

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
КАФЕДРА ФІЗИКИ ЕНЕРГЕТИЧНИХ СИСТЕМ**

На правах рукопису

УДК 539.25

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ А.А. Халатов

“ ___ ” _____ 20__ р.

**Дипломна робота
освітньо-кваліфікаційного рівня «бакалавр»**

з напрямку підготовки (спеціальності) 6.040204 Прикладна фізика

на тему: Структура і властивості функціонального сплаву Cu-Mn-Al, одержаного методами електроерозійного диспергування та механічного розмелу

Виконав: студент IV курсу, групи ФФ-12

Геркалюк Марко Віталійович _____

Керівник: асистент каф. «Фізика енергетичних систем», НТУУ «КПІ»;
к.ф.-м.н.

Гільчук А.В. _____

Консультант: Заступник завідуючого відділом будови та властивостей
твердих розчинів ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України; к.ф.-м.н., с.н.с.

Перекося А.О. _____

Рецензент: Завідувач відділом акустики твердого тіла ІМФ ім. Г.В.
Курдюмова НАН України; д.ф.-м.н, с.н.с.

Мордюк Б.М. _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.

Студент _____

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»**

Факультет (інститут) Фізико-технічний інститут
(повна назва)

Кафедра Фізики енергетичних систем
(повна назва)

Освітньо-кваліфікаційний рівень бакалавр
(назва ОКР)

Напрямок підготовки 6.040204 Прикладна фізика
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.А. Халатов
(підпис) (ініціали, прізвище)

«___» _____ 2015 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломний проект (роботу) студенту

Геркалюку Марку Віталійовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Структура і властивості функціонального сплаву Cu-Mn-Al, одержаного методами електроерозійного диспергування та механічного розмелу

керівник роботи Гільчук Андрій Володимирович, к.ф.-м.н.,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «12» травня 2015 р. № 983-с

2. Строк подання студентом роботи 9 червня 2015 р.

3. Вихідні дані до роботи Порошки сплаву Cu-13.1Mn-12.6Al (ваг.%), одержані методами електроерозійного диспергування в різних середовищах та механічного подрібнення в кульовому млині з використанням ультразвукових коливань та накладанням магнітного поля

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік завдань, які потрібно розробити) Опрацювати літературні джерела стосовно функціональних властивостей сплавів Cu-Mn-Al та їх фізичних інтерпретацій, ознайомитись з методами диспергування сплавів, оволодіти методами дослідження

структури, хімічного складу та деяких функціональних властивостей матеріалів (рентгеноструктурний аналіз, скануючи електронна мікроскопія, Оже-електронна спектроскопія, рентгенівський мікроаналіз, магнітні властивості), дослідити деякі особливості хімічного складу, структури та деяких властивостей диспергованого сплаву Cu-Mn-Al

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) презентація

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1,2,3 розділи	к.ф.-м.н., с.н.с. Перекос А.О., ІМФ НАН України, заступник завідувача відділом будови та властивостей твердих розчинів		

7. Дата видачі завдання 2 лютого 2015 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Опрацювання літератури за темою	2.02.15-1.03.15	
2	Написання літературного огляду	1.03.15-15.03.15	
3	Знайомство з методами диспергування сплавів	15.03.15-1.04.15	
4	Оволодіння експериментальними методиками дослідження структури, хімічного складу і властивостей сплавів	1.04.15-15.04.15	
5	Написання частини «Матеріали і методи дослідження»	15.04.15-1.05.15	
6	Проведення досліджень порошків сплаву Cu-Mn-Al	1.05.15-15.05.15	
7	Виступ на конференції	21.05.15	
8	Написання основної частини бакалаврської роботи	15.05.15-1.06.15	
9	Написання висновків, підготовка доповіді та презентації	1.06.15-08.06.15	
10	Подання роботи до захисту	09.06.15	

Студент

(підпис)

М.В. Геркалюк
(ініціали, прізвище)

Керівник роботи

(підпис)

А.В. Гільчук
(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка дипломної роботи за обсягом становить 79 сторінок, містить 6 таблиць та 34 рисунки. Використано 52 бібліографічних джерел.

Темою роботи є структура і властивості функціонального сплаву Cu-Mn-Al, одержаного методами електроерозійного диспергування та механічного розмелу.

Об'єктами дослідження є сплави на основі Cu-Mn-Al дисперговані електроерозійним методом та методом механічного розмелу з використання ультразвукових коливань та накладанням магнітного поля.

Предметом дослідження є структура, морфологія, елементний і фазовий склад в сплавів Cu-Mn-Al, а також їх особливості в залежності від методу та середовища диспергування.

Метою роботи є встановлення особливостей мікроструктури і фазового складу в сплавах на основі Cu-Mn-Al диспергованих електроерозійним методом та методом механічного розмелу які спричиняються впливом середовища диспергування, та їх впливу на електротранспортні властивості пресованих порошків.

При проведенні досліджень були використані наступні методи: растрова електронна мікроскопія, рентгенівський мікроаналіз з дисперсією по енергіях, рентгеноструктурний аналіз, магнітоопір вимірювався чотирьох точковим методом в магнітному полі.

Завданнями роботи є: дослідити вплив середовища диспергування на особливості хімічного складу, мікроструктури, фазового складу та та їх вплив електротранспортні властивості сплаву на основі Cu-Mn-Al диспергованого електроерозійним методом; дослідити особливості хімічного складу, мікроструктури та фазового складу сплавів на основі Cu-Mn-Al отриманого методом механічного розмелу з використання ультразвукових коливань та накладанням магнітного поля.

В результаті дослідження були отримані наступні результати:

1. Методом електроерозійного диспергування у воді і етанолі було отримано високодисперсні порошки сплаву Гейслера Cu-13,1Mn-12,6Al (ваг. %).

2. Методом растрової електронної мікроскопії встановлено, що порошки складались з конгломератів нанофракції оксидів і металічних субмікронних частинок сферичної форми та визначено їхні відповідні розміри. Було проведено порівняння отриманих результатів для різних середовищ диспергування.

3. Методом рентгеноструктурного аналізу було визначено фазовий склад порошків та визначено параметри ґраток. Вказано особливості фазового складу для кожного середовища диспергування.

4. Методом рентгенівського мікроаналізу з дисперсією по енергіям було проведено якісний елементний аналіз порошків. Враховуючи те, що нанофракція збагачена оксидом алюмінію в порівнянні з металевими частинками мікронного розміру, була зроблена спроба пояснити це явище за допомогою моделі випаровування ідеального розчину.

5. Методом механічного розмелу з використанням ультразвукових коливань та накладанням магнітного поля було отримано дрібнодисперсний порошок (< 1 мкм) сплаву Гейслера Cu-13,1Mn-12,6Al (ваг. %) за відносно короткий час (20 годин).

6. Методом рентгенівського мікроаналізу з дисперсією по енергіям було проведено кількісний елементний аналіз порошків, в основному на предмет наявності в ньому заліза. Було встановлено що Fe в твердому розчині в середньому $0,47 \pm 0,14$ атомних відсотка.

Ключові слова: *електроерозійне диспергування, механічний розмел, сплав Гейслера, високодисперсні порошки, морфологія, елементний склад, структура.*

SUMMARY

The diploma work explanatory note includes 79 pages, 6 table and 34 figures. 52 references were used in it.

Structure and properties of functional alloy Cu-Mn-Al, obtained by spark erosion and mechanical milling methods is the main theme of the work.

Alloys based on Cu-Mn-Al dispersed spark erosion method and mechanical milling method using ultrasonic vibrations and overlapping magnetic field are the object of research.

Structure, morphology, elemental and phase composition of the alloy Cu-Mn-Al, and their characteristics depending on the method and the dispersion medium are the subjects of research.

Establishment of microstructure features and phase composition in alloys based on Cu-Mn-Al dispersed spark erosion method, mechanical milling posed by the influence of the medium dispersion, and their impact on electric transport properties of pressed powders is the aim of this work.

When conducting research used the following techniques: scanning electron microscopy, X-ray microanalysis of the dispersion of the energy, X-ray analysis, magnetoresistance measured four point method in a magnetic field.

The main tasks of the work are: explore the influence of the environment on dispersion characteristics of the chemical composition, microstructure and phase composition and their effect electric transport properties of the alloy based on Cu-Mn-Al dispersed electroerosive method; explore the features of chemical composition, microstructure and phase composition of alloys based on Cu-Mn-Al obtained by mechanical grinding using ultrasonic vibrations and overlapping magnetic field.

Next results were received in the result of research:

1. The spark erosion method dispersion in water and ethanol were obtained highly Heusler alloy powder Cu-13,1Mn-12,6Al (wt.%).

2. The method of scanning electron microscopy revealed that the powder consisted of conglomerates nanofraktsiyi oxides and metallic sub-micron spherical

particles and determined their respective sizes. It was a comparison of the results for different environments dispersion.

3. The method of X-ray analysis was defined phase composition of powders and the parameters of lattices. These features of each phase dispersion medium.

4. The method of X-ray microanalysis by dispersion of energies conducted qualitative elemental analysis of powders. Given that nanofraktsiya enriched alumina compared with metal particles of micron sized attempted posnyty this phenomenon by means of evaporation model ideal solution.

5. The method of mechanical milling using ultrasonic vibrations and overlapping magnetic field was obtained fine powder (<1 micron) Heusler alloy Cu-13,1Mn-12,6Al (wt.%) In a relatively short time (20 hours).

6. The method of X-ray microanalysis by dispersion of energies conducted quantitative elemental analysis of powders, mainly for the presence of iron in it. It was found that Fe in solid solution in average $0,47 \pm 0,14$ atomic percent.

Keywords: *spark erosion method, mechanical milling, Heusler alloy, superfine powders, morphology, elemental composition, structure.*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	10
ВСТУП.....	12
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	14
1.1. Мартенситне перетворення в сплавах.....	14
1.1.1. Механізм мартенситного перетворення, термопружне МП.....	14
1.1.2. Ефекти, пов'язані з МП у сплавах (пам'ять форми, надпружність, псевдопластичність).....	20
1.1.3. Високотемпературний ЕПФ, залежність МП від хімічного складу та мікроструктури.....	27
1.2. Сплави Гейслера.....	29
1.2.1. Загальні відомості.....	29
1.2.2. Магнітокалоричний ефект.....	30
1.2.3. Магнітокерований ЕПФ.....	33
1.3. Сплав Cu-Mn-Al.....	35
1.3.1. Структура, пам'ять форми, механічні властивості.....	35
1.3.2. Магнітні властивості.....	39
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	40
2.1. Методи диспергування сплавів.....	40
2.1.1. Електроерозійний метод.....	40
2.1.2. Механічний розмел з використанням ультразвукових коливань та накладанням магнітного поля.....	41
2.2. Матеріали.....	44
2.2.1. Сплав Cu-Mn-Al після електроерозійної обробки.....	44
2.2.2. Сплав Cu-Mn-Al після механічного розмелу з використанням ультразвукових коливань та накладанням магнітного поля.....	44
2.3. Методи дослідження структури, хімічного складу та властивостей.....	45
2.3.1. Ренгеноструктурний аналіз.....	45
2.3.2. Скануюча електронна мікроскопія.....	48
2.3.3. Ренгенівський мікроаналіз.....	51

2.3.4. Методи дослідження магнітних властивостей.....	57
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	59
3.1. ВДП отримані електроерозійним методом.....	59
3.1.1. Результати РЕМ.....	59
3.1.2. Результати рентгеноструктурного аналізу.....	60
3.1.3. Результати рентгенівського мікроаналізу.....	64
3.1.4. Модель випаровування ідеального розчину.....	65
3.2. Порошкові суміші отримані в механічному млині з використанням УЗО та накладанням магнітного поля.....	67
3.2.1. Вихідні КЗП.....	67
3.2.2. Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %) після 15 та 20 годин обробки.....	69
3.2.3. Елементний склад Cu-Al.....	71
ВИСНОВКИ.....	73
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	75

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

МП – мартенситне перетворення

ЕПФ – ефект пам'яті форми

ВТЕПФ – високотемпературний ефект пам'яті форми

МКЕ – магнітокалоричний ефект

МЛ – механічне легування

КЗПС – крупнозернисті порошкові суміші

КЗП – крупнозернисті порошки

УЗО – ультразвукова обробка

ВДП – високодисперсні порошки

СЕМ (РЕМ) – скануюча (растрова) електронна мікроскопія

РСМА – рентгеноспектральний мікроаналіз

ОКР – області когерентного розсіювання

ОЦК-структура – об'ємноцентрована кубічна структура

ГЦК-структура – гранецентрована кубічна структура

Латинські символи:

T_0 – температура рівноваги фаз

M_s – температура початку прямого МП при охолодженні

M_f – температура кінця прямого МП при охолодженні

A_s – температура початку зворотного МП при нагріванні

A_f – температура кінця зворотного МП при нагріванні

$T_{деф}$ – температура деформації

H – напруженість магнітного поля

S – ентропія

p – тиск

C – теплоємність

M – намагніченість

L, K – електронні рівні

A – довжина хвилі електронів

a – ймовірність виходу Оже-електрона

n – концентрація насиченої пари

k_b – стала Больцмана

R – газова стала

ΔH – питома теплота випаровування

T_B – температура кипіння

Грецькі символи:

σ – напруженість

σ_s – питома намагніченість

ε – деформація

2θ – кут між падаючим і відбитим променями в дифрактометрі

ω – ймовірність флуоресценції

Нижні індекси:

стр – структурна частина

м – магнітна частина

ad – адіабатичність

T – ізотермічність

H – постійне магнітне поле

p – ізохорність

ВСТУП

Функціональні матеріали, що зазнають мартенситного перетворення (МП) і володіють такими властивостями як пам'ять форми, магнітокерована пам'ять форми, надпружність, висока демпфуюча здатність тощо представляють значний інтерес, як із фундаментальної так і практичної точок зору [1]. Сплави з ефектом пам'яті форми (ЕПФ) в більшості зазнають термопружного мартенситного перетворення при, порівняно, не високих температурах(кімнатних). Матеріали з ЕПФ також використовуються аерокосмічній галузі(різноманітні муфти), у виробництві надчутливих датчиків, які є невід'ємною частиною теплової сигналізації, та інших технологічних виробів, твердотільних приводів, мікротехніки, енергетиці(холодильні установки) та у багатьох інших сферах. Перспективними матеріалами є різноманітні сплави Гейслера для використання з огляду властивостей термопружного МП, магнітокерованого ЕПФ, магнітокалоричного ефекту тощо [2].

Матеріали з високотемпературним ефектом пам'яті форми (ВТЕПФ) це один з перспективних напрямів досліджень нових сплавів. Вони проявляють незвичайні фізико-механічні властивості в області високих температур, починаючи від 200°C і до 700-800°C [3].

Високотемпературні сплави з ЕПФ на даний момент не знайшли широкого комерційного використання. Це обумовлено наявністю вимог щодо їх стабільності, пластичності, функціональної поведінки та надійності [4].

Більшість проектів по використанню матеріалів з ЕПФ для високих температур це їх використання як твердотільних приводів. Тому що матеріали з ЕПФ можуть реагувати на зміну температури механічною напругою, виходячи з цього, легко уявити собі як матеріали з пам'яттю форми будуть розглядатись в ролі твердотільного приводу. Елементи з ЕПФ мають більш високу густину енергії дії, ніж їх пневматичні аналоги, а також еквівалентні в роботі гідравлічним приводам, маючи при цьому меншу масу.

Наступна перевага таких приводів порівняно з класичними - це повне відновлення деформації без тертя [5,7].

Потреби авіакосмічної промисловості проявляють себе у дослідженні матеріалів з ЕПФ для високотемпературних застосувань. Фактично розвиток сплавів з ВТЕПФ дозволить покращити ефективність деяких структурних елементів у конструкціях авіаційного транспорту (система шумозниження, вхідні канали змінної геометрії, лопатки турбіни, з'єднуючі елементи вібруючих поверхонь газової турбіни та ін. [6]) та космічних апаратів (чутливі датчики на супутниках, твердотільних силових приводах для зондів, складних щитах та екранах та ін. [7]).

Проводяться розробки в енергетичному напрямі, такому як видобуток нафти та газових залежів. Стійкість до корозії та термічна стійкість відкриває ряд можливостей по проектуванню клапанів управління потоками, запобіжні клапани та інші компактні приводи [4,7].

Ще одну важливу властивість яку проявляє ряд сплавів з ЕПФ є магнітокераваний ЕПФ та магнітокалоричний ефект. Це характерно для сплавів Гейслера.

Значний інтерес в різноманітних областях представляє можливість універсальної зміни форми діючого елемента під дією магнітного поля, яка в результаті магнітокерованого МП досягається при постійній температурі [7,8].

Найбільш масового поширення в енергетиці набули альтернативні холодильні установки з твердотільним робочим тілом, які використовують магнітокалоричний ефект робочого тіла, як спосіб відведення тепла [9,24].

Перерахованими вище властивостями володіють сплави зі стехіометричним складом близьким до сплаву Гейслера Cu_2MnAl . Але поскільки мартенситна фаза у даному сплаві є метастабільною тому великий інтерес мають сплави отримані нестационарними способами (плазмово-іскровий метод, метод механічного розмелу), з покращеними термомеханічними властивостями.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Мартенситне перетворення в сплавах

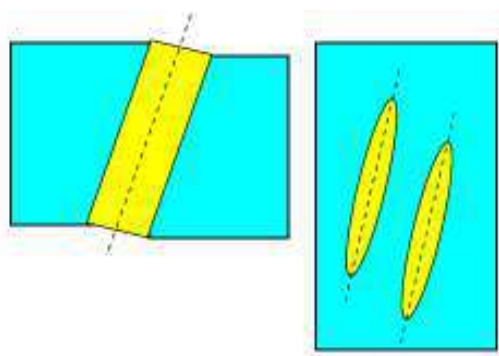
1.1.1. Механізм МП, теплопружне МП

Мартенситним перетворенням притаманні такі характерні особливості, на підставі яких вони можуть бути виділені з більш широкого класу фазових перетворень у твердому стані. До них відносяться [10]:

1. *Бездифузійність перетворень* - концентрація елементів у вихідній і мартенситній фазах однакова. Перебудова кристалічної решітки при мартенситних перетвореннях відбувається за допомогою зсувної деформації на основі кооперативного руху атомів, який передбачає взаємно однозначну відповідність між вузлами кристалічних решіток вихідної фази і мартенситу. Якщо вихідні фази мають атомно-впорядковану структуру, то впорядкованість зберігається і в мартенситній фазі.

2. Перетворення характеризується *деформацією форми*, яку можна виявити по появі поверхневого рельєфу на полірованій поверхні зразка після протікання перетворень. Деформація форми пояснює і заломлення, спочатку прямолінійних, подряпин на межі вихідної і мартенситної фаз.

3. Кристали мартенситу мають характерну форму пластини з малим відношенням товщини до інших лінійних розмірів, і *площину габітусу* (рис. 1.1), орієнтовану певним чином щодо решіток вихідної і мартенситної фаз; площа габітусу є специфічною характеристикою перетворення в кожному конкретному сплаві. Якщо мартенситна пластинка пронизує монокристал



аустеніту наскрізь, то міжфазна границя є плоскою; якщо мартенситні кристали укладені усередині аустенітної матриці, то, як правило, вони мають форму двоопуклої лінзи.

4. Взаємна орієнтація кристалічних

Рис. 1.1. Площина габітусу

решіток вихідної і мартенситної фаз підкоряються *орієнтаційному співвідношенню*.

5. *Оборотність перетворення.*

6. Залежність мартенситного перетворення від механічних напруг і зовнішнього магнітного поля.

7. Залежність температур переходу від складу або допущання (легування) елементом.

8. Наявність в кристалічній решітці структурних дефектів - *двійників і дефектів упаковки*. На додаток до деформації, пов'язаної зі зміною типу кристалічної решітки, додається деформація двійкування або ковзання, яка частково або повністю компенсує макроскопічну зміну форми при мартенситних перетворення (рис. 1.2). Таким чином, найважливішими характеристиками мартенситних перетворень є параметри ґратки мартенситу, площина габітусу, орієнтаційне співвідношення, система двійкування.

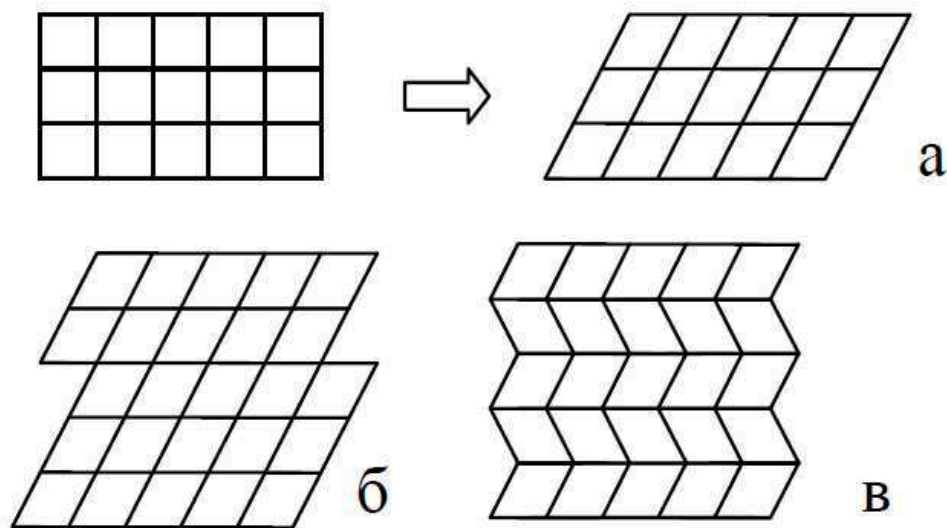


Рис. 1.2. Деформація ґратки при МП (а) та додаткова деформація ковзанням (б) та двійкуванням (в) [10]

Необхідною умовою кооперативного руху атомів при мартенситних перетворення, є когерентність (або часткова когерентність) ґраток аустеніту і мартенситу на фронті росту - міжфазній межі. Механізм мартенситного

перетворення шляхом ковзання когерентної міжфазної межі автоматично забезпечує слабку залежність рухливості границі від температури - найважливішу особливість мартенситних перетворень. Міжфазна межа є повністю когерентною, якщо дотик здійснюється по плоскій поверхні розділу (необов'язково раціональній), загальній для ґраток обох фаз. При цьому на міжфазній границі атомні ряди і площини ґраток не перериваються, а лише змінюють свій напрямок (прикладом ідеальної когерентної межі є площина двійкування) [1]. Досить рідкісне явище повністю когерентних міжфазних границь між кристалами істотних розмірів. Але при незначній невідповідності ґраток когерентність на деякій площі може підтримуватися за рахунок виникнення пружних напружень. Напівкогерентна границя характеризується чергуванням когерентних ділянок і ділянок, на яких накопичені невідповідності усуваються за рахунок, наприклад, формування крайових дислокацій [11].

При ковзанні повністю когерентної міжфазної границі перетворена область кристала відчуває деформацію, величина якої подібна до деформації елементарної комірки.

Характеристичні температури термопружних перетворень. За кінетикою мартенситні перетворення діляться на термопружні і нетермопружні (вибухові). Мартенситне перетворення є фазовим переходом I роду з усіма його типовими особливостями - областю двофазної рівноваги, екезо- і ендотермічними ефектами, температурним гістерезисом, величина якого може становити одиниці і десятки градусів для термопружних перетворень, або сотні градусів для перетворень з вибуховою кінетикою [13]. Як і інші фазові переходи I роду, мартенситні перетворення характеризуються температурою рівноваги фаз T_0 , яка визначається перетином гілок хімічної вільної енергії, тобто енергії безпосередньо пов'язаної з координацією атомів в кристалічних структурах вихідної аустенітної F_a і мартенситної F_m фаз (рис. 1.3) [1]. При достатньому переохолодженні системи нижче температури рівноваги фаз T_0 мартенситне

перетворення протікає шляхом зародження і росту, причому швидкість росту може бути дуже високою, досягаючи величин порядку швидкості звуку в кристалічному середовищі [12].

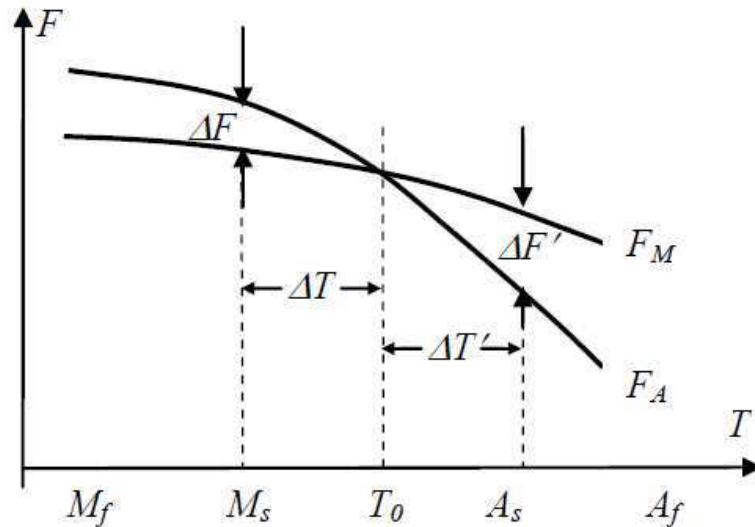


Рис. 1.3. Гілки хімічної вільної енергії аустеніта F_a та мартенсита F_m [10].

Необхідність переохолодження нижче T_0 для початку реалізації мартенситного перетворення пов'язана з тим, що повна вільна енергія двофазної системи повинна враховувати ще й внесок енергії нехімічної природи (енергія поверхні розділу фаз, енергія пружної і непружної деформації зародка мартенситної фази і оточуючого його аустеніту). Якщо різниця хімічних вільних енергій аустеніту і мартенситу ΔF не перевищує зазначеної вільної енергії нехімічної природи, мартенситне перетворення початися не може. У всіх відомих системах внесок нехімічної вільної енергії відіграє істотну роль, і мартенситні перетворення починаються при температурі M_s нижче температури рівноваги фаз T_0 [12].

Аналогічно, зворотне перетворення мартенситу в аустеніт вимагає перегріву і починається при температурі A_s вище температури рівноваги фаз. Слід звернути увагу на те, що температура рівноваги фаз при зворотному перетворенні T'_0 в загальному випадку повинна бути нижче температури рівноваги фаз при прямому перетворенні T_0 . Така ситуація обумовлена внеском нехімічної вільної енергії, притаманної мартенситу при

температурах нижче M_f , яка повинна враховуватися при розгляді зворотного перетворення. Цей внесок зміщує гілку вільної енергії мартенситу вгору, в результаті чого точка перетину гілок вільної енергії аустеніту і мартенситу зміщується в область низьких температур. В результаті положення характеристичних точок на шкалі температур виявляється не цілком однозначним. Однак повинні виконуватися наступні співвідношення: $M_f < M_s < T_0 < A_f$; $T'_0 < T_0$; $M_f < T'_0 < A_s < A_f$.

Об'єднання цих нерівностей визначає дві послідовності:

$$A_f < A_s < T_0 < T'_0 < M_s < M_f,$$

реалізованої в сплавах In-Tl, Ti-Ni, Cu-Zn, Ag-Cd, Au-Zn, Ni-Al, Fe₃Pt, і

$$A_f < T_0 < M_s < A_s < T'_0 < M_f,$$

реалізованої у сплавах Au-Cd і Cu-Al-Ni [10].

При термопружних перетвореннях в процесі охолодження після досягнення *температури початку прямого мартенситного перетворення при охолодженні* M_s зароджуються кристали мартенситу, які потім ростуть зі швидкістю, що відповідає швидкості охолодження, аж до *температури кінця прямого мартенситного перетворення при охолодженні* M_f . В області температур $M_f < T < M_s$ в системі виникає так званий термопружний ефект: кристали мартенситу виростають до певного розміру (якщо температура не змінюється), а потім їх ріст припиняється і настає термопружна квазірівновага. Переривання охолодження і подальший нагрів зразка супроводжується зменшенням розміру кристалів мартенситу. Зворотне перетворення мартенситу в аустеніт характеризується *температурами початку* A_s і *кінця* A_f *зворотного мартенситного перетворення при нагріванні* [1].

Перебудова структури при мартенситних перетвореннях. Мартенситні перетворення в сплавах з вихідною впорядкованої ОЦК структурою, що отримали назву сплавів з β -фазою, є термопружними. Кристалічна структура цих фаз, показана на рис. 1.4, може бути впорядкована за типом CsCl (β_2 -фаза), Fe₃Al (β_1 -фаза) або Cu₂MnAl (β_3 -фаза) [11,35].

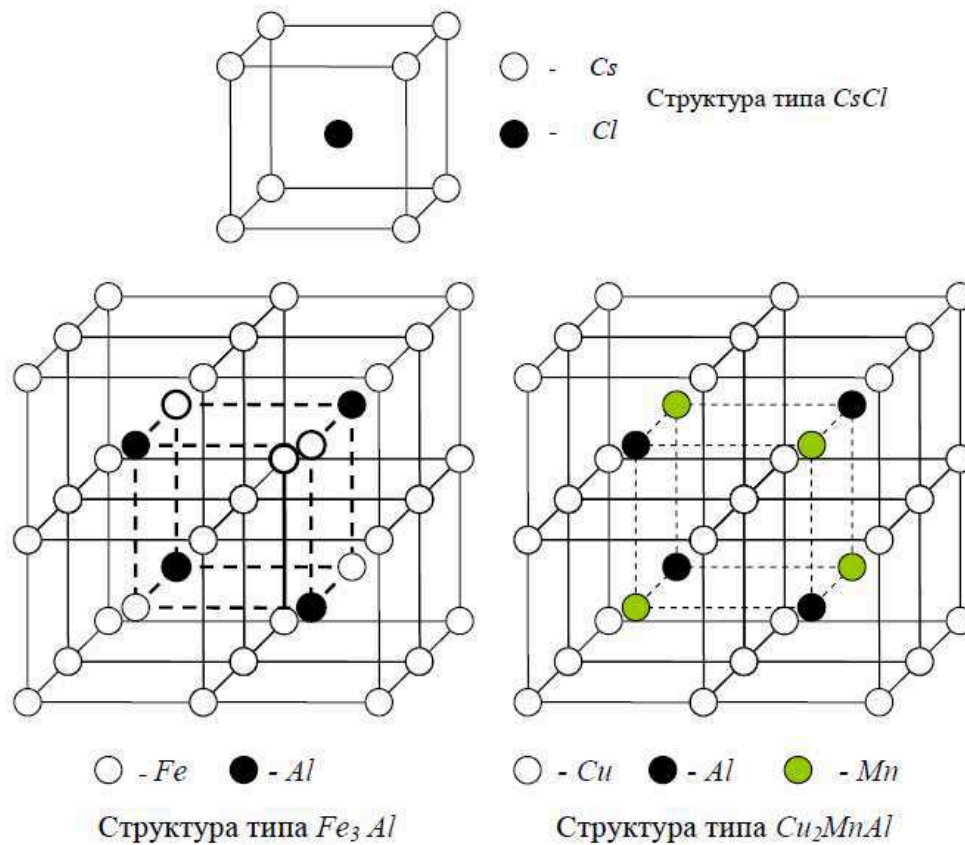


Рис. 1.4. Кристалічна структура ОЦК аустеніту в сплавах з термопружним МП [10].

Зміни кристалічної структури при мартенситних перетвореннях в сплавах з β -фазою можна формально описати за допомогою деформації базисної площини (110) аустеніту і зрушенням цих площин в напрямку $[1\bar{1}0]$; в деяких випадках додатково має місце і перетасування площин, що полягає в упорядкованому або неупорядкованому зміщенні окремих площин у напрямку протилежному зрушенню. При такому описі кристалічна структура мартенситу являє собою систему щільноупакованих площин, накладених один на одного в певній послідовності.

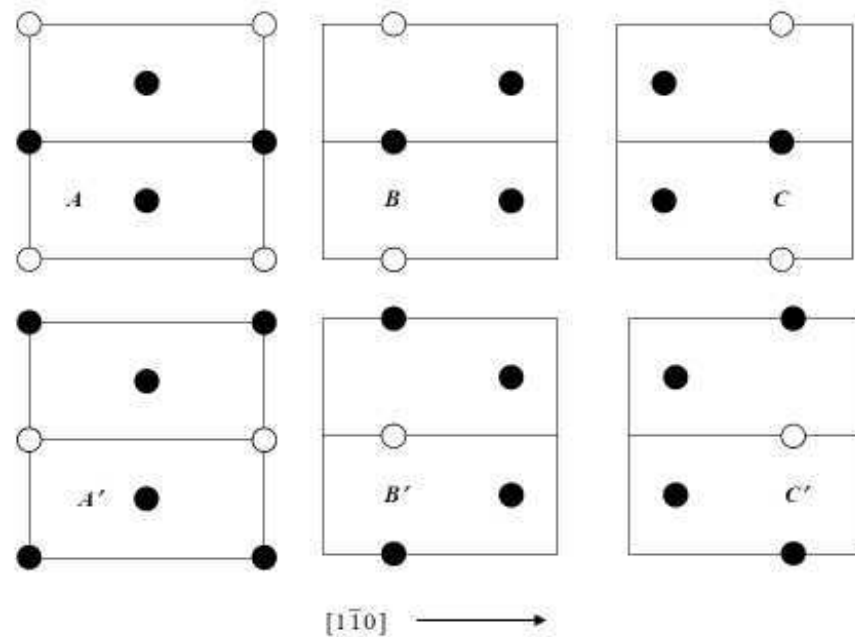


Рис. 1.5. Елементарні комірки в шарах щільної упаковки мартенситу, утвореного з аустеніту, упорядкованого по типу Cu_2MnAl [10]

У разі вихідних структур, упорядкованих за типом DO_3 (Fe_3Al) або L2_1 (Cu_2MnAl), структура мартенситних фаз також буде впорядкована, і число необхідних для побудови мартенситних структур щільно упакованих площин А, В, С, А', В', С' подвоюється. Розташування атомів в щільноупакованих шарах для цих структур показано на рис. 1.5 [10].

1.1.2. Ефекти, пов'язані з МП у сплавах (пам'ять форми, надпружність, псевдопластичність)

У металевих сплавах ефект пам'яті форми полягає у відновленні вихідної макроскопічної форми об'єкта під впливом температури. Ефекти пам'яті форми неможливі без оборотності непружної деформації, що створює первісну зміну форми. Така оборотність припускає, що при зворотному перетворенні повинні відбуватися зрушення саме тих атомів, які брали участь у перебудові ґратки при прямому перетворенні, і в напрямку, протилежному напрямку їх зсуву при прямому перетворенні. Альтернативою

цьому є зсув у будь-якому з напрямків, кристалографічно еквівалентних початковому напрямку зсуву [12].

У разі реалізації початкової зміни форми шляхом мартенситного перетворення, необхідно створення в кристалі сприятливих умов для формування одного або декількох (але не всіх) варіантів орієнтаційного співвідношення (або перешкод для формування інших), тобто певної анізотропії. Така анізотропія може бути породжена зовнішніми механічними напруженнями, в присутності яких реалізується лише частина варіантів орієнтаційного співвідношення. Таким способом у деяких випадках вдається монокристал аустеніту перетворити в монокристал мартенситу. При цьому зміна макроскопічної форми монокристала подібна трансформації елементарної комірки при мартенситному перетворенні [12].

У сплавах, що зазнають магнітне перетворення, анізотропія створюється магнітним полем, що впливає на переважне формування магнітних доменів, орієнтованих щодо зовнішнього поля певним чином, наприклад з вектором намагніченості, паралельним одній з кристалографічних осей елементарної комірки [13].

Для відновлення вихідної форми зразка необхідно, щоб при нагріванні зворотне мартенситне перетворення відтворювало первісну атомну конфігурацію, тобто було кристалографічно оборотним. Причини кристалографічної оборотності неоднозначні, що і визначає неоднозначність механізмів ефектів пам'яті. Кристалографічна оборотність має місце в усіх без винятку сплавах з упорядкованою кристалічною структурою, тому зрушення атомів при зворотному перетворенні по кристалографічно еквівалентним напрямкам порушує тип упорядкування і призводить до структури з підвищеним значенням енергії зв'язку [1].

У неупорядкованих твердих розчинах такий механізм працювати не може, і кристалографічну оборотність в них пов'язують з дислокаціями, які в процесі прямого мартенситного перетворення успадковуються ґраткою мартенситу, а при зворотному перетворенні - ґраткою аустеніту. Відсутність

кристалографічної оборотності призводить до формування дислокацій, не властивих даному типу структури аустеніту (тобто енергетично не вигідних)[1].

Проте успадкування дислокацій є лише одним з можливих механізмів кристалографічної оборотності в неупорядкованих твердих розчинах і не може пояснити все різноманіття явищ, що проявляються при непружній деформації мартенситних кристалів. Вважається, що механізм успадкування дислокацій і когерентних частинок фази пояснює і двосторонній (оборотний), а також круговий (всебічний) ефект пам'яті форми. Однак реалізація цих ефектів пам'яті вимагає спеціальної термомеханічної обробки зразків, яка призводить до формування текстурованої системи дефектів, на якій відбувається зародження мартенситних кристалів у процесі охолодження [11].

Детальне вивчення непружної деформації, її збереження після зняття навантаження і подальшого відновлення форми показує неоднозначність механізму ефекту пам'яті. По суті, при зовнішній схожості ці явища спираються на різні механізми їх реалізації, обумовлені, зокрема, і різними способами створення вихідної деформації.

Надпружність і односторонній ефект пам'яті форми. Власне ефектом прийнято називати одноразове (одностороннє) відновлення форми при нагріванні після деформації. Якщо зняти навантаження до початку пластичної деформації мартенситу, то в залежності від температури випробування можна спостерігати ефект пам'яті форми або відновлення форми в ході розвантаження при температурі деформації (явище надпружності). Діаграми деформації і розгуження (розвантаження) при реалізації надпружності та ефекту пам'яті форми наведені на рис. 1.6.

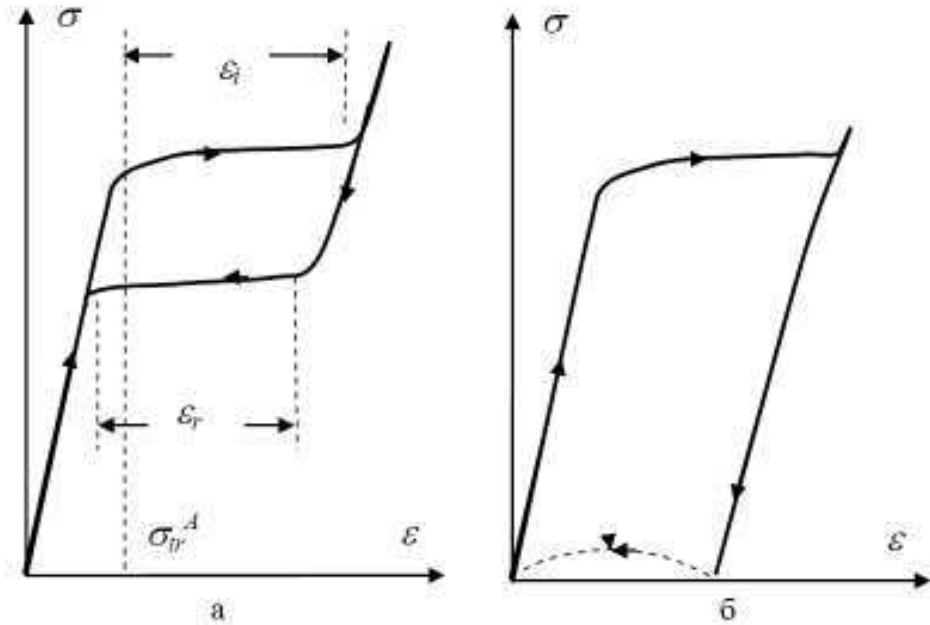


Рис. 1.6. Діаграма деформації і розгруження при реалізації надпружності, де ϵ_i - наведена деформація, ϵ_r - зворотня деформація (а) та ЕПФ (б) [10].

Якщо температура випробування вище температури кінця зворотного мартенситного перетворення $A_f < T < M_d$, залежність $\epsilon(\sigma)$ має вигляд замкнутої петлі (рис. 1.6 (а)). Така нелінійна пружність (з петлею гістерезису), при якій відбувається повне повернення непружної деформації, отримала назву надпружності. Оборотність перетворення при знятті напруг визначається нестабільністю термопружного мартенситу у відсутності зовнішнього навантаження в області температур вище A_f .

Поведінка деформації істотно змінюється в області більш низьких температур $T < A_f$. При знятті навантаження непружна деформація зберігається в силу незавершеності зворотного мартенситного перетворення в області температур $A_s < T < A_f$. Відповідна залежність деформації від напруги наведена на рис. 1.6 (б). Тим не менш, залишкова деформація може зникнути майже повністю, якщо після зняття навантаження нагріти зразок до температури, що перевищує A_f . Знята таким чином деформація (показана на рис. 1.6 (б) пунктирною лінією) характеризує ефект пам'яті форми -

відновлення первісної форми деформованого зразка в результаті його нагрівання після зняття навантаження. У розглянутому випадку ефект пам'яті форми носить назву одностороннього, або незворотного, так як для повторної реалізації ефекту треба знову провести деформацію що призводить до ефекту пам'яті в напівциклі охолодження [10].

Надпружність і односторонній ефект пам'яті являють собою, по суті, одне й те саме явище. Відмінність полягає лише в причинах зворотного мартенситного перетворення. У разі надпружності зворотне мартенситне перетворення відбувається безпосередньо після зняття навантаження, при ефекті пам'яті форми для реалізації зворотного перетворення необхідний нагрів. Для систематизації проявів пам'яті форми зручно використовувати класифікацію, в якій розділяються дві групи явищ. Залежно від того, який параметр є головним для оборотного повернення деформації, проводиться підрозділ на термомеханічне і механотермічне перетворення. До термомеханічного перетворення відносяться ті процеси, в яких визначальним параметром відновлення форми є температура, а напруга відіграє другорядну роль; до механотермічного перетворення - процеси, в яких визначальним параметром відновлення форми є напруга. За цією класифікацією односторонній ефект пам'яті форми відноситься до термомеханічного перетворення, а надпружності до механотермічного.

Зворотній ефект пам'яті форми. До термомеханічного перетворення відноситься і зворотній (двосторонній) ефект пам'яті, що полягає в спонтанній зворотній зміні форми при термоциклюванні через інтервал мартенситних перетворень. Способи наведення оборотного ефекту пам'яті пов'язані зі створенням текстурованих полів внутрішніх напружень. Оскільки ці напруги повинні спрацьовувати багато разів, вони повинні бути пов'язані з елементами структури, успадкованими при мартенситних перетвореннях, тобто з дислокаційною субструктурою або дисперсними когерентним частинками надлишкових фаз. Наприклад, для наведення мимовільного зворотного ЕПФ використовують пластичну деформацію ковзання

мартенситу по стабільному аустеніту, наводячи відповідно «мартенситний» або «аустенітний» зворотній ефект пам'яті форми [1].

Механізмом запам'ятовування форми в мартенситному стані є створення дефектної структури: в процесі сильної деформації в кристалічній ґратці мартенситу поряд з притаманними йому дефектами, такими як двійники і дефекти упаковки, виникає безліч інших структурних дефектів. Ці структурні дефекти, на відміну від двійників, які не зникають при зворотному перетворенні, а успадковуються ґратками аустенітної фази. В результаті в ґратці аустенітної фази містяться структурні дефекти, властиві мартенситній макроструктурі з яскраво вираженою текстурою. Ця макроструктура і реалізується при повторному охолодженні (тепер уже без навантаження), викликаючи пов'язану з текстурою зміну форми [11].

Ефекти пам'яті при деформації мартенситних кристалів. Розглянуті вище незворотній ефект пам'яті форми і псевдопружність обумовлені прямим і зворотним мартенситними перетвореннями: перетворення аустеніт \rightarrow мартенсит забезпечувало вихідну деформацію, а зворотне перетворення мартенсит \rightarrow аустеніт - відновлення форми. Однак експеримент показує, що ефект пам'яті форми проявляється і при деформації в області більш низьких температур $T_{\text{деф}} < M_f$, коли зразок ще до деформації повністю знаходиться в мартенситному стані [10].

У цьому випадку ефекти пам'яті пов'язані з особливостями деформації мартенситних кристалів. До основних структурних механізмів зворотньої деформації гетерофазної структури, що забезпечує прояв пам'яті форми, можна віднести [12]:

- двійкування мартенситу при деформації (тільки при навантаженні);
- утворення кристалів мартенситу нових орієнтаційних варіантів в існуючому мартенситі (тільки при навантаженні);
- рух границь існуючих двійників перетворення;

- рух когерентної границі між кристалами мартенситу різних орієнтацій;
- рух когерентної границі мартенситу з аустенітом (при знятті навантаження).

Крім того не слід виключати протікання під навантаженням структурного перетворення типу «мартенсит → мартенсит».

Процеси, що протікають під час і після зняття навантаження в сплавах, деформованих при $T_{\text{деф}} < M_f$, можуть розвиватися по-різному. В одних сплавах відновлення форми може відбутися в ході розвантаження, тобто буде проявлятися надпружність за рахунок зворотної переорієнтації деформованого мартенситу охолодження. В інших - відновлення форми в ході розвантаження після деформації не відбувається - для його ініціації необхідний нагрів, причому, не завжди вище точки A_s . Якщо в ході нагрівання повертаючі напруження перевищать напруження «тертя» для зворотного руху носіїв деформації при температурі $T_v < A_s$, то відновлення форми за рахунок зворотної переорієнтації мартенситу почнеться вже при цій температурі. При нагріванні вище точки A_s відновлення форми за рахунок переорієнтації може продовжитися поряд з відновленням за рахунок зворотного мартенситного перетворення. Якщо повертає напругу і при нагріванні вище A_s не перевищить опору сил «тертя», відновлення форми буде відбуватися тільки за рахунок зворотного мартенситного перетворення. При наведенні вихідної деформації в інтервалі температур $M_s > T_{\text{деф}} > M_f$ повинна мати місце комбінація ефектів, які спостерігаються в областях температур, прилеглих з обох сторін до цього інтервалу [1].

За підсумками розгляду механізмів непружної деформації і ефектів пам'яті форми можна виділити чотири фактори, що впливають на зворотність непружної деформації металевих сплавів [10]:

- термопружність мартенситного перетворення;
- кристалографічна зворотність мартенситного перетворення;

- зворотність руху дефектів ґратки - носіїв деформації;
- формування самоакомодаційних комплексів кристалів мартенситу.

1.1.3. Високотемпературний ЕПФ, залежність МП від хімічного складу та мікроструктури.

Можна навести певну кількість систем сплавів, що можуть бути визначені, як високотемпературні сплави з ефектом пам'яті форми. За температурним діапазоном можна поділити на 3 групи: 1 група сплави з температурами зворотного МП 100 – 400 °С; 2 група, з температурами 400 – 700 °С; та 3 група з температурами зворотнього МП більшими за 700 °С [7].

Деякі сплави розглядаються першопочатково як сплави з високотемпературним ЕПФ (Hf-Pd, сплави на основі Со та ін.); деякі сплави проявляють високотемпературний ЕПФ в певних концентраційних межах (Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, Ti-Ni та ін.); також високі температури МП досягаються легуванням сплаву третім або (і) четвертим елементами (Ti-Ni-Hf, Ti-Ni-Zr, Ti-Ni-Pt, Ti-Ni-Pd, Cu-Al-No, Ti-Ni-Pd-W та ін.) рис. 1.7.

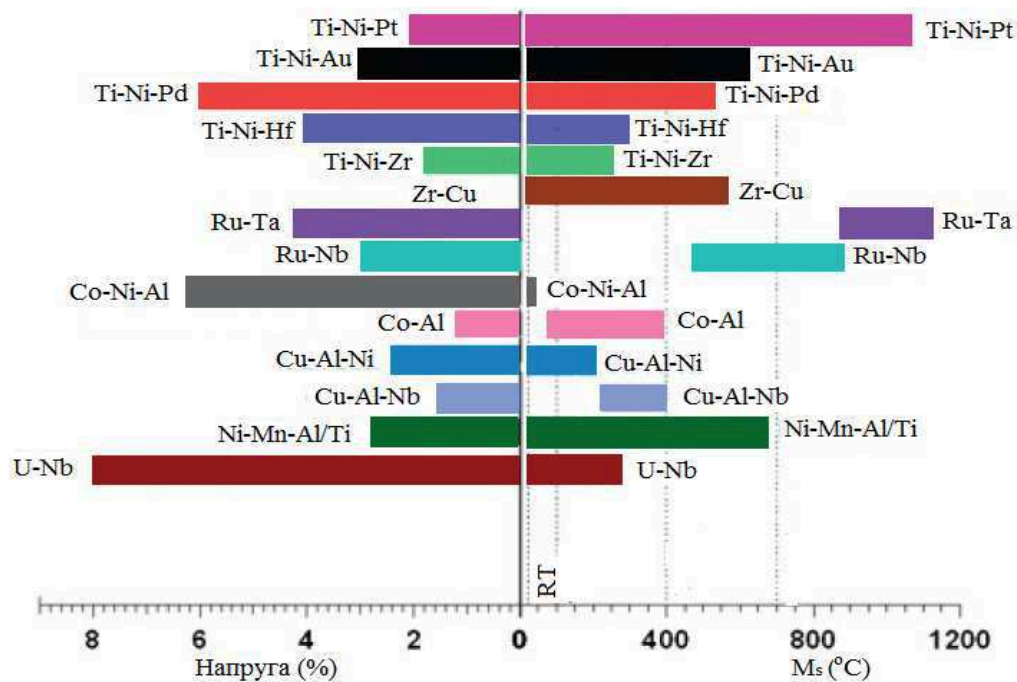


Рис. 1.7. Температури МП та механічні властивості матеріалів з високотемпературним ЕПФ[7]

Насправді на температури МП сильно впливають декілька факторів, основними із них є елементний склад та розміри мікроструктури. На рис. 1.8 показано температури МП в сплаві Ti-Ni-Hf та Ti-Ni-Zr. З рисунка чітко видно що легування гафнієм або цирконієм підвищує температуру МП більш ніж в 4 рази [7].

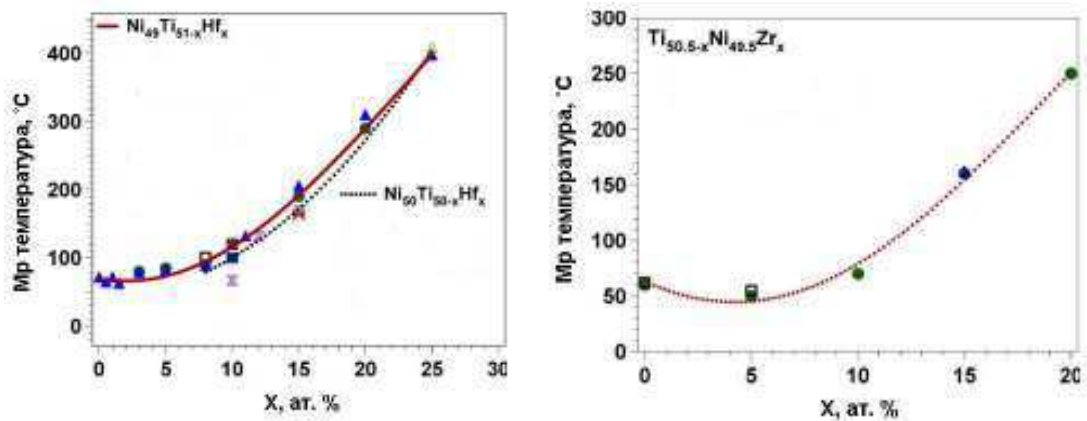


Рис. 1.8. Залежності температури піку мартенситного перетворення від концентрації Hf в Ti-Ni-Hf (а) та Zr в Ti-Ni-Zr (б) [7]

Вплив мікроструктури на температури МП на даний момент є мало дослідженим. Але все таки багаторазові дослідження показали що параметри МП (характеристичні температури, інтервали та гістерезис перетворення) в значній мірі залежать від величини зерна вхідної фази даного сплаву рис. 1.9 [1].

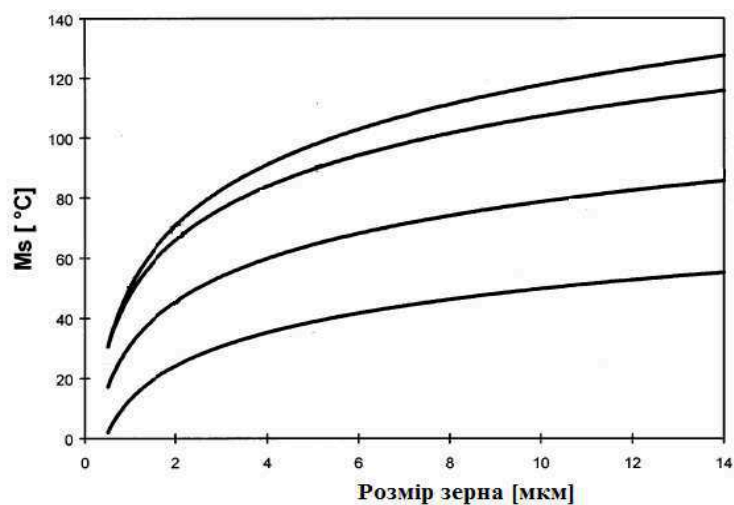


Рис. 1.9. Залежність M_s від розміру зерна в сплаві Cu-Al-Ni-Mn-Ti різного складу [14]

Значне зниження температури початку МП при зміні розміру зерна спостерігали на серії сплавів Cu-Al-Ni-Mn-Ti, отриманих загартуванням із розплаву [14]

Було встановлено що існує деякий критичний розмір зерна, зазвичай свій власний для кожного типу сплаву, нижче якого МП не відбувається навіть при охолодженні до температур значно нижчих, ніж звичайна для даного сплаву температура МП. Це явище було названо стабілізацією вхідної фази [14].

1.2. Сплави Гейслера

1.2.1. Загальні відомості

Свою назву ця група сплавів отримала на честь німецького металурга Фрідріха Гейслера, який в 1898 році виявив феромагнетизм в системі Cu_2MnAl . Сплав виявився феромагнетиком з досить високою температурою Кюрі, в той час як входять до його складу компоненти феромагнетиками не були. Надалі феромагнетизм був виявлений у великої кількості сплавів, які містять Mn і складаються з неферомагнітних матеріалів [15].

В даний час прийнято вважати, що сплави Гейслера це потрібні інтерметалічені з'єднання зі стехіометричним співвідношенням XYZ (так звані напівсплави Гейслера) або X_2YZ (так звані повні сплави Гейслера). X і Y - це перехідні метали, а Z - елементи III - IV груп. Крім того, Y може бути рідкоземельним або лужноземельним металом [16].

У 1980-х роках в деяких сплавах Гейслера було виявлено напівметалеву поведінку [17], що приводить до високої спінової поляризації носіїв струму. Пізніше в системі Ni_2MnGa був виявлений мартенситний перехід і пов'язане з ним розтягнення зразка (до 10%) в магнітному полі [18]. Надалі мартенситний перехід був виявлений і у сімейства сплавів Ni-Mn-Z (де Z - In, Sb, Sn) при відхиленні їх хімічного складу від стехіометричного. Наявність мартенситного переходу, а також сильна залежність магнітних і структурних властивостей сплавів Гейслера від зовнішніх параметрів призводить до появи

цілого ряду ефектів, таких як магнітокалоричний ефект, гігантський магнітоопір, магнітна і немагнітна пам'ять форми, магнітострикція, надпружність, псевдопластичність, висока демпфуюча здатність та багато інших [19].

1.2.2. Магнітокалоричний ефект

Магнітокалоричний ефект (МКЕ) - це ефект, властивий всім магнетикам, який полягає у зміні теплового стану речовини при зміні ступеня його магнітного впорядкування, викликаного додатком зовнішнього магнітного поля. Залежно від умов, в яких знаходиться магнетик, зміна теплового стану проявляється як зміна температури і як зміна магнітної частини ентропії, і, відповідно, характеризується двома величинами - адіабатичною зміною температури $\Delta T (H, T)$ і ізотермічною зміною магнітної частини ентропії $\Delta S_M (H, T)$ [20].

У найпростішому випадку твердого тіла структурну частину ентропії $S_{\text{стр}}$, що характеризує тепловий стан решітки та рух її атомів, можна пов'язати з граткою, а з магнітною підсистемою - магнітну частину ентропії S_M , що характеризує ступінь упорядкованості магнітної підсистеми. Повна ентропія S матеріалу являє собою суму структурного і магнітного вкладів в ентропію: $S = S_{\text{стр}} + S_M$ (тут для простоти нехтується внеском у ентропію колективізованих електронів). Якщо процес відбувається в адіабатичних умовах, коли матеріал не отримує і не віддає теплоту, і зміна його повної ентропії дорівнює нулю ($\Delta S = 0$), то зміна магнітної частини ентропії повинно викликати відповідну зміну структурної частини ентропії: $\Delta S_{\text{стр}} = -\Delta S_M$. Зміна структурної частини ентропії означає зміну теплового стану речовини. Таким чином, МКЕ виникає в результаті зміни ступеня впорядкованості магнітної підсистеми матеріалу і взаємодії між структурною та магнітною підсистемами [24]. У результаті такої взаємодії, енергія, витрачувана до упорядкування магнітних моментів на їх деорієнтацію,

переходить в енергію теплових коливань решітки, що викликає зміну температури матеріалу [20].

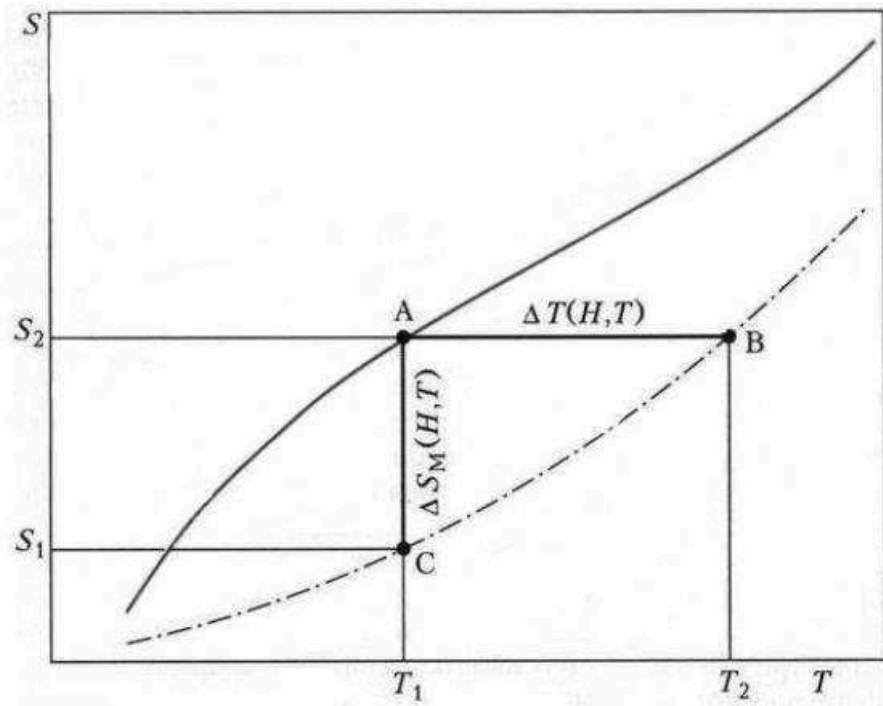


Рис. 1.10. Залежність повної ентропії магнетика від температури у відсутності магнітного поля ($H = 0$, верхня крива) і за його наявності ($H \neq 0$, нижня крива) [20].

На Рис. 1.10 представлені залежності повної ентропії феромагнітного матеріалу від температури при відсутності магнітного поля ($H = 0$) і в магнітному полі ($H \neq 0$) з роботи [20]. Якщо феромагнітний зразок, що знаходиться при температурі T_1 в відсутність магнітного поля (точка А на рис. 1.10), помістити в магнітне поле напруженістю H при адіабатичних умовах (зміна повної ентропії $\Delta S = 0$), то відбудеться його перехід з термодинамічної стану А в термодинамічний стан В. При цьому температура матеріалу зміниться на величину адіабатичного зміни температури $\Delta T = T_2 - T_1$. Якщо процес проводиться не адіабатично, а ізотермічно, тобто з теплообміном з навколишнім середовищем при збереженні початкової температури зразка T_1 , то зразок переходить зі стану

А в стан С. При цьому переході його ентропія змінюється на величину ізотермічного зміни ентропії $\Delta S = S_2 - S_1$.

Відомо, що максимальних значень МКЕ досягає в області магнітних фазових переходів I-роду, а також коли магнітний фазовий перехід супроводжується структурним переходом. Максимальна експериментально отримана величина МКЕ спостерігалася при фазовому переході I-роду в інтерметалідах $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, в якому відносні величини адіабатичної зміни температури і ізотермічної зміни ентропії складають $\Delta T/\Delta H = 7,08 \text{ К} / \text{Тл}$, $\Delta S_M/\Delta H = 24,6 \text{ Дж} / (\text{кг}\cdot\text{К}\cdot\text{Тл})$ [21]. В [22,24] було показано, що теоретично максимальна величина магнітокалоричний ефекту в області кімнатних температур в припущенні, що магнітний момент атома максимальний і дорівнює $10\mu_B$, становить $\Delta T_{max} \approx 18 \text{ К}$. Для експериментально спостережуваного МКЕ цей результат необхідно розглядати як верхню межу або як сильну нерівність, тобто $\Delta T \ll 18 \text{ К}$.

В рамках термодинамічної теорії ентропію розглядають як функцію температури T , тиску p , напруженості H зовнішнього магнітного поля: $S = S(T, p, H)$. При адіабатичних умовах повний диференціал ентропії буде мати вигляд:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H,p} dp$$

При постійному тиску ($p = \text{const}$) $dp = 0$ і, відповідно

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH$$

Звідси отримаємо основний вираз для МКЕ dT в магнітному полі при ізобарних умовах і адіабатичному намагнічуванні полем dH :

$$dT = \frac{(\partial S/\partial T)_{H,p}}{(\partial S/\partial H)_{H,p}} dH$$

Похідна $(\partial S/\partial T)_{H,p} = C_{p,H}/T$, де $C_{p,H}$ – теплоємність магнетика при фіксованих значеннях магнітного поля H і тиску p . Похідна $(\partial S/\partial H)_{H,p}$ може бути перетворена, використовуючи співвідношення взаємності часткових

похідних внутрішньої енергії магнетика: $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}$, де M – намагніченість. Таким чином отримаємо:

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH$$

Це основний вираз для обчислення МКЕ. Після інтегрування для адіабатичної зміни температури отримаємо:

$$\Delta T_{ad} = -\int_0^H \frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH \quad (1.1)$$

Як слідує із виразу (1.1), найбільшої величини МКЕ варто очікувати поблизу фазових переходів, які супроводжуються зміною магнітної структури речовини [23,24].

1.2.3. Магнітокерований ефект пам'яті форми

Деформація (гігантська магнітострикція) обумовлена перерозподілом структурних доменів у феромагнітному термопружному мартенситі під дією магнітного поля. Суть даного явища на даний момент встановлена в загальних положеннях. При звичайних фазових переходах експериментально вимірювана зміна розмірів зразка пов'язана за зміною питомого об'єму фаз і визначається тільки цим фактором. Якщо ж у сплаві проходить структурне перетворення, при якому симетрія знижується і виникає декілька варіантів кристалографічних орієнтацій нової фази відносно початковою, якщо нова фаза являється феромагнітною та має виражену магнітокристалічну анізотропію, то накладання магнітного поля може зняти орієнтаційне виродження і зробити один із кристалографічних варіантів нової фази енергетично більш вигідним. Переорієнтація статистично орієнтованих у відсутності поля структурних доменів в напрямку поля приводить до появи макроскопічної деформації. Така картина підтверджується прямим оптичним спостереженням, проведеними на монокристалі $\text{Ni}_{53,8}\text{Mn}_{23,7}\text{Ga}_{22,5}$ [25]: при накладанні магнітного поля об'ємна доля вигідно розташованих

мартенситних варіантів підвищується за рахунок зменшення долі невігідно розташованих мартенситних варіантів.

Експериментально спостережувана деформація (дилатаційний ефект) залежить від кристалографічної орієнтації зразка, величини і орієнтації механічного навантаження на зразок при вимірюванні, величини і орієнтації магнітного поля. Дія механічного навантаження може як підсилювати дію магнітного поля, так і послаблювати його, впродовж до зміни знака ефекту. Максимальне значення магнітодеформації, яка може бути визвана перерозподілом мартенситних варіантів, визначається кристалографічними спотвореннями вхідної кубічної фази при мартенситному перетворенні, $1-c/a$. Для сплавів $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ типове значення $c/a \approx 0,94$ і максимальна можлива магнітодеформація складає $\sim 6\%$. [27,1]

Основу ефекта гігантської магнітострикції складає взаємозв'язок магнітної і мартенситної доменних структур. Чим легше проходить перестройка магнітної та мартенситної доменних структур, тим легше магнітним полем визвати гігантську магнітострикцію, зв'язану з перестройкою мартенситної доменної структури, з одної сторони, і тим повніше пройде відновлення мартенситної структури під дією магнітної полідоменізації при знятті зовнішнього механічного навантаження, тобто тим повніше буде проявлятися надпружність – з другої сторони. Таким чином надпружність та гігантська магнітострикція зв'язані на пряму. Поява остаточної деформації при напруженні мартенсита і виникнення зв'язаного з нею ефекта пам'яті форми виявляється не бажаним з точки зору зворотньої магнітострикції. [1]

На рис. 1.11 показано залежність деформації полікристалічного сплаву від прикладеної напруженості магнітного поля при температурі 228 К при 2х циклах навантаження. Як бачимо максимальна величина деформації складала $100 \cdot 10^{-6}$ і спостерігалась при температурі 228 К [26].

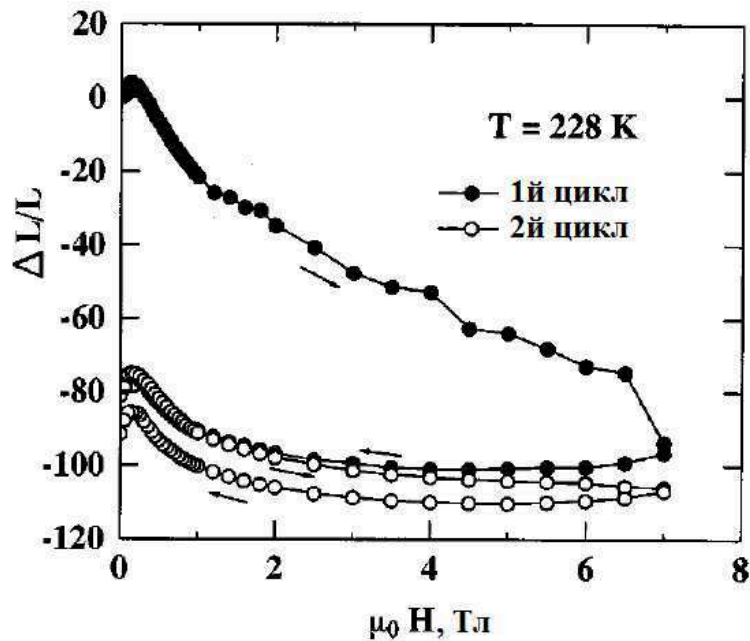


Рис. 1.11. Залежність деформації від напруженості магнітного поля в полікристалічному Ni-Mn-Al [26]

Для виникнення зворотньої деформації в магнітному полі необхідно виконання як мінімум двох умов: в сплаві повинно проходити термопружне МП і мартенсина фаза повинна бути феромагнітною. На даний момент відомо декілька сплавів, які задовольняють цим умовам: Ni-Mn-Ga, Cu-Mn-Al, Ni-Mn-Al, Fe₃Pt, Fe₃Pd та деякі інші.

1.3. Сплав Cu-Mn-Al

1.3.1. Структура, пам'ять форми, механічні властивості.

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 [28].

Відомо також, що сплави Cu-Mn-Al в температурно-концентраційному інтервалі, який отримав назву “miscibility gap”, розпадаються на двохфазну суміш Cu_3Al - Cu_2MnAl . В сплаві з концентрацією Mn, меншою 12 ваг.%, співіснують немагнітна фаза Cu_3Al і наночастинки ферромагнітної упорядкованої фази Cu_2MnAl , температура Кюрі якої дорівнює 360°C [29] рис 1.12.

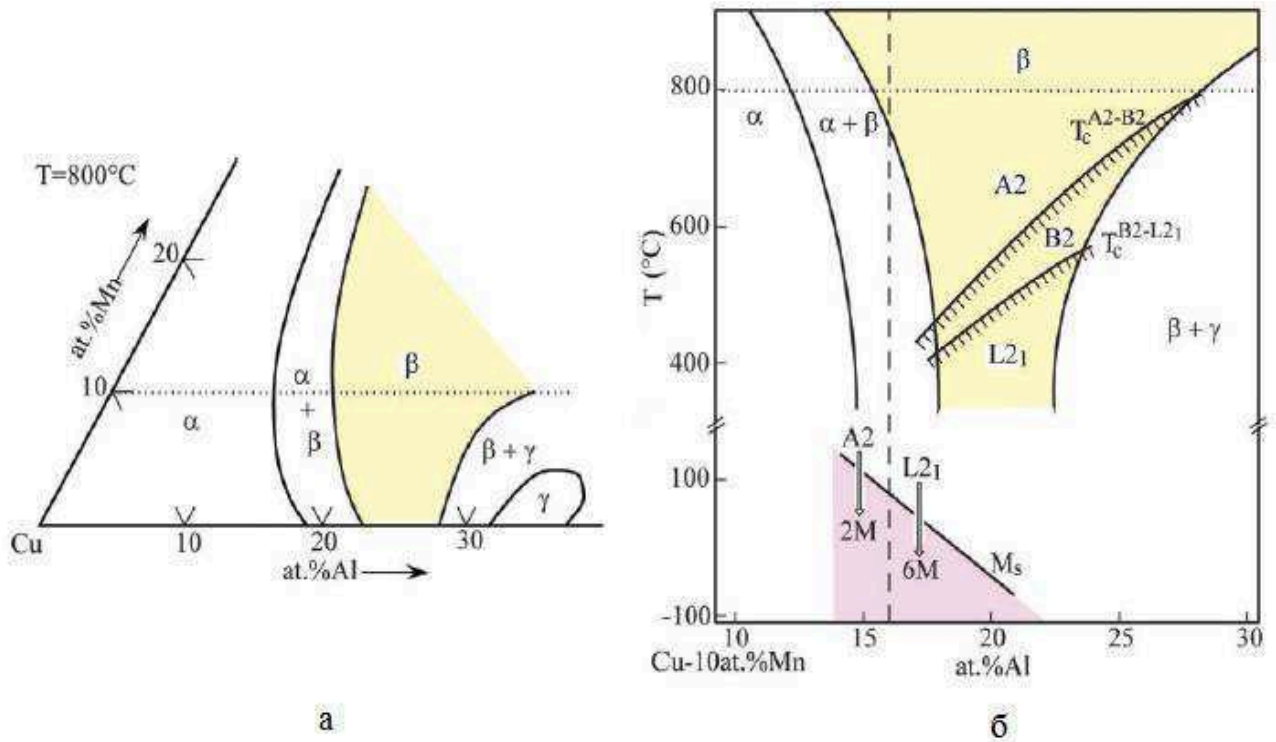


Рис. 1.12. а – горизонтальний переріз потрійної діаграми стану системи Cu-Mn-Al при температурі 800°C , б – вертикальний переріз потрійної діаграми стану системи Cu-Mn-Al з вмістом Mn 10 ваг. % [30]

На рис. 1.13. показаний вплив вмісту Al на здатність роботи сплаву при низьких температурах, на відносне видовження та на відновлення форми при розтягу для сплаву Cu-Al-(9-13) атом. % Mn. Як видно з рис. 1.13 можна сказати що сплави Cu-Mn-Al з вмістом Al 16-18 атом. % мають хороший баланс між гарною застосовністю та характеристиками ефекту пам'яті форми [37].

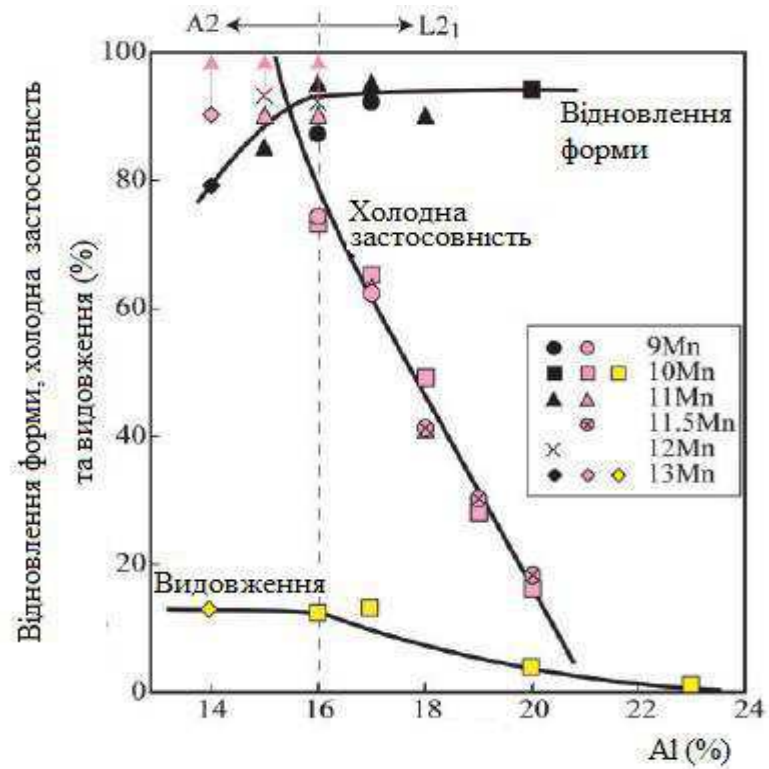


Рис. 1.13. Вплив вмісту Al на холодну застосовність сплаву, на відносне видовження та на відновлення форми при розтягу для сплаву Cu-Al-(9-13) атом. % Mn [30].

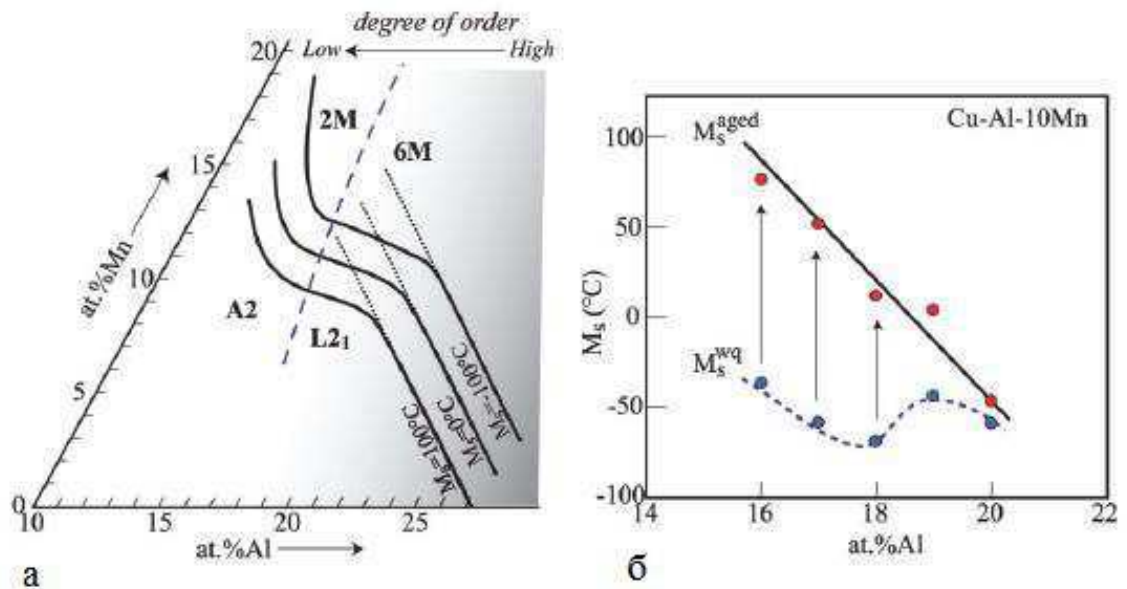


Рис. 1.14. (а) Ізолінії M_s (МП) в β -фазі; (б) температури M_s в загартованих та зістарених зразках [30].

На рис. 1.14 (а) ми бачимо ізолінії температури МП в β -фазі сплаву Cu-Mn-Al на діаграмі стану системи, як видно з даного рисунка при концентраціях Al менших за 20 атом. % втрачається лінійність залежності температури МП, що можна пояснити зміною ступеня впорядкованості в β -фазі. Це підтвержується тим що температура M_s в загартованому стані різко знижується в порівнянні з температурою M_s в зістареному стані що відповідає більшому ступеню впорядкованості (рис. 1.14 (б)) [33,36].

Для підвищення температури M_s можна проводити легування сплаву четвертим елементом (Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Ag, Au, Zn, Si, Sn). В [33] було показано що легування цими елементами призводить до збільшення температури МП на 150-200 °C.

Дослідження впливу розміру зерна та особливостей мікроструктури на механічні властивості було розглянуто у [30] та встановлено що в середньому матеріал руйнується при прикладенні навантаження на деформацію 2-7%, а циклічне прикладення навантаження призводить до руйнування зразка після 10 циклів.

1.3.2. Магнітні властивості.

Магнітні властивості сплаву Cu-Mn-Al неодноразово досліджувались у литому стані у різних стехіометричних межах. Найбільший вклад було зроблено в роботах [34-35]. Був досліджений вплив низькотемпературного старіння на розпад феромагнітної β -фази, ступеня впорядкованості на магнітні властивості. Вивчено особливості розпаду інтерметалічної фази Cu_2MnAl від різних температур. Було досліджено намагніченості та температури Кюрі у всіх вище перелічених дослідженнях. Виявлено властивість даного сплаву у аморфному стані вести себе як спінове скло [38].

Але у сплаві на основі Cu-Mn-Al отриманого нерівноважним методом було проведено не так багато досліджень. Ключовими роботами в цій області є [31-32] де досліджено вплив електроерозійного диспергування на магнітні властивості сплаву Cu-Mn-Al, та було показано що значення

питомої намагніченості ВДП отриманих у етанолі, гасі та дистильовані воді знизилось приблизно у 4 рази порівняно з намагніченістю у литому сплаві (табл. 1.1).

Таблиця. 1.1

Магнітні властивості масивного зразку, стрічки, і вихідних порошків сплаву Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %), отриманих у різних середовищах [31].

Зразок	$\sigma_s, \text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$
Литий стан	16,8
Стрічка	7,7
ВДП, вода	4,2
ВДП, етанол	3,7
ВДП, гас	3,5

Разом з тим було встановлено зв'язок кількості частинок упорядкованої фази в різних зразках з суттєво різними швидкостями охолодження. Встановлено також відмінність у кривих польової намагніченості для різних зразків [31].

Дослідження магнітокалоричного ефекту даного сплаву є перспективним, але на даний момент майже відсутнє в науковій літературі.

Незважаючи на це наразі відчутна недостача в кількості експериментальних досліджень морфології, структури, елементного складу та їх впливу на магнітні властивості сплаву Cu-Mn-Al. Тож цей напрям досліджень є перспективним зважаючи на широкий спектр можливих застосувань магнітокерованого ЕПФ та магнітокалоричного ефекту в енергетиці.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. ВДП отримані електроерозійним методом

3.1.1. Результати РЕМ

Результати електронно-мікроскопічних досліджень ВДП сплаву Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %), отриманих методом електроерозійного диспергування в різних середовищах представлені на рис. 3.1. 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 складав 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 нанофракція складається з переважно з оксидів, на відміну від мікронних і субмікронних частинок. Наявність оксидів підтверджується і іншими методами.

Всередині конгломератів з нанофракції 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. 3.1).

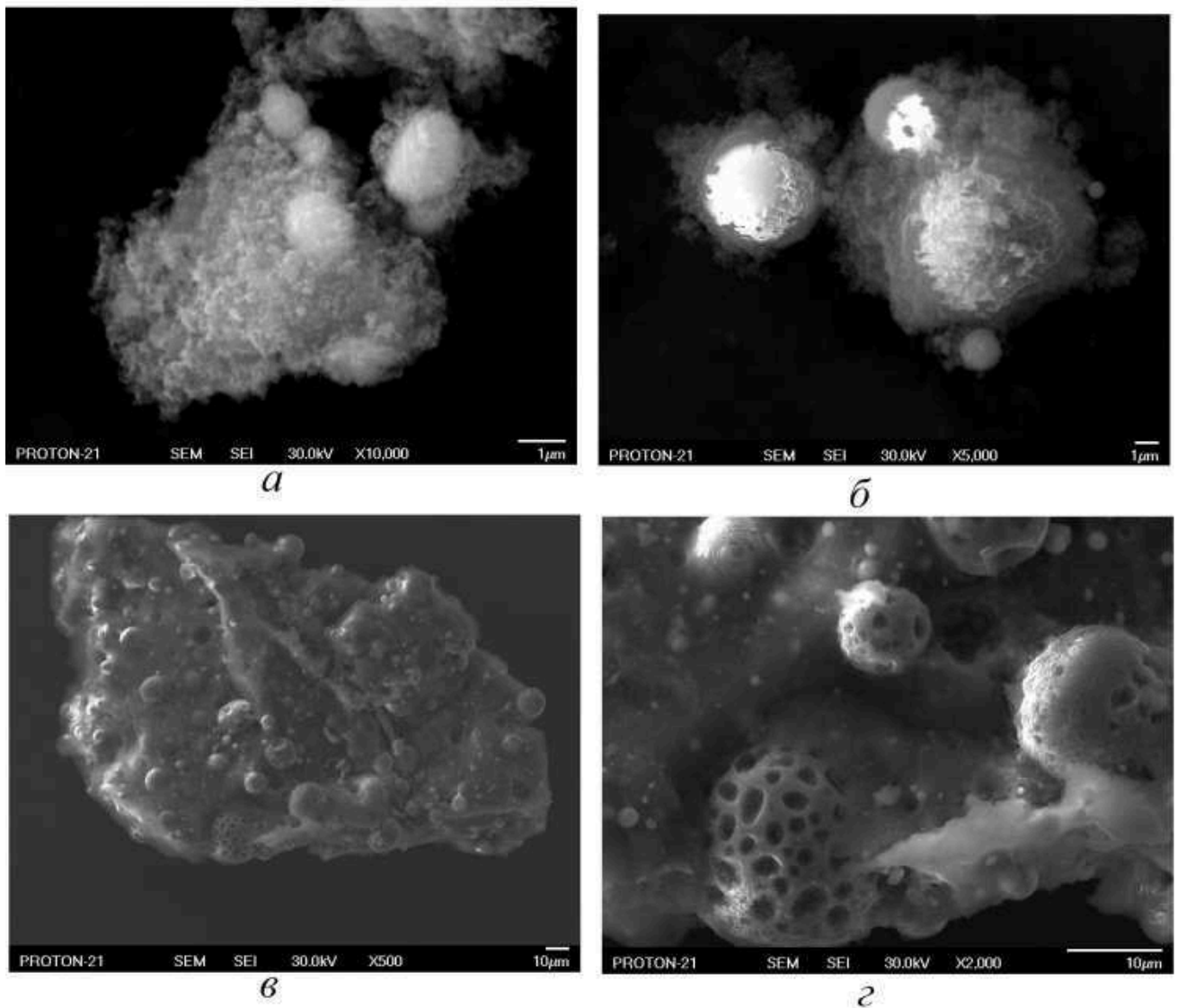


Рис. 3.1. Мікроструктура конгломератів порошка сплаву Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %), отриманого методом електроерозійного диспергування у воді (*a, б*) та у етанолі (*в, г*)

Цікавою є морфологія частинок мікронного розміру порошку отриманого в етанолі (рис. 3.1 в). Така явно виражена морфологія може бути пов'язана з розчинністю етанолу в матеріалі сплаву.

3.1.2. Результати рентгеноструктурного аналізу

Результати рентгеноструктурного і фазового аналізу порошків подані на рис. 3.2 та у табл. 3.1-3.2. Ці результати свідчать про те, що фазовий склад

порошків, отриманих в різних середовищах, має деякі відмінності.

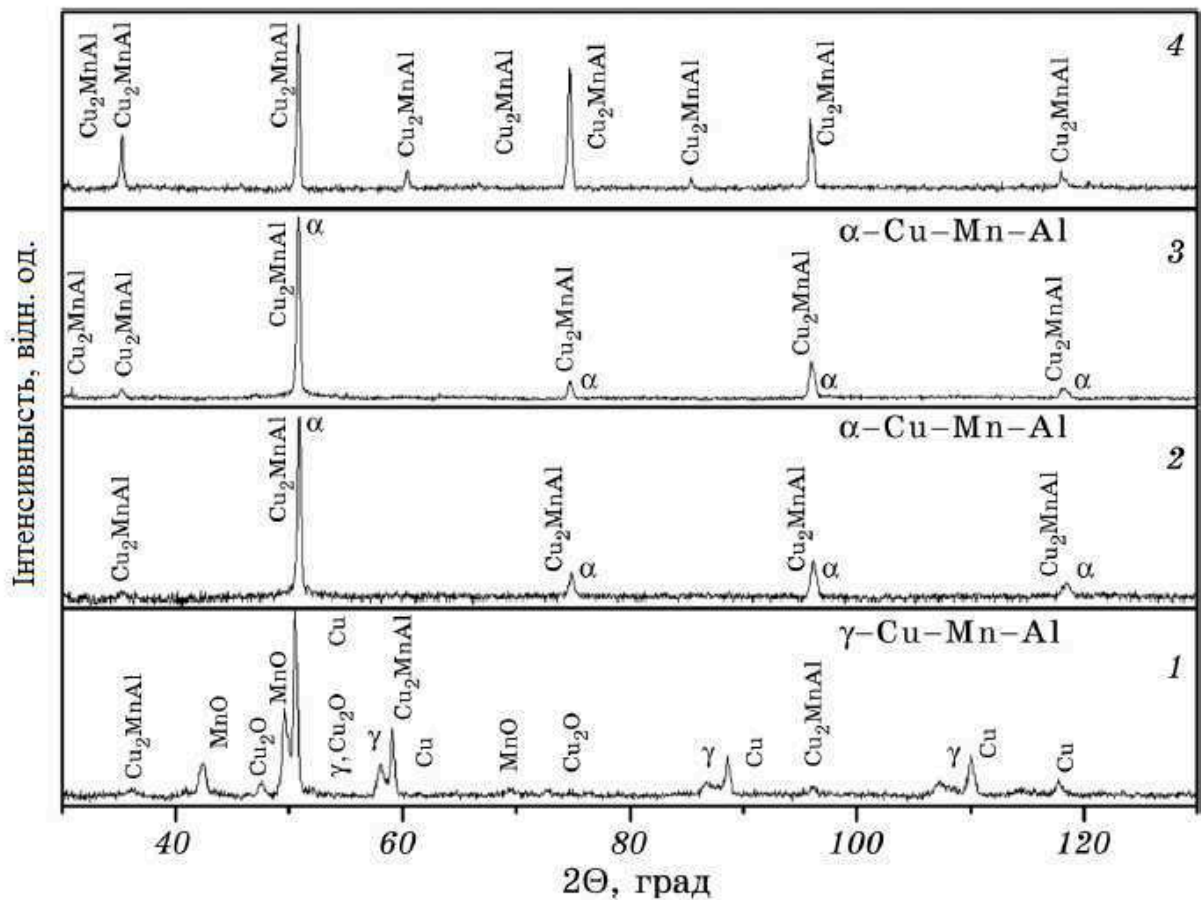


Рис. 3.2. Дифракторгами порошоків сплаву Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %) отриманих в дистильованій воді (1) та етанолі (2).

Так в порошках, отриманих в етанолі та гасі присутні тільки 2 кристалічні фази: твердий розчин на основі міді α -Cu-Mn-Al та впорядкована по типу $L2_1$ 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 порошоків, 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.

Таблиця. 3.1

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

Обробка	Фазовий склад	Вміст фаз, %	D, нм
Литий стан	Cu ₂ MnAl	100	40
ВДП, вода	γ-Cu-Mn-Al	34	20
	Cu	32	60
	Cu ₂ MnAl	14	10 - 30
	Cu ₂ O	14	20
	MnO	6	30
ВДП, етанол	Cu ₂ MnAl	25	20
	α-Cu-Mn-Al	75	120
ВДП, гас	Cu ₂ MnAl	25	20
	α-Cu-Mn-Al	75	130

Дисперсність порошоків також залежить від використовуваної рідини. Це добре видно із результатів, отриманих рентгенівським методом і наведеними в табл. 3.1 [11]. Так, розміри областей когерентного 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 або гасі (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 (10⁶-10⁹ К/с), характерними для методу електроерозійного диспергування [14]. Слід підкреслити, що

кількість феромагнітної фази Cu_2MnAl у порошках відрізняється і складає 14% для порошоків, диспергованих у воді та 25% – в етанолі та гасі.

В табл. 3.2 приведені результати розрахунку параметрів ґратки для деяких кристалічних фаз в порошках. В більшості випадків (крім $\gamma\text{-Cu-Mn-Al}$) 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 порівняні з рівноважним станом цього сплаву [11].

Таблиця. 3.2

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

Фаза, середовище	a , нм (експеримент)	a , нм (табличні значення) [8]
Cu_2MnAl : ВДП, вода	5,890	5,949
$\gamma\text{-Cu-Mn-Al}$: ВДП, вода	3,685	3,615
Cu_2MnAl : ВДП, етанол	5,890	5,949
Cu_2MnAl : ВДП, гас	5,898	5,949
Cu_2MnAl : масив	5,901	5,949

Спостережені зміни фазового складу після приготування порошоків у різних середовищах відобразились на їх магнітних та електротранспортних властивостях що показано в [11]. В порошках диспергованих у воді і етанолі у 4 рази зменшилась намагніченість насичення а характер температурної залежності електричного опору змінився на напівпровідниковий. Дане явище можна пояснити появою оксидних оболочок на поверхностях частинок. Про існування оксидів в порошках свідчать результати рентгеноструктурного аналізу (табл. 3.1).

3.1.3. Результати рентгенівського мікроаналізу

При проведення рентгенівського мікроаналізу з розподілом по енергіям було виявлено наявність кисню в мікронних частинках, а також, в особливо великій кількості, в конгломератах наночастинок (рис. 3.3).

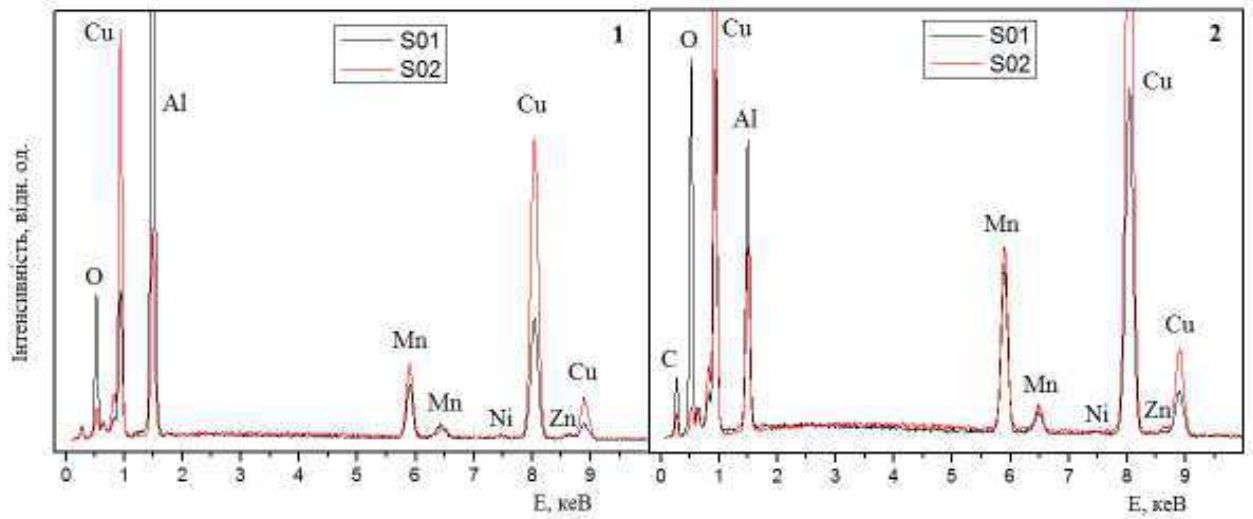


Рис. 3.3. Елементний склад ВДП Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %) диспергованих у воді (1) та етанолі (2) (s01 нанофаза, s02 – мікронна фаза).

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 нанофракції. 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 нанофракції може бути пов'язана з вищою

концентрацією насиченої пари алюмінію в порівнянні з іншими компонентами сплаву.

3.1.4. Модель випаровування ідеального розчину

Оскільки нанофракція отримана конденсацією випарів, тому щоб перевірити думку озвучену у попередньому пункті необхідно порахувати концентрації насичених пар елементів у розчині. Припустимо що середовище диспергування та оточуючий елементний склад не впливає на процес випаровування елементів (ідеальний розчин).

$$n = \frac{P_0}{k_b \cdot T_B} \exp \left\{ \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right) \right\} \quad (3.1)$$

Де n – концентрація насиченої пари, P_0 - атмосферний тиск, k_b - стала Больцмана, ΔH – питома теплота випаровування, R – газова стала, T – температура середовища, T_B - температура кипіння.

Таблиця. 3.3

Концентрації насиченої пари елементів у розчині

Елемент	$n, \text{м}^{-3}$
Cu	$2,585 \cdot 10^{24}$
Al	$3,237 \cdot 10^{24}$
Mn	$4,146 \cdot 10^{25}$

З результатів обрахунку концентрації насиченої пари видно що Mn в нанофракції повинно бути найбільше. Це було б правдиво як би кількість всіх елементів у сплаві була однаковою, проте це не так. В результаті ми бачимо що Al в нанофракції найбільше. Рентгенівський метод може давати похибку для нанофази, оскільки частина випромінювання втрачається. Тому для точного

визначення співвідношення Al та Mn в нанодисперсії необхідно провести дослідження методом Оже-електронної мікроскопії.

Отримані дані не суперечать результатам виміру електротранспортних властивостей.

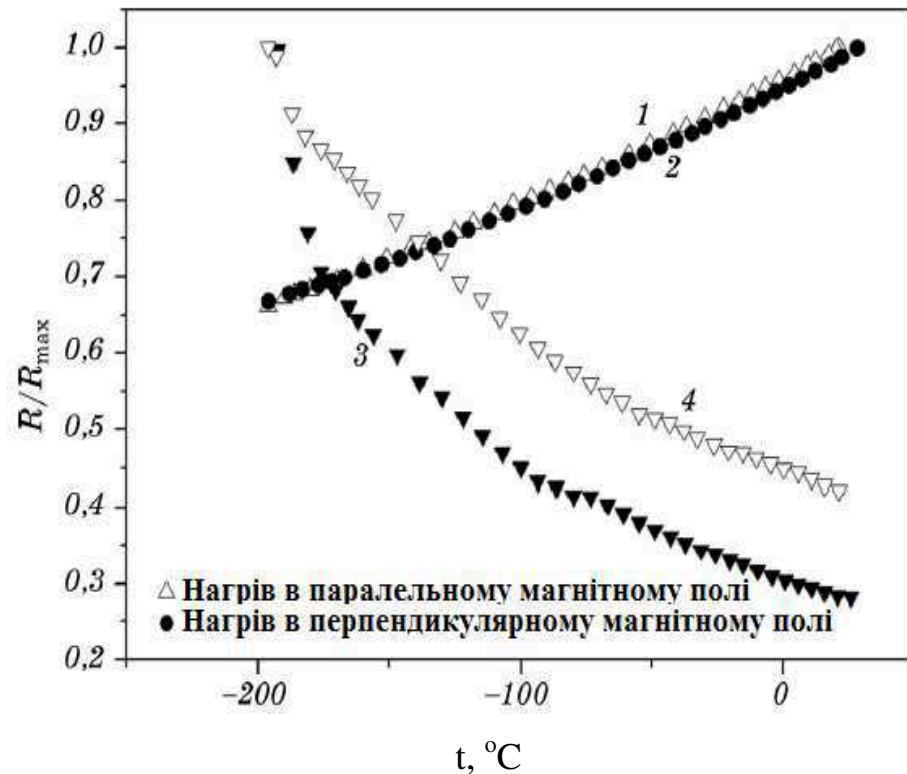


Рис. 3.4. Температурні залежності електричного опору сплаву: в формі стрічки, в паралельному (напряму струму) (1) і перпендикулярному (2) магнітному полі напруженістю 480 кА/м; таблеток із порошків отриманих в етанолі (3) та гасі(4).

Як бачимо з графіків поданих на рис. 3.4 залежність електроопору ВДП диспергованих у етанолі та гасі проявляє напівпровідниковий характер. Це явище можна пояснити наявністю оксидних оболонок на частинках та наявністю оксидів у нанодисперсії. Не зважаючи на те що відпал порошків відбувався при 800°C протягом 30 хвилин в аргоні після чого відпал продовжували в газоподібній суміші аргону з воднем, напів провідникові властивості не зникають. Причина полягає в тому що Al_2O_3 та MnO не відновлюється у водні. Для вирішення даної проблеми необхідно проводити

відпали у більш активних відновниках, наприклад у СО; відпали при більш високих температурах; відпали доданого до ВДП графіту.

3.2. Порошкові суміші отримані в механічному млині з використанням УЗО та накладанням магнітного поля

3.2.1. Вихідні КЗП

Для виготовлення крупнозернистої порошкової суміші (КЗПС) складу Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %) використовувались крупнозернисті порошки (КЗП) електролітичних Cu, Mn, Al отримані механічним розмелом в звичайному млині.

Для прикладу наведем результати мікроскопії КЗП Mn на рис. 3.5.

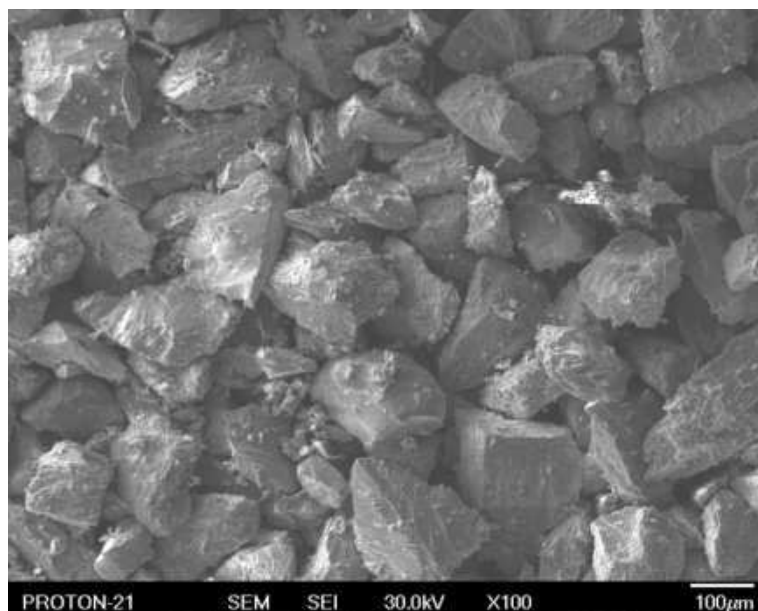


Рис. 3.5. Мікроструктура КЗП Mn

З знімка можна оцінити що розміри КЗП Mn лежать у межах від 100 до 300 мкм. Розміри інших КЗП (Cu, Al) трохи різняться але мають один порядок. Для точного дослідження елементного складу твердих розчинів (Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %)) необхідно визначити і прослідкувати за елементним складом кожної з складових твердого розчину. Результати мікроскопії КЗП Al наведемо на рис. 3.6.

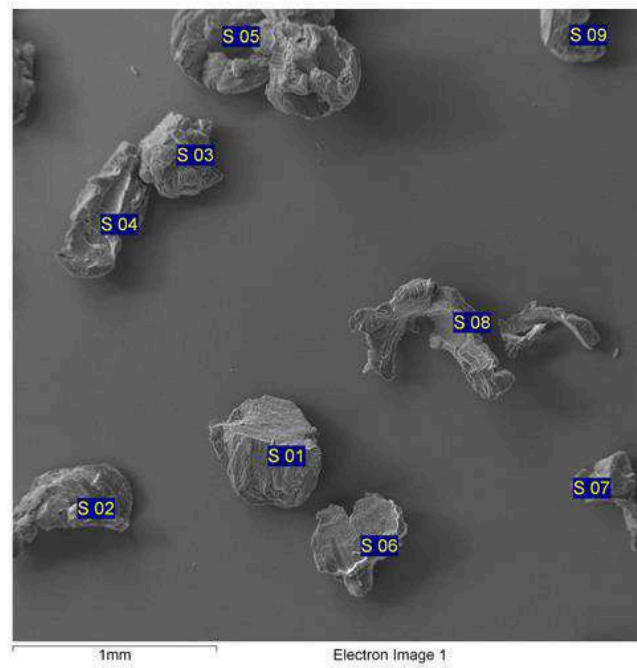


Рис. 3.6. Мікроскопія зерна КЗП А1

Як бачимо з мікрознімків КЗП А1 має розміри частинок до 500 мкм.

Рентгенівським мікроаналізом було проведено дослідження елементного складу на предмет наявності заліза у КЗП. Варто зазначити наявність невеликої кількості заліза у вхідному КЗП А1 рівній $0,25 \pm 0,19$ атом. %, хоча і не в усіх частинках. Аналогічна ситуація з наявністю невеликої кількістю заліза спостерігається і в інших КЗП.

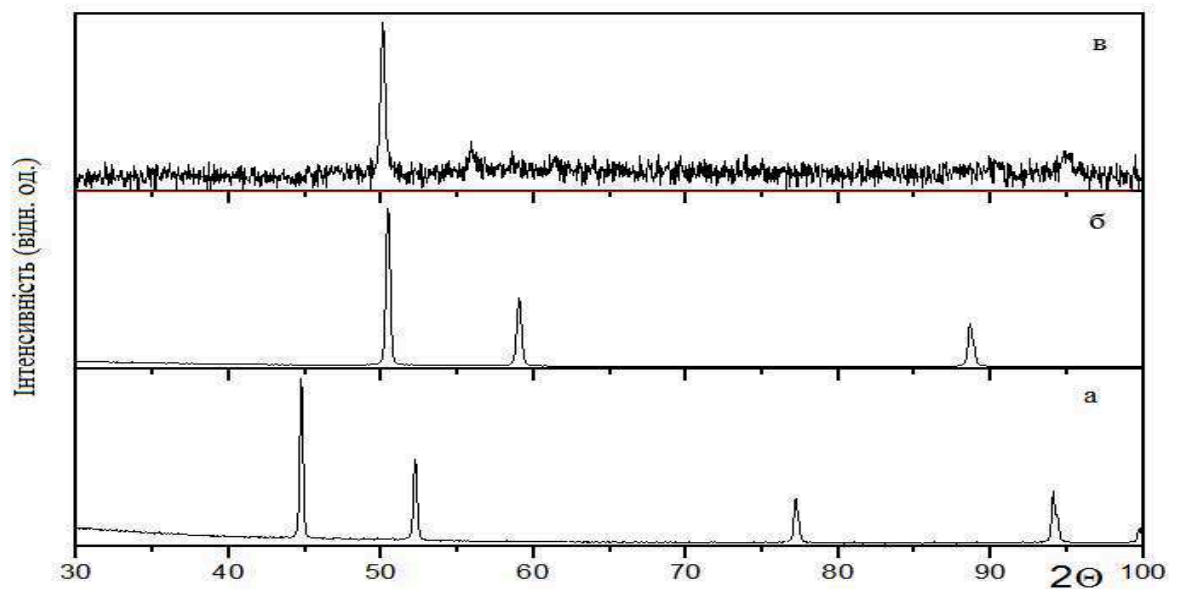


Рис. 3.7. Дифрактограми вхідних КЗП А1 (а), Cu (б), Mn (в)

Результати рентгеноструктурного аналізу вхідних КЗП показано на рис. 3.7. На дифрактограмах чітко видно лінії кожного з елементів, варто зауважити те що Mn фонить у кобальтовому випромінюванні.

3.2.2. Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %) після 15 та 20 годин обробки

Після 15 годин УЗО було проведено дослідження утвореної КЗПС. Результати мікроскопії наведені на рис. 3.8.

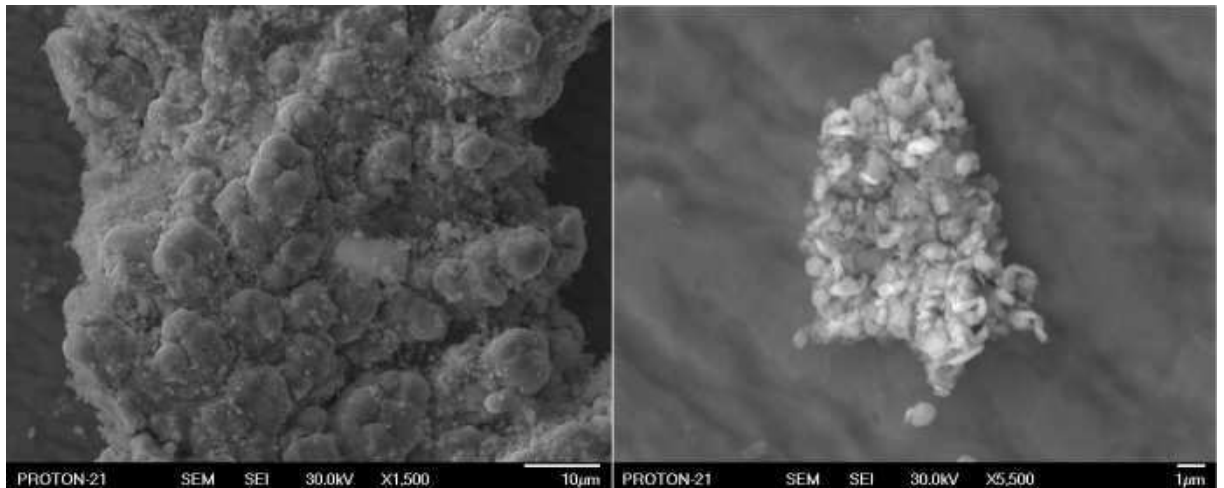


Рис. 3.8. Структура конгломератів КЗПС після 15 годин УЗО при збільшення 1500 (зліва) та 5500 (справа)

На електронно-мікроскопічних знімках чітко видно що утворення твердого розчину утворилось не повністю, проте розміри зерна становлять доли мікрон. Для підтвердження того що факту що твердий розчин не утворився наведемо елементний склад КЗПС після 15 годин УЗО на рис. 3.9 та у табл. 3.4.

Таблиця. 3.4

Елементний склад КЗПС після 15 годин УЗО у атомних відсотках.

Спектр	Al	Ti	Mn	Fe	Cu
S 01	10,67	5,18	8,60	2,17	73,39
S 02	77,44	0,25	14,17	0,35	7,79
S 03	5,58	0,88	4,70	0,49	88,35

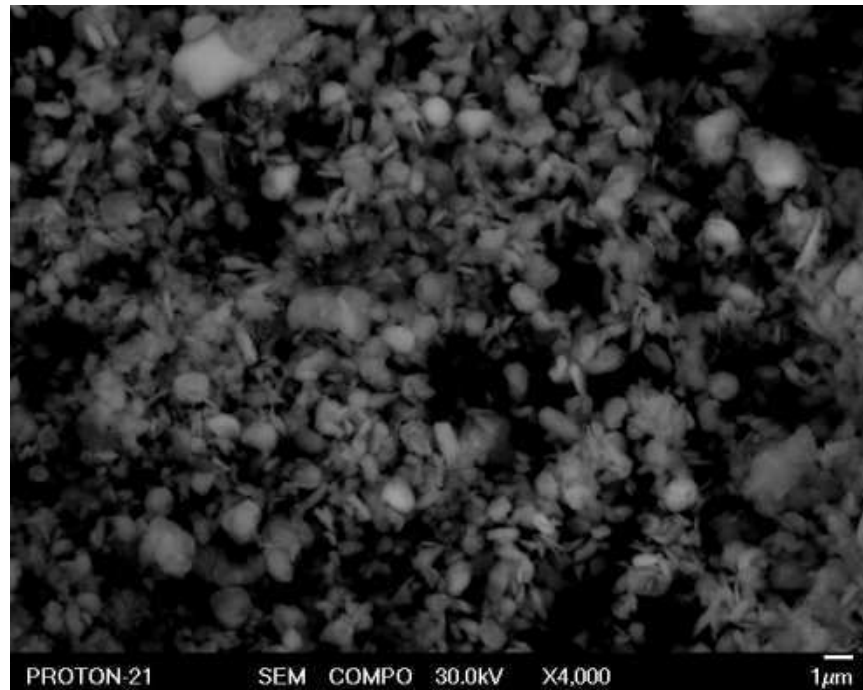


Рис. 3.9. Мікроскопія конгломератів КЗПС після 15 годин УЗО

Результати елементного складу КЗПС після 15 годин обробки підтверджують результати мікроскопії щодо не повного утворення твердого розчину. Частинка S 03 майже повністю складається з міді, S 02 з алюмінію, S 01 частковий твердий розчин. Варто зазначити присутність у домішках заліза.

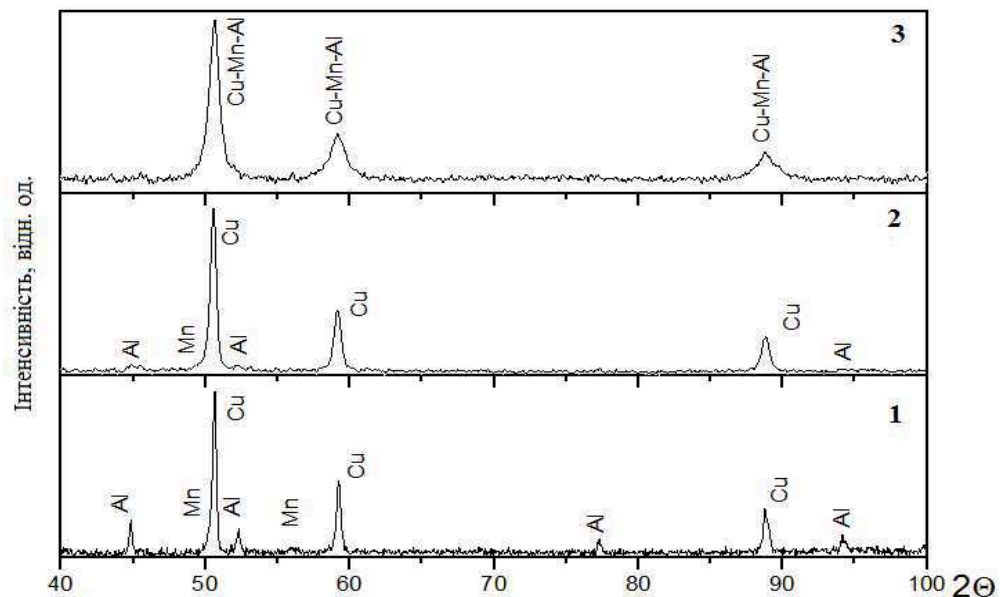


Рис. 3.10. Дифрактограми КЗПС до обробки (1), після 15 годин (2) та після 20 годин УЗО (3).

Зважаючи на результати приведені вище було продовжено УЗО КЗПС ще на 5 годин, тобто сумарно 20 годин обробки в млині з використання ультразвукових коливань та накладанням магнітного поля. Наведемо результати рентгеноструктурного аналізу для КЗПС до обробки, після 15 годин та після 20 годин УЗО на рис. 3.10.

На дифрактограмі 1 ми бачимо лінії кожного з елементів що входять в КЗПС. На другій дифрактограмі зникли деякі лінії елементів, проте не всі, що свідчить тільки про часткове утворення твердого розчину. На дифрактограмі 3, що відповідає 20 годинаб УЗО ми бачимо що всі лінії елементів зникли і залишились тільки лінії твердого розчину Al та Mn в Cu; розширення ліній на дирактограмі свідчить про суттєве подрібнення мікроструктури.

3.2.3. Елементний склад Cu-Al

Проте методом рентгенівського мікроаналізу не можливо достовірно встановити кількість заліза, оскільки енергетичні лінії Mn та Fe зазнають суттєвого перекриття. Отже для досліджень на предмет заліза був вибраний розчин Cu-Al, що отриманий тим самим методом (механічний розмел з використанням ультразвукових коливань та накладанням магнітного поля), але протягом більш тривалого часу (20 годин). Це дає підстави стверджувати, що у потрійному розчині Cu-13,1 Mn-12,6Al (ваг. %) концентрація заліза не перевищує концентрацію у Cu-Al. Результати рентгенівського мікроаналізу наведені у табл. 3.5.

Таблиця. 3.5

Елементний склад КЗПС Cu-Al після 20 годин УЗО.

Спектр	Al	Ti	Mn	Fe	Cu
S 01	13,14	0,0	0,0	0,22	86,64
S 02	52,37	0,8	0,51	0,43	45,88
S 03	48,18	1,05	0,65	0,7	49,43

Продовження таблиці 3.5

S 04	57,14	1,04	0,6	0,42	40,8
S 05	47,38	1,15	0,69	0,65	50,13
S 06	52,59	0,82	0,45	0,38	45,76
S 07	54,46	0,8	0,45	0,54	43,74
S 08	54,56	0,87	0,51	0,44	43,62
S 09	0,0	0,0	0,0	0,22	99,78

З результатів рентгенівського мікроаналізу, тобто даних по елементному складу КЗПС Cu-Al після 20 годин УЗО можна судити про утворення твердого розчину. Порошок був насипаний на підкладку з міді високої чистоти. Перший спектр відповідає інтегральному аналізу (підкладка плюс порошок) по площі. Дев'ятий спектр відповідає підкладці. Аналіз проводився без урахування кисню і вуглецю, тому що їх концентрації явно завищені. Приміром кисню приблизно 50 атомних відсотків, що, звісно, забагато, проте співставно з кількістю в електроерозійних порошках. Кількість вуглецю відносно невелика, порівняно з електроерозійними у етанолі порошками. Видно, що в усіх частинках в помітній кількості присутні залізо, титан та марганець, загальною концентрацією 1,5-2,5 атомних відсотка. Заліза в середньому $0,47 \pm 0,14$ атомних відсотків.

Для з'ясування характеру магнетизму в цих матеріалах (пов'язано це з залізом чи ні) потрібно провести версії досліджень магнітних властивостей після відпалів.

ВИСНОВКИ

7. Методом електроерозійного диспергування у воді і етанолі було отримано високодисперсні порошки сплаву Гейслера Cu-13,1Mn-12,6Al (ваг. %).

8. Методом растрової електронної мікроскопії встановлено, що порошки складались з конгломератів нанофракції оксидів і металічних субмікронних частинок сферичної форми. Розмір конгломератів, для порошків, 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.

9. Методом рентгеноструктурного аналізу було визначено фазовий склад порошків 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 порошків, диспергованих у воді та 25% – в етанолі.

10. Методом рентгенівського мікроаналізу з дисперсією по енергіям було проведено якісний елементний аналіз порошків. Виявлено, що нанофракція збагачена оксидом алюмінію в порівнянні з металевими

частинками мікронного розміру, що пов'язано з більшою концентрацією насиченої пари алюмінію порівняно з міддю, але меншою ніж у марганцю. Велика кількість оксиду алюмінію пояснює як напівпровідникові властивості цих порошків, 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.

11. Методом механічного розмелу з використанням ультразвукових коливань та накладанням магнітного поля було отримано дрібнодисперсний порошок (< 1 мкм) сплаву Гейслера Cu-13,1Mn-12,6Al (ваг. %) за відносно короткий час (20 годин).

12. Методом рентгенівського мікроаналізу з дисперсією по енергіям було проведено кількісний елементний аналіз порошків, в основному на предмет наявності в ньому заліза. Було встановлено що Fe в твердому розчині в середньому $0,47 \pm 0,14$ атомних відсотка.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лободюк В. А. Мартенситные превращения / В. А. Лободюк, Э. И. Эстрин. – М.: Физматлит, 2009. – 352 с. – ISBN 978-5-9221-1018-1.
2. Коваль Ю.М. Сплавы з ефектом пам'яті форми – потужний клас функціональних матеріалів / Ю. М. Коваль // *Наука та інновації*. – 2005. – Т. 1, № 2. – С. 80-95.
3. Firstov G.S., Humbeeck J. Van, Koval Y.N. / High-temperature shape memory alloys. Some recent developments // *Materials Science and Engineering*, No 378, 2004, pp. 2-10
4. Firstov G.S., Humbeeck J. Van, Koval Y.N. / High Temperature Shape Memory Alloys. Problems and Prospects// *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 17, December 2006, pp. 1041-1047
5. Hirose S., Ikuta K. and Umetani Y.: *Adv. Robot.*, 1989, **3**, 3.
6. Webster J.: *Proc. SPIE*, 2006, **6171**, 61710F.
7. Ma J., Karaman I., Noebe R.D. / Leading edge review: High temperature shape memory alloys // *International Materials Reviews*, 2010, vol. 55, No 5, pp. 257-315
8. Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В., Таскаев С.В., Ховайло В.В., Шаров В.Г. / Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства // *УНФ* 2006, т. 176, №8, сс. 900-906
9. Szymczak H., Szymczak R./ Magnetocaloric effect. Physics and applications // *Materials Science – Poland*, vol. 26, No. 4, 2008, pp. 807-814
10. Хунджуа А.Г. Эффект памяти формы и сверх упругость// Хунджуа А.Г. – М.:Наука, 2010. – 32 с
11. Сплавы с эффектом памяти формы/ К. Ооцука, К. Симидзу, ЮСудзуки и др./ Под ред. Фунабако Х.: Пер с японського. – М.: Металлургия, 1990, – 224 с.

12. Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы.// Л.: Издательство ЛГУ, 1987. –218 с.
13. Коледов В.В. / Фазовые переходы и гигантские деформации в сплавах Гейслера во внешних полях // Москва: Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 2008.
14. Dutkiewicz J. Czepe T., Norgiel L. // *Mater. Sci and Eng.* (ICOMAT 98). – 1999. – V. A273-275. – P.703.
15. Heusler F, Über magnetische Manganlegierungen // *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* (German) **5** (1903).
16. T.Graf, C.Felser and S.S.P.Parkin «Simple rules for understanding of Heusler compounds», *Progress in Solid State Chemistry*, V. 39, P. 1-50, 2011
17. Groot R.A., Mueller F.M., Engen P.G.van and Buschow K.H.J. «New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets», *Phys. Rev. Lett.*, V.50, P.2024-2027, 1983
18. Ullakko K., Huang J.K., Kantner C., O’Handley R.C. and Kokorin V.V. / Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals // *Appl. Phys. Mett.*, V.69, P.1966-1968, 1996
19. Acet M., Manosa L., Planes A. / Magnetic-Field-Induced Effects in Martensitic Heusler-Based Magnetic Shape Memory Alloys // *Handbook of Magnetic Materials*, V.19, P.231-289, 2011
20. Szymczak H., Szymczak R./ Magnetocaloric effect. Physics and applications // *Materials Science – Poland*, vol. 26, No. 4, 2008, pp. 807-814
21. Nikitin S.A., Myalikguliev G., Tishin A.M., Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Tyurin A.L. / The magnetocaloric effect in Fe₄₉Rh₅₁ compound // *Phys. Lett. A*, V.148, №6-7, P.363-366, 1990
22. Zverev V.I., Tishin A.M. and Kuz’min M.D. / The maximum possible magnetocaloric ΔT effect // *Journal of Appl. Rhys.*, V. 107, 043907, 2010
23. Franco V., Blazquez J.S., Ingale B., Conde A. / The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2012, 42:305-42

24. Gomez J. Romero, Garcia R. Ferreiro, Catoira A. De Miguel, Gjmez M. Romero / Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 17(2013), pp. 74-82
25. Chopra H.D., Ji C., and Kokorin V.V. // *Phys. Rev.* – 2000. – V. B61. – P. R14913.
26. Fujita A., Fukamichi K., Gejima F., Kainuma R., Ishida K. // *Appl. Phes. Lett.* – 2000. – V. 77. – P. 3054.
27. Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Тагаки Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И. // *УНФ.* – 2003. – Т. 173, № 6, С. 507.
28. *Двойные и многокомпонентные системы на основе меди* (Ред. С.В. Шухардин) // М.:Наука. – 1979. – 247 с.
29. Konoplyuk S., Kokorin V., Perekos A., Nadutov V., Kozlova L. // *Металлофиз. новейшие технолог.* **32**, №10: 571-580 (2010).
30. Sutou Y., Omori T., Kainuma R., Ishida K. / Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: general properties and applications // *Materials Science and Technology*, 2008, vol. 24, No 8, pp. 896-901
31. Надутов В.М., Перекос А.Е., Кокорин В.В., Коноплюк С.М., Ефимова Т.В., Залуцкий В.П.// *Металлофиз. Новейшие технол.*, 2014, т. **36**, № 12, сс. 1679-1694.
32. Чуистов К.В., Шпак А.П., Перекос А.Е. и др. // *Успехи физики металлов*, **4**, №4: 235 (2003).
33. Sutou Y., Kainuma R., Ishida K.// *Metall. Mater. Trans A.* – 1996. – 27A. – P. 2187-2195.
34. Bouchard M., Thomas G./ *Acta Metallurgica*, **23**, No. 12: 1485(1975)
35. Черепов С.В. / Магнитные превращения в неоднородных твердых растворах системы Cu-Mn-Al // Киев: ИМФ им. Г.В. Курдюмова. – 1986.
36. Бублей И.Р., Коваль Ю.Н., Титов П.В. // *Физика металлов и металловедения.* – 1997. – Т. 84. – № 5. – С. 131-136.

37. Бублей И.Р., Коваль Ю.Н., Титов П.В. // *Металлофиз. Новейшие технол.* 1996, т. **18**, № 4, сс. 20-32.
38. Taylor R.C., Tauei C.C. // *Solid State Commun.* – 1982. – V. 41. – No 6. – P. 503-506.
39. Berkowitz A. E. Amorphous soft magnetic particles produced by spark erosion / A. E. Berkowitz, M. F. Hansen, F. T. Parker, K. S. Vecchio, F. E. Spada, J. Lavernia, R. Rodriguez // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2003. – Vol. 1. – P. 254-255.
40. Berkowitz A. E. Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders / A. E. Berkowitz, J. L. Walter // *Journal of Materials Research.* – 1987. – Vol. 2, № 2. – P. 277-288.
41. Monastyrsky G. E. Characterization of spark-eroded shape memory alloy powders obtained in cryogenic liquids / G. E. Monastyrsky, P. A. Yakovenko, V. I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, A. A. Shcherba, R. Portier // *Materials Science and Engineering: A.* – 2008. – Vol. 481-482. – P. 643-646.
42. Suryanarayana C. Recent developments in mechanical alloying / C. Suryanarayana // *Reviews on advanced materials science.* – 2008. – Vol. 18, № 3. – P. 203-211.
43. *Пристрій для отримання порошкових матеріалів* (Патент України №59770А, 15.09.2003) Козлов В. О., Мордюк Б. М., Прокопенко Г. І.
44. Перекос А.Е., Мордюк Б.Н., Прокопенко Г.И., Рижицкая Т.В., Ефимова Т.В., Залуцкий В.П., Рудь Н.Д. // *Металлофиз. Новейшие технол.* 2008, т. **30**, № 12, сс. 1619-163.
45. Приборы и методы физического металловедения / Митчел С.М. / Под редакцией Ф. Вейнберга – М.: Мир –1973. – 428 с.
46. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 1. / Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. / Пер. С англ. – М.:Мир, 1984. – 303 с.
47. Экспериментальная техника в физическом металловедении / Черепин В.Т. – «Техніка» –1968.–280 с.

48. Исследование состава самоорганизованных нанокластеров $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{Si}$ методом сканирующей Оже-микроскопии / Николичев Д.Е. – Нижний Новгород – 2009.—142.
49. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 2. / Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. / Пер. С англ. – М.:Мир, 1984. – 348 с.
50. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. В. Скотта, Г. Лава. — М.: Мир, 1986. — 352 с.
51. Апаев Б. А., Яковлев Б. М. / Применение магнитного фазового анализа для отдельного определения связанного и свободного углерода// «Физика металлов и металловедение» – 1960.– т. X – 527 с.
52. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. / Физические свойства металлов и сплавов// М.: Металлургия–1980.–320 с.