad} = 9,0$  К (состаренные при 773 К, 1 ч),  $\Delta T_{ad} = 8,5$  К (состаренные при 1373 К, 0,5 ч). Характеристики СЭ остаются постоянными с 4 по 150 циклы.

Таким образом установлено, что старение при 773 К, 1 ч является наиболее эффективным способом улучшения функциональных свойств, поскольку приводит к широкому температурному интервалу проявления СЭ  $\Delta T_{CЭ} = 270$  К с максимальным ЭКЭ  $\Delta T_{ad} \approx (11,1 \pm 0,5)$ , способствует высокой циклической стабильности СЭ и ЭКЭ до 150 циклов нагрузка/разгрузка, и приводит к созданию перспективных материалов для твердотельного охлаждения.

Автор выражает благодарность Панченко Е.Ю. и Чумлякову Ю.И. за организацию исследовательской работы и обсуждение полученных результатов. Электронно-микроскопические исследования образцов выполнены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-19-00153.

#### Литература

1. S. Qian, [et al.]. A review of elastocaloric cooling: materials, cycles and system integrations // Int. J. Refrig. – 2016. – V. 64. – P. 1–19.
2. R. Santamarta, [et al.]. Effect of ageing on the martensitic transformation of Ni–Fe–Ga alloys // Scripta Materialia. – 2006. – V. 54. – № 6. – P. 1105–1109.
3. K. Gall, H.J. Maier. Cyclic deformation mechanism in precipitated NiTi shape memory alloys // Acta Mater. – 2002. – V. 50. – № 18. – P. 4643–4657.