

ВПЛИВ СЕРЕДОВИЩА ДИСПЕРГУВАННЯ НА МОРФОЛОГІЮ ТА ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД СПЛАВУ ГЕЙСЛЕРА Cu-Mn-Al

М. В. Геркалюк¹, А. В. Гільчук¹, А. О. Перекос²

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний Інститут»

²Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Анотація

Досліджено високодисперсні порошки (ВДП) сплаву Гейслера Cu-13,1Mn-12,6Al (ваг. %) після електроерозійного диспергування в середовищах дистильованої води та етанолу. Методом растрової електронної мікроскопії досліджено особливості морфології і мікроструктури ВДП. Рентгенівським методом виявлено впорядковану фазу Cu₂MnAl, яка вплинула на властивості ВДП. Елементний склад вихідних порошків було вивчено методом рентгенівського мікроаналізу з розподілом по енергіям.

Ключові слова: електроерозійне диспергування, Сплав Гейслера, високодисперсні порошки, морфологія, елементний склад, структура.

Вступ

Функціональні сплави на основі Cu-Mn-Al представляють значний інтерес, як із фундаментальної так і практичної точок зору. В сплаві Cu-Mn-Al Гейслером вперше було відкрито явище магніострикції та відкриті ферромагнітні властивості, незважаючи на те, що жодна з компонентів сплаву не є феромагнітною [1]. Також даний сплав володіє рядом інших властивостей, таких як ефект пам'яті форми (в деяких концентраційних межах) [2], гігантський магнітоопір [3, 4], магнітокерований ЕПФ [5]. Також сплави Гейслера демонструють магнітокалоричний ефект [6], але досліджень для сплавів на основі Cu-Mn-Al проведено не було. В основному отримання готових виробів пов'язано з рядом технологічних складностей – матеріали не прості в плані обробки. Це спонукає до пошуку нових нетрадиційних підходів і технологічних прийомів в отриманні, обробці та виготовленні виробів з матеріалів на основі сплавів Гейслера. До таких відносяться методи порошкової металургії. Механічні властивості даного сплаву в литому стані не дозволяють використовувати його як матеріал для виготовлення готових виробів, матеріал руйнується при прикладенні навантаження на деформацію 2 – 7%, а циклічне прикладення навантаження призводить до руйнування зразка після 10 циклів [2]. Це пов'язано із виділенням інтерметалічної фази γ -Cu-Mn-Al, тому застосування нерівноважних методів диспергування матеріалу з подальшою їх консолідацією використовується для покращення механічних властивостей. Серед методів одержання матеріалів з рафінованою субструктурою особливої уваги заслуговує метод електроерозійного диспергування. Метод дозволяє отримувати сферичні частинки матеріалу з розмірами від декількох нанометрів до декількох десятків мікрон [7]. Сплав системи Cu-Mn-Al являється сплавом з обмеженою

взаємною розчинністю компонентів, і неодноразово досліджувався в литому стані. Установлено що ці сплави являються багатофазними, які суттєво залежать від хімічного складу. В багатій міддю частині діаграми станів цієї системи (до 14 ваг.% Al і 15 ваг.% Mn) присутні наступні кристалічні фази: α – твердий розчин Al і Mn в Cu; β – твердий розчин на основі β – фази бінарної системи Cu-Al; γ – твердий розчин на основі γ -фази (Cu₉Al₄) бінарної системи Cu-Al [8]. Відомо також, що сплави Cu-Mn-Al в температурно-концентраційному інтервалі, розпадаються на двофазну суміш Cu₃Al – Cu₂MnAl. В сплаві з концентрацією Mn, меншою 12 ваг.%, співіснують немагнітна фаза Cu₃Al і наночастинки ферромагнітної упорядкованої фази Cu₂MnAl, температура Кюрі якої дорівнює 633 К [9]. Натомість досліджень даного матеріалу отриманого нетрадиційними методами було проведено в недостатній кількості. В роботі [10] було досліджено ВДП системи Cu-Mn-Al отримані електроерозійним методом в різних середовищах (води, етанол, газ) та було виявлено напівпровідниковий характер електропровідності, що не зникав навіть після відпалів у відновній атмосфері, а також зниження намагніченості в залежності від середовища диспергування. Наразі відчутна недостача в кількості експериментальних досліджень морфології, структури та елементного складу. Враховуючи вищенаведені факти, дослідження матеріалів на основі Cu-Mn-Al після електроерозійного диспергування є перспективними.

1. Матеріали та методи дослідження

Об'єктами досліджень в даній роботі були високодисперсні порошки Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %). Шихту для виплавки сплавів готували із електролітичних міді (чистота 99,99%), марганцю (99,7%) та алюмінію (99,95%). Зливки виплавляли індукцій-

ним методом в атмосфері аргону. Високодисперсні порошки отримували методом електроіскрового диспергування [10] в дистильованій воді та етиловому спирті. Після закінчення процесу диспергування частинки порошку осаджували в робочій рідині та висушували при кімнатній температурі на повітрі. Відпал порошків здійснювали наступним чином: порошки сплаву Cu-13,1Mn-12,6Al спочатку відпалювали при 1073 K протягом 30 хвилин в аргоні після чого відпал продовжували в газоподібній суміші аргону з воднем. Рентгеноструктурний аналіз був проведений на попередньому етапі досліджень [11] з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3.0 з кобальтовим анодом. Рентгенівський фазовий аналіз проводили за відношенням максимальних інтенсивностей ліній відповідних кристалічних фаз на дифрактограмах. Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) розраховували за формулою Селякова-Шерера [12]. Дослідження морфологічних і мікроструктурних особливостей електроерозійних порошків здійснювались на приладі JAMP-9500F (Jeol, Японія), обладнаний енергодисперсійним спектрометром INCA PentaFETx3 (Oxford Instruments, Великобританія). Для отримання електронних мікрофотографій високої якості використовували наступні параметри: струм електронного зонду – $(0,5 - 1) \cdot 10^{-9}$ А, прискорюючи напруга 30 кеВ. Дослідження локальних хімічних неоднорідностей в диспергованих сплавах проводилось на тому самому приладі, що і растрова електронна мікроскопія, методом рентгенівського мікроаналізу з дисперсією по енергіям.

2. Результати досліджень та їх обговорення

Результати електронно-мікроскопічних досліджень ВДП сплаву Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %), отриманих методом електроерозійного диспергування в різних середовищах представлено на рис. 1. На електронно-мікроскопічних знімках гарно видно, що ВДП представляють собою конгломерати наночастинок з частинками субмікронного і мікронного розмірів. Відомо, що нанорозмірні частинки утворюються конденсацією випарів сплаву в той час як мікронні частинки утворюються загартуванням з рідкої фази. Для порошків, диспергованих у воді, характерний розмір конгломератів складає 10-200 мкм, в той час як для порошку, диспергованого в етанолі, характерні розміри агломератів складали сотні мікрон. Різний рівень контрасту на мікроелектронних фотографіях дозволяє зробити висновок, що нанодисперсія складається переважно з оксидів, на відміну від мікронних і субмікронних частинок. Наявність оксидів підтверджується і іншими методами. Всередині конгломератів з нанодисперсії для порошків, одержаних у воді, знаходились сферичні металічні частинки розмірами 0,2-10 мкм. Кількість сферичних частинок з розмірами в декілька десятків мікрон була набагато більшою у випадку порошків, одержаних у етанолі (рис. 1).

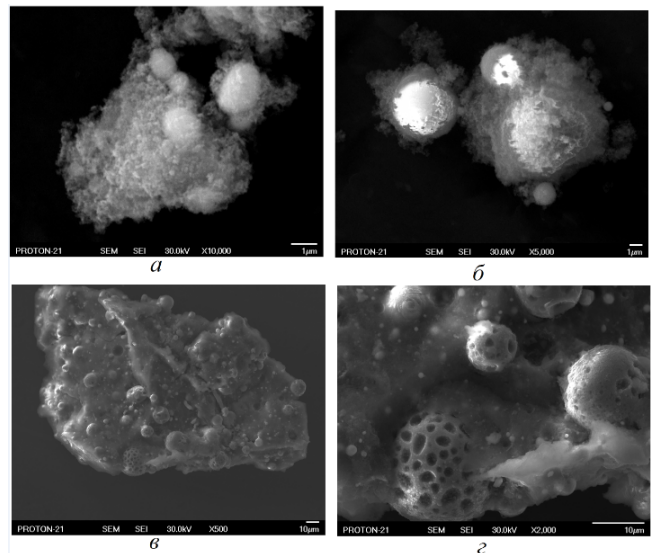


Рис. 1. Мікроструктура конгломератів порошка сплаву Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %), отриманого методом електроерозійного диспергування у воді (а,б) та у етанолі (в,г)

Цікавою є морфологія частинок мікронного розміру порошку отриманого в етанолі (рис. 1 в). Така явно виражена морфологія може бути пов'язана з розчинністю етанолу в матеріалі сплаву. Результати рентгеноструктурного і фазового аналізу порошків подані на рис. 2 та у табл. 1 та у табл. 2. Ці результати свідчать про те, що фазовий склад порошків, отриманих в різних середовищах, має деякі відмінності. Так в порошках, отриманих в етанолі присутні тільки 2 кристалічні фази: твердий розчин на основі міді α -Cu-Mn-Al та впорядкована по типу L_{21} фаза Cu_2MnAl , яка згідно [13], являється феромагнітною, в той час як порошок, отриманий у воді, крім цих фаз містить ГЦК-твердий розчин на основі міді γ -Cu-Mn-Al, чисту мідь та оксиди міді Cu_2O і марганцю MnO . Відомо [14], що відмінності фазового складу порошків, отриманих в різних середовищах, обумовлені впливом робочого середовища, атоми і молекули якого, переходячи в пара плазмовий стан при іскровому розряді, активно взаємодіє з атомами металів.

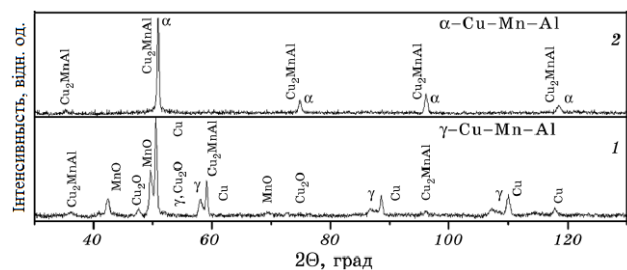


Рис. 2. Дифрактограми порошків сплаву Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %) отриманих в дистильованій воді (1) та етанолі (2).

Дисперсність порошків також залежить від використовуваної рідини. Це добре видно із результатів, отриманих рентгенівським методом і наведеними в табл. 1 [10]. Так, розміри областей когерентного

Табл. 1. Фазовий склад і розмір ОКР (D) у ВДП Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %) Al отриманих у воді та етанолі.

Середовище	Фазовий склад	Вміст фаз, %	D, нм
Вода	γ -Cu-Mn-Al	34	20
	Cu	32	60
	Cu ₂ MnAl	14	10-30
	Cu ₂ O	14	20
	MnO	6	30
Етанол	Cu ₂ MnAl	25	20
	α -Cu-Mn-Al	75	120

Табл. 2. Параметри ґраток деяких кристалічних фаз в ВДП після диспергування у різних середовищах.

Фаза, середовище	a, нм (експеримент)	a, нм (табл. знач.) [8]
Cu ₂ MnAl, вода	5,890	5,949
γ -Cu-Mn-Al, вода	3,685	3,616
Cu ₂ MnAl, етанол	5,890	5,849

розсіяння (ОКР) фазових складових γ -Cu-Mn-Al, Cu, Cu₂O, MnO порошка отриманого у воді, знаходяться в інтервалі 20-60 нм, що приблизно в двоє менше, ніж розміри ОКР фази α -Cu-Mn-Al в порошках отриманих в етанолі (120-130 нм). Проте це не стосується феромагнітної фази Cu₂MnAl, розміри ОКР якої у всіх порошках, отриманих у різних середовищах, близькі за розмірами і лежать в інтервалі 10 – 30 нм.

Варто звернути увагу на присутність в порошках двох фазових складових на основі міді: α -Cu-Mn-Al з ОЦК-структурою і γ -Cu-Mn-Al з ГЦК-структурою. Ці кристалічні фази являються високотемпературними неупорядкованими модифікаціями сплавів Гейслера Cu-Mn-Al [8], які при охолодженні переходять в упорядковану кристалічну фазу Cu₂MnAl. Присутність цих фаз в порошках при кімнатній температурі можна пояснити надшвидкими швидкостями охолодження ($10^6 - 10^9$ К/с), характерними для методу електроерозійного диспергування [14]. Слід підкреслити, що кількість феромагнітної фази Cu₂MnAl у порошках відрізняється і складає 14% для порошків, диспергованих у воді та 25% – в етанолі. В табл. 2 приведені результати розрахунку параметрів ґратки для деяких кристалічних фаз в порошках. В більшості випадків (крім γ -Cu-Mn-Al) параметри ґратки сплаву в порошках менше табличних значень для литого сплаву того ж складу [8], що може бути обумовлено перерозподілом атомів Mn та Al в γ -твердому розчині при їх виготовленні електроерозійним методом порівняннi з рівноважним станом цього сплаву [10].

Спостережені зміни фазового складу після приготування порошків у різних середовищах відобразились на їх магнітних та електротранспортних властивостях що показано в [10]. В порошках диспергованих у воді і етанолі у 4 рази зменшилась на магніченість насичення а характер температурної

залежності електричного опору змінився на напівпровідниковий. Дане явище можна пояснити появою оксидних оболонок на поверхностях частинок. Про існування оксидів в порошках свідчать результати рентгеноструктурного аналізу (табл. 1). При проведенні рентгенівського мікроаналізу з розподілом по енергіям було виявлено наявність кисню в мікронних частинках, а також, в особливо великій кількості, в конгломератах наночастинок (рис. 3).

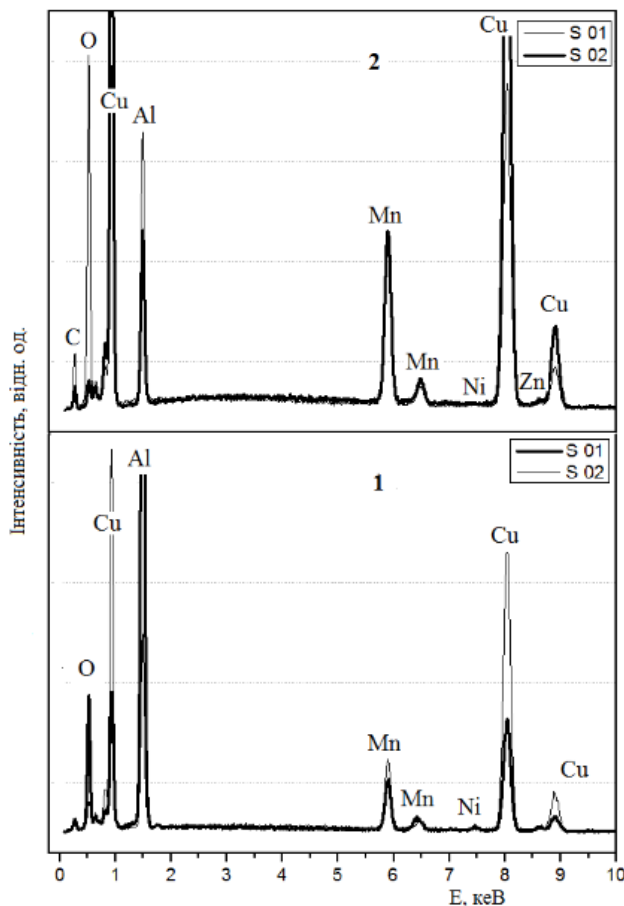


Рис. 3. Елементний склад ВДП Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %) диспергованих у воді (1, s01 відповідає наночастиці, s02 – мікронній) та етанолі (2, s01 відповідає мікронній частинці, s02 – наночастиці).

Точний кількісний аналіз елементного складу частинок нанометрового розміру методом рентгенівського мікроаналізу вимагає окремих підходів. Проте на рис. 3 якісно видно, що у порошках, диспергованих у етанолі більша кількість кисню і значно більша кількість вуглецю у порівнянні з порошками диспергованими у воді. Це пов'язано знову-таки з особливостями взаємодії матеріалу сплаву з середовищем диспергування. Цікавим моментом, що потребує додаткової перевірки, є підвищена кількість алюмінію (імовірно в окисненому стані), у наночастиці. Цей факт може пояснити чому після відпалів порошків у відновній атмосфері у них не зникли напівпровідникові властивості, оскільки згідно з діаграмою Елінгема, приданих температурах оксид алюмінію воднем не відновлюється [15]. Підвищена кількість алюмінію у наночастиці може бути пов'язана

на з вищою концентрацією насиченої пари алюмінію в порівнянні з іншими компонентами сплаву.

Висновки

Методом електроерозійного диспергування у воді і етанолі було отримано високодисперсні порошки сплаву Гейслера Cu-13,1Mn-12,6Al (ваг. %) Методом растрової електронної мікроскопії встановлено, що порошки складались з конгломератів нанофракції оксидів і металічних субмікронних частинок сферичної форми. Розмір конгломератів, для порошоків, одержаних у воді складав 10-200 мкм, в етанолі – сотні мікрон. Розмір сферичних металевих частинок складав 0,2 – 20 мкм. Для металевих частинок, одержаних у етанолі, характерний більший розмір ніж для частинок, одержаних у воді. Металеві частинки порошку одержанного у етанолі мають розвинуту морфологію поверхні, що, імовірно, пов'язано з розчинністю етанолу у розплаві. Методом рентгеноструктурного аналізу було визначено фазовий склад порошоків та визначено параметри ґраток. В порошках, отриманих в етанолі присутні тільки 2 кристалічні фази: твердий розчин на основі міді α -Cu-Mn-Al та впорядкована по типу $L2_1$ фаза Cu_2MnAl , яка являється феромагнітною, в той час як порошок, отриманий у воді, крім цих фаз містить ГЦК-твердий розчин на основі міді γ -Cu-Mn-Al, чисту мідь та оксиди міді Cu_2O і марганцю MnO. Так, розміри ОКР фазових складових γ -Cu-Mn-Al, Cu, Cu_2O , MnO порошка отриманого у воді, знаходяться в інтервалі 20-60 нм, що приблизно в двоє менше, ніж розміри ОКР фази α -Cu-Mn-Al в порошках отриманих в етанолі (120-130 нм). Проте це не стосується феромагнітної фази Cu_2MnAl , розміри ОКР якої у всіх порошках, отриманих у різних середовищах, близькі за розмірами і лежать в інтервалі 10-30 нм. Кількість феромагнітної фази Cu_2MnAl у порошках відрізняється і складає 14% для порошоків, диспергованих у воді та 25% – в етанолі. Методом рентгенівського мікроаналізу з дисперсією по енергіям було проведено якісний елементний аналіз порошоків. Виявлено, що нанофракція збагачена оксидом алюмінію в порівнянні з металевими частинками мікронного розміру, що імовірно пов'язано з більшою концентрацією насиченої пари алюмінію порівняно з іншими елементами сплаву. Велика кількість оксиду алюмінію пояснює як напівпровідникові властивості цих порошоків, так і те чому ці властивості не зникають при

відпалі у відновній атмосфері суміші аргону і водню. Порошки, одержані в етанолі, містять більшу кількість вуглецю та кисню в порівнянні з порошками, одержаними у воді, що пояснюється особливостями взаємодії розплаву і середовища.

Перелік використаних джерел

1. Heusler F. Uber magnetische Manganlegierungen – Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (German). – 1903. – No 5.
2. Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida – Materials Science and Technology. – 2008. – vol. 24, No. 8. – pp. 896–901.
3. J. Marcos, A. Planes, L. Manosa, A. Labarta, B. J. Hattink – IEEE Transactions on Magnetics. – July 2001. – vol. 37, No. 4. – pp. 2712–2714.
4. А. Ферт – Успехи физических наук. – 2008. – 178, No 12:1336 .
5. Merivan Sasmaz, Ali Bayri, Yildirim Aydogdu – Springer Science. – 2010. – LLC.
6. В. А. Лободюк, Э. И. Эстрин Мартенситные превращения. – М. : Физматлит, 2009. – 352 с.
7. А. Е. Berkowitz – Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – vol. 1. – pp. 254–255.
8. С. В. Шухардин Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. – М. :Наука. – 1979. – 247 с.
9. С. М. Коноплюк, В. В. Кокорин, А. Е. Перекос, В. М. Надутов – Металлофиз. новейшие технолог.. – July 2010. – vol. 32, No. 10. – pp. 571–580.
10. В. М. Надутов, А. Е. Перекос, В. В. Кокорин, С. М. Коноплюк, Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий – Металлофиз. новейшие технолог.. – 2014. – vol. 36, No. 12. – pp. 1679–1694.
11. К. В. Чуистов, А. П. Шпак, А. Е. Перекос – Успехи физики металлов. – 2003. – vol. 4, No. 4:235.
12. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев Рентгенографический и электронноскопический анализ. – Москва: Миссис: 1994. – 430 с.
13. M. Bouchard and G. Thomas – Acta Metall.. – 1975. – vol. 23, No. 12:1485.
14. К. В. Чуистов, А. Е. Перекос – Металлофиз. новейшие технолог.. – 1997. – vol. 19, No. 1:36.
15. Ellingem H. J. T. – J. Soc. Chem. Ind. – 1944. – vol. 63, No. 12.