Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический факультет
Кафедра физики металлов

ДОПУСТИТЬ К ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ГЭК
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, профессор
_____ О.Н. Чайковская
«20» июня 2022 г.

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
об основных результатах подготовленной научно-квалификационной работы
(диссертации)

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И ЭЛАСТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ГЕТЕРОФАЗНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

по основной образовательной программе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре
направление подготовки 03.06.01 – Физика и астрономия

Суриков Никита Юрьевич

Научный руководитель:
д-р физ.-мат. наук, доцент:
_____ Е.Ю. Панченко
«20» июня 2022 г.

Автор работы
Аспирант
_____ Н.Ю. Суриков

Томск 2022

Актуальность работы

В последние годы сплавы с памятью формы привлекают большой интерес как материалы для перспективных методов твердотельного охлаждения, основанного на эластокалорическом эффекте (ЭКЭ). Эластокалорическое охлаждение в сплавах с памятью формы заключается в адиабатическом изменении температуры ΔT_{ad} во время обратного эндотермического мартенситного превращения (МП) в условиях сверхэластичности (СЭ) [1–4]. Одной из основных проблем при использовании ЭКЭ для практических приложений является выбор сплавов с памятью формы, которые кроме больших значений изменения энтальпии при развитии МП и большой величины адиабатического охлаждения ΔT_{ad} должны обладать хорошей циклической стабильностью СЭ, низкими критическими напряжениями образования мартенсита, узким механическим гистерезисом и низкой стоимостью. Такие характеристики необходимы, чтобы обеспечить стабильную работу и высокую эффективность охлаждающего устройства [3, 4].

Интерес представляют несколько групп сплавов. Сплавы никелида титана обладают высокими значениями изменения энтальпии при развитии МП [1, 2] а теоретические оценочные значения адиабатического изменения температуры достигают 40 °C за один рабочий цикл, таким образом имеют большой потенциал для использования в твердотельных охлаждающих устройствах. Максимальная величина ЭКЭ с экспериментальными значениями адиабатического изменения температуры $\Delta T_{ЭК}$ до 16,4 – 23,7 К обнаружена в поликристаллах после специальных термомеханических обработок, проволочных образцах и тонких пленках сплавов NiTi [4–6]. Большинство работ, связанных с ЭКЭ в никелиде титана, проведены на поликристаллах после различных обработок, однако на монокристаллах таких работ очень мало. Известна работа [7], в которой на монокристаллах $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ исследована ориентационная зависимость ЭКЭ при деформации растяжением, однако кристаллы демонстрируют низкие экспериментальные значения $\Delta T_{ad} < 4$ К. Причины такой слабой охлаждающей способности по сравнению с теоретически предсказанными значениями до конца не выяснены. В работах [1, 2] исследована асимметрия ЭКЭ при растяжении и сжатии [148]-монокристаллов сплава $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ и достигнуты значения ΔT_{ad} порядка 18 К, тем не менее, температурный интервал проявления эффективного ЭКЭ достаточно мал (60 К).

Несмотря на хорошие показатели ЭКЭ двойные сплавы NiTi с содержанием Ni менее 51 ат. % в однофазном состоянии демонстрируют деградацию СЭ уже в первых 100 циклах [8, 9]. Добиться лучшей стабильности и широкого температурного интервала СЭ в монокристаллах сплавов TiNi, обогащенных по никелю ($C_{Ni} > 50,5$ ат. %), можно за счет

выделения дисперсных частиц Ti_3Ni_4, упрочняющих материал [8, 9]. Однако в настоящее время работ, посвященных исследованию взаимосвязи между микроструктурой материала и характеристиками ЭКЭ (величиной охлаждения в рабочем цикле, температурным интервалом проявления, циклической стабильностью), практически нет.

Другой перспективной группой материалов являются сплавы Гейслера на основе NiMnGa и NiFeGa, испытывающие межмартенситные $L2_1$–10M/14M–$L1_0$ МП, благодаря низким деформирующим напряжениям 150-350 МПа, узкому механическому гистерезису и высокой циклической стабильности ЭКЭ. Однако они обладают меньшими значениями ΔT_{ad} до 9,0-13,5 К, нежели никелид титана. Вдобавок возможность комбинирования эластокалорического и магнитокалорического эффектов может существенно расширить область применения охлаждающей способности ферромагнитных сплавов с памятью формы [2, 10, 11].

К настоящему времени показано, что в текстурированных поликристаллах $Ni_{55}Mn_{18}Ga_{27}$ с преимущественной ориентацией $<100>_A$ наблюдаются большие значения адиабатического изменения температуры до ΔT_{ad} ~ 10,7 К [11]. В работе [1] достигнуты значения до 8,4 К на монокристаллах Ni_2FeGa, ориентированных вдоль [001]-направления.

Но до сих пор не были проведены исследования ЭКЭ в монокристаллах сплавов Гейслера, которые позволяют выяснить ориентационную зависимость ЭКЭ и установить взаимосвязи между ЭКЭ и термомеханическими свойствами сплава. Известно, что от кристаллографической ориентации зависит целый комплекс характеристик, которые могут давать вклад в параметры ЭКЭ [11–13]. В сплавах Гейслера на основе NiMnGa и NiFeGa, испытывающих межмартенситные $L2_1$–10M/14M–$L1_0$ МП, в зависимости от ориентации кристалла относительно пригалаемой нагрузки наблюдается различный уровень прочностных свойств мартенсита и аустенита, величины механического гистерезиса и различный вклад раздвойникования мартенсита в обратимую деформацию при развитии МП под нагрузкой [11, 13]. От этих характеристик зависит величина диссипации энергии, которая может определять величину и циклическую стабильность ЭКЭ.

Таким образом, для понимания физических причин и основных закономерностей проявления ЭКЭ не хватает данных о влиянии микроструктуры, ориентации оси деформации материала и параметров развития МП под нагрузкой на проявление и циклическую стабильность эластокалорических свойств. Отсутствие комплекса таких исследований является важной проблемой прогноза поведения материала при эксплуатации.

В связи с вышесказанным, **целью** настоящей работы является систематическое исследование закономерностей проявления эластокалорического эффекта, выявление

взаимосвязи термомеханических и эластокалорических свойств с микроструктурой однофазных и гетерофазных монокристаллов сплавов с памятью формы на основе никеля.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи:**

1. Систематические исследования закономерностей проявления сверхэластичности и эластокалорического эффекта в зависимости от различных факторов: ориентации монокристалла, температуры испытания, скорости деформации и т. д.
2. Определение влияния параметров сверхэластичности, таких как механический гистерезис, деформация превращения, температурная зависимость критических напряжений образования мартенсита, на эластокалорический эффект.
3. Исследование влияния микроструктуры гетерофазных монокристаллов сплавов с памятью формы, полученных за счет старения в аустените, на сверхэластичность и свойства эластокалорического эффекта.

Объект и предмет исследования

Объектами исследований являются однофазные и гетерофазные монокристаллы сплавов TiNi с различной концентрацией никеля (50,6; 50,8 и 51,5 ат. %), ориентированные вдоль $[001]_{B2}$-направления, а также монокристаллы $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ в исходном состоянии после роста, ориентированные вдоль $[001]_{L21}$- и $[011]_{L21}$-направлений.

Предметом исследования являются закономерности проявления ЭКЭ при развитии термоупругих МП под нагрузкой в монокристаллах с различной микроструктурой, максимальная величина ЭКЭ, характер температурной зависимости, а также факторы, ведущие к оптимизации ЭКЭ.

Научная новизна

1. Установлены общие закономерностей проявления СЭ и ЭКЭ в зависимости от микроструктуры, ориентации монокристаллов, вклада раздвойникования в сплавах на основе никеля, испытывающих различные типы МП.
2. Определены особенности температурной зависимости СЭ и ЭКЭ в широком интервале температур, включая экстремальные условия (высокий уровень деформирующих напряжений, низкие и высокие температуры испытания).
3. Определены оптимальные режимы термических и термомеханических обработок для управления величиной и циклической стабильностью ЭКЭ.

Методология и методы исследования

Монокристаллы сплавов $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ и TiNi с различным содержанием никеля (50,6; 50,8 и 51,5 ат. %) выращены методом Бриджмена в атмосфере инертного газа. Ориентация монокристаллов определена с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием FeK_{α}-излучения. Образцы для испытания сжатием размерами 3 × 3 × 6 мм^3 вырезаны с помощью электроэрозионного станка. Полученные образцы подвернуты следующим термическим обработкам: отжиг при температуре 1253 К (1 ч) с закалкой в воду; отжиг при температуре 1253 К (1 ч) с закалкой и дополнительным старением при 573 К, 1,5 ч; отжиг при 1253 К (1 ч) с закалкой и дополнительным старением при 823К, 1 ч, а также отжиг при 1253 К (1 ч) с закалкой и дополнительным ступенчатым старением при температуре 823К, 1 ч и 673 К, 1ч.

Температуры МП определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра NETZSCH DSC 404 F1. Механические испытания проведены на электромеханической испытательной машине Instron 5969 в широком интервале температур (203 – 423 К) при напряжениях до 2 ГПа. Погрешности измерения деформации и напряжений при механических испытаниях составляют 0,2 % и 2 МПа, соответственно.

Величина ΔT_{ad} определена путем непосредственного измерения температуры образца высокочувствительной термопарой Т-типа при механических испытаниях. Процедура механических испытаний с регистрацией изменения температуры состоит из следующих этапов: нагружение образца с низкой скоростью деформации $2{,}0\cdot10^{-3}$ с$^{-1}$ в условиях, близких к изотермическим, до достижения установленного напряжения, необходимого для завершения прямого МП под нагрузкой. Затем выдержка при этом значении напряжений в течение 10 с для восстановления температуры образца до температуры испытания. После выдержки выполняется разгрузка с высокой скоростью деформации $6{,}7\cdot10^{-1}$ с$^{-1}$ для обеспечения условий, максимально близких к адиабатическим. Термограммы записаны с помощью модуля сбора данных и коррелированы по времени с данными σ(ε)-кривых. Погрешность в измерении ЭКЭ составляет 0,5 К. Структурные исследования проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Philips CM12, а также электронного микроскопа Hitachi HT7700 Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Основные результаты исследования

1. Исследованы тепловые характеристики однофазных и гетерофазных монокристаллов сплавов никелида титана с различным содержанием никеля (50,6; 50,8 и 51,5 ат. %). Показано, что удельная теплоемкость C_p зависит от режима термической обработки, и, соответственно, от микроструктуры. Выделение дисперсных частиц Ti_3Ni_4 размером менее 10 нм при старении 573 К (1,5 ч) приводит к снижению теплоемкости на 15-29 Дж/(кг·К) по сравнению с закаленным состоянием. С ростом размера частиц до ~400 нм (старение 823 К, 1 ч) теплоемкость снижается еще на 12-22 Дж/(кг·К) по сравнению с однофазными монокристаллами. Изменение энтальпии при развитии прямого МП зависит также от структурного состояния: выделение когерентных и с мартенситом, и с аустенитом частиц при старении 573 К (1,5 ч) приводит к увеличению упругой энергии при развитии МП, тем самым уменьшая ΔH^{A-M} более, чем на 40 %. В монокристаллах, состаренных при 823 К (1 ч), частицы большего размера, уже некогерентные с мартенситом, не приводят к таким изменениям и значения ΔH^{A-M} близки к соответствующим для однофазных монокристаллов.

2. Проведены исследования ЭКЭ в монокристаллах никелида титана. Выделение частиц приводит к улучшению не только характеристик СЭ, но и к оптимизации ЭКЭ: гетерофазные монокристаллы обладают большим температурным интервалом и величиной ЭКЭ, чем закаленные. Максимальные значения ΔT_{ad} при развитии B19′–(R)–B2 МП получены в монокристаллах, состаренных при 823 К (1 ч), и составляют 24,2 К и 25,3 К для сплавов $Ni_{50,6}Ti_{49,4}$ и $Ni_{50,8}Ti_{49,2}$, соответственно. В монокристаллах $Ni_{50,6}Ti_{49,4}$ и $Ni_{50,8}Ti_{49,2}$ после старения 573 К, 1,5 ч наблюдается особенность проявления ЭКЭ: сложностадийное B19′-R-B2 обратное МП приводит к наличию стадий на температурной зависимости ЭКЭ. Стадийность связана с изменением типа превращения от B19′-R к B19′-B2 с ростом температуры испытания, и значения ΔT_{ad} для каждой стадии, рассчитанные из данных ДСК, соотносятся с полученными экспериментально. Максимальная величина ЭКЭ на 1 стадии составляет 9,7 К и 8,5 К для монокристаллов сплавов $Ni_{50,6}Ti_{49,4}$ и $Ni_{50,8}Ti_{49,2}$, соответственно; на второй стадии – 16,8 К и 21,3 К, в сплаве. В монокристаллах после старения при 573 К, 1,5 ч достигнуты показатели коэффициента производительности COP до 27,8 (характеризующего эксплуатационную эффективность адиабатического охлаждения) выше, чем для большинства известных материалов.

3. Исследована ориентационная зависимость ЭКЭ в монокристаллах сплава $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ в исходном состоянии после роста. Максимальная величина адиабатического изменения температуры при развитии СЭ ΔT_{ad} слабо зависит от ориентации и составляет

10,8 и 12,3 К при сжатии вдоль $[001]_{L21}$- и $[011]_{L21}$-направлений, соответственно. Температурный интервал проявления ЭКЭ определяется ориентацией кристалла и достигает 80 К для $[001]_{L21}$-кристаллов и 30 К для $[011]_{L21}$-кристаллов. Показано, что зависимость величины адиабатического охлаждения ΔT_{ad} от скорости деформации определяется кинетикой обратного МП в зависимости от ориентации кристалла. «Взрывная» кинетика обратного МП в [011]-монокристаллах, в которых наблюдается раздвойникование кристаллов $L1_0$-мартенсита при развитии прямого МП под нагрузкой, определяет более слабую зависимость величины ЭКЭ ΔT_{ad} от скорости деформации. Тогда как [001]-кристаллы, не испытывающие раздвойникования $L1_0$-мартенсита под нагрузкой, характеризуются широким интервалом деформирующих напряжений при прямом и обратном МП и более сильной зависимостью ΔT_{ad} от скорости деформации. Сильная ориентационная зависимость механического гистерезиса не оказывает значительного влияния на величину ΔT_{ad}, но влияет на значения коэффициента производительности. Монокристаллы, ориентированные вдоль [011]-направления, характеризуются широким механическим гистерезисом 110-142 МПа и низким COP = 9,2. Узкий механический гистерезис 50-60 МПа в [001]-монокристаллах приводит к высоким значениям значениями эффективности ЭКЭ (COP = 25,8).

Апробация результатов исследования

Результаты научной работы представлены на следующих научных конференциях: Международная конференция «Физика конденсированных состояний» (г. Черноголовка, 2021 г.); Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (г. Москва, 2021 г.); Международная конференция «Сплавы с памятью формы» (г. Москва, 2021); Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (г. Томск, 2020, 2021 гг.); Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (г. Брест, 2019 г.); Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (г. Томск, 2019 г.)

По результатам исследования опубликовано 16 работ. Из них 8 статей в журналах, включенных в международные базы данных научного цитирования Scopus/Web of Science (3 – Q1; 1 – Q2; 2 – Q3; 2 – Q0), и 8 публикаций в сборниках материалов конференций. Исследования проведены при поддержке проекта РНФ № 20-19-00153 и гранта РФФИ № 20-38-90107.

Все представленные в диссертации результаты получены, обработаны и проанализированы при непосредственном участии автора. Эксперименты проводились в лаборатории 1102 СФТИ ТГУ (г. Томск).

Список опубликованных работ

1. Orientation dependence of elastocaloric effect in $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ single crystals / Surikov, N.Y., Panchenko, E.Y., Timofeeva, E.E., Tagiltsev, A.I., Chumlyakov, Y.I. // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. –V. 880. – P. 160553 (WoS, Scopus)
2. Temperature dependence of elastocaloric effect in [001]-oriented $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ single crystals / Surikov N.Yu., Panchenko E.Yu., Timofeeva E.E., Tagiltsev A.I., Larchenkova N.G., Yanushonite E.I., Chumlyakov Yu.I. // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2310. – P. 020332 (WoS, Scopus)
3. Суриков Н.Ю., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И. Закономерности проявления эластокалорического эффекта в [001]-монокристаллах никелида титана, содержащих наноразмерные частицы Ti_3Ni_4 // Известия вузов. Физика. 2021. Т. 64, № 9. С. 114–119. The Elastocaloric Effect in [001]-Single Crystals of Titanium Nickelide Containing Nanosized Ti3Ni4 Particles / Surikov N.Y., Panchenko E.Y., Chumlyakov Y.I. // Russian Physics Journal. – 2022. – V. 64, No 9. –P. 1708–1714 (WoS, Scopus)
4. Timofeeva E.E., Surikov N.Y., Tagiltsev A.I., Eftifeeva A.S., Tokhmetova A., Yanushonite E., Panchenko E.Y., Chumlyakov Y.I. The effect of low-temperature heat treatment on the superelasticity in Ti50.6 at % Ni single crystals //Technical Physics Letters. – 2019. – V. 45, № 2. – P. 115-118. (WoS, Scopus)
5. Timofeeva E.E., Panchenko E.Y., Surikov N.Y., Tagiltsev A.I., Pichkaleva M.V., Vetoshkina N.G., Chumlyakov Y.I., Andreev V.A. Special features of thermal and stress hysteresis of B2RB19 martensitic transformations in aged [001]-oriented Ti50.6 at.% Ni single crystals //Russian Physics Journal. – 2019. – V. 61, № 12. – P. 2231-2235. (WoS, Scopus)
6. Stress-assisted austenite ageing kinetics in [001]-oriented Ni50.6Ti49.4 single crystals / Surikov N.Y., Timofeeva E.E., Panchenko E.Y., Chumlyakov Y.I., Larchenkova N.G. [et al] // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2167. – P. 020355-1–020355-4 (WoS, Scopus)
7. The orientation dependence of thermal and stress hysteresis at R-B19 martensitic transformation in aged $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ single crystals / Timofeeva E.E., Surikov N.Y., Tagiltsev A.I., Eftifeeva A.S., Panchenko E.Y. [et al] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 817. – P. 152719(1) – 152719(6). (WoS, Scopus)
8. The superelasticity and shape memory effect in Ni-rich Ti-51.5Ni single crystals after one-step and two-step ageing / Timofeeva E.E., Surikov N.Y., Tagiltsev A.I., Eftifeeva A.S.,

Panchenko E.Y. [et al] // Materials Science and Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing. – 2020. – V. 796. – P. 140025(1)–140025(9). (WoS, Scopus)

Литература

1. Elastocaloric cooling potential of NiTi, Ni2FeGa, and CoNiAl./ G.J. Pataky, E. Ertekin, H. Sehitoglu. // Acta Mater. – 2015. – V. 96. – P. 420–427
2. Elastocaloric cooling capacity of shape memory alloys – Role of deformation temperatures, mechanical cycling, stress hysteresis and inhomogeneity of transformation / Y. Wu, E. Ertekin, H. Sehitoglu // Acta Mater. – 2017. – V. 135. – P. 158–176
3. Qian S. et al. A review of elastocaloric cooling: Materials, cycles and system integrations // Int. J. Refrig. – 2016. – V. 64. – P. 1−19.
4. Jaka Tusˇek et al. // Understanding the Thermodynamic Properties of the Elastocaloric Effect Through Experimentation and Modelling //Shap. Mem. Superelasticity. – 2016. – V. 2. – P. 317–329
5. X. Wan, et al. Large superelastic recovery and elastocaloric effect in as-deposited additive manufactured $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ alloy // Appl. Phys. Lett. – 2019. – V. 114. – P. 221903.
6. X. Liang et al. Elastocaloric effect induced by the rubber-like behavior of nanocrystalline wires of a Ti-50.8Ni (at.%) alloy // Scripta Materialia. – 2017. – V. 134. – P. 42–46.
7. F. Xiao et al. Orientation dependence of elastocaloric effect in an aged Ni-rich Ti-Ni alloy / Scripta Materialia. – 2019. – V. 168. – P. 86–90.
8. Miyazaki, S. My Experience with Ti–Ni-Based and Ti-Based Shape Memory Alloys. // Shap. Mem. Superelasticity. – 2017. – V. 3. – P. 279–314.
9. E. E. Timofeeva, E. Yu. Panchenko, N. Yu. Surikov, *et al*., Russ. Phys. J., 61, No. 12, (2019) P. 2231–2235
10. D. Zhao et al. Burst-like superelasticity and elastocaloric effect in [011]-oriented $Ni_{50}Fe_{19}Ga_{27}Co_4$ single crystals. // Scripta Mater. – 2018. – V.149. – P. 6–10.
11. Wei et al. Orientation dependent cyclic stability of the elastocaloric effect in textured Ni-Mn-Ga alloys// AIP Advances. – 2018. – V. 8. – P. 055312.
12. B. Lu et al. Reducing mechanical hysteresis via tuning the microstructural orientations in Heusler-type $Ni_{44.8}Mn_{36.9}In_{13.3}Co_{5.0}$ elastocaloric alloys/ Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 785. – P. 1023–1029.
13. E. E. Timofeeva et al. The mechanism of orientation dependence of cyclic stability of superelesticity in NiFeGaCo single crystals under compression. // Russ. Phys. J. – 2016. – V. 59. – P. 1251–1260.

Exactus Like (/index.php)

Поиск заимствований в научных текстах$^{\beta}$

Введите текст:

...или загрузите файл:

Файл не выбран... **Выбрать файл...**

Укажите год публикации: 2022

Выберите коллекции

- Все
- Рефераты
- Авторефераты
- Иностранные конференции
- PubMed
- Википедия
- Российские конференции
- Иностранные журналы
- Российские журналы
- Энциклопедии
- Англоязычная википедия

Анализировать

Проверить по расширенному списку коллекций системы Руконтекст (http://text.rucont.ru/like)

Обработан файл:

НД Суриков Н.Ю.pdf.

Год публикации: 2022.

Оценка оригинальности документа - 100.0%

Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 0.0%

Просмотр заимствований в документе

Время выполнения: 7 с.

Заимствования отсутствуют

Дополнительно

Общеизвестные фрагменты

Значимые оригинальные фрагменты

Библиографические ссылки

Искать в Интернете

© 2015 2022 Институт системного анализа Российской академии наук (http://www.isa.ru/index.php?lang=ru)