

05

Влияние ультразвуковой обработки на развитие микроструктуры в горячекатаных поликристаллах сплава $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99.7}\text{B}_{0.3}$

© Н.Ю. Суриков¹, Е.Ю. Панченко¹, В.В. Рубаник², В.В. Рубаник (мл.)², Ю.В. Царенко², Ю.И. Чумляков¹

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

² Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь

E-mail: jet_n@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 16 июля 2025 г.

Принято к публикации 16 июля 2025 г.

Исследовано влияние ультразвуковой обработки на микроструктуру и потенциал применения ультразвукового воздействия для оптимизации эластокалорического эффекта горячекатаных кристаллов сплава Гейслера $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99.7}\text{B}_{0.3}$ с памятью формы. Показано, что ультразвуковая обработка при криогенных температурах ниже температур мартенситных превращений приводит к растворению частиц $\gamma(\gamma')$ -фазы. Тогда как обработка ультразвуком при комнатной температуре не приводит к такому эффекту, однако способствует атомному $\gamma - \gamma'$ -упорядочению частиц вторичной фазы.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, горячая прокатка, ультразвуковая обработка, микроструктура, эластокалорический эффект.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.20.61400.20365

Ферромагнитные сплавы Гейслера на основе NiFeGa(B) с памятью формы имеют большой потенциал в самых различных сферах производства. Среди наиболее востребованных твердотельное охлаждение, реализуемое за счет эластокалорического эффекта (ЭКЭ), как экологически чистая альтернатива традиционному пароконвекционному охлаждению [1–4]. Монокристаллы сплавов NiFeGa(B) обладают высоким потенциалом для использования сверхэластичности и ЭКЭ, но в промышленных масштабах их производство достаточно трудоемкое. В поликристаллических материалах существует несколько проблем, затрудняющих их использование. Относительно низкая пластичность не более 15–25 % заданной деформации при температурах до 673 К [5–7] затрудняет термомеханические обработки и формование материала. Кроме того, несовместность деформации превращения при развитии мартенситных превращений (МП) $B2(L2_1) - 10\text{M}/14\text{M} - L1_0$ при высоких значениях параметра анизотропии кристаллов $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) > 10$ приводит к зернограничному растрескиванию, что снижает циклическую стабильность функциональных свойств поликристаллов [2,6].

В работах [7–10] обнаружен температурный интервал выше 873 К повышенной пластичности сплавов NiFeGa(B) (более 50 %) при низких деформирующих напряжениях менее 200 МПа и показана возможность горячей прокатки при температурах выше 873 К с итоговой деформацией до 50 % без разрушения и растрескивания материала. Выяснено влияние горячей прокатки на особенности микроструктуры данных сплавов. Однако в ходе горячей прокатки накапливается множество дефектов, происходит выделение большой объемной доли вторичных фаз (γ/γ'), снижается доля

материала, испытывающего МП, возникают остаточные внутренние напряжения. Одним из возможных способов регулирования микроструктуры после существенных пластических деформаций является ультразвуковая обработка (УЗО). УЗО позволяет снижать внутренние микронапряжения, модифицировать текстуру поликристаллов и способствует снижению необратимой деформации при развитии МП [11,12]. Однако работ по влиянию ультразвука на сплавы с памятью формы крайне мало, и влияние УЗО на микроструктуру сплавов NiFeGa(B) не исследовалось. Настоящая работа посвящена исследованию влияния УЗО при различных температурах на микроструктуру горячекатаных поликристаллов $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99.7}\text{B}_{0.3}$, испытывающих мартенситные превращения $L2_1(B2) - 14\text{M}/10\text{M} - L1_0$.

Для проведения исследования методом дуговой плавки в атмосфере аргона с пятикратной переплавкой были получены поликристаллы сплава $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99.7}\text{B}_{0.3}$. Прокатка поликристаллов осуществлена в четыре прохода с нагревом перед каждым проходом до температуры выше 1073 К, в момент прохода температура контролировалась с помощью пирометра и по цвету каления и была строго выше 873 К. Результирующее уменьшение толщины пластины составило 50 %. После прокатки образцы были подвергнуты УЗО в пучности напряжений стоячей волны при температуре 77 К в течение 30 min (УЗО-77) и при температуре 300 К в течение 15 min (УЗО-300). Амплитуда знакопеременных напряжений составляла 40 МПа. Температуры УЗО выбраны исходя из различного влияния ультразвука на материалы с ГЦК- и ОЦК-решетками [12] ввиду разных механизмов деформации решеток, а также различия решеток горя-

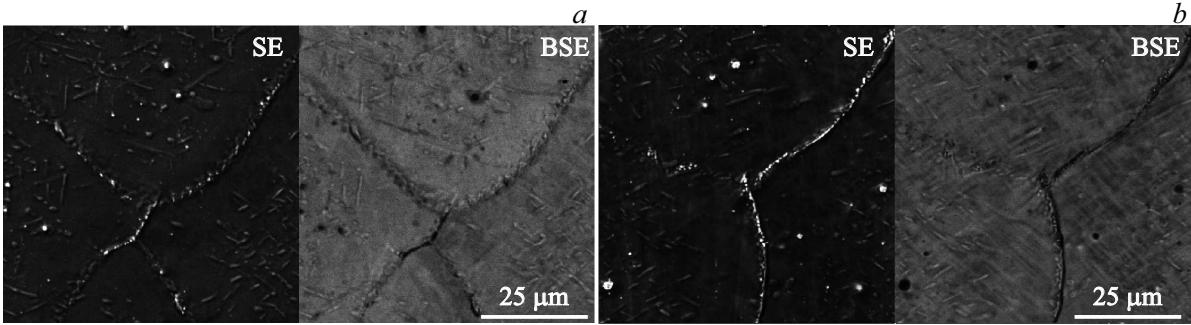


Рис. 1. Изображения структуры кристаллов $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99.7}\text{B}_{0.3}$, полученные с помощью детектора вторичных электронов (SE) и обратнорассеянных электронов (BSE). *a* — после УЗО-77, *b* — после УЗО-300.

Таблица 1. Средний химический состав кристаллов $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99.7}\text{B}_{0.3}$ после УЗО

Обработка	Структурный элемент	Ni, at. %	Fe, at. %	Ga, at. %
УЗО-77	Матрица	53.4	19.6	27.0
	Частицы	54.9	19.2	25.9
УЗО-300	Матрица	53.1	19.9	27.0
	Частицы	59.0	17.3	23.7
γ -фаза [8]		54.5	25.6	19.9
γ' -фаза [8]		57.3	17.2	25.5

чекатаных кристаллов сплава $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99.7}\text{B}_{0.3}$ при УЗО-77 ($L1_0$ -мартенсит) и УЗО-300 ($L2_1$ -аустенит).

Микроструктура полученных поликристаллов исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi HT-7700 Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН. Химический состав был определен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3. Характеристические температуры начала и конца прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) МП и изменение энтальпии при развитии МП были получены терморезистивным методом и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, Netzsch 404 F1) со скоростями нагрева и охлаждения 10 K/min.

Согласно данным химического анализа (рис. 1 и табл. 1), в горячекатаных кристаллах после УЗО-77 частицы, расположенные по границам зерен и в теле зерна, имеют близкий к матрице химический состав. УЗО-300 приводит к изменению химического состава частиц. Согласно данным работы [8], химический состав частиц после УЗО-300 более близок к частицам γ' -фазы.

Как показано в предыдущей работе [10], после прокатки кристаллы содержат специфическую микроструктуру: в процессе прокатки выделяются частицы γ -фазы в теле зерна и по границам зерен, которые содержат упорядоченные наночастицы γ' -фазы. Несмотря на то

что прокатка проведена при высоких температурах в аустенитной фазе, в материале может возникать остаточный мартенсит (предположительно ввиду высокой плотности дефектов и термических напряжений). Тем не менее, согласно данным температурной зависимости электросопротивления, горячекатаные кристаллы NiFeGaB до и после УЗО-77 и УЗО-300 испытывают МП при температурах ниже комнатной (табл. 2), при этом УЗО приводит к снижению температур МП.

Согласно данным ПЭМ, обработка УЗО-77 приводит к изменениям в микроструктуре. В матрице обнаружены остаточный сдвойникованный $L1_0$ -мартенсит и большое количество дефектов (рис. 2). В материале присутствуют частицы $\gamma(\gamma')$ -фазы, в том числе сдвойникованные по плоскостям $\{111\}$, аналогичные частицам после горячей прокатки. Однако вблизи некоторых частиц обнаружены области раздвойникового мартенсита: на рис. 2, *a* верхняя картина микродифракции отвечает частице γ' -фазы, а нижняя картина микродифракции от области рядом с частицей — раздвойникованному $L1_0$ -мартенситу.

Кроме того, УЗО-77 приводит к растворению частиц $\gamma(\gamma')$ -фазы. На светлопольных изображениях (рис. 2, *b–d*) отчетливо видны прообразы частиц $\gamma(\gamma')$ -фазы, окруженные дислокациями и сдвойникованным $L1_0$ -мартенситом. Однако картины микродифракции от прообразов частиц не соответствуют частицам $\gamma(\gamma')$ -фазы, а соответствуют $L1_0$ -мартенситу (картины микродифракции от матрицы и от области внутри прообразов частиц идентичны). Более того, на светлопольных изображениях (рис. 2, *c, d*) отчетливо видны ламели мартенсита, пересекающие контур прообраза частицы.

Таблица 2. Температуры МП в кристаллах $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99.7}\text{B}_{0.3}$

Обработка	M_s , К	M_f , К	A_s , К	A_f , К
Горячая прокатка	242	214	232	260
УЗО-77	235	208	222	254
УЗО-300	232	208	219	243

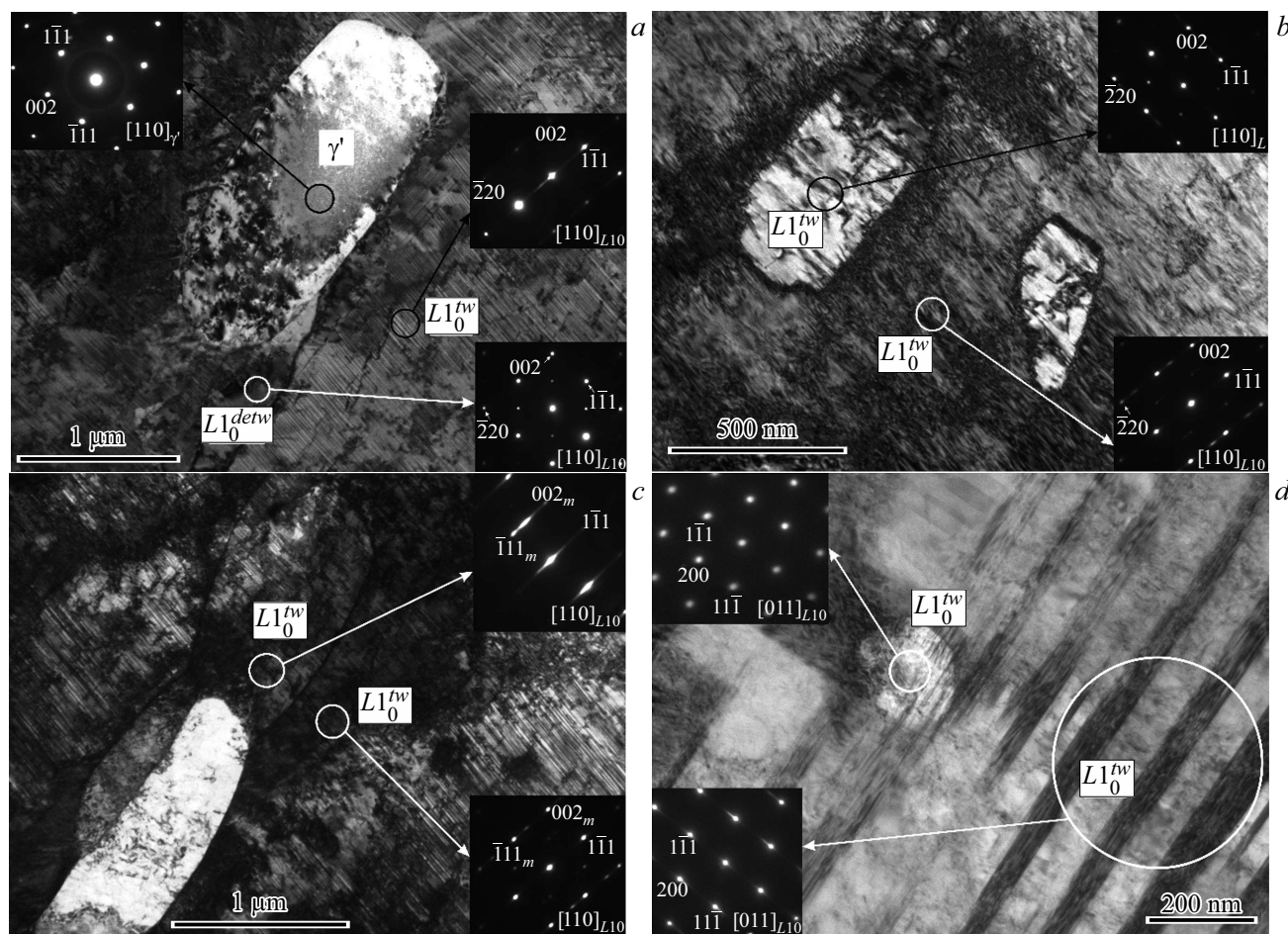


Рис. 2. Светлопольные изображения и картины микродифракции в указанных областях, соответствующие частицам (γ') и сдвоенному/раздвоенному мартенситу ($L1_0^{tw}/L1_0^{detw}$), для кристаллов ($\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$)_{99.7} $\text{B}_{0.3}$ после УЗО-77.

После УЗО-300 наблюдается иная картина. Согласно данным ПЭМ, существенно увеличиваются фрагментация и степень двойникового по плоскости $\{111\}_{\gamma'}$ частиц вторичных фаз (рис. 3, *a*). В отличие от УЗО-77 растворения частиц $\gamma(\gamma')$ -фазы после УЗО-300 не обнаружено. Судя по темнопольным изображениям в сверхструктурных рефлексах (рис. 3, *b*), УЗО-300 приводит к увеличению объемной доли γ' -фазы внутри частиц вплоть до полного образования частиц γ' -фазы из γ -фазы в отличие от нанодисперсных включений после прокатки [10].

Растворение частиц $\gamma(\gamma')$ -фазы после УЗО-77 можно объяснить следующим образом. Кристаллические решетки $L1_0$ -мартенсита и γ -, γ' -фаз близки по параметрам решетки: $a = 0.381 \text{ nm}$, $c = 0.327 \text{ nm}$ для $L1_0$ -фазы, $a_{\gamma} = 0.359 \text{ nm}$ для γ - и γ' -фаз [2,13,14]. Относительная разница между решетками $L1_0$ -мартенсита и $\gamma(\gamma')$ -фазы не превышает 8.9% для любого направления, что существенно меньше, чем деформация решетки при МП $L2_1-L1_0$, которая может достигать 13.5%. Кроме того, решетки γ' и $L1_0$ имеют одинаковое заполнение подрешеток элементами атомов одного сорта. Поэтому УЗО в $L1_0$ -мартенсите может способствовать деформационно-индуцированному растворению вторичной $\gamma(\gamma')$ -фазы.

Ранее было обнаружено аномальное деформационно-индуцированное растворение γ' -интерметаллидов Ni_3Al в матрице аустенитных сплавов Fe-Ni-Al при кручении под давлением при криогенных температурах до 77 К [15]. Растворение γ' -интерметаллидов при криогенных температурах связывается с миграцией деформационно-индуцированных атомов внедрения из интерметаллических дислокаций в матрицу в поле напряжений движущихся дислокаций. С ростом температуры деформации растворение сменяется деформационно-индуцированным выделением интерметаллидов. Исходя из указанного выше можно предположить, что при определенных условиях, например при многократных циклических воздействиях, возможно растворение частиц $\gamma(\gamma')$ -фазы при УЗО-77 по аналогичному механизму, однако вопрос требует дальнейших исследований.

При УЗО-300, во-первых, термодинамически стабильной фазой является $L2_1(B2)$ -аустенит. Во-вторых, существенно интенсифицируются диффузионные процессы при повышенной температуре УЗО [12]. За счет существенной разницы решеток $L2_1$ -аустенита ($a_0 = 0.576 \text{ nm}$ [2,14]) и $\gamma(\gamma')$ -фазы растворение частиц затруднено. Однако внутри частиц $\gamma(\gamma')$ -фазы возможен

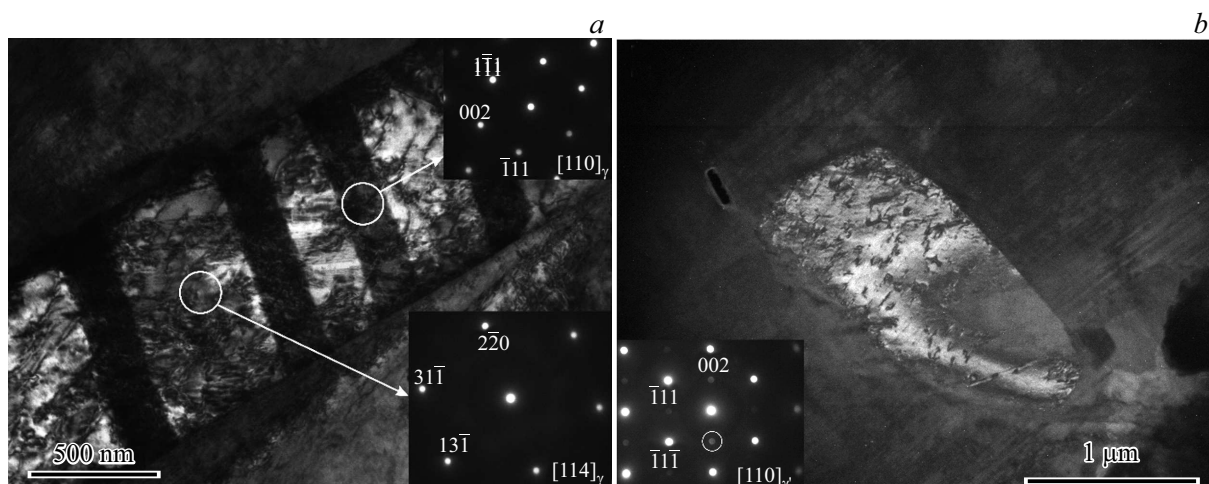


Рис. 3. Микроструктура кристаллов $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99.7}\text{B}_{0.3}$ после УЗО-300. *a* — светлоспольное изображение сдвойникованной по плоскости $\{111\}_\gamma$ частицы и картины микродифракции в указанных кружках областях, *b* — темнопольное изображение частицы в сверхструктурном рефлексе, отмеченном на картине микродифракции.

Таблица 3. Изменение энтальпии при развитии МП и оценочный максимум ЭКЭ кристаллов $(\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27})_{99.7}\text{B}_{0.3}$

Обработка	M_s , К	M_f , К	A_s , К	A_f , К	ΔH^{A-M} , Дж/г	ΔH^{M-A} , Дж/г	ΔT_{ad} , К
Горячая прокатка + отжиг (1173 К, 5 min)	253	237	255	268	3.42	2.76	6.1
УЗО-77 + отжиг (1173 К, 5 min)	254	237	253	270	4.57	3.22	7.0
УЗО-300 + отжиг (1173 К, 5 min)	254	236	253	271	4.73	3.14	6.9

процесс упорядочения γ -фазы в γ' -фазу в поле движущихся дислокаций.

Ранее было показано, что в отличие от ГЦК-сплавов в ОЦК-сплавах УЗО значительно повышает вероятность аннигиляции дислокаций, скользящих по разным плоскостям, что снижает плотность дислокаций [12,16]. Кроме того, в ОЦК-сплавах УЗО приводила к снижению доли двойниковых границ с 14.6 до 2.7%. Авторы связывают это с уменьшением разориентации и последующим устранением границ двойников за счет движения дислокаций при УЗО [17]. Поэтому, возможно, уменьшение плотности дефектов при УЗО-300 в $L_{21}(B2)$ -аустените (ОЦК-структура) способствует упорядочению и повышению плотности дефектов (дислокаций и двойников) в частицах $\gamma(\gamma')$ -фазы с ГЦК-структурой.

После УЗО были проведены кратковременный нагрев и охлаждение кристаллов NiFeGaB до 1173 К со скоростью 20 К/мин. После этого образцы исследованы методом ДСК. Отжиг приводит к росту температур МП всех исследованных кристаллов (табл. 2, 3). Показано, что УЗО приводит к повышению изменения энтальпии при развитии прямого и обратного МП (ΔH^{A-M} и ΔH^{M-A}) в отожженных кристаллах (табл. 3). Это положительно сказывается на перспективах сплавов NiFeGaB в методах твердотельного охлаждения. Рассчитанная согласно соотношению $\Delta T_{ad} \approx \Delta H^{M-A}/C_p$ ($C_p = 455 \text{ Дж/(кг·К)}$) [10] — удельная

теплоемкость) [1–6] величина ЭКЭ увеличивается с 6.1 до 7.0 и 6.9 К после УЗО-77 и УЗО-300 соответственно.

Таким образом, УЗО является эффективным методом для контроля микроструктуры горячекатаных сплавов NiFeGaB. УЗО при криогенных температурах в L_{10} -мартенсите приводит к растворению дисперсных частиц вторичной $\gamma(\gamma')$ -фазы. УЗО при комнатной температуре в $L_{21}(B2)$ -аустените способствует увеличению плотности двойников в частицах и $\gamma-\gamma'$ -упорядочению частиц. УЗО также можно рассматривать в рамках оптимизации параметров эластокалорического эффекта при обработке горячекатаных сплавов NiFeGaB.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00150 (<https://rscf.ru/project/23-19-00150/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E. Villa, C.O. Aguilar-Ortiz, A. Nespoli, P. Álvarez-Alonso, J.P. Camarillo-Garcia, D. Salazar, F. Passaretti, H. Flores-Zúniga, H. Hosoda, V.A. Chernenko, J. Mater. Res. Tech., **8** (5), 4540 (2019). DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.07.067
- [2] X. Huang, Y. Zhao, H. Yan, N. Jia, B. Yang, Z. Li, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, Q. Ren, X. Tong, L. Zuo, Scripta Mater., **234**, 115544 (2023). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2023.115544
- [3] L. Li, Sh. He, F. Xiao, Y. Zeng, Y. Liu, Y. Zhou, X. Cai, X. Jin, Prog. Mater. Sci., **153**, 101477 (2025). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2025.101477
- [4] H. Mevada, B. Liu, L. Gao, Y. Hwang, I. Takeuchi, R. Radermacher, Int. J. Refr., **162**, 86 (2024). DOI: 10.1016/j.jrefrig.2024.03.014
- [5] Y. Xu, B. Lu, W. Sun, A. Yan, J. Liuc, Appl. Phys. Lett., **106**, 201903 (2015). DOI: 10.1063/1.4921531
- [6] M. Imran, X. Zhang, M. Qian, L. Geng, Intermetallics, **136**, 107255 (2021). DOI: 10.1016/j.intermet.2021.107255
- [7] 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
- [8] A. Biswas, M. Krishnan, Phys. Proc., **10**, 105 (2010). DOI: 10.1016/j.phpro.2010.11.083
- [9] A. Biswas, G. Singh, S.K. Sarkar, M. Krishnan, U. Ramamurty, Intermetallics, **54**, 69 (2014). DOI: 10.1016/j.intermet.2014.05.012
- [10] N.Y. Surikov, E.Y. Panchenko, I.D. Kurlevskaya, E.I. Yanushonite, A.B. Tokhmetova, Lett. Mater., **14** (4), 306 (2024). DOI: 10.48612/letters/2024-4-306-311
- [11] V.V. Rubanik, Jr., V.V. Rubanik, V.V. Klubovich, Mater. Sci. Eng. A, **481-482**, 620 (2008). DOI: 10.1016/j.msea.2007.02.134
- [12] Q. Cui, X. Liu, W. Wang, S. Tian, V. Rubanik, V. Rubanik, Jr., D. Bahrets, Int. J. Miner. Met. Mater., **31**, 1322 (2024). DOI: 10.1007/s12613-023-2745-z
- [13] A.F. Manchón-Gordón, J.J. Ipus, M. Kowalczyk, J.S. Blázquez, C.F. Conde, P. Švec, T. Kulik, A. Conde, J. Alloys Compd., **889**, 161819 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161819
- [14] E. Panchenko, E. Timofeeva, A. Eftifeeva, K. Osipovich, N. Surikov, Y. Chumlyakov, G. Gerstein, H. Maier, Scripta Mater., **162**, 387 (2019). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2018.12.003
- [15] V.V. Sagaradze, V.A. Shabashov, N.V. Kataeva, K.A. Kozlov, A.R. Kuznetsov, A.V. Litvinov, Mater. Lett., **172**, 207 (2016). DOI: 10.1016/j.matlet.2015.11.078
- [16] J. Wang, X.F. He, H. Cao, L.X. Jia, Y.K. Dou, W. Yang, Acta Phys. Sin., **70** (6), 068701 (2021). DOI: 10.7498/aps.70.20201659
- [17] M. Zohrevand, M. Aghaie-Khafri, F. Forouzan, E. Vuorinen, Ultrasonics, **116**, 106519 (2021). DOI: 10.1016/j.ultras.2021.106519