

05

Циклическая стабильность сверхэластичности и эластокалорического эффекта в монокристаллах сплава $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$

© Э.И. Янушоните, Е.Ю. Панченко, А.Б. Тохметова, Ю.И. Чумляков

Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: yanushonite98@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 17 декабря 2024 г.

Принято к публикации 20 декабря 2024 г.

Исследована циклическая стабильность сверхэластичности и эластокалорического эффекта при деформации сжатием в исходных и состаренных при 773 К, 1 h [001]-монокристаллах сплава $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$. Установлено, что монокристаллы проявляют высокую циклическую стабильность эластокалорического эффекта с величиной $\Delta T_{ad} = 9.2 \pm 0.5$ К (для исходных) и 8.2 ± 0.5 К (для состаренных) до 10^5 циклов нагрузка/разгрузка без разрушения образца. Проанализированы условия высокой стабильности и микроструктурные механизмы деградации параметров сверхэластичности в монокристаллах сплава $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$.

Ключевые слова: монокристалл, сверхэластичность, эластокалорический эффект.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.08.60161.20178

В последнее время большое внимание уделяют изучению эластокалорического эффекта (ЭКЭ) в сплавах с памятью формы для разработки экологически чистых твердотельных охлаждающих устройств и тепловых насосов. Охлаждающую способность материала при проявлении ЭКЭ определяют по изотермическому изменению энтропии ΔS и/или адиабатическому изменению температуры ΔT_{ad} при развитии термоупругого мартенситного превращения (МП) под нагрузкой в температурном интервале проявления сверхэластичности (СЭ) [1–3]. Большая величина ЭКЭ (ΔT_{ad} до 30 К) в рабочем цикле наблюдается в сплавах с памятью формы на основе NiTi, CuAlMn, NiMnTi [3–6]. Кроме высокой величины ΔT_{ad} важными параметрами для практического применения являются высокая циклическая стабильность ЭКЭ, низкие деформирующие напряжения и узкий механический гистерезис $\Delta\sigma$, который в первую очередь определяет коэффициент производительности материала (material coefficient of performance) COP_{mat} и циклическую стабильность СЭ. В отличие от сплавов NiTi сплавы NiFeGa, испытывающие МП $B2(L2_1)$ – $10M/14M$ – $L1_0$, обладают в 2–4 раза более низкими деформирующими напряжениями, узким $\Delta\sigma = 15$ – 30 МПа и высокой циклической стабильностью параметров СЭ [3,4,7,8]. Вследствие этого данные сплавы NiFeGa рассматривают в качестве перспективных эластокалорических материалов. Ранее показано, что состаренные поликристаллы NiFeGa, содержащие частицы γ -фазы, в течение 200 циклов нагрузка/разгрузка демонстрируют стабильную величину ЭКЭ до 3.2 К. Однако с увеличением циклов до 500 величина ΔT_{ad} снижается на 19% [3]. Большой стабильной величиной ЭКЭ по сравнению с поликристаллами обладают в течение 150 циклов [001]-монокристаллы NiFeGa, состаренные при 773 К, 1 h ($\Delta T_{ad} = 9.0$ К) и при 1373 К,

0.5 h ($\Delta T_{ad} = 8.5$ К) [7]. Циклической стабильности ΔT_{ad} в монокристаллах NiFeGa способствует выбранная [001]-ориентация. Монокристаллы сплавов NiFeGa, ориентированные вдоль [001]-направления, при деформации сжатием являются, во-первых, высокопрочными, дислокационный предел текучести аустенита и мартенсита превышает 800 и 1500 МПа соответственно [8,9]. Во-вторых, при развитии мартенситных превращений под нагрузкой в [001]-кристаллах отсутствует вклад раздвоения мартенсита в деформацию превращения. В таких ориентациях при развитии МП под нагрузкой наблюдаются узкий $\Delta\sigma$, величина которого слабо зависит от температуры и приложенных напряжений, и высокая циклическая стабильность СЭ [7,8]. В работе [5] на однофазных [001]-монокристаллах $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ в течение 10^4 циклов нагрузка/разгрузка показана высокая циклическая стабильность СЭ и ЭКЭ с $\Delta T_{ad} = 9.8$ К. Однако в настоящее время отсутствуют литературные данные о влиянии частиц $\gamma(\gamma')$ -фазы на циклическую стабильность параметров СЭ и ЭКЭ, не установлена взаимосвязь изменения микроструктуры и параметров СЭ и ЭКЭ при длительных циклических испытаниях в [001]-монокристаллах NiFeGa. Поэтому целью настоящей работы является изучение влияния циклических воздействий нагрузка/разгрузка на микроструктуру и параметры СЭ и ЭКЭ в исходных и состаренных при 773 К, 1 h [001]-монокристаллах сплава $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$.

Исследуемые монокристаллы сплава $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ были выращены методом Бриджмена. Подробно методика эксперимента представлена в [7]. Исследования циклической стабильности СЭ и ЭКЭ до 10^5 циклов проводили при комнатной температуре на электродинамической испытательной системе „Electro Puls E3000“ со скоростью нагрузки $1.67 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ и разгрузки $6.7 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ для обеспечения условий, максимально близких к адиабати-

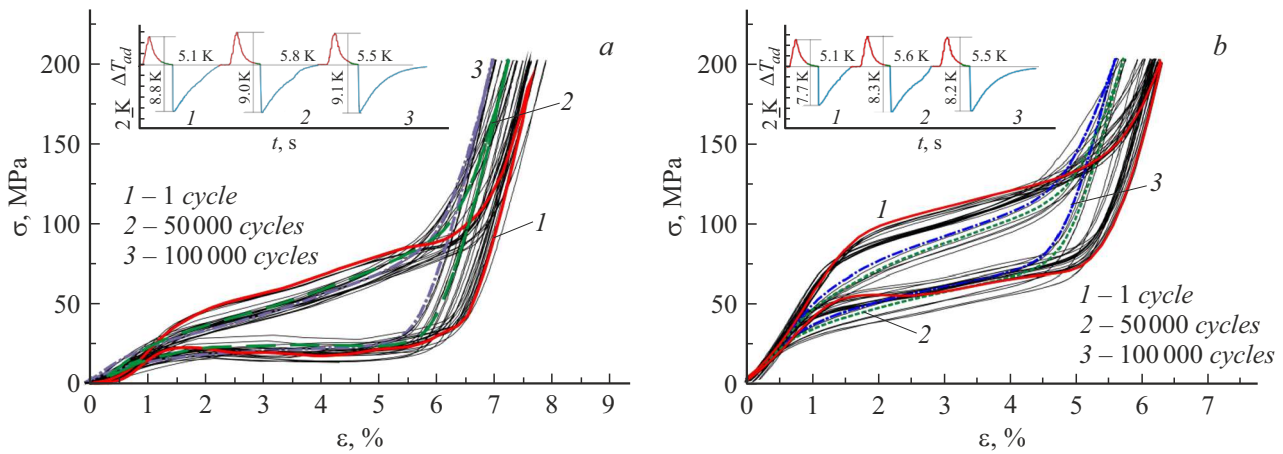


Рис. 1. Кривые $\sigma(\varepsilon)$, полученные при исследовании циклической стабильности СЭ и ЭКЭ в [001]-монокристаллах $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$. *a* — исходные монокристаллы, *b* — состаренные при 773 К, 1 h монокристаллы. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

Характеристические температуры МП, тепловые характеристики, максимальные теоретические ΔT_{ad}^t и экспериментальные $\Delta T_{ad}^{exp}(\text{max})$ величины ЭКЭ для [001]-монокристаллов $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$

Состояние	M_s , К (± 2)	M_f , К (± 2)	A_s , К (± 2)	A_f , К (± 2)	C_p , J/(kg · К)	α_{M_s} , МПа/К	ΔS^{A-M} , J/(kg · К)	ΔT_{ad}^t , К	ΔT_{ad}^{exp} (max), К (± 5)
Исходное [8]	276	265	280	289	488	2.5	-18.6	10.8	10.9
Состаренное при 773 К, 1 h [7]	259	245	257	270	434	2.7	-17.2	10.5	11.1

ческим. Измерение ΔT_{ad} при ЭКЭ проводили контактным способом с использованием термопары Т-типа и нанесения между термопарой и поверхностью образца термопасты. Погрешность в измерении ЭКЭ составляет ± 0.5 К.

Микроструктура кристаллов до и после старения в аустените при 773 К, 1 h исследована на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) „Hitachi HT-7700“ (Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН). Результаты подробно представлены в наших работах [7,8]. Установлено, что исходные монокристаллы после роста при комнатной температуре находятся в $L2_1$ -аустените и содержат небольшую объемную долю (менее 2%) некогерентных частиц γ' -фазы с упорядоченной $L1_2$ кристаллической структурой размером 2–5 μm . Старение приводит к дополнительному выделению частиц γ' -фазы размером от 170 до 500 nm, т.е. в состаренных монокристаллах наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам.

Температуры МП и удельная теплоемкость C_p монокристаллов определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (см. таблицу). Старение приводит к снижению температур МП на 17 К по сравнению со значениями для исходных кристаллов за счет изменения химического состава матрицы при вы-

делении частиц, эффектов дисперсионного упрочнения и роста упругой и поверхностной энергий, необходимых для сохранения совместности мартенситной деформации матрицы и упругой деформации наноразмерных частиц γ' -фазы. В работах [7,8] показано, что для оценки величины ЭКЭ при МП под нагрузкой используют коэффициент температурного роста критических напряжений $\alpha_{M_s} = d\sigma_{M_s}/dT$ для определения величины изменения энтропии ΔS^{A-M} при превращении. Оценить максимальную величину адиабатического охлаждения ΔT_{ad}^t при проявлении ЭКЭ можно с помощью следующего соотношения [5,8]:

$$\Delta T_{ad}^t = \frac{T_0 \Delta S}{C_p} = \frac{1}{\rho C_p} \frac{d\sigma_{M_s}}{dT} \varepsilon_0 T_0, \quad (1)$$

где T_0 — температура равновесия между аустенитной и мартенситной фазой, ε_0 — деформация превращения. Из таблицы видно, что выделение частиц при старении в аустените приводит к уменьшению как величины изменения энтропии ΔS^{A-M} , так и удельной теплоемкости материала C_p на 8 и 11% соответственно по сравнению с аналогичными величинами для исходных монокристаллов. Поскольку ΔT_{ad}^t прямо пропорционально ΔS^{A-M} и обратно пропорционально C_p , значительного уменьшения ΔT_{ad}^t в состаренных кристаллах, содержащих не испытывающие превращения частицы, не наблюдается. Как

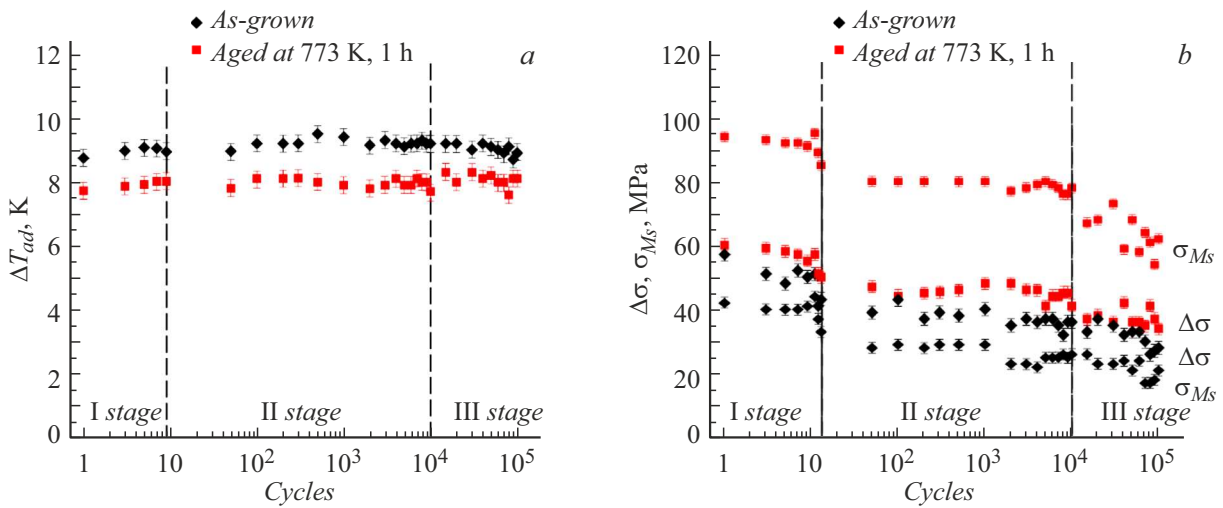


Рис. 2. Зависимости параметров СЭ от количества циклов для исходных и состаренных при 773 К, 1 h [001]-монокристаллов Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇. *a* — зависимость ΔT_{ad} от количества циклов, *b* — зависимости $\Delta\sigma$, σ_{Ms} от количества циклов.

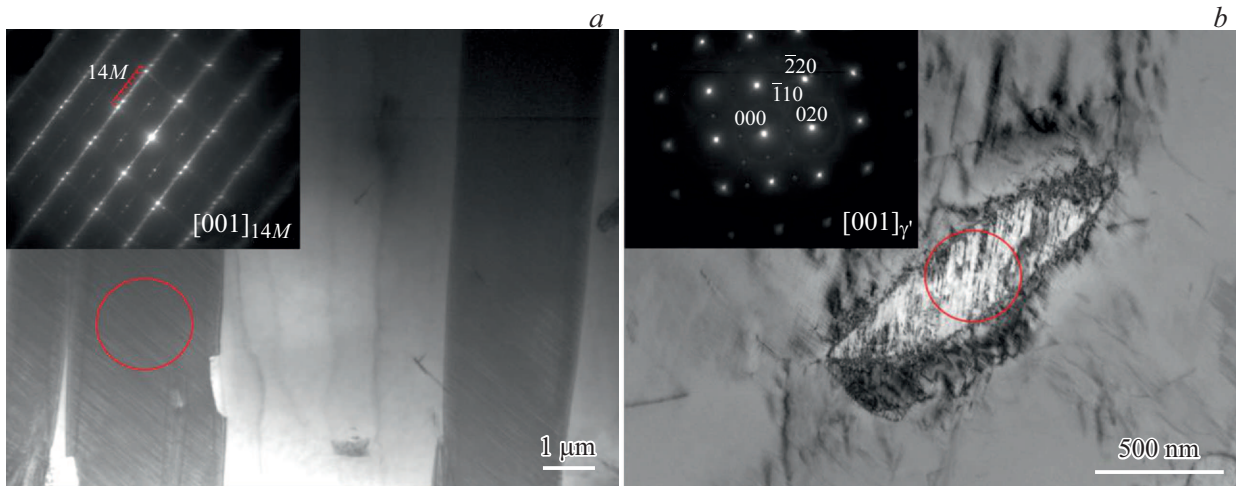


Рис. 3. Изображения микроструктуры после 10^5 циклов в исходных и состаренных при 773 К, 1 h [001]-монокристаллах Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇, полученные с помощью ПЭМ. *a* — светлопольное изображение матрицы и остаточного 14M-мартенсита с соответствующей микродифракционной картиной, ось зоны $[001]_{14M}$, для исходных монокристаллов; *b* — светлопольное изображение матрицы и частицы γ' -фазы с соответствующей микродифракционной картиной от частицы, ось зоны $[001]_{\gamma'}$, для состаренных монокристаллов.

показывают проведенные расчеты, значения ΔT_{ad}^i близки для исходных и состаренных монокристаллов и хорошо согласуются с максимальными экспериментальными значениями ΔT_{ad} для этих кристаллов (см. таблицу).

В настоящей работе исследования циклической стабильности СЭ и ЭКЭ были выполнены при комнатной температуре в условиях, при которых величина заданных напряжений постоянно и равна 200 МПа. Кривые СЭ и ЭКЭ с увеличением числа циклов от 1 до 10^5 для исследуемых кристаллов приведены на рис. 1. Зависимости величин критических напряжений σ_{Ms} , механического $\Delta\sigma$ и величины ΔT_{ad} от числа циклов нагрузка/разгрузка представлены на рис. 2. Впервые показано, что монокристаллы Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ проявляют высокую цикличе-

скую стабильность ЭКЭ до 10^5 циклов с величиной $\Delta T_{ad} = 9.2 \pm 0.5$ К (для исходных) и 8.2 ± 0.5 К (для состаренных), близкой к максимальным значениям ЭКЭ (см. таблицу). Деградация величины ΔT_{ad} при циклических испытаниях не обнаружено, образец после 10^5 циклов не имеет трещин, может продолжать работать (рис. 2, *a*). Однако наблюдается деградация параметров СЭ. Можно выделить три стадии деградация параметров СЭ при циклических испытаниях (рис. 2, *b*). На стадии I (с 1 по 13–15 цикл) в исходных кристаллах происходит падение σ_{Ms} на 21%, в то время как в состаренных снижение σ_{Ms} происходит всего на 10%. Механическое напряжение $\Delta\sigma$ на стадии I в исходных и состаренных кристаллах снижается на 25 и 17% соответственно.

Деградация на стадии I связана с накоплением дислокаций и малой долей остаточного мартенсита, которые при последующих циклах способствуют более легкому зарождению кристаллов мартенсита и уменьшению диссипации энергии за счет дислокационного упрочнения. Это приводит к снижению σ_{Ms} и $\Delta\sigma$. К 13–15 циклу нагрузка/разгрузка в исходных и состаренных кристаллах происходит стабилизация параметров СЭ.

При дальнейшем циклировании наблюдается стадия II (с 15 по 10^4 цикл), где кристаллы демонстрируют высокую циклическую стабильность СЭ: значения σ_{Ms} и $\Delta\sigma$ изменяются в пределах погрешности ± 2 МПа. Таким образом, исходные и состаренные [001]-кристаллы демонстрируют продолжительную стадию циклической стабильности параметров СЭ и ΔT_{ad} до 10^4 циклов.

На стадии III (с 10^4 по 10^5 цикл) происходит медленное падение σ_{Ms} в обоих кристаллах на 9%, а $\Delta\sigma$ в исходных и состаренных кристаллах уменьшается на 22 и 17% соответственно по сравнению со значениями параметров СЭ на стадии II. Несмотря на изменение параметров СЭ, в циклах нагрузка/разгрузка не наблюдается накопления необратимой деформации, поэтому весь объем материала испытывает МП, что приводит к постоянной величине ΔT_{ad} .

Для классификации эластокалорических свойств материала используют величину COP_{mat} , численно равную отношению полезной тепловой энергии, которую может поглощать образец из окружающей среды при ЭКЭ, к величине диссипации энергии, характеризующей затраченную работу $\frac{1}{\rho} \oint \sigma d\varepsilon$ за цикл нагрузка/разгрузка [1]:

$$COP_{mat} = \frac{C_p \Delta T_{ad}}{1/\rho \oint \sigma d\varepsilon}, \quad (2)$$

где ρ — плотность ($8450 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Величина COP_{mat} при увеличении циклов с 1 по 13–15 (стадия I) растет за счет уменьшения рассеяния энергии при развитии МП и уменьшения механического гистерезиса в исходных и состаренных кристаллах на 62 и 67% соответственно. На стадиях II и III наблюдается стабильная величина $COP_{mat} = 21$ для исходных и $COP_{mat} = 20$ для состаренных кристаллов. Полученные в настоящей работе значения COP_{mat} выше, чем у таких эластокалорических сплавов с памятью формы, как $\text{Cu}_{73}\text{Mn}_{12}\text{Al}_{15}$ (поликристалл, $COP_{mat} = 13.3$) [3], $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ (монокристалл, $COP_{mat} = 14$) [2], $\text{Ni}_{53.2}\text{Fe}_{19.4}\text{Ga}_{27.4}$ (поликристалл, $COP_{mat} = 14.5$) [3], $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$ (монокристалл, $COP_{mat} = 16.4$) [2], $(\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5})_{99.7}\text{B}_{0.3}$ (поликристалл, $COP_{mat} = 18$) [2]. Таким образом, высокие значения COP_{mat} и высокая циклическая стабильность параметров ЭКЭ свидетельствуют о том, что монокристаллы NiFeGa и поликристаллы с острой текстурой вдоль [001]-направления имеют высокий потенциал для практического применения в области твердотельного охлаждения.

Высокой циклической стабильности параметров СЭ и величины ЭКЭ, а также высоким значениям коэффициента производительности материала COP_{mat} при стабилизации петли СЭ в кристаллах $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ способствуют следующие факторы. Во-первых, выбраны высокопрочные [001]-кристаллы, в которых развитие МП сопровождается минимальным рассеянием энергии и узким механическим гистерезисом $\Delta\sigma$ по сравнению с другими ориентациями. Этому способствует высокое сопротивление дислокационному скольжению аустенита и мартенсита, развитие МП $L_{21}-L_{10}$ через промежуточную фазу $14M$ (рис. 3, а), характеризующуюся высокой когерентностью и подвижностью межфазной границы; отсутствие раздвойнивания кристаллов L_{10} -мартенсита под нагрузкой. Во-вторых, высокой циклической стабильности параметров СЭ и ЭКЭ способствует наличие частиц γ' -фазы. В состаренных монокристаллах мелкие частицы γ' -фазы размером до 300 nm не претерпевают пластической деформации при циклических испытаниях и накапливают упругую энергию при развитии прямого МП, которая способствует обратному превращению. Крупные частицы γ' -фазы ($d > 300 \text{ nm}$) в исходных и состаренных монокристаллах, наоборот, испытывают пластическую деформацию (рис. 3, б) и вносят большой вклад в релаксацию внутренних напряжений при развитии МП. Это наряду с высокими прочностными свойствами аустенита и мартенсита приводит к уменьшению процессов пластической деформации и деградации в матрице при развитии МП в процессе циклических испытаний.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-19-00153.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Mevada, B. Liu, L. Gao, Y. Hwang, I. Takeuchi, Int. J. Refrig., **162**, 86 (2024). DOI: 10.1016/j.jrefrig.2024.03.014
- [2] M. Imran, X. Zhang, Mater. Des., **206**, 109784 (2021). DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109784
- [3] M. Imran, X. Zhang, M. Qian, L. Geng, Intermetallics, **136**, 107255 (2021). DOI: 10.1016/j.intermet.2021.107255
- [4] H. Chen, F. Xiao, X. Liang, Z. Li, X. Jin, N. Min, T. Fukuda, Scripta Mater., **162**, 230 (2019). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2018.11.024
- [5] Y. Wu, E. Ertekin, H. Sehitoglu, Acta Mater., **135**, 158 (2017). DOI: 10.1016/j.actamat.2017.06.012
- [6] H. Wang, H.-Y. Huang, Y.-J. Su, J. Alloys Compd., **828**, 154265 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154265

- [7] E.Y. Panchenko, E.I. Yanushonite, A.S. Eftifeeva, A.B. Tokhmetova, I.D. Kurlevskaya, A.I. Tagiltsev, N.Y. Surikov, E.E. Timofeeva, Y.I. Chumlyakov, *Metals*, **12**, 1398 (2022). DOI: 10.3390/met12081398
- [8] A. Eftifeeva, E. Panchenko, E. Yanushonite, I. Kurlevskaya, E. Timofeeva, A. Tokhmetova, N. Surikov, A. Tagiltsev, Y. Chumlyakov, *Mater. Sci. Eng. A.*, **855**, 143855 (2022). DOI: 10.1016/j.msea.2022.143855
- [9] F. Masdeu, J. Pons, J. Torrens-Serra, Y. Chumlyakov, E. Cesari, *Mater. Sci. Eng. A.*, **833**, 142362 (2022). DOI: 10.1016/j.msea.2021.142362