05

Разработка сплавов NiMnGaFe с высокотемпературной сверхэластичностью

© *Е.Е. Тимофеева, Е.Ю. Панченко, М.С. Дмитриенко, Э.И. Янушоните, И.Д. Фаткуллин, Ю.И. Чумляков*

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: timofeeva_katie@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 января 2025 г.
В окончательной редакции 19 февраля 2025 г.
Принято к публикации 8 марта 2025 г.

На поликристаллах $Ni_2MnGa-Fe$ проведено исследование влияния химического состава на микроструктуру, высокотемпературную сверхэластичность и прочностные свойства мартенсита. Сплавы $Ni_{52}Mn_{17}Ga_{21}Fe_{10}$ и $Ni_{56}Mn_9Ga_{19}Fe_{16}$ (at.%) содержат большое количество γ-фазы (от 25 до 60 %), которая препятствует развитию сверхэластичности. В поликристаллах $Ni_{56}Mn_{10}Ga_{25}Fe_9$ без γ-фазы обнаружена высокотемпературная сверхэластичность при деформации сжатием. Переход от поликристаллов к монокристаллам (близкого состава $Ni_{54}Mn_{12}Ga_{25}Fe_9$) приводит к существенному увеличению прочностных характеристик мартенсита от 720 до 1450 MPa за счет выбора оси сжатия вдоль высокопрочного [001]-направления при сохранении пластичности 19 % и высокотемпературной сверхэластичности.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, мартенситное превращение, высокотемпературная сверхупругость, NiMnGaFe, монокристаллы, γ-фаза.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.11.60488.20269

Разработка сплавов с памятью формы включает в себя получение заданных параметров проявления эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ): определенный диапазон рабочих температур, большая обратимая деформация, узкий или широкий механический гистерезис, высокая циклическая стабильность и т. д. Одними из важных эксплуатационных параметров являются высокие температуры проявления ЭПФ и СЭ. Согласно [1], высокотемпературными считаются сплавы, проявляющие ЭПФ и СЭ при температурах выше 373 K (100 °C), что позволит использовать данные сплавы в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Рассматривая функциональные свойства высокотемпературных сплавов, многие исследователи уделяют большее внимание развитию ЭПФ. При этом работ по высокотемпературной СЭ значительно меньше, что объясняется сложностью получения условий для наблюдения этого эффекта. Для этого требуются не только высокие температуры мартенситных превращений (МП), но и высокие прочностные характеристики мартенсита и аустенита и малые потери энергии (малая энергия рассеяния), а значит, высокое сопротивление развитию пластической деформации [1]. В ином случае, даже если сплав демонстрирует высокотемпературный ЭПФ, интервал развития СЭ будет узким либо СЭ будет сопровождаться пластическим течением, существенной деградацией и необратимостью [2].

Научный интерес к разработке высокотемпературных сплавов с памятью формы постоянно увеличивается последние 20 лет. При этом растет количество работ, проведенных на сплавах Гейслера, интерметаллидах с химической формулой X_2YZ (X и Y — элементы переходной группы, а Z — элементы основной группы) [3,4]. Самыми яркими представителями сплавов Гейслера являются сплавы Ni_2MnGa (с вариациями состава при отклонении от стехиометрии). Последние годы активно исследуются сплавы $Ni_2MnGaFe$ и показано, что легирование Fe значительно улучшает свойства сплава, в том числе повышает пластичность хрупкого Ni_2MnGa [5–9]. Однако разработка таких сплавов связана со многими сложностями. Например, зачастую изменение химического состава позволяет увеличивать температуру M_s (начало МП при охлаждении), но приводит к потере функциональности за счет выделения большого количества вторичных фаз, которые не испытывают МП, уменьшают прочность сплава, приводят к потере СЭ и т. д. Известен ряд химических составов Ni_2MnGa, где МП реализуется при высоких температурах [5–7], но при этом развитие СЭ в данных сплавах практически не исследовано. Авторам известно всего о двух работах [8,9], где приведены примеры петель СЭ на сплавах с составом, близким к $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{20}Fe_5$ (at. %), и достаточно невысокой температурой начала МП M_s вблизи 300 K. Поэтому целью настоящей работы было провести исследование микроструктуры, высокотемпературной СЭ и прочностных свойств мартенсита под сжимающей нагрузкой при вариации химического состава в высокотемпературных поли- и монокристаллах сплавов $Ni_2MnGa-Fe$.

На основе проведенного литературного анализа выбраны химические составы сплавов $Ni_2MnGa-Fe$ (см. таблицу и рис. 1). Как показано в работах [10,11], температура M_s увеличивается с ростом электронной концентрации e/a, поэтому выбирали составы с

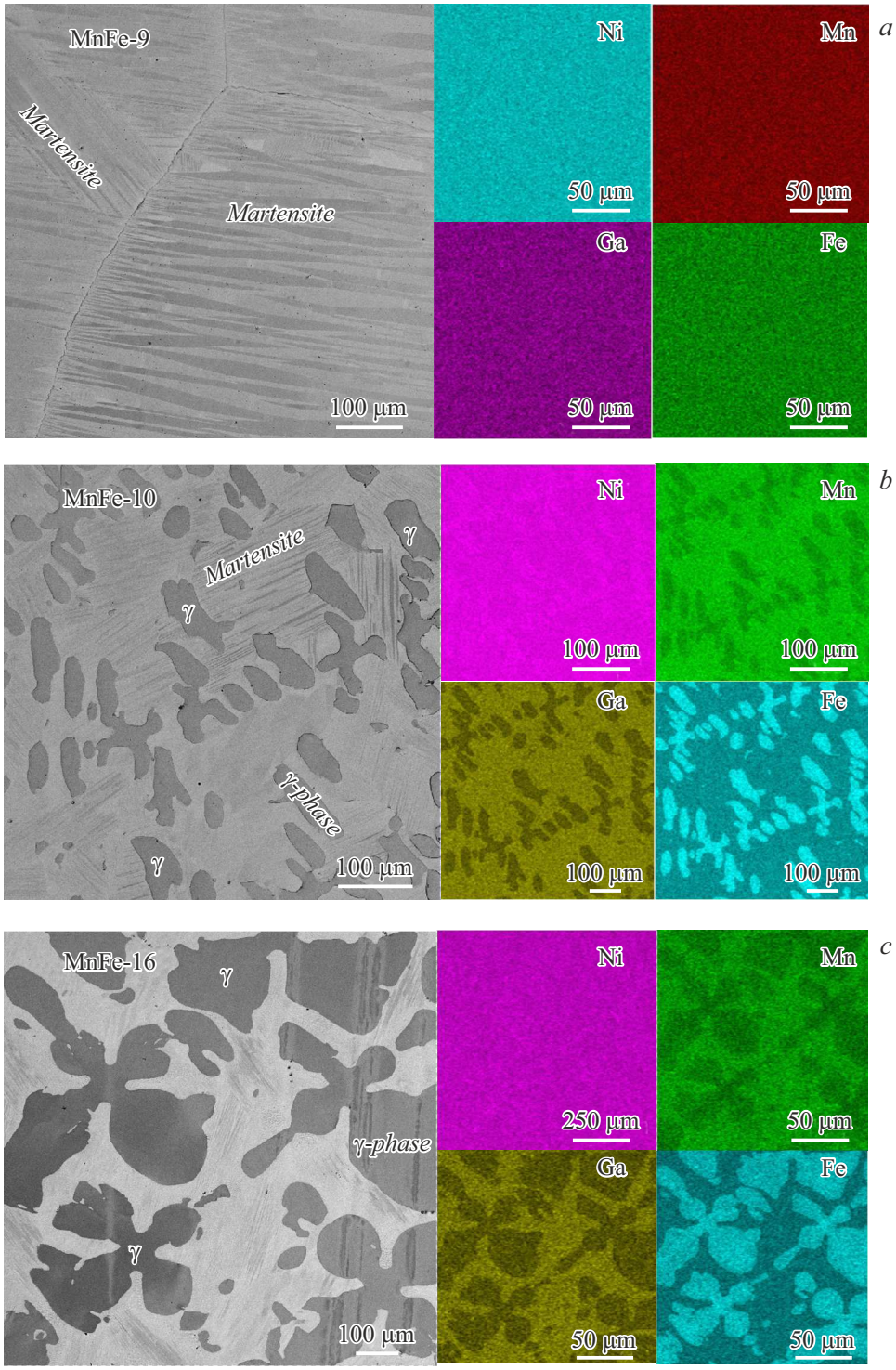


Рис. 1. Результаты электронно-микроскопических исследований поверхности и химического состава с распределением по элементам для сплавов MnFe-9 (*a*), MnFe-10 (*b*) и MnFe-16 (*c*).

$e/a > 7.7$. Концентрация электронов рассчитывалась с учетом конфигурации валентных электронов и их количества на атом [11]. Для получения высоких температур МП выбирали сплавы с концентрацией Ni от 50 до 56 at.% [6,12,13] и концентрацией Ga не менее 19 at.% [14].

Поликристаллы сплавов $Ni_{56}Mn_{10}Ga_{25}Fe_9$ (at.%) (MnFe-9), $Ni_{52}Mn_{17}Ga_{21}Fe_{10}$ (at.%) (MnFe-10), $Ni_{56}Mn_9Ga_{19}Fe_{16}$ (at.%) (MnFe-16) изготовлены методом электродуговой плавки из компонентов высокой чистоты. Монокристаллы $Ni_{54}Mn_{12}Ga_{25}Fe_9$ выращены методом Бриджмена, образцы вырезаны с осью

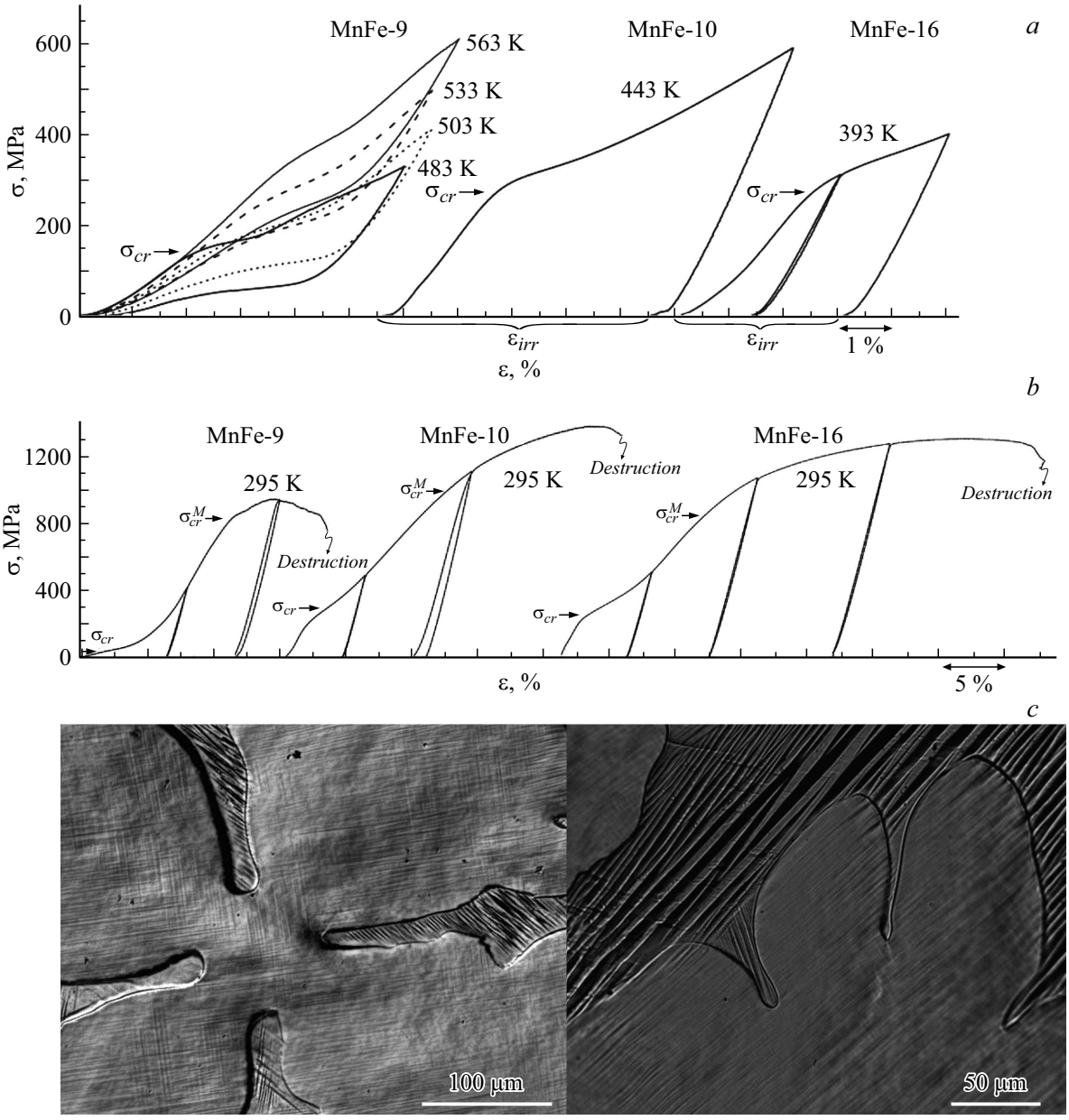


Рис. 2. Кривые $\sigma(\varepsilon)$ при $T > A_f$, демонстрирующие развитие или отсутствие СЭ (a), и кривые при 295 K $< M_s$, демонстрирующие прочностные свойства мартенсита (b), в сплавах MnFe-9, MnFe-10 и MnFe-16 при сжатии. c — оптическая металлография, демонстрирующая образование неориентированного мартенсита вблизи γ-фазы и следы деформации γ-фазы на примере сплавов MnFe-16.

сжатия вдоль [001]-направления. Химический состав изучен методом энергодисперсионной рентгеновской (EDX) спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3, погрешность составляет 5 at.%. Температурная зависимость электрического сопротивления использовалась для определения температур МП. Оптическая металлография получена с помощью цифрового микроскопа Keyence VHX-2000 при 295 K после стабилизации ориентированного мартенсита внешней нагрузкой. Кривые СЭ при сжатии получены на образцах размером $3 \times 3 \times 6$ mm с использованием испытательной машины Instron 5969 со скоростью деформации $10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}$. При анализе данных погрешности измерения составляли: для деформации ± 0.1 %, для температуры ± 1 K и для напряжения ± 2 MPa.

Во всех исследованных сплавах обнаружено развитие термоупругих МП. Температуры прямого $(M_s,\ M_f)$ и температуры обратного $(A_s,\ A_f)$ МП представлены в таблице. Значения температуры M_s для всех сплавов находятся в диапазоне от 365 до 423 K. Температуры МП в данных материалах крайне чувствительны к выделению вторичных фаз и изменению химического

Химический состав сплавов (номинальный и фактический, см. рис. 1), содержание γ-фазы и ее химический состав, значения температур МП при охлаждении и нагреве, данные о наличии СЭ (сортировка по увеличению электронной концентрации e/a)

Параметр		Сплав		
		MnFe-9	MnFe-10	MnFe-16
Номинальный состав, at.%	Ni	56	52	56
	Mn	10	17	9
	Ga	25	21	19
	Fe	9	10	16
Состав матрицы, at.%	Ni	56.4	54.3	54.3
	Mn	10.0	14.1	11.2
	Ga	24.6	22.0	23.0
	Fe	9.0	9.6	11.5
Состав γ-фазы, at.%	Ni	–	57.1	55.6
	Mn	–	10.7	7.6
	Ga	–	15.2	15.6
	Fe	–	17.0	21.2
γ-фаза, %		Нет	25–30	55–60
e/a		7.77	7.82	8.08
СЭ		+	–	–
M_s, K		423	423	365
M_f,K		391	397	349
A_s, K		405	404	355
A_f, K		435	428	368

состава. В сплавах MnFe-9 и MnFe-10, где содержание Fe в матрице близкое, температуры M_s близки, а в сплавах MnFe-16, где содержание Fe выше, температуры ниже, что согласуется с [5–8]. В работах [5–9] показано, что в сплавах NiMnGaFe реализуется МП из $L2_1$-аустенита в тетрагональный немодулированный мартенсит через промежуточный слоистый модулированный мартенсит $10M$ и/или $14M$. На рис. 2 представлены результаты электронно-микроскопических исследований поверхности и химического состава сплавов с распределением по элементам. Данные приведены в таблице.

В сплавах MnFe-10 и MnFe-16 содержится большая объемная доля (25–30 и 55–60%) γ-фазы (ГЦК-решетка). Состав γ-фазы зависит от номинального состава сплава, но во всех случаях γ-фаза обогащена по Fe и обеднена по Mn и Ga (см. таблицу), что согласуется с [5]. Выделение γ-фазы в первую очередь приводит к сильному изменению химического состава матрицы по сравнению с номинальным составом.

Вторичная γ-фаза выделяется крупными неоформленными областями размером $20-100\,\mu$m в MnFe-10 и $50-500\,\mu$m в MnFe-16. Области γ-фазы не испытывают МП, уменьшают объемную долю матрицы, испытывающей МП, могут индуцировать образование вариантов мартенсита, отличных от основного ориентированного варианта мартенсита напряжений (рис. 1, *b*). В таком случае МП под нагрузкой идет путем многовариантного зарождения кристаллов мартенсита между областями γ-фазы с наличием взаимодействия между разными вариантами мартенсита, что также обнаружено в [5]. Высокотемпературные отжиги при 1273 K в течение 1–4 h не привели к растворению γ-фазы.

В сплавах MnFe-10 и MnFe-16 такая двухфазная микроструктура приводит к высоким критическим напряжениям σ_{cr}, необходимым как для переориентации мартенситных вариантов при $T < M_s$ (не менее 200 MPa), так и для образования ориентированного мартенсита при $T > A_f$ (250–280 MPa при $T = A_f + 30$ K) (рис. 2). Важно отметить, что в процессе развития МП γ-фаза может пластически деформироваться и вносить большой вклад в энергию рассеяния. В работе [15] показано, что предел текучести γ-фазы в сплавах Гейслера NiFeGa низкий и составляет всего 260 MPa при 373 K, что сравнимо с уровнем напряжений, при котором проходит МП. В сплавах MnFe-10 и MnFe-16 большая объемная доля пластичной γ-фазы приводит к невысокому пределу текучести мартенсита σ_{cr}^M: 800–860 MPa при 295 K (рис. 2). Высокие критические напряжения образования мартенсита σ_{cr}, большая объемная доля пластичной γ-фазы и низкий предел текучести мартенсита σ_{cr}^M препятствуют развитию СЭ (т. е. получению обратимой деформации при разгрузке) в сплавах MnFe-10 и MnFe-16 (рис. 2). При температуре выше температуры конца обратного МП (A_f) вся заданная деформация является необратимой. Аналогичные результаты получены в работе [16], где показано, что в сплавах NiMnGaFe с высоким содержанием Fe и большой объемной долей γ-фазы степень обратимости заданной деформации низкая.

В сплаве MnFe-9 не обнаружено γ-фазы (рис. 1, *a*), химический состав матрицы однороден и близок к номинальному (см. таблицу). Отсутствие вторичной фазы приводит к низким напряжениям переориентации вариантов мартенсита при $T < M_s$ (менее 30–50 MPa) и низким напряжениям образования ориентированного мартенсита при $T > A_f$ (150 MPa при $T = A_f + 30$ K) (рис. 2). Необходимо отметить, что предел текучести мартенсита при 295 K в сплавах MnFe-9 составляет 720 MPa, что даже ниже, чем в сплавах MnFe-10 и MnFe-16. Но при этом в сплаве MnFe-9 обнаружена высокотемпературная СЭ. Причина, по которой в MnFe-9 обнаружена СЭ в отличие от сплавов MnFe-10 и MnFe-16, заключается в следующем. В сплавах MnFe-9 отсутствует γ-фаза, а в сплавах MnFe-10 и MnFe-16 содержится большая объемная доля γ-фазы. Вблизи γ-фазы происходит образование неориентированного мартенсита, γ-фаза может пластически деформироваться в процессе МП и является основной причиной диссипации энергии в процессе МП и отсутствия обратимой деформации. Поэтому в сплаве MnFe-9 без γ-фазы МП происходит при низком уровне напряжений (в 4–8 раз ниже предела текучести мартенсита), тогда как в сплавах MnFe-10 и MnFe-16 уровень образования мартенсита всего в 2–2.5

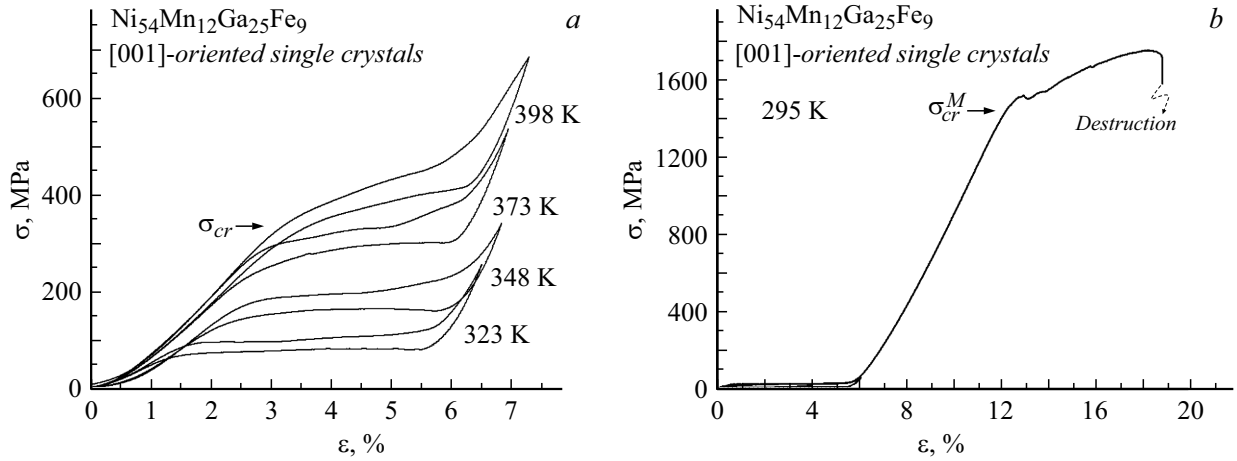


Рис. 3. Кривые $\sigma(\varepsilon)$ при $T > A_f$, демонстрирующие развитие СЭ (a), и кривая $\sigma(\varepsilon)$ при $295\,\mathrm{K} < M_s$, демонстрирующая прочностные свойства мартенсита (b), в [001]-монокристаллах $Ni_{54}Mn_{12}Ga_{25}Fe_9$ (at.%) при сжатии.

раза ниже предела текучести мартенсита. Таким образом, важным значением для наблюдения СЭ является не только предел текучести мартенсита, но и уровень критических напряжений развития МП и их взаимное соотношение.

Необходимо отметить высокую пластичность всех исследованных сплавов MnFe-9, MnFe-10 и MnFe-16. В сплаве MnFe-9, несмотря на отсутствие γ-фазы, величина максимальной заданной деформации до разрушения составляет 19.5 % при 295 K. Для сравнения в сплавах на основе NiMnGa значения максимальной заданной деформации при сжатии составляют от 12 до 20 % [16,17]. Увеличение содержания γ-фазы приводит к повышению пластичности до 24 % в MnFe-10 и до 36 % в MnFe-16.

Известно, что сплавы на основе NiMnGa, как и другие сплавы Гейслера, характеризуются сильной анизотропией свойств (параметр анизотропии кристаллов $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) > 10$) [18]. Поэтому для получения более высоких функциональных характеристик часто используют монокристаллы NiMnGa. Оптимальные параметры для развития СЭ при сжатии в монокристаллах сплавов Гейслера наблюдаются вдоль высокопрочной в аустените [001]-ориентации. При сжатии эта ориентация характеризуется не только максимальной обратимой деформацией, но и нулевым фактором Шмида для развития скольжения в $B2(L2_1)$-фазе, минимальным гистерезисом, и раздвойникование кристаллов тетрагонального мартенсита в ходе превращения практически не вносит вклада в деформацию превращения [19,20].

Для увеличения прочностных характеристик, расширения интервала развития СЭ, минимизации механического гистерезиса в работе получены монокристаллы с химическим составом, близким к MnFe-9, и вырезаны образцы вдоль высокопрочной [001]-ориентации. Ввиду ограничения возможности проведения ориентировки монокристаллов с температурой МП выше 400 K химический состав был скорректирован от $Ni_{56}Mn_{10}Ga_{25}Fe_9$ (MnFe-9) до $Ni_{54}Mn_{12}Ga_{25}Fe_9$ (at.%). В полученном монокристалле термоупругое МП начинается при температуре 295 K. При сжатии вдоль [001]-ориентации обнаружена СЭ в интервале от 323 до 398 K. Прочностные характеристики мартенсита за счет выбора [001]-ориентации увеличились в 2 раза, до 1450 MPa, по сравнению с поликристаллами MnFe-9 (рис. 3). При этом механический гистерезис уменьшается в 5–8 раз от 110–150 до 20–30 MPa.

При этом максимальная заданная деформация до разрушения составляет 19 %. Насколько известно авторам, максимальная пластичность сплавов NiMnGa обнаружена в работе [17] в $Ni_{54}Mn_{25}Ga_{21}$ и составляет 20.5 %, но при этом предел текучести низкий и не превышает 700 MPa. В полученных монокристаллах $Ni_{54}Mn_{12}Ga_{25}Fe_9$ при той же пластичности уровень прочностных свойств мартенсита в 2 раза выше. Следует отметить, что соотношение высокой пластичности (28 %) и высокой прочности (1700 MPa) было достигнуто и в работе [16] в $Ni_{56}Mn_{17}Fe_8Ga_{19}$, однако за счет высокого содержания γ-фазы в них степень обратимости заданной деформации была низкой, как и в MnFe-10 и MnFe-16.

Таким образом, в сплавах на основе Ni_2MnGa–Fe проведен поиск, отобраны составы с высокими температурами МП, проведено исследование микроструктуры, высокотемпературной СЭ и прочностных свойств мартенсита. Обнаружено, что сплавы $Ni_{52}Mn_{17}Ga_{21}Fe_{10}$ и $Ni_{56}Mn_9Ga_{19}Fe_{16}$ содержат большое количество γ-фазы (от 25 до 60 %), которая препятствует развитию высокотемпературной СЭ ввиду высоких напряжений образования мартенсита (200–280 MPa), большой диссипации энергии в процессе МП, низкой степени обратимости заданной деформации и низкого предела текучести мартенсита (800–860 MPa). Напротив, в сплавах $Ni_{56}Mn_{10}Ga_{25}Fe_9$ не содержится γ-фазы, напряжения для образования мартенсита более низкие (100–150 MPa, что в 4–8 раз ниже предела текучести мартенсита — 720 MPa), что приводит к развитию высокотемпературн-

ной СЭ. Переход от поликристаллов $Ni_{56}Mn_{10}Ga_{25}Fe_9$ к монокристаллам близкого состава $Ni_{54}Mn_{12}Ga_{25}Fe_9$ приводит к существенному увеличению прочностных характеристик мартенсита (от 720 до 1450 MPa) за счет выбора высокопрочной ориентации оси сжатия вдоль [001]-направления при сохранении высокой пластичности 19 % (до разрушения). В монокристаллах $Ni_{54}Mn_{12}Ga_{25}Fe_9$ при сжатии вдоль [001]-ориентации обнаружена СЭ в интервале от 323 до 398 K. Исходя из выполненных исследований можно заключить, что за счет формирования острой текстуры вдоль [001]-направления в поликристаллах сплавов с составом, близким к $Ni_{56}Mn_{10}Ga_{25}Fe_9$, можно получить удобный в производстве материал с высокотемпературной СЭ и оптимальным соотношением прочности и пластичности.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-19-00242.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Ma, I. Karaman, R.D. Noebe, Int. Mater. Rev., **55**, 257 (2010). DOI: 10.1179/095066010X12646898728363
[2] J.P. Oliveira, R.M. Miranda, N. Schell, F.M. Braz Fernandes, Int. J. Fatigue, **83**, 195 (2016). DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2015.10.013
[3] A. Amudhavalli, P. Dharmaraj, M. Manikandan, R. Palanichamy, R.K. Iyakutti, Solid State Sci., **144**, 107307 (2023). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2023.107307
[4] G. Zhang, H. Hao, Y. Liang, Y. Qiao, S. Bai, H. Liu, H. Luo, J. Magn. Magn. Mater., **584**, 171071 (2023). DOI: 10.1016/j.jmmm.2023.171071
[5] S.Y. Yang, Y. Liu, C.P. Wang, Z. Shi, X.J. Liu, J. Alloys Compd., **560**, 84 (2013). DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.128
[6] S. Yang, Y. Liu, C. Wang, X. Liu, Acta Mater., **60**, 4255 (2012). DOI: 10.1016/j.actamat.2012.04.029
[7] S.K. Sarkar, A. Biswas, P.D. Babu, S.D. Kaushik, A. Srivastava, V. Siruguri, M. Krishnan, J. Alloys Compd., **586**, 515 (2014). DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.10.057
[8] Y. Liu, X. Zhang, J. Liu, D. Xing, H. Shen, D. Chen, J. Sun, Mater. Res., **18**, 61 (2015). DOI 10.1590/1516-1439.325914
[9] Y. Liu, X. Zhang, D. Xing, H. Shen, M. Qian, J. Liu, D. Chen, J. Sun, Mater. Sci. Eng. A, **636**, 157 (2015). DOI: 10.1016/j.msea.2015.03.092
[10] D. Soto, F.A. Hernández, H. Flores-Zúñiga, X.Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, T. Krenke, Phys. Rev. B, **77**, 184103 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.184103
[11] V.A. Chernenko, Scripta Mater., **40**, 523 (1999). DOI: 10.1016/S1359-6462(98)00494-1
[12] C. Jiang, G. Feng, S. Gong, H. Xu, Mater. Sci. Eng. A, **342**, 231 (2003). DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00288-5
[13] Y. Xin, L. Chai, Rare Met., **33**, 41 (2014). DOI: 10.1007/s12598-013-0081-6
[14] R. Santamarta, E. Cesari, J. Muntasell, J. Font, J. Pons, P. Ochin, Intermetallics, **18**, 977 (2010). DOI: 10.1016/j.intermet.2010.01.016
[15] E.E. Timofeeva, E.Yu. Panchenko, A.S. Eftifeeva, N.Yu. Surikov, A.I. Tagiltsev, I. Kurlevskaya, J. Alloys Compd., **1005**, 176076 (2024). DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.176076
[16] Y. Xin, Y. Li, L. Chai, H. Xu, Scripta Mater., **57**, 599 (2007). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.06.010
[17] H. Xu, Y. Ma, C. Jiang, Appl. Phys. Lett., **82**, 3206 (2003). DOI: 10.1063/1.1572540
[18] L. Dai, J. Cullen, J. Cui, M. Wuttig, Phys. Rev. B, **70**, 054115 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.054115
[19] R.F. Hamilton, H. Sehitoglu, K. Aslantas, C. Efstathiou, H.J. Maier, Acta Mater., **56**, 2231 (2008). DOI: 10.1016/j.actamat.2008.01.007
[20] L. Wei, X. Zhang, J. Liu, L. Geng, AIP Adv., **8**, 055312 (2018). DOI: 10.1063/1.5028212