

**ҚОЖА АХМЕТ ЯСАУИ АТЫНДАҒЫ ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҚАЗАҚ-ТҮРІК
УНИВЕРСИТЕТІ**

Жаратылыстану факультеті

ӘОЖ: 553.3

Қолжазба құқығында

Нақыпбек Ботагөз Қыдырәліқызы

Марганец негізіндегі қорытпалардың есте сақтау эффектісі

«7M05325– Физика»

(классификатор бойынша даярлау бағытының коды мен атауы)

магистрі дәрежесін алу үшін магистрлік диссертация

Ғылыми жетекшісі:  Ф.-м.ғ.д. профессор Тұрмамбеков Т.А

(қолы) Т.А.Ә., ғылыми дәрежесі, ғылыми атағы)

Магистрлік диссертация қорғауға жіберілді: «28» 05 2021 ж.

Кафедра меңгерушісі:  PhD-докторы., Сейтов Б.Ж

(қолы) Т.А.Ә., ғылыми дәрежесі, ғылыми атағы)

Түркістан, 2021 ж.

**ҚОЖА АХМЕТ ЯСАУИ АТЫНДАҒЫ ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ҚАЗАҚ-ТҮРІК
УНИВЕРСИТЕТІ**

Жаратылыстану факультеті

ӘОЖ: 553.3

Қолжазба құқығында

Нақыпбек Ботагөз Қыдырәліқызы

Марганец негізіндегі қорытпалардың есте сақтау эффектісі

«7M05325– Физика»

(классификатор бойынша даярлау бағытының коды мен атауы)

магистрі дәрежесін алу үшін магистрлік диссертация

Ғылыми жетекшісі: _____ Ф.-м.ғ.д., профессор Тұрмамбеков Т.А
(қолы) (Т.А.Ә., ғылыми дәрежесі, ғылыми атағы)

Магистрлік диссертация қорғауға жіберілді: «_____» _____ 20____ ж.

Кафедра меңгерушісі: _____ PhD-докторы., Сейтов Б.Ж
(қолы) (Т.А.Ә., ғылыми дәрежесі, ғылыми атағы)

Түркістан, 2021 ж.

МАЗМҰНЫ

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	4
КІРІСПЕ.....	5
1.1 Есте сақтау эффектісін зерттеу барысы.....	8
1.2 Марганец негізіндегі қорытпалардың фазалық диаграммасы.....	11
1.2.1 Марганец никель негізіндегі қорытпалар жүйесі.....	11
1.2.2 Марганец темір негізіндегі қорытпалар жүйесі.....	16
1.2.3 Марганец галий негізіндегі қорытпалар жүйесі.....	19
1.2.4 Марганец германий негізіндегі қорытпалар жүйесі.....	21
1.3 ГЦК-ГЦТ ауысудың ерекшеліктері және II-класты ауысу.....	24
2 ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕМЕСІ.....	30
2.1 Есте сақтау эффектісі бар қорытпаларды алу	30
2.2 Электромикроскопиялық зерттеу әдістері.....	32
2.3 Рентгенографиялық зерттеу әдістері.....	34
2.4 Оптикалық микроскопия зерттеу әдістері.....	37
2.5 Үлгілерді дайындау.....	38
3 Mn-Cu – Fe-Mn- ҚОРЫТПАЛАР ЖҮЙЕСІ ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ.....	42
3.1 Mn-Cu – Fe-Mn қорытпалары жүйесінің есте сақтау қабілеті.....	42
3.2 Легирленетін элементтерді іріктеу негіздері.....	48
3.3 Легирленген қорытпалар жүйесін термомеханикалық өңдеу.....	52
3.4 3.4 Қорытпалар жүйелері мен легирленген қорытпалардағы есте сақтау қабілеті.....	59
ҚОРЫТЫНДЫ.....	68
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	69

АНЫҚТАМАЛАР

Мартенсит – кристалданған қатты денелердің бір фазадан екінші фазаға өткен кездегі құрылымдық бөлігінің бірі.

Мартенситтік өзгеріс – суытылған кездегі таза металдардағы, қорытпалардағы диффузиясыз фазалық өзгеріс

ЕСЭ - есте сақтау эффектісі.

Қосарланған мартенсит – жіңішке параллель қосарланған қабатшадан тұратын кристалдардың ортасындағы қосарланған аймақ.

Шынықтыруда пайда болған мартенсит – мартенситті өзгерістің басталу температурасынан суыту нәтижесінде төмен температурада пайда болған мартенсит.

Деформацияланған мартенсит – мартенситті өзгерістің аяқталу температурасынан жоғары температурада пластикалық деформация кезінде пайда болған мартенсит.

Термомеханикалық мартенсит – тапсырыс бойынша құрылымы мен қасиетін өзгерту үшін, температуралық және механикалық, комплексті операциядан алынған мартенсит.

Құрылымдық өзгеріс – металдар мен қорытпалардың термодинамикалық шарттарының өзгерісінен пайда болған микроструктуралық өзгеріс процесі.

Фазалық өзгеріс – жүйенің фазалық күйінің өзгерісі

Қорытпалар – екі немесе одан да көп химиялық элементтерден тұрып металл сипатты қасиеті бар, сұйық күйден қатты агрегаттық күйге өткен біртекті жүйе.

Металл қорытпалары – металдық қасиеті бар, бір немесе одан көп металдар негізінде құралған қатты дене.

Дислокация – кристал ішінде аймақтық ығысу тудырып, атом жазықтығының дұрыс реттелуін бұзатын, кристалл торының ақауы.

Фаза – қасиеті өзгеріп басқа бөліктерінен беттік шекарамен бөлінген, химиялық құрамы, кристалдық құрылымы және физикалық қасиеті жағынан гетерогенді термодинамикалық жүйе.

Кіріспе

Зерттеу жұмысының өзектілігі.

Конденсацияланған күй физикасының маңызды қолданбалы міндеттерінің бірі-берілген физика-химиялық қасиеттер кешені бар жаңа материалдар жасау. Мартенситтік қайта құрулардың табиғатын және олардың нәтижесінде пайда болған шамадан тыс серпімділік пен пішінін есте сақтау қасиеттерін көптеген зерттеулер кең практикалық қолданысқа ие қорытпалардың жаңа класын құруға әкелді. Есте сақтау эффектісін жүзеге асырудың қажетті шарты-мартенситтік түрлендірудің кристаллографиялық қайтымдылығы. Мұндай қайтымдылық әрдайым реттелген құрылымы бар қорытпалардағы түрлендірулерге тән термиялық серпімді трансформация кинетикасында болады. Қорытпаның есте сақтау әсері мартенситтік түрлендіруді бастан кешіретін құрылымы бұзылған барлық қорытпаларда жүзеге асырылмайды.

Серпілмеген деформацияның қайтымдылығы тағы бір факторға ықпал етеді өзін-өзі кодтау кешендерінің қалыптасуы, онда мартенсит кристалдары домендер арқылы бөлінеді, олар аустенит пен мартенсит торларының арасындағы бағдарлау қатынасының әртүрлі кристаллографиялық эквивалентті нұсқалары болып табылады, ол үшін мартенсит торының қос жазықтығы аустенит торының симметрия жазықтықтарының біріне параллель болуы қажет. Бұл жағдай аустенит пен мартенсит торларының арасындағы әр бағдарлау қатынасы үшін орындалмауы мүмкін. Осылайша, кристаллографиялық талдау бағдарлық қатынастарды анықтауға мүмкіндік береді, олар үшін серпімді емес деформацияның қайтымдылығына ықпал ететін өзін-өзі кодтау кешендерінің қалыптасуы мүмкін және сол арқылы пішінін есте сақтау эффектілері бар жаңа қорытпаларды іздеу шеңберін құрайды.

Зерттеу жұмысының мақсаты.

Бұл жұмыстың мақсаты - бұзылған тормен және мартенситтік кристалдардың қос құрылымының ерекшелігі - өзін-өзі кодтау кешендерін қалыптастыру мүмкіндігі бар қорытпалардағы форманың есте сақтау әсерін бақылау арасындағы корреляцияны белгілеу.

Зерттеу жұмысының мақсаты келесі міндеттердің орындалуын қажет етеді:

- тандалған зерттеу объектілеріне қатысты мартенситтік және талдау әдістемелерін дамыту
- моно, поли мартенситтік және магниттік домендік құрылымын қалыптастыру және қайта құру процестерін зерттеу- және магниттік фазалық ауысулар саласындағы температураның өзгеруіне байланысты нанокристалды үлгілерді әзірлеу,
- үш өлшемді кескіндерді құру негізінде бірге өмір сүретін мартенситтік және магниттік домендердің суреттерін түсіндіру және декодтау жүргізу
- құрылымдық қайта құру барысында үлгілер беті рельефінің өзгеруі туралы эксперименттік деректер алу;

-есте сақтау эффектісі бар қорытпалар негізінде композициялық материалдарды алудың зертханалық технологиясын жасау және оларды практикада қолдану мүмкіндігін бағалау.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы мен теориялық маңыздылығы:

1. Қалыптастыру мүмкіндігі туралы мәселені шешу алгоритмі жасалды негізінде мартенситтік кристалдардың өзіндік мартенсит торының белгілі параметрлері және аустениттік және мартенситтік фазалардың торлары арасындағы бағдарлау қатынасы.
2. Кристаллографияның орындалуы арасындағы корреляция анықталды өзін-өзі басқару кешендерін қалыптастыру шарттары мен қатты формадағы жадтың эксперименттік байқалатын әсерлері құрылымы бұзылған ерітінділер.
3. Вассерманның бағдарлық арақатынасын орындау көрсетілген өзін-өзі кодтау кешендерінің қалыптасуының кристаллографиялық жағдайларын қанағаттандырмайды.

Зерттеу жұмысының практикалық құндылығы:

Мартенситтік және магниттік домендік құрылымды зерттеу нәтижелері энергия түрлендіргіштерінің, реттелетін демпферлердің, жаңа электромеханикалық жетектердің, позициялау құрылғыларының, микро және наноактюаторлардың, физикалық шамалардың өлшеу түрлендіргіштерінің, сондай - ақ магнитокалориялық әсерге негізделген тоназытқыштардың техникалық дамуымен тікелей байланысты.

Зерттеу жұмысының базасы:

"САПА" сынақ орталығы "ЮКГУ" ЖШС ұйымдастырушылық-өндірістік қызметі».

Есте сақтау эффектісі (ЕСЭ) - бұл екі негізгі талапты қамтитын қасиет: термо-дөңгелек мартенситтік конверсия және деформация режимі ретінде қосарлану. Көбінесе қорытпаның есте сақтау эффектісіне жауап беретін деформация процестері-мартенситтің деформациясы немесе кернеуден туындаған мартенситтік ауысуы болып табылады. Жоғарыда айтылғандай, мартенситтің деформациясы қорытпаның есте сақтау эффектісін жүзеге асыру үшін қосарлану арқылы жүруі керек.

Мартенситтік трансформация салқындату кезінде (трансформация кезінде) бірдей пішінді сақтау және энергияның өзгеруін азайту үшін өздігінен жинақталатын түрде жүреді. Одан әрі деформация екі жақты шекаралық қозғалыспен жүреді, бұл мартенситтің бір нұсқасын екіншісіне қайта бағыттау процесі. [1] Сәйкестіктің ең қолайлы нұсқасы басқалардың есебінен өсетінін және қолданылатын кернеуде ең үлкен деформацияны беретінін көрсетті. Мартенсит A_f -тен жоғары қызған кезде аустенитке айналады. Температура M_f -ден төмен болған кезде, үлгі толық мартенситтік күйде болады, осылайша деформация мартенситтің деформациясы болып табылады, алайда M_f -ден жоғары температурада мартенситтік трансформацияның кернеуінен туындаған бөлігінде толық деформация.

Трансформацияның шамадан тыс серпімділігі немесе жалған серпімділігі ұғымы кернеуден туындаған мартенситтік қайта құрулардан туындайды. Жүктеме кезінде кернеуден туындаған трансформация нәтижесінде пайда болады және түсіру кезінде аустенитке айналады [2]. Жалған серпімділік-бұл шамадан тыс серпімділікке қарағанда жалпы термин. Ол сонымен қатар кейбір есте сақтау қабілетінде кездесетін резеңке тәрізді мінез-құлықты қамтиды, бұл кезде мартенситтік фазадағы үлгілер бастапқы пішінін қалпына келтіру үшін бүгіліп, қызады. Md-ден жоғары температурадағы деформациялар кернеудің өзгеруіне әкелмейді, өйткені деформацияның жалғыз механизмі бұл-дислокациялық сырғу. Md- бұл жалған серпімділік байқалатын ең жоғары температура[3]. MD-ден жоғары температурада мартенситтік түрлендіруді тудыратын кернеу есте сақтау эффектісінің сыни сырғу кернеуінен жоғары болады, бұл материалдың жылу серпімді сипатына байланысты тұрақты пластикалық деформацияға әкеледі, ал есте сақтау эффектісі бар қорытпа қарапайым материалдар сияқты сырғу арқылы деформацияланады. Пішіннің есте сақтау эффектісі ата-аналық фазаның формасын еске түсіреді.

Белгілі бір жағдайларда бастапқы және мартенситтік фазалардың пішінін есте сақтау әсері екі жақты есте сақтау эффектісі (TWSME) деп аталады. TWSME егер микроқұрылымға байланысты ішкі кернеу өрістері мартенситтік жүйенің энергиясын төмендету үшін белгілі бір нұсқаларына ықпал етсе пайда болады.

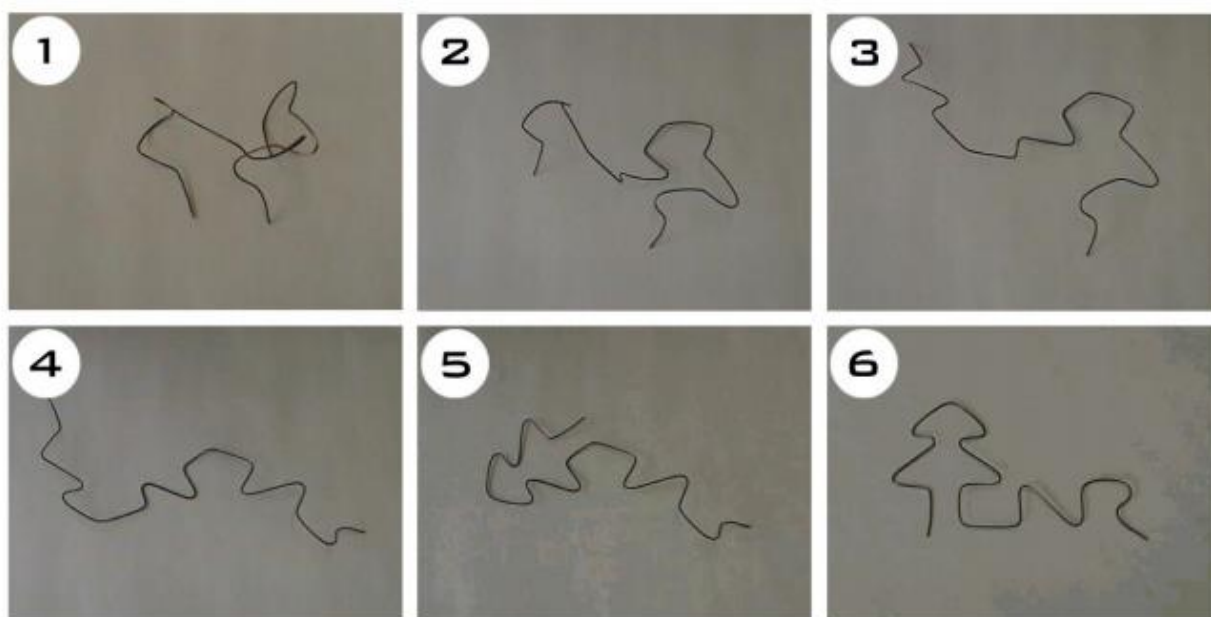
1.1 Есте сақтау эффектісін зерттеу барысы

Есте сақтау эффектісін алғаш рет 1932 жылы Швед физигі Арне Эландер ашты [4], атап айтқанда Au-Cd қорытпасының шамадан тыс пластикалық әрекеті. Қорытпа салқындаған кезде пластикалық түрде деформацияланды және қызған кезде бастапқы пішініне оралды. Кейінірек, 1938 жылы Гринингер мен Мурадиан [5] CuZn және CuAl-да да осындай әсерді байқады.

Мартенсит фазасының жылу-серпімді мінез-құлқынан туындаған есте сақтау әсерінің негізгі құбылысын он жылдан кейін Курдюмов пен Хандрос сипаттаған [6], кейінірек Чанг пен Рид [6,7] AuCd қорытпасындағы есте сақтау эффектісін байқады. 1961 жылы Малдавер мен Федер жылу жетегі бар электр ажыратқышта AuAgCd қорытпасын қолданды және алғашқы есте сақтау эффектісі бар қорытпаға патент алды [8]. 1962 жылы Уильям Бюлер және Әскери-теңіз артиллериялық зертханасындағы әріптестері есте сақтау эффектісін никель мен титан қорытпасынан тапты, оны есте сақтау эффектісі бар материалдар саласындағы үлкен серпіліс деп санауға болады. Бұл металл кейінірек нитинол ретінде белгілі болды [9].

Материалдардың негізгі қасиеттері қазіргі уақытта есте сақтау эффектісі бар қорытпалар (ЕСЭ) аэроғарыш, азаматтық, механикалық, медициналық және басқа салаларда көбірек қолданылады. Олар ерекше механикалық қасиеттері бар металл материалдар класы, атап айтқанда, олардың негізгі сипаттамасы қарапайым температуралық алмасу немесе қолданылатын жүктеме арқылы алдын-ала әсер етілген (ұзартылған немесе сығылған) макроскопиялық пішінді қалпына келтіру қабілетімен байланысты (демек, "есте сақтау" ерекше сипаттамасы). Қорытпаның есте сақтау әсерінің мысалы келесі 1.1 суреттерде көрсетілген [10]. Ni-Ti жіптері тиісті термиялық өңдеудің көмегімен CNR жазуы бар шыршаның пішініне әсер етті. Салқындаған кезде кішкентай гаджет деформацияланып, оның бастапқы пішінінен басқа пішінге айналады.

Алайда, атомдардың бастапқы орналасуы зақымдалмады және таспаның қарапайым қызуымен (ыстық ауа шаш кептіргішпен) алдын-ала әсер етілген пішінді біртіндеп қалпына келтіруге қол жеткізеді. Жоғарыда айтылғандай, Бюлер [12] 1962 жылы нитинол деп аталатын никель титан қорытпасын ашты, ол бұрын зерттелген басқа қорытпаларға қатысты "бастапқы пішінді" есте сақтау қабілетіне ие болды. Бұл қорытпа, шын мәнінде, 100% созылу қалпына келтіру қасиетін көрсетеді, өйткені импрессионизацияланған деформация экстенционалды алдын-ала деформацияның 8% - дан аспайды; бұл қасиет төмен жиілікті диапазонда (500°C. S. M. A. өндірісінің бірнеше әдістері бар, әдетте вакуумда балқыту әдістері қолданылады (электр доғалы балқыту, электронды ағын және т.б. арқылы) [12,13].

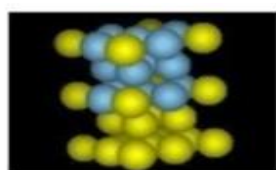


1.1-Сурет- Қорытпаның есте сақтау эффектісі мысалы. Жіпте гаджеттің бастапқы пішіні есте қалды. Бөлме температурасында деформациядан кейін ол есте қалған пішінін қалпына келтіреді шамамен 60°C температурада қарапайым қыздыру арқылы[11]

Балқытылған қорытпа (700°C-тан 900°C-қа дейін) айналу немесе кішкене талшықтармен және соңында сым арқылы жалғанады. Сондай-ақ, суық қорытпаны жасау процесі бар, бұл процесс титан иірімдерін өндіруге ұқсас. Суық өңдеу ыстық өңдеуден алынған қорытпаның әртүрлі физика-механикалық қасиеттерін анықтайды. Jackson & al [14] бұл тақырыпты өте жақсы орындады.

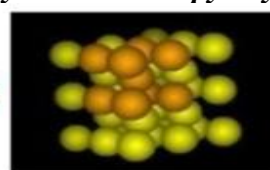
Есте сақтау эффекті бар қорытпа өзіндік сипаттамаға ие, өйткені бастапқы фаза (ағылшын ғалымы Уильям К. Остиннің атымен аустенит деп аталатын бастапқы фаза) және соңғы фаза (немесе оны алғаш байқаған неміс ғалымы Адольф Мартенстің есімімен мартенсит деп аталатын фаза) қатты құрылым болып табылады, тіпті әртүрлі кристаллографиялық орналасуы болса да [15] (суретті қараңыз. 1.1): бұл трансформация мартенситтік термопластикалық трансформация деп аталады.

Бетке бағытталған текше құрылымы



Төмен температура

Тело-центрированная кубическая структура

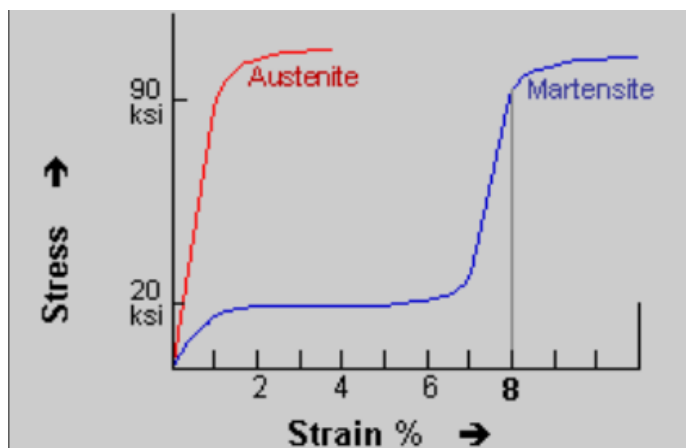


Жоғары температура



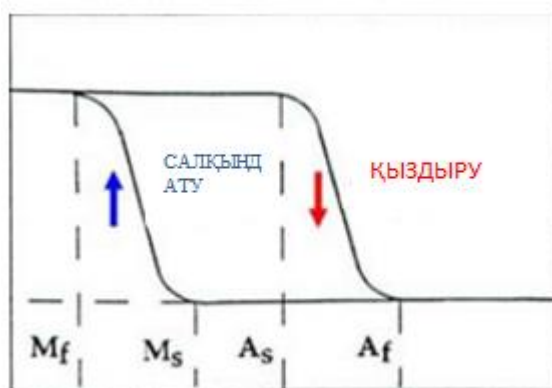
1.1.1-Сурет- Мартенситтік термопластикалық ауысуы

Әр түрлі кристаллографиялық құрылым аустенитті бірнеше металдарға айналдырады, ал мартенсит көп немесе аз эластомер болып табылады, онда кернеу үстірттері орналасқан: сур 1.1.1 бұл әртүрлі қасиеттерін екі зерттеу жағдайында кернеу-деформация қисықтары арқылы түсінуге көмектеседі



1.1.2-Сурет- екі түрлі фазаларға арналған кернеу қисықтары

Есте сақтау эффекті термомеханикалық әрекеті екі түрлі қатты фазалар арасындағы осы типтік түрлендіруге байланысты. Бұл температураға, жүктемелерге және материалдың тарихына байланысты (1.1.2 суретті қараңыз). Аустениттен механикалық жүктемені қолдану немесе температураны төмендету арқылы мартенситті кристалды құрылым, қолданылатын жүктемені қыздыру немесе азайту арқылы аустенит фазасы қалпына келеді [13] [16]. Қолданылатын жүктемелер болмаған кезде материалды бір фазадан екінші фазаға айналдырудың бастапқы және соңғы температурасы M_s , M_f , A_s , A_f (M = мартенсит, A = аустенит, s = старт, f = финиш) and, материалдың көп мөлшері үшін $M_f < M_s < A_s$



1.1.4-Сурет- Есте сақтау эффекті бар материалдарындағы фазалық түрлендіру.

Осылайша, (1.1.4 сурет қараңыз) температураның өзгеруі арқылы, қолданылатын жүктемелерсіз, қорытпа күйі өзгереді және оның құрамы мартенситтің көлемдік үлесімен анықталады; атап айтқанда, 100% аустенит фазасынан (температура A_f және одан жоғары) бірдей немесе жоғары болады. Салқындату емес, қорытпаны жылыту болса да, бүкіл процесс жарамды болуы керек. Сыни температура деп те аталатын бұл ауысу температурасы қолданылатын жүктемеге байланысты өзгереді және, атап айтқанда, 2.1-тармақта сипатталғандай, жүктемемен бірге өседі (өйткені кристалл құрылымының деформациясының жоғары энергиясы пайда болады).

1.2 Марганец негізіндегі қорытпалардың фазалық диаграммасы

Біздің пікіріміз бойынша, қорытпалардағы кристалдық және магниттік құрылымның қалыптасуының негізгі заңдылықтарын анықтауды төменгі температуралы фазалық дәл диаграммаларын зерделеу мен құрастырудан жүргізген тиімді болып табылады. Зерттеуді Mn-Cu жүйесінің қорытпалар жағдайынан бастады, себебі, жоғарыда келтірілген әдеби мәліметтерге сәйкес, оларға төменгі температурадағы құрылымдық күйінің әртүрлілігі тән болып саналады.

1.2.1 Марганец никель негізіндегі қорытпалар жүйесі

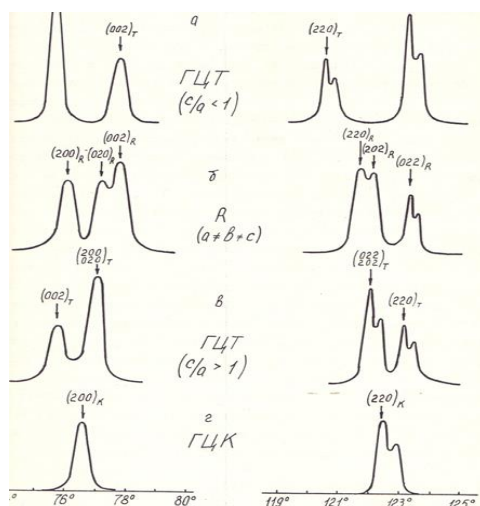
1.3-суретте бөлме температурасында алынған, төрт $MnNi$ қорытпалары үшін (200) және (220) типті рентген шағылысының пішіндері келтірілген. Марганецтің мөлшері жоғары (12,5at%) қорытпада осы шағылыстардың дублетке ыдырауы анық байқалады, ал дублеттер сызықтарының қарқындылығы мен күйі мұндағы осьтердің $c/a < 1$ қатынастығында ГЦТ құрылымы іске асатындығын көрсетеді. Осындай құрылымды мұнан кейін t_1 құрылымы деп атаймыз. 16,2 at% Ni бар қорытпада (200) және (220) шағылыстары да дублеттерге ыдыраған, алайда мұндай жағдайда дублеттер сызықтарының қарқындылығы мен олардың күйі арасындағы қатынастық, осьтердің $c/a > 1$ қатынасы бар құрылымда (t_2 фазасы) ГЦТ құрылымының болуын көрсетеді [17].

Аралық құрамды қорытпада (200) және (220) шағылыстарының триплеттерге ыдырауы байқалады. Бұл не орторомбты құрылымның бар екендігінің, не екі ГЦТ фазалар ($t_1 + t_2$) араласпасы болуының салдары болуы мүмкін, сонымен бірге бұл жағдайда мына шарт орындалуы керек: t_1 фазаның «с» параметрі t_2 фазаның «а» параметріне жақын болуы тиіс [18]. (200) және (220) шағылыстарындағы триплеттер сызықтарының салыстырмалы қалпын талдау арқылы осы екі құрылымдық күйін ажыратуға болады. Құрамында 15% Ni бар қорытпадағы шашырау көрінісі орторомбтық құрылымның, яғни R ($a \neq b \neq c$) жағдайына сәйкес келеді.

Никельдің құрамы жоғары (20%) қорытпада (200) және (220) шағылыстары ыдырауға ұшырамайды, яғни мұндағы құрылым бөлме температурасында марганецтің жоғарғы температуралы модификациясына сәйкес келеді (ГЦК γ -фаза).

Сонымен, *Mn-Ni* қорытпаларында легирлегіш элементтің мөлшері құбылған сайын бірін-бірі ауыстыратын кристалдық құрылымның төрт типі болады (t_1, R, t_2 және ГЦК). t_1 фазасы бөлме температурасында осы қорытпадағы никельдің мөлшері <13,5% жағдайда орын алатындығын 2а-суретінде келтірілген тор параметрінің концентрациялық байланысынан көруге болады. Никельдің мөлшері көтерілген сайын «*a*» параметрі төмендеп, «*c*» параметрі көтеріледі, яғни бастапқы жоғарғы температуралы ГЦК торының ($1-c/a$) тетрагоналдық бұрмалану мәні төмендейді (2б-суреті).

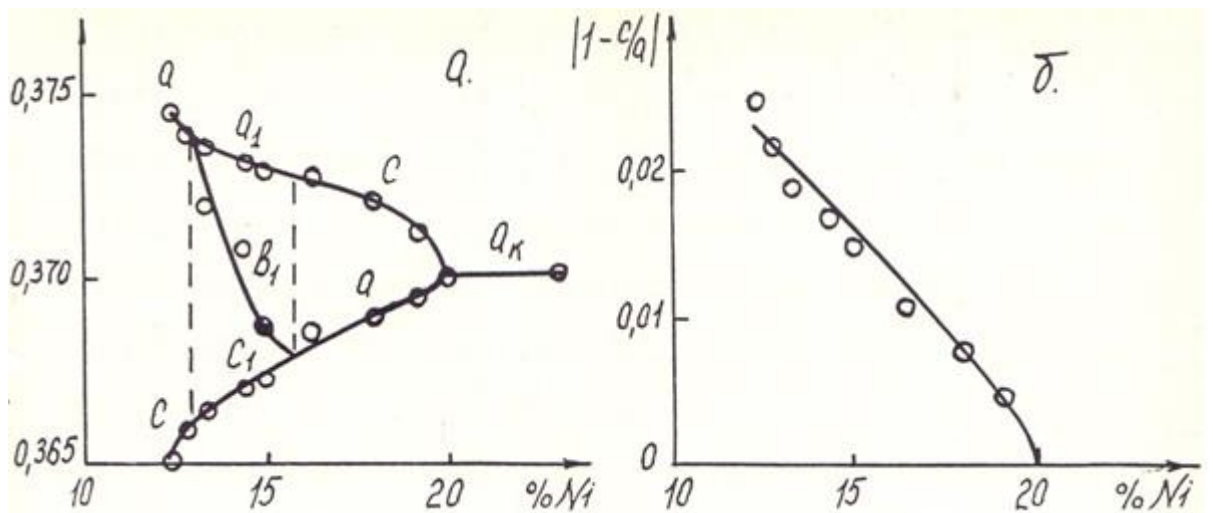
R ромбтық фаза бөлме температурасында никельдің $13,5 < Ni < 16\%$ концентрациялық аралығында орын алады. Никельдің мөлшері төмен



1.2.1-сурет- *Mn-Ni*; а-12,5at% Ni, б-15at% Ni, в – 16, 2 at % Ni, з – 20 at% Ni) қорытпаларының (200) және (220) түріндегі профилінен рентген сәулелерінің шағылысы

қорытпаларда «*в*» параметрінің мәні «*a*» параметріне жақын болады, яғни құрылымы осьтердің $c/a > 1$ қатынасындағы ГЦТ-ға жақын келеді.

Никельдің мөлшері жоғары (~15-16%) «*в*» параметрінің мәні «*c*» параметріне жақын болады, яғни құрылым осьтің $c/a > 1$ қатынасы бар ГЦТ-ға жуықтап келеді[19]. Нәтижесінде, *Mn-Ni* жүйесіндегі *R* фазасы t_1 және t_2 фазалар арасында ауыспалы болып табылады, ал $t_1 \rightarrow t_2$ концентрациялық өзгеруі «*в*» аралық параметрінің концентрациясының бірқалыпты өзгеруімен қатар өтеді (1.2.1 а-суреті).



1.2.1.1-сурет- Бөлме температурасындағы $Mn-Ni$ қорытпасының $(I-c/a)$ тетрагональдық өзгерісінің шамасы (б) мен тор параметрлерінің концентрациялық тәуелділігі (а).

$Mn-Ni$ қосарлы жүйеде $c_{Ni} \geq 16\%$ жағдайында t_2 фазасы болады. Осы фазадағы «а» және «с» параметрлерінің мәндері никельдің мөлшеріне көп байланысты болып, «а» параметрі көбейеді, ал «с» параметрі төмендейді, мұнда $1-c/a$ тетрагональдық бұрмалану мәні бірқалыпты төмендейді (1.2.1.1 б-суреті), ал құрылым бұрмаланбаған ГЦК құрылымына жақындайды. Бөлме температурасында никельдің мөлшері $c_{Ni} \approx 20\%$ бар қорытпада $t_2 \rightarrow$ ГЦК ауысуы өтеді.

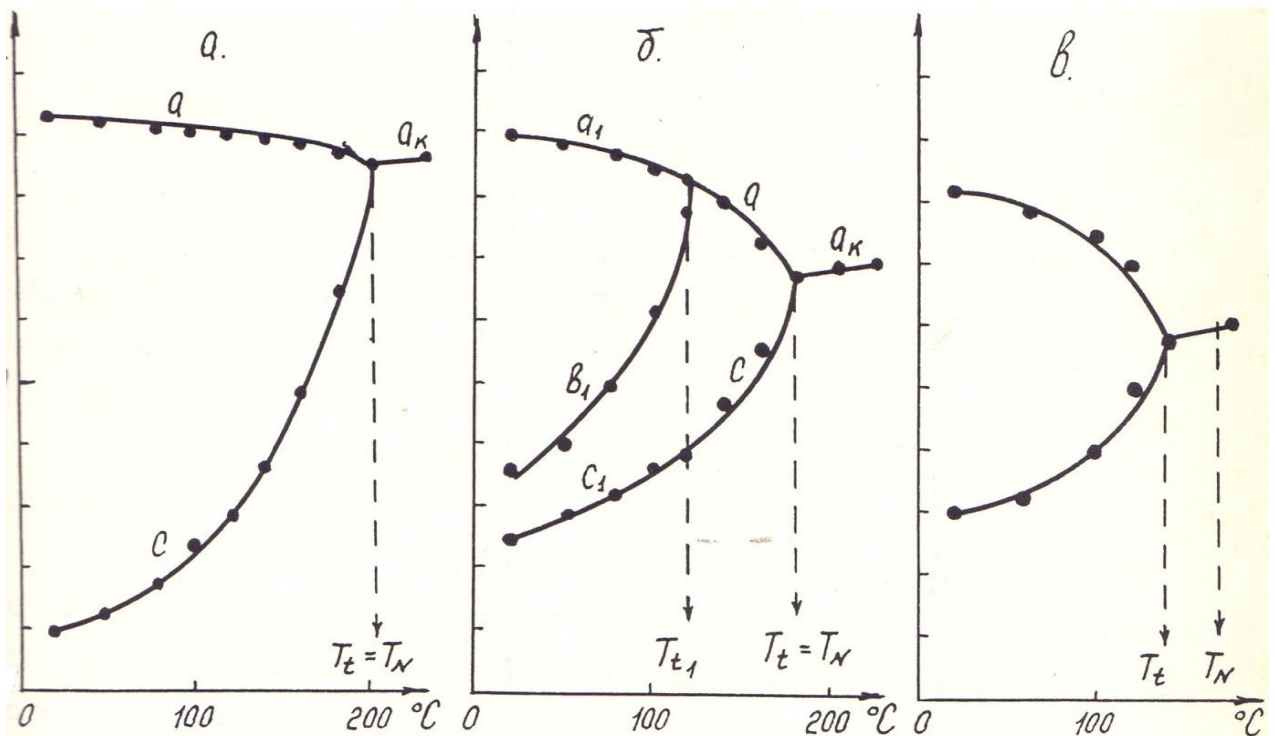
Температура өзгергенде әртүрлі қорытпалар құрылымының өзгерісін байқайық (3-сурет). t_1 фазалы құрылымы бар қорытпаны ысытқанда «а» параметрінің азаю және «с» параметрінің арту (бұл параметр өте күшті өзгеріске ұшырайды) есебінен тетрагональдық бұрмалану мәні бірқалыпты азаяды[20]. ГЦТ құрылымы T_t температурасына дейін сақталып, одан жоғары болған жағдайда тетрагональдық дублет сызығы бірыңғай текше шағылысуына тұтасады, яғни ГЦК құрылымына ауысуы өтеді. Егжей-тегжейіне жете қарамай-ақ, ГЦТ күйінде қорытпалар антиферромагниттік түрінде реттелгендігін қазір көрсетейік.

Антиферромагниттік түрде реттелу температурасын, яғни антиферромагниттік торлар түптері (торшықтар) магниттелгендігінің температуралық байланысындағы Неель температурасын анықтау барысында біз, t_1 құрылымы бар $Mn-Ni$ қорытпаларында T_N температурасы 5° дәлдікпен ГЦК \leftrightarrow ГЦТ ауысуының T_t температурасымен сәйкес келетіндігін, яғни қорытпа ГЦК құрылымына парамагниттік күйде ауысу температурасында өзгеретіндігін көрсеттік.

Бастапқы күйінде $c/a > 1$ қатынасы бар (t_2 фазасы) ГЦТ құрылымына ие қорытпалар жағдайында көрініс біршама өзгереді. Мұнда ысыту барысында «с» параметрі бірқалыпты төмендеп, «а» параметрі жылдам көтеріледі – қорытпалардың құрылымы ГЦК жақындайды. t_1 фазасында да, және t_2 фазасында да температуралық түрде төменгі параметр ең сезілгіш болып

келеді. t_2 фазасы бар тетрагоналдық құрылым $T=T_t$ дейін сақталады, алайда мұндай жағдайда T_t мәні T_N мәнімен сәйкес келмейді; ол T_N салыстырғанда төменірек болады[21].

Бастапқы ромбтық симметриясы бар (R) қорытпалар жағдайында құрылымдық өзгерістердің күрделі көрінісі байқалады. Осындай қорытпаларды ысытқанда (3б-сурет) тордың барлық бірдей үш параметрлерінің мәні өзгереді: «a» параметрі әлсіз кемиді, «c» параметрі өседі, «c» параметрімен салыстырғанда «b» параметрі жылдамырақ өседі. 3б-суретте келтірілген 15% Ni бар қорытпада бөлме температурасында «b» параметрі «c» параметріне жақын келеді, яғни құрылым осьтердің $c/a > 1$



1.2.1.2-сурет- Қорытпа торларының параметрлерінің температураға тәуелділігі Mn –Ni; а-12,5at% Ni, о-15at%Ni, в – 16,2% Ni

қатынасы бар ГЦТ-ға жақын келеді. Қыздыру барысында «b» параметрінің жылдам өсуіне байланысты бұрмаланудың ромбтық сипаттамасы анық білінеді[21,22]. Температураны ары қарай көтерген сайын,яғни «b» параметрі «a» жақындап, $T=T_{t1}$ жағдайында осы екі параметрлер қосылады, яғни $c/a < 1$ қатынастығы бар тетрагоналдық құрылымға бірқалыпты ауысады. Мұнан кейін де ысытуы, t_1 фазасының бастапқы құрылымы бар қорытпа жағдайына ұқсас, тетрагоналдық бұрмалану мәнінің төмендеуіне алып келеді.

Мұнда $t_1 \leftrightarrow$ ГЦК ауысуы $T_t \approx T_N$ шартында өтеді. Сонымен, R аралық құрылымы бар қорытпаларда ысыту және салқындату барысында төменгі температуралы өзгерістердің тізбегі орындалады: $R \leftrightarrow t_1 \leftrightarrow$ ГЦК. Ромбтық тор

параметрінің температура аралық байланыстары сипатына негізделіп, осы қорытпаларда төменгі температуралар жағдайында $t_2 \leftrightarrow R$ типті өзгерістің бар екендігін ұйғаруға болады. Бірақ, R құрылымды $Mn-Ni$ қорытпалардың азоттық температурадағы түсірмесі (1.2.1.2 суреті) бойынша, «в» және «с» параметрлері арасындағы айырмашылық $T=78^{\circ}C$ температурасында байқалады, бірақ $T=T_K$ шартымен салыстырғанда мәні төмен болады. Басқаша айтқанда, $Mn-Ni$ жүйесіндегі қорытпаларда $t_2 \leftrightarrow R$ типті төменгі температуралы ауысу азоттық температураларға дейін болмайды[23].

3-суретінде келтірілген тор параметрінің температура аралық байланыстары $Mn-Ni$ қорытпаларын ысыту жағдайына да және салқындату жағдайына да тән болып келеді.

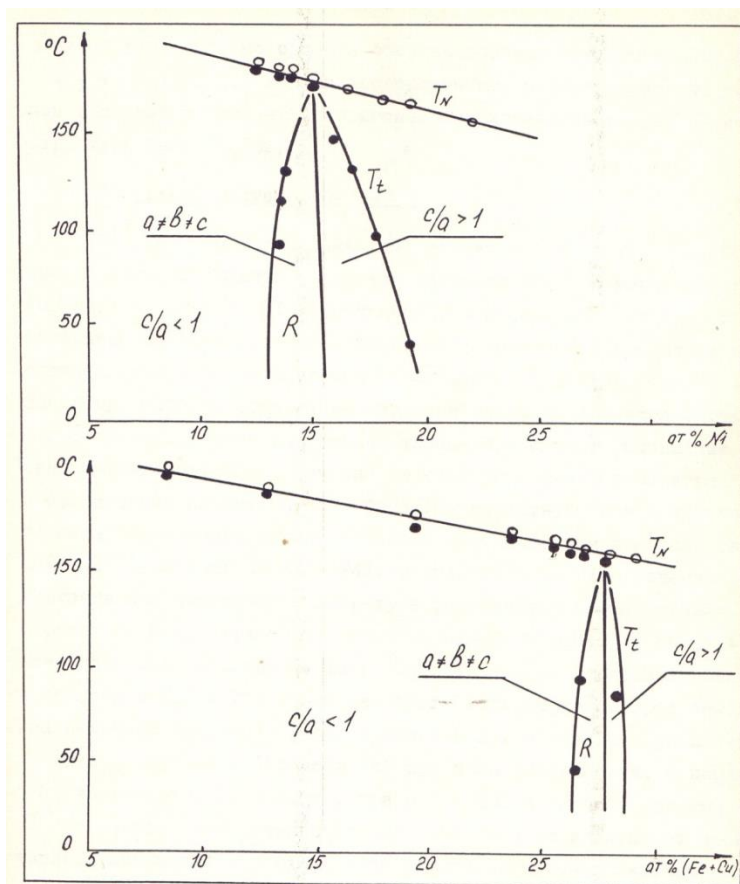
Бұл байланыстардан әртүрлі қорытпалар үшін өзіне тән T_t және T_{t1} температуралардың белгілі біреуін ғана, яғни белгілі бір T_N нейтронографикалық мәндерді пайдалану арқылы төменгі температуралы құрылымдық және магниттік өзгерістердің фазалық диаграммасын құрастыруға болады. Марганецтің мөлшері жоғары қорытпалар аясындағы $Mn-Ni$ жүйесіне арналған, зерттеу мәліметтер бойынша құрастырылған [24] диаграмма 4а-суретінде келтірілген.

Құрылымдарының төрт аясы айқын анықталады. Марганецтің мөлшері жоғары қорытпаларда антиферромагниттік реттелу температурасынан төменгі мәнінде ($T \approx T_K$) бастапқы ГЦК құрылымы кооперативтік тетрагоналдық болып бұрмаланады. t_2 тетрагоналдық фазасы осьтардың $c/a < 1$ қатынасымен сипатталады. Қорытпа құрылымында $Ni > 16\%$ жағдайында T_N және T_t температуралары арасындағы айырмашылық артады. Мұндағы антиферромагниттік ретін бекітілуінде тордың ГЦК-сы кооперативтік түрде бұрмаланбайды. Соңғысы $T_t < T_N$ шартында орын алып, ал туындайтын t_2 тетрагоналдық құрылымы осьтің $c/a > 1$ қатынасымен сипатталады. Температуралардың айырмашылығы ($T_N - T_t$) Ni мөлшері жоғарылаған сайын көтеріледі, сонда $c_{Ni} \geq 20\%$ шартындағы қорытпаларда ГЦК торында антиферромагниттік реттелуі орын алып, кейіннен ол кооперативтік тетрагоналдық бұрмаланбайды. t_1 және t_2 тетрагоналдық фазалардың орын алу мүмкіндіктері күйлер диаграммасында ромбтық құрылымы бар қорытпалар аясымен шектеледі[25].

Аралық облыстың ені температураға байланысты болып, ол жоғарылаған сайын төмендейді. Бұл өзгешелік (1.2.1.3 суретте), төменгі температуралы өзгерістер тізбектері бар жағдайында байқалатын, құрамдар арасындағы аралық аясында орналасқан қорытпалардың құрылымдық ауысуларының күрделі сипатының құраушысы болып табылады: $T_t \approx T_N$ жағдайында ГЦК t_1 -ға ауысады, температурасы төмен $T_{t1} < T_N$ шартта $t_1 R$ -ға ауысады. Біз $R \leftrightarrow t_2 \leftrightarrow$ ГЦК ауысуы орын алатын аралық аясындағы қорытпаларды елеусіз қалдырғанымызды келтіру қажет. Ол, никельдің мөлшері көп қорытпалар жағындағы R аясының оң шегі, сол жақ шегімен салыстырғанда тіктеу өтетіндігін білдіреді, яғни факт түрінде ол тік сызыққа жақын болып саналады.

Қорыта келе, Mn-Ni жүйесі қорытпаларының температуралық өзгерісінің біздің құрастырған диаграммаларымыз [26] жұмыстарында келтірілген.

1.2.1.3-Сурет- Марганец қорытпаларының, Mn-Ni (а) и Mn-Fe(Cu), төменгі температурадағы фазалық және магниттік ауыспалылығы.

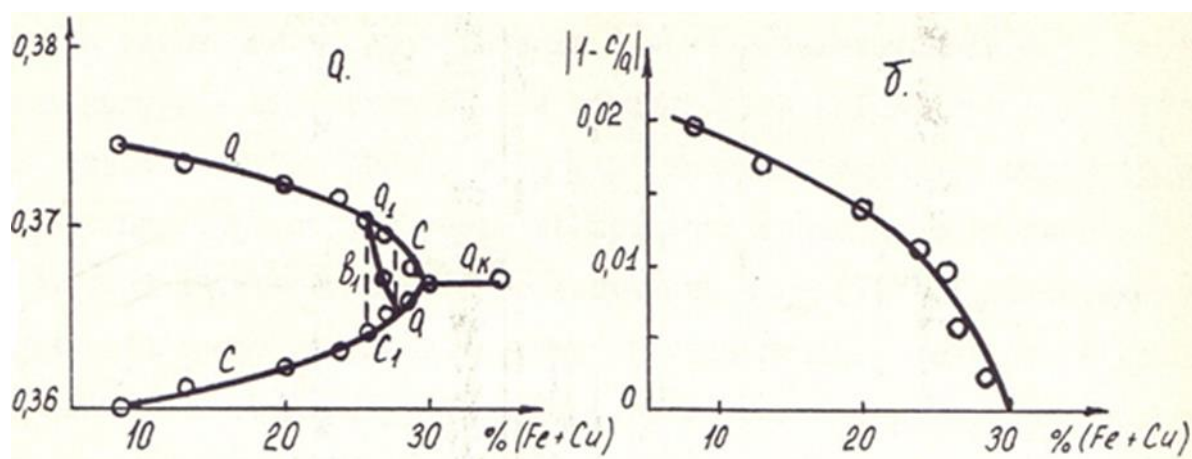


диаграммаларға ұқсас келетіндігін айта кетейік. Бұл жүйеде тетрагоналдық фазалармен бірге ($t_1 + t_2$) қатарлас аумақтың болуы жөнінде мәліметті [27] және тетрагоналдық бұрмалануы t_1 фазаның құрылымына барлық жағдайда сәйкес келетіндігі туралы деректерді [26,27] біздің зерттеушілеріміз рас емес екендігін растады.

1.2.2 Марганец темір негізіндегі қорытпалар жүйесі

Құрамында марганецтің мөлшері жоғары Mn-Fe жүйесінің қорытпаларын зерттеу барысында да кристалдық құрылымның төрт типін (t_1, R, t_2, Γ ЦК) біз анықтадық [28]. Бұл қорытпаларда бөлме температурасындағы тордың параметрі мен тұрақтандырғыш қоспаның концентрациясы арасындағы байланыс Mn-Ni қорытпаларына ұқсас келеді (5а-сурет). Бұл бөлімде марганецтің жоғарғы мөлшерінде t_1 құрылымы іске

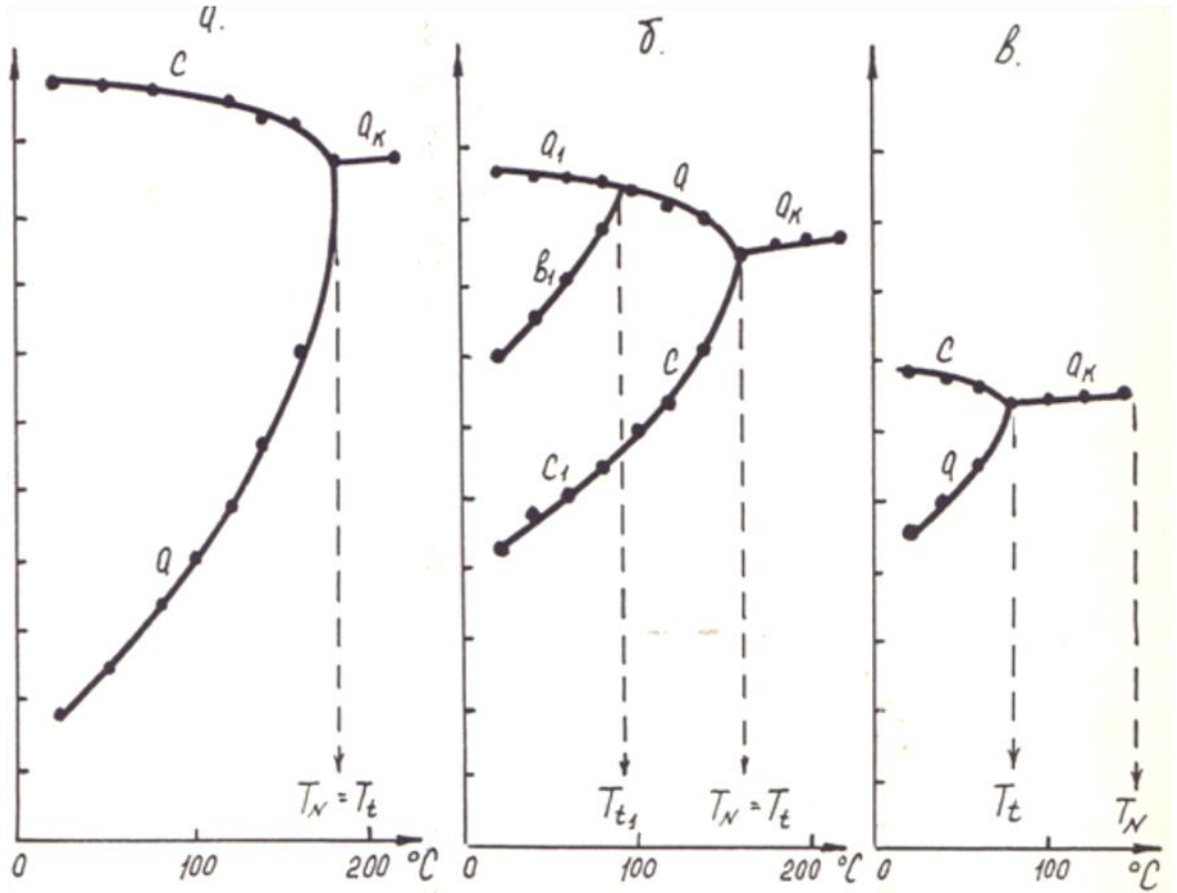
асады: темірдің мөлшерін көбейту барысында «а» параметрін азайту және «с» параметрін көтеру арқылы тетрагоналдық бұрмалану мәні төмендейді. Mn-Ni қорытпалар жағдайымен салыстырғанда, t_1 фазасы бөлме температурасында $c_{Mn} \approx 74\%$ дейінгі құрамдардың кең аясында орын алады. Марганецтің мөлшері төмен қорытпаларда бөлме температурасында аралық R құрылымы іске асырылады. Оның параметрлерінің концентрациялық байланысы t_1 фазасынан t_2 фазасына бірқалыпты ауысуына сәйкес келеді. Бастапқыдан кейінгісі $c_{Mn} \leq 74\%$ шартындағы қорытпаларда туындап, оған ілгеріде темірдің мөлшері көтерілген сайын тетрагоналдық бұрмалану мәнінің жылдам төмендеуі тән болып келеді, мұнда «с» параметрі төмендейді, ал «а» параметрі көтеріледі. Сонымен, Mn-Fe жүйесінің қорытпаларында $c_{Mn} \approx 30\%$ жағдайында, азоттық температураларына дейін салқындатқанша жоғарғы температуралы ГЦК фазасының құрылымы кооперациялық бұрмаланудың орын алғанындығын сезбейді.



1.2.2-Сурет- Mn-Fe қорытпаларының (б) тетрагоналдық өзгеріс шамасы мен (а) тор параметрлерінің концентрацияға тәуелділігі.

Mn-Fe қорытпалар жағдайындағы түрлі бастапқы құрылымы бар қорытпаларындағы тор параметрінің температура аралық байланысы (1.2.2-сурет), Mn-Ni қорытпаларына тән ерекшеліктерді білдіреді. Алғашқы құрылымы t_1 тең қорытпаны ысытқан жағдайда «а» параметрі төмендеп, «с» параметрі жылдам көтеріледі, және температура көтерілген сайын тетрагоналдық бұрмаланудың мәні бірқалыпты төмендейді, яғни қорытпаның құрылымы ГЦК-ға жақындайды. $T_1 \approx T_N$ шартында $t_1 \leftrightarrow$ ГЦК ауысуы өтеді. [29] Бастапқы құрылымы t_2 бар қорытпаларда құрамдық ауысу температурасы антиферромагниттік реттелу температурасымен сәйкес келмейді ($T_1 < T_N$). Бұл қорытпалардың тетрагоналдық бұрмалану дәрежесі температураны көтерілген сайын бірқалыпты төмендейді, алайда, мұнда T мәніне жақындаған сайын «а» параметрі температуралық сезімді болып келеді. Яғни мұнда да t_1 және t_2 фазаларында төменгі параметр температураның ауысуына алып келеді.

Q, C
(HM)
0,370



1.2.2.1-Сурет- Mn-Fe; a-85 at% Mn, o – 27at % Mn, b-28.5% Mn қорытпа параметрлерінің температураға тәуелділігі бойынша.

Бастапқы R құрылымды қорытпалардың тор параметрлерінің температура аралық байланысын зерттеу барысында, Mn-Ni жүйесі жағдайына ұқсас, екі реттік құрамдық ауысудың болуы анықталды. Ысытқанда «в» параметрі жылдам көтеріліп, «с» параметрі әлсін көтеріледі, ал «а» параметрі біршама төмендейді[30]. Нәтижесінде біршама аралық T_{t1} температурада «в» және «а» параметрлері тең болып, ол $R \leftrightarrow t_1$ құрылымдық ауысуын сипаттайды. Температураны ары қарай да көтеруі t_1 фазасы бар қорытпаларға тән болып саналатын тетрагоналдық бұрмалану дәрежесінің төмендеуіне алып соқтырады, ол $T_1 \approx T_N$ температурасында $t_1 \leftrightarrow \Gamma$ құрылымдық ауысуы іске аспағанша төмендей беретін болады[31]. Сонымен, R аралық құрылымы бар Mn-Ni жүйесінің қорытпаларында ысыту және салқындату барысында төменгі температуралы $R \leftrightarrow t_1 \leftrightarrow \Gamma$ түрлі құрылымдық өзгерістердің тізбегі орын алады.

Mn-Ni қорытпаларындағы төменгі температуралы өзгерістердің баяндалған сипаты жоғары емес температуралы күйлер диаграммасында келтіріліп (1.2.2.1-сурет), ол сыртқы түрі бойынша Mn-Ni жүйесі үшін құрастырылған диаграммаға ұқсас болып келеді[30,31]. Мұнда марганецтің мөлшері жоғары аумақта, $T_1 \approx T_N$ шартында ГЦК ↔ ГЦТ ауысуына ие t_1 құрылымы бар қорытпалар аясы бар. t_1 құрылымы бар қорытпаларда темірдің мөлшері жоғарылаған сайын $T_1 \approx T_N$ шартында және $(T_N - T_1)$ айырмасы да көтеріледі. t_1 және t_2 фазалардың орын алу аялары аралық R құрылымы бар қорытпалар аясымен бөлініп, температура көтерілген сайын оның ені азайып отырады[32].

Осы аумақтың сол жақ шекарасымен салыстырғанда оң шекарасы тік болып өтеді, және $t_2 \leftrightarrow R$ типті төменгі температуралы алмасуды біз анықтай алмадық.

4-суретінде келтірілген диаграммалар және Mn-Ni (2б-суреті) пен Mn-Fe (5б-суреті) қорытпаларындағы тетрагоналдық бұрмалану мәнінің концентрациялық байланысы туралы мәліметтер экстраполяция жолымен Неель температурасы мен таза γ -Mn тетрагоналдық бұрмалануының мәнін анықтауға мүмкіндік береді. Сипатталған екі жүйе бойынша, яғни экстраполяция жақын ұқсас мәндер берді: $T_N^{\gamma-Mn} \approx 520^\circ\text{K}$ және $|1-c/a|^{\gamma-Mn} \approx 0,945$, ол әдеби мәліметтермен жақсы үйлеседі [33].

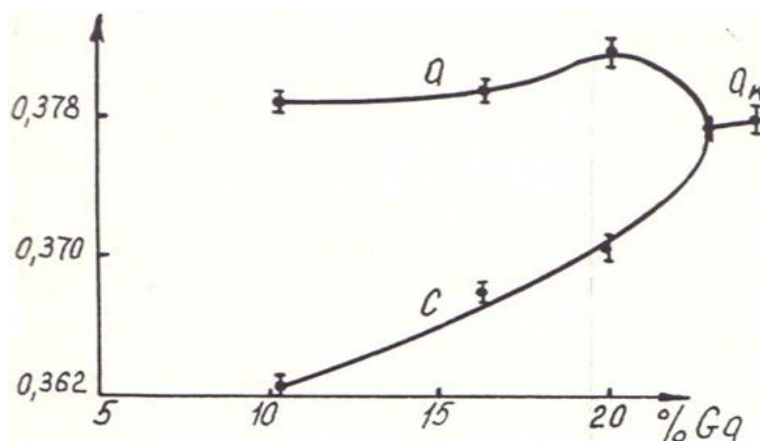
Бірақ, $t_1 \leftrightarrow t_2$ концентрациялық ауысуы өтетін легирлеуші қоспа концентрациясының мәнімен қатты ерекшеленетін, 4а және 4б суреттерінде келтірілген диаграммаларда әжептеуір айырмашылықтары бар. Расында, Mn-Ni қорытпаларында ол тұрақтандыру қоспаның $\sim 15\%$ шартында болса, онда Mn-Fe қорытпаларында $\sim 27\%$ шартында өтеді. Mn-Fe қорытпаларында R және t құрылымы бар аумақтардың ені айтарлықтай үлкен емес екендігін айта кетуіміз керек.

Mn-Fe жүйесінің қорытпаларында жоғары емес температуралы фазалық ауысулардың күрделі сипаты біздің жұмысымызда алғашқы рет анықталды [33-34]. Соңында Mn-Fe жүйесіндегі төменгі температуралы өзгерістердің сипаты туралы мына мәліметтер [35] жұмысында дәлелденді.

1.2.3 Марганец галлий негізіндегі қорытпалар жүйесі

Mn-Ga қорытпаларының құрылымын зерттеулер мұндағы төменгі температуралы өзгеріс Mn-Cu қорытпаларындағы жағдайға ұқсас өтетіндігін көрсетті. Белме температурасында тетрагоналдық фазаның барлық аясында t_1 құрылымы іске асып, яғни тетрагоналдық бұрмалану дәрежесі галлидің бар болу функциясы болып саналады (10-сурет) [36]. Алайда, Mn-Cu қорытпалар жағдайына карама-қарсы шартында, марганец пен галлийдің қорытпаларында тор параметрінің концентрациялық байланысы күрделі сипатты болып келеді[37]. Галлидің мөлшерін $\sim 23\%$ -ға дейін көтерген кезде тетрагоналдық дәрежесі әлсіз болып азаяды, себебі «с» параметрінің

қатты өсуімен қатар «а» параметрі де әлсіз көтеріледі. Егер де галлийдің мөлшерін ~23%-ға дейін көтерсек, онда «с» параметрінің ауысу сипатын сақтаған жағдайында «а» параметрі бірден төмендейді, нәтижесінде $Mn_{77}Ga_{23}$ қорытпасында бөлме температурасында ГЦК құрылымы іске асады. Концентрациялық аумақтың мәні 20-23% Ga тең тетрагоналдық бұрмалану мәнінің бірден өзгерісі Mn-Ga жүйесінде Mn_3Ga реттелген фазаның бар екендігі болып саналады [37-38]. Құрамы бойынша стехиометрияға жақын келетін, шындалған қорытпалар құрылымында жуық атомдық реті бар.



1.2.3.-Сурет- Mn-Ga қорытпасының тор параметрлерінің концентрацияға тәуелділігі

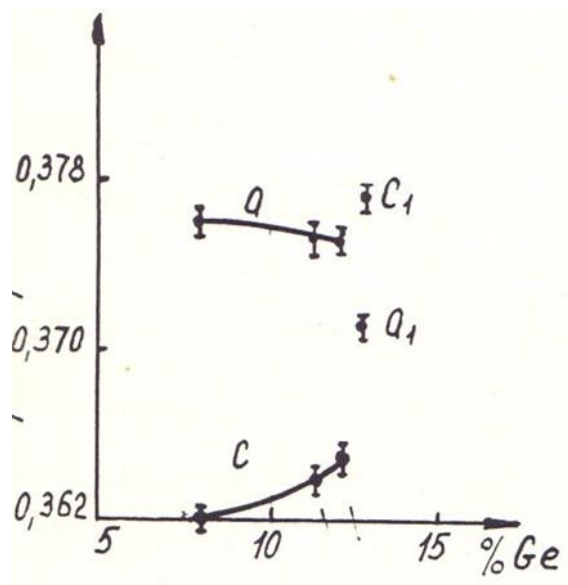
Ол марганецтің мөлшері <80% болатын қорытпаларда ГЦК↔ГЦТ өтуін бірден басуына алып келеді. Бұл сұрақ төменгі тарауда толығырақ қарастырылатын болады.

Mn-Ga қорытпалар жағдайында температураның өзгерісі, тетрагоналдық құрамындағы параметрлерінің қатты температуралық байланыстары арқылы тетрагоналдық бұрмалану мәнінің өзгерісі ғана орын алады[39]. Соңғысы $T < T_t \approx T_N$ шартындағы қорытпаларда орын алады. Mn-Cu қорытпаларымен салыстырғанда, Mn-Ga қорытпалар қалпында T_t шеңберіндегі екі фазалы не көп, және 5⁰C-тан аспайды, ол бастапқы t_1 құрылымына ие Mn-Ni және Mn-Fe қорытпалардың екі фазалы аясының мәніне жақын келеді.

Mn-Ga жүйесінің қорытпалары үшін $t_1 \leftrightarrow$ ГЦК өтуіне сәйкес келетін фазалық шекарасы 1.2.3-суретте келтірілген (2-ші қисық). T_N антиферромагниттік реттеу болып температурасымен сәйкес келетін, T_t құрылымдық ауысу температурасы сызықтық түрде Ga мөлшеріне байланысты болатындығы келтірілген[40]. Бұл бөлімде ол Mn-Cu қорытпаларының жағдайларына ұқсас Ga жоғарылаған сайын азаяды. Бірақ фазалық шекара көлбеуінің аз болуы, галлиймен салыстырғанда, мыс төменгі температуралы ГЦК фазасында күшті тұрақтандырушы-элемент болып саналатындығында болуы.

1.2.4 Марганец германий негізіндегі қортыпалар жүйесі

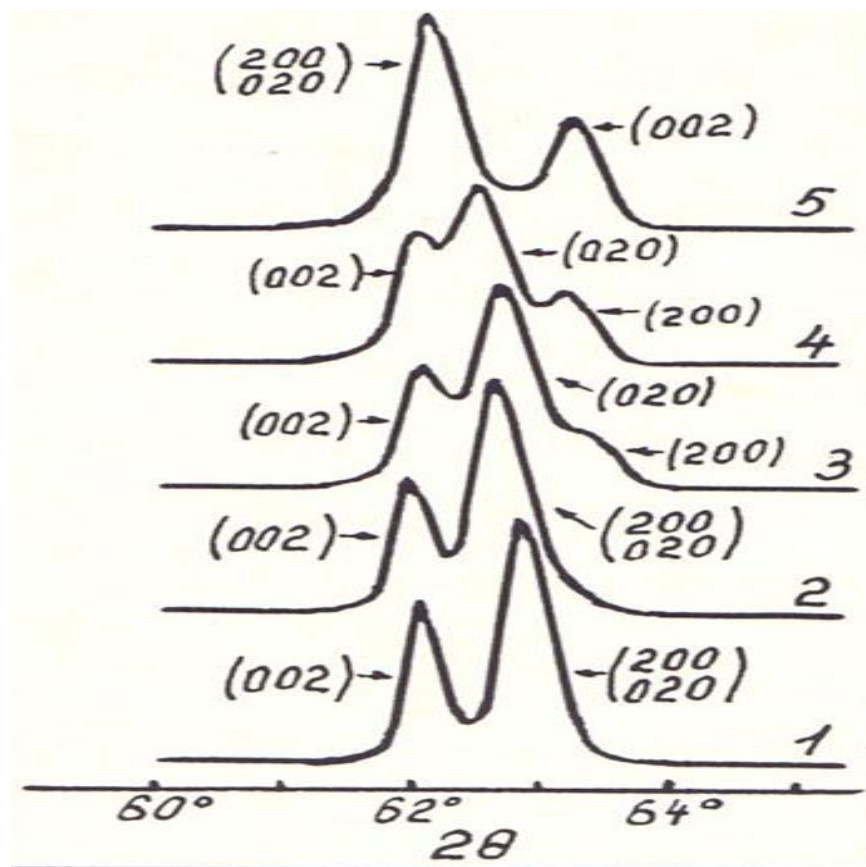
Бөлме температурасындағы Mn-Ge қорытпаларындағы тор параметрлерінің концентрациялық байланысы 11-суретінде келтірілген. Ge мөлшері <math><12,5\%</math> шартындағы қорытпалар $c/a < 1$ параметрімен сипатталады; легирлеуші қоспаның концентрациясын жоғарылатқанда, яғни «с» параметрінің жылдам өсуіне байланысты тетрагоналдық дәрежесі азайып отырады.



1.2.4-Сурет- Mn-Ge қортыпасының тор параметрлерінің концентрацияға тәуелділігі.

1- c/a мәні мен Ge концентрациясы арасындағы байланыс түзу сызыққа жақын келеді. γ -аясының шекарасында орналасқан, Ge мөлшері $\approx 12,6\%$ бар қорытпа $c/a > 1$ қатынасымен сипатталады, яғни Mn-Ge қорытпаларында, легирлеуші қоспаның жеткілікті жоғарғы мөлшерінде $t_1 \leftrightarrow t_2$ концентрациялық фазалық өтуі орын алады.

Алайда Mn-Ge қорытпаларындағы тетрагоналдық белгісі өзгеретін құрылымдар, Mn-Ni және Mn-Fe қорытпаларындағылардан әлдеқайда ерекшеленеді. Бұны осындай құрамы бар қорытпадағы (200) тетрагоналдық дублет пішінінің температура аралық байланысын қарастырғанда көруге болады (1.2.4-сурет).



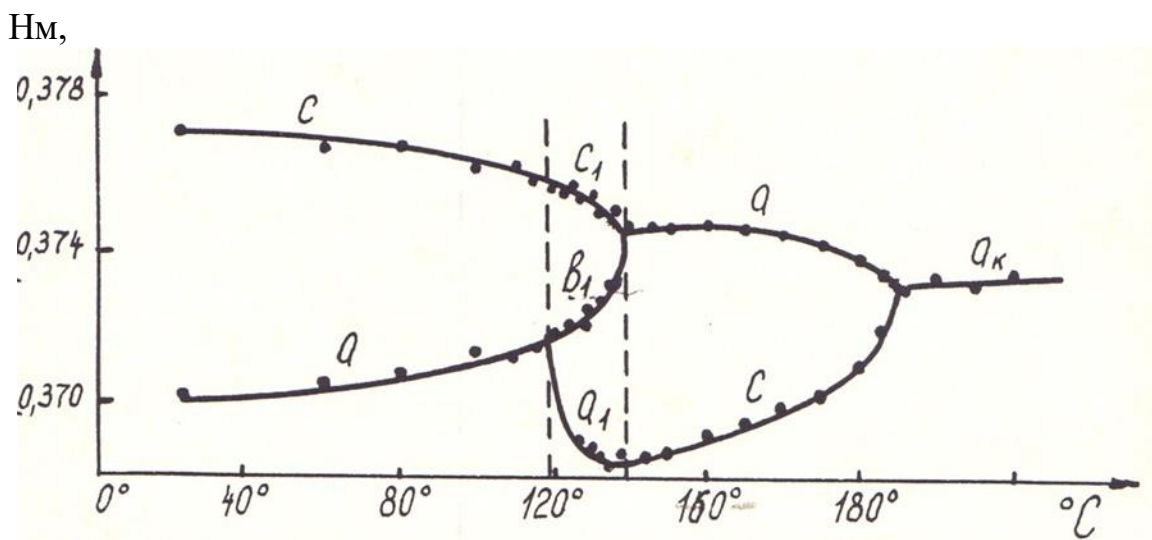
1.2.4 а-сурет- Mn-12, 6 ат% Ge; 1 – $T = 115^{\circ}\text{C}$, 2 – 125°C , 3 – 130°C , 4 – 133°C , 5 – 145°C , осы қорытпалардың 200 тетрагональды дублеттің температураға тәуелділігі.

Бөлме температурасында да «а» параметріне сәйкес келетін жазықтықтардан шығатын (200) және (020) мәнді рефлекс, «с» параметріне сәйкес келетін жазықтықтардан шығатын (002) мәні бар шағылысумен салыстырғанда әлдеқайда үлкен болып келеді. Оны ГЦТ ұяшығындағы «а» параметрлерінің әртүрлі мәндеріне байланысты деп түсінуге болады; бұл айырмашылық өте аз - $\Delta a \approx 0,0004$ нм. Басқаша айтқанда, параметрлерінің $c/a > 1$ қатынастығы бар ГЦТ ұяшығы орторомбтық бұрмалануға ұшырайды [1-3-28].

Осы қорытпаны ысытқанда (1.2.4 а-сурет) тетрагоналдық дәреженің азаюымен қатар «а» параметрлерінің айырмашылығы ақырын үлкейеді, шағылысудың кеңеюі (200, 020) оның дәлелі. $T = 120^{\circ}$ шартында Δa мәні $\sim 0,0006$ нм тең. Ысытуды жалғастырғанда кеңейтілген шағылысу ыдырап, $T \geq 120^{\circ}$ жағдайында тетрагоналдық дублеттің орнында триплет тіркелетін болады. Яғни, $T = 120^{\circ}$ құрылымдық $t_2 \leftrightarrow R$ ауысудың температурасы болып табылады; оны T_{12} деп белгілейік. $T > T_{12}$ аясында температураны жоғарылатқанда триплеттердің орташа сызығы бұрыштары төмен умаққа қарай жылжуына алып келіп, сол жақтағы және ортасындағы сызықтар арасындағы аралық азайып отырады, ол $c/a < 1$ шартты құрылымға ақырын ауысуды көрсететін болады [11-40].

Триплет ортасындағы сызық пен сол жағындағы сызықпен қосылатын, нәтижесінде 12,6% Ge бар қорытпадағы $c/a < 1$ шартының ГЦТ құрылымына сәйкес келетін дублет туындап, температурасы $\sim 140^\circ$ тең келіп, құрамдық $R \leftrightarrow t_1$ ауысу температурасы болып саналады T_{t1} [41]. Температураны ары қарай жоғарылатқанда тетрагоналдық дәреже азайып, $T = T_t$ шартында тетрагоналдық тордың «а» және «с» параметрлері теңеседі, сонымен бірге T_t мәнінен ГЦК құрылымы ғана жоғары болады.

Сонымен, төменгі температуралы өзгерістердің толық тізбегінің орын алуы ($t_2 \leftrightarrow R \leftrightarrow t_1 \leftrightarrow \text{ГЦК}$) құрамында германийдің мөлшері мол Mn-Ge қорытпаларын өзгешелеу ерекшеліктері болып саналады[16-38-42]. Өзгерістердің барлық тізбектерінің жүрісі туралы түсінікті, Ge мөлшері 12,6% тең қорытпадағы тор параметрлерінің температуралық байланысынан алуға болады (1.2.4 б-сурет). Осы қорытпадағы ромбтық фаза температуралардың өте аз аралығында, яғни $\Delta T \approx 20^\circ$ болатындығын және T_{t1} аймағындағы t_1 фазаның «а» параметрінің мәнінің бірден азаюын айрықша айтамыз.



1.2.4. б-Сурет- Mn-12, 6 ат % Ge қорытпа торының параметрлерінің температураға тәуелділігі.

Mn-Ge қорытпалар жағдайында төменгі температуралы ауысулар тізбегінің барлық өзгерістері температура аралық түрде қайтымды болып, кристалдың барлық көлемі бойынша өтеді[43]. $t_1 \leftrightarrow \text{ГЦК}$ ауысуында T_t температура аумағындағы екі фазалы аяның ені $\sim 5^\circ$ -тан аспайды. Mn-Ge қорытпаларының барлық ГЦК-да орын алатын осындай өтудің фазалық шекарасы германийдің мөлшеріне әлсіз байланысты болып, легирлеуші элемент концентрациясының көтерілуі $T_t = T_N$ шартының сызықтық түрде кішкене азаюына келіп соғады (9-суретіндегі 3 қисық).

γ -құрылымы мыс, галлий және германий қоспаларымен тұрақтандырылған, марганец қорытпаларының фазалық диаграммалар

түрінің жалпы заңдылықтарын атап өтейік. Осы қорытпалардың барлығына құрылымдық (T_1) және магниттік (T_N) өзгерістер температураларының үйлесуі тән болып, $T_1 \approx T_N$ шартындағы құрамдық өзгерістер нәтижесінде кейінгі емес ГЦК торы осьтің $c/a < 1$ қатынастығы бар тетрагоналдық симметрияға дейін төмендетеді. Легирлеуші элементтің нөлдік мөлшеріне экстраполяциялау арқылы алынған, таза γ -Mn қорытпаның T_1 температурасы барлық үш жүйеге де мәні жақын келіп, $T_N^{\gamma-Mn} \approx 520^\circ\text{K}$ тең болады, сонымен бірге Mn-Ni және Mn-Fe жүйелерін зерттеу барысында анықталған $T_N^{\gamma-Mn}$ мәнімен дұрыс келеді.

Тарауда айтылған элементтер қоспасы T_N мәнін сызықтыққа жақын заң бойынша азайтып, ГЦК күйінің тұрақтылығын арттырады. Ең күшті тұрақтандырушы әсерді мыс, одан кейін галлий мен германий көрсетеді. γ -Mn-Zn қорытпалар бойынша әдеби мәліметтерді [9] пайдаланып, осы жүйенің T_N температурасын 8 а-суретке түсіретін болсақ, онда легирлеуші элементтің мөлшері бір мөлшерде болған жағдайда, ГЦК күйінің тұрақтандырушысы, яғни цинк мыс пен галлийдің арасындағы орынға ие екендігіне көз жеткізе аламыз. Сонымен, γ -Mn жүйесін түрлі-түрлі элементтермен легирлегенде ГЦК \leftrightarrow t_1 құрамдық өзгерісті (магниттікпен сәйкесетін) басудың жалпы заңдылығы бар – периодтық жүйеде ретімен жылжыған сайын Cu, Zn, Ge қатары бойынша әсері азайып отыратын болады.

Бұл зерттеуде келтірілген барлық төменгі температуралы фазалық диаграммалар метатұрақты саналып және жоғарғы температуралы γ -аясынан шыңдау арқылы алынған марганец негізіндегі, артық қаныққан қатты ерітінділерде ауысатын процестерді сипаттайды[44].

1.3 ГЦК-ГЦТ ауысудың ерекшеліктері және II-класты ауысуы

Алдыңғы бөлімде сипатталған жіңішке кристалдық құрылымды зерттеу нәтижелері, тепе-теңдік күйінен кристалдық тор атомдарындағы ығысудың динамикалық және статикалық («квазистатикалық») толқындарымен бірге орын алатын және γ -Mn негізіндегі қорытпаларындағы оның бұрмалануының күрделі сипатын анық етіп көрсетеді[1-9-44]. Қорытпалардың қарастырылатын жүйесіндегі кристалдық және магниттік құрамдардың өзара тығыз қатынастығының осыған дейін анықталған фактісі, магниттік өршулер спектрінде де γ -Mn негізіндегі қорытпаларда төменгі температуралық ГЦК \leftrightarrow ГЦТ өтуінің бар екендігіне және қозғалыс ерекшеліктеріне байланысты айрықшалар білінетіндігін болжамдауға мүмкіндік береді.

Бірінші магниттік құрылымның жылу, динамикалық өршіп-асуларының спектрі, яғни спиндік толқындар спектрі жөнінде сұрақтарға аңдатпа жасауымыз қажет. Осы мақсатта Mn-25% Cu, Mn-18% Cu және Mn-10% Fe-3% Cu қорытпаларының монокристалдарын спектрометрінде нейтрондардың серпімді емес таралу әдісімен зерттедік. Яғни E_0 энергиясы бар және Q_0

импульсын беретін позицияда орналасқан, спектрометрде орналасқан таралған нейтрондардың қарқындылығы [60] өрнегімен анықталады:

$$J(\vartheta_0, E_0) = J_0 \int R(\bar{Q}_0, E_0, \bar{Q} - \bar{Q}_0, E - E_0) \cdot \frac{d^2\sigma}{d\Omega \cdot dE} \cdot d_3Q \cdot dE \quad (1.3)$$

мұндағы: J_0 – түсетін нейтрондардың қарқындылығы; $\frac{d^2\sigma}{d\Omega \cdot dE}$ – таралудың толық кесіндісі; $R(\bar{Q}_0, E_0, \bar{Q} - \bar{Q}_0, E - E_0)$ – спектрометрдің инструментальдық анықтылық функциясы.

Спиндік толқындарындағы нейтрондар таралуы аймағаның кесіндісі үшін өрнектің түрі төмендегідей:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega \cdot dE} \cdot \lambda \left(n_g + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \cdot \text{Im} \mathcal{X}^{+-}(\bar{q}, E) \quad (1.3.1)$$

мұндағы: n_g – спиндік қозулар, артулар тіршілігінің кері уақыты; \mathcal{X}^{+-} – жалпыланған көлденең қабылдағыш, $E(\bar{q})$ – толқындық \bar{q} векторы бар спиндік қозудың энергиясы болып табылады.

Сондықтан жалпы жағдайда анизотроптық өзара әрекеттенуі бар антиферромагнетиктер үшін \bar{q} және E аз мәндерінде спиндік қозуларға арналған дисперсиялық қатынастық мына өрнекпен анықталады:

$$\text{Im} \mathcal{X}^{+-}(\bar{q}, E) \cdot \lambda \frac{VE}{(E^2 - E^2(\bar{q})) + V^2 E^2} \quad (1.3.2)$$

мұндағы: E_q – энергетикалық саңылау; $V_{||}$ және $q_{||}$ – магниттік момент бағытының бойындағы қозу моментінің жылдамдығы мен қосындысы және V_{\perp} және q_{\perp} – магниттік момент бағытына көлденең қозу моментінің жылдамдығы мен қосындысы.

$$E(\bar{q}) = \sqrt{E_q^2 + V_{11}^2 \cdot q_{11}^2 + V_{\perp}^2 \cdot q_{\perp}^2} \quad (1.3.3)$$

Сонымен, антиферромагнетиктің спиндік қозулар спектрін сипаттау үшін E_q , $V_{||}$, V_{\perp} мәндерін анықтау қажет. Бұл тапсырманы зерттеу бойынша [61] (001) және (110) кері тордағы екі түйін аймағындағы «Е тұрақты» әдісімен зерттедік. I типі бойынша ретке келтірілген ГЦК торы бар антиферромагнетик үшін (001) аймағындағы шашыраңқы нейтрондардың таралу аймағаның қисығының жартылай ені, негізі, $V_{||}$ мәнімен, ал (110) аймағында V_{\perp} мәнімен анықталады. $q=0$ нүктесіндегі энергия бойынша шындық қарқындылықтың таралу аймағы, негізі, энергетикалық саңылаудың мәнімен анықталып отырады.

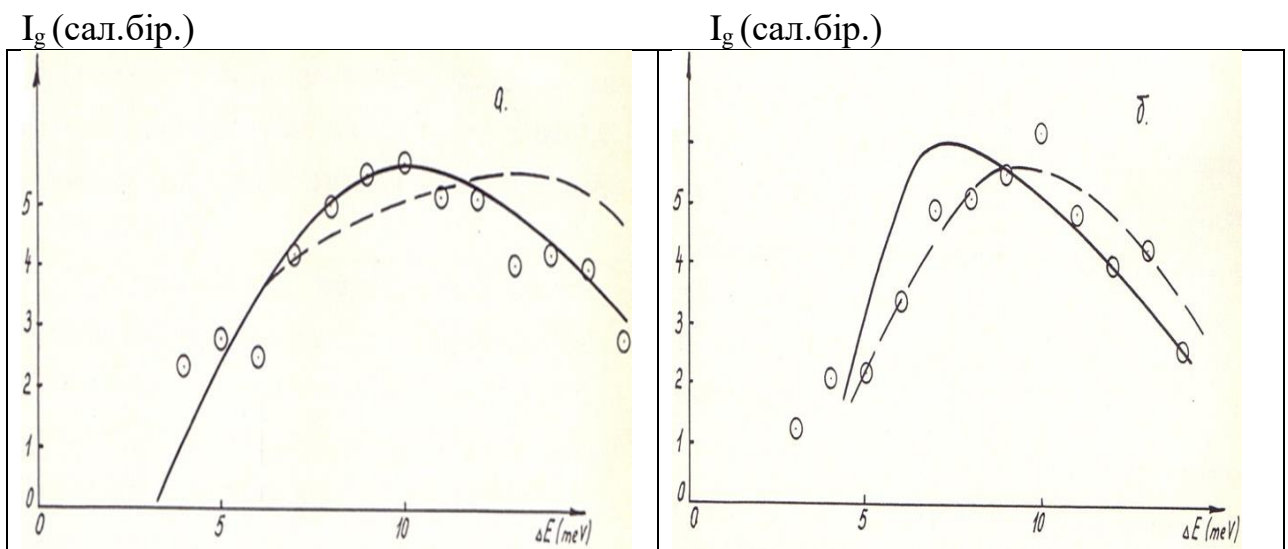
Дисперсиялық қатынастықтың барлық параметрлерін (25) қарқындылықтың эксперименттік таралуы мен формула бойынша (22) есептелінген мәнімен салыстыру арқылы анықтадық. Есепті қарапайымдау

үшін магниттік қозулар, артулар тіршілігінің шексіз уақыты қабылданды. Мысал үшін Mn-25% Cu қорытпасындағы (001) және (110) кері тордың түйіні үшін, $q=0$ нүктесіндегі шашыраңқы нейтрондардың энергиясы бойынша таратылуы келтірілген. $E_q \approx 4 \text{ meV}$; $V_{||} \approx 200 \text{ meV} \cdot \text{Å}$; $V_{\perp} \approx 180 \text{ meV} \cdot \text{Å}$ дисперсиялық қатынасындағы параметрлердің осындай жиынтығы жағдайында экспериментальдық көрінетін таралуымен ең жақсы сәйкес келіп тұрады. Бұл 1.3-суретінде көрініп тұрғандай, мұнда салыстыру үшін параметрлердің басқа да жиынтықтары үшін қарқындылықтың есептемелік таралуы да келтірілген.

Мұндай әдіспен басқа да, яғни зерттелген қорытпаларда дисперсиялық қатынастың параметрлері анықталды. Мұндай параметрлер 1.3-кестесінде келтірілген.

Спиндік қозулар жылдамдығының алынған мәндері [45,46] жұмыстарында есептеп алынған мәндерге жақын екендігін анықтайық.

Жұмсартылған Mn-25% Cu қорытпасы бойынша мәліметтеріміз, эксперименттің дұрыс еместігіне дейінгі дәлдіктегі спиндік қозулар жылдамдығының анизотропиясы жоқ екендігін сипаттайды, бірақ қорытпа тетрагоналдық бұрмалануы үлкен ($(1-c/a) \approx 0,03$) коллинеарлық антиферромагнетик болып шығады. γ -Mn негізіндегі антиферромагнетиктік қорытпаларындағы спиндік қозулар, артулар жылдамдығының анизотропиясы айтарлықтай болмағандықтан, басқа қорытпалар үшін анизотропиясы ескеріп емес есептелінген жылдамдық туралы деректер 2-кестеде келтірілген.



1.3-Сурет- Mn – 25% Cu қорытпасының (110) (а) мен (001) (б) нүкте жанынан энергия бойынша шағылған нейтрондардың таралуы.

- $V = 200 \text{ meV} \cdot \text{Å}$ мен $E_g = 4 \text{ meV}$, үшін есептелінген таралу.
- $V = 180 \text{ meV} \cdot \text{Å}$ мен $E_g = 4 \text{ meV}$, үшін есептелінген.

Бұл тарауда айтылғандай, Mn-Cu қорытпаларын күйдіру, қыздыру Неель температурасы мен марганец атомына сәйкес келетін магниттік момент көтерілуіне алып соқтырады. Шыңдалған Mn-25% Cu қорытпасы туралы біздің мәліметтер мұнда $T=100^{\circ}\text{K}$ температурасында $E_g=3\pm 2$ meV, ал $V=140\pm 30$ meV·Å мәні екендігін көрсетуде.

1.3-кесте. γ -Mn қорытпаларындағы спиндік қозулардың параметрлері

Рет саны	Қорытпа	$V_1(\text{meV}\cdot\text{Å})$	$T_N(^{\circ}\text{K})$	$T_{\text{ИЗ}}(^{\circ}\text{K})$	$E_g(\text{meV})$	$V_{\parallel}(\text{meV}\cdot\text{Å})$
1	Mn-25% Cu (жұмсартылған)	180 20	440	300	4 1	200±20
2	Mn-25% Cu (жұмсартылған)	-	440	100	8 2	250±30
3	Mn-25% Cu (шыңдалған)	-	310	100	3 2	140±30
4	Mn-18% Cu (шыңдалған)	-	400	300	3	150±20
5	Mn-10Fe-3Cu	-	465	300	8 1	200±20

Кестеге сәйкес қорытпаны күйдіру E_g мәнінің де және V мәнінің де көтерілуіне алып соқтырады. Шыңдалған күйіндегі Mn-18% Cu қорытпасы жағдайында біз E_g мен V -нің айтарлықтай жоғары емес мәндері, мүмкін, бұл қорытпаны $T=300^{\circ}\text{K}$ температурасында (ол T_N мәніне жақын) өлшеген соң анықталды. Температураның E_g мен V -ға ықпалы 1.3 -кестедегі 2 және 3 жағдайларды салыстырғанда байқалуында, ал олар өзара тек өлшеу температурасымен ғана ерекшеленеді. E_g мәні кез-келген жағдайда, антиферромагниттік жоғарғы емес торлардың магниттелгендігінің температуралық байланысын қайталап, температура көтерілген сайын бірден төмендетілгені анық [47].

Біздің пайымдауымыз бойынша, тетрагоналдық Mn-10%Fe-3%Cu қорытпасындағы $(1-c/a)\approx 0,035$ $E_g=8\pm 1$ meV және $V_{\parallel}=V_1=200\pm 20$ meV·Å мәндері, құрамында Fe>30% бар құбылмайтын кубтық Mn-Fe қорытпалары үшін алынған мәндеріне әлдеқайда жақын екендігі анық болып тұр. Яғни, Mn-Fe қорытпалары бойынша [52,53] әдеби деректерден және 3-кестесінде (мәліметтер бөлме температурасында анықталған) көрсетілген Mn-Ni қорытпасынан [48] білінуде. Құрамында 30%<Fe<80% бар Mn-Fe қорытпаларындағы спиндік қозулар, артулар жылдамдығында анизотропияның бар еместігі осы жүйеде, көрсетілген концентрациялық аумақта коллинеарлық емес магниттік құрылымның (MSDW күйінің) жоқ емес екендігі туралы қорытынды жасаудың негізі болып табылады [49]. Сонымен априори, γ -Mn және γ -Fe негізіндегі коллинеарлық ретті түрінде ГЦК қорытпаларында спиндік қозулардың жылдамдық анизотропиясы әлдеқайда үлкен болады деп бекітті. Біздің зерттеулеріміз γ -Mn негізіндегі

өзгеретін қорытпаларда спиндік қозулар, артулар жылдамдығының анизотропиясы бар емес екендігі жөніндегі мұндай пікірді құптамады.

1.3.1-кесте. Mn-Fe қорытпасындағы спиндік қозулар параметрлері

Рет саны	Қорытпа	$T_N(^{\circ}\text{K})$	$E_q(\text{meV})$	$V_{\parallel} = V_{\perp}$ (meV·Å)
1	Mn-70%Fe	412	$6,5 \pm 0,5$	100 ± 30
2	Mn-54%Fe	478	$7,3 \pm 0,5$	210 ± 30
3	Mn-47%Fe	465	$7 \pm 0,5$	250 ± 30
4	Mn-28,5%Fe-5%Cu	452	$6,5 \pm 0,5$	230 ± 30
5	Mn-27%Ni	470	$3 \pm 0,3$	201 ± 30

Коллинеарлық антиферромагниттік γ -Mn қорытпаларында спиндік қозулар, артулар жылдамдығының анизотропиясы бар емес екендігі туралы фактісі [44-50] жұмысында да келтіріледі. Бұл жағдай, Mn-Fe жүйесінде коллинеарлық емес магниттік құрамы бар қорытпалар аумағының болатындығы дәлелсіз екендігі [51] жұмысында авторлардың келтірген шешімдеріне сендіруге мүмкіндік береді. Концентрацияның аралық аясында Mn-Fe жүйесіндегі қорытпаларының магниттік құрылымының сипаты туралы сұрақ қазіргі уақытта өзекті.

Әдеби деректер жиынтықтары магниттік қозулар, артулар спектріндегі энергетикалық саңылаулар туралы сұрақты да қарастыруға мүмкіндік береді. γ -Mn негізіндегі қорытпаларындағы спиндік қозулар, артулар спектрінің теориялық есептерінде [38-39-52] саңылау болмайтындығын айта кетейік. Спиндік қозулардың, артулардың жалпы теориясына [53] сәйкес саңылаулар күшті анизотропия туралы сипаттайды, ал саңылау мәнінің өзі антиферромагнетизм векторының бөлінген бағытындағы тұрақтылық шамасы екендігі анық. 2 және 3 кестедегі мәліметтерге сәйкес, γ -Mn қорытпаларының жағдайында анизотропия айтарлықтай елеулі болып саналады, салыстыру үшін айтатын болсақ, онда классикалық ұжымдастырылған антиферромагнетик болып табылатын хромда E_q мәні нөлге жуықтайды [54].

Бұл анизотропия магниттік өтуге серіктес болатын тордың кооперациялық бұрмалануымен байланысқаны жөніндегі пайым, Mn-Fe қорытпалар жағдайына қарама-қарсы келетіні дәл, яғни олардың негізінде келтірілген мысалда көрініп тұрғандай, кооперациялық бұрмалануы жоқ қорытпаларда да айтарлықтай саңылауы бар. Осы анизотропияны күшті диполь-дипольдік өзара әрекеттесумен, немесе алмасулық өзара әрекеттесу анизотропиясымен байланыстыруға болатындығы анық. Бірақ, бірінші жағдайда, моменттің көлденең поляризациясы байқалауы қажет болатын, сонымен қатар I кластағы γ -Mn қорытпаларында көлденең поляризациясы іске асырылады. Өту өзара әрекеттесулердің күшті анизотропиясы [50]

жұмысында қарастырылған, мұнда γ -Mn негізіндегі қорытпалар жағдайында спиндік қозулар спектрінде саңылауға алып бармайтындығы көрсетілген.

Бұл нәрсе назар аудартуда, эксперименттік мәліметтерге сәйкес (1.3 және 1.3.1-кестелері) мыс пен никелі бар γ -Mn қорытпалар жағдайында спиндік қозулар, артулар спектріндегі саңылау легирлеуші қоспаның мөлшеріне аса қатты байланысты болып, яғни ол көбейген сайын бірден төмендейді. Mn-Fe қорытпалар жағдайында саңылаудың мәні темірдің мөлшеріне байланыссыз. Айтып келтірілгендей, құрылымында бесеуден көп t_{2g} электрондары бар никель мен мыс ГЦК күйінің тұрақтандырушы-элементі саналады және олардың қосылуы қорытпаның байланыстырушы t_{2g} күйін түзуші қабілеттігінің бірден төмендеуіне апарып соғады. Сонымен, $n_{t_{2g}} \approx 4,7$ эл/атом ие темір қорытпаның байланыстырушы күйдің өтуіне ұмтылысын төмендетпейді, бірақ оның айтарлықтай жоғарғы мөлшерінде түзілетін байланыстырушы күйлерінің түрін алмастырады. Шешімінде, спиндік қозулар, артулар спектрінде саңылаудың пайда болуы, кооперациялық реттелудің бар не жоқ екендігіне қарамастан, γ -Mn қорытпаларында байланыстырушы күйлерінің болуымен байланысы үлкен.

Атомның байланыстырушы күйінің түзілуі, ион құрылымындағы кубтық кристалл құрамындағы өрісімен ыдыраған t_{2g} -электрондар энергиясы деңгейінің азғындауын, қозуынан жартылай алынуы қажет, яғни азғындауды алу байланыстырушы күйдің алыс реттелудің болу шартымен емес, ең жақын ортасымен түйінделеді. Азғындаған деңгейлердің ыдырауы спин-орбитальдық өзара күшті әрекеттесуге, әсерлесуге алып келеді, ол ұзындығы бойындағы поляризациясы моменті бар γ -Mn қорытпаларының спиндік қозуларындағы спектрінде үлкен саңылауды тудырады. Анизотропияның берілген механизмі түрлі γ -Mn қорытпаларындағы оның айрықша белгілерін негізгі заңдылықтарын түсіндіруге мүмкіндік береді. Бұл MnF_2 қосылысында байқалатын жағдайға ұқсас болады [55], мұнда спиндік қозулар спектрінде $q=0$ шартында энергетикалық саңылау пайда болып, $V_{||}$ және V_1 жылдамдықтар айырмасы \bar{q} мәнінің кішкене аумағында көп емес. MnF_2 жағдайында анизотропия және онымен байланысты саңылау спиндік қозулар, артулар спектрінде күшті спин-орбитальдық өзара әрекеттесуге байланысты екендігін анық.

Сонымен қатар жергіліктелген MnF_2 антиферромагнетигінде анықталатын спиндік қозулар, артулар жылдамдығының мәні, γ -Mn қорытпасындағы жағдаймен салыстырғанда шамамен 1 тәртіпке төмен болады. Екінші жағынан, моменті жалпы ұжымдастырылған хром-металлдағы оның мәні, γ -Mn қорытпасындағымен салыстырғанда, яғни бір тәртіпке жоғары. Заңдылық, γ -Mn негізіндегі зерттелінетін қорытпаларындағы магниттік моменттің «квазижергіліктелген» сипаты туралы, жоғарыда жасалған, қорытындылармен, шешімдерімен айқындалады.

2. ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕМЕСІ

Бұл жұмыста сипаттаудың әртүрлі әдістері қолданылды. Негізгі әдістер дифференциалды сканерлеу калориметриясы (DSC) және микроқұрылымдық сипаттама. Қосылыстардың құрамы мен күйі рентгендік дифракция (XRD) және энергия дисперсиясының рентгендік микроанализі (EDX) (немесе энергия дисперсиясының спектрометриясы (EDS) арқылы сипатталды. Үлгілерді дайындау және пайдалану шарттары параллель салыстыру үшін мүмкіндігінше стандартталған. Бұл әдістер астық мөлшерінің, допинг элементтерінің және оқытудың әсерін сапалы және сандық зерттеу үшін қолданылады. Осы әдістердің әрқайсысының қысқаша сипаттамасы келесі бөлімдерде келтірілген.

2.1 Есте сақтау эффектісі бар қорытпаларды алу

Екі жақты пішіннің есте сақтау (TWSME) әсері ажырамас қасиет емес екенін және ЕСЭ жаттығуы үшін арнайы термомеханикалық өңдеуді қажет ететінін ескерген жөн. Осы уақытқа дейін жүздеген жұмыстар жарық көрді және 20-дан астам түрлі оқыту әдістері жасалды, олар әдетте аустенитте бағдарланған ішкі кернеулерді құру және салқындату кезінде мартенситтің таңдаулы нұсқаларын индукциялау үшін температураның, кернеудің және деформацияның өзгеруін біріктіретін қайталанатын циклдарды қамтиды. Олар диффузиясыз процестер болып табылады[56].

Күшті жүктемені және дислокацияны жинақтауды қолдана отырып, оқытудың кейбір әдістері бар, бірақ ядро көзі болып табылатын дислокациядан басқа, шектеулі қартаюды сөндіру, лазерлік немесе иондық сәулелену сияқты басқа да әдістер бар. Олардың ішіндегі ең көп тарағаны-тұрақты шектеу жағдайында қорытпаның қартаюы. Әсер жүйеден жүйеге өту бойынша өзгешеленеді және мартенситтің деформациядан өзгермеуіне немесе қартаю кезінде ыдырау процесіне әкелуі мүмкін, тиісті деформация өрістерінде бағытталған екінші фазалардың негізін қалайды.

Бұл ядролардың болуы кернеу/деформация өрістеріне әкеледі, кернеусіз жылу циклінде өздігінен үйлеспейтін нұсқалардың өсуіне әкеледі. Келесі бөлімдерінде сипатталған (TWSME) оқытудың келесі әдістері жиі қолданылады [57]. M_f -тен төмен шамадан тыс деформациядан кейінгі жылу циклы.

Қорытпа M_f -ден төмен салқындатылады және шынайы пластикалық деформацияны алу үшін оның сыни мәнінен асатын деформацияға қатты бүгіледі (деформацияланады) және дислокация пайда болады, бұл өз кезегінде кернеудің тән өрісін тудырады. Содан кейін үлгі түсіріледі және бастапқы фазаға (аустенит) қайта қызған кезде ЕСЭ мартенситтің шамадан тыс деформациясына байланысты деформацияланған пішінін толығымен қалпына келтірмейді.

Қорытпа бұл процесстен бірнеше рет өтеді. Циклдар саны өскен сайын мартенсит нұсқаларын қайта бағыттау оңайырақ болады. Бірнеше циклден кейін, егер ЕСЭ мартенсит күйіне қайта салқындаса, қорытпа өздігінен қалыптан тыс күйге оралады. Екі жақты есте сақтау әсері үшін кейбір тұрақты пластикалық деформация қажет және қорытпаны жылыту немесе салқындату кезінде толық қалпына келтіру болмайды. Осыған байланысты пішінін қалпына келтіру толығымен болмайды деп айтуға болады [58].

2.4.5.2. A_f - – тен жоғары механикалық цикл-жалған серпімді цикл

Бұл әдіс бастапқы фазаны (аустенитті) A_f температурасынан жоғары, бірақ жалған серпімді (немесе ультра серпімді) мінез-құлық күтілетін M_d температурасынан төмен жүктеу және түсіру арқылы мартенсит кернеуінің бірнеше индукциясынан тұрады. Бұл цикл қорытпадағы дислокацияның қалдықтарын жинайды, ал жаттығудан кейін мартенсит нұсқалары қолданылатын кернеу нәтижесінде басым нұсқаны таңдап, қайта бағытталады [59].

Деформациясы төмен термоциклдену M_f -пішінді жадымен циклдену

Бұл процедура екі жақты мінез-құлық басталғанға дейін форманың жад циклдерін бірнеше рет орындаудан тұрады. Әдеттегі бірінші пішінді жад циклі компонентті M_f -тен төмен температураға дейін салқындатудан, қорытпаның есте сақтау эффектісі деформация шегінен төмен деңгейге дейін деформациядан, содан кейін бастапқы деформацияланбаған пішінді жоғары температурада қалпына келтіру үшін жүктемені еркін қыздырудан тұрады.

Осындай циклдердің бірқатарын орындағаннан кейін (10-15 санында) компонент салқындату кезінде пішінін өздігінен өзгерте бастайды, оқу циклдары кезінде компонент біртіндеп деформацияланған бағытта қозғалады. Салқындату кезінде қалыптың өздігінен өзгеру мөлшері қалыптың жадының деформациясынан туындаған мөлшерден едәуір аз болады. Қалыптың өздігінен өзгеруі, әдетте, жаттығу кернеуінің 1/5-тен 1/4-ке дейін.

Жоғары A_f деформациясы бар жылу циклы-ЕСЭ/ РЕ біріктірілген циклы

Компонент алдымен бастапқы фаза күйінде деформацияланады (аустенит), содан кейін қуатталған мартенситтің белгілі бір мөлшерін тудырады, содан кейін компоненттегі индукцияланған деформацияны ұстап, M_f ден төмен температураға дейін салқындатылады, содан кейін бастапқы деформацияланбаған пішінді қалпына келтіру үшін қызады. Бұл процедура бірнеше рет қайталанған кезде, TWSME әрекеті кейіннен қыздыру және салқындату арқылы алынады. TWSME режимінде орындау үшін ЕСЭ оқытудың бұл нақты әдісі алдыңғы бөлімдерде сипатталғанға қарағанда жиі қолданылады.

Тұрақты кернеу / деформация циклі бар жылу циклы

Бұл қазіргі уақытта ең көп қолданылатын оқыту әдісі. Бұл әдіспен үлгі тұрақты кернеу немесе деформация кезінде M_f -ден төмен деформацияланады, осылайша кернеуге сезімтал мартенситті микроқұрылым жасайды. Содан кейін үлгі деформацияланған күйде қысылып, A_f -тен жоғары температураға дейін қызады. Үлгі, әдетте, M_f -тен төмен аймақтан A_f -тен жоғары аймаққа бірнеше рет ауысады (гистерезис циклін тұрақтандыру үшін $n > 10$), жаттығу процедурасын аяқтау үшін бастапқы деформацияланған түрінде шектеледі. Оқытудың бұл әдісі әсіресе тиімді және оны орындау оңай.

Екі жақты пішінін есте сақтау әсерін пайдалануға шектеулер

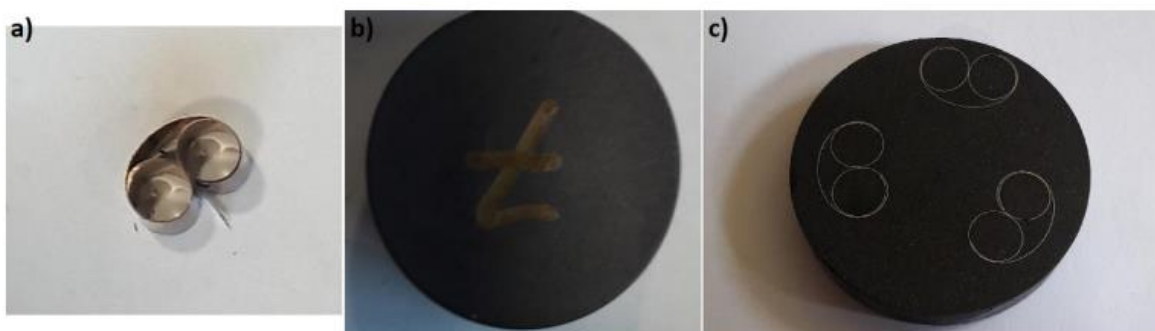
TWSME қолдану үшін төрт негізгі шектеулер болып табылады [60]:

1. Деформация шегі: қалпына келтіруге болатын қайтымды деформация мөлшерінің шегі бар. Әдетте бұл шамамен 2% құрайды.
2. Гистерезис: қыздыру және салқындату түрлендірулері арасында өзіндік температуралық гистерезис бар.
3. Салқындату кезіндегі трансформацияның төмен күштері: бұл ЕСЭ көмегімен салқындатуға қарағанда жылуды әлдеқайда жақсы басуға болатындығын білдіреді.
4. Температураның жоғарғы шегі: егер жаттығу кезінде тым жоғары температура қолданылса, онда күйдіру салдарынан жад жоғалуы мүмкін.

2.2 Электромикроскопиялық зерттеу әдістері

Сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) электрондардың үлгінің бетімен (вакуумда) өзара әрекеттесуіне негізделген. Электрондық пучка электронды зеңбіректе жасалады және жоғары кернеумен жеделдетіледі. Беткі кескін пайдаланылатын детектор негізінде жасалады. Екінші электрондар қолданылады (SE; ең көп таралған әдіс) және кері шашыраңқы электрондар (BSE; материалдың микроқұрылымы туралы көбірек ақпарат береді). Сондай-ақ, энергия дисперсиясының спектроскопиясын (ЭМӨ) қолдана отырып, 20 материалдың құрамын талдауға арналған арнайы детекторлар бар, мысалы кристалдың құрылымы және оның бағыты - электрондардың кері шашырау дифракциясы (EBSD).

Бұл зерттеу жұмыстарында микроқұрылымды және элементтік құрамды зерттеу үшін ЭЦҚ-мен жабдықталған СЭМ қолданылды. Назарға ала отырып, диффузия, маңызды ақпаратты алуға құрамы туралы шекарасына жақын бөлімнің фольга және элементтерін бөлу. Ол үшін үлгілердің көлденең кималары дайындалды және зерттелді. Үлгілер АГН университетінің машина жасау және өнеркәсіптік информатика факультетінде дайындалды. Фольга бөліктері 6 мм бекітетін қысқыштардың арасына орналастырылды (Струерлер, суретті қараңыз. 2. 2 А) және графит шайырына салынған (КЕМ 70 Pulver, АТМ GMBH, суретті қараңыз. 2.2.1).



2.2.-Сурет- А) бекіткіш қысқыш арасындағы үлгі, б) бекіткіш қысқышы бар шайыр ұстағыш және ішіндегі үлгі және В) тегістеу және жылтырату процесінен кейін үлгілердің көлденең қималары бар шайыр ұстағыш.

24 сағат кептіруден кейін шайыр ұстағыш кесу және тегістеу процесіне дайын. 200-ден бастап 3000-ға дейін тегістеуіш түйіршіктері бар ұстағышта жылтырату процесіне дайын: алдымен алюминий оксиді және соңында кремний оксиді. Процестің соңында этанолмен жуу және кептіру арқылы бетінен қажетсіз кірді кетіру керек (сурет. 2. 3 в)) [61].



Parameter name:	Value:
Acceleration voltage [kV]:	0.2 – 30
Magnification:	Over 500 000×
BSE:	+
EDS:	+
EBSA:	+
WDS:	+

2.2.1-Сурет- сол жақта Fei Nova NanoSEM 450 сканерлеуі (AGH ғылым және технологиялар университетінің машина жасау және өнеркәсіптік информатика факультетінде) және оң жақтағы сипаттамалар кестесі. Алынды [61].

Бұл зерттеу электронды сканерлеудің екі түрін (SEM) қолданды: Fei Nova NanoSEM 450 (машина жасау және өнеркәсіптік информатика, AGH Ғылым және технологиялар университеті) және JSM-7100F (JEOL Ltd., Техноплаза, Шибаура технологиялық институты) [61-63]. Олардың суреттері мен сипаттамалары суретте көрсетілген. 2.2.1 және сурет 2.2.2. Тиісінше олардың барлығы энергия дисперсиялық детекторлармен (ЭҚК) жабдықталған. Үлгінің бетін алдын-ала сипаттау үшін осы зерттеуде оптикалық микроскоп қолданылды. Өлшеу Opton Axiorplan аппаратында AGH ғылым және техника

университетінің геология, геофизика және қоршаған ортаны қорғау факультетінің микроанализ зертханасында жүргізілді.



Parameter name:	Value:
Acceleration voltage [kV]:	0.2 - 30
Magnification:	x10 - 1000000
BSE:	+
EDS:	+
EBSD:	+
WDS:	-

2.2.2- Сурет-: сурет: сол жақта JSM-7100f (JEOL Ltd., Техноплаза, Шубаура технологиялық институты) және оң жақтағы сипаттамалар кестесі. [62].

2.3 Рентгенографиялық зерттеу әдістері

Рентгендік дифракция (XRD) бөлме температурасында термомеханикалық өңдеуден бұрын және одан кейін піті негізіндегі таспалардың атомдық құрылымын және заманауи кристалды фазаларын анықтау және талдау үшін қолданылды. Дифрактометр Siemens D500 геометрия брагга-Брентано (-2) с фильтрлік CuK радиация қолданылды. Рентген түтігінің кернеуі 40 кВ деңгейінде, ал ток толқын ұзындығы 0,1542 нм болатын 25 мА деңгейінде орнатылды. 20 және 120 (2) арасындағы бұрыштар әр 1,2 с сайын 0,02 (2) қадаммен сканерленді, өйткені мақсат белгілі бір термомеханикалық жағдайлардың рентген спектрлерін өлшеу болғандықтан, бұл зерттеулер үшін үлгілерді ұсақтауға болмайды.

Екінші жағынан, таспалардың бөліктері рентгендік зерттеулерді дұрыс жүргізу үшін тым аз болды. Демек, әрқайсысының ұзындығы шамамен 15 мм болатын бір таспаның бірнеше жолақтары тығыз тураланған және жалпақ шыны субстратқа орналастырылған, суретте көрсетілгендей доңғалақ немесе бос жағы жоғары қараған[11-61].

Қос дифракцияның пайда болуына жол бермеу үшін таспалар ұстағыштың жиегіне мұқият тураланды. Фон ізінің пішінін анықтау үшін әйнек пен пастаны қолданатын сілтеме талданды. Кристаллит мөлшерінің төмендеуі Брэгг шағылыстарының кеңеюімен байланысты. Талдауда өте жұқа таспаларды қолдану үшін шашырау үшін қол жетімді атомдардың болмауына байланысты көру бұрышы аз болуы керек.

Кішкентай көру бұрыштары үлгіні XRD жүйесі үшін қалың етеді. Сонымен қатар, санау уақыты үлкен болуы керек. Сонымен қатар, дифракцияның төмен қарқындылығына байланысты жұқа қабықшалар, әдетте, сусымалы материалдардан айырмашылығы, үлкен аймақта орташа мәліметтерді жинауды қажет етеді[64]. Әр құрылым үшін кристалдылық пайызын сапалы бағалауды шындықтың қарқындылығы бойынша алуға болады. Үлкен шындыр жоғары кристалдылықты көрсетеді. Салыстыру үшін қарқындылық негізгі

шыңға қатысты масштабталған кезде салыстырмалы қарқындылықты қолдану керек.

Аморфты пленка айқын шыңдардың жоқтығын көрсетеді, ал поликристалды пленкалар бірнеше шыңдарды құра алады. Үлгінің кристалды құрылымына немесе бағытына байланысты дифракцияның белгілі бір бұрыштары неғұрлым қарқынды сигнал береді. Алынған шыңдардың орналасуы мен салыстырмалы қарқындылығы материалдың кристалды құрылымы туралы егжей-тегжейлі ақпарат алу үшін индекстелуі мүмкін.

Алайда, дифракциялық шыңдарды индекстеу тіпті біртекті таспалар үшін де қиын болуы мүмкін және бірнеше факторлар шыңдардың орналасуын 2-ге қатысты өзгерте алады. Оларға көру бұрыштары, рентген түрі және ішкі кернеулер сияқты факторлар жатады. Таспалардағы кез-келген қалдық кернеу кристалды құрылымды бұрмалап, шыңдардың жылжуын тудыруы мүмкін [64-65].

Кристалды фазалар рентгендік шыңдар мен қарқындылықтарды халықаралық дифракциялық деректер орталығының мәліметтер базасының файлдарында көрсетілгендермен салыстыру арқылы анықталды.

Дифракциялық мәліметтер базасының файлдары мен талдау бағдарламалық жасақтамасы барлық қорытпалар үшін қол жетімді болмады; сондықтан өлшенген спектрлер жарияланған графиктерде немесе әдебиетте көрсетілген тиісті рентген спектрлерімен салыстыру арқылы индекстелді. Шыңдардың қарқындылығы бойынша алынған. Үлкен шыңдар жоғары кристалдылықты көрсетеді. Салыстыру үшін қарқындылық негізгі шыңға қатысты масштабталған кезде салыстырмалы қарқындылықты қолдану керек. Аморфты пленка айқын шыңдардың жоқтығын көрсетеді, ал поликристалды пленкалар бірнеше шыңдарды құра алады.

Үлгінің кристалды құрылымына немесе бағытына байланысты дифракцияның белгілі бір бұрыштары неғұрлым қарқынды сигнал береді. Алынған шыңдардың орналасуы мен салыстырмалы қарқындылығы материалдың кристалды құрылымы туралы егжей-тегжейлі ақпарат алу үшін индекстелуі мүмкін. Алайда, дифракциялық шыңдарды индекстеу тіпті біртекті таспалар үшін де қиын болуы мүмкін және бірнеше факторлар шыңдардың орналасуын 2-ге қатысты өзгерте алады. Оларға көру бұрыштары, рентген түрі және ішкі кернеулер сияқты факторлар жатады.

Таспалардағы кез-келген қалдық кернеу кристалды құрылымды бұрмалап, шыңдардың жылжуын тудыруы мүмкін [66]. Кристалды фазалар рентгендік шыңдар мен қарқындылықтарды халықаралық дифракциялық деректер орталығының мәліметтер базасының файлдарында көрсетілгендермен салыстыру арқылы анықталды. Дифракциялық мәліметтер базасының файлдары мен талдау бағдарламалық жасақтамасы барлық қорытпалар үшін қол жетімді болмады; сондықтан өлшенген спектрлер жарияланған графиктерде немесе әдебиетте көрсетілген тиісті рентген спектрлерімен салыстыру арқылы индекстелді.

Кристалл құрылымы және фазалардың мазмұны үлгілердегі кристаллографиялық құрылым және фазалардың мазмұны туралы негізгі ақпаратты рентгендік құрылымдық өлшеулер және олардың деректерін өңдеуге арналған бағдарламалық қамтамасыз ету арқылы алуға болады. Екі рентген машинасы қолданылды: smartLAB, Rigaku корпорациясы (Техноплаза, Шibaура технологиялық институты) және Siemens/Bruker D5000 – суретті қараңыз. 2. 3 және сурет. 2.3.1 тиісінше суреттер мен сипаттамалар үшін.



2.3.-Сурет- Рентгендік зерттеулер үшін шыны параққа бекітілген балқытылған таспа.



Parameter name:	Value:
Anode:	Cu
Voltage [kV]:	20 - 60
Current [mA]:	2 - 60
Step [°]:	0.0001
2Theta max [°]:	4 - 158
Measurement accuracy 2Theta [°]:	0 ± 0.005
Heating stage:	-

2.3.1-Сурет-: сурет: сол жақта smartLAB, Rigaku Corporation (Technoplaza, Shibaуra) [156] және кесте сипаттамалары оң жақта.

Поликристалды үлгілердегі рентген сәулелерінің дифракциясы Брэгг-Брентано геометриясында жүргізілді және Брэгг теңдеуіне негізделді (2.3.2 суретті қараңыз). Рентген көзі шығаратын рентген сәулелері (әдетте си анодымен) үлгіден шашырайды (материалға байланысты ену

тереңдігімен). Анықтау бұрыштардың таңдалған диапазонында және бұрыштық қадаммен (үлгінің айналасындағы шеңберде) жасалады.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$



Parameter name:	Value:
Anode:	Cu
Voltage [kV]:	20-55
Current [mA]:	20-60
Step [°]:	0.01
2Theta max [°]:	1 - 160
Heating/Cooling stage:	+
Temperature range [K]:	2- 500
Container:	zero background /amorphous

2.3.2-Сурет- сол жақта Siemens d5000 (SSPD, AGH) және оң жақтағы сипаттамалар кестесі[67].

Мұндағы: d - жазықтықаралық қашықтық, θ - шашырау бұрышы, n - оң бүтін сан және λ - сәуленің толқын ұзындығы. Үлгінің кристаллографиялық құрылымына байланысты рентгенограммада шыңдар тиісті бұрыштарда пайда болуы мүмкін[68]. Аморфты материалдар үшін төмен бұрышты дифракциялық соққылар пайда болады. Алынған суреттен, мысалы, материалдың кристалды құрылымын атомдардың орналасуымен, фазалардың құрамымен, кристалдардың өлшемімен, ішкі деформацияларымен анықтауға және олардың үлгілері арасындағы айырмашылықтарды салыстыруға болады.

Бұл зерттеуде x' Expert High Score Plus (PANalitical) рентгендік үлгіні талдау үшін қолданылды. Ол көптеген деректерді өңдеу мүмкіндіктері бар қарапайым пайдаланушы интерфейсін ұсынады. Ритвельдтің нақтылауын талдау (бағдарламалық жасақтамаға енгізілген) көптеген қосымшалар үшін қуатты құрал болып табылады. Ол кристалл құрылымының белгіленген моделіне негізделген теориялық қисықты модельдейді және оны үлгіні өлшеу деректерімен салыстырады[14-25-68].

Шыңдардың орналасуы тордың параметрлеріне және кеңістіктік топқа байланысты. Қарқындылық нақты кристалды құрылымға да тән. Рентгендік сіңіру спектроскопиясы (XAS) жеке элементтердің жергілікті құрылымы, химиялық жағдайы және біртекті ортасы туралы ақпарат береді. Шеткі құрылымға (XANES) және кеңейтілген жұқа рентгендік сіңіру құрылымына (EXAFS) жақын рентген сәулелерінің сіңуін өлшеу super XAS сәулесіндегі швейцариялық жарық синхротронында (SLS) жүргізілді. Олар ішінара флуоресценция режимінде (PFY) орындалды. Сапалы талдау Athena software (Деметер, Брюс Равель) үлгілері арасында жүргізілді. XANES сіңіретін атом туралы ақпарат береді, мысалы химиялық орта, тотығу күйлері (сіңіру жиектерінің ығысу энергиясы) және оның химиялық байланыстары.

Бұл қарапайым теорияның болмауына байланысты күрделі және талап етілетін әдіс. EXAFS талдауы жеке элементтердің жақын және көрші қабықтары туралы құрылымдық ақпарат береді. Мысалы, осы қабықтардағы атомдардың жұтылатын атомнан қашықтығын анықтауға болады [69].

2.4 Оптикалық микроскопия зерттеу әдістері

Шағылысқан жарық микроскопиясын қолдана отырып, бөлшектерді жақсы шешудің негізгі талапты-үлгілерді дәл дайындау. Пайдаланылған жарық микроскопы 50-ден 2000-ға дейін үлкейтілген Reichert Univar типі болды, ол кескіндерді одан әрі өңдеуге арналған CCD түсті бейнекамерамен жабдықталған. Металлографиялық зерттеуге арналған үлгілер балқытылған доғалы құймалардан, шашыратылған дискілерден және балқытылған таспалардың бойлық көлденең қималарынан кесілді. Барлық орнатылған ОМ үлгілері SiC түйіршікті қағазға 4000 тордың соңғы өлшеміне дейін механикалық түрде жылтыратылған және 3 жылтыратылған м. 1 глинозем ұнтағы M және Op-S суспензиясы сериялы.

Үлгілер алдымен HF:HNO₃:H₂O = 1:4:5 бар қорытпаларының әдеттегі ерітіндісінде қарапайым және сұрту арқылы жасалған, содан кейін 120 мл H₂O, 15 мл HCl, 15 г Na₂S₂O₅, 10 г K₂S₂O₅, 2 г nh₄hf₂ (сурет. 1b) және 100 мл H₂O, 25 мл C₂H₆O, 2 г NH₄NF₂ (ғасыр реагентінің модификациясы). Содан кейін үлгілер интерференциялық контрастты қолдана отырып, оптикалық микроскопия әдісімен зерттелді. Маринадтау уақыты 2-ден 15 секундқа дейін болды[69].

Есте сақтау қабілеті бар көптеген қорытпаларда мартенсит табақшасының пішіні оптикалық микроскоп арқылы көрінеді. Алайда, Mn-Cu – Fe-Mn оптикалық микроскоппен оңай зерттелмейтін жұқа тақтайшаларды көрсетеді, әсіресе тез қатаю әдістерінен кейін. Сондықтан піті үлгілерін мұқият дайындау өте маңызды, өйткені қалыпты тегістеу және жылтырату кейде мартенситтік микроқұрылымды бұзуы мүмкін. Өте мұқият жылтырату мен маринадтаудан кейін ғана шынайы микроқұрылымды анықтауға болады толқын ұзындығы дисперсиялық спектрометрмен (WDS) жабдықталған СЭМ қолданылды[70]. Тез қатайған материалдар кристаллографиялық түйіршікті құрылымдар мен материалдардағы бөлшектердің мөлшерін бейнелеу үшін әртүрлі режимдермен бейнеленді: фазалық контрастты беретін қайталама электрондардың (SE) және кері шашыраған электрондардың (BSE) суреттері. Талдау барысында үдеу кернеуі 30 кВ болды.

SEM үлгілері өткізгіш қосылыста орнатылды, ал көлденең қималар әдеттегі металлографиялық процедуралармен дайындалған жылтыратылған және тегістелген үлгілерге жүргізілді. СЭМ үшін үлгілерді дайындау үшін ОМ сынамаларын дайындаудың бірдей рецепті және уландырғыш ерітіндісі қолданылады; алайда, кейде олар матрицаның микроқұрылымымен араластырмай-ақ, тек екінші фазалық бөлшектерді зерттеу үшін уланбаған. СЭМ техникалық сипаттамалары 3-2-кестеде келтірілген

2.4-кесте- сканерлейтін электронды микроскоптың техникалық сипаттамалары.

Жіп түрі	LaB6 және вольфрам
Рұқсат	2 нм с LaB6, 3 нм с W
үдеу кернеуі	макс. 30 кВ
Ұлғайту	5-тен 100 000 дейін
Детектор	SE және 4 QBSD
Экранның ажыратымдылығы	максималды 3072 × 2304 пиксель

2.5 Үлгілерді дайындау

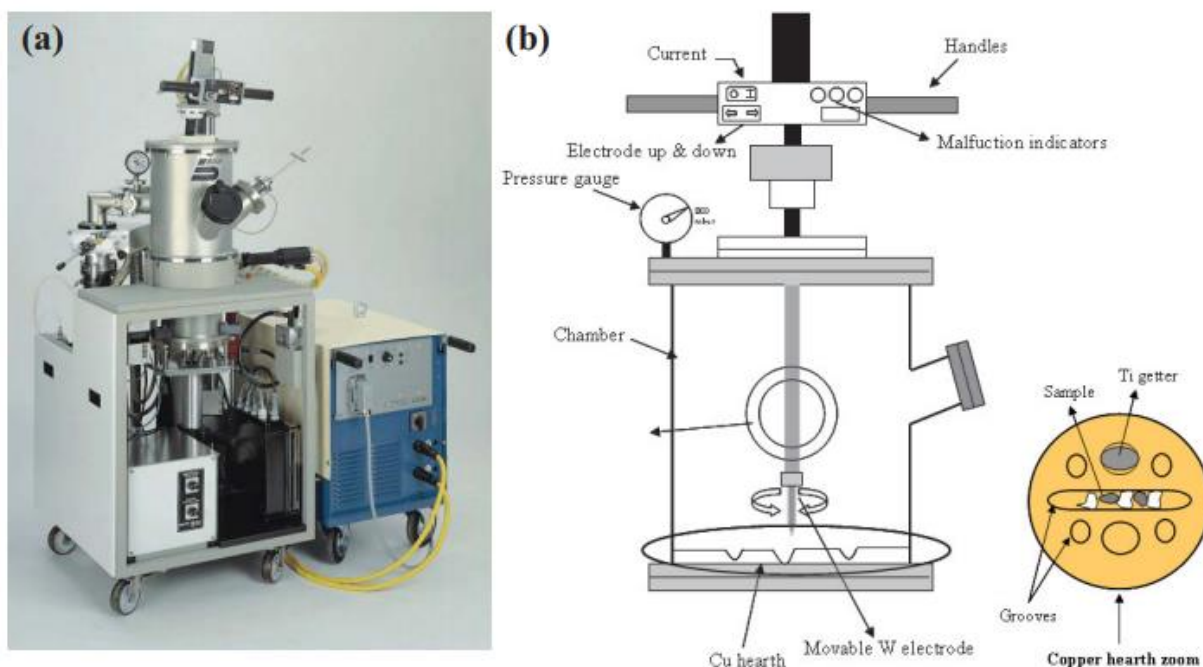
Зерттеуге үлгілерді дайындау процесі, кристалдық құрылым (рентген сәулелерінің дифракциясы, шеткі құрылымға жақын рентген сәулелерінің сіңуі және кеңейтілген жұқа рентген сіңіру құрылымы) және төмен және бөлме температурасындағы магниттік қасиеттер (Мессбауэр спектроскопиясы, конверсиялық электронды Мессбауэр спектроскопиясы және тербелмелі үлгілердің магнитометриясы) кіреді[41-70]. Сондай-ақ, нөлдік өрісте 2 К-ден 350-К-ге дейінгі температура диапазонында және қолданылатын магнит өрісі 90 КЭ-ге дейін нақты жылу сыйымдылығы өлшенді. Пайдаланылған әдістердің қысқаша шолуын алдыңғы тарауда табуға болады.

Балқыманы сығу және спреймен салқындату үшін қолданылатын пішінді жад қорытпалары элементтерден Эдмунд Булердің АМ типті доғалы балқытқышымен, шамамен 200 г дейін қуатты балқыту генераторларымен алынды. 3-1. Құрылғы сумен салқындатылған мыс пластинадан тұрады, оның құрамында бірнеше ойықтары бар, суды салқындату камерасы, ті гетері және W электрод, ол қысымды өтеу механизмі арқылы салыстырмалы түрде еркін жүре алады. 20 В тұрақты ток кернеуі Си тірек тақтасы (Оң полюс) мен W электродының (теріс полюс) арасында беріледі, нәтижесінде ток (400 А дейін) және доға пайда болады.

Бұл плазмалық разрядтағы температураға шамамен 3500 °С дейін жетуге мүмкіндік береді [71]. Алайда жоғары температура булануға әкелуі мүмкін. Fe-50,3 Mn, Cu-50,3 Mn-5cu және Fe-50,3 Mn-25cu (ат. массасы бойынша 7 г құймалар He (200 мбар) статикалық инертті атмосферада доғалық балқыту арқылы алынды. Ni ацетонмен және этанолмен жуар алдында 5 минут ішінде HF:HNO₃:H₂O = 1:4:5 ерітіндісінде өңдеу арқылы ластануды азайту мүмкіндігімен кішкене кесектерге кесілген. Си сымының беті кейіннен SiC 2400 маркалы тегістеу қағазына тегістелді. Доғаны ұрмас бұрын, камера айналмалы және диффузиялық сорғылардың көмегімен 1 10⁻⁵ мбар-ға дейін сорылды. Содан кейін камера 200 мбар аргонның артық қысымымен үш рет жуылып, әр уақытта 1 10⁻⁵ мбар сорылды. Доғалық балқытудан бұрын ті гетері атмосферадан O₂ шығарып, үлгілерді балқыту кезінде тотығу

мүмкіндігін азайту үшін 800 мбар аргонның артық қысымымен ерітілді. Алынған барлық құймалар үш бөлікке бөлінді, айналды және доғалы балқыту машинасына ауыстырылды, олардың ұштары енді орналастырылды орталық және ұштардағы орталықтар[72]. Олар қайта балқытылды және процесс макро сегрегацияны азайту және құйылған құйманың біркелкілігін қамтамасыз ету үшін екі рет қайталанды (сурет. 3-2b). Үлгілер доғалық балқытуға дейін және одан кейін өлшенді, Егер салмақ жоғалту 0,2 мас-тан аз болса, олар тек сенімді үлгілер ретінде пайдаланылды. %.

"Тез қатаю" термині бұлыңғыр, бірақ өздігінен құбылыс 102 К/С-тан жоғары мәндерге дейін салқындату жылдамдығымен тез қатаю деп саналады. жылдам қатаю әдістері 40 жылға жуық уақытқа созылса да, пішінді жады бар қорытпаларды қолдану тек бір онжылдыққа қатысты. Дувез [73] салқындату жылдамдығы 106-дан 108 К/с-қа дейін жеткен Au-Si жүйесін сөндіру үшін тапаншамен сөндіру әдісін қолданды.



2.5-Сурет- AM типті доғалы балқытқыш; (а) аппараттың фотосуреті, (б) схемалық бейнесі.

Бұл процесте кішкентай сұйық глобула соққы толқыны арқылы кішкентай тамшыларға айналды, ал тамшылар жұқа фольга қалыптастыру үшін суық мыс субстратқа шашыратылды. Бұл үлгілер әр түрлі қалыңдығы 1 мкм-ден 50-мкм-ге дейін тұрақты емес пішінді болды. Кейбір жеке тамшылардың шеттері өте жұқа болды (~100 нм) және мөлдір электронды микроскопия үшін тікелей қолданылды. Мылтықты қатайтуды орнату схемасы суретте көрсетілген. Мылтықтың сөндіру жүйесі аз мөлшерде материалды ерітетін индукциялық катушкадан және балқуды кішкене тамшыларға бөліп, оларды салқындататын мыс жолағына итеретін жоғары қысымды инертті газдың соққы толқынынан тұрады.

Үлкен үлгілерді алу үшін поршеньдік anvиль техникасы немесе көбінесе спреймен қатайту әдісі жасалды. Бұл әдіс 2.5 суретте көрсетілген. Пьетроковский [72-73] поршень мен anvиль әдісін ойлап тапты, онда сұйық глобула тез қозғалатын поршень мен қозғалмайтын anvиль арасында қысылады. Оринг және Халдипур [73] поршень мен anvиль әдісін салқындатылған субстраттағы тамшыны доғалық балқыту және балғамен және тірек субстрат арасындағы фольгаға қатайту арқылы өзгертті, бұл жоғары балқу температурасы бар қорытпаларды өңдеу кезінде пайда болатын проблемаларды болдырмауға мүмкіндік берді.

Осылайша алынған пленкалар үлгінің көлеміне байланысты диаметрі шамамен 15-30 мм және қалыңдығы бірдей болды, бұл оларды тапанша әдісімен дайындалған пленкаларға қарағанда құрылымдық, электрлік және магниттік қасиеттерді өлшеуге ыңғайлы етті. Бұл әдіс әлі де негізгі қорытпаларды жасау үшін қолданылады, онда әр түрлі қосылыстардың көп мөлшері зерттеледі, өйткені ол аз ластануды енгізеді және аз материалды қажет етеді.

Үлгі мөлшерін ұлғайтудың келесі логикалық қадамы-сплаттардан ленталарға ауысу. Техникалық қосымшалар үшін металлдарды лента түрінде жасауға мүмкіндік беретін әдістер үлкен қызығушылық тудырады. Металл әйнектерге қолданылатын ең алғашқы үздіксіз процесті 1970 жылы Чен мен Миллер сипаттаған [74]. Бұл екі білікті немесе роликті сөндіру процесінде балқытылған металл тез айналатын роликтер арасындағы саңылауға орналастырылады. Кеңінен қолданылатын процесс-Strange және Pim [74-75] патенттеген әйгілі балқыманы айналдыру технологиясы, онда балқытылған ағын айналмалы доңғалақтың сыртынан құйылады.

Бұл процесс кристалды жіптерді жасау үшін жасалды, содан кейін металл шыны мен микрокристалды таспаларды үздіксіз өндіру үшін қабылданды [76]. Суретте көрсетілгендей. 3-3с, балқыманы иіру кезінде балқытылған материал жоғарғы газ қысымын қолдану арқылы айналмалы мыс доңғалаққа тигель шүмегі арқылы сығылады және ұзын жұқа таспа алынады. Қорытпа жоғары жиілікті индукциямен реактивті емес тигельді қоршап тұрған соленоидпен ериді. Сонымен қатар, дәстүрлі мыс қалыптарын құю арқылы тез қатайған көлемді үлгілерді шығаруға болады. Мыс барлық жерде керемет жылу өткізгіштікке және күміспен салыстырғанда арзан бағаға байланысты қолданылды.

3. Mn-Cu – Fe-Mn- ҚОРЫТПАЛАР ЖҮЙЕСІ ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ

Бұл тарауда мартенситтік трансформация кезінде қорытпаның есте сақтау эффектісін көрсететін Mn-Cu – Fe-Mn типті материалдарды зерттеу нәтижелері ұсынылған және талқыланды. Келесі бөлімдерде "қыздырылған" үлгілерге алынған және көміртегі аз қосылған нәтижелер көрсетіледі. Қорытпаның есте сақтау эффектісі сипаттамалары олардың құрамына байланысты айтарлықтай өзгеруі мүмкін екендігі белгілі. Mn-Cu – Fe-Mn жүйесінде элементтерді қосу арқылы қасиеттерді өзгертуге болады. Атап айтқанда, бастапқы фазаны көміртегі қосылған қатты ерітіндімен нығайту қорытпаның есте сақтау қабілетін жақсартады [77].

3.1 Mn-Cu – Fe-Mn - қорытпалары жүйесінің есте сақтау эффектісі

Au-Cd, Ni-Mn, Cu-Al, Cu-Zn, Mn-Cu, Fe-Mn сияқты әртүрлі жүйелердің қорытпаларындағы есте сақтау эффектісінің физикалық негізі-жылу-серпімді мартенситтік конверсия. Титан никелидіне негізделген қорытпалар қасиеттер кешені бойынша форманың (ЕСЭ) жадының әсерін көрсететін металл материалдарының арасында сөзсіз көшбасшы болып табылады: қалыпқа келтіру деңгейі, биоәйкестігі, коррозияға төзімділігі, механикалық қасиеттері [78].

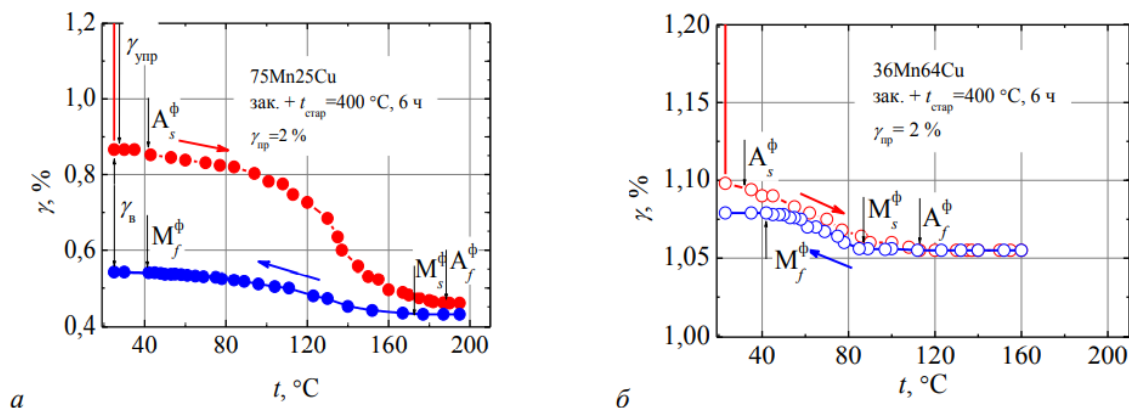
Алайда, бұл қорытпаларды өнеркәсіпте кеңінен қолданудың күрделілігіне байланысты бірқатар проблемалар бар-бұл қорытпаларды өндірудің қымбаттығы, қалыпқа келтіру сипаттамаларының қорытпаның құрамы мен құрылымдық күйіне өте тәуелділігі.

Марганец мыс қорытпалары титан никеліне қарағанда бірқатар артықшылықтарға ие форманың өзгеруінің серпімділігі, құрамының өзгеруіне төмен сезімталдық және термиялық өңдеу арқылы форманың есте сақтау эффекті сипаттамаларын реттеу мүмкіндігі, атап айтқанда қартаю режимін өзгерту. Алайда, әдебиеттерді талдау әр түрлі көздерде келтірілген қартаюдың оңтайлы режимдері, яғни жақсы зерттелген жоғары мөлшерлі марганец қорытпалары үшін де, қартаюдың температурасы мен ұзақтығында да өзгешеленетінін көрсетті.

Осылайша, жұмыс 33-ші жұмыс ст. құрамы Mn 69,8, 75,0 және 79,6% болатын қорытпалардағы максималды ЕСЭ шамамен 670 К (397 °С) температурада қартаюды қамтамасыз етеді, ал жұмыста 5-ші жұмыс столы 75mn25cu қорытпасы үшін оңтайлы режим ретінде 450 С кезінде қартаюды береді. Спиноидтық аймақта mn құрамының, қартаю режимдерінің ($t_{стар} = 400, 440$ және 540 °с, $t_{стар} = 0,17...53$ сағ) және бұралу арқылы алдын ала деформация дәрежесінің ($u_{пр} = 0$) әсерін зерттеді...5 %) ЕСЭ көрінуінің температуралық аралығына және Mn-Cu жүйесі қорытпаларының ЕСЭ сипаттамаларына [78-79].

75mn25cu және 36mn64cu қорытпаларының үлгілерінің $\gamma(T)$ тәуелділіктері бойынша серпімді - ууп, қалпына келтірілген - ув, және

қалпына келтірілмеген - ун деформация, түзу (ΦM_s және ϕM_f) және кері (ΦA_s және ϕA_f) қалыптардың басталу және аяқталу температурасы және қалыптың қалпына келу дәрежесі - к сияқты қалыптың қалпына келу сипаттамалары анықталды. 36mn64cu алдын ала деформациядан кейін қыздыру және салқындату кезінде упр=2%.

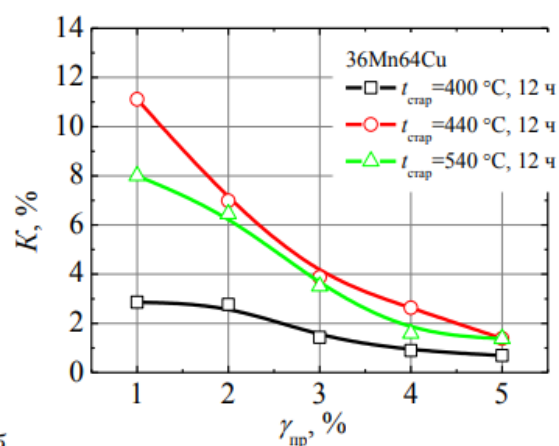
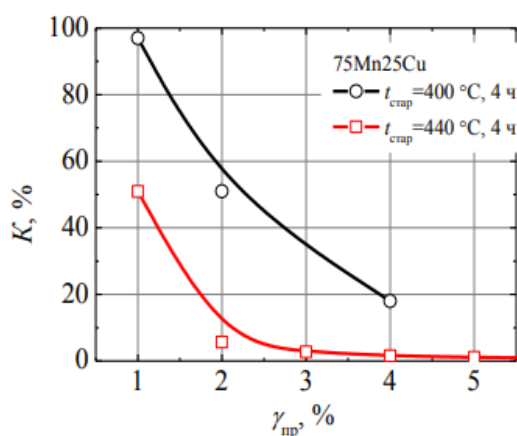


3.1-Сурет- 75mn25cu (A) және 36mn64cu (B) қорытпаларын бастапқы күйіне келтіру

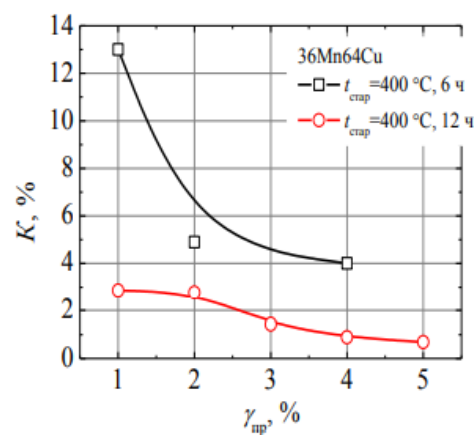
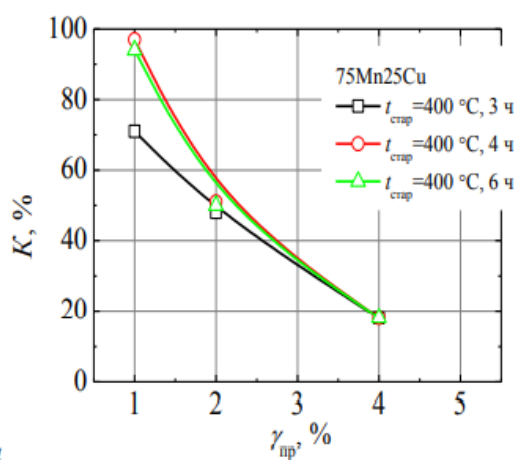
Бұл зерттеуде қыздыру және салқындату процесінде берілген деформация бірдей емес және толығымен бастапқы қалпына келтірілмейтінін көруге болады. Қалыптың бастапқы қалпына келуінің барлық сипаттамалары алдын ала деформация дәрежесіне және қартаюдың температуралық-уақыттық параметрлеріне байланысты болып табылады.

Қартаюдың оңтайлы режимін таңдау к формасының қалпына келу дәрежесі бойынша жүргізілді. қартаю температурасының жоғарылауы (3.1-сурет) к мөлшеріне тікелей әсер етеді[80], бұл қатты ерітіндінің ГЦК стратификация процестерінің күшеюімен түсіндіріледі. 75mn25cu қорытпасындағы К ең үлкен мәні 400 °С температурада қартаюдан кейін, ал 36mn64cu қорытпасында 440 °С температурада алынды, алайда уақыт факторының әсерін зерттеу 36Mn64Cu қорытпасының қартаюының оңтайлы температурасын реттеуге мүмкіндік берді (3.1-сурет).

Алынған эксперименттік мәліметтер 75Mn25Cu және 36Mn64Cu қорытпаларында қалыптың максималды қалпына келу дәрежесін алу үшін оңтайлы режимді таңдауға мүмкіндік берді - 4...6 сағат ішінде 400 °С температурада қартаю. Зерттелетін қорытпалардағы қалыптарды қалпына келтірудің әртүрлі деңгейін (3.1, 3.1.1-сурет) мартенситтік трансформация 75Mn25Cu ескі қорытпасында, байытылған Mn аймақтарынан басталып, содан кейін ол таусылған аймақтарға таралып, барлық көлемді қамтитындығымен түсіндіруге болады[80]. Қартаюдан кейін төмен марганец қорытпасында mn концентрациясы жоғары аймақтардың саны 75Mn25Cu қорытпасымен салыстырғанда аз.



3.1.1- Сурет- 75Mn25Cu (А) және 36Mn64Cu (В) қорытпаларының қалыпқа келу дәрежесіне қартаю температурасының әсері



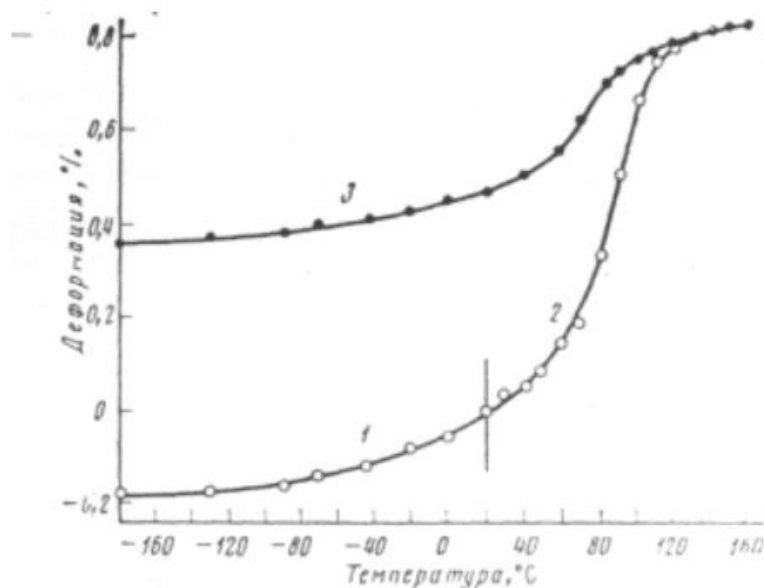
3.1.2 -Сурет -75Mn25Cu (а) және 36Mn64Cu (б) қорытпалардың қалыпқа келу дәрежесіне қартаю ұзақтығының әсері

Алынған эксперименттік мәліметтер 75Mn25Cu және 36Mn64Cu қорытпаларында қалыптың максималды қалпына келу дәрежесін алу үшін оңтайлы режимді таңдауға мүмкіндік берді - 4...6 сағат ішінде 400 °C температурада қартаю. Зерттелетін қорытпалардағы қалыптарды қалпына келтірудің әртүрлі деңгейін (4.8, 4.9-сурет) мартенситтік трансформация 75Mn25Cu ескі қорытпасында, байытылған Mn аймақтарынан басталып, содан кейін ол таусылған аймақтарға таралып, барлық көлемді қамтитындығымен түсіндіруге болады[80]. Қартаюдан кейін төмен марганец қорытпасында mn концентрациясы жоғары аймақтардың саны 75Mn25Cu қорытпасымен салыстырғанда аз. Мартенситтік айналдыру мүмкін емес қамти көлемі қорытпасынан және обедненные марганецпен облысы қатыспайды. 3.1.1, 3.1.2-суреттерде оңтайлы режим бойынша қартаюдан кейін қорытпалардың есте сақтау эффекті басқа сипаттамаларына алдын ала деформацияның әсері көрсетілген.

Mn-Cu қорытпаларындағы ЕСЭ мартенситтік күйде деформацияланған қорытпалар қызған кезде пішінін қалпына келтіреді, ал одан әрі салқындаған кезде өздігінен қайтымды қалыптың өзгеруін көрсетеді. Қайтымды жад

нысаны Mn-Cu қорытпаларының бірегей ерекшелігі болып табылады. Зерттеулер [82-86] Mn-Cu қорытпаларындағы ЕСЭ аз екенін көрсетті. Mn-Cu жүйесінің қорытпалары пішінді жады бар барлық материалдардың ішінде жылу-салқындату циклдерінің көптігі және ерекше төмен температуралық гистерезис (1 с) бар қайтымды жад пішінінің әсерінің тұрақты көрінісімен сипатталады [81]. Mn-Cu формасының қалпына келуі жылжымалы иерархиялық қос құрылымға байланысты, ол кернеулердің әсерінен оңай өзгереді, сырғып кетпестен айтарлықтай деформацияны қамтамасыз етеді, бұл EPS 87 off көрінуіне ықпал етеді.

Тікелей мартенситтік трансформация процесінде қолданылатын сыртқы кернеулердің әсерінен кері мартенситтік трансформация кезінде толығымен немесе ішінара жоғалып кететін деформация пайда болуы мүмкін. Температура өзгерген кезде Mn-Cu-да қайтымды термдеформацияның ағымы (қыздыру және салқындату кезінде деформацияланған үлгінің пішінінің өзгеруі) 85mn15cu қорытпасының мысалында көрсетілген (1.13-сурет), бұрын иілу арқылы деформацияланған $\sigma_{0.2} = 1,5\%$ бөлме температурасында, гранецентрленген мартенсит фазасының күйінде (900-ден кейін қатайтылғаннан кейін) с) 89-ға дейін.



3.1.3-Сурет- 85 % Mn ат бар Mn-Cu шыңдалған қорытпасындағы 1 – деформацияланған қорытпаны салқындату; 2 – T-ге дейін алғашқы қыздыру; 3-циклдік қыздыру және салқындату кезіндегі форманың қайтымды өзгеруі [89]

Қорытпалардағы есте сақтау эффектісі Mn-Cu қатайтылған қорытпалар сияқты бірдей сипаттамаларға ие, алайда қатайтылған қорытпалардан айырмашылығы, ескі қорытпалардағы есте сақтау әсері 82°C құрайды. Jл 50 ат-ға дейінгі кең концентрациялық аралықта байқалады. % Cu.

Ескі қорытпалардың пішінін қалпына келтіруді аяқтау температурасы ұқсас құрамдағы қатайтылған қорытпаларға қарағанда әлдеқайда жоғары. Mn-Cu қорытпаларының бірегей ерекшелігі-қалыптың қалпына келу температурасының қартаю уақытына тәуелділігі, бұл ЕРА жүзеге асырылатын температураның жұмыс аралығын құрамның өзгеруіне емес, термиялық өңдеу режимін өзгерту арқылы реттеуге мүмкіндік береді.

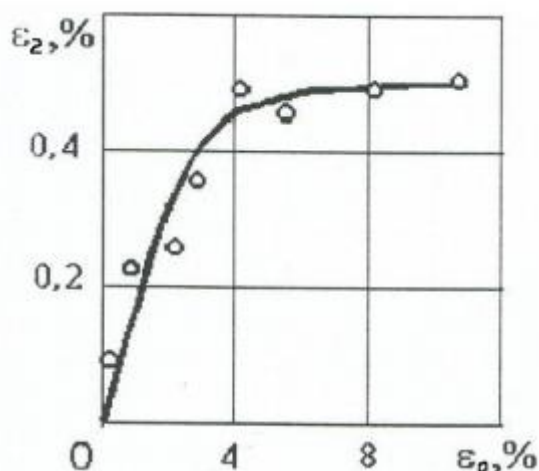
Қартаю уақытының азаюы қалпына келтіру температурасының төмендеуіне ғана емес, сонымен бірге тетрагональды бұрмалану дәрежесінің төмендеуіне байланысты қайтымды форманың өзгеруіне әкеледі. [82] жұмысында 69,8; 75,0; 79,6 ат болатын қорытпалар зерттелді. 4, 8, 16, 32 сағат бойы 670 және 720 К (397 және 447 °С) температурада қартайған % Mn, зерттеулер көрсеткендей, ең жоғары термосезгіш қасиеттер барлық қорытпаларда 670 К (397 °С) кезінде қартаю жағдайында 30 сағат ішінде және 720 К (447 °С) қартаю температурасында 4 сағат ішінде орнатылды. 670 К (397 °С) қартаю кезіндегі Mn-Cu қорытпаларының ең жоғары термосезгіш қасиеттері 720 К (447 °С) кезінде қартаюмен салыстырғанда біршама жоғары, бұл қартаю температурасын метастабильді тепе-теңдікке дейін төмендету кезінде қорытпалардың стратификация дәрежесін арттыру туралы деректерге сәйкес келеді.

Есте сақтау эффектісін дамыту үшін алдын ала деформация үлгісін (упр) салу қажет. Әдетте, деформация бөлме температурасында жүзеге асырылады [83]. Алдын ала деформация шамасы қалыптаудың барлық сипаттамаларына әсер етеді. Серпімділік ұлғайған кезде жоғары марганецті қорытпалардағы қалпына келтірілген деформацияның (ув) үлесі қисық бойынша максимуммен өзгереді (3.1.3- сурет).

Максималды қалпына келтірілгенге сәйкес келетін деформация критикалық деформация (UKR) деп аталады. Вв деформацияның критикалық дәрежесіне дейін өсуі 33 ол осы критикалық деформацияға дейінгі деформация мартенсит құрылымында механикалық қайтымсыз кристалдық ақаулардың пайда болуына әкелмейтіндігімен және мартенситтік кристалдардың сыртқы кернеуге қатысты қолайлы бағдарларының үлкен үлесінің пайда болуына ықпал ететіндігімен байланысты. Үлкен дәрежеде деформация, яғни UKR-ден жоғары, форманың толық қалпына келуіне кедергі келтіретін Кристалл құрылымында ақаулардың пайда болуына алып әкеледі. Қорытпалардағы есте сақтау эффектісі Mn-Cu қатайтылған қорытпалар сияқты бірдей сипаттамаларға ие, алайда қатайтылған қорытпалардан айырмашылығы байқалады.

Термиялық деформация сипаттамаларының төмендеуі қорытпадағы микро кернеу деңгейінің төмендеуімен жүреді. Атап айтқанда, ішкі кернеулер мартенситтік конверсия температурасына айтарлықтай әсер етеді. Сырғу механизмімен деформацияланған мартенсит аймақтары пішінді қалпына келтіретін аймақтарға тежеуші әсер етеді, нәтижесінде қайтымды конверсия үшін қызып кету қажет, яғни деформацияланбаған күйге тән температурамен

салыстырғанда M_K мартенситтік конверсияның аяқталу нүктесінің жоғарылауы қажет.



3.1.4 – Сурет-қайтымды қалыптың өзгеруінің ϵ_2 в деформация дәрежесіне тәуелділігі 80г15δ2н3х қорытпасы үшін мартенситтік күйдегі ϵ_0 ст 90

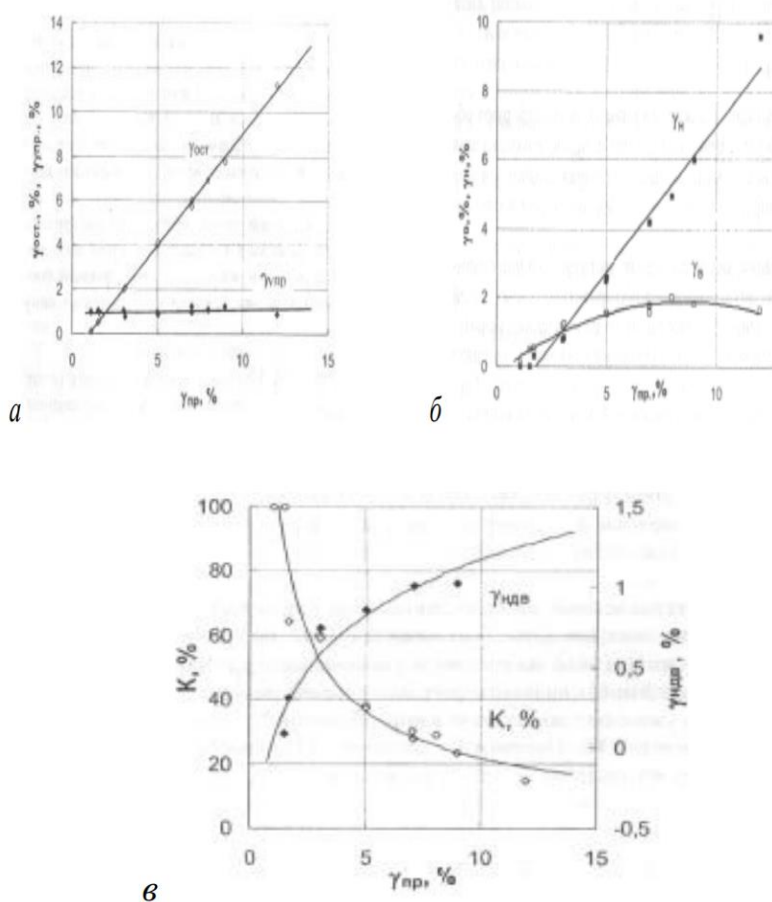
[83-84] 80Mn20Cu қорытпасының қалыпқа келу сипаттамаларына алдын-ала деформация дәрежесінің әсерін зерттеді. Термиялық өңделген үлгілер (723 К (450 °с) 2 сағат қартаю) бұралу механизмі бойынша алдын ала деформацияланған және қыздырылған. Қалыптарды қалпына келтіру параметрлерінің тәуелділігі 3.1.4-суретте көрсетілген.

Зерттеулер көрсеткендей (сурет 3.1.5) серпімді деформацияның мөлшері ($\gamma_{серп}$) аз және $\gamma_{пр}$ -ге байланысты. Қалдық деформацияның ($\gamma_{ост}$) жинақталуы алдын ала 1% деформация кезінде басталады, содан кейін уост шамасы упр ұлғаюымен қарқынды өседі. сызықтық заң бойынша. $\gamma_{серп}$ төмен мәндері Mn-Cu қорытпаларындағы резеңке тәрізді мінез-құлықтың төмен дәрежесін көрсетеді.

Қалпына келтірілген деформацияның (γ_6) шамасы алдымен 3.1.5 суретте көрсетілгендей 1,8% - ға дейін артады, содан кейін упр= 8% деформациядан кейін азаяды. Сол уақытта невосстановленная деформациясы (γ_6) интенсивті артуымен өсе түседі упр. 80mn20cu қорытпасының қалыптарды қалпына келтірудің маңызды параметрлерінің бірі қалыптарды қалпына келтіру дәрежесі болып табылады, ол упр өсуімен қарқынды төмендейді (3.1.5-сурет).

Сонымен қатар, толық қалпына келтіру кішігірім $\gamma_{серп}$ -ден кейін ғана байқалады, ал $\gamma_{серп}$ -мен жұмыс кезінде 2% қалпына келтіру дәрежесі күрт төмендейді. Жұмыста жүргізілген 80Mn20Cu қорытпасындағы A_H басы мен A_K аяғының кері мартенситтік конверсиясының температурасының өзгеруін талдау [84] көрсеткендей, сыртқы кернеудің жоғарылауымен де, мартенситтік күйдегі алдын-ала пластикалық деформация дәрежесінің жоғарылауымен де, A_K мен A_H температурасы сызықтық температураға жақын тәуелділікте жоғарылайды, ал температура аралығы негізінен ак

температурасының қарқынды өсуіне байланысты кеңейеді. Сондай-ақ [85] жұмысында салқындату кезінде мартенситтік конверсия температурасына созылу арқылы алдын-ала деформация дәрежесінің әсері анықталды (M_H және M_K).



3.1.5-сурет- $Mn80Cu20$ қорытпасындағы серпімді ($Y_{серп}$), қалдық ($Y_{ост}$) (а), қалпына келтірілген (Y_0), қалпына келтірілмеген (Y_H) деформацияның (б), қалыпқа келтіру коэффициентінің (K) және қалпына келтірілмеген ($Y_{ндв}$) деформацияның (в) өзгеруі [83]

Осы мәліметтерге сәйкес, 69-тармақ, M_K мен M_H интервалы алдын-ала деформация дәрежесінің жоғарылауымен кеңейеді, бірақ A_H-A_K интервалы сияқты айтарлықтай емес. Бұл жағдайда M_K температурасы M_H -ге қарағанда анағұрлым қарқынды төмендейді. Мұны алдын-ала деформация дәрежесін таңдау кезінде ескеру керек. Зерттеулер [33,75,80] көрсеткендей, бұралу максималды термомеханикалық сипаттамаларға қол жеткізу үшін алдын-ала деформацияның ең қолайлы түрі болып табылады.

Пішіннің максималды жадына қол жеткізе отырып, деформацияның барлық түрлері үшін қалыптың қалпына келу коэффициенті күрт төмендейді, ал үлгінің қимасы бойынша деформацияның өзгеруіне байланысты бұралу кезінде ең аз қарқынды болады. Осылайша, [16,25,33,68,72] еңбектерінде

келтірілген нәтижелер Mn-Cu жүйесінің қорытпаларының $\gamma_{серп}$ - ЕСЭ сипаттамаларының деңгейіне Mn мазмұны, термоөңдеу режимі және мәні әсер ететіндігін көрсетті. Осы қорытпалардың жұмыс температурасы мен қорытпаның құрамын таңдау және/немесе термиялық өңдеу режимі және/немесе $\gamma_{серп}$ - деңгейі арқылы функционалдық сипаттамалардың көлемін кең ауқымда өзгерту мүмкіндігі бар.

3.2 Легирленетін элементтерді іріктеу негіздері

Пеште балқыманың қажетті температурасын қамтамасыз ету қажетті шарт болып табылады, бірақ жеткіліксіз түрде. Бұл құрамында цирконий, марганец және мыс бар легірлеуші элементтерді алюминий балқымасына енгізу бірқатар қиындықтарды тудырады. Балқымадағы қоспалаушы элементтердің еруі шихта түріне, енгізу тәсіліне, балқыманың температурасына, шихта материалдарын қыздыру температурасына, араластыруға байланысты болады.

Зерттеуде қолданылатын легірлеуші элементтердің (мыс, марганец, цирконий) ең жақсы ассимиляциясы индукциялық пештерде балқыту кезінде пайда болатыны белгілі. Алайда, өндірістік кәсіпорындарда құймаларды өндірудің технологиялық тізбегінде индукциялық жабдықты қолдану мүмкіндігі жиі болмайды. Сондықтан, бұл жұмыста араластыру толығымен болмаған кезде төтенше жағдай қарастырылды.

Легірлеуші элементтердің, цирконийдің және мыстың алюминий балқымасымен сіңірілуін зерттеу мәжбүрлі араластыру болмаған жағдайда Лас 90/13 зертханалық миксерінде жүргізілді. Зерттеу нысандары: "HOESCH" компаниясы өндірген таблеткаланған лигатура (80% цирконий, 20% флюс), Германия және M0 маркалы катодты мыс [85], Ресей. Ерігіштігін зерттеу үшін АМц маркалы алюминий негізіндегі төмен легірленген қорытпа қолданылды. Құрамында цирконий мен мыс бар қоспалаушы элементтердің есептік концентрациясы тиісінше 0,3% және 1,5% тең деп қабылданды.

Қорытпалар зертханалық араластырғыштағы графит-шамот тиглінде жасалды, әр балқытудың ілмегі 5 кг болды, циркония мен мыс түріндегі легірлеуші элементтердің алюминий балқымасымен ассимиляциясын эксперименттік зерттеу 750, 800 және 850 °C температурада жүргізілді. Балқыманың температурасы 740-тан 755-ке дейін, 800-ден 815-ке дейін және 845-тен 860 °C-қа дейін сақталды[86], бұл сұйықтық температурасынан жоғары. Эксперименттің негізгі міндеті балқыманың қарқынды араласуы болмаған жағдайда құрамында цирконий мен мыс бар легірлеуші элементтердің ерігіштігін талдау болды. Ерігіштігін талдау үшін әр 15 минут сайын балқымадан сынамалар алынды (сынаманы іріктеу орны тигель биіктігінің жартысы болды).

Сынаманы іріктеу алдын ала қыздырылған графит шөмішімен жүргізілді. Сынаманың жалпы салмағы балқытудың жалпы массасының 0,5% - нан аспады. Сынамаларды іріктеу балқымаға қоспалаушы элементтер

енгізілген сәттен бастап екі сағат өткен соң тоқтатылды. Сынамаларды іріктеу аяқталғаннан кейін қорытпа араластырылды, араластырғаннан кейін сынама алынды (орташаланған химиялық құрамды зерттеу үшін) және балқыма графитті құймақалыпқа құйылды. Енгізілген допинг элементтері толығымен ерігенін атап өткен жөн, бұл балқымада, тигельдің түбінде және қабырғаларында зарядтың болмауы.

Барлық эксперименттік балқыту кезінде енгізілген легірлеуші элементтер толығымен ерігенін ескере отырып, қорытпалардың басым көпшілігінде легірлеуші элементтердің есептік концентрациясына ешқашан қол жеткізілген жоқ. 4.1 және 4.2-кестелерде легірлеуші элемент ретінде мыс пен цирконий лигатурасын (80% цирконий, 20% флюс) енгізген кезде алюминий балқымасының құрамының температура мен уақыттан өзгеруінің алынған мәндері келтірілген. Құрамында цирконий мен мыс бар қоспалауыш элементтерді енгізгеннен кейін сынамалардың химиялық құрамының өзгеруінен алынған нәтижелерді зерттеу темір мен кремний концентрацияларының тұрақтылығы кезінде ұсталу уақытының ұлғаюымен алюминий балқымасындағы мыс пен цирконий концентрациясының үздіксіз артуын көрсетеді. Бұл әр түрлі температурада балқыту нәтижелерін талдауда табиғи болып қала береді. Бұл ретте балқымаға қоспалағыш элементтерді енгізу кезінде 750 және 800°С-қа тең температурада мыс пен цирконийдің тиісінше 1,5% және 0,3% - ға тең есептік (берілген) концентрациясына екі сағат ішінде ұстау аяқталғаннан кейін де қол жеткізілген жоқ.

Алынған нәтижелер сұйықтықтың құрамын (балқыманың гомогенизациясы) мәжбүрлі араластырудың болмауы жағдайында, тіпті ұзақ экспозицияның соңында да, тигельдің көлемі бойынша өте баяу теңестіруді көрсетеді. Цирконий мен мыс бар легірлеуші элементтерді енгізу кезінде 850°С-қа тең температурада ассимиляция тезірек жүреді. Легірлеуші элементтерді енгізгеннен кейін сынамалардың химиялық құрамының өзгеруінің алынған нәтижелері цирконийдің есептік концентрациясына (0,3%) бір жарым сағаттық ұстау аяқталғаннан кейін қол жеткізілгенін көрсетеді, алайда мұндай жоғары температурада (850°С) мыс концентрациясы екі сағаттық ұстау аяқталғаннан кейін де қол жеткізілмеді.

Құрамында мыс пен цирконий бар қоспалағыш элементтердің балқымамен мұндай сіңуін Al-Cu-Mn-Zr-Sc жүйесі негізінде олардан гомогенизация және шынықтыру операцияларын пайдаланбай, өнеркәсіптік жағдайларда деформацияланған жартылай фабрикаттарды алу мақсатында алюминий қорытпаларының құймаларын алу технологиясын әзірлеу кезінде ескеру қажет. Балқыманы мәжбүрлі араластыру жоқ. Әр түрлі температурада енгізу кезінде балқымадағы мыс пен цирконий концентрациясының кинетикалық тәуелділігі 4.1-суретте келтірілген. Құрамында цирконий мен мыс бар легірлеуші элементтерді алюминий балқымасымен ассимиляциялауды түсінуден басқа, Цирконийді алюминий қатты ерітіндісіне, құймаға сапалы енгізудің қажетті шарттарының бірі-құймаларды

өндіру технологиясының барлық кезеңдерінде балқу температурасын TL мәнінен жоғары ұстау.

Кесте -3.2- араластыру болмаған жағдайда мысты еріту кезінде алюминий балқымасы құрамының өзгеруі

№ сынама	Уақыты	Температура, °C / мыс концентрациясы, массасы бойынша %		
		750	800	850
1	-	0,036	0,0039	0,039
		Мысты балқымаға енгізу		
-	0			
2	15	0,093	0,140	0,246
3	30	0,140	0,174	0,336
4	45	0,184	0,201	0,374
5	60	0,231	0,251	0,438
6	75	0,271	0,294	0,492
7	90	0,318	0,338	0,536
8	105	0,353	0,373	0,585
9	120	0,399	0,427	0,632
10	135	0,436	0,479	0,719
Араластыру			1,396	1,624

Бұл шарт балқымада Al₃Zr фазасының бастапқы кристалдарының болмауын қамтамасыз етеді. Құрамында цирконий бар қорытпалардың сұйық температурасын эксперименттік зерттеу үшін бұл жұмыста ерекше тәжірибелік қатайту әдісі қолданылды. Алюминий балқымасындағы цирконий концентрациясының жоғарылауымен сұйықтық температурасы күрт көтерілетіні белгілі. Бұл Al-Zr күйінің Қос диаграммасына байланысты. 02zr, 03zr, 04zr және 05zr тәжірибелік қорытпалардың жағдайынан Al-Zr күй диаграммасында техникалық алюминиймен салыстырғанда балқыманың айтарлықтай қызып кетуі қажет[85].

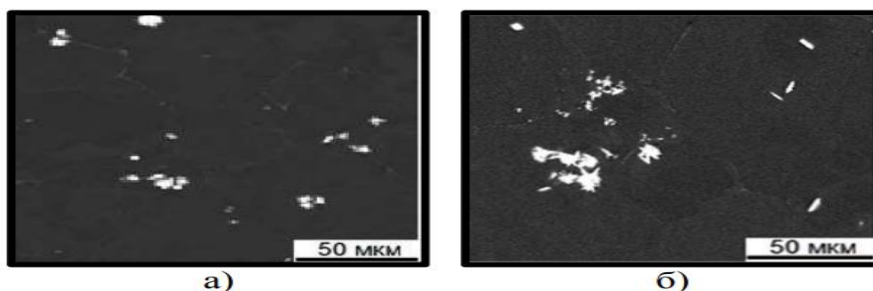
Өтімділік желісін растау қажеттілігі концентрациясы бастапқы алюминийдің а7е маркасына сәйкес келетін темір мен кремнийдің аз мөлшерінің болуына байланысты. Al-Zr жүйесінің қорытпаларының күй диаграммасының ерекшелігі цирконий концентрациясының күрт өсуіне, өтімділік температурасының жоғарылауына байланысты. Сондықтан, балқымадағы цирконий концентрациясының кинетикалық тәуелділігін ескере отырып, сапалы құймаларды алудың қажетті шарты-құймалардың құрылымында Al₃Zr фазасының бастапқы кристалдарының толық болмауы (циркониймен қаныққан алюминий қатты ерітіндісін қалыптастыру үшін).

Зерттеу объектілері цирконийдің концентрациясы 0,2-ден 0,5% - ға дейін болатын Al-Zr жүйесінің қорытпалары болды. Өтімділік желісінің

эксперименттік құрылысы Noberterm муфель пешін пайдалану кезінде жүргізілді. Зерттеу үшін массасы шамамен 15 г, 3 миллилитрлік алундтық тигельдерде Al-Zr (зерттелетін қорытпалардың химиялық құрамы 3.2 -кестеде келтірілген) жүйесінің қорытпаларының топсаларын балқыту жүргізілді. Ликвид сызығының эксперименттік құрылысы үшін температура диапазоны 675-тен 850 °C-қа дейін, 25 °C-қа тең қадам таңдалды.

Әр түрлі қорытпалардың үлгілері бір уақытта пеш камерасының ортасына, қуыс тірекке қойылды. Қажетті температурада балқығаннан кейін балқыманы қуыс алунд шыбығымен араластыру жүргізілді, содан кейін 1 сағат бойы ұстау берілді. Ұстау уақыты аяқталғаннан кейін бөлме температурасында суда балқымасы бар тигель қатайтылды. Осындай шыдамдылық мүмкіндік берген тіркелсін равновесное жай-күйі тиісті температура кезінде. Егер зерттелген температурада балқымада Al_3Zr фазасының бастапқы кристалдары болса, онда тығыздық бойынша ликвацияға байланысты олар тигельдің түбіне қоныстанды. Содан кейін алынған құймалар тигельдерден шығарылды, олар биіктікте кесілді. Келесі операция микроқұрылымдық талдау үшін микрошлифтерді дайындау болды. Микроқұрылымдық талдаудан кейін Al_3Zr фазасының бастапқы кристалдары кристалданған балқыманың түбінде табылды.

Алынған нәтижелердің негізінде өтімділік температурасының мәндерін, оның ішінде құрамында цирконий бар басқа қорытпаларды бағалау үшін қолданыстағы есептеу дерекқорларын (атап айтқанда, TTAL5 дерекқорын) пайдаланудың дұрыстығы туралы қорытынды жасауға болады. Al-Zr жүйесіне негізделген қатайтылған қорытпалар үлгілерінің төменгі бөлігінің микроқұрылымы 4.2-суретте көрсетілген[86].



*а) қорытпа 04Zr, сөндіру с 750 °C;
б) қорытпа 05Zr, сөндіру с 775 °C*

3.2-Сурет- Al-Zr жүйесінің шыңдалған қорытпалар үлгілерінің төменгі бөлігінің құрылымы

3.3 Легирленген қорытпалар жүйесін термомеханикалық өңдеу

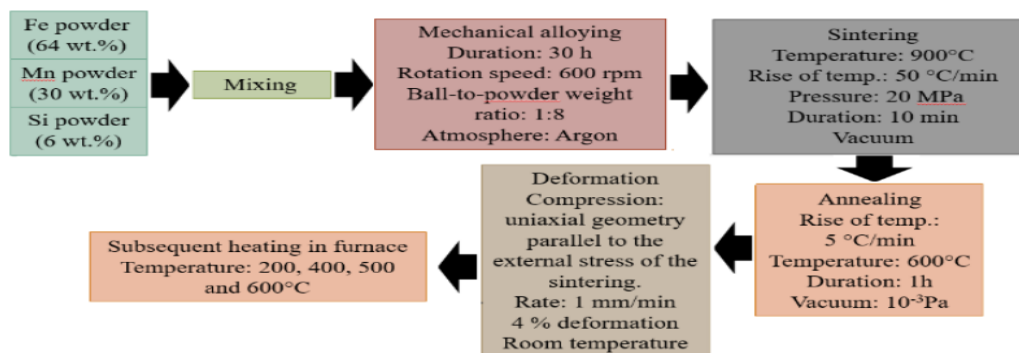
Үлгілерді дайындау процесі суретте схемалық түрде ұсынылған. Аралас таза темірге (Электролиттік Fe (99,9%)), марганецке (электролиттік Mn (99,9%)), мысқа(Шашыратылған Cu (99,9%)) және графит ұнтақтарына (кабыршақты графит көміртегі (99,9%)) бірнеше физикалық және термиялық

емдеу қолданылды. Допинг процесі тот баспайтын болаттан жасалған бөтелкесі бар (көлемі = 45 мл) планеталық шар диірмені (Pulverisette 7, Fritsch) көмегімен жүзеге асырылды. Доп пен ұнтақтың массалық қатынасы 8:1 болды.

Ұнтақ қоспасы диаметрі 15 мм тот баспайтын болаттан жасалған шарлармен Ar газ атмосферасында айналу жылдамдығы 600 айн / мин. бұл жұқа дисперсті ұнтақ қоспасын алуға мүмкіндік береді – α -Fe-нің γ -фазаға фазалық айналуы және оның тұрақтануы [87].

Алынған механикалық легіріленген ұнтақ (МА ұнтағы) графит матрицасына салынып, импульстік ток қысымымен (PLASMAN, SS қорытпасы) агломерациялық жабдықтың көмегімен біріктірілді. Пісіру 900 °C температурада, температураның көтерілу жылдамдығы 50 °C/мин, бір осьті сығудың сыртқы қысымы 20 МПа, ұзақтығы 10 мин және вакуумда жүргізілді. Алынған үлгілер диаметрі 10 мм және биіктігі шамамен 20 мм болатын цилиндрлік болды. 5 °C/мин, ұзақтығы 1 сағат және жоғары вакуум жағдайында вакуумда (10⁻³ Па) процесс.

Термиялық өңдеу кристалды құрылымды жақсартты және ұзартылған түйіршіктер түрінде үлгі алынды. Әрі қарай өңдеу сыртқы агломерация кернеуіне параллель бір осьті геометриядағы деформацияны қысуды (жылдамдық: 1 мм/мин, бөлме температурасында 4% деформация) және үлгіге байланысты 200, 400, 500 және 600 °C температурада қыздыруды қамтыды. Ол осы тарауда көрсетілгендей зерттелген жеті үлгіні берді (3-кестені қараңыз. 1) [4], [15], [85]. Қолданылатын әдістер туралы қосымша ақпаратты 2-тараудан табуға болады.



3. 3-Сурет- Үлгілерді дайындау процесі.

Құймалар мен құймаларды қоспалаушы элементтердің тең қосындыларымен таза алюминийде балқыту және құю кезінде зерттеудің негізгі объектілері марганец концентрациясы 1%-ға тең және мыс концентрациясы 0-ден 7% - ға дейінгі Al-Cu-Mn жүйесі базасындағы қорытпалардың құймалары, сондай-ақ цирконий концентрациясы 0,5% - ға дейінгі алюминий қорытпаларының құймалары мен деформацияланған жартылай фабрикаттары болды. Al-Cu-Mn жүйесі негізіндегі қорытпалар А99 маркалы бастапқы алюминий негізінде дайындалды, мыс құрамында 50%

мыс бар алюминий лигатурасы, ал марганец құрамында 10% марганец бар лигатура түрінде енгізілді.

Кесте 3. 3: үлгілерді шолу.

Қорытпа нөмірі	Элементтер (мас.%):			Сипаттамасы:
	Fe	Mn	Cu	
1	6	30	64	0 °С дейін қызады
2				200 °С дейін қызады
3				400 °С дейін қызады
4				500 °С дейін қызады
5				600 °С дейін қызады
6			5.9	0,1 мас.% С

Балқыту жүргізілді электр кедергі пешінің графит-шамотном тигле температурасы 740-тан 760°С. эксперименттік қорытпалар концентрациясы цирконий тең 0,5% - ға дейін дайындады электр кедергі пешінің графит-шамотном тигле бастапқы алюминий маркалы а99. Цирконий балқымаға құрамында 15% цирконий бар алюминий лигатурасы түрінде 850-ден 900°С-қа тең температурада енгізілді (өтімділіктен көрінеу жоғары). 10x40x180 мм өлшемдері бар жалпақ құймалар графит құймақалыптарына құю арқылы алынды(салқындату жылдамдығы шамамен 10 К/с).

Құймалардың орталық бөліктерінен темплеттер ойылып алынды, олар зерттеу тақырыбы болды. Химиялық құрамды талдау ARL 4460 эмиссиялық спектрометрінде жүргізілді, нәтижелері 3.3 кестелерде келтірілген. Қоспалардың тең қоспалары бар (мысалы: Al-0,2 Si, Al-0,2 Zr-0,2 Si және т.б.) таза алюминийде құймаларды балқыту және құю кезінде зерттеудің негізгі объектілері Al-Zr-Si жүйесінің қорытпалары болды.

Қорытпалар А99 маркалы бастапқы алюминий негізінде дайындалды, легірлеуші элементтер өз өндірісінің Қос лигатурасы түрінде енгізілді. Балқыту жүргізілді электр кедергі пешінің графит-шамотном тигле температурасы тең 740-тан 760°С. жазық құймалар өлшемдері 10x40x180 мм алды литьем в графитовую изложницу (жылдамдығы салқындату шамамен 10 к/с). Құймалардың орталық бөліктерінен темплеттер ойылып алынды, олар зерттеу тақырыбы болды. Химиялық құрамды талдау ARL 4460 эмиссиялық спектрометрінде жүргізілді, нәтижелері 3.3-кестеде келтірілген.

Салқындату жылдамдығының қорытпалардың құйылған микроқұрылымына әсерін зерттеу үшін Al-Cu-Mn-Zr-Sc жүйесіне негізделген мыс, марганец, цирконий және скандиймен легирленген

техникалық алюминий негізінде құймаларды балқыту және құю сериялары жүргізілді [87]. Эксперименттік қорытпалар графит-шамот тигельіндегі электрлік кедергі пешінде дайындалды. Мыс құрамында 50% мыс бар алюминий лигатурасы, ал марганец құрамында 10% марганец бар лигатура түрінде 800-ден 850°C-қа тең температурада енгізілді. Цирконий балқымаға құрамында 15% цирконий бар алюминий лигатурасы түрінде 850-ден 900°C-қа тең температурада енгізілді (өтімділіктен көрінеу жоғары). Көлемі 10x40x180 мм құймалар суық қататын қоспадан (ХТС) қалыптарға құю арқылы алынды, өлшемдері 15x30x180 мм құймалар графит пен шойын құймақалыптарына құю арқылы алынды. Серияға бөлме температурасына тең ХТС, графит және шойын құймақалыптарынан қалыптарға құю, сондай-ақ 300 °С температураға дейін қыздырылған шойын құймақалыптарға құю кірді.

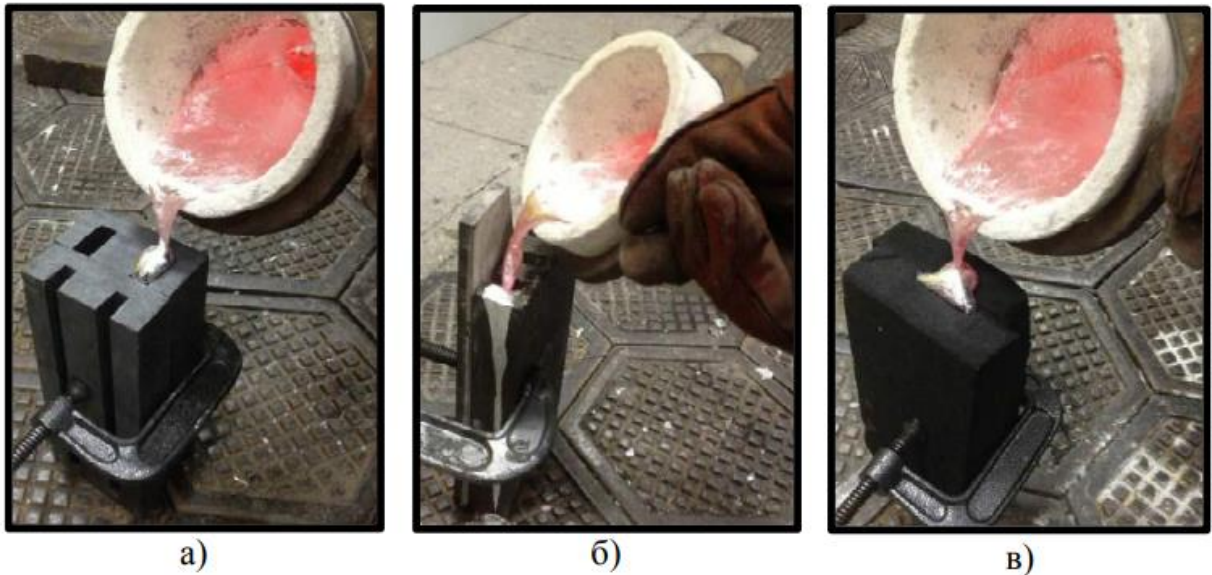
Салқындату жылдамдығының құйма микроқұрылымға әсерін зерттеу үшін салыстыру объектісі ретінде АД33 маркалы алюминий Деформацияланатын қорытпасы таңдалды [86-87].

Дендрит ұяшығының өлшемі туралы анықтамалық мәліметтерден АД33 қорытпасының салқындату жылдамдығы анықталды, ал Al-Cu-Mn-Zr-Sc жүйесіне негізделген қорытпаларды құю ұқсас салқындату жағдайында болғандықтан, құймалардың салқындату жылдамдығы ұқсас АД33 қорытпаларының салқындату жылдамдығына тең болды деп болжауға болады. АД33 қорытпасынан құймаларды алу үшін ұқсас балқыту және тең салқындату жағдайында құю жүргізілді.

Al-Cu-Mn-Zr-Sc жүйесіне негізделген қорытпаларды құю температурасы 810-дан 830 °С-қа дейін болды, АД33 қорытпасын құю температурасы 760-тан 780 °С-қа дейін болды құймалардың орталық бөліктерінен темплеттер кесіліп алынды, олар зерттеу тақырыбы болды. салқындату жылдамдығының құйылған микроқұрылымға әсері. 3.3.1-суретте әр түрлі қалыптарға құю процесінің фотосуреттері көрсетілген. Химиялық құрамын талдау ARL 4460 эмиссиялық спектрометрінде жүргізілді.

Марганец концентрациясы 1%-ға тең және мыс концентрациясы 0-ден 7% -ға дейінгі Al-Cu-Mn жүйесі негізінде қорытпалардың құймаларын металлографиялық талдау нәтижелері мыс құйма күйінде микроқұрылымға айтарлықтай әсер ететіндігін көрсетеді. Зерттелетін қорытпалардың микроқұрылымдары 3.3.2-суретте көрсетілген.

Қорытпадағы мыс концентрациясының жоғарылауымен эвтектикалық шыққан Al₂Cu фазасының мөлшері артып, оның морфологиясы өзгеретінін атап өткен жөн. Темір мен кремний қоспаларының концентрациясы өте төмен деңгейде, сондықтан олардың микроқұрылымға әсері іс жүзінде жоқ. Зерттелетін эксперименттік қорытпалардың химиялық құрамы 3.3-кестеде келтірілген. Al-Cu-Mn жүйесінің тәжірибелік қорытпаларының қорытпасын құйма күйінде микрорентгеноспектрлік талдау салалары 3.3.1-суретте келтірілген.

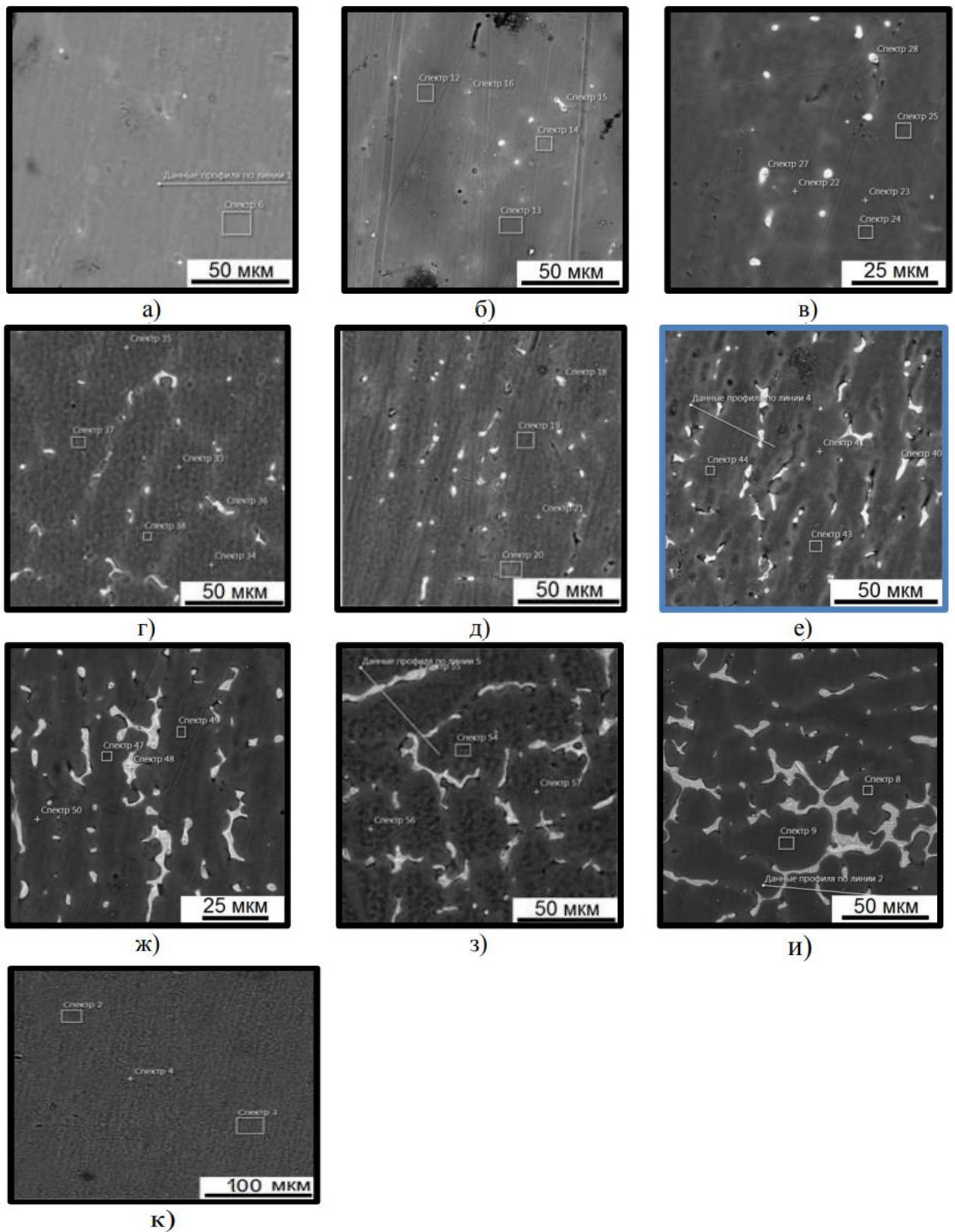


3.3.1-Сурет- а) графитті құймақалыпты; б) шойын құймақалыпты; в) ХТС-тен жасалған қалып АЛТЭК қорытпасын түрлі қалыптарға құю[87]

Тепе-тең емес кристалдану процесіндегі барлық қорытпалардағы марганец алюминийдің қатты ерітіндісінде толығымен орналасқан және артық фазалар түзу мүмкіндігі болмайды. Осы себепті оның балқыма күйдегі алюминий болып табылатын қатты ерітіндідегі концентрациясы оның қорытпадағы концентрациясына тең болып табылады, яғни шамамен 1% (3.3-кестені қараңыз). Al-1% Mn (0Cu) қорытпасы бір фазалы құрылыммен сипатталады, ал қалған қорытпаларда эвтектикалық шыққан Al₂Cu фазасы бар. Мыс концентрациясы 1,5% - ға тең болған кезде эвтектика толығымен дегенеративті сипатқа ие және al₂cu фазасының глобулярлы қосындылары түрінде анықталады (3.3.2 а-в сурет).

Мыстың концентрациясы 2%-ға тең болған кезде ұзартылған пішіннің жеке қосындылары пайда болады мыс құрамының жоғарылауымен тамырлар саны артады (3.3.2 д-е сурет). Мыс концентрациясы 5%-ға тең болғандықтан, құрылымда эвтектикалық колонияларды (Al)+Al₂Cu көруге болады, онда екінші фазаның массалық үлесі Al-Cu диаграммасына сәйкес [88] шамамен жартысын құрайды. 3.3.2 ж-суретінен бұл колониялар дендриттік жасушалардың шекараларында орналасқандығы көрінеді.

Al₂Cu фазасы сынғыш болғандықтан, ұқсас құрылымы бар құйма деформациялық өңдеуге жарамайды [1,5,44,70]. Айта кету керек, 1201 типті алюминий қорытпаларында (эксперименттік қорытпалар Al-1% Mn-6% Cu және Al-1% Mn-7% Cu, см. 2.2-кесте), al₂cu фазасының кейбір қосындылары гомогенизациядан кейін де қалады [111]. Бұл нәрседен шығатыны, мыс құрамы төмен қорытпалардың құйма құймаларының (термоөңдеусіз) құрылымы (4.4 а-в суретін қараңыз) мыс концентрациясы 5% - дан асатын өнеркәсіптік қорытпалардың гомогенделген құймаларының құрылымына карағанда деформация үшін қолайлы болып көрінеді. Зерттелетін учаскелердің Жергілікті құрамы 3.3 -кестеде келтірілген.



а) 1%Mn-0,5%Cu; б) 1%Mn-1%Cu; в) 1%Mn-1,5%Cu; г) 1%Mn-2%Cu; д) 1%Mn-3%Cu; е) 1%Mn-4%Cu; ж) 1%Mn-5%Cu; з) 1%Mn-6%Cu; и) 1%Mn-7%Cu; к) 1%Mn

3.3.2-Сурет- құйылған күйдегі Си-Мп жүйесінің тәжірибелік қорытпалар құймаларының микроқұрылымы (СЭМ)

Марганец концентрациясы 1%-ға тең және мыс концентрациясы 0-ден 7% - ға тең Al-Cu-Mn жүйесінің қорытпалар фазасының көлемдік үлесін анықтау үшін кездейсоқ кесу әдісі қолданылды. Қорытпада 131 микрошлифтің зерттелген бөлігіне көз сызғыш көмегімен бес секциялық сызық дәйекті түрде қолданылды. Кесу бойымен, ММ-де, Al₂Cu фазасынан өтетін сызықтың ұзындығы өлшенді. Al₂Cu фазасының көлемдік үлесін есептеу 4 [89] формуласы бойынша жүргізілді. Қорытпалардың химиялық құрамы 3.3-кестеде келтірілген.

$$Q_{V(Al_2Cu)} = \frac{\sum L(Al_2Cu)}{n \cdot L} \cdot 100,$$

мұндағы $Q_{V(Al_2Cu)}$ - Al₂Cu фазасының көлемдік үлесі,
 $L(Al_2Cu)$ - Al₂Cu фазасы бойынша өтетін сызықтың ұзындығы, мм,
 L - бөлгіш сызықтың ұзындығы, мм, n - өлшемдер саны, ММ.

Цирконийдің максималды ерігіштігі 0,28% құрайды, алайда салқындату жылдамдығының жоғарылауына байланысты алюминий қатты ерітіндісінің концентрациялық кеңеюіне қол жеткізуге болады, бұл өз кезегінде перитектикалық реакцияны басу арқылы Al₃Zr фазасының бастапқы секрецияларының құрылымында болуын болдырмайды. Сондықтан сұйықтықтың температурасынан асып түсетін температурада балқыту туралы шешім қабылданды.

Цирконийдің 0,5% - ға дейінгі концентрациясы бар алюминий қорытпаларының құймаларын металлографиялық талдау эксперименттік қорытпалар арасындағы микроқұрылымда айырмашылықтың жоқтығын көрсетеді, өйткені цирконий кристалдану кезінде алюминий қатты ерітіндісіне толығымен кірді, ал темір мен кремний концентрациясы шамамен бірдей деңгейде (қорытпалардың химиялық құрамы 3.3-кестеде келтірілген). Байқалған микроқұрылым а7е электр алюминийіне тән болды: Al₂Fe₂Si фазасын қаңқа фрагменттері немесе тамырлар түрінде және алюминий қатты ерітіндісінің дендриттік жасушаларының шекаралары. Цирконий концентрациясы 0,5% - ға тең алюминий қорытпалары құймаларының микроқұрылымы 3.3.1-суретте келтірілген.

Құйылған үлгілерде металлографиялық талдау деректерін растау үшін меншікті өткізгіштік мөлшері қосымша өлшенді. Салыстыру объектісі А5Е маркалы алюминий үлгілері, сондай-ақ а99 маркалы алюминий болды. Балқымадағы цирконийдің құрамына байланысты нақты өткізгіштік шамасының тәуелділігі сызықтық сипатта болады, 133 Бұл 3.3.2-суретте көрсетілген графиктен туындайды. Шын мәнінде, тәуелділікті анықтау болашақта алюминийдің қатты ерітіндісіндегі цирконийдің мөлшерін есептеуге мүмкіндік берді. (CZr-(Al))

Салқындату жылдамдығының қорытпалардың құйылған микроқұрылымына әсерін зерттеу үшін Al-Cu-Mn-Zr-Sc жүйесіне негізделген мыс, марганец, цирконий және скандиймен легирленген

техникалық алюминий негізінде құймаларды балқыту және құю сериялары жүргізілді.

Салқындату жылдамдығының құйылған микроқұрылымға әсерін зерттеу үшін салыстыру объектісі AD33 маркалы алюминий Деформацияланатын қорытпасы таңдалды. Зерттелетін 135 үлгілері әртүрлі қалыптарға құю кезінде алынды: бөлме температурасында графит формасы; бөлме температурасында Болат пішіні; 300 °С-қа тең температураға дейін алдын ала қыздырылған Болат пішіні; бөлме температурасында ХТС нысаны.

Алынған нәтижелер бойынша АЛТЭК қорытпасы құймалары үшін минималды рұқсат етілген салқындату жылдамдығын бағалауға болады.. Айта кету керек, дендриттік жасушаның мөлшері жалғыз технологиялық факторға - кристалдану кезіндегі салқындату жылдамдығына байланысты. Қатты ерітінділер жүйесінің қорытпаларында дендриттік жасушаның мөлшері дендриттік құрылымның сандық сипаттамасы болып табылады [136,137]. Дендриттік ұяшықты және салқындату жылдамдығын есептеу нәтижелері 3.3-кестеде келтірілген.

3.4 Қорытпалар жүйелері мен легирленген қорытпалардағы есте сақтау қабілеті

Осы тарауда Ni50Mn50-zGaz үшкомпонентті квазибинарлық қорытпалардың тұтас қатарындағы құрылымы мен фазалық түрленулері жүйелі түрде зерделенді, ($19 \leq z \leq 25$) галлийлердің легирленуінің құрылымның, фазалық құрамның ерекшеліктеріне әсері және термопругты мартенситтік түрленулердің мүмкіндігі, олардың түзу (M_s , M_f) және кері (A_s , $-A_f$) ауысулардағы сыни нүктелері зерттелді [28-87]. Галлий мөлшері аз қорытпалар егжей – тегжейлі зерттелгендіктен [87-88] және олардағы аустенит парамагниттік болғандықтан, біз осы зерттеулерде негізгі назар форманың магнитті басқарылатын есте сақтау әсерлерін көрсете алатын ферромагниттік L21-аустениті бар квазибинарлық қорытпаларды зерттеуге аударылды.

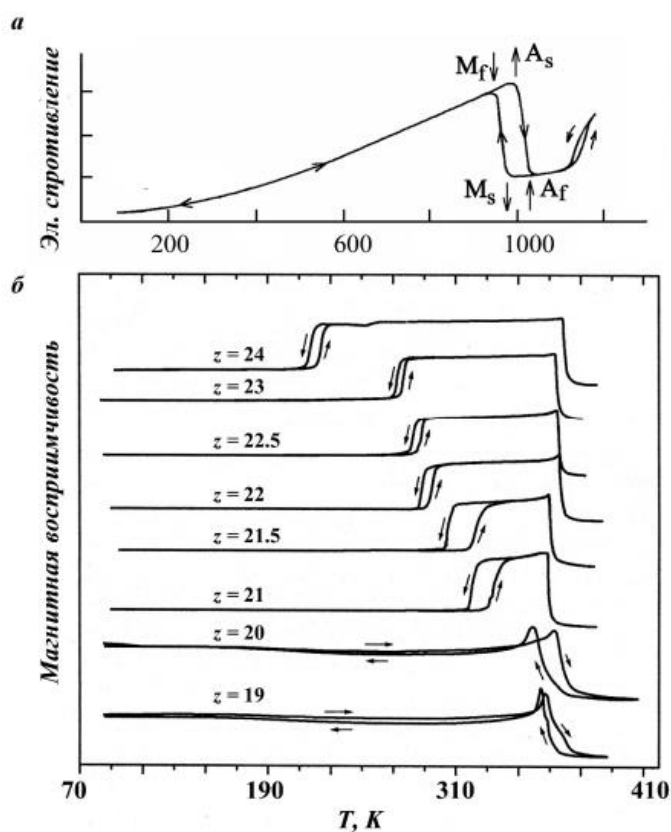
Зерттелген қорытпалардың $\rho(T)$ қисықтарының температуралық жүрісін талдаудан салқындату кезінде ОЦК (B2) \rightarrow ГЦТ (L10) мартенситтік түрленуі $\rho(T)$ өсуімен қатар жүретіні байқалады (3.4-сурет). Қызған кезде, керісінше, тән температуралық гистерезисі бар $\rho(T)$ қарама-қарсы бағытта өзгереді. Ферромагниттік аустениті бар қорытпаларды магниттік әдістермен зерттеу керек.

Магниттік қасиеттерінің температуралық гистерезисі электр кедергісімен салыстырғанда керісінше әрекет етеді (3.4-сурет). Көрсетілген жүйенің қорытпаларының магниттік сезімталдығының температуралық тәуелділігі көрсетілген, мұнда $19 \leq z \leq 24$. 370-тен 385 К-ге дейінгі аралықта салқындаған кезде ТС температурасында $\chi(T)$ күрт жоғарылауы, қыздыру кезінде толығымен қайтымды, қорытпалардағы II типтегі паром-ферромагниттік фазалық ауысуға байланысты. Сондай-ақ, $\chi(T)$

температуралық мінез-құлқын және Ni50Mn50-zGaz үштік квазибинарлық ферромагниттік қорытпаларындағы галлий концентрациясы бойынша, яғни мартенситтік фазалық өзгерудің сыни нүктелерінің қалыпты-күйін тиісті өзгеруін анық көрсетеді. %).

Барлық алынған зерттеу деректері және белгілі деректерді талдаудан өзгеруі төмен температуралық гистерезиспен (50 К-ден аз) бірге жүрді (3.4-кестені қараңыз), бұл түрлендірудің термопруг мартенситтік сипатын көрсетеді. Зерттелген қорытпалар үшін анықталған MS, Mf, As, Af критикалық температураларының және гистерезистің әртүрлі сипаттамаларының мәндері 3.4 -кестеде келтірілген, онда жұмыстардың деректері де жинақталған[4-5-18-29-39-65-85], оның ішінде дифференциалды сканерлеу калориметриясы (DSK) арқылы алынған нәтижелер.

Мартенситтік конверсия температурасының критикалық интервалындағы термоциклді гистерезис құбылыстарын егжей-тегжейлі қарастыру тек жылу серпімді механизм туралы ғана емес, сонымен қатар зерттелген қорытпалардағы оның ерекшеліктері туралы да нақты практикалық қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Гистерезис ілмектерінің көлбеуі допингке байланысты іс жүзінде өзгермейді.



3.4-Сурет- өлшеу термоциклінде Ni50Mn50 қорытпасының электр кедергісінің (А) температураға тәуелділігі: бөлме температурасы, RT → сұйық азоттың қайнау температурасы, т.б.а. → RT → 1170 к → 870 к → RT, -Ni50Mn50-zGaz қорытпаларының бастапқы магниттік сезімталдық құрамы (В).

Айта кетейік, жылу серпімді механизм жағдайында жылу емес серпімділікпен салыстырғанда фазалардың, жылу (химиялық) және серпімді термодинамикалық факторлардың тепе-теңдігінің жылу-серпімді әсерін анықтайтын қозғаушы күш пен трансформация сипатының мөлшері мен ерекшеліктері арасындағы айтарлықтай айырмашылықтар белгіленеді. Гистерезис қисықтарының екі түрі бар екендігі жоғарыда айтылған: As Ms үлкен болған кезде немесе, керісінше, as Ms аз болған кезде және сәйкесінше бірінші және екінші типтегі ауысулар I типтегі фазалық ауысулардың арасында ерекшеленеді.

3.4-кесте-химиялық құрамдар, орташа электронды концентрациялар және мартенситті қорытпаға айналдырудың критикалық температурасы

Ni ₅₀ Mn _{50-z} Ga _z		Температуры превращений, К						
z, ат. %	e/a	T _N	T _C	T _{B2/L21}	M _s	M _f	A _s	A _f
		[85]			[101, 146]			
0	8,50	1070			970	920	970	1020
2	8,42				905	880	920	955
4	8,34				860	830	860	895
6	8,26				805	785	830	845
8	8,18				755			790
9,5	8,12	385	100					
10	8,10	350			695			720
10,5	8,08	310						
11	8,06	285						
14	7,94		160	800	545	525	540	555
15	7,90		200					
16	7,86			885	455	450	460	470
17	7,82		325					
18	7,78		320	960	380	375	375	390
19	7,74		350					
20	7,70		360					
21	7,66		365	1035	325	320	335	340
22	7,62		365		295	290	295	300
23	7,58		365	1060	275	275	275	280
24	7,54		360		225	215	225	230
25	7,50		360	1060	130	120	135	145

Бірінші жағдайда $\rho(T)$ және $\chi(T)$ мінез-құлқы кең гистерезис түрлендірулеріне тән. Екінші жағдайда, әсіресе мартенситтік трансформация кезінде қорытпамен сақталған серпімді энергияның әсері айқын көрінеді, ол химиялық ынталандырумен қатар, тура температурадан гөрі төмен температурада, тіпті ертерек кері жылу-серпімді ауысудың басталуын қамтамасыз етеді [90].

3.4, 3.4.1 кестелердегі деректерді талдаудан галлиймен қосындыланған барлық зерттелген қорытпалардағы ТМП парамагниттік және ферромагниттік құрамында галлий мөлшері 20 ат-дан асады. %, бұл шекаралық типіне жатқызылады (As және Ms немесе (As – Ms) шамамен 0 К жақын).

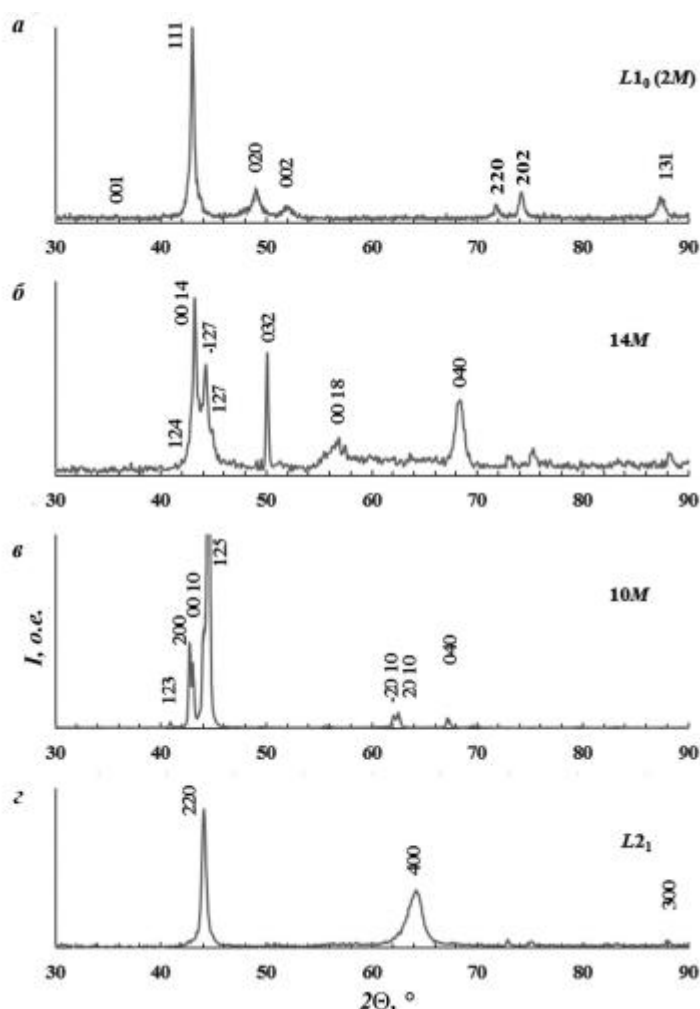
3.4.1-кесте- қорытпалардағы мартенситтік түрленудің химиялық құрамдары, орташа электронды концентрациялары және температуралық гистерезистері

Ni ₅₀ Mn _{50-z} Ga _z		Величина гистерезиса Δ, К					
z, ат. %	e/a	M _s -M _f	A _s -M _s	A _f -A _s	A _f -M _f	A _f -M _s	A _s -M _f
0	8,50	50	0	50	100	50	50
2	8,42	25	15	35	75	50	40
4	8,34	30	0	35	65	35	30
6	8,26	20	25	15	60	40	45
14	7,94	20	-5	15	30	10	15
16	7,86	75	5	10	20	15	10
18	7,78	5	-5	15	15	10	0
21	7,66	5	10	5	20	15	15
22	7,62	5	0	5	10	5	5
23	7,58	0	0	5	5	5	0
24	7,54	10	0	5	15	5	10
25	7,50	10	5	10	25	15	15

Және де гистерезис сипаттамаларына сүйене отырып, тікелей және кері мартенситтік трансформация яғни барлық қорытпаларда көпжақты симметриялы гистерезиспен ерекшеленетінін айтуға болады, яғни алыс емес, ал гистерезис ені өзгеру температурасының төмендеуімен белгіленеді. 19 және 20 ат бар қорытпалардың магниттік сезімталдыққа тәуелділігі ерекше қызығушылық тудырады. Мартенситтік және магниттік ауысулар бір уақытта пайда болатын % Ga, олардың ерекше температуралық бағытын анықтайды, онда магниттік және құрылымдық фазалық ауысулар біріктіріледі, ал $\chi(T)$ бағыты өте өзгереді: алдымен ол өседі, содан кейін салқындаған кезде төмендейді, ал керісінше – қызған кезде.

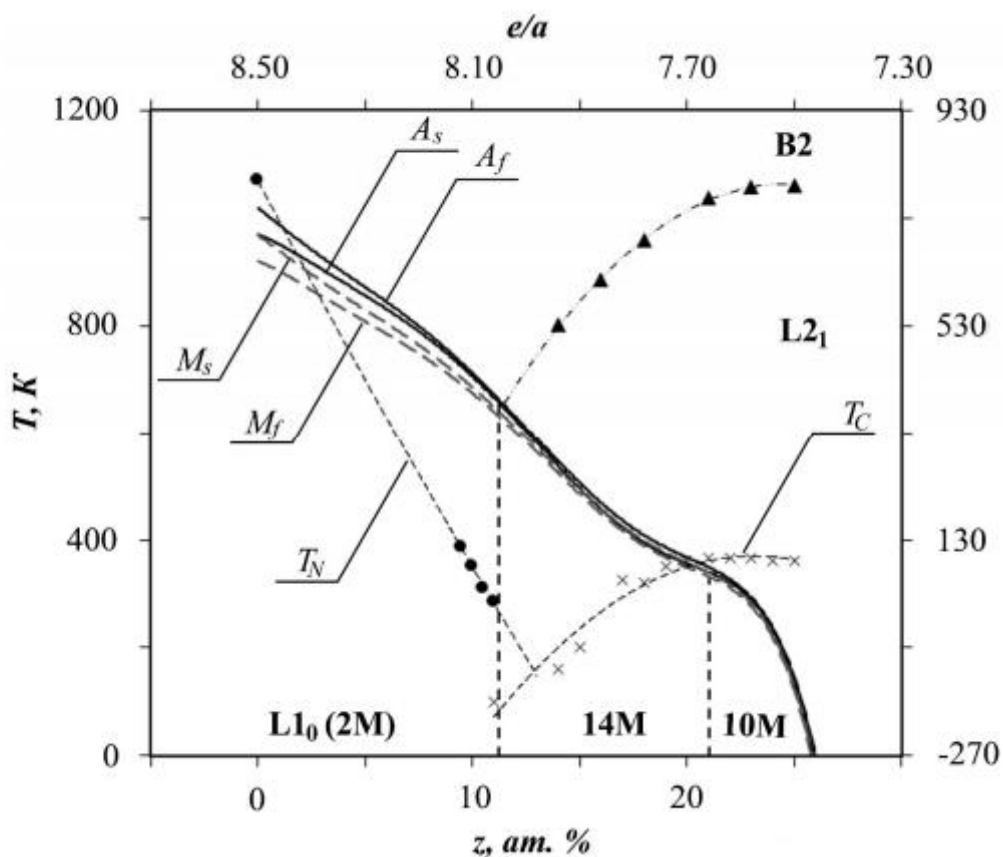
РФСА мәліметтерінде берілгені бойынша барлық зерттелген қорытпалардың фазалық құрамы, құрылымы анықталды. Легірлену процесіне байланысты олардың кристалдық торының түрі өзгеруі болып табылады. Мысалы, галлий концентрациясы 0-ден 22 ат-ға дейінгі қорытпалар. % (e/a 8,50-ден 7,62-ге дейін) (бөлме температурасында аустенит күйінде емес мартенсит күйінде болды. Дифрактограммалардың түрі құрамында 11 ат дейін галлий бар қорытпаларда тетрагональды тордың – L10 (2M) болуын көрсетті. % (e/a 8,50-ден 8,06-ға дейін тең) (3.4-сурет,). Көп қоспалы қорытпалардың рентгенограммаларын есептеу күрделі көп қабатты торлардың болуын көрсетті: 11-ден 21 ат-ға дейінгі концентрациялық аралықтағы қорытпалардың мартенситтік фазасы. % Ga (e/a 8,06-дан 7,66-ға дейін) 14m моноклиндік кристалды торға ие болды, ал 21-ден 22 ат-ға дейін. % Ga (e/a 7,66 – дан 7,62-ге дейін) - орторомбалық 10m (3.4-сурет).

Рентгенограммаларды ашу кезінде қорытпалардың зерттелетін фазаларының кристалдық торларының параметрлері анықталды. Тетрагональды мартенсит L10 (2M) $a = 0,3740$ нм, $c = 0,3520$ нм, $c/a = 0,94$ -ке жақын параметрлерге ие болды. 10м үшін Параметрлер жақын $a = 0,4210$ нм, $b = 0,5584$ нм, $c = 2,100$ нм мартенсит торының орторомбтық элементар ұяшығын таңдау нұсқасында ($a \parallel [10\ 1]L21$ және $b \parallel cL21$, $C \parallel [101]L21$), ал 14M үшін Параметрлер тең: $a = 0,4230$ нм, $b = 0,5500$ нм, $c = 2,9355$ нм, $\beta =$ моноклиндік тордың базисінде 92.90° . 22-ден 25 ат-ға дейінгі қорытпалар. % Ga (c/a 7,62-ден 7,50-ге дейін), бөлме температурасынан төмен температурада tmp сыналды. Олардың мартенситтік фазасында 10 м көп қабатты кристалды тор болған. берілген концентрациялық интервалдың 22-ден 25 ат-ға дейінгі қорытпаларының реттелген L21-аустениті. % - да 0,582-ден 0,583 нм-ге дейінгі шамалар аралығына жақын a тор параметрі бар (6.1, б, 6.2, г, 6.3-суретті қараңыз). Оларда tmp бөлме температурасынан төмен сатылады. РФСА мәліметтері 3.4.1-кестеде келтірілген.



Сурет 3.4.1 мартенсит L10 (2м) (а), 14М (б), 10м (в), аустенит суперқұрылымы L21 (г) күйінде бөлме температурасында Ni – Mn – Ga жүйесінің типтік қорытпалар рентгенограммалар)

Жүргізілген өлшеулердің нәтижелері бойынша әдеби деректерді ескере отырып, зерттелетін жүйе үшін магниттік және жылу-серпімді мартенситтік түрлендірулердің жалпыланған толық фазалық диаграммасы алғаш рет жасалды (3.4.1-сурет). РФА әдісімен қорытпалардың фазалық құрамы анықталды. Фазалық диаграмманы құру кезінде төмен қоспаланған қорытпалардың мартенситтік түрлендірулерінің критикалық нүктелері және ДСК әдісімен өлшенген B2/L21 реттеу температурасы (жұмыста [85]) және бірқатар қорытпалардағы мартенситтік фазалардың концентрациялық шекаралары (жұмыс нәтижелері бойынша [146 – 148]) қосымша ескерілді. Фазалық диаграммаға сәйкес, тетрагональды мартенсит аустениттің реттелген B2 супер торымен мартенситтік түрленуінде, ал 14m және 10m мартенситтік фазалардың көп қабатты кристалды торлары Аустениттің одан да жоғары дәрежелі L21 супер торымен түрленуінде пайда болады.

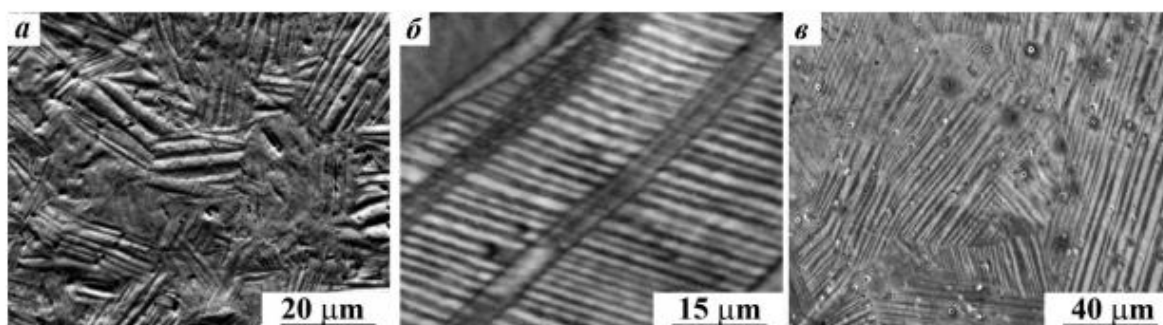


3.4.2-сурет- $Ni_{50}Mn_{50-z}Ga_z$ квазибинарлы қорытпаларындағы мартенситтік және магниттік өзгерулердің сыни температураларының жалпылама типтегі толық фазалық диаграммасы.

Электронды микроскопиялық зерттеулер бөлме температурасында РФСА әдісімен зерттелген үлгілерде жүргізілді. 3.4.2 -суретте рам әдісімен алынған $ni_{50}mn_{50}$, $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$, $Ni_{50}Mn_{28.5}ga_{21.5}$ қорытпалар құрылымдарының суреттері көрсетілген. Мартенситтің құрылымы ұқсас иерархиялық пакеттік тақтайша құрылымымен сипатталатыны байқалады. Ұсақ түйіршіктерде

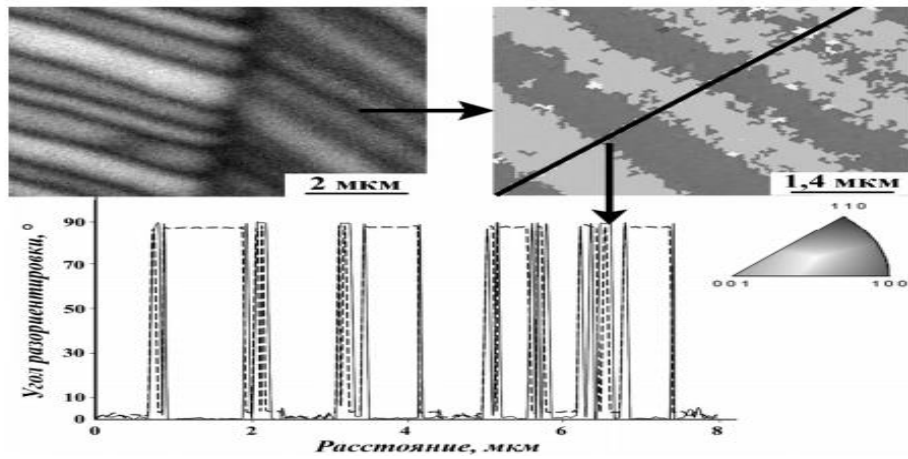
(өлшемі 5 мкм-ге дейін), әдетте, бір пакет болды. Үлкен дәндерде пакеттер пакетаралық шекараларға қосылды, олар да тегіс емес еді, дегенмен олар үйлесімді байланысқан тетрагональды с-домендермен бөлінген (3.4.2-сурет, а, в). Сондай-ақ, 3.4.2 суретте Ni50Mn30Ga20 қорытпасының ішкі Қос құрылымын көруге болады.

3.4.3-суретте ДОРЭ-талдау әдісімен алынған Zi50mn28.5ga21.5 шыңдалған қорытпаның 10m-мартенсит пластиналық құрылымының бейнесі көрсетілген. Түсті кодтау кері полюсті фигураға сәйкес орнатылады. Мартенсит тақталарының әр пакетінде кристалл торларының бағдарларының өздігінен реттелетін ауысуы орын алғаны анықталды, осылайша әр келесі кестеде көрсетілгендей, алдыңғыға шамамен 87° бұрышта болады (3/4/3-сурет). Сонымен қатар, осы бөлімдегі мартенсит тақталарының қалыңдығы 1 мкм-ден аспайды деп қорытынды жасауға болады. Жарық пен кара түсті ПЭМ-люминесценцияға алынған кескіндер және Zi50Mn31Ga19, Ni50Mn28.5Ga21.5 қорытпаларының тиісті микроэлектроннограммалары келтірілген.

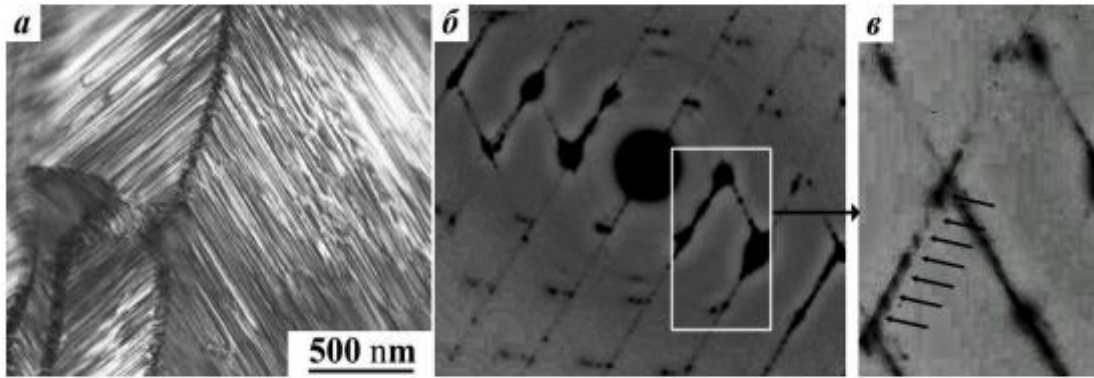


3.4.3 -Сурет- микроқұрылымның типтік рам-бейнелері: а-тетрагональды L10 (2M)-Ni50Mn50 қорытпасы мартенситі; б – 14M-Ni50Mn30Ga20 қорытпасы мартенситі; в-10m-ni50mn28.5Ga21.5 қорытпасы мартенситі

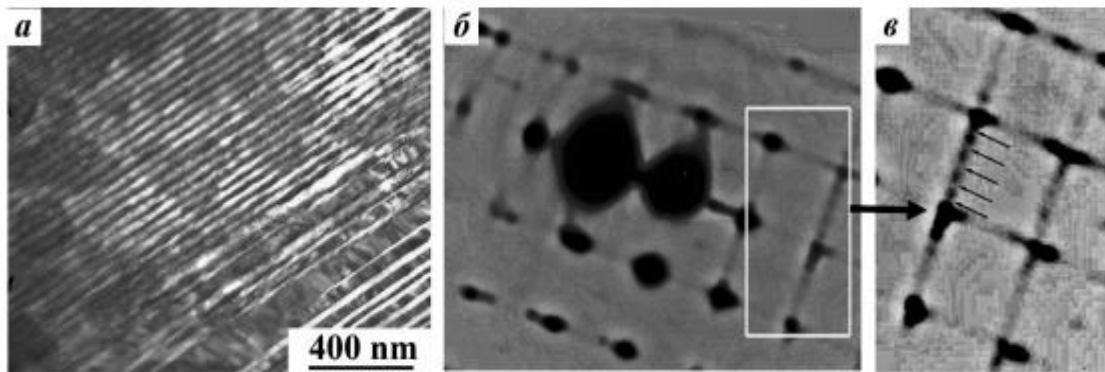
Құрылым пластинаның жұқа қосарланған кристалдар пакеттерімен ұсынылғанын көруге болады. Негізгі шағылысулар арасында 1/7 және 1/5 (3.4.3 суреті) қашықтықта орналасқан экстрарефлекстер, Ni50Mn25ga25 қорытпасындағы аустениттік фазаның және мартенситтің алғашқы кристалдарының бейнесінің ТЭМ және in situ салқындату кезінде люменге алынған микроэлектроннограммалар. Ni50Mn50-zGaz қорытпаларының Ms нүктесінің мартенситтік түрленуінің сыни температураларының магниттік иммунитет әдісімен өлшеулерге сәйкес, мұндағы $z \geq 23$ ат. % бөлме температурасынан төмен анықталады, сонымен қатар Твид контрасты және электрондардың диффузды шашырауы қорытпалар аустенитінің кристалдық торын жұмсартудың жарқын алдын-ала әсерін көрсетеді.



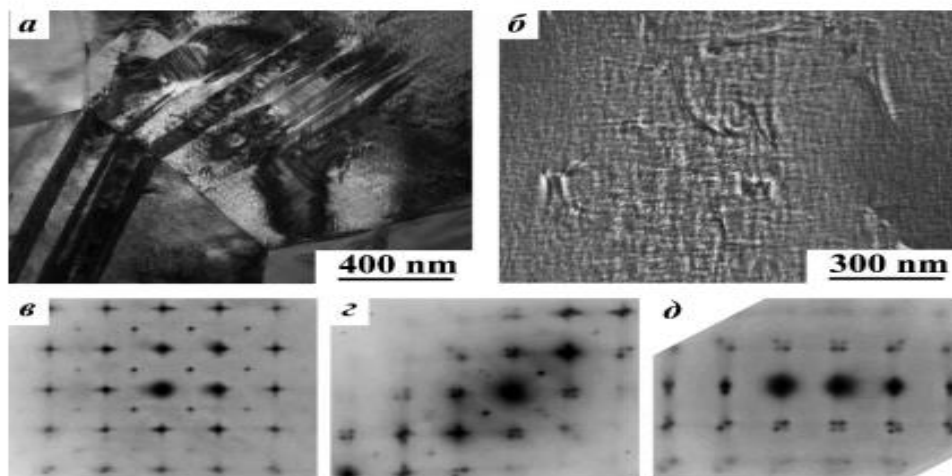
3.4.4-Сурет - $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$ қорытпасындағы көршілес мартенсит кристалдары арасындағы ДОРЭ-талдау деректері бойынша типтік рам – сурет, оның схемасы және бұрыштық бағытты сканерлеу спектрлері



3.4.5-Сурет – $Ni_{50}Mn_{31}Ga_{19}$ қорытпасындағы мартенсит 14т жұқа құрылымы мен сәйкес электронограммалары (Б, В-О. Z. бастапқы аустенит [111]) типтік lightpol PEM суреттері (a).



3.5-Сурет -жұқа құрылымы (a) типтік lightpol PEM сурет сәйкес электронограммалар (Б, В-о. з. бастапқы аустенит [110]) мартенсит 10т в $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$ қорытпасы



3.4.6-Сурет -in situ-да салқындаған кезде қорытпаның әртүрлі учаскелерінен (в, з, д – о. з [100]) диффузиялық әсері бар мартенситтің жекелеген кристалдары мен L21-аустениттің (а, б) Твид контрастының микроқұрылымының және электрограмманың суреттері

Микрофотографиялар мен электрондардың дифракцияларын бірлесіп талдау зерттелген қорытпалардың мартенситі $\{110\}B2$ -ге жақын жалпақ габаритті шекаралары бар жұптасқан (3.4.4, 3.4.5 суреті) параллель пластиналардың пакеттерінен және олардың ішіндегі жұқа қайталама егіздерден тұратындығын анықтады, бұл жоғарыда айтылғандай, біріншіден, "жұмсақ" ығысудың 24 эквивалентті жүйелерінің бірінің әр екі еселенген әрекеті туралы куәландырады $\{011\} < 011 > B2 [91]$, екіншіден, екілік қорытпада да, галлий қорытпаларында да көрші пластиналардағы олардың өзара ортогональды бағыты туралы. Термо-дөңгелек мартенсит кристаллиттері әрдайым және ішкі жағынан ОЗК $\{101\}$ сияқты қайталама жүйеде қосарланған. Зерттелген қорытпалардың мартенсит құрылымының макроқұрылымында қосарланған пакеттердің (3.4.6 суреті) иерархиялық дизайнының болуы, әрине, бірінші кезекте, көп сатылы кристаллографиялық реттелген ығысу жылу серпімді түрлендіру механизмінің, екіншіден, кейінгі орналастыру қос механизмінің немесе қорытпаның салқындаған сайын кристалдардың өсуімен дамиды бейімделу фазаларының пайда болуының салдары болып табылады.

Ni-Mn қорытпаларындағы когерентті қос кристалдардың жақсы ұйымдастырылған иерархиясының қалыптасуының негізгі себебі, әдетте, тордың жұмсаруы жағдайында пайда болатын жылу-серпімді мартенситті қайта құру процесінде жиналатын анизотропты серпімді когерентті кернеулер болып табылады, негізінен қайталама микро және нано - тұндыру механизмдері арқылы немесе ұзақ мерзімді ығысу мартенситтік фазалардың пайда болуы. Олардың оңтайлы кеңістіктік минимизациясы және ығысу мартенситтік түрлендірудің эстафеталық берілісіндегі когерентті бейімделуі

қорытпалардың макроскопиялық көлемі бойынша орта есеппен пакеттердің квази-изотропты формасына әкеледі.

Қорытынды

Бұрын сыналған микроқұрылымдық тәсілдің ережелері негізінде түрлендірудің ГЦК-ГПУ ерекшелігін, сондай— ақ микропластикалық деформация кезінде деформациялық ақаулардың жинақталуын ескере отырып, Fe-Mn негізінде есте сақтау эффектісі бар қорытпалардың функционалды-механикалық мінез-құлқының моделі жасалды.

Келесі міндеттер шешілді:

- фазалық және микропластикалық деформацияны, сондай-ақ тікелей және кері мартенситтік түрлендірулердегі ақаулардың эволюциясын сипаттау үшін анықтайтын қатынастар тұжырымдалды.
- алынған арақатынастар негізінде Fe-Mn қорытпаларының әрекетін есептеу үшін компьютерлік бағдарлама құрастырылды және жөнделді.
- қолда бар эксперименттік деректер негізінде материалдық константалардың мәндері таңдалды;
- салқындату және қыздыру кезінде пластикалық конверсия әсерін; белсенді деформациядан кейінгі пішінін есте сақтау эффектісін; циклдік ауыспалы жүктемені; тұрақты жүктемемен термоциклденуді, сондай-ақ қыздыру кезінде түсіруді модельдеу орындалды.

Модельдеу нәтижелері қолда бар эксперименттік деректерге жақсы сапалы сәйкестікте екендігі көрсетілген

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Сагындыков А.С., Турмамбеков Т.А. Особенности структуры демпфирующих сплавов Mn-Cu с ГЦК решеткой // Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции «Создание и освоение экологически чистых, ресурсосберегающих технологий в черной металлургии», Донецк, 1991г.
2. Удовенко В.А., Полякова Н.А., Турмамбеков Т.А. Структура и демпфирующие свойства ГЦК сплавов Mn-Cu // ФММ, 1991, No11. стр.
3. Удовенко В.А., Сагындыков А.С., Полякова Н.А., Турмамбеков Т.А. Магнитоструктурное ГЦК-ГЦТ превращение и демпфирование в сплавах γ -Mn // Труды международной научно-методической конференции «Актуальные проблемы науки, технологии производства» Шымкент, 1993, стр.
4. Udoenko V.A., Polyakova N.A., Metjushenko L.A., Turmambekov T.A. Structural Mechanism of the High Damping State attainment in the Fe-Mn-Si alloys with $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation // Kurdyumov memorial international conference on martensite (KUMICOM-99), Moscow, 1999, p.74.
5. Udoenko V.A., Polyakova N.A., Turmambekov T.A. Structural Mechanism of the High Damping State Formation in the Fe-Mn-Si Shape Memory Alloys // 1999, vol.96, No2, pp.307-310.
6. T. Sawaguchi, T. Maruyama, H. Otsuka, A. Kushibe, Y. Inoue, and K. Tsuzaki, “Design concept and applications of Fe–Mn–Si-based alloys—from shape-memory to seismic response control,” Mater.Trans., vol. 57, no. 3, pp. 283–293, 2016.
7. T. Saito, C. Kapusta, and A. Takasaki, “Synthesis and characterization of Fe-Mn-Si shape memory alloy by mechanical alloying and subsequent sintering,” Mater.Sci.Eng. A, vol. 592, pp.88–94, 2014.
8. T. Saito, K. Gaska, C. Kapusta, and A. Takasaki, “FABRICATION OF Fe-Mn-Si ALLOY BY MECHANICAL ALLOYING AND DIRECT CURRENT SINTERING,” no. 30, pp. 62–67, 2010.
9. Y. H. Wen, M. Yan, and N. Li, “Effects of carbon addition and aging on the shape memory effect of Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloys,” Scr. Mater., vol. 50, no. 4, pp. 441–444, 2004.
- [7] H. Liu, “Influence of carbon on martensitic transformation and shape memory effect of Fe-Mn-Si alloys,” Univ. Wollongong Aust., 1996.
10. K. Tsuzaki, Y. Natsume, T. Maki, and Y. Tomota, “Effect of solution hardening on the shape memory effect of Fe-Mn based alloys,” Scr. Met.Mater, p. 33:1087, 1995.
11. K. Tsuzaki, Y. Natsume, Y. Kurokawa, and T. Maki, “Improvement of the shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys by the addition of carbon,” Scr. Metall. Mater., vol. 27, no. 4, pp. 471–473, 1992.
12. N. Van Caenegem, L. Duprez, K. Verbeken, B. C. De Cooman, Y. Houbaert, and D. Segers, “Effect of Carbon on the Shape Memory Mechanism in FeMnSiCrNi SMAs,” ISIJ Int., vol. 47, no. 5, pp. 723–732, 2007.

13. J. Chen, H. B. Peng, Q. Yang, S. L. Wang, F. Song, and Y. H. Wen, "Effect of carbon content on shape memory effect of Fe-Mn-Si-Cr-Ni-based alloys at different deformation temperatures," *Mater.Sci.Eng.A*, vol. 677, no. 20, pp. 133–139, 2016.
14. X. Wu and T. Y. Hsu, "Effect of the Neel temperature, T_N , on martensitic transformation in Fe-Mn-Si-based shape memory alloys," vol. 45, pp. 1–6, 2000.
- 126 [13] Z. X. Qin and Y. S. Zhang, "Study on the magnetism and phase transformation in FeMn-Si-C shape memory alloys," *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 10, no. 3, pp. 219–223, 1997. [14] Z. Qin and Y. Zhang, "Mossbauer effect study of antiferromagnetic Fe – Mn – Si alloys," vol. 116, pp. 225–235, 1998.
15. H. Ohno and M. Mekata, "Antiferromagnetism in hcp Iron-Manganese Alloys," *Phys. Soc. Japan*, vol. 31, pp. 102–108, 1970.
16. M. Murakami, H. Suzuki, and Y. Nakamura, "Effect of Si on the shape memory effect of polycrystalline Fe-Mn-Si alloys," *Trans. ISIJ*, vol. 27, 1987.
17. J. Martínez, G. Aurelio, G. J. Cuello, S. M. Cotes, and J. Desimoni, "Structural properties of FCC and HCP phases in the Fe-Mn-Si system: A neutron diffraction experiment," *Mater.Sci.Eng.A*, vol. 437, no. 2, pp. 323–327, 2006.
18. Z. YanSheng, "A study of the Neel transition and the Kondo-like effect of γ -Fe-Mn-Si alloys," *J.Phys.F Met.Phys.*, vol. 18, 1988.
19. X. J. Jin, T. Y. Hsu, and X. Zuyao, "Thermodynamic consideration of antiferromagnetic transition on fcc-hcp martensitic transformation in Fe-Mn-Si shape memory alloys," vol. 61, pp. 4–7, 1999.
20. M. Murakami, H. Otsuka, H. Suzuki, and S. Matsuda, "Effect of alloying content, phase and magnetic transformation on the shape memory effect of Fe-Mn-Si alloys," *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, vol. 27, 1987.
21. Q. Zuoxiang, Y. Manping, and Z. Yansheng, "Neel transition and gamma - epsilon transformation in polycrystalline Fe-Mn-Si shape memory alloys," *J.Mater.Sci.*, vol. 31, no. 9, pp. 2311–2315, 1996.
22. V. G. Gavriljuk, V. V. Bliznuk, B. D. Shanina, and S. P. Kolesnik, "Effect of silicon on atomic distribution and shape memory in Fe-Mn base alloys," *Mater.Sci.Eng.A*, vol. 406, no. 1–2, pp. 1–10, 2005.
23. A. Sheikh, "The structure and magnetic properties of ferromagnetic shape memory alloys containing iron," *Loughbrgh.Univ.*, 2010.
24. G. B. KAUFFMAN and I. MAYO, "The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications," *Chem. Educ.*, vol. 2, no. 2, pp. 1–21, 1997.
25. J. Rynnen et al., "Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures," *J.Biomed.Mater.Res.*, vol. 35, no. 4, pp. 451–457, 1997.
26. P. R. Halani, I. Kaya, Y. C. Shin, and H. E. Karaca, "Phase transformation characteristics and mechanical characterization of nitinol synthesized by laser direct deposition," *Mater.Sci.Eng.A*, vol. 559, pp. 836–843, 2013.
27. H. D. Gu et al., "Pulsed laser deposition of NiTi shape memory alloy thin films with optimum parameters," *Thin Solid Films*, vol. 330, no. 2, pp. 196–201, 1998.

- 28.H. Hou, R. F. Hamilton, M. W. Horn, and Y. Jin, "NiTi thin films prepared by biased target ion beam deposition co-sputtering from elemental Ni and Ti targets," *Thin Solid Films*, vol. 570, no.PartA, pp. 1–6, 2014.
- 29.K. K. Ho and G. P. Carman, "Sputter deposition of NiTi thin ® lm shape memory alloy using a heated target," *Thin Solid Films*, vol. 370, pp. 18–29, 2000.
- 30.A.Isalgue,V.Torra, J.-L. Seguin, M. Bendahan, J. Amigo, and V. Esteve-Cano, "Shape memory NiTi thin films deposited at low temperature," *Mater.Sci.Eng. A*, vol. 273–275, pp. 717–721,1999.
- 31.W. Tillmann and S. Momeni, "Comparison of NiTi thin films sputtered from separate elemental targets and Ti-rich alloy targets," *J. Mater.Process. Technol.*, vol. 220, pp. 184–190,2015.
- 32.Y. Fu, W. Huang, H. Du, X. Huang, J. Tan, and X. Gao, "Characterization of TiNi shape-memory alloy thin films for MEMS applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 145, no. 1–3, pp. 107–112,2001.
- 33.Y. Fu, H. Du, W. Huang, S. Zhang, and M. Hu, "TiNi-based thin films in MEMS applications: A review," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 112, no. 2–3, pp. 395–408, 2004.
- 34.A. G. Ramirez, H. Ni, and H. J. Lee, "Crystallization of amorphous sputtered NiTi thin films," *Mater.Sci.Eng. A*, vol. 438–440,no. SPEC. ISS., pp. 703–709, 2006.
- 35.A. Kahn, M. A. Huff, and A. H. Heuer, "The TiNi shape-memory alloy and its applications for MEMS," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 8, no. 3, pp. 213– 221,1998.
- 36.X. Wang and J. J. Vlassak, "Crystallization kinetics of amorphous NiTi shape memory alloy thin films," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 5, pp. 925–930, 2006.
- 37.N. Nayan et al., "Vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys in graphite crucible," *Mater. Sci.Eng. A*, vol. 465, pp. 44–48,2007.
- 38.J. Otubo, O. D. Rigo, C. M. Neto, and P. R. Mei, "The effects of vacuum induction melting and electron beam melting techniques on the purity of NiTi shape memory 128 alloys," *Mater. Sci.Eng. A*, vol. 438–440, pp. 679–682,2006.
- 39.J. Frenzel, Z. Zhang, K. Neuking, and G. Eggeler, "High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles," *J. Alloys Compd.*, vol. 385, pp. 214–223, 2004.
- 40.Z. Zhang, J. Frenzel, K. Neuking, and G. Eggeler, "On the reaction between NiTi melts and crucible graphite during vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys," *Acta Mater.*, vol. 53, pp. 3971–3985,2005.
- 41.Ullakko, K.; Huang, J.K.; Kanter, C.; O’Handley, R.C.;Kokorin,V.V. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals.*Appl. Phys. Lett.*1996, 69, doi:10.1063/1.117637.
42. Acet, M.; Manosa, L.;Planes, A.Magnetic-Field-Induced Effects in Martensitic Heusler-Based Magnetic Shape MemoryAlloys. In *Handbook of Magnetic Materials*; Volume 19; Buschow, K.H.J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2011; Chapter 4, pp. 231–289.

43. Siewert, M.; Gruner, M.E.; Hucht, A.; Herper, H.C.; Dannenberg, A.; Chakrabarti, A.; Singh, N.; Arroyave, R.; Entel, P. A First-Principles Investigation of the Compositional Dependent Properties of Magnetic Shape Memory Heusler Alloys. *Adv.Eng.Mater.* 2012, 14, 530–546.
44. Sozinov, A.; Likhachev, A.A.; Lanska, N.; Ullakko, K. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 1746–1748.
45. Sozinov, A.; Lanska, N.; Soroka, A.; Zou, W. 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 102, 021902.
46. Planes, A.; Manosa, L.; Acet, M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. *J. Phys. Condens. Matter* 2009, 21, 233201.
47. Karaca, H.E.; Karaman, I.; Basaran, B.; Ren, Y.; Chumlyakov, Y.I.; Maier, H.J.; Magnetic Field-Induced Phase Transformation in NiMnCoIn Magnetic Shape-Memory Alloys—A New Actuation Mechanism with Large Work Output. *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 983–998.
48. Kainuma, R.; Imano, Y.; Ito, W.; Sutou, Y.; Morito, H.; Okamoto, H.; Kitakami, S.; Oikawa, O.; Fujita, A.; Kanomata, T.; et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature* 2006, 439, 957–960.
49. Sharma, V.K.; Chattopadhyay, M.K.; Shaeb, K.H.B.; Chouhan, A.; Roy, S.B. Large magnetoresistance in Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ alloy. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 222509. *Entropy* 2014, 16 2220
50. Zhang, B.; Zhang, X.X.; Yu, S.Y.; Chen, J.L.; Cao, Z.X.; Wu, G.H. Giant magnetothermal conductivity in the Ni-Mn-In ferromagnetic shape memory alloys. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 012510.
51. Hu, F.X.; Shen, B.G.; Sun, J.R. Magnetic entropy change in Ni_{51.5}Mn_{22.7}Ga_{25.8} alloy. *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76, 3460–3462.
52. Pareti, L.; Solzi, M.; Albertini, F.; Paoluzi, A. Giant entropy change at the co-occurrence of structural and magnetic transitions in the Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga Heusler alloy. *Eur. Phys. J. B* 2003, 32, 303–307.
53. Krenke, T.; Duman, E.; Acet, M.; Wassermann, E.F.; Moya, X.; Manosa, L.; Planes, A. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys. *Nat. Mater.* 2005, 4, 450–454.
54. Liu, J.; Gottschall, T.; Skokov, K.P.; Moore, J.D.; Gutfleisch, O. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nat. Mater.* 2012, 11, 620–626.
55. Mañosa, L.; González-Alonso, D.; Planes, A.; Bonnot, E.; Barrio, M.; Tamarit, J.L.; Aksoy, S.; Acet, M. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy. *Nat. Mater.* 2010, 9, 478–481.
56. Khan, M.; Dubenko, I.; Stadler, S.; Ali, N. Exchange bias behavior in Ni-Mn-Sb Heusler alloys. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 072510.
57. Wang, Y.; Huang, C.; Gso, J.; Yang, S.; Ding, X.; Song, X.; Ren, X. Evidence for ferromagnetic strain glass in Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloy system. *Appl. Phys. Lett.* 2012, 101, 101913.

58. Chernenko, V.A.; Cesari, E.; Kokorin, V.V.; Vitenko, I.N. The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga System. *Scripta Metallurgica et Materialia* 1995, 33, 1239–1244.
59. Khovaylo, V.V.; Buchelnikov, V.D.; Kainuma, R.; Koledov, V.V.; Ohtsuka, M.; Shavrov, V.G.; Takagi, T.; Taskaev, S.V.; Vasiliev, A.N. Phase transitions in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ with a high Ni excess. *Phys. Rev. B* 2005, 72, 224408.
60. Albertini, F.; Solzi, M.; Paoluzi, A.; Righi, L. Magnetocaloric Properties and Magnetic Anisotropy by Tailoring Phase Transitions in NiMnGa Alloys. In *Advances in Shape Memory Materials; Book Series: Materials Science Forum, Volume 583*; Chernenko, V.A., Ed.; Trans Tech Publications: Zurich, Switzerland, 2008; pp. 169–196.
61. Aksoy, S.; Acet, M.; Wassermann, E.F.; Krenke, T.; Moya, X.; Manosa, L.; Planes, A.; Deen, P.P. Structural properties and magnetic interactions in martensitic Ni-Mn-Sb alloys. *Philos. Mag.* 2009, 89, 2093–2109.
62. Entel, P.; Dannenberg, A.; Siewert, M.; Herper, H.C.; Gruner, M.E.; Buchelnikov, V.; Chernenko, V.A. Composition-Dependent Basic of Smart Heuslers Materials from First Principles Calculations. In *Advances in Shape Memory Materials; Book Series: Materials Science Forum, Volume 684*; Chernenko, V.A., Ed.; Trans Tech Publications: Zurich, Switzerland, 2011; pp. 1–29
63. Barandiaran, J.M.; Chernenko, V.A.; Cesari, E.; Salas, D.; Gutierrez, J.; Lazpita, P. Magnetic field and atomic order effect on the martensitic transformation of a metamagnetic alloy. *J. Phys. Condens. Matter* 2013, 25, 484005.
64. Entel, P.; Siewert, M.; Grune, M.E.; Herper, H.C.; Comtesse, D.; Arroyave, R.; Singh, N.; Talapatra, A.; Sokolovskiy, V.; Buchelnikov, V.D.; et al. Complex magnetic ordering as a driving mechanism of multifunctional properties of Heusler alloys from first principles. *Eur. Phys. J. B* 2013, 86, 1–11. *Entropy* 2014, 16 2221
65. Righi, L.; Albertini, F.; Calestani, G.; Pareti, L.; Paoluzi, A.; Ritter, C.; Algarabel, P.A.; Morellon, L.; Ibarra, M.R. Incommensurate modulated structure of the ferromagnetic shape-memory Ni_2MnGa martensite. *J. Solid State Chem.* 2006, 179, 3526–3533.
66. Righi, L.; Albertini, F.; Pareti, L.; Paoluzi, A.; Calestani, G. Commensurate and incommensurate “5M” modulated crystal structures in Ni-Mn-Ga martensitic phases. *Acta Mater.* 2007, 55, 5237–5245.
67. Righi, L.; Albertini, F.; Villa, E.; Paoluzi, A.; Calestani, G.; Chernenko, V.A.; Besseghini, S.; Ritter, C.; Passaretti, F. Crystal structure of 7M modulated Ni-Mn-Ga martensitic phase. *Acta Mater.* 2008, 56, 4529–4535.
68. Albertini, F.; Pareti, L.; Paoluzi, A.; Morellon, L.; Algarabel, P.A.; Ibarra, M.R.; Righi, L. Composition and temperature dependence of the magnetocrystalline anisotropy in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1+y}\text{Ga}_{1+z}$ ($x + y + z = 0$) Heusler alloys. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 4032–4034.
69. Albertini, F.; Fabbri, S.; Paoluzi, A.; Kamarad, J.; Arnold, Z.; Righi, L.; Solzi, M.; Porcari, G.; Pernechele, C.; Serrate, D.; et al. Reverse Magnetostructural

- Transitions by Co and In Doping NiMnGa Alloys: Structural, Magnetic, and Magnetoelastic Properties. In *Advances in Magnetic Shape Memory Materials*; Book Series: Materials Science Forum, Volume 684; Chernenko, V.A., Ed.; Trans Tech Publications: Zurich, Switzerland, 2011; pp. 151–163.
70. Righi, L.; Albertini, F.; Fabbrici, S.; Paoluzi, A. Crystal Structures of Modulated Martensitic Phases of FSM Heusler Alloys. In *Advances in Shape Magnetic Memory Materials*; Book Series: Materials Science Forum, Volume 684; Chernenko, V.A., Ed.; Trans Tech Publications: Zurich, Switzerland, 2011; pp. 105–116.
71. Righi, L.; Albertini, F.; Paoluzi, A.; Fabbrici, S.; Villa, E.; Calestani, G.; Besseghini, S. Incommensurate and Commensurate Structural Modulation in Martensitic Phases of FSMA. In *Ferromagnetic Shape Memory Alloys II*; Book Series: Materials Science Forum; Chernenko, V.A., Barandiaran, J.M., Eds.; Trans Tech Publications: Zurich, Switzerland, 2010; pp. 33–41.
72. Fabbrici, S.; Albertini, F.; Paoluzi, A.; Bolzoni, F.; Cabassi, R.; Solzi, M.; Righi, L.; Calestani, G. Reverse magnetostructural transformation in Co-doped NiMnGa multifunctional alloys. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 95, 022508.
73. Enkovaara, J.; Heczko, O.; Ayuela, A.; Nieminem, R.M. Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni₂MnGa. *Phys. Rev. B* 2003, 67, 212405.
74. Fabbrici, S.; Kamarad, J.; Arnold, Z.; Casoli, F.; Paoluzi, A.; Bolzoni, F.; Cabassi, R.; Solzi, M.; Porcari, G.; Pernechele, C.; et al. From direct to inverse giant magnetocaloric effect in Co-doped NiMnGa multifunctional alloys. *Acta Mater.* 2011, 59, 412–419.
75. Porcari, G.; Fabbrici, S.; Pernechele, C.; Albertini, F.; Buzzi, M.; Paoluzi, A.; Kamarad, J.; Arnold, Z.; Solzi, M. Reverse magnetostructural transformation and adiabatic temperature change in Co-, In-substituted Ni-Mn-Ga alloys. *Phys. Rev. B* 2012, 85, 024414.
76. Porcari, G.; Cugini, F.; Fabbrici, S.; Pernechele, C.; Albertini, F.; Buzzi, M.; Mangia, M.; Solzi, M. Convergence of direct and indirect methods in the magnetocaloric study of first order transformations: the case of Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloys. *Phys. Rev. B* 2012, 86, 104432
77. Manosa, L.; Moya, X.; Planes, A.; Gutfleisch, O.; Lyubina, J.; Barrio, M.; Tamarit, J.L.; Aksoy, S.; Krenke, T.; Acet, M. Effects of hydrostatic pressure on the magnetism and martensitic transition of Ni-Mn-In magnetic superelastic alloys. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 012515. *Entropy* 2014, 16, 2222
78. Cui, J.; Chu, Y.S.; Famodu, O.; Furuya, Y.; Hattrick-Simpers, J.; James, R.D.; Ludwig, A.; Thienhaus, S.; Wuttig, M.; Zhang, Z.; et al. Combinatorial search of thermoelastic shape-memory alloys with extremely small hysteresis width. *Nat. Mater.* 2006, 5, 286–290.
79. Emre, B.; Yuce, S.; Stern-Taulats, E.; Planes, A.; Fabbrici, S.; Albertini, F.; Manosa, L. Large reversible entropy change at the inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Ga-In magnetic shape memory alloys. *J. Appl. Phys.* 2013, 113, 213905.

80. Basso, V.; Sasso, C.P.; K pferling, M. A Peltier cells differential calorimeter with kinetic correction for the measurement of $c_p(H,T)$ and $\Delta s(H,T)$ of magnetocaloric materials. *Rev. Sci. Instrum.* 2010, 81, 113904.
81. Z.G. Wei, R. Sandstr m, *J Intelligent Mater Struct* 33 (1998) 3743.
82. H. Scherngell, A.C. Kneissl, *Scripta Mater* 39 (2) (1998) 205-212.
83. H. Scherngell, A.C. Kneissl, *Acta Mater* 50 (2002) 327-341.
84. K. Kutschej, X. Wu, P. Mayrhofer, A.C. Kneissl, *Sonderband der Prakt. Metallogr.* 33 (2002) 261-268.
85. X. Wu, K. Kutschej, A.C. Kneissl, *Inter J Mater Res (Z. Metallkd.)* 94 (2003) 122-126.
86. X. Wu, K. Kutschej, A.C. Kneissl, *Mater-wiss u Werkstofftech* 34 (2003) 484-489.
87. A.C. Kneissl, K. Kutschej, X. Wu, *J de Phys IV* 112 (2003) 571-574. Chapter 2
88. A.  lander, *J. Amer Soc* 54 (1932) 3819.
89. A.B. Greninger, V.G. Mooradian, *Trans AIME* 128 (1938) 337-368.
90. G.V. Kurdjumov, L.G. Khandros, *Dokl Akad Nauk SSSR* 66 (1949) 211-213.
91. L.C. Chang, T.A. Read, *Trans AIME* 191 (1951) 47-52. [2.5] W.M. Wayman, J.D. Harrison, *JOM-J Min Met Mater* 41 (1989) 26.