

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г.В. КУРДЮМОВА  
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**МОНАСТИРСЬКИЙ ГЕННАДІЙ ЄВГЕНОВИЧ**

УДК 539.2, 536.4, 536.6

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ЗАКОНОМІРНОСТІ ФАЗОВИХ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ**  
**В НЕОДНОРІДНИХ, НЕРІВНОВАЖНИХ І ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНИХ СТАНАХ**  
**ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

01.04.13 фізика металів  
Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

---

Науковий консультант: Коваль Юрій Миколайович, д.т.н., професор

**Київ - 2020**



## АНОТАЦІЯ

*Монастирський Г. Є.* Закономірності фазових структурних перетворень в неоднорідних, нерівноважних і просторово обмежених станах функціональних матеріалів.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів. – Національний Технічний Університет України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України. – Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, м. Київ, 2020.

Систематично досліджено особливості фазо- і структуроутворення, перебіг мартенситного претворення (МП) в негомогенних, нерівноважних станах окремого класу функціональних матеріалів. В роботі цей клас представлений сплавами на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga, Fe-Mn-Si, Hf-Pd, що зазнають МП та демонструють ефект пам'яті форми (ЕПФ), надпружність, високу демпфуючу здатність, магнітний і високотемпературний ефект пам'яті форми, а також Zr-Cu-Al-Ni-Ti з високою здатністю до аморфізації, нітрид титану з унікальними механічними характеристиками. Основний фокус уваги зосереджено на матеріалах, функціонал яких визначається особливим класом структурних фазових переходів – мартенситним перетворенням, які виготовлені індукційним, дуговим методами, електро-іскровим диспергуванням та іскроплазмовим методом. Показано, що вивчення закономірностей формування негомогенних станів є ключовим етапом в розумінні і моделюванні їх впливу на мартенситне перетворення в функціональних сплавах, придатних для практичного використання.

*Перший розділ* присвячений аналізу літературних джерел та класифікації типів неоднорідностей за їх впливом на МП. Розглянуто дію хімічної негомогенності і проілюстровано на прикладах когерентних виділень в сплавах Fe-Ni-Nb вплив як хімічної, так і як структурної неоднорідності на МП. Розгляд впливу гіпотетичних сталого градієнту концентрацій та періодично модульованої концентраційної неоднорідності на МП показав, що дія хімічної неоднорідності є орієнтуючою, подібно до дії механічних напружень, і визначається взаємною орієнтацією градієнту концентрації  $\vec{\nabla}c$ , напрямком віртуального зміщення  $\delta\vec{r}$  міжфазної границі та орієнтацією мартенситного кристалу. Вплив хімічних неоднорідностей на перебіг МП є суттєвим за умов, якщо характерний масштаб їх змін є порядку і більше характерного масштабу області, зайнятої мартенситною фазою.

*Другий розділ* присвячений системам, в яких в процесі їх виготовлення шляхом індукційного та електродугового топлення утворюються евтектичні, перитектичні фази, формується дендритна

структура, а результатом наступних термообробок є виділення інтерметалічних фаз. Досліджується вплив легування ізоелектронними аналогами на формування гетерогенних, негомогенних станів та їх вплив на перебіг МП в сплавах із реконструктивними перетвореннями (Hf-Pd, Fe-Mn-(Si,Ge,Sn)) та оберненими на атомному рівні перетвореннями на прикладі Ni-Al-X ( $X=Y, Ga, Pt$ ) та Ni-Al-Re. Показано, що включення інших фаз, розміри яких не перебільшують характерних масштабів мартенситу, можуть і не бути перешкодою для поширення мартенситу за умови схожості кристалічної структури перешкоди із мартенситною або аустенітною, що передбачає як ізоструктурність, так і близькість параметрів ґратниці. Когерентність або напівкогерентність міжфазних границь між аустенітною фазою та виділеннями, збіг площини зсуву мартенситу із такою у включенні також є сприятливими факторами. При легуванні ізоелектронними аналогами слід брати до уваги, що значна різниця між розмірами атомів сплаву і легуючих компонент та помітний вміст сприяють акумуляції їх у вигляді виділень інших фаз або на границях зерен; перебіг МП та інших ФП тоді контролюється співвідношенням компонент сплавів в матриці, дилатаційною і зсувною компонентами напружень, що створюються виділеннями. Збільшення параметру ґратниці внаслідок додавання атомів більшого розміру еквівалентно дії гідростатичного тиску і впливає на термодинамічний стимул до дифузійно-контрольованих ФП. Водночас таке легування може сприяти генерації вакансій, відтак дифузним процесам і розпаду. Дія на МП аналогічна, проте більш істотним є привнесення анізотропії зв'язків між атомами в структурі, що визначається електронегативністю легуючого атому і тим, яке місце в структурі аустеніту заміщується ізоелектронним аналогом.

В *третьому розділі* розглянуто застосування методу порошкової металургії як способу цілеспрямованого контролю за характеристиками МП. Досліджено процес формування градієнтних станів різної степені гомогенності в процесі синтезу елементних порошків Ti, Ni, Zr за різних режимів спікання. Показано, що негомогенність і пористість сплавів Ti-Ni-Zr, консолідованих із елементних порошків, визначає характер перебігу МП і відтворення форми при нагріві та двосторонній ЕПФ, величина і знак якого залежить від сценаріїв синтезу. Синтез, що контролюється розмірами частинок порошків, температурою і тривалістю спікання, ініціюється твердофазною дифузією в сусідніх парах частинок Ti-Ni, Zr-Ni і розивається при більших температурах за механізмом проміжної рідкої фази за участю евтектичних та перитектичних реакцій.

*Четвертий розділ* присвячений описанню способу отримання порошків сплавів



функціональних матеріалів Ti-Ni-Cu-Zr, Ti-Ni-Hf, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, Ni, Ti, Zr-Cu-Ti-Al-Ni методом об'ємного електроіскрового диспергування в етанолі та криогенних рідинах та первинній характеристиці порошків. Обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, технологічну схему їх отримання, оптимальні режими роботи, вплив робочих рідин на параметри порошків. Проведено класифікацію трьох основних фракцій електроіскрових порошків за їх морфологічними та структурними ознаками. Встановлено щільності розподілів за розмірами об'ємної долі мікронної фракції порошків – сферичних частинок, отриманих загартуванням розплавлених крапель *in situ*. Детально досліджено хімічний склад нанофракції порошків та вплив розмірного фактору на склад мікронної фракції. Запропоновано кількісні моделі впливу розмірного фактору на склад частинок нано- та мікронної фракцій.

В *п'ятому розділі* досліджуються фактори, що впливають на механізми формування порошків і формування структури і мікроструктури частинок диспергованих методом ОЕІД сплавів. Оцінюється вплив різних механізмів теплопередачі між частинками сплавів і робочою рідиною та залежності швидкості охолодження та теплопередачі від розмірів частинок. На основі експериментальних даних оцінюється швидкість гарту *in situ*. Проводиться детальний аналіз морфології поверхні та перерізів частинок сплавів із принципово різними діаграмами станів. Досліджується зв'язок мікроструктури загартованих в криогенні рідини розплавлених частинок із діаграмами стану, термічною історією та вплив розмірного фактору на мікроструктуру. На основі експериментальних даних пропонується первинний і вторинний механізми формування порошків, механізми утворення нанофракції, порожнистих частинок.

*Шостий розділ* присвячено структурним і фазовим перетворенням в частинках електроіскрових порошків. Досліджено і запропоновано механізми трансформацій, що відбуваються із частинками нанофракцій за участю відновлювально-окислювальних реакцій в порошках сплавів Ti-Ni-Cu-Zr, Ti-Ni-Hf, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga. Детально описано і досліджено МП, еволюцію структури і процеси розпаду в мікронних частинках порошків Cu-Al-Ni. Досліджено вплив відпалів та взаємозв'язок відновлювально-окислювальних реакцій із явищами розпаду в частинках сплаву Cu-Al-Ni. Продемонстровано адаптивну природу мартенситу в сферичних частинках сплавів Ni-Mn-Ga та Ni-Al. Встановлено структуру наночастинок типу «ядро-оболонка» сплавів Ti-Ni-Hf. Показано, що в наночастинках Ni-Al менше критичного розміру структуроутворення мартенситу подібно до ФП другого роду, внаслідок чого мартенситна фаза однієї орієнтації заповнює весь об'єм частинки, не утворюючи окремих доменів або кристалів.

*Сьомий розділ* присвячений особливостям консолідації порошків, виготовлених із попередньо виплавлених сплавів як традиційними методами, так і методом ІПС. Встановлено закономірності ущільнення та газовиділення в процесі іскро-плазмового синтезу електроіскрових порошків сплавів із ЕПФ, а саме Ti-Ni-Hf, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga. Проаналізовано фактори, що контролюють газовиділення із порошків і типові безрозмірні параметри консолідації – гомологічні температури, відносні швидкості деформації зразка та нормалізовані ефективні напруження. Встановлено, що ущільнення протягом низькотемпературного етапу зумовлено перегрупуванням і пластичною деформацією частинок. Домінуючим механізмом основного високотемпературного етапу ущільнення є механізм дислокаційно індукованої ступенної повзучості Дорна з дифузійно контрольованим синтезом мікронних частинок та елементами реакційного за участю нанofракції.

В *восьмому розділі* розглянуто процеси фазоутворення, МП, механічну та структурну стабільність в природних композитних матеріалах, виготовлених із порошків попередньо виплавлених сплавів з ЕПФ. Проведено дослідження структури і мікроструктури консолідованих матеріалів Ti-Ni-Hf, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga залежно від режимів отримання. Досліджено вплив процесів розпаду на формування мікроструктури в консолідованому Cu-Al-Ni. Досліджено перебіг МП і структуру мартенситу в частинках сплавів Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, вбудованих в металокерамічну сполучну фракцію. Встановлено вплив розмірного фактору на структуру мартенситної фази в частинках Cu-Al-Ni в чужорідному оточенні: в субмікронних частинках утворюються само-акомодаційні групи, а в частинках розмірами менше критичного розміру структуроутворення мартенситу подібно до ФП другого роду, внаслідок чого мартенситна фаза однієї орієнтації з нерегулярними двійниками заповнює весь об'єм частинки, не утворюючи окремих доменів або кристалів. Досліджено механічну стабільність Ni-Al, Ni-Mn-Ga, консолідованих іскро-плазмовим методом, і встановлено зв'язок із їх архітектурою. Проілюстровано наявність ЕПФ в консолідованих зразках Ni-Mn-Ga.

*Ключові слова:* мартенситні перетворення, структурні фазові перетворення, нерівноважні та неоднорідні стани матеріалів, функціональні матеріали, ефект пам'яті форми, кристалічна структура, мікроструктура, порошки, нанопорошки, загартування із розплаву, метод об'ємного електроіскрового диспергування, іскро-плазмовий синтез, консолідація матеріалів спіканням.

## ABSTRACT

*Monastyrsky G.* Structural phase transitions in inhomogeneous, non equilibrium and spatially restricted states of functional materials

Thesis for a Doctor of Physical and Mathematical Sciences degree by speciality 01.04.13 Metal Physics. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” of the Ministry of education and science of Ukraine. – Kurdyumov Institute of Metal Physics of the National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2020.

Peculiarities of the structural phase transitions (PT), martensitic transformation (MT) in inhomogeneous, nonequilibrium states of special class of functional materials on the basis of metal alloys are systematically investigated. In dissertation, this class is represented by alloys based on Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga, Fe-Mn-Si, Hf-Pd, which undergo MT and demonstrate the shape memory effect (SME), superelasticity, high damping capacity, magnetically controlled and high-temperature effect of shape memory, as well as bulk amorphous alloy Zr-Cu-Al-Ni-Ti, titanium nitride with unique mechanical characteristics. The work is addressed on the materials whose functionality is determined by a special class of structural phase transitions - martensitic transformation, which are manufactured by induction and arc melting, spark erosion method and spark plasma sintering method. It is shown that the study of the formation of inhomogeneous states is a key issue in understanding and modeling their effect on MT in functional alloys suitable for the practice.

The *first chapter* is dedicated to the analysis of literature sources and classification of types of structural inhomogeneities according to their influence on MT. The effect of chemical inhomogeneity is considered, and its effect as both chemical and structural inhomogeneity on MT is illustrated by examples of coherent precipitations in Fe-Ni-Nb alloys. The concentration inhomogeneities act as orienting agent on the MT, their effect is similar to the effect of mechanical stresses, and is determined by the mutual orientation of the concentration gradient  $\vec{\nabla}c$ , the direction of virtual displacement  $\delta\vec{r}$  of the interface boundary and the orientation of the martensite crystal. The influence of chemical inhomogeneities on the MT is significant if their characteristic scale is of the order of magnitude and larger than the characteristic scale of the volume occupied by the martensitic phase.

The *second chapter* is dedicated to the systems where the eutectic, peritectic phases or dendrite structures are formed during the manufacture by the induction and arc melting, and the result of subsequent heat treatments is the precipitation of intermetallic phases. The effect of alloying with isoelectronic analogues on the formation of heterogeneous, inhomogeneous states and their effect on the MT in alloys with

reconstructive transformations (Hf-Pd, Fe-Mn- (Si, Ge, Sn)) and reversed transformations is investigated on the example of Ni-Al-X (X = Y, Ga, Pt) and Ni-Al-Re. It is shown that the particles of other phases, the size of which does not exceed the characteristic martensite scales, not always be an obstacle to the growth of martensite, provided the crystal structure of the obstacle is similar to martensitic or austenitic, which implies both isostructurality and proximity of lattice parameters. The coherence or semi-coherence of the interface boundaries between the austenitic phase and the particles, the coincidence of the shear plane of martensite with that in the particles are also favorable factors. Having intention the alloying with isoelectronic analogues it should be taken into account that a significant difference between the sizes of the alloy atoms and alloying components and the noticeable content promote to their accumulation in the form of precipitations of other phases or at the grain boundaries; the MT and other phase transformations are then controlled by the ratio of the alloying components in the matrix, dilatation and shear components of the stresses created by the precipitations. The increase in the lattice parameter due to the addition of larger atoms is equivalent to the action of hydrostatic pressure and affects the thermodynamic driven force to diffusion-controlled PT. At the same time, such alloying can promote the generation of vacancies, and thus diffusion processes and decomposition of alloys. The effect on MT is similar, however more important is the introduction of the bonds anisotropy between atoms in the structure, which is determined by the electronegativity of the alloying atom and the atom occupation sites in the structure of austenite replaced with an isoelectronic analogue.

In the *third chapter* the powder metallurgy approach is considered as a way of intended control of the characteristics of MT. The process of formation of gradient states of different degree of homogeneity in the process of sintering of elemental powders Ti, Ni, Zr under different sintering profiles is investigated. It is shown that the inhomogeneity and porosity of Ti-Ni-Zr alloys consolidated from the elemental powders determine the nature of the MT and shape recovery under heating and two-way SME, the magnitude and sign of which depends on the sintering scenarios. Sintering, controlled by powder particle size, temperature and sintering duration, is initiated by solid-state diffusion in adjacent pairs of Ti-Ni, Zr-Ni particles and develops at higher temperatures by the mechanism of the intermediate liquid phase involving eutectic and peritectic reactions.

The *fourth chapter* is dedicated to the way of obtaining the powders of alloys of functional materials Ti-Ni-Cu-Zr, Ti-Ni-Hf, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, Ni, Ti, Zr-Cu-Ti-Al-Ni by spark erosion in ethanol and cryogenic liquids and primary characterization of the powders. The choice of alloys under consideration, the technological scheme of their production, the optimal operation modes, the influence of working liquids on the parameters of powders are substantiated. The classification of three main fractions of the spark-

erosion powders relating to their morphological and structure features is carried out. It has been founded the particle density distributions of the micron sized fraction of powders – spherical particles formed by the quenching molten droplets *in situ*. The chemical composition of the nanofraction of powders and the size effect on the composition of the micron fraction have been studied in detail. Quantitative models of the size effect on the particle composition of nano- and micron fractions has been proposed.

The *fifth chapter* investigates the factors influencing the mechanisms of powder formation and the development of the structure and microstructure of particles obtained by spark-erosion method. The influence of different heat transferring mechanisms between the alloy particles and the working liquid and the dependence of the cooling rate and heat transfer on the particle size are evaluated. Based on experimental data, the quenching rate *in situ* is estimated. Detail analysis of the surface morphology and cross sections of alloy particles with fundamentally different phase diagrams is performed. The relation of the microstructure of molten particles quenched into cryogenic liquids with the phase diagrams, thermal history and the influence of the dimensional factor on the microstructure is investigated. On the basis of experimental data the primary and secondary mechanisms of powder formation, mechanisms of formation of nanofraction and hollow particles are proposed.

The *sixth chapter* is dedicated to the structural and phase transformations in stand alone spark-erosion particles. The mechanisms of transformations of nanofraction particles under control of redox reactions in the powders of Ti-Ni-Cu-Zr, Ti-Ni-Hf, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga alloys have been investigated and proposed. MT, evolution of structure and decomposition processes in micron sized particles of Cu-Al-Ni powders are investigated in detail. The influence of annealing and the relationship of redox reactions with decomposition phenomena in particles of Cu-Al-Ni alloy have been studied. The adaptive nature of the martensite in the spherical particles of Ni-Mn-Ga and Ni-Al alloys is demonstrated. The structure of nanoparticles of the "core-shell" type of Ti-Ni-Hf alloys has been elucidated. It is shown that in Ni-Al nanoparticles smaller than the critical size the appearance of the martensite structure similar to the second order phase transformation, as a result of which the martensitic phase of one orientation occupies the entire particle volume without formation individual domains or crystals.

The *seventh chapter* is dedicated to the peculiarities of the consolidation of powders produced from prealloyed alloys by both conventional methods and spark-plasma sintering method. The regularities of compaction and gas throw-out in the process of spark-plasma sintering of spark erosion powders of SME alloys, namely Ti-Ni-Hf, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, are determined. Factors controlling gas throw-out from powders and typical dimensionless consolidation parameters – homologous temperatures, normalized

strain rates of the sample and normalized effective stresses are analyzed. It is established that the consolidation during the low-temperature step is due to the rearrangement and plastic deformation of the particles. The dominant mechanism of the main high-temperature step of the consolidation is the mechanism of dislocation-induced power Dorn creep with diffusion-controlled sintering of micron particles and elements of the reactive sintering involving nanofraction.

In the *eighth chapter* the processes of phase formation, MT, mechanical and structure stability in the composite materials produced of powders of prealloyed SME alloys are considered. The structure and microstructure of consolidated materials Ti-Ni-Hf, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga depending on the operation modes were studied. The influence of the decomposition processes on the formation of the microstructure in consolidated Cu-Al-Ni has been studied. MT and the structure of martensite in the particles of Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga alloys embedded in the metal-ceramic intermediate fraction were studied. The influence of the size factor on the structure of the martensite phase in Cu-Al-Ni particles in an outlandish environment is established: in submicron particles self-accommodation groups are formed, and in particles smaller than the critical size the appearance of the martensite structure similar to the second order phase transformation, as a result of which the irregular twinned martensitic phase of one orientation occupies the entire particle volume without formation individual domains or crystals. The mechanical stability of Ni-Al, Ni-Mn-Ga, consolidated by the spark-plasma sintering method, and the relation with their architecture were established. The SME in the consolidated Ni-Mn-Ga samples is demonstrated.

*Keywords:* martensitic transformations, structural phase transitions, nonequilibrium inhomogeneous states of materials, functional materials, shape memory effect, crystal structure, microstructure, powders, nanopowders, molten metal quench, spark erosion method, spark-plasma sintering, material consolidation.

### **Публікації, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

1. Koval Yu.N. Reversible martensite transformation and shape memory effect in Fe-Ni-Nb alloys / Koval Yu.N., Monastyrsky G.E. // Scripta Metallurgica et Materialia.-1993.-V.28.-pp.41-46.
2. Koval Yu.N. On the nature of the variation of martensitic transformation hysteresis and SME characteristic in Fe-Ni base alloys / Koval Yu.N., Monastyrsky G.E. // Jour. de Physique.-1995.-Col.C8,5.-p.C8-397-402.
3. Monastyrsky G.E. Powder metallurgical processing of Ni-Ti-Zr alloys undergoing martensitic transformation: part I / G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, J. Van Humbeeck, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Intermetallics.- 2002.-v.10(1).- pp.95-103.
4. Monastyrsky G.E. Powder metallurgical processing of Ni-Ti-Zr alloys undergoing martensitic transformation—part II. / G.E. Monastyrsky, J. Van Humbeeck , V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Intermetallics.-2002.-v.10(6).-pp.613-624.
5. Monastyrsky G.E. Martensitic transformation in Fe-Mn-(Si,Ge,Sn) alloys / G.E. Monastyrsky, Yu.N. Koval, G.S. Firstov, J. Van Humbeeck // J de Physique IV.-2003.V.112.-p.355-359.
6. Czeppe T. The microstructure and martensitic transformation in Ni-Al alloys with Yttrium Addition / T.Czeppe, Yu.N.Koval, G.E.Monastyrsky // Jour. de Physique IV.-1997.-Col.C5, Supplement au Journal de Physique III de Novembre 1997.-p.C5-173.
7. Koval Yu.N. Influence of the Ga Alloying on the Properties of NiAl Based Alloys, Diffusion and defect data / Yu.N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, Tomasz Czeppe, R.Ya. Musienko, Yu. Sezonenko // Solid state data. Part B, Solid state phenomena.-2007.-vol.130.-pp. 117-120.
8. Koval Yu.N. Martensitic transformation in NiAlGa alloys / Yu. N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, T. Czeppe, R. Ya. Musienko, A.Yu. Sezonenko // Металлофизика и новейшие технологии.- 2009.-Том 31, №4.-с.553-564.
9. Коваль Ю.Н. Мартенситное превращение в сплавах на основе Ni-Al-Re / Ю.Н. Коваль, Г.Е. Монастырский, В.В. Односум // Металлофизика и новейшие технологии.-2001.-т.23.-с.69-75.
10. Koval Yu.N. Effect of additions Re in NiAl based alloys / Yu. N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, G.S. Firstov, J. van Humbeeck // J.Phys. IV France.-2003.-Vol.112.-p.1063-1066.
11. Koval Yu.N. The influence of the alloying with B and Re on NiAl based alloys / Yu.N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, T. Czeppe, Yu.V. Kudrayvtsev, A.V. Yefremova, Yu.V.Nesterenko, V.A.Mokhort // Archives of Metallurgy and Materials.-2007.-Vol.51,2.-p. 277-281.
12. Коваль Ю.М. Фазовий склад та мартенситне перетворення в стопах та швидкозагартованих стрічках Ni-Al-X (X=Co, Cu, Cr, Zr) / Ю.М. Коваль, Г.Є. Монастирський, В.І. Коломицев, В.В. Односум, П. Ошан, Т. Чеппе // Металлофизика и новейшие технологии.– 2012.– Т.34, №6.– С.855-

13. Koval Yu.N. Gradient functional materials with phase transformation / Yu.N. Koval, A.A. Lichachev, G.E. Monastyrsky, A.Yu. Pasko // *Металлофизика и новейшие технологии*-2001.-Т.23.-с.1-10.
14. Монастирський Г.Є. Дослідження стану порошків одержаних електроіскровим методом із сплавів з мартенситним перетворенням, / Г.Є. Монастирський, А.П. Шпак, Ю.Н. Коваль, Р.Я. Мусієнко, В.И. Коломьцев, А.А. Щерба, С.Н. Захарченко, Т.Г. Сич // *Металлофизика и новейшие технологии*.-2003.- №6,25Ю-с.803-816.
15. Монастырский Г.Е. Получение электроискровым методом порошков сплавов с эффектом памяти формы / Г.Е. Монастырский, Ю.Н. Коваль, А.П. Шпак, Р.Я. Мусиенко, В.И. Коломьцев, А.А. Щерба, С.Н. Захарченко, П.Г. Яковенко // *Порошковая металлургия*.-2007.-Т.5/6.-стр.3-15.
16. Монастирський Г.Є. Морфологічні та структурні особливості порошків матеріалів із пам'яттю форми отриманих електроіскровим методом в криогених рідинах / В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль, А.А. Щерба, С.М. Захарченко, Р. Порт'є // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*.-2007.- Т.5, вип.2.-С.54-60.
17. Monastyrsky G.E. Characterization of spark-eroded shape memory alloy powders obtained in cryogenic liquids / G.E. Monastyrsky, P.A. Yakovenko, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, A.A. Shcherba and R. Portier // *Material Science and Engineering A*.-2008.-Vol.481-482.-pp. 643-646.
18. Монастирський Г.Є. Характеризація порошку NiAl, отриманого електроіскровим методом в рідкому аргоні / Г.Є. Монастирський, В.В. Односум, В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль, П. Ошін, Р. Порт'єр, А. А. Щерба, С. Н.Захарченко // *Металлофизика и новейшие технологии*.-2008.-т.30, спецвипуск.-с.761-772.
19. Monastyrsky G.E. Structure and composition of titanium spark erosion powder obtained in liquid nitrogen / G.E. Monastyrsky, P. Ochinnikov, G.Y. Wang, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, V.O. Tinkov, A.A. Shcherba, S.M. Zaharchenko // *Chem. Met. Alloys*.- 2011.-V.4(1/2).-p.126-142.
20. Іванова О.М. Дослідження механізмів утворення нанопорошків Ti-Ni-Zr-Cu, отриманих методом електроіскрової ерозії в криогенних рідинах / О.М. Іванова, М.І. Даниленко, Г.Є. Монастирський, В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль, А.А. Щерба, С.М. Захарченко, Р. Порт'є // *Металлофизика и новейшие технологии*.-2009.-Том 31, №5.-с.603-614.
21. Монастырский Г.Е. Структурные исследования порошков из сплавов с эффектом памяти формы на основе Ti-Ni-Ni<sub>3</sub>, полученных методом электроискровой эрозии в жидком аргоне / Г.Е. Монастырский, В. И. Коломьцев, Ю. Н. Коваль, П. Ошан, Г. Ванг, О. М. Иванова, Н.И. Даниленко // *Металлофизика и новейшие технологии*.-2011.-Т.33(3).-с.289-300.



22. Монастирський Г.Е. Виготовлення композитів на основі матеріалів з пам'яттю форми з порошків Ni-Al і Cu-Al-Ni / Г.Е. Монастирський, П.Ю. Портніченко, А.В. Гільчук, П. Ошан, Ю.Н. Коваль // *Металлофізика и новейшие технологии*.-2011.-Т.33(5).-с.637-648.
23. Монастирський Г.Є. Виготовлення методами порошкової металургії пін зі стопів з пам'яттю форми системи Cu-Al-Ni / Г.Є. Монастирський, Д.О. Сірий, А.В. Гільчук, В.І. Коломицев, Ю.М. Коваль // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*.-2011.-т.9,№4.-сс.979-989.
24. Monastyrsky G.E. Effect of particles size on chemical composition of Ti-Ni-base spark erosion powder obtained in liquid argon / G.E. Monastyrsky, P. Ochinnikov, G.Y. Wang, A.V. Gilchuk, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, V.O. Tinkov, A.A. Shcherba, S.M. Zaharchenko // *Chem. Met. Alloys*.-2011.-V.4.-p.188-199.
25. Monastyrsky G.E. The role of nano-sized fraction on spark plasma sintering the pre-alloyed spark-erosion powders / G.E. Monastyrsky, P. Ochinnikov, A.V. Gilchuk, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // *Журнал нано- та електронної фізики*.-2012.-Vol. 4 No 1.-p.01007-1 - 01007-7.
26. Monastyrsky G.E. Microstructure investigation of the spark plasma sintered Cu-Al-Ni shape memory material / G.E. Monastyrsky, A.V. Kotko, A.V. Gilchuk, P. Ochinnikov, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // *Металлофізика и новейшие технологии*.- 2014.- Т.36, №8.- С.1091-1099.
27. Monastyrsky G.E. Mechanical testing of the spark plasma sintered shape memory materials / G.E. Monastyrsky, A.V. Gilchuk, P. Ochinnikov, O.M. Ivanova, Yu.N. Podrezov, Yu.N. Koval // *Металлофізика и новейшие технологии*.- 2014.-Т.36,№11.-С.857-862.
28. Ochinnikov P. Martensitic Transformation in Spark Plasma Sintered Compacts of Ni-Mn-Ga Powders Prepared by Spark Erosion Method in Cryogenic Liquids / P. Ochinnikov, A.V. Gilchuk, G.E. Monastyrsky, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval et al. // *Mat.Sci. Forum*.-2013.-V.738-739.-p.451-455.
29. Portier Richard A. Spark plasma sintering of Cu-Al-Ni shape memory alloy / Richard A. Portier, Patrick Ochinnikov, Alexandr Y. Pasko, Gennady E. Monastyrsky, Andreii V. Gilchuk, Victor I. Kolomytsev, Yuri N. Koval // *Journal of Alloys and Compounds*.-2013.-V.577S1.-p.S472-S477.
30. Monastyrsky G.E. Nanoparticles formation mechanisms through the spark erosion of alloys in cryogenic liquids // *Nanoscale Research Letters*.-2015.-v.10.-p.503-511.
31. Щербань А.А. Стабілізація режимів електротехнічних систем для отримання іскроерозійних мікро- та нанопорошків / А.А. Щербань, С.М. Захарченко, Н.І. Супруновська, Н.І. Шевченко, Г.Є. Монастирський, Ю.В. Перетятко, О.В. Петрученко // *Технічна електродинаміка, тем. вип. Силова електроніка та енергоефективність*. ч.1.-2006.-с.120-124.
32. Monastyrsky G.E. Martensitic Transformation in Ni-Al-Pt High Temperature Shape Memory Alloys / G.E. Monastyrsky, P. Ochinnikov, V.V. Odnosum, A.Yu. Pasko, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // *Mat.Sci.*

Forum.-2013.-V.738-739.-p.506-511.

33. Vermaut Ph. Martensitic transformation and shape memory effect at very high temperatures in HfPd, and TiAu intermetallic compounds / Ph. Vermaut, C. Declairieux, P. Ochin, V. Kolomytsev, A. Pasko, G. Monastyrsky, A. Denquin, R. Portier // J. of Alloys and Compounds.-2013.-V.577S1.-p. S388-S392.

34. Патент України на корисну модель № 84465, МПК С 22 С 14/00, В 22 F 3/105. Спосіб отримання монолітного нитриду титану / Монастирський Г.Є., Ошан П., Гільчук А.В., Щерба А.А., Коваль Ю.Н. – № u201304190; Заявл. 04.04.2013; Опубл. 25.10.2013, Бюл. «Промислова власність» №20. – 5 с.

35. Патент на винахід № 105862 Україна: МПК (2014.01) C22C 14/01, B22F 3/105 (2006.01) Спосіб отримання монолітного нитриду титану: / Коваль Ю.М., Щерба А. А., Ошан П., Гільчук А.В., Монастирський Г.Є.; ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України.– а 2013 04189 ; заявл. 04.04.2013 ; опубл. 25.06.2014, Бюл. «Промислова власність» №12.– 5 с.

### **Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

1. Monastyrsky G.E., Koval Yu.N., Graivoronsky N.V. Hysteresis Loop Transformation due to Annealing and Thermal Cycling in Ausaged Fe-Ni30- based Alloys, Abstracts of All-Union conference on martensitic transformation MARTENSITE-91, p.235(1991)

2. Monastyrsky G.E., Koval Yu.N., Graivoronsky N.V. Martensitic Transformation and Shape Memory Effect in Fe-Ni-Nb Alloys Containing  $\gamma'$ -phase Precipitates, Abstracts of All-Union conference on martensitic transformation MARTENSITE-91, Kiev-91, p.236(1991)

3. Koval Yu.N. On the nature of the variation of martensitic transformation hysteresis and SME characteristic in Fe-base alloys / Koval Yu.N., Monastyrsky G.E. // Abstract to "ICOMAT-95", p. 34 (1995)

4. Monastyrsky G.E. Martensitic transformation and Shape Memory Effect in Fe-Ni-Co-Nb alloys / Monastyrsky G.E., Koval Yu.N. // Abstract to "ICOMAT-95", p. 42 (1995)

5. Monastyrsky G.E. Martensitic transformation in Ni-Ti-Zr alloys produced by powder metallurgy methods / G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, J. Van Humbeeck, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Proceedings of The 1st International Conference Physical Metallurgy and Fracture of Materials '99, Herľany, Slovenská Republika, 6 -7 september 1999, p. 192-196.

6. Monastyrsky G.E. Magnetically driven SMA actuator, Abstract to "EMMA-2000", 7-10 June, Kiev, Ukraine, p.261(2000).

7. Monastyrsky G.E. Martensitic transformation in Ni-Ti-Zr alloys produced by powder metallurgy methods, / Monastyrsky G.E., J. Van Humbeeck , V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Abstract to "XVIII conference on applied cristallography", 4-7 September, Katowice-Wisla, Poland, p.82(2000).

8. Коваль Ю.М. Особливості мартенситного перетворення в сплавах NiAlRe / Коваль Ю.М.,

- Монастирський Г.Є., Односум В.В. // Тези. II Міжнародний Смакуловський Симпозіум “Фундаментальні і прикладні проблеми сучасної фізики” Тернопіль, Україна.-2000.- Р .131-132.
9. Koval Yu.N. Martensitic transformation in Ni-Al-Re alloys / Yu.N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, T.Czeppe // Abstract to “XVIII conference on applied cristallography”, 4-7 September, Katowice-Wisla, Poland, p.114(2000).
10. Koval Yu.N. Influence of the alloying with B and Re on NiAl based alloys / Yu.N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, T. Czeppe, .V. Efremova, // Abstract of International Conference Functional Materials.-Crimea, Partenit, Ukraine.-2003. -P. 171.
11. Монастирський Г.Є. Получение электроискровым методом порошков сплавов с памятью формы / Г.Є. Монастирський, Ю.Н. Коваль, А.П. Шпак і др. // Тезиси докладов Международной конференции „Современное материаловедение: достижения и проблемы”, 26-30 сентября 2005г., Киев, Украина, с. 193
12. Коваль Ю.Н. Влияние легирования на свойства сплавов системы Ni-Al / Ю.Н. Коваль, Г.Є. Монастирський, В.В. Односум // Тезиси докладов Международной конференции „Современное материаловедение: достижения и проблемы”, 26-30 сентября 2005г., Киев, Украина, с. 461
13. Монастирський Г.Є. Структура та фазовий склад порошку Ti отриманому електроіскровим методом в середовищі рідкого азоту / Г.Є. Монастирський, В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль, та інші // Тези конференції „НАНСИС 2007”, 21-23 листопада 2007, Київ, Україна, с. 549
14. Іванова О.М. Дослідження механізмів утворення нанопорошків Ti-Ni-Zr-Cu, отриманих методом електроіскрової ерозії в кріогенних рідинах / О.М. Іванова, М.І. Даниленко, Г.Є. Монастирський, В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль, та інші // Тези доповідей міжнародної конференції „Contemporary problems of metal physics”, 7-9 жовтня 2008, Київ, Україна, с. 286
15. Koval Yu.N. Martensitic transformation in NiAlGa alloys / Yu.N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, T. Czeppe et al. // Тези доповідей міжнародної конференції „Contemporary problems of metal physics”, 7-9 жовтня 2008, Київ, Україна, с. 232
16. Монастирський Г.Є. Характеризація порошку NiAl отриманого електроіскровим методом в рідкому аргоні / Монастирський Г.Є., Односум В.В., Коломицев В.І. та інші // Тези доповідей всеукраїнської конференції молодих вчених „Сучасне матеріалознавство: матеріали і технології”, 12-14 листопада 2008, Київ, Україна, р.14.
17. Koval Yu. N. Influence of addition of Cu and Hf in Ti-Ni-based alloys / Yu. N. Koval, A. Kaspersky, V. Kolomytcev, G. Monastyrsky et al // Тези доповідей всеукраїнської конференції молодих вчених „Сучасне матеріалознавство: матеріали і технології”, 12-14 листопада 2008, Київ, Україна, р.182.

18. Monastyrsky G. HRTEM analysis of ultrafine stand-alone Ni-Al spark erosion powder particles / G. Monastyrsky, V. Odnosum, V. Kolomytcev et al, // Abstract to ESOMAT 2009, 2009, Prague, p.64
19. Declairieux C. Etude de la transformation martensitique dans les alliages Hf-Pd : écart à la stoechiométrie / C. Declairieux, P. Vermaut, R. Portier, P. Ochin, V. Kolomytsev, A. Pasko, G. Monastyrsky, V. Odnosum, V. Slipchenko, A. Shpak // Proceedings of Colloque national « Mecamat » - Ecole de mécanique des matériaux, Aussois, 26-30 January 2009, p. 233-236
20. Declairieux C. Study of the martensitic transformation in the Hafnium-Palladium system / C Declairieux, P. Vermaut, R. Portier, P. Ochin, V. Kolomytsev, A. Pasko, G. Monastyrsky // Proceedings to ESOMAT 2009, (<http://dx.doi.org/10.1051/esomat/200904005>)
21. Monastyrsky G.E. Structure and phase content of titanium spark erosion powder obtained in liquid nitrogen / G.E. Monastyrsky, P. Ochin, A. Vallet, et al. // Abstracts to XI International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, May 30 - June 2, 2010, p. 117
22. Monastyrsky G.E. Powder Metallurgical Processing of Ni-Ti-Zr Alloys Undergoing Double-Stage Martensitic Transformation / G.E. Monastyrsky, J.Van Humbeeck, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Abstracts to XI International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, May 30 - June 2, 2010, p. 155.
23. Monastyrsky G.E. Effect of powder particles size on chemical composition of Ti-Ni-base spark erosion powder obtained in liquid argon / G.E. Monastyrsky, P. Ochin, A. Vallet et al // Abstracts to XI International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, May 30-June 2, 2010, p.178.
24. Сирый Д.О. Изготовление методами порошковой металлургии пен из сплавов с памятью формы системы Cu-Al-Ni / Д.О. Сирый, П.Ю. Портниченко, Г.Е. Монастырский // Тезисы докладов 49-ой Международной конференции „Актуальные проблемы прочности”, 14-18 июля 2010г., Киев, Украина, с. 132
25. Портниченко П.Ю. Изготовление композитов на основе материалов с памятью формы путем холодного пресования порошков Ni-Al и Cu-Al-Ni / П.Ю. Портниченко, Д.О. Сирый, Г.Е. Монастырский // Тезисы докладов 49-ой Международной конференции „Актуальные проблемы прочности”, 14-18 июля 2010г., Киев, Украина, с. 133
26. Монастырский Г.Є. Структурные исследования порошков из сплавов с эффектом памяти формы на основе Ti-Ni-Hf, полученных методом электроискровой эрозии в жидком аргоне // Г.Є. Монастырский, В. И. Коломыщев, Ю. Н. Коваль та ін Тезисы докладов II Международной научной конференции „Наноструктурные материалы-2010”, 19-22 октября 2010г., Киев, Украина, с. 81
27. Монастырский Г.Є. Изготовление методами порошковой металлургии пен из сплавов с

- памятью формы системы Cu–Al–Ni / Г.Є. Монастырский, Д. А. Сирый, А. В. Гильчук, В. И. Коломыцев // Тезисы докладов II Международной научной конференции „Наноструктурные материалы-2010”, 19-22 октября 2010г., Киев, Украина, с. 134
28. Коваль Ю.Н. Фазовый состав и мартенситное превращения в сплавах и быстро-закаленных лентах Ni–Al–X (X=Co, Cu, Cr, Zr) / Ю. Н. Коваль, В. В. Odnosum, Г. Е. Монастырский и др. // Тезисы докладов II Международной научной конференции „Наноструктурные материалы-2010”, 19-22 октября 2010г., Киев, Украина, с. 146
29. Монастырский Г.Е. Изготовление композитов на основе материалов с памятью формы из порошков Ni–Al и Cu–Al–Ni / Г.Е. Монастырский, П. Ю. Портниченко, А. В. Гильчук, Ю.Н. Коваль // Тезисы докладов II Международной научной конференции „Наноструктурные материалы-2010”, 19-22 октября 2010г., Киев, Украина, с. 347
30. Монастырский Г.Е. Особенности механизмов твердения и мартенситного превращения в порошках функциональных сплавов, полученных электроискровым методом в криогенных жидкостях, Тезисы докл II Международной научной конференции „Наноструктурные материалы-2010”, 19-22 октября 2010г., Киев, Украина, с. 814
31. Monastyrsky G.E. Spark plasma sintering the spark erosion powders of functional materials / G.E. Monastyrsky, A. V. Gilchuk, P. Ochin, V.I. Kolomytsev, Koval Yu.N. // Proceedings of 1-th International conference “Nanomaterials: Applications and Properties” NAP 2011, Alushta, Crimea, Ukraine, Sept. 27-30, 2011, Volume 2, part II, pp.340-349.
32. Портниченко П.Ю. Аналіз використання атмосфери відновника в процесі спікання композиту / П.Ю. Портниченко, Д.О. Сірий, Г.Є. Монастирський // Тези доповідей X наукової конференції «Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики», 19-20, квітня 2012, Київ, с. 14
33. Monastyrsky G.E. Martensitic Transformation in Ni-Al-Pt High Temperature Shape Memory Alloys / G.E. Monastyrsky, P. Ochin, V.V. Odnosum, A.Yu. Pasko et al. // Conference programme and Book of Abstracts 9th European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2012, Snt-Petersburg, Russia September 9-16, 2012, p. 99
34. Ochin P. Martensitic Transformation in Spark Plasma Sintered Compacts of Ni-Mn-Ga Powders Prepared by Spark Erosion Method in Cryogenic Liquids P. / Ochin, A.V. Gilchuk, G.E. Monastyrsky, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, A.A. Shcherba, S.N. Zaharchenko // Conference programme and Book of Abstracts 9th European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2012, Saint-Petersburg, Russia September 9-16, 2012, add. list

35. Gilchuk A.V. The Role of Oxygen Content in the Formation of Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>  $\gamma_2$ -Phase During SPS Cu-Al-Ni Compounds / A.V. Gilchuk, P. Ochin, L. Perrière, G.E. Monastyrsky, V.I. Kolomytsev // Proceedings of The XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, XII IMC. Lviv, Ukraine, September, 2013, p.178
36. Gilchuk A.V. Elaboration of bulk titanium nitride from the spark eroded ti powder obtained in liquid nitrogen /Gilchuk A.V., Ochin P., Perrière L., Monastyrsky G.E. et al. // Proc. of The 4-th international conference HighMatTech 2013, Kyiv, Ukraine, October 7-11, 2013, p.162
37. Monastyrsky G.E. Mechanical testing of the spark plasma sintered shape memory materials reinforced with nano-oxides fraction / Monastyrsky G.E., A.V. Gilchuk, P. Ochin, O.M. Ivanova et al // Тезисы IV Международной конференции “Наноразмерные системы: Строение, Свойства и Технологии“, Киев, 19-22 ноября, 2013г, с.248
38. Monastyrsky G.E. Microstructure investigation of the spark plasma sintered Cu-Al-Ni shape memory material / Monastyrsky G.E., A.V. Kotko, A.V. Gilchuk, P. Ochin, Yu.N. Koval // Тезисы IV Международной конференции “Наноразмерные системы: Строение, Свойства и Технологии“, Киев, 19-22 ноября, 2013г, с.217
39. Monastyrsky G.E. Spark plasma sintering the spark erosion powders of functional materials, Proceedings of 3-th International conference “Nanomaterials: Applications and Properties” NAP 2013, Alushta, Ukraine, Sept. 16-21, 2013, Volume 2, pp.02PCN32-1÷02PCN32-5.
40. Monastyrsky G.E. Solidification mechanisms and martensitic transformations in micron and nano- sized powder particles elaborated by spark-erosion technique in cryogenic liquids /G.E. Monastyrsky, A.V. Gilchuk // Book of abstracts and lectures of the international summer School, 23-30 August, 2014,[Edited by Dr. Olena Fesenko].–Lviv: Eurosvit, 2014, p. 235.
41. Monastyrsky G.E. The Peculiarities of Martensite Morphology in Nano- and Inhomogeneous Spaces / Monastyrsky G.E. // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (NAP 2013).– 2013.–Vol.2, No 2.– p.02PCN32-37.
42. Monastyrsky G.E. Hollow metallic particles formation through the spark-erosion of alloys in cryogenic liquids /G.E. Monastyrsky, A.V. Gilchuk // Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 26-29 August, 2015.–Lviv:Eurosvit, 2015, p. 572.
43. Monastyrsky G.E. Martensite structure in the spark plasma sintered Cu-Al-Ni / Monastyrsky G.E., Kotko A.V. // Abstract Book of participants of the 5rd International Research And Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017), 23-26 August, 2017.– Conf. Hall of Y. Fedkovych National University of Chernivtsi, 2017 – Kyiv: SME Burlaka, p. 12.

## ЗМІСТ

ВСТУП	2
Розділ 1. ВПЛИВ НЕОДНОРІДНОСТЕЙ НА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СПЛАВАХ ІЗ ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ	16
1.1 Вплив хімічних та структурних неоднорідностей на критичні для мартенситних перетворень властивості сплавів	16
1.1.1 Хімічна неоднорідність	16
1.1.2 Структурна неоднорідність	24
1.1.3 Субструктурна неоднорідність	29
1.2 Структура свіжевиплавлених матеріалів, що зазнають мартенситного перетворення, і її зв'язок із діаграмою стану	31
1.2.1 Інтерметалічні сполуки $\beta$ -фазних сплавів TiNi із різкою несиметричною границею області гомогенності $\beta$ -фази	32
1.2.2 Інтерметаліди із V-подібний областю гомогенності $\beta$ -фази	33
1.2.3 Інтерметаліди із широкою областю гомогенності $\beta$ -фази	34
1.2.4 Інтерметаліди із складом $\beta$ -фази, що зазнає МП, близьким до евтектики	35
1.2.5 Інтерметаліди, що утворюються в перитектичних реакціях. Система Hf-Pd	36
1.2.6 Тверді розчини	37
1.3 Особливості гомогенізації сплавів, що зазнають МП	38
Узагальнення та висновки до Розділу 1	40
Розділ 2. ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ІЗОЕЛЕКТРОННИМИ АНАЛОГАМИ НА СТРУКТУРУ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СПЛАВАХ ІЗ ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ	41
2.1 МП в матеріалах із розвинутою дендритною та ліквацийною структурою	41
2.1.1 Мартенситне перетворення в свіже виплавлених сплавах Hf-Pd	41
2.1.2 Мартенситне перетворення в свіже виплавлених сплавах на основі Fe-Mn, легуваних Si, Ge, Sn. Вплив магнітного порядку	45
2.1.2.1 Мікроструктура сплавів Fe-Mn-Si-Ge та Fe-Mn-Si-Sn, що знаходяться в не гомогенізованому стані	47
2.1.2.2 Кристалічна структура і фазовий склад сплавів Fe-Mn-Si-Ge та Fe-Mn-Si-Sn, що знаходяться в негомогенізованому стані	51
2.1.2.3 Фізичні характеристики та характеристичні точки $\gamma \rightarrow \epsilon$ мартенситного та магнітного перетворення	53

2.1.2.4 Вплив магнітного порядку та магнітних виділень в сплавах Fe-Mn-Si-Ge та Fe-Mn-Si-Sn на характеристики МП	55
2.1.3 Мартенситне перетворення в сплавах Ni-Al-Re-(B) із евтектичними виділеннями	56
2.1.3.1 Структура та фазовий склад сплавів Ni-Al-Re-(B)	56
2.1.3.2 Мікроструктура сплавів Ni-Al-Re-(B)	57
2.1.3.3 Характеристичні температури МП сплавів Ni-Al-Re-(B)	60
2.2 МП та явища розпаду в інтерметалічних з'єднаннях на основі Ni-Al	62
2.2.1.1 Особливості МП в сплаві Ni-Al легованому ітрієм	62
2.2.1.1.1 Мікроструктура сплаву	63
2.2.1.1.2 МП та структура мартенситу в сплаві Ni-Al-Y	63
2.2.1.2 Явища розпаду та мартенситне перетворення в Ni-Al-Ga	65
2.2.1.2.1 Перебіг МП в сплавах Ni-Al-Ga	66
2.2.1.2.2 Фазовий склад сплавів $Ni_{66}(Al_{1-x}Ga_x)_{34}$	68
2.2.1.2.3 Мікроструктура сплавів $Ni_{66}(Al_{1-x}Ga_x)_{34}$	68
2.2.1.2.4 Вплив легування Ga на МП та процеси розпаду в сплавах $Ni_{66}(Al_{1-x}Ga_x)_{34}$	70
2.2.1.3 Особливості МП при високих температурах. Сплав Ni-Al-Pt	74
2.2.1.3.1 Хімічний та фазовий склад сплавів Ni-Al-Pt	74
2.2.1.3.2 ФП в сплавах Ni-Al-Pt в процесі термоцикування	75
2.2.1.3.2.3 Мікроструктура сплавів Ni-Al-Pt	78
2.2.1.3.3 Вплив легування Pt на перебіг МП та інші ФП в сплавах Ni-Al-Pt	80
Узагальнення та висновки до Розділу 2	83
Розділ 3. ЗАКОНОМІРНОСТІ КОНСОЛІДАЦІЇ СПЛАВІВ ІЗ ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ НА ОСНОВІ TI-NI ШЛЯХОМ СПІКАННЯ ЕЛЕМЕНТНИХ ПОРОШКІВ	87
3.1 Еволюція структури і фазового складу в процесі спікання елементних порошків мікронних розмірів Ti, Ni та Zr	88
3.1.1 Зміни фазового складу залежно від атмосфери, температури та тривалості спікання	89
3.1.1.1 Вибір атмосфери спікання	89
3.1.1.2 Фазовий склад залежно від температури консолідації	90
3.1.2 Еволюція субструктури в процесі спікання	93
3.1.3 Пористість і структура пор	95



3.2	Механізми спікання елементних порошків Ti, Ni та Zr	97
3.2.1	Вплив температури на механізм консолідації	97
3.2.1.1	Консолідація в атмосфері нітрогену	101
3.2.1.2	Консолідація в атмосфері аргону	103
3.2.2	Перебіг МП в Ti-Ni-Zr, отриманому шляхом спікання елементних порошків	104
3.2.2.1	Калориметричний аналіз (ДСК)	104
3.2.2.2	Термомеханічний аналіз (ТМА)	106
3.2.3	Механічні характеристики консолідованих зразків Ti-Ni-Zr	108
3.2.4	Ефект пам'яті форми в консолідованих зразках Ti-Ni-Zr	110
	Узагальнення та висновки до Розділу 3	114
	Розділ 4. ОСОБЛИВОСТІ ПОРОШКІВ, ОТРИМАНИХ ШЛЯХОМ ГАРТУВАННЯ IN SITU В ПРОЦЕСІ ЕЛЕКТРОІСКРОВОЇ ЕРОЗІЇ	117
4.1	Метод електро-іскрової ерозії і його застосування	117
4.2	Виготовлення і характеризація частинок порошків методом ОЕІД	124
4.2.1	Вибір об'єктів дослідження	124
4.2.2	Технологічна схема отримання порошків багатофункціональних матеріалів методом ОЕІД	124
4.3	Класифікація частинок порошку за морфологічними ознаками	125
4.3.1	Механічна фракція	125
4.3.2	Мікронна фракція	125
4.3.3	Нанофракція	126
4.4	Дисперсність та розподіл за розмірами	128
4.4.1	Попередні оцінки	128
4.4.2	Розподіл мікронних частинок за розмірами	130
4.4.3	Оцінка розмірів та вмісту нано- та субмікронних частинок	132
4.5	Чинники, що визначають склад електроіскрових порошків	136
4.5.1	Вплив середовища отримання	136
4.5.2	Залежність хімічного складу від розмірів частинок	137
4.5.2.1	Частинки, що утворені із рідкої фази	138
4.5.2.1.1	Сплави на основі Ti-Ni, леговані Zr та Hf	138
4.5.2.1.2	Сплави Cu-Al-Ni та Ni-Al	138
4.5.2.1.3	Сплав Ni-Mn-Ga	142

4.5.2.1.4 Сплав Zr-Cu-Ni-Al-Ti	142
4.5.2.2 Нанотфракція	142
4.5.2.2.1 Сплави на основі Ti-Ni, леговані Zr та Hf	145
4.5.2.2.2 Сплав Cu-Al-Ni	147
4.5.2.2.3 Сплав Ni-Al	149
4.5.2.2.4 Сплав Zr-Cu-Ni-Al-Ti	151
4.6 Моделі охолодження і випаровування рідких крапель сплавів – частинок ЕІ порошків	153
4.6.1 Апроксимація залежності складу мікронних частинок сплавів Ti-Ni-Zr та Ti-Ni-Hf від їх розмірів на основі закону « $d^2$ »	155
4.6.2 Модель втрат за рахунок випаровування	157
Узагальнення та висновки до Розділу 4	162
Розділ 5. МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ ТА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ЧАСТИНОК ПОРОШКІВ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ОБ'ЄМНОГО ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ДИСПЕРГУВАННЯ	165
5.1 Особливості структури частинок електроіскрових порошків обумовлені твердінням розплавлених крапель в процесі загартування <i>in situ</i>	165
5.1.1 Вплив робочої рідини на процеси теплообміну частинок	165
5.1.2 Структура поверхні та адсорбуюча здатність порошків, отриманих методом ОЕІД	169
5.1.2.1 Морфологія поверхні	169
5.1.2.2 Адсорбуюча здатність порошків, отриманих методом ОЕІД	178
5.1.3 Фазовий склад та мікроструктура частинок порошків. Зв'язок із діаграмою стану та термічною історією	182
5.1.3.1 Мікронна фракція	182
5.1.3.1.1 Сплави на основі Ti-Ni	183
5.1.3.1.2 Сплав Ni-Al	184
5.1.3.1.3 Сплави Ni-Mn-Ga та Cu-Al-Ni	188
5.2 Закономірності і швидкість твердіння мікронних частинок	190
5.2.1 Оцінки швидкості твердіння за модами осциляцій частинок	190
5.2.2 Оцінка швидкості охолодження, початкової температури розплавлених частинок за швидкістю нітридизації Ti	196

5.2.3 Оцінка швидкості твердіння за характерними розмірами субструктури частинок порошку	200
5.3 Механізми формування частинок електроерозійних порошків в процесі загартування <i>in situ</i> в діелектричну рідину	205
5.3.1 Механізми формування порожнистих частинок	205
5.3.2 Сценарії порошкоутворення та зв'язок субструктури частинок порошку із механізмами порошкоутворення та твердіння	210
5.3.2.1 Формування наночастинок	210
5.3.2.2 Формування мікронної фракції	211
Узагальнення та висновки до Розділу 5	214
Розділ 6. ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ЧАСТИНКАХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ ШЛЯХОМ ГАРТУВАННЯ <i>IN SITU</i> В ПРОЦЕСІ ЕЛЕКТРОІСКРОВОЇ ЕРОЗІЇ	217
6.1 Структурні перетворення в ЕІ порошках	217
6.1.1 Мартенситне перетворення та еволюція структури в частинках порошків на основі Ti-Ni, легованих Zr та Hf, під час термічних навантажень	217
6.1.1.1 Калориметричні дослідження сплавів	217
6.1.1.2 Структурні зміни при нагріванні порошків на основі Ti-Ni	218
6.1.1.3 Походження оксидів. Окиснювально-відновлювальні реакції	221
6.1.2 Мартенситне перетворення, еволюція структури і процеси розпаду в частинках порошків Cu-Al-Ni	223
6.1.2.1 ДСК і ТГА аналіз сплаву і порошку Cu-Al-Ni	223
6.1.2.2 Високотемпературний ДСК (HTDSC) та рентгеноструктурний (HTXRD) аналіз порошку Cu-Al-Ni. Відновлювально-окиснювальні реакції	225
6.1.3 Структура мартенситу і МП в частинках порошків Ni-Mn-Ga	230
6.1.4 МП та еволюція структури в частинках порошку Ni-Al внаслідок термічних обробок	238
6.2 Структурні особливості наночастинок ЕІ порошків	245
6.2.1 Наночастинки порошків Ti-Ni-Hf	245
6.2.2 Структура мартенситної фази в наночастинках порошків Ni-Al	248
Узагальнення та висновки до Розділу 6	250

Розділ 7. КОНСОЛІДАЦІЯ ПОРОШКІВ, ВИГОТОВЛЕНИХ МЕТОДОМ ОБ'ЄМНОГО ЕЛЕКТРО-ІСКРОВОГО ДИСПЕРГУВАННЯ ІЗ ПОПЕРЕДНЬО ВИПЛАВЛЕНИХ СПЛАВІВ З ЕПФ	253
7.1 Конвенційне спікання порошків, виготовлених із попередньо виплавлених сплавів	253
7.1.1 Отримання піноподібного Cu-Al-Ni	253
7.1.2 Отримання композитів Cu-Al-Ni/Ni-Al	255
7.2 Закономірності структуро- та фазоутворення в процесі іскро-плазмового синтезу в матеріалах із ЕПФ	257
7.2.1 Режими консолідації порошків іскро-плазмовим методом	259
7.2.1.1 Консолідація сплаву Cu-Al-Ni, диспергованого методом ОЕІД	260
7.2.1.2 Консолідація порошку Ni Al	263
7.2.1.3 Консолідація порошку Ti-Ni-Hf	266
7.2.1.4 Консолідація порошку Ni-Mn-Ga	267
7.2.2 Чинники ППС консолідації сплавів, диспергованих методом ОЕІД	268
7.2.2.1 Низькотемпературне ущільнення і перегрупування	269
7.2.2.2 Синтез субмікронної та нанофракції електро-іскрових порошків	272
7.2.2.3 Високотемпературне ущільнення	275
7.2.2.3.1 Ущільнення порошків Ti-Ni-Hf	281
7.2.2.3.2 Ущільнення порошків Ni-Al	283
7.2.2.3.3 Ущільнення порошків Cu-Al-Ni	286
7.2.2.3.4 Ущільнення порошків Ni-Mn-Ga	289
7.2.2.4 Процеси газовиділення	291
Узагальнення та висновки до Розділу 7	294
Розділ 8. ФАЗОУТВОРЕННЯ, МАРТЕНСИТНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ, МЕХАНІЧНА ТА СТРУКТУРНА СТАБІЛЬНІСТЬ В ПРИРОДНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛАХ, ВИГОТОВЛЕНИХ ІЗ ПОРОШКІВ ПОПЕРЕДНЬО ВИПЛАВЛЕНИХ СПЛАВІВ З ЕПФ	297
8.1 Закономірності структуро- та фазоутворення в процесі іскро-плазмового синтезу в матеріалах із ЕПФ	297
8.1.1 Рентгеноструктурні дослідження консолідованих іскро-плазмовим методом порошків сплавів із пам'яттю форми	297
8.1.2 Мікроструктура зразків, консолідованих іскро-плазмовими технологіями	302

8.1.2.1 Ti-Ni-Hf	302
8.1.2.2 Ni-Al	309
8.1.2.3 Ni-Mn-Ga	314
8.1.2.4 Cu-Al-Ni	317
8.2 Особливості формування мікроструктури та мартенситної фази в сплаві Cu-Al-Ni, консолідованому іскро-плазмовим методом	321
8.2.1 Еволюція «міжчастинкової» фракції в зразках Cu-Al-Ni	321
8.2.2 Мікроструктура мартенситу Cu-Al-Ni в обмежених об'ємах в чужорідному оточенні композитної фази	325
8.3 Механічна стабільність матеріалів з ЕПФ, консолідованих іскро-плазмовим методом	328
8.3.1.1 Фазовий склад та особливості мікроструктури сплавів консолідованих зразків, що піддавалися механічним випробуванням	331
8.3.1.2 Механічні властивості сплавів консолідованих іскро-плазмовим синтезом із порошків отриманих методом ОЕІД	331
8.3.1.2.1 Ni-Mn-Ga	332
8.3.1.2.2 Ni-Al	335
8.4 Мартенситне перетворення і ефект пам'яті форми в матеріалах з ЕПФ, консолідованих іскро-плазмовим методом	337
8.4.1 ДСК дослідження мартенситного перетворення в матеріалах з ЕПФ, консолідованих методом ППС	337
8.5 Ефект пам'яті форми в гарячекатаних зразках Ni-Mn-Ga, консолідованих іскро-плазмовим методом	339
Узагальнення та висновки до 8 Розділу	343
Основні результати і загальні висновки	346
Список використаних джерел	349
Додаток 1 Перелік публікацій за темою дисертації	414
Додаток 2 Особливості діаграм стану в області концентрацій, де спостерігається мартенситне перетворення в досліджених системах	422
Додаток 3 Особливості виготовлення, гомогенізації та структури сплавів системи Hf-Pd	428
Додаток 4 Огляд особливостей МП та магнітної структури сплавів Fe-Mn-Si	430

Додаток 5 Особливості структури, температурних залежностей фізичних характеристик, температур $\gamma \rightarrow \epsilon$ мартенситного та ПМ $\rightarrow$ АФМ перетворення в негомогенних сплавах на основі Fe-22Mn	433
Додаток 6 Особливості легування ренієм та бором сплавів Ni-Al	438
Додаток 7 Детальний аналіз мікроструктури сплавів Ni-Al-Re та Ni-Al-Re-B	439
Додаток 8 Принципи легування ітрієм та платиною сплавів Ni-Al	440
Додаток 9 Мікроструктурні дослідження сплаву NiAlGa <sub>4</sub> після термообробки в калориметрі in situ	444
Додаток 10 Визначення впливу Pt на Ms та енергію активації ізотермічної компоненти МП в сплавах Ni-Al-Pt	447
Додаток 11 Результати рентгеноструктурного аналізу консолідованих Ni-Ti-Zr сплавів	450
Додаток 12 Фрактальна розмірність пор та процеси пороутворення при спіканні елементних порошків Ti, Ni, Zr	451
Додаток 13 Результати термоаналізу для консолідованих зразків Ti-Ni-Zr.	455
Додаток 14 Результати термомеханічного аналізу для консолідованих зразків Ti-Ni-Zr	456
Додаток 15 Результати механічних випробувань на стиснення консолідованих зразків Ti-Ni-Zr.	457
Додаток 16 Огляд методів отримання порошків функціональних сплавів заданого складу	458
Додаток 17 Технологічна схема отримання порошків багатокомпонентних матеріалів методом ОЕІД	465
Додаток 18 Приклади прекурсорів, підготовлених для застосування методом ОЕІД	466
Додаток 19 Матеріали і сплави, піддані об'ємному електроіскровому диспергуванню	467
Додаток 20 Оцінки розподілів мікронних частинок електроіскрових порошків за розмірами та похибок їх визначення	469
Додаток 21 Оцінка долі нанофракції в електроіскрових порошках	471
Додаток 22 Результати аналізу Оже-спектроскопії електроіскрових порошків сплавів Ti-Ni-Cu-(Zr), отриманих в етанолі	473

Додаток 23 Деякі із властивостей робочих рідин, що використовувалися в процесі об'ємного електроіскрового диспергування	474
Додаток 24 Зростання газового пухиря довкола розжареної частинки	475
Додаток 25 Втрати енергії та зростання розмірів парової бульбашки довкола розжареної частинки за рахунок випаровування в кнудсеновському режимі	476
Додаток 26 Вплив робочої речовини на процеси уповільнення розплавлених частинок та їх охолодження робочою рідиною в процесі ОЕІД	477
Додаток 27 Режими охолодження частинок за рахунок примусової та природної конвекції та безрозмірні параметри для визначення інтенсивності теплообміну між розжареною частинкою і робочою рідиною	479
Додаток 28 Оцінка кількості десорбованої $H_2O$ з поверхні частинок порошку та характерних нерівностей рельєфу за зміщенням температури десорбції	484
Додаток 29 Десорбція газів з порошків металів і сплавів	485
Додаток 30 Деталі дослідження структури та хімічного складу частинок порошків $Ti$ , отриманих методом ОЕІД в рідкому нітрогені	487
Додаток 31 Кінетика розчинення нітрогену в рідких частинках $Ti$	490
Додаток 32 Окислювально-відновлювальні реакції за участю оксидів $Cu$	493
Додаток 33 Оцінка дегазації компактів порошків при іскро-плазмовому синтезі	494

## Список умовних позначень

ФП – фазове перетворення

МП – мартенситне перетворення

ЕПФ – ефект пам'яті форми

МЕПФ – магнітний ефект пам'яті форми

ВТ ЕПФ – високотемпературний ефект пам'яті форми

ХН – хімічна неоднорідність

СН – структурна неоднорідність

ССН – субструктурна неоднорідність

$M_s$  – температура (точка) початку мартенситне перетворення

$A_s$  – температура (точка) початку зворотного мартенситне перетворення

$M_f$  – температура (точка) кінця мартенситне перетворення

$A_f$  – температура (точка) кінця зворотного мартенситне перетворення

ДП – дефект пакування

ЕДП – енергія дефектів пакування

АФМП – антиферромагнітний порядок

$T_N$  – температура Неелея

ФМП – ферромагнітний порядок

$T_c$  – температура (точка) Кюрі

ГЦК – гранецентрована кубічна (гратка)

ОЦК – об'ємноцентрована кубічна (гратка)

ОЦТ – об'ємноцентрована тетрагональна (гратка)

ГЦУ – гексагональна щільно упакована (гратка)

BCO – base-centric orthorhombic (базо-центрована орторомбічна гратка)

ОС – орієнтаційне співвідношення

К.Т.Р. – коефіцієнт термічного розширення

SDAS – secondary dendrite arm spacing – відстань між гілками вторинних дендритів

EB-PVD – electron beam-physical vapor deposition (вакуумне напилення)

ГСП – гаряче ізостатичне пресування

СПС – самопоширювальний високотемпературний синтез

ХС – хімічний синтез

МА – механічна активація (легування)

МХС – механо-хімічний синтез

ЕМ – електроіскровий метод (отримання порошку)



EI(SE) – електроіскровий (порошок)  
EID – електроіскрове диспергування (отримання порошку)  
OEID – об'ємне електроіскрове диспергування  
SPS (ІПС) – spark plasma sintering (іскро-плазмовий синтез)  
PPS (І-ІПС) – pulse plasma sintering (імпульсний іскро-плазмовий синтез)  
PC(A) (XRD) – рентгеноструктурний (аналіз)  
BT PC(A) (HTXRD) – високотемпературний рентгеноструктурний (аналіз)  
ДСК (DSC) – диференціальна скануюча калориметрія  
МДСК (MDSC) – модуляційна диференціальна скануюча калориметрія  
BT ДСК (HTDSC) – високотемпературна диференціальна скануюча калориметрія (high-temperature differential scanning calorimetry)  
ВТДТА - високотемпературний диференційний термічний аналіз  
ТГА(TGA) – термо-гравітаційний аналіз (thermo-gravitation analysis)  
TDS (TPD) – thermal desorption spectroscopy (temperature programmed desorption)  
XPS – X-ray photoelectron spectroscopy  
FTIR – Fourier transform infrared absorption spectroscopy  
ОМ – оптична мікроскопія  
СЕМ (SEM) – скануюча електронна мікроскопія (scanning electron microscopy)  
SEI – secondary electron image (зображення у вторинних електронах для виявлення топологічного контрасту)  
BSI – backscattering electron image (зображення у зворотно розсіяних електронах для виявлення Z-контрасту)  
In-lens зображення – різновид SE зображення високої просторової здатності, яке формується in-lens детектором, що розміщується співвісно з електронним жмутком з малою енергією електронів (<~3кВ)  
ПЕМ (TEM) – просвічуюча електронна мікроскопія (transmission electron microscopy)  
ПЕМ ВРЗ (HRTEM) – просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності (high resolution transmission electron microscopy)  
СП (BF) – світлопольне зображення  
ТП (DF) – темнопольне зображення  
ЕД (ED) – електронна дифракція (electron diffraction)  
SAED – selected area electron diffraction (електронна дифракція вид обраної ділянки)  
СПЕМ (STEM) – скануюча просвічуюча електронна мікроскопія (scanning transmission electron microscopy)

АПЕМ (АТЕМ) – аналітична просвічуюча електронна мікроскопія (analytical transmission electron microscopy)

ЕФ ПЕМ (EFTEM) – енергетично фільтрована просвічуюча електронна мікроскопія (energy-filtered transmission electron microscopy)

HAADF – high-angle annular dark-field imaging

РМА – рентгенівський мікроаналіз з дисперсією по енергіям

ЕДСА (EDS або EDX) – енерго дисперсійний спектральний аналіз (energy dispersive spectral analysis)

СЕМ ЕК (SEM&EM) – поелементне картографування в режимі скануючої електронної мікроскопії (scanning electron microscopy & elemental mapping)

WDS – wavelength-dispersive (X-ray) spectroscopy (метод дисперсійної рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі)

ЕДС м/а (EDX m/a) – енерго дисперсійний спектральний мікроаналіз (energy dispersive spectral microanalysis)

ВІМС (SIMS) – вторинна йонна масс-спектрометрія

ОЕС – Оже-електронна спектроскопія

РФА (XRF) – рентгенофлуоресцентний аналіз (X-ray fluorescence)

ІСР-АЕС – атомно-емісійна спектроскопія з індукційно зв'язаною плазмою

ТЗП (TBC) – теплозахисні покриття (thermal barrier coatings)

ASB – anti-site defect bridge дифузійний механізм

TD – triple defect дифузійний механізм

TRD – triple defect (потрійний дефект)

BDTT – brittle-to-ductile transition temperature (температура переходу крихкість-пластичність)

МКР(FEM) – метод кінцевих різностей (finite element method)

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

ICDD – International Crystal Diffraction Data

PDF – Powder Diffraction File (supported by ICDD)

## ВСТУП

**Актуальність і обґрунтування теми.** Дисертаційна робота присвячена особливостям структуро- і фазоутворення в негомогенних і нерівноважних станах функціональних матеріалів на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga, Fe-Mn-Si, Hf-Pd, що демонструють ефект пам'яті форми (ЕПФ), надпружність, високу демпфуючу здатність, магнітний і високотемпературний ефект пам'яті форми [1], а також сплаву Zr-Cu-Al-Ni-Ti з високою здатністю до аморфізації та нітриду титану з унікальними механічними характеристиками. Основний фокус уваги зосереджено на матеріалах, функціонал яких визначається мартенситним перетворенням (МП). Дослідження МП та відкриття явища термопружної рівноваги фаз і оберненості МП нерозривно пов'язані з іменами Г.В. Курдюмова і Л.Д. Хандроса [2, 3]. Саме явище відтворення при нагріванні кристалографічної орієнтації аустеніту визначає природу ефекту пам'яті форми, вперше продемонстрованому в інтерметалічному сплаві Ti-Ni У. Бюхлером [4].

Спричинений цим відкриттям інтерес до ЕПФ стимулював дослідження механізмів, кристалографії МП, впливів на МП мікроструктури, явищ розпаду тощо. Вагомий внесок у вивчення явищ МП та ЕПФ внесли дослідження школи Л.Д. Хандроса, представленої в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова (ІМФ) роботами Л.І. Лисака, Ю.М. Коваля, В.А. Лободюка, В.Ю. Данільченка. Невід'ємною складовою цих досліджень став пошук систем сплавів із оптимальною комбінацією функціональних та інших властивостей, оскільки широкого комерційного застосування набули тільки сплави на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni і, частково, Fe-Mn-Si. Помітного прогресу в цьому напрямку було досягнуто після відкриття явища магніто-керованої пам'яті форми або магнітної пам'яті форми. До відкриття цього явища, в якому мартенситні кристали під впливом магнітного поля здатні деформуватися двійникуванням, а також до його теоретичного осмислення, наданого О.А. Ліхачовим [5], безпосередньо причетні представники школи ІМФ. Останні роки широкий інтерес викликає підвищення температурного інтервалу використання сплавів з ЕПФ, чому присвячена низка робіт Г.С. Фірстова [6].

Розробка нових матеріалів з ЕПФ, як правило, пов'язана із збільшенням кількості легуючих компонентів в сплаві, часто високовартісних. Сплавам з ЕПФ, отриманим традиційними методами лиття, до того ж притаманна крихкість, низька пластичність в полікристалічному стані, виділення фаз, що не зазнають МП. Як і розробка нових систем сплавів, пошук нових методів одержання матеріалів (загартування із рідкого стану, порошкова металургія, методи «адитивного виробництва»), спроможних подолати ці виклики, став невід'ємною складовою досліджень. Так, загартування із рідкого стану сплавів

Ti-Ni-Cu-Hf-Zr з високою здатністю до аморфізації та наступна їх девітріфікація використані В. Коломицевим для отримання рафінованої мікроструктури сплавів, що поліпшує їх технологічність [7]. Окрім переваг практичного характеру, нові підходи, такі як методи «адитивного виробництва» [8], стимулюють і вивчення фізичних засад застосування методів та нових властивостей, що набувають матеріали. Наприклад, перспективною особливістю пористих сплавів з ЕПФ є надзвичайно висока ступінь деформації відновлення в порівнянні зі звичайними матеріалами [9].

Характерною властивістю свіжеотриманих матеріалів є негомогенна і нерівноважна структура. Перебіг МП в таких матеріалах є маловивченою проблемою. Це зумовлено усталеними уявленнями про МП як виключно структурне перетворення, що відбувається в хімічно однорідному матеріалі [10]. Теоретичні нароби в царині вивчення МП в неоднорідних матеріалах припускають наявність МП в мікроскопічно однорідних областях матеріалу [11, 12, 13]. Систематичних досліджень, наскільки малими можуть бути області, що зазнають МП, і який вплив спричиняють на них інші фази, на сьогодні явно не вистачає. З огляду на те, що часто наслідком використання інноваційних методів отримання матеріалів з метою подрібнення мікроструктури є і негомогенність сплавів, дослідження МП в негомогенних, нерівноважних і просторово обмежених об'єктах є, безумовно, актуальними.

Невід'ємною властивістю зазначених матеріалів, що отримуються як традиційними, так і нетрадиційними методами, є негомогенна і нерівноважна структура. Перебіг МП в таких матеріалах є маловивченою проблемою. Це зумовлено усталеними уявленнями про МП як таке, що за формулюванням Д. Крістіана, Б. Олсона та М. Коєна [10] відбувається в хімічно однорідному матеріалі. Тривалий час це було виправдовано традиційною методологією будь-якого матеріалознавчого дослідження, що на першому етапі визначаються основні чинники, які впливають на поведінку і властивості матеріалу, а вже на наступних максимально можливо виокремлюється і вивчається вплив кожного із чинників. Природним чинником, що впливає на МП та ЕПФ є неоднорідність матеріалу. Теоретичні нароби в царині вивчення МП в хімічно і структурно неоднорідних матеріалах припускають наявність МП в мікроскопічно однорідних областях матеріалу [11, 12, 13]. Систематичних досліджень, наскільки малими на практиці можуть бути ці області, як відбувається взаємодія між ними, а також із іншими фазами, що не зазнають МП, на сьогоднішній день явно не вистачає. Ще більшої ваги ця проблема набуває із зростаючим інтересом до адитивних технологій. Вимога зменшення розмірів прекурсорів, разом із використанням їх в свіжеотриманому стані та умовах швидких локальних нагрівів та охолоджень (наприклад, Direct Metal Laser Sintering [14]) робить задачу дослідження перебігу МП в

негомогенних структурах обов'язковою до виконання.

Одним із способів отримання рафінованої, дрібної мікроструктури матеріалу є підхід «від малого до великого» із застосування методів порошкової металургії. Використання елементних порошків завжди потребує окремого вивчення, оскільки на фазовий склад і структуру матеріалу впливає механізм спікання, залежний від елементного складу, дисперсності порошків, режимів спікання тощо. Інший підхід полягає у застосуванні дрібнодисперсних порошків сплавів, наприклад, отриманих методом атомізації. Використання останнього для вивчення фундаментальних принципів формування мікроструктури та перебігу МП в порошках не дуже привабливе з огляду на енергозатратність, складність і масштабність методу та відносно великі розміри частинок порошку. Еквівалентною заміною є метод електроіскрового диспергування, в якому частинки матеріалу з розмірами від декількох нм до декількох десятків мкм утворюються в процесі електричного розряду між електродами, зробленими із сплаву, і гартуються в діелектричну рідину [15]. Особливої уваги заслуговує метод об'ємного електроіскрового диспергування (ОЕІД), розроблений в Інституті електродинамики НАН України групою А.А. Щерби, що дозволяє отримувати порошки в незначних кількостях, достатніх для лабораторних досліджень [16, 17, 18]. Це істотно для дослідження сплавів з ЕПФ, що містять у своєму складі високовартісні елементи. Актуальним є отримання даних про мікроструктуру, хімічний та фазовий склад матеріалів, вивчення перебігу МП в них та побудова моделей формування порошків, структуро- та фазо- утворення в порошках, одержаних цим методом.

При консолідації елементних порошків присутній хімічний стимул до їх спікання, на відміну від консолідації частинок порошків однакового складу. Перспективним методом є метод іскро-плазмового синтезу (ІПС), що забезпечує швидку консолідацію під дією струму і тиску при відносно низьких температурах ( $\sim 0.5$  температури плавлення) у вакуумі чи атмосфері інертного газу [19, 20, 21, 22]. Вважається, що мала тривалість процесу, низька температура консолідації не сприяють росту зерна, фазовим розпадам, окисненню. Фазова нестабільність, висока реакційна здатність окремих елементів сплавів робить цей метод привабливим для отримання матеріалів з ЕПФ із збереженням мікроструктури об'єктів-прекурсорів. Наразі, наслідки застосування методу до консолідації порошків сплавів з ЕПФ, еволюція мікроструктури, фазового складу матеріалу в процесі консолідації, перебіг МП в консолідованих нерівноважних формах матеріалів є недостатньо висвітленими.

**Метою дослідження** є встановлення і систематизація особливостей структурних фазових переходів в негомогенних, нерівноважних станах, сформованих в функціональних сплавах в процесі виготовлення

традиційними та інноваційними методами, та встановлення впливу розмірного фактору на структурні фазові переходи в цих станах.

Виходячи із мети дослідження необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Класифікувати хімічні, структурні та субструктурні неоднорідності за їх впливом на мартенситне перетворення;
2. Дослідити вплив легування ізoeлектронними елементами на формування шляхом індукційного та електродугового топлення гетерогенних, негомогенних станів і перебіг МП в сплавах із реконструктивними перетвореннями (Hf-Pd, Fe-Mn-(Si,Ge,Sn)) та структурно оберненими перетвореннями на прикладі Ni-Al-X (X=Y,Ga,Pt);
3. Дослідити перебіг МП і вплив на мартенситну фазу евтектичних виділень на прикладі Ni-Al-Re та перитектичних – на прикладі Hf-Pd;
4. Встановити закономірності формування мікроструктури в консолідованих матеріалах із ЕПФ і механізми спікання елементних порошків Ti, Ni, Zr;
5. Дослідити перебіг МП та ЕПФ, інші властивості в градієнтних станах матеріалів, отриманих методом традиційного спікання із елементних порошків на прикладі Ti-Ni-Zr;
6. Встановити механізми формування порошків і закономірності формування мікроструктури в нерівноважних станах порошків, отриманих із попередньо виплавлених функціональних сплавів методом об'ємного електро-іскрового диспергування;
7. Дослідити перебіг МП та вплив розмірного фактору на структуру мартенситу в електроіскрових порошках сплавів з ЕПФ;
8. Встановити механізми консолідації та закономірності формування гетерогенних станів в матеріалах, консолідованих методом іскро-плазмового синтезу із електроіскрових порошків, отриманих із попередньо виплавлених функціональних сплавів;
9. Дослідити перебіг МП та інших дифузійно-контрольованих фазових перетворень, вплив розмірного фактору на структуру мартенситу, функціональні та механічні властивості консолідованих із електроіскрових порошків методом іскро-плазмового синтезу матеріалів, що мають особливі функціональні властивості, зумовлені цими перетвореннями.

**Об'єктом дослідження** є нерівноважні, гетерогенні та негомогенні стани, сформовані в функціональних матеріалах, а саме: а) сплавах зі звичайною, магнітною, та високотемпературною пам'яттю форми, б) порошках, виготовлених електроіскровим методом із попередньо виплавлених багатокомпонентних

сплавів, в) матеріалах, консолідованих спіканням із елементних порошків та методом іскро-плазмового синтезу із диспергованих сплавів.

**Предметом дослідження** є фізико-хімічні закономірності формування нерівноважних, негомогенних станів і форм функціональних сплавів, особливості структурних фазових переходів в них, механізми і природа дії чинників впливу на мартенситне перетворення в цих станах, зокрема, в просторово обмежених об'єктах.

В роботі було використано **методи дослідження** структури, інтегрального та локального складу, функціональних та механічних властивостей матеріалів, методи характеристики порошків, методи математичного моделювання та обробки експериментальних даних. Рентгеноструктурний аналіз (РСА, XRD) використовувався для якісного та кількісного фазового аналізу всіх матеріалів, наведених в дослідженні, структури фаз в сплавах, електроіскрових порошках, консолідованих спіканням та методом ППС зразків, визначення концентрації нітрогену в порошках Ti. Кількісний фазовий аналіз виконувався за допомогою інструментального програмного забезпечення або програмного пакету Maud для фітінга рентгеноструктурних (РС) спектрів. Високотемпературний рентгеноструктурний аналіз (ВТ РСА, HTXRD) проводився з метою дослідження процесів розпаду і еволюції структури порошків Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga. Металографічний аналіз методом оптичної мікроскопії (ОМ) проводився для виявлення морфології мартенситу та інших фаз в сплавах та характеристики порошків; методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ, SEM) в режимі вторинних електронів (SEI) для аналізу морфології поверхні частинок матеріалу після ОЕІД. Метод СЕМ та локальний рентгенівський мікроаналіз (РМА або ЕДС м/а, EDX m/a) використовувались для аналізу мікроструктури, інтегрального та локального елементного складу в сплавах, електроіскрових порошках, консолідованих методом ППС зразках. Для аналізу мікроструктури мартенситу виконувалося травлення поверхні зразків іонами  $Ag^+$  в колоні мікроскопу. Поелементне картографування в режимі СЕМ (СЕМ ЕК, SEM ЕМ) виконувалося для визначення розподілу елементів в консолідованих методом ППС зразках. Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА, XRF) використовувався для аналізу інтегрального складу матеріалів; метод дисперсійної рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі (WDS) – для аналізу вмісту нітрогену в порошку Ti; атомно-емісійна спектроскопія з індукційно зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП, ICP-AES) – для порівняльного аналізу вмісту основних елементів і домішок в порошках та сплавах Ni-Al-Pt; Оже-електронна спектроскопія (ОЕС, AES) – для вивчення складу поверхневих шарів частинок порошків різної дисперсності та вмісту легких елементів (C, O, N) в порошку Ti-Ni-Cu-Zr; вторинна іонна мас-

спектрометрія (BIMC, SIMS) – для порівняльного аналізу складу частинок порошків Cu-Al-Ni різної дисперсності. Просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ, TEM) в режимах світлопольного (СП, BF), темнопольного (ТП, DF) зображень та режимі дифракції електронів (ЕД, ED) була застосована для аналізу структури та морфології нанопорошків Ti-Ni-Zr, Ti-Ni-Hf, фазового складу сполучної металокерамічної фази та структури мартенситу в частинках і наночастинках Cu-Al-Ni. Опромінення потужним електронним променем в колоні мікроскопу нанопорошків Ti-Ni-Zr, Ti-Ni-Hf застосовувалось для вивчення трансформації їх структури і складу наночастинок під час нагріву. Просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності (ПЕМ ВРЗ, HRTEM) використовувалася для дослідження структури, прямого розділення ґратниці нанорозмірних частинок порошків Ti-Ni-Hf, Ni-Al. Для пост-експериментального аналізу СЕМ і ПЕМ зображень, швидкісного фур'є-перетворення використовувалися пакети прикладних програм для обробки зображень ImagePro Plus та DigitalMicrograph (Gatan). Методи аналітичної просвічуючої електронної мікроскопії (АПЕМ, АТЕМ) такі, як метод скануючої просвічуючої електронної мікроскопії (СПЕМ, STEM), енергодисперсійний спектральний аналіз (ЕДСА, EDS або EDX), енергетично фільтруюча просвічуюча електронна мікроскопія (ЕФПЕМ, EFTEM) використовувалися для аналізу структури, елементного складу і просторового розподілу елементів в наночастинках диспергованих сплавів. Дослідження перебігу МП, визначення характеристичних температур, інтервалу і гістерезису МП та ефектів, пов'язаних із іншими ФП, виконувались з допомогою резистометрії, дилатометрії, термо-механічного аналізу і калориметрії. Диференціальна скануюча дилатометрія (ДСК, DSC) використовувалась для визначення теплових ефектів перетворення для більшості матеріалів; модуляційна диференціальна скануюча калориметрія (МДСК, MDSC) – для вивчення температурної залежності теплоємності і визначення типу ФП; високотемпературна диференціальна скануюча калориметрія (ВТДСК, HTDSC) – для встановлення температур і теплоти високотемпературних дифузійно-контрольованих перетворень, евтектичних, перитектичних реакцій та температур плавлення сплавів і порошків. Вивчення ЕПФ (термо-механічний аналіз) виконувалось шляхом реєстрації температурної залежності трьохточкового вигину зразка в сплавах Fe-Ni-Nb, Fe-Mn-(Si,Ge,Sn), зразках Ni-Mn-Ga, консолидованих методом ІПС, а також шляхом реєстрації відтворення форми при нагріві попередньо продеформованих консолидованих шляхом спікання зразків Ti-Ni-Zr. Термо-гравітаційний аналіз (ТГА) виконувався для всіх порошків, отриманих методом ОЕІД, з метою дослідження адсорбційної здатності і дегазації порошків при нагріванні. Розподіл частинок порошків за розмірами виконувався методами лазерної дифракції для елементних порошків,



гранулометричним методом (седиментації) і, для грубої оцінки, шляхом просіювання.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційна робота в основній частині виконана в рамках виконання національних проектів за номерами держреєстрації 0199U002844 (1999-2001), 0101U004678 (2003-2004), 0105U000978 (2005-2007), 0101U007641 (2003-2005), 0197U017229 (2002-2004); міжнародних наукових проектів INTAS 93-1202, (1995-1996), INTAS 93-1202-ext, (1996-1997), E.U. INCO-COPERNICUS project ERB IC15-CT96-0704, (1997-1999); білатеральних проектів Україна-Франція ECONET (2004-2005), PICS-1599 (2003-2006), PICS-3717 (2007-2010); проекту «Structural peculiarities and phase formation study of rapidly solidified allied powders with functional properties» (2011) стипендіальної програми уряду Франції для аспірантів у межах співробітництва між НТУУ «КПІ» і ICMPE CNRS; проектів УНТЦ STCU 3144 (01.08.2005-31.07.2007), STCU 3520 (01.03.2006-20.09.2007).

**Наукова новизна отриманих результатів.** Систематично досліджено особливості фазо- і структуроутворення, перебіг мартенситного претворення в негомогенних, нерівноважних станах сплавів з ЕПФ, сформованих в процесі виготовлення індукційним, дуговим методом, електро-іскровим диспергуванням та іскро-плазмовим методом.

- Вперше встановлено, що дія концентраційних неоднорідностей на МП є орієнтуючою, подібно до дії механічних напружень, і визначається взаємною орієнтацією градієнту концентрації, напрямком віртуального зміщення міжфазної границі та орієнтацією мартенситного кристалу.
- Вперше встановлено, що вплив хімічних неоднорідностей на перебіг мартенситного перетворення в сплавах із реконструктивними та структурно оберненими перетвореннями є суттєвим за умов, якщо характерний масштаб їх змін є порядку і більше характерного масштабу області, зайнятої мартенситною фазою.
- Вперше показано, що включення інших фаз, розміри яких не перевищують характерних масштабів мартенситної фази, не є перешкодою для росту мартенситу за умови схожості кристалічної структури перешкоди із мартенситною або аустенітною, що передбачає як ізоструктурність, так і близькість параметрів ґратниці. Когерентність або напівкогерентність міжфазних границь між аустенітною фазою та включеннями, збіг площини зсуву мартенситу із такою у включенні також є сприятливими факторами проростання мартенситної фази через перешкоду.
- Вперше доведено, що спікання суміші чистих порошків Ti, Ni, Zr дозволяє отримувати матеріали із контрольованою негомогенністю складу та пористості. Це надає можливості контролювати

багатостадійність звичайного ефекту пам'яті форми, знак і величину двонаправленого ефекту пам'яті форми в сплавах Ti-Ni-Zr.

- На основі аналізу значного масиву експериментальних даних вперше розроблені моделі формування порошків та структуроутворення багатокомпонентних сплавів в процесі ОЕІД в кріогенних рідинах, а саме первинний і вторинний механізми формування частинок із рідкої фази, наночастинок, порожнистих частинок; з'ясовані механізми трансформації під час нагріву та перебіг мартенситних та супутніх дифузійно контрольованих фазових перетворень в електроіскрових порошках сплавів з ефектом пам'яті форми на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga.
- Вперше показано, що в частинках Ni-Al та Cu-Al-Ni менше критичного розміру структуроутворення мартенситу подібно до фазових переходів другого роду, внаслідок чого мартенситна фаза однієї орієнтації заповнює весь об'єм частинки, не утворюючи окремих доменів або кристалів.
- Вперше детально описані механізми консолідації методом іскро-плазмового синтезу електроіскрових порошків сплавів з ефектом пам'яті форми на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga, досліджено структуру отриманих матеріалів та її вплив на мартенситне перетворення. Показано, що архітектура консолідованих матеріалів із електроіскрових порошків у вигляді мікронних частинок, вбудованих в металокерамічну матрицю, забезпечує поліпшення механічних характеристик сплавів Ni-Al та Ni-Mn-Ga з ефектом пам'яті форми.

**Практична цінність результатів роботи.** Встановлені фізичні засади легування ізоелектронними елементами з метою контролю мікроструктури і складу матеріалу та їх впливу на характеристики МП є основою для інжиніринга нових матеріалів з ЕПФ. Сплави Fe-Mn-Si-Ge-Sn в певному діапазоні температур мають нульовий або від'ємний к.т.р, що відкриває потенціал їх використання не тільки як матеріалів з ЕПФ. Заміна нікелю на платину в пропорції, визначеній в роботі, дозволяє розглядати Ni-Al-Pt як кандидата для високотемпературних застосувань.

Отримання різномасштабних неоднорідностей в сплавах із ЕПФ шляхом спіканням суміші порошків металів, збереження неоднорідностей вихідних порошків, отриманих із сплавів методом ІПС, є перспективним підходом для отримання матеріалів із градієнтами концентрацій та структурних неоднорідностей. Це дозволяє керувати характером відтворення форми в заданому температурному інтервалі та створювати композитні та гібридні матеріали з ЕПФ.

Наявність мартенситної фази в частинках нано- і субмікронного розмірів Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-

Ga відкриває перспективи їх застосування в адитивних технологіях, в композитних наноструктурах та в гібридних об'єктах із магнітною пам'яттю форми.

Відкриття закономірностей утворення порожнистих частинок в процесі електроіскрової ерозії в крихких Ni-Al та Ni-Mn-Ga є перспективним кроком у напрямку виготовлення металевих пін з ЕПФ, в яких можлива деформація всього зразка при незначних навантаженнях і деформаціях в стінках пор менше критичних.

Оцінки швидкостей охолодження розплавлених частинок в кріогенних рідинах, встановлені залежності параметрів мікроструктури від способу охолодження можуть бути адаптовані на інші методи атомізації сплавів. Відносно простий, енерго-заощадливий метод електроіскрової ерозії отримання порошків сплавів є зручним для експериментального відтворювання і моделювання процесів загартування із рідкого стану та конденсації випарів металів.

Практичним результатом застосування іскро-плазмового методу до консолідації порошків багатокомпонентних сплавів є можливість використання кривих високотемпературного етапу ущільнення порошків для швидкої побудови карти деформації матеріалу і оцінки енергії активації повзучості та температури переходу крихкість-пластичність.

### **Впровадження та пропозиції з використання отриманих результатів**

Отримані результати можуть бути використані при розробці градієнтних матеріалів з пам'яттю форми із керованим відтворенням форми в заданому температурному інтервалі із використанням методів порошкової металургії.

Результати роботи по отриманню електроіскрових порошків Cu-Al-Ni, Ni-Al можуть бути застосовані для виготовлення нано- та субмікронних порошків із пам'яттю форми.

Визначені режими ІПС при консолідації диспергованих сплавів Ti-Ni-Hf, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga можуть стати основою для розробки технології виробництва готових форм матеріалів з ЕПФ із подрібненою мікроструктурою.

Отримані методом іскро-плазмового синтезу об'ємні форми нітриду титану можуть бути використані як ріжучі частини інструментів, зміцнюючих і зносостійких елементів конструкцій.

Отримані результати по консолідації диспергованих сплавів Ti-Ni-Hf, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga можуть бути використані при розробці композитних та гібридних матеріалів із магнітною та звичайною пам'яттю форми.

**Особистий внесок.** Всі основні результати одержані автором особисто або за його безпосередньої

участі в співпраці із колегами із Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України (ІМФ), Інституту електродинамики НАН України (ІЕД), Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України (ІПМ), Katholieke Universiteit Leuven (KUL, Бельгія), CNRS та Ecole Nationale Supérieure de Chimie (ENSC) (Франція), Institute of Metallurgy and Materials Sciences PAS (IMMS, Польща). Автору належить пріоритет у проведенні ключових експериментальних досліджень та узагальнень в більшості робіт. Дисертант брав активну участь у постановці всіх задач, отриманні всіх результатів, що викладені у роботі, та їх інтерпретації, у плануванні, підготовці та проведенні експериментів; опрацюванні та аналізі експериментальних даних; побудові моделей та проведенні теоретичних розрахунків; у підготовці й написанні всіх опублікованих статей, тез та доповідей на всі конференції. Особистий внесок у доповіді на конференції відповідає внеску у відповідні публікації за темою доповіді.

**Апробація матеріалів дисертації.** Основні результати досліджень, викладених у дисертаційній роботі, доповідались і обговорювались на 29 конференціях і нарадах: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018) (Kyiv, Ukraine, 2018), Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 2017), ESOMAT 2015 (Antwerp, Belgium, 2015), Nanotechnology And Nanomaterials NANO-2015 (Lviv, Ukraine, 2015), Nanomaterials: Applications and Properties (NAP 2013) (Alushta, Crimea, Ukraine, 2013), Nanotechnology And Nanomaterials NANO-2014 (Lviv, Ukraine, 2014), “Наноразмерные системы: Строение, Свойства и Технологии”(Київ, 2013), HighMatTech (Kyiv, Ukraine, 2013), International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, XII IMC (Lviv, Ukraine, 2013), ESOMAT 2012 (Saint-Petersburg, Russia, 2012), «Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики» (Київ, Україна 2012), “Nanomaterials: Applications and Properties” NAP 2011 (Alushta, Crimea, Ukraine, 2011), „Наноструктурные материалы-2010” (Київ, Україна, 2010), „Актуальные проблемы прочности” (Київ, Україна, 2010), International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, XI IMC (Lviv, Ukraine, 2010), ESOMAT 2009 (Prague, Czech Republic, 2009), Colloque national «Mecamat» (Aussois, France, 2009), „Сучасне матеріалознавство: матеріали і технології” (Київ, Україна, 2008), „Contemporary problems of metal physics” (Київ, Україна, 2008), „НАНСИС 2007” (Київ, Україна, 2007), „Современное материаловедение: достижения и проблемы” (Київ, Україна, 2005), International Conference Functional Materials (Crimea, Partenit, Ukraine, 2003), “XVIII conference on applied crystallography” (Katowice-Wisla, Poland, 2000), II Міжнародний Смакуловський Симпозіум “Фундаментальні і прикладні проблеми сучасної фізики” (Тернопіль, Україна, 2000), ЕММА-2000 (Kiev, Ukraine, 2000), 1st International Conference

Physical Metallurgy and Fracture of Materials '99 (Herľany, Slovenská Republika, 1999), 'ICOMAT-95' (Lausanne, Switzerland, 1995), MARTENSITE-91 (Kyiv, Ukraine, 1991).

**Перелік публікацій за темою дисертації.** Основні результати дисертації опубліковано у 78 друкованих роботах, у тому числі 33 статті – у наукових фахових виданнях (з них 15 статей – у виданнях іноземних держав, 16 – у спеціалізованих наукових виданнях, що відносяться до переліку наукових фахових видань України, затвердженого наказами МОН України і входять до міжнародних наукометричних баз), оформлено 1 патент на винахід, 1 патент на корисну модель, опубліковано 43 тез доповідей та статей в збірниках матеріалів конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 8 глав із висновками до кожної глави, загальних висновків, списку використаних джерел (833 найменувань) та 39 додатків. Обсяг дисертації – 285 сторінок основного тексту, в тому числі 57 таблиць та 224 рисунки.

*Перша глава* присвячена класифікації типів структурних неоднорідностей за їх впливу на МП. Проведено аналіз літературних джерел, присвячених цьому питанню. Розглянуто дію найважливішої, хімічної неомогенності, і проілюстровано на прикладах когерентних виділень в сплавах Fe-Ni-Nb її вплив як хімічної, так і як структурної неоднорідності на МП. Проаналізовано типові діаграми станів сплавів, що зазнають МП, і методи їх гомогенізації.

*Друга глава* присвячена деяким системам, в яких в процесі їх виготовлення шляхом індукційного та електродугового топлення утворюються евтектичні, перитектичні фази, формується дендритна структура, а результатом наступних термообробок є виділення інтерметалічних фаз. Досліджується вплив легування ізoeлектронними елементами на формування внаслідок зазначених факторів гетерогенних, неомогенних станів та їх вплив на перебіг МП в сплавах із реконструктивними перетвореннями (Hf-Pd, Fe-Mn-(Si,Ge,Sn)) та оберненими на атомному рівні перетвореннями на прикладі Ni-Al-X (X=Y,Ga,Pt) та Ni-Al-Re.

В *третьій главі* розглянуто застосування методу порошкової металургії як способу цілеспрямованого контролю за характеристиками МП. Досліджено процес формування градієнтних станів різної степені гомогенності в процесі синтерінгу елементних порошків Ti, Ni, Zr за різних режимів спікання. Вивчено і встановлено механізми синтерінгу, досліджено закономірності формування мікроструктури і пористості в консолідованих матеріалах – Ti-Ni-Zr, їх структуру і фазовий склад залежно від режимів спікання. Досліджено перебіг МП та ЕПФ, інші властивості в різних градієнтних станах матеріалу.

*Четверта глава* присвячена описанню способу отримання порошків сплавів функціональних матеріалів Ti-Ni-Cu-Zr, Ti-Ni-Hf, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, Ni, Ti, Zr-Cu-Ti-Al-Ni методом об'ємно електроіскрового диспергування в етанолі та криогенних рідинах та первинній характеризації порошків. Обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, технологічну схему їх отримання, оптимальні режими роботи, вплив робочих рідин на параметри порошків. Проведено класифікацію трьох основних фракцій електроіскрових порошків за їх морфологічними та структурними ознаками. Детально вивчено особливості щільності розподілів за розмірами об'ємної долі найбільш вагомої мікронної фракції порошків – сферичних частинок, отриманих загартуванням розплавлених крапель *in situ*. Детально досліджено хімічний склад нанofракції порошків та вплив розмірного фактору на склад мікронної фракції. Обґрунтовано і розвинуто моделі, що пояснюють вплив розмірного фактору на склад частинок нано- та мікронної фракції.

В *п'ятій главі* досліджуються фактори, що впливають на механізми порошкоутворення і формування структури і мікроструктури частинок диспергованих методом ОЕІД сплавів. Оцінюється вплив різних механізмів теплопередачі між частинками сплавів і робочою рідиною та залежності швидкості охолодження та теплопередачі від розмірів частинок. На основі експериментальних даних трьома незалежними способами оцінюється швидкість гарту *in situ*. Проводиться детальний аналіз морфології поверхні та перерізів частинок сплавів із принципово різними діаграмами станів, а також сплаву з високою здатністю до аморфізації. Досліджується зв'язок мікроструктури загартованих в криогенні рідини розплавлених частинок із діаграмами стану, термічною історією та вплив розмірного фактору на мікроструктуру. На основі експериментальних даних пропонується первинний і вторинний механізми порошкоутворення, механізми утворення нанofракції, порожнистих частинок.

*Шоста глава* присвячена структурним і фазовим перетворенням в частинках електроіскрових порошків. Досліджено і запропоновано механізми трансформацій, що відбуваються із частинками нанofракцій за участю відновлювально-окислювальних реакцій в порошках сплавів Ti-Ni-Cu-Zr, Ti-Ni-Hf, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga. Детально описано і досліджено МП, еволюцію структури і процеси розпаду в мікронних частинках порошків Cu-Al-Ni. Досліджено вплив відпалів та взаємозв'язок відновлювально-окислювальних реакцій із явищами розпаду в частинках сплаву Cu-Al-Ni. Детально досліджено структуру мартенситу і МП в частинках сплаву Ni-Mn-Ga. Продемонстровано адаптивну природу мартенситу в сферичних частинках сплавів Ni-Mn-Ga та Ni-Al. Встановлено структуру наночастинок типу «ядро-оболонка» сплавів Ti-Ni-Hf та незвичайну структуру мартенситну в наночастинок Ni-Al.

Сьома глава присвячена особливостям консолідації порошків, виготовлених із попередньо виплавлених сплавів як конвенційними методами, так і методом ГПС. Наведено результати дослідження способу отримання піноподібного Cu-Al-Ni та композиту Cu-Al-Ni/Ni-Al шляхом спікання і показано неефективність традиційного спікання за відсутності термодинамічного стимулу. Встановлено закономірності ущільнення та газовиділення в процесі плазово-іскрового синтерінгу електроіскрових порошків сплавів із ЕПФ, а саме Ti-Ni-Hf, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga. Проаналізовано фактори, що контролюють газовиділення із порошків і типові безрозмірні параметри консолідації – гомологічні температури, відносні швидкості деформації зразка та нормалізовані ефективні напруження. Запропоновано моделі ущільнення під час низкотемпературного та високотемпературного етапів ущільнення.

В восьмій главі розглянуто процеси фазоутворення, МП, механічна та структурна стабільність в природних композитних матеріалах, виготовлених із порошків попередньо виплавлених сплавів з ЕПФ. Проведено дослідження структури і мікроструктури консолідованих матеріалів Ti-Ni-Hf, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga залежно від режимів отримання. Досліджено вплив процесів розпаду на формування мікроструктури в консолідованому Cu-Al-Ni. Досліджено перебіг МП і структуру мартенситу в частинках сплавів Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, вбудованих в металокерамічну сполучну фркцію. Встановлено вплив розмірного фактору на структуру мартенситної фази в частинках Cu-Al-Ni в чужородному оточенні. Досліджено механічну стабільність Ni-Al, Ni-Mn-Ga, консолідованих плазово-іскровим методом, і встановлено зв'язок із їх архітектурою. Проілюстровано наявність ЕПФ в консолідованих і прокатаних зразках Ni-Mn-Ga.

## РОЗДІЛ 1. ВПЛИВ НЕОДНОРІДНОСТЕЙ НА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СПЛАВАХ ІЗ ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ

### 1.1 Вплив хімічних та структурних неоднорідностей на критичні для мартенситних перетворень властивості сплавів

При вивченні МП та ефектів, що з ними пов'язані (ЕПФ, надпружність, МК ЕПФ тощо), до фундаментальних змінних (температура, поле напружень, спряжене йому поле деформацій, магнітне поле) додаються ще і інші, що перетворюють суто фізичний об'єкт у цілком унікальний матеріал із власною термомеханічною історією. До них відносимо наступні. За Г.В. Курдюмовим [2], ключовою ознакою МП є його *бездифузійність*. Як наслідок, МП відбувається в сплаві даного складу без зміни останнього, що дозволяє, як це було зазначено G. B. Olson та M. Cohen [23], розглядати його як таке, що іде в *хімічно однорідному матеріалі*. Склад сплаву визначає значення потенціалу Гібса низько- та високотемпературної фази і, відтак, впливає на температуру фазового переходу. Саме із цієї обставини походить намагання досягнути максимально гомогенізованого стану матеріалу і уникнути *хімічної неоднорідності* (ХН) для вивчення в «чистому вигляді» кристалічної структури, морфології мартенситу, кінетики переходу тощо. Важливим чинником є і *структурна неоднорідність* (СН), що пов'язана із іншими ключовими ознаками МП, зазначеними Г.В. Курдюмовим [2], а згодом J. Christian, G. Olson та M. Cohen [10] – його *зсувним характером* та *кооперативністю* фазового переходу. До СН відносимо дислокаційну субструктуру, дефекти пакування, границі двійників та антифазних доменів, ступінь впорядкування кристалічної структури – всі ті неоднорідності кристалічної структури, що можуть взаємодіяти із зсувною компонентою мартенситної деформації та впливати на її кооперативний характер. Ще один чинник, напряду не пов'язаний із специфікою мартенситного переходу, це *субструктурна неоднорідність* (ССН) матеріалу, що задає геометричний об'єм, доступний для фазового перетворення. Очевидними прикладом ССН є зеренна і субзеренна структура, хоча відомі випадки, коли границі зерен не є перешкодою для розповсюдження мартенситних кристалів. До ССН можна віднести порову структуру матеріалу, дисперсність порошків, із яких виготовлений матеріал, та інші, що можуть створюватися як результат перебігу нерівноважних процесів – характерною ознакою сучасних методів отримання матеріалів.

Всі зазначені чинники часто взаємно нерозривно пов'язані, і наявність одного означає появу інших. Ліквіації, сегрегації та розшарування за складом, типові для свіжевиплавлених сплавів, є хімічними негомогенностями, які водночас можна розглядати і як субструктурні. Дислокаційна структура матеріалу



часто розвивається в комірчасту, що призводить до появи розвинутої субзеренної субструктури і обмежує об'єм, доступний для перетворення. Степінь впорядкування взагалі можна віднести як до структурної, так і до хімічної неоднорідності із локальністю в межах декількох міжатомних відстаней. Контроль кожного із чинників окремо від інших є непростю задачею, а, з іншого боку, відкриває перспективи в управлінні фазовим переходом (ФП) і властивостями, їм зумовленими.

#### 1.1.1 Хімічна неоднорідність

Вплив ХН, в першу чергу, зумовлений концентраційною залежністю характеристичних температур МП, що яскраво проявляється в сплавах на основі інтерметалічних сполук. Так, в сплавах на основі інтерметаліду Ni-Al, що має B2 впорядковану структуру, збільшення вмісту нікелю на 1 ат. % спричиняє збільшення температури ФП в середньому на 130°C [24]. Збільшення вмісту алюмінію на 1 ат.% у сплавах Cu-Al-Ni, впорядкованих як B2 або DO<sub>3</sub> (L1<sub>2</sub>), залежно від температури гарту, спричиняє зменшення температури ФП приблизно на 160°C [25]. В сплавах Ni-Mn-Ga із МК ЕПФ відхилення від стехіометричного складу в інтерметаліді типу Гейслера Ni<sub>2</sub>MnGa за рахунок вмісту галію або марганцю спричиняє зміну електронної концентрації на атом  $e/a$  і зміну температури фазового переходу [26], [27].

Наведені приклади відносяться до випадків, коли незначні відхилення від стехіометричного складу інтерметаліду можна трактувати як твердий розчин легуючого елементу в сполуці. Діаграма сплаву Ti-Ni поблизу еквіатомного складу має область гомогенності у вигляді неправильного перевернутого клину із вістрям близько 600°C (*Додаток 2*). В гомогенізованому сплаві, загартованому від температури, суттєво вище, ніж 600°C (як правило 1000°C), відхилення від стехіометричного складу в бік нікелю спричиняє зменшення температури МП [28], [29], оскільки в цьому напрямку B2 сполука NiTi має відносно широку область гомогенності. Натомість відхилення складу у зворотній бік (різка границя гомогенності при ~49 ат.%Ni) не змінює значень  $M_s$  внаслідок наявності з цього боку фазової діаграми Ti-Ni глибокої перитектики (984°C). Така форма діаграми стану сприяє формуванню в процесі кристалізації сплаву суміші інтерметаліду NiTi із складом, близьким до еквіатомного та фази Лавеса Ti<sub>2</sub>Ni (див. фазову діаграму Ti-Ni в *Додатку 2*, огляд [29] та посилання там).

Друга особливість впливу хімічного складу пов'язана зі зміною кристалічної структури мартенситу, залежно від концентрації легуючих компонент. Так, в сплавах Ni-Al із збільшенням концентрації алюмінію мартенситна структура змінюється від 3R до 7R [30]. В сплавах Cu-Al після загартування із збільшенням вмісту Al мартенситна структура плавно еволюціонує від 9R( $\beta'$ ) до 18R( $\beta'_1$ )

і потім до  $2H$  ( $\gamma_1'$ ) структури [31], [32]. В сплавах Ni-Mn-Ga, залежно від значення  $e/a$ , мартенситна структура змінюється послідовно згідно із схемою  $5M \rightarrow 7M \rightarrow 10M \rightarrow NM$  (немодульований тетрагональний мартенсит) [33], [34], [35], [36], [37], [38]. Широке різномайття можливих схем формування мартенситної структури за участю  $B19'$ ,  $B19$  та  $R$  фаз спостерігається в легованих сплавах на основі Ti-Ni [39].

Важливим, проте недостатньо вивченим, є і просторовий градієнт складу або концентрації елементів сплавів. В монокристалах Ni-Mn-Ga, вирощених за методом Бріджмана, градієнт концентрації вздовж зразка у декілька десятків міліметрів спричиняє плавну залежність температури початку ФП по довжині зразка [26]. В цьому випадку масштаби змін концентрації значно перебільшують будь який характерний масштаб субструктури мартенситу. Інший приклад – мартенситна структура в умовах значного градієнту концентрації [40], [41], де мартенсит спостерігався в поверхневому шарі (Ni,Pt)-Al, нанесеному EB-PVD методом на поверхню жароміцних сплавів на основі Ni-Al. Мартенсит спостерігався в шарі у декілька десятків мікрон, що співставно із типовими розмірами мартенситних кристалів [41]. При дослідженні структури мартенситу в сплавах Ni-Al-Ga нами було показано [42], що різке зменшення вмісту нікелю в приграничних областях (в межах  $\sim 3 \div 5$  мкм), зумовлене виділеннями вздовж границь зерен  $\gamma$ -фази ( $Ni_3Al$ ), «зупиняє» рост мартенситних кристалів. Водночас, виділення цієї ж фази у вигляді тоненьких пластинок товщиною  $\ll 1$  мкм всередині зерна не становлять перешкоди для розповсюдження мартенситних кристалів товщиною  $\sim 2$  мкм (Рис. 38а).

В нашій роботі [43] розглянуто різні випадки впливу градієнту концентрації на мартенситну структуру і зазначено, що відповіді на ці питання слід шукати у співставленні характерних масштабів мартенситної субструктури (розміри кристалів, двійників) із характерним масштабом зміни концентрації матеріалу. Слід розрізняти середній градієнт концентрацій  $\langle dc/dr \rangle$  і локальні флуктуаційні перепади хімічного складу  $\sqrt{\langle c^2 \rangle - \langle c \rangle^2}/d$ . Тут  $d$  – характерний просторовий масштаб, який необхідно співставляти із характерними масштабами мартенситної структури. Оскільки температура МП пропорційна концентрації, цим величинам співставляються усереднений градієнт температури МП  $\langle dT_M/dr \rangle$  і локальні флуктуації температури. Усереднений градієнт впливає на інтервал МП (Рис. 1.1а). Вплив різних флуктуацій складу є неоднозначним, а наявність обох теоретично може критично впливати на перебіг МП (Рис. 1.1б).

Роль різних просторових флуктуацій складу може бути усвідомлена із уявлень, сформульованих

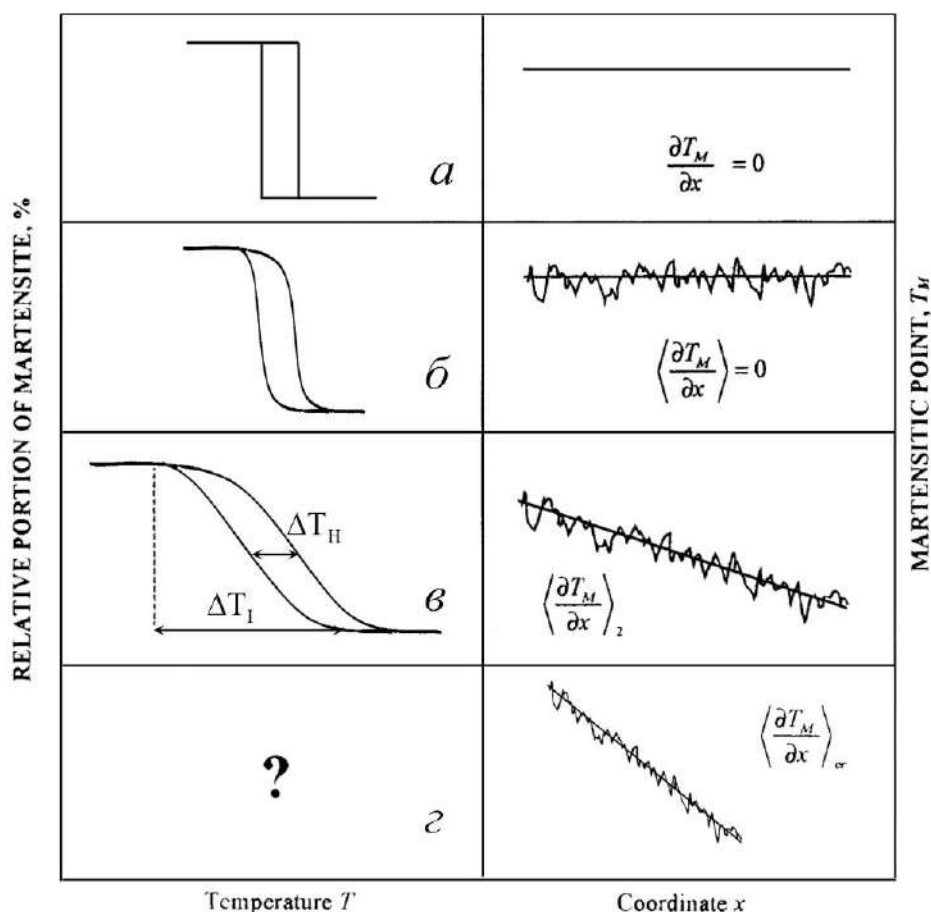
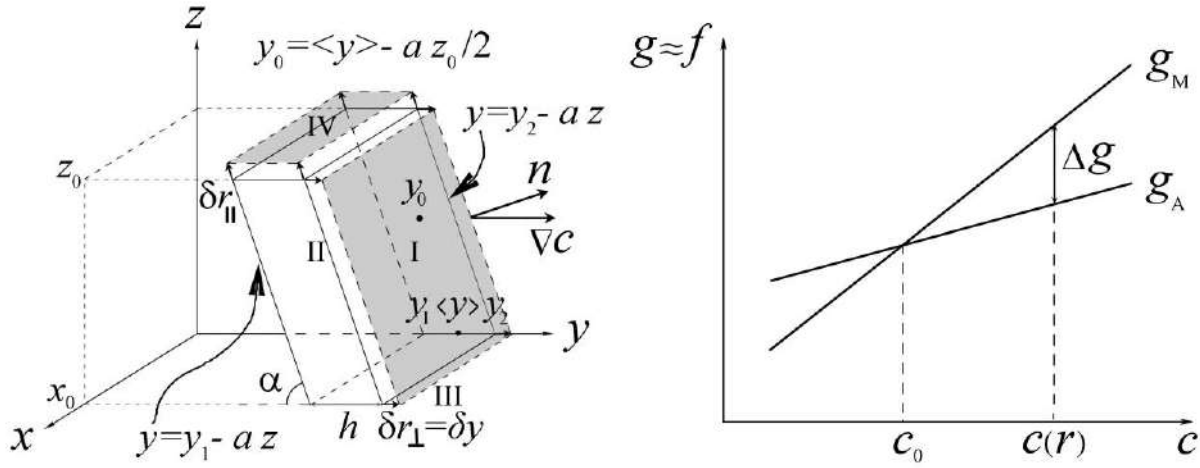


Рис. 1.1 Залежність кількості мартенситної фази від температури (зліва) в матеріалі із різними типами градієнту температури МП (праворуч).  $\Delta T_I$  та  $\Delta T_H$  – інтервал і гістерезис перетворення: *a*) – однорідний матеріал; *б*) – локальні флуктуації концентрації і «квадратичні» ділянки на петлі гістерезису; *в*) – сталий градієнт із флуктуаційною складовою; *г*) – критичне значення усередненого за флуктуаціями градієнту температури МП. За [44].

Г.В. Курдюмовим і Л.Г. Хандросом, а пізніше розвинутих А.Л. Ройбурдом. Термодинамічна рівновага мартенситного ансамблю може бути досягнута за умови балансу між хімічною  $\Delta g(T) = g_M(T) - g_A(T)$  і механічною  $\tau$  рушійною силами перетворення. Остання складається із напружень, зумовлених мартенситними кристалами  $\tau_m$ , та  $\tau_r$  – випадковими полями напружень, зумовленими дефектами структури [44] і неоднорідностями за складом. Як показано О.А. Ліхачевим і Ю.М. Ковалем [44], за вельми загальних припущень фур'є компонента механічної рушійної сили  $\tau(\mathbf{k})$  є пропорційною фур'є компоненті  $\tau_r(\mathbf{k})$ . Це обумовлює наявність нелінійних ділянок на кривих гістерезису для матеріалу із випадковими внутрішніми полями (Рис. 1.1б), на відміну від прямокутної петлі (Рис. 1.1а), притаманної гіпотетичному матеріалу із відсутніми полями внутрішніх напружень.

Покажемо, що дію концентраційних неоднорідностей можна звести до дії додаткових механічних



a)

б)

Рис. 1.2 До визначення варіації енергії Гібса: а) – мартенситний кристал у формі паралелограму в неоднорідній за складом області; б) – залежність енергії Гібса аустеніту і мартенситу від складу.

сил  $\tau_c$ . Розглянемо область аустеніту  $V_A$  із мартенситним кристалом у вигляді паралелограму об'ємом  $V_M$ , що знаходиться в неоднорідній області із градієнтом концентрації  $\vec{V}c$  одного із компонентів сплаву (Рис. 1.2а). Варіація густини енергії Гібса при віртуальному збільшені об'єму, зайнятому мартенситом, на величину  $\delta V$  становить:

$$\begin{aligned} \delta G &= \delta \int_{V_M} g(\vec{r}) d^3\vec{r} + \delta \int_{V_A} g(\vec{r}) d^3\vec{r} = \\ &= \int_{\delta V_M} g_0^M d^3\vec{r} + \delta \int_{V_M} \Delta g^M(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int_{\delta V_A} g_0^A d^3\vec{r} + \delta \int_{V_M} \Delta g^A(\vec{r}) d^3\vec{r}, \end{aligned} \quad (1.1)$$

де  $g_0$  і  $\Delta g$  – стала та варіативна частини енергії Гібса. Внесок в енергію Гібса від першої зумовлений тільки змінами об'єму кристалу, друга залежить від координат, а отже і концентрації елементів сплаву.

Вважаючи, що варіації складу є незначними ( $\Delta c/c_0 \ll 1$  та  $dc = \vec{V}c \delta \vec{r}$ ), вираз (1.1) можна подати як:

$$\begin{aligned} \delta G &= \Delta g_0 \delta V + \int_{V_M} \frac{dg^M}{dc} \vec{V}c \delta \vec{r} d^3\vec{r} + \int_{V_M} \frac{dg^A}{dc} \vec{V}c \delta \vec{r} d^3\vec{r} = \\ &= \Delta g_0 \delta V + \left( \frac{dg^M}{dc} - \frac{dg^A}{dc} \right) \int_{V_M} \vec{V}c \delta \vec{r} d^3\vec{r}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

де враховано, що  $\delta V_A = -\delta V_M$ , а залежності енергії Гібса від концентрації припускаються лінійними (Рис. 1.2б). Втім важливішим і правдоподібнішим припущенням буде, що лінійними є залежності від складу різниці  $g^M - g^A$ . Окрім очікуваного члену  $\Delta g_0 \delta V$ , за умови змінного складу, в (1.2) з'являється ще один.

Врівновазі сума цих двох членів має дорівнювати сумі інших механічних рушійних сил. Для подальшого аналізу будемо вважати цю суму рівною нулю. Значення останнього члену в ( 1.2 ) визначається взаємною орієнтацією градієнту концентрації  $\vec{\nabla}c$  та напрямку віртуального зміщення  $\delta\vec{r}$  міжфазної границі мартенситного кристалу (нормалі  $\vec{n}$  до площини S, яка зазнає такого переміщення). Корисно розглянути наступні приклади.

Нехай міжфазна границя I (Рис. 1.2a) зазнає переміщення  $\delta\vec{r}$  під кутом 90-а до напрямку градієнту концентрації  $\vec{\nabla}c \parallel$  осі y (Рис. 1.2a), тобто в напрямку нормалі  $\vec{n}$ , що лежить в площині yz. Для прикладу розглянемо випадок сталого градієнту ( $c=c_0+ky$ ). Різниця  $\left(\frac{dg^M}{dc} - \frac{dg^A}{dc}\right)$  є величиною сталою. Позначимо її  $\Delta g'$ . Вираз ( 1.2 ) набуває вигляду:

$$\begin{aligned}\delta G &= \Delta g_0 \delta V + \Delta g' \int_{V_M} \delta c(y) d^3\vec{r} = \Delta g_0 \delta V + \Delta g' \int_0^{x_0} dx \int_0^{z_0} dz \int_{y_1-az}^{y_2-az} k \delta r_{\perp} dy = \\ &= \Delta g_0 \delta V + \Delta g' k \delta y x_0 z_0 h = (\Delta g_0 + \Delta g' kh) \delta V\end{aligned}\quad (1.3)$$

де  $\delta V = x_0 z_0 / \sin \alpha \delta r = x_0 z_0 / \sin \alpha \delta y \cdot \sin \alpha = x_0 z_0 \delta y$ , а  $h$  є товщина кристалу в напрямку градієнта концентрації. Якщо  $\Delta g'$  додатне (Рис. 1.2б), для обернення на нуль виразу в дужках необхідно, щоб  $\Delta g_0$  стала від'ємною. Це можливо при зниженні температури менше  $T_0$ . Зниження тим більше, чим більше добуток  $kh$ . Отже, наявність сталого градієнту концентрації а) збільшує інтервал МП і б) сприяє зростанню кристалів в деякому напрямку і гальмує зростання в протилежному.

Розглянемо тепер випадок гіпотетичного перемінного градієнту  $c = c_0 + \Delta c \sin(ky)$ . Нехай віртуального переміщення зазнає і протилежна площина II із нормаллю  $-\vec{n}$ . Тоді варіація енергії Гібса становить:

$$\begin{aligned}\delta G &= \Delta g_0 \delta V + \Delta g' \cdot \Delta c \cdot k \delta y \cdot x_0 \int_0^{z_0} dz \int_{y_1-az}^{y_2-az} \cos(ky) dy = \Delta g_0 \delta V + \\ &+ \Delta g' \Delta c x_0 \delta y \left( \int_0^{z_0} \sin(k(y_2 - az)) dz - \int_0^{z_0} \sin(k(y_1 - az)) dz \right) = \\ &= \Delta g_0 \delta V + 2 \Delta g' x_0 \delta y \Delta c \sin \frac{kh}{2} \int_0^{z_0} \cos k(\langle y \rangle - az) dz = \\ &= \left( \Delta g_0 + 2 \Delta g' \Delta c \cdot \sin \frac{kh}{2} \cos ky_0 \cdot \frac{\sin kaz_0/2}{kaz_0/2} \right) \delta V,\end{aligned}\quad (1.4)$$

де за  $y_0$  позначено у-координату центру кристалу мартенситу. Із трьох множників  $\sin \frac{kh}{2}$ ,  $\frac{\sin kaz_0/2}{kaz_0/2}$  та

$\cos ky_0$ , останній є своєрідним «фазовим» множником, який може набувати значення від -1 до 1 залежно від місцеположення кристалу. Якщо в силу певних обставин кристал мартенситу зароджується в місцях, у-координати яких  $(m+1/2) \cdot \lambda$  ( $\lambda$  – довжина хвилі хімічної неоднорідності,  $m=0, 1, 2, \dots$ ), то другий внесок в дужках у виразі (1.4) зникає, а отже наявність флуктуацій складу не впливає на термодинамічну рівновагу системи. Проте, внаслідок того, що реальні флуктуації не є гармонічними, в будь-якій точці простору кристал є чутливим до флуктуацій складу. Множник  $\frac{\sin kaz_0/2}{kaz_0/2}$  прямує до одиниці в довгохвильовій границі, якщо  $kaz_0 \ll 1$ , і зміна складу не є значною в межах одного кристалу. В цій же границі при  $kh \ll 1$ , тобто, якщо склад мало міняється в межах товщини кристалу  $h$ , вираз в дужках у (1.4) набуває вигляду, аналогічного такому в (1.3).

$$\Delta g_0 + 2\Delta g' \Delta c \cdot kh \cdot \cos ky_0 = 0$$

Таким чином, в цій границі локальна умова термодинамічної рівноваги визначається швидкістю збільшення (зменшення) концентрації елементів  $\Delta c$  та його місцеположенням  $\cos ky_0$ . Це визначає сприятливість умов для росту мартенситної фази. В протилежній короткохвильовій границі  $kaz_0 \gg 1$ ,  $kh \gg 1$  осциляторний характер другого доданку в (1.4) нівелюється його зменшенням із зростанням  $k$  як  $k^{-1}$ . Іншими словами, *за умови частих флуктуацій складу в межах, що займає мартенситний кристал, ними можна знехтувати.*

Аналогічним чином отримаємо варіацію енергії Гібса при віртуальному переміщенні площин III та IV:

$$\begin{aligned} \delta G &= \Delta g_0 \delta V + \\ &+ \Delta g' \delta z \Delta c x_0 \left( \int_{y_1 - az_0}^{y_2 - az_0} \sin(ky) dy - \int_{y_1}^{y_2} \sin(ky) dy \right) = \\ &= \left( \Delta g_0 - \Delta g' \Delta c \cdot \frac{\sin kh/2}{kh/2} (\sin ky_0 - \sin k\langle y \rangle) \right) \delta V \end{aligned} \quad (1.5)$$

Синуси в дужках відповідають за зміну енергії Гібса кристалу при переміщенні верхньої IV та нижньої III міжфазних границь (Рис. 1.3а). Їх вплив визначається положенням і орієнтацією кристалу і визначає, яка із границь має більш сприятливі умови для зростання. В довгохвильовій границі  $kh \ll 1$ , множник  $\frac{\sin kh/2}{kh/2}$  прямує до 1 і зазначений орієнтуючий фактор має визначальний вплив. В короткохвильовій границі  $kh \gg 1$  другий доданок в (1.5) швидко зменшується із зростанням  $k$ .

Нарешті, внаслідок того, що віртуальне переміщення міжфазних границь в площині у з

напрямку  $x$  є нормальним до напрямку градієнту (Рис. 1.2а), другий член в варіації Гібса буде відсутній – рівновага мартенситної фази в перепендикулярному до градієнту напрямку визначається таким же чином, як і в однорідному за складом сплаві.

Таким чином, вплив неоднорідностей складу є суттєвим за умов, якщо характерний масштаб його змін є одного порядку із характерними масштабами області, зайнятої мартенситною фазою ( $kh \ll 1$  та  $kaz_0 \ll 1$ ). Натомість дрібномасштабні неоднорідності із швидкими флуктуаціями складу ( $kh \gg 1$ ) легко долаються мартенситною фазою, оскільки не дають суттєвого внеску в значення рушійної сили МП –  $\Delta g$ .

Для оцінки магнітуди впливу градієнту концентрації зауважимо, що вирази в дужках в формулах (1.3), (1.4) та (1.5) можна подати у вигляді:

$$\delta G = (\Delta g_0 + \Delta g' \Delta c \cdot F(y_0, \langle y \rangle, z_0, h)) \delta V, \quad (1.6)$$

де форм-фактор  $F(y_0, \langle y \rangle, z_0, h)$  набуває значення від -1 до 1. Врахуємо, що  $\Delta g_0 = (T_0 - M_S) \Delta s$ , де  $\Delta s$  – питома ентропія перетворення, а різниця між температурою старту перетворення  $M_S$  і температурою  $T_0$ , при якій рівні питомі енергії Гібса, в однорідному матеріалі визначаються тільки поверхневою і пружною енергією. Врахувавши залежність температури перетворення від концентрації  $\frac{dT}{dc}$ , вираз (1.6) перепишемо так:

$$\begin{aligned} \delta G &= \left( \Delta g_0 + \left( \frac{\partial \Delta g}{\partial T} \right)_\sigma \frac{dT}{dc} \Delta c \cdot F(y_0, \Delta y, h) \right) \delta V = \\ &= \Delta s \left( (T_0 - M_S) + \frac{dT}{dc} \Delta c \cdot F(y_0, \Delta y, h) \right) \delta V = \Delta s (T_0 - M_S^c) \delta V, \end{aligned} \quad (1.7)$$

де було використано відоме термодинамічне співвідношення  $s = \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_\sigma$ . Тут за  $M_S^c$  позначено температуру початку МП в матеріалі із концентраційними неоднорідностями. Звідси дістанемо інтуїтивно очікуваний висновок про те, що магнітуда зміщення локальної температури МП визначається фактором  $\frac{dT}{dc} \Delta c$ :

$$M_S^c = M_S - \frac{dT}{dc} \Delta c \cdot F(\alpha, y_0, \Delta y, h), \quad (1.8)$$

Таким чином, виокремлюємо два граничних випадки: «плавний просторовий градієнт», якщо структурні масштаби мартенситного ансамблю набагато менше концентраційних просторових періодів, та «різкий». Граничний випадок останнього – це міжфазна границя, яку можна розглядати як стрибок концентрації (відповідно і  $\Delta g$ , яке завжди більше 0). Як слідує із Рис. 2.29а, не завжди фаза, що не зазнає

МП, є перешкодою для нього. Наприклад, в роботах В.В. Кокоріна, Ю.М. Ковалю та автора показано, що нанорозмірні когерентні виділення фаз  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  [45], [46], [47],  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  [48], [49] в сплавах на основі Fe-Ni, Fe-Co, не зазнаючи МП, його не пригнічують, хоча і змінюють кристаллографію і характер МП та ЕПФ. Слід зазначити, що основний внесок в зсув температури МП нанорозмірні когерентні виділення радше вносять через значну пружну енергію  $\mathcal{E}_{el}$ , накопичувану в мартенситній фазі когерентними частинками та міжфазною енергією, а точніше різницею  $\Delta\Sigma = \Sigma_M - \Sigma_A$  їх для мартенситної і аустенітних фаз. Тоді енергії Гібса мартенситної і аустенітних фаз:

$$G_M = G_M^0 + x_p(\Sigma_M + e_{el}), \quad G_A = G_A^0 + x_p\Sigma_A, \quad (1.9)$$

Тут  $G_M^0$  та  $G_A^0$  – енергії Гібса мартенситу і аустеніту без виділень,  $x_p$  – концентрація виділень,  $e_{el}$  – енергія пружної взаємодії, що приходить на одиницю концентрації виділень. Різниця енергій Гібса для обох випадків може бути подана як:

$$\Delta G = \Delta S(T_0 - M_s^p) = \Delta S(T_0 - M_s^0) + x_p(\Delta\Sigma + e_{el}), \quad (1.10)$$

подібно до того, як це було зроблено при виводі ( 1.7 ). Звідси температура МП  $M_s^p$  за наявності когерентних виділень становить:

$$M_s^p = M_s^0 - \frac{\Delta\Sigma + e_{el}}{\Delta S} x_p, \quad (1.11)$$

Внесок  $\Delta\Sigma$  важко оцінити простими засобами. Натомість внесок когерентних частинок  $\gamma'$ -фази ( $\text{L}_{12}$ ) або  $\gamma''$ -фази ( $\text{DO}_{22}$ ), як накопичувачей пружної енергії за умови їх рівномірного розподілу становить:

$$\mathcal{E}_{el} = x_p \cdot e_{el} = x_p \cdot \mu \cdot \varepsilon^2 \cdot w/l, \quad (1.12)$$

де  $x_p$ ,  $\mu$ ,  $w$ ,  $l$  – концентрація, модуль зсуву, товщина і довжина частинок відповідно.  $\varepsilon$  – деформація, якої зазнають частинки під час МП в оточуючій матриці. Когерентні наночастинки  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  при МП (Рис. 1.3) зазнавали обертання навколо осі  $[110]_\alpha$  на кут  $6 \div 6.7^\circ$ , тобто  $\varepsilon = 2\sin(6^\circ) \sim 0.2$ . Оцінивши типові значення модулю зсуву для сплавів на основі Fe-Ni як  $\sim 500/0.002 = 2.5 \cdot 10^4$  МПа і взявши  $x_p \sim 0.1$ , отримаємо  $\mathcal{E}_{el} = 32$  кал/моль для частинок пластинчастої форми (із аспектним відношенням ( $w/l = 0.2$ )) і 160 кал/моль для сферичних частинок. Ці величини співставні із рушійною силою МП сплавів Fe-Ni ( $\sim 280$  кал/моль [50]), чим і пояснюється їх значний вплив. Велику концентрацію і малі розміри частинок можна трактувати як «високочастотні» флуктуації складу, що не є перешкодою до росту вже утворених кристалів мартенситу. Зростання внаслідок відпалу розмірів частинок не тільки спричиняє часткову втрату їх когерентності (Рис. 1.3) і розширення гістерезису МП (Рис. 1.4б), але і збільшує низькочастотну флуктуаційну складову градієнту концентрації. Отже, починаючи із певного критичного розміру



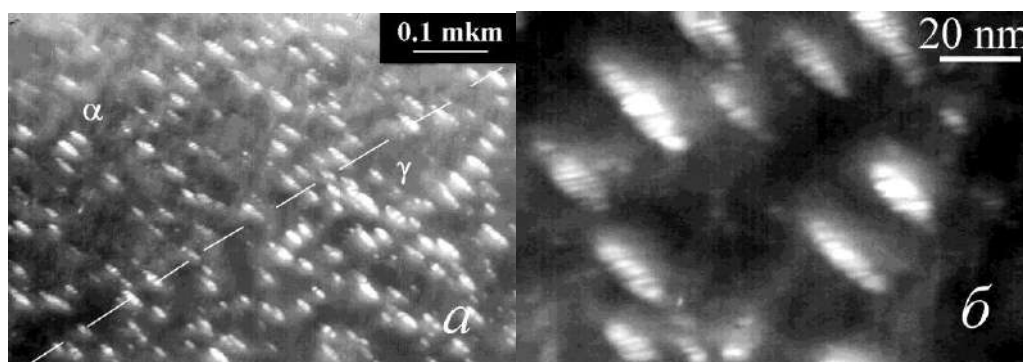


Рис. 1.3 Темнопольні зображення частково когерентних частинок  $\gamma'$ -фази ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) в  $\gamma$  та  $\alpha$ -фазі сплаву Fe-Ni-Nb: а) – границя  $\gamma$  та  $\alpha$ -фаз; б) – деформовані частинки в  $\alpha$ -фазі. За [49].

частинок, градієнти концентрацій, що виникають завдяки ним в матеріалі, перешкоджають розповсюдженню мартенситних кристалів. Це сприяє розширенню інтервалу прямого МП, що і спостерігалось в сплавах Fe-Ni-Nb після певного часу відпалу (Рис. 1.4б).

Разючий вплив когерентних ізоструктурних нанорозмірних виділень  $\text{L}_{12}$  на морфологію мартенситних кристалів і МП в цілому було підтверджено і в сплавах Fe-Ni-Si [51], Fe-Ni-Si-Co [52], Fe-Ni-Co-Al-Ta-B [53]. В сплавах Ni-Al наноструктурні когерентні виділення  $\text{Ni}_2\text{Al}$  трансформуються разом із оточуючим мартенситом, не впливаючи ні на структуру, ні на характер МП [54]. В сплавах Ti-Ni, збагачених нікелем, метастабільні виділення  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ , не зазнаючи МП, сприяють відновлюваності форми і двунаправленому ефекту пам'яті форми [55].

Відповідно, розділяємо хімічні неоднорідності на два класи: 1) *нелокалізовані*, що є ізоструктурними, мають склад, який за певних умов припускає МП, і впливають через поля створених ними напружень; 2) *локалізовані*, що мають чітку границю розділу та можуть мати склад, що не припускає МП. В обох випадках критичним фактором є *характерні масштаби* градієнтів складу, що створюють ці неоднорідності. Закономірним є *питання про процес зародження мартенситної фази в умовах різких градієнтів концентрацій або в малих об'ємах, адже в момент зародження розмір мартенситного кристалу може бути суттєво меншим, ніж масштаб зміни концентрації*.

### 1.1.2 Структурна неоднорідність

Невід'ємною складовою трансформації, що зазнає матеріал при МП, є деформація із інваріантною ґратницею, що реалізується різними шляхами: ковзанням дислокацій, двійникуванням, дефектами пакування. Такі елементи, як дислокаційна або двійникова структура, дефекти пакування та ступінь

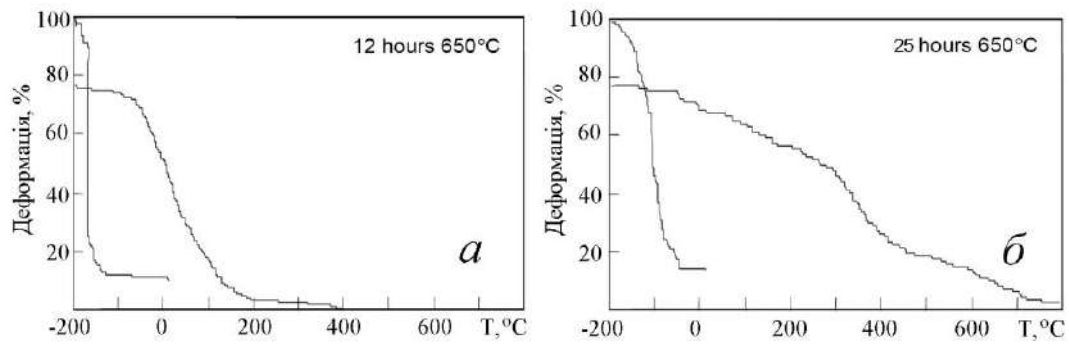


Рис. 1.4 Форма петлі гістерезису для сплаву Fe-Ni-Nb, відпаленого протягом різного часу: *а)* – сплав містить когерентні частинки  $\gamma''$ -фази; *б)* – когерентність частинок частково втрачена внаслідок тривалого відпалу протягом 25 годин. За [49].

впорядкування, мають істотно впливати на МП.

Частинки  $\gamma''$ -фази в сплавах, будучи локалізованою ХН, є одночасно і прикладом СН. Як показано в наших роботах [48, 49], нанорозмірні когерентні частинки  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  при МП в матриці, не зазнавали МП, проте деформувалися двійникованням (Рис. 1.3). Малі розміри частинок, високі швидкості деформації,  $(111)\gamma$  площина деформації частинок роблять це припущення правдоподібним. Факт обертання частинок навколо осі  $[110]_\alpha$  внаслідок деформації під час МП дозволяє прийти до висновку, що частинки деформовані за рахунок неомогенного зсуву (з інваріантною ґратницею) в мартенситі -  $(112)_\alpha$   $[111]_\alpha$ . Їх зворотня реакція кардинально забезпечує тетрагональні спотворення решітки мартенситу та обумовлює довершений ЕПФ.

Найбільш детально вплив попередньої пластичної деформації і, відповідно, дислокаційної структури вивчено в сплавах на основі заліза (дивись огляд і посилання в монографії [56]). Резюмуючи результати багатьох досліджень, започаткованих Г.В. Курдюмовим і О.П. Максимовою [57], [58], [59], зауважимо, що незначні степені деформації, як правило, стимулюють МП. Це пов'язують із внутрішніми напруженнями, викликаними системою дислокацій, що виникає при деформації [57]. При суттєвих пластичних деформаціях, навпаки, МП пригнічується, ФП зміщується до нижчих температур. Вважається, що значні скупчення дислокацій сприяють зменшенню розмірів кристалів мартенситу [59], зменшенню кількості зародків мартенситної фази і гальмуванню їх зростання [57]. Ще один важливий аспект, типовий саме для МП в сплавах, що зазнають ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК(Т) перетворення, це те, що дислокації, які реалізують ковзання в ГЦК ґратниці, трансформуються при МП в сидячі [60]. Останнє, очевидно, утруднює реалізацію зсуву із інваріантною ґратницею або сприяє появі дефектів в мартенситі [61], а відтак утруднює перетворення.

Менше можливостей для дослідження впливу на МП дислокаційної структури, сформованої в результаті пластичної деформації, надають матеріали із високотемпературною ОЦК гратницею, впорядкованою як B2 (Ti-Ni, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al), DO<sub>3</sub> (Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al), L1<sub>2</sub> (Ni-Mn-Ga) та інші. За малими виключеннями, ці матеріали мають фатально малу пластичність в полікристалічному стані. Тому контроль дислокаційної структури за рахунок пластичної деформації в аустенітному стані є проблематичним. Це обумовлено: високою анізотропією механічних модулів [62], [63], [64], несумісністю деформацій в різних зернах, зумовлених МП, індукованим напруженням [62], [65], [64], і зрештою, невиконанням критерію фон Мізеса [66] (недостатньою кількістю незалежних систем ковзання) [67]. Виключення становлять тільки деякі сплави на основі Ti-Ni. В них кількість незалежних систем ковзання більше п'яти [39]. Виконання критерію фон Мізеса гарантується в цих сплавах і додатковим механізмом пластичної деформації через механічне двійникування [68] із великою кількістю мод двійникування [69]. Фактори, що також сприяють високій пластичності нікеліду титану, є низька пружна анізотропія [70], [69], малі значення напруження ковзання [70], [69], малі значення пружних модулів в околі фазового переходу [71], значна різниця в симетриях високотемпературної (кубічної) та низькотемпературної (моноклінної) фаз [64] та відносно малими розмірами зерен [69]. Ці фактори роблять сплави Ti-Ni вдалим об'єктом досліджень впливу інтенсивної пластичної деформації на перебіг МП в нанокристалічному та аморфно-кристалічному станах [72], [73], [74], [75], [76]. Природно, що неоднорідна дислокаційна структура, притаманна інтенсивно деформованому матеріалу, має бути ключовим чинником, що контролює ФП.

Накопичення значної кількості дислокацій в ОЦК матеріалах можливе і завдяки термоциклуванню через інтервал МП. Цей ефект спостерігався в сплавах Ti-Ni [77], [78], [79]. В сплавах Cu-Al-Ni [80] та Cu-Zn-Al [80], [81] після декількох тисяч термоциклів спостерігається акумулювання значної кількості дислокацій. Внаслідок цього більшою мірою руйнується степінь впорядкування DO<sub>3</sub>, і в меншій степені B2. В Cu-Al-Ni, впорядкованому за DO<sub>3</sub>, термоциклування спричиняло зниження температури мартенситного переходу, а в Cu-Zn-Al, впорядкованому за B2, підвищення. В [82] вказувалось, що кількість дислокації в Cu-Al-Ni, накопичуваних в результаті термоциклування через інтервал DO<sub>3</sub> ↔ 18R МП, є більшою, ніж через інтервал DO<sub>3</sub> ↔ 2H перетворення. Ефекти накопичення дислокацій в результаті термоциклування проявляються і в сплавах на основі заліза, в яких ГЦК → ОЦК(Т) перетворення супроводжується пластичною деформацією аустеніту та ковзанням дислокації в мартенситі. В сплавах на основі Fe-Ni, Fe-Mn ці явища спричиняють ефект «фазового наклепу» – суттєве зміцнення

високотемпературної фази, зниження критичних точок МП, зменшення кількості мартенситної фази і стабілізацію аустенітної (див. [56] і наведені посилання). В роботах Ю.Н. Коваля і Г.Є. Монастирського показано, що в сплавах на основі Fe-Ni, легованих Ti і Nb, вже після декількох циклів перетворення степінь відновлення форми сягає 100% [49]. Природа ефекту пов'язана із формуванням під час термоциклування сприятливо направленою внутрішнього поля напружень, спричиненого системою дислокацій, закріплених на частинках виділень.

Вплив дефектів пакування на МП помітно проявляється в сплавах із низькою енергією дефектів пакування (ДП). В Co, сплавах Co-Ni, Co-Fe, що зазнають ГЦК→ГЦУ ( $\gamma \rightarrow \epsilon$ ) перетворення, сплавах на основі Fe-Mn, Fe-Cr-Mn, Fe-Cr-Ni, що можуть перетворюватися як в ГЦУ ( $\epsilon$ ), так і ОЦК ( $\alpha$ ) фази, МП безпосередньо пов'язано із формуванням часткових дислокацій Шоклі  $1/6 \langle 211 \rangle \gamma$ . Ковзання їх в кожній другій площині ГЦК гратниці формує дефекти пакування і, зрештою,  $\epsilon$ -мартенсит [83]. Перетин двох систем ковзання часткових дислокацій формує зародки  $\alpha$ - фази [84]. В сплавах, що зазнають  $\gamma \rightarrow \epsilon$  перетворення, енергія ДП  $\gamma_S$  прямо пропорційна рушійній силі перетворення

$$\gamma_S = 2\rho\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} + 2\sigma^{\gamma/\epsilon} \quad (1.13)$$

де  $\rho$  – атомна густина в щільноупакованій площині,  $\sigma^{\gamma/\epsilon}$  – вільна енергія на одиницю площі  $\gamma/\epsilon$  інтерфейсу [83]. Зменшення  $\gamma_S$  зменшує критичну рушійну силу  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ , необхідну для розвинення МП. В сплавах на основі Co та Fe зміна енергії ДП проявляється головним чином у варіації щільності ДП в аустенітній та мартенситній фазах і зміні співвідношення між  $\alpha$  та  $\epsilon$  фазами [56]. Збільшення кількості ДП зменшує критичне значення напружень, що викликають МП [85]. В сплавах Cu-Al та Cu-Zn, Cu-Zn-Al, деяких легованих сплавах Ti-Ni дефекти пакування реалізують зсув із інваріантною гратницею (див. [56] і посилання). Тип ДП залежить від вмісту легуючих компонент та полів напружень, при яких відбувається МП. Саме через них тип ДП залежить навіть від товщини фольги, яку досліджували методом ПЕМ [86].

Основний чинник, що визначає енергію ДП, це вміст легуючих елементів, зокрема Si [87], Ni [88] в сплавах Co-Ni, Fe в сплавах Co-Fe [89], Cr, Mn, Si, N, C, Cu, Al в сплавах Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Mn та Fe-Mn-Ni [90], Fe-Mn-Si [91], Fe-Mn-C [92], Fe-Mn-Al-C [93], а в мідних сплавах Al [94], [95] та Zn [94]. Отже, наразі вплив ДП нероздільно пов'язаний із хімічним складом і його неоднорідністю в матеріалі, як це продемонстровано на сплавах Cu-Al-Ni-Ti-Mn [95]. До інших засобів контролю щільності ДП відносимо термоциклування, ефективність впливу якого досліджено в сплавах Fe-Mn-Si-Cr-Ni [96] та Fe-Mn-Si [85].

Відомим прикладом впливу степені впорядкування на МП є сплав  $\text{Fe}_3\text{Pt}$ , який демонструє нетермопружне перетворення в неупорядкованому стані і термопружне в упорядкованому [97]. Тип порядку ( $\text{DO}_3$  або  $\text{B2}$ ) по різному впливає на накопичення дислокацій і степені впорядкування в результаті термоцикування в сплавах  $\text{Cu-Al-Ni}$  [80], [81], [82]. Степінь впорядкування в цих сплавах впливає на значення характеристичних температур [98]. В сплавах  $\text{Ni-Mn-Ga}$  значення температури МП, точки Кюрі залежать від температури загартування та/або тривалості відпалу – отже і від типу і степені впорядкування ( $\text{B2}$  або  $\text{L1}_2$ ) [99], [100]. Природно, що сплави, отримані в результаті перебігу нерівноважних процесів, притаманних сучасним методам отримання матеріалів, можуть мати суттєву неоднорідність у степені впорядкування.

На МП суттєво впливає і магнітний порядок, як це має місце в сплавах МК ЕПФ. Цей ефект забезпечується жорстким зв'язком між магнітним порядком і кристалографічною орієнтацією мартенситних кристалів [101], [102], [103], [104]. Інший приклад, що наведено в роботах [105], [106], [107] і буде розглянуто далі, стосується взаємного впливу МП і переходу парамагнетик-антиферомагнетик ( $\text{ПМ} \rightarrow \text{АФМ}$ ) в сплавах на основі  $\text{Fe-Mn-Si}$ .

Проблемі перебігу МП в сплавах із неоднорідностями, що формують внутрішнє поле напружень, приділяють увагу, в першу чергу, у її зв'язку із гістерезисними явищами, із ними пов'язаними. В роботах Ю.І. Паскаля та Л.А. Монасевича постулюється існування залежних від кількості мартенситної фракції вільних енергій Гібса на етапі охолодження і нагріву [108], [109], [12]. В роботах О.А. Ліхачева і Ю.Н. Коваля [110], [111] запропоновано узагальнений закон збереження енергії в диференціальному виді, що враховує додаткову роботу, залежну від кількості мартенситної фази і передісторії системи, та побудовано диференціальне рівняння стану, що дозволяє описувати еволюцію петлі гістерезису [112]. Обидва підходи припускають, що кожний матеріал може бути розбито на фізичні області (менші за розміри кристалів мартенситу), які при заданій температурі і термічній передісторії можуть існувати або в аустенітному, або мартенситному станах. В дисертації О.А. Ліхачева [13] кожній області приписуються локальні температури прямого і зворотнього перетворень, що є лінійними функціями перегріву (переохолодження)  $\Delta(^{\circ}\text{C})$  та локальних полів напружень  $\hat{\epsilon}\hat{\sigma}_{loc}$ , які визначаються як статичними дефектами, так і системою мартенситних кристалів. Такий підхід узгоджується із підходом А.Л. Ройтбурда, згідно якого, фактори, які визначають температури ФП в цих областях, враховуються в термінах хімічної рушійної сили  $\Delta g(T)$  і нехімічної або механічної складової  $\tau(X)$ , де  $X \in \Gamma$  (границя мартенситної області) [11].

В зазначених роботах розглядається матеріал із статистично незалежними внутрішніми випадковими полями напружень, а отже і статистично незалежним розподілом локальних температур. При цьому залишають поза увагою такі питання. *Які граничні розміри елементарної фізичної області або, наскільки малою може бути область, щоб в ній розвинулося мартенситне перетворення? Наскільки адекватною є припущення про статистично незалежний характер розподілу локальних температур і, відповідно, внутрішніх напружень?*

### 1.1.3 Субструктурна неоднорідність

Чисельні дослідження доводять, що перебіг МП залежить від розмірів зерна високотемпературної фази. В сплавах на основі Fe та Co зменшення розмірів зерна або частинок порошку спричиняє зменшення кількості мартенситної фази та температури МП [113], [114], [56]. В сплавах Cu-Fe в когерентних частинках  $\gamma$ -заліза, що виділяються в процесі відпалу, МП спостерігалось тільки після пластичної деформації [115], [116]. В частинках менших, ніж 200 Å, мартенсит не спостерігався ні за яких обставин. Разом із тим, частинки  $\gamma$ -Fe розмірами  $\sim 2000$  Å зазнавали МП в усьому об'ємі, а субструктура мартенситу була типова для такої в масивних зразках [117]. В когерентних частинках Fe-Co розмірами 200-320 Å, що виділилися в мідній матриці, МП відбувалося після охолодження до температури рідкого азоту [118].

В  $\beta$ -фазних сплавах залежності характеристик МП від розмірів зерна в масивних зразках важко визначити в більшості випадків. Виключення становлять сплави Ti-Ni, де інтенсивною пластичною деформацією вдалося отримати розміри зерна у декілька десятків нанометрів і дослідити вплив розмірного фактора на морфологію і структуру мартенситної фази [75], [119].

Актуальність вивчення впливу обмежених розмірів об'єктів, де відбувається МП, обумовлена критичним недоліком практично всіх  $\beta$ -фазних сплавів – їх поганою оброблюваністю і механічними властивостями в полікристалічному стані. Принаймні одній із причин низьких механічних характеристик, а саме несумісності деформацій, зумовлених МП в різних зернах, можна запобігти, зменшуючи розміри зерна. Це зменшує зміщення на границях зерен, обумовлене мартенситом, індукованим зовнішнім напруженням.

У традиційний спосіб зменшення розмірів зерна можна досягти шляхом легування або термомеханічною обробкою. Легуванням титаном сплавів Cu-Al-Ni спричиняє зменшення розмірів зерна до 30 мкм [120] за рахунок виділень X-фази (впорядкованої як  $L2_1$  і складом  $(Cu,Ni)_2TiAl$ ) [121], які

запобігають росту зерна [120]. Шляхом деформації дротинок сплаву Ti-Ni із наступним рекристалізаційним відпалом автори [122] зменшили розмір зерна до 30-70 нм. Прокатуванням при 1000°C полікристалічного зразка Ni-Mn-Ga, загорнутого в сталевий конверт, вдалося зменшити розміри зерна до декілька десятків мікрон [123], [124], [125].

До сучасних методів рафінування субструктури відносимо загартування із рідкого стану, наноструктуризація за рахунок інтенсивної пластичної деформації, девітрифікація із аморфно-кристалічного стану, методи порошкової металургії. Так, зменшення розмірів зерна до 1-14 мкм спостерігалось і в сплавах Cu-Al-Ni-Mn-Ti, отриманих шляхом загартування із рідкого стану [126], а в стрічках сплавів Cu-Al-Ni розміри зерна були порядку 50 мкм і менше [127]. Зерна, розмірами менше 2 мкм, спостерігалися в товстих стрічках Cu-13Al-Ni-1Ti, отриманих методом виливу розплаву між двома барабанами (twin roll casting) [128]. Матеріали на основі Cu-Al-Ni, отримані шляхом спінінгування, мають яскраво виражену текстуру [129] і неоднорідний склад [127]. В стрічках Ni-Al, загартованих із рідкого стану шляхом спінінгування [130] та розбризкуванням рідких крапель об тверду поверхню [131], розміри зерна коливалися в межах 2-3 мкм. При цьому відмічались неомогенності складі порядку 500 нм. В стрічках Ni-Mn-Ga, отриманих методом спінінгування, розміри зерна становили близько одного мікрону [38], а в роботі [132] їх розмір оцінили як  $0.01 \times 0.01 \times 0.05$  мм. В тонких нитках (fibers) Ni-Mn-Ga методом екстракції із розплаву отримано матеріал із розмірами зерна порядку 5 мкм [133]. Певні повідомлення про розмір зерна в тонких стрічках бінарних Ti-Ni сплавів наразі відсутні. Млявий інтерес до зменшення розмірів зерна в цих сплавах у такий спосіб обумовлений тим, що для цих сплавів плівки товщиною у 30 мкм із надмалим зерном можна отримати у більш конкурентний спосіб – холодною пластичною деформацією [39]. Натомість значного прогресу досягнуто в сплавах Ti-Ni-Cu, отриманих спінінгуванням, де розмір зерна становив 2-3 мкм [134]. Субструктура таких плівок часто неоднорідна — кристалічною є тільки так звана «вільна» частина стрічки, а та, що прилягає до барабану, є аморфною [135], [136]. Схильність до аморфізації цих сплавів надало змогу В.І. Коломицеву із співавторами використати інший підхід до можливості рафінування сплавів на основі Ti-Ni-Cu, а саме, розробити систему сплавів Ti-Ni-Cu-Zr, Ti-Ni-Cu-Hf, що знаходяться в аморфному або аморфно-кристалічному стані одразу після спінінгування [137]. В процесі девітрифікації в аморфній матриці кристалізуються округлі частинки кристалічної фази, розмірами у декілька десятків нанометрів. Наноструктуризацію і аморфізацію сплавів Ti-Ni-Cu та Ti-Ni можна виконати і за допомогою інтенсивної пластичної деформації [75], [119].

Ще один підхід подрібнення зеренної структури полягає у використанні дисперсних порошків для виготовлення матеріалу шляхом спікання. В сплавах Cu-Al-Ni, виготовлених спіканням порошків, отриманих методом атомізації, розмір зерен визначався розміром частинок порошку і становив 10-50 мкм [138]. Додатковим фактором, привнесеним особливостями методів порошкової металургії, і який обмежує суто геометрично область, де може розвиватися МП, є дисперсність вихідних порошків та/або порова структура.

Можна виділити декілька факторів впливу виділень інших фаз на МП і ЕПФ. Перший, опосередкований, зумовлений зміною складу матричної фази, який є визначальним чинником впливу на МП. Цей фактор зазначається всіма авторами і має місце всюди, де фази, що не зазнають МП, утворюються або в процесі виготовлення сплавів, або їх термообробки. До них відносяться виділення  $Ti_2Ni$ ,  $Ti_3Ni_4$ ,  $Ti_2Ni_3$ ,  $TiNi_3$  в сплавах на основі Ti-Ni,  $\alpha$  та  $\gamma_2$  в сплавах Cu-Al-Ni,  $\gamma$ -фази в сплавах на основі Ni-Mn-Ga,  $\gamma'$ -фази та  $Ni_5Al_3$  в сплавах Ni-Al та деякі інші. Другий фактор, зумовлений когерентними виділеннями, такими як  $\gamma'$  або  $\gamma''$ -фаз в сплавах на основі Fe-Ni,  $Ti_3Ni_4$  та  $Ti_2Ni$  в сплавах на основі Ti-Ni,  $Ni_2Al$  в сплавах Ni-Al, пов'язаний із дією внутрішніх напружень та/або зміною кристаллографії МП ( $\Gamma\text{ЦК} \rightarrow \text{ОЦК}(T)$  в сплавах на основі Fe-Ni [45], [46], [47], [48], [49]). Третьому фактору, пов'язаному із суто геометричним обмеженням області, де може відбуватися МП, некогерентними мікроскопічними виділеннями фаз приділяється значно менше уваги.

## 1.2 Структура свіжевиплавлених матеріалів, що зазнають мартенситного перетворення, і її зв'язок із діаграмою стану

Процеси кристалізації, що розвиваються під час охолодження матеріалу, спричиняють перерозподіл елементів сплаву, виділення первинних фаз, утворення ліквацій та структурних неоднорідностей. В кожній локальній області матеріалу можливість МП визначається локальним складом і полями внутрішніх напружень, утворених за рахунок різних К.Т.Р. в областях із різними складами. Характер процесів фазо- і структуроутворення залежить від типу фазової діаграми, швидкості охолодження, наявності легуючих елементів та домішок, зокрема, що містяться в атмосфері виготовлення сплаву. Типові для традиційних методів швидкості охолодження у  $10 \div 100$  К/сек спричиняють появу у сплаві масштабних структурних неоднорідностей, які іноді видно неозброєним оком.

Навіть за умов прецезійно точного дотримання співвідношення компонент сплаву, отримати гомогенний сплав практично неможливо з огляду на наступні резони. По-перше, домішки іноридних



елементів, що завжди містяться в шихті та атмосфері, в якій отримується матеріал, спричиняють відхилення композиції від номінальної. Крім того, вони можуть утворювати з'єднання із компонентами сплаву і, виступаючи центрами кристалізації, змінювати радикально сценарій твердіння сплаву. По-друге, неусувні флуктуації складу в рідкій фазі, в кінцевому підсумку спричиняють такі самі наслідки. По-третє, вміст компонент може змінюватися в процесі плавки за рахунок випаровування елементів, при тому, що параметри, які впливають на процеси випаровування, іноді дуже важко контролювати і підтримувати стабільними протягом всієї плавки.

Тип фазової діаграми є найсуттєвішим фактором, який контролює магнітуду ліквідацій та неоднорідностей. Рушійною силою, що спричиняє перерозподіл елементів за і перед фронтом кристалізації, є різниця температур ліквідуса і солідуса. Безпосереднім наслідком цього є співіснування рідкої та твердої фаз різних складів при заданій температурі. Тільки у випадку конгруентного складу сплаву, тобто за збігання температур ліквідуса та солідуса, можна було б сподіватися на гомогенний склад кристалізованої речовини. Серед таких композицій, що становлять інтерес в рамках обговорюваної теми, показовими є наступні: Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni<sub>2</sub>MnGa, HfPd, NiAl, тверді розчини легуючих компонент на їх основі та розчини. Детальні відомості щодо особливостей виготовлення сплавів, явищ розпаду, виділень інших фаз та легування третіми елементами наведено в *Додатку2*.

#### 1.2.1 Інтерметалічні сполуки β-фазних сплавів TiNi із різкою несиметричною границею області гомогенності β-фази

Сплави із вмістом титану більше ~51 ат. % розпадаються із виділенням фази Лавеса Ti<sub>2</sub>Ni в β-фазній матриці, натомість, збагачені на нікель сплави після кристалізації знаходяться в стані пересиченого твердого розчину нікелю в β-фазі. В процесі термообробки в сплавах із таким складом спостерігається послідовне виділення фаз Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> → Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> → TiNi<sub>3</sub> [39].

Додавання третіх елементів впливає на кристалічну структуру мартенситу свіжеотриманих сплавів системи Ti-Ni, навіть, якщо легування проводиться елементами-аналогами із аналогічною або близькою електронною конфігурацією зовнішніх електронних оболонок до Ti або Ni (наприклад, частина Ti замінюється на Zr або Hf, а Ni на Cu). В [139] було підтверджено, що, як і в [140], характер МП мінявся із збільшенням вмісту міді (Рис. 1.5). В сплаві Ti-Ni<sub>47</sub>-Cu<sub>3</sub> (НТ-1) спостерігалось B2 → B19' МП, в Ti-Ni<sub>35</sub>-Cu<sub>15</sub> (НТМ-3) – B2 → B19 → B19', а в Ti-Ni<sub>25</sub>-Cu<sub>25</sub> (НТМ-4) вже B2 → B19. Заміна половини титану на цирконій в сплаві Ti-Ni<sub>25</sub>-Cu<sub>25</sub>-Zr<sub>25</sub> (НТМЦ-5) спричиняла зміну послідовності МП на

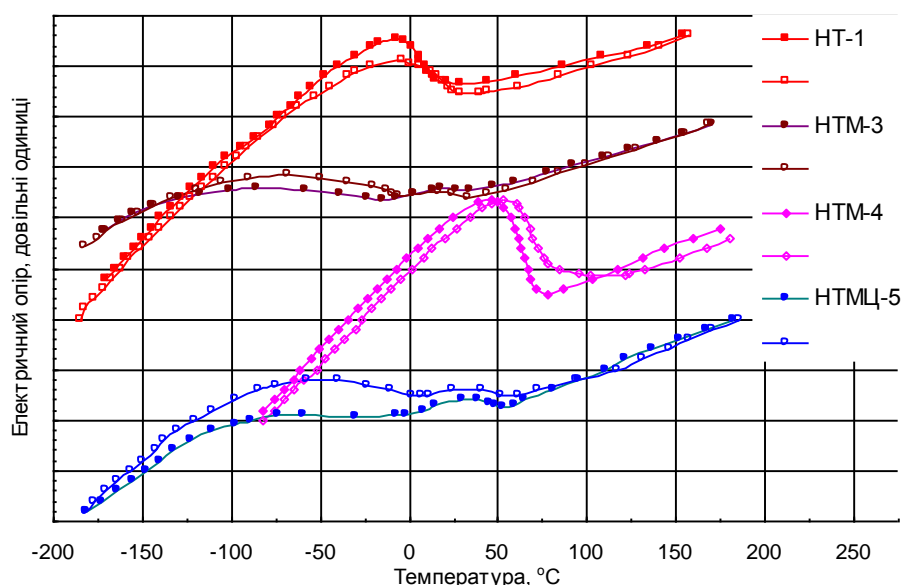


Рис. 1.5 Температурна залежність електроопору зразків сплавів Ti-Ni-Cu-Zr в масивному стані. Заповнені маркери – охолодження, пусті маркери – нагрів, відповідно. МП фіксуються за точками перегину із графіків температурної залежності електроопору. Перегин при більш високій температурі відповідає B2→B19 перетворенню, при нижчій – B19→B19'. За роботою автора [141].

B2→B19→B19'. Звертає увагу те, що в тих сплавах, де B2→B19' перетворення слідувало за B2→B19, інтервал останнього був значно ширший, ніж першого. Очевидно, що це є наслідком значної структурної неоднорідності, притаманної мартенситу, зокрема і B19'. Це проявлялось також і в значному уширенні рентгеноструктурних ліній в спектрах зразків, занурених перед дослідженням в рідкий нітроген. Отже, дія СН еквівалента дії хімічної.

### 1.2.2 Інтерметаліди із V-подібною областю гомогенності $\beta$ -фази

В бінарному сплаві Cu-Al область існування  $\beta$  фази є широкою в температурному інтервалі ФП рідина→тверде тіло. Вона лежить в області стехіометричного складу  $\text{Cu}_3\text{Al}$ , звужується із зменшенням температури і має V-подібний вигляд (Додаток 2). При температурі 565°C  $\beta$ -фаза зазнає евтектоїдного перетворення в  $\alpha$  та  $\gamma_2$  фази ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ) із вмістом алюмінію 11.8ваг.% (23.9ат.%). Структура мартенситу є 9R або 6M ( $\beta'$ ) для вмісту Al менше 11ваг.%, 18R ( $\beta'_1$ ) для 11-13ваг.% і 2H або 2O ( $\gamma'_1$ ) при вмісті більше 13ваг.% [31], [32]. Додавання Ni стабілізує  $\beta$  фазу, проте збільшує крихкість. Тому оптимальний склад сплаву знаходиться в околі композиції Cu~12.0-14.0Al~3.0-5.0Ni ваг.%.

Нагрів сплавів Cu-Al-Ni, близьких за складом до оптимального, спричиняє серію фазових переходів [141], [142], [143]. Ці фазові перетворення яскраво проявляються на отриманих нами калориметричних кривих (Рис. 1.6, [144]). Між 440°C і 480°C із початком виділення  $\alpha$ -фази починає

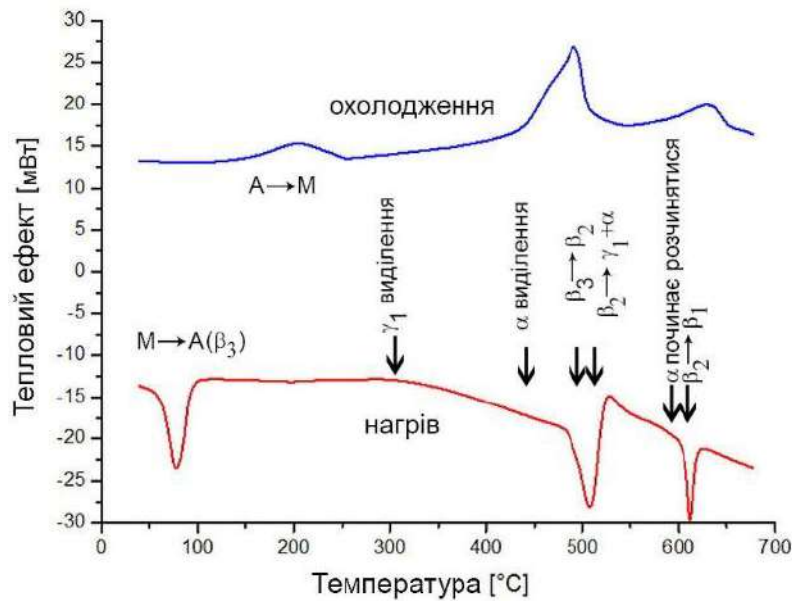


Рис. 1.6 Залежність теплового потоку від зразку Cu-13.01Al-3.91Ni-0.37Ti-0.24Cr ваг.%, загартованого від 900°C, після витримки протягом 1 години. За роботою автора [146]. Швидкість нагріву і охолодження 20°C/хв. Ендотермічний пік на кривій нагріву, позначений  $M \rightarrow A(\beta_3)$ , відповідає зворотному МП; перегин при ~300°C – виділення наночастинок  $\gamma_1$ -фази. Всі інші переходи описано в тексті. Положення і форма піків залежить від складу сплаву, його стану і швидкості нагріву (охолодження). Так, в роботі [143] виділення наночастинок  $\gamma_1$ -фази проявляється у вигляді слабого екзо-піка, а ендо- пік, що відповідає  $\beta_3 \rightarrow \beta_2$  переходу, взагалі відсутній.

розвиватися евтектоїдний розпад  $\beta_2 \rightarrow \gamma_2 + \alpha$ . Це відбувається паралельно із фазовим переходом типу порядок-безпорядок, при якому  $\beta_3$  ( $L_{21}$ ) фаза переходить в  $\beta_2$  ( $B_2$ ) фазу. Евтектоїдний розпад в повній мірі завершується при ~500°C, а вже при ~600°C починається розчинення  $\alpha$ -фази із одночасним процесом розупорядкування  $\beta_2$  ( $B_2$ )  $\rightarrow \beta_1$  ( $A_2$ ). Остаточоно  $\gamma_2$ -фаза розчиняється при ~800°C. При повільному охолодженні ці процеси, що ідуть в зворотньому порядку, спричиняють суттєве підвищення температури прямого МП, розширення інтервалу перетворення і зменшення його інтенсивності за рахунок евтектоїдного розпаду.

### 1.2.3 Інтерметаліди із широкою областю гомогенності $\beta$ -фази

В сплавах із широкою областю гомогенності  $\beta$ -фази та малою різницею в температурах солідусу і ліквідусу в широкій області відхилення від стехіометричного складу можна було б очікувати, що яскраво вираженої дендритної структури або евтектичних виділень не буде спостерігатися. До таких відносимо сплави на основі інтерметалічної сполуки Гейслера  $Ni_2MnGa$  (Додаток 2). В них ліквації і сегрегації

можуть бути зумовлені наявністю домішок та можливими втратами різних елементів під час виготовлення сплавів, зокрема монокристалів [26], [145]. Імовірно, що саме втрати Mn під час вирощування монокристалів NiMnGa методом Бріджмана є причиною того, що стехіометричний  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  плавиться неконгруентно [26]. В цій же роботі визначено широку область гомогенності  $\beta$ -NiMnGa фази, в межах якої не спостерігаються первинні виділення. Тим не менше, дендритна структура спостерігалася в полікристалах  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.5}\text{ат.}\%$ , отриманих електродуговим методом [146]. В наведеному дослідженні розмір зерна становив 10 мкм, хоча характерною особливістю сплавів Ni-Mn-Ga є якраз значний розмір зерна. Так, в нашій роботі [147], в сплавах номінальним складом  $\text{Ni}_{46.8}\text{Mn}_{30.9}\text{Ga}_{22.3}\text{ат.}\%$ , виготовлених індукційною плавкою, внаслідок направленої кристалізації розплаву в виливниці, зерна мали форму голок довжиною 2-5 мкм. Рентгеноструктурні дослідження окремих зерен показали, що вони знаходяться в монокристалічному стані.

#### 1.2.4 Інтерметаліди із складом $\beta$ -фази, що зазнає МП, близьким до евтектики

В системі Ni-Al область існування високотемпературної  $\beta$  фази на основі B2 сполуки NiAl є надзвичайно широкою. Композиції, що зазнають МП, лежать в області між 60 і 69 ат.% нікелю [24]. Ця область знаходиться близько до точки евтектичного перетворення  $L_{72.8} \xleftarrow{1360^\circ\text{C}} (\text{NiAl})_{68.9} + (\text{Ni}_3\text{Al})_{74.5}$  при  $1360^\circ\text{C}$  (Додаток 2, дивись також огляд [148]). Тому виділення у вигляді мережива із вигнутих видовжених голок або утворень  $\gamma'$ -фази іншої форми (інтерметалічної сполуки  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (Рис. 1.8) з'являються завжди при відносно повільному охолодженні в процесі індукційного або електродугового плавлення як в бінарному сплаві 60 до 70 ат.% нікелю, так і у

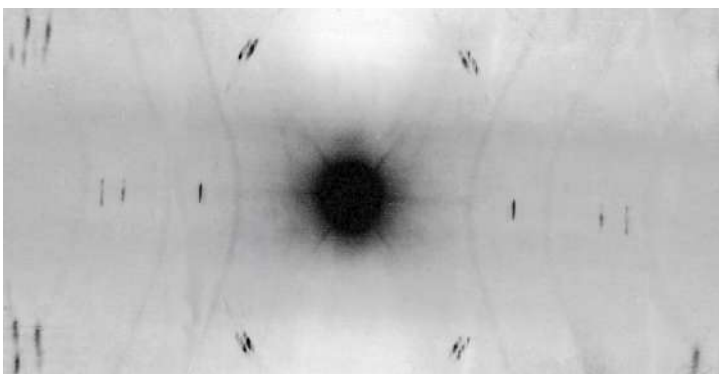


Рис. 1.7 Дифрактограма від окремого зерна сплаву  $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{21}$



Рис. 1.8 Виділення  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ( $\gamma'$ -фази) в сплаві  $\text{Ni}_{67}\text{Al}_{33}$ , отриманого електродуговою плавкою

випадку легування третіми елементами [149], [150], [151], [152], [153], [154]. При зменшенні температури менше  $\sim 700^\circ\text{C}$  сплави із вмістом нікелю між 59 і 73 ат.% є нестабільними відносно перитектоїдного розпаду із виділенням фази складом  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  (структура типу  $\text{Pt}_5\text{Ga}_3$  [155]). Ця фаза може утворюватися як із аустеніту (впорядкованого як B2) при температурах вище  $\sim 500^\circ\text{C}$ , так і із мартенситу, якщо зворотнє МП припадає на інтервал температур  $200\div 400^\circ\text{C}$  [156]. В сплавах із вмістом Ni менше 63 ат.% спостерігається моноклінний мартенсит 14M (7R), а з більшим вмістом нікелю – тетрагональний 2M (3R) [157, 155]. Крім того, при відпалі B2 фази при температурах  $400\div 600^\circ\text{C}$  утворюється метастабільна фаза складом  $\text{Ni}_2\text{Al}$  [156], наявність якої уповільнює подальше виділення  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  [158].

### 1.2.5 Інтерметаліди, що утворюються в перитектичних реакціях. Система Hf-Pd

Оскільки паладій належить до того ж стовпчика періодичної системи, що і нікель, а гафній відповідно, що і титан, можна було б очікувати подібності діаграми стану Hf-Pd до такої в системі Ti-Ni. Проте ця подібність, принаймні в області переходу рідина  $\rightarrow$  тверде тіло, має місце тільки з боку гафнію (Рис. 1.9). За [159] інтерметалічна сполука  $\text{HfPd}$  утворюється в перитектичній реакції  $(\text{HfPd})_{50\div 51.4} \xleftarrow{1610^\circ\text{C}} L_{46} + (\text{HfPd}_2)_{66.6}$  та при подальшому охолодженні бере участь в наступній перитектичній реакції  $(\text{Hf}_2\text{Pd})_{33.3} \xleftarrow{1415^\circ\text{C}} L_{31} + (\text{HfPd})_{50}$ , подібно до того, як це має місце в системі Ti-Ni. Сплави, збагачені на паладій, при  $1560^\circ\text{C}$  зазнають евтектоїдного перетворення із утворенням  $\text{Hf}_3\text{Pd}_4$  (Рис. 1.9). Область гомогенності еквіатомного  $\text{HfPd}$  позначена на Рис. 1.9 умовно і має різкі

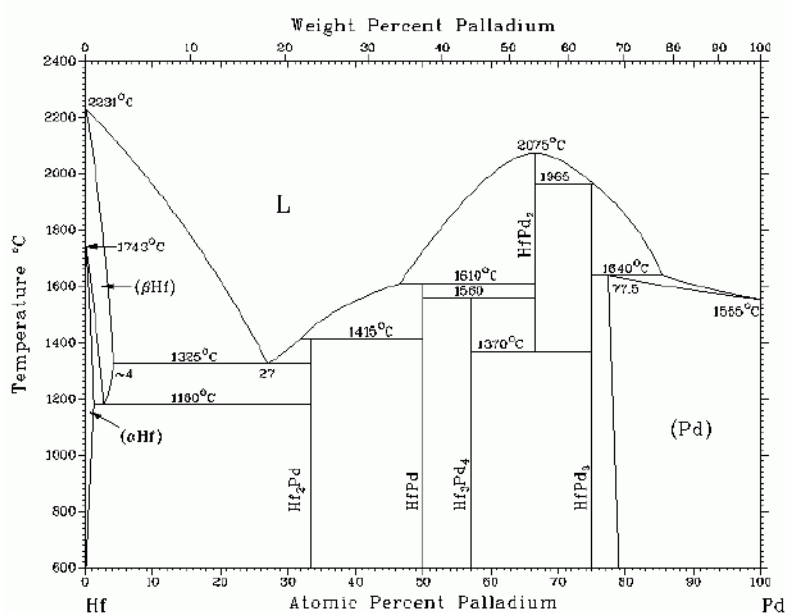


Рис. 1.9 Фазова діаграма Hf-Pd [159].

границі. В огляді [159] зазначається, що область гомогенності, склад і структура фази HfPd є питаннями дискусійними. Деякі автори вважають, що фазі HfPd відповідає вміст паладію 51.4 ат.%, інші припускають існування Hf<sub>9</sub>Pd<sub>11</sub> як структурну модифікацію HfPd. Вказувалось також, що еквіатомна фаза не має структури B2 фази, хоча і припускається, що такою може бути її високотемпературна модифікація. Обрахунки, проведені в [160], передбачають, що рівноважна структура еквіатомної фази є B33. Стосовно фази Hf<sub>2</sub>Pd, то на сьогоднішній день її структура як експериментально визначена, так і обрахована, є C11<sub>b</sub> (CuZr<sub>2</sub>) [159], [160], структура у вигляді трьох, по різному упакованих, ОЦК комірок.

### 1.2.6 Тверді розчини

Ще одна група сплавів, які зазнають МП, це тверді розчини типу Me<sub>1</sub>-Me<sub>2</sub>, що містять від декількох до декількох десятків ат.% легуючого(чих) елементів Me<sub>2</sub>, розчинених в елементі Me<sub>1</sub> (див. Таблицю 3.3 в [56]). При цьому базовий елемент сплаву сам по собі характеризується поліморфізмом і зазнає фазового структурного переходу при зміні температури:  $\gamma(\text{ГЦК}) \rightarrow \alpha(\text{ОЦК})$  або  $\gamma(\text{ГЦК}) \rightarrow \epsilon(\text{ГЦУ})$  в сплавах на основі Fe,  $\gamma(\text{ГЦК}) \rightarrow \epsilon'(\text{ГЦУ})$  в сплавах на основі Co,  $\beta(\text{ОЦК}) \rightarrow \alpha(\text{ГЦУ})$  в сплавах на основі Ti та Zr. Легуючі елементи переважно не змінюють кристаллографію ФП, а лише модифікують його температуру. За рідким виключенням, наведені типи структурних ФП відносяться до «реконструктивних» з огляду на відсутність співвідношення група-підгрупа між високотемпературною і низькотемпературною фазами.

Серед зазначених систем виділяємо сплави на залізній основі Fe-Mn-Si, що становлять практичний інтерес [161]. За метастабільними діаграмами стану легування кремнієм до бат.% сплавів на основі Fe-Mn не спричиняє якісних змін у вигляді діаграм. В гомогенізованих сплавах на основі Fe-Mn-Si спостерігається 100% ЕПФ деформаційно індукованого  $\epsilon$ -мартенситу.

Характерною особливістю діаграми стану систем Fe-Mn є помітна різниця в температурах ліквідусу і солідусу, а отже тенденція до формування розвинутої дендритної або ліквациної структури в процесі кристалізації. Тип мікроструктури, що формується, залежить від швидкості охолодження. При збільшенні швидкості обертання барабану, а отже і швидкості охолодження, в стрічках Fe-Mn-Si яскраво виражена дендритна структура трансформується в дрібнозернисту гомогенну [162]. Відзначаємо, що значні переохолодження, що виникають в процесі швидкого охолодження розплаву, сприяють гомогенній (масивній) кристалізації і дозволяють знівелювати значні хімічні неоднорідності в цих сплавах.

### 1.3 Особливості гомогенізації сплавів, що зазнають МП

Більшість зазначених матеріалів для практичного використання потребує гомогенізації хімічного складу. Гомогенізація включає в себе довготривалий відпал при високих температурах та, в деяких випадках, пластичну деформацію. Із сплавами на залізній основі, застосування і першого, і другого не викликає особливих проблем з огляду на взаємну розчинність компонент сплаву і легкість пластичної деформації ГЦК сплавів, зокрема і при високих температурах.

Натомість,  $\beta$ -фазні сплави демонструють недостатню пластичність, за виключенням сплавів на основі Ti-Ni, які піддаються навіть холодній пластичній деформації. Проте і в цьому випадку сплав переплавляють не менше, ніж 3 рази [163], а оптимальні температура прокатки і відпалу у 800°C підбирається так, щоб уникнути виділень метастабільних фаз  $Ti_2Ni_3$ ,  $Ti_3Ni_4$  та термодинамічно стабільної  $TiNi_3$  [163]. Слід зауважити, що когерентні виділення фази  $Ti_3Ni_4$  позитивно впливають на ЕПФ [163], але це тема окремої дискусії.

Сплави на основі міді зі складом, близьким до евтектоїдного, мають низьку температуру топлення (~1050°C) і, відповідно, високу дифузійну рухливість компонент сплаву (Cu, Al). Тому, попри їх обмежену пластичність в полікристалічному стані при кімнатній температурі, вони доволі легко піддаються гомогенізації шляхом помірно нетривалого відпалу (~1 година) при температурах 800÷900°C (так званий процес betatazing). Відносно невисокі швидкості гарту дозволяють придушити процеси розпаду. Висока концентрація вакансій гарту потребує додаткової термообробки, що передбачає або «тренування», або послідовні ступеневі загартування [164]. В свою чергу, циклування спричиняє стабілізацію мартенситу і погіршення ЕПФ [165]. Легування Cu-Al-Ni такими елементами, як Ti, Cr, Mn сприяє рафінації субструктури сплаву і поліпшує пластичність [120], [166], що дозволяє проводити ефективну термообробку. На Рис. 4.11 наведено гарячекатані прутки Cu-Al-Ni-Ti-Cr, що були використані нами при виконанні роботи [144].

Гомогенізація сплавів Ni-Mn-Ga має на меті різні завдання, залежно від стану, в якому вони знаходяться. Використання цих сплавів як матеріалів із МК ЕПФ передбачає їх застосування у вигляді монокристалів, що кристалізуються в  $B2'$ -фазу. Для них використовується ретельна процедура: спочатку сплав відпалюється протягом декількох десятків годин в області існування  $B2'$ -фази в інтервалі 800-1000°C, щоб отримати розвинуте МП, потім в області  $B2' \rightarrow L2_1$  переходу [167]. Така обробка ставить на меті отримати сплав, впорядкований по типу  $L2_1$ , оскільки степінь структурного порядку впливає на

ступінь магнітного впорядкування [100], [99], [168]. У випадку використання полікристалів іноді обмежуються гомогенізуючим відпалом вище температури переходу  $B2' \rightarrow L2_1$  (близько  $800^\circ\text{C}$  залежно від складу [169]), оскільки їх використання рідко потребує контролю ступені магнітного порядку. Для стрічок і особливо плівок (див. [170] та посилання там), гомогенізуючий відпал, що проводиться у високому вакуумі, має на меті отримання кристалічного стану речовини. Сплави Ni-Mn-Ga піддаються гарячій пластичній деформації в області існування B2-фази, що може бути використано для їх гомогенізації. Для цього зразок сплаву загортається в сталевий конверт, деформування проводять при температурі  $1000^\circ\text{C}$  і вище [171], [123], [124], [125].

Для сплавів із високими температурами плавлення, а отже предомінантно, із низькою дифузійною рухливістю атомів, температури гомогенізаційного відпалу мають бути високими  $\sim 0.5T_{\text{пл}}$ , а витримки тривалими. До цієї групи відносимо сплави, що можуть претендувати на застосування при температурах, більш ніж помірні. Так, для сплавів RuNb та RuTa, що позиціонуються як кандидати для надвисокотемпературних застосувань, знадобився гомогенізаційний відпал у вакуумі при  $1600^\circ\text{C}$  протягом 600 ксек [172]. Для сплавів Hf-Pd [173] та Ti-Au [174] із трохи меншими температурами МП ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ) нами було обрано температури гомогенізації при  $1100^\circ\text{C}$  та  $1300^\circ\text{C}$  в атмосфері аргону протягом 24 годин, відповідно. Проте, тривалий відпал, що гарантує гомогенізацію матеріалу, не завжди дає прийнятні результати. Так, в сплавах Ni-Ti-Zr та Ni-Ti-Hf після відпалу при  $1000^\circ\text{C}$  протягом 1 години Фірстовим і Ван Хумбеком було знайдено виділення  $\psi$  та  $\pi$  фаз (аналоги  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ), відповідно, а деяке розшарування за складом, що яскраво проявлялось в свіжеотриманих сплавах, лишалося [175]. Більш тривалий час може спричиняти суттєве окислення сплавів, що містять високореактивні компоненти, такі як Zr та Hf. Крім того, в цих сплавах із збільшенням вмісту Zr або Hf пластичність зменшується [176], [177]. Тому стимулювання процесів гомогенізації шляхом деформування (кування, обтиснення та інш.) із подальшим відпалом стає проблематичним. Натомість, сплави Hf-Pd під час виконання нашої роботи [174] піддавалися куванню та обтисненню в сталевому конверті при температурах  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ . За деяких режимів ступінь обтиснення становила 70%, а видовження сягало 300%. На жаль, окислення зразків було неприйнятно високим.

Таким чином, відносно прості в своїй реалізації обробки, що завше широко використовуються, для багатьох систем (високотемпературні та/або хімічно реакційні сплави) або структурних станів (стрічки, порошки) не можуть бути використані в повній мірі або є неефективними.



## Узагальнення та висновки до Розділу 1

1. Дія концентраційних неоднорідностей на МП є орієнтуючою, подібно до дії механічних напружень, і визначається взаємною орієнтацією градієнту концентрації  $\vec{\nabla}c$ , напрямком віртуального зміщення  $\delta\vec{r}$  міжфазної границі та орієнтацією мартенситного кристалу. Градієнт складу сплаву збільшує інтервал МП та сприяє росту кристалів в певному напрямку гальмуючи в протилежному.
2. Вплив неоднорідностей складу є суттєвим, якщо характерний масштаб його змін є одного порядку із характерними розмірами мартенситної фази. Дрібномасштабні неоднорідності із швидкими флуктуаціями складу суттєво не впливають на рушійну силу МП і не перешкоджають поширенню мартенситу.
3. За характером впливу неоднорідності можуть бути локалізованими і нелокалізованими, що діють через поля створених ними напружень, подібно до того, як діють частинки  $\gamma''$ -фази в сплавах Fe-Ni-Nb, залежно від стану, в якому вони знаходяться після попередніх термообробок.
4. Аналіз джерел, експериментальні, теоретичні дослідження свідчать, що:
  - a. Структурні елементи впливають на МП як перешкоди для зародження і росту мартенситу та через поля створених ними внутрішніх напружень. Перші можуть впливати *безпосередньо*, перешкоджати реалізації зсуву із інваріантною ґратницею і *опосередковано*, фізично обмежуючи поширення мартенситу.
  - b. Область, доступна МП, зазвичай має складну топологію і визначається як термодинамічними параметрами, так і розподілом легуючих елементів, фаз, полів внутрішніх напружень, створеними дефектами кристалічної будови.
  - c. Типовим для свіжеотриманих  $\beta$ -сплавів та твердих розчинів, що зазнають МП, є ХН та/або СН, що зумовлені діаграмами стану сплаву. Гомогенізація сплавів з метою збільшення області доступної МП, переважно потребує високих температур, тривалих відпалів та контрольованої атмосфери.



## РОЗДІЛ 2. ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ІЗОЕЛЕКТРОННИМИ АНАЛОГАМИ НА СТРУКТУРУ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СПЛАВАХ ІЗ ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ

### 2.1 МП в матеріалах із розвинутою дендритною та ліквацийною структурою

Особливості будови діаграми стану в області переходу рідина→тверде тіло сплавів, що зазнають МП, роблять наявність лікваций, евтектичних виділень типовою ситуацією для свіжевиплавлених сплавів. В цьому підрозділі сфокусуємося на вивченні перебігу МП, морфології, структури мартенситу в таких матеріалах та впливу легування ізоелектронними елементами на прикладі трьох систем, що мають різні діаграми стану.

#### 2.1.1 Мартенситне перетворення в свіжевиплавлених сплавах Hf-Pd

Сплави Hf-Pd зі складом, близьким до еквіатомного (*Додаток 2*), є аналогом Ti-Ni з точки зору заміни ізоелектронними аналогами попарно Ti→Hf, Ni→Pd. Дослідження сплавів в вихідному стані та після відпалу при 1100°C 24 години подано в [174], деталі виготовлення і деякі особливості свіжеотриманих сплавів – в *Додатку 3*. Розподіл елементів в матриці та виділеннях наведено на Рис. 2.1. Попри наявність виділень фази Hf<sub>2</sub>Pd, чітко виражені екзо- та ендо- піки теплового потоку на кривих ДСК свідчать про гомогенний склад матриці в відпалених сплавах Hf50-Pd50 (Рис. 2.2а), а температурний гістерезис вказує на наявність структурного ФП першого роду (Таблиця 2.1), що

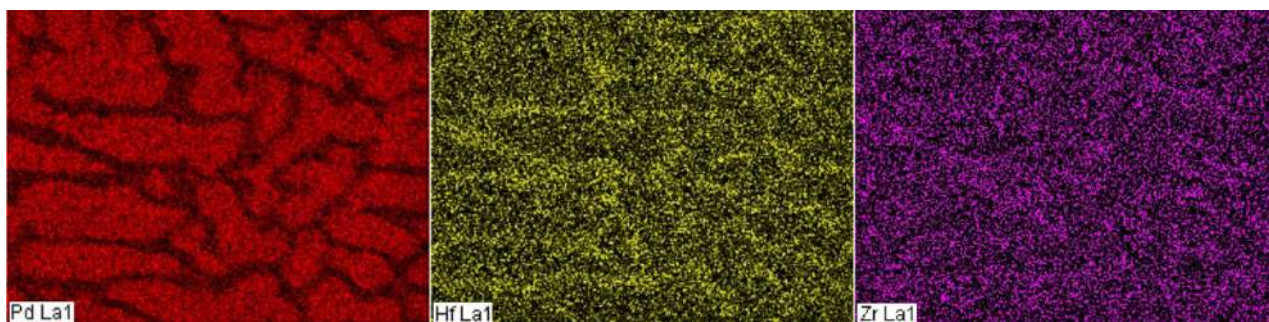


Рис. 2.1 Розподіл елементів в сплаві Hf54Pd46, відпаленому при 1100°C протягом 24 годин. Зліва направо: Pd, Hf, Zr.

Таблиця 2.1 Критичні точки фазового перетворення в сплавах Hf-Pd

Склад, ат.%	M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>	Гістерезис
Hf54Pd46	813	798	905	930	130
Hf52Pd48	826	793	930	943	120
Hf50Pd50	821	793	927	953	120
Hf48Pd52	756	731	923	953	130

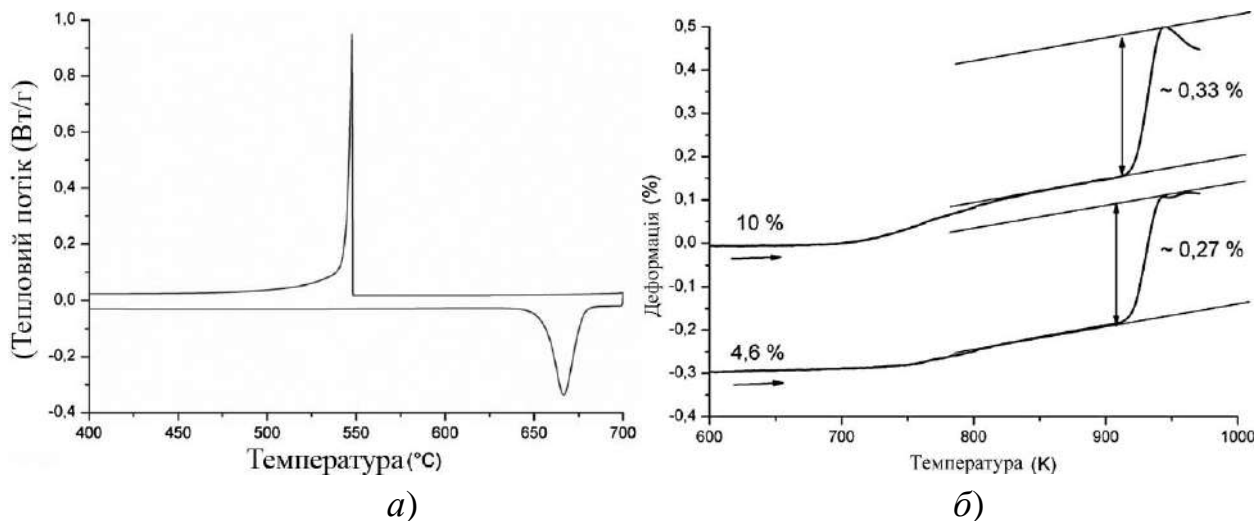


Рис. 2.2 Фазове перетворення в сплавi Hf50-Pd50: а) – тепловий потiк вiд гомогенiзованого зразка; б) – вiдтворення деформацiї одновiсного стиснення в процесi нагрiву. За роботою автора [1].

вiдбувається в еквiатомнiй фазi HfPd. Виходячи iз подiбностi систем Hf-Pd i Ti-Ni, припустимо, що спостережене перетворення є мартенситним.

Для перевiрки цього припущення зразок в процесi охолодження пiд дiєю сталого навантаження деформувався згином на 0.33%. При нагрiваннi розвантаженого зразка вiн на 78% вiдновлював вихiдну форму. Це пiдтверджує зсувний характер перетворення i його мартенситну природу. Зразки ж Hf50-Pd50, продеформованi одновiсним стисненням при температурi на 100°C нижче температури старту МП ( $M_s$ ) на 4.6 i 10%, вiдновили 0.27 та 0.33% деформацiї (Рис. 2.2б).

РСА пiдтвердив, що в спектрах зразкiв у вихiдному i гомогенiзованому станах, окрiм мартенситних рефлексiв, фiксуються рефлекси Hf<sub>2</sub>Pd (Рис. 2.3а) та HfPd (Рис. 2.3б). ПЕМ дослiдження виявили моноклiнну структуру мартенситу [173]. Мартенситнi пластини iз шириною 100÷500нм формують ромбовиднi самоакомодацiйнi схеми (Рис. 2.4а). Кут  $\beta'$ , отриманий iз електронограми на Рис. 2.4в, пов'язаний iз кутом моноклiнностi, визначеним iз рентгеноструктурних спектрiв, співвiдношенням  $\beta' = 180 - \beta$ . Кристалiчну структуру мартенситу слiд трактувати радше як ВСО (базо-центровану орторомбiчну). Така структура може розглядатися як спецiальний випадок структури  $B19'$  ( $P\frac{2_1}{m}$ ) iз співвiдношенням мiж кутом моноклiнностi i параметрами ґратницi:  $\cos \beta = -a/2c$  [178]. Iз параметрiв ґратки маємо  $a \cos(-a/2c) = 107.9 \cong 108.2$ . Таким чином, можна стверджувати, що структура мартенситу в сплавах Hf-Pd є радше  $B33$  (просторова група  $Cmcm$ ). В орторомбiчних осях параметри ґратницi становлять  $a = 3.324\text{\AA}$ ,  $b = 4.413\text{\AA}$ ,  $c = 8.403\text{\AA}$ . Взаємозв'язок мiж структурами

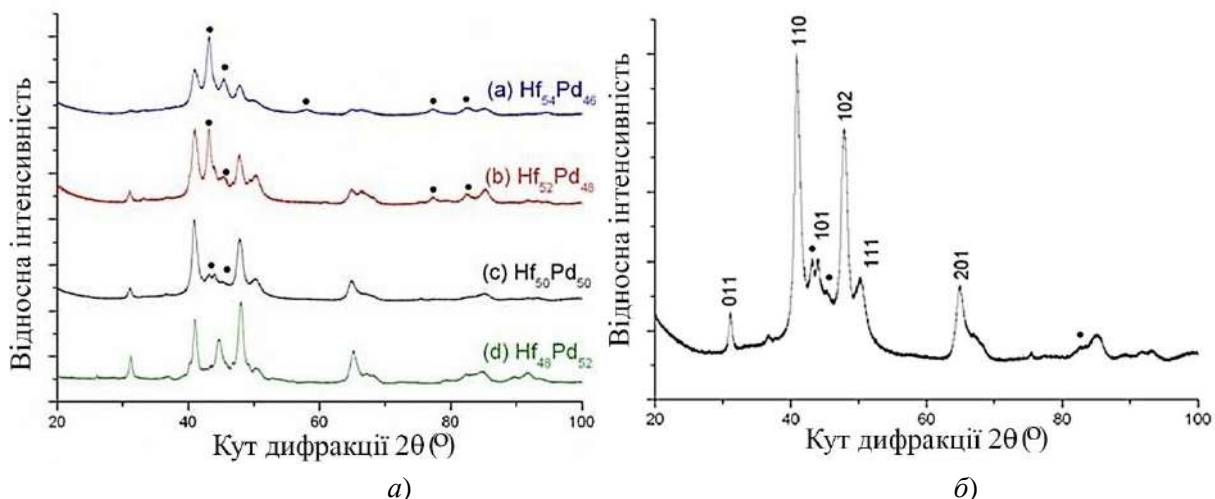


Рис. 2.3 Рентгеноструктурні спектри а) – сплавів системи HfPd; б) – сплаву Hf50-Pd50. Проіндексовані лінії належать мартенситній фазі. Точками • на всіх спектрах позначені рефлекси від  $\text{Hf}_2\text{Pd}$ . (Со  $K\alpha_{1,2}$  випромінювання). Структура  $\text{Hf}_2\text{Pd}$  належить до просторової групи  $I\frac{4}{m}mm$ , параметри ґратниці  $a = 3.25\text{\AA}$ ,  $c = 11.06\text{\AA}$  збігаються із тими, що наведено в [57]. Структуру мартенситної фази інтерпретовано як моноклінну із параметрами ґратниці  $a = 3.324\text{\AA}$ ,  $b = 4.413\text{\AA}$ ,  $c = 5.414\text{\AA}$  та  $\beta = 108.2^\circ$ .

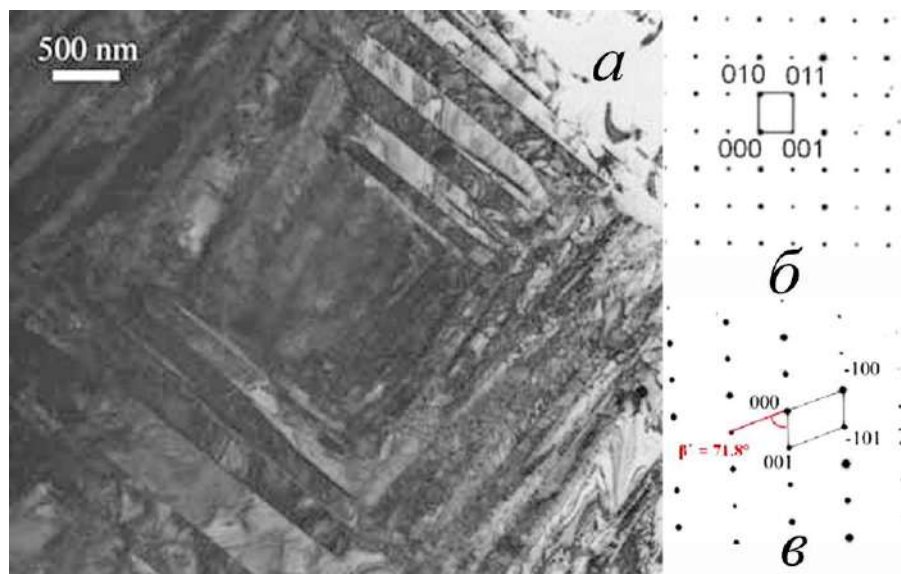


Рис. 2.4 Електронно-мікроскопічне зображення кристалів мартенситу в зразку сплаву Hf50-Pd50: а) – світле поле; б) – дифракція (вісь зони  $[100]$ ); в) – дифракція (вісь зони  $[010]$ ).

B2, B19', B33 показано на Рис. 2.5.

Таким чином, Hf-Pd та Ti-Ni істотно розрізняються і за типом ФП і ЕПФ. Внаслідок того, що симетрія низькотемпературної фази із структурою B33 ( $Cmcm$ ) в сплавах Hf-Pd є більш високою у порівнянні із мартенситною структурою B19' сплавів Ti-Ni ( $P\frac{2_1}{m}$ ), існує 2 кристалографічно

еквівалентних варіанти трансформації елементарної орторомбічної комірки B33 при зворотному перетворенні B33→B2 [178], [179]. Перетворення B2→B33→B2 не є оберненим на атомному рівні, що підтверджується слабким ЕПФ в сплавах Hf-Pd (Рис. 2.5б). Такого типу МП називають «реконструктивними», на відміну від «істинно мартенситних», яким притаманна оберненість на атомному рівні внаслідок перебування мартенситної структури із аустенітною структурою в так званому сусідстві Еріксона-Піттері ('Ericksen-Pitteri' neighbourhood) [180], [179], [181]. Для «реконструктивних» МП взаємозв'язок типу група-підгрупа між структурами аустеніту та мартенситу відсутній [180], [181]. Ймовірна дифузійна компонента МП, що може погіршити оберненість МП, є другорядним фактором [181]. Проте, оскільки в сплавах Hf-Pd температура зворотного МП (~950K) приблизно вдвічі менше температури плавлення HfPd (1883K), фактор дифузії також може погіршувати відновлення форми. Іншою властивістю «реконструктивних» МП є генерація значної кількості дислокацій або інших дефектів в процесі МП [181], що також спостерігалось в сплаві Hf50-Pd50 (Рис. 2.4).

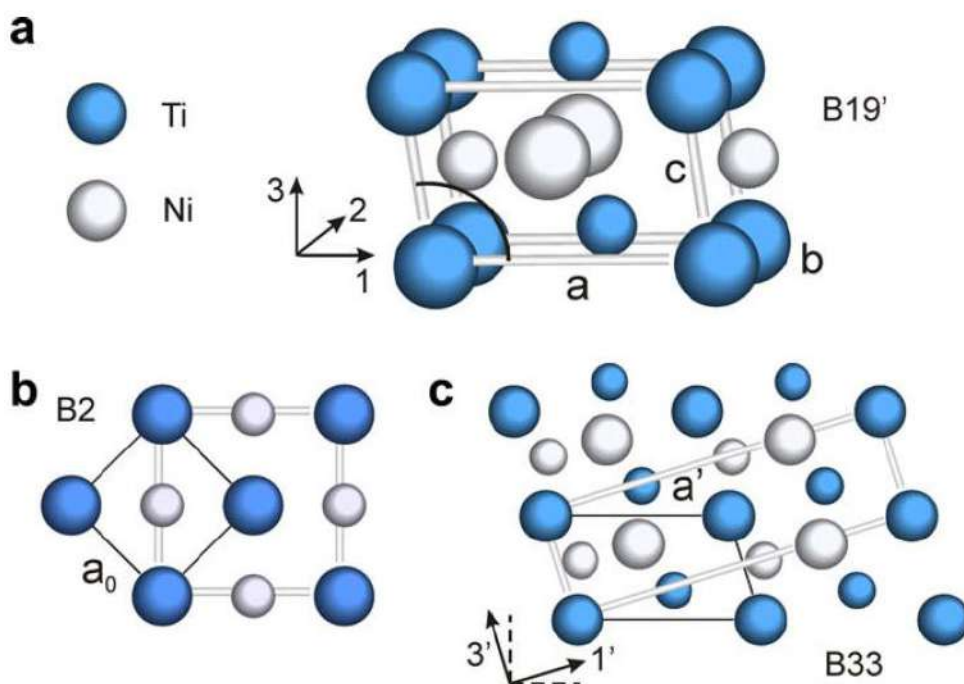


Рис. 2.5 Структури B2, B19' і гіпотетична B33 (для Ti-Ni) та взаємозв'язок між ними: а) – моноклінний B19' мартенсит; б) – кубічна аустенітна комірка B2 фази, що може бути подана як 4-атомна тетрагональна комірка. Моноклінна B19' та орторомбічна B2 структури утворюються із неї шляхом зсуву цієї 4-атомної комірки і перетасовкою окремих атомів; в) – B33 мартенсит може розглядатися як 4-атомний моноклінний або як 8-атомний орторомбічний. Великі атоми лежать на гранях комірок, а маленькі – на один шар за ними. За [59].

Очевидно, що реконструктивність МП є причиною схожості мікроструктури мартенситної фази в системі Hf-Pd на таку в сплавах на основі Fe-Mn, що зазнають  $\gamma \rightarrow \epsilon$  перетворення, більшої, ніж мікроструктура мартенситу в Ti-Ni. В литих сплавах видовжені колумнарні зерна із границями, декорованими виділеннями Hf<sub>2</sub>Pd (Рис. 2.6a), щільно заповнені пластинами мартенситної фази (Рис. 2.6b). Пластини різних орієнтацій витравлюються із різною швидкістю, проявляючи двійникову мікроструктуру пластин (Рис. 2.6c-f). Пластини різних орієнтацій перетинаються під певними кутами (Рис. 2.6e), не мають чітких границь і легко проростають одні через другі (Рис. 2.6b). Такого роду «проростання» є типовою ситуацією для мартенситних кристалів різних орієнтацій – це типові нелокалізовані хімічні неоднорідності. Виділення Hf<sub>2</sub>Pd, розмірами до декількох мікрон, також не є перешкодою для росту кристалів (Рис. 2.6c,d,f), а є натомість локалізованими хімічними неоднорідностями. Частинки Hf<sub>2</sub>Pd ізоструктурні до кристалічної ґратки аустеніту та імовірно напівкогерентні із нею, тож область, доступна для МП, цілком визначається областю, зайнятою B2 фазою.

#### 2.1.2 Мартенситне перетворення в свіжевиплавлених сплавах на основі Fe-Mn, легованих Si, Ge, Sn. Вплив магнітного порядку

Легування Si сплавів на основі Fe-Mn зменшує температуру Нееля ( $T_N$ ), посилює локалізацію магнітних моментів на атомах Fe і збільшує рушійну силу  $\gamma \rightarrow \epsilon$  перетворення, оскільки зменшує  $T_N$ . Детальний огляд особливостей ЕПФ, МП та впливу магнітного порядку в Fe-Mn-Si подано в Додатку 4. Ge та Sn є елементами, які можуть впливати на локалізацію магнітних моментів, подібно до Si. Ці елементи мають близькі хімічні та фізичні властивості (Таблиця 2.2). Електронна конфігурація зовнішньої оболонки елементів однакова –  $s^2p^2$ , тому легування в послідовності  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$  не повинно помітно впливати на положення  $T_N$ . З іншого боку, в послідовності  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$

Таблиця 2.2 Деякі властивості легуючих елементів сплавів Fe-Mn

	Si	Ge	Sn	Fe	Mn
Радіус атому, Å	1.46	1.52	1.72	1.72	1.79
Радіус іону (4 <sup>+</sup> ), Å	0.42	0.53	0.71		
Електровідємність, eV	1.90	2.01	1.96	1.83	1.85
Кристалічна структура та електрична провідність	diam(s/c)	diam(s/c)	$\beta$ -Sn(s/c)		
	↓120kBar	↓90kBar	↓ -14°C		
	$\beta$ -Sn(m)	$\beta$ -Sn(m)	$\beta$ -Sn(m)		
	↓160kBar	↓130kBar	↓ 90kBar		
	BCC(m)	BCC(m)	BCT(m)		



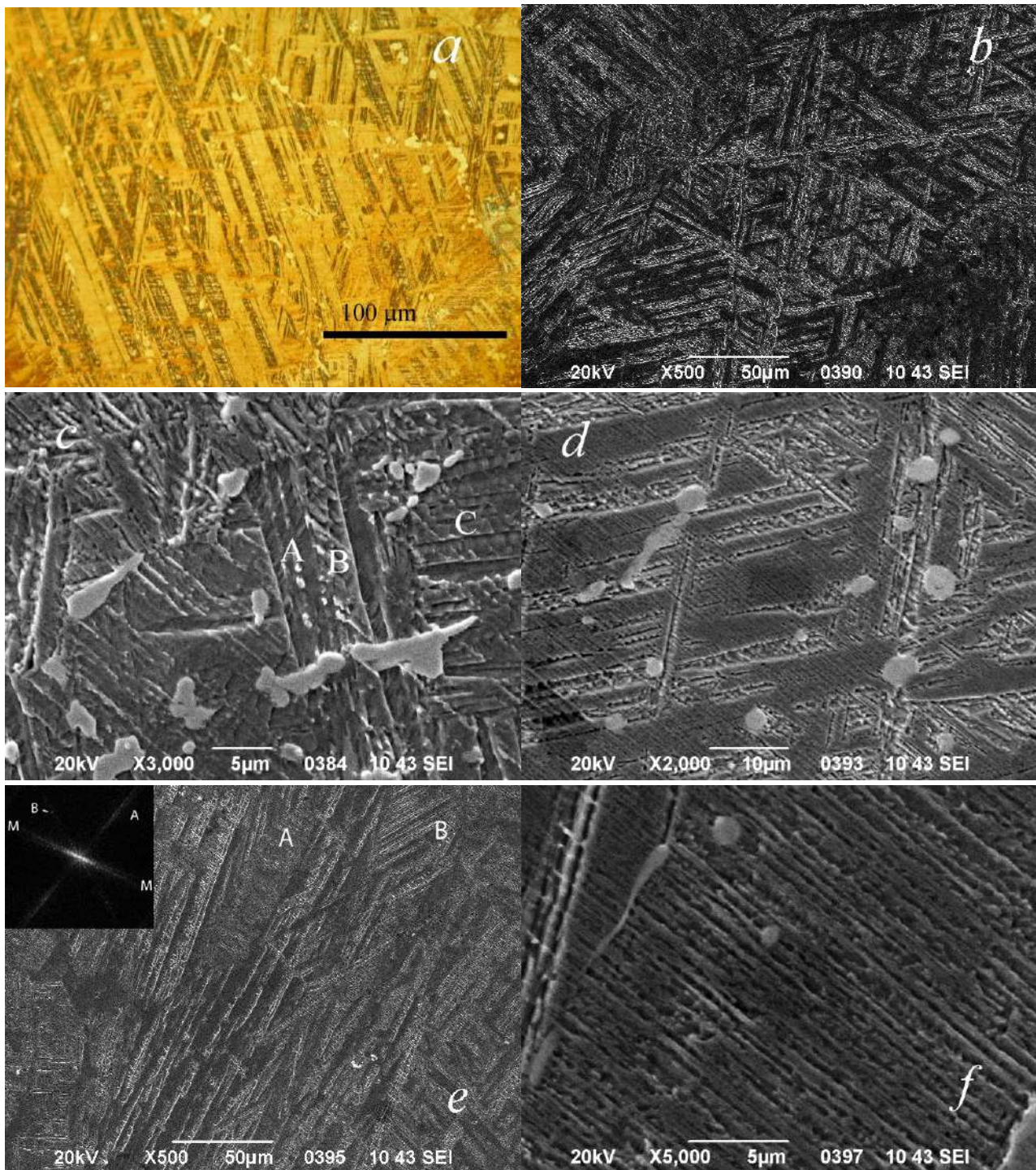


Рис. 2.6 Мікроструктура сплаву Hf50-Pd50. *a*) – мікроструктура мартенситу (ОМ), зерна декоровані виділеннями  $\text{Hf}_2\text{Pd}$ ; *b*) – колумнарна структура зерен та кристали мартенситу (СЕМ); *c*) – кристали мартенситу різних орієнтацій (А, В, С); *d*) – світлі виділення не є перешкодою для поширення мартенситних кристалів; *e*) – області А та В із різними напрямками площин двійників в мартенситних кристалах із домінуючим напрямком М (на вставці Фур'є образ зображення, на якому тяжам А та В відповідають різні площини двійникування мартенситу); *f*) – збільшене зображення витравленої двійникової структури мартенситу.



Таблиця 2.3 Склад сплавів Fe-Mn-Si-Ge та Fe-Mn-Si-Sn, визначений методом ПМА

Alloys	Fe ат. %	Mn ат. %	Si ат. %	Ge ат. %	Sn ат. %
R	71.31	22.36	6.33		
GDr	71.21	22.47	4.67	1.66	
GDk	71.05	22.36	3.15	3.43	
GL	71.13	22.61	1.63	4.63	
GP	70.61	22.61	0.14	6.64	
BDr	71.39	22.24	4.55		1.82
BDk	72.57	20.78	3.05		3.61
BL	72.77	20.29	1.50		5.44
BP	73.70	19.57	0.19		6.54

простежується “металізація” властивостей, що може сприяти збільшенню степені заповненості  $d$ -зони Fe-Mn, а збільшення радіусу атому елемента в цій послідовності може вплинути на  $M_s$  та на розчинність цих елементів в Fe-Mn.

Номинальний склад досліджених сплавів можна подати формулами Fe-22Mn-6(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)ат. % та Fe-22Mn-6(Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)ат. % ( $x = 0, 1.5, 3.0, 4.5, 6.0$ ). Їх склад і позначення наведено в Таблиці 2.3. Сплави виплавлялися в дуговій піч в атмосфері Ar і досліджувалися в негомогенізованому стані після загартування в воду від 950°C.

#### 2.1.2.1 Мікроструктура сплавів Fe-Mn-Si-Ge та Fe-Mn-Si-Sn, що знаходяться в негомогенізованому стані

Сплави Fe-Mn-Si мають дендритну структуру (Рис. 2.7а) із неоднорідностями складу в межах 1ат.%Si, дендритний параметр становить ~50мкм. Мартенситні кристали у вигляді плоских пластин, що утворювали само-акомодаційну трикутну структуру  $\epsilon$ -мартенситу, перетинають дендритні гілки,

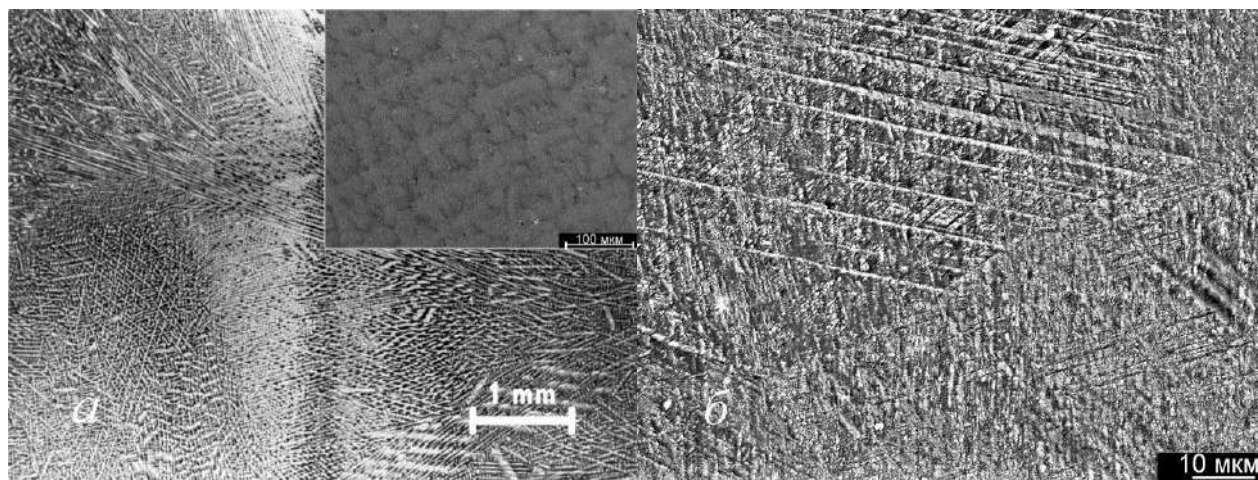


Рис. 2.7 Структура свіжевиплавленого «референсного» сплаву: а) – дендрити (ОМ); на вставці розшарування за складом в дендритах (BSE SEM зображення, контраст штучно завищений); б) – пластини  $\epsilon$ -мартенситу, витравлені  $Ar^+$  іоним променем.

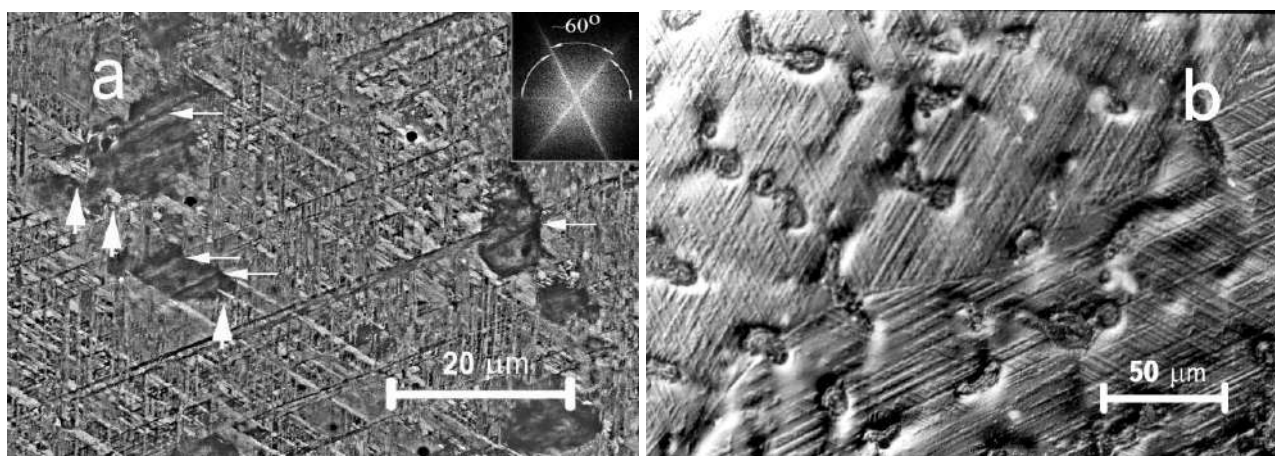


Рис. 2.8 Структура свіжевиплавлених сплавів Fe-Mn-Si-Ge: *a*) – СЕМ зображення пластини  $\epsilon$ -мартенситу і включень іншого складу в сплаві GL, травлених  $\text{Ag}^+$  іоним променем в колоні мікроскопу; штучно завищений контраст однаковий в зворотньо розсіяних і вторинних електронах; вертикальні стрілки вказують на пластини  $\epsilon$ -мартенситу, що вклинюються у включення, горизонтальні – на пластини  $\alpha$ -фази всередині них; на вставці – фур'є образ зображення; *b*) – оптичні мікрофотографії рельєфу  $\epsilon$ -фази, що перетинають включення в сплаві GDk; глибокі канави – витравлена дендритна структура, утворена включеннями із складом, відмінним від матриці.

зберігаючи свою орієнтацію (Рис. 2.7б).

Заміна Si на Ge спричиняла розшарування сплавів за складом, що проявлялося у вигляді витравлених ділянок в сплавах GDk, і зростало із збільшенням вмісту Ge (Таблиця 2.4). Сумарний вміст Ge і Si в матриці був  $<5\text{ат.}\%$ , у включеннях зростав до  $\sim 1\text{ат.}\%$  із збільшенням вмісту Ge.

Дефекти травлення і дендрити не перешкоджали росту мартенситних кристалів (Рис. 2.8).

Таблиця 2.4 Склад матриці і включень сплавів Fe-Mn-Si-Ge та Fe-Mn-Si-Sn, визначений методом РМА

Сплав	Фаза	Fe	Mn	Si	Ge	Sn	$T_N, ^\circ\text{C}$ [190]
GL	Матриця	$72.2 \pm 1.4$	$23.1 \pm 1.1$	$1.4 \pm 0.1$	$3.4 \pm 0.3$		54
	Включення	$59.7 \pm 1.7$	$30.7 \pm 0.9$	$2.2 \pm 0.1$	$7.4 \pm 0.8$		54
GP	Матриця	$73.5 \pm 1.2$	$21.8 \pm 0.9$		$4.7 \pm 0.3$		21
	Включення	$57.6 \pm 1.6$	$31.4 \pm 1.0$		$11.0 \pm 0.7$		-15
BDk	Матриця	$75.3 \pm 0.7$	$20.7 \pm 0.5$	$3.0 \pm 0.2$		$1.0 \pm 0.2$	21
	Виділення	$35.3 \pm 2.7$	$34.9 \pm 1.0$			$29.8 \pm 1.7$	-
BL	Матриця	$74.1 \pm 2.6$	$22.0 \pm 1.2$	$1.9 \pm 0.2$		$2.0 \pm 1.4$	21
	Виділення	$34.6 \pm 1.0$	$34.5 \pm 0.2$			$30.9 \pm 0.8$	-

Характерна відстань між дендритами у  $10\div 30\text{ мкм}$  була в декілька разів меншою за розміри зерна. Для всіх зразків із дендритною структурою зображення мартенситних кристалів не перериваються дендритами, а продовжувалися від одного краю зерна до іншого, ніби останні є «прозорими» для мартенситних пластин. Переважно пластини не проходили через включення, а тільки вклинювалися в них. Таке заповнення мартенситною фазою всього зерна і перетину дендритів було відмічене в сплавах Fe-Mn-Si і в роботі [162].

«Зіткнення» пластин  $\varepsilon$ -мартенситу в окремих включеннях спричиняло появу слабкого смугастого контрасту. Напрямок смуг становив  $6\div 8^\circ$  із напрямком пластин мартенситу в матриці. З огляду на рентгеноструктурні дані, смуги у включеннях можуть бути  $\alpha$ -мартенситом. Площини кристалів мартенситу утворюють самоакомодаційні схеми із кутами, між собою близькими до  $60^\circ$  (Рис. 2.8а). Отже, площина зразка на Рис. 2.8а близька до  $\{111\}_\gamma$ . Припускаючи, що габітусна площина кристалів  $\alpha$ -мартенситу є  $\{3,10,15\}_\gamma$ , можемо обрахувати кути між слідами пластин  $\varepsilon$ -мартенситу і  $\alpha$ -мартенситу. Обрахований кут між слідами площини  $(\bar{1}11)_\gamma$  та  $(3,10,15)_\gamma$ , утвореними на поверхні із нормаллю  $(111)_\gamma$ , становить  $6.6^\circ$ , що підтверджує гіпотезу про наявність кристалів  $\alpha$ -мартенситу в окремих включеннях.

Заміна Si на Sn спричиняла появу виділень, що реєструвалися у вигляді піттингу на оптичних зображеннях в сплаві BDг (Рис. 2.10а) та виділень в сплавах BDк, BL, BP (Рис. 2.9). Ці виділення формували дендритну структуру, що ставала чіткішою із збільшенням вмісту Sn (Рис. 2.9).

Включення в сплавах із Sn є потрійною фазою із хімічним складом, близьким до  $\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Sn}_{0.3}$ , яку можна інтерпретувати як  $\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Sn}_{0.33}$ , так і як  $(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_3\text{Sn}_2$  (Таблиця 2.4). Середній сумарний вміст Si+Sn в матриці становив  $\sim 4.0$  ат.%. Отже, стимул до концентраційного розшарування в свіжеотриманих сплавах зростає в послідовності Si $\rightarrow$ Ge $\rightarrow$ Sn.

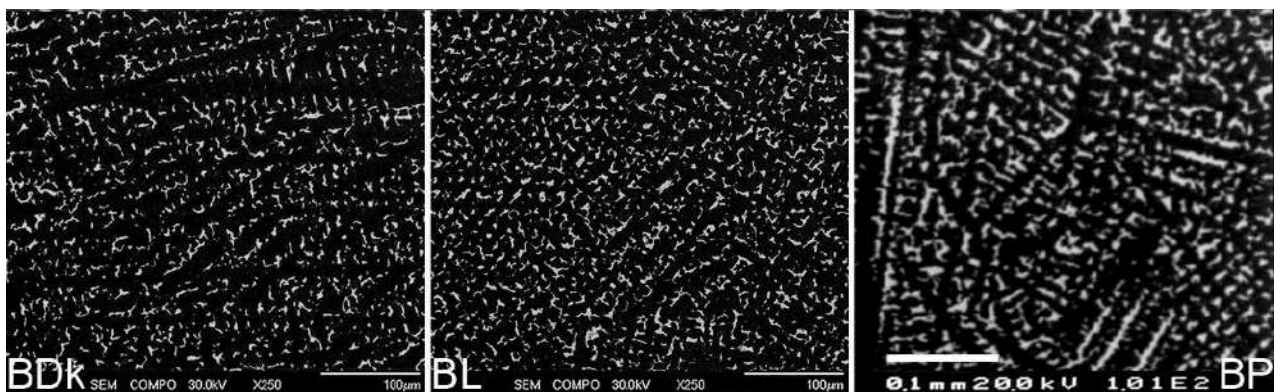


Рис. 2.9 СЕМ зображення виділень в сплавах Fe-Mn-Si-Sn.

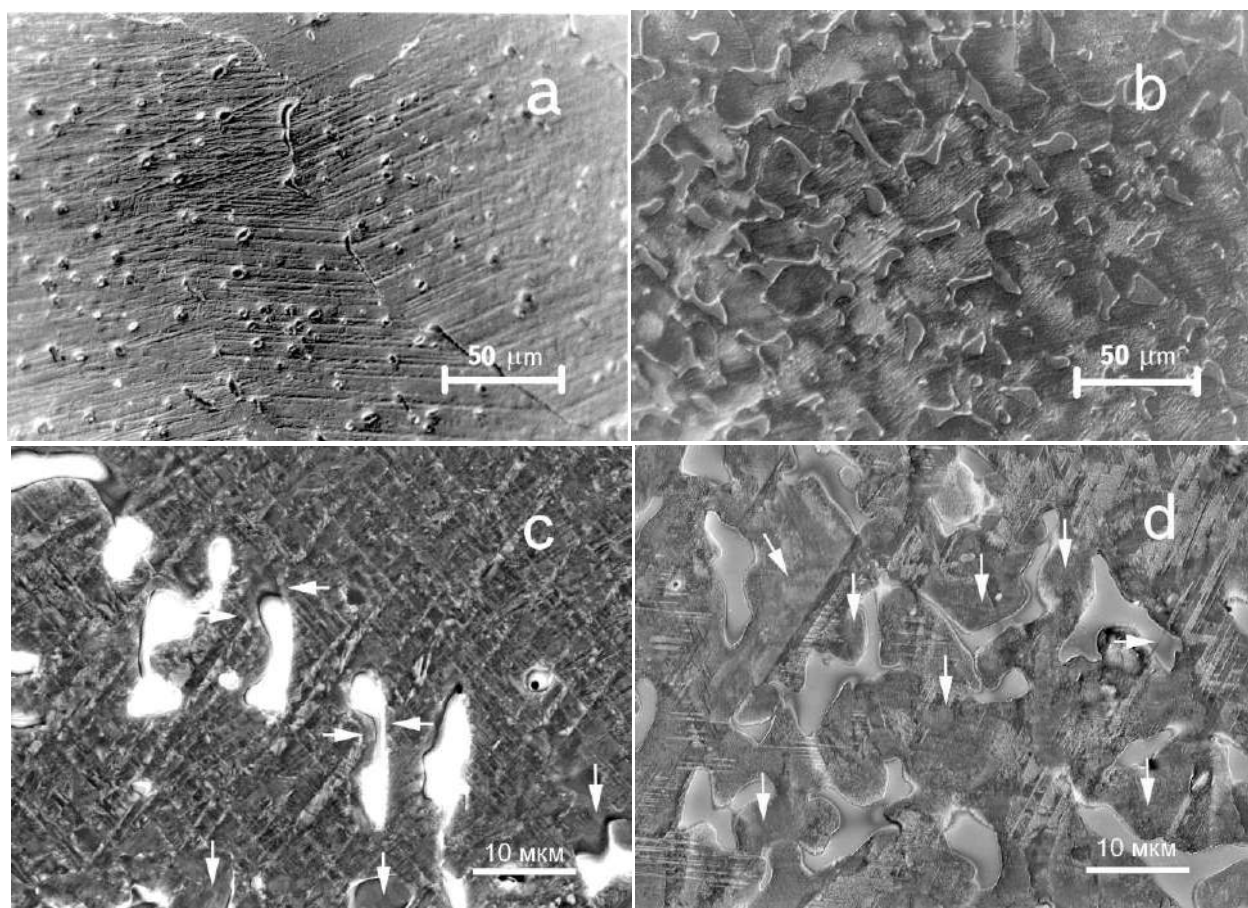


Рис. 2.10 *a)* – рельєф поверхні сплаву BDr; пітінг поверхні, зумовлений виділеннями, «прозорими» для кристалів  $\epsilon$ -мартенситу; *b)* – оптична мікрофотографія сплаву “BL”, що показує включення нерегулярної форми, між якими можна спостерігати кристали  $\epsilon$ -мартенситу; *c)* – BSE зображення сплаву BDK; *d)* – SE зображення сплаву BL; для *c)* і *d)* вертикальні стрілки вказують на області, вільні від кристалів мартенситу, горизонтальні – на місця «зіткнень» пластин  $\epsilon$ -мартенситу із виділеннями; нахилена стрілка вказує на області, де нерівномірний контраст має місце, зокрема і на BSE зображенні.

Тільки в сплавах із незначним вмістом Sn (BDr та BDK) пластини  $\epsilon$ -мартенситу «обтікали» виділення (Рис. 2.10*a,c*). Вклинювань у виділення не спостерігалося, натомість мартенситні кристали ніби «зупинялися», не доходячі до виділення, і «продовжували свій рух» після перешкоди на певній відстані (Рис. 2.10*c*). Із збільшенням вмісту Sn доля областей, вільних від мартенситу, ставала більше (Рис. 2.10*c, d*). Певні області в сплаві BL можна трактувати як вільні від мартенситу, в які вклинюються широкі пластини  $\epsilon$ -мартенситу (позначені косою стрілкою на Рис. 2.10*d*). Морфологія пластин мартенситу в сплавах із великим вмістом Sn характеризується наявністю вузьких і коротких (лімітованих простором між включеннями) пластин, часом зигзагоподібної форми (Рис. 2.10*d*).

### 2.1.2.2 Кристалічна структура і фазовий склад сплавів Fe-Mn-Si-Ge та Fe-Mn-Si-Sn, що знаходяться в негомогенізованому стані

РС дослідження показали, що референсний сплав R містив в основному  $\epsilon$  та  $\alpha$  фази із незначною кількістю залишкової  $\gamma$  фази (Рис. 2.11), що є типовою структурою мартенситу для  $\gamma \rightarrow \epsilon$  МП в сплавах Fe-Mn, де  $\alpha$ -фаза утворюється в місцях перетину пластин  $\epsilon$ -фази [84].

Заміна Si на Sn спричиняє зменшення інтенсивності рефлексів від  $\epsilon$ -фази, появу і інтенсифікацію рефлексів від фази із просторовою групою  $Pnma$  (Рис. 2.11, сплави BDr, BDk, BL). Більшість рефлексів від орторомбічної фази перекриваються із рефлексами від гексагональної фази із просторовою групою  $P6_3/mmc$  (Рис. 2.11, сплав BL). Зазначені рефлекси були трактовані як належні до потрібної ортогональної фази із складом  $(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_3Sn_2$ , ізоструктурної до  $Mn_3Sn_2$  із просторовою групою  $Pnma$ . Присутність гексагональної фази із структурою  $P6_3/mmc$ , ізоструктурної або до  $(Mn,Fe)_{2-x}Sn$  ( $x=0 \div 0.35$ ) із  $c/a > 1$ , або до  $(Mn_{1-x}Fe_x)_3Sn_{1-\delta}$  ( $x \approx 0.5, \delta = 0 \div 0.35$ ) із  $c/a < 1$ , не можна виключити (Додаток). Параметри її співрозмірні із такими в  $\epsilon$ -фазі (Таблиця 2.5).

За виключенням сплавів GL, GP в спектрах сплавів, легованих Ge, спостерігалися рефлекси від  $\epsilon$ ,  $\alpha$  та  $\gamma$  фаз (Рис. 2.11). Після занурення в рідкий азот в сплаві GL з'являлися лінії  $\epsilon$  фази. Лінії як  $\epsilon$ , так і  $\gamma$  фази в сплаві GL були уширеними, що є наслідком рошарування за складом (Таблиця 2.4). В сплаві ж GP піки вузькі і чітко розділені і ідентифікуються як належні до фази із структурою  $P6_3/mmc$ . Цю фазу можна трактувати як частково впорядковану  $\epsilon$ -фазу (Додаток 5). Параметри її співрозмірні із такими в  $\epsilon$ -фазі (Таблиця 2.6). Це робить її «прозорою» для мартенситу. Напруження, спричинені зіткненням пластин, з одного боку виділень передаються через них на інший бок.  $\alpha$ -фаза в місцях зіткнень пластин  $\epsilon$ -фази із включеннями (Рис. 2.8) також може передавати напруження і сприяти «прозорості» виділень.

Таблиця 2.5 Параметри ґратниць фаз сплавів Fe-22Mn-6(Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)

Сплав	$\gamma$ -фаза	$\alpha$ -фаза	$\epsilon$ - фаза		$(Mn_{1-x}Fe_x)_3Sn_{1-\delta}$		$Mn_{2-x}Sn$		$Mn_3Sn_2$		
	Fm-3m	Im-3m	P6 <sub>3</sub> /mmc		P6 <sub>3</sub> /mmc		P6 <sub>3</sub> /mmc		Pnma		
	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
R	3.590 <sub>6</sub>	2.864 <sub>7</sub>	2.535 <sub>8</sub>	4.124 <sub>3</sub>							
BDr	3.610 <sub>2</sub>	2.887 <sub>5</sub>	2.548 <sub>6</sub>	4.188 <sub>5</sub>							
BDk	3.603 <sub>2</sub>	2.903 <sub>3</sub>	2.548 <sub>1</sub>	4.102 <sub>7</sub>	5.505 <sub>9</sub>	4.392 <sub>4</sub>	4.356 <sub>6</sub>	5.511 <sub>5</sub>	7.526 <sub>8</sub>	5.422 <sub>7</sub>	8.415 <sub>9</sub>
BL	3.618 <sub>2</sub>		2.545 <sub>5</sub>	4.203 <sub>3</sub>	5.523 <sub>7</sub>	4.406 <sub>2</sub>	4.362 <sub>2</sub>	5.429 <sub>5</sub>	7.527 <sub>3</sub>	5.429 <sub>7</sub>	8.357 <sub>1</sub>



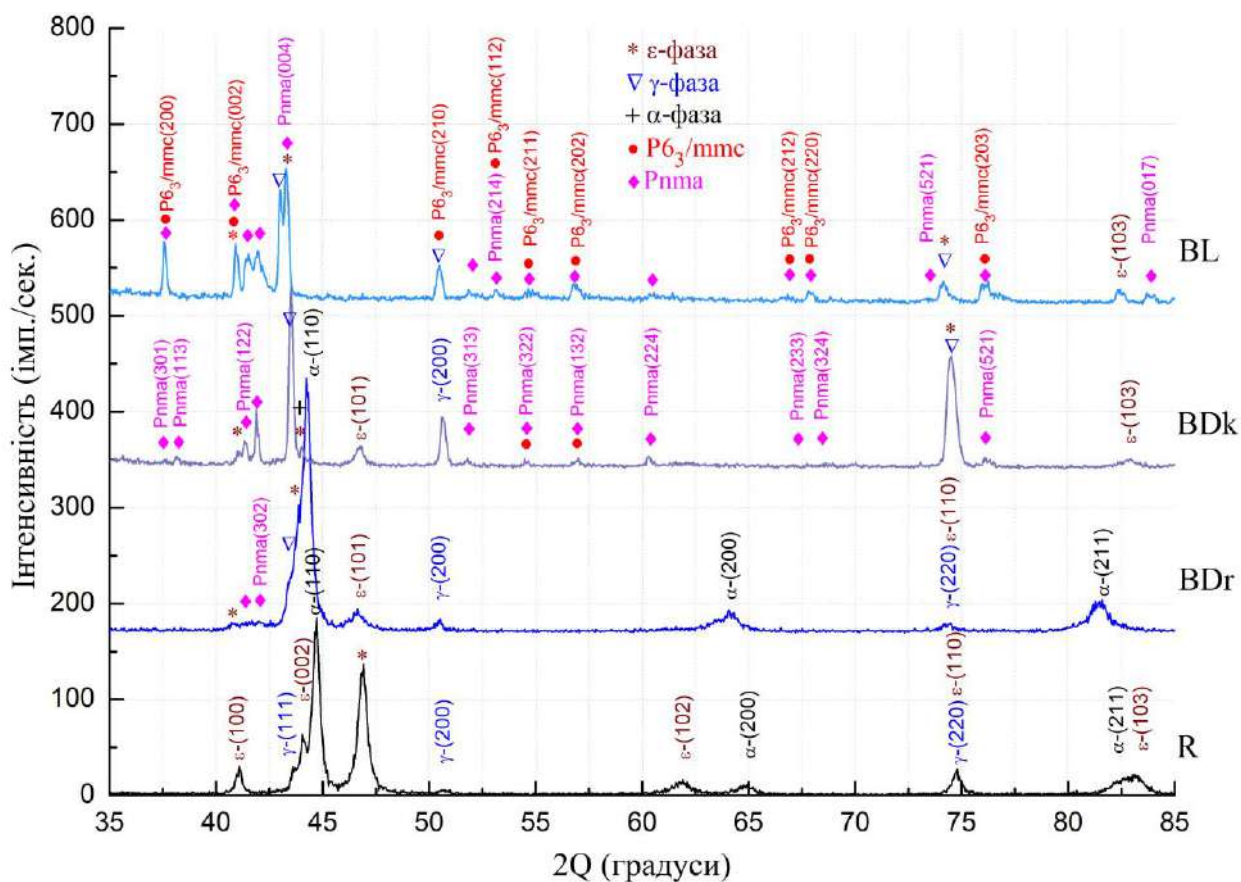
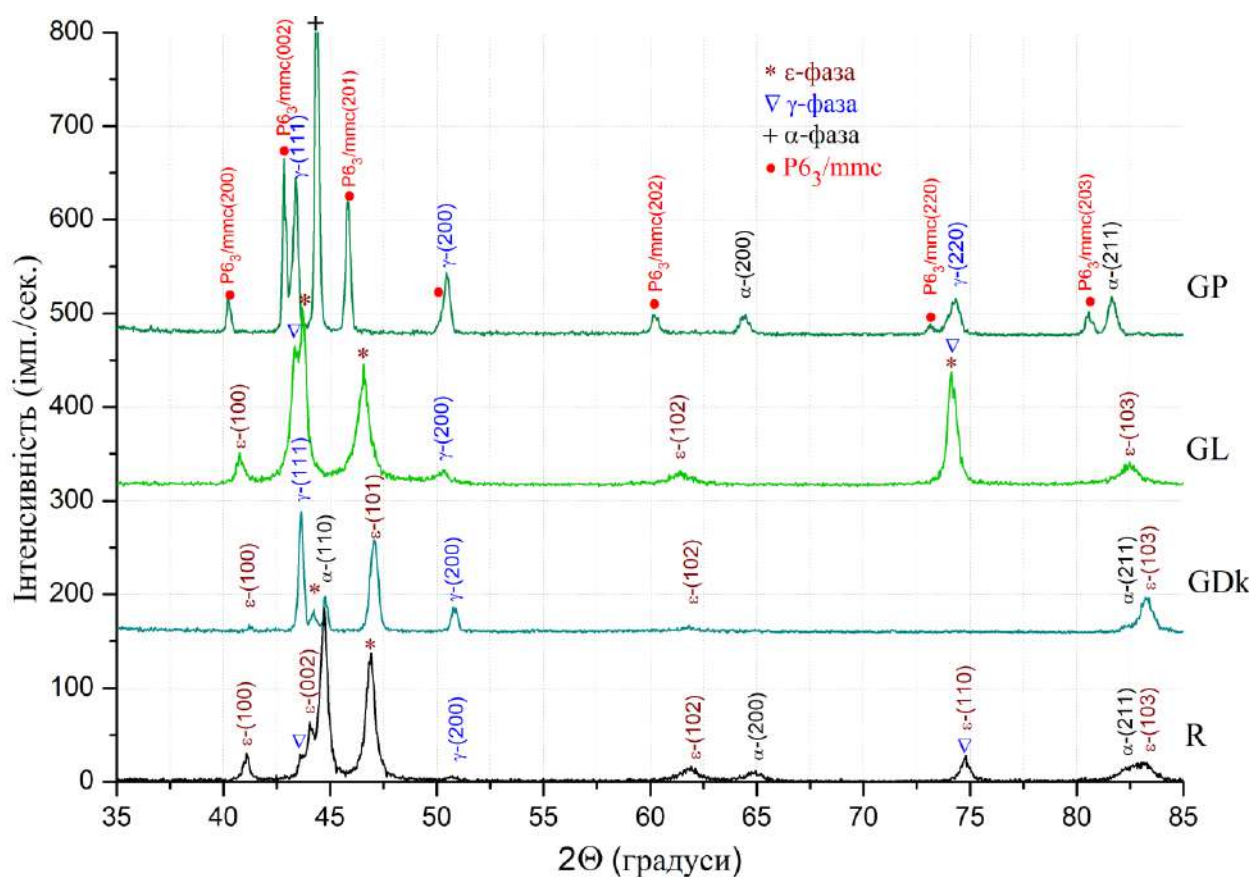


Рис. 2.11 Рентгеноструктурні спектри сплавів Fe-22Mn-6(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>) (зверху) та Fe-22Mn-6(Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>) (знизу). Спектри GL, GP отримано від сплавів, попередньо занурених в рідкий азот.

Таблиця 2.6 Параметри ґратниць фаз сплавів Fe-22Mn-6(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)

Сплав	$\gamma$ -фаза	$\alpha$ -фаза	$\varepsilon$ - фаза		(Mn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> Ge <sub>1-8</sub>	
	Fm-3m	Im-3m	P6 <sub>3</sub> /mmc		P6 <sub>3</sub> /mmc	
	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
R	3.590 <sub>6</sub>	2.864 <sub>7</sub>	2.535 <sub>8</sub>	4.124 <sub>3</sub>		
GDr	3.590 <sub>4</sub>	2.862 <sub>8</sub>	2.52 <sub>60</sub>	4.10 <sub>4</sub>		
GDk	3.604 <sub>4</sub>		2.553 <sub>8</sub>	4.13 <sub>8</sub>		
GL	3.607 <sub>2</sub>	2.886 <sub>8</sub>	2.587 <sub>5</sub>	4.219 <sub>1</sub>	5.174 <sub>9</sub>	4.219 <sub>1</sub>

### 2.1.2.3 Фізичні характеристики та характеристичні точки $\gamma \rightarrow \varepsilon$ мартенситного та магнітного перетворень

Порівняльний аналіз температурних залежностей деформації за чотирьохточковою схемою ЕПФ [182], калориметрії (ДСК та МДСК), дилатометрії (Додаток 4) показав, що в Fe-Mn-(Si,Ge,Sn) сплавах фіксуються два типи перетворень. Одне із них – мартенситне, а саме  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  перетворення із температурним гістерезисом 130÷170К, помітним тепловим ефектом, від’ємним об’ємним ефектом і яке є відповідальним за ЕПФ в цих сплавах. Друге перетворення проявляється в сплавах із переважним вмістом Ge або Sn, характеризується вузьким гістерезисом, нехтовно малим тепловим ефектом, додатнім об’ємним ефектом. За характером температурної залежності  $C_p$ , особливостями на резистометричних, калориметричних та дилатометричних кривих воно радше відповідає ФП другого роду: перетворенню ПМ→АФМ в  $\gamma$  фазі. Внесок його в ЕПФ нехтовно малий. Природа зміни знаку в об’ємному ефекті МП є різною в сплавах із Ge та Sn. В перших вона зумовлена утворенням  $\alpha$ -фази. Дійсно, в цьому випадку має місце поступове зменшення нахилу дилатаційних кривих, яке природно пов’язати із конкуруючими внесками в дилатаційний ефект  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  та  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетвореннями. В других вона носить раптовий характер і обумовлена деформацією зразка за мартенситним механізмом, стимульованою магнітострикцією внаслідок перетворення ПМ→ФМ в Mn<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub>. Обидва механізми непрямим чином підтверджуються тим, що зразки із високим вмістом Ge (сплав GP) та Sn (BL, BP) були слабо феромагнітні.

Значення мартенситних точок  $M_s$  і  $A_f$  разом із значеннями точки Нееля, визначеними із кривих електроопору ( $R$ ) і дилатометричних кривих (ТМА), наведено в Таблиці 2.7. Температури  $M_s$  і  $A_f$  зменшуються монотонно із збільшенням Ge та Sn доти, поки їх значення не зрівнюються із значеннями  $T_N$ , надалі практично не міняються (Рис. 2.12). Така поведінка завдячує концентраційному

Таблиця 2.7 Значення характеристичних точок МП, точки Нееля, теплот прямого і зворотнього МП та температури індукованого магнітним перетворенням мартенситного перетворення  $M_d$

X		M <sub>s</sub>					A <sub>f</sub>					T <sub>N</sub>			M <sub>d</sub>	ΔH	
at. %		R	DSC	TMA	SME	<M <sub>s</sub> >	R	DSC	TMA	SME	<A <sub>f</sub> >	R	TMA	<T <sub>N</sub> >		охладж	нагрів
		°C														Дж/г	
R	0	89	81	95	115	95	250	250	283	245	257	30	-	30		17.4	19.4
GDr	1.66	37	96	77	115	81	213	250	247	260	243	30	24	27		12.0	14.3
GD	3.43	63	60	64	103	73	216	213	209	194	208	35	40	38		8.7	11.4
GL	4.63	28	33	57	50	42	170	209	188	184	188	30	49	40		4.4	6.7
GP	6.64	34	58	16	105	53	226	187	183	177	193	30	?	30		4.9	6.3
BDr	1.82	46	76	100	82	76	181	220	227	240	217	10	33	22	0	7.3	8.6
BD	3.61	22	41	34	43	35	150	225	227	225	207	25	32	29	-25	1.8	2.5
BL	5.44		46	-10	40	25	?	180	182	180	181	?	35	35	-25		0.4
BP	6.54				44	44	-	-	134	230	182	?	33	33	-20		

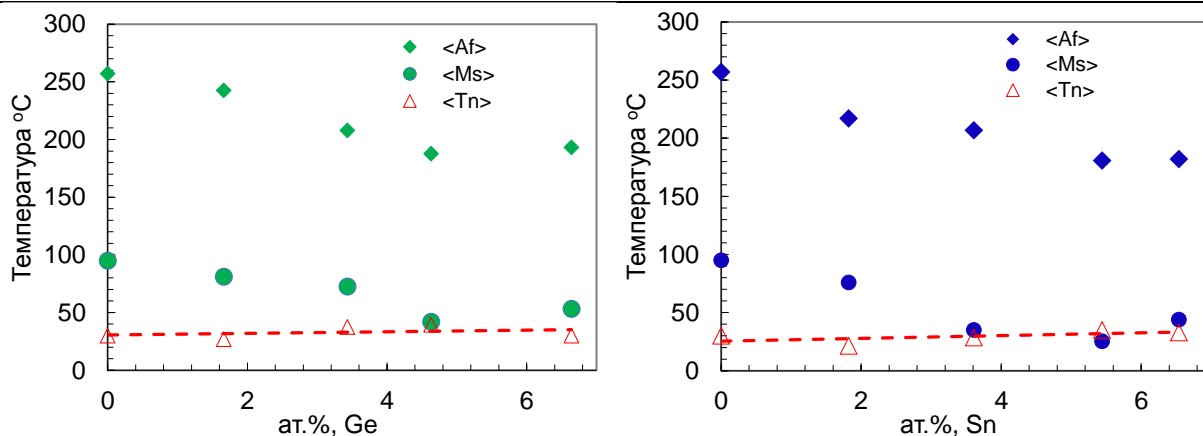


Рис. 2.12 Залежність усереднених значень характеристичних точок МП та точки Нееля від вмісту Ge в сплавах Fe-22Mn-6-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (ліворуч) та Sn в сплавах Fe-22Mn-6-Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> (праворуч).

розшаруванню із утворенням  $(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_3Sn_2$  та включень із підвищеним вмістом Mn та Ge. Наслідком цього є стабільний склад матриці в сплавах із великим вмістом Ge та Sn і водночас зменшення об'єму, доступного для розвитку МП. Відносний об'єм фаз, які не зазнають МП в сплавах GL і BL, не перебільшує 15÷20%, а об'єм мартенситної фази набагато менше, ніж в референсному сплаві R (Таблиця 2.7, тепловий ефект МП).

Взявши до уваги склад матриці (Таблиця 2.4) в сплавах із Ge та Sn і порівнявши прогнозовані значення мартенситних точок із такими в гомогенізованих сплавах із тим же вмістом Mn та Si (за [183]), знаходимо, що Ge та Sn зменшують  $M_s$  значно більше, ніж можна оцінити із Рис. 2.12: на ~26 та 51°C/at.%, відповідно. Це близько до значення 21°C/wt.%, наведеного в [184], [185], [186] в гомогенізованому сплаві Fe-24Mn-6Ge. Там же відмічалось повне придушення МП, оскільки



температура  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  МП була істотно нижче, ніж  $T_N$ . Отже, антиферромагнітне впорядкування пригнічує  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  МП. Дійсно, різниця між енергіями магнітної взаємодії антиферромагнітно впорядкованих ГЦУ і ГЦК структур  $\frac{4}{3} \cdot JS^2 > 0$ . Тут  $S$  – модуль спіна, локалізованого на атомі, а  $J$  – обмінний інтеграл, значення якого є додатним для антиферромагнітної взаємодії (Додаток 5).

Зменшення температур МП пояснюється збільшенням розмірів атомів легуючих компонент в послідовності  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ . Для сплавів Fe-24Mn-(2÷4)Ge ат. % [185] параметр гратниці  $\gamma$ -фази зростає із збільшенням вмісту Ge. Це еквівалентно анізотропному розтягуванню гратниці. Оскільки МП  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  іде із зменшенням питомого об'єму, заміна атомів Si атомами Ge та Sn спричиняє зниження  $M_s$ . Ще один фактор, що сприяє зниженню температур МП, – збільшення енергії дефектів пакування із збільшенням вмісту Ge [187].

#### 2.1.2.4 Вплив магнітного порядку та магнітних виділень в сплавах Fe-Mn-Si-Ge та Fe-Mn-Si-Sn на характеристики МП

Заміна Si на Ge або Sn практично не змінює значення  $T_N$  (Рис. 2.12). За [188], легування Ge сплавів Fe-30Mn спричиняє зменшення  $T_N$  на  $\sim 15^\circ\text{C}/\text{ат.}\%$ . За [189], легування Si сплавів Fe-Mn спричиняє зменшення  $T_N$  в межах від  $17^\circ\text{C}$  для сплавів із вмістом Mn 28÷32 ат. % і до  $27^\circ\text{C}$  на 1 ат. % Si для сплавів із вмістом Mn 22÷25 ат. %. Вважаючи Ge аналогом Si, порівняємо значення  $T_N$  в матриці (Таблиця 2.4), обраховані за [190], із експериментально знайденими (Таблиця 2.7). Різниця становить не більше  $10\div 15^\circ\text{C}$ , що підтверджує слабкий вплив на  $T_N$  заміни Si на Ge.

Механізм впливу антиферромагнітного перетворення (АФМП) на  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  перетворення чутливий до взаємного положення  $M_s$  та  $T_N$ . Можливість уповільнення  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  перетворення внаслідок АФМП (Додаток 5) і зумовлена тим, що зміна пакування ABC в ГЦК гратниці за рахунок руху дислокацій Шоклі  $\frac{1}{6} [112]$  в кожній другій базальній площині аустеніта  $(111)_\gamma$  із утворенням пакування ABAB (ГЦУ) спричиняє зростання магнітної енергії. Це еквівалентно збільшенню енергії дефектів пакування, а отже і зменшенню рушійної сили  $\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$   $\gamma \rightarrow \varepsilon$  МП. Якщо  $M_s$  знаходиться трохи вище  $T_N$ , то МП при подальшому зниженні температури придушується АФМП в рештках  $\gamma$ -фази [191]. Зменшення  $\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$  не є дуже різким, оскільки АФМП є ФП другого роду. Різний хід кривих нагріву та охолодження для сплавів із високим вмістом Ge та Si також свідчить про перебіг  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  перетворення

при температурі менше  $T_N$ . Дійсно, в роботі [183] показано, що мартенсит може утворюватися навіть після того, як  $\gamma$ -фаза зазнала АФМП.

### 2.1.3 Мартенситне перетворення в сплавах Ni-Al-Re-(B) із евтектичними виділеннями

Реній не є аналогом ні Ni, ні Al і в сплавах Ni-Al спричиняє утворення глибоких евтектик. Тому в сплавах, легованих Re, можна дослідити вплив неізоstrukturних виділень на МП. Натомість бор є ізоелектронним аналогом Al із меншим радіусом атому. Це має впливати як на МП, так і на виділення фаз  $Ni_5Al_3$  та  $Ni_3Al$ . Обидва елементи впливають на характеристики міцності сплаву. Результати дослідження МП, структури мартенситу, огляд робіт, присвячених легуванню ними, можна знайти в наших роботах [192, 193, 194] та в *Додатку 6*.

Сплави виплавлялися електродуговим методом із використанням лігатур Ni-Re, Al-Re, NiB і досліджувалися в щойно виплавленому стані та після відпалу при температурі 1000°C протягом 10 годин та/або 15 хвилин із подальшим загартуванням у воду.

#### 2.1.3.1 Структура та фазовий склад сплавів Ni-Al-Re-(B)

Всі свіжеотримані сплави є багатофазними і містять NiAl (B2),  $Ni_3Al$  ( $\gamma'$ ), мартенситну фазу ( $L1_0$ ),  $\alpha$ -Re і в окремих сплавах  $Ni_5Al_3$  (Таблиця 2.8). Цю фазу спостерігали навіть в швидкозагартованих

Таблиця 2.8 Хімічний і фазовий склад сплавів системи Ni-Al-Re-(B). В колонці «Ni без Re» вказано концентрацію Ni без урахування ренію; «Ni в матриці» - обрахований Ni із урахування поглинання Ni та Al  $\alpha$ -Re виділеннями.

Склад сплавів ат. %	Фазовий склад								
	Al	Re	B	Ni без Re	Ni в матриці	NiAl (B2)	$Ni_3Al$ ( $\gamma'$ )	NiAl ( $L1_0$ )	$\alpha$ -Re  $Ni_5Al_3$
Ni <sub>66</sub> Al <sub>34</sub>	34			66.0	66.0	+	+	+	—
Ni <sub>63</sub> Al <sub>36</sub> Re <sub>1</sub>	36.1	1.2		63.5	63.4	+	+	+	Сліди
Ni <sub>62.2</sub> Al <sub>34.7</sub> Re <sub>3.1</sub>	34.7	3.1		64.2	64.3	+	+	+	—
Ni <sub>59.9</sub> Al <sub>35.8</sub> Re <sub>4.7</sub>	35.8	4.7		62.4	62.3	+	+	+	—
Ni <sub>62.9</sub> Al <sub>34.7</sub> Re <sub>2.5</sub>	34.7	2.5		64.4	64.5	+	+	+	—
Ni <sub>59.1</sub> Al <sub>37.1</sub> Re <sub>3.8</sub>	37.1	3.8		61.4	61.6	+	+	+	—
Ni <sub>62.1</sub> Al <sub>33.2</sub> Re <sub>4.7</sub>	33.2	4.7		65.2	65.4	+	+	+	—
Ni <sub>63.7</sub> Al <sub>32.4</sub> Re <sub>3.9</sub>	32.4	3.9		66.3	66.5	+	+	+	—
Ni <sub>63.5</sub> Al <sub>36.1</sub> B <sub>0.4</sub>	36.1		0.4	63.8	63.8	+	+	+	—
Ni <sub>69.1</sub> Al <sub>29.7</sub> B <sub>0.4</sub> Re <sub>0.8</sub>	29.7	0.8	0.4	69.9	69.8	+	+	+	—
Ni <sub>66.7</sub> Al <sub>31.6</sub> B <sub>0.4</sub> Re <sub>1.3</sub>	31.6	1.3	0.4	67.9	67.8	+	+	+	—
Ni <sub>59</sub> Al <sub>17</sub> Re <sub>23</sub>	17	23		77.6	79.7	+	+	—	+

стрічках [195]. Наявність ліній  $\alpha$ -Re на рентгенограмах сплавів свідчить, що тільки незначна частина Re розчиняється в Ni-Al сплаві (Рис. 2.13, Рис. 2.14). Мартенсит має структуру 3М ( $L1_0$ ) (Рис. 2.13). В сплаві  $Ni_{63,7}Al_{32,4}Re_{3,9}$  вплив між лініями (200)<sub>3М</sub> та (110)<sub>B2</sub> може бути трактовано як належний до 14М мартенситу. Наявність 14М мартенситу в сплавах  $Ni_{64}Al_{34,5}Re_{1,5}$  було підтверджено згодом в [196]. В сплавах із меншим вмістом Ni, відпалених при 1000°C, лінії від 14М мартенситу не спостерігалися, а інтенсивність ліній 3М мартенситу була незначна (Рис. 2.14). Параметр ґратниці аустенітної фази B2 в сплавах, легованих Re, більше від параметра ґратниці бінарних сплавів із таким самим співвідношенням Ni і Al (Рис. 2.15), оскільки розмір атомів Re більше, ніж Ni і Al, що узгоджується із результатами роботи [197]. Між параметрами фаз B2,  $Ni_3Al$ ,  $\alpha$ -Re спостерігалася кореляція (Рис. 2.15), що вказує на когерентність або напівкогерентність цих фаз. Зменшення параметру ґратниці можна розглядати як збільшення зовнішнього гідростатичного тиску. Це пояснює відсутність фази  $Ni_5Al_3$  в сплавах, легованих Re, оскільки її питомий об'єм більше, ніж B2 фази на 1% [198].

#### 2.1.3.2 Мікроструктура сплавів Ni-Al-Re-(B)

Металографічні дослідження виявили в литих сплавах NiAl, NiAl-Re, NiAl-Re-B: а) голкоподібні включення всередині зерна та/або суцільні виділення вздовж границь зерен (Рис. 2.16); б) дендритоподібні та/або глобулярні включення (Рис. 2.18) розмірами від 5 до 20 мкм; в) колонії плоскопаралельних пластин мартенситу (Рис. 2.18). За даними РМА дендритні структури за складом є твердим розчином Ni та Al в  $\alpha$ -Re ( $Re_{69}Ni_{13}Al_{18}$ ) і більшою мірою пересичують матрицю Ni, ніж Al. Це сприяє виділенню  $\gamma'$  фази на границях зерен та у вигляді голкоподібної фракції всередині зерен. Бор концентрується на границях зерен і сприяє ще більшому розшаруванню за складом, про що свідчать чіткі дендритні структури (Рис. 2.17). При твердінні рідка фаза, що витісняється на периферію зерна, більше насичена Ni і бором. Тому виділення  $\gamma'$ -фази концентруються вздовж границь зерен, а всередині зерна в свіжеотриманих сплавах Ni-Al-B  $\gamma'$  фази не спостерігалася (детальніше в Додатку 7).

Морфологія виділень  $\alpha$ -Re радше свідчить про твердіння сплавів заевтектичних складів внаслідок нерівноважності охолодження. Лише декілька структур  $\alpha$ -Re, що можна назвати евтектикоподібними, наведено на Рис. 2.18 та в Додатку 7. В сплавах із вмістом Re >1.3ат.% твердіння починається із кристалізації  $\alpha$ -Re виділень, які збагачують рідку фазу Ni. Надалі біля цих зерен кристалізується Ni-Al ( $Ni_3Al$ ), спричиняючи збагачення Re залишкової рідкої фази. Утворюються характерні ланцюги із частинок  $\alpha$ -Re виділень або дендритні структури, подібні до виділень переохолоджених сплавів Ni-Al-Re евтектичного складу [197, 199].

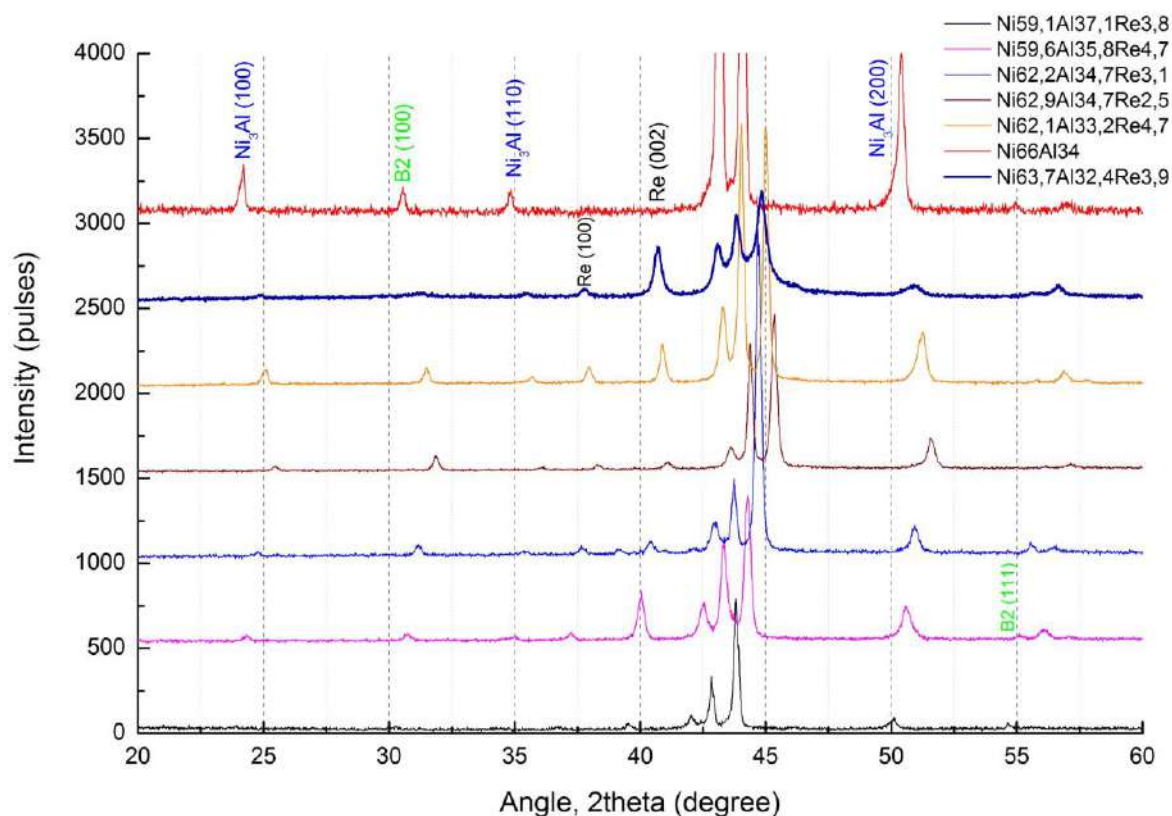


Рис. 2.13 PC сплавів Ni-Al-Re після витримки при 1000°C 15 хвилин і загартування у воду. Індксація групи ліній між 40 та 50° така ж, як на Рис. 2.14

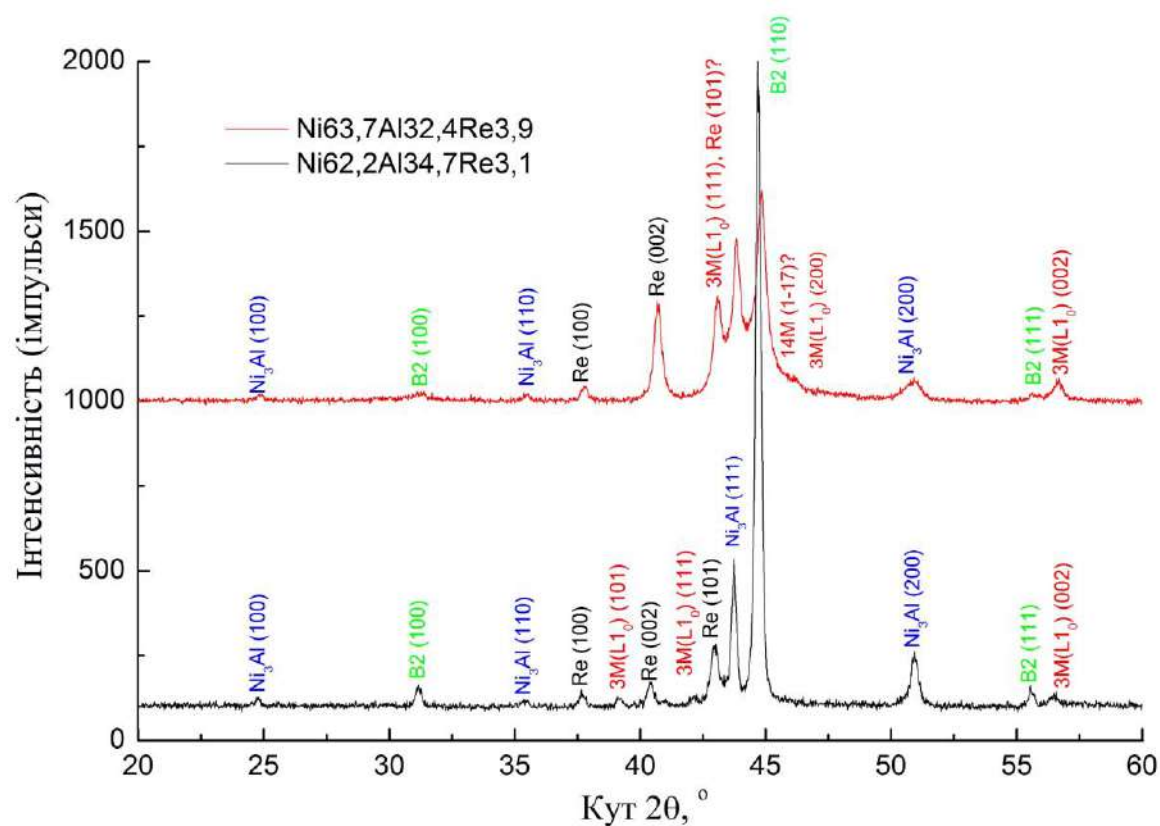


Рис. 2.14 Рентгенограми двох сплавів Ni-Al-Re (номінали позначені на легенді) після витримки при 1000°C 15 хвилин і загартування у воду.

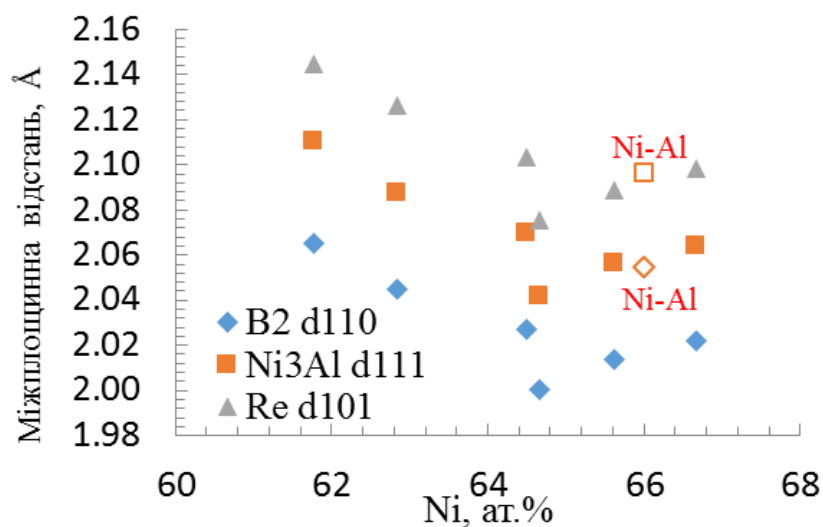


Рис. 2.15 Міжплощинні відстані B2,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\alpha\text{-Re}$  сплавів Ni-Al-Re після витримки при  $1000^\circ\text{C}$  15 хвилин і загартування у воду як функція вмісту нікелю в матриці (поза виділень).

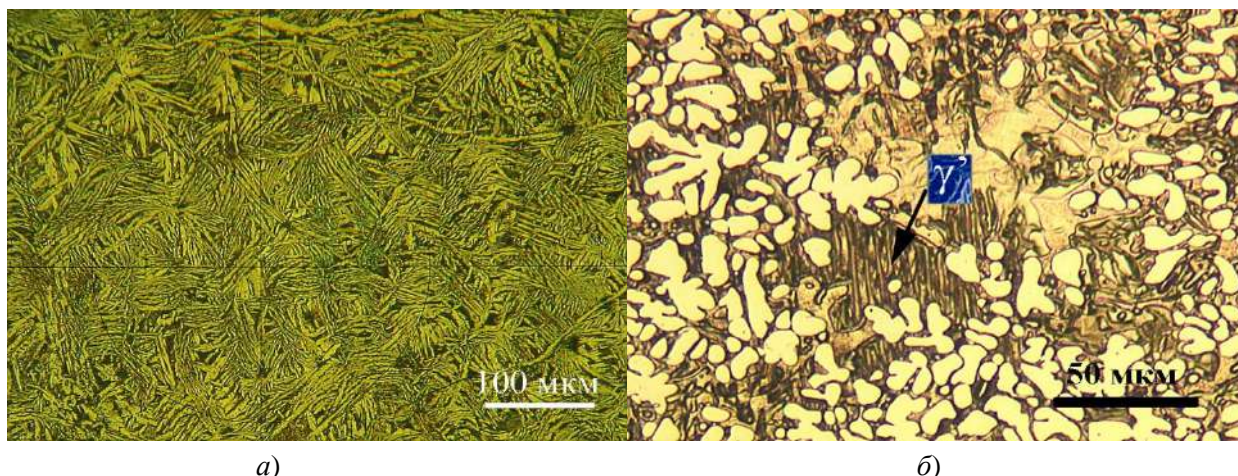


Рис. 2.16 Ni-34Al ат.%, після витримки при  $1000^\circ\text{C}$  15 хвилин і загартування у воду (а) та Ni59Al17Re23 ат.%, щойно виплавлений (б). Світлі глобулярні утворення – ренієві виділення, тонкі голкоподібні утворення –  $\gamma'$  фаза.

Виділення частинок  $\alpha\text{-Re}$  у вигляді суцільних видовжених частинок або ланцюгів трапляються на границях зерен (Рис. 2.18а), або вони формують незалежну підсистему, перетинаючи границі без видимих збурень (Рис. 2.18а,б). Отже спершу відбувається формування ланцюгів або окремих глобул ренієвих виділень, потім твердіння Ni-Al. Така послідовність формує локації виділень Re, яка розбиває зерна на окремі субзерна, в яких зберігається єдина кристалографічна орієнтація. Про це свідчить однакова орієнтація окремих колоній мартенситних кристалів (Рис. 2.18б), що спостерігаються в різних «субзернах». В більшості випадків пакети кристалів із різною орієнтацією не перетинаються, хоча місцями спостерігається взаємне проникнення пакетів одних в інші. Хоча між виділеннями  $\alpha\text{-Re}$  ( $6/mmm$  група) та  $\beta\text{-NiAl}$  існують жорсткі орієнтаційні співвідношення  $(101)_\beta \parallel (0001)_\alpha$  і  $[11\bar{1}]_\beta \parallel$



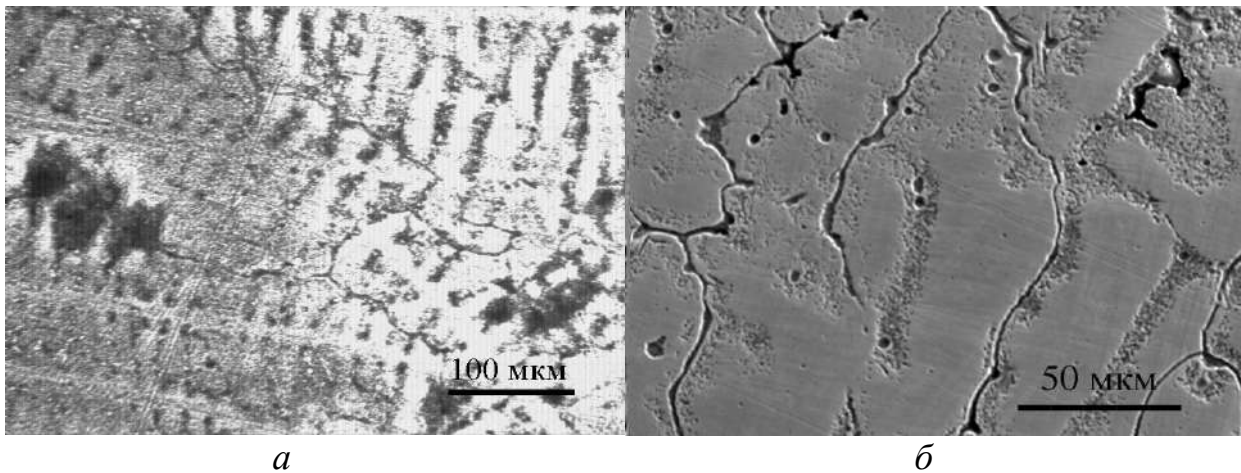


Рис. 2.17 Сплав Ni-Al-B після витримки при 1000°C 15 хвилин і загартування в воду (*а* – оптичне, *б* – електронномікроскопічне зображення). Дендрити і ліквації зберігаються після обробки.

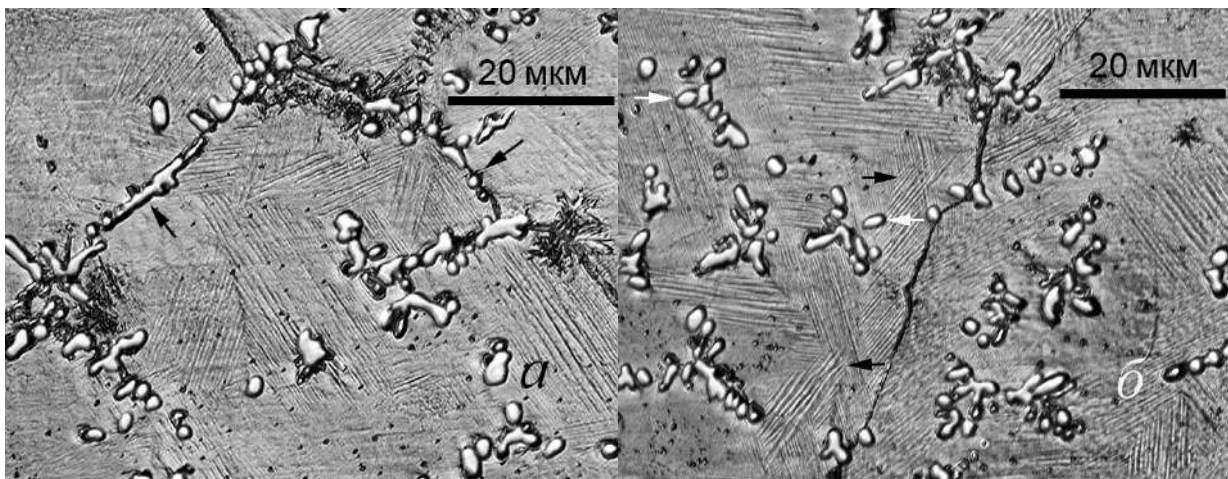


Рис. 2.18 Мікроструктура сплаву  $\text{Ni}_{62.2}\text{Al}_{34.7}\text{Re}_{3.1}$ : *а* – виділення  $\alpha\text{-Re}$  з'являються як на границі зерна, так і утворюють власну субструктуру; *б*) – ланцюги виділень  $\alpha\text{-Re}$  перетинають границю зерна і формують квазі «субзерна». Білі стрілки вказують на частинки, які «перетинаються» пакетами мартенситних кристалів, чорні стрілки – пакети кристалів, що проникають один в одне.

$[1\bar{2}10]_{\alpha} [200]$ , неізоstrukturність виділень  $\alpha\text{-Re}$  переважно тільки обмежує поширення таких груп мартенситних кристалів. Випадки «обтікання» мартенситними кристалами груп виділень  $\alpha\text{-Re}$  трапляються дуже рідко.

### 2.1.3.3 Характеристичні температури МП сплавів Ni-Al-Re-(B)

На Рис. 2.19 подано залежність  $M_s$  та  $M_f$  температур від розрахованої концентрації Ni в матриці для сплавів у щойно виплавленому стані та залежність температури початку МП, визначену в [24] для гомогенізованого бінарного Ni-Al. Залежність  $M_s$  для сплавів групи Ni-Al-Re визначається

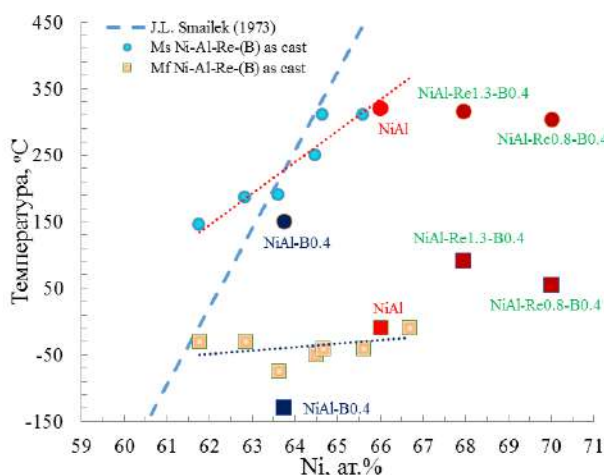


Рис. 2.19 Залежність характеристикних точок  $M_s$  (○) та  $M_f$  (□) мартенситного перетворення від вмісту Ni в матриці.

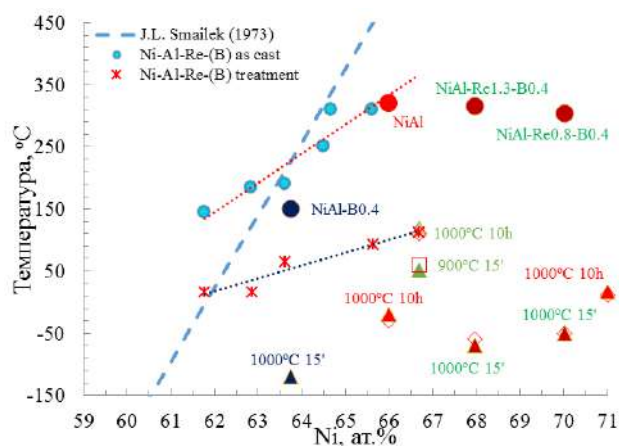


Рис. 2.20 Залежність від вмісту Ni точки  $M_s$  для литих (○) і витриманих при 1000°C (\*, □, Δ, ◇) сплавів в матриці. ○, \*, □ – температури, визначені із залежностей  $R(T)$ . Δ, ◇ – температури, визначені із вимірів ЕПФ та ДСК.

співвідношенням між концентрацією Ni і Al в тілі зерна і не залежить від вмісту Re. Менший нахил кривої у порівнянні з бінарним сплавом пов'язаний із розшаруванням за складом.

Розшарування, спричинене евтектичною реакцією  $L \leftrightarrow \alpha\text{-(Re)} + \beta\text{-NiAl}$ , має незначний вплив. Сам факт, що точкам на лінійній залежності  $M_s = f(C_{Ni})$  відповідають довільні значення вмісту Re, це підтверджує. Розшарування зменшує загальну концентрацію Ni в тілі зерна. Зменшення за рахунок формування на границях  $\gamma'$ -фази неістотно внаслідок великих розмірів зерен у всіх сплавах Ni-Al-Re (300÷500 мкм). Евтектична реакція  $L \leftrightarrow \gamma' + \beta\text{-NiAl}$  та розпад  $\beta\text{-NiAl}$  із випаданням  $\gamma'$ -фази спричиняє суттєвіший вплив опосередковано через утворення виділень  $\alpha\text{-Re}$ , в яких більше розчиняється Al, ніж Ni (Додаток 7).

Оцінка девіації складу матриці за температурами МП озволяє зробити такі висновки: 1) середня концентрація Ni матриці менше номінальної, що підтверджується і наявністю виділень  $Ni_3Al$ ; 2) девіація складу знаходиться в межах 3 ат.%; 3) мінімальний вміст Ni в щойно виплавлених сплавах був практично однаковим (~61.5 ат.% Ni), що є наслідком розпаду сплавів при деякій ефективній температурі. На точність оцінки впливають такі фактори. Оскільки Re в B2 структурі заміщує атоми Ni [201], то при оцінці розшарування за складом слід знати залежність  $M_s = f(C_{Ni})$  для системи  $(Ni_{99.8}, Re_{0.2})_{x}Al_{1-x}$ , яка наразі невідома. Між виділеннями  $\alpha\text{-Re}$  (6/mmm група) та  $\beta\text{-NiAl}$  існує

орієнтаційне співвідношення [200], а К.Т.Р.  $\alpha$ -Re виділення та  $\beta$ -NiAl істотно різняться:  $15.1 \cdot 10^{-6}$  та  $6.7 \cdot 10^{-6}$  ( $1^\circ\text{C}$ ) [197]. Отже,  $\alpha$ -Re виділення, що когерентно (або напівкогерентно) пов'язані із  $\beta$ -NiAl, в процесі охолодження спричиняють внутрішні напруження в ґратниці  $\beta$ -NiAl, що підтверджується кореляцією між параметрами ґраток  $\beta$ -NiAl та  $\alpha$ -Re (Рис. 2.15). Стисна дилатація компонента цих напружень може незначним чином збільшувати температуру ФП, оскільки  $B2 \rightarrow L1_0$  перетворення в Ni-Al супроводжується незначним зменшенням питомого об'єму ( $\sim 0.3\%$  [198]). Більш істотний вплив має спричинити зсув компонента цих напружень з огляду на зсувну природу МП та анізотропний характер термічного коефіцієнта розширення монокристалів Ni-Al в напрямках [100], [010], [001] [202]. Більша кількість  $\alpha$ -Re виділень при менших концентраціях Ni мала б істотніше збільшувати  $M_s$ .

Залежність  $M_s = f(C_{\text{Ni}})$  після термообробок для кожної із систем можна апроксимувати лінійною залежністю (Рис. 2.20). Нахил її приблизно однаковий для всіх сплавів, але серія Ni-Al-Re лежить найвище, а сплави, леговані бором, найнижче. Отже, бор сприяє розпаду Ni-Al, натомість Re утруднює. Нахил кривої залежності  $M_s = f(C_{\text{Ni}})$  сплавів, що зазнали термічної обробки при  $1000^\circ\text{C}$ , менше, ніж для литих. Наслідком такої обробки є розпад  $\beta$ -фази і утворення  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , тим інтенсивніший, чим більше вміст Ni в матриці. Тому вміст Ni в залишках  $\beta'$  фази є приблизно сталим і визначається границею розчинності Ni в  $\beta$ -фазі при  $1000^\circ\text{C}$ .

## 2.2 МП та явища розпаду в інтерметалічних з'єднаннях на основі Ni-Al

### 2.2.1.1 Особливості МП в сплаві Ni-Al, легованому ітрієм

Явний вплив на процеси розпаду та МП в Ni-Al малого за розмірами атому бору та великого атому Re маскувався опосередкованим впливом виділень  $\text{Ni}_3\text{Al}$  та  $\alpha$ -Re. Вивчення впливу атомів великого розміру було проведено на прикладі ітрію, атом якого є ізоелектронним до атому Al і, в силу свого розміру, має займати в B2 структурі місця атомів Al. Додатковою мотивацією легування Y сплавів Ni-Al було вивчення впливу Y на пластичність цих сплавів (Додаток 8). Методом дугової плавки було виготовлено сплав Ni-36.3Al-0.4Y (ат.%) [203]. Сплав гомогенізувався при температурі  $1200^\circ\text{C}$  та обжимався в сталевому конверті при температурі  $1100^\circ\text{C}$ . Деякі зразки було піддано ще і гомогенізації при  $1370^\circ\text{C}$  (Додаток 8).



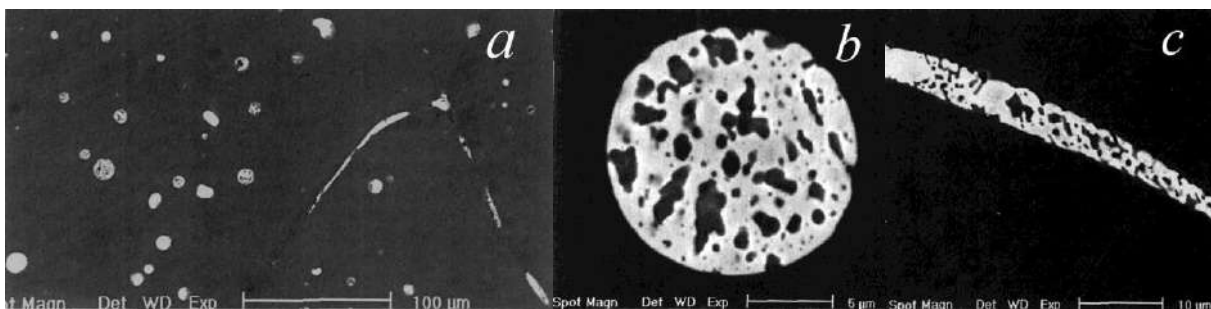


Рис. 2.21 Мікроструктура сплаву після гарячої деформації при 1100°C: *a)* загальний вигляд; *b)* виділення в тілі зерна ; *c)* виділення на границі зерна. В виділеннях видно світлі і темні області. Контраст штучно завищено.

#### 2.2.1.1.1 Мікроструктура сплаву

Після гомогенізації при 1200°C та гарячого обтиснення при 1100°C було виявлено тонкі смужки виділень на границях зерен та сферичні виділення у самих зернах (Рис. 2.21), утворені із світлої фази складом Ni-12.3Al-16.4Y ат.%, та темної складом Ni-23.8Al-15.2Y. Після гомогенізації при 1370°C

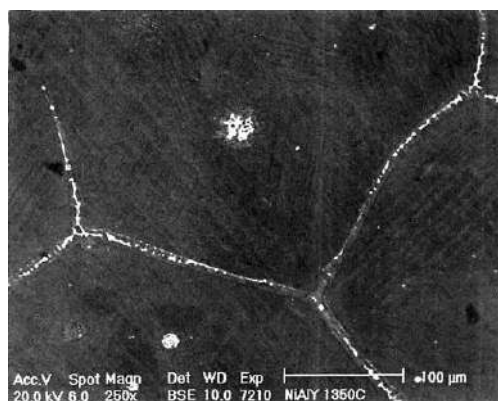


Рис. 2.22 Мікроструктура сплаву після гомогенізації при 1370°C. Окрім виділень в тілі зерна та на границях видно і смуги мартенситної фази.

світлу фазу було трактовано як  $Ni_5Y$  із розчиненим в ньому Al, а темну як  $Ni_3Al$  із вмістом Y < 0.1ат.% (Рис. 2.22). Стільки ж Y було знайдено і в матриці. Виходячи із сферичної морфології світлих виділень, форми темних виділень, наявності широкої області рідкої фази на діаграмі стану (Додаток 8), можна припустити, що формування виділень іде за участі рідкої фази.

ПЕМ дослідження, проведені на зразках після гарячого обтиснення, мартенситної фази не виявили, проте на електронограмах спостерігалися передмартенситні ефекти у вигляді бокових надструктурних рефлексів в напрямках <100> та тяжів в напрямках <110> (Рис. 2.23).

#### 2.2.1.1.2 МП та структура мартенситу в сплаві Ni-Al-Y

Температура  $M_s$ , визначена ДСК аналізом (Рис. 2.24), становила -4°C, що є нижче, ніж можна було б очікувати із співвідношення Ni/Al. Оскільки близько 0.3ат.% Y акумулюється у виділеннях, середній склад матриці має бути Ni-36.8Al-0.1Yат.%. Для бінарного сплаву складом Ni-36.8Alат.% температура МП становить 150°C [204, 24]. Причиною зменшення  $M_s$  є *a)* висока щільність дислокацій

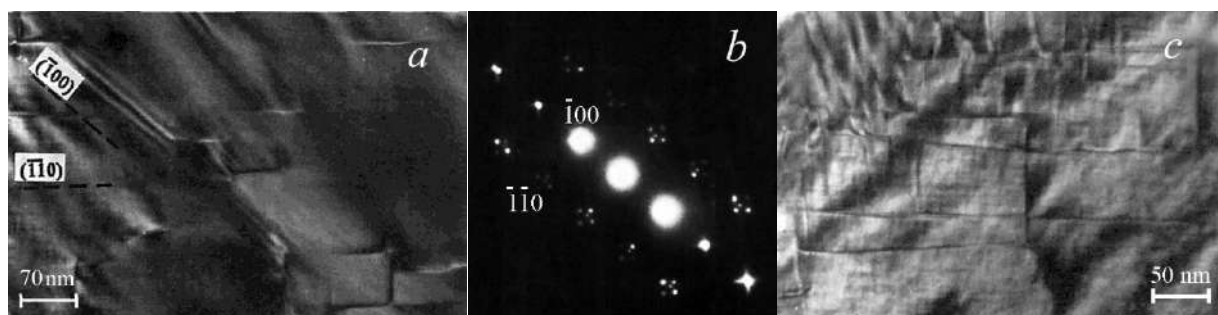


Рис. 2.23 Структура  $\beta$ -фази після пластичної деформації при  $1100^{\circ}\text{C}$ : *a*) – світлопольне зображення дислокацій в B2 структурі; *b*) – дифракція від B2 структури, знята при кімнатній температурі; чітко видно бічні рефлекси на відстані  $\sim 1/7d_{100}$  поблизу рефлексу  $\langle 110 \rangle$  та тяжі в напрямку  $\langle 110 \rangle$  поблизу рефлексу  $\langle 100 \rangle$ ; *c*) – мережа дислокацій. Ось зони  $[001]$ . Дислокації спрямовані вздовж слідів площин типу  $\{110\}$ . Цей вид дислокацій, які видно, якщо фольга орієнтована за напрямком  $[010]$  або  $[011]$ , утворює мережу дислокації (*c*). На слідах площин типу  $\{100\}$  на (*a*) можна побачити інший тип дислокацій, які з'єднують дві дислокації в  $\{110\}$  площинах, також характерних для структури ОЦК. Бокові надструктурні рефлекси в напрямках  $\langle 100 \rangle$  та тяжі в напрямках  $\langle 110 \rangle$  мають типовий передмартенситний характер і пов'язані з тонкою модуляцією контрасту мікроструктури в  $\langle 011 \rangle$  напрямках [60].

та *b*) мікроскопічна кількість Y, розчиненого в решітці. За [205] атоми Sc займають в B2 ґратниці збагаченого на нікель Ni-Al виключно місця Al. Ітрій, який належить до тієї ж групи, як і Sc, також має займати місця Al. В бінарному сплаві заміна меншими атомами Ni (1.2nm [206]) більших атомів Al (1.3nm [206]) спричиняє зменшення параметру ґратки B2 структури [207], що можна трактувати як

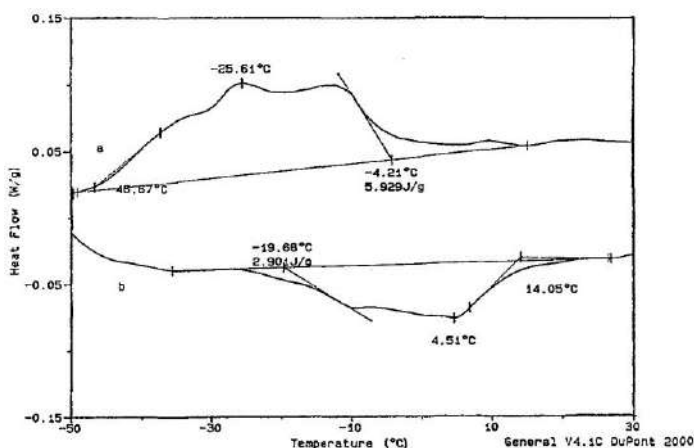


Рис. 2.24 Мартенситні перетворення в зразку після гарячої деформації; криві DSC: *a*) - охолодження, *b*) - нагрівання, швидкість 20 К/хв. Ітервал перетворення  $M_s-M_f$  у близько  $60^{\circ}$ , наявність декількох піків та широких хвостів свідчать про розшарування за складом, яке можна оцінити виходячи із значення  $dM_s/dc = 124^{\circ}\text{C/at. \%}$  (крива Смайлека [32, 28]) у 0.5ат. %.

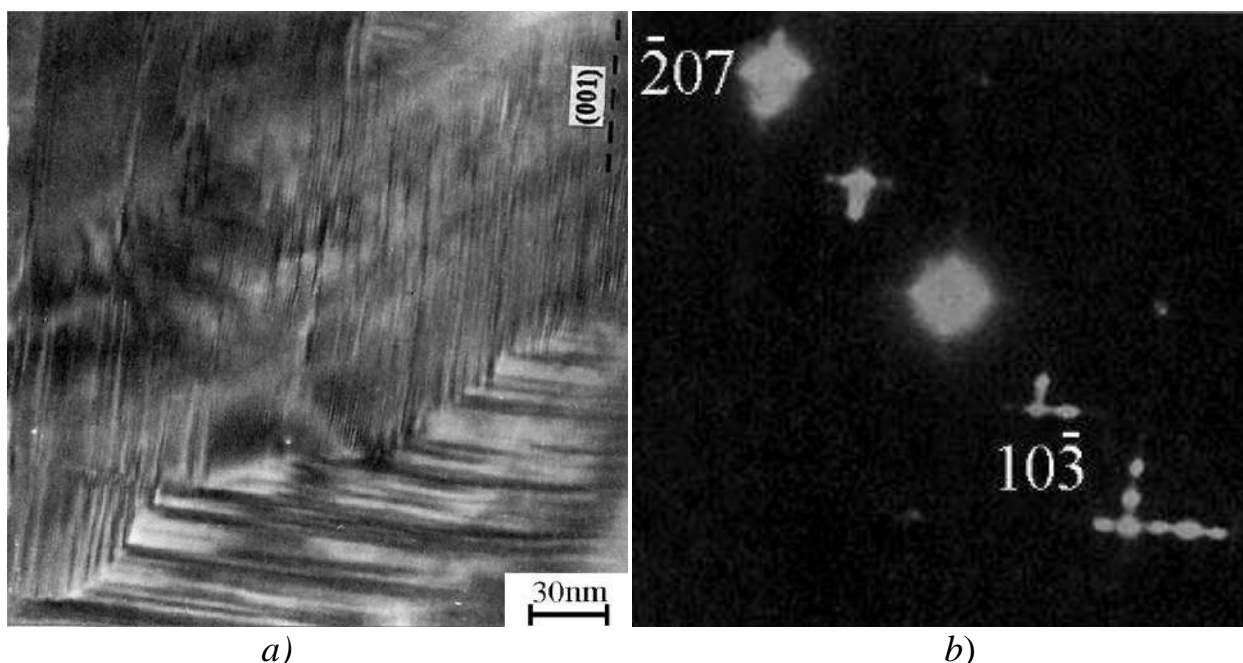


Рис. 2.25 Мікроструктура мартенситу при кімнатній температурі; *a)* – світлопольне зображення, *b)* – дифракція від 7R мартенситу. Ось зони  $[010]_{7R}$ . Пари бічних рефлексів  $\langle 110 \rangle_{\text{оцк}}$  збігаються на дифракційній картині із рефlekсами, що відносяться до  $(10L)$  ряду структури 7R, що вказує на їх зв'язок із передмартенситними структурами, притаманними сплавам із  $B2 \rightarrow 7R$  перетворенням [55]. Орієнтаційне співвідношення між 7R ґратницею та  $\beta$ - фазою: напрямки  $[001]_{7R}$  та  $[100]_{7R}$  7R структури нахилені приблизно на  $2^\circ$  до двох перпендикулярних напрямків типу  $\langle 110 \rangle_\beta$  у структурі ОЦК ( $\beta$ -фази).

збільшення зовнішнього гідростатичного тиску. Заміна значно більшими атомами Y атомів Al спричиняє протилежний ефект, зменшуючи температуру переходу  $B2 \rightarrow 3M$  ( $L1_0$ ), що має від'ємний об'ємний ефект у 0.3% [198].

Структура мартенситу в сплавi Ni-37.0at.%Al після гарячої пластичної деформації переважно 7R [208]. Об'ємний ефект  $B2 \rightarrow 7R$  близько -0.1% [209], і тому вплив легування ітрієм на температуру  $B2 \rightarrow 7R$  менший, ніж на  $B2 \rightarrow 3M$  МП. В бінарних сплавах  $B2 \rightarrow 7R$  перетворення починається при температурах менше  $0^\circ\text{C}$  [209]. В досліджених зразках зрідка спостерігався і 3M мартенсит ( $L1_0$  структура), що пов'язано із розшаруванням за складом. На Рис. 2.25 показана мікроструктура утвореного *in-situ* 7R мартенситу, де видно різні орієнтації мікродвійників, притаманних 7R мартенситу.

#### 2.2.1.2 Явища розпаду та мартенситне перетворення в Ni-Al-Ga

Для більш «делікатного» легування ізоелектронним елементом із меншою різницею в розмірах

Таблиця 2.9 Хімічний склад сплавів системи Ni-Al-Ga.

Сплав	Позначення	Ni,at.%	Al,at.%	Ga,at.%
Ni <sub>66</sub> Al <sub>33</sub> Ga <sub>1</sub>	NiAlGa1	65.5	33.5	1.0
Ni <sub>66</sub> Al <sub>30</sub> Ga <sub>4</sub>	NiAlGa4	65.3	30.5	4.2
Ni <sub>66</sub> Al <sub>24</sub> Ga <sub>10</sub>	NiAlGa10	65.3	24.5	10.2

із атомом Al було обрано Ga. Метою наших робіт [210, 42] було дослідити вплив Ga на перебіг МП та процеси розпаду в сплавах Ni-Al та порівняти результати з бінарними сплавами.

Злитки сплаву Ni-Al-Ga були отримані електронно-дуговим плавленням чистих елементів Ni, Al, Ga в атмосфері Ar. Склад подано в Таблиці 2.9. Дослідження зразків проводили в вихідному стані та після термообробок: а) відпал при 1200°C протягом 3 годин, потім гартування у воду до кімнатної температури (1200 3h RT), відпал при 1000 °C протягом 3 годин, потім гартування у воду (1000 3h QW), б) відпал при 1000°C протягом 3 годин, потім охолодження в печі протягом 32 годин (1000 3h CF). Частина зразків після обробки (б) була піддана відпалу при температурі 550°C протягом 20 хв, потім гартуванню у воду (550 20' QW) та 20-хвилинному відпалу при 280°C з наступним гартуванням у воду (280 20' QW). Сплав Ni<sub>66</sub>Al<sub>30</sub>Ga<sub>4</sub> було також піддано термообробці *in situ* при проведенні калориметричних експериментів, що полягала в витримці в калориметрі DSC 404 F3 Pegasus® при температурі 1320°C протягом 10 годин із подальшим охолодженням до кімнатної температури протягом 10 годин (1320°C 10h CC).

#### 2.2.1.2.1 Перебіг МП в сплавах Ni-Al-Ga

У литому стані за типовими перегинами на кривій залежності електроопору від температури МП було зареєстровано тільки для сплаву Ni<sub>66</sub>Al<sub>30</sub>Ga<sub>4</sub> (Рис. 2.26). Наявність МП було зафіксовано для всіх зразків, відпалених при 1000°C з подальшим гартуванням у воду (Рис. 2.26а). Із температурної залежності електроопору сплавів NiAlGa4 і NiAlGa10 встановлено, що при відносно низькій температурі (0÷300°C) відбувається МП, а при температурі 400-900°C необоротні перегини на кривих опору пов'язані з розпадом сплаву (Рис. 2.26б).

ДСК аналіз сплавів після витримки при 1000°C та загартування у воду підтвердив, що низькотемпературні особливості пов'язані з МП (Рис. 2.27) і проявляються як екзотермічний стрибок теплового потоку при охолодженні або як розлогий пік для сплаву NiAlGa4. Цим екзотермічним особливостям відповідали ендотермічні «низькотемпературні» піки при нагріві.

Явну залежність  $M_s$  від вмісту Ga маскують процеси розпаду в сплавах Ni-Al-Ga. В сплаві із 1at.%

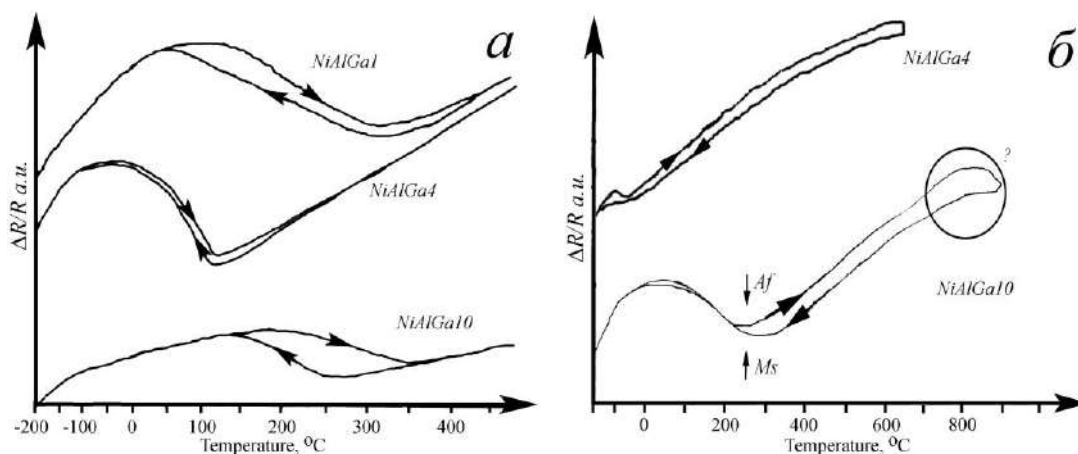


Рис. 2.26 Температурна залежність опору Ni-Al-Ga. а) – відпал при 1000°C, після чого загартування у воду; б) – NiAlGa10 відпалювався при 1200°C з подальшим гарту у воду і NiAlGa4 в литому стані.

Га перегин на кривій охолодження при 380°C (Рис. 2.26а) можна трактувати як точку старту МП  $M_{sl}$ , що розвивається в неоднорідному за складом сплаві внаслідок розпаду сплаву під час витримки при 1000°C. Із збільшенням вмісту Ga розшарування за складом зростає, і на кривих охолодження з'являється ще один екзотермічний пік між температурами 560 і 380°C (Рис. 2.27в,с), а на кривих нагріву – ендотермічний пік в межах від 430 до 680°C. Наявність екзо- піку та ендо- піків із гістерезисом у декілька десятків градусів свідчить про високотемпературне обернене МП.

Окрім ендо- піку або піків різної інтенсивності (Рис. 2.27) спостерігалися і екзо- пік(и), що перекриваються із інтервалом низькотемпературного зворотного МП (Рис. 2.27а,в,д) та/або слідує за ним (Рис. 2.27в,с,д). Екзотермічні процеси можна пов'язати із розпадом мартенситної фази за схемою  $L1_0 \rightarrow B2' + 5:3$  [156]. Тут символом 5:3 позначено орторомбічну фазу, що в бінарному сплаві має склад  $Ni_5Al_3$  (прототип  $Pt_5Ga_3$ ). При повторному нагріванні зазначені піки не спостерігаються, як і ті мартенситні піки, що перекриваються із ними, оскільки наявність стабільної фази 5:3 руйнує оберненість МП [211].

Ще одна особливість проявляється на кривих нагріву між 400°C та 450°C у вигляді піку (характерно для першого циклу) або глобального перегину (другий цикл). Така еволюція, ендотермічний характер та відсутність екзотермічного відповідника при охолодженні свідчать про незворотність перетворення, асоційованого із цією особливістю. З огляду на її температури зазначений процес можна пов'язати із розпадом B2 фази за схемою  $B2 \rightarrow B2' + Ni_2Al$  [156].

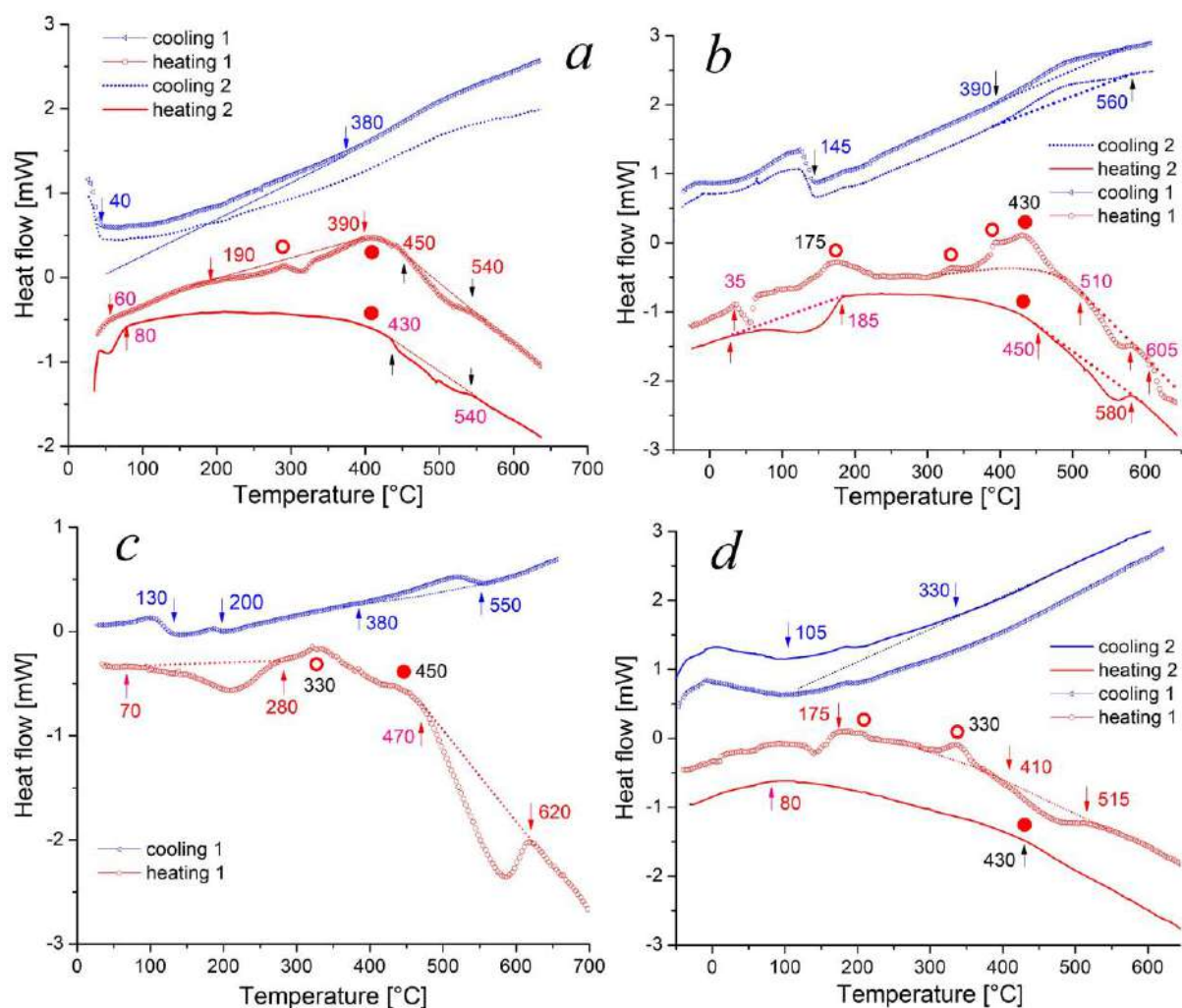


Рис. 2.27 DSC криві сплавів Ni-Al-Ga. *a)*, *б)*, *в)* – сплави NiAlGa1, NiAlGa4 та NiAlGa10, відпалені при 1000°C 3 години із загартуванням у воду; *д)* – сплав NiAlGa4, відпалений при 1000°C 3 години і охолоджений із піччю протягом 32 годин. Стрілками вказані особливі точки (перегини) на кривих, кружками – піки при нагріві, що відповідають різним типам розпаду. Швидкість нагріву та охолодження 20°C/хв.

#### 2.2.1.2.2 Фазовий склад сплавів $Ni_{66}(Al_{1-x}Ga_x)_{34}$

Результати PCA сплаву NiAlGa10, в якому наведені особливості виявлялися дуже чітко, подано в Таблиці 2.10 та проілюстровано на Рис. 2.28. Інтенсивності мартенситної фази, а також фази 5:3 значно менші, ніж  $Ni_3Al$  та B2 фаз, і ця тенденція була притаманна всім спектрам. Відмінності були встановлені для сплавів NiAlGa4 (1000°C 3h CF) та NiAlGa10 (1000°C 3h QW), де піків від очікуваної мартенситної фази не було знайдено.

#### 2.2.1.2.3 Мікроструктура сплавів $Ni_{66}(Al_{1-x}Ga_x)_{34}$

В зразках, відпалених при 1200°C, виділення можна розділити за їх морфологією на товсті

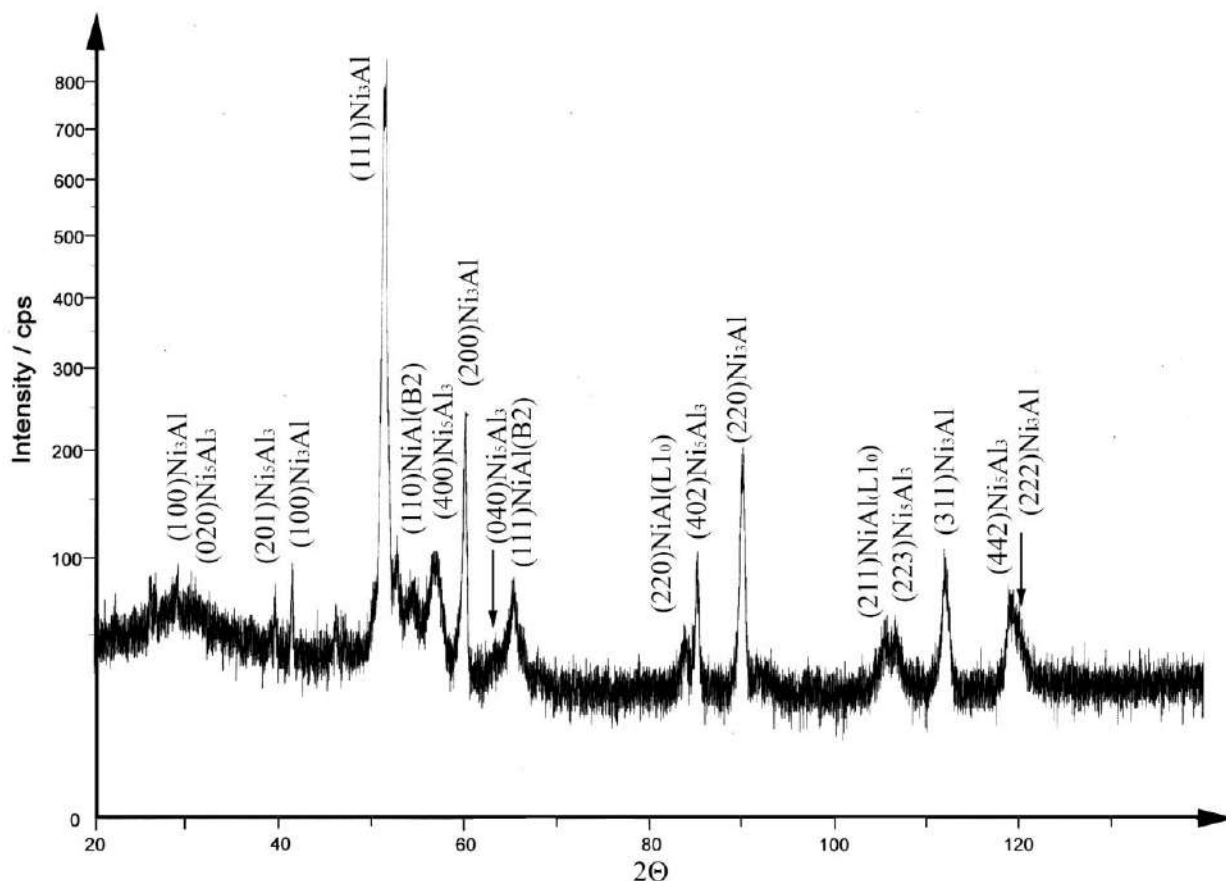


Рис. 2.28 Рентгеноструктурний спектр сплаву NiAlGa10 (1000°C 3h QW+280°C 20' QW). По осі ординат масштаб подано як корінь квадратний від інтенсивності.

пластини, розташовані вздовж границь зерен (P1), та виділення, що формуються окремо всередині зерен (Рис. 2.29а) та іноді утворюють зіркоподібні групи (P2), що декорують границі субзерен. Спостерігалися і тонкі двійникові пластини, характерні для термопружного мартенситу Ni-Al (вкладка), а також недвійниковані грубі пластини (M2) лентикулярного мартенситу із значним аспектним співвідношенням товщини до довжини кристалу. Деякі з таких кристалів демонструють

Таблиця 2.10 Фазовий склад сплавів системи  $Ni_{66}(Al_{1-x}Ga_x)_{34}$  після термообробок. Фази в таблиці представлено в порядку зменшення їх долі в сплавах, а якщо подано через +, то встановити якої із фаз більше було неможливо

Alloy/ treatment	1200°C 3h QW	1000°C 3h QW	1000°C 3h CF	1000 °C 3h QW+ 550°C 20' QW	1000 °C 3h QW+ 280°C 20' QW
NiAlGa1	N/A	B2 Ni <sub>3</sub> Al	B2+Ni <sub>3</sub> Al	N/A	N/A
NiAlGa4	N/A	Ni <sub>3</sub> Al B2+ L1 <sub>0</sub>	Ni <sub>3</sub> Al B2	N/A	N/A
NiAlGa10	L1 <sub>0</sub>	Ni <sub>3</sub> Al L1 <sub>0</sub>	Ni <sub>3</sub> Al B2	Ni <sub>3</sub> Al Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Al Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> +L1 <sub>0</sub> , B2

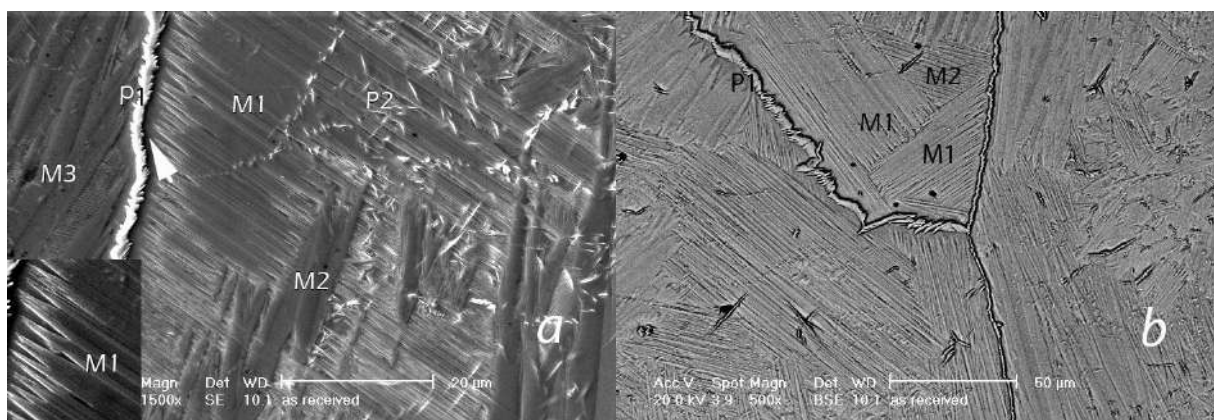


Рис. 2.29 Субструктура сплаву NiAlGa4 (1200°C QW): *а*) SEM SE зображення; *б*) SEM BSE зображення; P1 – товсті пластини, розташовані вздовж границь зерен; P2 – групи виділень всередині зерен; M1 – тонкі двійникові пластини мартенситу; M2, M3 на *а*) – товсті мартенситні пластини із «fork» морфологією; на *б*) M1 – «spear», M2 «fork» морфологія мартенситу.

морфологію типу "вилка" (M3) [212, 155]. Грубі пластини перешкоджають поширенню тонких пластин всередині зерна, що свідчить про їх першочергове виникнення. Мартенситні пластини не досягають границь зерен в той час, як вони легко проходять через виділення всередині тіла зерна. Очевидно, що області біля границь є збагаченими на Al, і Ms в них нижча за кімнатну температуру. Границі зерен та тонкопластинчаті виділення всередині зерен близькі за складом до Ni<sub>3</sub>(Al,Ga), а склад матриці близький до Ni<sub>70</sub>Al<sub>26</sub>Ga<sub>4</sub> (Таблиця 2.11).

#### 2.2.1.2.4 Вплив легування Ga на МП та процеси розпаду в сплавах Ni<sub>66</sub>(Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>34</sub>

Особливості МП і процесів розпаду ілюструються із допомогою діаграми (Рис. 2.30). Низка незворотних процесів, що відбувається під час нагріву або охолодження із утворенням фаз Ni<sub>2</sub>Al та 5:3 визначають мікроструктуру сплаву і перебіг МП. Вже після першого циклу нагрівання в калориметрі відбуваються всі незворотні процеси, що можливі при заданій швидкості нагріву. Наступне охолодження і МП відбувається тільки в тих областях сплаву, де залишилася β-фаза із виділеннями Ni<sub>2</sub>Al, і є умови для МП.

Таблиця 2.11 Результати РМА сплаву NiAlGa4 після термообробок.

Ni <sub>66</sub> Al <sub>30</sub> Ga <sub>4</sub>	Interior grain, at. %			Grain boundaries, at. %			Precipitates (plates), at. %		
Treatment	Ni	Al	Ga	Ni	Al	Ga	Ni	Al	Ga
1100°C 20' QC	65-71	25-31	4	75	21-22	3	74-72	22-24	3
1200°C 3h QW	70	26	4	75-71	22-25	3-4	79	18	3
1320°C 10h CC	69	27	4	76-79	21-18	3	75-77	22-20	3



Таблиця 2.12 Температури МП, визначені із калориметричних і резистометричних даних

	$M_{s2}, ^\circ\text{C}$	$M_{f2}, ^\circ\text{C}$	$A_{s2}, ^\circ\text{C}$	$A_{f2}, ^\circ\text{C}$	$M_{s1}, ^\circ\text{C}$	$M_{f1}, ^\circ\text{C}$	$A_{s1}, ^\circ\text{C}$	$A_{f1}, ^\circ\text{C}$	$A_{f1}-A_{f2}, ^\circ\text{C}$
Свіже отримані сплави (резистометрія)									
Ni <sub>66</sub> Al <sub>33</sub> Ga <sub>1</sub>	290	40	40	290					
Ni <sub>66</sub> Al <sub>30</sub> Ga <sub>4</sub>	80	-100	-70	-30	700	530	600	700	730
Ni <sub>66</sub> Al <sub>24</sub> Ga <sub>10</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1000 3h QW (калориметрія)									
Ni <sub>66</sub> Al <sub>33</sub> Ga <sub>1</sub>	40	—	—	60	—	—	450	540	480
Ni <sub>66</sub> Al <sub>30</sub> Ga <sub>4</sub>	145	—	35	185	560	390	510	580	395
Ni <sub>66</sub> Al <sub>24</sub> Ga <sub>10</sub>	130(200)	—	70	280	550	380	470	620	340

Розпад  $\beta$ -фази при температурі 1000°C на збіднену на Ni B2 фазу та Ni<sub>3</sub>Al зумовлює розшарування за складом. Сусідні із виділеннями Ni<sub>3</sub>Al області збіднені на Ni. В них МП відбувається при низьких температурах ( $M_{s2}$ ). Але процес розпаду не остаточний і існують області, де локальний вміст Ni близький до номінального. В них МП відбувається при більших температурах ( $M_{s1}$ ). Із Рис. 2.27с та кривої Смайлека [24] в сплавi Ni<sub>65.5</sub>Al<sub>34.5</sub> очікуємо  $A_{f1}=500^\circ\text{C}$ . Порівнявши із значеннями в Таблиці 2.12, бачимо, що Ga підвищує температури МП.

Сильне розшарування за складом, тим більше, чим більше Ga, зумовлене швидкими процесами твердіння. З іншого боку, після витримки при 1000°C різниця  $A_{f1}-A_{f2}$  суттєво зменшується із збільшенням вмісту Ga в сплавах (Таблиця 2.12), що вказує на більшу однорідність сплавів із більшим вмістом Ga після відпалу. Відтак, заміна Al на Ga пришвидшує процес розпаду B2-фази із виділеннями  $\gamma'$ -фази. Дійсно, при 1000°C коефіцієнти самодифузії Ni та Ga в B2 впорядкованій фазі NiGa на 4 і, відповідно, 3 порядки більше, ніж коефіцієнт самодифузії Ni в NiAl [213]. Крім того, основні фази, які фіксуються після 20-хвилинного відпалу при 550°C, є Ni<sub>2</sub>Al та 5:3 фаза, хоча принаймні дві години необхідно, щоб зареєструвати Ni<sub>2</sub>Al при цій температурі в бінарних сплавах Ni-Al [156], і значно більше часу для фази 5:3 [214, 156]. Зауважимо, що утворення цих фаз в сплавах із досліджуваним складом є радше процесом упорядкування, для якого дифузія на значні відстані не відіграє значної ролі. Особливості розпаду та МП внаслідок розшарування за складом підтверджуються і тим, що пластини лентикулярного мартенситу з'являються раніше, ніж утворюються впорядковані групи тонких здвійникованих кристалів (Рис. 2.29а). Товщина і закруглення пластин лентикулярного мартенситу свідчать про внесок дифузійних процесів у їх формування, що підтверджує їх високотемпературне походження.

Після повільного охолодження від 1320°C в калориметрі (Додаток 9) тонкі пластини з'являються

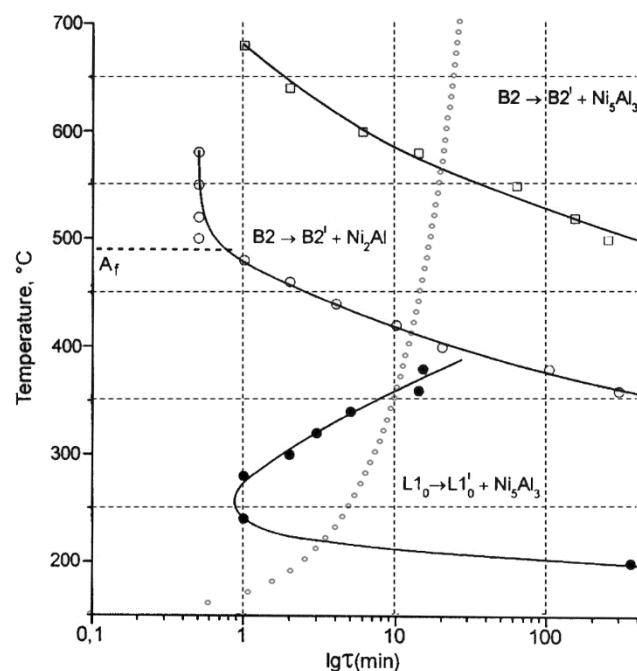


Рис. 2.30 Діаграма розпаду сплавів на основі Ni-Al зроблена за діаграмою розпаду пересиченого твердого  $\beta$ -розчину сплаву  $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$  [156]. Точковою лінією позначена траєкторія нагріву сплавів Ni-Al-Ga в калориметрі із швидкістю  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Пунктиром показано гіпотетичну температуру  $A_f$  для бінарного сплаву  $\text{Ni}_{65.5}\text{Al}_{34.5}$ , виходячи із оцінки різниці ( $M_s - A_f$ ) у  $\sim 50^\circ\text{C}$ . При нагріванні в калориметрі зі швидкістю  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$  в інтервалі температур  $\sim 220\div 360^\circ\text{C}$  в зразку починається розпад мартенситу  $L1_0 \rightarrow B2' + \text{Ni}_5(\text{Al}, \text{Ga})_3$ . Для областей сплаву із пониженим вмістом нікелю зворотне МП може припадати саме на цей інтервал і тоді два процеси (екзотермічний та ендотермічний) конкурують між собою. Надалі між  $\sim 400^\circ\text{C}$  та  $560^\circ\text{C}$  в аустеніті, що з'являється внаслідок зворотного МП, ідуть процеси розпаду за схемою  $B2 \rightarrow B2' + \text{Ni}_2(\text{Al}, \text{Ga})$ . Одночасно в областях сплаву, збагачених на нікель, іде зворотне МП і наново утворена  $\beta$ -фаза зазнає розпаду із утворенням  $\text{Ni}_2(\text{Al}, \text{Ga})$ . Оскільки  $\text{Ni}_2\text{Al}$  гальмує виділення фази 5:3 [158], наступний за діаграмою розпад  $B2 \rightarrow B2' + \text{Ni}_5(\text{Al}, \text{Ga})_3$  ускладнено. Крім того, номінальний вміст нікелю ( $\sim 65.5\text{ат.}\%$ ) в сплаві практично такий, як і в інтерметаліді  $\text{Ni}_2\text{Al}$ . Тож його утворення в реакції  $B2 \rightarrow B2' + \text{Ni}_2(\text{Al}, \text{Ga})$  еквівалентно процесу упорядкування, тобто радше має місце перехід  $B2 \rightarrow \text{Ni}_2(\text{Al}, \text{Ga})$ , що контролюється дифузією на малі відстані (у декілька міжатомних відстаней) (Рис. 2.31). Натомість фаза 5:3 розглядається як впорядкований варіант  $L1_0$  фази (Рис. 2.31). Фаза 5:3 наслідує морфологію і мікроструктуру  $L1_0$  мартенситу включно із двійниками [155, 214, 54, 158, 215]. Тому, на відміну від  $L1_0 \rightarrow B2' + \text{Ni}_5(\text{Al}, \text{Ga})_3$  упорядковування,  $B2 \rightarrow \text{Ni}_5(\text{Al}, \text{Ga})_3$  перетворення передбачає як атомне перегрупування атомів, так і деформацію типу Бейна [484, 215, 155]. Енергетичний бар'єр для цього є високий, що спричиняє уповільнену кінетику формування 5:3 із  $\beta$ -фази.

в зразку як окремі пластинки або хрести, як паралелограми чи шестипроменеві зірки, що формуються всередині зерен гомогенно. Вони не характерні для мартенситу Ni-Al: не утворюють самоакомодаційні групи і не мають "зигзагоподібну" форму (Рис. 2.29). Така морфологія у вигляді трьохпроменевих зірок спостерігалася авторами [215], а хрестів в [214] і була пов'язана із 5:3 фазою. Інший тип виділень у вигляді або пакетів кристалів лентикулярного мартенситу, або зигзагоподібних груп не мав одного центру, із якого проростають кристали. Порівняння фур'є-образів зображень з емульованими слідами пластин виділень на поверхні зразка показало, що габітуси таких виділень можуть бути трактовані як габітуси до мартенситних пластин в сплавах Ni-Al. Співвіснування двох фаз спостерігалася Кхадхікарою в бінарному сплаві Ni-Al після 12 годин відпалу при 550°C [214]. В [214] також показано, що деякі виділення 5:3 фази вбудовані в мартенситну фазу. Подібну картину спостерігаємо на Рис. Д9.1 в *Додатку 9*, де тонкі ( $<1\mu\text{m}$ ) кристали 5:3 фази пертинаються мартенситними кристалами без видимих збурень, як і у випадку із тонкими кристалами виділень  $\text{Ni}_3(\text{Al,Ga})$  фази всередині зерна на Рис. 2.29а. Виділення цієї ж фази товщиною більше, ніж декілька мікрон вздовж границь зерен (Рис. 2.29) та всередині зерна перешкоджають росту кристалів мартенситу.

Якщо  $\text{Ni}_3(\text{Al,Ga})$  має відмінний від  $\beta$ -фази склад, то 5:3 фаза і мартенсит є виключно СН. Визначальними факторами, що контролюють «прозорість» таких структурних перешкод для мартенситних кристалів є а) схожість мартенситної кристалічної структури та включення, що передбачає як ізоструктурність, так і близькість параметрів ґратниці, б) когерентність або напівкогерентність міжфазних границь між  $\beta$ -фазою та включенням, в) збіг площини зсуву мартенситної пластини із такою у включенні. Пункт а) виконується для всіх вищезазначених структурних перешкод, з огляду на ізоструктурну подібність та близькість параметра  $c/a$  (Рис. 2.31). Тонкі виділення  $\text{Ni}_3(\text{Al,Ga})$ , 5:3 фази на ранніх стадіях розпаду та мартенситні пластини задовольняють умові б). Умова когерентності передбачає існування точного ОС між мартенситним кристалом і виділенням, що є очікуваним для  $\text{Ni}_3(\text{Al,Ga})$  та 5:3 фази на ранніх стадіях розпаду і забезпечує виконання останнього пункту в). Взаємопроникнення мартенситних кристалів тісно пов'язане із взаємодією кристалів мартенситу різних варіантів орієнтації, що утворюють самоакомодаційні групи [208]. До вже зазначених прикладів, коли мартенситні пластини перешкоджають розповсюдженню інших, можна навести приклади, приведені в роботі Чакраворті та Веймана [212] і названі "overlap" морфологією.

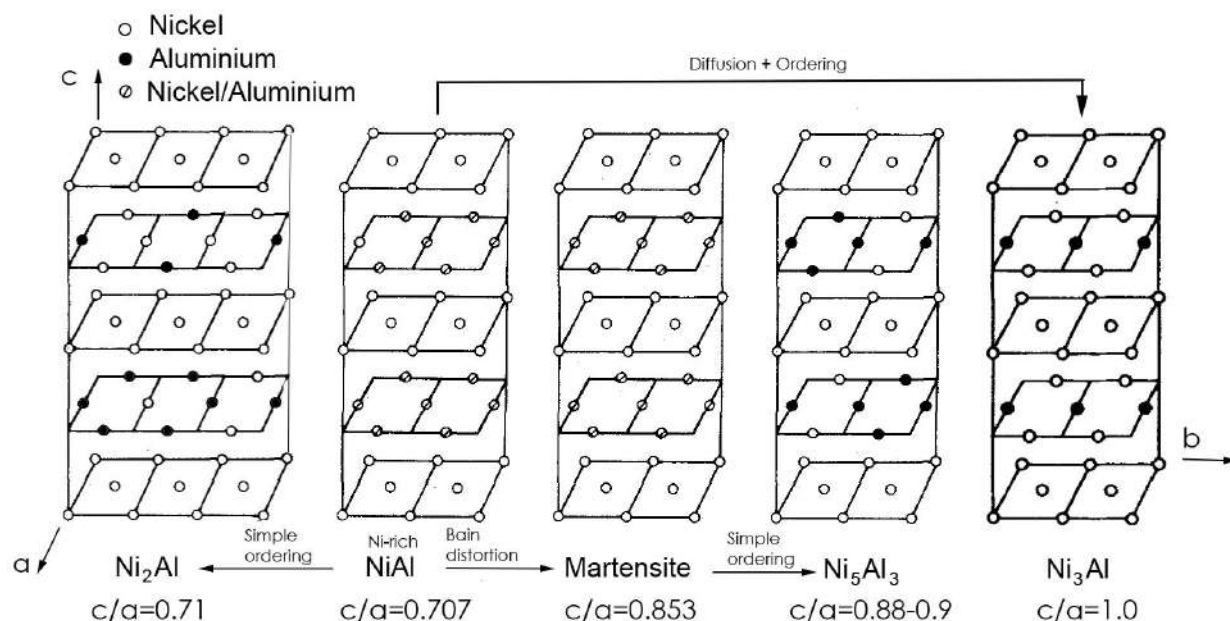


Рис. 2.31 Атомний порядок в нестехіометричній  $\beta$ -фазі, 3R мартенситі,  $Ni_5Al_3$ ,  $Ni_2Al$  та  $Ni_3Al$  в тетрагональній орієнтації.  $\beta$  і 3R структури однакові, окрім співвідношення  $c/a$ . Адаптація за [45, 43, 62].

### 2.2.1.3 Особливості МП при високих температурах. Сплав Ni-Al-Pt

Додавання більшого атому (Y або Re) пригнічує процеси розпаду і зменшує температуру МП. Заміна Al на Ga спричиняє пришвидшення розпадних процесів за рахунок більшого коефіцієнту дифузії Ga. Важливо було перевірити можливість заміни Ni на більший ізоелектронний атом і знайти легуючий компонент такий, щоб збільшував температуру МП і водночас пригнічував розпадні процеси. В [216] було встановлено, що додавання Pt розширює діапазон температур перетворення  $\beta$ -фази в  $L1_0$  мартенсит при охолодженні. Було заявлено про ізотермічний характер МП в Pt-модифікованих Ni-Al сплавах. Підтвердження наявності 5:3 фази в  $(Ni,Pt)Al$  та його вплив на МП не було надано. З огляду на це, Pt було вибрано для перевірки ізоелектронної заміни атомів Ni (див. [217]). Сплави на основі Ni-Al з номінальним вмістом Pt у 5, 10, 15 і 20 ат.% були приготовлені шляхом електронно-променевого переплавлення.

#### 2.2.1.3.1 Хімічний та фазовий склад сплавів Ni-Al-Pt

Результати вимірювань складу наведені в Таблиці 2.13. Локальний аналіз робився на травлених *in situ* іонами  $Ag^+$  зразках і міг спотворюватися ХН та СН. Інтегральні методи XRF та ICP-OES не так до них чутливі. Нижче будемо посилалися на номінальні склади сплавів.

В усіх сплавах домінуючою структурою була мартенситна фаза ( $L1_0$ ) (Рис. 2.32). Параметри

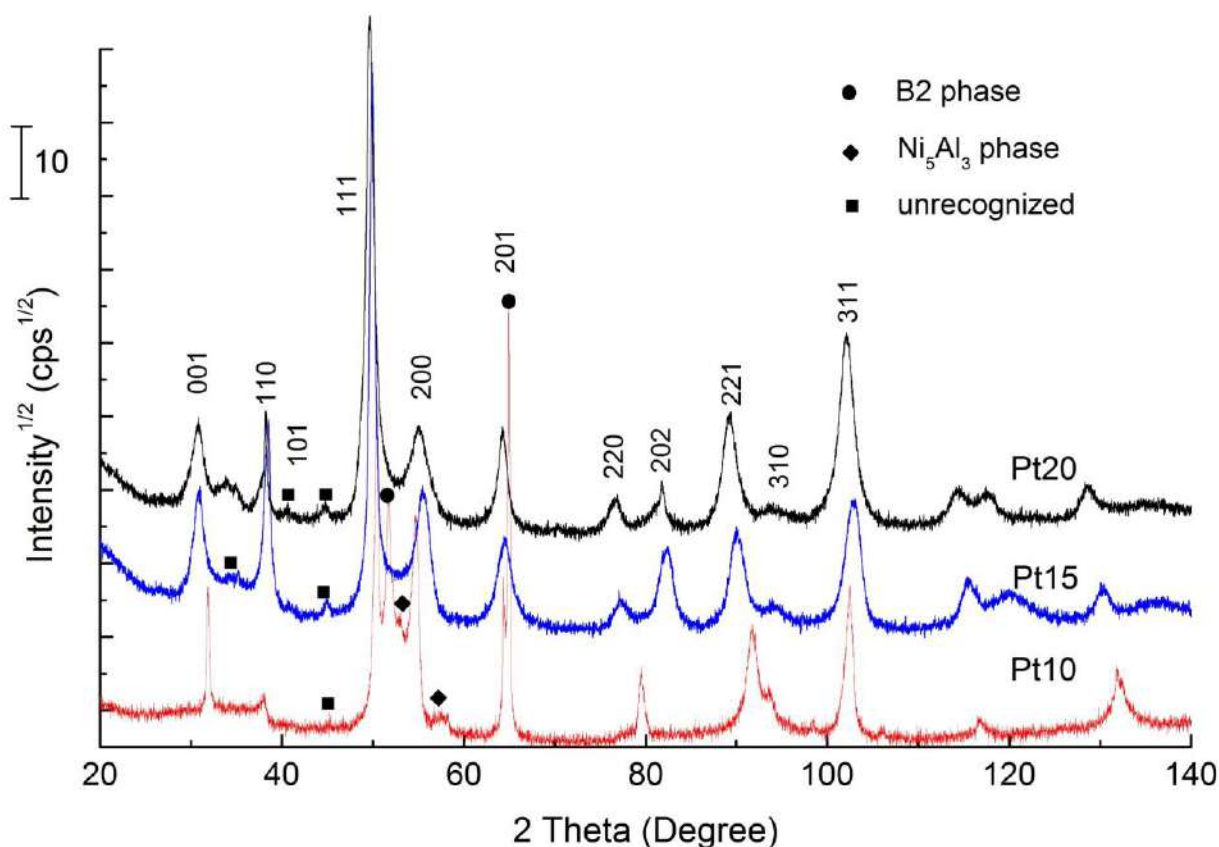


Рис. 2.32 Рентгеноструктурний спектр сплавів Ni-Al-Pt. Індексовані піки належать до мартенситної фази  $L1_0$ .

гратки, а також відношення  $c/a$  істотно відрізняються (Таблиця 2.14). В сплаві Pt5 методами ДСК МП не спостерігалось і тому його структура не досліджувалась. В сплаві Pt15 декілька піків трактувались як належні до 5:3 фази.

#### 2.2.1.3.2 ФП в сплавах Ni-Al-Pt в процесі термоцикування

HTDSC дослідження гомогенізованих зразків виявили ендо- та екзо-термічні піки, пов'язані із оборненням МП, що мають складну структуру (Рис. 2.33). Це дозволяє припустити наявність хімічних неоднорідностей у зразках.

В сплаві Pt10 окрім дуже гострого піку при температурі  $100^{\circ}\text{C}$ , пов'язаного з зворотнім МП, під час нагрівання спостерігали три екзо- піки (Рис. 2.33a). Пік, позначений на Рис. 2.33a та в Таблиці 2.15 як  $T_{p1}$ , може відповідати розпаду  $L1_0 \rightarrow B2' + 5:3$ ,  $T_{p2} - B2 \rightarrow B2' + Ni_2Al$  і  $T_{p3} - B2 \rightarrow B2' + 5:3$  [156] (Рис. 2.30). Екзотермічні відхилення при охолодженні на першому циклі спостерігаються вже при  $\sim 400^{\circ}\text{C}$ , що свідчить про залишкове розшарування за складом після гомогенізації. Тому особливості  $T_{p1}$  та  $T_{p2}$  на Рис. 2.33 можуть бути трактовані і як екзо- пік  $T_{p1}$  (розпад), за яким з'являється ендо- пік при  $\sim 500^{\circ}\text{C}$

Таблиця 2.13 Номінальні та виміряні різними методами склади сплавів Ni-Al-Pt

	Ni, at. %				Al, at. %				Pt, at. %			
	Nominal	XRF	ICP	EDX	Nominal	XRF	ICP	EDX	Nominal	XRF	ICP	EDX
Pt5	<b>53.5</b>	51.3	-	-	<b>41.5</b>	43.7	-	-	<b>5.0</b>	5.0	-	-
Pt10	<b>51.0</b>	48.8	-	52.7	<b>39.0</b>	41.3	-	37.1	<b>10.0</b>	10.0	-	10.2
Pt15	<b>46.2</b>	45.9	45.6	48.2	<b>38.9</b>	39.2	40.1	36.4	<b>14.9</b>	14.9	14.3	15.4
Pt20	<b>41.1</b>	39.3	40.5	44.9	<b>38.9</b>	41.9	41.3	36.9	<b>20.1</b>	18.8	18.3	18.3

Таблиця 2.14 Параметри ґратниці сплавів Ni-Al-Pt. Параметри бінарного сплаву цитуються за [45]. Різниця в питомих об'ємах елементарних комірок  $\Delta V/V_{B2}$  та  $\Delta V/V_{L10}$  для 5:3 фаз в сплавах із Pt віднесена до об'єму 5:3 фази бінарного сплаву

	B2	L1 <sub>0</sub>				Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>					
	a, Å	a, Å	c, Å	c/a	$\Delta V/V_{B2}$	a, Å	b, Å	c, Å	b/2c	$\Delta V/V_{B2}$	$\Delta V/V_{L10}$
Ni-37Al	2.870	3.8300	3.2050	0.8368	0.994	7.526	6.609	3.764	0.8979	0.990	0.996
Pt10	2.900	3.8976	3.2541	0.8375	0.997	?	?	?	?	0.960	0.944
Pt15	2.920	3.8505	3.3733	0.8761	0.996	?	?	?	?	0.940	0.936
Pt20	2.940	3.8704	3.3733	0.8716	0.994					0.921	0.926

(зворотнє МП), що закінчується при  $T_{p2}$ . На другому циклі екзо-піку прямого МП не спостерігається. Отже, виконання двох DSC циклів нагрівання/охолодження стабілізує B2' фазу за рахунок розпаду з випадінням 5:3 фази.

Інтервал МП, форма екзо- та ендо- піків, теплові ефекти стійкі до термоцикування в сплавах Pt15 та Pt20 (Рис. 2.33в,с та Таблиця 2.15).  $M_s-M_f$  становить  $\sim 260^\circ\text{C}$  та  $\sim 300^\circ\text{C}$  в Pt15 та Pt20, що відповідає різниці в розшаруванні за складом по Ni в  $\sim 2\div 3$  ат.%, якщо користуватися температурною залежністю МП для бінарного сплаву.

При збільшенні вмісту Pt від 10 до 15 ат.% спостерігається зростання більш, ніж на порядок теплот ФП та ентропії МП (величини  $\delta Q/T$ ) від  $\sim 0.1$  Дж/моль/град для Pt10 до  $\sim 1.2\div 1.3$  Дж/моль/град для сплавів Pt15 та Pt20. Зростає і температурний гістерезис ФП від  $\sim 20^\circ\text{C}$  для Pt10 до  $170^\circ\text{C}$  та  $150^\circ\text{C}$  для Pt15 та Pt20, відповідно. Стрибок ентропії при прямому ФП є менше на  $\sim 25\div 30\%$ , ніж при зворотному. Ці факти однозначно вказують на існування незворотної компоненти при ФП.

Аналіз потоку ентропії робить наочним вплив легування Pt на ендо- піки при нагріванні. В сплаві Pt10 піки є явними. В сплаві Pt15 вони проявляються як розлогі малоінтенсивні піки лише при першому нагріванні і є нехтовно слабкими в сплаві Pt20 (Рис. 2.33а,в). Тож додавання Pt придушує процеси розпаду, асоційовані із ендо- піком при нагріві в околі  $\sim 400^\circ\text{C}$  ( $L1_0 \rightarrow B2$  ' + 5:3) та піком при  $\sim 650^\circ\text{C}$  ( $B2 \rightarrow B2$  ' + 5:3 або  $B2 \rightarrow B2'$  + Ni<sub>2</sub>Al).

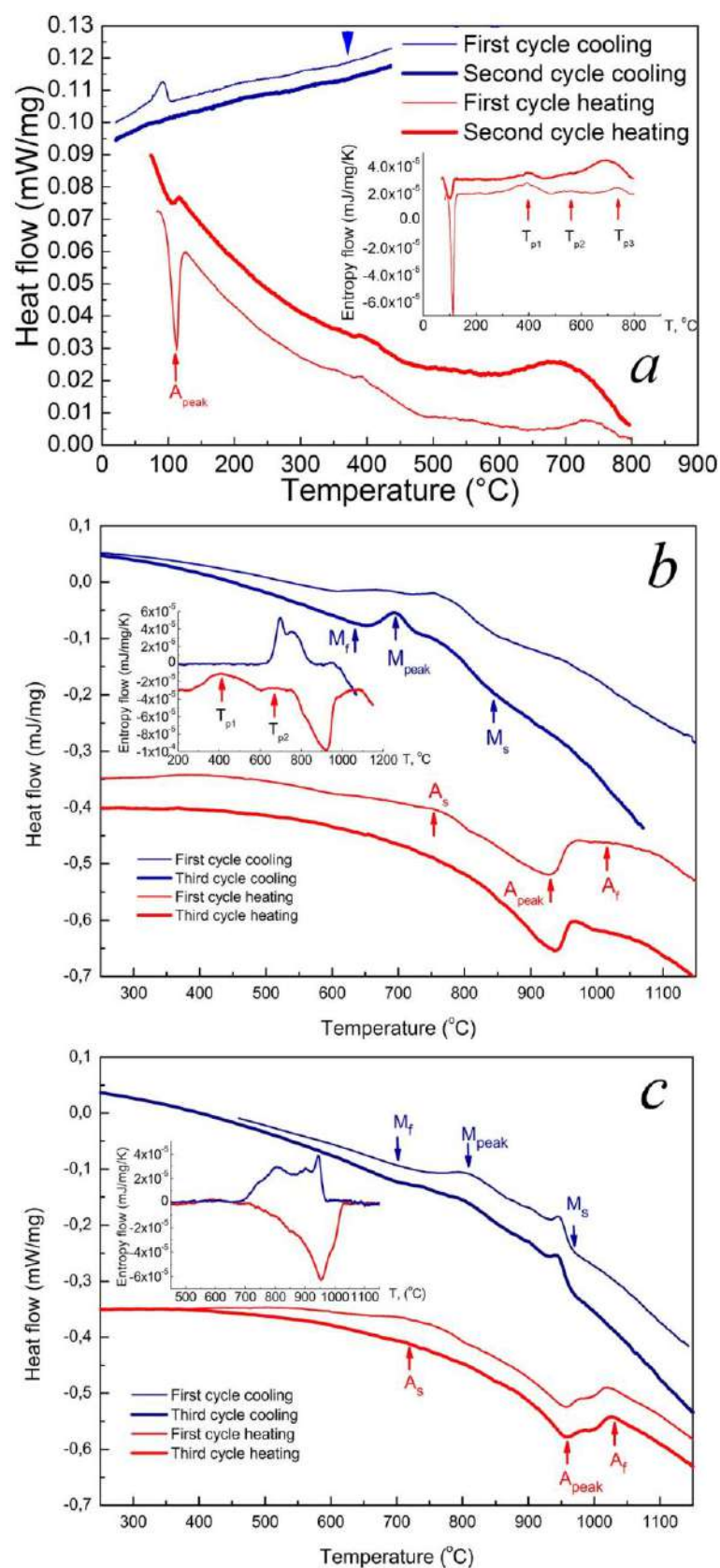


Рис. 2.33 Термічний аналіз фазових перетворень сплавів Pt10 (a), Pt15 (b) та Pt20 (c). Потік ентропії протягом першого циклу показано на вставках. На a) великою стрілкою показано екзотермічні відхилення, що можуть бути асоційовані із початком МП. Швидкість нагрівання/охолодження  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ .



Таблиця 2.15 Значення характеристичних температур та теплот переходів сплавів Ni-Al-Pt. Позначення наведені на Рис. 2.33

Alloy	Pt10		Pt15			Pt20		
# cycle	I	II	I	II	III	I	II	III
A <sub>s</sub>	90	77	754	730	666	712	663	712
A <sub>f</sub> °C	127	118	1037	1057	1062	1046	1030	1034
A <sub>peak</sub>	113	100	<b>921</b>	<b>930</b>	<b>935</b>	<b>955</b>	<b>952</b>	<b>955</b>
ΔH J/mol	-109.7	-23.6	-1967	-1583	-2195	-2124	-1881	-2071
<sub>L10→β</sub>								
ΔS <sub>L10→β</sub> J/mol/K	<b>0.21</b>	<b>0.06</b>	1.69	1.34	1.88	1.62	1.70	1.74
M <sub>s</sub>	106	-	869	873	861	972	978	974
M <sub>f</sub> °C	39	-	592	568	600	654	675	680
M <sub>peak</sub>	90	-	<b>756</b>	<b>754</b>	<b>757</b>	<b>814</b>	<b>803</b>	<b>804</b>
ΔH <sub>β → L10</sub> J/mol	31.5	-	1244	1166	1127	1476	1509	1513
ΔS <sub>β → L10</sub> J/mol/K	0.09	-	1.29	1.18	1.13	1.32	1.34	1.27
Tr <sub>1</sub> °C	393	394	412	-	-	-	-	-
ΔQ <sub>1</sub> J/mol	95.5	36.7	1023	-	-	-	-	-
Tr <sub>2</sub> °C	558	-	661	-	-	639	-	-
ΔQ <sub>2</sub> J/mol	27.0	-	69.0	-	-	?	-	-
Tr <sub>3</sub> °C	730	692	-	-	-	-	-	-
ΔQ <sub>3</sub> J/mol	55.8	?	-	-	-	-	-	-

#### 2.2.1.3.2.1 Мікроструктура сплавів Ni-Al-Pt

В гомогенізованому сплаві Pt10 на BSE зображеннях була виявлена смугаста мартенситноподібна структура (Рис. 2.34а), яка повністю займає всю область зерна, що притаманно 3R(L1<sub>0</sub>) мартенситу. Не виключено, що виділення 5:3 фази успадковують мартенситну структуру і проявляються як переривчасті включення всередині смуг (Рис. 2.34в).

Після двох сканувань ДСК в діапазоні 20÷800°C в зернах спостерігаються гольчасті, іноді зіркоподібні виділення (Рис. 2.34с,д). Границі зерен також декоровані виділеннями. Вміст Ni і Pt в виділеннях був завищений відносно матриці (Таблиця 2.16). Отже, має місце збіднення виділень на Al

Таблиця 2.16 Результати EDX m/a. Вміст елементів в ат.% в виділеннях (границях) та мартенситних пластинах в сплавах Pt10 та Pt15. Біля елементу вказано випромінювання, за яким визначався вміст елементу.

	Pt10			Pt15		
	Al K	Ni K	Pt L	Al K	Ni K	Pt L
<b>Виділення та пластини</b>	35.16	53.97	10.87	35.91	49.88	14.21
Стандартне відхилення σ	0.47	0.75	0.34	0.41	0.40	0.16
Різниця із вмістом матриці	-6.2%	3.0%	7.4%	-1.7%	0.7%	1.9%
<b>Матриця</b>	37.48	52.40	10.12	36.51	49.55	13.95
Стандартне відхилення σ	0.13	0.17	0.03	0.44	0.30	0.25



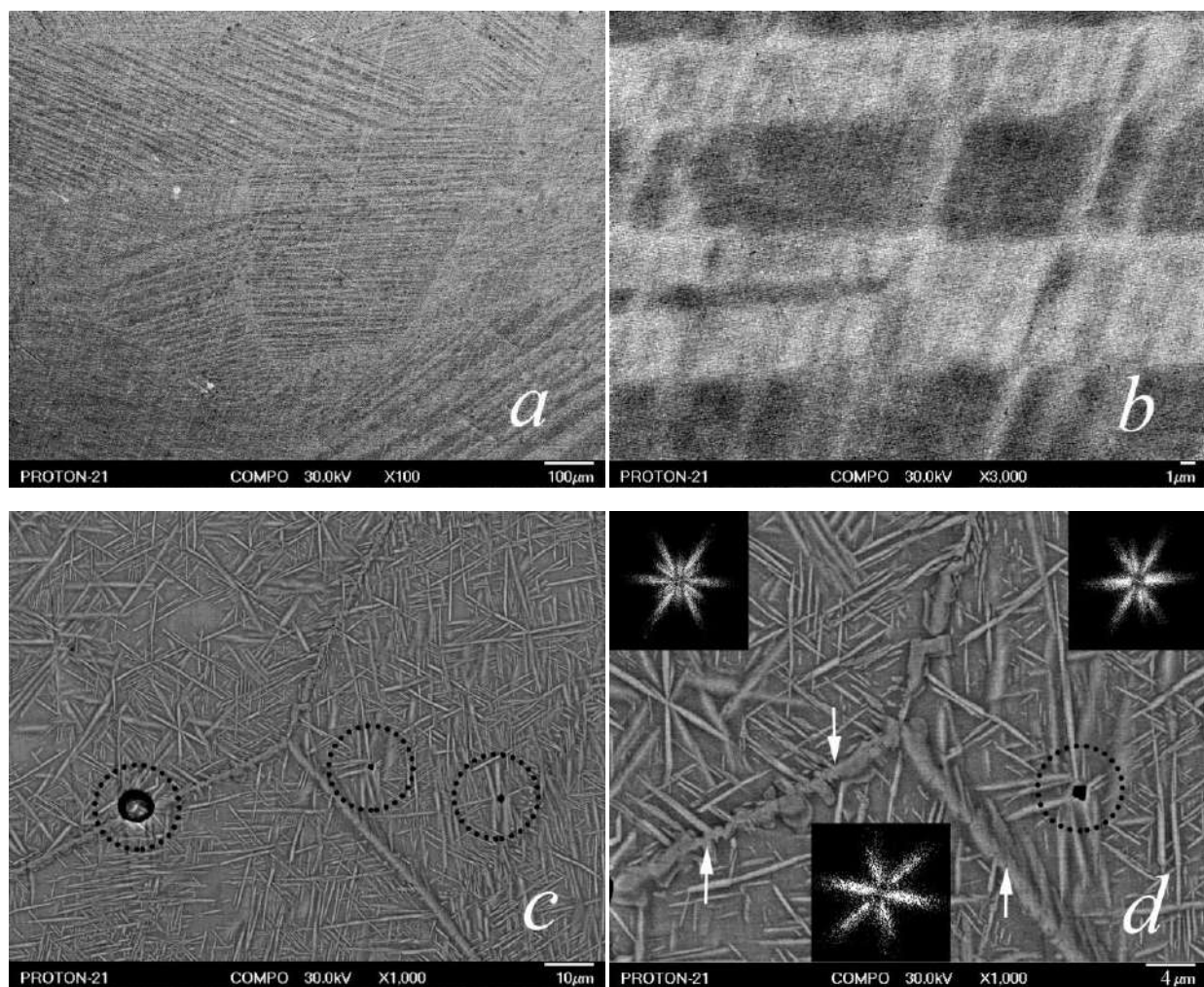


Рис. 2.34 BSE зображення сплаву Pt10 після гомогенізації (*a,b*) та двох циклів нагріву охолодження (*c,d*). Контраст на (*a,b*) штучно завищений. Фур'є образи від кожного із зерен на (*c*) винесено для зручності на збільшене зображення стику зерна на (*d*). Пунктирним колом виділені пори, від яких ростуть виділення. Білими стрілками на (*d*) показано голчасті виділення, що ростуть від виділень на границі. Верхня границя вкрита глобулярними виділеннями.

і збагачення на Ni та Pt із співвідношенням  $(\text{Ni} + \text{Pt}):\text{Al}$ , близьким до 5:3.

Гольчасті, зіркоподібні виділення, характерні для 5:3 фази в сплавах Ni-Al-Ga [42, 210], в сплаві Pt10 мали схожу морфологію. Однозначно розпізнати групи, які можна було б трактувати як мартенситні кристали або як 5:3 фазу не вдалося. Кожному із променів на Фур'є зображеннях (Рис. 2.34*d*) співставляються окремі спорадично розкидані голки на зображенні (Рис. 2.34*c*). З урахуванням даних ВТ ДСК можна стверджувати, що після двох циклів термоцикування В2 фаза розпадається із утворенням 5:3 фази, не залишаючи місця для МП в сплаві Pt10.

В гомогенізованих, загартованих сплавах Pt15 та Pt20 зображення мартенситних пластин було

виявлено як на BSE, так і SE зображеннях лише після травлення іонами Ar+ *in situ* (Рис. 2.35). Ширина мартенситних пластин ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) в сплавах Pt15 та Pt20 набагато менше в порівнянні з сплавом Pt10 і характерна для сплавів на основі Ni-Al із 7R мартенситом (Рис. 2.35e,f).

В сплаві Pt15 Рис. 2.35a,b,c,d після трьох DSC сканувань від кімнатної температури до  $1200^\circ\text{C}$  із швидкістю  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$ . більшість «виділень» виглядають або як мартенситні пластини, або як такі, що наслідують морфологію  $L1_0$  фази, крім тих, що знаходяться поблизу границь зерен (Рис. 2.35c). На Рис. 2.35d виділено основні такі морфології (A,B,C,D). EDX m/a показав, що вміст Al на границях, в виділеннях та матриці  $\sim 35\text{ат.}\%$ . Всі відмінності в складах були в межах похибки (Таблиця 2.16) і стверджувати напевно, що мав місце перерозподіл, неможливо. Збіднення на Ni (або Pt) матриці поблизу границь, спричинене утворенням  $L1_2$  на границі [42, 210], не виявлено. Отже, морфологія, що спостерігалася, є проміжною між мартенситною, якій притаманно утворення самоакомодаційних груп (Рис. 2.35e,f), та морфологією 5:3 фази, що складається із спорадично розкиданих окремих кристалів (Рис. 2.35c,d). Оскільки DSC вимірювання явно підтверджують оберненість перетворення в сплавах Pt15 та Pt20, спостережені кристали радше є мартенситом, можливо, із певним перерозподілом компонент сплаву між ними і матрицею.

### 2.2.1.3.3 Вплив легування Pt на перебіг МП та інші ФП в сплавах Ni-Al-Pt

Залежність  $M_s$  від вмісту Pt є нелінійною і обумовлена процесами утворення 5:3 фази (Додаток 10). Тому температури МП мають залежати від швидкості нагрівання/охолодження, що визначається енергією активації розпаду  $E_a$ . Для її визначення в ДСК аналізі було використано метод Кіссінджера [218], описаному детально в Додатку 10. В Таблиці 2.17 подано значення енергії активації процесу, асоційованого із МП в сплаві Pt15 та для сплавів Ni-37Al-10Pt, Ni-37Al-30Pt, досліджених в роботі

Таблиця 2.17 Температури піків  $M_p(+)$  та  $M_p(-)$  в сплавах Pt10 та Ni-37Al-10Pt, Ni-37Al-30Pt, досліджених в нашій роботі [216]

Rate ( $r$ ) [ $^\circ\text{C}/\text{min}$ ]	Ni- <b>39</b> Al-15Pt		Ni- <b>37</b> Al-10Pt	Ni- <b>37</b> Al-30Pt
	$M_p(+)$	$M_p(-)$	$M_{peak}$	
			[ $^\circ\text{C}$ ]	
40	572	604	556	1094
30			570	1098
20	663	690	593	1100
10	767	867	661	1108
5			741	
$E_a$ [kJ/mol]	67	60	92	1610

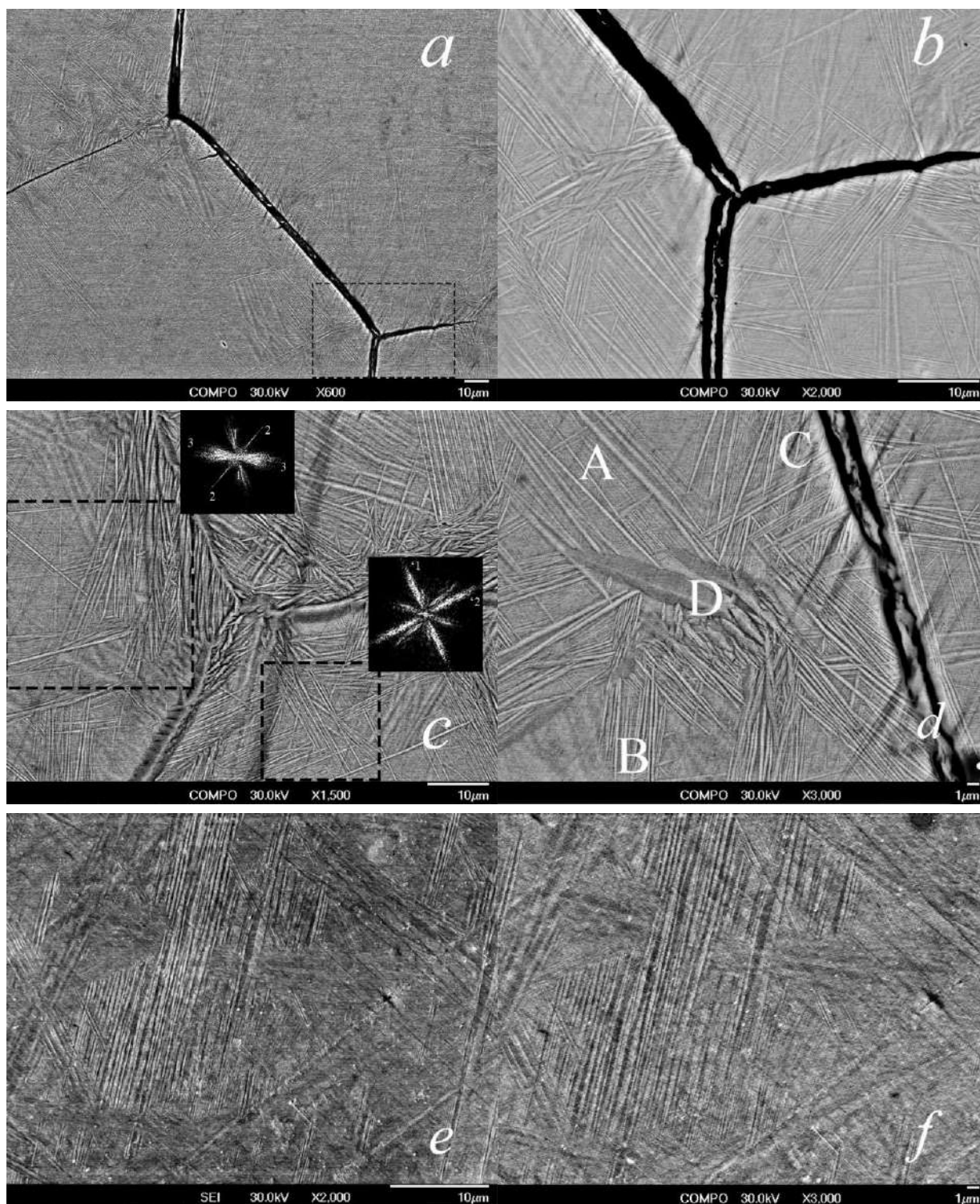


Рис. 2.35 Мікроструктура сплаву Pt15 після трьох циклів нагріву охолодження (*a, b, c, d*) та Pt20 (*e, f*) після гомогенізації. На COMPO (BSE зображення) контраст штучно завищений. На (*a*) показано тріщини вздовж границь зерен. На (*b*) збільшена область, позначена на (*a*) пунктиром. Фур'є образи на (*c*) взято від дотичних областей, виділених пунктиром. На (*d*) показано різні типи мартенситної морфології: А – паралельно упаковані пластини; В – голчасті пластини, що формують зигзагоподібні групи. С позначає області, де дві групи тонких пластин перетинаються. D – товсті пластини, що за морфологією нагадують 5:3 фазу.

[216]. Енергія активації в сплаві Pt15 лежить в діапазоні 60-67кДж/моль, що є одного порядку із значенням, визначеним Сорделетом [216] для сплаву Ni-37Al-10Pt. В цій же роботі встановлено, що в сплаві Ni-37Al-30Pt положення екзотермічних піків, асоційованих із прямим МП, практично не міняється.

Автори роботи [216] пояснили залежність температур екзо- піку в DSC експериментах від швидкості нагріву/охолодження ізотермічним МП. Поза увагою авторів залишилось те, що температури зворотного МП в сплаві Ni-37Al-10Pt та температури прямого і зворотного МП в сплавах Ni-37Al-5Pt та Ni-37Al-30Pt практично не залежали від швидкості зміни температури. Гіпотеза ізотермічності протирічить цим фактам, як і не пояснює різницю ентропій МП в сплавах із малим і великим вмістом Pt.

Наступне пояснення є більш прийнятним. Часозалежна кінетика прямого МП спостерігалася в сплавах, де інтервал МП припадав на температури інтенсивного розпаду  $\beta$ -фази  $B2 \rightarrow B2' + 5:3$  із утворенням 5:3 фази. В сплаві із меншою температурою МП розпад за схемою  $L1_0 \rightarrow B2' + 5:3$  при нагріві із подальшим розпадом  $B2 \rightarrow B2' + 5:3$  при охолодженні придушує МП після декількох циклів нагріву/охолодження. В сплавах із температурою прямого МП більше, ніж температурний інтервал активного перебігу розпадних процесів, а саме Pt20 та Ni-37Al-30Pt (Таблиця 2.15), МП і процеси розпаду не конкурують один з одним. 5:3 фаза, що може утворитися після завершення прямого МП на етапі охолодження, розчиняється на етапі нагріву ще до початку зворотного МП. По-друге, розшарування за складом в сплаві Pt15, невираженість такого розшарування в сплаві Pt20 (Таблиця 2.16), якісно різна морфологія виділень (пластин) в цих сплавах вказують на те, що причиною часозалежної кінетики МП в сплавах Ni-Al-Pt є одночасність МП і процесу розпаду  $\beta$ -фази із утворенням 5:3 фази. Локальний перерозподіл хімічних елементів в процесі розпаду є термоактивованим. Локальні ХН і СН як розширюють інтервал МП, так і створюють нові локації для зародження мартенситу. Таким чином, кінетика розпаду опосередковано впливає на перебіг МП, створюючи ілюзію ізотермічного МП.

З одного боку, легування великими атомами Pt зменшує термодинамічний стимул до утворення 5:3 фази, оскільки еквівалентно збільшенню гідростатичного тиску. З другого боку, має місце інтенсифікація процесів розпаду, оскільки таке легування стимулює основні механізми дифузії як Ni, так і Al, зокрема найсуттєвіший Ni-ASB [219]. Інтенсифікація процесів дифузії за Ni-ASB механізмом в сплавах Ni-Al-Pt зумовлена а) розміром атому Pt (0.139 нм) та б) його електронегативністю (2.28 за

Паулінгом). Атоми Pt із 85% імовірністю займають в B2 гратниці місця атомів Ni розміром 0.124 нм. Атом Pt більш електронегативний за атом Ni (1.91 за Паулінгом), легше захоплює електрон від навколишніх атомів Al та Ni, утворюючи по суті аніон  $Pt^-$ , тим самим створюючи більш сильну відштовхувальну Pt-Ni взаємодію, ніж взаємодія Ni-Ni [219]. Напруження, які при цьому створюються, сприяють утворенню вакансій, які стимулюють дифузні процеси, але водночас зменшують ці напруження [220].

Наведені фактори сприяють і збільшенню температур МП в сплавах Ni-Al-Pt. Ключовим тут є різке збільшення відношення  $c/a$  мартенситу. Дійсно, збільшення вмісту Ni в бінарних сплавах супроводжується зростанням цього співвідношення [157] і збільшенням температури МП, яке свідчить про дестабілізацію  $\beta$ -фази. Особливо наочним цей ефект стає саме в сплавах Ni-Al-Pt. Як видно із Рис. 2.31, в B2 та  $L1_0$  гратницях збіднених на алюміній Ni-Al сплавів площини (001), повністю заповнені нікелем, чергуються із (001) площинами, заповненими Al і частково нікелем. Оскільки 85% атомів Pt займають підгратницю Ni [221, 222], в сплавах Ni-Al-Pt в непарних площинах (001) містяться тільки Ni і Pt, а в парних тільки Al, Ni і незначна кількість Pt. Тоді сплав із складом Ni-40Al-20Pt можна подати як сендвіч із атомно тонких шарів складом Ni-37Pt та Al-17Ni-3Pt. Внаслідок помітної різниці в електронегативності між атомами Pt і Al (1.61 за Паулінгом), взаємодія  $Pt^- - Al^+$  носить радше характер притягіння, ніж відштовхування, що діє в парі Ni-Pt. Ці обставини дестабілізують кубічну B2 гратницю із однаковими за довжиною зв'язками між найближчими сусідами в площині (001) та перпендикулярно до неї. Тому тетрагональна  $L1_0$  гратниця із меншою довжиною зв'язків в перпендикулярному до площини (001) напрямку (ось  $c$ ) є більш стабільною. Зрештою при дуже значному вмісті Pt  $L1_0$  структура стає термодинамічно стабільною вже при 1150°C і реалізується як  $\alpha$ -фаза NiPt(Al) (Додаток 9) із широкою областю гомогенності поблизу стехіометричного складу NiPt<sub>2</sub>Al [223].

## Узагальнення та висновки до Розділу 2

Виділення фаз, що не зазнають МП, із розмірами не більше товщини мартенситного кристалу, можуть бути «прозорими» для їх поширення. Факторами «прозорості» структурних перешкод є, в першу чергу, схожість кристалічної структури перешкоди із мартенситною (Fe-Mn-(Si,Ge,Sn), Ni-Al-X (X=Ga,Pt)) або аустенітною (Hf-Pd), що передбачає як ізоструктурність, так і близькість параметрів гратниці. Когерентність або напівкогерентність міжфазних границь між аустенітною фазою та виділеннями, збіг площини зсуву мартенситу із такою у включенні також є сприятливими факторами.

Натомість неізоstrukturні евтектичні виділення обмежують ріст колоній мартенситу ( $\alpha$ -Re в Ni-Al-Re). «Прозорість» має місця як у випадку із реконструктивними переходами в сплавах Hf-Pd (B2 $\rightarrow$ B33) та Fe-Mn-(Si,Ge,Sn) ( $\gamma\rightarrow\epsilon$ ), так і у випадку оберненого на атомному рівні переходу B2 $\rightarrow$ L1<sub>0</sub> в сплавах Ni-Al-X (X=Ga,Pt).

При легуванні ізоелектронними елементами з метою впливу на МП та супутні ФП слід брати до уваги наступне. Значна різниця між розмірами атомів сплаву і легуючих компонент та помітний їх вміст сприяють акумуляції їх на границях зерен або у вигляді виділень інших фаз (Y,B,Re в Ni-Al, Ge, Sn в Fe-Mn-Si). При цьому перебіг МП та інших ФП контролюється співвідношенням компонентів сплавів в матриці (ПМ $\rightarrow$ АФМ перехід в Fe-Mn, МП в Ni-Al-Re), дилатаційною і зсувною компонентами напружень, що створюються виділеннями ( $\alpha$ -Re і  $\beta$ -NiAl, ізоstrukturні виділення (Mn,Fe)<sub>3</sub>Ge, (Mn,Fe)<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> та  $\epsilon$ -мартенситу, 5:3 фаза в Ni-Pt-Al, Ni-Al-Ga). Збільшення параметру ґратниці внаслідок додавання атомів більшого розміру в помірній кількості еквівалентно дії гідростатичного тиску і впливає на термодинамічний стимул до дифузійно-контрольованих ФП (утворення 5:3 фази в Ni-Pt-Al, Ni-Al-Ga, Ni-Al-Re). Водночас таке легування може сприяти генерації вакансій, відтак, дифузним процесам і розпаду (утворення 5:3 фази в Ni-Pt-Al та, імовірно, в Ni-Al-Ga). Дія на МП аналогічна, проте більш істотним є привнесення анізотропії зв'язків між атомами в структурі, що визначається електронегативністю легуючого атому і тим, яке місце в структурі аустеніту заміщується ізоелектронним аналогом (Ga, Pt в B2 Ni-Al). Цей фактор впливає як кількісно (збільшення тетрагональності мартенситу в Ni-Pt-Al), так і якісно, змінюючи структуру мартенситу (заміна Ti $\rightarrow$ Hf, Ni $\rightarrow$ Pd). Наведені узагальнення базуються на наступному:

1. В сплавах Hf-Pd із складом, близьким до еквіатомного, МП відбувається при  $T > 750\text{K}$ . При вмісті Pd більше, ніж 50 ат.%, температура МП зменшується. Вміст Hf  $> 50$  ат.% практично не міняє точки МП завдяки стабілізації еквіатомного складу матриці виділеннями Hf<sub>2</sub>Pd. Структура мартенситу – B33 (*Стст*). При зворотному МП існує 2 кристалографічно еквівалентних варіанти трансформації елементарної комірки B33 в B2. Ця обставина разом із дифузійною компонентою перетворення є причиною неповного ЕПФ. Мартенситні кристали мають нерегулярні границі, взаємно перетинаються, утворюють самоакомодаційні групи і «перетинають» частинки первинних виділень Hf<sub>2</sub>Pd розмірами порядку товщини мартенситних кристалів.
2. В сплавах Fe-Mn-(Si,Ge,Sn) із сумарним вмістом Si + Ge або Si + Sn  $\sim 6$  ат.% при заміні Si на Ge або Sn перетворення  $\gamma\rightarrow\epsilon$  із гістерезисом 130÷170K та помітним тепловим і від'ємним об'ємним ефектами супроводжується перетворенням ПМ $\rightarrow$ АФМ в  $\gamma$  фазі з вузьким гістерезисом, нехтовним

тепловим та додатнім об'ємним ефектами. Збільшення розмірів атомів в послідовності Si→Ge→Sn еквівалентно збільшенню зовнішнього гідростатичного тиску, який зазнає сплав при легуванні Ge або Sn, що спричиняє зменшення  $M_s$  на  $\sim 26$  та  $51^\circ\text{C}/\text{at.}\%$ , відповідно.

3. При заміні Si на Sn утворюється фаза  $(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_3\text{Sn}_2$  ізоструктурна до  $\text{Mn}_3\text{Sn}_2$  (*Prima*), і, не виключено, гексагональна фаза, ізоструктурна до  $(\text{Mn},\text{Fe})_{2-x}\text{Sn}$  ( $x=0\div 0.35$ ) із  $c/a > 1$  або до  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Sn}_{1-\delta}$  ( $x \approx 0.5, \delta = 0 \div 0.35$ ) із  $c/a < 1$ . При заміні Si на Ge сплав розширюється на області, збіднені на Si, Ge із вмістом Mn, близьким до номінального, та області, збагачені на Mn і Ge(Si), ізоструктурні до  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Ge}$ , із параметрами ґратниці, співрозмірними із такими  $\epsilon$ -фази  $a \approx 2 \cdot a_\epsilon$ ,  $c \approx c_\epsilon$ .

4. В Fe-Mn-(Si,Sn) пластини  $\epsilon$ -мартенситу не зупиняються виділеннями із товщиною менше  $1\div 2\mu\text{m}$ , місцями при «зіткненні» в виділеннях утворюються смуги ковзання. В Fe-Mn-(Si,Ge)  $\alpha$ -фаза утворюється в місцях зіткнень пластин  $\epsilon$ -фази із включеннями. Області розмірами порядку товщини мартенситних кристалів, збагачені на Mn та Ge(Si), «прозорі» для мартенситу за рахунок або пружної передачі напружень, або передачі напружень пластинами  $\alpha$ -фази.

5.  $T_N$  внаслідок практичної незмінності вмісту Fe та Mn в матриці міняється слабо, а магнітне впорядкування в  $\gamma$ -фазі сплавів Fe-Mn-(Si,Ge,Sn) стабілізує  $\gamma \rightarrow \epsilon$  МП, оскільки енергія магнітної взаємодії ГЦУ структури більше, ніж ГЦК. В Fe-Mn-Si-Ge внески в дилатаційний ефект  $\gamma \rightarrow \epsilon$  МП в матриці та  $\gamma \rightarrow \alpha$  МП у включеннях, збагачених на Mn та Ge(Si), визначають хід дилатаційних та ЕПФ кривих. В Fe-Mn-Si-Sn із зростанням вмісту Sn деформація зразка за мартенситним механізмом, стимульована магнітострикційним ефектом магнітного перетворення в  $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ , змінює знак об'ємного ефекту.

6. В сплавах Ni-Al-Re, Ni-Al-Re-B із складом, близьким до евтектичного, утворюються евтектичні структури  $\alpha$ -Re в пересиченій Ni матриці, яка зазнає розпаду на  $\beta$ -фазу та  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ( $\gamma'$ -фазу). Виділення  $\alpha$ -Re обмежують колонії мартенситних кристалів, а випадки «перетину» мартенситними кристалами виділень  $\alpha$ -Re трапляються зрідка. Температури МП визначаються розпадом  $\beta \rightarrow \beta' + \gamma'$ , опосередковано через розчинення Ni та Al в  $\alpha$ -Re, різницею між К.Т.Р.  $\alpha$ -Re і  $\beta$ -NiAl, анізотропією К.Т.Р. Ni-Al та напівкогерентним зв'язком між  $\beta$ -NiAl та  $\alpha$ -Re. Легування бором сприяє розпаду Ni-Al. Re в матриці та напівкогерентні виділення  $\alpha$ -Re зменшують параметри ґратниць  $\beta'$  та  $\gamma'$  фаз. Це еквівалентно дії гідростатичного тиску і придушує розпад  $\beta \rightarrow \beta' + \text{Ni}_3\text{Al}$ , оскільки питомий об'єм  $\text{Ni}_3\text{Al}$  більше, ніж у  $\beta'$ -фази.

7. В сплаві Ni-36.3Al-0.4Y(at.%) після гомогенізації зрештою утворюються фази  $(\text{Ni},\text{Al})_5\text{Y}$  та  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Мартенсит 7R утворюється при температурі охолодження  $< 0^\circ\text{C}$ , що менше, ніж очікується із



співвідношення Ni/Al в матриці. Це зумовлено щільною мережею дислокацій після гарячої деформації, що лежать в площинах  $\{110\}$ , а також займанням атомами Y місць в підґратниці Al  $\beta$ -фази, що еквівалентно збільшенню гідростатичного тиску.

8. В сплавах  $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34-x}\text{Ga}_x$ , щойно отриманих ЕДМ, розшарування за складом розтягує інтервал МП. Заміна Al на Ga пришвидшує процеси розпаду та підвищує температуру МП. Результатом відпалу при  $1200^\circ\text{C}$  та  $1000^\circ\text{C}$  є утворення  $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ga})$  на границях зерен, субзерен та окремих виділень всередині зерна, збіднення на Ni областей вздовж границь зерен, а відтак поява двох температурних інтервалів МП. Нагрівання і відпали при  $280^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  спричиняють наслідування морфології мартенситу виділеннями  $\text{Ni}_5(\text{Al},\text{Ga})_3$ , а повільне охолодження від високих температур – гомогенне зародження  $\text{Ni}_5(\text{Al},\text{Ga})_3$  всередині зерна із окремих центрів одночасно із мартенситом. 3R мартенсит має два типи морфології: тонкопластинчасту та лентикулярну, що пов'язано із двома температурними інтервалами МП. Тонкі напівкогерентні виділення  $\gamma$  та 5:3 фаз, малокутові границі зерен – не перешкода для поширення мартенситних кристалів, а пакети мартенситних кристалів, виділення 5:3 фази на границях зерен – так. 5:3 фаза із складом, близьким до мартенситного, є СН.

9. У сплавах  $\text{Ni-XPt-37}\div\text{40Al}$  ( $X < 20\text{ат.}\%$ ) заміна Ni на Pt нелінійно збільшує температури МП в середньому на  $50\div 60^\circ\text{C/ат.}\%$ . Більший, ніж у Ni, розмір атома Pt, більша електронегативність, окупація атомами Pt переважно підґратниці Ni є причинами зміщення МП в область розпаду  $\beta$ -фази, зменшення енергії розпаду  $\text{B2} \rightarrow \text{B2}' + 5:3$ , збільшення гістерезису, інтервалу, інтегрального скоку ентропії МП, параметру ґратниці B2 фази і степені тетрагональності  $c/a$   $\text{L1}_0$  фази.

10. Заміна Ni на Pt в сплаві Ni-Al із вмістом Al  $37\div 40$  ат.% дозволяє запобігти розпаду  $\text{B2} \rightarrow \text{B2}' + \text{Ni}_3\text{Al}$ . В сплавах, де інтервал МП припадав або був вище температури виділення 5:3 фази, спостерігалась часозалежна кінетика прямого МП внаслідок одночасного перебігу МП і розпаду  $\text{B2} \rightarrow \text{B2}' + 5:3$ . При збільшенні вмісту Pt кількість 5:3 фази менша, залежність температур прямого МП від швидкості охолодження слабша, вплив 5:3 фази на оберненість МП нівелюється. Нерівноважність процесів розпаду, що супроводжують МП, є причиною значного скоку ентропії МП, більшого при зворотному МП.



### РОЗДІЛ 3. ЗАКОНОМІРНОСТІ КОНСОЛІДАЦІЇ СПЛАВІВ ІЗ ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ НА ОСНОВІ ТІ-НІ ШЛЯХОМ СПІКАННЯ ЕЛЕМЕНТНИХ ПОРОШКІВ

Формування ХН та СН під час твердіння розплаву є слабо контрольованим процесом. Більше можливостей надають «повільні» методи порошкової металургії. Доцільно поділяти існуючі методи на два класи за ознакою домінуючих механізмів синтезу матеріалу. Це ті, в яких чинники консолідації мають суто фізичний вплив і є інваріантними відносно складу матеріалу, та ті, для яких важливим є використання елементних порошків різного складу: методи традиційного спікання, реакційного синтезу (РС), термічного вибуху або самопоширювального високотемпературного синтезу (СПВС) [224], хімічного синтезу (ХС) і механоактивація (МА) або механо-хімічний синтез [226].

Традиційне спікання елементних порошків Ті та Ні має суттєві недоліки – неоднорідність складу та появу в процесі спікання фаз  $Ti_2Ni$ ,  $Ni_4Ti_3$  та  $Ni_3Ti$  [227-235], неконтрольовану пористість зразків [227,232,236,235]. За рідким виключенням [237] сплави Cu-Al-Ni, в основному, консолідувалися із атомізованих порошків [238-240]. Методом гарячого ізостатичного пресування (ГІСП) консолідувалися зразки Cu-Al-Ni [241-244] із атомізованих порошків Cu-Al-Ni, TiNi, із елементних порошків Ті та Ні [245-252] та із атомізованих порошків TiNi [253]. В процесі спікання також з'являлися фази  $Ti_2Ni$ ,  $Ni_4Ti_3$  та  $Ni_3Ti$ , а в [253] ще і оксид  $Ni_2Ti_4O_x$ . Перевагою методу є можливість отримувати зразки заданої форми та контроль за пористістю. Недоліком методу є висока вартість обладнання та необхідність індивідуального підбору контейнерів для зразків. Перевагами методу РС та СПВС є відносна простота реалізації, низькі температури застосування і надмалий час синтезу продуктів. Недоліками є значна пористість зразків, складність контролю за параметрами процесу, поява в процесі синтезу небажаних фаз, що добре задокументовано на прикладах сплавів Ti-Ni [230,235,250],[254-262], та Ni-Al [224], і принципова неможливість отримати матеріал із заданим складом, відмінним від стехіометричного. Метод ХС за своєю природою є методом «проб і помилок», і його використання було успішним лише в окремих випадках отримання Ti-Ni [263], [264] та Ni-Al [265]. Натомість метод МА можна застосовувати для отримання зразків будь яких складів (Ti-Ni [266-269], Ni-Al [270-275], Ni-Mn-Ga [276], Fe-Ni [277], [278], Fe-Mn [208], [209]), проте недоліками є чутливість до великої кількості технологічних параметрів, формування в процесі синтезу інтерметалідів, оксидів, нітридів, карбідів, карбонітридів та інших фаз, що не зазнають МП, а також забруднення матеріалом млину та шарів [272], [273], [269], [279], [280], [266], [267]. До того ж, спроби консолідувати МА синтезом зразки сплавів на

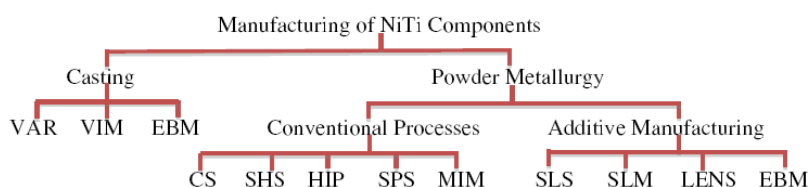
основі Cu-Al-Ni [281], [282] були успішними лише після додаткових термообробок [283], тривалого спікання [284] та використання лігатур [285].

### 3.1 Еволюція структури і фазового складу в процесі спікання елементних порошків мікронних розмірів Ti, Ni та Zr

Переваги практичного характеру, що надаються новими методами отримання сплавів з ЕПФ на основі Ni-Ti (Рис. 3.1 [8]), в тому числі і методи порошкової металургії, стимулюють необхідність вивчення фізичних засад застосування методів консолідації матеріалів із ЕПФ із елементних порошків. З цієї точки зору найбільш зручним є метод традиційного спікання, в основі якого лежить дія високої температури в процесі витримки порошкової суміші. Метод не «обтяжений» додатковими чинниками, які ускладнюють осмислення фізики і хімії процесів, таких як тиск або високодефектна структура матеріалу після МА або СПВС.

Залежно від температури, стану вихідних порошків, їх дисперсності можуть діяти декілька чинників, що сприяють консолідації: твердотільна дифузія, реакційний синтез, локальне розплавлення компонентів матеріалу. Особливо наочно це проявляється в бінарних сплавах Ti-Ni, отриманих із елементних порошків. Тому як модельний матеріал із ЕПФ зручно вибрати сплави на основі Ti-Ni, оскільки всі ті чинники, які сприяють консолідації (твердотільна дифузія, локальне розплавлення, термічний вибух), можуть бути задіяні в процесі відпалів суміші порошків.

В бінарному Ti-Ni інтервал МП знаходиться нижче 100°C. Перспективними для високотемпературних застосувань є сплави Ni-Ti-Zr, де температура МП сягає 300-350°C [286]. В роботах [287, 288] цей сплав було вибрано як модель багатоконпонентного матеріалу, і було досліджено вплив температури і тривалість спікання на механізми консолідації та структуру сплаву.



Method	Description	Method	Description
VAR	Vacuum Arc Remelting	SHS	Self-propagating High Temperature Synthesis (combustion) Synthesis
VIM	Vacuum Induction Melting	HIP	Hot Isostatic Pressing
EBM	Electron Beam Melting	SPS	Spark Plasma Sintering
CS	Conventional Sintering	MIM	Metal Injection Molding
SLS	Selective Laser Sintering	LENS	Laser Engineered Net Shaping
SLM	Selective Laser Melting		

Рис. 3.1 Методи виготовлення NiTi [8].

Таблиця 3.1 Номінальний склад сплавів Ni-Ti-Zr

Сплав	Up	Down	Strange	Beauty
		ат. %		
Ni	49,5	49,0	48,5	48,0
Ti	37,0	37,5	38,0	38,5
Zr	13,5	13,5	13,5	13,5

Таблиця 3.2 Режими консолідації сплавів Ni-Ti-Zr (КТ – кімнатна температура)

Режим	Газ	Опис і послідовність операцій
In	–	Початковий стан: суміш порошків Ni, Ti, Zr
Fr	N <sub>2</sub>	нагрів 1 К/хв 930°C; охолодження із піччю до КТ
Sc	N <sub>2</sub>	нагрів 1 К/хв. 930°C ; 930 °C С 10 h; охолодження із піччю до КТ
Th	N <sub>2</sub>	нагрів 2 К/хв. 980°C ; 980 °C 10 h; охолодження із піччю до КТ
Fl	Ar	(нагрів 1 К/хв. 830°C; охолодження 750 °C )×3; охолодження до КТ
Lw	Ar	нагрів 2 К/хв. 780°C ; 780 °C 10 h; охолодження із піччю до КТ
Md	Ar	нагрів 2 К/хв. 880°C ; 880 °C 10 h; охолодження із піччю до КТ
Hg	Ar	нагрів 2 К/хв. 980°C ; 980 °C 10 h; охолодження із піччю до КТ
Ov	Ar	нагрів 2 К/хв. 1080°C ; 980 °C 10 h; охолодження із піччю до КТ
Ln	Ar	нагрів 2 К/хв. 980°C ; 980 °C 30 h; охолодження із піччю до КТ
Pr	Ar	нагрів 2 К/хв. 980°C ; 980 °C 2 h; охолодження 0.6 К/хв до 680°C

Номінальний склад сплавів наведено в Таблиці 3.1.

Порошки Ni, Ti та Zr чистотою 99.7% змішувалися в пластиковому контейнері протягом 5 годин, після чого пресувалися при кімнатній температурі тиском 800 Мпа в циліндри діаметром 7 мм і висотою 5-6 мм. Розподіл частинок порошків за розмірами наведено на Рис. 3.2.

Спінання пресованих зразків проводили в атмосфері Ar та N<sub>2</sub> (чистотою 99,999%). Типова програма складалась із трьох етапів: (а) нагрівання до 650-750°C зі швидкістю 10 К/хв із подальшим нагріванням зі швидкістю 1÷2 К/хв до температури витримки; (б) витримка при температурі спікання  $T$  із часом експозиції  $t$ ; (в) охолодження зразка із піччю. Програми спікання показані в Таблиці 3.2.

### 3.1.1 Зміни фазового складу залежно від атмосфери, температури та тривалості спікання

#### 3.1.1.1 Вибір атмосфери спікання

Термогравітаційний аналіз (ТГА) показав, що при нагріванні суміші порошку сплаву "Up" в різних газових середовищах найбільший приріст ваги зразка спостерігався в атмосфері N<sub>2</sub> та He

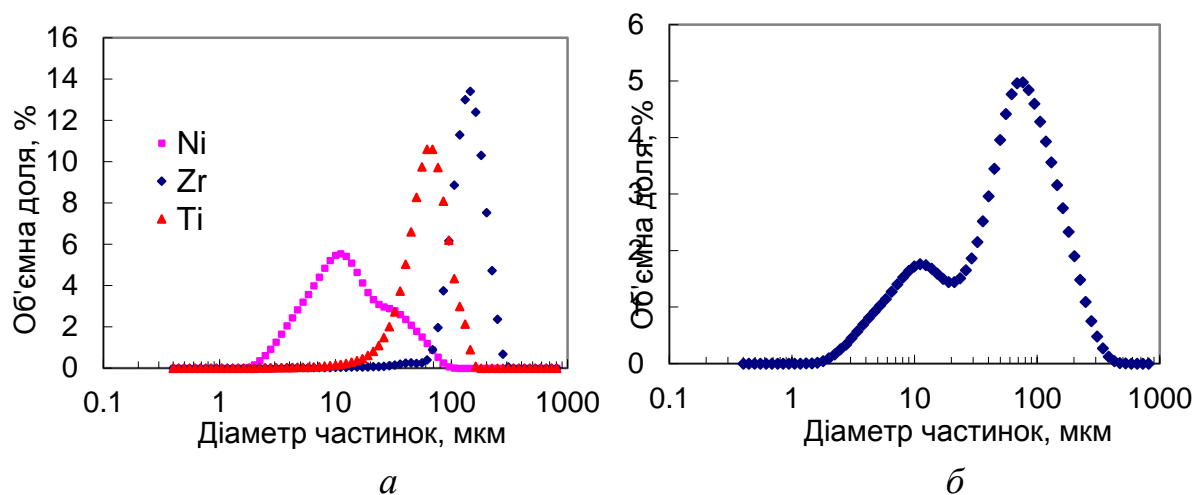


Рис. 3.2 Розподіл частинок порошків за розмірами: а) – окремих порошків; б) – змішаних порошків.

(~10%), в той час, як в Ar він становив 6%. Емуляція в гравітометрі процесу Синтезу в атмосфері Ar (980°C, 3 год) порошків Ni, Ti та Zr показала, що найменшого зростання ваги зазнає порошок Ni (~3%), суттєво більшого Zr (~15%) і ще більшого – Ti (~25%). Хоча Zr більш активно взаємодіє із киснем, поверхня порошку менш розвинута, ніж в титановому порошку, що і зумовлює різницю.

РС дослідження показали, що рефлекси ZrN та  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N спостерігалися в спектрах всіх зразків, виготовлених в атмосфері N<sub>2</sub>, що свідчить про нітридизацію частинок Zr і Ti під час спікання. Подібне збільшення ваги в атмосфері інертного He пов'язується із наявністю домішок кисню, водяної пари та гідрокарбонів в He. В РС спектрах від областей із середини зразків консолідованих порошків Ti та Zr спостерігалися тільки рефлекси  $\alpha$ -Ti та  $\alpha$ -Zr. Натомість, від поверхні зразків спостерігалися рефлекси TiO, TiO<sub>2</sub> та ZrC, Zr<sub>3</sub>O, ZrO<sub>2</sub>, відповідно. Наявність рефлексів від ZrC свідчить про суттєвий вплив домішок гідрокарбонів в атмосфері Ar.

Таким чином, гравітометричні та РС дослідження показали, що високочистий Ar має найменший вплив на процес спікання і тому був використаний як захисна атмосфера.

### 3.1.1.2 Фазовий склад залежно від температури консолідації

РС дослідження разом із СЕМ показали, що фази, які утворюються в процесі Синтезу в Ar, можна розбити на три групи (Таблиця Д11.1 в Додатку 11). Перша – фази, які належать до бінарних Ti-Ni, Zr-Ni та потрійних Ti-Ni-Zr систем: обидві модифікації еквіатомного Ti-Ni (мартенситна фаза B19' і аустенітна B2),  $\sigma$  фаза (Ti<sub>2</sub>Ni),  $\xi$ -фаза (Zr<sub>2</sub>Ni),  $\phi$  фаза (еквіатомний Zr-Ni),  $\gamma''$ -фаза (Ni<sub>3</sub>Ti), потрійна  $\psi$ -фаза (Ti<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.33</sub>Zr<sub>0.33</sub>), кубічна фаза, що була названа H-фаза. Інтенсивності ліній від подвійних  $\xi$ ,  $\phi$  і  $\gamma''$

фаз були помітні для зразків, консолюдованих при 780°C, і демонстрували стійку тенденцію до зменшення в спектрах зразків, отриманих при більших температурах спікання. Для рефлексів потрібної  $\psi$  фази спостерігалась протилежна тенденція. Лінії мартенситної B19' фази були достатньо виражені для всіх режимів, окрім "Ov". Для цього режиму інтенсивність ліній  $\sigma$ -фази, як і для H-фази була максимальна. Це вказує на те, що склад очікуваної фази  $(\text{Ni}_{-50}(\text{Ti,Zr})_{-50})$ , отриманий в такому режимі, був відмінний від заданого, збіднений на Ti і Zr за рахунок  $\sigma$ -фази. Оскільки параметр H-фази  $a=6.12\pm0.05 \text{ \AA}$  є приблизно вдвічі більшим, ніж параметр аустенітної B2- фази, можна вважати, що H-фаза і є  $\text{Ni}_{-50}(\text{Ti,Zr})_{-50}$ . З огляду на те, що склад окремих включень невизначеної форми, близький до  $\text{Ni}_2\text{TiZr}$ , це може бути фаза Гейслера, що не зазнає МП.

Друга група фаз складається з тих, для яких відносні інтенсивності піків були слабкі, проте поява очікувана. Це  $\pi$  фаза ( $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$ ) і  $\varepsilon$ -фаза ( $\text{Ni}_5\text{Zr}$ ),  $\eta$ -фаза ( $\text{Ni}_2\text{Ti}$ ) і  $\lambda$ -фаза ( $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ ). Рефлекси від  $\pi$  та  $\varepsilon$ -фаз перекривалися рефлексами від інших фаз, тому в *Додатку 11* вони не представлені. За [232], спікання між частинками Ti та Ni відбувається вже після 1 години витримки. Подальший відпал сприяє процесам гомогенізації і іншим перетворенням, притаманним системам Ti-Ni та Zr-Ni. Відповідно до [289] [290] [291] [292], кінцевим термодинамічно стабільним станом сплаву Ti-Zr-Ni є  $\beta$ -фаза з невеликою кількістю  $\psi$ -фази. Але повільне охолодження зразків в печі від температури консолюдації до 400-500°C створює умови для виділення  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Ti}$  і  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  [39].

Остання група фаз складається з оксидів і карбідів:  $\alpha$ -TiO,  $\gamma$ -TiO,  $\text{TiO}_2$  (брукит),  $\text{TiO}_2$ -II,  $\text{ZrO}_2$  (badelite),  $\text{Zr}_3\text{O}$  і  $\text{ZrC}$ . В окремих спектрах спостерігалися основні рефлекси від двох складних оксидів  $\text{Ni}_5\text{TiO}_7$  і  $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{0.2}$ . Більшість із цих фаз представлена в спектрах окремими піками нехтовно малої інтенсивності і тому в Таблиці 2 *Додатку 11* не подана. Виключення становить карбід цирконію, значна кількість якого спостерігалась після спікання при температурах 980°C та 1080°C, та  $\text{Ni}_5\text{TiO}_7$ , доля якого була значна після спікання при 1080°C (Рис. 3.3).

### 3.1.2 Еволюція субструктури в процесі спікання

Зразки, що були консолюдовані в атмосфері  $\text{N}_2$ , залишилися неоднорідними і практично не змінювали свою морфологію у порівнянні із пресованою сумішшю (Рис. 3.5). Частинки Ni після відпалів зразків утворювали суцільний агломерат з деякою кількістю пор і невеликими добавками Ti (до 2 ат.%). Частинки Zr практично не містили Ni і мали в своєму складі до 20 ат.% Ti в місцях, де частинки Ti торкалися частинок Zr. Ці факти кореспондуються із PCA і дозволяють зробити висновок

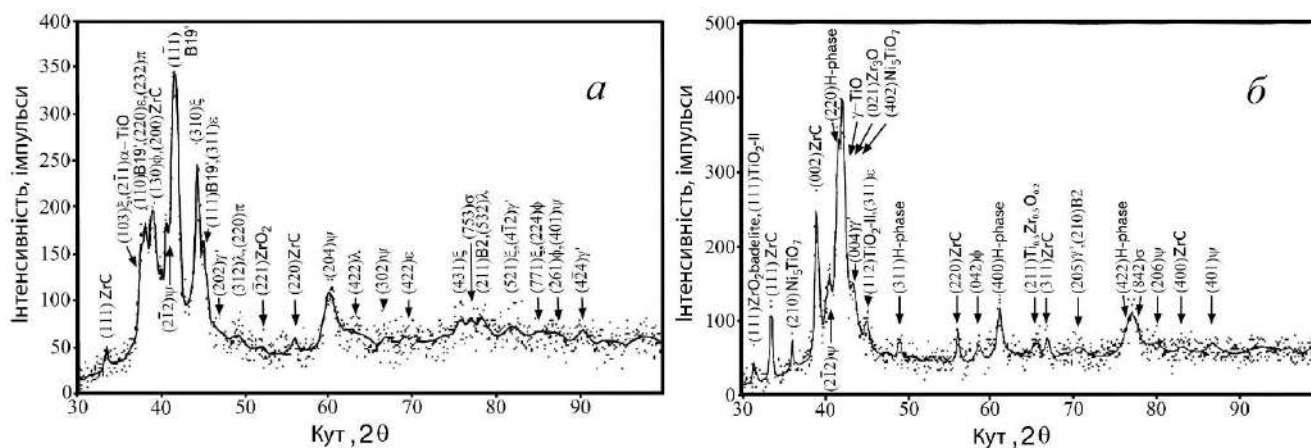


Рис. 3.3 Рентгеноструктурні спектри зразків «Ur» відпалених за програмами а) «Hg» та б) «Ov». Позначення фаз та їх інтерпретацію подано в Додатку 10.

про неможливість консолідації елементних порошків Zr, Ti та Ni за рахунок конкуруючих процесів нітридизації Zr та Ti. Попри нітридизацію останнього, процеси дифузії Ni в титанові частинки відбуваються із подальшим утворенням всередині них фаз, притаманних бінарній діаграмі Ti-Ni:  $\sigma$  та деінде  $\beta$ . Ці фази утворюються саме всередині «колишніх» частинок Ti, їх периферійна частина цих фаз не містить (Рис. 3.5в). Після спікання в атмосфері Ar (Рис. 3.4а і Рис. 3.6а) структура зразків була тим більш однорідна, чим вище була температура спікання. Після спікання при 780°C, спостерігалися дві яскраво відмінні субструктури:  $\beta$ -фази практично еквіатомного складу та вкраплень  $Ti_2Ni$  ( $\sigma$ -фаза), обидві із невеликою кількістю Zr (Рис. 3.6б). Світліші зони складаються, в основному, з трьох фаз (Рис. 3.6), близьких за складом до  $Ti_{0.33}Ni_{0.33}Zr_{0.33}$  ( $\psi$ -фаза),  $Zr_2Ni$  ( $\xi$ -фаза) і Ni-Zr ( $\phi$ -фаза). Ці області розвинулися із частинок Zr, де спостерігалися округлі пори великого розміру (Рис. 3.6д) та іноді області невизначеної форми із складом, близьким до  $Ni_2TiZr$ .

Процеси спікання ідуть більш інтенсивно після відпалу при 880°C (Рис. 3.4б). Хоча форма колишніх частинок Zr легко угадується, її кордони стають більш розмитими, ніж на Рис. 3.4а.  $\psi$ -,  $\xi$ - і  $\phi$ -фази не спостерігалися після консолідації за значних температур (програмами «Hg», «Ov», «Ln» і «Pr»).  $\sigma$  фаза спостерігалась для всіх обробок у вигляді невеликих плям із морфологією, залежною від температури і часу відпалу (Рис. 3.7а, б). Великомасштабні неоднорідності за вмістом Zr спостерігалися в зразках після режимів «Hg» і, особливо, «Pr» (Рис. 3.8а, б), де темніші зони відповідають меншому вмісту Zr. Після консолідації за програмами Hg та Pr середній вміст Ni в темних і світлих зонах становив  $47 \pm 1$  ат.%, вміст Zr в світлих зонах –  $5 \div 6$  ат.%, в темних –  $17 \pm 1$  ат.%.

Після відпалу при температурі вище 1080°C («Ov») великомасштабні неоднорідності суттєво

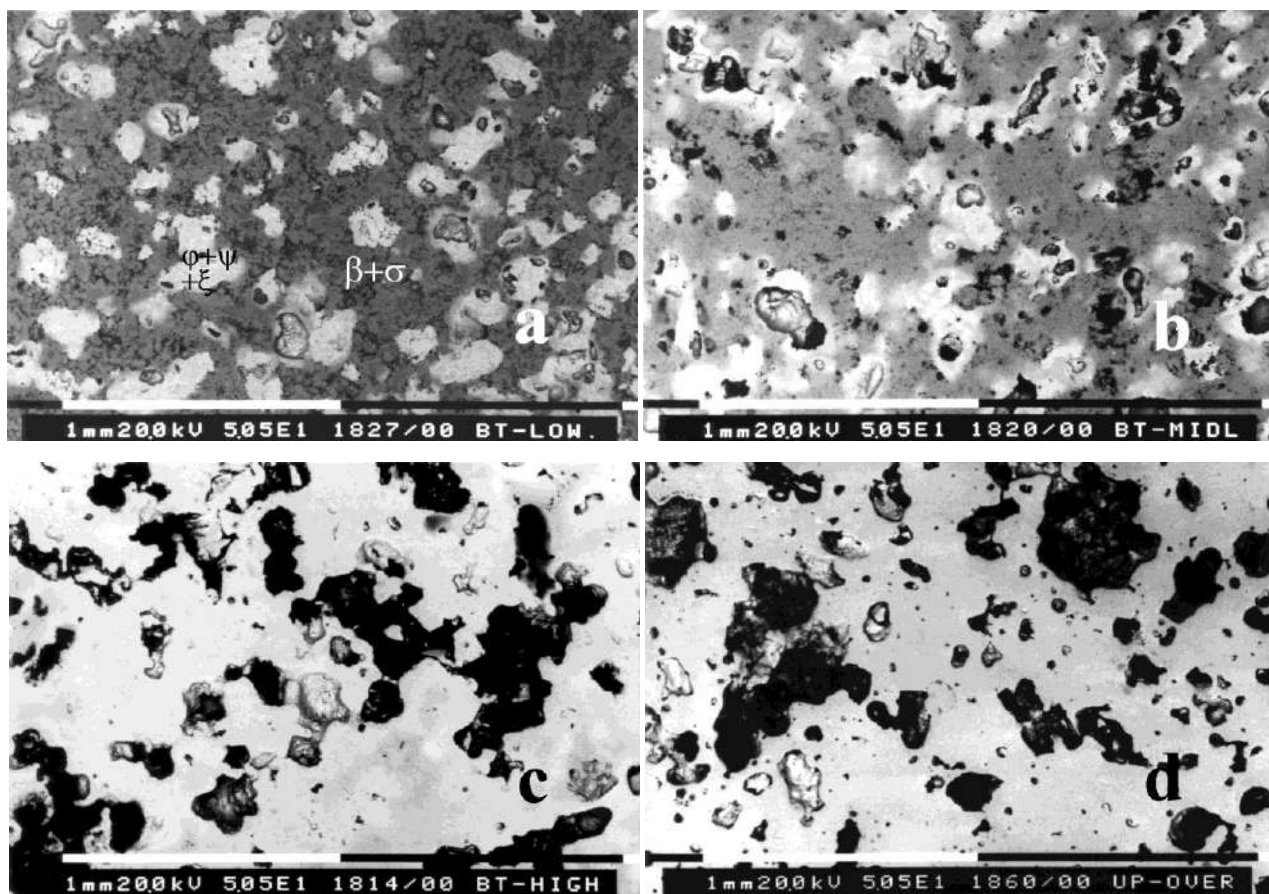


Рис. 3.4 BSE SEM зображення перерізів зразків “Beauty” (a-c) та “Up” (d), консолідованих в атмосфері високочистого аргону. Зразки консолідувалися за режимами: а) – Lw (780°C, 10 год), б) – Md (880°C, 10 год), в) – Hg (980°C, 10 год), г) – Ov (1080°C, 10 год). Великомасштабні неоднорідності не зникають навіть після тривалого відпалу при високих температурах.

послабилися (Рис. 3.9а). Середній склад матриці становив  $\text{Ni}_{49}\text{-Ti}_{42}\text{-Zr}_9$  ат.% при середньоквадратичній похибці 0.5ат.%. Натомість, були виявлені пластинчасті виділення довжиною до кілька мкм, що формувалися всередині зерен та вздовж їх границь. Склад виділень був  $\text{Ni}_{52}\text{-Ti}_{33}\text{-Zr}_{15}$  ат.%. Імовірним кандидатом є  $\text{Ni}_4(\text{Ti,Zr})_3$ , тим більше, що морфологія виділень свідчать про їх формування в уже сформованій матриці із розвинутою полікристалічною структурою. Подібні за морфологією і розмірами виділення були згодом виявлені в сплавах Ti-Ni, отриманих гарячим ізостатичним пресуванням із подальшим відпалом при 500°C [249] та 900°C [246]. В [249] припускається, що фаза всередині зерна є R-фаза, а вздовж границь зерен –  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ . Перше припущення є малоімовірним з огляду на морфологію цієї фази та однаковий склад R-фази і мартенситу. Беручи до уваги всі обставини, можна стверджувати, що спостережена фаза є  $\text{Ni}_4(\text{Ti,Zr})_3$ , яка виділяється в процесі тривалого охолодження із піччю.



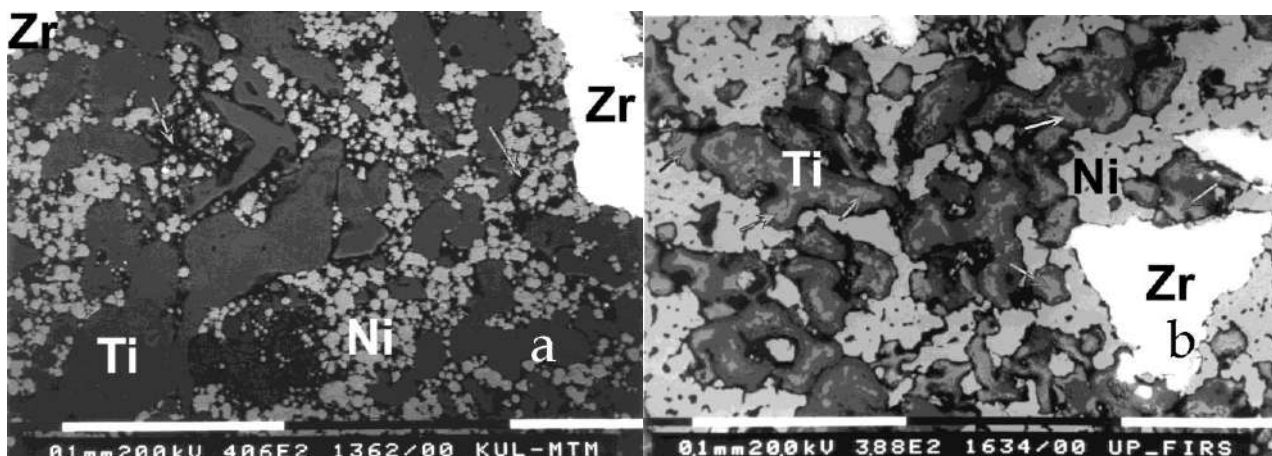


Рис. 3.5 BSE SEM зображення для зразків “Up”. Великі світлі частинки – Zr, темно-сірі – Ti, сірі частинки – Ni: а) – ущільнена суміш порошків. Стрілками показано остаточні пори; б) – субструктура після спікання в атмосфері  $N_2$  за програмою «Fr». Темно-сірі області – практично чистий Ti. Світло-сірі ділянки, зазначені стрілками всередині частинок титану, мають склад, близький до  $\sigma$  та деінде  $\beta$ -фази.

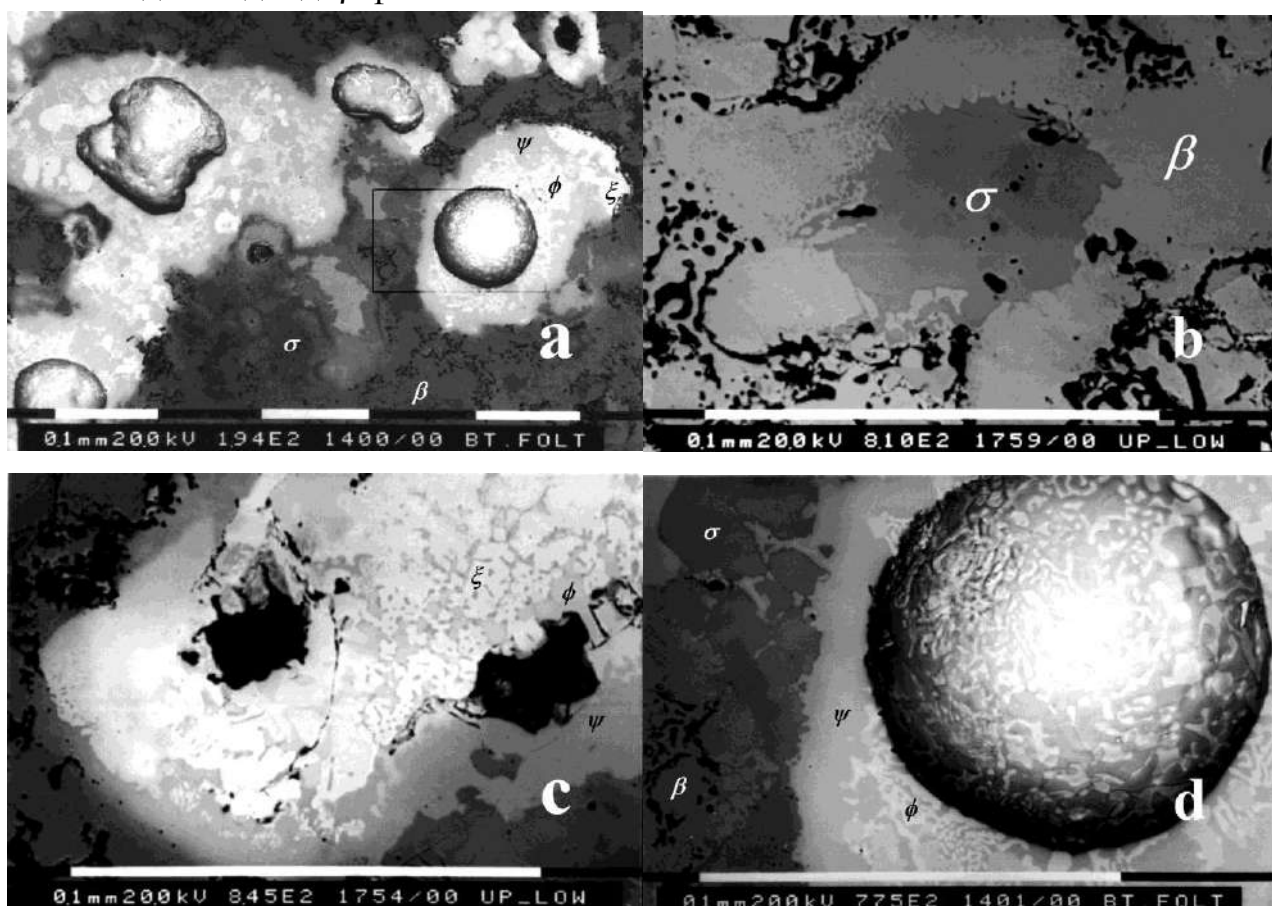


Рис. 3.6 BSE SEM зображення для зразків “Up” та “Beauty”, консолідованих за режимом Lw ( $780^\circ C$ ). а) – світліші області (виникли із частинок Zr) складаються із  $\psi$ ,  $\xi$ ,  $\phi$  фаз із значними порами всередині; б) – темніші області – це Ti-Ni ( $\beta$ ) та  $Ti_2Ni$  ( $\sigma$ ) із добре розвинутою пористою структурою; в) – морфологія світлішої зони: три фази  $\psi$ ,  $\xi$ ,  $\phi$ , як правило, співіснують; д) – збільшений вигляд великої пори від (а).



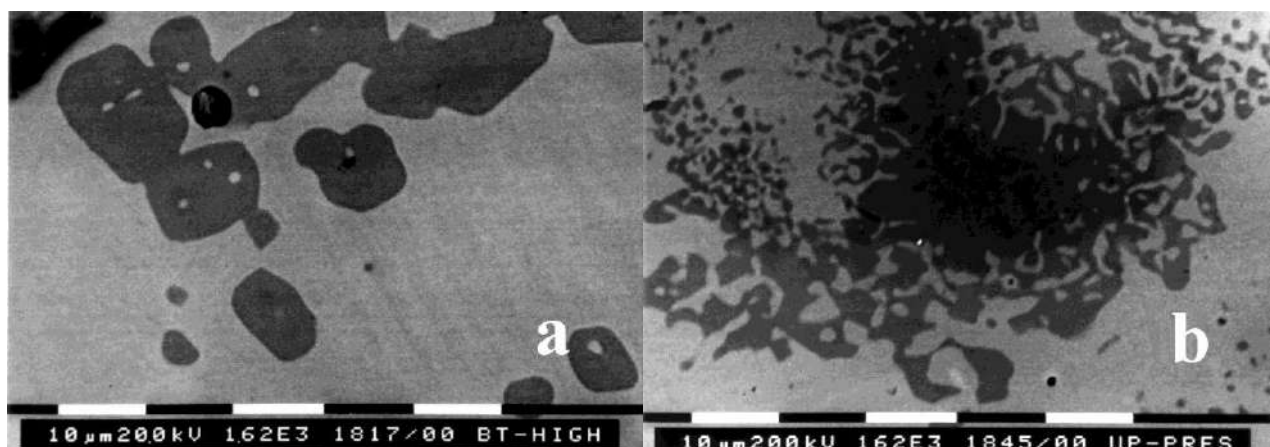


Рис. 3.7 Дві різні морфології  $\sigma$ -фази. Зразок «Beauty», консолідований за режимами а) – Hg та б) – Pt.

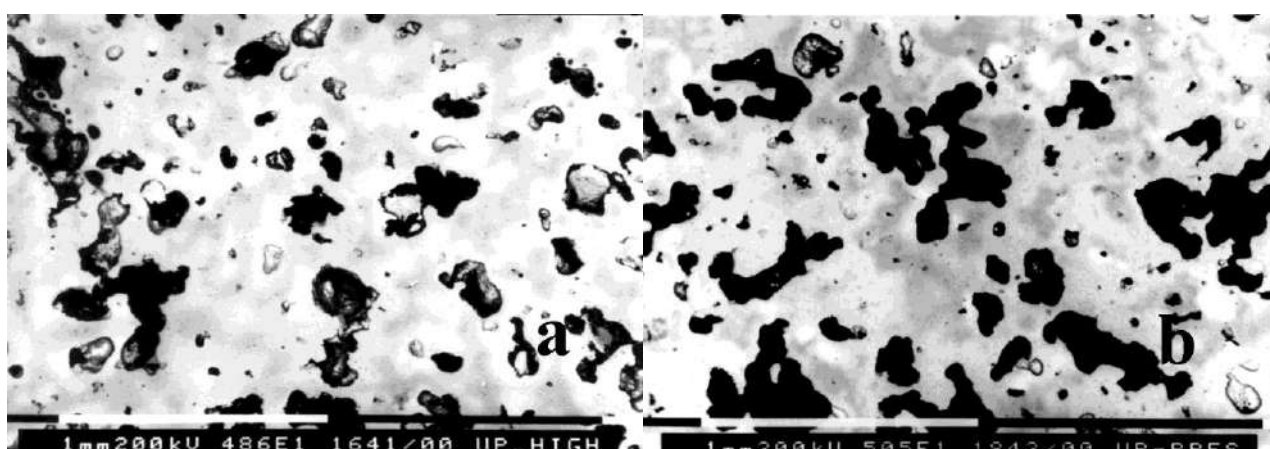


Рис. 3.8 BSE SEM зображення для зразків «Ur», консолідованих за режимом Hg (980°C, 10h) та Pt (Таблиця 3.2).

### 3.1.3 Пористість і структура пор

Оцінка пористості зразків отримувалась із відношення виміряної густини до теоретичної, що обраховується із співвідношень компонент сплаву. Середнє співвідношення щільності пресованих сумішей до теоретичної було  $86 \pm 1\%$ . Тому середня початкова пористість пресовок оцінювалась у  $14 \pm 1\%$  для всіх складів. Після відпалу в атмосфері  $N_2$  зразки ставали більш щільними, за винятком сплаву із 49,5ат.% Ni («Ur»). Натомість, після відпалу в атмосфері Ar – легшими (Рис. 3.10). Падіння щільності для зразків із 49,5ат.%Ni лежить поза межами статистичної похибки (Рис. 3.10). Чим вище була температура відпалу, тим суттєвішим був цей ефект. Залежність густини від температури спікання можна розділити на дві частини: вище і нижче  $\sim 900^\circ\text{C}$ . Для зразків «Ur», консолідованих вище цієї температури, ефект різкої зміни густини був більш чітким (Рис. 3.10). Цей результат свідчить про збільшення пористості із збільшенням температури спікання для цього складу сплаву.

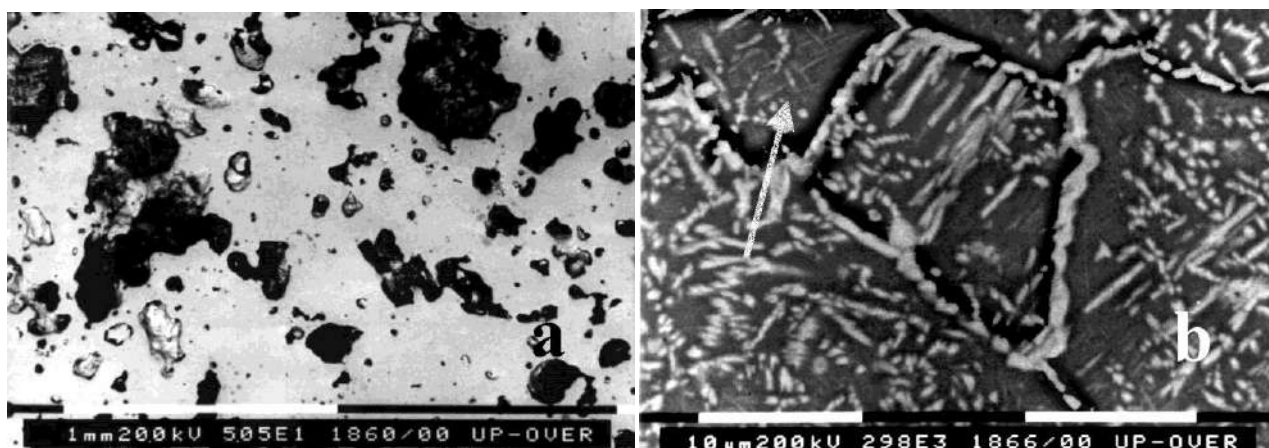


Рис. 3.9 BSE SEM зображення для зразків “Ur”, консолідованих за режимом “Ov” (1080°C): а) – гомогенізована структура із складом, близьким до номінального; б) – збільшене зображення із підвищеним контрастом. Пластинчасті частинки кілька мікрометрів в довжину розподілені як усередині, так і вздовж границь зерна. Дрібніші частинки вказано стрілкою.

Результати вимірів густини корелюють із СЕМ дослідженнями. Після спікання при 880°C (“Md”) спостерігалась порівняно низька кількість дрібних пор із нерегулярною і порізаною поверхнею, типовою для зразків, відпалених при 780°C (“Lw” Рис. 3.6b). Розмір великих пор збільшувався у порівнянні із зразками, консолідованими при 780°C. При ще більших температурах дрібні пори практично не спостерігалися, більші досягали значних розмірів (Рис. 3.8a,b).

Кількісний аналіз зображень виявив зростання середнього розміру пор та дисперсії за розмірами із зростанням температури консолідації. Розподіл за розмірами має бімодальний характер (Рис. 3.11). Співставлення бімодального розподілу на Рис. 3.11a,b та морфології пор на Рис. 3.4a,b та Рис. 3.6 показало, що великі і переважно округлі пори утворюються всередині колишніх частинок Zr, натомість менші, із викривленими, посіченими краями, – із частинок Ti. Пори, що утворюються довкола

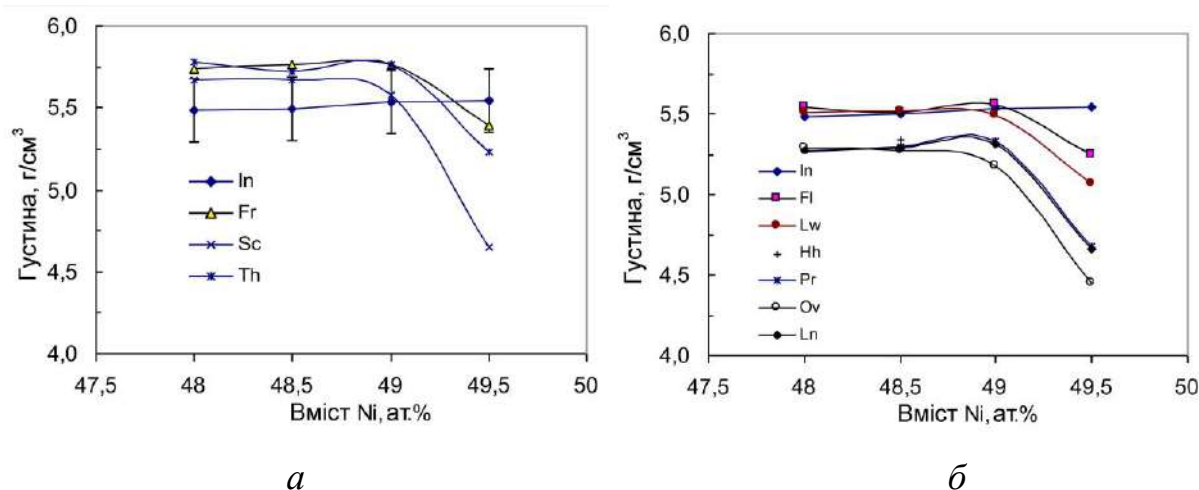


Рис. 3.10 Густина зразків, консолідованих в а) – нітрогені, б) – аргоні, залежно від вмісту нікелю.

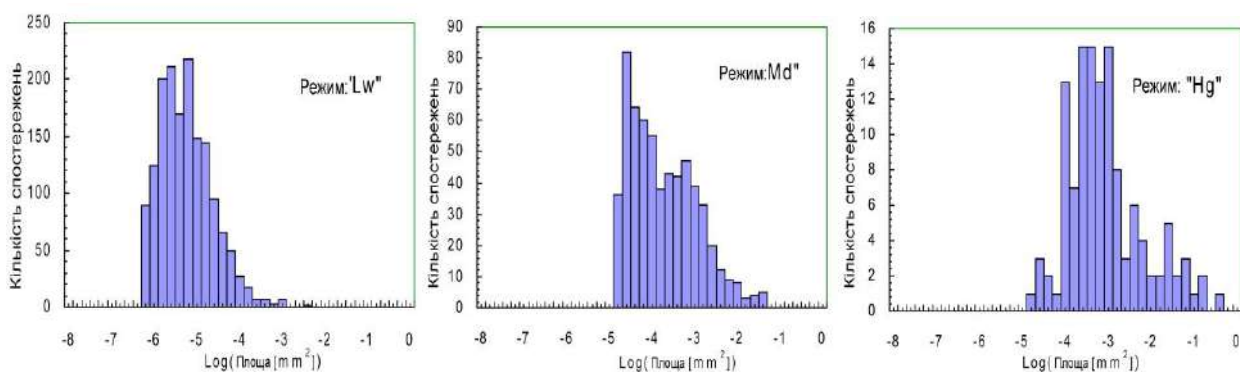


Рис. 3.11 Розподіл пор за їх площею, залежно від режиму консолідації для зразку “Up”

колишніх частинк Ti, мають фрактальну морфологію (Рис. 3.6b). Причиною формування більших пор є виділення газів із розплаву Ni-Zr внаслідок дії механізму Синтезу із проміжною рідкою фазою для будь-яких температур консолідації і є таким для пар Ni-Ti для температур консолідації більше 880°C. При менших температурах домінують ефекти Кіркендала, легування і утворення шийок (Додаток 12).

## 3.2 Механізми спікання елементних порошків Ti, Ni та Zr

### 3.2.1 Вплив температури на механізм консолідації

Окремі спресовані зразки були досліджені методом ВТ ДСК (Рис. 3.12). Зразки нагрівали до 1300°C, потім охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 2°C/хв. Інтерпретацію піків ВТ ДСК представлено в Таблиці 3.3.

Перший сегмент на Рис. 3.12 відповідає інтервалу температур від ~700°C до 900°C. Він включає

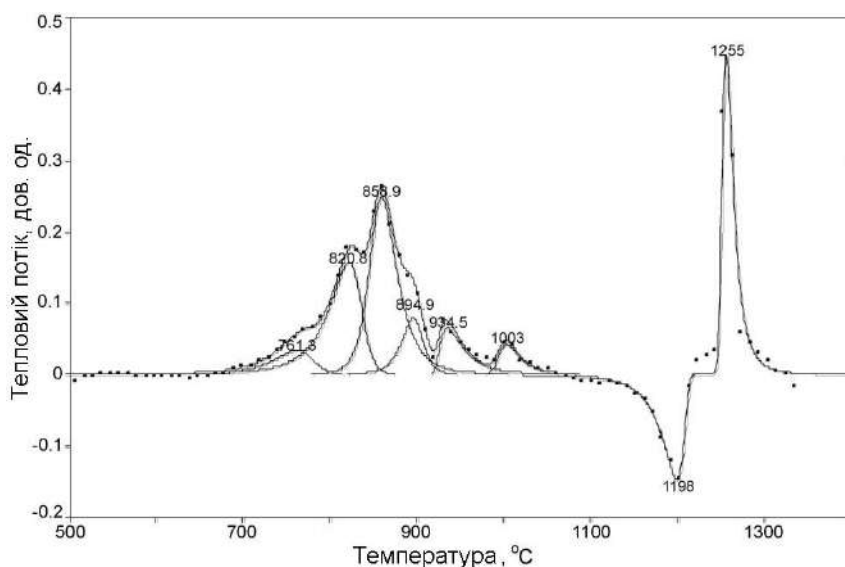


Рис. 3.12 Тепловий потік як функція температури. Зразок “Up”.

Таблиця 3.3 Результати ВТ ДСК. Температури відповідають максимумам піків

№	T, °C		Тип	Припущення, щодо реакції за участю всіх трьох елементів (Ni, Ti та Zr) за [290], [291], [292], [809]	
	Екс	Літ.			
1	760	770	Екзо	$L \leftrightarrow \psi + \xi + \alpha - Zr$	Евтектика [819], локальне розплавлення
2	820	810	Екзо	$\sigma + L \leftrightarrow \psi + \alpha - Zr$	Евтектика, локальне розплавлення
		830		$\phi + L \leftrightarrow \psi + \xi$	Евтектика [819], локальне розплавлення
3	860	880	Екзо	$\beta + L \leftrightarrow \psi + \phi$	Евтектика, локальне розплавлення
4	895		Екзо	$\beta + L \leftrightarrow \sigma + \psi$	Евтектика, локальне розплавлення
5	935	942	Екзо	$L \leftrightarrow \sigma + \beta - Ti$	Евтектика [145], локальне розплавлення
		960		$L \leftrightarrow \xi + \beta - Zr$	Евтектика, локальне розплавлення
		925		$\beta + L \leftrightarrow \psi$	Перітектика, локальне розплавлення
6	1005	1010	Екзо	$L \leftrightarrow \phi + \xi$	Евтектика [819], локальне розплавлення
7	1200	1120	Ендо	$\xi \leftrightarrow L$	Розплавлення $\xi$ фази [819]
		1118		$\gamma' + L \leftrightarrow \beta$	Евтектика [145], локальне розплавлення
8	1255	1260	Екзо	$L(Zr, Ni) \leftrightarrow \phi$	Утворення $\phi$ -фази [819]

в себе низку екзотермічних піків, що відповідають послідовності евтектичних реакцій за участю  $\psi$ -фази ( $Ti_{0.33}Ni_{0.33}Zr_{0.33}$ ),  $\beta$ -фази (Ti-Ni),  $\sigma$ -фази ( $Ti_2Ni$ ),  $\xi$ -фази ( $Zr_2Ni$ ),  $\phi$ -фази (Zr-Ni),  $\gamma'$ -фази ( $Ni_3Ti$ ). Аллотропні перетворення ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) в частинках Ti (~880°C) та Zr (~860°C) також можуть вносити незначний внесок в загальний тепловий ефект. Другий сегмент вирізняється двома гострими і добре розділеними піками із екстремумами при ~1200 і 1255°C. Їх можна пов'язати із розплавленням раніше сформованої  $\xi$ -фази та формуванням  $\phi$ -фази за участі рідкої фази. Можливість реалізації цих реакцій слід брати до уваги внаслідок значних локальних перегрівів всередині зразка за рахунок тепла реакцій із утворення інтерметалідів. Ще два гострих піки при 935 та 1005°C можуть бути пов'язані із перебігом перитектичних і евтектичних реакцій між рідкою фазою і вже сформованими подвійними інтерметалічними фазами.

Дані ВТ ДСК, СЕМ і РСА дозволяють стверджувати, що на початкових етапах консолідації процеси структуро- і фазоутворення розвиваються в сусідніх парах частинок Ti-Ni, Zr-Ni та Ti-Zr. Ti і Zr утворюють неперервний твердий розчин і механізм консолідації за участі проміжної рідкої фази для них не працює. З урахуванням значної різниці у розмірах частинок Zr і Ti, порівняно невеликої долі частинок Zr (Рис. 3.5a), відносно низьких значень коефіцієнтів дифузії  $D_{Zr \text{ в } Ti}$  і  $D_{Ti \text{ в } Zr}$  (Таблиця 3.4), процеси спікання в парі Ti-Zr в результаті твердофазної дифузії не відіграють ключової ролі в консолідації зразків в цілому.

Коефіцієнт дифузії  $D_{Ni \text{ в } Ti}$  набагато більше, ніж  $D_{Ti \text{ в } Ni}$  (Таблиця 3.4). Ще більшої відмінності

Таблиця 3.4 Коефіцієнти дифузії  $D$  і розраховане середнє зміщення  $x = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{D \cdot \tau}$  атомів Ni, Ti і Zr в розчинах після 1 години спікання

	T, °C	Ni в Ti	Ti в Ni	Ni в Zr	Zr в Ni	Ti в Zr	Zr в Ti
$D \times 10^{-10}$ [см <sup>2</sup> /сек] in $\alpha/\beta$ states	800	100/5.9	— <sup>a</sup>	9000/?	?	0.7/1.1	$7 \cdot 10^{-4}/\sim 1$
X [μм] in $\alpha/\beta$ states	800	60/15	— <sup>a</sup>	570/?	?	5/6	0.002/6
$D \times 10^{-9}$ [см <sup>2</sup> /сек]	1100	18	— <sup>a</sup>	?	?	10	3
x [μм]	1100	80	— <sup>a</sup>	?	?	60	33
Посилання		[825]/ [827]	[293]	[824]		[826]	[818]/ [682]

—<sup>a</sup>  $D_{\text{Ni в Ti}}/D_{\text{Ti в Ni}} \approx 5 \div 25$  для  $\beta$ -Ti, Ti<sub>2</sub>Ni, TiNi в діапазоні температур 700-940°C [293].

можна очікувати для пари Zr-Ni ( $D_{\text{Ni в Zr}} \gg D_{\text{Zr в Ni}}$ ), оскільки атом Zr більше, ніж атом Ti. Отже, в місцях контакту частинок Ti з Ni та Zr з Ni утворюються дифузні пари, в яких атоми Ni мігрують на відстані, співставні із розмірами частинок Ti та Zr (Таблиця 3.4). Це забезпечує дифузійне зварювання дифузних пар на ранніх етапах спікання. Внаслідок малої розчинності Ni в Ti та Zr, дифузійно контрольованого виділення інтерметалічних фаз можна очікувати тільки в тонкому прошарку в місці контакту двох різнорідних частинок. Отже, інтерметалічні фази з титанового та цирконієвого боків бінарних діаграм Ti-Ni і Zr-Ni мають домінувати на ранніх стадіях спікання. Натомість, в парі Ti-Ni всі можливі інтерметалічні термодинамічно стабільні фази утворюються в процесі спікання саме при низьких температурах спікання – 780 та 880°C (Таблиця 2 в Додатку 11 та [232]).

Відсутність збагачених на Ni інтерметалічних цирконієвих фаз пояснюється домінуючим механізмом консолідації за участю Zr, що передбачає утворення перехідної рідкої фази. Вважається, що рідка фаза, яка утворюється при температурі найнижчої евтектики, поширюється через зразок за рахунок капілярного ефекту. Для бінарних систем Zr-Ni і Ti-Ni ці температури становлять 942 і 960°C, відповідно. Як видно з Рис. 3.12, значний тепловий потік від зразка виникає при температурах, нижче цих температур. Спричиняти цей тепловий потік можуть евтектичні реакції в потрійній системі Ti-Ni-Zr і, таким чином, сприяти утворенню перехідної рідкої фази при температурах, нижче температур евтектик бінарних систем. Для всіх режимів консолідації перший етап спікання починається з взаємної твердофазної дифузії в парах Ni-Zr, Ni-Ti, починаючи із нагріву від 650°C. Це узгоджується із [228], де встановлено, що механізм спікання за рахунок твердотільної дифузії є домінуючим в діапазоні 750-850°C. На цьому етапі утворюється скелет із зварених частинок, що забезпечує цілісність зразків.

Істотна відмінність для суміші Ti, Ni та Zr в тому, що локальне плавлення може відбутися вже при 780°C за рахунок інваріантної реакції  $\psi + \xi + \alpha\text{-(Zr,Ti)} \rightarrow L$ . Попри відносно незначний коефіцієнт дифузії Ti в Zr, повна взаємна розчинність цих елементів сприяє утворенню розчину Ti в цирконієвій частинці, а високе значення коефіцієнту дифузії Ni – насиченню цього розчину Ni із подальшим випадінням  $\psi$ -фази в місцях контакту. Фазою, поруч з якою буде розвиватися цей процес, є ізоморфна їй  $\xi$ -фаза ( $\text{Zr}_2\text{Ni}$ ). Такий сценарій буде мати місце до температури інваріантної реакції  $\psi + \xi + \alpha\text{-(Zr,Ti)} \rightarrow L$ , а саме 780°C, після якої виникають умови для локального плавлення.

Перегрів, пов'язаний з екзотермічною реакцією утворення інтерметалічних фаз ( $\psi$ ,  $\xi$  фаз), викликає подальше локальне розплавлення. Зокрема, значний перегрів було зафіксовано в [231] при 550°C в суміші Ti-Ni. Подібного ефекту можна очікувати і від реакцій за участі Ni і Zr. Перегрів ініціює ланцюг реакцій 2, 3 і 4 (Таблиця 3.3). Температура займання суміші порошків Ti і Ni, за [231], була 910°C, що нижче найменшої температури евтектики бінарної системи Ti-Ni. Тому подібне зменшення температури початку реакцій є природним і в системах Ni-Zr і Ni-Ti-Zr.

Доказом участі рідкої фази в процесі спікання частинок Ni, Ti та Zr при температурах 780 та 880°C є евтектико-подібна морфологія фаз  $\psi$ ,  $\xi$  та  $\phi$ , що з'являються всередині колишніх частинок Zr (Рис. 3.6a, c, d) та округлі пори, подібні до бульбашок всередині рідини (Рис. 3.6d). Морфологія ж  $\sigma$ -фази, що утворюється всередині  $\beta$  фазних частинок, залежить від температури консолідації. Чим вище температура, тим більш округлою і прямо-подібною є їх форма (Рис. 3.7a). Натомість, при менших температурах спостерігаються перитектико-подібна морфологія із відносно великими областями  $\sigma$ -фази з посіченими краями (Рис. 3.7b і Рис. 3.6b).

Таким чином, вже при температурі спікання 780°C стають можливим евтектичні (перитектичні) реакції за участі перехідної рідкої фази. Реакції, що розвиваються в околі і всередині цирконіємістких частинок, стимулюють реакції і в сусідніх Ni-Ti парах. Чим вище температура консолідації, тим інтенсивніше ідуть реакції за участі перехідної рідкої фази, що забезпечує більш високу пористість та зниження фрактальної розмірності пор (Додаток 12). Після того, як починається реакція утворення інтерметалідів із рідкої фази, фронт реакції рухається, в цілому, всередину частинки, яка має менший коефіцієнт взаємної дифузії в твердій фазі. Наприклад, у випадку реакції  $\sigma + \beta\text{-Ti} \Leftrightarrow L$ , рідка фаза рухається всередину частинки Ti, оскільки більш рухливі атоми Ni встигають продифундувати до рідкої фази, розчинитися і, досягнувши “титанового” боку, забезпечити локальну термодинамічну

рівновагу і належну концентрацію для співіснування рідкого розчину Ni в Ti,  $\sigma$ -фази та  $\beta$ -Ti. Всередині колишньої «титанової» частинки, там, де концентрація Ni менше, ніж на її периферії, умови сприятливі до утворення  $\sigma$ -фази, натомість ближче до периферії – для утворення  $\beta$ -фази (Рис. 3.6в). При цьому  $\beta$ -фаза пересичена Ni із «нікелевого» боку, що сприяє випаданню  $\gamma'$ -фази ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ) в процесі подальшої витримки і охолодження.

Таким чином, певний варіант самопоширювального синтезу відбувається всередині скелету із зварених за рахунок твердофазної дифузії частинок Ti та Ni. Реакції за участю рідкої фази, розпочавшись в певний момент, ідуть практично у всьому об'ємі зразка і надзвичайно швидко, а степінь коверсії тим вище, чим ближче склад вихідної пресовки до квазіеквіатомного. Про це свідчить найменша густина сплаву “Up” із практично квазіеквіатомним складом  $\text{Ni}_{49.5}(\text{Ti},\text{Zr})_{51.5}$ . Це практично стехіометричний склад, якщо вважати Zr аналогом Ti.

Для грубої оцінки часу, необхідного для перебігу реакції утворення  $\beta$ -фази, зауважимо, що швидкість фронту розплаву контролюється транспортом Ni. Коефіцієнт дифузії атому в розплаві можна оцінити із рівняння Стокса-Енштейна  $D_L = k_B T / 6\pi\eta R = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  (тут  $\eta$  – в'язкість рідини, R – радіус молекули Ni). Для будь-якого елементу в розплаві він набагато вище, ніж для  $\beta$ -фази. Коефіцієнт дифузії Ni в Ti-Ni становить  $D_{\text{Ni в Ti}} \approx 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$  [293], коефіцієнт самодифузії Ni при  $1300^\circ\text{C}$  –  $D_s \approx 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$  [294]. Тобто, процес формування  $\beta$ -фази контролюється твердофазною дифузією Ni в твердій фазі. Тоді швидкість поширення рідкого фронту можна оцінити як  $v \cong \sqrt{D_s \tau^{-1}}$ , де  $\tau$  є час реакції утворення  $\beta$ -фази, який можна оцінити як  $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta H / RT)$ . Тут  $\Delta H = 6.02 \text{ кДж/моль}$  – енергія активації реакції утворення  $\beta$ -фази,  $\tau_0^{-1} = 3 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$  – частота стрибків атома, взята із [295]. Розрахована швидкість поширення фронту становить  $\sim 1.4 \text{ см/сек}$ , що близько до експериментально виміряної швидкості поширення фронту  $0.8 \text{ см/сек}$  [295]. Таким чином, типовий час «проплавлення» зразка розмірами 1 см становить близько 1 сек. Це узгоджується із [231], де час спікання всього зразка був менше, ніж 0.5 сек.

### 3.2.1.1 Консолідація в атмосфері нітрогену

При консолідації в нітрогені Ti і Zr утворюються нітриди. Внаслідок суттєво менших коефіцієнтів дифузії  $D_{\text{Ni в Ti}}$  та  $D_{\text{Ni в Zr}}$  у порівнянні з  $D_{\text{Ni в Ti}}$  та  $D_{\text{Ni в Zr}}$  (Таблиця 3.4 та Таблиця 3.5) в  $\alpha$ -Ti та  $\alpha$ -Zr, насичення нікелем має відбуватися інтенсивніше, ніж нітрогеном. Незначна розчинність Ni в

Таблиця 3.5 Коефіцієнти дифузії  $D$  і розраховане середнє зміщення  $x = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{D \cdot \tau}$  атомів O, N і C атомів в розчинах Ti (Zr) після 1 години спікання

	T, °C	O in Ti	O in Zr	N in Ti	N in Zr	C in Zr
$D \times 10^{-10}$ [см <sup>2</sup> /сек] в $\alpha$ стані	800	0.9	1	0.08	0.01	0.8
X [μм] в $\alpha$ стані		6	5	1.7	0.6	5 [145]
$D \times 10^{-10}$ [см <sup>2</sup> /сек] в $\alpha/\beta$ стані	900	6/33	9.6	0.5/194	0.3/310	3.5/1051
X [μм] в $\alpha/\beta$ стані		15/34	19	4.3/84	3.2/106	11/194
$D \times 10^{-9}$ [см <sup>2</sup> /сек] в $\alpha/\beta$ стані	1000	3/24	6	-/60	-/87	-/307
X [μм] в $\alpha/\beta$ стані		34/93	47	-/147	-/177	-/332
$D \times 10^{-9}$ [см <sup>2</sup> /сек] в $\beta$ стані	1100	130	30			767
X [μм] в $\beta$ стані		217	103			526
Посилання		[680]	[816]	[813]	[833]/ [297]	[145]

$\alpha$ -модифікаціях Ti і Zr не може спричинити суттєвих змін в фазовому складі відповідних частинок. При перевищенні температур евтектоїдного перетворення (гранична розчинність Ni зростає і, в міру нагріву зразка до температури консолідації 930°C, сягає ~9 та ~2ат.%, відповідно. Вміст Ti в Zr в місцях безпосереднього контакту титанових і цирконієвих частинок сягав 20ат.%.

Процеси нітридизації Ti та Zr описуються параболічним законом [296], що в диференціальній формі може бути подано як:

$$d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K dt \quad (3.1)$$

де  $\Delta m$  – приріст маси частинки площею  $S$  за час  $dt$  внаслідок нітридизації,  $K$  – константа швидкості, що дається формулою:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.2)$$

де  $R$  – газова стала,  $K_0$  – передекспоненційний фактор розмірності [г<sup>2</sup>/(см<sup>4</sup>·сек)], що становить ~0.5 [296] та  $0.78 \cdot 10^{-3}$  [297] для Ti і Zr, відповідно;  $Q$  – енергія активації реакції утворення нітриду, що становить 153.4 [296] та 200.6 [297] Дж/моль для Ti і Zr, відповідно. Інтегруючи ( 3.1 ), отримаємо відносний приріст маси частинки діаметром  $d$  і густиною  $\rho$  при нагріванні зразка за лінійним законом зі швидкістю  $C_{\text{н}}=1$  К/хв. від початкової  $T_0$  до кінцевої температури  $T_f$ .



$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{6}{\rho d} \left( \int_0^t K_0 \exp \left( -\frac{Q}{R(T_0 + C_h t)} \right) dt \right)^{1/2} = \frac{6}{\rho d} \left( \frac{K_0}{C_h} \int_{T_0}^{T_f} \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right) dT \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

Вважаючи, що весь поглинутий нітроген іде на утворення нітридів Ti і Zr із (3.3), легко обрахувати, що на момент досягнення температури консолідації 930°C товщина шарів TiN та ZrN має становити 1.9 та 1.5 мкм, відповідно. Ці нітриди застосовуються як дифузні бар'єри, наприклад, для запобігання дифузії Ni на поверхню медичних інструментів та імплантів, виготовлених із нікеліду титану [298], або запобігання дифузії Fe, Ni та Cr в паладієві мембрани із підложки, виготовленої із нержавіючої сталі [299]. Дані про дифузію Ni через ZrN наразі відсутні, проте з огляду на хімічну подібність до Ti, близьку швидкість їх нітридизації та властивості нітридів, слід очікувати і близькість коефіцієнтів дифузії Ni в обох нітридах. Для нітриду Ti при 930°C він становить  $4.5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$  [300]. Товщина дифузного шару Ni після витримки протягом 1 години при цій температурі становить  $x = \sqrt{D\tau} = 1.3 \mu\text{m}$ , і подібної величини маємо очікувати для Zr. На РС спектрах було зафіксовано рефлекси від ZrN, а рефлекси від фаз системи Zr-Ni – ні. Отже, конкурентний процес нітридизації частинок Zr запобігає проникненню Ni в частинки Zr. Шар тугоплавкого нітриду Zr не дозволяє розвинути реакціям за участі проміжної рідкої L(Zr,Ti,Ni) та  $\psi$ -фази, перешкоджаючи спіканню частинок.

В системі Ti-N при температурі нижче 1050°C і концентрації нітрогена менше 33.5 ат.% стабільним є  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N нітрид, рефлекси від якого і спостерігалися. Хоча за [301], в системі Ti-Ni-N при температурі 900°C можливі декілька фазових рівноваг за участі нітридів, наявність  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N вказує, що реалізується наступна:  $\alpha$ -(Ti,N)+ $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N+Ti<sub>2</sub>NiN<sub>x</sub>. Ni та нітроген, які дифундують в процесі нагріву в частинки Ti, зрештою, набувають концентрацій, достатніх для розпадання розчину із виділенням двох фаз:  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N та Ti<sub>2</sub>NiN<sub>x</sub>. Концентрація нітрогену на периферії частинки є більшою, ніж всередині, а  $\epsilon$ -нітрид уповільнює дифузію Ni, тож, зрештою,  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N витісняє Ti<sub>2</sub>NiN<sub>x</sub> із периферії всередину частинок Ti (Рис. 3.5в). Схожий процес зазначено і в [298].

### 3.2.1.2 Консолідація в атмосфері аргону

Наявність домішок кисню та гідрокарбонів в робочій атмосфері впливає на процеси консолідації в Ar. В РС спектрах зразків, отриманих за режимом "Ov", особливо чітко були представлені лінії карбіду ZrC, оксидів Ti і Zr та Ni<sub>5</sub>TiO<sub>7</sub> та Ti<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>0.2</sub>, що є результатом окиснення новоутворених фаз

(Таблиця 1 Додатку 11). Така поведінка пов'язана із сильною залежністю коефіцієнтів дифузії С і О від температури (Таблиця 3.5).

Сильну температурну залежність має і коефіцієнт дифузії кисню в цирконії  $D_{OinZr}$ . Якщо рефлексів від  $ZrO_2$  фази ставали сильнішими із збільшенням температури консолідації, то рефлексів від  $Zr_3O$  слабшали. Згідно з [302], оксид  $Zr_3O$  можна розглядати як розчин в Zr до 25ат.% кисню, атоми якого утворюють впорядковану за киснем надструктуру із міжплощинними відстанями, близькими до таких в Zr. Об'єм елементарної комірки Zr, обчислений за цими рефлексами в спектрах, отриманими від поверхні зразків, консолідованих із частинок Zr, був на 1% більше, ніж об'єм, обрахований за рефлексами, отриманими із середньої частини зразків. Оскільки рефлексів від оксидів в зразках, вирізаних із середини консолідованих пресовок, не спостерігалось, дістаємо висновок, що відбувається розбухання ґратниці Zr через насичення її киснем.

Ці особливості коефіцієнтів дифузії газів пояснюють результати ТГА [287]: чим менша швидкість нагріву, тим менше приріст маси. Тенденція пов'язана із меншою швидкістю процесів дифузії О і С при менших температурах. Внаслідок цього залишкове повітря встигає видалитися із пресовок, і в них розвиваються процеси спікання, зумовлені дифузією Ni. Тому ранні стадії спікання слід проводити при низьких температурах. Підвищення температури сприяє гомогенізації, проте і інтенсифікує процеси окиснення. Збільшення ж тривалості гомогенізації при низьких температурах стимулює процес розпадів і виділення  $\lambda$ - та  $\gamma'$ - фаз (Додаток 11). Таким чином, оптимальні температури консолідації знаходяться в межах діапазону температур 900-1000°C.

### 3.2.2 Перебіг МП в Ti-Ni-Zr, отриманому шляхом спікання елементних порошків

#### 3.2.2.1 Калориметричний аналіз (ДСК)

Результати ДСК дослідження представлені на Рис. 3.13 та в Додатку 13, де подані температури максимуму  $T_{max}$  головного піку теплового потоку для прямого МП і мінімуму  $T_{min}$  головного піку теплового потоку для зворотнього МП. Ці значення використовувалися для оцінки гістерезису  $\Delta T$  МП. МП в зразках, консолідованих в  $N_2$ , або не відбувалося, або було дуже слабким. У більшості зразків, консолідованих в атмосфері Ar, МП спостерігалось в декілька етапів (Рис. 3.13).

Температури і теплота МП не залежали від вмісту Ni для режимів "Lw" і "Fl" і були для цих режимів близькими (Додаток 13). За основним піком МП при охолодженні з'являлися ще два напливи (Рис. 3.13). Із збільшенням температури консолідації (режим "Md") спостерігалось розмивання

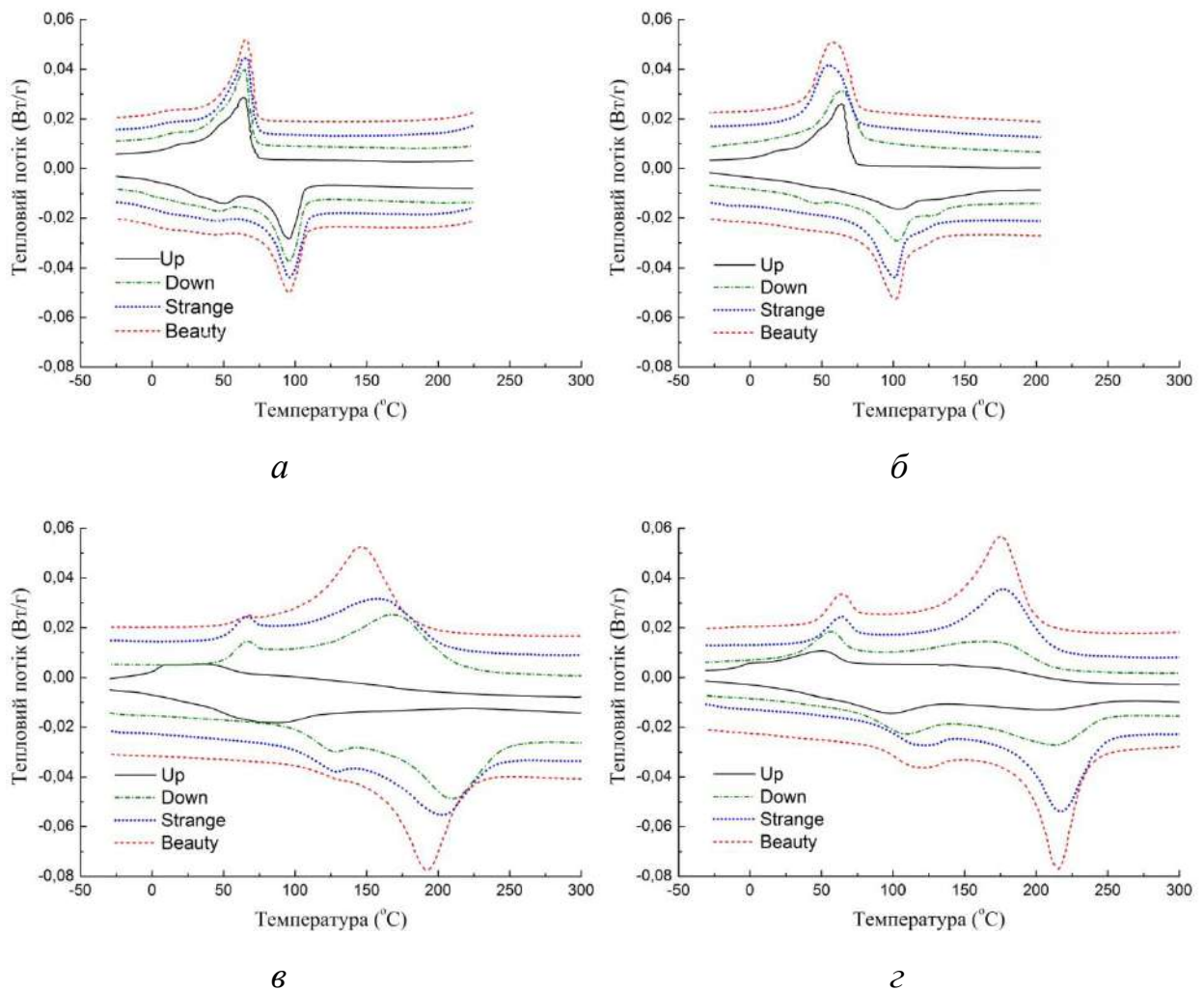


Рис. 3.13 Тепловий потік від консолідованих в атмосфері Ar зразків Ti-Ni-Zr як функція температури і режиму консолідації: а) – Lw; б) – Md; в) – Hg; г) – Pr. Екзо-рік відповідає прямому МП, ендо-пік – зворотньому.

основного піку із тенденцією до підвищення температур і теплот МП (Рис. 3.14, Додаток 13). Із збільшенням температури консолідації до 980°C (режими "Hg" і "Ln") спостерігалось різке збільшення цих значень (Рис. 3.14, Додаток 13). Теплота МП в квазіатомних сплавах (Ti,Zr)-Ni слабо залежить від вмісту Zr [303]. Тому її збільшення свідчить про значну степінь конверсії сплавів, консолідованих за температури 980°C. Виключення становив склад "Up", для якого МП було розтягнутим на інтервалі у ~250°C і вдвічі менш інтенсивним, ніж для інших зразків, консолідованих за режимами "Hg" та "Ln". Для режимів "Hg", "Ln" та "Pr", за виключенням зразків "Up", екзо-пік прямого МП складався із потужного піку при більшій температурі і меншого за інтенсивністю при нижчій (Рис. 3.13). Перебіг МП у декілька етапів пов'язаний із розшаруванням консолідованих зразків за складом, яке особливо чітко спостерігається саме після консолідації за режимами "Hg" та "Pr" (Рис. 3.8). Різниця між піками в зразку «Beauty» після консолідації за програмою «Pr» становила 115°C, що відповідає різниці у вмісті

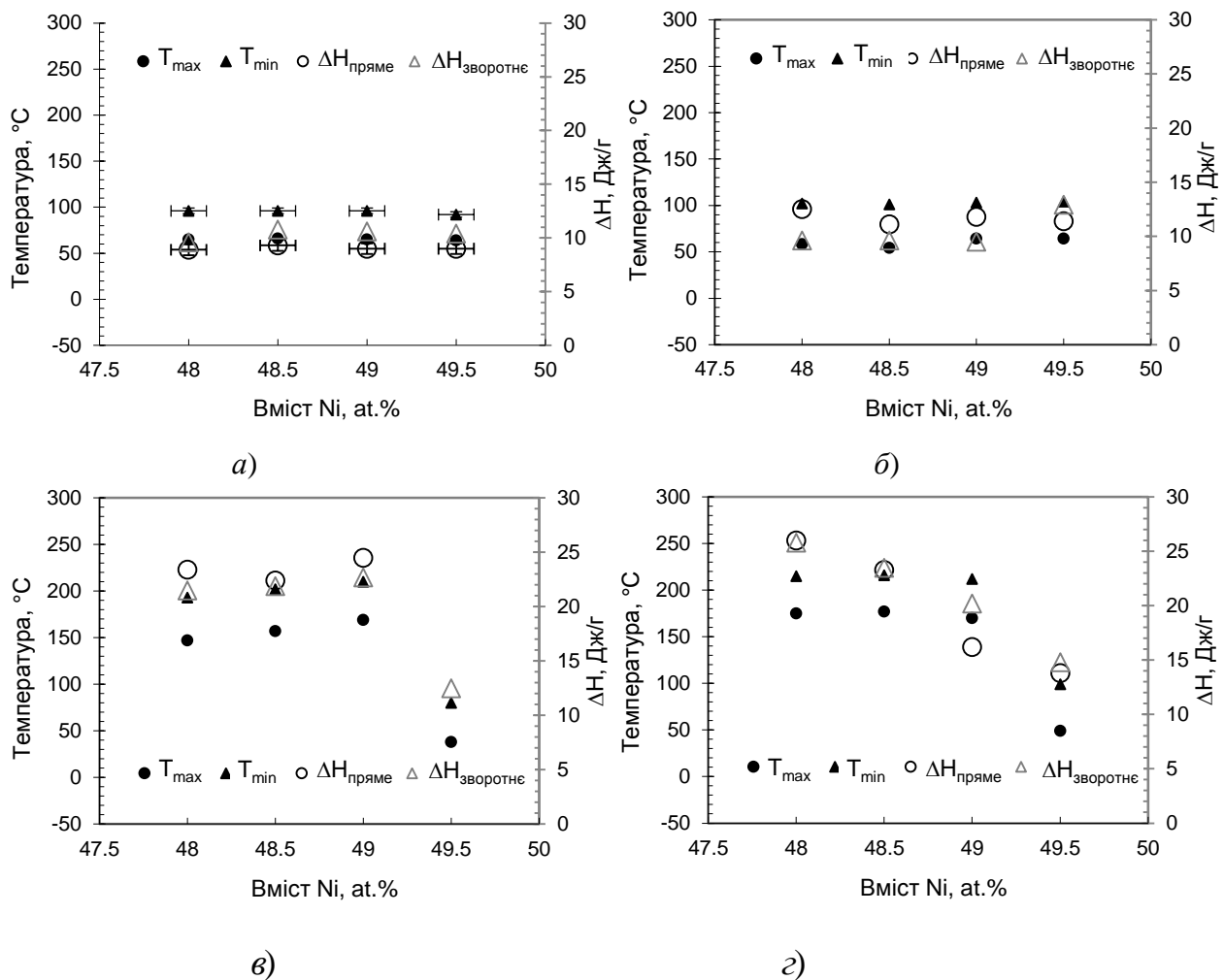


Рис. 3.14 Значення температури максимуму  $T_{\max}$  піку теплового потоку прямого перетворення та мінімуму  $T_{\min}$  піку теплового потоку зворотнього перетворення, ентальпії прямого  $\Delta H_{\text{прямє}}$  і зворотнього  $\Delta H_{\text{зворотнє}}$  перетворень в сплавах Ti-Ni-Zr, консолідованих за режимами: а) – "Lw", б) – "Md", в) – "Hg", г) – "Pr", залежно від номінального вмісту нікелю в пресовках.

Zr у ~10ат. % ([303], [286]). Спостережена методом РМА різниця становила ~12ат. %.

Найбільш широкий інтервал МП в зразках "Ur" засвідчує істотний внесок в консолідацію механізму термічного вибуху за участі рідкої фази. Для квазістехіометричного складу "Ur"  $(\text{Ti,Zr})_{\sim 50}\text{Ni}_{\sim 50}$  інтенсивність реакції утворення інтерметаліду  $(\text{Ti,Zr})\text{Ni}$  найвища, а, отже, і стан матеріалу нерівноважний і негомогенний.

При підвищенні температури консолідації до 1080°C (режим "Ov") МП взагалі не спостерігалось до температури у -50°C, що корелює із даними РСА. Очевидно, виділення Н-фази, оксидів та карбиду ZrC (Додатку 11) змінюють склад матриці і запобігають перебігу МП.

### 3.2.2.2 Термомеханічний аналіз (ТМА)

Результати дилатометричних досліджень подано на Рис. 3.15 та в Додатку 14, де, окрім значень

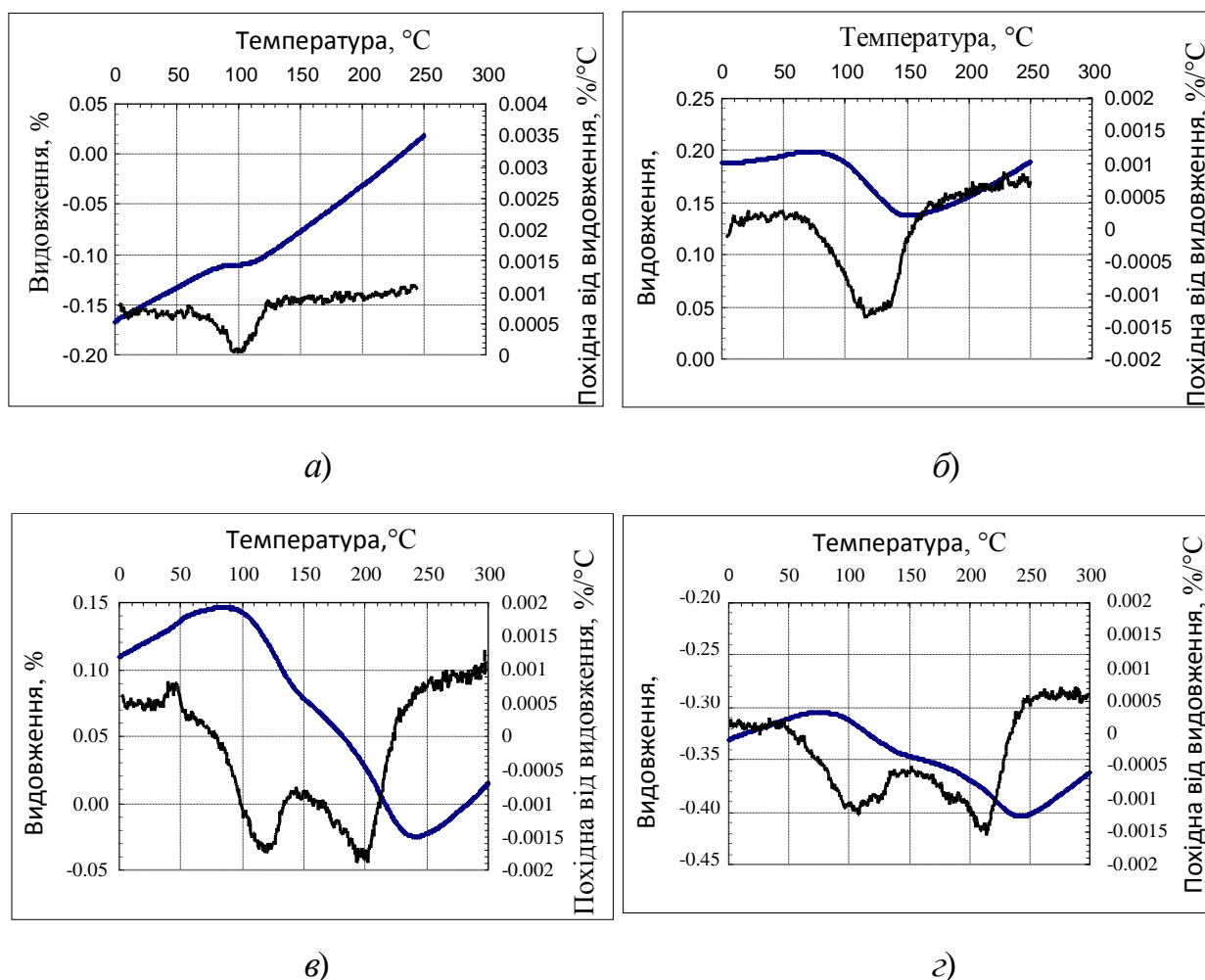


Рис. 3.15 Приклад залежності видовження зразка і похідної від температури для консолідованого сплаву “Down” після консолідації за режимами: а) – Lw; б) – Md; в) – Hg; г) – Pr.

$M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  та величини дилатаційного ефекту МП  $\Delta l/l$ , подані температури максимуму  $T_{\max}$  головного піку похідної від видовження зразка для прямого МП і мінімуму  $T_{\min}$  головного піку похідної від видовження зразка для зворотнього МП. МП, що реєструвалося за перегинами в кривих видовження зразка, відбувалося в одну або дві стадії, що корелює із даними ДСК аналізу (Рис. 3.15). Температури МП не залежали від вмісту Ni для режиму "Lw" (Рис. 3.16, Додаток 14). Із збільшенням температури консолідації (режим "Md") спостерігалось розмивання піку із тенденцією до підвищення точок  $A_s$  та  $A_f$  МП (Рис. 3.15, Додаток 14). Із збільшенням температури консолідації до 980°C (режими "Hg" і "Ln") спостерігалось різке збільшення температур МП (Рис. 3.15, Рис. 3.16) та дилатації, зумовленої МП. Виключення становив сплав “Up” (Рис. 3.16).

Абсолютні значення додатнього дилатаційного ефекту були суттєво більші, ніж притаманні матеріалам із термопружним МП (Додаток 14). Залежність величини ефекту від складу сплавів не

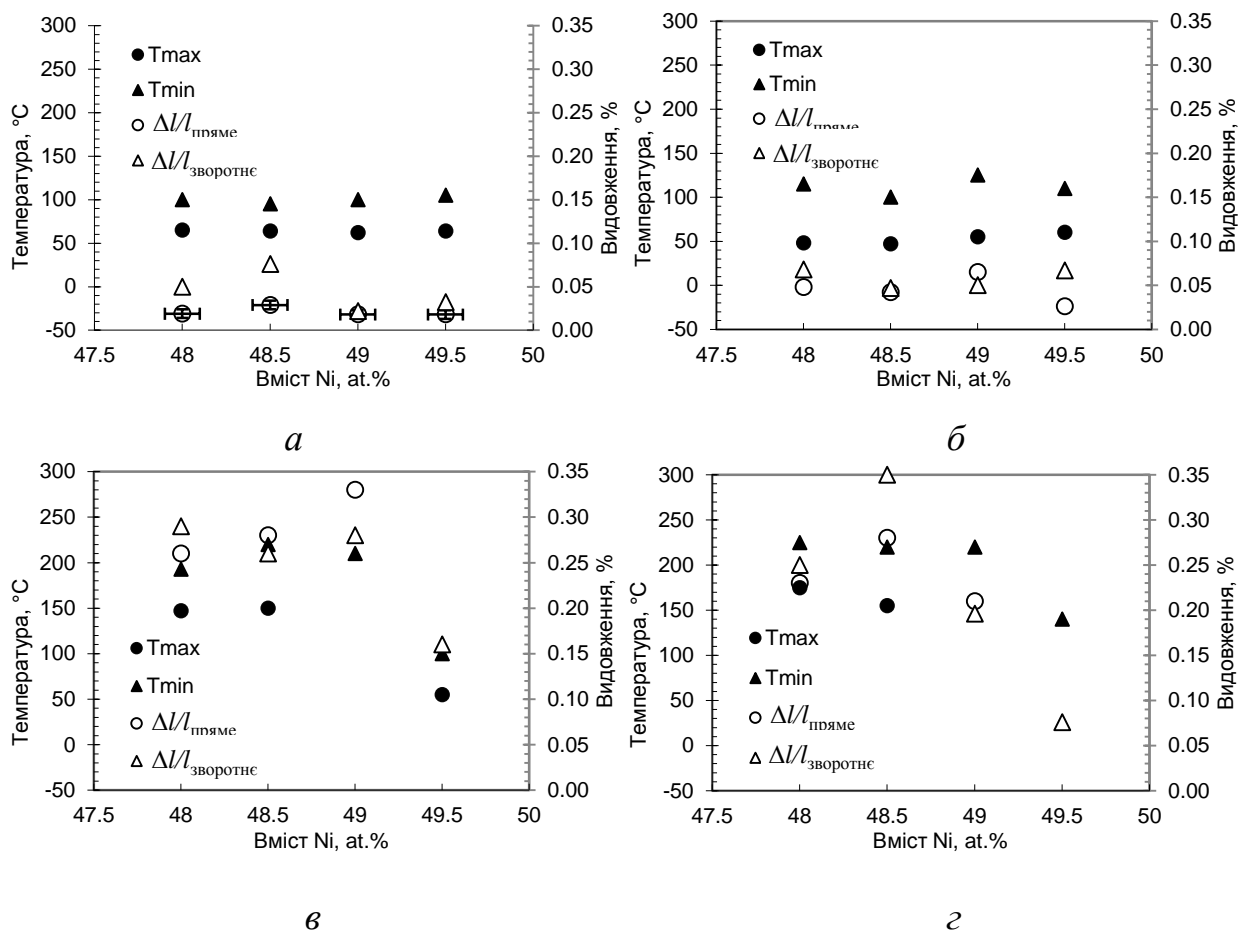


Рис. 3.16 Значення температури максимуму  $T_{\max}$  піку похідної від видовження при прямому мартенситному перетворенні та мінімуму  $T_{\min}$  піку похідної від видовження при зворотньому перетворенні, відносному видовженні при прямому  $\Delta l/l_{\text{прямє}}$  і зворотньому  $\Delta l/l_{\text{зворотнє}}$  мартенситних перетвореннях в зразках Ti-Ni-Zr для режимів консолідації а) – “Lw”, б) – “Md”, в) – “Ng”, г) – “Pr”, залежно від номінального вмісту нікелю в пресовках.

корелювала із такою для теплот МП. Ці факти свідчать, що спостережений ефект не є суто об’ємним ефектом ФП. Причинами може бути залишкова текстура та/або неоднорідна структура зразків (Рис. 3.4), що формують поле внутрішніх напружень, яке спричиняє видовження зразка в процесі МП. Наступні 2-3 цикли нагріву і охолодження в дилатометрі практично повністю відтворювали поведінку зразка під час першого циклу. Таким чином, виміряні деформації є радше проявленням двостороннього ЕПФ, зумовленого чинниками текстури або неоднорідності зразків.

### 3.2.3 Механічні характеристики консолідованих зразків Ti-Ni-Zr

Механічні випробування консолідованих зразків на стиснення виконувалися із допомогою INSTRON 1196. В кожному стані матеріалу випробувалось від 2 до 4 зразків. Результати випробувань наведено на Рис. 3.17 та в Додатку 15.

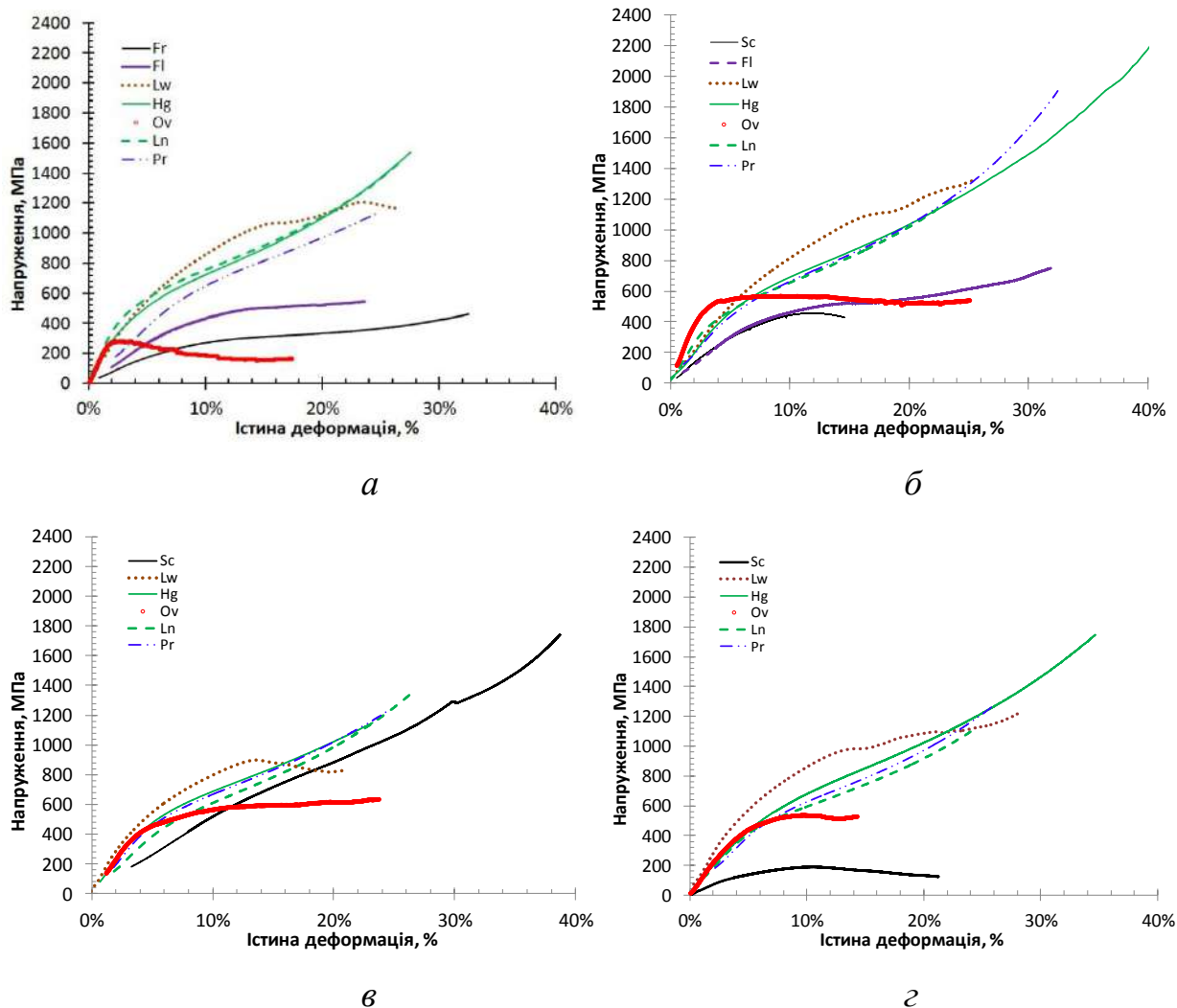


Рис. 3.17 Залежності «Напруження-Деформація» стисненням для консолідованих в атмосфері Ar зразків Ti-Ni-Zr а) – «Up»; б) – «Down»; в) – «Strange»; г) – «Beauty».

Суттєво кращу механічну стабільність продемонстрували зразки, консолідовані в атмосфері Ar, ніж в  $N_2$ . На кривих «напруження-деформація» часто спостерігався характерний перегин, а в окремих випадках – плато (Рис. 3.17), яким часто передувала перехідна ділянка величиною  $\delta_{пл}$ , що пов'язана із процесами пластичної деформації. Деформація, що відповідає плато, в таблиці умовно позначена як  $\delta_{мар}$ . Перегин свідчить про передвійникування і переорієнтацію мартенситних кристалів в зразках, які вже зазнали МП. Подібна поведінка притаманна сплавам, виготовленим традиційними методами [250], [71] та методами ПМ [246], [250], [252], [228]. Такі перегини спостерігалися в зразках, консолідованих за програмами «Md», «Hg», «Ln», «Pr». При цьому криві «напруження-деформація» для програм консолідації при 980°C на значних ділянках практично збігаються. Відмінності реєструвалися для програм «Lw», «Fl», «Ov». Тобто на механічні властивості найбільше впливає температура консолідації, відтак, і домінуючий механізм консолідації.

Якщо випробування проводяться вище температури  $M_s$ , більш типовим є плато, що відповідає МП, стимульованому навантаженням [237], [249], [253]. Таке плато було спостережено в зразках, консолідованих за програмами «Ov», «Fl» (зразки Up, Down) і «Lw». Водночас, наявність тріщин і руйнування деяких зразків, консолідованих за програмою «Ov», практична відсутність перехідної ділянки між плато і «пружньою» частиною кривої навантаження, свідчать про одночасний перебіг МП, так і процесів тріщиноутворення і руйнування. Останні, очевидно, пов'язані із виділеннями вздовж границь зерен Н-фази (Рис. 3.9).

### 3.2.4 Ефект пам'яті форми в консолідованих зразках Ti-Ni-Zr

Для дослідження ЕПФ консолідовані зразки піддавали деформації одновісним стисненням, після чого нагрівали і охолоджували в дилатометрі. Форма кривих у вигляді «урізаного лепестка» на Рис. 3.18 для зразків, консолідованих за всіма програмами (окрім «Ov»), є типовою (Fig. 51, 69 в [39]) для сплавів на основі Ti-Ni, продеформованих при температурі менше  $M_s$ . Вона свідчить про наявність остаточної деформації  $\varepsilon_{prior}$ , частково зумовленої переорієнтацією мартенситних доменів та/або МП. Криві, отримані на зразках, консолідованих за програмою «Ov», радше типові для надпружної поведінки, зумовленої МП. Дійсно, зразки, піддані значній деформації, демонструють типове плато (Рис. 3.17).

За значеннями заданої  $\varepsilon_{prior}$  та відновленої деформації  $\varepsilon_{recov}$  після циклу нагрівання-охолодження

Таблиця 3.6 Ефект пам'яті форми в консолідованих сплавах Ti-Ni-Zr. Пояснення в тексті.

Режим	Газ	Пресовка	Вміст Ni, at%	$\varepsilon_{prior}$	$\varepsilon_{recov}$	$K_{sme}$	$A_s$	$A_f$	Кількість піків	Коментар
				%			°C			
Fl	Ar	Strange Beauty	48.5	7.00	1.54	22	99	156	1	Двосторонній ефект пам'яті форми
			48.0	7.00	1.68	24	38	161	2	
Lw	Ar	Up	49.5	5.13	2.00	39	32	155	2	Двосторонній ефект пам'яті форми
		Down	49.0	5.38	2.10	39	32	155	2	
		Strange	48.5	4.88	2.00	41	32	157	2	
		Beauty	48.0	9.09	2.00	22	40	170	2	
Md	Ar	Up	49.5	5.00	1.90	38	48	194	1	Двосторонній ефект пам'яті форми
		Down	49.0	5.50	1.65	30	55	?	1	
		Strange	48.5	8.26	1.90	23	51	211	1	
		Beauty	48.0	11.43	1.60	14	37	221	1	
Hg	Ar	Up	49.5	6.30	2.53	40	48	264	1	Двосторонній ефект пам'яті форми
		Down	49.0	6.70	2.23	33	35	362	2	
		Strange	48.5	8.66	2.22	26	39	327	3	
		Beauty	48.0	5.70	2.40	42	63	438	2	



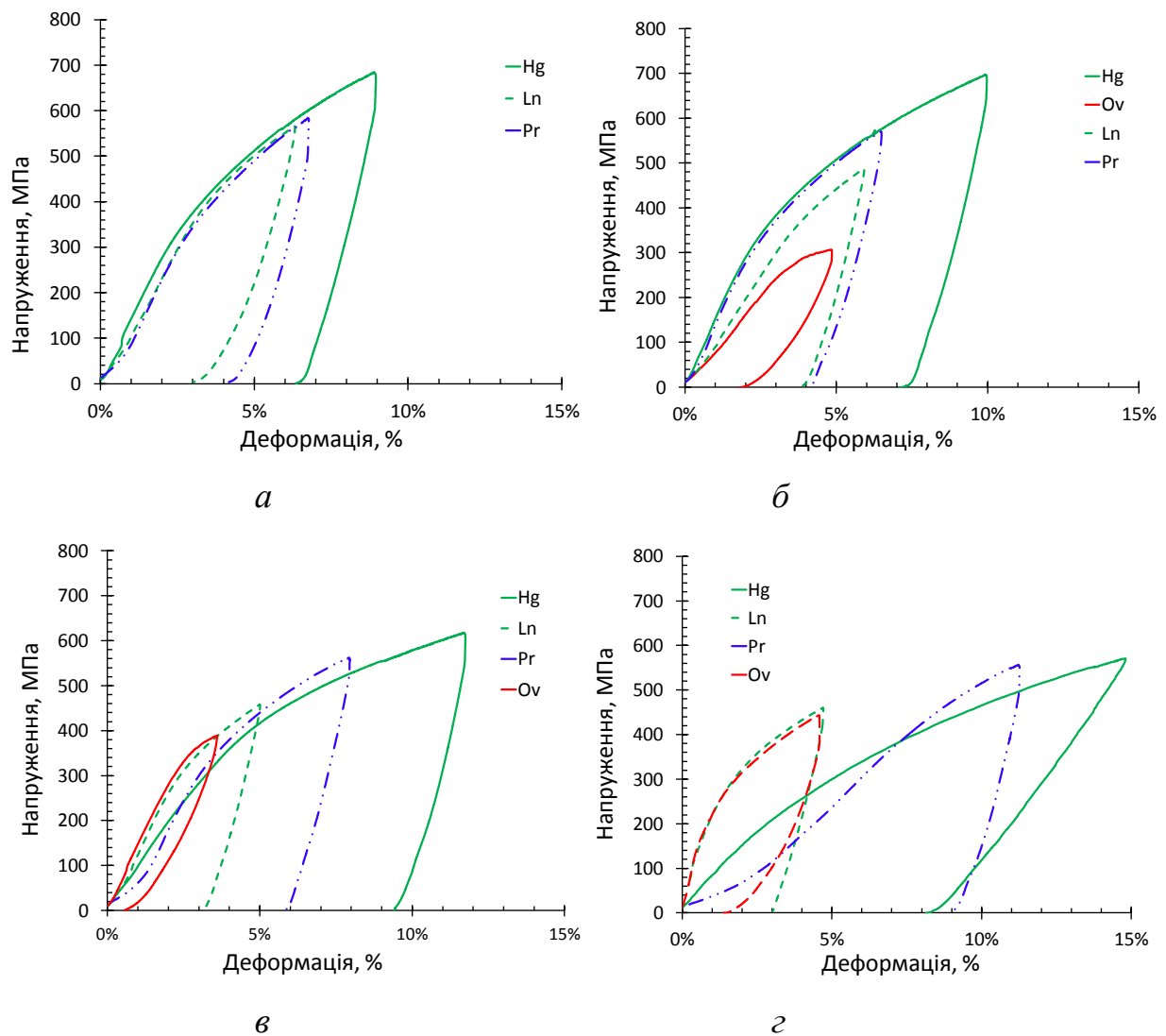


Рис. 3.18 Залежності «Напруження-Деформація» стисненням під час задання деформації  $\epsilon_{\text{prior}}$  в консолідованих зразках Ti-Ni-Zr *a*) – «Up»; *б*) – «Down»; *в*) – «Strange»; *г*) – «Beauty».

визначалась степінь відновлення форми  $K_{\text{sme}} = \epsilon_{\text{recov}} / \epsilon_{\text{prior}}$  (Рис. 3.20 та Таблиця 3.6). Попереднє деформування зразків спричиняє підвищення температур МП (Додатках 13, 14) Причиною цього є пластична компонента деформації зразка. Чим більше значення попередньої деформації зразка  $\epsilon_{\text{prior}}$ , тим менше значення відновлення форми  $K_{\text{sme}}$ . Граничне значення  $\epsilon_{\text{prior}}$ , при якому компонентою пластичної деформації в повній деформації зразка можна знехтувати, оцінимо, екстраполюючи значення  $K_{\text{sme}}$  степенною функцією у бік малих значень повної деформації (Рис. 3.19*а*). Еквівалентний метод полягає в побудові залежності компоненти пластичної деформації  $\epsilon_{\text{plastic}} = \epsilon_{\text{prior}} - \epsilon_{\text{recov}}$  як функції  $\epsilon_{\text{prior}}$ . Ця залежність, побудована за значеннями  $K_{\text{sme}}$  всіх зразків та режимів консолідації, добре апроксимується прямою, перетин якої із оссю абсцис і є шукане значення  $\epsilon_{\text{recov}}$  (Рис. 3.19*б*). Обидва методи дають граничне значення відновленої деформації  $\epsilon_{\text{prior}} \approx 2.05\%$ . Воно є суттєво меншим, ніж

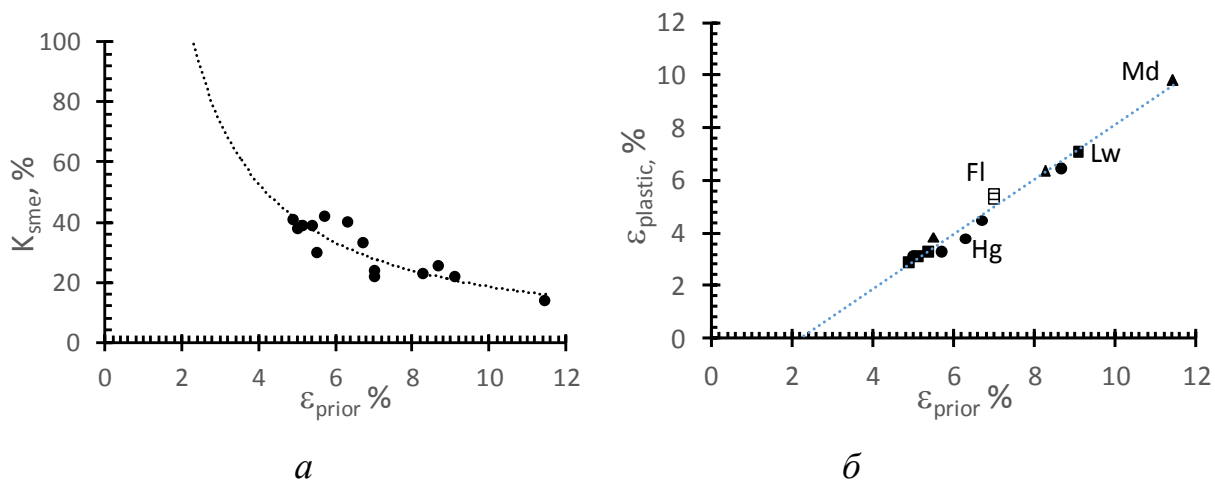


Рис. 3.19а) – Залежність значення коефіцієнту відновлення форми  $K_{sme}$  консолідованих зразків Ti-Ni-Zr від значення попередньо заданої деформації  $\varepsilon_{prior}$ ; б) – залежність компоненти пластичної деформації  $\varepsilon_{plastic}$  від  $\varepsilon_{prior}$

максимальне значення у 10.5% для монокристалів сплавів на основі Ti-Ni [39], меншим, ніж 5.5%, зафіксовані на полікристалічних зразках Ti-Ni<sub>49.5</sub>-Zr(0÷15)ат.%. [304], є одного порядку (до 3.5%) із значеннями, виміряними у тонких плівках квазібінарного Ti-Ni-Zr(0÷18)ат.%. [305] та близьким, а деколи більшим значень, зареєстрованих в сплавах на основі Ti-Ni, отриманих методами порошкової металургії [306], [307], [228], [269]. Очевидною причиною порівняно невеликого граничного значення відновленої деформації в поточному дослідженні є наявність в зразках фаз, що не зазнають МП:  $\sigma$ ,  $\psi$ ,  $\xi$ ,  $\phi$ . В процесі деформації зразка ці фази мають деформуватися пластично для збереження його суцільності.

Значення відновленої деформації  $\varepsilon_{prior}$  є апроксимацією, яка передбачає 100% відновлення форми при  $\varepsilon_{prior} \approx 2.05\%$ . Проте, навіть в полікристалах Ti-Ni-Zr [303] відновлення форми неповне. Для пористих сплавів на основі Ti-Ni зафіксовані значення  $K_{sme}$  менше 100% і зменшуються із збільшенням заданої деформації [307]. В [306] зазначено, що пористі матеріали деформуються неоднорідно і в зразку завжди знайдеться область, де напруження перевищують граничне значення.

В сплавах на основі Ti-Ni із збільшенням докладеного напруження  $\sigma$  пластична компонента деформації спочатку слабо зростає, а потім різко збільшується. Така залежність фіксувалась в сплавах на основі Ti-Ni, отриманих як звичайними [307], так і методами ПМ [269], [307], в тонких плівках квазібінарного Ti-Ni-Zr(0÷18)ат.%. [305], спечених [305] і виплавлених сплавах [304] Ti-Ni-Zr. Згідно останніх трьох робіт, критичне значення  $\sigma$  для квазібінарних сплавів Ti-Ni-Zr(5-15)ат.%. лежить в

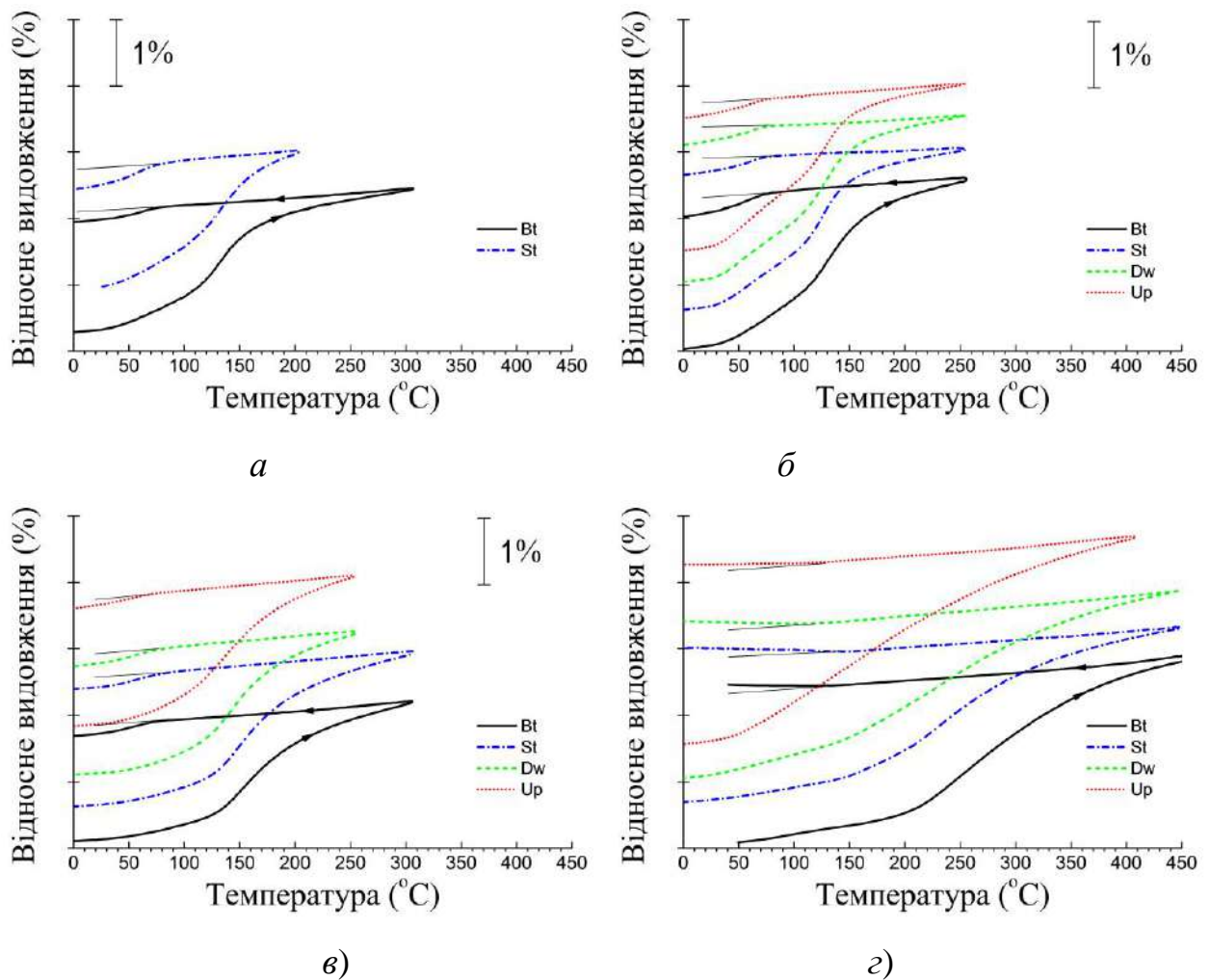


Рис. 3.20 Температурна залежність відносного видовження попередньо деформованих стисненням зразків сплавів Ti-Ni-Zr, консолідованих за програмами «Fl» (а), «Lw» (б), «Md» (в), «Hg» (г). Позначення на графіках: Up – Up, Dw – Down, St – Strange, Bt – Beauty.

межах 400-500 МПа. Досліджені зразки піддавалися більшим навантаженням (Рис. 3.18) і досягали стану «насичення» деформації  $\varepsilon_{\text{теcov}}$  по мартенситному механізму. Саме цим обумовлена задовільна апроксимація однією прямою зразків, отриманих за різними програмами (Рис. 3.19).

Критичне напруження, при якому домінуючим механізмом деформування стає пластична течія, немонотонно змінюється від ~100 МПа для Ti-Ni49.5ат.% до ~450 МПа для Ti-Ni49.5-Zr15ат.% [304]. Зразки із великомасштабними неоднорідностями за вмістом Zr (програми «Fl», «Lw», «Md», «Hg», «Pr») є суттєво неоднорідними за домінуючим механізмом деформації. В областях із високим вмістом Zr переважає деформація за мартенситним і супутніми механізмами передвійникування і переорієнтації доменів мартенситу. В областях із заниженим вмістом Zr – пластична.

Всі випробовані зразки консолідованих сплавів Ti-Ni-Zr продемонстрували обернений ЕПФ. Це

проявлялось у спонтанній (без зовнішнього навантаження) деформації зразка при охолодженні в дилатометрі в інтервалі температур МП (Рис. 3.20). Зразки, консолідовані за програмою «Hg», спонтанно видовжувалися на  $0.1 \div 0.15\%$ , за програмами «Fl», «Lw» – стискалися на  $0.2 \div 0.35\%$ , а за програмою «Md» – на  $0.1 \div 0.2\%$  (Рис. 3.20). Двосторонній ЕПФ пов'язується із внутрішніми джерелами напружень, достатніми, щоб спричинити орієнтуючу дію на мартенситну фазу, що виникає при охолодженні [39]. Тому орієнтуюча дія внутрішніх напружень в деформованих стисненням зразках, консолідованих за програмами «Fl», «Lw», «Md», була направлена на стиснення, а за програмою «Hg» – навпаки.

За величиною та знаком спонтанна деформація зразків, консолідованих за програмою «Hg», була такою, як і в щойно отриманих сплавах. Не виключено, що відносно високі температури у  $\sim 450^\circ\text{C} \div 500^\circ\text{C}$ , до яких нагрівались зразки в дилатометрі, спричиняли відпал. Результатом такого відпалу може бути як руйнування конфігурацій дислокацій, утворених під час деформації зразка, так і виділення когерентних частинок  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  в орієнтуючому полі напружень від цих дислокацій. Напрямок цього поля такий, що перешкоджає перебігу зворотнього МП і зникненню орієнтованих мартенситних доменів. Про це свідчить затягування МП у бік високих температур (порівняй Рис. 3.16 та Рис. 3.20). Натомість, при прямому МП результуючий напрямок поля напружень дислокаційних конфігурацій сприяє орієнтованому росту мартенситних доменів, а, отже, діє в тому ж напрямку, що і стиснення. Саме тому висота зразків, консолідованих за програмами «Fl», «Lw», «Md», при охолодженні зменшувалась в процесі МП. У випадку ж або відпалу таких дислокаційних конфігурацій, або завдяки компенсуючій дії полів напружень, спричинених виділеннями когерентних частинок  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ , ефект був протилежний (програма «Hg»).

### Узагальнення та висновки до Розділу 3

Негомогенність і пористість матеріалів Ti-Ni-Zr, спечених із елементних порошків Ti, Ni, Zr, залежить від сценаріїв Синтезу. Синтез ініціюється твердофазною дифузією в сусідніх парах частинок Ti-Ni, Zr-Ni із насиченням нікелем частинок Ti та Zr і розвивається при більших температурах за механізмом проміжної рідкої фази. Міняючи температуру консолідації, тривалість витримки і розміри вихідних частинок порошку, можна контролювати просторові масштаби і амплітуду концентраційних неоднорідностей (градієнт ХН), а відтак характер перебігу МП і відтворення форми при нагріві. Ці ж неоднорідності у вигляді ХН та пористості матеріалу контролюють і двосторонній ЕПФ, величина і

знак якого залежить від сценарію Синтезу. Очевидно, що, незалежно від конкретного механізму Синтезу, є оптимальний діапазон температур, де можливий зазначений контроль. Нижня межа температур, прийнятна для Синтезу, визначається критичною кількістю локалізованих неоднорідностей у вигляді проміжних фаз ( $\xi$ ,  $\phi$ ,  $\sigma$ ,  $\gamma'$ ,  $\psi$  у випадку із Ti-Ni-Zr), що не зазнають МП, та пор, що, як і перші, погіршують ЕПФ і механічні характеристики матеріалу. Верхня межа визначається окислювальними процесами, що стрімко інтенсифікуються із зростанням температури Синтезу. Зазначене обґрунтовується наступним.

1. Сплави  $\text{Ni}_{-50}(\text{Ti,Zr})_{-50}$  із вмістом Zr від 12 до 25 ат. % було консолідовано спіканням елементних порошків Ni, Ti та Zr. Утворення нітридів ZrN та  $\text{Ti}_2\text{N}$  на поверхні частинок Zr та Ti перешкоджає спіканню в атмосфері  $\text{N}_2$ . Високочистий Ar є найсприятливішим для Синтезу. Спечені в Ar при температурах  $< 900\div 1000^\circ\text{C}$  сплави негомогенні і містять мартенситну B19' та аустенітну B2 фази,  $\xi$ - ( $\text{Zr}_2\text{Ni}$ ),  $\phi$ - ( $\text{ZrNi}$ ),  $\sigma$ - ( $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ),  $\gamma'$ - ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ),  $\psi$ - ( $\text{Ti}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Zr}_{0.33}$ ) фази та фазу із складом  $\sim\text{Ni}_2\text{TiZr}$ . Великомасштабні флуктуації вмісту Zr(Ti) виникають після спікання при  $900\div 1000^\circ\text{C}$ . При більших температурах з'являються оксиди та карбіди внаслідок сильної залежності коефіцієнтів дифузії кисню та карбону в Ti та Zr. Збільшення тривалості витримок при менших температурах, як і тривале охолодження зразка в пічі, стимулюють виділення фаз  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  та  $\text{Ni}_2\text{Ti}$ .

2. Синтез починається при температурах  $< 700^\circ\text{C}$ , ініціюються твердофазною дифузією в сусідніх парах частинок Ti-Ni, Zr-Ni із насиченням Ni частинок Ti та Zr. При більших температурах починаються евтектичні та перитектичні реакції із утворенням  $\sigma$ ,  $\xi$  і  $\psi$  фаз за участю проміжної рідкої фази з температурою займання близько  $780^\circ\text{C}$  для пар частинок Zr-Ni. Потік тепла реакції від пар частинок Zr-Ni стимулює механізм реакції за участю рідкої фази в парах Ti-Ni між 780 та  $880^\circ\text{C}$ .

3. Пори, утворені при спіканні, мають бімодальний розподіл за розмірами та фрактальну геометрію. При збільшенні температури спікання розміри пор зростають, а фрактальна розмірність зображень пор зменшується від 2.5 до 2.2. Дрібніші пори із високою фрактальною розмірністю довкола колишніх частинок Ti утворюються при менших температурах завдяки ефектам Кіркендала, легування і утворення шийок. Більші і округліші – всередині колишніх частинок Zr завдяки виділенню газів із розплавів переважно Ni-Zr, а також Ni-Ti (для температур більше  $880^\circ\text{C}$ ) внаслідок дії механізму Синтезу із проміжною рідкою фазою.

4. Розшарування сплавів за складом спричиняє розширення інтервалу і багатоетапність перебігу МП в зразках. Найбільший інтервал МП спостерігався в зразках із квазіеквіатомним складом, що

засвідчує внесок в процес консолідації елементів механізму самопоширювального синтезу. Збільшення температури консолідації до 980°C підвищує температури МП, теплоту та дилатаційний ефект МП завдяки більшому розчиненню Zr. Значний додатний дилатаційний ефект в консолідованих зразках є проявленням двостороннього ЕПФ 0.1÷0.35%, спричиненого полем внутрішніх напружень, утвореним завдяки деформації фаз, які не зазнають МП, когерентним виділенням частинок  $Ni_4Ti_3$ , дислокаційним конфігураціям, що виникають завдяки деформації в мартенситному стані хімічно неоднорідного матеріалу.

5. Зразки, консолідовані в атмосфері  $N_2$ , були механічно менш стійкими, ніж консолідовані в Ar. Процеси передвійникування, МП та пластичної деформації при одноосному стисненні розвиваються одночасно, а їх частка визначається степенню неоднорідності зразків, глибиною конверсії та кількістю мартенситної фази при кімнатній температурі.

6. Зразки сплавів  $Ni_{-50}(Ti,Zr)_{-50}$ , спечені в Ar, попередньо продеформовані >4%, демонстрували неповний ЕПФ. Оцінене граничне значення деформації зразка, при якому можна очікувати 100% ЕПФ, становить ~2%. Неповний ЕПФ зумовлений різними значеннями напруження плинності для областей, збагачених та збіднених на Zr, та пористістю зразків, завдяки якій в окремих областях зразка напруження перевищують напруження плинину.

#### РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ПОРОШКІВ, ОТРИМАНИХ ШЛЯХОМ ГАРТУВАННЯ *IN SITU* В ПРОЦЕСІ ЕЛЕКТРОІСКРОВОЇ ЕРОЗІЇ

Консолідація елементних порошків матеріалів із ЕПФ дає можливість отримувати матеріали різної ступені неомогенності. Для отримання гомогенного стану матеріалу привабливо використати мікроскопічні об'єкти, виготовлені із попередньо виплавленого або гомогенізованого матеріалу.

Методами отримання порошкових матеріалів із наперед заданим складом є методи механічного розмелу, методи атомізації, методи конденсації із паро-газової суміші та деякі фізико-хімічні методи. (Додаток 16). Механічне мелення успішно застосовувалось для приготування порошків сплавів Ni-Mn-Ga, Ti-Ni, залізних сплавів та певною мірою Cu-Al-Ni. Основною перевагою методу є його універсальність – можливість отримання порошків сплавів будь-якого складу та всіх діапазонів розмірів. Чим більше в'язкість і пластичність матеріалів, тим менш доцільним використання методу для отримання дрібних фракцій порошку. Процеси розмелу спричиняють забруднення, появу небажаних фаз, розшарування за складом, утворення частинок із значною кількістю внутрішніх дефектів кристалічної будови, накопичення механічної енергії, наноструктуризацію та іноді аморфізацію сплавів (Ti-Ni). Недоліки технологічного характеру такі: значна тривалість і енерговитратність процесу, залежність властивостей порошку від великої кількості технічних параметрів.

Метод розпилю охолодженням струменем рідини або газу є ефективним для отримання сферичних частинок порошків сплавів заданого складу з рідкого розплаву (сплави Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Fe-Ni, сплави, що об'ємно аморфізуються). Куляста форма частинок забезпечує значне ущільнення при консолідації порошку. До переваг методу відносимо: а) можливість розпилювати сплави будь-якого складу та б) надмала тривалість отримання порошку, що забезпечує утворення порошку із незначними забрудненнями. Водночас, обмеження знизу розмірів частинок силами поверхневого натягу є принциповим недоліком методу, як і розшарування за складом розпилених частинок. Складне апаратне оформлення, вартість та необхідність використання великих об'ємів матеріалу робить метод не дуже зручним для лабораторних досліджень.

Прикладом застосування методів конденсації із паро-газової суміші для отримання наночастинок сплавів, які зазнають МП, є сплави на основі Fe-Ni, Fe-Co-Ni, Fe-Co, Ni-Al, Ti-Ni. Перевагою цих методів, у порівнянні із методами атомізації розплаву, є можливість отримувати

частинки із характерними розмірами у десятки нанометрів. Недоліком є енерго- і ресурсовитратність, необхідність заходів по пасивації та безпечному утриманню нанопорошків, складності масштабування. Фатальним недоліком є неможливість отримання наночастинок саме із заданим складом сплавів (за рідким виключенням Ti-Ni).

Фізико-хімічні методи, в яких використовуються хімічні реакції, радше підходять для отримання хімічних сполук, ніж сплавів. Вдалими прикладами можна назвати мокрий синтез інтерметалічного з'єднання AuCd та низка методів отримання сплавів Fe-Ni. Ці методи мають суто евристичну природу і їх розробці зазвичай передуює тривалий етап «спроб і помилок», а тому аж ніяк не можуть претендувати на універсальність.

#### 4.1 Метод EI ерозії і його застосування

Метод електроіскрової (EI) обробки і різання електропровідних матеріалів було вперше запропоновано в [308]. В основі методу – явище ерозії металу, що супроводжує розряд, відкрите ще першими дослідниками електрики (Рис. 4.1). Зазвичай те, що залишається в робочій рідині після EI обробки, є відходами. За умови модифікації конструкції устаткування, вибору належних параметрів розряду і робочої речовини, продукти ерозії можуть бути зібрані у вигляді порошку.

Успішне застосування методу електроіскрової ерозії для отримання елементних порошків Al, Fe, Cu було вперше продемонстровано в [309], де внаслідок високочастотного електричного розряду в  $10\div 40$  кВ (Рис. 4.2а) між електродами утворювалися частинки із середніми розмірами  $4\div 7$  мкм. На сьогоднішній день більш поширеною є схема (Рис. 4.2б) із застосуванням силової електроніки і енергетикою, притаманною обладнанню для електроіскрової обробки металів: піковою напругою від  $\sim 100\div 600$  В, піковий струм  $\sim 10\div 1000$  А, тривалістю імпульсу  $\sim 10\div 500$  мксек і частотою їх слідування  $\sim 1\div 100$  Гц.

Ідея методу електроіскрової ерозії (EIE) або методу електроіскрового диспергування (EID) полягає в періодичному розряді накопиченого на конденсаторі заряду між двома електродами, виготовленими з попередньо виплавленого матеріалу, поміщеними в діелектричну рідину усередині контейнера, яка виконує роль охолоджувача і має відносно високий потенціал пробоя [15], [310]. В модифікованій схемі між електродами розміщуються гранули матеріалу, із якого виготовлені електроди. Це підвищує вихід готового порошку, оскільки одночасно відбувається не один розряд між електродами, а декілька їх десятків (сотень) між гранулами [311], [312], [313]. Щоб підкреслити



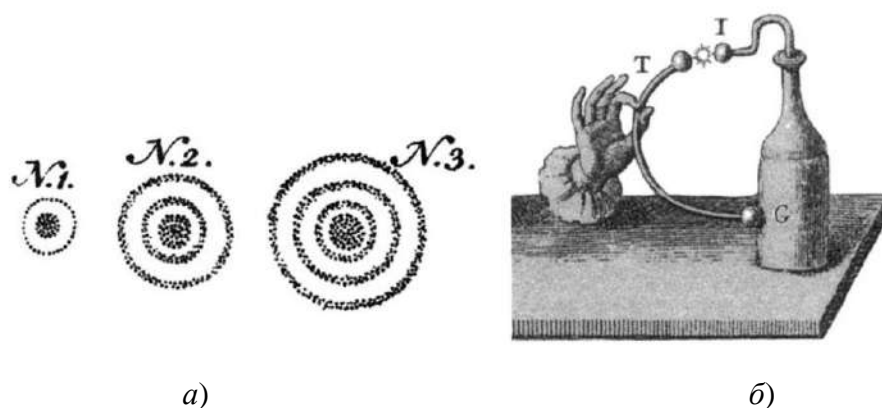


Рис. 4.1 а) – сліди ерозії на поверхні катоду після електричного розряду, спостережені Дж. Прістлі в 1766 р [823]; б) – гравюра, надіслана Алесандро Вольта Джозефу Прістлі, що ілюструє електричний розряд, спричинений коротким замиканням Лейденської банки [831].

цю особливість в вітчизняній літературі групою Щерби А.А. вживається назва методу – об’ємне електроіскрове диспергування (ОЕІД) [314], [315]. Деякі принципові схеми реалізації методу електроіскрової ерозії наведено на Рис. 4.2.

Фізичні процеси під час електроіскрового диспергування безпосередньо пов’язані із електричним розрядом в конденсованих середовищах [316], [317], [318]. Їх ділять на три стадії: електричний пробій діелектричного середовища, розряд між гранулами металу і видалення речовини із області розряду. Пробій і поширення стрімера відбуваються швидкоплинно ( $10 \div 20$  нсек [319]) порівняно із характерною тривалістю розряду ( $\geq 1$  мсек) [319]. Електромагнітні, теплові, гідродинамічні явища, що супроводжують електричний розряд та їх зв’язок із параметрами розряду та продуктами ЕІ ерозії вивчено в [320], [321], [15], [319], [15], [322], [323], [324], [325]. Підсумовуючи наявну інформацію, можна описати процеси ЕІД так.

При подачі напруги на електроди (гранули) напруженість електричного поля в проміжку між ними різко зростає значення поля пробою діелектричної рідини  $10^6 \text{ В/см} \div 10^5 \text{ В/см}$  [319], [15]. Пробій виникає не одразу, а після затримки. Розподіл за тривалістю задовольняє розподілу Вейбула [325]. Після швидкоплинного етапу пробою різниця потенціалів спадає від  $100 \div 400 \text{ В}$  до  $\sim 25 \text{ В}$  [326], а між електродами утворюється плазмовий канал розряду розмірами  $\sim 10 \text{ мкм}$  [15], який існує, допоки існує імпульс струму. Потенціал між катодом і анодом в каналі розподілений як на Рис. 4.3. Розміри прикатодного падіння напруги у  $15 \div 20 \text{ В}$  є декілька Дебаєвських радіусів [325]. Високоенергетичні електрони в прикатодній області ударно іонізують молекули газу в плазмовому стовпі, де іонізація

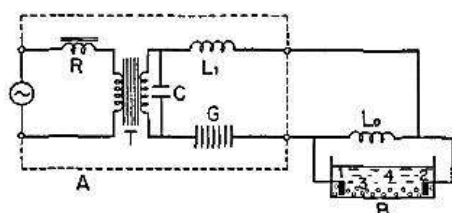


Fig. 2. High frequency oscillator circuit.

A : Spark discharge oscillator circuit.

R : Reactor 10 kVA.

T : Transformer 10 kVA 200 V/10 kV.

C : Condenser 0.0125~0.2  $\mu$ F.

L<sub>1</sub> : Inductance for oscillator 3  $\mu$ H.

L<sub>0</sub> : Inductance.

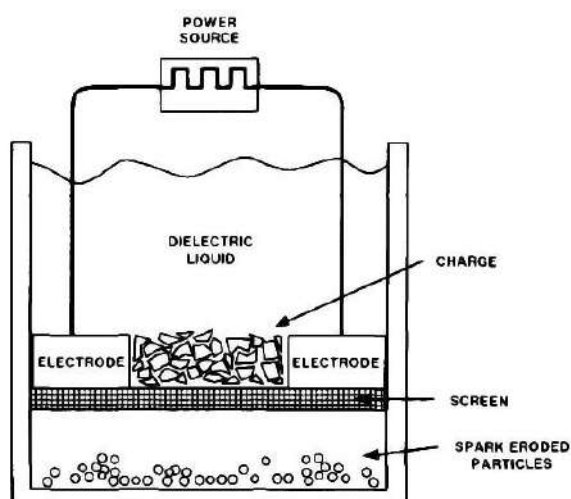
G : Gap.

B : Reactor for spark discharge.

1, 2 : Electrodes.

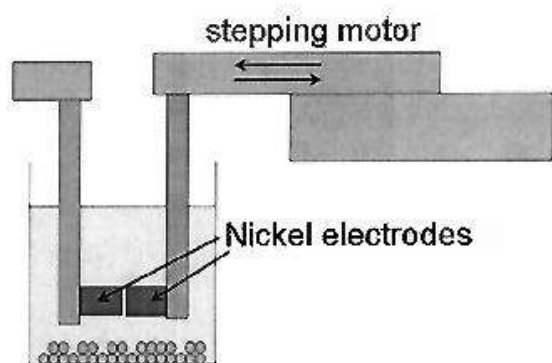
3 : Pellets.

4 : Insulating liquid medium.

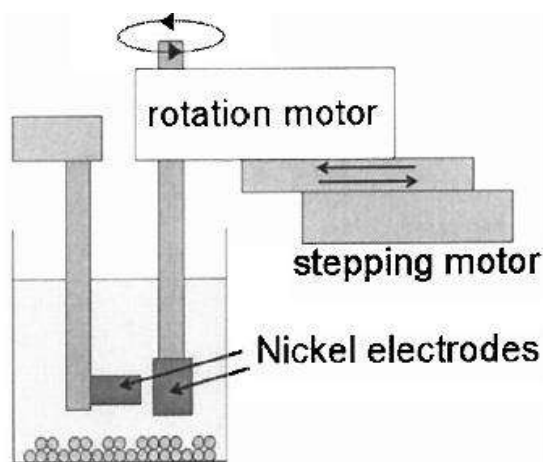


a)

b)



в)



г)

Рис. 4.2 Принципові схеми реалізації методу ЕІЕ (ЕІД): а) [309] та б) [15] – об'ємне електроіскрове диспергування (ОЕІД); схеми із фіксованою відстанню між електродами: в) – із прямою подачею електроду [321], г) – із обертанням електроду [321].

підтримується за рахунок термічної іонізації. Емісія електронів із катоду забезпечується термоавтоелектронною емісією [325].

Потік електронів із катоду разом із потоком від'ємно заряджених іонів розігріває анод, спричиняючи появу на ньому анодної плями температурою  $3 \cdot 10^3$  K [327]. Потік прискорених додатних іонів формує на катоді катодну пляму температурою  $4 \div 5 \cdot 10^3$  K [328]. Температура плазмового стовпа лежить в межах від  $6 \cdot 10^3$  до  $6 \cdot 10^4$  K [329], [316], [317], [318], [325]. На початку розряду ( $\sim 3$  мксек) електрони розігрівають анодну пляму, розплавляючи в ній метал. Важкі і повільні іони розігрівають катодну пляму повільніше і її розміри спочатку менше [326]. Зрештою, оскільки



Рис. 4.3 Схематичний розподіл потенціалу між анодом і катодом.

важкі іони при бомбардуванні передають катоду більшу кінетичну енергію, розміри катодної плями стають більшими [330]. Це пояснює менші розміри кратерів на аноді, ніж на катоді [324]. Виключення становлять тугоплавкі метали (Ta, W, Nb) [324], оскільки випаровування атомів

металу з аноду, їх подальша іонізація електронами ускладнена.

Велика щільність теплових потоків спричиняє швидкий розігрів ( $10^9 \div 10^{10}$  К/сек) областей під катодною і анодною плямою [319] аж до температури плавлення і кипіння металу, спричиняючи випаровування атомів. Сконцентрована в області катодних і анодних плям енергія розподіляється по великій області шляхом теплопровідності (Рис. 4.4a). Тому розширення області розплавленого металу відбувається відносно повільно. Водночас енергія плазмового каналу розсіюється за рахунок радіації та випаровування робочої рідини із утворенням бочкоподібної бульбашки, що займає область між катодом і анодом (Рис. 4.4a). Тиск всередині такої бульбашки зростає до пікових значень у  $10^6 \div 10^{10}$  Па [319], [325], [15], [331], а потім спадає із збільшенням бульбашки в об'ємі [316], [318]. Швидкість зростання радіусу бульбашки становить  $30 \div 70$  м/сек [313], [322] і поступово зменшується в міру її зростання. Після припинення розряду бульбашка припиняє рости і колапсує. За [322] радше спостерігається вибухове руйнування бульбашки струменями рідини через її поверхню [322], що спричиняє потужні механічні імпульси [331]. В [313] оцінено, що  $\sim 10\%$  енергії розряду іде на переміщення гранул в методі ОІЕД. В [332] показано, що пікові значення сили, яка діє на електрод  $\sim 5$  мксек і викликана колапсом бульбашки, сягають  $5 \div 10$  Н при розряді енергії в  $\sim 0.01$  Дж.

Внаслідок розсіяння енергії із катодної плями максимальна температура може бути не на поверхні плями, а під нею, що може спричинити вибух із викидом розплавленої рідини [325]. Швидкість викидів частинок сягала  $60$  м/сек [322]. Проте більша частина металу (до  $80\%$ ) викидається по закінченню розряду [323]. Руйнування бульбашки викликає бурхливе кипіння розплаву і викидання розплавленого і випареного металу [323], [319] (Рис. 4.5). За [319] більша частина розплавленого металу кристалізується на поверхні і тільки  $10\%$  загартовується і конденсується в порошок. Швидкість частинок розплавленого металу становить декілька м/сек [313], [322]. Оскільки частинки загартовуються *in situ* в робочу рідину, то швидкість їх охолодження

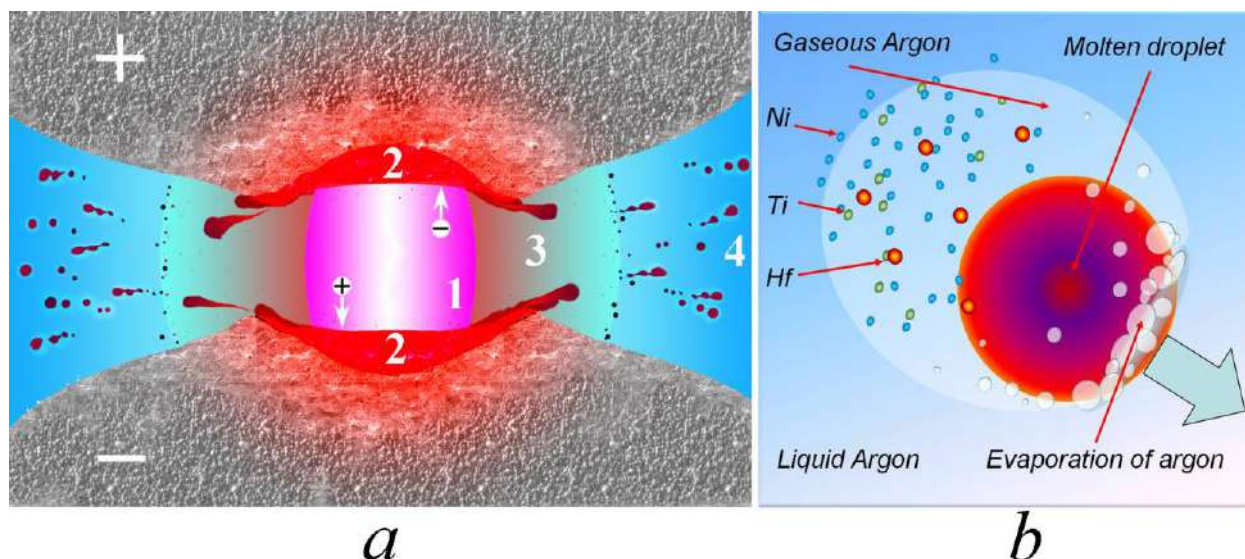


Рис. 4.4 а) Утворення плазмового каналу (1) і викид розплавленого металу із катодного і анодного кратерів (2) через бочкоподібну бульбашку (3) випареної рідини та в) гартування в робочій рідині розплавленої краплини із одночасним формуванням нанофракції. За роботою автора [811].

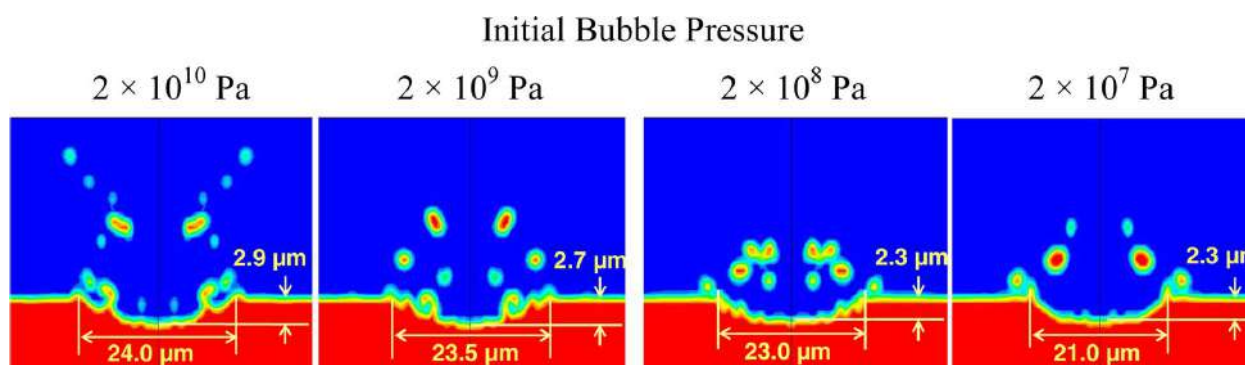


Рис. 4.5 Моделювання викиду розплавленого металу і утворення кратера-лунки в результаті колапсу паро-плазмової бульбашки для різних значень зовнішнього тиску. За [331].

дуже висока. Непрямими оцінками [333], [334] і безпосередніми вимірами [325] показано, що для частинок розмірами 20÷30 мкм швидкість охолодження становить  $\sim 10^6$  K/сек і, можливо, більше для менших частинок [334]. При використанні кріогенних рідин навколо частинки утворюється товста оболонка з газу (Рис. 4.4в), що уповільнює охолодження. Методом ЕІД досягаються вищі швидкості охолодження, ніж методом розпилення у струмені газу [334], [15].

У випадку ОЕІД в міру збільшення напруги і струму, кількість розрядних імпульсів між гранулами зростає [313]. Кожна із гранул може виконувати роль катода і анода. Ефективність виробництва порошку підвищується на два порядки у порівнянні з використанням двох електродів [15]. На Рис. 4.6 показано робочу камеру для отримання порошку методом ОЕІД, що застосовувалась в роботі на установці, розробленій в інституті електродинаміки НАНУ [18].

Порошки найрізноманітніших металів, сплавів і функціональних матеріалів було отримано різними модифікаціями методу електроіскрової ерозії. Серед них – Ni [335], [336], [15], [337], Pb, Cd [15], Fe [338], сталі і сплав  $\text{Fe}_{67}\text{Ni}_{33}$  [15],  $\alpha$ -бронза, V, Cr-1.5V ат.%, Ar-52Cd ат.% [339], магнітом'які ( $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ) [333] та магнітотверді ( $\text{N}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) [340] матеріали, сплав MnBi для потужних постійних магнітів [341], магнітний сплав  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  для високочастотних застосувань [342], магнітострикційний сплав Terfenol-D ( $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ ) [335], воднезберігаючі сплави і сплави для метало-гідридних акумуляторів Ti-Zr-Ni [343], [344], [315], сплав U-Mo для ядерної енергетики [345], нікелеві L1<sub>2</sub> сплави Ni-Al-Fe-B [346], Rene-95 (Ni-14Cr-8Co-3.5Al-3.5Mo-3.5W-2.5Ti ат.%) [15] та Raney-нікель [337], Al-Ni-Co [347], гідроксид алюмінію [15]. Метод ЕІ ерозії широко застосовувався для виготовлення порошків сплавів Ni-Mn-Ga [348], [349] як матеріалів із МЕПФ, з магнітокалоричним ефектом [350], наповнювачей в композитах [351], [352]. Метод було застосовано і для отримання порошків Fe-Si-B [353], [333], [354], [355], [15], Fe-Si, Fe-CoSi-B [334], Fe-B [334], [338],  $\text{Fe}_3\text{Si}$  [356] та  $\text{Cu}_{70}\text{Zr}_{30}$ ,  $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ ,  $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{15}\text{Al}_{15}$  [357] в аморфному та аморфно-кристалічному станах.

Методом ЕІ ерозії утворюються порожнисті частинки Ni, Co-Fe, Fe-Ga, Ni-Mn-Ga у середовищі рідкого азоту [336], Ni в чистій воді [358], [335], а Terfenol-D ( $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ ) в рідкому Ar [335]. Взаємодія титанових електродів із карбонмісткою рідиною (пентаном) в процесі розряду спричиняла утворення нано- та мікро-розмірних порошків TiC [359], [15]; використання керосину в процесі ЕІ ерозії Fe або Fe-Ni – утворення мікро- і нано-частинок Fe-C та Fe-Ni-C [360], а рідкого амонію – утворення нітридів заліза [361]. Використання Ta і W спричиняло утворення відповідних карбідів в гідрокарбонічних рідинах [15]. Нанокристалічні композити MgO-Ni<sub>3</sub>Fe було отримано в результаті іскрових розрядів між Mg і пермалоєвими електродами в атмосфері H<sub>2</sub> [362]. Подібним чином було виготовлено композитні магнітні частинки  $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}/\alpha\text{-FeCo}$  [363]. Метод успішно застосовувався для отримання нано-структурованих порошків WC-Co із надтвердого сплаву WC-8wt.%Co [364] і для виготовлення наночастинок напівпровідникового сплаву Si-Ge [15] та сплаву  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  з покращеними термоелектронними властивостями [365].

На сьогоднішній день детальні дослідження елементного складу частинок різних розмірів порошків багатокомпонентних сплавів, зокрема із ЕПФ, їх морфологічних і структурних особливостей, перебігу ФП в них практично відсутні. Дослідження цих особливостей в сплавах Ni-Mn-Ga було проведено в [348], [349], [350]. Натомість вивчення таких класичних систем матеріалів із ЕПФ, як Cu-Al-Ni, Ti-Ni, Ni-Al, так як і уточнення властивостей порошків Ni-Mn-Ga, стоїть на

порядку денному. Практичною перевагою методу є те, що з його допомогою можна отримувати невеликі кількості порошку, зручні для лабораторних досліджень. З огляду на ці обставини, метод ЕІ диспергування було обрано як модельний метод отримання частинок порошків матеріалів з ЕПФ з метою вивчення характеру ФП в мікроскопічних і нано- об'єктах, виготовлених із попередньо виплавленого і гомогенізованого матеріалу.

## 4.2 Виготовлення і характеристика частинок порошків методом ОЕІД

### 4.2.1 Вибір об'єктів дослідження

Ключовим мотивом при виборі об'єктів було застосування методу ОЕІД на модельних, добре вивчених матеріалах, які є типовими з огляду на основні риси, притаманні матеріалам з ЕПФ. В процесі дослідження з'явилась необхідність тестування можливостей методу і властивостей порошків Ni (компонент в усіх сплавах), хімічно активного Ti та багатокомпонентного сплаву Zr-Cu-Al-Ni-Ti із високою здатністю до аморфізації (*Додаток 16*).

Для високотемпературних застосувань цікавими є сплави на основі Ti-Ni, леговані Zr та Hf, що підвищують температуру МП [286]. Зі збільшенням концентрацій Hf та Zr пластичність, а також і оброблюваність різко погіршуються [366], [367]. Тому застосовують Cu для поліпшення пластичності [39]. Hf та Zr заміщують Ti [286], Cu – Ni [39].

Серед мідних сплавів найбільш технологічним є сплав із складом Cu-11.8%Al-4.0%Ni ваг.%. Крихкість полікристалічних сплавів Cu-Al-Ni пов'язана з великим розміром зерна [272, 122] та із виділенням крихкої  $\gamma_2$  фази на границях зерен [368]. Легування Ti спричиняє зменшення розмірів зерна в 100 разів. Це обумовило вибір складу сплаву на основі Cu-Al-Ni.

З огляду на різноманіття фазових та структурних станів в сплавах на основі Ni-Al, як модельний сплав для вивчення особливостей матеріалу, отриманого методом ОЕІД, було обрано «класичний» сплав Ni<sub>62.5</sub>Al<sub>37.5</sub>.

Сплави Ni-Mn-Ga складом, близьким до Ni<sub>2</sub>MnGa, є стійкими до розпадів. З огляду на найбільш привабливе їх застосування як сплавів із МЕПФ, було обрано сплав із складом, де спостерігається модульований мартенсит (5M або 14M).

### 4.2.2 Технологічна схема отримання порошків багатфункціональних матеріалів методом ОЕІД

Схему отримання порошків багатфункціональних матеріалів методом ОЕІД можна розділити

на чотири основні етапи: *а)* – підготовка матеріалу; *б)* – процес диспергування; *в)* – обробка суспензії (порошку); *г)* – контроль властивостей (*Додаток 17*).

Сплави отримувались індукційною або дуговою плавкою в атмосфері високочистого Ar. Крихкі Ni-Mn-Ga, Ni-Al, сплав Zr-Cu-Al-Ni-Ti з метою надання заданої форми виливалися у мідну виливницю. За виключенням Zr-Cu-Al-Ni-Ti, отримані виливки або прокатані сплави піддавалися гомогенізації. Із прокатаних зразків або виливок заданої форми виготовлялися електроди, частина матеріалів подрібнювалася на гранули розмірами 3÷6 мм (*Додаток 17*). Матеріали, їх склад, спосіб отримання та обробки наведено в *Таблицях 1, 2 Додатку 18*.

Як діелектрична рідина використовувалися кріогенні рідини – рідкий аргон і нітроген. В [369, 370] вивчався вплив етанолу на властивості і елементний склад порошків. У всіх дослідженнях використовувалися робочі камери типу тих, що показано на Рис. 4.6 або близькі їх модифікації. Порошки отримувалися на установці, розробленій в інституті електродинаміки НАНУ [18].

#### 4.3 Класифікація частинок порошку за морфологічними ознаками

За морфологічними та розмірними ознаками можна відокремити три основні типи частинок порошку, які умовно будемо позначати, як *а)* механічна фракція, *б)* мікронна фракція та *в)* нанофракція.

##### 4.3.1 Механічна фракція

Ця фракція є результатом руйнування сплаву внаслідок електричного розряду [15]. Характерною ознакою частинок механічної фракції є неправильна форма. Розміри частинок переважно більше ~100µm, хоча трапляються фрагменти розмірами ~10 µm (Рис. 4.7*б,г*). В сплавах Ni-Mn-Ga фрагменти сплаву є наслідком розколів по границям зерна (Рис. 4.7*а*). Кількість механічної фракції і розміри частинок тим більше, чим більш крихкий сплав і інтенсивніше режим електроіскрової обробки. В сплаві Ni-Mn-Ga, диспергованому в режимі високої інтенсивності ( $\Delta E/\text{імп}=6.2\text{Дж}$ ), доля цієї фракції сягала 70%. Частинки розмірами до 2мм мали форму голок, відтворюючи форму зерен, кристалізованих в процесі твердіння (Рис. 4.7*а*). Для зменшення долі цієї фракції слід застосовувати ощадливіші режими електроіскрової обробки.

##### 4.3.2 Мікронна фракція

На практиці в діапазон частинок «мікронної фракції» попадають частинки від ~80÷100µm і до



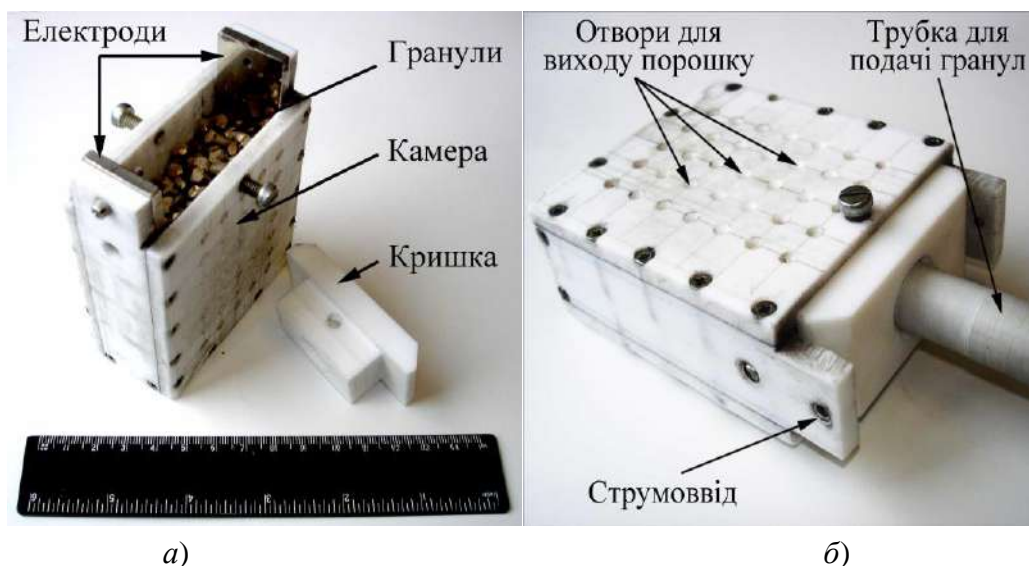


Рис. 4.6 Робоча камера для отримання порошку методом електроіскрового диспергування в криогенних рідинах: *а)* – із гранулами; *б)* – в зборі.

100÷200 нм (Рис. 4.8, 4.9, 4.11). Характерною особливістю цієї фракції є переважно сферична форма частинок (Рис. 4.8, 4.11*а*), що дає підстави стверджувати про їх походження із рідкої фази. Підтвердженням є частинки сплаву Ni-Al, «обстріляні» субмікронними частинками (Рис. 4.9). Останні утоплені в поверхню, яка в момент зіткнення, таким чином, має бути рідкою. Субмікронні частинки в такому випадку мають бути в твердому стані.

Більшість із частинок обліплена частинками субмікронної та нанофракції (Рис. 4.11*б*), що утворюють піноподібні агрегати (Рис. 4.11*с*). При запресовуванні і шліфуванні частинок наочно проявляється їх сферична форма (Рис. 4.10). Ця методика дозволяє вивчити мікроструктуру частинок і їх склад. Характерною особливістю ЕІ порошків є наявність пористих частинок (Рис. 4.10)

### 4.3.3 Нанофракція

На СЕМ зображеннях наночастинки розмірами від 2 до 100 нм виникають, як піноподібні агрегати (Рис. 4.11). На ПЕМ зображеннях більшість частинок в них мають або невиражену форму (Рис. 4.12*д*), або форму багатогранників (Рис. 4.12*е*). Частинки розмірами більше, ніж ~5nm мають форму тим ближче до сферичної, чим більше розміри частинок. Характерною особливістю нанофракції і нано- частинок є оксидний шар, що вкриває поверхню частинок (Рис. 4.12*д,е*). Найчастіше він вкриває поверхню всього агрегату із нано- частинок (Рис. 4.12*д*). В окремих випадках, якщо скупчення частинок незначне за розмірами, шар оксиду оптимізується в сферу, формуючи композитну частинку (Рис. 4.12*ф*). Серед досліджених порошків тільки нано- частинки сплаву Cu-Al-Ni траплялися у формі окремих частинок, а не агрегатних утворень (Рис. 4.12*с*).



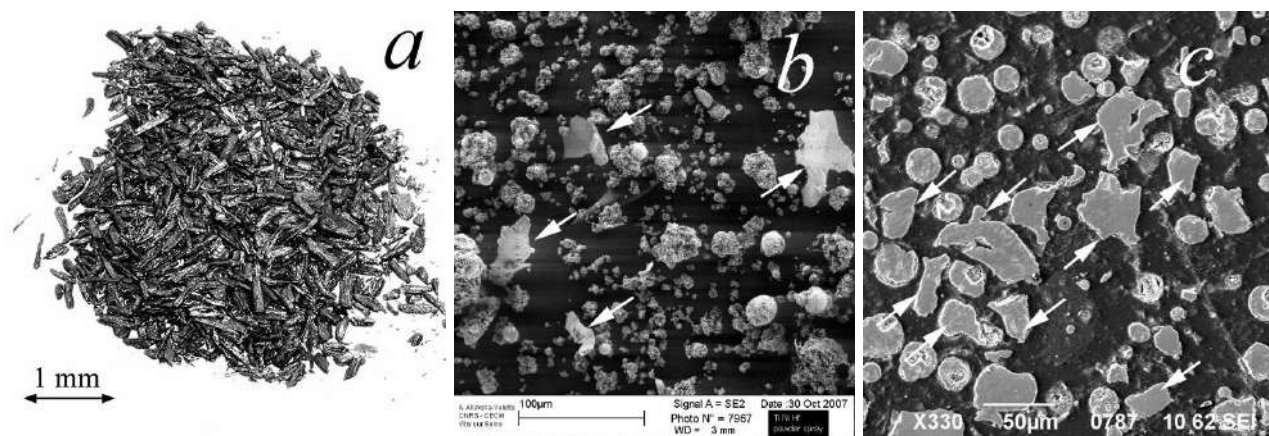


Рис. 4.7 Механічна фракція в ЕІ порошках: *a)* отримана руйнуванням зразку Ni-Mn-Ga, по границям зерна і сепарована магнітом; *b)* показана стрілками в порошку Ti-Ni-Hf; *c)* показана стрілками на шліфованих перерізах частинок порошку Ti, отриманого в середовищі рідкого нітрогену (в тексті Ti-N), запресованих у спеціальну смолу. *b)* та *c)* – зображення у вторинних електронах.

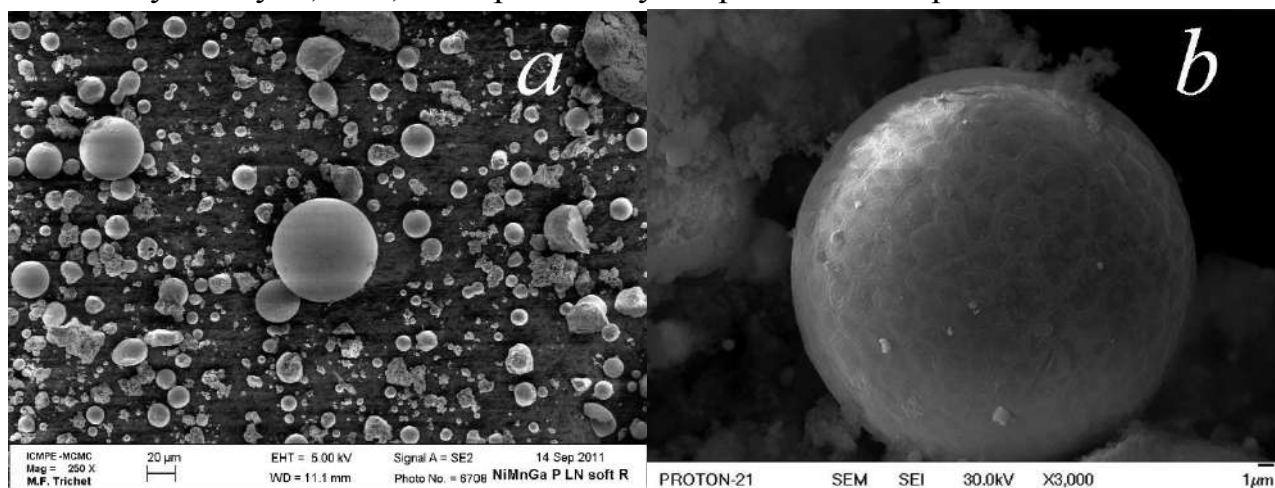


Рис. 4.8 Мікронна фракція електроерозійних порошків: *a)* Ni-Mn-Ga, отриманий в рідкому нітрогені; *b)* Ni, отриманий в рідкому аргоні. СЕМ зображення у вторинних електронах частинок, «насипаних» на електропровідну підложу.

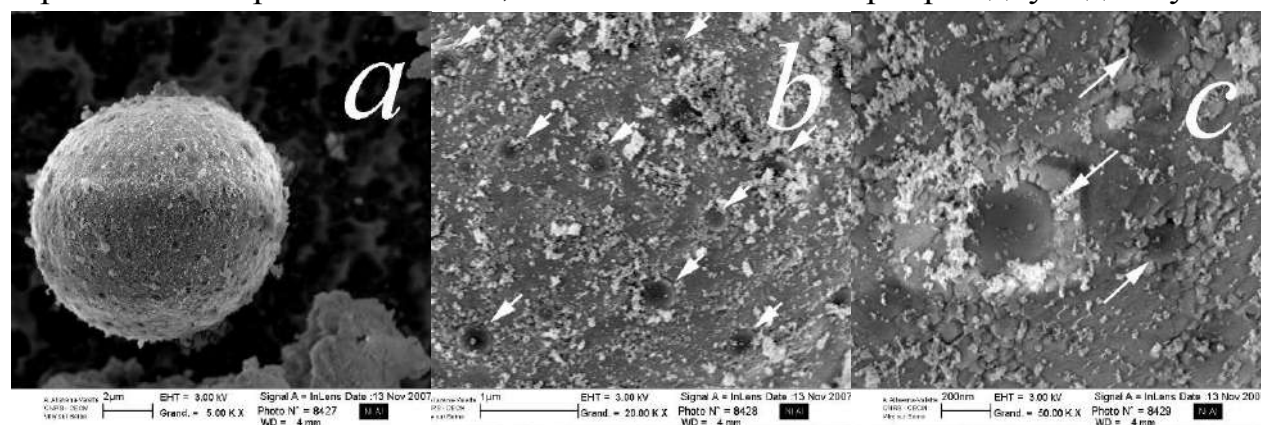


Рис. 4.9 *a)* частинка Ni-Al розмірами  $\sim 8\mu\text{m}$ , «обстріляна» субмікронними частинками; *b)* субмікронні частинки розмірами  $100\div 300\text{nm}$  на поверхні більшої частинки показані стрілками; *c)* субмікронні частинки напівутоплені в поверхню мікронної частинки.

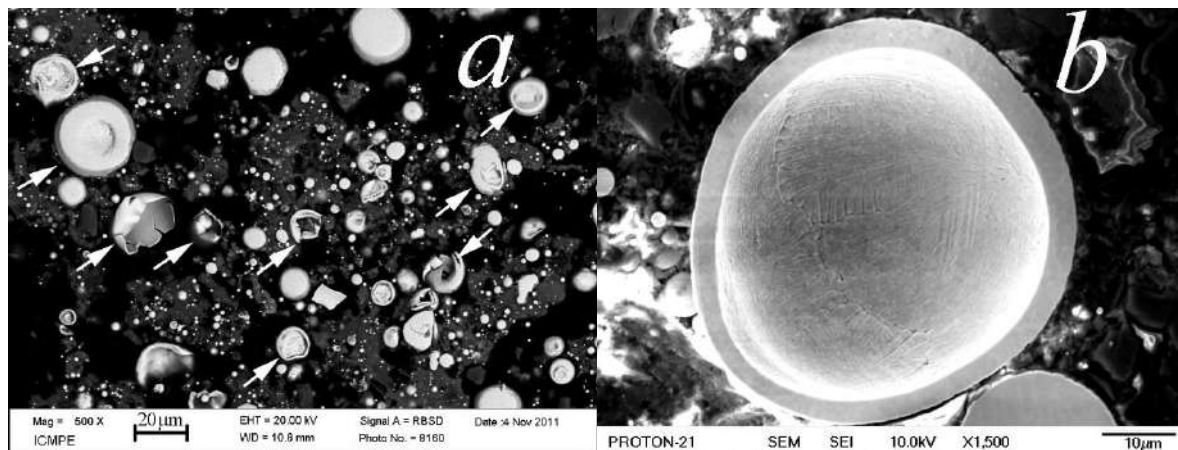


Рис. 4.10 СЕМ зображення мікронної фракції порошків, отриманих в рідкому нітрогені, запресовані в епоксидній смолі: *a*) Ni-Al стрілками вказано порожнисті частинки, *b*) Ni-Mn-Ga, переріз порожнистої частинки.

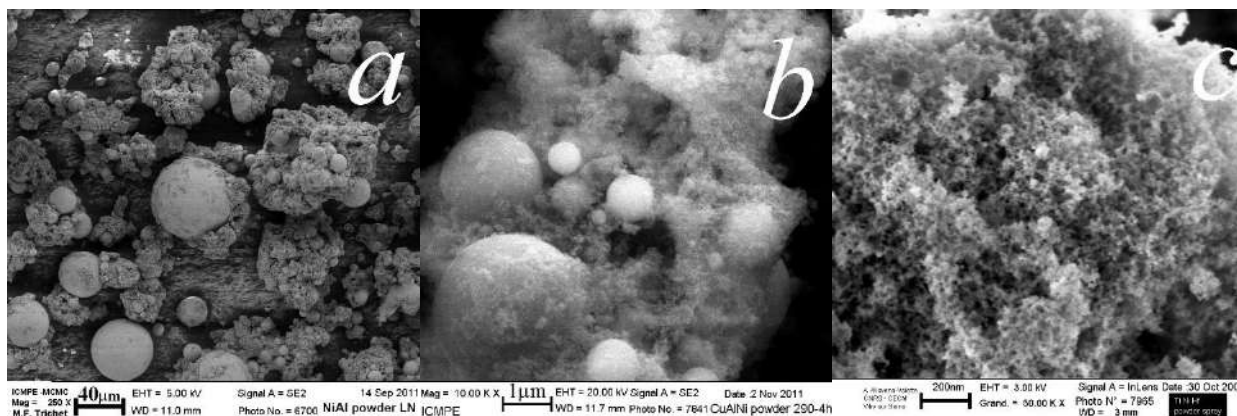


Рис. 4.11 *a*) окремі частинки та агломерати частинок Ni-Al; *b*) мікронні та субмікронні частинки Cu-Al-Ni всередині піноподібного агломерату; *c*) піноподібні агломерати порошку Ti-Ni-Hf, утворені нанодисперсією.

#### 4.4 Дисперсність та розподіл за розмірами

##### 4.4.1 Попередні оцінки

Дослідити розподіл за розмірами порошків можна: *a*) просіюванням; *б*) гранулометричним аналізом; *в*) оптичною або електронною мікроскопією. Просіювання може дати лише попередню інформацію про розподіл частинок розмірами в десятки мікрометрів. Гранулометричним методом в нашій роботі [139] було проведено аналіз розподілів суспензій порошків сплавів Ti-N-Cu-Zr на апараті CILAS 715 E482. Деталі попередніх оцінок наведено в (Додатку 19).

Найбільш ефективним методом, який використовувався для більшості досліджених порошків, був металографічний аналіз за ОМ (Ti-N-Cu-Zr на Рис. 4.13а) та СЕМ. Перевагою такого підходу є можливість одночасно аналізувати і морфологію частинок, а у випадку СЕМ і склад окремих частинок. Аналіз розподілу за розмірами методом ОМ є малоефективний з огляду на малу глибину

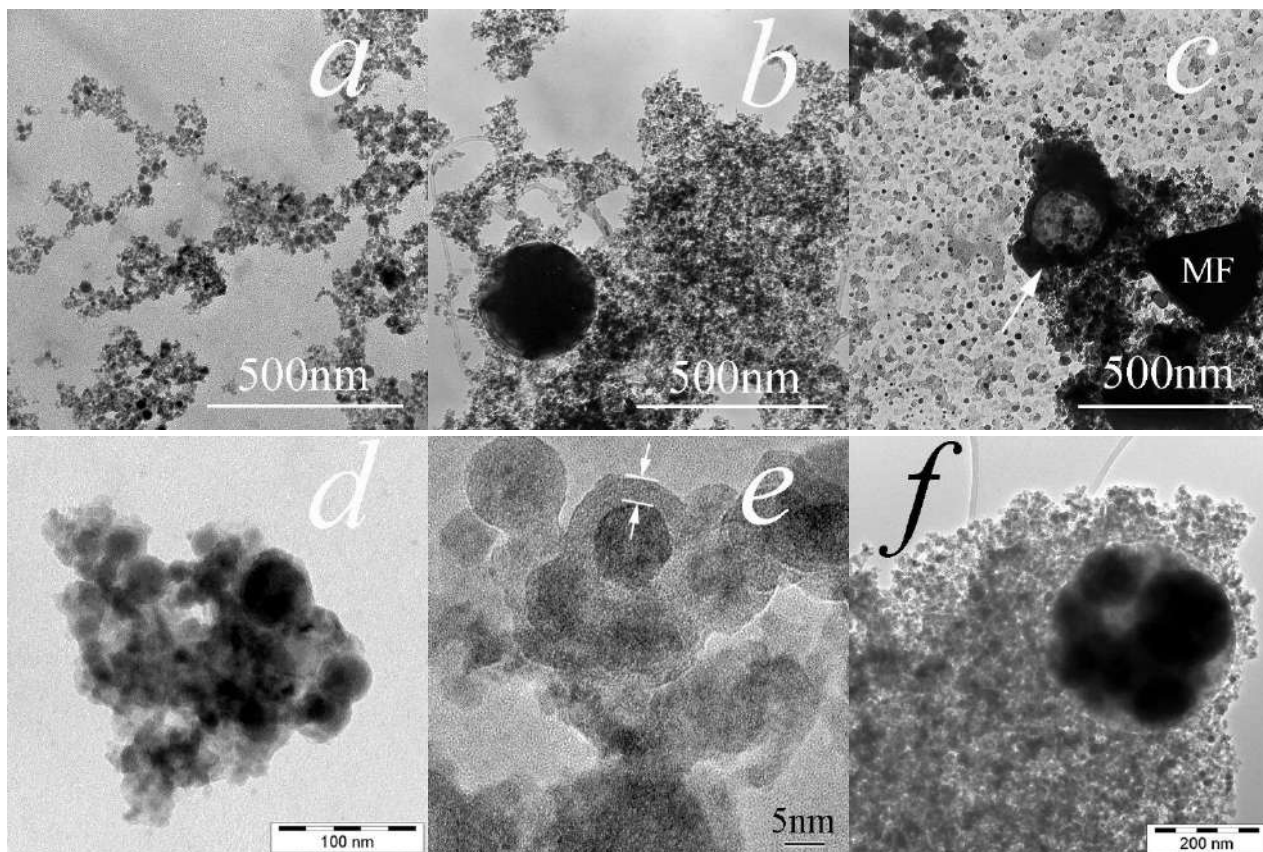


Рис. 4.12 ПЕМ зображення нано- фракції електроерозійних порошків *a)* та *b)* Ti-Ni-Cu-Zr, отриманих в рідкому аргоні та нітрогені, відповідно; *c)* Cu-Al-Ni; *d)* Zr-Cu-Ni-Ti-Al; *e)* Ti-Ni-Hf; *f)* Ni-Al. На *b)* та *c)* субмікронні частинки разом із нано-фракцією; стрілками вказано порожнисту субмікронну частинку; MF – фрагмент механічної фракції. На *d)* агломеровані частинки різних форм вкриті оксидним шаром. На *e)* стрілками помічено оксидний шар на частинці багатограннику. На *f)* композитна нано- частинка.

різкості оптичних зображень. Ефективним є СЕМ аналіз шліфів порошків, замішаних в епоксидній смолі (Рис. 4.13б), вкритих тонким шаром Pd.

Для шліфів порошків, замішаних в епоксидній смолі, переріз евентуально може проходити через будь-яке місце частинки і для частинки сферичної форми радіусу  $R_0$  теоретично може спостерігатися будь-який радіус  $r$  перерізу в діапазоні від 0 до  $R_0$ . Внаслідок цього (Додаток 19) відносна похибка визначення становить 22% для частинок всіх розмірів. Оскільки діапазон розмірів частинок був приблизно той самий для всіх порошків, ілюстрацію абсолютної похибки визначення діаметру показано тільки на Рис. 4.14а,в.

#### 4.4.2 Розподіл мікронних частинок за розмірами

Типові гістограми щільності розподілів  $n(d)$  за розмірами частинок ЕІ порошків (Рис. 4.14а,с,е)

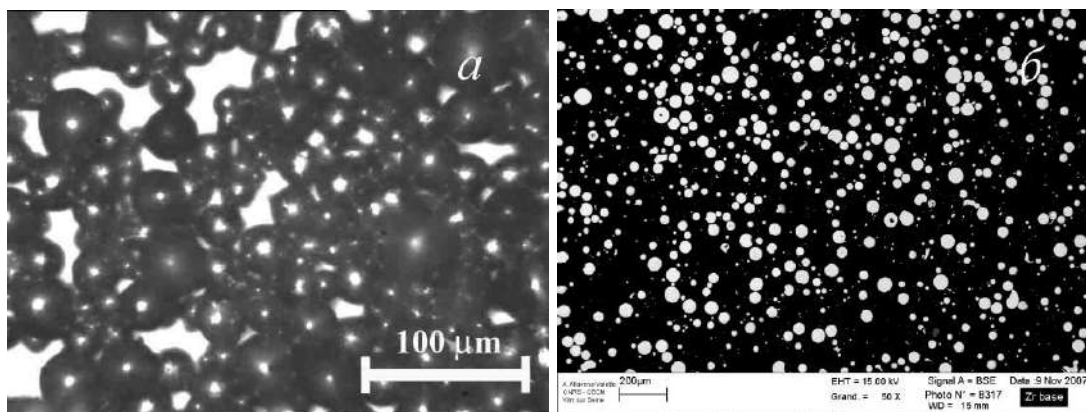


Рис. 4.13 а) Оптичні зображення частинок сплавів Ti-Ni-Cu-Zr, отриманих ЕІ методом в етанолі після промивання в гексані і висушування (за [369]); б) шліф із зображеннями перерізів частинок сплаву Zr-Cu-Ni-Al-Ti, запресованих в епоксидній смолі (СЕМ зображення в зворотно розсіяних електронах).

ілюструють, що переважна більшість частинок має розміри менше, ніж 10÷20 мікрон; кількість частинок різко зменшується із зростанням їх розмірів. В околі 30÷40 мкм є відхилення від монотонного спаду. Для  $Ni_{50}Ti_{40}Hf_{10}$  це проявляється у вигляді максимуму при ~35 мкм.

На Рис. 4.14b,d,f наведено гістограми розподілів  $f(d)$  за об'ємними частками ЕІ частинок. На правих краях щільності розподілів за об'ємними частками має місце суттєвий розкид, і статистична похибка може сягати одного порядку із самим значенням  $f(d)$ . Це пов'язано з малою кількістю частинок великого діаметру у вибірках. Для оцінки середнього розміру частинок та їх дисперсії в першому наближенні було прийнято, що щільності розподілів задовольняють логнормальному закону. Функції розподілів за логарифмом діаметру частинок тоді мають нормальний вид:

$$f(\ln(D)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(\ln(D)-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (4.1)$$

$\mu$  та  $\sigma^2$  – середнє значення логарифму діаметру та дисперсія логнормального розподілу, що були визначені як емпіричний момент першого та центральний момент другого порядку із отриманих масивів даних розміром  $N$  за формулами:

$$\mu = \langle \ln(D) \rangle = \frac{1}{N} \sum \ln(D_i) \quad \sigma^2 = \langle (\ln(D) - \mu)^2 \rangle = \frac{1}{N-1} \sum (\ln(D_i) - \mu)^2, \quad (4.2)$$

Як видно із Рис. 4.14b, цей розподіл не задовольняє експериментальному. Для кількісної оцінки відмінностей було визначено емпіричні значення коефіцієнтів асиметрії  $k$  та ексцесу  $\gamma$  за формулами:

$$k = \frac{\mu_3}{\sigma^3} \quad \gamma = \frac{\mu_4}{\sigma^4} - 3, \quad (4.3)$$

де  $\mu_i$  – емпіричні центральні моменти  $i$ -го порядку.  $\mu$ ,  $\sigma^2$ ,  $k$ ,  $\gamma$  та середнє значення діаметру частинок, визначеного як  $\langle D \rangle = \exp(\mu)$ , наведені в Таблиці 4.1.

Найближче до логнормального розподілу є розподіли для Cu-Al-Ni і Ti-N – коефіцієнти асиметрії і ексцесу для них були найменші. Асиметрія розподілу для всіх порошків є лівосторонньою, а вершина гостріша. Тільки розподіл для порошку Ti, отриманого в рідкому нітрогені, розподіл об'ємної долі за  $\ln(D)$  є максимально близький до нормального. Очевидна і тенденція: чим більше середній розмір частинок, тим більше затянуті вліво «хвости» (Ti-Ni-Hf, Zr-base, Ni-Al в LN, Ni-Mn-Ga в LN), а середній розмір частинок порошку, отриманого в середовищі рідкого нітрогену, більше, ніж такий для отриманого в рідкому Ar.

Зручно подати розподіл  $n(d)$  в логарифмічному масштабі по осі ординат (Рис. 4.15a,c,e, 4.16a,c,e). На лінійний тренд спаду щільності розподілу частинок накладаються локальний максимум, а у випадку порошку Ni-Mn-Ga, отриманого в рідкому нітрогені, – їх щонайменше 2. Швидкість спаду зменшується, починаючи від певного значення розмірів частинок. Ці особливості обумовлені різними механізмами утворення частинок різного розміру та морфології.

Ці ж особливості добре проявляються і на графіках кумулятивного розподілу об'ємної долі частинок  $F(d)$  (Рис.16b,d,f, 16b,d,f). Ось абсцис на них подана в логарифмічному масштабі, а ось ординат в імовірнісній шкалі. Значення останньої представляє зворотній кумулятивний розподіл Гауса, який, будучи поданий по осі ординат у такому масштабі, є прямою лінією. Таким чином, графік  $F(d)$ , поданий у згаданих координатах, є зручним для ідентифікації логнормального розподілу. На графіках присутній критичний розмір частинок  $D_{cr}$ , що відокремлює дві практично

Таблиця 4.1 Емпіричні параметри розподілу частинок електроерозійних порошків.  $\mu$ ,  $\sigma_{\ln(D)}$  – середнє значення і дисперсія гіпотетичного логнормального розподілу.  $\langle D \rangle$  – середнє значення діаметру частинок, визначене із лог-нормального розподілу;  $D_{cr}$ ,  $D_h$  – критичні значення діаметрів частинок, що виокремлюють різні ділянки на кумулятивних розподілах об'ємної долі частинок  $F(d)$  (див. текст)

Порошок	$\mu=\langle \ln(D) \rangle$	$\sigma_{\ln(D)}$	$\langle D \rangle$ $\mu m$	$D_{cr}$ $\mu m$	$D_h$ $\mu m$	Асиметрія	Ексцес	Примітки
Ti-Ni-Hf	3.67	0.38	39.2	21.1		-1.52	3.90	left-side, leptocurtic
Ti-Ni-Zr, SE	3.08	0.51	21.7	14.2		-1.10	1.62	left-side, leptocurtic
Ti-Ni-Zr, BSE	3.12	0.49	22.6	14.2		-1.20	2.07	left-side, leptocurtic
Zr-base	3.78	0.35	43.9	27.5		-1.23	3.68	left-side, leptocurtic
Cu-Al-Ni	2.99	0.63	19.8	21.1		-0.56	0.31	left-side, leptocurtic
Ti-N	3.53	0.56	34.2	8.2		-0.30	-0.13	left-side, platykurtic
Ni-Al, LAr	3.55	0.55	34.7	13.8		-1.04	1.41	left-side, leptocurtic
Ni-Al, LN	3.79	0.59	44.3	18.6	45.8	-1.36	2.64	left-side, leptocurtic
Ni-Mn-Ga, LAr	3.47	0.61	32.0	21.6		-1.43	2.03	left-side, leptocurtic
Ni-Mn-Ga, LN	3.98	0.52	53.7	11.9	39.4	-1.36	3.11	left-side, leptocurtic



лінійні ділянки із різними нахилами (Рис. 4.15b,d,f, 4.16b,d,f). Значення  $D_{cr}$ , що міняється в межах від  $\sim 8\mu\text{m}$  для Ti-N і до  $\sim 28\mu\text{m}$  для Zr-base, подано в Таблиці 4.1. Різний нахил лінійних ділянок слід трактувати як наявність двох типів частинок із логнормальними розподілами, що мають різну дисперсію за розмірами. Менші частинки мають більшу дисперсію. Зауважимо, що їх об'ємна доля, з огляду на малі розміри, нехтовно мала.

В функції кумулятивного розподілу частинок порошків Ni-Al і Ni-Mn-Ga, отриманих в рідкому нітрогені (Рис.16d,f), виникає перегин, що змінюється лінійною ділянкою із таким же нахилом, що і у аналогічних кривих для порошків, отриманих в рідкому Ar. Починаючи з розміру  $D_h$ , рівному  $\sim 46$  мкм для Ni-Al та  $\sim 40$  мкм для Ni-Mn-Ga, нахил лінійної ділянки зростає знову. Отже на інтервалі від  $D_{cr}$  до  $D_h$  є провалля, природа якого пов'язана із перерозподілом долі частинок із цього інтервалу, гіпотетично, за рахунок утворення порожнистих частинок. Фізичний об'єм їх менше, ніж об'єм, який обраховується, виходячи із їх діаметру, оскільки не враховується об'єм порожнини всередині. Деяка доля частинок діаметром  $D$  «переміщується» в зону частинок діаметром  $D+\Delta D$ . Це пояснює, чому середній розмір частинок порошків, отриманих в рідкому нітрогені, більше, ніж тих, що отримані в рідкому Ar. Зазначимо, що ознаки такого провалля спостерігаються і на кривих розподілів порошків, отриманих і в рідкому Ar. Це вказує на універсальність механізмів формування порошків, незалежно від середовища отримання.

#### 4.4.3 Оцінка розмірів, кількості та складу нано- та субмікронних частинок

Окиснені наночастинки невиразної форми розмірами до  $\sim 5$  нм утворюють протяжні агрегати. В таких утвореннях трапляються і більші частинки розмірами до  $\sim 50$  нм, що мають сферичну форму і вкриті шаром оксиду  $3\div 5$  нм. Зрідка трапляються частинки розмірами  $100\div 300$  нм, сферичної форми, які можуть бути віднесені як до верхньої межі розподілу нано- частинок за розмірами, так і до нижньої розподілу «мікронних» частинок за розмірами.

Гранулометричний аналіз [139] для суспензій порошків сплавів Ti-Ni-Cu-Zr дав верхню оцінку кількості нано-фракції у  $\sim 17\div 27\text{ваг.}\%$ . В цю групу попали і субмікронні частинки. Для оцінки вмісту нано-фракції в окремих випадках вдалося скористатися інтегральними методами із одночасним застосуванням правдоподібних моделей утворення та трансформацій нано- фракції (Додаток 20). Зокрема, в порошок Ti, отриманому в середовищі рідкого нітрогену (Ti-N), за характером нітридизації титану вдалося визначити кількість Ti в нанofракції, у 18% від всього, що міститься в порошок

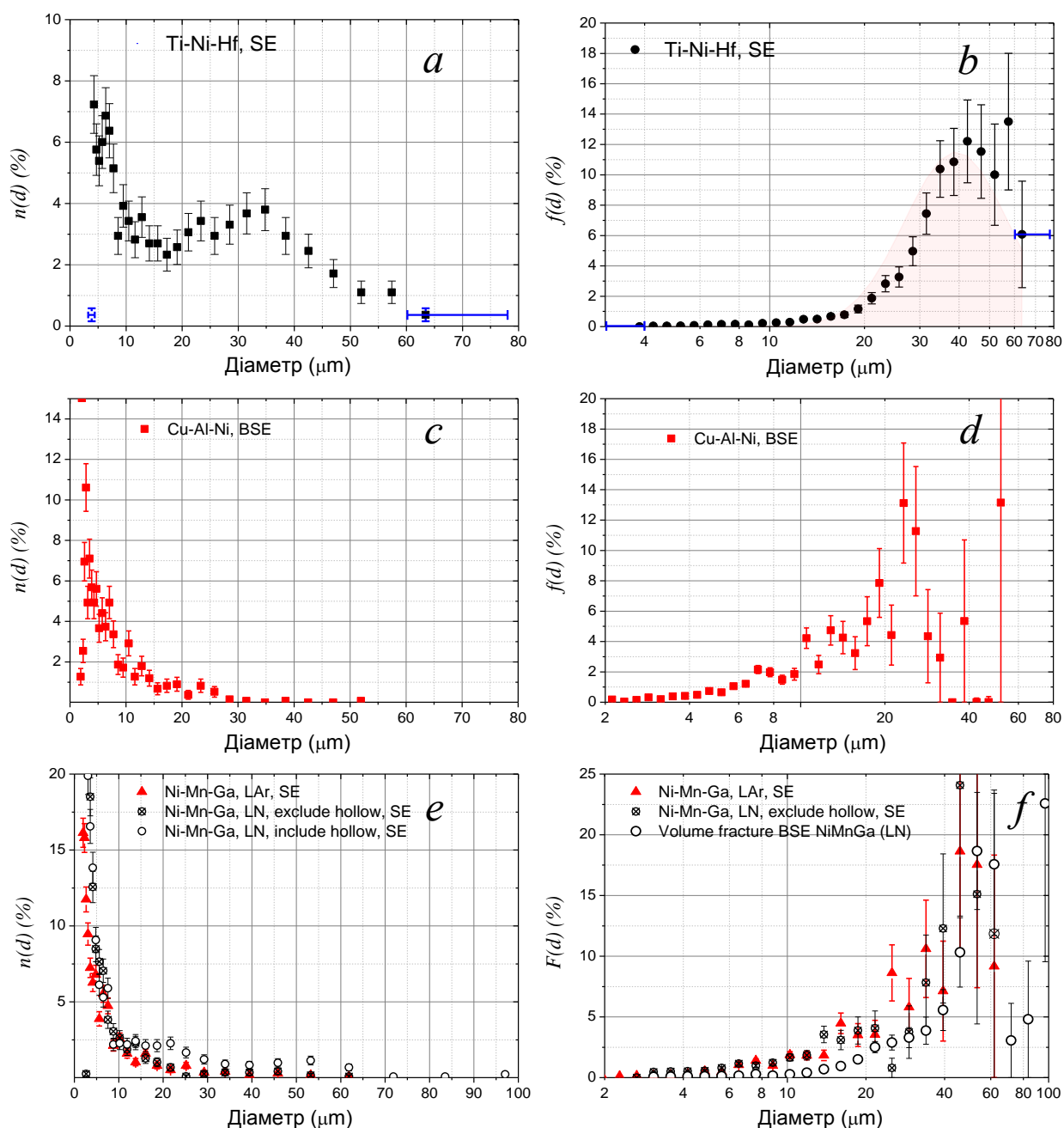


Рис. 4.14 Ліворуч гістограми щільності розподілу частинок за розмірами  $n(d)$ , праворуч гістограми щільності розподілу об'ємної долі частинок за розмірами  $f(d)$  в порошках сплавів Ti-Ni-Hf (*a,b*), Cu-Al-Ni (*c,d*), отриманих електроіскровим методом в середовищі рідкого аргону та Ni-Mn-Ga, отриманих електроіскровим методом в середовищі рідкого аргону та нітрогену. На *b*) заштрихована область репрезентує логнормальний розподіл, що інтерпретує експериментальний. Для сплавів Ni-Mn-Ga подано розподіли без урахування (hollow excluded) та із урахуванням (hollow included) порожнистих частинок. BSE, SE – розподіли, визначені із аналізу СЕМ зображень, зроблених в зворотньо розсіяних та вторинних електронах, відповідно. На *a*) та *b*) показано похибки визначення радіусу частинок для двох крайніх точок. Для всіх інших графіків вони є такими ж.

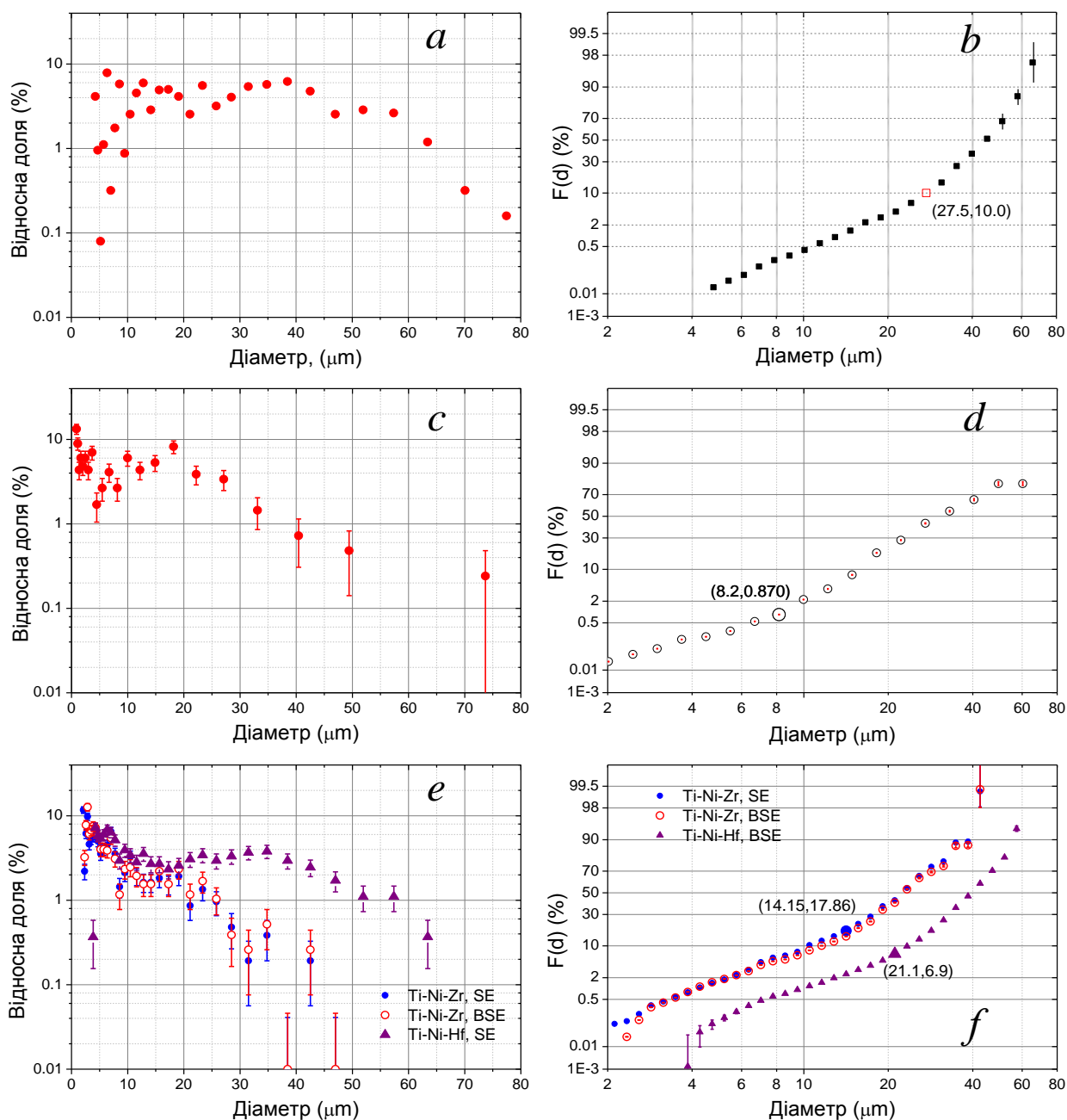


Рис. 4.15 Щільність розподілу частинок за розмірами  $n(d)$  або відносна доля частинок діаметром  $d$  в напівлогарифмічному масштабі в порошках сплавів Zr-Cu-Ni-Ti-Al (*a*), Ti, отриманих електроіскровим методом в середовищі рідкого нітрогену (*b*) та сплавів Ti-Ni-Zr та Ti-Ni-Hf, отриманих електроіскровим методом в середовищі рідкого аргону. На відповідних рисунках праворуч (*b*, *d*, *e*) подано відповідні кумулятивні розподіли об'ємної долі частинок  $F(d)$  із діаметром  $d$  менше, ніж заданий (ось абсцис в логарифмічному масштабі). Окремо як (X,Y) позначено точки на розподілах, що розділяють дві окремі ділянки розподілу із зазначеними значеннями характерного діаметру та об'ємної долі частинок із діаметрами менше, ніж характерний. BSE, SE – розподіли, визначені із аналізу СЕМ зображень, зроблених в зворотньо розсіяних та вторинних електронах, відповідно.



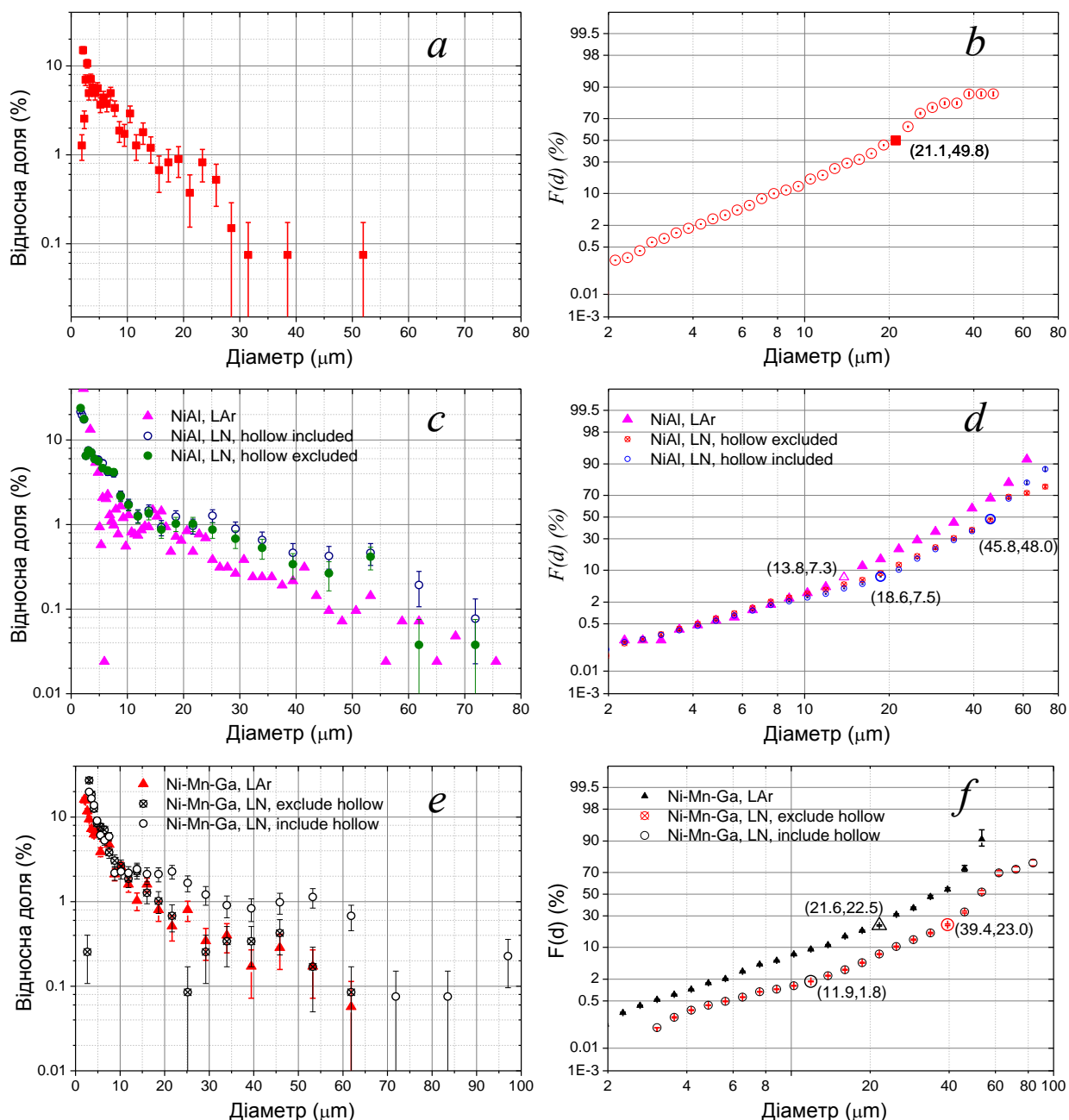


Рис. 4.16 Щільність розподілу частинок за розмірами  $n(d)$  (або відносна доля частинок діаметром  $d$ ) в напівлогарифмічному масштабі в порошках сплавів Cu-Al-Ni (*a*), Ni-Al, отриманих електроіскровим методом в середовищі рідкого аргону та нітрогену (*b*) та Ni-Mn-Ga, отриманих електроіскровим методом в середовищі рідкого аргону та нітрогену. На відповідних рисунках праворуч (*b*, *d*, *e*) подано відповідні кумулятивні розподіли об'ємної долі частинок  $F(d)$  із діаметром  $d$  менше, ніж заданий (ось абсцис в логарифмічному масштабі). Окремо як  $(X,Y)$  позначено точки на розподілах, що розділяють окремі ділянки розподілу. Для сплавів Ni-Al та Ni-Mn-Ga подано розподіли без урахування (hollow excluded) та із урахуванням (hollow included) порожнистих частинок.

[371, 372]. В РС спектрах порошку Ni, отриманого в рідкому нітрогені, були знайдені сильні рефлекси нітриду нікелю NiN. Оцінено, що кількість Ni в нанofракції по відношенню до всього Ni має лежати між двома значеннями 12.6 та 28.9 ваг.%. За даними ДСК аналізу встановлено, що в порошку Ti-Ni-Zr-Cu [373] кількість нанofракції лежить в межах 10 ваг.%, в порошках сплаву Ti-Ni-Hf – 10÷15 ваг.% [374].

Базуючись на таких оцінках, не буде надто небезпечним сказати, що частка нано-фракції в ЕІ порошках лежить в межах від 5 до 25 ваг.%.

#### 4.5 Чинники, що визначають склад електроіскрових порошків

Проведені дослідження із матеріалами різного складу показують, що основними чинниками, які впливають на хімічний склад частинок порошку, є середовище його отримання і зберігання, розмірний фактор та сам склад сплаву.

##### 4.5.1 Вплив середовища отримання

Вплив середовища отримання особливо чітко проявлявся, якщо середовище хімічно активне, наприклад етанол і рідкий нітроген. В [370, 369] методами Оже-спектроскопії показано, що результатом отримання і пасивації в етанолі порошків сплавів Ti-Ni-Cu-(Zr) була наявність в них елементного вуглецю в середньому від 4 до 6 ваг.%, окси-карбіду Ti та значна дисперсія складу основних елементів Ti, Ni, Cu (*Додаток 21*).

Ретельні РС дослідження порошків Ti-Ni-Cu-(Zr), отриманих в етанолі [369], виявили в спектрах, окрім аустенітних (B2) і мартенситних піків (B19, B19'), рефлекси TiC та Cu<sub>2</sub>O (Рис. 4.17). Спотворення інтегрального вихідного складу сплаву спостерігалось і після ЕІ обробки сплавів на основі Ti-Ni-Zr в рідкому нітрогені. Замість B2 та B19' фаз в порошку спостерігалися рефлекси TiN із параметром ґратки  $a=4.187 \text{ \AA}$  [375, 373]. Рефлекси від TiN пояснюються високою реакційною здатністю Ti при взаємодії із нітрогеном. Цей висновок було підтверджено в [371], де порошок Ti отримувався в рідкому нітрогені.

РСА порошку Ni, отриманого в рідкому нітрогені, виявив рефлекси, які можна рівною мірою трактувати належними як до нітриду нікелю NiN, так і до оксиду NiO (*Додаток 20*). Таких рефлексів не було виявлено після ОЕІД в рідкому нітрогені сплавів Ni-Al та Ni-Mn-Ga, а в сплаві Ti-Ni-Zr рефлекси від TiN перекриваються із рефлексами від TiO<sub>x</sub> та NiO. Рефлексів від інших нітридів (AlN, GaN, Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>), які можна було б очікувати після ОЕІД в рідкому нітрогені сплавів Ni-Al та Ni-Mn-Ga,

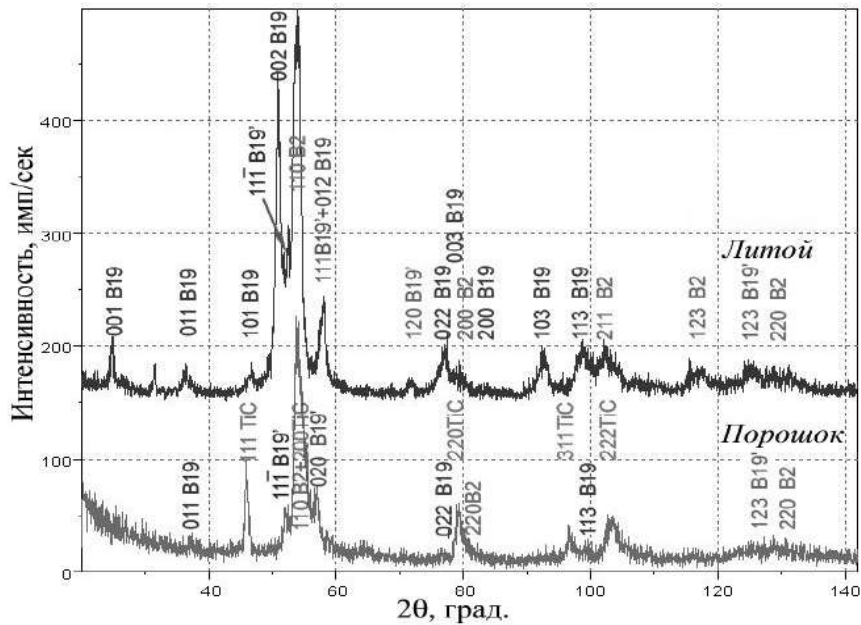


Рис. 4.17 Рентгенограма сплаву (зверху) і Ti-Ni-Cu порошку (знизу). Із [369].

спостережено не було. Виміряний і оцінений вміст нітрогену в порошках сплавів Ni-Mn-Ga був на рівні похибки вимірювання РМА (0.25ваг.%). Можна стверджувати, що взаємодія із нітрогеном порошків сплавів, які не містять Ti, Zr, Hf, є малоінтенсивною.

Імовіріше, рідкий нітроген має опосередкований вплив на хімічний склад порошку за рахунок реакцій із складовими сплавів і утворення зародків нітридів. Останні, як у випадку з нітридами TiN ( $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 4.25_4\text{\AA}$ ) або NiN ( $F\bar{4}3m$ ,  $a = 4.176_2\text{\AA}$ ), внаслідок ізоморфності і близькості параметрів кристалічних ґратниць із бунсенітом NiO ( $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 8.347\text{\AA} \approx 2 \cdot 4.17_5$ ) та «hongquite»  $\text{TiO}_x$  ( $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 4.28_9\text{\AA}$ ), сприяють окисненню частинок порошку під час зберігання. Цього ж можна очікувати і від стабільного оксиду MnO ( $F\bar{4}3m$ ,  $a = 4.26_0\text{\AA}$ ). Нітриди AlN та GaN в своїй стабільній формі мають структуру вюрциту і не є ізоморфними моноксидам Ni та Ti. В метастабільній кубічній модифікації ( $F\bar{4}3m$ ) їх параметри ґратниці помітно відрізняються від параметрів оксидів.

#### 4.5.2 Залежність хімічного складу від розмірів частинок

Аналіз дрібнорозмірних об'єктів з розмірами  $300\text{nm} \div 5\text{мкм}$  методами ЕДС м/а є проблемою, що потребує акуратної методології [376]. Тому елементний склад таких частинок вимірювався методами ЕДС м/а, ОЕС та ВІМС. Статистична достовірність результатів гарантується комплексним використанням цих доповнюючих методик, виконаних за допомогою різних інструментів на зразках різного типу із застосуванням процедури корекції пік-фон [377], [378, 379], моделювання впливу

розмірного фактору [380] та низької прискорювальної напруги [381]. Детально методики коректного визначення хімічного складу дрібнорозмірних частинок порошків описано і обґрунтовано в дисертації Гільчука А.В., виконаній під науковим керівництвом Монастирського Г.Є. [382]. Основні ідеї і підходи таких досліджень викладено в *Додатку 22*.

#### 4.5.2.1 Рис. Частинки, що утворені із рідкої фази

##### 4.5.2.1.1 Сплави на основі Ti-Ni, леговані Zr та Hf

Зразки Ti-Ni-Hf були приготовлені виливанням суспензії порошків в ацетоні на підкладку Al. Найдрібніші частинки були краще відокремлені, ніж в насипних зразках порошку, і можна було зробити елементний аналіз найдрібніших частинок (Рис. 4.18*a*, 4.18*b*). Чим менші частинки, тим яскравіше було їх зображення. Отже, найдрібніші частинки містять більше важких елементів, ніж більші за розміром, що ілюструється залежністю вмісту Hf від розміру частинок на Рис. 4.20.

Вимірювання складу в перерізах частинок порошку Ti-Ni-Cu-Zr (Рис. 4.19*a*, 5.12*c*) та Ti-Ni-Hf (Рис. 4.19*b*, 5.12*d*) також вказували на тенденцію до збільшення вмісту Zr та Hf зі зменшенням розміру частинок. Переріз частинок обох сплавів має схожу морфологію. Яскраві плями в частинках Ti-Ni-Hf (Рис. 4.19*b*, 8.4*c,d*) належать до фази, збагаченої важким Hf. За розмірами, розподілом та морфологією вони були подібні до тих, що спостерігалися в роботі [383], де автори ідентифікували їх як карбід гафнію, що утворюється ще на етапі індукційної плавки сплаву в графітовому тиглі. В загальну кількість Hf їх внесок не більше 0.2ваг.%.

Було проаналізовано також морфологію та інтегральний елементний склад. Таким чином, дослідження, проведені із допомогою різних інструментів, при різних прискорювальних напругах та різних зразках (сферичні частинки та їх перерізи) надійно дозволяють стверджувати про існування залежності вмісту Ti, Ni, Zr та Hf від розмірів частинок, що зображено на Рис. 4.20.

##### 4.5.2.1.2 Сплав Cu-Al-Ni та Ni-Al

Подібні залежності давали результати ЕДС м/а порошків сплавів, що містили Al як основний легуючий компонент: Ni-Al та Cu-Al-Ni (Рис. 4.21).

Верифікація та корекція результатів були проведені із застосуванням Оже та ВІМС аналізу та із використанням малих прискорювальних напруг при ЕДС м/а. Результати вимірів методом ЕДС м/а з прискорювальною напругою 5 кеВ та скореговані за методикою «пік/фон» результати вимірів при 30 кеВ добре корелювали між собою. Реальна зміна хімічного складу частинок розмірами <10

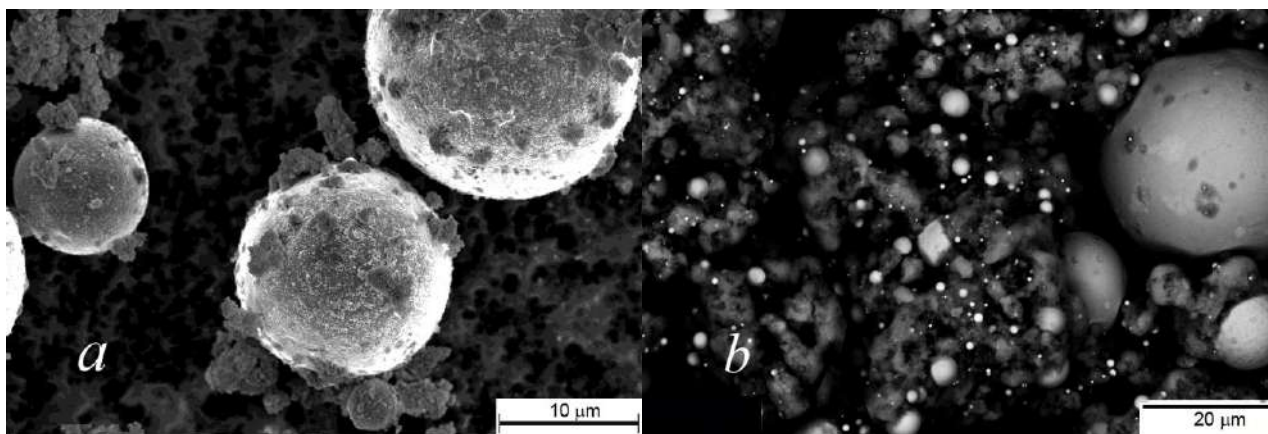


Рис. 4.18 Морфологія частинок порошків мікронних розмірів, отриманих методом ОЕІД в рідкому аргоні: (а) порошок Ti-Ni-Cu-Zr, вилитий на вуглецеву провідну підкладку; (b) ацетонова суспензія порошків Ti-Ni-Hf, відпалених в  $H_2$ , вилита на алюмінієву підкладку. Із статті автора [329].

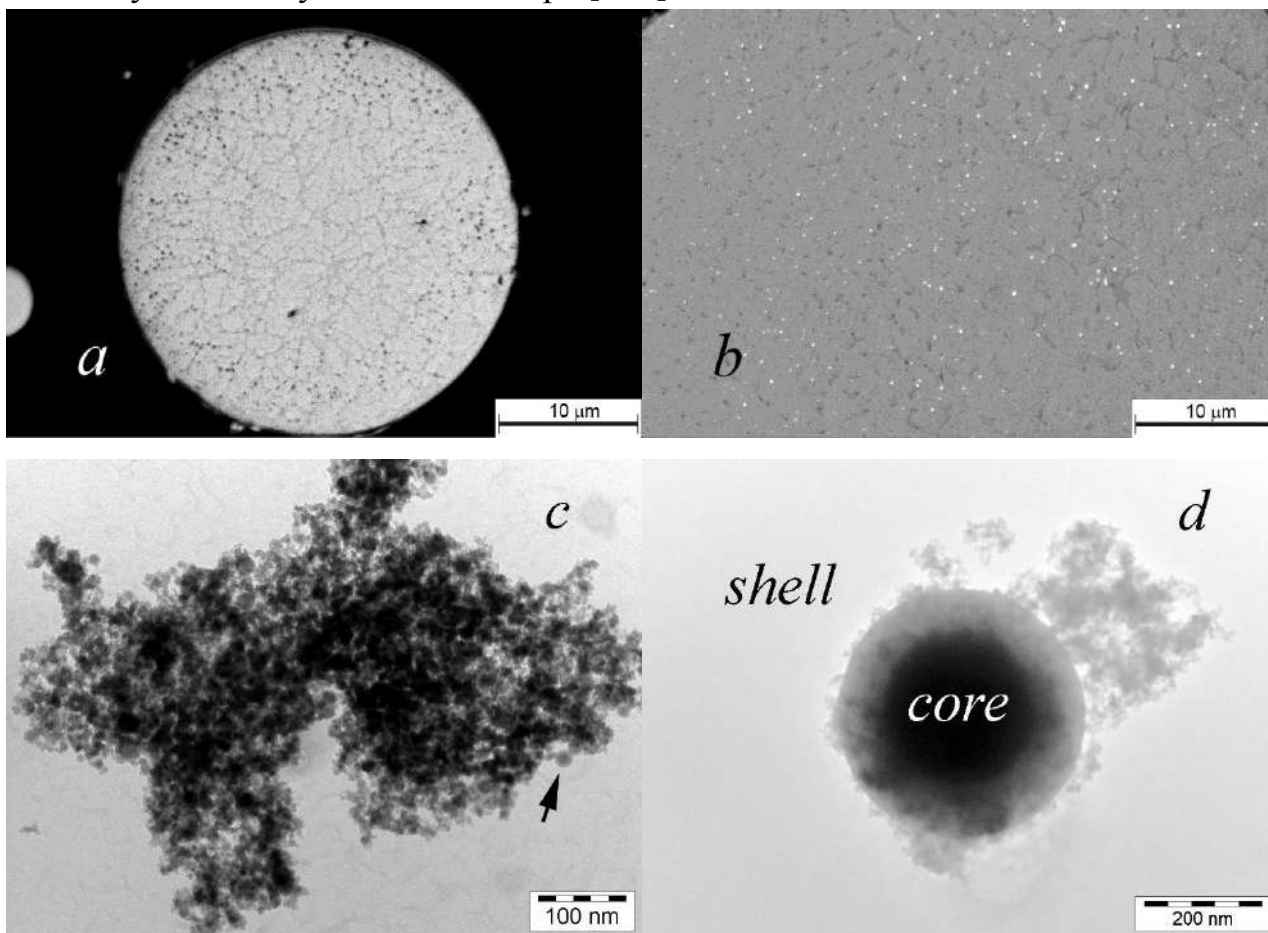


Рис. 4.19 Поперечний переріз частинок мікронних розмірів (а, b) та наночастинок (с, d) електроерозійних порошків, отриманих в рідкому аргоні: а) – SEM BSE зображення частинки Ti-Ni-Cu-Zr; b) – SEM BSE зображення частинки Ti-Ni-Hf розміром близько 100 мкм; с) TEM BF зображення агломерату із наночастинок Ti-Ni-Hf, що мають або невиразну структуру (найменші) або структуру «ядро-оболонка», як у частинки, позначеної стрілкою; d) TEM BF зображення субмікронної частинки Ti-Ni-Hf із структурою «ядро-оболонка». Із статті автора [329].

мкм, у порівнянні з більшими ( $>10$  мкм), менша ніж та, що отримується вимірами з прискорювальною напругою 30 кеВ і в цьому випадку становить  $4.3 \div 4.6$  ат. %. Вміст Al, виміряний у такий спосіб в частинках великого розміру ( $>10\mu\text{m}$ ), становив 22.4ат.%, що в межах похибки не відрізняється від результатів, корегованих за методикою “пік-фон”.

Оже-спектри порошків Cu-Al-Ni та Ni-Al аналізувалися для частинок більше 10 мікрон ( $>10$  мкм) і менше 10 мікрон ( $<10$  мкм), розраховувалось середнє значення, стандартне відхилення і будувались діаграми розмаху. Результати Оже-електронної спектроскопії (ОЕС) демонструють лише слабку тенденцію (0.5ат.%) збільшення вмісту Al в частинках розмірами менше 10 мкм в порошку Cu-Al-Ni (Рис. 4.22). При цьому вміст Al в частинках великого розміру ( $>10\mu\text{m}$ ) становив 20.8ат.%, що відрізняється від значення в майстер-сплаві.

Методом ОЕС аналізувались і частинки Ni-Al, отримані в рідкому азоті, запресовані в провідну смолу PolyFast. Частинки було поділено на 4 групи: суцільні частинки більше і менше 10 мікрон, порожнисті частинки та нанофракція. На діаграмах розмаху усередненого складу видно, що склад в групах більше і менше 10 мкм і нанофракції статистично достовірно відрізняється, а склад порожнистих частинок збігається зі складом частинок менше 10 мкм (Рис. 4.22a). Занижене значення вмісту Al в мікронних частинках у порівнянні із майстер-сплавом компенсується завищеним значенням в нано-фракції, що пояснюється більш інтенсивним випаровуванням алюмінію, у порівнянні із нікелем.

Аналіз складу методом ВІМС проводився для порошку Cu-Al-Ni, осадженого на танталову підложку. Аналізувалися зразки, на яких містилися частинки, менші 5-10 мкм, і ті, на яких були присутні частинки всіх розмірів. Статистичний аналіз було проведено для вихідних результатів і з виключенням одного та двох викидів, що найбільш вирізнялися від вибірки. Обраховано  $t$  – критерії Стюдента достовірності відмінності середніх та  $F$  – критерії Фішера достовірності рівності дисперсій для всіх зазначених випадків. Дисперсії у всіх випадках збігалися з рівнем значущості  $\alpha=0.01$ , середні значення вмісту Cu та Al для зразків, що містять переважно дрібні та переважно великі частинки, достовірно відрізнялися: при виключенні з розгляду одного викиду – з рівнем значущості  $\alpha=0.05$ , при виключенні з розгляду двох викидів – з рівнем значущості  $\alpha=0.001$ . Дані, отримані методами ВІМС та ЕДС м/а подано на Рис. 4.22b у вигляді діаграм розмаху.



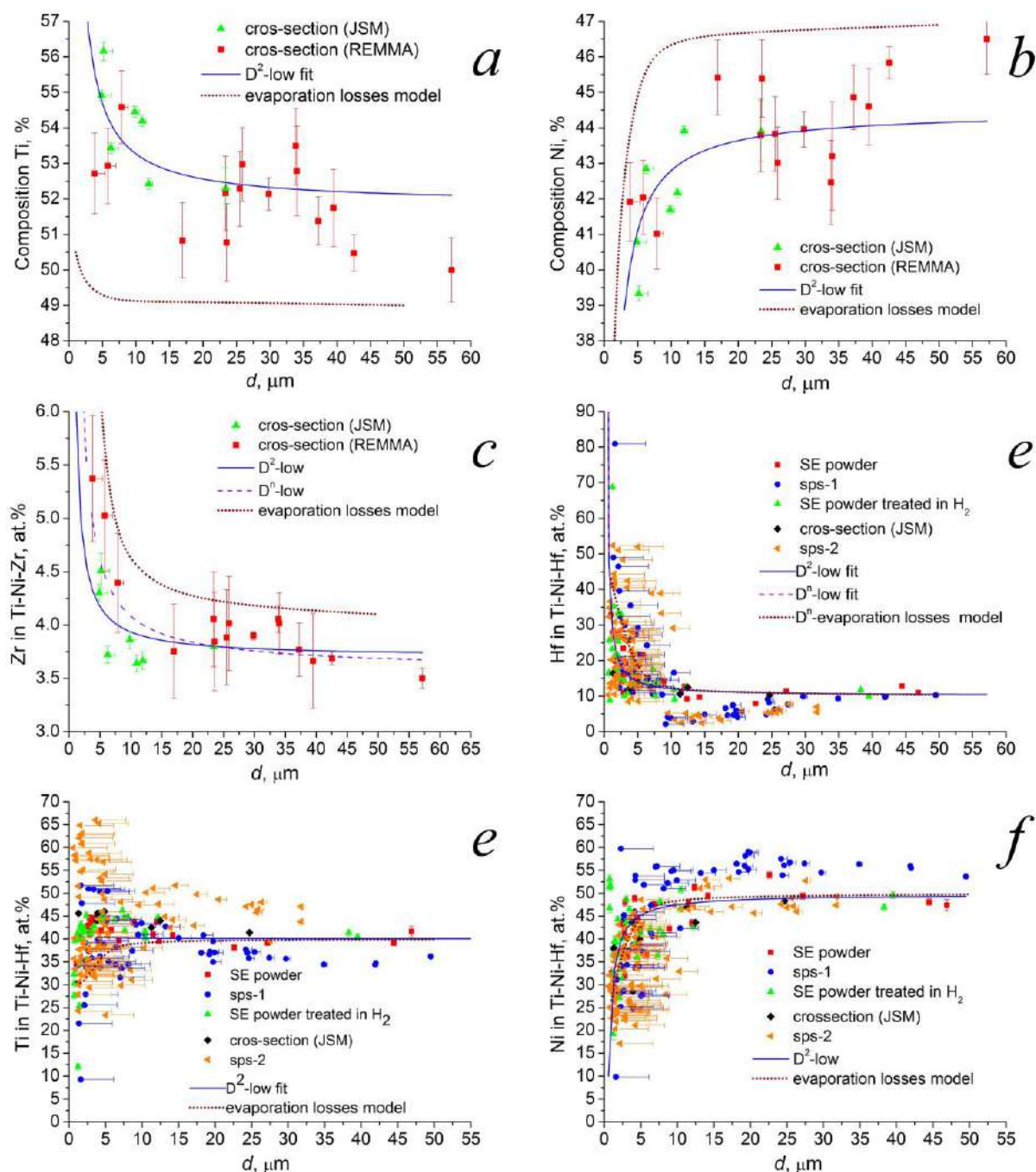


Рис. 4.20 Залежності середнього хімічного складу частинок порошків, отриманих методом ОЕІД від їх розміру. *a*), *b*), *c*) – концентрація Ti, Ni та Zr в Ti-Ni-Cu-Zr відповідно; *d*), *e*), *f*) – концентрація Ti, Ni та Hf в Ti-Ni-Hf відповідно; SE powder – свіжеотриманий порошок; SE powder treated in  $\text{H}_2$  – порошок, відпалений в атмосфері водню при  $380^\circ\text{C}$  протягом 3 годин; JSM, REMMA – дані, отримані із допомогою JSM-6490LV та REMMA-102; sps-1, 2 – дані від консолідованих плазмово-іскровим методом зразків при  $520^\circ\text{C}$  та  $980^\circ\text{C}$ ;  $D^2$ -low,  $D^n$ -low та evaporation losses model – апроксимація результатів із допомогою відповідних моделей, описаних в тексті. На *a*), *b*), *c*) вертикальними лініями проілюстровано похибку у визначенні концентрації без похибки визначення діаметру, натомість на *d*), *e*), *f*) тільки похибка визначення діаметру, згідно із формулою (3).

#### 4.5.2.1.3 Сплав Ni-Mn-Ga

Фон гальмівного випромінювання для Ni-Mn-Ga ідентичний, незалежно від розмірів частинок, і для таких сплавів метод ЕДС м/а можна застосовувати без корекції. Результати, отримані із аналізу К та L серій елементів для прискорювальної напруги 30 та 3 кеВ, практично не відрізнялися (Рис. 4.23). Було знайдено, що концентрація Mn для дрібних мікронних частинок була вдвічі меншою, ніж така у майстер сплаві (Рис. 4.23b). В нанофракції вміст Mn був значно вище, ніж в майстер сплаві, склад якого добре відтворювався в гольчастій фракції порошку Ni-Mn-Ga. Це вказує на високу інтенсивність випаровування Mn в процесі EI ерозії. Для порівняння, в сплаві Ni-Ti-Hf інтенсивність випаровування Hf була найнижчою. Тому вміст його, виміряний методом ЕДС м/а, був практично нульовий в нанофракції (Рис. 4.23a).

#### 4.5.2.1.4 Сплав Zr-Cu-Ni-Al-Ti

ЕДС аналіз порошку робився по площині перерізу частинок, як показано на Рис. 4.24a, та в окремих точках деяких частинок, наприклад, як на Рис. 4.24b. Показово, що склад саме цієї частинки з чіткою кристалографічною огранкою (Рис. 4.24b) помітно відрізнявся як від усередненого складу всіх частинок, так і від складу майстер-сплаву. Переріз таких аморфізованих частинок не містив помітних хімічних неоднорідностей. ЕДС м/а частинок порошку Zr-Cu-Ni-Al-Ti було проведено за помірної прискорюючої напруги 15 кеВ. В цьому випадку потужна лінія  $K_{\alpha}$  Zr не збуджувалась, натомість аналіз вмісту Zr проводився за лінією  $L_{\alpha}$  Zr, що виникає поблизу лінії  $K_{\alpha}$  Al (Рис. 4.24c,d). Аналізувалися дві групи частинок: більше 40 мкм – «великі» та менше 20 мкм – «маленькі». Порівняння спектрів частинок із різних груп (Рис. 4.24c,d) вказує на відмінності в складі, що особливо наочно проявляється для вмісту Zr та Cu (Рис. 4.24c, Таблиця 4.5) – із зменшенням розмірів частинок вміст Zr в мікронних частинках зростає, а вміст Cu – падає. Просліджується тренд до зменшення вмісту Al (Рис. 4.24d, Таблиця 4.5); вміст Ti та Ni мінявся незначним чином. Виходячи із даних спостережень, можна стверджувати, що найбільш інтенсивно випаровується з поверхні мікронних частинок Cu, далі Al, Ni, Ti, а найменше – Zr.

#### 4.5.2.2 Нанофракція

Дослідження структури нанофракції здійснювалося за допомогою аналітичного мікроскопа Tescan™ G2 F20 із прискорюючою напругою 200кВ. Вміст елементів в наночастинках визначався



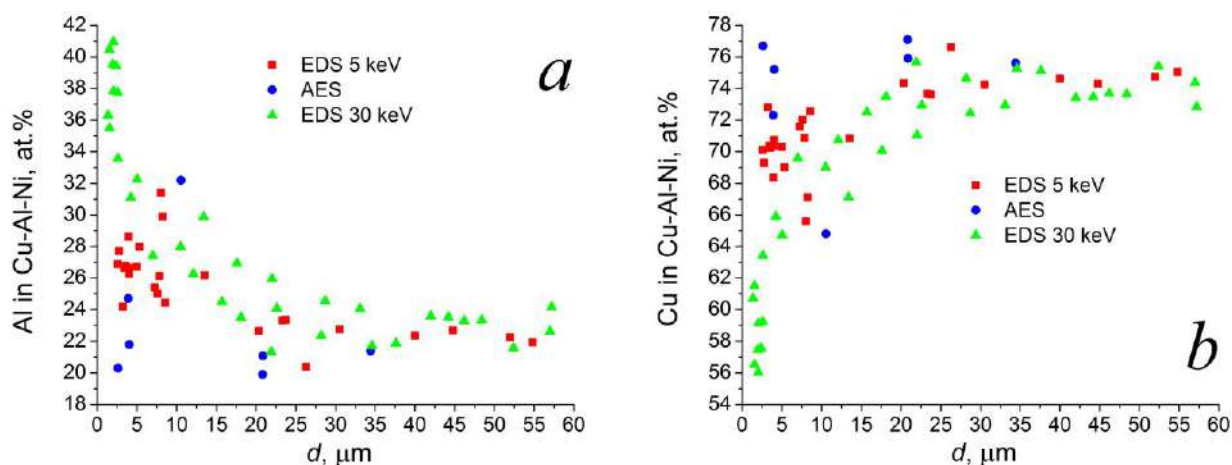


Рис. 4.21 Концентрація Al (*a*) та Cu (*b*) в частинках порошків, отриманих методом ОЕІД як функція їх розміру. Дані, отримані методом ЕДС м/а з прискорювальними напругами 5 та 30 кВ та методом АЕС.

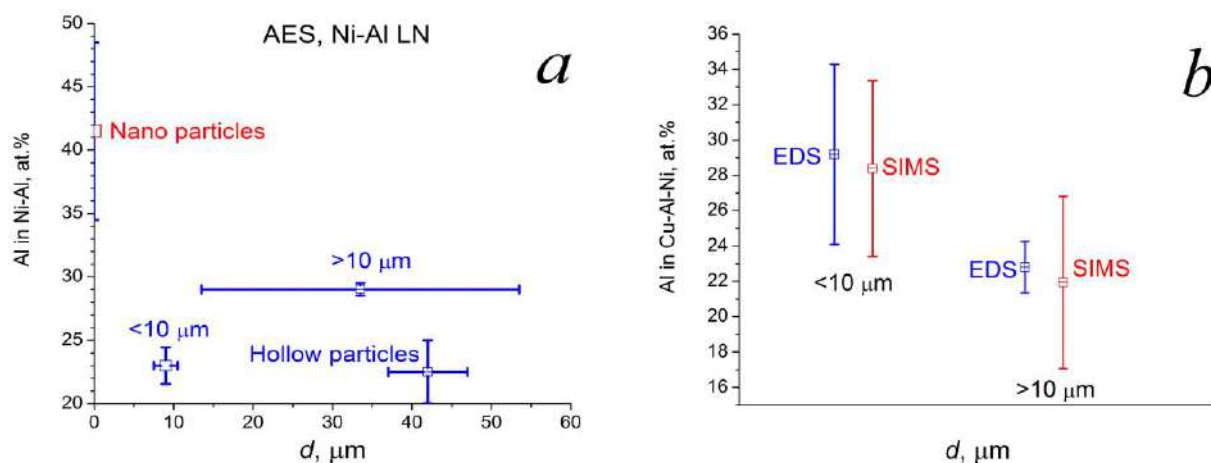


Рис. 4.22 Діаграми розмаху середніх концентрацій Al в частинках порошків менше і більше 10 мкм: *a*) – Ni-Al, склад якого вимірювався методом ОЕС (АЕС); *b*) – Cu-Al-Ni, склад якого вимірювався методом ВІМС (SIMS) та ЕДС м/а (EDS).

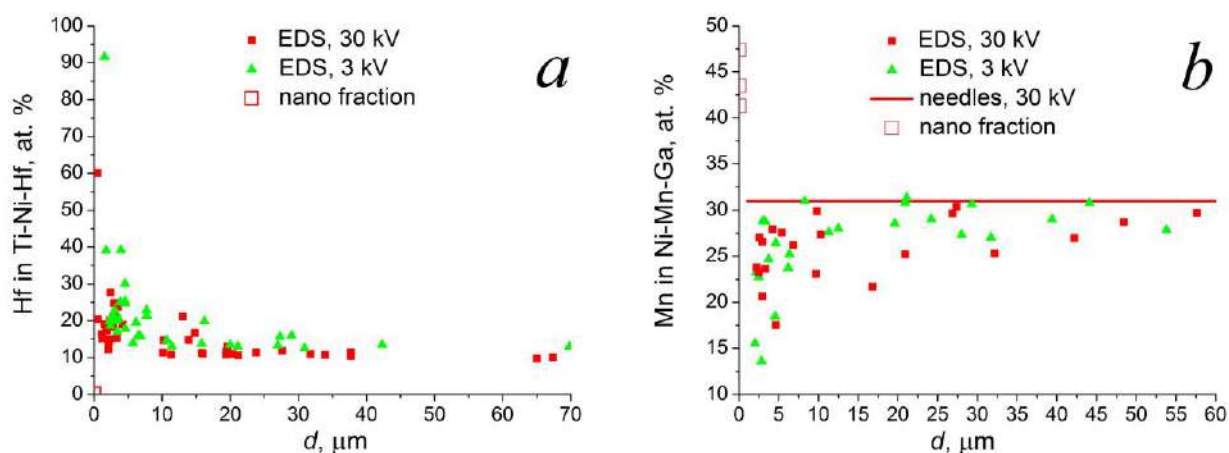


Рис. 4.23 Вміст Hf (*a*) у частинках порошку Ni-Ti-Hf та Mn у частинках порошку Ni-Mn-Ga (*b*), залежно від розмірів частинок, виміряні методом ЕДС м/а при різних прискорювальних напругах.

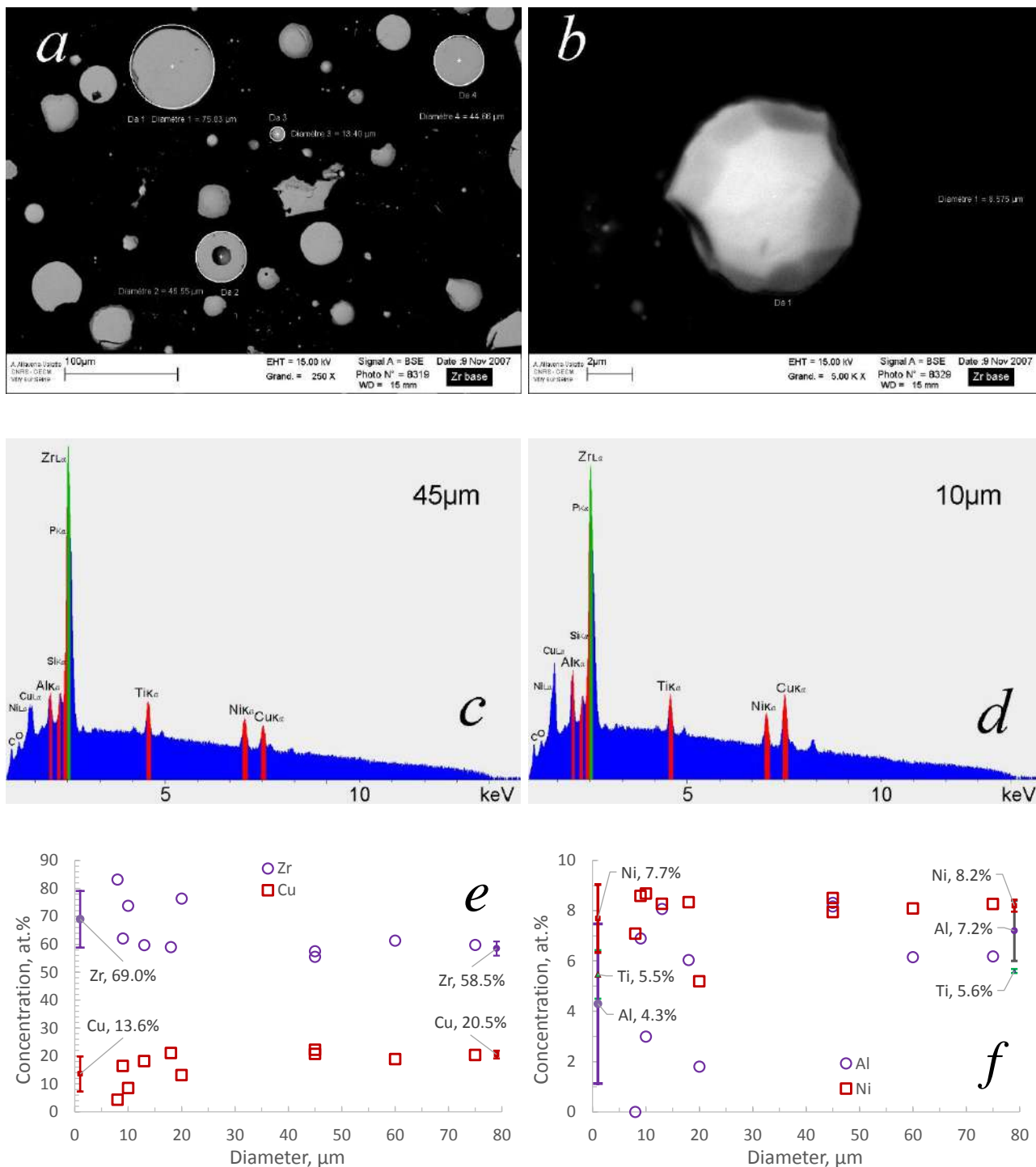


Рис. 4.24 *a)* – деякі частинки сплаву Zr-Cu-Ni-Al-Ti, для яких було зроблено ЕДС м/а; *b)* – частинка із огранкою; *c)* та *d)* – ЕДС спектри від частинок 45 та 10 мкм, відповідно; *e)* та *f)* – залежності концентрації Zr, Cu та Al, Ni, Ti, відповідно, від розміру частинок. Цифри біля суцільних маркерів – усереднені концентрації елементів для групи «малих» (ліворуч) та «великих» (праворуч) частинок.

методами енергетично фільтруючої ПЕМ та ЕДС в режимі СПЕМ.

#### 4.5.2.2.1 Сплави на основі Ti-Ni, леговані Zr та Hf

ПЕМ дослідження найдрібнішої фракції порошків Ti-Ni-Zr-Cu, отриманих в рідкому Ar [373], показало, що вони, в основному, складаються з агломератів частинок розмірами 5÷20 нм (Рис. 4.12a) із структурою оксидів TiO ( $a=4.184\text{\AA}$ , “hongquite”), NiO (“bunsenite”  $a=4.176\text{\AA}$ , PDF#78-0643) та іноді В2. Найдрібніша фракція порошків, отриманих в рідкому азоті, є агломератами наночастинок 5-20 нм, що є сумішшю оксидів TiO, NiO та  $\delta\text{-TiN}_x$ . Через похибку вимірювання неможливо однозначно визначити наявність TiO чи TiN внаслідок ізоморфності їх структури ( $Fm\bar{3}m$ ) та близькості параметрів ґраток.

Нанодисперсія порошків Ti-Ni-Hf, отриманих у рідкому Ar, розмірами менше 200-300 нм складається з двох видів частинок, а саме: окиснених частинок розмірами менше 5 нм невиразної форми та більших, розмірами від ~20 до 300 нм, сферичної форми [384] із тонкою структурою типу «ядро-оболонка», як це видно на (Рис. 4.12e, 4.19d, 4.25a, 4.26a,c-g).

Локальний ЕДС аналіз, зроблений для декількох агломератів та в окремих найбільших частинках, виявив наступне: а) значні неоднорідності складу як для різних частинок (Таблиця 4.2), так і всередині кожної частинки (Рис. 4.26a,h,g); б) внутрішнє ядро великих частинок має яскраво виражену кристалічну структуру (Рис. 4.25b, Рис. 4.26b) та її склад відмінний від оболонки (Таблиця 4.2, Рис. 4.26c-f); в) частинки вкриті оксидами TiO (Рис. 4.25b, Рис. 4.26b); г) вміст Hf в нанодисперсії значно менше, ніж в майстер-сплаві (Таблиця 4.2), хоча зрідка зустрічаються частинки із дуже високим вмістом Hf (Таблиця 4.2); д) вміст Ni в більшості із частинок набагато більше, ніж 50ат. %.

В декількох частинках товщина поверхневого шару була настільки велика, що це дозволило в режимі скануючої ПЕМ (СПЕМ) надійно встановити, що в поверхневому шарі містилася приблизно однакова кількість Ti і кисню (Таблиця 4.2, Рис. 4.26c-f). Із урахуванням даних структурного аналізу, зробленого в режимі ПЕМ, робимо висновок, що поверхневий шар складається з оксиду титану  $\text{TiO}_x$  (Таблиця 4.2). Якщо взяти цю гіпотезу за основу, то можна визначити хімічний склад ядра частинки, який варіюється від слабкого розчину Ti в Ni до складу  $\sim\text{Ni}_3\text{Ti}$ , і в середньому близький до евтектичного складу між Ni та  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  (Таблиця 4.2). Структура частинок є кубічною (Рис. 4.26b) із параметром ґратниці  $\sim 3.1\div 3.2\text{\AA}$ , що є радше ближче до параметру В2 фази нікеліду титану, ніж до

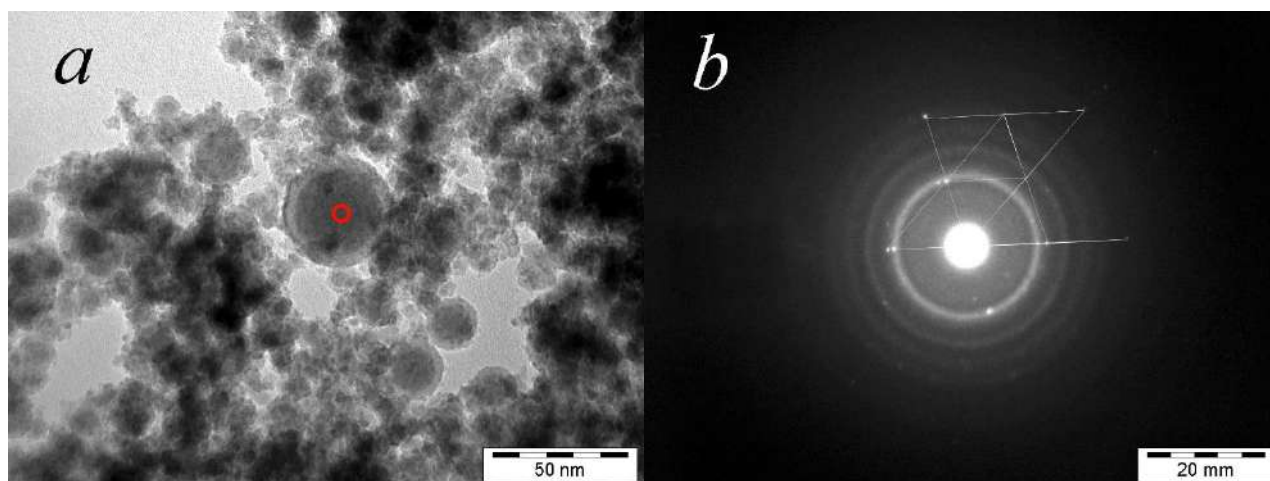


Рис. 4.25 Наночастинка порошку Ti-Ni-Hf в агломераті (позначена колом), вміст якої вимірювався методом локального ЕДС аналізу (a) та дифракція від неї. Окремі рефлекси, що утворюють сітку, відповідають кристалічній ґратниці частинки, а дифузні кільця відповідають оксидам TiO або NiO, що її оточують.

Ni. Окремі частинки мають приблизно однаковий вміст Ti та Ni, склад яких може бути трактовано як окиснений TiNi. Проте це трактування не є релевантним з таких причин. По-перше, в цьому випадку неможливо пояснити шарувату структуру частинок. По-друге, система спостережених рефлексів на електронограмах відповідає ГЦК структурі (Рис. 4.26b), а не ОЦК, яку слід було б очікувати для B2 структури. По-третє, якщо все ж таки враховувати наявність шару TiO на поверхні частинок, вміст Ti в сукупності із Hf надто малий для нікеліду титану. Таке трактування пояснює контраст великих частинок (Рис. 4.26a,c-g). Оксид Ti має більший параметр ґратниці, ніж Ni (4,176 Å і 3.514 Å відповідно), при тому, що обидві структури є  $Fm\bar{3}m$ . Оскільки розсіюючий фактор атомів Ti і кисню менше, ніж Ni, атомів Ti в елементарній комірці вдвічі менше, ніж атомів Ni, то і щільність розсіюючих центрів в оксидному шарі менше, і поверхневий шар TiO має слабший контраст, ніж ядро з Ni.

Суттєво, що відносний вміст Ni збільшується у наночастинках, тоді як відносний вміст Ti та Hf зменшується, порівняно з вмістом у майстер сплавів (Таблиця 4.2). Якщо нанорозмірна фракція дійсно з'являється в результаті конденсації парової фази, це означає, що пари, які містять молекули Ti, Ni та Hf, збагачені на Ni, порівняно з Ti та Hf. Під час пасивації і зберігання Ti дифундує до поверхні та окиснюється до TiO. Вміст Ni в наночастинках без урахування кисню є доволі стабільним, незалежно від типу вимірюваних об'єктів. Натомість, дисперсія вимірів кисню – дуже велика (Таблиця 4.2), що зумовлено різною швидкістю, який залежить від оточення частинок та їх розмірів. Вміст же Ni відносно Ti та Hf визначається процесами випаровування при охолодженні мікронних частинок.

Таблиця 4.2 Хімічний склад наночастинок порошків Ti-Ni-Hf в агломератах в цілому (Agglomerates), в окремих частинках агломератів (Particles in agglomerates), в окремих «великих» частинках поза межами агломератів (Stand-alone particles), в зовнішній оболонці «великих» частинок (Shell of particles). Average, Stdev – усереднене значення і стандартне відхилення за ансамблем частинок. Particle # – відповідні значення для деяких із частинок. O/(Ti+Hf+Ni) – доля кисню по відношенню до інших компонент; Ni/(Ti,Hf) – доля нікелю по відношенню до сумарної кількості Ti та Hf; %(Ti,Hf) in core – доля Ti та Hf в ядрі «великих» частинок

Object	O(K)	Ti(K)	Hf(L)	Ni(K)	O/(Ti+Hf+Ni)	Ni/(Ti,Hf)	%(Ti,Hf) in core	Comment
	ат. %				%			
Agglomerates								
Average	40.3	17.8	4.3	37.6	72%	63%	21%	Ti solved in Ni Рис. 4.19c
Stdev	10.9	3.7	1.1	6.6	33%	1%	37%	
Particles in agglomerates								
Average	35.8	20.3	3.0	41.0	58%	64%	37%	~Ni <sub>2</sub> Ti
Stdev	8.9	6.0	1.1	7.0	22%	7%	15%	
Particle 4	48.5	16.4	4.8	30.3	94%	58.8%	9.1%	Рис. 4.25 Ti solved in Ni
Particle 53	38.1	11.0	3.0	47.9	61%	77.4%	33.2%	~Ni <sub>2</sub> Ti
Stand-alone particles								
Average	15.9	23.6	2.4	58.1	19%	69%	57%	~NiTi enriched with Ni (Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> ?)
Stdev	7.7	7.1	9.5	13.0	11%	14%	6%	
Particle 1	12.3	19.0	2.1	66.6	14%	76%	53%	Рис. 4.26a,c,d
Particle 3	25.4	32.8	4.3	37.5	34%	50%	57%	
Particle 4s	12.4	15.4	1.8	70.4	14%	80%	52%	Рис. 4.26h
Particle 51	24.7	33.0	2.3	40.0	33%	53%	56%	Рис. 4.19d
Particle 7	4.2	26.8	24.4	44.6	5%	47%	67%	
Shell of particles								
Particle 1	46.8	51.5	1.1	0.5	88%			TiO <sub>1.07</sub> , Рис. 4.26a,c
Particle 6	51.7	40.9	2.9	4.5	107%			TiO <sub>0.88</sub> , Рис. 4.26e,g

Оскільки Ni має меншу теплоту випаровування, ніж Ti та Hf, і цілком природно, що склад наночастинок збагачений на Ni і не містить Hf.

#### 4.5.2.2.2 Сплав Cu-Al-Ni

Характерними особливостями морфології нанофракції було *a*) наявність агломератів наночастинок, розміри яких менше 20 нм (Рис. 4.26a,d), а форма далека від сферичної та *b*) практична відсутність частинок проміжних розмірів від ~20 до ~200 нм. Натомість, більшість частинок сферичної форми мали розміри значно більше, ніж ~200 нм (Рис. 4.27f,g).

В деяких випадках кільцеві дифракційні картини вдалося інтерпретувати (Рис. 4.27b) як фазу із кубічною структурою та параметром ґратниці в межах 3.62÷3.71 Å, яку можна віднести до фази Cu<sub>3.4</sub>Al<sub>0.6</sub>, що має параметр ґратниці 3.6536 Å та структуру *Fm $\bar{3}$ m* [385]. Більшість електронограм



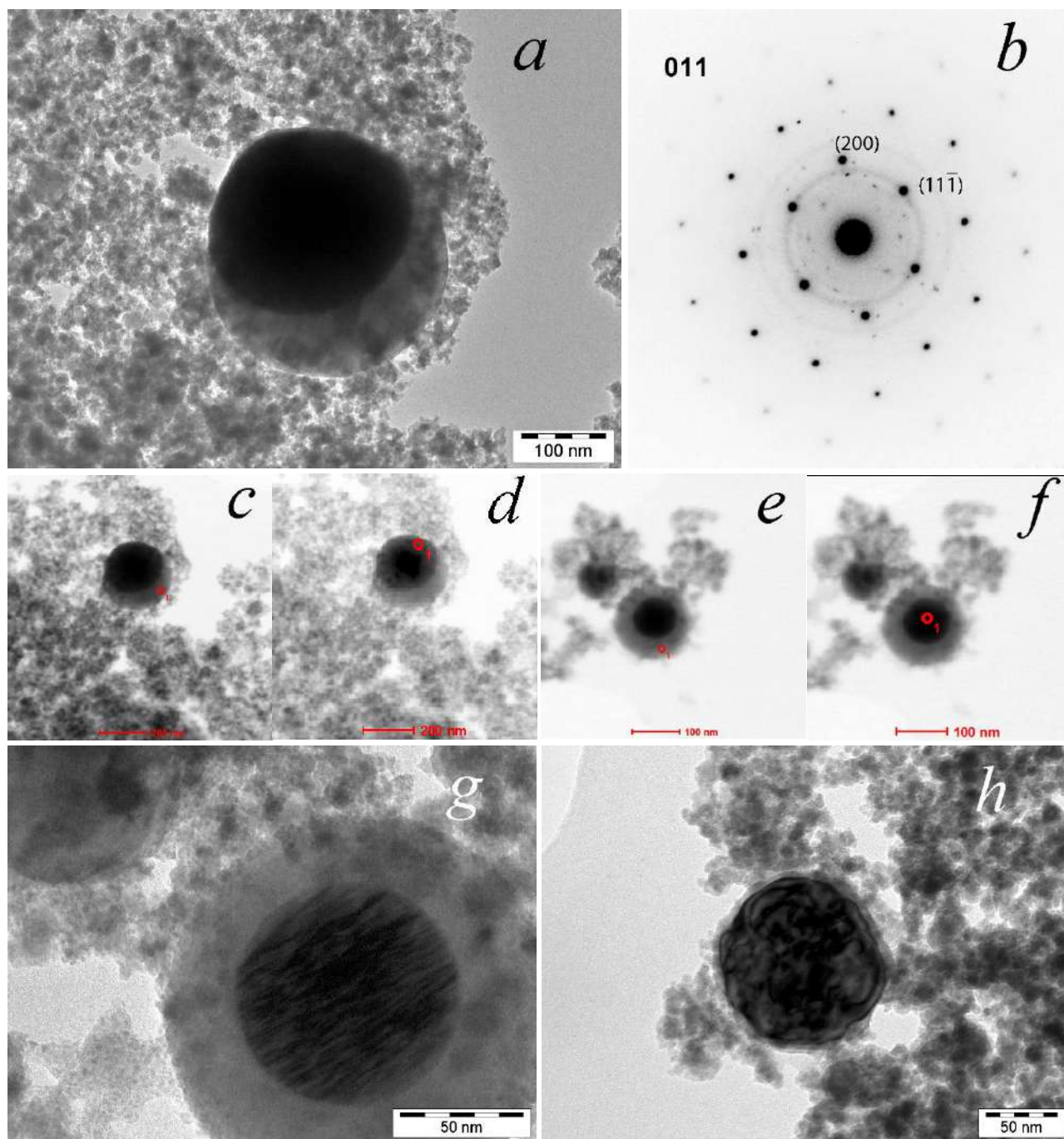


Рис. 4.26 Внутрішня структури наночастинок Ti-Ni-Hf. *a)* – ТЕМ світлопольне зображення композитної частинки 1 (Таблиця 4.2) з оксидним шаром із одного боку; *b)* – дифракція від цієї частинки; ось зони  $(011)_{\text{ГЦК}}$ , *c)* та *d)* – СТЕМ зображення наночастинок на *a)*; *e)*, *f)* – СТЕМ зображення наночастинок 6 (Таблиця 4.2), показаної на *g)*. Кружечками показано місця, в яких виконувався локальний ЕДС аналіз. *g)* – композитна наночастинка Ti-Ni-Hf 6 (Таблиця 4.2) із відносно прозорою оболонкою та ядром із вираженим хімічним контрастом; *h)* – наночастинка 4 (Таблиця 4.2) із внутрішніми хімічними неоднорідностями без товстого оксидного шару.

мало вигляд, подібний до Рис. 4.27с. Окремі міжплощинні відстані збігалися із такими для оксидів  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AlO}$ ,  $\text{Al}_{-2}\text{O}_{-3}$ ,  $\beta_3$ -фази та мартенситних фаз.

ЕДС аналіз, зроблений в режимі STEM в окремих наночастинках агломератів Рис. 4.27е, показав, що вміст основних елементів порошку в них відносно стабільний, а вміст кисню – суттєво різний (Таблиця 4.3, Рис. 4.28). В «великих» частинках (Рис. 4.27f) вміст кисню був незначний ( $<0.5\text{ат.}\%$ ), а середній вміст основних елементів збігався із інтегральним складом порошку. Субмікронні частинки  $\text{Cu-Al-Ni}$ , імовірно, утворюються подібно до мікронних, а саме – із рідкої фази. Внаслідок невеликої різниці в швидкостях випаровування складових елементів сплаву, залежність від розмірів частинок не дуже суттєва. Тим не менш, в наночастинках агломерату вміст основних елементів був завищений для  $\text{Cu}$  та занижений для  $\text{Al}$  (Таблиця 4.3). Екстраполяція залежностей вмісту елементів від вмісту кисню в наночастинках агломерату до нульової концентрації кисню давала той же результат (Рис. 4.28).

В цілому, висока надійність результатів ЕДС аналізу методами АПЕМ дозволяє зробити висновок, що швидкість випаровування з поверхні мікронних частинок для  $\text{Cu}$  більше, ніж для  $\text{Al}$ . Ці спостереження доповнюють результати аналізу складу мікронних частинок – зменшення вмісту  $\text{Cu}$  в мікронних частинках компенсується його завищеним значенням в наночастинках. Значний розкид вмісту кисню в наночастинках агломерату вказує на різну ступень їх окиснення, причому, в основному, за рахунок  $\text{Cu}$  (Рис. 4.28). Це безпосередньо доводить, що окиснення відбувається на етапі пасивації та зберігання порошку.

#### 4.5.2.2.3 Сплав Ni-Al

Навіть найменші частинки розмірами мінімум 5 нм мали сферичну форму (Рис. 4.29, 4.30а). Картографування (elemental mapping) агломератів наночастинок, виконане методом енергетично фільтруючої ПЕМ (EFTEM), показало рівномірний розподіл основних елементів в середині частинок і наявність оксидного шару на їх поверхні (Рис. 4.29). ЕДС аналіз, зроблений в режимі СПЕМ по площі агломератів (Рис. 4.30b), дав завищений по відношенню до інтегрального складу порошку вміст  $\text{Al}$  (Таблиця 4.4), що підтверджує результати вимірів складу агломератів наночастинок методом ОЕС (Рис. 4.22а). Таким чином, швидкість випаровування  $\text{Al}$  з поверхні мікронних частинок більше, ніж швидкість випаровування  $\text{Ni}$ . Великий вміст кисню в агломератах наночастинок свідчить, що ці агломерати є сумішшю оксидів  $\text{Ni}$  та  $\text{Al}$ , а радше гідроксидів алюмінію

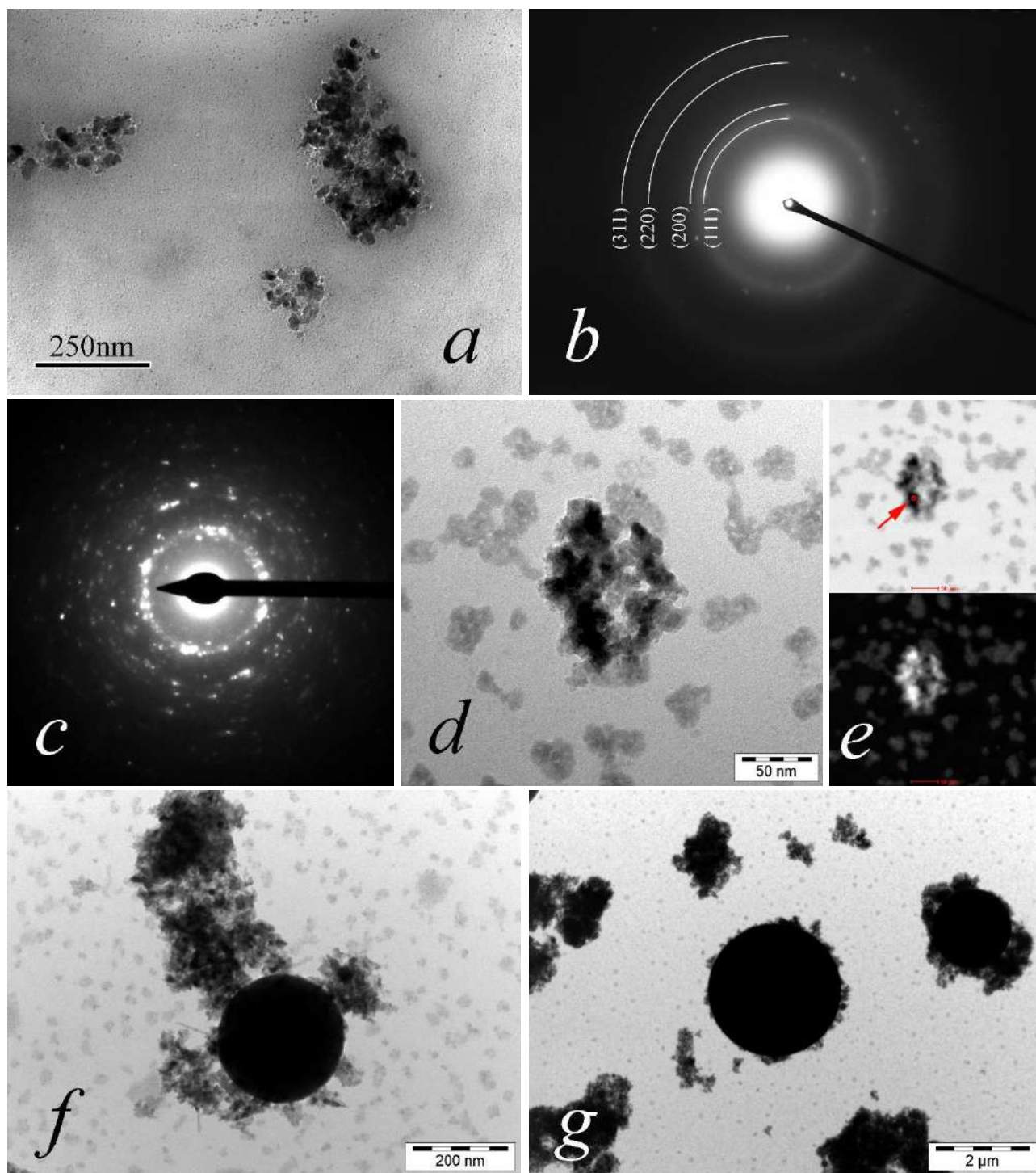


Рис. 4.27 Морфологія наночастинок Cu-Al-Ni. *a)* – ТЕМ світлопольне зображення невеликого агломерату; *b)* – дифракція від нього, інтерпретована як належна до ГЦК структури, *c)* – дифракція від невеличкого агломерату на рисунку *d)* та відповідні світлопольні та темнопольні STEM зображення (*f*) із вказаним стрілкою місцем, де виконувався ЕДС аналіз; *f)* та *g)* – світлопольні ТЕМ зображення агломератів та відносно великих сферичних частинок, для яких було виконано ЕДС аналіз. Світлі утворення на рисунках стосунку до досліджуваного порошку не мають, в їх склад входив тільки вуглець та кисень.



Таблиця 4.3 Хімічний усереднений склад наночастинок в агломератах порошку Cu-Al-Ni, визначений із урахуванням кисню та без, а також «великих» сферичних наночастинок. <C>, stdev – середня концентрація та стандартне відхилення (статистична похибка), відповідно

Елемент	Із киснем		Без кисню		"Великі"	
	<C>	stdev	<C>	stdev	<C>	stdev
O ат.%	25.6	13.5				
Al ат.%	12.8	1.2	23.0	2.3	25.0	2.1
Ti ат.%	0.1	0.1	0.5	0.6	1.1	0.4
Cr ат.%	0.0	0.1	0.4	0.4	0.7	0.6
Ni ат.%	2.1	0.5	3.3	0.9	4.6	0.6
Cu ат.%	59.5	12.7	72.8	3.2	68.7	2.9

Al(OH)<sub>3</sub> та AlO(OH), оскільки в гідроксидах на один атом Al приходить більше, ніж один атом кисню.

ЕДС аналіз, зроблений в режимі СПЕМ в окремих частинках, дав хімічний склад значно ближче як до інтегрального складу порошку, так і до складу майстер-сплаву (Таблиця 4.4 та Додаток 19). Причина полягає в близькості складу майстер-сплаву до складу, при якому активності Ni та Al в розплаві відповідають активності ідеального розчину. В такому випадку склад наночастинок, що утворюються внаслідок випаровування із подальшою конденсацією, буде збігатися із складом майстер-сплаву. В роботі [386] наночастинки Ni-Al отримувалися шляхом випаровування розплаву електричною дугою в атмосфері Ar/H<sub>2</sub> і було встановлено, що залежність концентрації Ni в наночастинках від такої в майстер-сплавi має S-подібний характер. За [386] крива перетинає пряму ідеального розчину при 64.9ат.% Ni, що є близьким до концентрації Ni в 62.5ат.% в досліджуваному сплавi. За результатами [386] легко оцінити, що такому складу майстер-сплаву має відповідати склад нанодисперсії 58.5ат.% Ni. Це узгоджується із отриманими результатами, за якими окремі частинки мали склад із вмістом нікелю Ni<sub>64.2</sub>Al<sub>38.2</sub> – тобто близький до «ідеального» (Таблиця 4.4).

#### 4.5.2.2.4 Сплав Zr-Cu-Ni-Al-Ti

Частинки розмірами менше 20 нм, як правило, мали форму, далеку від сферичної (Рис. 4.12d). Більші ж частинки мали сферичну форму і були вкриті прозорим оксидним шаром. В режимі HR TEM не вдалося отримати зображення кристалічної ґратки. Проте на EFTEM зображеннях Cu та Zr

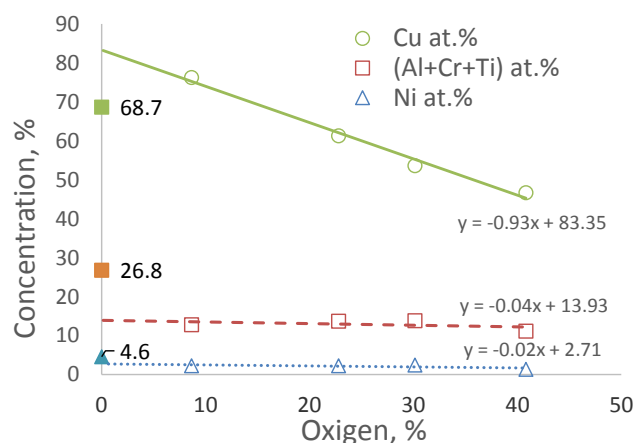


Рис. 4.28 Залежність від вмісту кисню концентрації основних елементів в наночастинках агломератів порошку Cu-Al-Ni. Суцільні маркери відповідають вмісту «великих» частинок.

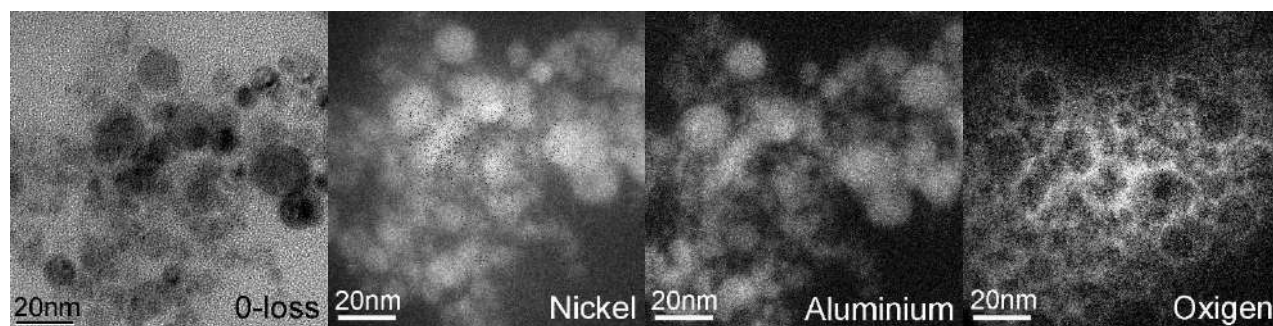


Рис. 4.29 EFTEM зображення агрегатів наночастинок Ni-Al, що ілюструють розподіл нікелю та алюмінію в кожній із частинок і оксидний шар на їх поверхні.

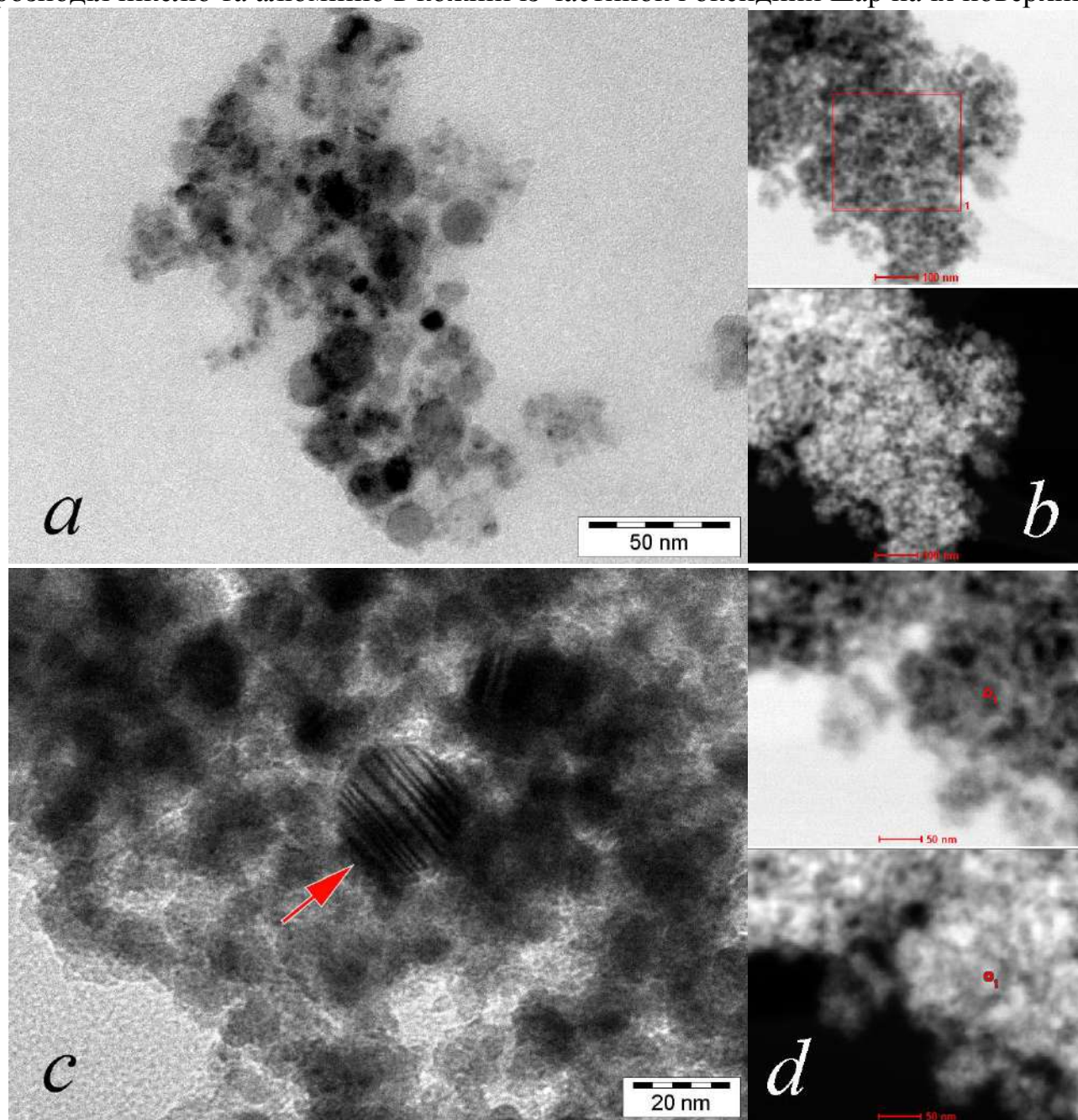


Рис. 4.30 Агрегати наночастинок Ni-Al: *a*) – BF зображення; *b*) – STEM зображення із виділеною областю для ЕДС аналізу; *c*) – BF зображення із виділеною стрілкою частинкою, що містить двійники; *d*) – STEM зображення із поміченою частинкою, що містить двійники, в якій проводився ЕДС аналіз.

Таблиця 4.4 Усереднений хімічний склад наночастинок в агломератах порошку та окремих наночастинках Ni-Al, визначений із урахуванням кисню та без нього.  $\langle C \rangle$ , stdev – середня концентрація та стандартне відхилення, відповідно.

Елемент	Агломерати				Окремі частинки			
	$\langle C \rangle$	stdev	$\langle C \rangle$	stdev	$\langle C \rangle$	stdev	$\langle C \rangle$	stdev
O ат.%	54.8	7.8			50.2	12.5		
Al ат.%	19.2	3.5	<b>42.6</b>	1.2	17.9	3.9	<b>35.8</b>	1.4
Ni ат.%	26.0	4.4	<b>57.4</b>	1.2	31.9	8.6	<b>64.2</b>	1.4

Таблиця 4.5 Хімічний склад електроерозійних наночастинок сплаву Zr-Cu-Ni-Al-Ti у порівнянні із «великими» мікронними частинками.

	Al ат.%	Ti ат.%	Ni ат.%	Cu ат.%	Zr ат.%
"Великі" частинки	7.2±1.2	5.6±0.1	8.2±0.2	20.5±1.4	58.5±2.5
Нано частинки	10.5±6.8	3.9±2.3	10.1±5.7	62.3±19.7	13.1±10.0

(Рис. 4.31) чітко видно фасетки кристалографічних граней. Отже, частинки, утворені в процесі конденсації із пари, не є в аморфному стані. Характерною особливістю таких частинок була значна відмінність концентрацій в окремих частинках (Рис. 4.32). Усереднена концентрація елементів по вимірам, зробленим в агломератах (Рис. 4.31b) та окремих частинках нанопорошку (Рис. 4.31a), також різко відрізнялась як від складу майстер сплаву, так і від складу «великих» (>40 мкм) мікронних частинок (Таблиця 4.5).

Аналіз вмісту елементів в наночастинках показав, що одна група елементів має занижену по відношенню до мікронних частинок концентрацією: Ti, а особливо Zr. В другій групі елементів, таких як Ni, Al і, особливо, Cu, вміст був завищений. Ці спостереження доповнюють результати РМА, зроблені для мікронних частинок – найбільш активно з поверхні мікронних частинок випаровується Cu, далі Al, Ni, Ti і найменше Zr. Склад наночастинок суттєво залежить від локальної концентрації елементів у випарах та умов конденсації, що обумовлює суттєвий розкид концентрацій елементів в окремих частинках.

#### 4.6 Моделі охолодження і випаровування рідких крапель сплавів – частинок ЕІ порошків

Залежності середнього складу частинок від їх розмірів обумовлені різною швидкістю випаровування компонентів сплаву з частинки. Випаровування різних компонентів сплавів із поверхні розплавлених частинок відбувається із різними швидкостями внаслідок різної концентрації насиченої пари (Таблиця 4.6). Ті компоненти сплавів, що мають більші температури кипіння ( $T_B$ ), ентальпію випаровування ( $\Delta H$ ) та концентрацію насиченої пари ( $n_{vap}$ ) випаровуються інтенсивніше



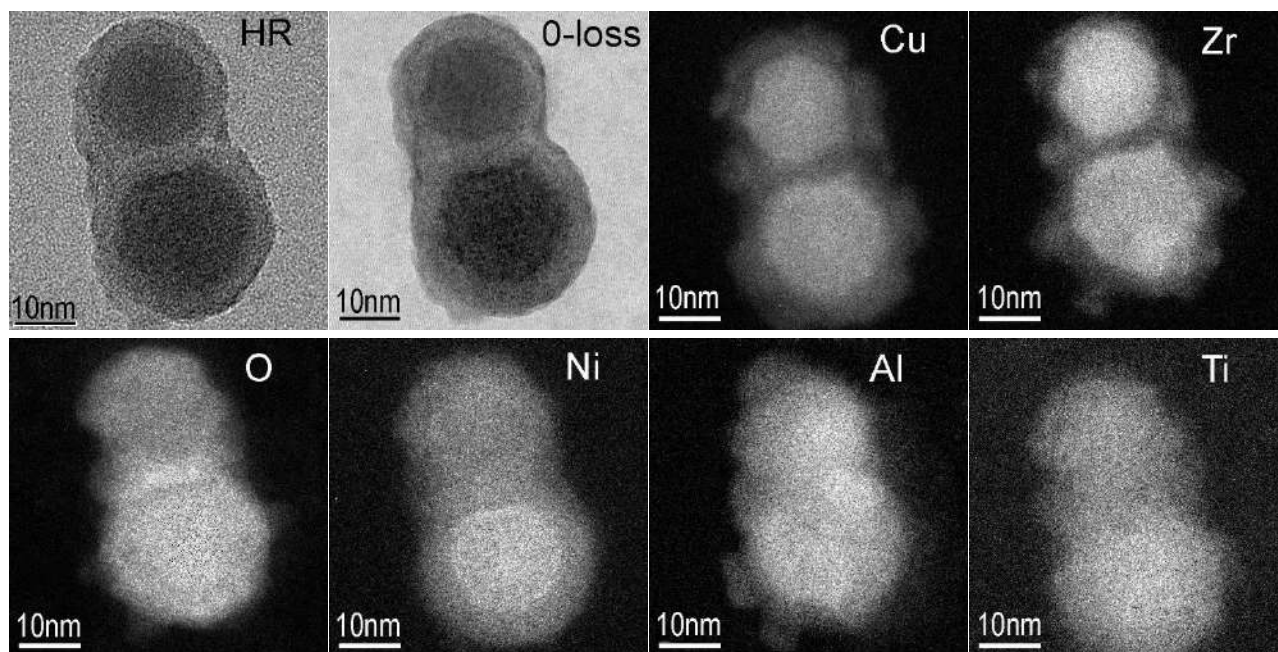


Рис. 4.31 Зображення високої роздільної здатності (HR) та EFTEM зображення двох частинок сплаву Zr-Cu-Ni-Al-Ti із явно різним хімічним складом.

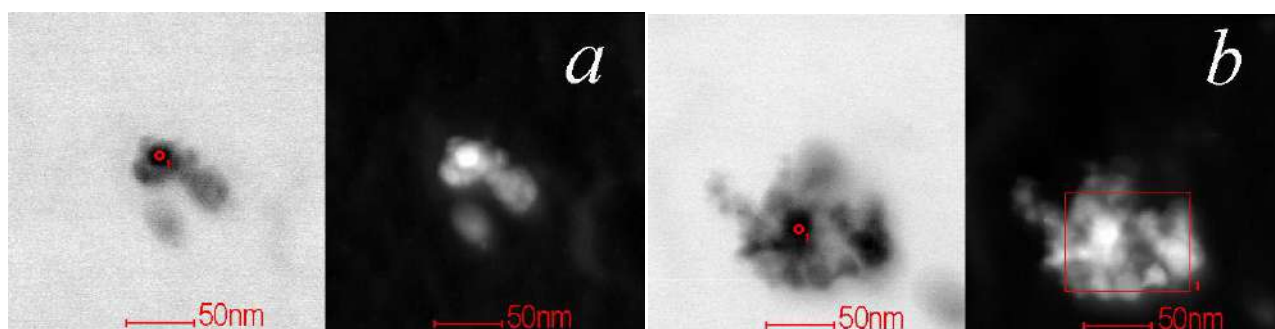


Рис. 4.32 BF та DF STEM зображення наночастинок сплаву Zr-Cu-Ni-Al-Ti із виділеними окремими частинками (a) і BF на (b) та агломератами, де виконувався ЕДС аналіз. Зображення високої роздільної здатності (HR) та EFTEM зображення двох частинок сплаву Zr-Cu-Ni-Al-Ti із явно різним хімічним складом

при даній температурі (Таблиця 4.6). Це має спричиняти сильну залежність середньої концентрації компонент сплавів від діаметру частинок в сплавах Ti-Ni-Zr та Ti-Ni-Hf внаслідок різниці більш, ніж на декілька порядків концентрації насиченої пари Ni по відношенню до Zr та Hf. Тому наведені далі моделі перевірялися саме на цих сплавах [387]. Використовувались наступні наближення та припущення:

А) Можливий вплив газу-носія (Ar) на процеси випаровування ігнорується. Припускається, що випари одразу конденсуються на поверхні бульбашки газу, що контактує з криогенною рідиною.

В) Густина розплавлених крапель вважається сталою під час випаровування. Згідно [388], зміна густини  $Ti_{50}Ni_{50}$  на кожні  $100^{\circ}C$  в температурному інтервалі  $1200\div 3000K$  становила  $\sim 0.4\%$ .

С) Теплоти випаровування компонентів вважаються незалежними від температури.

Таблиця 4.6 Швидкості випаровування різних компонентів функціональних сплавів;  $T_B$ ,  $\Delta H_B$  – температура і теплота випаровування,  $n_v$  – концентрація насиченої пари при 3000K

Element	Mn	Ga	Al	Cu	Ni	Ti	Zr	Hf
$T_{b_i}, K$	2235	2676	2740	2840	3005	3560	4650	4876
$\Delta H_i, \text{кДж/моль}$	219.7	256.1	293.7	304.6	371.8	429.0	581.6	661.1
$n_{v_i} \cdot 10^{25} \text{м}^{-3}$	6.618	0.933	0.902	0.494	0.240	0.014	$0.4 \cdot 10^{-6}$	$0.3 \cdot 10^{-7}$

Д) Швидкість частинок вважається невеликою і випаровування елементів контролюється об'ємною дифузією. Внесок конвекції в масоперенос та теплопередачу враховується в наближенні кореляції Ренса-Маршалла [389].

Е) Компоненти сплавів не впливають один на одного, тобто використовується наближення ідеального твердого розчину. Вважається, що можлива похибка не перевищує похибок, зумовлених вищезазначеними чинниками.

Ф) Газ елементів, що випаровуються з поверхні частинок, вважається ідеальним газом.

#### 4.6.1 Апроксимація залежності складу мікронних частинок сплавів Ti-Ni-Zr та Ti-Ni-Hf від їх розмірів на основі закону « $D^2$ »

В першому наближенні випаровуванням Zr для зразків Ni-Ti-Zr та Hf для Ni-Ti-Hf можна знехтувати. Тому зміна концентрацій Zr та Hf в Ni-Ti-Zr та Ni-Ti-Hf, відповідно, визначається відношенням початкового та кінцевого об'ємів частинки порошку:

$$n_i = \frac{N_{0i}}{N} = n_{0i} \frac{V_0}{V}. \quad (4.4)$$

де  $n_i$  – концентрація  $i$ -го елемента ( $i \in [Zr, Hf]$ ),  $n_{0i}$  – початкова концентрація  $i$ -го елемента,  $N$  – загальна кількість атомів в частинці,  $N_{0i}$  – початкова кількість атомів  $i$ -го елемента в частинці,  $V$  – об'єм частинки,  $V_0$  – початковий об'єм частинки.

За емпіричними даними, що обґрунтовуються також теоретичними підходами [390], згідно закону « $D^2$ »:

$$d^2 = d_0^2 - \lambda t \quad (4.5)$$

де  $d$  – діаметр частинки,  $d_0$  – початковий діаметр частинки.  $\lambda$  – константа випаровування, що може бути визначена із міркувань балансу мас: зміна маси краплі, що пропорційна потоку частинок, який випаровується через її поверхню і пропорційний площі поверхні ( $\propto d^2$ ), має дорівнювати дифузійному потоку, що відводиться від частинки і є зворотно пропорційний діаметру частинки:

$$\frac{\delta m}{\delta t} \sim D^2 \frac{1}{D} = D. \quad (4.6)$$

З іншого боку, швидкість зміни маси частинки внаслідок випаровування:

$$\frac{\delta m}{\delta t} = \frac{d}{dt} \left( \rho_l \frac{\pi D^3}{6} \right) = \frac{\pi}{2} \rho_l D^2 \frac{dD}{dt}. \quad (4.7)$$

де  $\rho_l$  – густина рідкої частинки діаметру  $D$ . Прирівнюючи (4.6) до (4.7) та інтегруючи, отримаємо шуканий закон (4.5), де відповідні коефіцієнти  $\lambda_i$  для Ti та Ni становлять [390]:

$$\lambda_i = \frac{4Sh\rho_c D_i}{\rho_l} \Delta w_i, \quad i = 1, 2 \quad (4.8)$$

де  $Sh$  – число Шервуда,  $\rho_c$  – середня густина випарів за межами поверхні частинки,  $D_i$  – коефіцієнт дифузії  $i$ -го елементу,  $\Delta w_i$  – різниця між масовими долями  $i$ -го елементу на поверхні частинки та далеко від неї. Диференціюючи (4.2) і підставляючи до (4.7), отримаємо швидкість зміни маси частинки для багатокомпонентної системи:

$$\frac{\delta m_i}{\delta t} = \frac{\pi}{4} \rho_l \lambda_i d \quad (4.9)$$

де  $\delta m_i$  – приріст маси всієї частинки за рахунок  $i$ -го елементу.

Число Шервуда, що є співвідношенням конвективного масопереносу та об'ємної дифузії визначається в наближенні кореляції Ранса-Маршалла [389]:

$$Sh = 2 + 0.6 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (4.10)$$

де  $Re$  та  $Sc$  – число Рейнольдса та Шмідта, що є відношенням кінематичної в'язкості до коефіцієнту дифузії. Як видно із (4.10), залежність від розміру частинки і її швидкості через число Рейнольдса не дуже суттєва і для частинок розмірами  $0.2 \div 20$  мкм та швидкості  $0 \div 5$  м/с (див. наступний розділ) його значення лежить в межах від 5 до 2.

Виходячи із функціональної залежності закону « $D^2$ », формально час, протягом якого відбувається випаровування, можна подати як поліном другої степені:

$$t = ad + bd^2 \quad (4.11)$$

Виражаючи в (4.4) початковий і кінцевий об'єм сферичної частинки через її діаметр,  $d_0$  через  $d$  за формулою (4.5), а  $t$  за (4.11), отримаємо:

$$n_{Zr,Hf} = n_{0Zr,Hf} \frac{(d^2 + \lambda t)^{\frac{3}{2}}}{d^3} = n_{0Zr,Hf} \left( (\lambda b + 1) + \frac{\lambda a}{d} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.12)$$

$$n_{Ti,Ni} = \frac{n_{0Ti,Ni} (d^2 + \lambda t)^{\frac{3}{2}} - \frac{6}{\pi \rho_l} \int_0^t \frac{\delta m_{Ti,Ni}}{\delta t} dt}{d^3} = \left( n_{0Ti,Ni} - \frac{6}{\pi} \frac{\lambda_{Ti,Ni}}{\lambda} \right) \left( (\lambda b + 1) + \frac{\lambda a}{d} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{6}{\pi} \frac{\lambda_{Ti,Ni}}{\lambda} \quad (4.13)$$

В рівняннях (4.12) та (4.13) нехтується випаровуванням Zr та Hf, оскільки їх концентрації змінюються за рахунок випаровування інших елементів.

Отримані експериментальні дані (Рис. 4.20) було апроксимовано із використанням методу найменших квадратів степеневими залежностями від діаметру частинки (4.12) та (4.13) із чотирма підгоночними параметрами  $\lambda a$  та  $\lambda b + 1$  в (9) та  $\frac{\lambda_{Ti}}{\lambda}$  та  $\frac{\lambda_{Ni}}{\lambda}$  (10), відповідно. Для перевірки валідності такого підходу було розроблено модель на основі гіпотетичного закону « $D^n$ »:

$$d^n = d_0^n - \lambda t \quad (4.14)$$

де  $n$  – показник степені, що визначається за методом найменших квадратів. Показник  $n$  в « $D^n$ », що давав найкращу апроксимацію, дорівнював, відповідно:  $2,18 \pm 0,26$  для Ni-Ti-Zr та  $2,08 \pm 0,47$  для Ni-Ti-Hf. Отже, в межах похибок  $n=2$ , і закон « $D^2$ » можна вважати валідним.

#### 4.6.2 Модель втрат за рахунок випаровування

Модель втрат за рахунок випаровування припускає, що градієнт температури всередині частинки дуже малий під час охолодження, можливо, за виключенням тонкого поверхневого шару. Обґрунтовується це припущення малістю числа Біота, що визначається співвідношенням між тепловіддачею частинки  $h = \frac{k_{Ar}}{\delta}$  та її теплопровідності  $Bi = \frac{hD}{k_l} = \frac{k_{Ar}}{k_l} \frac{D}{\delta}$ . Тут,  $D$  – діаметр частинки,  $\delta$  – товщина шару випарів, що відділяє частинку від криогенної рідини (Ar). Так, для частинки Ni, для типового співвідношення  $\frac{D}{\delta} \approx 10$ , теплопровідності краплі  $k_l = \frac{\lambda_{Ni}}{C_{Ni}} \approx 8.2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$  і аргону  $k_{Ar} \approx 9.7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ , отримаємо значення  $Bi \approx 10^{-3}$ . Тут значення  $\lambda_{Ni} = 60 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  [391], теплоємність  $C_{Ni}$  оцінена в наближенні Дюлонга-Пті,  $\lambda_{Ar} = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , а теплоємність  $C_{Ar}$  оцінена в наближенні ідеального газу.

В моделі розглядаються лише розплавлені частинки, оскільки значне випаровування компонентів відбувається лише при температурі, близькій до їх температури кипіння. Дійсно, швидкість охолодження частинки визначається трьома наступними чинниками:

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{dT}{dt}\right)_{tc} + \left(\frac{dT}{dt}\right)_{SB} + \left(\frac{dT}{dt}\right)_{vap}, \quad (4.15)$$

де  $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{tc}$  – внесок теплопровідності у швидкість охолодження частинки,  $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{SB}$  – внесок випромінювання у швидкість охолодження,  $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{vap}$  – внесок випаровування компонентів сплаву з поверхні частинки.

Перший внесок, обумовлений конвективним теплообміном краплі діаметром  $d$  із оточуючим середовищем, і другий, обумовлений випромінюванням (закон Стефана-Больцмана), визначаються як [392, 393]:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{tc} = -\frac{6h}{C_l \rho_l d} (T - T_{env}) - \frac{6\varepsilon\sigma}{C_l \rho_l d} (T^4 - T_{env}^4) \quad (4.16)$$

де  $\rho_l$  та  $C_l$  – відповідно густина та теплоємність розплавленої краплі, обчислена в наближенні Дюлонга-Пті,  $\sigma$  – константа Стефана-Больцмана,  $\varepsilon \approx 0,8$  – коефіцієнт емісії,  $T_{env}$  – температура рідкого Ar,  $h$  – коефіцієнт конвективної теплопередачі. Метод аналізу розмірностей припускає, що тепловий приграничний шар навколо нагрітої частинки, зануреної у рідину, є відображенням динамічного приграничного шару. Тому Ранз та Маршалл [389] запропонували зв'язок між  $h$  та параметрами частинки і середовища, що широко відомий як кореляція Ранза-Маршалла:

$$h = \frac{k_g}{d} Nu = \frac{k_g}{d} \left(2 + 0.6 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}\right), \quad (4.17)$$

Тут  $k_g$  – теплопровідність газу. Число Нуссельта  $Nu$ , що є відношенням конвективної до кондуктивної теплопередачі, в наближенні практично нульової швидкості частинки, близько до 2, і тому вираз (4.16) можна переписати як:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{tc} = -\frac{12k_g}{C_l \rho_l d^2} (T - T_{env}) - \frac{6\varepsilon\sigma}{C_l \rho_l d} (T^4 - T_{env}^4), \quad (4.18)$$

Внесок випаровування  $i$ -го компоненту сплаву у швидкість охолодження частинки визначається із рівняння теплового балансу:

$$C_l m_p \left(\frac{dT}{dt}\right)_{vap,i} = \frac{dN_{vap,i}}{dt} k_B T, \quad (4.19)$$

де  $C_l$  – питома теплоємність частинки,  $m_p$  – маса частинки,  $k_B$  – стала Больцмана,  $T$  – температура частинки.  $\frac{dN_{vap,i}}{dt}$  – швидкість випаровування через поверхню  $S = \pi d^2$ , що визначається в рамках молекулярно-кінетичної теорії як:

$$\frac{dN_{vap,i}}{dt} = \frac{1}{4} n_{vap,i} \langle v_i \rangle S \quad (4.20)$$

де  $N_{vap,i}$  – кількість молекул  $i$ -того сорту, що випаровуються,  $n_{vap,i}$  – густина насиченої пари  $i$ -го елементу,  $\langle v_i \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_i}}$  – середня швидкість випаруваних молекул виду  $i$  при температурі  $T$  в припущенні максвелівського розподілу за швидкостями. В припущенні сталості  $\Delta H_i$  – молярної теплоти випаровування  $i$ -го компоненту, густина випарів  $i$ -го компоненту становить:



$$n_{vap,i} = n_{0i} e^{\frac{\Delta H_i}{RT_{bi}}} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} = \frac{x_i P_e}{k_B T_{bi}} e^{\frac{\Delta H_i}{RT_{bi}}} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} \quad (4.21)$$

де  $n_{0i}$  та  $x_i P_e$  – об'ємна концентрація та парціальний тиск  $i$ -го елементу у випарах при температурі випаровування  $T_{bi}$ ,  $x_i$  – молярна доля  $i$ -го елементу у випарах, що у припущенні наближення ідеального розчину дорівнює концентрації елементу в розплавленій частинці,  $P_e$  – зовнішній тиск. Підставляючи (4.21) в (4.20), а результат в (4.19), отримаємо шукане значення швидкості випаровування, зумовлене випаровуванням  $i$ -го елементу:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{vap,i} = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{C_l \rho_d} \frac{1}{d} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_i}} \frac{x_i P_e}{k_B T_{bi}} e^{\frac{\Delta H_i}{RT_{bi}}} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} \quad (4.22)$$

Графічне порівняння внесків процесів конвективної теплопередачі, випромінювання та випаровування у швидкість охолодження розплавлених частинок Ti-Ni-Zr ілюструє, що для частинок мікронного розміру основний внесок у швидкість охолодження вносить конвективний теплообмін. Для великих частинок при температурах, вище 2000 К, необхідно враховувати процеси охолодження за рахунок випромінювання, а вище 2500 К значний вплив на швидкість охолодження мають процеси випаровування Ti та Ni.

Для частинок малого діаметру вплив Лапласового тиску на процеси випаровування  $i$ -го елементу враховується додатковою ентальпією пароутворення  $\Delta H_{si}$  в показнику експоненти в формулі (4.22):

$$\Delta H_{si} = \frac{4\sigma\mu_i}{\rho_{TiNi}d} \quad (4.23)$$

$\mu_i$  – молярна маса  $i$ -го елементу,  $\sigma = 1.78$  Н/м – коефіцієнт поверхневого натягу TiNi [394],  $\rho_{TiNi}$  – густина TiNi [388],  $d$  – діаметр частинки. Оцінка показує, що  $\Delta H_{si}$  для частинок розмірами більше 1 мкм, на 3÷4 порядки менше, ніж ентальпія випаровування над пласкою поверхнею. Тому для них силами поверхневого натягу можна знехтувати.

Підставляючи (4.22) в (4.21), отримаємо потік атомів сорту  $i$  через поверхню частинки діаметром  $d$ :

$$\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_{vap} = \frac{\pi d^2}{4} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_i}} \frac{x_i P_e}{k_B T_{bi}} e^{\frac{\Delta H_i}{RT_{bi}}} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} \quad (4.24)$$

Концентрація атомів  $x_i$  сорту  $i$  в випарах пропорційна кількості атомів цього сорту в частинці  $N_i$  і становить:

$$x_i = \frac{N_i}{N_d} = \frac{N_i}{V_d} \frac{\mu_d}{\rho_d N_A} = \frac{N_i}{V_d} \Omega_a \quad (4.25)$$

де  $N_d$  – кількість всіх атомів в частинці об'ємом  $V_d$  із густиною  $\rho_d$ ,  $\Omega_a = \frac{\mu_d}{\rho_d N_A}$  – атомний об'єм, що припадає на один атом. Вважаючи, що правило Вегарда є чинним для рідкого сплаву, зробимо оцінку атомного об'єму для двох сплавів  $\text{Ti}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Hf}_{0.1}$  та  $\text{Ti}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Hf}_{0.5}$ . Перший відповідає усередненому складу «великих» частинок ( $>20\text{мкм}$ ), другий – умовно «малих» ( $<5\text{мкм}$ ). Оцінений атомний об'єм для «великої» і «маленької» частинки становить  $17.0$  та  $21.5\text{\AA}^3/\text{атом}$ , відповідно, відтак різниця дорівнює  $\sim 25\%$ . Оскільки інші складові  $\mu_i$ ,  $T_{bi}$ ,  $e^{\frac{\Delta H_i}{RT_{bi}}} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}}$  в формулі (4.22) мають кардинально більший вплив на швидкість випаровування, можна застосовувати усереднене значення атомного об'єму. З огляду на це, потік атомів сорту  $i$  від поверхні частинок становить:

$$\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_{\text{vap}} = \frac{\pi d^2}{4V_d} N_i \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_i} \frac{P_e \langle \Omega_a \rangle}{k_B T_{bi}}} e^{\frac{\Delta H_i}{RT_{bi}}} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} = \frac{\pi d^2}{4V_d} \alpha_i N_i \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_i}} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} \quad (4.26)$$

де для зручності введено параметр  $\alpha_i = \frac{P_e \langle \Omega_a \rangle}{k_B T_{bi}} e^{\frac{\Delta H_i}{RT_{bi}}}$ , який визначається тільки характеристиками певного елемента сорту  $i$ . Для сферичної частинки об'ємом  $V_d = \frac{\pi d^3}{6}$  формула набуває виду:

$$\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_{\text{vap}} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_i N_i}{d} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_i}} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} \quad (4.27)$$

Порівнюючи формули (4.22) та (4.25), можна бачити, що зміна кількості атомів певного  $i$ -того елемента внаслідок охолодження не залежить від розмірів частинки. Дійсно, як  $\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_{\text{vap},i}$ , так і  $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{tc}$  зворотно пропорційні діаметру частинки, а, отже,  $\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_i$  не залежить від діаметру частинки. Зважимо проте, що зміна концентрації зворотно пропорційна кількості атомів всіх елементів і в першому наближенні –  $d^3$ . В такому випадку зміна складу частинок, обумовлена випаровуванням, мала б бути найменшою для великих частинок і пропорційна  $d^{-3}$ . Якщо ж вважати, що число Нуссельта  $Nu \cong 2$ , то, аналізуючи формулу (4.22) та Рис. 4.33, дістанемо висновок, що зміна складу «маленьких» частинок має бути пропорційна  $d^{-2}$ , натомість для «великих» –  $(d^2 + \gamma d^3)^{-1}$ , де  $\gamma$  – коефіцієнт, залежний від початкової температури частинки. Чим менше початкова температура частинки, тим менше вплив випромінювання, і тим ближче залежність до  $d^{-2}$ .

З огляду на зазначене, необхідно послідовно врахувати зміну діаметру частинки в процесі охолодження. Зокрема, на цю необхідність вказує і закон “ $D^2$ ”. Вважаючи густину розплавленої частинки незмінною, легко перейти від повної кількості частинок, що випарувались  $N_{\text{vap}}$ , до тієї

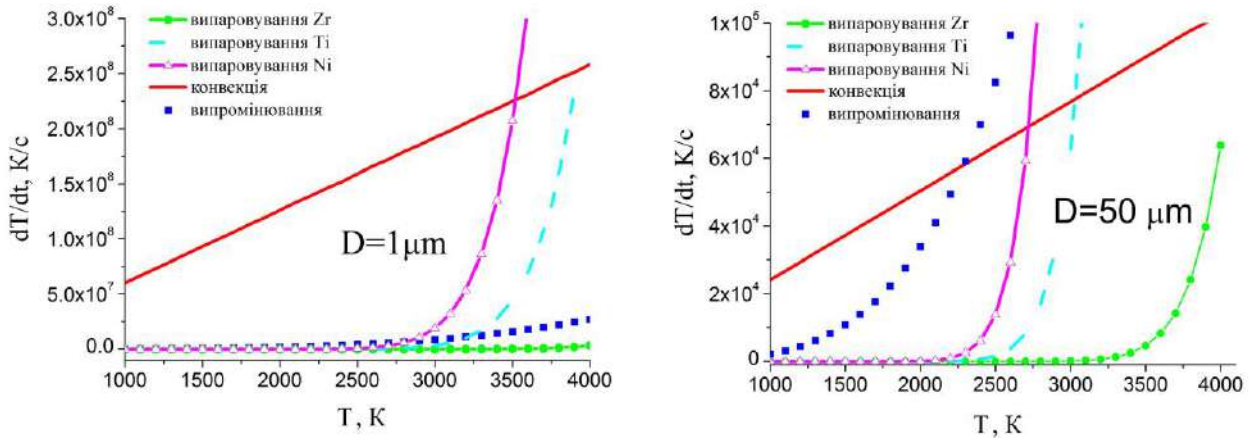


Рис. 4.33 Внесок теплопровідності (конвекції), випромінювання та випаровування у швидкість охолодження для частинок Ti-Ni-Zr діаметром 1 та 50 мікрон.

частини об'єму частинки, що випарувався  $V_{vap} = \frac{\mu N_{vap}}{\rho N_A}$ . Звідси зміна об'єму частинки:  $\frac{dV}{dt} = -\frac{\mu}{\rho_d N_A} \frac{dN_{vap}}{dt}$ . В свою чергу  $\frac{dV}{dt} = \frac{\pi}{2} D^2 \frac{dD}{dt}$ , де  $D$  – діаметр частинки,  $\rho_d$  – густина. Прирівнюючи вирази для  $\frac{dV}{dt}$ , отримаємо рівняння для діаметру частинки:

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{\mu}{\rho_d N_A D^2} \sum_{i=1}^3 \frac{dN_{vap,i}}{dt} \quad (4.28)$$

де сума береться по всім елементам, що випаровуються.

Збіднення певним елементом поверхні частинки створює рушійну силу для його дифузії з центру до периферії. Проведемо оцінку характерної відстані, на яку здатні дифундувати атоми Ni в сплавах на основі Ti-Ni. Із Рис. 4.33 видно, що в частинках мікронного розміру при температурі, близькій до 3000K, швидкість випаровування зменшується на три порядки при зниженні температури на ~500K. Отже, інтенсивне випаровування відбувається лише при температурах ~0.9 температури кипіння компонента. Як видно із Рис. 4.33, швидкість охолодження мікронних частинок при температурах 2500÷3000K – порядку  $\sim 10^7$  K/s. Час  $\tau$ , необхідний для охолодження частинки від 3000 до 2500K, становить  $\tau \cong 500/10^7 = 5 \cdot 10^{-5}$  с. За рівнянням Ейнштейна-Смолуховського оцінимо характерну відстань, на яку можуть дифундувати атоми Ni:  $\langle x \rangle = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{7 \cdot 10^{-9} \cdot 5 \cdot 10^{-5}} \cong 0.6 \mu m$ , де  $D \cong 7 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  – коефіцієнт дифузії Ni [395]. Відтак, склад частинок такого розміру міняється в усьому об'ємі. Натомість, склад частинок більшого розміру міняється тільки в певному ефективному шарі поблизу поверхні. При цьому, якщо час охолодження  $\tau$  зростає пропорційно діаметру  $d$ , то характерна відстань  $\langle x \rangle$  пропорційно  $\sqrt{d}$ . З наведених оцінок

слідуює, що процеси випаровування обмежуються дифузійним транспортом елементів до поверхні. Для врахування процесів дифузії було введено ефективний шар  $l$  товщиною  $\sim 1$  мкм, з якого відбувається дифузія елементів до поверхні частинки з подальшим випаровуванням. З урахуванням ефективного шару  $l$  рівняння (4.27) набуває вигляду:

$$\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_{vap} = \frac{3}{2} \alpha_i d^2 \frac{\left(x_{0i} \frac{\pi(d_0^3 - (d_0 - l)^3)}{6\Omega_a} - N_i\right)}{(d^3 - (d - l)^3)} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_i}} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} \quad (4.29)$$

де  $x_{0i}$  та  $d_0$  – початкова молярна доля та діаметр частинки.

Залежності концентрацій Hf, Zr та Ni від розмірів частинок порошку сплавів Ti-Ni-Hf та Ti-Ni-Zr, розраховані з моделі втрат за рахунок випаровування, задовільно описують експериментальні дані (Рис. 4.20). Проте, модель незадовільно описує поведінку залежності концентрації Ti для частинок Ti-Ni-Hf (Рис. 4.20e). Закон « $D^2$ » не враховує транспорт елементів із середини частинки до її поверхні. Модель випаровування це враховує шляхом штучно введеного приповерхневого шару, із якого відбувається випаровування. Різні коефіцієнти дифузії елементів сплаву контролюють їх транспорт до поверхні, а відтак і відносну концентрацію на поверхні. Для «великих» частинок слід враховувати внутрішню циркуляцію розплавленої рідини в частинці та ефект Марангоні, обумовлений температурними та концентраційними градієнтами коефіцієнту поверхневого натягу в процесі охолодження. Ці ефекти постійно «вирівнюють» концентрацію елементів по всьому об'єму, забезпечуючи «пропорційне» їх випаровування, контрольоване вмістом елементу та його активністю.

Залежності концентрацій Zr та Hf від розмірів частинок радше характеризуються суттєвим розкидом в області відносно малих розмірів, ніж явною залежністю. Це пов'язано як з великою похибкою вимірів складу дрібних частинок, так і з різними механізмами та/або умовами їх утворення. Як показано в наступному розділі, число Нуссельта  $Nu$  може набувати значення від  $\sim 0.1$  до декількох десятків. Це, за формулами (4.27) та (4.29), означає наявність цілого спектру сценаріїв змін концентрацій частинок і значний розкид їх складу.

#### Узагальнення та висновки до Розділу 4

Методом ОЕІД в було отримано порошки  $\beta$ -фазних сплавів на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga, елементні Ti і Ni та сплав Zr-Ni-Cu-Al-Ti із високою здатністю до аморфізації. Частка порошку отримана руйнуванням вихідних компонент  $< 5-10$  ваг.%, тим більше чим крихкіший і

крупнозернистий матеріал, і тим менше, чим енергозощадливіший режим ОЕІД. Частинки розмірами від  $100\div 200\text{nm}$  до  $80\div 100\text{ }\mu\text{m}$  мають форму суцільних куль або сфер із порожнинами із середнім розміром  $20\div 50\text{ }\mu\text{m}$ , більшим для частинок, отриманих в рідкому Ar, ніж отриманих в рідкому нітрогені. Нано-фракція трапляється у вигляді агломератів частинок розмірами  $5\div 20\text{ nm}$ , із окремими частинками розмірами до  $100\div 300\text{ nm}$ . Нано-частинки вкриті шаром оксидів  $5\div 50\text{ nm}$ , тим більшим, чим більше розмір частинки. Форма частинок  $<5\text{ nm}$  невиразна, більших – в основному сферична. Частка нано- фракції в межах від 5 до 25ат.%. Сферична морфологія мікронних частинок, невиразна наночастинок, а також компліментарність їх складів свідчать про те, що перші отримуються загартуванням із рідкої фази, а другі шляхом конденсації випарів елементів з поверхні мікронних частинок. Бімодальний характер розподілів за розмірами мікронних частинок та значний розкид складів малих частинок вказує на існування спектру сценаріїв охолодження частинок в процесі ОЕІД. За результатами характеристики порошків можна зробити такі висновки:

1. Щільність розподілу за розмірами мікронних частинок  $n(d)$  має бімодальний характер, а на кривих кумулятивного розподілу об'ємної долі частинок  $F(d)$  наявні перегини. Це свідчать про дію різних механізмів формування мікронних частинок.
2. Найбільший вплив на склад ЕІ порошків має етанол, який спричиняє утворення оксидів, карбідів та окискарбідів в сплавах на основі Ti-Ni. Рідкий нітроген впливає через утворення нітридів компонент сплаву та/або через утворення зародків, що сприяють окисненню частинок. Рідкий аргон найменше спотворює цільовий хімічний склад, та не запобігає окисненню при зберіганні.
3. В усіх ЕІ порошків багато-компонентних сплавів частинки більше  $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  мають склад близький до складу майстер-сплаву, для частинок менших розмірів має місце відхилення складу, залежне від матеріалу. Найсуттєвіша залежність складу від розмірів – в сплавах на основі Ti-Ni та Zr-Cu-Ni-Al-Ti з високою здатністю до аморфізації. В сплавах Cu-Al-Ni, Ni-Al відхилення вмісту Al – порядку  $\sim 5\text{ ат.}\%$ , в Ni-Mn-Ga вміст марганцю міняється в межах  $\sim 15\text{ ат.}\%$ .
4. Найдрібніші наночастинки є переважно сумішшю оксидів та, імовірно, гідроксидів елементів сплавів: NiO,  $\text{TiO}_x$  в сплавах на основі Ti-Ni,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , AlO,  $\text{Al}_{2-3}\text{O}_3$  в Cu-Al-Ni,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$  в Ni-Al, складних оксидів  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  в сплаві Cu-Al-Ni. Частинки розміром більше 5-10nm вкриті шаром оксиду товщиною  $\sim 5\text{ nm}$  (Ni-Al, Cu-Al-Ni) і до  $\sim 50\text{ nm}$  (Ti-Ni-Hf). Їх склад переважно має значну дисперсію.

5. Вміст складових елементів в нанофракції порошоків, отриманих методом ОЕД, є компліментарним до вмісту в найменших частинках мікронної фракції із найбільшим відхиленням від складу майстер-сплаву. Відповідно:

a. Внаслідок інтенсивного випаровування Ni, менше Ti і найменше Hf та Zr нано-агломерати в порошках Ti-Ni сплавів є сумішшю NiO та TiO. В частинках із структурою «ядро-оболонка» ядро має склад близький до евтектичного між Ni та Ni<sub>3</sub>Ti, а оболонка – TiO.

b. В порошках Cu-Al-Ni зменшення вмісту Cu в мікронних частинках, загартованих *in situ* із рідкої фази, компенсується його завищеним значенням в нанофракції, що є сумішшю оксидів та частинок Cu-Al. Значна дисперсія вмісту кисню в них спричинена окисненням на етапі зберігання. Субмікронні частинки Cu-Al-Ni завдяки малої різниці в швидкостях випаровування Cu та Al конденсуються в сплав складом близьким до майстер-сплаву.

c. В нано-агломератах Ni-Al вміст Al завищений, а в найменших мікронних частинках занижений. Склад окремих частинок розмірами >50 нм практично збігався з складом майстер-сплаву завдяки близькості складу останнього до складу, для якого активності Ni та Al в розплаві відповідають активностям в ідеальному розчині.

d. Найбільш активно з поверхні мікронних частинок Zr-Cu-Ni-Al-Ti випаровується Cu, далі Al, Ti, Ni і найменше – Zr. Це визначає склад конденсованих наночастинок із значним розкидом концентрацій елементів в окремих нано-частинках завдяки різниці локальних концентрацій елементів у випарах та умов їх конденсації.

6. В моделях випаровування, що описують зміни складу частинок, загартованих із рідкої фази, ключовими чинниками є тиск насиченої пари компонентів сплаву та транспорт елементів до поверхні рідких частинок. Величина відхилення складу від номінального для частинок <10 мкм залежить від ентальпії випаровування компонентів сплаву та їх коефіцієнтів дифузії.

## РОЗДІЛ 5. МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ ТА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ЧАСТИНОК ПОРОШКІВ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ОБ'ЄМНОГО ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ДИСПЕРГУВАННЯ

### 5.1 Особливості структури частинок електроіскрових порошків, обумовлені твердінням розплавлених крапель в процесі загартування *in situ*

#### 5.1.1 Вплив робочої рідини на процеси теплообміну частинок

Фізичні властивостей робочої речовини, що впливають на механізми диспергування, мікроструктуру та структуру частинок диспергованих сплавів, наведені в Додатку 23. Теплота випаровування у кріогенних рідин майже на порядок менше, ніж у етанолу, а отже, вони є більш леткими. Розплавлені частинки мають утворювати більше випарів в кріогенних рідинах. Оскільки теплопровідність випарів на порядок менше, ніж у рідини, це суттєво погіршує тепловідвод від розплавлених частинок і зменшує швидкості їх охолодження.

Під час охолодження розплавлених крапель радіус сферичної оболонки віртуального пухиря, який огортає краплю за відсутності збурюючих сил, різко зростає одразу після зменшення початкової температури  $T_{\max}$  (Рис. 1а Додатку 24). Максимальний радіус оболонки більше радіусу краплі в  $\sim 20\div 30$  разів. В обох кріогенних рідинах розміри сорочки практично однакові, а об'єм генерованої пари в  $\sim 2$  рази більше, ніж в етанолі. В момент попадання краплі в рідину товщина газової оболонки  $R_b - R_{md}$  мала настільки, що явища тепло- і масопереносу відповідають режиму молекулярної течії, коли число Кнудсена для молекул робочої рідини  $Kn(\text{робочої рідини}) \ll 1$ . Енергія, що втрачається частинкою за рахунок випаровування «гарячих» власних атомів і їх взаємодії із «холодними» випареними атомами газу робочої рідини, становить (Додаток 25):

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = - \left( \frac{2R_B}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \Sigma \cdot p \cdot \left( \sqrt{\frac{T_{md}}{\mu_{md}}} - \sqrt{\frac{T_l}{\mu_l}} \right) \quad (5.1)$$

індекси  $md$  та  $l$  відносяться до частинки та робочої рідини, тиск  $p = nk_B T$ ,  $n$  – концентрація випарених молекул,  $\mu$  – молярна вага,  $R_B$  – газова стала;  $\Sigma = \pi d^2$  – площа частинки. Швидкість зростання газового пухиря за рахунок випаровування в кнудсонівському режимі становить (Додаток 25):

$$\frac{dD}{dt} = \frac{2p}{\rho_l \Delta H_B} \left( \frac{2R_B}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \sqrt{\frac{T_{md}}{\mu_{md}}} - \sqrt{\frac{T_l}{\mu_l}} \right) \quad (5.2)$$

де  $\rho_l$  та  $\mu_l$  – густина та молярна маса розплавленої частинки.

Швидкість зростання не залежить від діаметру частинки на цьому етапі, а визначається тільки фізичними властивостями частинки і робочої речовини. Швидкість бульбашкоутворення приблизно в  $\sim 5$  разів більша для криогенних рідин, ніж для етанолу (Додаток 26), а час  $\Delta t = l/dD/dt$  тривалості цього режиму в стільки ж раз більше для етанолу і є порядку декілька мкс.

Із (5.1) можна оцінити і швидкість охолодження частинки, зумовлену випаровуванням, розділивши енергетичні втрати на її теплоємність  $C_{md}$ :

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{d\varepsilon \mu_{md}}{dt C_{md} \rho_{md} \pi D^3} = \frac{3p}{2\rho_l} \frac{1}{D} \frac{\mu_{md}}{C_{md}} \left(\frac{2R_B}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\sqrt{\frac{T_{md}}{\mu_{md}}} - \sqrt{\frac{T_l}{\mu_l}}\right) \quad (5.3)$$

Радіаційні втрати, якими не можна знехтувати для частинок менше декількох мкм [387], зворотно пропорційні діаметру частинки, тому доцільно їх об'єднати із (5.3):

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{D} \frac{\mu_{md}}{C_{md} \rho_l} \left[ \frac{3p}{2} \left(\frac{2R_B}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\sqrt{\frac{T_{md}}{\mu_{md}}} - \sqrt{\frac{T_l}{\mu_l}}\right) + 6\varepsilon \sigma_{SB} (T_{md}^4 - T_l^4) \right] \quad (5.4)$$

де  $\varepsilon \approx 0.8$  – емісійна здатність, а  $\sigma_{SB}$  – стала Стефана-Больцмана. Добуток швидкості охолодження на діаметр частинки є величиною сталою  $\frac{dT}{dt} \cdot D = C_{Kn}$ , що визначається властивостями розплавленої краплі, температурою старту охолодження і слабо залежить від параметрів робочої рідини.

Отримана оцінка є оцінкою зверху, оскільки із падінням температури обидва чинники втрачають свою вагу (Рис. 4.33). Із формули (5.4) падіння температури  $\Delta T = \frac{dT}{dt} \cdot \Delta t = \frac{C_{Kn}}{D} \cdot \Delta t$  до моменту часу  $\Delta t$ , коли явища молекулярного переносу перестають бути актуальними зворотно пропорційне діаметру і очікується у декілька десятків і сотень градусів тільки для субмікронних частинок.

Внаслідок осциляції форми частинки в рідкому стані або рельєфу поверхні в твердому весь час в областях дотиків робочої рідини поверхні частинки утворюються сухі точки, що супроводжується бурхливим пароутворенням [396, 397] і утворенням Лейденфростовського прошарку пари навколо частинки. Процес переходить в стадію плівкового кипіння, в якій залежно від швидкості руху частинки діє механізм примусової або природної конвекції. Оцінимо час, за який частинка із початковою швидкістю  $u_0$  уповільнюється до стаціонарної  $u_\infty$ . На частинку діє сила опору зовнішнього середовища та Архімедова сила. Рівняння руху частинки діаметру  $d_{md}^3$  густиною  $\rho_{md}$  в середовищі густиною  $\rho$ :

$$\rho_{md} \frac{\pi d_{md}^3}{6} \frac{du}{dt} = g(\rho_{md} - \rho) \frac{\pi d_{md}^3}{6} - C_R \frac{1}{2} \pi d_{md} \rho u^2 \quad (5.5)$$

де прийнято, що товщина газового прошарку значно менше, ніж діаметр частинки  $d_{md} \approx D$ ,  $C_R$  –



коефіцієнт опору середовища. За рівністю нулю рівняння (5.5) можна визначити значення швидкості  $u_{\infty}$ , більше якого домінуючим буде внесок примусової конвекції, і силою Архімеда можна нехтувати:

$$u_{\infty} = \frac{g(\rho_{md} - \rho)d_{md}^2}{12\eta} \quad (5.6)$$

де  $C_R = \frac{24}{Re}$  взято для випадку Стоксовської течії,  $Re = \frac{\rho u d_{md}}{\eta}$  – число Рейнольдса,  $\mu$  – динамічна в'язкість.

Значення  $\eta$  та  $Re_0$  для частинки діаметром 20 мкм та швидкості 5м/сек наведено в Додатку 26. Для частинок меншого розміру та тих, що рухаються із швидкостями  $< u_{\infty}$ , число  $Re$  буде суттєво менше.

Ця обставина виправдовує використання наближення Стоксовської течії для визначення  $u_{\infty}$ .

Розв'язок (5.5) обґрунтовано і отримано в Додатку 26 для коефіцієнту опору, вибраному у вигляді:

$$C_R = \frac{24}{Re} \left( 1 + \frac{1}{6} Re^{\frac{2}{3}} \right) \quad (5.7)$$

Тоді час  $\tau_c$ , достатній для досягнення граничної швидкості  $u_{\infty}$ , становить:

$$\tau_c = \frac{3}{\beta} \zeta, \quad \beta = \frac{36 \cdot 4 \cdot \eta_l}{\rho_{md} d_{md}^2} \quad (5.8)$$

Тут  $\zeta$  набуває значень порядку 1 і час  $\tau_c$  фактично визначається значенням  $\beta$ , тобто пропорційний квадрату діаметру частинки  $d_{md}^2$ .

Падіння температури за цей час за рахунок молекулярного та радіаційного теплообміну буде пропорційне діаметру, оскільки для цих механізмів  $\frac{dT}{dt} \sim \frac{1}{d_{md}}$ . Оскільки для конвективного механізму [371] в наближенні малих чисел Рейнольдса  $\frac{dT}{dt} \sim \frac{1}{d_{md}^2}$ , степінь охолодження під час гальмування не залежить від розмірів частинок. Падіння температури частинки за час  $\tau_c$  суттєво менше в останньому випадку, але тривалість молекулярного режиму теплообміну суттєво менше, ніж  $\tau_c$ .

Для оцінки внеску примусової і природної конвекції в конвективний теплообмін скористаємося критерієм, запропонованим в [398]. За умов, якщо число Річардсона  $Ri = \frac{Gr}{Re^2} < 0.3$ , примусова конвекція дає домінуючий внесок. Тут число Грасгофа  $Gr$  :

$$Gr = \frac{\text{Архімедова(підймальна)сила}}{\text{В'язке тертя}} = \frac{g \cdot \alpha \cdot (T_w - T_{\infty}) \cdot \rho^2 d^3}{\eta^2} \quad (5.9)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт об'ємного розширення випарів (газу), що оточують частинку;  $T_w, T_{\infty}$  – температура частинки і середня температура випарів (газу);  $\alpha$  в наближенні ідеального газу будемо вважати рівним величині, зворотній середній температурі  $2/(T_w + T_{\infty})$ . Для частинки розмірами 20 мкм при температурі  $T \approx 3000\text{K}$  із початковою швидкістю 5м/сек у всіх рідинах переважаючим є режим примусової конвекції

(Таблиці 1 *Додатку 27*). Водночас, для такої частинки критерій  $Re < 0.3$  перестає виконуватися при швидкості  $u_{Ri}$ , що значно більше, ніж швидкість стаціонарного руху частинки  $u_{\infty}$ , і перехід від режиму примусового до природного конвективного теплообміну відбувається до встановлення стаціонарного руху частинки. Отже, обидва варіанти теплообміну є можливими.

Рівняння теплового балансу для розжареної частинки, що занурена в рідину, записується із урахуванням всіх трьох чинників [387], що визначають втрати енергії сферичною частинкою:

$$C_{md}\rho_{md} \frac{\pi d_{md}^3}{6} \frac{dT}{dt} = -h(T_{md} - T_l)\pi d_{md}^2 - \dot{q}_{rad} - \dot{q}_{vap} \quad (5.10)$$

де  $\dot{q}_{vap}$  – тепловий потік за рахунок випаровування атомів частинки має суттєвий вплив при високих температурах, як і  $\dot{q}_{rad}$  (Рис. 4.33). При температурах твердіння суттєвішим є конвективний член. В ньому  $h$  – коефіцієнт теплопередачі, що враховує фізичні параметри і обставини, які визначають через критерій подібності Нуссельта  $Nu$  (*Додаток 27*). Це співвідношення густини дійсного теплового потоку до такого, який би мав місце в умовах теплопровідності  $\lambda$  через шар рідини  $L$ :

$$Nu = \frac{hL}{\lambda} \quad (5.11)$$

На практиці  $L$  – масштаб системи, тобто діаметр частинки  $d_{md}$ . Таким чином, внесок в швидкість зміни температури частинки конвективного теплообміну отримаємо із (5.10) із урахуванням (5.11):

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{6h \cdot (T_{md} - T_l)}{C_{md}\rho_{md}d_{md}} = -\frac{6\lambda_g Nu \cdot (T_{md} - T_l)}{C_{md}\rho_{md}d_{md}^2} \quad (5.12)$$

В (5.12) число Нуссельта визначає кореляцію між температуропровідністю оточення частинки  $\chi_g$  і фізичними умовами, в яких вона знаходиться. Деякі кореляції наведено в *Додатку 27*. Закон «степені  $1/4$ » використовується у випадку природної конвекції. Модель Епштейна-Хаусера описує примусову конвекцію. Ця модель може бути використана для оцінки числа  $Nu$  в режимі природної конвекції.

Оцінка швидкості охолодження частинки для різних умов та рідин за формулою (5.12) показала, що швидкість охолодження частинки за будь-яких умов найменша в криогенних (насичених) рідинах (*Додаток 27*). В них вся теплова енергія частинки іде на випаровування, на відміну від недогрітих рідин типу етанолу, де частина енергії іде на розігрів рідини до температури кипіння. Швидкість охолодження менше за умов природної конвекції, ніж примусової (*Додаток 27*). Оскільки тривалість примусового конвективного режиму мала, для більшості частинок охолодження відбувається в режимі природної конвекції.

Таблиця 5.1 Вплив параметрів частинок ( $T_0$ ,  $d_{md}$ ,  $u_0$ ) на деякі критичні для динаміки і теплообміну частинки величини. Для двох фіксованих параметрів показано залежність від третього:  $u_\infty$ ,  $\tau_c$  – граничне значення швидкості та час, необхідний для встановлення  $u_\infty$ ;  $u_{We}$  – швидкість, що відповідає критичному значенню числа Вебера  $We=4$ ;  $We$ ,  $Nu$  – числа Вебера та Нуссельта;  $\Delta T_{nc}$  та  $\Delta T_c$  – початкове для заданих умов зменшення температури краплі за час  $\tau_c$  за рахунок неконвективного та конвективного теплообміну;  $u_{Ri}$  – гранична швидкість частинки, менше якої домінуючою є природна конвекція;  $dT/dt$  – початкова швидкість охолодження; індекси  $PB$ ,  $FC$ ,  $NC$  – природна (pool boiling) і вимушена конвекція (forced convection), неконвективний теплообмін (non convective), відповідно.  $\delta/d$  – товщина парової (Лейденфростової) плівки відносно діаметру частинки.

Condition	Value	$dT/dt_{NC}$ [K/s]	$u_\infty$ mm/s	$\tau_c$ ms	$We$	$u_{We}$ m/s	$\Delta T_{nc}$ [K]	$\Delta T_c$ [K]	$u_{Ri}$ mm/s	$Nu_{PB} \frac{\delta_{PB}}{d}$	$dT/dt_{PB}$ K/s	$Nu_{FC} \frac{\delta_{FC}}{d}$	$dT/dt_{FC}$ K/s		
$T_0=3156K$ $u_0=5m/s$	$d_{md}$ [ $\mu m$ ]	$d^{-1}$	$d^2$	$\approx d^2$	$d$	$d^{-\frac{1}{2}}$	$\approx d$	$\approx d^{\frac{1}{2}}$	$d^{\frac{1}{2}}$	$d^{\frac{3}{4}}$	$d^{-\frac{3}{4}}$	$d^{-\frac{5}{4}}$	$d^{\frac{1}{2}}$	$d^{-\frac{1}{2}}$	$d^{-\frac{3}{2}}$
	200	5.39E4	151	31.9	537	0.4	1721	441	295	1.25	0.1	4.9E+2	35.5	0.03	1.4E+4
	20	5.39E5	1.51	0.68	54	1.4	366	297	93	0.22	0.7	8.6E+3	11.2	0.10	4.4E+5
	2	5.39E6	1.5E-2	0.006	5.4	4.3	33	84	30	0.04	3.9	1.5E+5	3.6	0.30	1.4E+7
$d_{md}=20\mu m$ $u_0=5m/s$	$T_0$ [K]	$\approx \sqrt{T}$	N/A	N/A	N/A	N/A	$\approx \sqrt{T}$	$\approx \sqrt{T}$	$\approx \sqrt{T}$	N/A	N/A	$\approx T^{\frac{2}{3}}$	$\approx T^{\frac{1}{4}}$	$\approx T^{\frac{1}{4}}$	$\approx T^{\frac{3}{4}}$
	2156	3.05E5	1.51	1.51	54	1.4	207	221	77	0.22	0.7	5.8E+3	12.4	0.09	3.3E+5
	1156	1.71E5	1.51	1.51	54	1.4	116	135	55	0.22	0.7	3.0E+3	14.6	0.07	2.0E+5
$T_0=2156K$ $d_{md}=20\mu m$	$u_0$ [m/s]	N/A	N/A	$\approx N/A$	$u^2$	N/A	$\approx N/A$	$\approx u^{\frac{2}{3}}$	N/A	N/A	N/A	$u^{\frac{1}{2}}$	$u^{-\frac{1}{2}}$	$u^{\frac{1}{2}}$	
	1.0	2.60E5	1.5	0.53	2	1.4	162	77	77	0.22	0.7	5.8E+3	6.2	0.17	1.6E+5

Теплообмін між частинками і рідиною визначається розміром частинок, а в режимі примусової конвекції і їх початковою швидкістю. В Таблиця 5.1 наведено залежності від діаметру частинок, параметрів, оцінених вище, критичних для динаміки і теплообміну частинки. Початкове значення температури частинки є в межах від температури плавлення до температури кипіння. Для менших частинок до моменту гальмування падіння температури є меншим, отже процес їх випаровування іде інтенсивніше. Аналіз отриманих кореляцій показує, що їхні залежності від температури незначні, а від початкової швидкості залежать як корінь квадратний через число Рейнольдса. Отже, з огляду на наявність розподілів за розмірами, початковими температурами та швидкостями, існує широке різноманіття сценаріїв охолодження, а відтак, і твердіння розплавлених частинок.

## 5.1.2 Структура поверхні та адсорбуюча здатність ЕІ порошоків

### 5.1.2.1 Морфологія поверхні

Виділяємо два характерних типи структури поверхні ЕІ частинок; інші є проміжним модифікаціями. Перший тип представлений мікронними частинками із практично гладкою

поверхнею, іноді із можливими нанорозмірними неоднорідностями (Рис. 5.1÷5.6 та Рис. 4.13а). Він представлений частинками сплаву Zr-Cu-Al-Ni-Ti (Рис. 5.1), переважною більшістю частинок сплавів Ti-Ni-Hf, Ti-Ni-Cu-(Zr), отриманих в рідкому Ar, більшістю частинок сплавів Ni-Mn-Ga, Ni-Al, значною кількістю частинок Ni, диспергованих в рідкому нітрогені та деякими частинками порошку Cu-Al-Ni. Макроскопічно практично гладку поверхню мають всі частинки Ti, отриманого в рідкому нітрогені (Рис. 5.7а). При збільшенні спостерігається рельєф типу «застиглої лави» із розкиданими рівномірно між потоками «лави» «крапельками-калюжками» розмірами 20-50 нм (Рис. 5.7b).

Другий тип – це поверхня типу «апельсинової шкірки», утворена із пухирців мікронних розмірів. (Рис. 5.7÷5.11). Яскраво виражена «апельсинова шкірка» спостерігалася в окремих частинках порошків Ni-Mn-Ga, отриманих в обох криогенних рідинах, в деяких частинках порошку Cu-Al-Ni та зрідка в частинках Ni-Al. Специфічна поверхнева морфологія зумовлена виходом на поверхню первинно кристалізованих зерен розмірами порядку 1 мкм, як чітко це видно на частинках Ni-Mn-Ga (Рис. 5.9а). Переважно зерна є рівновісними. Рідкі виключення дозволяють зробити висновок про природу такого роду утворень.

В окремих частинках від деякої точки на поверхні частинки зерна розходяться радіально променями (Рис. 5.8b, 5.9b, 5.11b). Їх може бути декілька (Рис. 5.11a). Структура таких променів-зерен нагадує структуру дендритів (Рис. 5.11b). В околі центру, від якого розходяться промені, рельєф типу «апельсинової шкірки» відсутній – поверхня виглядає гладкою. З огляду на симетрію такої морфології поверхні, можна зробити висновок, що твердіння частинки починається саме з цих точок. Пояснення цьому феномену – це твердіння рухомої частинки, коли її фронтальна відносно руху частина знаходиться в тісному контакті із робочою рідиною. Кристалізація, що починається із цієї області, розвивається вглиб і по поверхні частинки, утворюючи радіальні дендрити.

Наведені приклади є наслідком старту кристалізації з поверхні частинки при охолодженні за рахунок примусової конвекції на етапі її гальмування. З огляду на нечасті випадки, ілюстровані Рис. 5.8, 5.9, 5.11, можна стверджувати, що більшою мірою частинки починають кристалізуватися тільки на етапі природної конвекції, що підтверджують раніше зроблені оцінки. В цьому режимі частинка рухається із незначною швидкістю. Товщина парового прошарку вже зрівняна із розмірами частинки (Додаток 27), сама частинка не знаходиться в центрі парової бульбашки, а безупинно рухається, час від часу критично наближаючись до її границі. Це спричиняє інтенсифікацію випаровування робочої

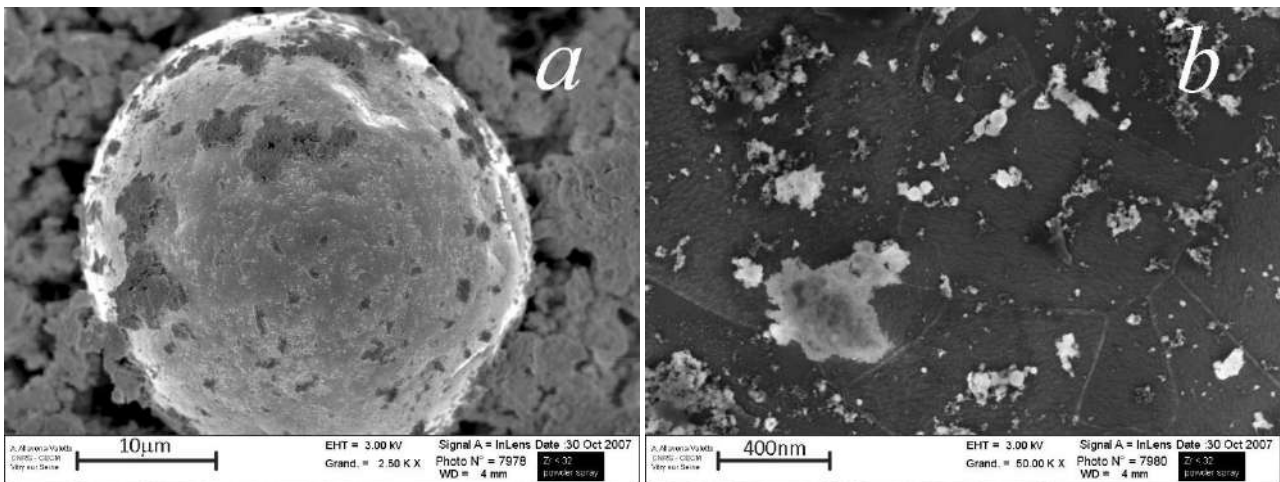


Рис. 5.1 Гладка поверхня частинки сплаву Zr-Cu-Al-Ni-Ti: *a)* частинка серед нанофракції; *b)* поверхня розтріскана внаслідок тепмічних навантажень; зустрічаються як агломерати наночастинок, так і окремі сферичні наночастинок.

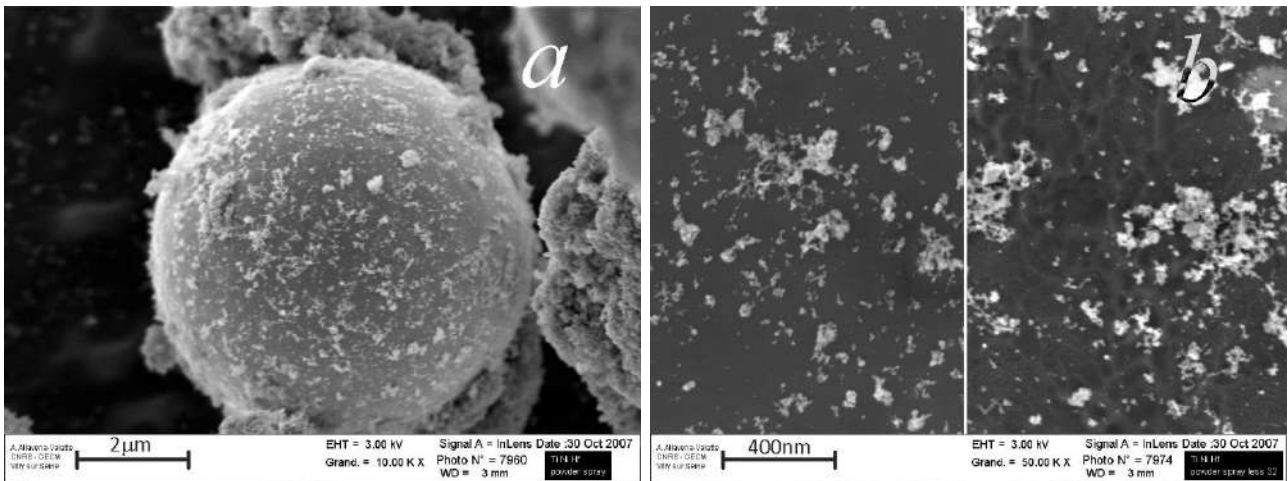


Рис. 5.2 Гладка поверхня частинки сплаву Ti-Ni-Hf: *a)* частинка в оточенні агломерату із нанофракції; *b)* поверхня вкрита агломератами наночастинок; ліворуч без видимих особливостей, праворуч візерунок із світлих утворень.

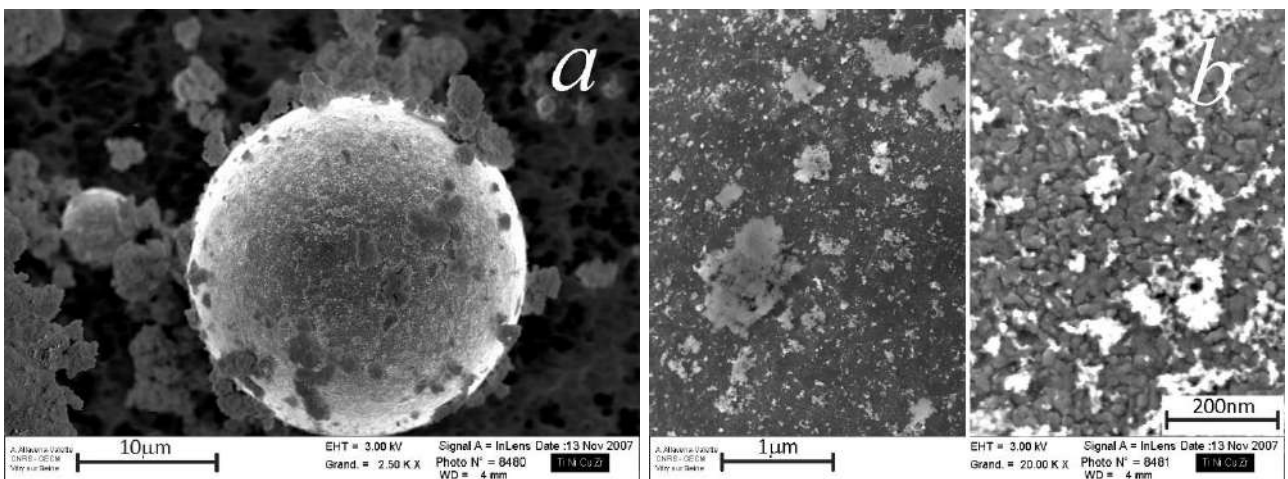


Рис. 5.3 Частинка сплаву Ti-Ni-Cu-(Zr): *a)* в оточенні агломерату із нанофракції; *b)* ліворуч – поверхня вкрита агломератами наночастинок; праворуч – окремі місця на поверхні фрагментовано нанозернами розмірами порядку 30÷40 нм.

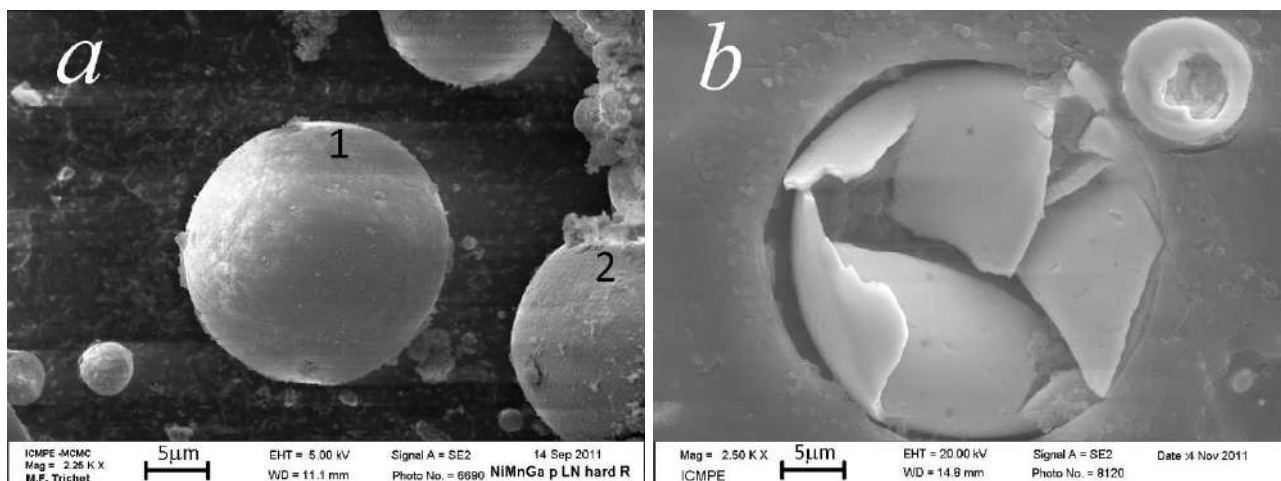


Рис. 5.4: Поверхня частинок диспергованого сплаву Ni-Mn-Ga: *a*) гладка поверхня частинки 1 та перехідна морфологія частинки 2; *b*) гладка поверхня зруйнованої порожнистої частинки, запресованої в епоксидну смолу.

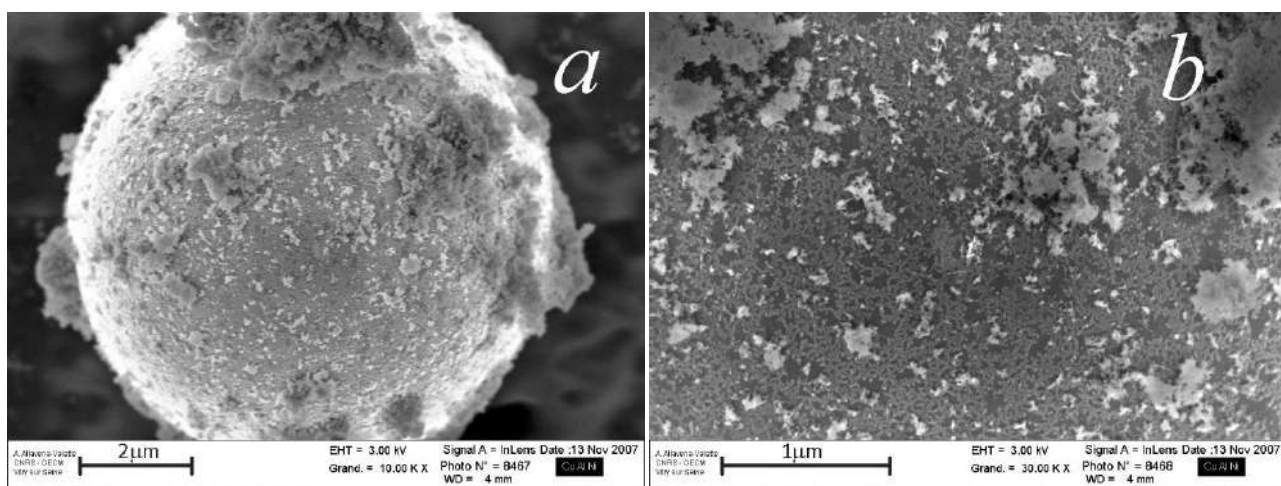


Рис. 5.5 «Гладка» поверхня частинки сплаву Cu-Al-Ni, диспергованого в рідкому аргоні: *a*) частинка вкрита агломератами із нанофракції; *b*) поверхня вкрита візерунками із світлих утворень, дрібнішими, ніж агломерати із нанофракції.

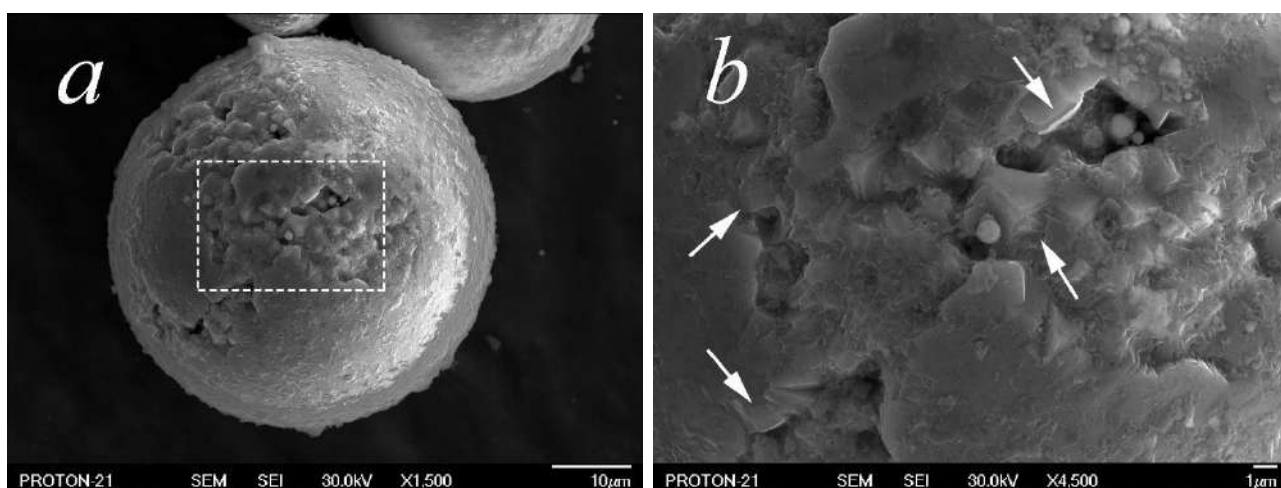


Рис. 5.6 Поверхня частинки Ni, отриманої в рідкому нітрогені: *a*) «гладка» частинка із фрагментами дефектної поверхні (виділена прямокутником); *b*) збільшений фрагмент дефектної поверхні; стрілками вказано кубоїдні кристали, що виходять на поверхню.

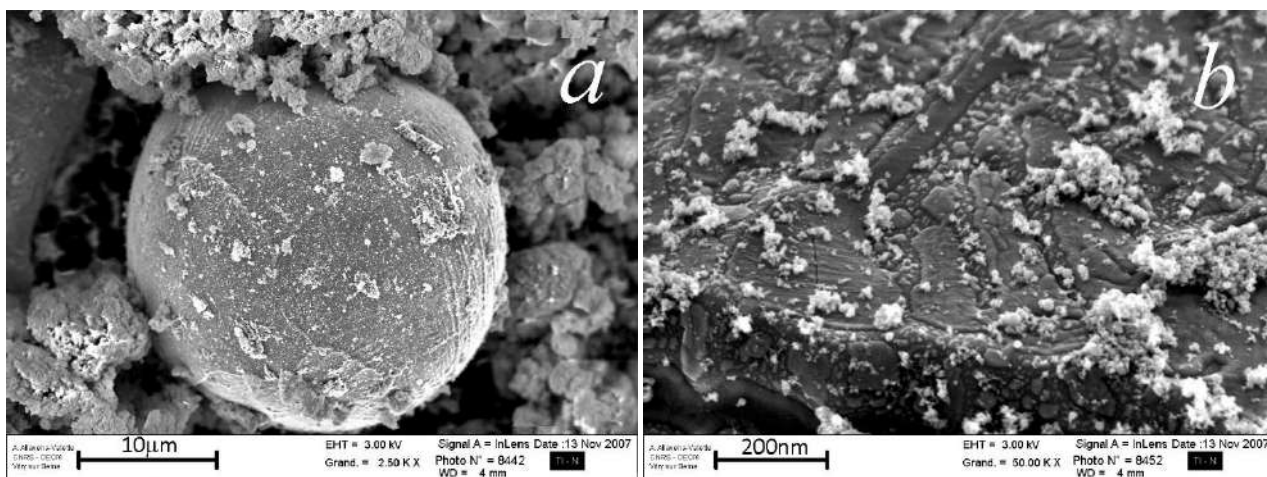


Рис. 5.7 Поверхня частинок Ti, отриманого в рідкому азоті: *a*) «гладка» частинка із слабким рельєфом на поверхні; *b*) збільшений фрагмент поверхні – «лава».

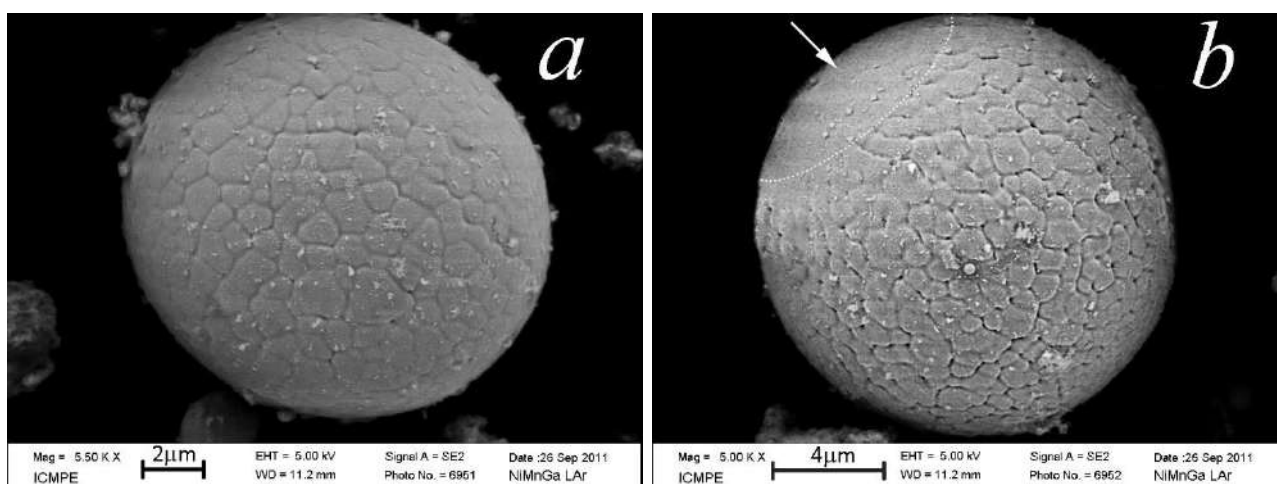


Рис. 5.8 Поверхня типу «апельсинової шкірки» частинки Ni-Mn-Ga: *a*) рівноважна форма зерен на поверхні; *b*) витягнуті зерна, що розходяться від безрельєфної області із центром, позначеним стрілкою.

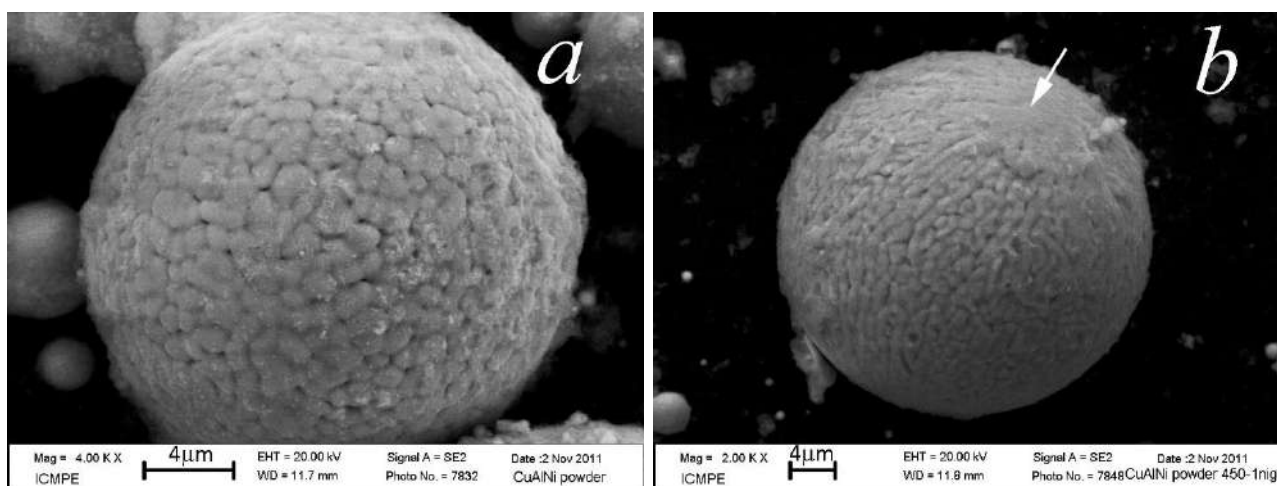


Рис. 5.9 Поверхня типу «апельсинової шкірки» частинки Cu-Al-Ni: *a*) рівноважна форма зерен на поверхні; *b*) витягнуті дендрито-подібні зерна, що розходяться від безрельєфної області, позначеної стрілкою.



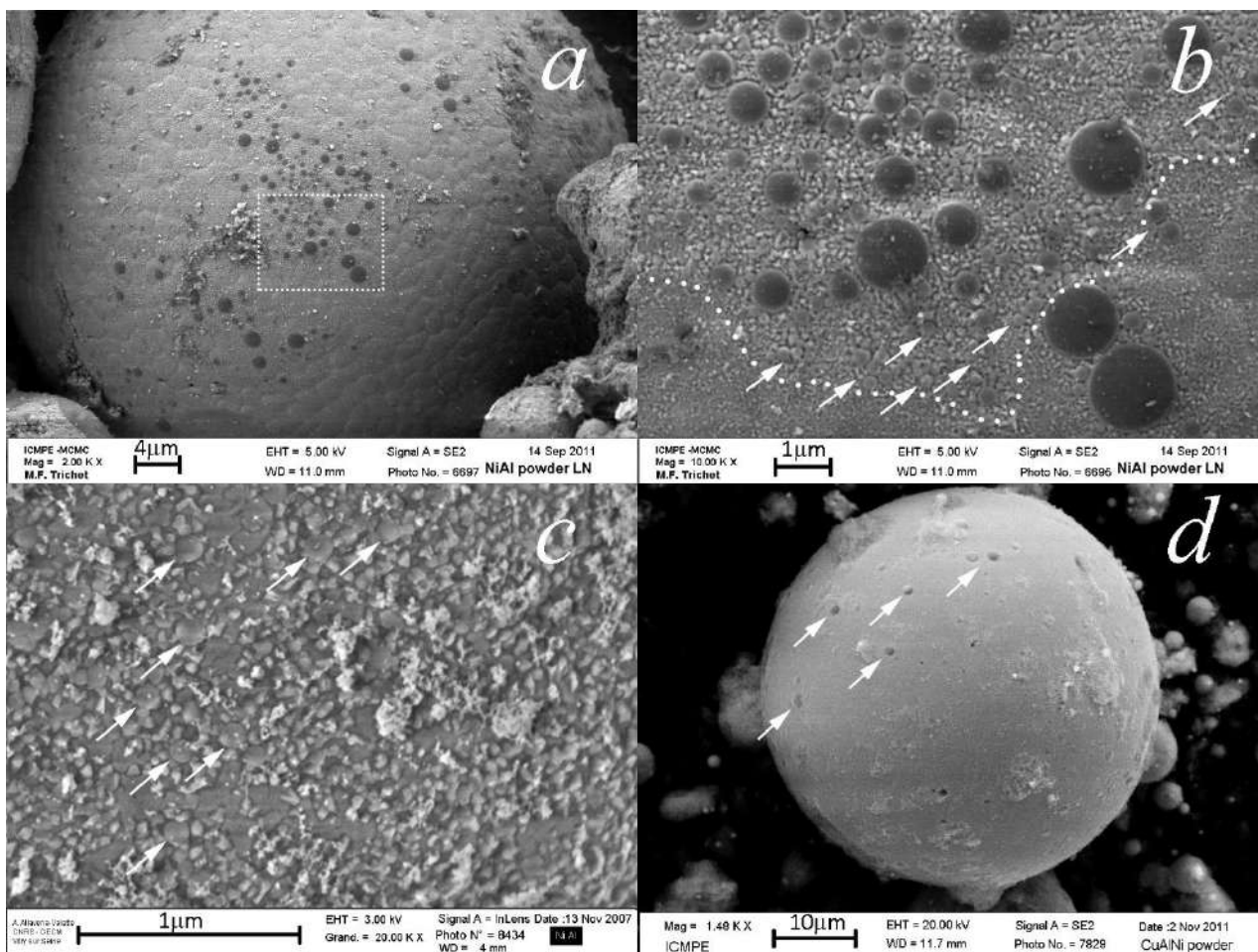


Рис. 5.10 Поверхня: *a*) типу «апельсинової шкірки» частинки Ni-Al, «обстріляна» субмікронними сферичними частинками; *b*) - збільшена частина зображення (*a*) виділена пунктиром; стрілками показано деякі скупчення сферичних частинок розміром  $\sim 100$  нм; точками відокремлені дві області із різною морфологією поверхні; *c*) - детальна морфологія «гладкої» поверхні частинки Ni-Al; *d*) – гладка частинка Cu-Ni-Al, «обстріляна» субмікронними частинками (стрілки).

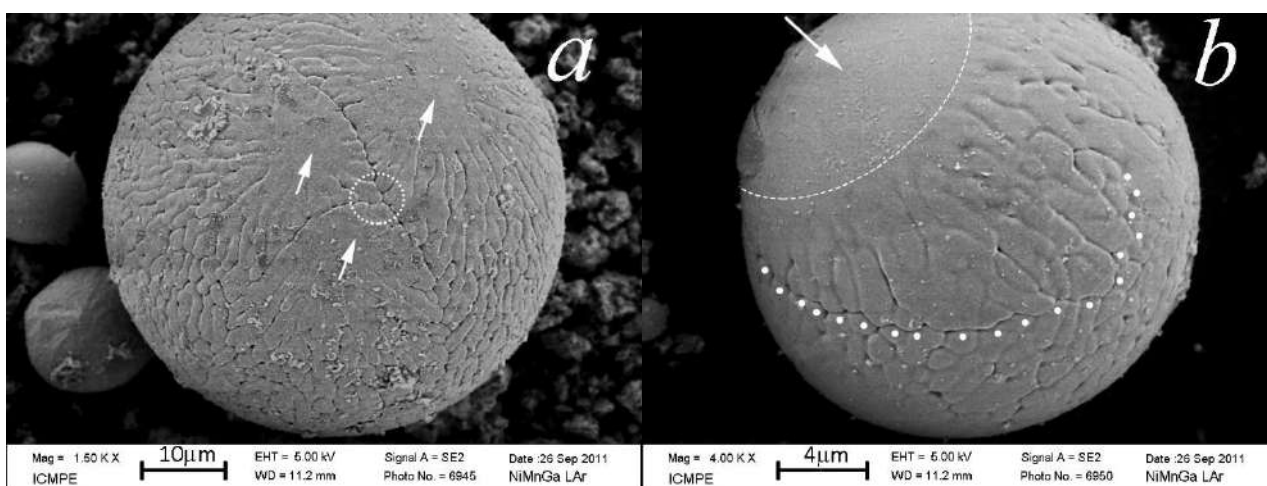


Рис. 5.11 Різні морфології частинки Ni-Mn-Ga: *a*) 3 гладких області (стрілки), від яких розходяться дендрити, що утворюють потрійний стик (виділено пунктирним колом); *b*) дендрити, що розходяться від безрельєфної області із центром, позначеним стрілкою; точками позначена границя, що розділяє області, утворені дендритами та рівновісними зернами.

рідини і відштовхування її до центру – такий собі ефект Лейденфроста ізсередини. Наслідком є зіткнення із нано- та субмікронними частинками, утвореними внаслідок випаровування розплавленої частинки. Якщо взаємодія нано- та субмікронної фракції відбувається із вже затверділою частинкою, вона вкривається шубою із нанофракції, якщо із розплавленою частинкою, це спричиняє часткове занурення затверділої субмікронної частинки (Рис. 4.9. та Рис. 5.10*d*). Якщо субмікронна частинка знаходиться в розплавленому стані або стані твердіння, то можливе її розплющення і залипання (Рис. 5.10*a,b*).

«Гладка» поверхня частинок також може мати тонку структуру, проте її фрагменти мають нерегулярний характер і розміри менше 50 нм (Рис. 5.3*b*, 5*b*, 7*b*, 10*c*). Природним поясненням цього є переплавлення наночастинок, що стикаються із розплавленою поверхнею більших мікронних частинок. Такі частинки можуть або частково чи повністю переплавитися (Рис. 5.7*b*), або стати центрами множинної кристалізації з поверхні частинки (Рис. 5.3*b*, 5.10*c*).

Відсутність рельєфу на поверхні свідчить про старт твердіння мікронної частинки саме від поверхні вглиб частинки. Підтвердженням тому є абсолютна гладка поверхня в областях, де починається кристалізація «швидких» частинок (Рис. 5.8*b*, 5.9*b*, 5.11*b*) та абсолютна гладка поверхня швидкоаморфізуючого сплаву Zr-Cu-Al-Ni-Ti (Рис. 5.1). Останній вітрифікується в усьому об'ємі без зародків, а не кристалізується із притаманними цьому процесу структурними особливостями.

Факт зародження кристалічної фази з поверхні у випадку «гладкої» поверхні або ізсередини частинки у випадку «апельсинової шкірки» унаочнює мікроскопія перерізів частинок (Рис. 5.12, 5.13). На перерізах частинок Ni-Al із поверхнею типу «апельсинової шкірки» добре видно, що внутрішня комірчаста структура, утворена в процесі кристалізації, відтворюється у вигляді пухирчастої морфології на поверхні (Рис. 5.12*a*). Той самий ефект спричиняють і ледь помітні ліквації в частинках Ni-Mn-Ga (Рис. 5.12*b*). Натомість в частинках Ti-Ni-Zr, поверхня яких була безрельєвною, дендрити виростають від поверхні вглиб частинки (Рис. 5.12*c*). В частинках Ti-Ni-Hf ця картина чітко видна тільки для окремих дендритів, оскільки в цьому випадку субструктура частинки була перехідною – від дендритної до комірчастої (Рис. 5.12*d*). Проростання дендритів від поверхні частинок порошку Ti спостерігалось в окремих випадках в частинках (Рис. 5.13*a*), утворених із сплаву ВТ-16 [371]. Частинки, що походять із губчастого Ti, мають комірчасту структуру [371]. Внутрішня поверхня пор мала пухирчасту структуру, подібну до «апельсинової шкірки», тільки ще більш виразну (Рис. 5.13*b*). Мікронні частинки порошку Ti, отриманого електроіскровим методом, в

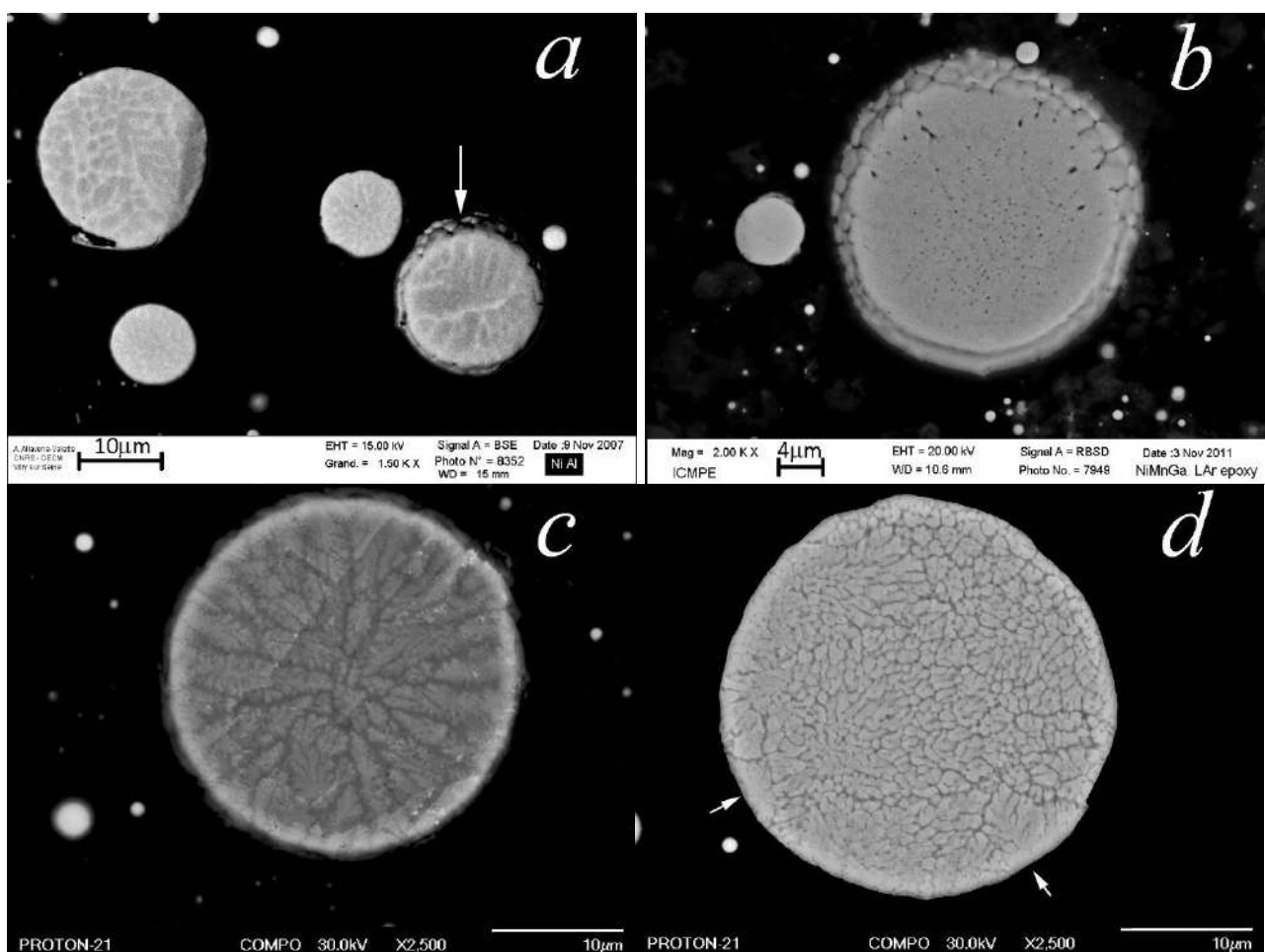


Рис. 5.12 Переріз частинок сплавів, отриманих в рідкому аргоні: *a*) Ni-Al (стрілка); *b*) Ni-Mn-Ga. Внутрішня комірчаста структура (*a*) або слабкі ліквациї (*b*) відтворюються на поверхні; *c*) Ti-Ni-Zr; *d*) Ti-Ni-Hf. На поверхні в світлій області із невираженими структурними особливостями зароджуються дендрити (виділено стрілками на *d*) і поширюються до центру (*c*) або трансформуються в комірчасту структуру (*d*).

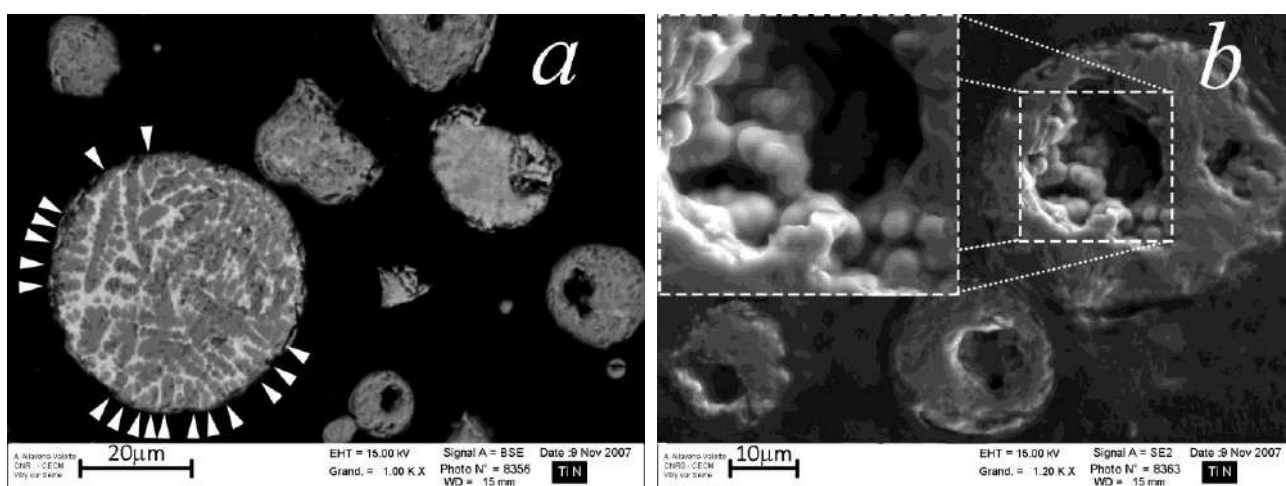


Рис. 5.13 Переріз частинок Ti, отриманого в рідкому нітрогені: *a*) дендрити, що зароджуються на поверхні частинки сплаву BT-16, поширюються до її центру (найбільш наочні виділено стрілками); *b*) Дендрити і комірки утворюють на внутрішній поверхні пористої частинки Ti характерні бульбашкові структури – варіант «апельсинової шкірки» ізсередини.

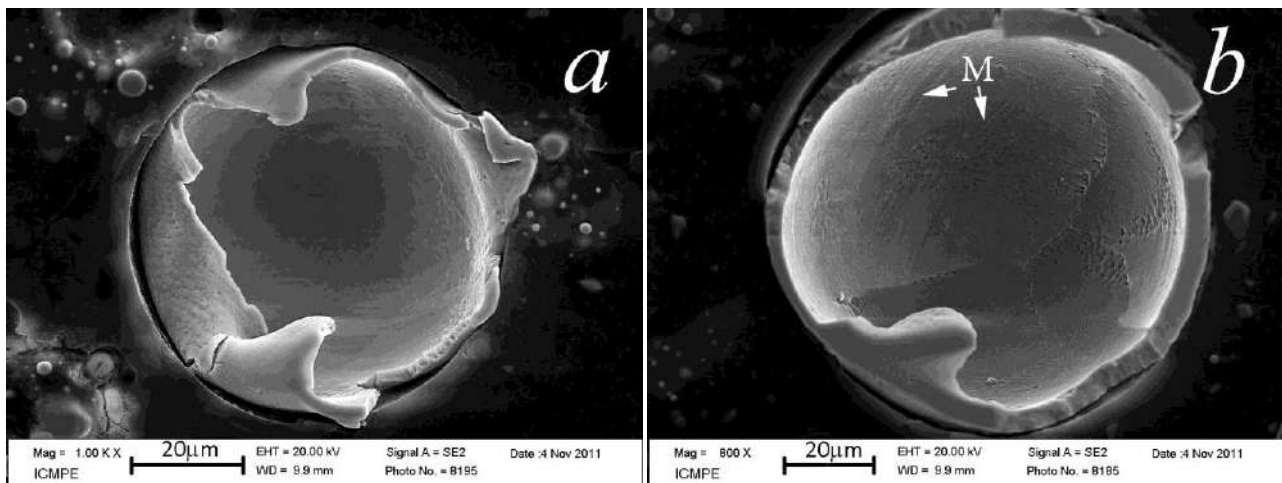


Рис. 5.14 Порожнисті частинки Ni-Al, отримані в рідкому нітрогені: *a*) фрагменти «апельсинової шкірки» на зовнішній та внутрішній поверхні; *b*) пухирчаста, дендритоподібна структура різних зерен на внутрішній поверхні. М – смуги трактовано як мартенситний рельєф на внутрішній поверхні частинки.

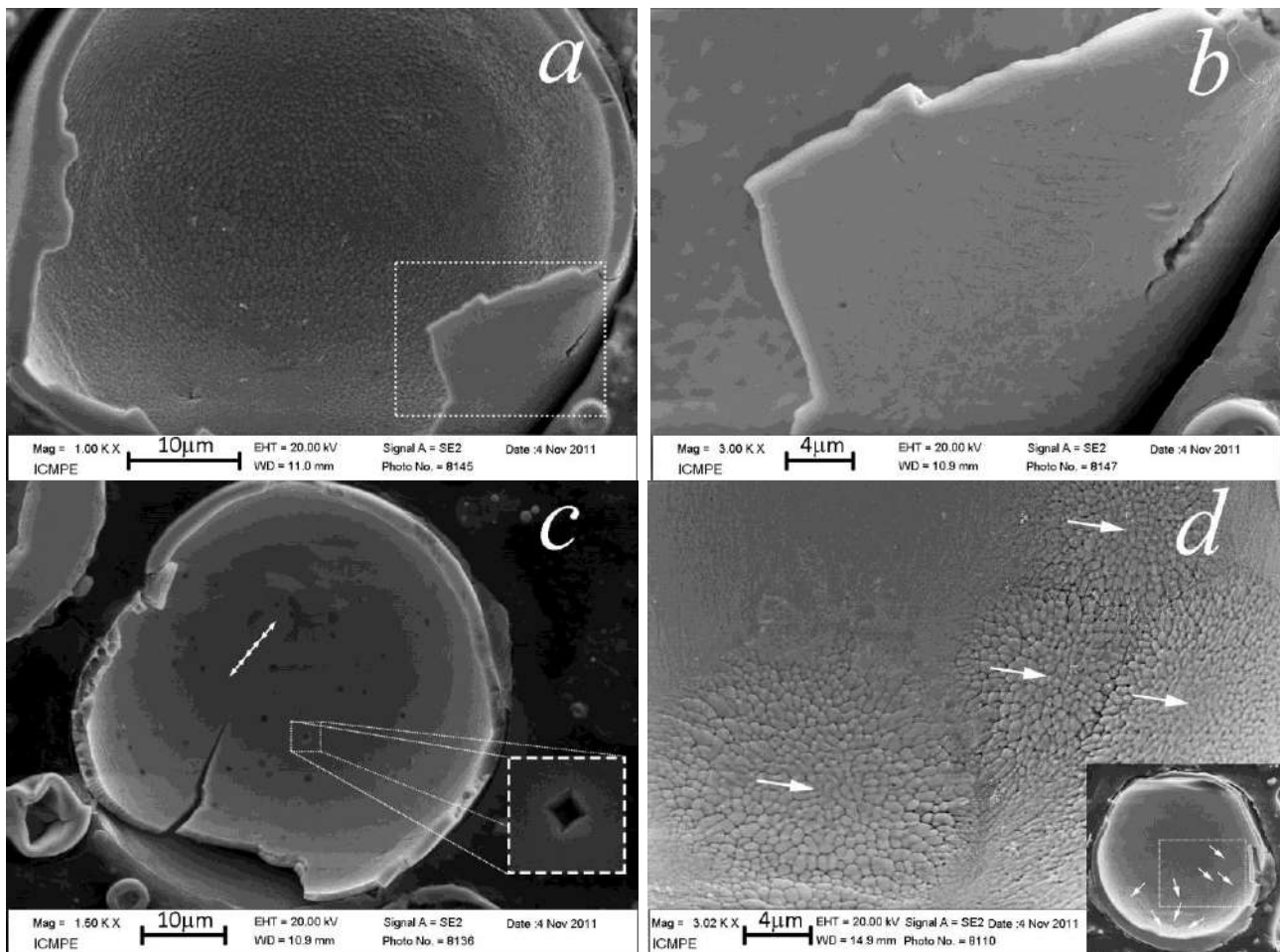


Рис. 5.15 Порожнисті частинки Ni-Mn-Ga, отримані в рідкому нітрогені: *a*) «апельсинова шкірка» всередині і гладка поверхня зовні; *b*) збільшений фрагмент «гладкої» зовнішньої поверхні; *c*) «гладка» внутрішня поверхня із дефектами – деякі мають кристалічну огранку. Три стрілки – хвильове збурення на поверхні; *d*) множинне зародження дендритів, що ростуть із центрів, показаних стрілками. На вставці – частинка і область, з якої отримано зображення.

процесі твердіння зазнають двох перитектичних реакцій, тривалий час залишаючись рідкими в процесі охолодження. Тому затверділі видовжені ділянки перемежаються повсюди вкрапленнями рідкої фази, утворюючи поверхню типу «застиглої лави» (Рис. 5.7b).

Внаслідок реакції Ti із нітрогеном, на поверхні розплавлених титанових мікронних частинок весь час утворюються зародки нітриду титану. Вони є центрами кристалізації розплавленої частинки, яка тому стартує від поверхні. Наявність в сплавах на основі Ti-Ni титану, а також Zr або Hf, що взаємодіють із домішками (киснем, нітрогеном), забезпечує високу імовірність утворення зародків кристалізації саме на поверхні. Натомість, в сплавах Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, Ni-Al, отриманих в рідкому Ar, ця імовірність менше. В деякій кількості мікронних частинок зародження твердої фази відбувається всередині частинок, подібно до того, як це має місце із атомізованими частинками.

В порошках сплавів Ni-Al та Ni-Mn-Ga, отриманих в рідкому нітрогені, присутня значна кількість порожнистих частинок. Морфологія поверхні таких частинок, як правило, гладка (Рис. 5.6b, 5.14a, 5.15b). Поверхня типу «апельсинова шкірка» трапляється фрагментарно (Рис. 5.14a) на окремих ділянках. Це свідчить про множинне зародження в процесі твердіння кристалічної фази одночасно із багатьох центрів (Рис. 5.14b, 5.15d). Центри кристалізації, із яких ростуть дендрити, можуть знаходитись як на внутрішній (Рис. 5.15c), так і зовнішній поверхні (Рис. 5.14b, 5.15a), та на обох одночасно (Рис. 5.15d). Зародившись на одній із поверхонь, кристалічна фаза у вигляді дендритів радіально проростає на іншу, утворюючи візерунки (Рис. 5.15d), що дають морфологію типу «апельсинової шкірки» (Рис. 5.14a).

#### 5.1.2.2 Адсорбуюча здатність порошків, отриманих методом ОЕІД

Дослідження, проведені методом ТГА, показали, що всі порошки демонструють помітне газовиділення під час нагрівання, що проявлялося в зменшенні відносної ваги зразків (Рис. 5.16a-e). Найменше змінювалась вага у порошку Ti-N, а найбільше у Zr-Cu-Al-Ni-Ti, в той час як в усіх інших зразках це зменшення становило  $\sim 2\div 3\%$ . Порошок Ti-N містить 85ваг.%  $\alpha$ -Ti(N) – розчину нітрогену в мікронних частинках Ti та  $\sim 10$ ваг.% нітриду титану  $\delta$ -TiN переважно у вигляді нано-фракції (розділ 4 та [371]). Прореагувавши із нітрогеном, обидві фракції є більш стійкими до взаємодії із іншими газами. Підтвердженням цього припущення є одне із найменших збільшень ваги порошку Ti-N у  $\sim 0.2\%$  (Рис. 5.16d), що починається після різкого її зменшення при  $400\div 500^\circ\text{C}$  і становить в порошках Ni-Al – 0.14%, Zr-Cu-Al-Ni-Ti – 0.29%, Ti-Ni-Hf – 4.62%, відповідно. Порошки Ni, Ni-Mn-Ga та Cu-Al-Ni монотонно

втрачали вагу протягом всього нагріву. Істотне збільшення ваги порошку Ti-Ni-Hf може бути пов'язане із недостатньо високим вакуумом, в якому проводилися виміри. Можна вибудувати ряд із основних елементів досліджених порошків в порядку збільшення їх реакційної здатності таким чином: Ni та/або Cu → Al → Ti та/або Zr (Hf).

Найбільша втрата ваги швидкоаморфізуючимся сплавом Zr-Cu-Al-Ni-Ti (Рис. 5.16e) пов'язана із наявністю хімічно активних Zr, Al, Ti, що може сприяти хемосорбції (і десорбції при нагріванні). По-друге, менша щільність аморфної фракції може сприяти розчиненню газів. Порівняння результатів TGA та DSC (Рис. 5.16e,f) вказує на те, що останній чинник не є важливим. Процеси скловання та девітріфікації, старту яких відповідають температури  $T_g$ ,  $T_x$ , і характерний перегин з наступним піком тепловиділення не супроводжуються помітними змінами ваги зразку за рахунок газовиділення. Їх слід було б очікувати внаслідок зменшення питомого об'єму під час девітріфікації. Натомість, суттєвому тепловиділенню в інтервалі температур між ~250 та 400°C, що передує процесу скловання, відповідає лише незначний розлогий пік на кривій  $dM/dt$  (Рис. 5.16e,f). Його інтенсивність, положення, форма, характер DSC сигналу, ідентичні тим, що спостерігалися в сплавах Ti-Ni-Hf, Ti-Ni-Zr, що зумовлено із інтенсивним тепловиділенням за рахунок взаємодії оксидів нанofракції (Розділ 6).

Незалежно від складу порошків, є схожий характер послідовності піків на кривих  $dM/dt$ . Перший пік знаходиться при 60-80°C, і цього можна пов'язати із випаровуванням залишків гексану, в якому пасивувалися окремі порошки, температура випаровування якого 68°C. Наступні 3 піки на кривих  $dM/dt$  в різних порошках різної інтенсивності та форми прослідковуються в кожному з порошків (Рис. 5.16, 5.17). При більш високих температурах в деяких порошках трапляються піки, які мають невиражений характер та/або проявляються як нестабільності і ділянки із значним розкидом точок на кривих  $dM/dt$ . Температури цих особливостей різні для кожного із порошків і, очевидно, пов'язані із їх структурою і субструктурою. Водночас відслідковується наявність піків або особливостей на кривих  $dM/dt$  при приблизно однакових температурах в порошках різного складу. Це вказує на те, що положення піків, їх форма визначаються газом, який десорбується з поверхні частинок. Молекули газів абсорбентів взаємодіють із окремими атомами на поверхні в специфічних місцях (виступах, терасах, вакансіях на поверхні тощо). Енергія взаємодії визначається типом взаємодіючих молекул – молекул адсорбованого газу і молекул, що входять до складу сплаву і знаходяться на поверхні частинки. Парціальний тиск газів, ступінь покриття абсорбантом менше впливають на адсорбцію, оскільки середовище зберігання порошків однакове. А от кількість центрів



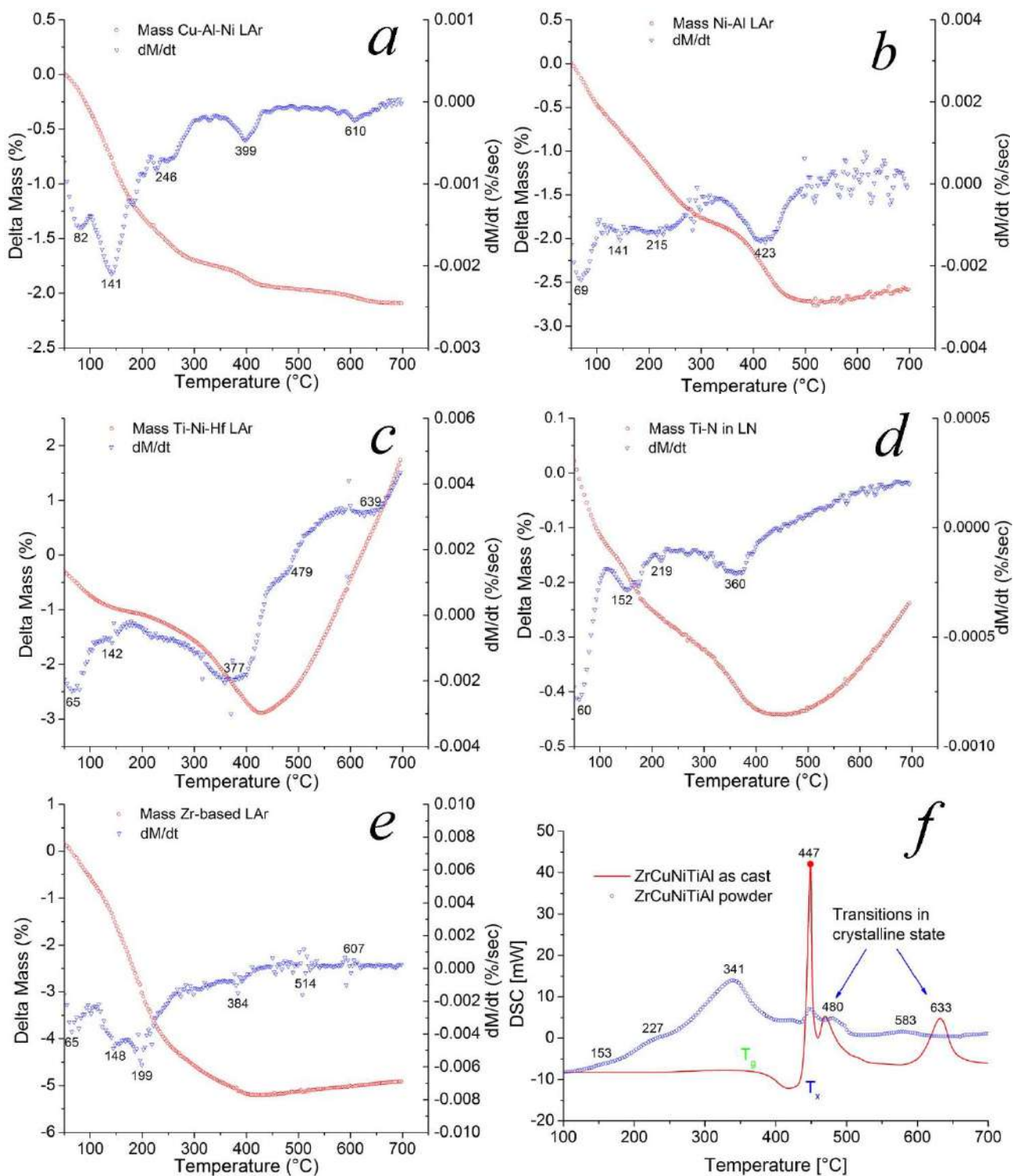


Рис. 5.16 Результати ТГА електроерозійних порошків (Setsys Evolution Setaram, нагрів в аргоні (окрім Ti-Ni-Hf) від 20→700°C, 10°C/хв): *a*) Cu-Al-Ni; *b*) Ni-Al; *c*) Ti-Ni-Hf (нагрів в вакуумі <10<sup>-1</sup> mbar); *d*) Ti-N (порошок Ti, отриманий в рідкому нітрогені); *e*) – Zr-Cu-Al-Ni-Ti. Ліва вісь – відносна втрата ваги зразком; права – похідна від втрати за часом. Цифри під кривою – температури піків на кривій похідної. *f*) – Результати DSC (Mettler-Toledo DSC822e, нагрів від 20→700°C, 20°C/хв) для сплаву у вихідному стані та електроерозійного порошку Zr-Cu-Al-Ni-Ti; T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub> – температури скловання та девітріфікації. Цифри під кривою – температури піків.



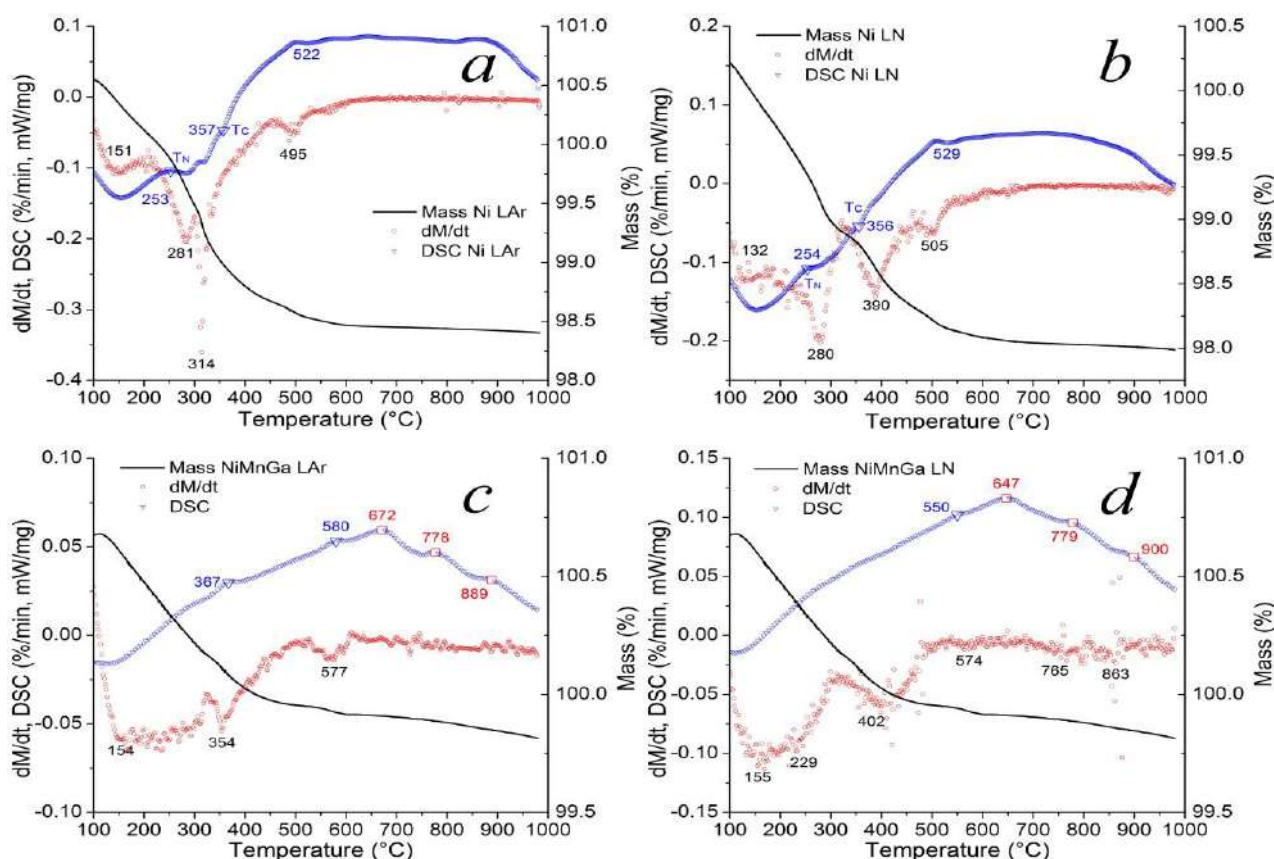


Рис. 5.17 Результати TGA та DSC аналізу електроерозійних порошків (NETZSCH STA 449F1, нагрів в Ar (99.999%) від 20→1000°C, 20°C/хв): *a*) Ni, отриманий в LAr; *b*) Ni – в LN; *c*) Ni-Mn-Ga, отриманий в LAr; *d*) Ni-Mn-Ga отриманий в LN; Ліва вісь – похідна від втрати маси за часом та тепловий потік від зразка; права – відносна втрата ваги. Цифри біля виділених особливостей на кривих  $dM/dt$  та DSC – відповідні температури.  $T_C$ ,  $T_N$  – точки Кюрі та Нееля.

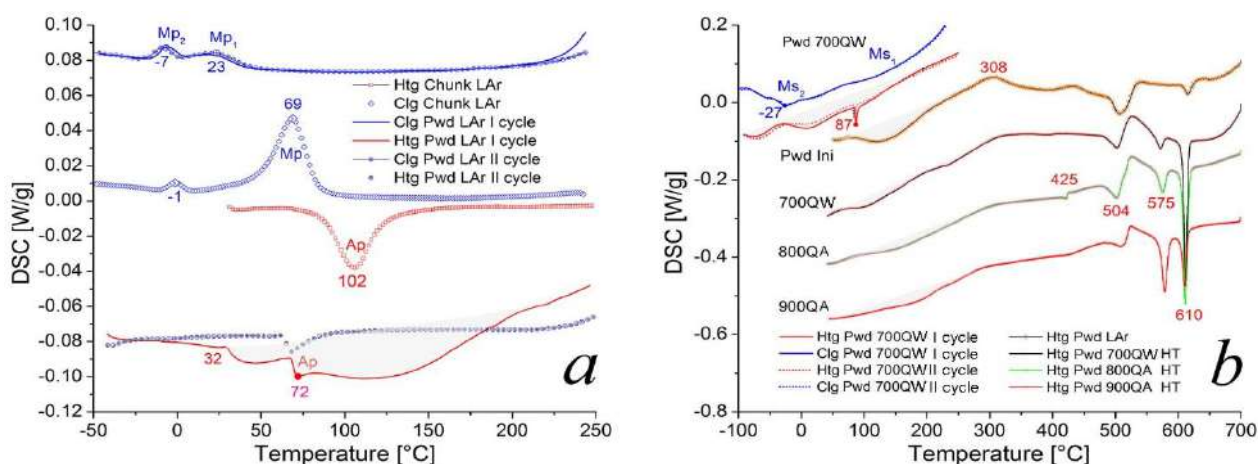


Рис. 5.18 DSC аналіз (Mettler-Toledo DSC822e) порошків Cu-Al-Ni, отриманих в рідкому Ar: *a*) Chunk Ar (Pwd Ar) – шматочок сплаву (порошок) після ОЕІД; *b*) низько- (-100÷250°C) та високотемпературні цикли (НТ – нагрів до 700°C). Цифри біля кривих – відповідні температури.  $M_p$ ,  $A_p$  – температури мартенситного та аустенітного піків. 700(800,900)QA(QW) – загартування в повітрі (воді) після 1 хв. витримки при відповідній температурі. Htg(Clг) – нагрів (охолодження) на першому (другому) циклі (I(II) cycle).

адсорбції суттєво залежить від морфології поверхні.

Вивчення кінетики десорбції потребує просунутих методик (TPD, XPS та FTIR спектроскопії), проте деякі висновки можна зробити із даних DSC та TG аналізу. Потужний розлогий ендотермічний пік при першому нагріві в калориметрі (Рис. 5.17, 5.18) зникає вже на другому циклі у всіх порошках. Положення піку збігається із інтервалом найбільш інтенсивної втрати ваги зразком в околі 100-150°C. Природно припустити, що він пов'язаний із процесами десорбції хемisorбованої води. На цей пік іноді накладався дуже гострий ендотермічний пік, який з'являвся тільки в процесі охолодження порошку менше -50°C, незалежно від номеру циклу і порошку. Припускається, що при охолодженні до цих температур водяна пара, що міститься в атмосфері N<sub>2</sub> (робочий теплоносіє в калориметрі), сублімувала на поверхні частинок, а при нагріві випаровувалась. Температура випаровування визначається характером поверхні та кутом змочування  $\theta$ , а інтенсивність ДСК піку – кількістю конденсованої рідини. Оцінки кількості десорбованої води та зміщення температури десорбції із співставлення даних ТГА і ДСК (Додаток 28) підтверджують цю можливість.

Широкий і розлогий ендотермічний DSC пік та відповідні особливості на TGA кривих в інтервалі від кімнатної температури до ~450°C пов'язані із десорбцією водяної пари та інших газів. Аналіз літературних джерел (Додаток 28) показує, що серед таких можуть бути CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> та незначна кількість N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, Ar. Оцінимо теплоту десорбції. Питома інтенсивність піку в порошках на основі Ti-Ni становила ~20 Дж/г. Піку відповідає втрата ваги зразком в ~2.5%, тож на втрачену масу припадало в 40 разів більша питома інтегральна інтенсивність: 20·40=800 Дж/г. Припускаючи, що, в основному, газовиділення пов'язано із H<sub>2</sub>O, отримаємо, що питома теплота десорбції становить  $800 \cdot \frac{18}{4.2} = 3.4$  ккал/моль, а для CO<sub>2</sub>  $800 \cdot \frac{46}{4.2} = 8.8$  ккал/моль. Обидві цифри надто малі, щоб бути поясненими виключно десорбцією хімічно адсорбованих газів, а положення піку не дозволяє говорити про десорбцію фізично адсорбованих газів. Пояснити таке мале значення можна одночасним перебігом двох процесів: власне десорбції – ендотермічного та окиснення (доокиснення) – екзотермічного.

### 5.1.3 Фазовий склад та мікроструктура частинок порошків. Зв'язок із діаграмою стану та термічною історією

#### 5.1.3.1 Мікронна фракція

Для дослідження внутрішньої структури частинок порошків їх змішували із полімерною

смолою. Після твердіння суміші вона полірувалась стандартними металографічними засобами. Субструктура та хімічний склад таких зразків аналізувалися приладами: JSM-6490LV (Jeol, Японія), оснащеному ЕДС спектрометром INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобританія), JAMP-9500F (Jeol, Японія), обладнаного ЕДС спектрометром INCA PentaFETx3 (Oxford Instruments, Великобританія), LEO 1530, оснащеного енергодисперсійним рентгенівським Ge спектрометром PGT PRISM 2000. Окремі зразки, досліджені із допомогою приладу JAMP-9500F, оснащеного іонною гарматою, було додатково протравлено іонами  $\text{Ar}^+$  *in situ* в колоні мікроскопу.

#### 5.1.3.1.1 Сплави на основі Ti-Ni

В «великих» частинках ( $>30\div40$  мкм), в основному, спостерігалися розвинуті регулярні (Рис. 5.12c, 5.20a) та нерегулярні дендрити (Рис. 5.20c,d), в найменших – нерозвинута дендритна або радше комірчаста структура (Рис. 5.20b, 5.22c). В «середніх» і «великих» частинках спостерігалася мішана субструктура (5.20c,d, 5.22a). В «середніх» частинках сплаву Ti-Ni-Zr-Cu спостережено більшу долю дендритної субструктури, натомість в Ti-Ni-Hf – мішаної. Зародження дендритів спостерігалось як на поверхні (Рис. 5.22a,b), так і множинне в середині частинок (Рис. 5.20a,c). В основному, субструктура частинок відповідала їх сферичній симетрії, хоча траплялася асиметрія (Рис. 5.22a,b). Комірчаста структура спостерігалась переважно в маленьких частинках. Різноманітність субструктур свідчить про різні умови охолодження великих і середніх частинок. Псевдосферична симетрія (Рис. 5.20a,c,d) субструктури частинок (зовнішній шар – комірчаста структура, ядро – дендритна) свідчить, що умови теплопроводу в процесі твердіння мінялися. Комірчаста (нерозвинута дендритна) структура в деяких великих частинках (Рис. 5.20d) свідчить про велику швидкість охолодження частинки, її значне переохолодження.

Методами EDX м/а встановлено, що склад темної фази (міждендритних областей на Рис. 5.20, 5.22) збіднений на Ni і наближається до  $(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}$ . Це добре узгоджувалося із даними PCA, [387, 384], згідно яких ЕІ порошок Ti-Ni-Hf містить В2 фазу у кількості  $35\pm4\%$ , моноклінну (мартенситну) фазу В19' у кількості  $44\pm5\%$  і кубічну фазу (прототип  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ) –  $21\pm3\%$ . В [399] цю фазу названо  $\eta$ -фазою. Подібна мікроструктура спостерігалася в еквіатомних [400, 401] і збагачених на Ni [401] та Ti [402] порошках сплавів Ti-Ni, Ti-Ni-Cu [403], Ti-Ni-Mo [404], отриманих методами газової атомізації. В [400, 402] визначено склад міждендритних та міжкомірчастих (intercellular) фаз –  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Яскраві вкраплення (Рис. 5.22d) є карбідом гафнію  $\text{HfC}$ , що утворюється ще на етапі індукційної плавки сплаву в графітовому тиглі [383].

Наявність  $Ti_2Ni$  пояснюється в роботі [405], де показано чисельним моделюванням в рамках теорії фазового поля, що в умовах швидкого твердіння із збільшенням швидкості фронту кристалізації несиметрична область гомогенності B2 фази поступово симетризується, а вершина купола суттєво зміщується в «нікелевій» бік. Навіть квазіеквіатомні склади опиняються з «титанового» боку від купола, що пояснює значну кількість фази  $Ti_2Ni$ . Розширення області існування фази  $Ti_2Ni$  спостерігалось і обраховувалось у випадку швидкозагартованих стрічок Ti-Ni [406], коли має місце значне переохолодження сплаву  $\Delta T/T_m \sim 0.4$ . Наслідком швидкої кристалізації за [405] є і зменшення різниці між ліквідусом і солідусом. При певній температурі різниця в концентраціях рідкої та твердої фаз є меншою при швидкій кристалізації, ніж при повільній. Це підтверджується Рис. 5.20b та Рис. 5.22c, де проілюстровано дуже слабкий контраст комірчастої структури, притаманної швидкозагартованим «маленьким» частинкам у декілька мікрометрів.

Значний розкид складу частинок різних розмірів є другим фактором, що зумовлює наявність  $\sigma$  (або  $\eta$ ) фази в порошку. Це підтверджують данні ВТДТА, який реєструє декілька ендотермічних піків при нагріві порошку (Рис. 5.28a), що асоційовано із низкою нонваріантних реакцій в частинках, близьких за складом до однієї із евтектик: між Hf та  $Hf_2Ni$  ( $\theta$ -фазою) або  $Hf_2Ni$  та HfNi ( $\delta_2$ -фазою) [399]. Ендо-пик, що починається при  $1225^\circ C$  і закінчується при  $1260^\circ C$ , асоційований із плавленням частинок, близьких за складом до  $Hf_2Ni$ . Широкі області гомогенності  $\theta$  та  $\delta_2$ -фази [399, 407] обумовлюють значну ширину піків. Пік при  $1280^\circ C$  трактується як пік плавлення  $(Ti,Hf)Ni$  ( $\delta_1$ -фази із B2 структурою). Ще один гострий ендо-пик при  $1115^\circ C$  асоціюється із евтектичною реакцією між  $TiNi$  та  $TiNi_3$  (Додаток 2).

Два ендо-піки (Рис. 5.28b), що спостерігалися на кривих ВТДСК порошку  $Ti_{49.2}Zr_{3.4}Ni_{46.7}Cu_{0.7}$ , також ілюструють розшарування за складом. Більш інтенсивний пік відповідає плавленню частинок, близьких за складом до  $\delta_1$ -фази  $(Ti,Zr)-Ni$ . Розчинений Zr зменшує температуру плавлення до  $\sim 1230^\circ C$  [408]. Менший пік може бути інтерпретований, як пов'язаний із плавленням областей в частинках, ближчих за складом до  $\eta$ -фази  $(Ti,Zr)_2Ni$  [408].

#### 5.1.3.1.2 Сплав Ni-Al

В мікронній фракції в суцільних частинках спостерігалася комірчата субструктура, яку можна трактувати і як стовпчасту (колумнарну) (Рис. 5.23). Склад комірок становив:  $63.7 \pm 2.2 \text{ ат. \% Ni}$  та  $36.3 \pm 2.2 \text{ \% Al}$ ; склад границь комірок (світлого павутиння на Рис. 5.23) –  $67.9 \pm 2.6 \text{ ат. \% Ni}$  та  $32.1 \pm 2.6 \text{ \% Al}$ ,

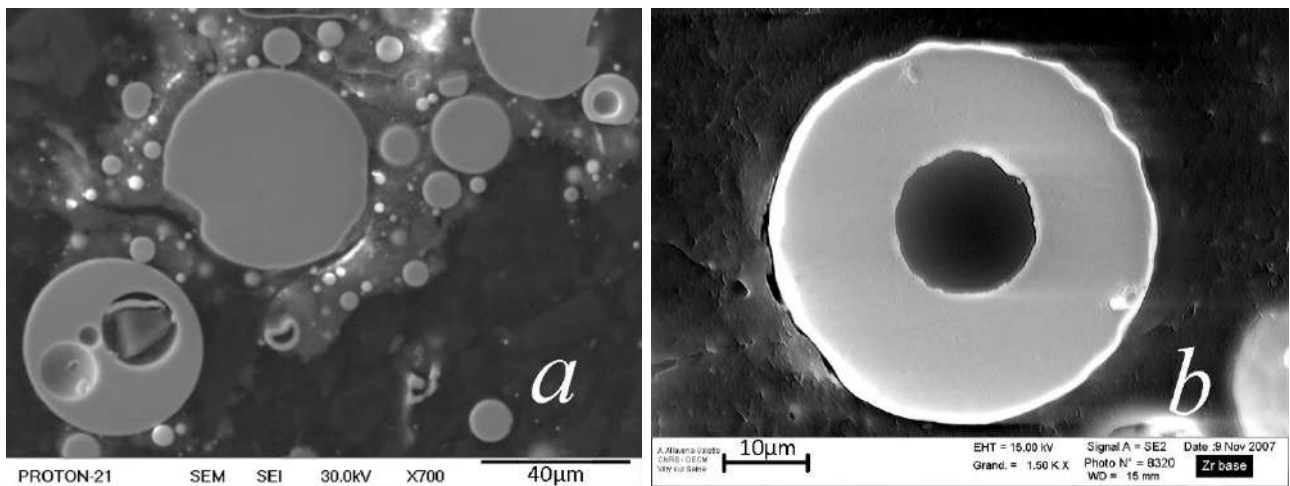


Рис. 5.19 Переріз частинок Zr-Cu-Al-Ni-Ti, отриманих в рідкому Ar (SEI зображення): *a*) суцільні та порожнисті частинки, деякі із багатьма сферичними порами; *b*) порожниста частинка без субструктурних особливостей.

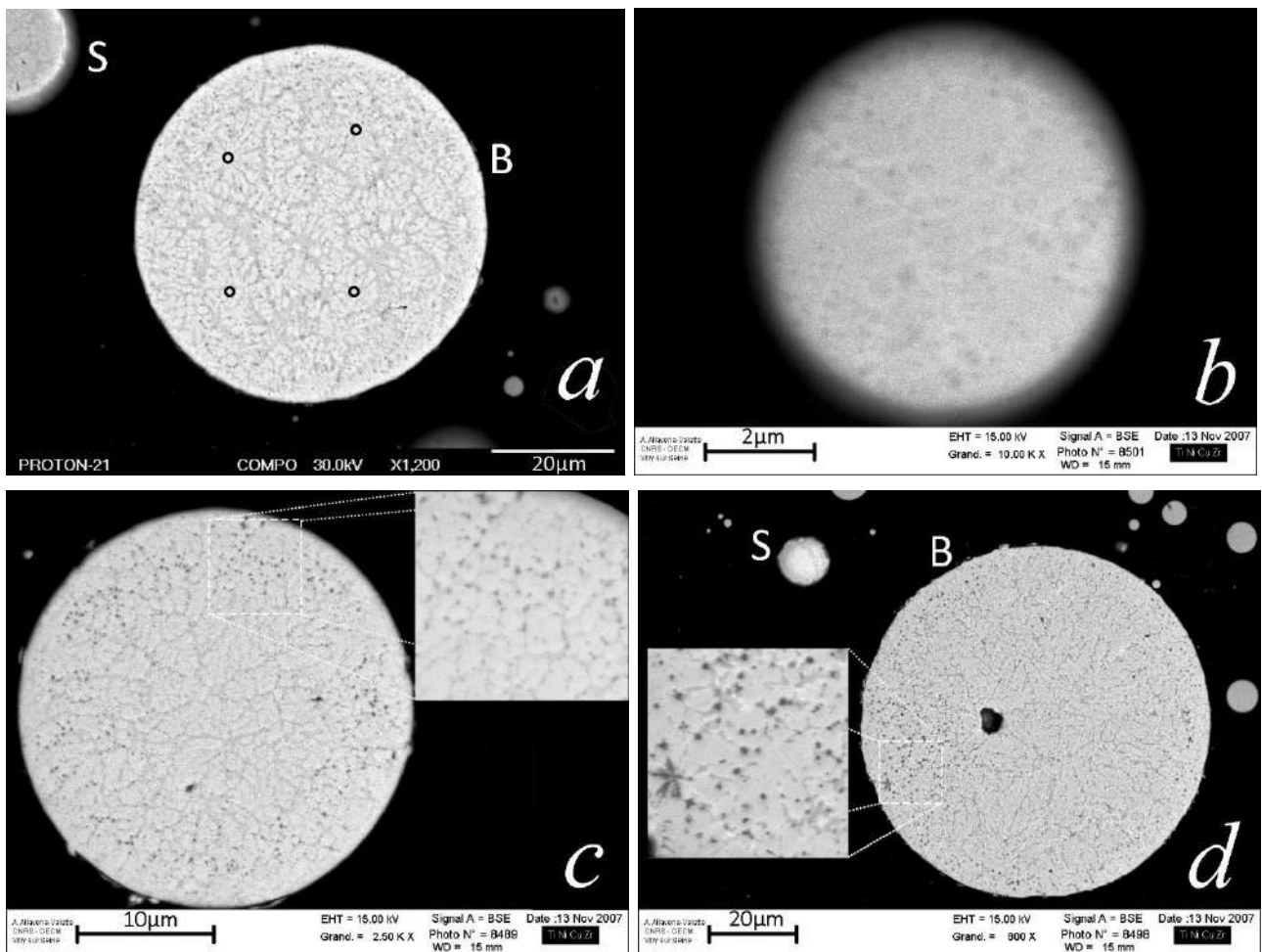


Рис. 5.20 Зображення в зворотно розсіяних електронах перерізів частинок сплаву Ti-Ni-Zr-Cu, отриманих в рідкому аргоні; *a*) – дендрити у «великій» частинці (позначена B, кільцями виділено центри зародження дендритів) і комірки в «маленькій» (S) ; *b*) – комірчаста субструктура малої частинки. Мішана морфологія частинок із збільшеними областями комірчастої субструктури із точковими субмікронними утвореннями, що декорують границі комірок (*c*) або є мікро-дендритами (*d*). Темніші області (утворення) – збіднені на нікель.

відповідно. В [409] показано, що атомізовані частинки еквіатомного NiAl мали морфологію дендритів у вигляді «розетки», яку можна вважати схожою на спостережену лише до певної міри.

РСА показав [410], що порошок Ni-Al складається із мартенситної  $L1_0$  та аустенітної B2 фази (Рис. 5.21). Чотири піки можуть бути інтерпретовані як належні до моноклінної фази  $Ni_2Al$  [411]. Рефлексів від  $Ni_5Al_3$  та  $Ni_3Al$  знайдено не було. Отже швидкість загартування *in situ* були достатньо висока, щоб запобігти їх утворенню. Невеличкий гострий ендо- пік при  $1372^\circ\text{C}$ , зареєстрований ВТ ДСК вихідного порошку, однозначно вказує на існування фази  $Ni_3Al$  (Рис. 5.28с), оскільки температура утворення  $Ni_3Al$  лежить в межах  $1360\text{--}1362^\circ\text{C}$  (обрахована температура  $1369^\circ\text{C}$  [412]).

Визначена в ВТ ДСК із екзотермічного піку температура ліквідусу є нижчою на  $40\div 60^\circ\text{C}$ , що свідчить про переохолодження сплаву навіть при невеликих швидкостях охолодження. Переохолодження на  $50^\circ\text{C}$  для сплавів Ni-Al із вмістом Ni 25-35at% проілюстровано і в роботі [413]. Температура солідусу, визначена за кривою охолодження, збігається із такою, що визначена при нагріві (Рис. 5.28с). З усіма застереженнями, пов'язаними із нерівноважною кристалізацією B2 інтерметалідів [405, 413], температурний інтервал співіснування рідкої та твердої фаз, відповідно, і ширина екзо- та ендо-пиків безпосередньо обумовлені відстанню між кривими ліквідусу та солідусу. Якщо в сплавах на основі Ti-Ni загальна ширина ендо-піку становила  $250$  та  $210^\circ\text{C}$  (Рис. 5.28а, б), то в сплаві Ni-Al –  $100^\circ\text{C}$  при плавленні порошку та  $80^\circ\text{C}$  – при плавленні переплавленого і консолідованого

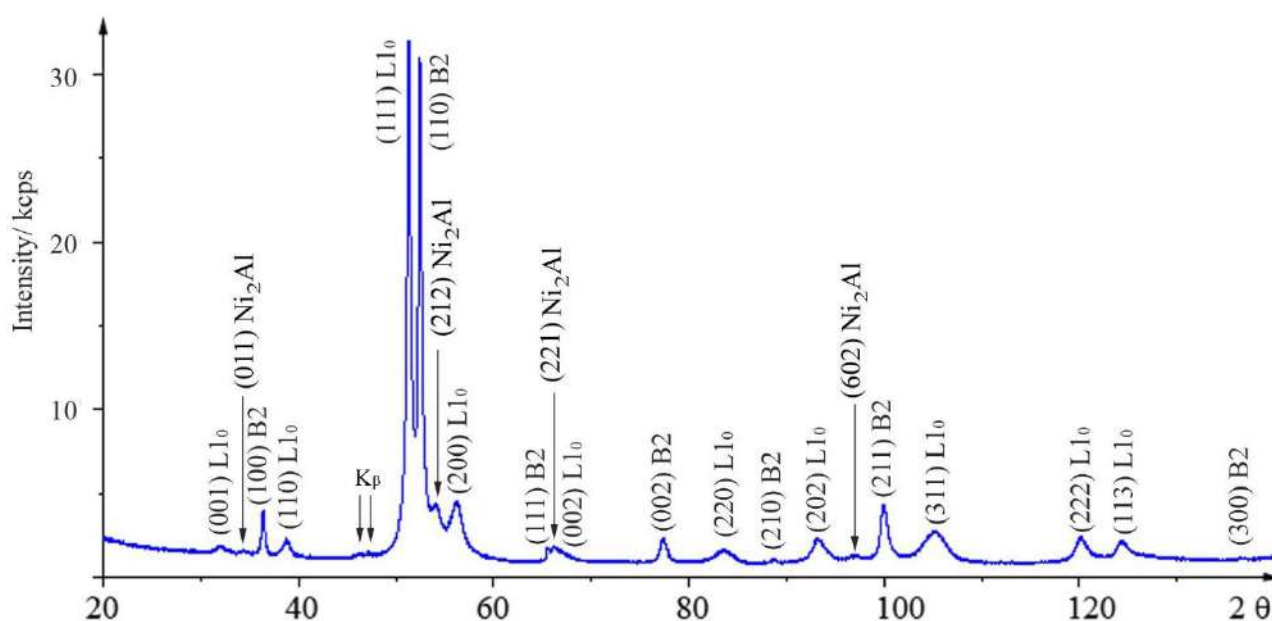


Рис. 5.21 Рентгенівський спектр порошку  $Ni_{61.9}Al_{38.1}$ , отриманого в рідкому аргоні. Слабкі рефлекси, показані стрілочками –  $K_\beta$  лінії, що відповідають двом найпотужнішим пікам (111)  $L1_0$  та (110) B2. За роботою автора дисертації [410].



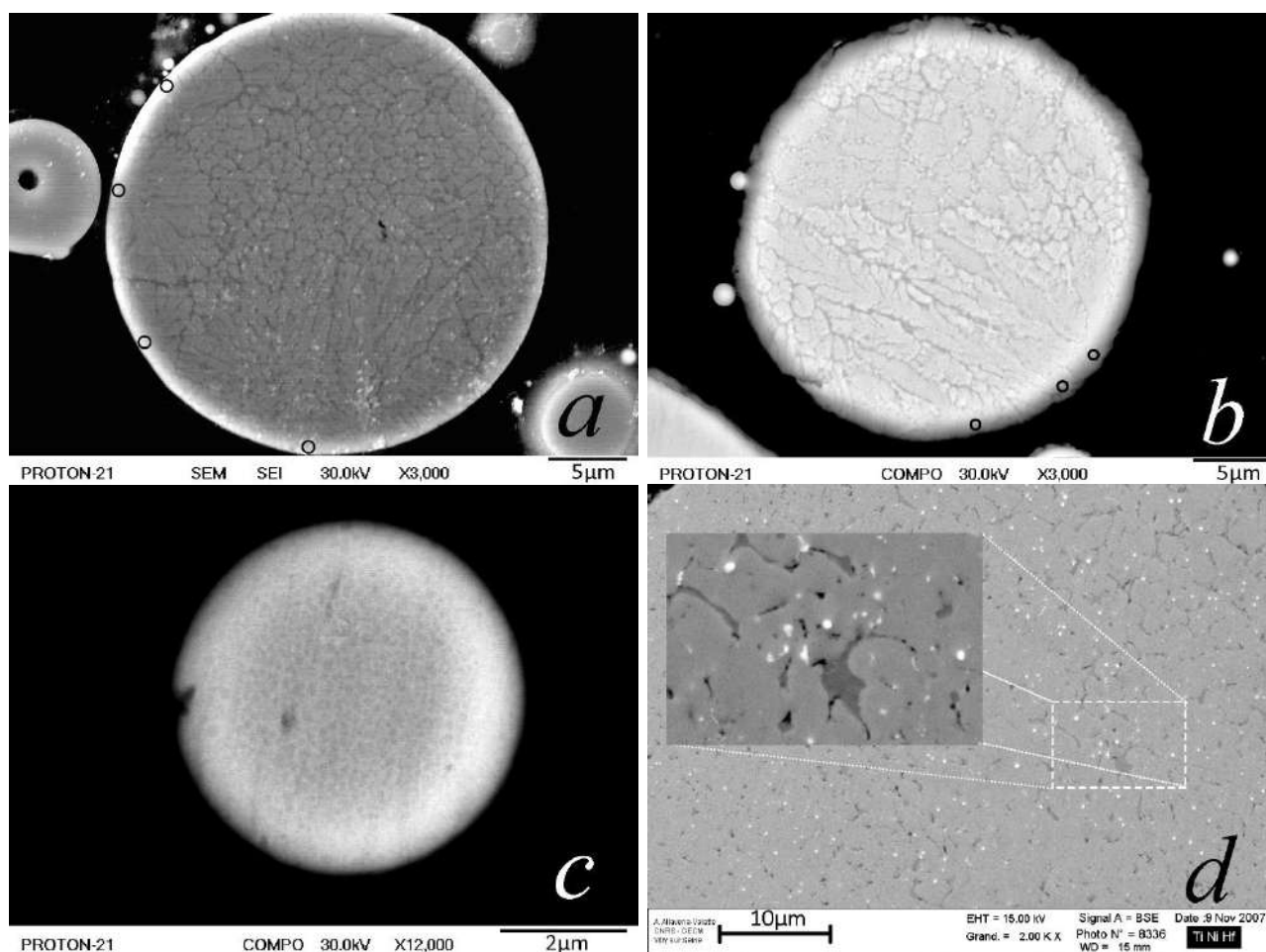


Рис. 5.22 Перерізи частинок сплаву Ti-Ni-Hf, отриманих в рідкому аргоні. Мішана морфологія частинки, протравленої *in situ* іонами  $\text{Ar}^+$  (a), та нетравленої частинки (b). Дендрити в основному ростуть від краю частинки (кільцями виділено центри зародження дендритів), натомість комірочки можуть виникати всюди; c) – комірчаста субструктура малої частинки; d) – комірчаста структура «великої» частинки діаметром 113мкм. Яскраві точки – карбід гафнію  $\text{HfC}$ . Темніші утворення – збіднені на нікель. a) – SEI, b), c), d) BSE зображення.

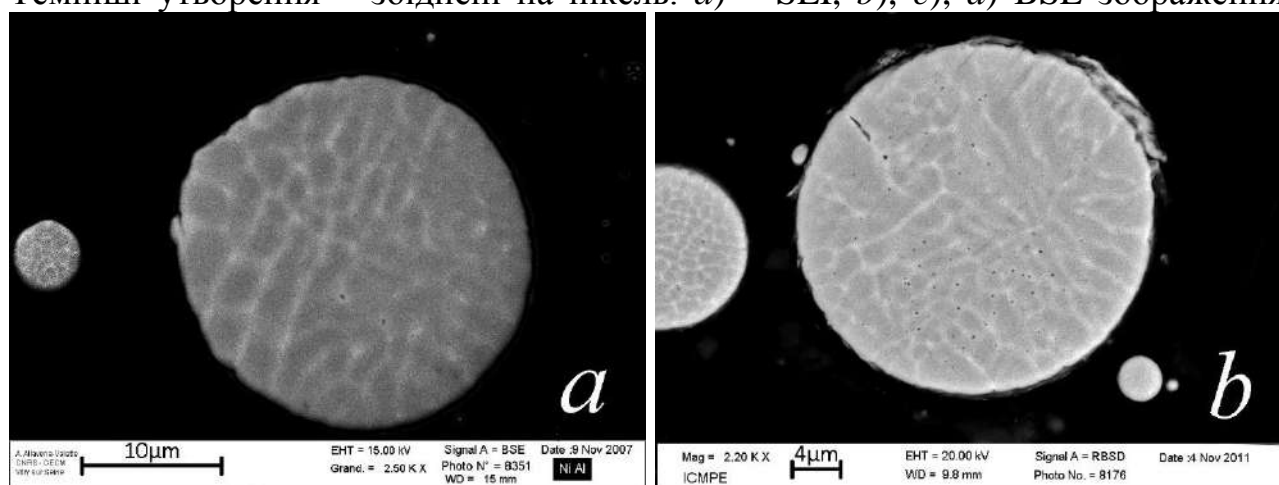


Рис. 5.23 Різні характерні розміри мішаної комірчастої, колумнарної структури на перерізах великих та малих частинок Ni-Al, отриманих в рідкому Ar (a) та рідкому нітрогені (b). Світлі границі комірок збагачені на Ni. BSE зображення.



порошку (Рис. 5.28с). В порошок Ni ширина енто-піку становила 15°C, екзо-піку – 3°C (Рис. 5.28д). Значне переохолодження (>50°C) для переплавленого порошку Ni, є природним і спостерігалось багатьма авторами навіть для невеликих швидкостей росту твердої фази (див. [414] і посилання там).

#### 5.1.3.1.3 Сплави Ni-Mn-Ga та Cu-Al-Ni

Субструктура в частинках Ni-Mn-Ga мала форму слабо виражених ліквацій у вигляді комірок (Рис. 5.26b), зрідка нерозвинутих дендритів (Рис. 5.26a). Місцями границі комірок були декоровані мікропорами (Рис. 5.26b). На зламах частинок добре видно глобулярні утворення. Розміри їх є одного порядку із розмірами комірок та пухирців, що утворюють рельєф типу «апельсинової шкірки» як на зовнішній стороні (Рис. 5.12b, 5.27d), так і з внутрішнього боку порожнистих частинок (Рис. 5.15c,d).

Переріз частинок порошку Cu-Al-Ni був однорідний, без виражених особливостей. Після травлення *in situ* іонами Ar<sup>+</sup> на поверхні перерізів частинок проявлялися нерівні границі зерен (Рис. 5.27a,b), а в окремих випадках – характерні структури мартенситу (Рис. 5.27b). Розміри зерен були значно більші, ніж характерні пухирці на «апельсиновій шкірці» (Рис. 5.9).

За даними PCA порошок Cu-Al-Ni містив переважно аустенітну фазу  $\beta_3$  (B2),  $\gamma'$ -фазу (2H, просторова група *Pnnm*) орторомбічного мартенситу, а також моноклінну фазу CuO (тенорит, просторова група *Cc*) [144]. Декілька слабких піків було асоційовано з кубічними  $\alpha$  (розчин Ni в Cu, просторова група *Fm-3m*) та  $\gamma_2$  (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>, просторова група *P43-m*) фазами (Рис. 5.24).

ЕІ порошки Ni-Mn-Ga складалися з аустенітної кубічної L2<sub>1</sub> фази, певної кількості тетрагонального немодульованого мартенситу (NM) і орторомбічного мартенситу (14M, просторова група *I4/mmm*) (Рис. 5.24). Наявність різних типів мартенситу в ЕІ порошок Ni-Mn-Ga пов'язана з розшаруванням хімічного складу частинок, залежно від їх розмірів. Згідно [415], структура сплавів Ni-Mn-Ga дуже чутлива до хімічного складу.

Морфологія поверхні типу «апельсинової шкірки» припускає близькі механізми кристалізації цих порошоків. Псевдоцентральносиметрична симетрія окремих центрів кристалізації та аксіальновидовжена форма окремих фрагментів (Рис. 5.15d, 5.8b, 5.9b) дозволяють охарактеризувати такі комірки як переріз дендритів «розеточного» типу, що спостерігалися при швидкій кристалізації еквіатомного NiAl [409]. Для порожнистих частинок Ni-Mn-Ga характерне множинне зародження 2D дендритів (Рис. 5.15d), а для суцільних – одиночне та множинне зародження 3D дендритів трапляються в рівній мірі. Висновок про одиночне зародження підтверджується тим, що значна кількість частинок

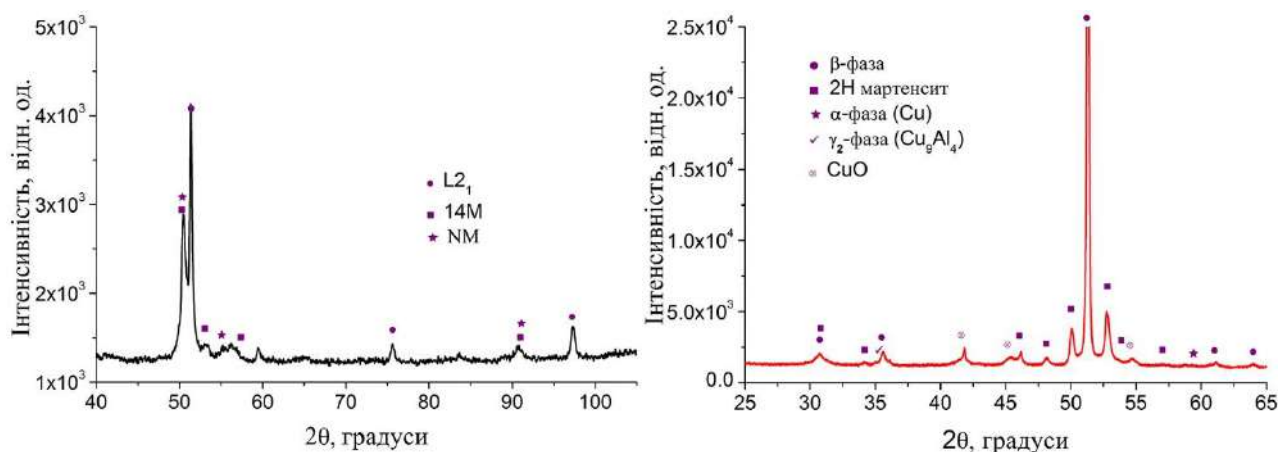


Рис. 5.24 Ліворуч: рентгенівський спектр порошку  $\text{Ni}_{49.0}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{22.5}$ .  $L2_1$  – аустенітна, 14M та NM – модульована та немодульована мартенситні фази. Праворуч: спектр порошку  $\text{Cu}_{69.8}\text{Al}_{25.9}\text{Ni}_{3.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Cr}_{0.3}$ , отриманого в рідкому аргоні.  $\beta$ -фаза – аустеніт, 2H – мартенсит,  $\alpha$ -фаза – розчин Ni в міді.

обох типів порошків знаходилася в монокристалічному стані. Це підтверджується однаковою орієнтацією мартенситної фази в усьому об'ємі таких частинок. До того ж, в сплавi Cu-Al-Ni монокристалічна або полікристалічна структури частинок чітко розрізняються за наявністю або відсутністю однакової орієнтації виділень  $\gamma_2$ -фази, що виділяється в результаті відпалу або спікання порошку (порівняй Рис. 8.15d, 8.15e).

Як встановлено експериментально в [414] і показано в моделі фазового поля [416], форма окремого дендриту може бути як «класичною» гострокутовою і анізотропною, так і макроскопічно гладкою (Рис. 5.25). Переходу до останньої сприяє мала анізотропія міжфазної енергії та кінетичного коефіцієнту [416] та велика швидкість фронту кристалізації [414]. Другим чинником може бути фрагментація дендритів, зумовлена нестабільністю Плато-Релея, яка виникає в процесі росту дендриту після завершення процесу рекалесценції [417]. Імовірність фрагментації більше при малих швидкостях охолодження [418]. Експериментально така фрагментація спостерігалася в слабких розчинах  $\text{Ni}_{99}\text{Zr}_1$  при переохолодженні в інтервалі від 40 до 150°C [419, 418].

Таким чином, між субструктурою Ni-Al, Ni-Mn-Ga та Cu-Al-Ni є лише кількісна різниця. Склад дослідженого сплаву  $\text{Cu}_{69.8}\text{Al}_{25.9}\text{Ni}_{3.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Cr}_{0.3}$  може бути трактовано як легований Ni, Ti та Cr інтерметалід  $\text{Cu}_3\text{Al}$ , який плавиться конгруентно. Близький за складом до сплаву Гейслера  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  із широкою областю гомогенності  $L2_1$  фази є і сплав  $\text{Ni}_{49.0}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{22.5}$ . Різниця температур солідусу та ліквідусу для них є малою, що підтверджується малою шириною екзо- та ендо- піків на кривих ВТ ДСК – 15 та 19°C, відповідно, для Ni-Mn-Ga та Cu-Al-Ni (Рис. 5.28e, f). Натомість склад сплаву

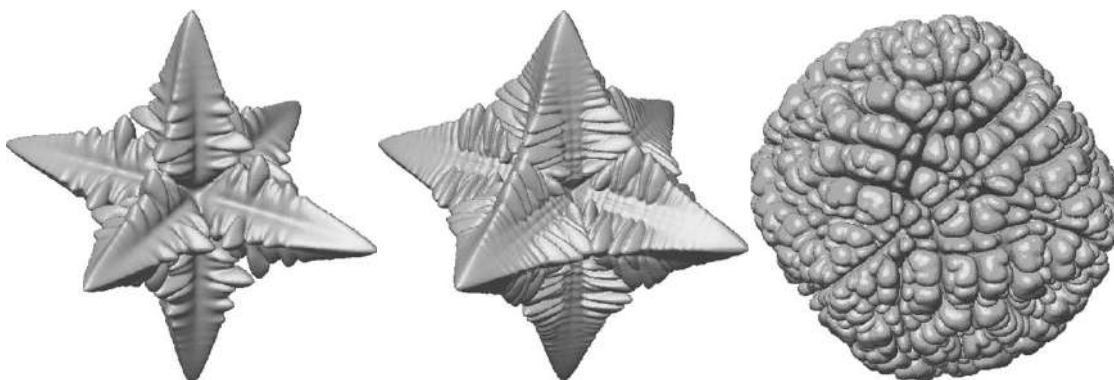


Рис. 5.25 3D поверхня дендритів в Ni, змодельована в наближенні моделі фазового поля для різних значень параметрів анізотропії міжфазної енергії та кінетичного коефіцієнту, міняється від гострокутової до макроскопічно гладкої. За [416].

$\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$  ближче до точки ліютектики (68.9ат.% Ni, границя доевтектичної області), ніж до точки дістектики (50ат.% Ni, вершина куполу NiAl) [148]. Різниця температур солідусу і ліквідусу для цього складу значно більше, а відтак, і ширина ендо- та екзо- піків –  $58^\circ\text{C}$  та  $39^\circ\text{C}$ , відповідно.

## 5.2 Закономірності і швидкість твердіння мікронних частинок

### 5.2.1 Оцінки швидкості твердіння за модами осциляцій частинок

Серед частинок ЕІ порошків всіх сплавів траплялися окремі видовжені, на поверхні яких мали місце осциляторні збурення (Рис. 5.29). Ці збурення мали згасаючий характер, а джерело збурення в усіх випадках знаходилося в області перешийку частинки (виключення на Рис. 5.29d) і ніколи в її сферичній «лобовій» частині. Форма частинок та особливості рельєфу типу «лави» застиглого кратеру на поверхні електродів вказують (Рис. 5.30), що такі осциляції з'являються в момент відриву рідкої краплі від струменю розплавленого сплаву (Рис. 5.29a,b,c,i,j) або в момент «невдалої» спроби відриву від гребнів «лави» (Рис. 5.29e,f,g,h). Окремий випадок спричинений зіткненням меншої затверділої частинки із більшою в розплавленому стані (Рис. 5.30d).

Оскільки осциляції таких частинок не встигають згаснути до моменту твердіння, з'являється можливість оцінити час від моменту формування частинки до її твердіння. В онові оцінки лежить модель лорда Релея осцилюючої краплі [420], за якою частота коливань осцилюючої краплі радіусу  $R$  густиною  $\rho$ , обумовлена силами поверхневого натягу із коефіцієнтом  $\sigma$ , визначається як:

$$\omega^2 = \frac{\sigma l(l-1)(l+2)}{\rho R^3} = \frac{\sigma}{\rho} k_l^3, \quad l = 2, 3, \dots, \quad (5.13)$$

де  $k_l$  можна трактувати як хвильовий вектор стоячих хвиль на поверхні краплі. Згодом Лемб [421]

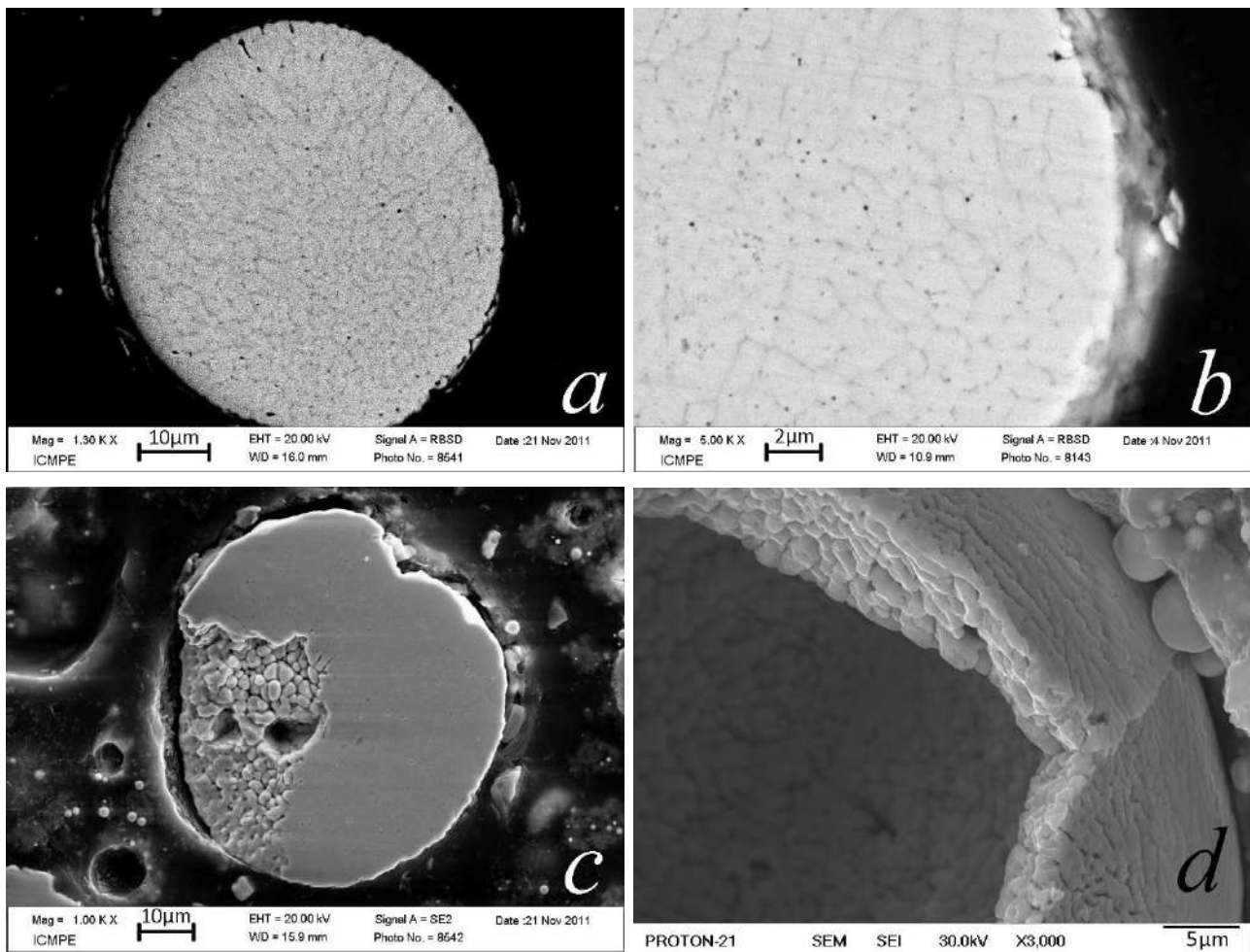


Рис. 5.26 Перерізи частинок сплаву Ni-Mn-Ga, отриманих в рідкому аргоні (*a*) та рідкому нітрогені (*b*, *c*, *d*). *b*) та *c*) – ліквації, що утворюють комірчасту структуру; на *b*) границі комірок місцями декоровані мікропорами; *c*) – глобулярні утворення на зламі частинки; *d*) – глобулярні утворення, із яких утворена стінка порожнистої частинки, що формують характерний рельєф «апельсинова шкірка». *a*), *b*) – BSE зображення; *c*), *d*) – SEI зображення.

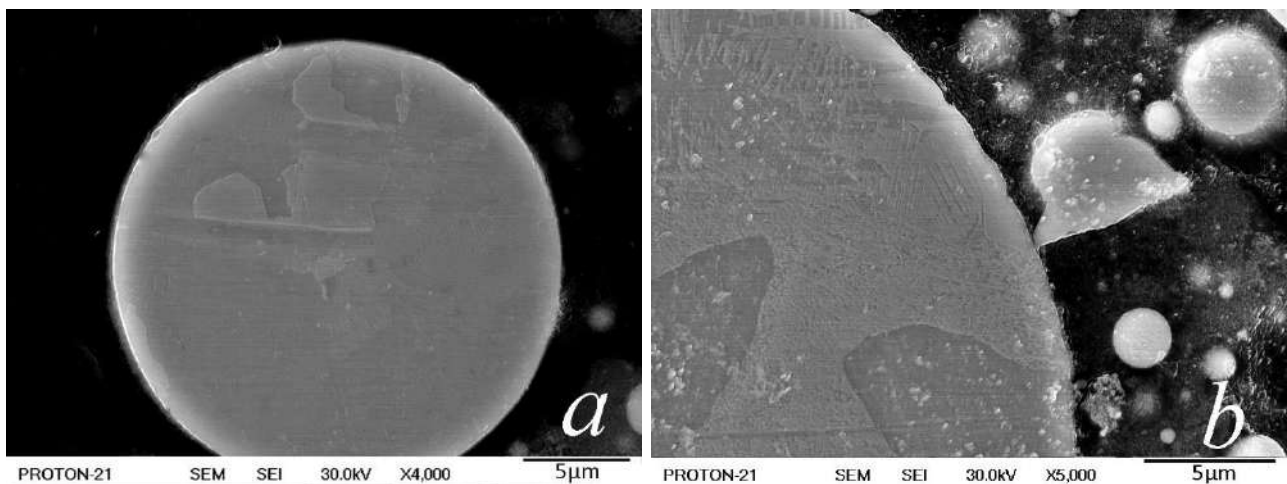


Рис. 5.27 Протравлені *in situ* іонами  $\text{Ar}^+$  частинки Cu-Al-Ni, отримані в рідкому аргоні: *a*) нерівні границі зерен, розмірами значно більшими, ніж характерні пухирці на «апельсиновій шкірці» (Рис. 5.10); *b*) витравлені нерівні границі зерен та мартенситні кристали.

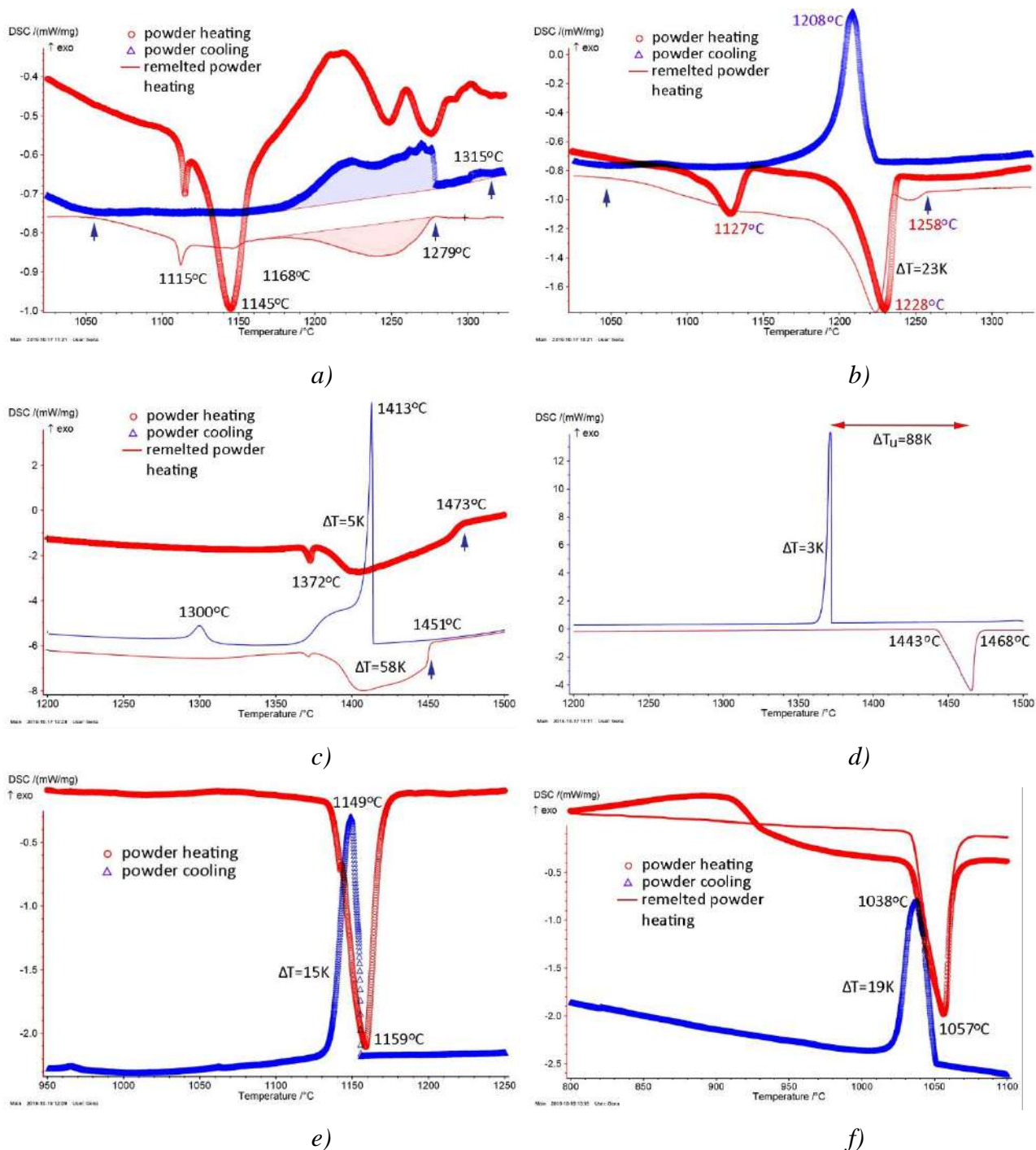


Рис. 5.28 Результати ВТДСК аналізу порошків Ti-Ni-Hf (a), Ti-Ni-Zr-Cu (b), Ni-Al (c), Ni (d), Ni-Mn-Ga (e), Cu-Al-Ni (f), отриманих в рідкому Ar. Експерименти проводилися в захисній атмосфері гелію в калориметрі NETZSCH DSC 404F1 зі швидкістю 20°C/хв. Криві з ендо- піками – криві нагріву, із екзо- піками – криві охолодження. Перший нагрів проводився із порошком, перше охолодження – із переплавленим в калориметрі порошком (перший цикл позначено символами, окрім (d)). На всіх рисунках, окрім (d) та (f), наведено ще і етап другого нагрівання переплавленого порошку (суцільна лінія). Цифри в Цельсіях біля піків вказують на температуру відповідних піків або особливостей, в Кельвінах – на ширину піку на рівні 37% максимуму інтенсивності, стрілки – на температури початку і закінчення плавлення.  $\Delta T_u$  – переохолодження.

показав, що форма збурень описується сферичними гармоніками, де  $l$  – номер гармоніки:

$$Y_l^m = P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}, \quad l = 2, 3, \dots, \quad m = 0, 1, \dots, \quad (5.14)$$

де  $P_l^m$  – поліном Лежандра,  $\theta, \varphi$  – полярний та азимутальний кути. В тій же роботі визначено час згасання  $\tau_l$  різних мод осциляції за рахунок в'язкості  $\eta$  рідини, що залежить тільки від  $l$ :

$$\tau_l = \frac{\rho}{\eta} \frac{R^2}{(l-1)(2l+1)}, \quad l = 2, 3, \dots, \quad (5.15)$$

Незважаючи на різноманіття спостережених ефектів, пов'язаних із задачею про осцилюючу краплю [422-426], для оцінки швидкості твердіння нам знадобляться тільки вирази (5.13÷5.15).

Зональні або Релеєвські хвилі (гармоніки із  $m=0$  (14) на Рис. 5.29, 5.30 позначені  $(0,l)$ ) мають центральну симетрію відносно виділеного напрямку. Картина хвиль виглядає як концентричні кола, що розходяться від полюсу краплі по її поверхні [425]. Таку картину демонструють частинки на Рис. 5.29a,c,e. Інші (Рис. 5.29f,g,h), сформовані внаслідок відколювання від «лавової» поверхні кратерів (Рис. 5.30a,b,c,d), демонструють інші моди, позначені, як наприклад, на Рис. 5.30f,g –  $(?,l)$ . Знак питання вказує на неможливість точного визначення номеру аксіальної моди. Номер гармоніки  $l$  є кількістю гребнів хвиль на поверхні частинки і визначалося як  $2\pi R/\lambda_l$ , де  $\lambda_l$  – усереднена довжина хвиль на поверхні частинок.

За формулою (5.15), отримуємо характерний час згасання осциляцій, визначений для частинок Ni, Ni-Mn-Ga, Ti-Ni-Hf, Cu-Al-Ni, становить  $\tau_l = 1.2 \pm 0.7$  мксек. Добротність такого «осцилятора»  $Q = \omega\tau_l$  є кількість коливань до помітного зменшення амплітуди і лежить в межах  $2.8 \pm 0.6$ , що відповідає спостереженням на Рис. 5.30. Максимальна швидкість охолодження частинок в рідкому стані визначається як відношення різниці між максимальною температурою розплаву і температурою ліквідусу до часу твердіння  $\tau_l$ , і становить  $CR = \frac{(T_{max} - T_{liq})}{\tau_l} = (8 \pm 5) \cdot 10^8$  К/сек. При оцінці використовувалися дані для Ni. Отримане значення є оцінкою зверху. При меншому значенні максимальної температури розплаву це значення буде меншим. Крім того, переважна більшість частинок застигає після згасання осциляцій. Їх швидкість твердіння – на порядок менше. Моменту відриву частинки від струменю передують формування перешийку на струмені розплаву. Час до розриву  $\tau_{bu}$  струменю радіусу  $R$ , що поширюється із швидкістю  $u$ , в моделі руйнування струменю (stripping mode) внаслідок Тейлор-Релеєвської нестійкості, пропорційний величині:

$$\tau_{bu} = k\sqrt{\rho_d/\rho_l} R/u, \quad (5.16)$$

де  $\rho_d$  та  $\rho_l$  – густини краплі та кріогенної рідини, а  $k$  – коефіцієнт, що різними авторами в різних



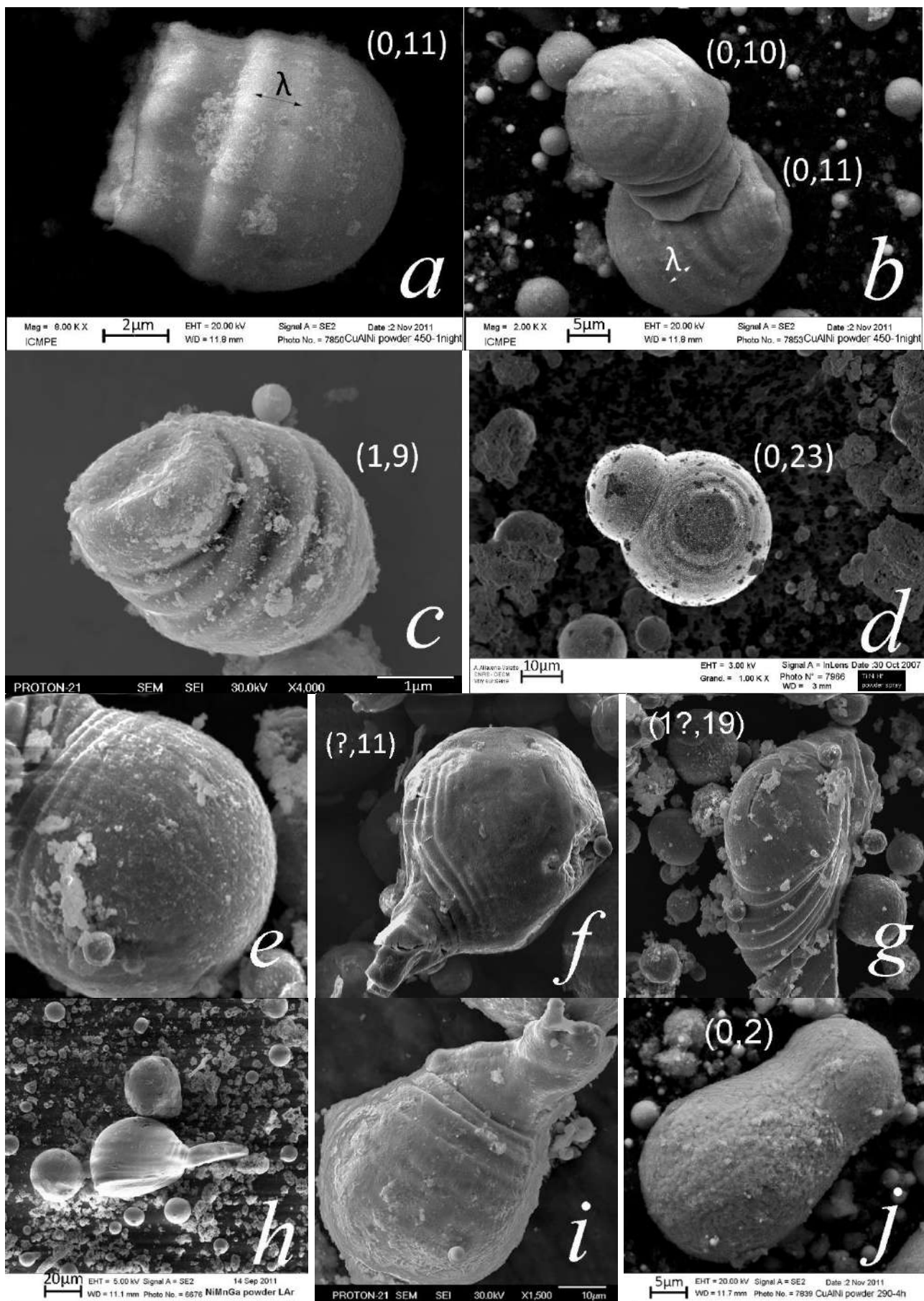


Рис. 5.29 «Осцилюючі» частинки порошків сплавів: *a)*, *b)*, *j)* – Cu-Al-Ni, *c)*, *i)* – Ni, *d)* – Ti-Ni-Hf, *e)*, *f)*, *g)*, *h)* – Ni-Mn-Ga.  $\lambda$  – довжина хвилі збурення. В дужках біля частинок вказано оцінені номери сферичних гармонік ( $m, l$ ) моди осциляції.



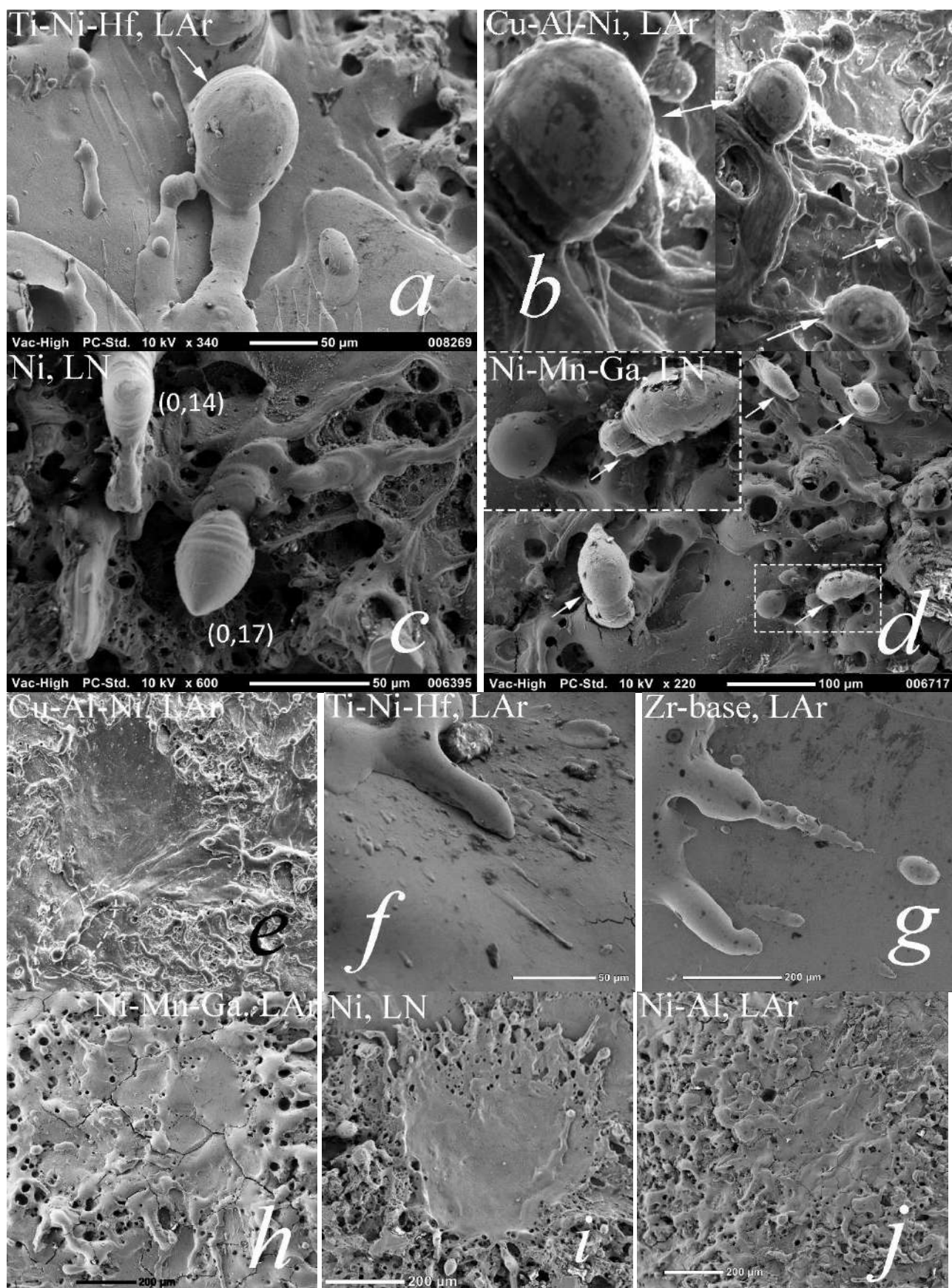


Рис. 5.30 Фрагменти застиглих частинок у вигляді джетів (*a,e*) та «осцилюючих» частинок на поверхні електродів (*a,b,c,d*) поблизу кратерів (*e,h,i,j*). В дужках біля частинок вказано оцінені номери сферичних гармонік (*m,l*) моди осциляції. В верхньому куті вказано матеріал та середовище, в якому проводилося ОЕІД

припущеннях набуває значення від  $\sqrt{3}$  до 20 (див. [427] та посилання). Для нікелевої частинки радіусу 20 мкм, що рухається зі швидкістю 5 м/с, цей час лежить в інтервалі від 2 до 20 мсек. Оскільки переважна більшість частинок не є осцилюючими, то саме цей час мав би визначати верхню границю швидкості охолодження, яка для  $u = 5$  м/с буде максимум  $10^8$  К/сек.

### 5.2.2 Оцінка швидкості охолодження, початкової температури розплавлених частинок за швидкістю нітридизації Ti

В [371], присвячений дослідженню порошку Ti, отриманого в рідкому нітрогені, було запропоновано модель, що дозволяє оцінити верхню і нижню границю початкової температури EI частинок, швидкість охолодження та визначити механізм утворення пор всередині частинок порошку (Рис. 5.13). Спостережена структура частинок порошку (Рис. 5.7, 5.13) та загальний вміст нітрогену є функцією температурно-часової еволюції частинок. Ключова ідея зазначеного підходу – імітувати таку історію, яка пояснює спостережувану структуру та вміст азоту (Додаток 34).

СЕМ дослідження структури поверхні частинок вказують на старт твердіння з поверхні. Внутрішня структура частинок є комірчастою із областями, збагаченими та збідненими на азот (Таблиця 2 Додатку 30). ТЕМ дослідження показало, що агломерати найдрібніших частинок є нітридом титану. Фітинг рентгенівських спектрів дозволив обрахувати вміст нітрогену в різних фракціях порошку: кубічного  $\delta$ -TiN<sub>x</sub> в нанофракції, твердого розчину азоту в  $\alpha$ -Ti(N) ( $\alpha$ -Ti<sub>0.30</sub>) і  $\alpha$ -Ti. Вміст азоту в порошку визначався методом К'ельдаля, а локальний – методом EDS. Порівняльний аналіз результатів дозволив надійно визначити вміст нітрогену в  $12.4 \pm 0.2$  ваг. % ( $32.6 \pm 0.4$  ат. %).

Схематично температурна історія розплавленої EI частинки, подібно до атомізованих частинок [428], [429, 430], розділяється на ділянки (Рис. 5.35): 1) етап I – охолодження рідкої фази до температури переохолодження; 2) рекалесценція, що супроводжується швидким підвищенням температури (Рис. 5.40); 3) етап II – твердіння в *mushy* стані (суміш рідини та твердих речовин) при відносно повільному охолодженні; 4) перитектичне твердіння при сталій температурі, 5) етап III – охолодження в твердому стані. Траєкторія охолодження визначається законами збереження енергії та маси. У разі гартування *in situ* в рідкий нітроген слід враховувати також насичення частинок Ti нітрогеном. Припускаємо, що *a*) температурна історія частинки обумовлена переносом тепла від частинок до сферичної газоподібної оболонки, що оточує частинку; *b*) число Біо  $Bi$  є малим – градієнт температури в частинці практично дорівнює нулю; *c*) швидкість частинки близька до нуля, а, отже, число Рейнольдса  $Re$  невелике, *d*)

співвідношення між термічним і масовим числами Фур'є (співвідношення між температуропровідністю та коефіцієнтом дифузії нітрогену) частинок Ti-N набагато більше 1.

Швидкість охолодження в твердому стані можна отримати з даних газової нітрогенізації [431, 432]. Дифузія нітрогену через шару  $\delta\text{-TiN}_x$  на поверхні зразка визначає приріст маси  $\Delta m$  через поверхню  $S$ , який контролюється параболічною кінетикою. В диференційній формі [431]:

$$d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K dt, \quad (5.17)$$

де константа нітрогенізації  $K$  подається рівнянням:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (5.18)$$

де  $R$  – універсальна газова стала,  $Q$  – енергія активації дифузії, усереднена для різних сплавів Ti, становить  $242 \pm 15 \text{ кДж/моль}$  [432], коефіцієнт перед показником  $K_0$  становить  $0.5 \pm 0.4 \text{ г}^2/\text{см}^4/\text{сек}$  [432]. Інтегрування (5.17) дає відносну зміну маси сферичної частинки діаметром  $d$ , викликану азотуванням:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{3}{2\rho d} \left( \int_0^t K_0 \exp\left(-\frac{Q}{R(T_0 - CR_{ss}t)}\right) dt \right)^{1/2} = \frac{3}{2\rho d} \sqrt{\frac{K_0}{CR_{ss}}} \left( \int_{T_0}^{T_f} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dT \right)^{1/2} \quad (5.19)$$

де  $\rho$  – щільність частинок  $54.5 \text{ г/см}^3$ ,  $T_f$  – температура, нижче якої взаємодію азоту з частинками можна ігнорувати (773K).  $T_0$  – верхня температура, від якої слід враховувати розчинення азоту в  $\delta\text{-TiN}$ . Вона визначається температурою кінця другого етапу – охолодження в кашеподібному стані (mushy state).

Твердіння в кашеподібному стані не закінчується, допоки температура не сягне температури перитектики (2618 K). При цій температурі середній вміст нітрогену в частинці може лежати між 11.6 ат.% та 30.3 ат.% (Рис. 5.35). Таким чином, мінімальна кількість додаткового нітрогену, що міг би бути поглинений мікронною частинкою у твердому стані, є різницею між остаточно спостережуваним вмістом у багатій на нітроген фазі (35.5 ат.% або 13.9 ваг.%, див. Таблицю 2 Додатку 30 та Рис. 5.35) і рівноважним вмістом нітрогену 30.3 ат.% (11.3 ваг.%) у точці літектики, тобто – 2.6 ваг.%. Взявши температуру перитектики за  $T_0$  в (19),  $\Delta m/m = 0.026$ , отримаємо залежність між діаметром частинок  $d$  [мкм] і швидкістю охолодження в твердому стані  $CR_{ss}$  [K/s]:

$$CR_{ss} \cong 2 \cdot 10^7 d^{-2} [K/\text{сек}] \quad (5.20)$$

Залежність (5.20) оцінена із закону насичення нітрогеном (5.17), що контролюється дифузією

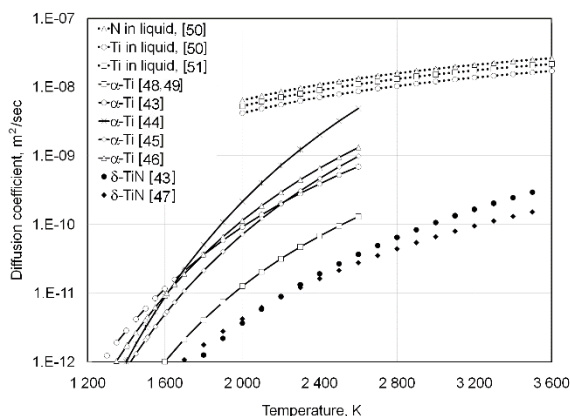


Рис. 5.31 Температурна залежність коефіцієнту дифузії нітрогену в Ті в різному стані. За роботою автора дисертації [371].

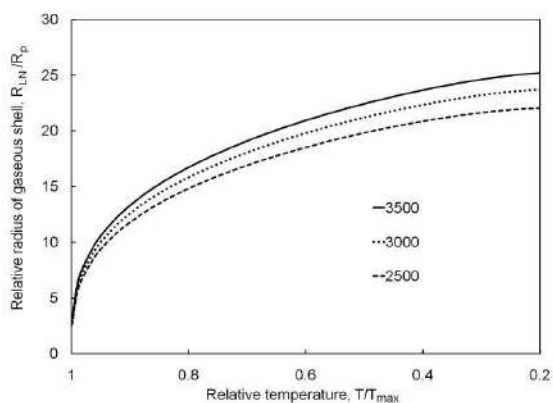


Рис. 5.32 Відносний радіус оболонки випарів  $R_b/R_{md}$  як функція температури  $T/T_{\max}$ , залежно від початкової температури  $T_{\max}$  частинки Ті в середовищі рідкого нітрогену.

нітрогену в твердому стані. У свою чергу, інтенсивність дифузії нітрогену в частинці контролюється зміною в часі її температури, а, отже, переносом тепла від частинки до навколишнього газу.

Математична модель ([371] та Додаток 31) для оцінки швидкості азотування розплавлених частинок Ті базується на наступних наближеннях: а) радіус  $R_{LN}$  газоподібної оболонки, що оточує частинку радіусу  $R_{md}$ , можна оцінити при заданій температурі  $T$  із закону збереження енергії за формулою (1) Додатку 24 (Рис. 5.32); б) зміною густини рідких частинок Ті можна нехтувати; с) температура розплавлених частинок дорівнює температурі газу в безпосередній близькості до міжфазної границі; ф) вірні наближення ідеального газу та ідеального рідкого розчину.

Дифузія нітрогену в рідкому Ті описується другим законом Фіка. На границі розділу при  $r = R_{md}$  застосовуються умови Фур'є – потік атомів азоту через границі розділу до розплаву пропорційний різниці між загальною концентрацією нітрогену в газовій фазі та атомною концентрацією насиченої пари нітрогену при температурі розплавленої частинки. Коефіцієнт дифузії нітрогену в газоподібній фазі  $D_{N,g}$  обчислюється в газо-кінетичному наближенні, а коефіцієнт дифузії нітрогену в рідкій краплі вважається приблизно сталим (Рис. 5.31). Тоді, вирішуючи задачу Неймана для лінійного параболічного рівняння другого порядку із граничними умовами другого порядку, можна отримати розподіл концентрації нітрогена в розплавленій частинці (Рис. 5.33).

Залежність на Рис. 5.33 залишається інваріантною щодо одночасної зміни діаметра та швидкості охолодження, відповідно до співвідношення  $CR_{ls} \cdot d^{-2} = const$ , де  $d$  – діаметр частинки, а константа залежить від різниці між початковою та кінцевою температурами частини. Залежність концентрації нітрогену від швидкості охолодження є значною лише тоді, коли початкова температура

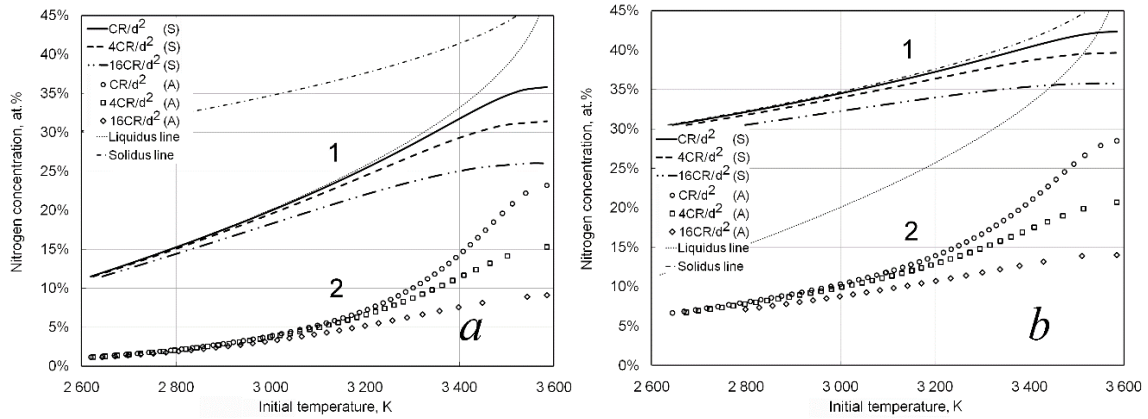


Рис. 5.33 Залежності поверхневої (1, S в легенді) та середньої (2, A в легенді) концентрації нітрогену від початкової температури частинки для кінцевих умов на поверхні: а) "ліквідус", б) "солідус".  $CR$  — швидкість охолодження в твердому стані, задана в інваріантній формі.

частинки є в інтервалі температур приблизно на 400 К нижче температури кипіння  $T_i$ . Радіальний розподіл нітрогену є більш рівномірним при більшій початковій температурі частинки (Рис. 5.33).

Після того, як вміст нітрогену на границі частинки стане відповідати температурі ліквідусу, починаються процеси зародження  $\delta\text{-TiN}_x$ , і процес зародження стає неминучим, якщо вміст нітрогену на поверхні частинки буде відповідати температурі солідусу. Тому на Рис. 5.33 і далі літерами S та L, результати індексовані за кінцевими умовами на поверхні як "солідус" та "ліквідус", як вміст нітрогену в поверхневому шарі та середній вміст в розплавленій частинці (Рис. 5.33).

Середня швидкість охолодження частинок у твердому стані менше, ніж у рідкому стані, а середня швидкість охолодження частинок у кашеподібному стані менша, ніж у твердому стані. З огляду на однаковий тепловідвод від частинок для всіх стадій, залежність між швидкістю охолодження та діаметром частинок  $CR \times d^2 = \text{const}$  справедлива для всіх стадій охолодження, однак з різними константами. Для оцінки швидкості охолодження в кашеподібному стані зазначимо, що кінцева концентрація нітрогену в частинках — це сума внесків, отриманих під час кожного етапу охолодження:

$$x_N = \Delta x_{N,LS}(CR_{LS}, T_{\max}) + \Delta x_{N,MS}(CR_{MS}, x_{N,MS}) + \Delta x_{N,SS}, \quad (5.21)$$

де  $\Delta x_{N,SS} = 5.2 \text{ ат. \%}$  (2.6 ваг.%) — внесок твердотільної стадії охолодження. Внесок стадії охолодження в кашеподібному стані  $\Delta x_{N,MS}(CR_{MS}, x_{N,MS})$  може бути встановлено, якщо відомі швидкість охолодження в кашеподібному стані  $CR_{MS}$  та кінцева концентрація нітрогену наприкінці цієї стадії  $x_{N,MS} \sim 27.5 \text{ ат. \%}$  (Додаток 30). Внесок стадії охолодження в рідкому стані знаходиться, якщо відома швидкість охолодження в рідкому стані  $CR_{LS}$  та початкова температура  $T_{\max}$ . Серед трьох



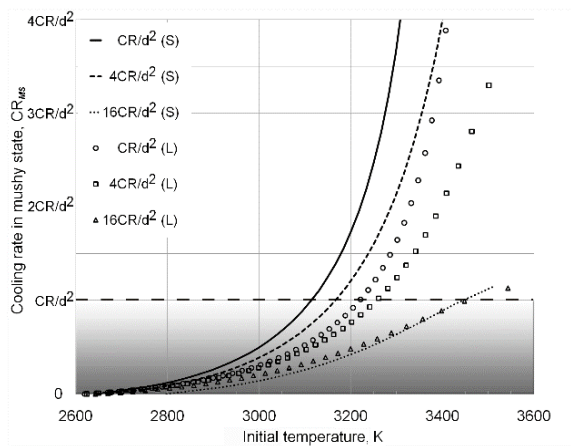


Рис. 5.34 Залежність швидкості охолодження  $CR_{MS}$  в кашеподібному стані від початкової температури для різних швидкостей охолодження в рідкому стані. Градієнтне забарвлення ілюструє, що реалізація  $CR_{MS}$  тим менш імовірна, чим ближче її значення до максимально можливого значення  $CR/d^2$  (пунктир).

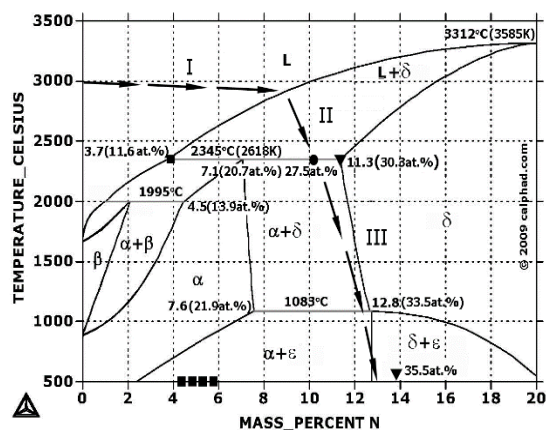


Рис. 5.35 Фазова діаграма Ti-N, обчислена в [822]. Точки, важливі для оцінок, наведені в ат% та градусах К. Кола – концентрація N в мікронних частинках, трикутники – в  $\delta$ -TiNx, квадрати – в розчині нітрогену в  $\alpha$ -Ti.

значень  $CR_{LS}$ ,  $T_{max}$  та  $CR_{MS}$  два з них незалежні, оскільки кінцева середня концентрація нітрогену після першої стадії охолодження є початковою концентрацією для другої. В [371] детально обговорюється невизначеність, що цим зумовлена, і яка ілюструється залежністю швидкості охолодження  $CR_{MS}$  від початкової температури для різних швидкостей охолодження в рідкому стані (Рис. 5.34).

Оцінка швидкостей охолодження в рідкому стану із розподілу нітрогену всередині частинки за формулою (19) дає нижню границю швидкості охолодження, а саме  $CR_{LS} \approx (1 \div 10) CR_{SS}$ , яка залежить від початкової та кінцевої температури. Втрати енергії за рахунок випромінювання, внутрішня конвекція, що сприяє вирівнюванню концентрації нітрогену всередині частинки, і зовнішня примусова конвекція, зумовлена кінцевою швидкістю частинки, спричиняють збільшення швидкості охолодження в рідкому стані. Можливий інтервал швидкості охолодження в кашеподібному стані задовольняє вимозі  $CR_{MS} < CR_{SS}$ , оскільки швидкість охолодження в кашеподібному стані контролюється як передачею тепла від частинки у навколишнє середовище, так і вивільненням прихованої теплоти кристалізації та/або теплою реакції утворення  $\delta$ -TiNx.

### 5.2.3 Оцінка швидкості твердіння за характерними розмірами субструктури частинок порошку

Для сплавів, отриманих методами лиття у виливницю [433], направленої кристалізації [434, 435], лазерного напилення [436, 437], атомізацією [409, 419, 400-404, 438-442] встановлено, що

мікроструктура сплавів залежить від швидкості охолодження. За дуже великих швидкостей охолодження кристалічна структура деяких сплавів може змінюватись на аморфну [178, 443, 444].

Параметрами, які контролюють мікроструктуру, є градієнт температур  $G[K/m]$ , швидкість охолодження  $\dot{T}[K/s]$ , швидкість фронту кристалізації  $R[m/s]$  та переохолодження  $\Delta T[K]$  [442, 433, 445, 416]. Швидкість росту дендритів  $R$  тим більше, чим більше переохолодження  $\Delta T$  [419, 418]. Ці фактори залежать від розмірів частинок та середовища їх отримання [443, 442]. Вплив середовища на розмір мікроструктурних неоднорідностей ЕІ частинок сплаву Rene 95 підтверджено в роботах [336, 446].

В роботах [437, 433, 445, 435, 434] показано, що розміри характерних неоднорідностей субструктури пов'язані зі швидкістю фронту кристалізації та градієнтом температури як:

$$\lambda_i = K G^l R^p, \quad (5.22)$$

де  $l$  та  $p$  – показники, що залежать від типу мікроструктури, а константа  $K$  залежить від хімічного складу сплаву, коефіцієнту дифузії і нахилу кривої ліквідусу тощо. Тут  $\lambda_i$  – це характерні розміри ламелей евтектики, первинних  $\lambda_1$  або вторинних дендритів  $\lambda_2$ , комірок. В більшості випадків дендритного росту кристалів зручно і акуратно вимірюється величина  $\lambda_2$  і саме для неї отримано більшість залежностей.

За великих швидкостей охолодження градієнт температур  $G$  та швидкість фронту кристалізації  $R$  важко контролювати порізно [433, 445]. Швидкість фронту кристалізації, градієнт температури і локальна швидкість охолодження пов'язані співвідношенням  $\dot{T} = RG$ . Тому зручно аналізувати співвідношення, що пов'язує розміри мікроструктурних неоднорідностей і швидкість охолодження [447, 440, 439, 434, 441]:

$$\lambda_i = c \dot{T}^m, \quad (5.23)$$

де коефіцієнт  $c$  залежить від нахилу кривої ліквідусу, коефіцієнту дифузії і хімічного складу сплаву. Показник  $m$  залежить від типу мікроструктури.

Швидкість охолодження ЕІ частинок є функцією розмірів частинок (див., наприклад, (5.20), Таблиця 5.1, (4.22)). В цьому випадку формула (5.23) набуває вигляду [438, 433, 445, 440, 439]:

$$\lambda_i = a d^n, \quad (5.24)$$

На Рис. 5.36*a,c,d,e,f* наведені такі залежності для частинок ЕІ порошків сплавів на основі Ti-Ni, Ni-Al, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga. Для сплавів Ni-Al і для деяких частинок Ni-Mn-Ga за характерний параметр мікроструктури бралися розміри комірок або комірко-подібних недорозвинутих дендритних гілок, як у випадку із Ti-Ni-Zr та Ti-Ni-Hf (Рис. 5.20, 5.22). Для більшості ж частинок Ni-Mn-Ga, окремих



частинок Ni-Al та всіх частинок Cu-Al-Ni таким параметром вважався розмір характерних пухирців на поверхні типу «апельсинової шкірки» (Рис. 5.8÷5.11) або розмір окремих зерен (Рис. 5.15) в зіркоподібних дендритах на поверхні порожнистих частинок Ni-Mn-Ga та Ni-Al.

Із залежностей на Рис. 5.36 визначено показник степені  $n$  в рівнянні (24):  $\approx 0.55$  для сплаву з вираженою комірчастою мікроструктурою (Ni-Al), дещо більше  $n \approx 0.65$  – для менш вираженої або практично невираженої (Ni-Mn-Ga, Cu-Al-Ni), та порядку 1 – для сплавів з нерозвинутою дендритною або проміжною структурою (Ti-Ni-Zr, Ti-Ni-Hf). Із порівняння залежностей для суцільних частинок Ni-Mn-Ga, отриманих в рідкому Ar та нітрогені, бачимо, що останні мають менші розміри мікроструктурних неоднорідностей (Рис. 5.36e). Порожністі частинки Ni-Al та Ni-Mn-Ga демонстрували і суттєво іншу залежність (Рис. 5.36d,e), що свідчить про інші механізми кристалізації таких частинок, відмінні від суцільних. Показники, отримані для ЕІ частинок, лежать в межах, притаманних частинкам, отриманим іншими методами швидкого твердіння [441], [448], [440].

При температурах твердіння, коли формується мікроструктура, впливом теплового випромінювання та випаровування можна знехтувати. Тоді, виходячи із (5.12), можемо подати швидкості охолодження частинки у вигляді:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{6\lambda_g Nu \cdot (T_{md} - T_l)}{C_{md}\rho_{md}d_{md}^2} = -\frac{\alpha Nu}{d_{md}^2} = -\alpha\beta d_{md}^{\gamma-2} \quad (5.25)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт пропорційності, а  $\gamma$  – показник в залежності числа Нуссельта від діаметру розплавленої частинки (Таблиця 5.1),  $\alpha$  – коефіцієнт, що залежить від теплофізичних властивостей середовища і розплавленої частинки та її температури. Із (5.25) можна виразити показники  $c$  та  $m$  в (5.23) через  $a$  та  $n$  в (5.24) за формулами:

$$m = \frac{n}{\gamma - 2} \quad c = \frac{a}{(\alpha\beta)^m} = \frac{ad_{20}^n}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{20}^m} \quad (5.26)$$

де  $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{20}$  – швидкість охолодження частинки певного діаметру  $d_{20}$  (20 мкм). Ця швидкість була обрахована для різних різних чисел Нуссельта для частинки, що рухається із стаціонарною швидкістю  $u_\infty$  після гальмування в рідині (Додаток 26), і температури частинки, рівній температурі плавлення відповідного сплаву (Таблиця 5.2). Там же наведені значення коефіцієнтів  $c$  та  $m$ .

Із Таблиця 5.2 слідує, що швидкість охолодження та коефіцієнт теплопередачі практично не залежать від складу сплаву і дещо залежать від типу криогенної рідини. Ці величини більше в нітрогені.

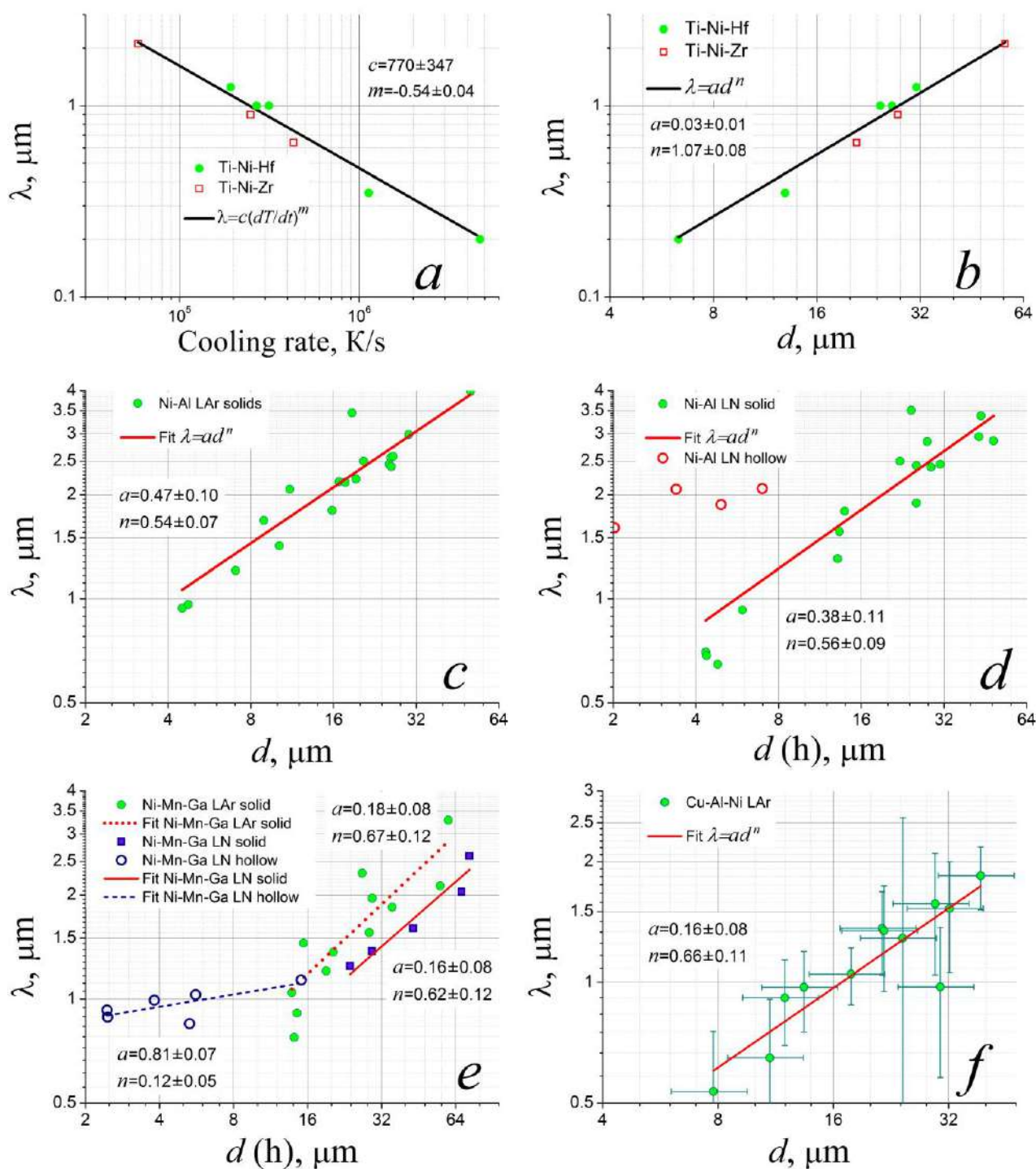


Рис. 5.36 Залежність розміру  $\lambda$  СН від швидкості охолодження  $dT/dt$  (a) та характерних розмірів частинок порошків (b÷f). На a) та b) СН  $\lambda$  – це відстань між вторинними дендритами, c) та f) – характерні розміри комірок, e) та f) – розміри ліквацій або кулястих утворень на поверхні частинок. Назву сплаву вказано в легенді на рисунку. LAr та LN – порошок отримувався в рідкому аргоні або нітрогені, відповідно; solid та hollow відносяться до суцільних та порожнистих частинок. Для суцільних частинок залежності показано від діаметру частинок  $d$ , а для порожнистих – від товщини стінок  $h$ . В усіх випадках залежності апроксимувалися степеневою залежністю  $\lambda = a \cdot d^n$ . Характерні (типові для всіх порошків) похибки вимірювань проілюстровано на прикладі сплаву Cu-Al-Ni (f).

Таблиця 5.2 Значення коефіцієнтів  $a$  та  $n$  в рівнянні (23), знайдені в результаті екстраполяції залежності  $\lambda$  vs  $d$  на Рис. 5.36 та обраховані із них коефіцієнти  $m$  та  $c$  рівняння (24) залежності  $\lambda$  vs  $\dot{T}$  для частинок сплавів, отриманих в середовищі рідкого аргону (LAr) та рідкого нітрогену (LN). Наведено також температуру плавлення  $T_m$ , швидкість охолодження  $dT/dt$  та коефіцієнт теплопередачі  $h$  частинки діаметром 20 мкм для різних кореляцій для числа Нусельта  $Nu$  (11)

	Ti-Ni-(Zr,Hf)	Cu-Al-Ni	NiAl		Ni-Mn-Ga	
	LAr	LAr	LAr	LN	LAr	LN
$T_m, ^\circ\text{C}$	1280	1040	1450	1450	1150	1150
$n (\lambda \text{ vs } d)$	1.07	0.66	0.54	0.56	0.67	0.62
$a (\lambda \text{ vs } d)$	0.03	0.16	0.47	0.38	0.18	0.16
Ranz-Marshall correlation ( $\gamma \approx 0$ )						
$m (\lambda \text{ vs } \dot{T})$	-0.54	-0.33	-0.27	-0.28	-0.34	-0.31
$c (\lambda \text{ vs } \dot{T})$	346	45	51	48	59	31
$dT/dt, [\text{K/s}]$	9.8E+04	7.1E+04	8.3E+04	7.8E+04	8.1E+04	5.9E+04
$h, [\text{W/m}^2/\text{K}]$	618	615	609	859	622	880
Dhir correlation ( $\gamma = 3/4$ )						
$m (\lambda \text{ vs } \dot{T})$	-0.86	-0.53	-0.43	-0.45	-0.54	-0.50
$c (\lambda \text{ vs } \dot{T})$	1721	112	108	116	157	83
$dT/dt, [\text{K/s}]$	8.6E+03	6.1E+03	6.9E+03	8.4E+03	7.3E+03	7.1E+03
$h, [\text{W/m}^2/\text{K}]$	54	53	50	77	56	84
Epstein-Hauser correlation ( $\gamma = 1/2$ )						
$m (\lambda \text{ vs } \dot{T})$	-0.71	-0.44	-0.36	-0.37	-0.45	-0.41
$c (\lambda \text{ vs } \dot{T})$	332	38	48	56	55	39
$dT/dt, [\text{K/s}]$	5.2E+03	3.1E+03	4.4E+03	7.3E+03	4.2E+03	6.8E+03
$h, [\text{W/m}^2/\text{K}]$	46	45	40	67	49	80

Кореляції, що враховують плівкове кипіння, дають близькі значення  $dT/dt$  та  $h$ , які є приблизно в 20 разів менше, ніж для кореляції Ранза-Маршалла. Для цієї кореляції швидкість охолодження по порядку величини збігається із отриманою оцінкою за нітридизацією Ti.

За [409], швидкість охолодження сплаву  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , що мали дендритну структуру із мартенситною структурою в міждендритній фазі,  $2 \cdot 10^4$  К/сек була у частинок розмірами 150 мкм, і значення SDAS становило 3.25 мкм. За формулою (5.24) таке ж значення розміру комірок мають EI частинки Ni-Al розмірами 46 мкм, а відповідна швидкість, визначена в кореляції Ранза-Маршалла, становить  $1.5 \cdot 10^4$ , Діра –  $2.9 \cdot 10^3$  Епштейна-Хаусера –  $2.1 \cdot 10^3$  К/сек. Отже, певний збіг між швидкістю охолодження та розмірами неоднорідностей мікроструктури дає кореляція Ранза-Маршалла. Натомість обидві кореляції, що враховують плівкове кипіння, дають значні розбіжності. Водночас, обрахунок показує, що врахування примусової конвекції із використанням кореляції Епштейна-Хаусера також дає

швидкість охолодження  $1.5 \cdot 10^4 \text{ K/сек}$  для частинки Ni-Al швидкістю  $17 \text{ см/сек}$  і розміром  $46 \text{ мкм}$ .

Корисно порівняти значення показника  $m$  в рівнянні (5.23) із такими для атомізованих частинок. В роботі [439] для атомізованого сплаву Al-5Ni з комірковою мікроструктурою показник становив  $-0.5$ , а для Al-Fe з тією ж структурою  $-0.25$  [440]. Перше значення ближче до визначеного в наближенні кореляції Діра, друге – Ранза-Маршала (Таблиця 5.2). В жароміцному сплаві FGH96 розмір виділень  $\gamma'$  фази залежить від швидкості охолодження степеневі з показником  $-0.43$  [184]. Таким чином, показник степеню  $m$  в рівнянні (5.23) для ЕІ частинок сплавів знаходиться в межах значень, отриманих для атомізованих частинок різних сплавів як з дендритною, так і комірковою мікроструктурами.

### 5.3 Механізми формування частинок електроерозійних порошків в процесі загартування *in situ* в діелектричну рідину

#### 5.3.1 Механізми формування порожнистих частинок

Порожні частинки є типовою морфологією ЕІ порошків, отриманих у рідкому нітрогені, хоча такі особливості спостерігалися і для порошків, отриманих в Ar та етанолі [139, 387, 147]. Кількість таких частинок в сплавах на основі Zr та Ti-Ni була оцінена в межах від 2 до 10%, а в отриманих в рідкому нітрогені Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga, Ti їх кількість становила  $20 \div 40\%$ . Основна доля порожнистих частинок має розміри порядку  $10 \div 100 \text{ мкм}$ , хоча трапляються субмікронні (Рис. 5.38) [147]. Порожні частинки були знайдені в сплавах Ni-Mn-Ga [333, 349], отриманих методом ЕІ ерозії, та сталях, отриманих методом атомізації [449], де утворення порожнистих часток пояснюється захопленням кріогенної рідини рідкими листами або пакетами сплаву. Ні листів, ні пакетів в методі ЕІ ерозії не утворюється. Натомість було знайдено багато доказів утворення джетів (струменів) розплавлених сплавів (Рис. 5.30e,f,g), піноподібних областей довкола периметру кратеру (Рис. 5.30j,i), фрагментів застиглих джетів із множинними сферичними порами всередині (Рис. 5.39k,l).

За [333] в методі ЕІ ерозії механізм утворення порожнистих частинок може бути обумовлений: 1) – конденсацією матеріалу на стінках бульбашок газу; 2) – об'ємним стисненням при твердінні розплавлених крапельок матеріалу; 3) – можливою залежністю розчинності газу в матеріалі частинки від температури. Внутрішня та зовнішня поверхні порожнистих частинок відповідають структурі застверділої із декількох центрів рідини, а не конденсованих крапель (Рис. 5.15c,d, 5.37c). Утворення пор за рахунок об'ємного стиснення при твердінні з поверхні [369] пояснює наявність частинок із

радіусом пори в межах  $27 \div 39\%$  від радіуса частинки. Частинки із таким співвідношенням спостерігалися в порошках сплавів на основі Zr (Рис. 5.19), Ti-Ni (Рис. 5.20, 5.22, 5.37f) та Ni-Mn-Ga (Рис. 5.37d), отриманих в середовищі рідкого Ar, і в частинках Ni, отриманих в середовищі рідкого нітрогену (Рис. 5.37e). Проте об'ємним ефектом неможливо пояснити наявність тонкостінних частинок. Важливим чинником стає розчинність газів в рідких розплавах. Розчинність Ar в рідких металах і сплавах [450, 451], [452] нехтовно мала у порівнянні із розчинністю азоту [453]. Для заліза та сталі при тиску в 1 атмосферу і температурах, близьких до температур плавлення, розчинність Ar складає від  $10^{-8}$  до  $5 \cdot 10^{-7}$  ат. % [451], натомість розчинність нітрогену становить 0.05-0.5 ат. % [453]. Розчинність нітрогену в Ni при атмосферному тиску лежить в межах від 0.001 до 0.0016 ваг. % і зростає при легуванні перехідними елементами [454], зокрема і Mn [455]. На порядок меншою, ніж у Ni, є розчинність нітрогену в Cu [456].

За даними ВТ ДСК аналізу диспергованих сплавів Ni-Mn-Ga встановлено, що температура солідусу сплаву Ni-Mn-Ga, диспергованого в рідкому нітрогені, на  $\sim 20$  К нижча за температуру солідусу сплаву, диспергованого в рідкому Ar, що неможливо пояснити за рахунок різного складу сплавів [457, 26]. Якщо Ar практично не розчинний в Ni-Mn-Ga, то різниця може бути зумовлена кількістю розчиненого нітрогену. За другим законом Рауля, зниження температури плавлення пропорційно концентрації розчиненого компоненту:

$$\Delta T_f = K C_N \quad , \quad (5.27)$$

де  $\Delta T_f$  – різниця між температурами кристалізації розчину нітрогену у Ni-Mn-Ga і вільного від нітрогену Ni-Mn-Ga,  $C_N$  – молярна концентрація нітрогену в Ni-Mn-Ga,  $K$  – криоскопічна константа:

$$K = \frac{RT_f^2}{1000\Delta H_f} \mu \quad (5.28)$$

де  $R$  – універсальна газова стала,  $T_f$  – температура твердіння,  $\mu$  – молярна маса Ni-Mn-Ga,  $\Delta H_m$  – молярна ентальпія плавлення. За (5.28) криоскопічна константа для Ni-Mn-Ga – 98.26 К кг/моль. Взявши різницю температур солідусу у  $18^\circ\text{C}$ , отримаємо концентрацію розчиненого нітрогену – 0.26 ваг. %. (0.62 ат. %). Ця величина на порядок більша, ніж розчинність нітрогену в розплаві Ni<sub>40</sub>Mn при атмосферному тиску та температурі  $1550^\circ\text{C}$  – 0.0177 ваг. %.

Така різниця зумовлена наступним. Якщо б в процесі ЕІ диспергування вся енергія розрядного імпульсу йшла на розігрів речовини, то її температура була б  $\approx 3.4 \cdot 10^4$  К. Ця величина є оцінкою зверху і майже на порядок більше оцінених температур анодної  $3 \cdot 10^3$  [327] та катодної  $4 \div 5 \cdot 10^3$  [328]

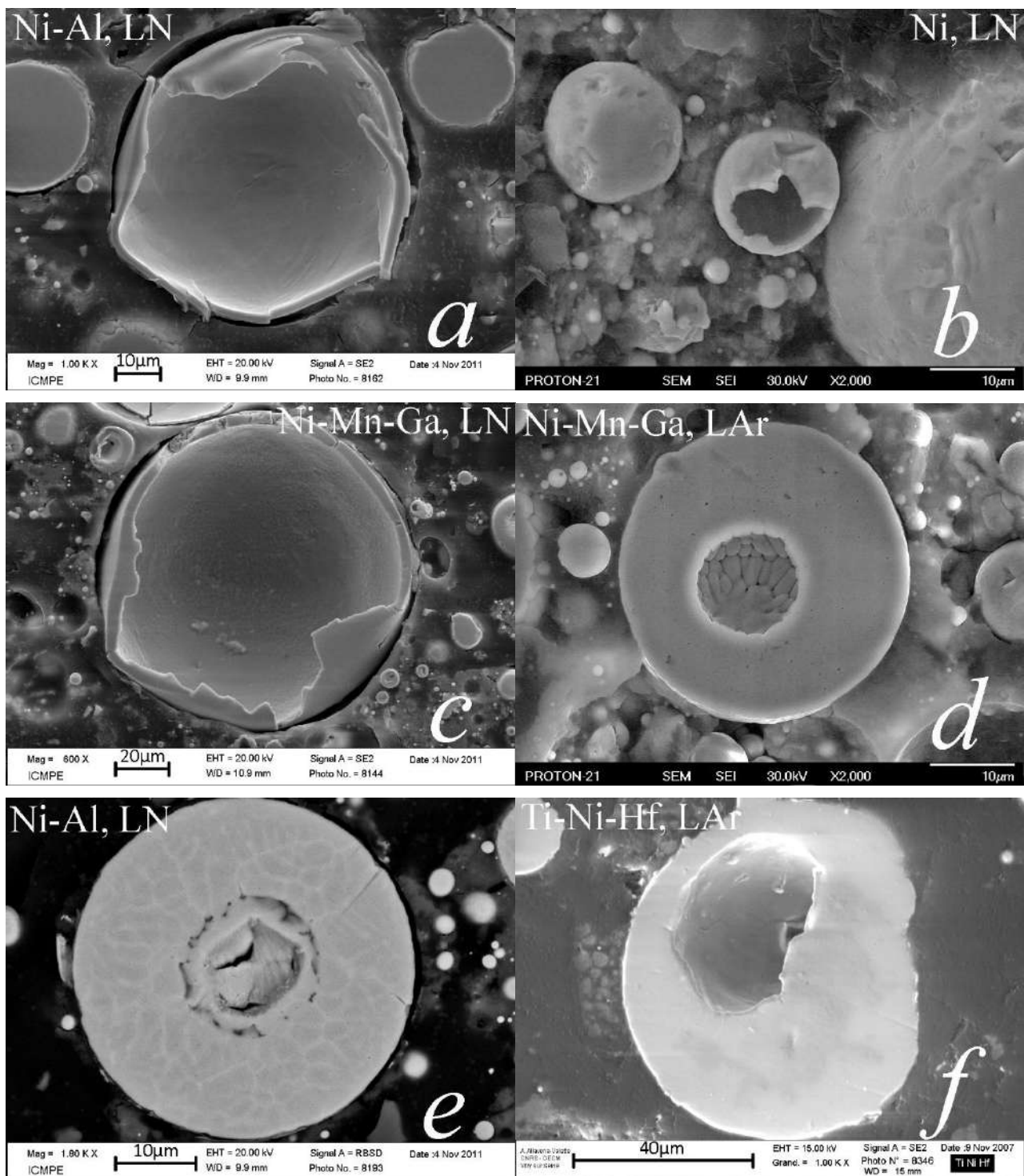


Рис. 5.37 Порожністі частинки, отримані методом електроіскрової ерозії. Перерізи тонкостінних частинкок, отриманих в середовищі рідкого нітрогену (*a, b, c*). Перерізи частинок із однією порою всередині (*d, e, f*) за формою, близькою до сферичної, із діаметром від  $\frac{1}{4}$  до  $\frac{1}{2}$  діаметру частинки. В верхньому куті кожного фото вказано матеріал та середовище, в якому відбувалася електроіскрова обробка.

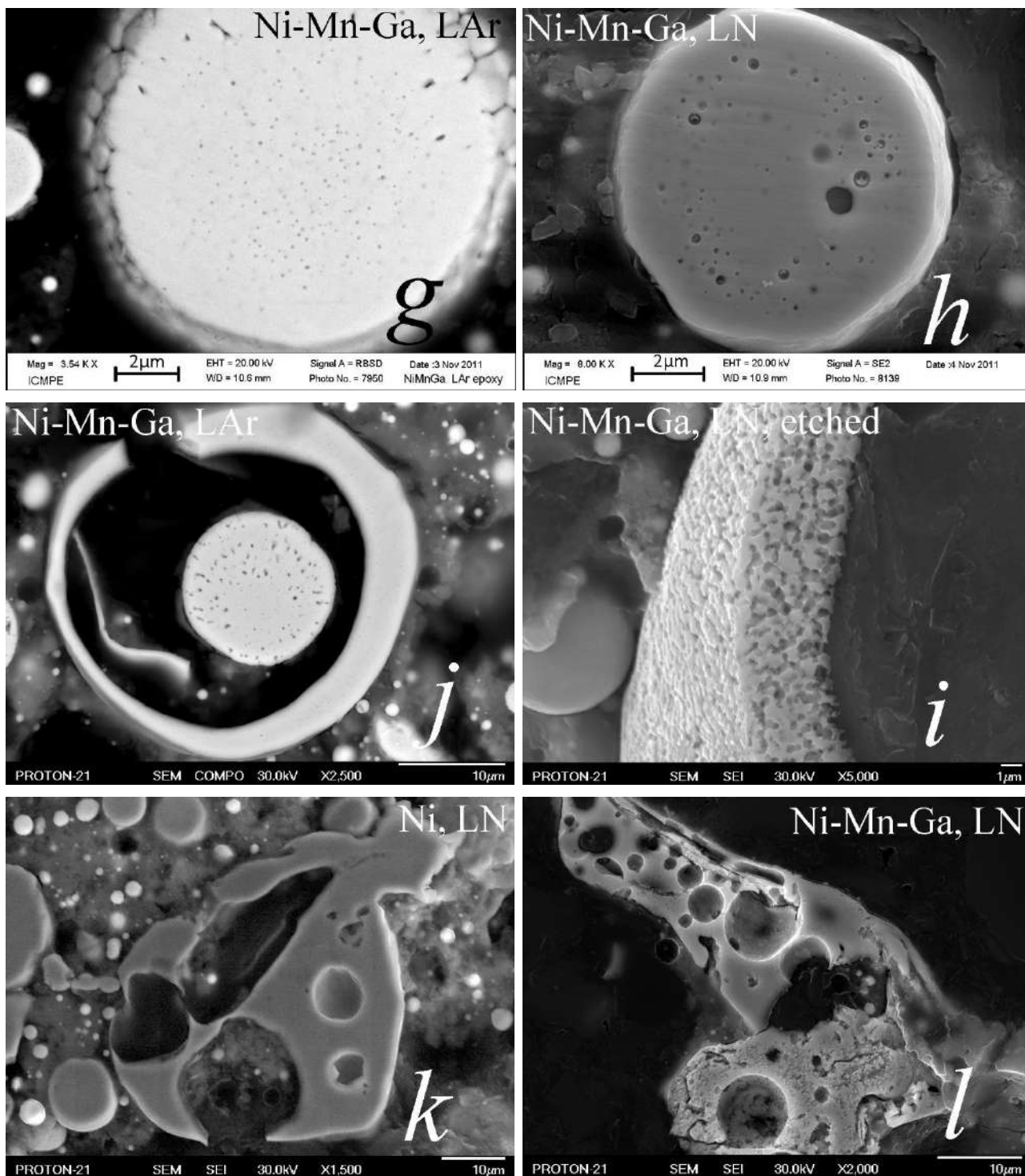


Рис. 5.37 (продовження) Порожнисті частинки, отримані методом електроіскрової ерозії. Перерізи частинок із субмікронними порами із сферично симетричним розташуванням (*g,h*). На *j* – переріз тонкостінної порожнистої частинки із суцільною частинкою всередині. Всередині останньої субмікронні пори витягнуті в радіальному напрямку. На *i* – субмікронні пори в стінці порожнистої частинки. Перерізи фрагментів застиглих джетів із множинними сферичними порами всередині (*k,l*).



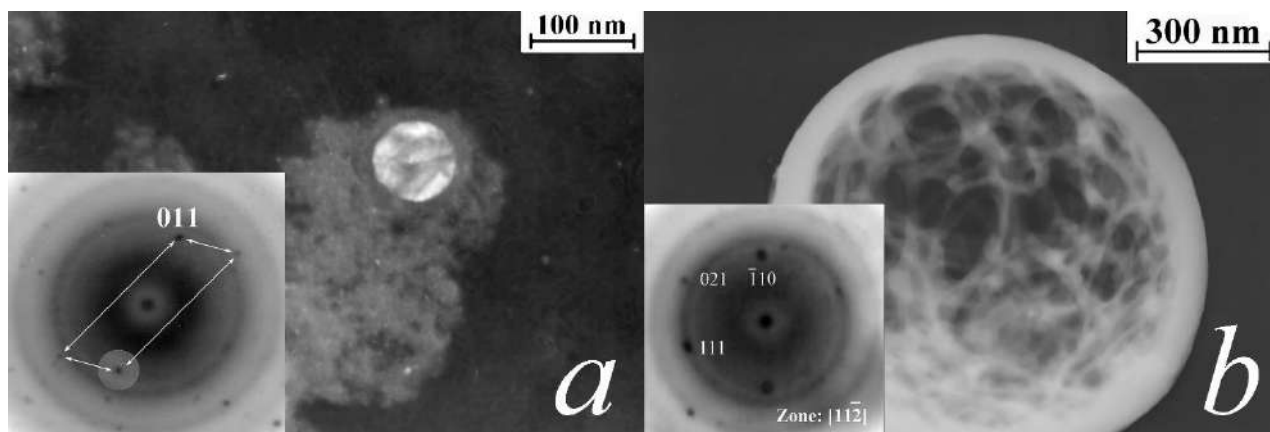
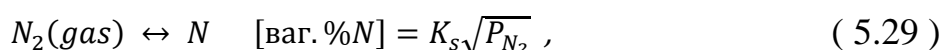


Рис. 5.38 Частинки порошку  $\text{Ni}_{46.7}\text{Ti}_{49.2}\text{Zr}_{3.41}\text{Cu}_{0.8}$  в мартенситному стані (структура B19'): *a*) – ТП зображення (від (011) рефлексу) вбудованої в агломерати оксидів Ні та Ті частинки, що має внутрішню структуру; *b*) – СП зображення порожнистої частинки діаметром 1 мкм.

плям. Частина енергії іде на випаровування, іонізацію, розбризкування матеріалу [458] і утворення ударних хвиль [459], що виникають в результаті швидкого розширення паро-плазмовий міхура. Температура плазмового шнура всередині міхура лежить в межах від  $6 \cdot 10^3$  до  $6 \cdot 10^4$  К [329], [316-318], [325], а тиск спочатку зростає до пікових значень у  $10^6 \div 10^{10}$  Па [319, 325, 15, 331], а потім спадає в міру збільшення його в об'ємі [316, 318]. Такі тиски спричиняють збільшення температури кипіння. За формулою Клайперона-Клаузіуса для Ні під тиском у 100 атм. температура кипіння зростає з 2732 до 4045°C. По-друге, розчинність нітрогену також зростає, оскільки розчинність  $\text{N}_2$  в Ні та його сплавах задовольняє закону Зіверта [454, 455]. Реакцію розчинення нітрогену у розплавленому металі можна виразити так:



де реакція поглинання нітрогену іде через реакцію дисоціації,  $P_{\text{N}_2}$  – тиск нітрогену в атмосферах,  $K_s$  – стала Зіверта, що для сплаву Ni40Mn становить 0.0177. Таким чином, для тиску в 100 атм. розчинність нітрогену в цьому сплаві зростає до 0.177 ваг.%, що є близьким до оціненого значення для сплаву Ni-Mn-Ga, диспергованому в рідкому нітрогені.

Після руйнування паро-газового пухиря тиск над поверхнями анодної і катодної плям стрімко падає. Це спричиняє вибухове кипіння розплаву, взаємодію із струменями діелектричної рідини і викидання розплавленого матеріалу [323], [319] (Рис. 4.8, 5.39b,c). На поверхні лишаються кратери-лунки (Рис. 5.30k,l). Якщо розчинність газу в розплаві висока (як нітрогену), вибухове кипіння посилюється бульбашкоутворенням всередині розплаву за рахунок зменшення розчинності газу при падінні тиску. Падіння температури впливає на зменшення розчинності суттєво менше [453, 456]. В

сплавах на основі Ni експериментально фіксувалось навіть незначне збільшення розчинності при зменшенні температури від 1600 до 1500°C [455].

При значних швидкостях охолодження та відносно великих розмірах частинки розчинений нітроген не встигає вийти із розплавленої частинки і лишає по собі велику кількість субмікронних пор в момент кристалізації (Рис. 5.39g). При менших – частина бульбашок в розплаві встигне вирости або зазнати коалесценції, а частина, що ближче до периферії, взагалі полишить розплавлену краплю (Рис. 5.39h). Якщо часу для виходу нітрогену із розплав достатньо, щоб зібратися цим порам в одну, то утвориться тонкостінна порожниста частинка. В окремих випадках сферично-симетрично розташовані бульбашки можуть відокремити периферійну частину краплі від ядра, створивши унікальну конструкцію із маленької частинки, «захопленої» тонкостінною порожнистою частинкою (Рис. 5.39j). Витягнуті в радіальному напрямку пори всередині такої частинки показують напрямок руху бульбашок від центру до периферії (Рис. 5.39j).

### 5.3.2 Сценарії порошкоутворення та зв'язок субструктури частинок порошку із механізмами порошкоутворення та твердіння

#### 5.3.2.1 Формування наночастинок

Найдрібніші нанорозмірні частинки (менше  $\sim 10$  нм) з'являються в результаті конденсації випарених елементів сплавів. Склад агломератів нанофракції залежить від тиску насиченої пари їх складових, режимів обробки та забруднень в охолоджувальній рідині (Таблиця 4.3, 4.4, 4.5, 4.6). Через забруднення теплоносія киснем і подальшої пасивації порошку ці частинки є оксидами компонентів сплавів, що зібрані в агломерати, а не власне металевими частинками (Рис. 4.12, 4.19, 4.25, 4.26, 4.27).

Окремі частинки або вбудовані в агломерати частинки помірного розміру (Рис. 4.12b,f, 4.19d, 4.26, 4.27f,g) утворюються досить довго – різні складові конденсуються в одній частинці або зазнають коалесценції (Рис. 4.12f). Склади таких частинок визначаються концентраціями елементів у випарах. Лише у випадку із Ni-Al тиск насичених парів Ni та Al забезпечує склад нанорозмірних частинок, близький до майстер-сплаву. У розплавах Ti-Ni має місце значне негативне відхилення від регулярного розчину, що досягає максимуму для еквіатомного складу – активність Ti та Ni на порядок менше, ніж для ідеального розчину [460, 394]. Відхилення складу в бік компонентах пришвидшує його випаровування. Оскільки тиск насиченої пари Ni при будь-якій температурі на порядки більше, ніж тиск насиченої пари Ti, Hf та Zr, концентрація Ni в агломератах перевищує їх концентрацію.

Інтенсивне випаровування елементів в процесі ЕІ ерозії відбувається, по-перше, із розплавленого басейну в кратері на поверхні шматочків матеріалу з подальшою конденсацією пари на стінках міхура навколо плазмового стовпа (Рис. 5.39a) і, по-друге, під час охолодження розплавлених крапель мікронного розміру, що рухаються через теплоносій (Рис. 4.4b). Перший процес триває близько 10–100 мкс, поки не припиниться розряд. Тривалість випаровування з поверхні розплавленої краплі становить  $1\div 10$  мс і складається із періоду гальмування частинки в рідині (Додаток 26) та її охолодження із швидкістю  $\sim 10^4$  К/сек і більше (Додатку 27). Конденсація йде на стінках дрібних бульбашок, які постійно відриваються від рухомих розплавлених крапель (Рис. 4.7b, 2Г Додатку 27) і потім руйнуються, формуючи агрегати наночастинок. Як було зазначено в [461], в сплавах на основі Ti-Ni сильна спорідненість Ti до кисню забезпечує функціонування «кисневої помпи», яка витягує атоми кисню із внутрішніх областей таких агрегатів до поверхні, одночасно відновлюючи оксид NiO та утворюючи оксид TiO<sub>2</sub> (Рис. 4.26). В результаті, атоми Ni мають тенденцію до дифундування всередину, а атоми Ti – до поверхні частинок. Таким чином, відбувається збільшення таких частинок у розмірах і розшарування елементів (Рис. 4.26).

Вибух перегрітих струменів-джетів розплавів може сприяти утворенню субмікронних частинок. Через швидке падіння тиску і вибухове кипіння із розплавлених крапель, перенасичених газом теплоносія, «видуваються» порожнисті частинки. Одна із таких порожнистих частинок розміром порядку 1 мкм зображена на Рис. 5.38, але набагато більша їх кількість значно більше 1 мкм із товщиною стінок на порядок менше. Тому у випадку вибухового руйнування розплавленої порожнистої частинки розміри викинутих частинок будуть порівняні з товщиною стінки такої частинки, а саме порядку мікрону і декількох сот нм.

### 5.3.2.2 Формування мікронної фракції

Результати аналізу розподілів частинок ЕІ порошків за розмірами (див. розділ 4.2.5.2) наводять на думку, що механізмів формування частинок мікронних розмірів принаймні три. Це проявляється в наявності критичного розміру частинок  $D_{cr}$  порядку 20 мкм, залежно від складу сплаву, що відокремлює дві практично лінійні ділянки із різними нахилами на кривих кумулятивного розподілу (Рис. 4.15, 4.16, Таблиця 4.1). В частинках сплавів Ni-Mn-Ga та Ni-Al, отриманих в середовищі рідкого нітрогену, ця особливість доповнюється наявністю провалля на інтервалі від  $D_{cr}$  до  $D_h$ , рівному  $\sim 46$  мкм для Ni-Al та  $\sim 40$  мкм для Ni-Mn-Ga (Рис. 4.16f).

Перша особливість характерна для всіх матеріалів і пояснюється різними механізмами формування мікронних частинок. Як видно із Рис. 5.30e-j та симуляції на Рис. 4.5 [331], видалення матеріалу із розплавленого кратеру відбувається у два способи. Із колапсом паро-газового міхура (Рис.5.39b) тиск, що утримував басейн розплавленого матеріалу в лунках анодної та катодних плям (Рис. 5.39a), падає. При цьому викидуються фрагменти матеріалу (Рис. 5.39b,c), деякі з яких оптимізуються в сферичні (Рис. 4.5), а деякі за формою є джети-струмені (Рис. 5.30e-j) товщиною від декількох мікрон до декілька десятків мікрон. Це первинний механізм порошкоутворення. Для нього, як для вибухового механізму, характерний логнормальний розподіл за розмірами. Вторинний механізм обумовлений руйнуванням джетів за рахунок Релеєвської нестійкості і їх фрагментацією із утворенням частинок, менших за розміром від частинки лідера або діаметру джета (Рис. 5.39d). Наявність «осцилюючих» частинок вказує на дієвість цього механізму. Дія первинного та вторинного механізмів зумовлює бімодальний характер щільності розподілу (Рис. 4.14) та дві ділянки на кривих кумулятивного розподілу частинок порошків. За умов утворення порожнистих тонкостінних частинок за механізмом вибухового кипіння та виділення розчинених газів (Рис. 5.39e) деяка доля частинок

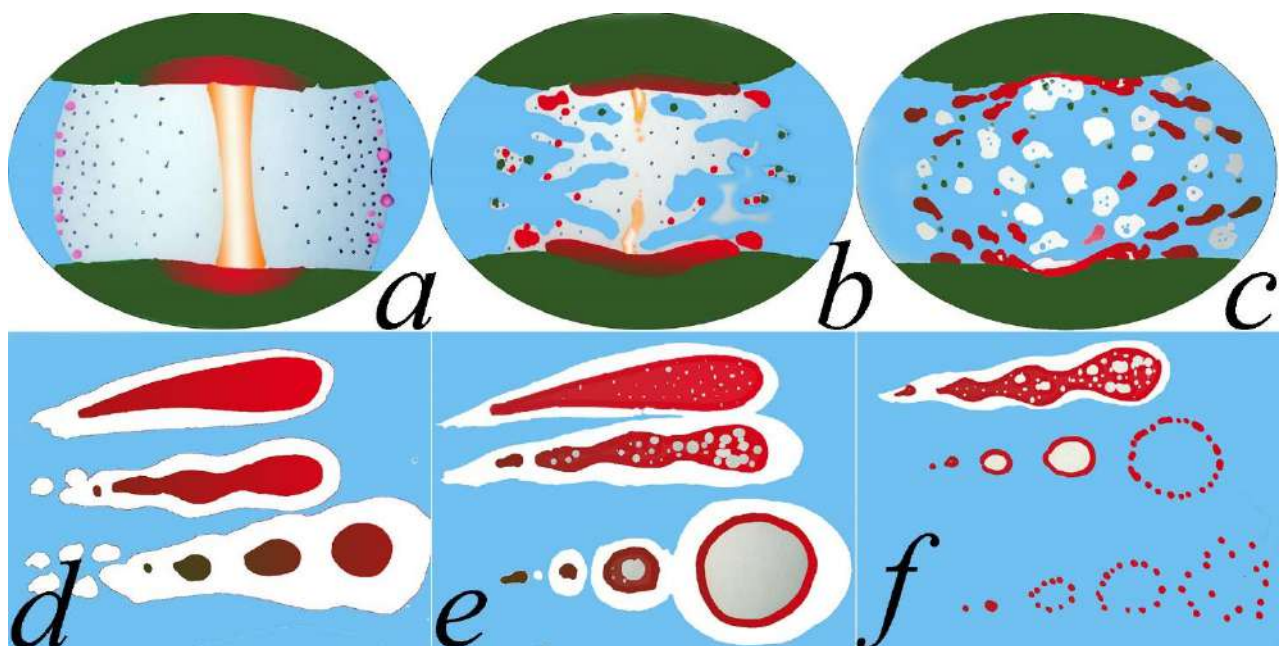


Рис. 5.39 Механізм порошкоутворення в процесі електроіскрової ерозії: *a)* – парогазовий міхур із частково конденсованими частинками навколо плазмового каналу між басейнами розплаву в катодній та анодній плямах; *b)* – руйнація міхура; *c)* – викид джетів розплаву; *d)* – фрагментація джетів за рахунок Релеєвської нестійкості; *e)* – утворення порожнистих частинок; *f)* – руйнування порожнистих частинок і утворення дрібнодисперсних.

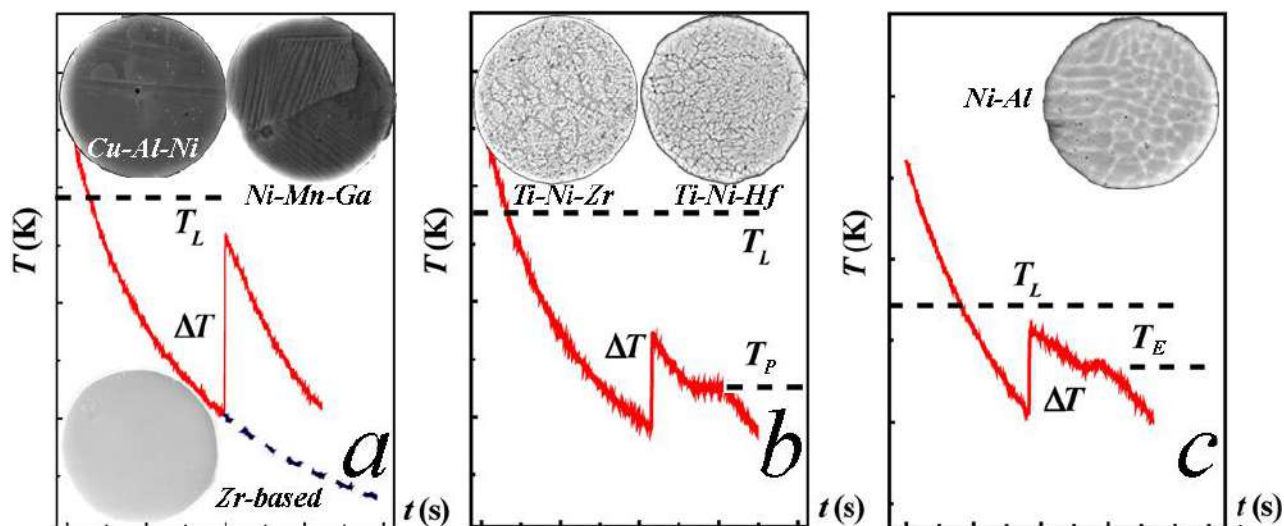


Рис. 5.40 Залежність температури частинок від часу і їх структура після консолідації, залежно від типу фазової діаграми.  $T_L$ ,  $T_P$ ,  $T_E$  – температури ліквідуса, перитектики, евтектики.

діаметром  $D$  «переміщується» в зону частинок із діаметром  $D + \Delta D$ , оскільки фізичний об'єм їх менше, ніж об'єм, який обраховується, виходячи із їх діаметру. Внаслідок вибуху таких порожнистих частинок (Рис. 5.39f), збільшується доля дрібнодисперсних частинок розмірами порядку мікрону і, навіть, менше.

Оцінки, зроблені в 5.1.1 та 5.1.4.3, показують, що для розглянутих сплавів швидкість охолодження та коефіцієнт теплопередачі практично не залежать від складу сплаву і дещо залежать від типу кріогенної рідини (Таблиця 5.1). Тому мікроструктура отриманих частинок, в першу чергу, визначається складом сплаву. Для об'ємноаморфізуючого сплаву на основі Zr швидкість охолодження достатньо висока, щоб частинки мікронного розміру не встигали кристалізуватися, аморфізуючись без видимих структурних неоднорідностей (Рис. 5.40a). Мікроструктура сплавів, що зазнавали кристалізації, визначається місцем сплаву на фазовій діаграмі, а відтак, характером кристалізації.

Схематично ці структури і їх зв'язок із режимом твердіння показано на Рис. 5.40. Так, склад сплавів Ni-Mn-Ga та Cu-Al-Ni (Додаток 2) «падає» приблизно в центр широкого куполу інтерметалічного з'єднання. Після досягнення певної ступені переохолодження  $\Delta T$  настає етап рекалісценції. Оскільки інтервал між температурами ліквідуса та солідуса нульовий або близький до цього, етап “mushy” зони відсутній, рушійна сила для розшарування за складом є мінімальною. Структура частинок однорідна із великими первинними зернами (Рис. 5.40a зверху).

Склад сплавів на основі Ti-Ni «падає» на граничну область існування B2 інтерметаліду, яка межує із глибокою перитектикою, при якій на рівноважній діаграмі розвивається реакція  $TiNi \leftrightarrow Ti_2Ni + L$  (Додаток 2). При великих швидкостях охолодження область формування метастабільної фази  $Ti_2Ni$  розширюється, практично перетинаючись із областю існування B2 фази на рівноважній діаграмі [406]. Різниця між температурою куполу та перитектикою становить  $\sim 300^\circ C$ . Легуючі компоненти Zr та Hf тільки збільшують стимул до розшарування за складом. Для сплавів Ti-Ni, близьких до еквіатомного складу, проте збагачених на Ti, характерні і великі степені переохолодження із подальшою рекалісценцією (до 377K за [388]). На залежності температури від часу спостерігається плато (Рис. 5.40b) при температурі перитектики  $T_P$ , протягом якого співіснують рідка та тверда фази (mushy zone). Відтак, в частинках чітко виражена дендритна та перехідна до комірчастої структура (Рис. 5.40b зверху).

Склад же Ni-Al практично рівновіддалений як від куполу інтерметаліду (точка дістектики), так і від евтектики, хоча і доволі близько до точки ліотектики (Додаток 2). Це обумовлює наявність плато (Рис. 5.40c) при температурі евтектики  $T_E$ . Різниця температур солідуса та ліквідуса для цього складу порядку  $70\div 80^\circ C$ , тож відносно великі швидкості охолодження загартування *in situ* обумовлюють тільки початкові стадії розшарування за складом у вигляді комірчастої структури (Рис. 5.40c зверху).

## Узагальнення та висновки до Розділу 5

В ОЕІД процесі сферичні частинки утворюються внаслідок Релєєвської нестійкості струменів розплаву, викинутих в процесі вибухового кипіння розплаву. Вихід розчинених газів із розплаву внаслідок стрімкого падіння тиску є причиною утворення порожнистих частинок-сфер і субмікронних частинок. Падіння температури за рахунок радіаційного теплообміну за час гальмування в рідині є більшим для більших крапель. Тому, для менших частинок мікронної фракції випаровування компонентів відбувається інтенсивніше. Конденсат випарів, їх коалесценція і окиснення в процесі зберігання формує структуру нанофракції. Мікроструктура сферичних частинок тим однорідніша, чим менше різниця між ліквідусом і солідусом сплаву, а її формування під час кристалізації відбувається в режимі природного конвективного теплообміну (плівкового кипіння), тим інтенсивнішого, чим менше частинка. Множинна кристалізація переважно починається на поверхні частинок в сплавах із хімічно реактивними компонентами; самі частинки знаходяться в полікристалічному стані. Зародження всередині частинок притаманно сплавам з менш активними елементами і відбувається переважно із

одного центру; а частинки знаходяться в монокристалічному стані. Зазначене ґрунтується на наступних висновках:

1. Молекулярний режим теплообміну розплавлених крапель триває до декількох мксек і помітне падіння температури в декілька сотень градусів очікується лише для субмікронних крапель в кріогенних рідинах. Перехід від режиму примусового до природного конвективного теплообміну відбувається до остаточного загальмовування частинки; зменшення температури за цей час за рахунок втрат на випаровування та випромінювання пропорційний діаметру частинки. Після зупинки природний конвективний теплообмін в режимі плівкового кипіння є домінуючим. Початкові розподіли частинок за розмірами, швидкостями та температурами передбачають різні сценарії охолодження та параметри мікроструктури частинок.
2. За аналізом осцилюючих згасаючих збурень на поверхні затверділих крапель розплаву верхнє значення швидкості охолодження –  $CR = (8 \pm 5) \cdot 10^8 \text{ K/сек}$ . Із моделі нітридизації частинок порошку Ті середні швидкості охолодження на стадії твердого  $CR_{SS}$ , рідкого  $CR_{LS}$ , кашеподібного  $CR_{MS}$  станів слідує, що швидкості гарту частинки діаметром  $d [\mu m]$  можуть бути подані в інваріантній формі (для твердого –  $CR_{SS} \cdot d^2 = 2 \cdot 10^7$ ). Для інших етапів швидкостей відносяться як:  $CR_{LS} \approx (1 \div 10) CR_{SS}$  та  $CR_{MS} < CR_{SS}$ .
3. Швидкість гарту частинок в кріогенних рідинах  $dT/dt$  та коефіцієнт теплопередачі  $h$  між частинкою і рідиною, оцінені за параметрами степеневих залежностей масштабів мікроструктури частинок від їх розмірів для різних моделей тепловідводу слабо залежать від складу сплаву і є дещо більші для частинок, отриманих в рідкому нітрогені, ніж в Ar. Моделі плівкового кипіння дають близькі значення  $dT/dt$  та  $h$ , приблизно в 20 разів менше, ніж для кореляції Ранза-Маршалла, для якої  $dT/dt$  по порядку збігається із оцінкою за нітридизацією Ті.
4. В частинках, утворених із рідкої фази, кристалізація може відбуватися на поверхні або із середини частинки. Перше притаманно сплавам, що містять хімічно активні елементи (Ti, Zr, Hf), які при взаємодії із робочою рідиною та домішками сприяють утворенню зародків кристалізації на поверхні. Друге притаманно сплавам із менш активними елементами. Кристалізація з поверхні частинок переважно носить множинний характер, а самі частинки знаходяться в полікристалічному стані; зародження всередині відбувається переважно із одного центру, а частинки знаходяться в монокристалічному стані.
5. Найменші частинки, отримані із рідкої фази, мають дрібнішу мікроструктуру, що свідчить про



їх більші швидкості гарту *in situ*. Показник степеневі залежності характерних масштабів мікроструктури частинок від діаметру становив  $n \approx 0.55$  для сплаву Ni-Al з комірчастою мікроструктурою, був порядку 1 для сплавів Ti-Ni-Zr, Ti-Ni-Hf з нерозвинутою дендритною або проміжною структурою та  $n \approx 0.65$  для невираженої мікроструктури Ni-Mn-Ga та Cu-Al-Ni. Степінь однорідності мікроструктури частинок сплавів Ni-Al, Ni-Mn-Ga та Cu-Al-Ni тим більше, чим ближче склад сплаву до вершини куполу відповідного інтерметалічного з'єднання (NiAl, Ni<sub>2</sub>MnGa, Cu<sub>3</sub>Al).

6. Утворення порожнистих частинок зумовлено об'ємним ефектом при кристалізації або виходом розчиненого газу при стрімкому падінні тиску після припинення електричного розряду. Перший механізм домінує при твердінні частинок з поверхні (Ti, Ti-Ni-Zr, Ti-Ni-Hf) або вітріфікації сплаву (Zr-Cu-Ni-Ti-Al). Другий спричиняє появу тонкостінних частинок-сфер переважно в сплавах на основі Ni, чому сприяє порівняно значна розчинність нітрогену в розплавах нікелевих сплавів і зівертовська залежність розчиненості нітрогену від тиску.

7. Порошки сплавів адсорбують під час отримання та зберігання до декількох вагових відсотків парів води та інших газів. Сублімація парів води можлива і при охолодженні порошків нижче 0°C. При нагріванні до ~450°C, гази виділяються із значним тепловиділенням, що є результатом процесів десорбції хімічно адсорбованих газів та реакцій окиснення та відновлення компонентів сплавів.

8. Первинний механізм порошкоутворення мікронних частинок обумовлений викидом джетів і крапель розплавленого матеріалу із кратерів-лунок на поверхні «частинок-електродів» після завершення електричного розряду. Вторинний механізм обумовлений руйнуванням джетів за рахунок Релєєвської нестійкості і їх фрагментацією із утворенням частинок, менших за діаметр джета.

9. Утворення найдрібніших частинок нанофракції завдячує конденсації парів елементів сплаву під час розряду на стінках газового пухиря та на стінках газової плівки, що огортає краплю розплаву під час її охолодження. Частинки субмікронних розмірів утворюються в результаті коалесценції та вибуху порожнистих частинок.

## РОЗДІЛ 6. ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ЧАСТИНКАХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ ШЛЯХОМ ГАРТУВАННЯ *IN SITU* В ПРОЦЕСІ ЕЛЕКТРОІСКРОВОЇ ЕРОЗІЇ

### 6.1 Структурні перетворення в ЕІ порошках

#### 6.1.1 Мартенситне перетворення та еволюція структури в частинках порошків на основі Ti-Ni, легованих Zr та Hf, під час термічних навантажень

##### 6.1.1.1 Калориметричні дослідження сплавів

За [373] ЕІ порошки Ti-Ni-Zr-Cu, отримані в рідкому Ar, зазнають МП (Рис. 5.19c). Виміряна питома ентальпія МП становила  $\sim 7-13$  Дж/г, залежно від термічної історії зразка, що передувала вимірам. Ця величина є в два-три рази менше, ніж питома ентальпія МП для гомогенізованих зразків сплавів [462]. Таким чином, кількість мартенситної фази можна оцінити приблизно у  $30 \div 50$  ваг.%. Це узгоджується із мікроструктурними дослідженнями, згідно яких дендритна та коміркова мікроструктура частинок містила фази, що не зазнають МП. Температури екзо- та ендо- піків МП відповідали температурам в бінарних сплавах Ti-Ni, оскільки незначна кількість Zr ( $\sim 3$  ваг.%) не впливає радикально на характеристичні температури [303, 462].

При нагріванні в калориметрі було зафіксовано потужний подвійний екзо- пік ( $\sim 170$  Дж/г), що значно більше за типові значення тепловиділення при структурних ФП (Рис. 6.3). В другому циклі нагрівання, а також після відпалу порошку при  $650^\circ\text{C}$  протягом 3 годин інтенсивність піків зменшувалась, а після загартування порошку в рідкий азот від  $950^\circ\text{C}$  піки зникали. Після витримки порошку у вакуумі при температурі  $80^\circ\text{C}$  протягом 18 годин (на Рис. 5.19d позначено Dgs) потужний екзо- пік не зникав.

Порошки Ti-Ni-Hf зазнають прямого МП при  $100^\circ\text{C}$  і зворотнього МП при  $170^\circ\text{C}$  (Рис. 5.19b), що практично збігалось із даними [463, 464] для масивного стану. Ентальпія МП в вихідному матеріалі, отриманому із прокатаних і гомогенізованих пластин, становила 23 Дж/г. Порівнявши її з [465] та виміряною ентальпією МП (6-10 Дж/г) в порошках, кількість мартенситної фази було оцінено у  $\sim 25 \div 45$  ваг.%. При нагріванні до високих температур спостерігається потужний подвійний екзо- пік інтенсивністю 516 Дж/г. При повторному нагріванні цей пік зникає (Рис. 5.19b). Не фіксується він і після витримки порошку в глибокому вакуумі при температурі  $750^\circ\text{C}$  протягом 5 годин із подальшим

охладженням разом із піччю (на Рис. 5.19b зразок позначено Pwd 750 5hCF HT).

#### 6.1.1.2 Структурні зміни при нагріванні порошків на основі Ti-Ni

Нанодисперсія порошків, отриманих в рідкому Ar, є сумішшю оксидів TiO та NiO (Рис. 6.3e), а отриманих в рідкому нітрогені – сумішшю оксидів TiO, NiO та нітриду  $\delta\text{-TiN}_x$  [371] (Рис. 6.1a,c). Після експозиції в колоні мікроскопу електронним променем порошків обох типів спостерігалось укрупнення частинок порошку та зміна їх кристалічної структури – на дифрактограмах з'являлись чіткі рефлекси  $\text{TiO}_2$  („рутил”) та ГЦК-Ni (Рис. 6.2c,d). В порошках Ti-Ni-Hf наноструктурна фракція також є сумішшю оксидів TiO та NiO (Рис. 6.1b,d, Рис. 6.2e). При експозиції електронним променем найменші частинки в агломератах ніби «плавились» і перекристалізувались в крупніші порошокинки (Рис. 6.1f). Фазовий склад після експозиції – це суміш оксиду  $\text{TiO}_2$  та елементного Ni (Рис. 6.2f).

За даними PCA свіжі порошки Ti-Ni-Zr-Cu та Ti-Ni-Hf, отримані в середовищі рідкого Ar, склалися, в основному, з кубічної B2 фази, мартенситної B19' фази та кубічної фази  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (Рис. 6.4, Рис. 6.5). Дані PCA дають інформацію про фазовий склад найбільш вагомої мікронної фракції. Очікувано, що на PC спектрах спостерігаються рефлекси від B2, B19',  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  – фаз, типових для об'ємних Ti-Ni-сплавів, отриманих традиційними методами індукційної або дугової плавки.

Згідно із PCA, порошок Ti-Ni-Zr-Cu, отриманий в середовищі рідкого нітрогену, складається переважно з нітриду титану  $\delta\text{-TiN}_x$ , ізоструктурного до TiO, NiO, та, можливо, фази B19' (Рис. 6.5). Значний внесок в інтенсивність рефлексів на рентгенограмах можуть дати ГЦК оксиди TiO та NiO, що мають параметри ґратниць, близькі до параметрів Ti-N, що узгоджується із результатами ПЕМ.

Після загартування порошку Ti-Ni-Zr-Cu в рідкий нітроген від 950°C на рентгенограмах з'являються рефлекси від елементного Ni та діоксиду титану  $\text{TiO}_2$ , а також фаз B2 та гексагональної  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  (Рис. 6.4). Водночас, після витримки 2 години порошків Ti-Ni-Hf в атмосфері  $\text{H}_2$  при температурі 350°C на рентгенограмах зростає інтенсивність рефлексів B2 і  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , зменшується інтенсивність піків фази B19', і з'являються рефлекси чистого Ni (Рис. 6.5). Тобто, наслідком термообробок або нагрівання в колоні електронного мікроскопу порошків на основі Ti-Ni стало відновлення NiO і доокиснення TiO. Підсилення інтенсивності рефлексів від  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  та поява рефлексів  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  зумовлена розшаруванням за складом ЕІ порошків мікронних розмірів. Неоднорідні за хімічним складом порошокинки після нагріву розпадаються на B2 та  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  або B2 та  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , залежно від того, Ti або Ni збагачена конкретна частинка.

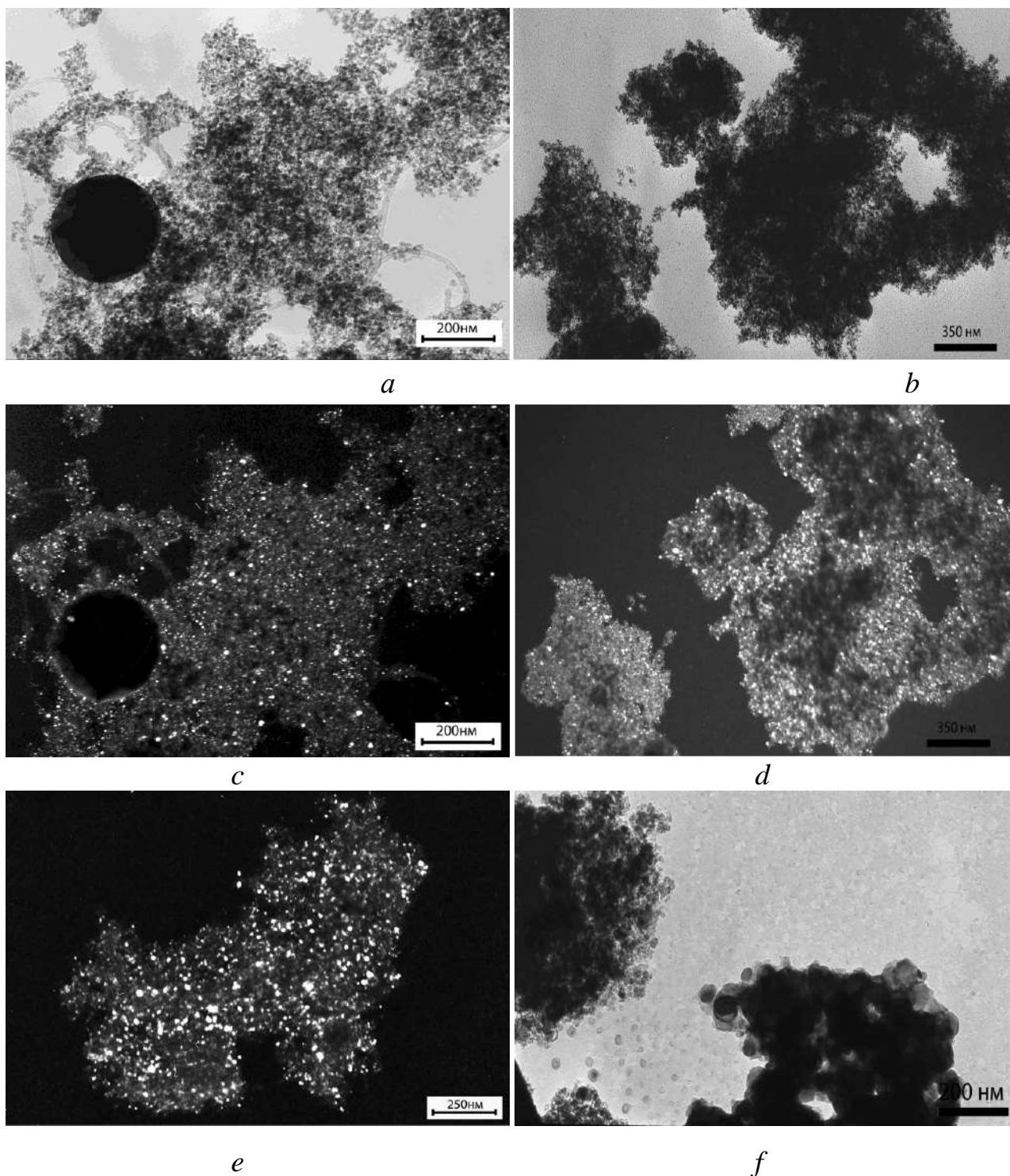


Рис. 6.1 Електронно-мікроскопічні зображення агломератів порошків Ti-Ni-Zr (*a*, *c*, *e*) та Ti-Ni-Hf (*b*, *d*, *f*). На (*a*) – світлопольне, на (*c*) – темнопольне зображення свіжеотриманих в рідкому азоті порошків; на (*e*) темнопольне зображення свіжеотриманих в рідкому аргоні порошків Ti-Ni-Zr. На (*b*) – світлопольне, на (*d*) – темнопольне зображення свіжеотриманих в рідкому аргоні порошків Ti-Ni-Hf; на (*f*) – світлопольне зображення того ж самого агломерату, що і на (*b*, *d*), підданому тривалій експозиції електронним променем в колоні мікроскопу.

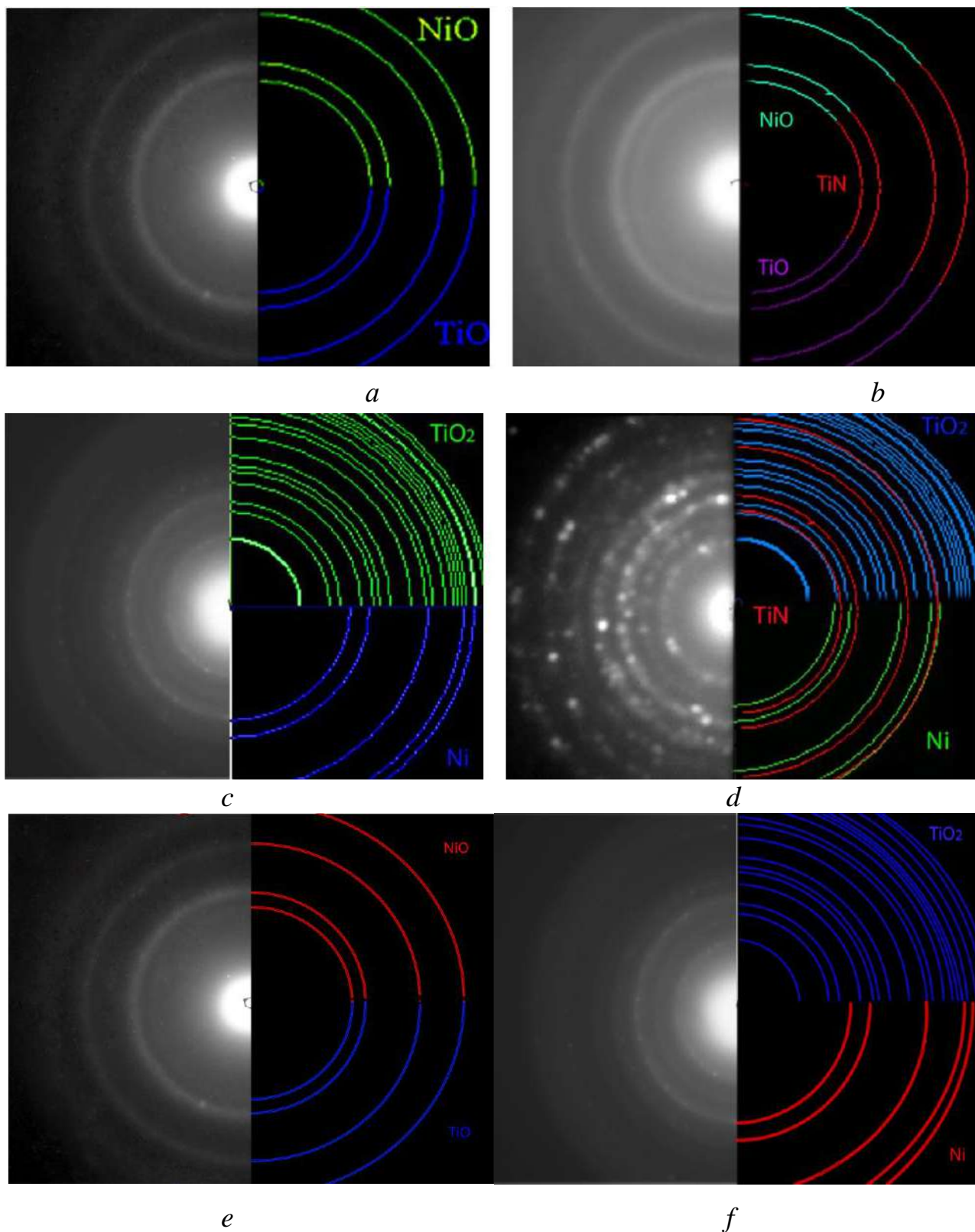


Рис. 6.2 Дифракційні картини порошків Ti-Ni-Zr, отриманих в рідкому аргоні (*a, c*), рідкому азоті (*b, d*) та Ti-Ni-Hf (*e, f*), отриманого в рідкому аргоні. Через похибку вимірювання на (*b*) неможливо зробити однозначний висновок про вміст TiO чи TiN внаслідок ізоморфності їх структури ( $Fm\bar{3}m$ ) та близькості параметрів ґратниць. На (*a, b, e*) – дифрактограми від свіжеотриманих порошків; (*c, d, f*) – після експозиції в колоні мікроскопу.

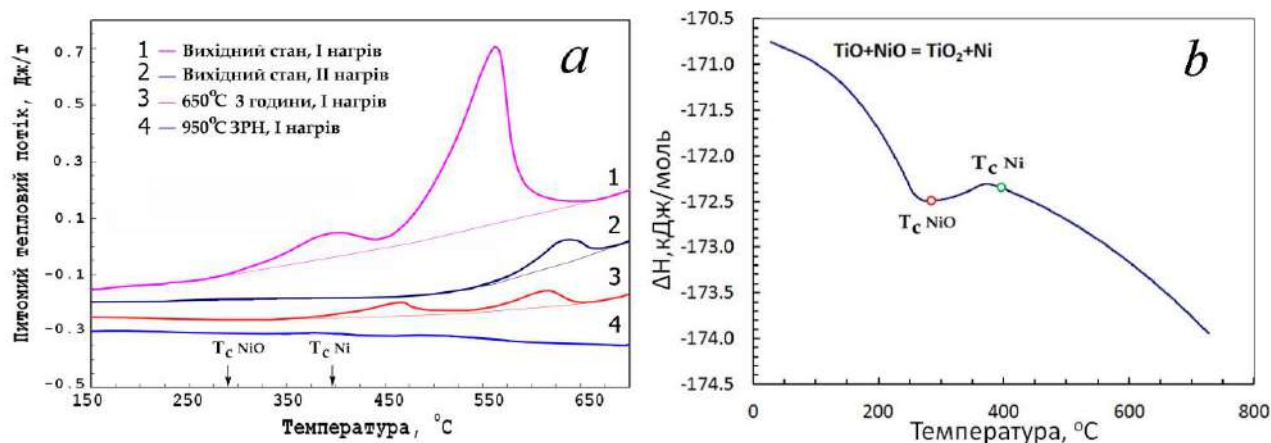


Рис. 6.3 а) ДСК криві нагріву порошку Ti-Ni-Zr-Cu; б) Тепловий вихід реакції  $\text{TiO} + \text{NiO} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Ni}$ . Точки перегину пов'язані з фазовими переходами магнетик — парамагнетик для Ni та NiO. За роботами автора дисертації [373, 810].

### 6.1.1.3 Походження оксидів. Окиснювально-відновлювальні реакції

Поява оксидів пояснюється окисненням нанопорошків Ti та Ni під час пасивації і подальшого зберігання порошку. Зміни з порошками Ti-Ni-Zr-Cu та Ti-Ni-Hf відбуваються незалежно від того, в якій атмосфері відбувається нагрівання: в повітрі, в вакуумі, в водні чи в нітрогені. Це вказує на те, що кисень при доокисненні TiO до  $\text{TiO}_2$  постачається за рахунок відновлення NiO до елементного Ni. Потужний екзо- пік (Рис. 6.3а) пов'язаний із перебігом двох реакцій в наноструктурній фракції порошку: ендотермічної реакції відновлення  $\text{NiO} \leftrightarrow \text{Ni} + [\text{O}]$  із тепловим виходом реакції - 232.14 кДж/моль при 650°C та екзотермічної реакції окиснення  $\text{TiO} + [\text{O}] \leftrightarrow \text{TiO}_2$  (404.42 кДж/моль при 650°C). Теплоти переходів обраховано за даними, наведеними в [466]. Температурна залежність питомої ентальпії окиснювально-відновлюваної реакції  $\text{TiO} + \text{NiO} \leftrightarrow \text{Ni} + \text{TiO}_2$  має практично всюди спадний характер і набуває тільки від'ємних значень (Рис. 6.3б). Отже, реакція термодинамічно дозволена, і з підвищенням температури рівновага реакції зміщується в бік продуктів. Обрахована ентальпія цього перетворення становить ~170 кДж/моль. Зменшення інтенсивності і зникнення піків після повторного нагрівання або термообробок вказує на незворотній характер окиснювально-відновлюваної реакції (Рис. 6.3а).

Подвійна природа екзо-піку (Рис. 6.3а), можливо, зумовлена термічноактивованими процесами (дифузії кисню, десорбції). Із збільшенням температури відновлювально-окиснювальні реакції інтенсифікуються. Проте кінетичний фактор, обумовлений термічноактивованими процесами дифузії



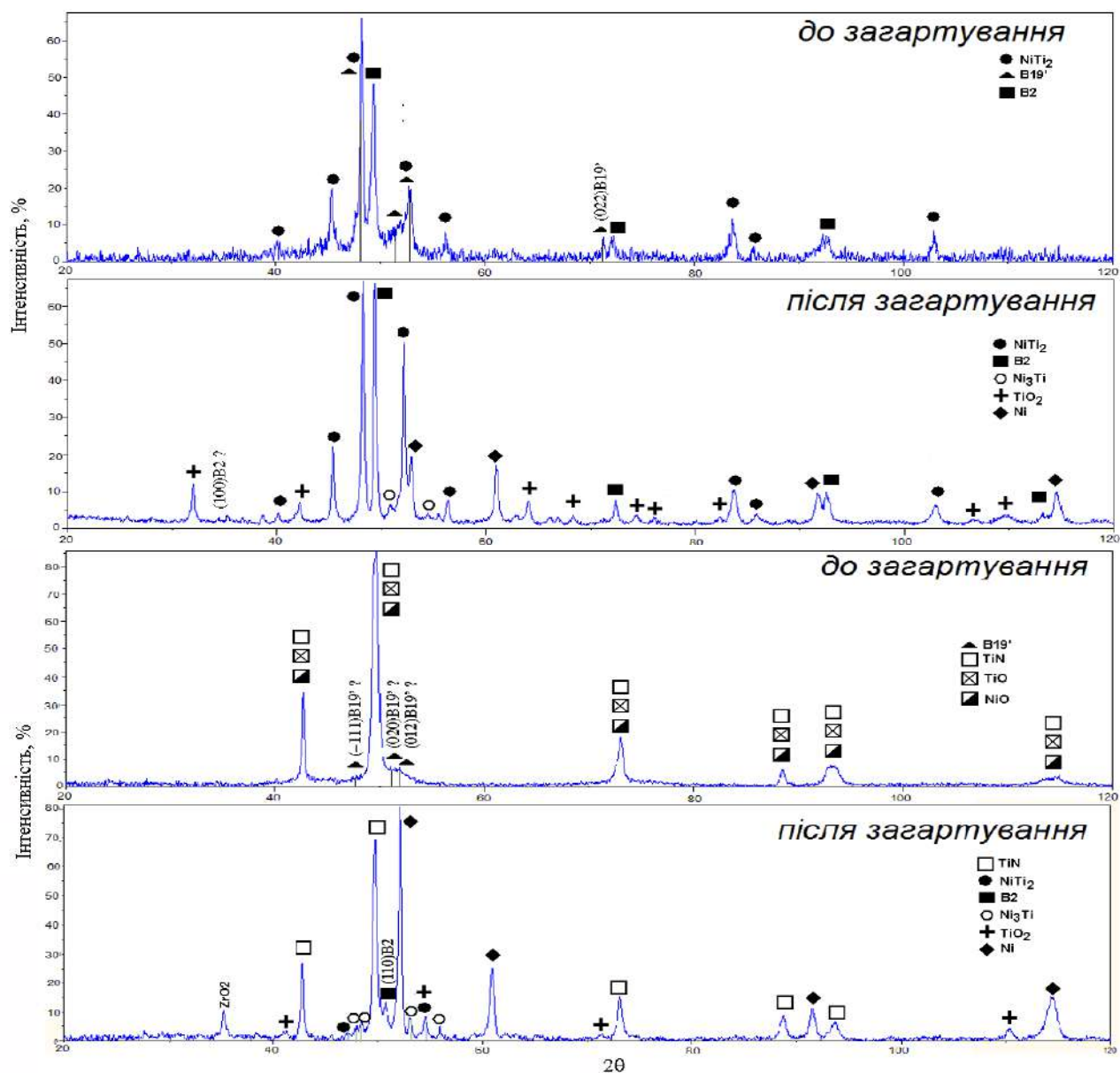


Рис. 6.4 Рентгенограми порошків Ti-Ni-Zr-Cu, отриманих в рідкому аргоні (дві зверху) та в рідкому азоті (дві знизу). За роботою автора дисертації [373].

та абсорбції кисню, конфліктує із термодинамічним стимулом екзотермічної реакції синтезу  $\text{TiO}_2$ . Таким чином, реакції контролюються двома термічно активованими процесами із різними енергіями активації, що якісно пояснює подвійний характер піку. Наведений механізм відновлення Ni при нагріві може мати місце і в випадку із масивним Ti-Ni, в якому при окисненні при температурах 300-800°C спостерігались фази  $\text{TiO}_2$  та Ni [467]. Подібна ж відновлювальна реакція може відбуватися за участю Zr та Hf, на що вказували слабкі піки  $\text{ZrO}_2$ , що з'являлися на рентгенограмах після загартування Ti-Ni-Zr-Cu. Менш інтенсивний пік при  $\sim 400^\circ\text{C}$  (Рис. 6.3a), можливо, відповідає окиснювально-відновлювальній реакції за участю саме Zr. Непрямими підтвердженням цього є наявність потужного екзотермічного піку при  $340^\circ\text{C}$  на ДСК кривих нагріву сплаву Zr-Cu-Al-Ni-Ti (Рис. 5.16f), який



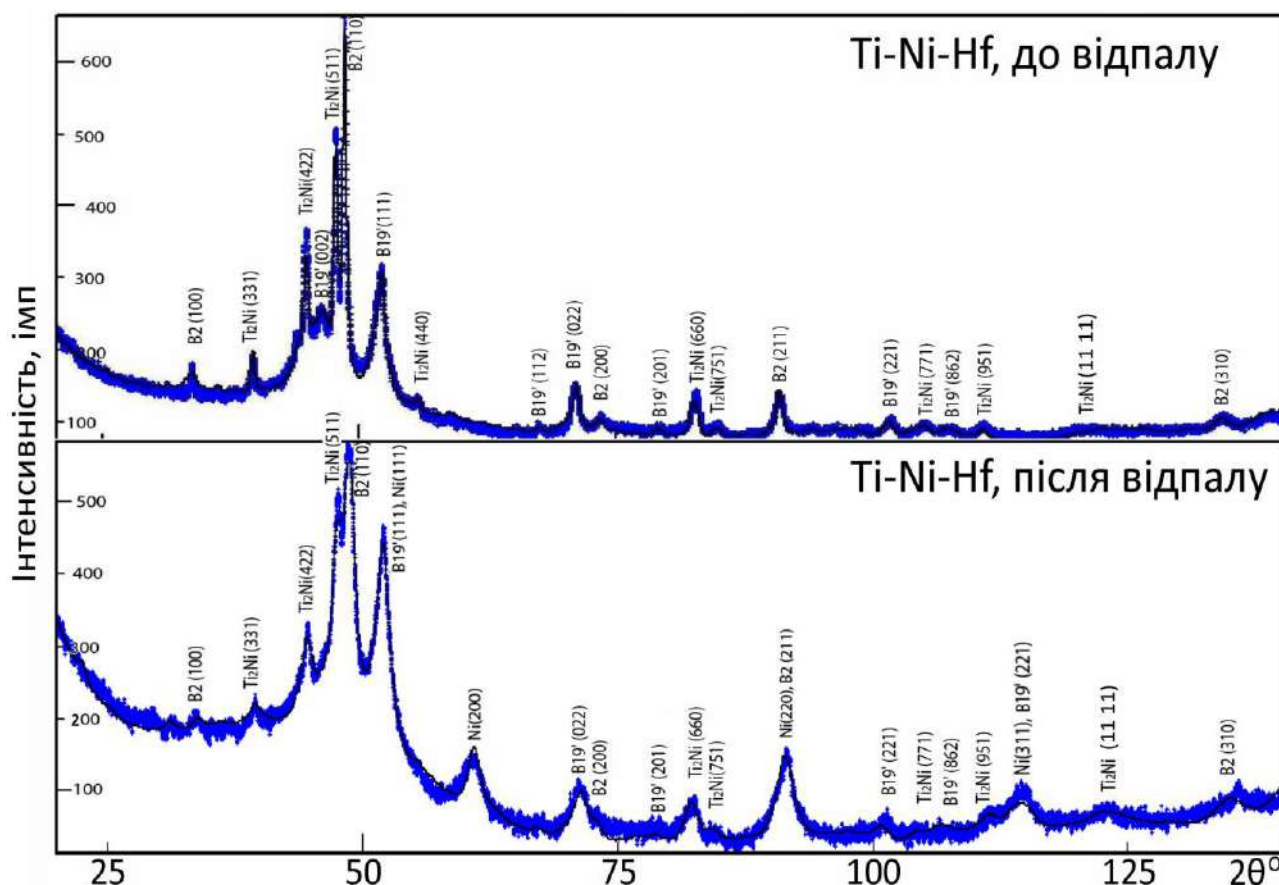


Рис. 6.5 Рентгеноструктурні спектри порошків Ti-Ni-Hf, отриманих в рідкому аргоні, зняті із використанням  $\text{CoK}\alpha_{1,2}$  випромінювання. Порошки досліджувалися в свіжеотриманому стані та після відпалу в атмосфері водню при температурі 350°C протягом двох годин.

природно пов'язати із окисненням базового елементу сплаву.

За обрахованою ентальпією реакції  $\text{TiO} + \text{NiO} \leftrightarrow \text{Ni} + \text{TiO}_2$  (-172 кДж/моль) було оцінено [373] кількість суміші TiO та NiO, яка лежить в межах 10 ваг.% для сплавів Ti-Ni-Zr-Cu та 10-15% – для Ti-Ni-Hf. Відтак, кількість нанорозмірної фракції порошку не перебільшує цих величин. Водночас, кількість частинок порошку, що за складом близькі до номінального, мають мікронні і більше розміри та зазнають МП, не перебільшує 50ваг.%. Залишкові 40 ваг.% порошку припадають на ту частину об'єму мікронних частинок в міждендритних областях, склад якої або збагачений на Ti (близький до  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , Рис. 5.21, 5.22), або збагачений на Ni (близький до  $\text{Ni}_2\text{Ti}$ , Таблиця 4.2).

## 6.1.2 Мартенситне перетворення, еволюція структури і процеси розпаду в частинках порошків Cu-Al-Ni

### 6.1.2.1 ДСК аналіз сплаву і порошку Cu-Al-Ni

Попередні ДСК дослідження гарячекатаного матеріалу показали, що положення прямого і

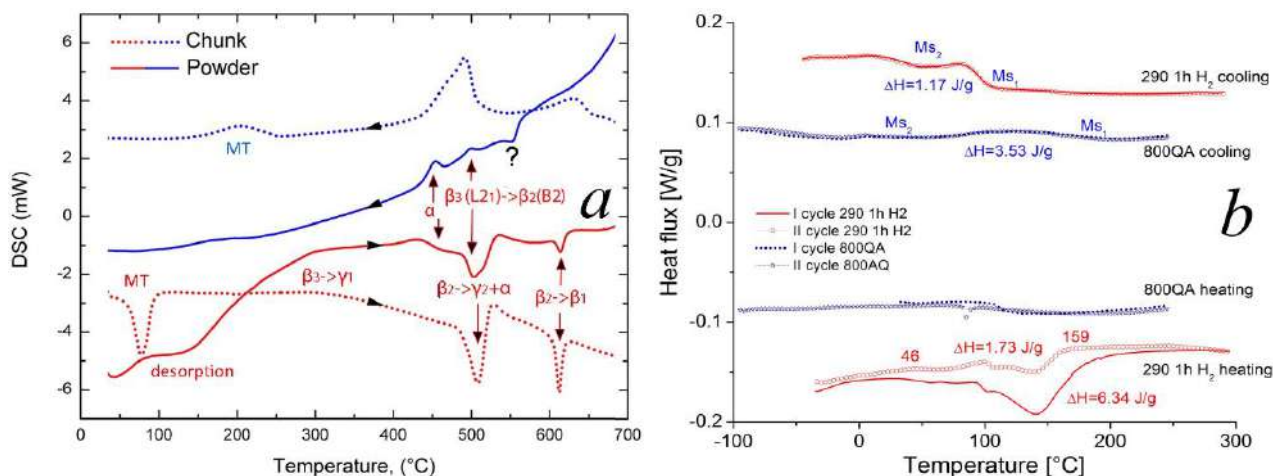


Рис. 6.6 Калориметричний аналіз (Mettler-Toledo DSC822e) ЕІ порошків Cu-Al-Ni: *a*) – перший цикл нагріву/охолодження шматочків сплаву (Chunk) і частинок свіжеотриманого порошку (Powder). Стрілками на кривих показано напрямки нагріву-охолодження; *b*) – перші два циклу нагріву/охолодження ЕІ порошків Cu-Al-Ni, підданих двом термообробкам: відпал при 290°C протягом 1 години в атмосфері гідрогену та загартування на повітрі від 800°C після витримки протягом 1 хвилини. Цифри біля кривих – температури особливих точок на кривих,  $\Delta H$  – тепловий ефект мартенситного перетворення.

зворотного піків МП залишаються стабільними ( $M_p \sim 142^\circ\text{C}$ ,  $A_p \sim 164^\circ\text{C}$ ) протягом циклування через інтервал МП. Старіння  $350^\circ\text{C}$  радикально впливає на мартенситні точки, до того ж, змінюючи форму піків. Відпал гарячекатаного сплаву протягом 30 хв. при  $800^\circ\text{C}$  із наступним загартуванням у воді спричиняє суттєве падіння температур МП ( $M_p \sim 80^\circ\text{C}$ ,  $A_p \sim 90^\circ\text{C}$ ); подальше циклування викликає повільний дрейф температур МП до більш високих температур. Спостережена поведінка при старінні добре корелює із [143, 141] і наочно ілюструє чутливість МП до термічної обробки.

Залежність теплового потоку від температури для шматочків матеріалу після ЕІ обробки можна розділити на декілька областей (Рис. 6.6). Перший ендо- пік при нагріванні пов'язаний зі зворотним МП. Перегин кривої при  $\sim 300^\circ\text{C}$  зумовлений початком виділення первинних частинок  $\gamma_1$ -фази внаслідок евтектоїдного розпаду  $\beta_3 \rightarrow \gamma_1$  [468]. Другий ендо- пік при  $\sim 510^\circ\text{C}$  пов'язаний із розупорядкуванням  $\beta_3$  ( $L2_1$ ) фази в  $\beta_2$  ( $B2$ ) одночасно із евтектоїдним розпадом  $\beta_2 \rightarrow \gamma_2 + \alpha$  [141, 142]. Третій пік при  $\sim 610^\circ\text{C}$  пов'язуємо із розчиненням  $\alpha$ -фази і переходом  $\beta_2$ -фази в неупорядковану  $\beta_1$ -фазу [141]. Під час охолодження зазначені ФП з'являються в зворотному порядку, причому пряме МП зміщується в напрямку  $200^\circ\text{C}$  внаслідок евтектоїдного розпаду [145].

Свіжеотриманий порошок продемонстрував подібну поведінку з певними особливостями (Рис. 6.6*a*). Ендо-пік та екзо-пік на кривих нагріву та охолодження, відповідно, при  $\sim 440\div 460^\circ\text{C}$  пов'язаний

із початком інтенсивного евтектоїдного розпаду, що починається від 440°C із виділенням  $\alpha$  фази [141, 142]. Ендо-пік при 550°C складається із двох, розділених невеликим температурним інтервалом: низькотемпературний відповідає розупорядкуванню  $\beta_3(L2_1) \rightarrow \beta_2(B2)$ , а другий – евтектоїдному розпаду  $\beta_2 \rightarrow \gamma_2 + \alpha$ .

Дослідження МП методами ДСК аналізу проводилося в інтервалі температур від -100°C до 300°C, щоб уникнути впливу явищ розпаду, описаних вище. Піки МП в свіжеотриманих порошках були слабо виражені і розтягнуті на широкий температурний інтервал (Рис. 5.18a) настільки, що визначити характеристичні температури та теплоти переходів було проблематично. Задача ускладнювалась ще і маскуванням ендо- піку зворотного МП піками, що обумовлені десорбцією газів і водяної пари (розділ 5.1.2.2). Загартування від 700°C у воду спричиняло інтенсифікацію прямого МП, розтягнутого на широкий інтервал температур (Рис. 5.18b) і зміщеного по відношенню до МП в вихідному сплаві (Рис. 5.18a) в бік низьких температур. Загартування порошку від 800 та 900°C дещо інтенсифікувало МП – інтервал перетворення був дуже широкий, а тепловий вихід МП – незначний (Рис. 6.6b). Відпал протягом 1 години в атмосфері  $H_2$  при температурі 290°C звузив інтервал МП (Рис. 6.6b), проте не інтенсифікував до рівня, типового для масивного зразка (Рис. 5.18a).

#### 6.1.2.2 Високотемпературний ДСК (HTDSC) та рентгеноструктурний (HTXRD) аналіз порошку Cu-Al-Ni. Відновлювально-окиснювальні реакції

Рефлекси від мартерситних фаз не спостерігаються в спектрі, відзнятому при 250°C, рефлекси ж  $\beta$ -фази інтенсифікуються і залишаються домінуючими, допоки не з'являються рефлекси від  $\gamma$ - та  $\alpha$ -фаз в спектрах порошку, відзнятих в інтервалі між 400 та 650°C (Рис. 6.9, Таблиця 6.1). При нагріві зразка до 890°C з'являлися рефлекси від  $\beta$ -фази, а від  $\gamma$ -фази практично зникали. Інтенсивність рефлексів від  $\alpha$ -фази була мінімальна при 650°C. Виходячи із значення температур, при яких ще спостерігається помітна доля  $\gamma$ - та  $\alpha$ -фаз, можна виокремити область концентрацій, які можуть мати частинки порошку після евтектоїдного розпаду (зафарбована область на Рис. 6.10a). Деякі з частинок мають склад ближче до «алюмінієвого» краю фазової діаграми. В них при температурі, вище температури евтектоїди,  $\gamma$ -фаза поступово розчиняється в  $\beta$ -фазі, а  $\alpha$ -фаза відсутня. В інших частинках із більшим вмістом Cu відсутня  $\gamma$ -фаза, і з зростанням температури розчиняється  $\alpha$ -фаза. Зауважимо, що при 890°C інтенсивність від  $\alpha$ -фази суттєво зростала (Таблиця 6.1) і при охолодженні зразка вже не змінювалась.

Зменшення температури зразка спричиняє зворотній процес розпаду на  $\gamma$ - та  $\alpha$ -фази.

Перерозподіл інтенсивності надструктурних рефлексів від  $\beta$ -фази  $(111)_{\beta_2}$  при  $20\sim 30^\circ$  та  $(200)_{\beta_2}$  при  $20\sim 30^\circ$  в спектрах, відзнятих при температурах, вище та нижче  $550^\circ\text{C}$ , свідчить про впорядкування  $\beta_2(B2)\rightarrow\beta_3(L2_1)$  (Рис. 6.9). Наявність таких рефлексів свідчить, що  $\beta$ -фаза розпадається при охолодженні неповністю. Це підтверджується появою слабких рефлексів від 18R мартенситу вже при температурі  $250$  і навіть  $400^\circ\text{C}$  (Рис. 6.9).

НТ DSC дослідження ЕІ порошоків Cu-Al-Ni продемонстрували наявність потужного екзо- піку із стартом тепловиділення при  $\sim 750^\circ\text{C}$  і максимумом при  $\sim 900^\circ\text{C}$  (Рис. 6.7a). В порошок, попередньо відпаленого в атмосфері  $\text{H}_2$ , зазначений тепловий ефект був в 1.5 рази менше. Крім того, на розлогий пік накладалися невелички пічки, які можна асоціювати із перетвореннями  $\delta\rightarrow\epsilon_1+\gamma_2$ ,  $\gamma_2\rightarrow\gamma_0$ ,  $\beta+\gamma_2\rightarrow\gamma_0$  (Рис. 6.10b). Як в свіжому, так і у відпаленому порошок екзо- пік не спостерігався на другому циклі DSC дослідження, що свідчить про незворотність пов'язаних з ним перетворень.

Зазначений пік було асоційовано із екзотермічними редокс реакціями, що розвиваються в порошок. Суміш оксиду CuO з Al є екзотермічною, яка, згораючи, вивільняє велику кількість тепла [18],[19]. Такі ж наслідки спостерігаються і за наявності в порошок оксидів міді в присутності Al або  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . Екзотермічні реакції припускають участь обох оксидів міді (Додаток 32).

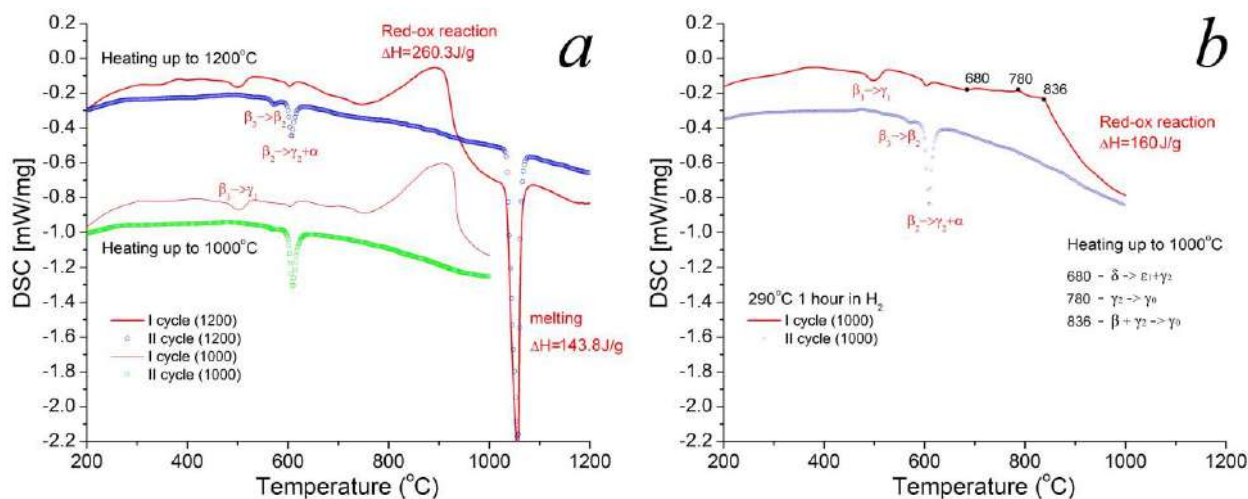


Рис. 6.7 Високотемпературний калориметричний аналіз ЕІ порошоків Cu-Al-Ni: *a*) два цикли нагріву-охолодження (показано тільки нагрів) – від  $200^\circ\text{C}$  до  $1200^\circ\text{C}$  та від  $200^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$  свіжеотриманого порошку; *b*) - два цикли нагріву-охолодження (показано тільки нагрів) порошку, попередньо відпаленого в атмосфері водню при  $290^\circ\text{C}$  протягом 1 години. Біля характерних піків вказано процеси, які асоціюються із кожним із них. Цифри навколо характерних точок на кривих – відповідні температури цих особливостей. Окремо вказані процеси, які їм відповідають.

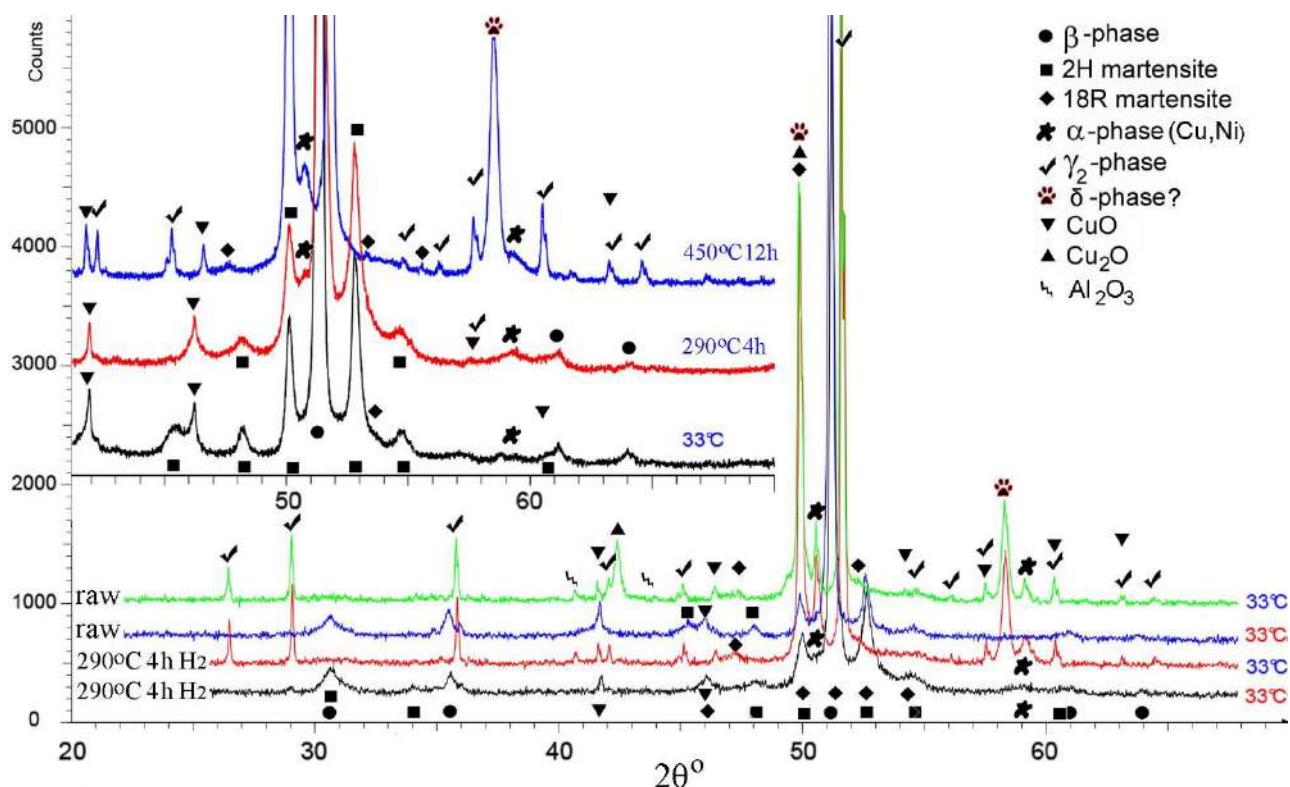


Рис. 6.8 Високотемпературний калориметричний аналіз ЕІ порошків Cu-Al-Ni: *a*) два цикли нагріву-охолодження (показано тільки нагрів) – від 200°C до 1200°C та від 200°C до 1000°C свіжеотриманого порошку; *b*) - два цикли нагріву-охолодження (показано тільки нагрів) порошку, попередньо відпаленого в атмосфері водню при 290°C протягом 1 години. Біля характерних піків вказано процеси, які асоціюються із кожним із них. Цифри навколо характерних точок на кривих – відповідні температури цих особливостей. Окремо вказані процеси, які їм відповідають.

Поява оксидів в порошках завдячує добре розвинутій поверхні, зокрема в нанofракції. Механізм окиснення Cu включає дві стадії: спочатку утворюється  $\text{Cu}_2\text{O}$ , потім  $\text{CuO}$  [469, 227]. В сплавах Cu-Al-Ni збільшення вмісту Al уповільнює кинетику окиснення [470], і послідовність утворення оксидів міняється на протилежну [469, 470]. Дані PCA підтверджують ці спостереження: в свіжеотриманому порошку було знайдено рефлекси від теноріту  $\text{CuO}$ , проте не знайдено від куприту  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Рис. 6.8, 6.9, Таблиця 6.1).

Порошки було відпалено в  $\text{H}_2$  при температурі 290°C, меншій за температуру початку помітного виділення  $\gamma_1$ -фази (Рис. 6.6*a*) та при температурі 450°C, більшій, ніж температура перитектоїдного розпаду, що має місце при  $\sim 363^\circ\text{C}$  в сплавах на основі Cu-Al [145] (Рис. 6.10*a*). Наслідком таких обробок стало зменшення інтенсивності піків від  $\text{CuO}$  (Рис. 6.8). Збільшення тривалості та температури відпалу (вставка на Рис. 6.9) лише незначним чином зменшувало інтенсивність піків від  $\text{CuO}$ . В спектрі зразка, зробленого із попередньо спресованого порошку, інтенсивність рефлексів від  $\text{CuO}$  була



набагато менше, ніж в спектрах порошку, насипаному на танталову фольгу (вставка на Рис. 6.9). Наслідком відпалів стало також посилення інтенсивності рефлексів від  $\alpha$ -фази в РС спектрах порошку, відпаленого при 290°C, та поява рефлексів від  $\gamma_1$ -фази в спектрах порошку, відпаленого при 450°C (вставка на Рис. 6.9). Це свідчить про перитектоїдний розпад, що починається при відпалі.

Результатом відпалу у  $H_2$  є радше перерозподіл долі оксидів міді  $CuO$  та  $Cu_2O$  та виділення  $\delta$ -фази (Рис. 6.8, 6.9, Таблиця 6.1). З огляду на одночасне, «несподіване» збільшення інтенсивності рефлексів від  $\alpha$ -фази, найімовірніше, оксид  $CuO$  відновлювався до  $Cu_2O$  (Рис. 6.9) за реакцією (6) або (7) (Додаток 32). Відпал порошку в атмосфері  $H_2$  явно впливає на цей процес, оскільки характерний пік  $(111)_{Cu_2O}$  при  $2\theta \sim 42^\circ$  відсутній в спектрі порошку після циклу нагрівання-охолодження в дифрактометрі до 890°C (Рис. 6.8).

В спектрах порошку, відпаленого при температурі 450°C, також з'являється декілька піків помітної інтенсивності, що були трактовані як належні до  $\delta$ -фази. Останню найчастіше подають як близьку до  $Al_5Cu_8$  ( $\sim 60\text{at.\%Cu}$ , група  $R\bar{3}m$ , структурний тип  $Al_4Cu_9$ ) [471, 472]. Її можна розглядати і як кубічну із ромбоєдричними спотвореннями  $\alpha = 89.74$  [471] із параметром ґратниці, близьким до  $Cu_9Al_4$  [473]. Водночас, в спектрах при 400°C посилюється інтенсивність рефлексів від  $\alpha$ -фази та  $Cu_2O$ . Це може бути зумовлено розпадом  $\beta_2 \rightarrow \gamma_2 + \alpha$  і одночасно реакцією відновлення (6) в Додаток 32. В спектрах порошку, відпаленому у  $H_2$  при 290°C, рефлeksi від  $\delta$ -фази та  $Cu_2O$  з'являються тільки при температурі більше 400°C. Отже, процеси відновлення  $CuO$  до  $Cu_2O$  та розпаду  $\beta_2 \rightarrow \gamma_2 + \alpha$ , очевидно, пов'язані.

Оскільки ЕІ порошок містить частинки різного складу (див. 4.5.2.1.2 та 4.5.2.2.2), то в кожній окремій частинці або агломератах наночастинок може розвиватись унікальний сценарій фазових та хімічних перетворень. В частинках свіжеотриманого порошку із підвищеним вмістом  $Cu$  наслідком  $\beta_2 \rightarrow \gamma_2 + \alpha$  розпаду є більший вміст  $\alpha$ -фази, а із заниженим —  $\gamma_2$  (Рис. 6.10a). При нагріванні порошок конкурують декілька процесів: а) ФП відповідно до складу частинки, б) відновлювально-окиснювальні реакції, в) відпал дефектів, набутих в результаті загартування частинки *in situ* в процесі електроіскрової обробки. Попередній відпал при 290°C в атмосфері гідрогену спричиняє зменшення кількості дефектів, наслідком чого є менш інтенсивний  $\beta_2 \rightarrow \gamma_2 + \alpha$  розпад. В невідпалених порошках більша кількість дефектів пришвидшує і кінетику відновлювальної реакції із утворенням  $Cu_2O$  та виділення  $\delta$ -фази. Її поява завдячує спільній дії наступних механізмів. Найменші частинки мікронної фракції, утвореної із

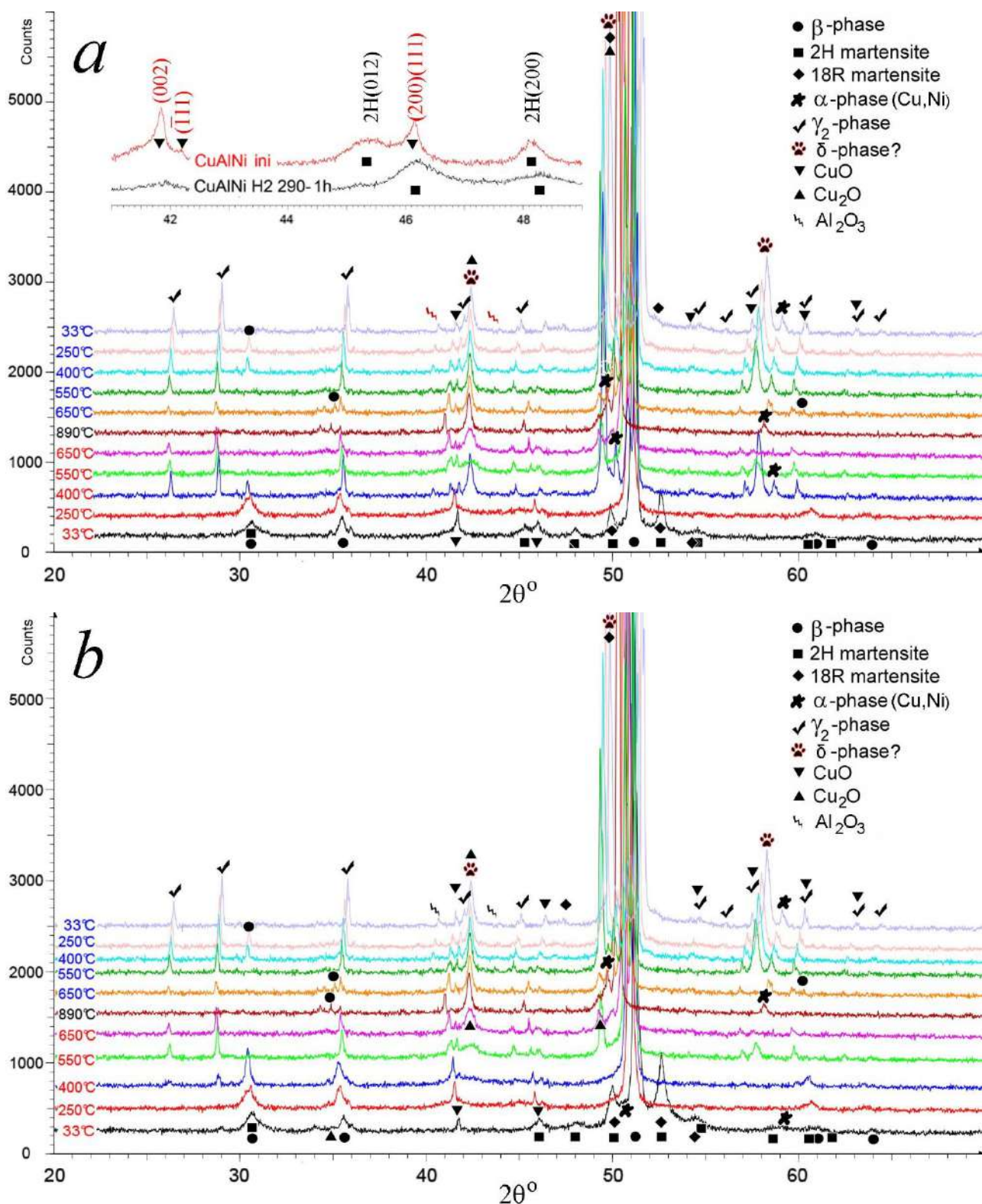


Рис. 6.9 Високотемпературний рентгеноструктурний аналіз порошку Cu-Al-Ni. Спектри (знизу-вверх) отримувалися спочатку при нагріванні зразків при температурах, вказаних ліворуч. Після досягнення  $890^{\circ}\text{C}$  порошок охолоджувався, спектри знімалися при тих самих температурах: *a*) – свіжеотриманий порошок; *b*) – порошок, попередньо відпалений в атмосфері водню при  $290^{\circ}\text{C}$  протягом 1 години. На вставці рисунка (*a*) фрагмент спектрів свіжеотриманого і відпаленого порошків, що ілюструє вплив попереднього відпалу на мартенситну фазу та оксид CuO.



Таблиця 6.1 Фазовий аналіз порошків сплавів Cu-Al-Ni за HTXRD спектрами, знятими при температурах (°C), показаних в верхньому рядку (сліва-направо – нагрів-охолодження). Розмір символу наближено відповідає відносній інтенсивності ключових піків в спектрах, за якими робився аналіз: лівий символ ● – свіжеотриманий порошок; правий ● – відпалений у Н<sub>2</sub> при 290°C протягом години. Символ Ø означає відсутність очікуваного піку

	# √ 2θ	hkl	RT	250	400	550	650	890	650	550	400	250	RT
M	~12 peaks		7+3 9+3										0+3? 0+3?
β <sub>3</sub>	~30.5	(111)DO <sub>3</sub>	● ●	● ●	● ●			Ø Ø	Ø Ø		● ●	● ●	Ø Ø
	~35.5	(200)DO <sub>3</sub>	● ●	● ●	● ●			● ●	● ●		Ø Ø	Ø Ø	Ø Ø
γ <sub>2</sub>	12 peaks				● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●
α	~50.0	(111) <sub>FCC</sub>			● ●	Ø Ø	Ø Ø	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●
	~58.5	(200) <sub>FCC</sub>			● ●	Ø Ø	Ø Ø	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●
δ	~42.5	(222) <sub>~Cu<sub>3</sub>Al<sub>4</sub></sub>			● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●
	~50.0	(411) <sub>~Cu<sub>3</sub>Al<sub>4</sub></sub>			● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●
	~58.0	(422) <sub>~Cu<sub>3</sub>Al<sub>4</sub></sub>			● ●	● ●	● ●	Ø Ø	Ø Ø	● ●	● ●	● ●	● ●
CuO	~41.5	(111) <sub>m</sub>	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●
	~46.0	(111) <sub>m</sub> +(200) <sub>m</sub>	● ●	● ●	Ø ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●
Cu <sub>2</sub> O	~42.5	(111) <sub>FCC</sub>			● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●
	~50.0	(200) <sub>FCC</sub>			● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●	● ●
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~40.5	(104) <sub>corundum</sub>								● ●	● ●	● ●	● ●
	~43.5	(110) <sub>corundum</sub>								● ●	● ●	● ●	● ●

рідкої фази, мають підвищений вміст алюмінію (див. 4.5.2.1.2 та 4.5.2.2.2). Отже, і більша доля γ<sub>2</sub>-фази виділяється в них при розпаді, в основному, на поверхні частинок внаслідок меншої щільності γ<sub>2</sub>-фази [473]. Агломерати ж наночастинок мають підвищений вміст Cu, більшість якої зв'язана в оксиді CuO. Відновлення CuO за реакцією (9) Додатку 32 спричиняє виділення кисню і окиснення Cu в мікронних частинках, зменшуючи її концентрацію в γ<sub>2</sub>-фазі до рівня, необхідного для утворення δ-фази (зафарбована область на Рис. 6.10b). Водночас перебіг реакції (6) Додатку 32 спричиняє утворення складного оксиду (Cu(Al))<sub>2</sub>O. Попередній відпал у відновлювальній атмосфері уповільнює розпадні процеси та частково відновлює CuO. Це спричиняє зменшення інтенсивності ДСК піку (Рис. 6.9b), зумовленого перебігом редокс реакцій типу (2), (3), (4), (6), (7) Додатку 36. Отже, відмінність складів в агломератах наночастинок та мікронних частинок є передумовою алюмотермічних реакцій, відповідальних за ДСК екзо- пік із максимумом при 900°C (Рис. 6.7).

### 6.1.3 Структура мартенситу і МП в частинках порошків Ni-Mn-Ga

Як видно із Додатку 18, порошок сплаву із складом Ni<sub>46.8</sub>-Mn<sub>30.9</sub>-Ga<sub>22.3</sub>ат.% отримувався в середовищі рідкого Ar в жорсткому режимі – усереднене значення пікової величини імпульсу струму становило 1420А. Жорсткий режим і крупнозеренна структура вихідного матеріалу стали причиною появи значної долі механічної фракції. Для відокремлення фракцій порошку його було піддано механічній та магнітній сепарації. Розподіл за розмірами частинок після сепарації подано в Таблиці 6.2.

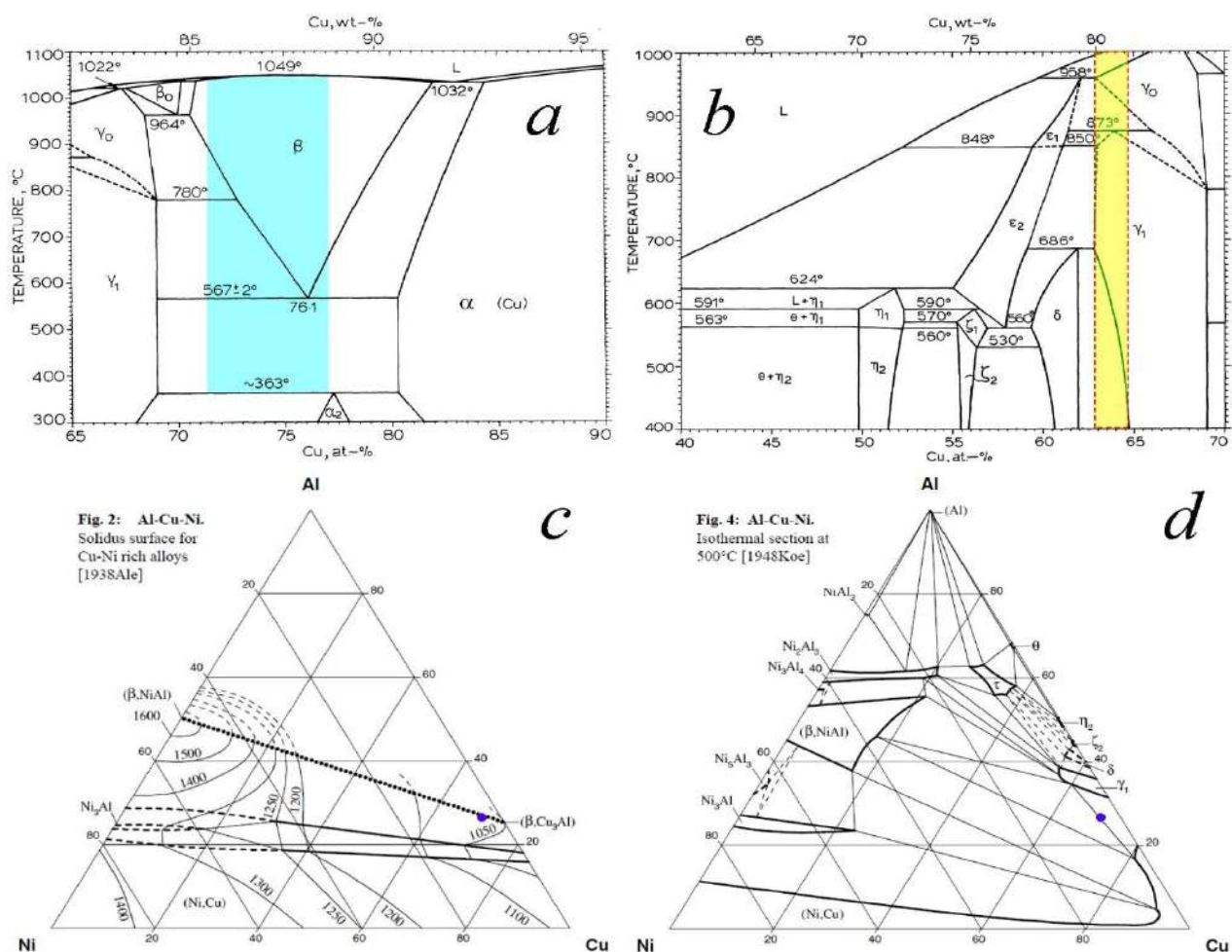


Рис. 6.10 Подвійна Cu-Al та потрійні Cu-Al-Ni фазові діаграми: *a*), *b*) – за [145], *c*), *d*) – за [817]. Зафарбована область на (*a*) – границі можливого розшарування за складом внаслідок розпаду  $\beta_2 \rightarrow \gamma_2 + \alpha$ ; зафарбована область на (*b*) – границі  $\delta$ -фази, оцінені за результатами РСА. Точки на (*b*) та (*c*) вказують на номінальний склад порошку.  $\gamma_1$  на діаграмах за структурою і складом повністю ідентична фазі  $\gamma_2$ , що згадується в тексті, а також в статтях, присвячених розпаду [141, 142].

Фракція, утворена шляхом механічного розколювання вихідного сплаву по границям дендритів, складається із голкоподібних частинок. Більшість голок знаходяться в монокристалічному стані і переважно мають 5М мартенситну структуру, а саме МП, як і магнітне перетворення мають типові ознаки, притаманні перетворенням в масивних зразках [147]. Отримані значення характерних точок ФП добре збігаються із літературними значеннями [474].

ДСК аналіз показав, що в фракціях XXL\_N, XL\_N та L\_N спостерігається як магнітне, так і мартенситне ФП. Перше визначається за сходинкою на кривій залежності теплового потоку зразка від температури [221]; друге – за екзо- та ендо- піками прямого і зворотного МП, відповідно (Рис. 6.11). Характерні точки ФП наведено в Таблиці 6.3. В фракціях порошку M\_S та S\_S у вихідному стані мартенситне та магнітне перетворення чітко не фіксуються.

Таблиця 6.2 Відносний розподіл у вагових процентах фракцій порошку, отриманих сепарацією порошоків через сита

Діаметр отвору сита [мм]	X>1	1>X>0.5	0.5>X>0.07	0.07>X>0.05	0.05>X>0.04	0.04>X
Мех. Фракція ("Голки")	18.6%	34.1%	29.4%	0.7%		
Фракція „Сфери”				3.5%	4.0%	9.7%
Загалом	18.6%	34.1%	29.4%	4.2%	4.0%	9.7%
Назва фракції	XXL_N	XL_N	L_N	L_N&S	M_S	S_S

Таблиця 6.3 Точки мартенситного перетворення, точка Кюрі та ентальпія перетворення порошоків сплавів Ni-Mn-Ga, визначені за даними ДСК аналізу

Фракція	Ms	Mf	As	Af	Tc	ΔH <sub>пряме</sub>	ΔH <sub>зворотнє</sub>	Термообробка
			°C			Дж/г		
XXL_N	24±1	17±1	28±1	37±3	101±2	4.5±0.1	-4.1±0.1	після отримання
XL_N	24±1	17±1	30±1	37±3	100±2	3.9±0.1	-3.4±0.1	після отримання
L_N&S	26±5	14±5	24±5	42±5	100±4	3.0±0.5	-3.4±0.5	після отримання
MP	24±1	17±1	28±1	37±3	101±2	3.0±0.5	-3.4±0.5	механічний розмол
S_S	65±10	-70±10	-50±10	70±10	?	2.8±0.5	-1.7±0.5	після отримання
S_S	55±2	25±2	32±2	64±3	101±2	1.1±0.2	-0.9±0.2	700 °C, 5 годин

Для активації МП фракцію S\_S було відпалено в вакуумі 2·10<sup>-7</sup> мм.рт.ст. при температурі 700°C протягом 5 годин. Після обробки в порошок магнітне та структурне ФП локалізувалися і ставали більш виразними, хоча і розтягнутими. Це спричинено як нерівномірністю складу частинок, так і не повністю впорядкованою за L2<sub>1</sub> структурою частинок порошку. За даними ВТ ДСК аналізу, температура впорядкування для всіх порошоків становила ~760°C, що узгоджується із результатами [475].

Свіжеотриманий порошок сплаву Ni<sub>~51</sub>Mn<sub>~28</sub>Ga<sub>~21</sub>, що отримувався в м'якшому режимі (Додаток 18), переважно складався з аустенітної кубічної L2<sub>1</sub> фази, незначної кількості

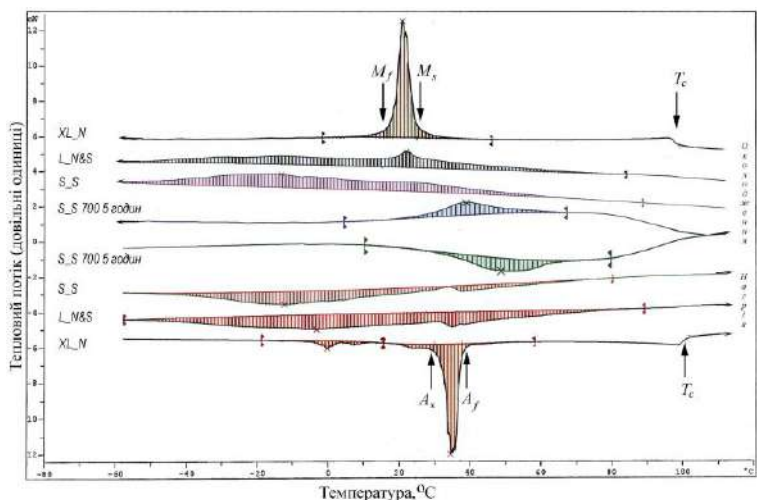


Рис. 6.11 Залежність теплового потоку від порошку Ni-Mn-Ga від температури для різних фракцій і термообробок.

немодульованого тетрагонального (NM) та орторомбічного мартенситів (Рис. 5.25, 6.13).

DSC аналіз порошоків сплавів Ni<sub>~51</sub>Mn<sub>~28</sub>Ga<sub>~21</sub> одразу після ЕІ обробки виявив МП з ентальпією ~2.5 Дж/г для сплаву, диспергованого в рідкому Ar, та ~0.5 Дж/г для сплаву, диспергованого в рідкому азоті. МП відбувалось у широкому інтервалі температур (Рис.

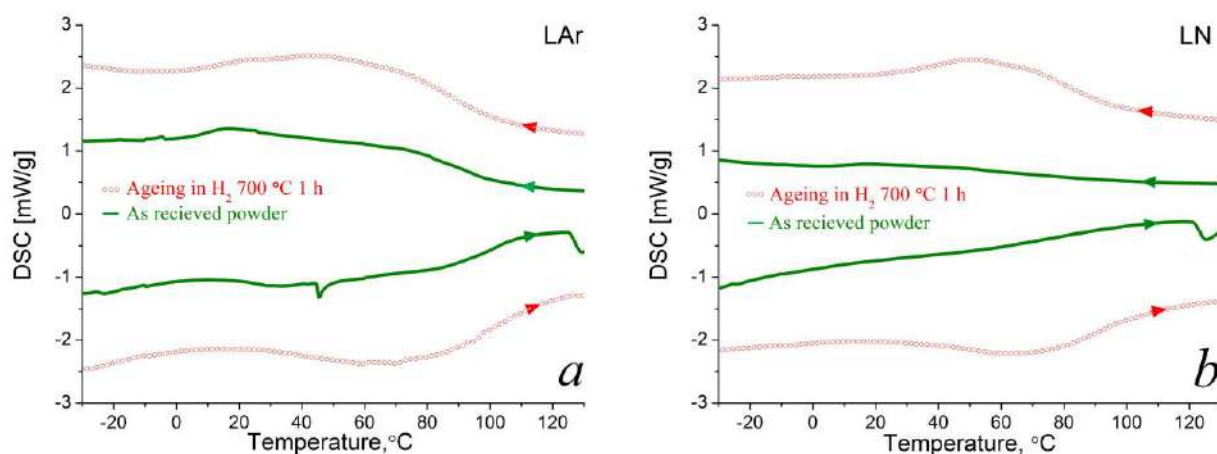


Рис. 6.12 ДСК аналіз ЕІ порошоків  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$  у вихідному стані та після відпалу у водні: *a* – порошок отримано в рідкому аргоні, *b* – в рідкому азоті.

6.12). В сплаві, диспергованому в рідкому азоті, МП менш інтенсивне, ніж в сплаві, диспергованому в рідкому Ar. Імовірним поясненням цьому є розчинений в частинках нітроген, що може впливати на ступінь впорядкування сплаву.

Характерні структури мартенситу на перерізах ЕІ частинок, занурених в провідну смолу PolyFast, спостерігалися в частинках, диспергованих в рідкому Ar (Рис. 6.14*a*) та в рідкому азоті (Рис. 6.14*b*). Оскільки мартенситні кристали, як правило, орієнтовані однаково в межах одного зерна, на протравленій поверхні добре видно зеренну структуру частинок. Подібні структури, виявлені в сплавах  $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{19}$ , диспергованих в рідких Ar і нітрогені, автори теж інтерпретували як мартенситні [349].

Порошки сплавів було відпалено протягом 1 години у  $\text{H}_2$  при температурах вище ( $900^\circ\text{C}$ ) і нижче ( $700^\circ\text{C}$ ) температури  $B_2 \rightarrow L_{21}$  впорядкування сплаву. Після відпалів диспергованого сплаву у  $\text{H}_2$  при  $700$  і  $900^\circ\text{C}$  протягом 1 години зростала доля 14М орторомбічного мартенситу (Рис. 6.13*a*).

ДСК аналіз показав локалізацію МП, а сама температура МП підвищувалась після відпалу при  $700^\circ\text{C}$  протягом 1 години в сплавах, диспергованих в рідкому Ar (Рис. 6.12*a*) та рідкому нітрогені (Рис. 6.12*b*). Перегин, пов'язаний із точкою Кюрі маскувався МП, а сам інтервал МП залишався широким більше, ніж для порошку сплаву  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{22}$ , відпаленому в вакуумі при температурі  $700^\circ\text{C}$  протягом 5 годин (Рис. 6.11). Локалізації МП, таким чином, сприяє не тільки упорядкування, а і гомогенізація складу. Рефлекси від NM мартенситу значно втрачають в інтенсивності після відпалів. Різниця в співвідношенні мартенситних фаз для порошоків, отриманих в рідких Ar та нітрогені, після їх нагрівання та охолодження в камері дифрактометра до  $980^\circ\text{C}$  була незначна (Рис. 6.13*b*). Натомість, суттєво зростали після нагрівання порошоків до  $550^\circ\text{C}$  і вище інтенсивності рефлексів від кубічного



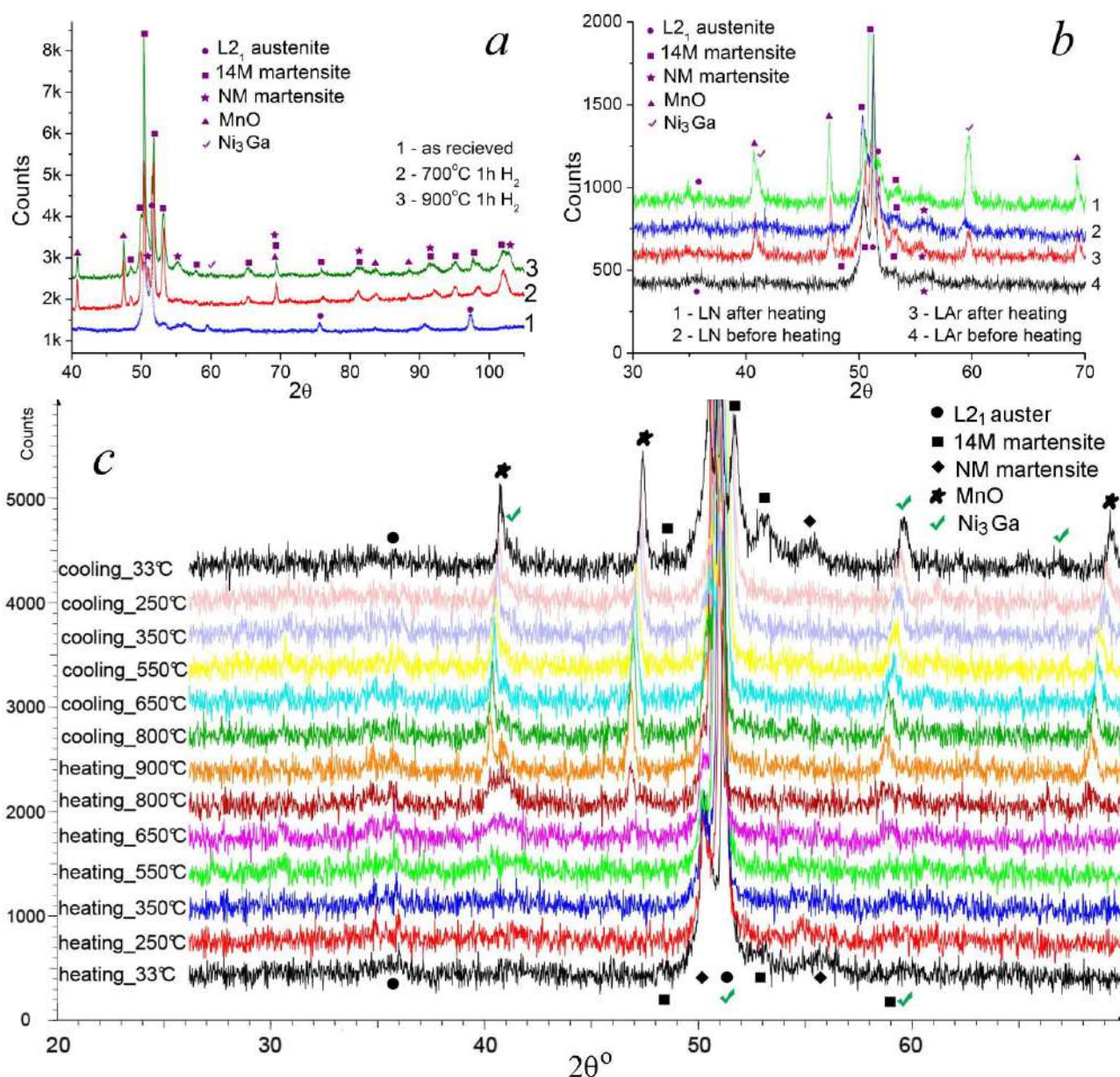


Рис. 6.13 РСА порошку  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$ : *a*) – спектри від свіжеотриманого та відпаленого у водні протягом 1 години при 700 та 900°C; *b*) – спектри від порошків, отриманих в рідких азоті (LN) та аргоні (LAr) перед нагріванням до 900°C та після охолодження до 33°C; *c*) – спектри, отримані спочатку при нагріві, потім при охолодженні при різних температурах. Параметри ґратки 14М орторомбічний мартенситу  $a = 6.15, b = 5.81, c = 5.51 \text{ \AA}$  для сплаву, диспергованого в рідкому азоті, і  $a = 6.16, b = 5.83, c = 5.50 \text{ \AA}$  для сплаву, отриманому в рідкому Ar (*a*), що близько до визначених в МА порошках, близьких за складом [64]. Параметри обраховувалися в псевдо-кубічних осях, в яких мартенситні осі наслідують аустенітні, а тетрагональна структура 10М і, з певним наближенням, ортогональна 14М можуть бути приписані просторовій групі  $Fmmm$  [65].

оксиду марганцю  $\gamma$ -MnO (просторова група  $Fm\bar{3}m$ ) та фази, що за параметром ґратниці була близька до  $Ni_3Ga$  (просторова група  $Pm\bar{3}m$ ). В спектрах порошків, отриманих в рідкому нітрогені, інтенсивність була помітно більша, ніж в отриманих в рідкому Ar (Рис. 6.13b).

Окиснення Mn та виділення  $Ni_3Ga$  в процесі відпалу можуть впливати на перерозподіл долі мартенситних фаз, адже структура [415, 474] та точки МП [474, 221, 476] сплавів Ni-Mn-Ga дуже чутливі до елементного складу. З іншого боку, емпіричне правило наголошує, що в групі мартенситних фаз стабільність останніх, як і  $M_s$  зростає в послідовності  $5M \rightarrow 7M \rightarrow NM$  [477]. Тому збільшення долі 14M мартенситу і одночасне збільшення температури МП є несподіваним. Проте 14M або 7-шаровий мартенсит є адаптивним мікродвійниковим мартенситом [478], що ефективно компенсує напруження в малорозмірних об'єктах, таких, як частинки порошку. Зокрема, у такий спосіб автори [36] пояснили різні структури мартенситу в об'ємному стані (NM) та в швидкозагартованих стрічках (7M).

СЕМ дослідження показали, що у відпалених сплавах  $Ni_{-51}Mn_{-28}Ga_{-21}$ , диспергованих в рідкому Ar (a) та рідкому азоті (b), на поверхні частинок утворюється шар товщиною  $\sim 0.5$  мкм (Рис. 6.15, 6.16). Шар не є суцільним, а розриви в ньому часто мають правильну кристалографічну огранку. Методом ЕДС м/а встановлено, що елементний склад поверхневого шару був близький до складу «ядра».

Аналіз літературних даних показав, що морфологія тонких плівок та епітаксialьних шарів Ni-Mn-Ga радше схожа на структури, відмічені стрілками на Рис. 6.16a,b, ніж на фасеточні структури, що вкривають поверхню частинок. Подібні структури в роботі [349] інтерпретувалися як мартенсит. В зразках, відпалених при  $900^\circ C$ , фасеточні структури втрачають свою чітку огранку, ніби округлючись (Рис. 6.15c) і «переплавляючись» (Рис. 6.15d). Періодичні виступи втрачають свою виразність, хоча і спостерігаються в багатьох випадках (Рис. 6.16e,f). Рельєф на поверхні таких частинок характеризується плавними колами або дугоподібними напливами, що є фрагментами деградованих фасеточних структур, та прямими смугами, що утворюють мартенситний рельєф (Рис. 6.16e,f). Субмікронні частинки із чітко вираженими кристалографічними гранями, що спостерігалися на поверхні деяких частинок порошку, відпаленого при  $700^\circ C$  (Рис. 6.16b), спікаються із тілом частинки, втрачаючи свою правильну огранку, як на Рис. 6.16e),f) в порошках, відпалених при  $900^\circ C$ .

Шар, який вкриває поверхню частинок, утворюється розчином Ni та Mn в Ga, який при температурах  $800\div 1000^\circ C$  є рідким [479] в доволі широкій області концентрацій Ni та Mn. Вихідним матеріалом для такого розчину є нанофракція зі складом переважно з «галієвого» боку діаграми Ni-

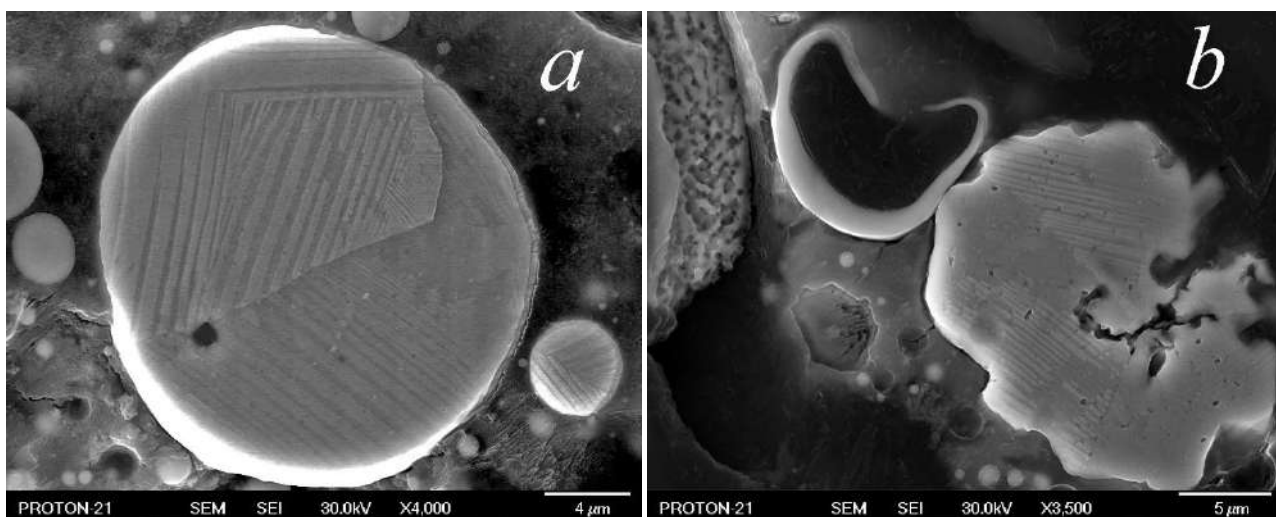


Рис. 6.14 Мікроструктури частинок сплаву  $\text{Ni}_{-51}\text{Mn}_{-28}\text{Ga}_{-21}$  після травлення *in situ* іонами  $\text{Ar}^+$  перерізів частинок: *a* – сплав дисперговано в рідкому аргоні, *b* – сплав дисперговано в рідкому азоті.

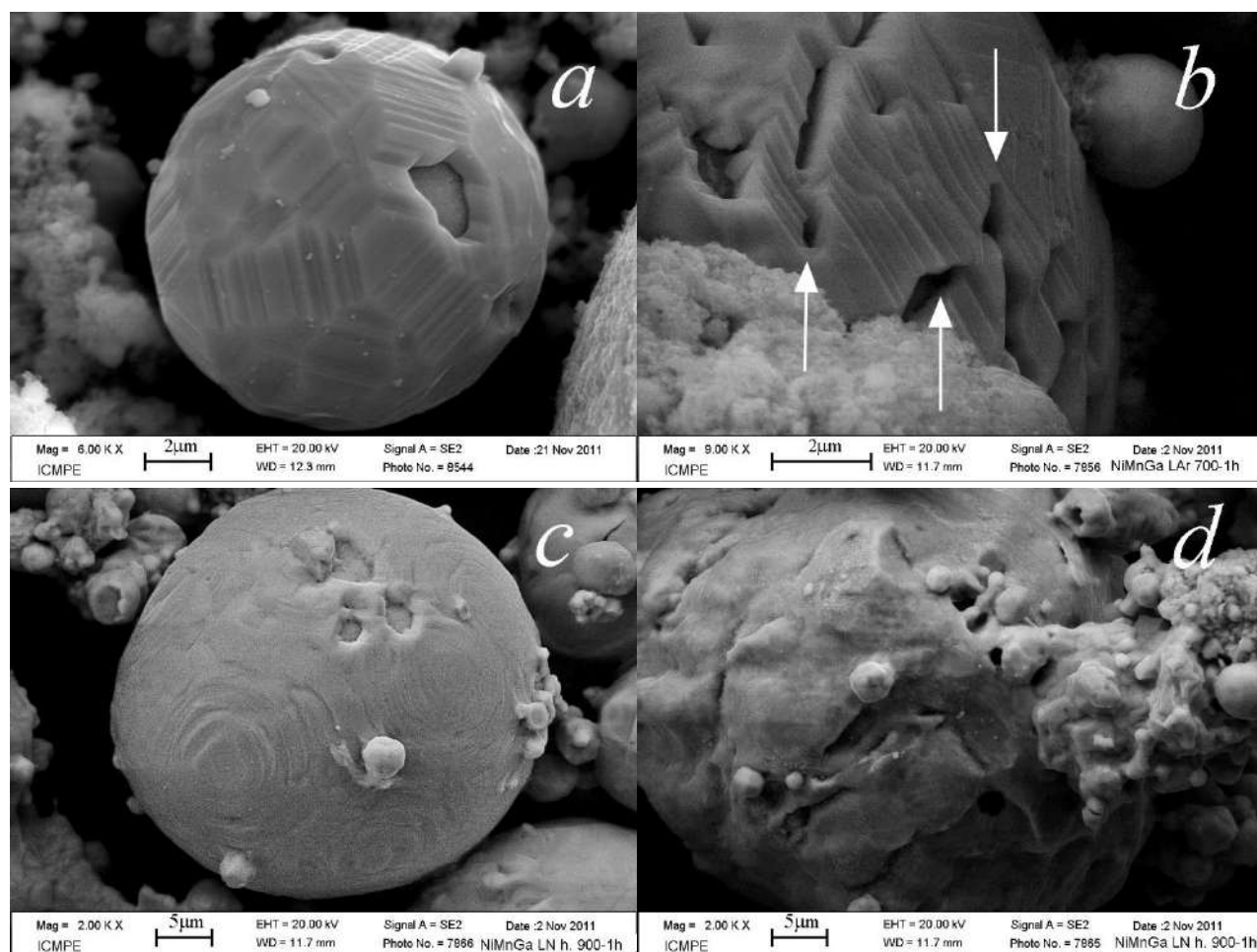


Рис. 6.15 Морфологія поверхні частинок  $\text{Ni}_{-51}\text{Mn}_{-28}\text{Ga}_{-21}$  після відпалу у водні: *a*), *b*) – при 700 °C протягом 1 години, *c*), *d*) – при 900 °C протягом 1 години. Чітко виражені фасеточні структури у вигляді правильних багатогранників на *a*) деградують в заокруглені на *c*) та повністю «переплавлені» на *d*). Розриви в поверхневому шарі (показано стрілками на *c*)) не переривають ріст мартенситних кристалів.



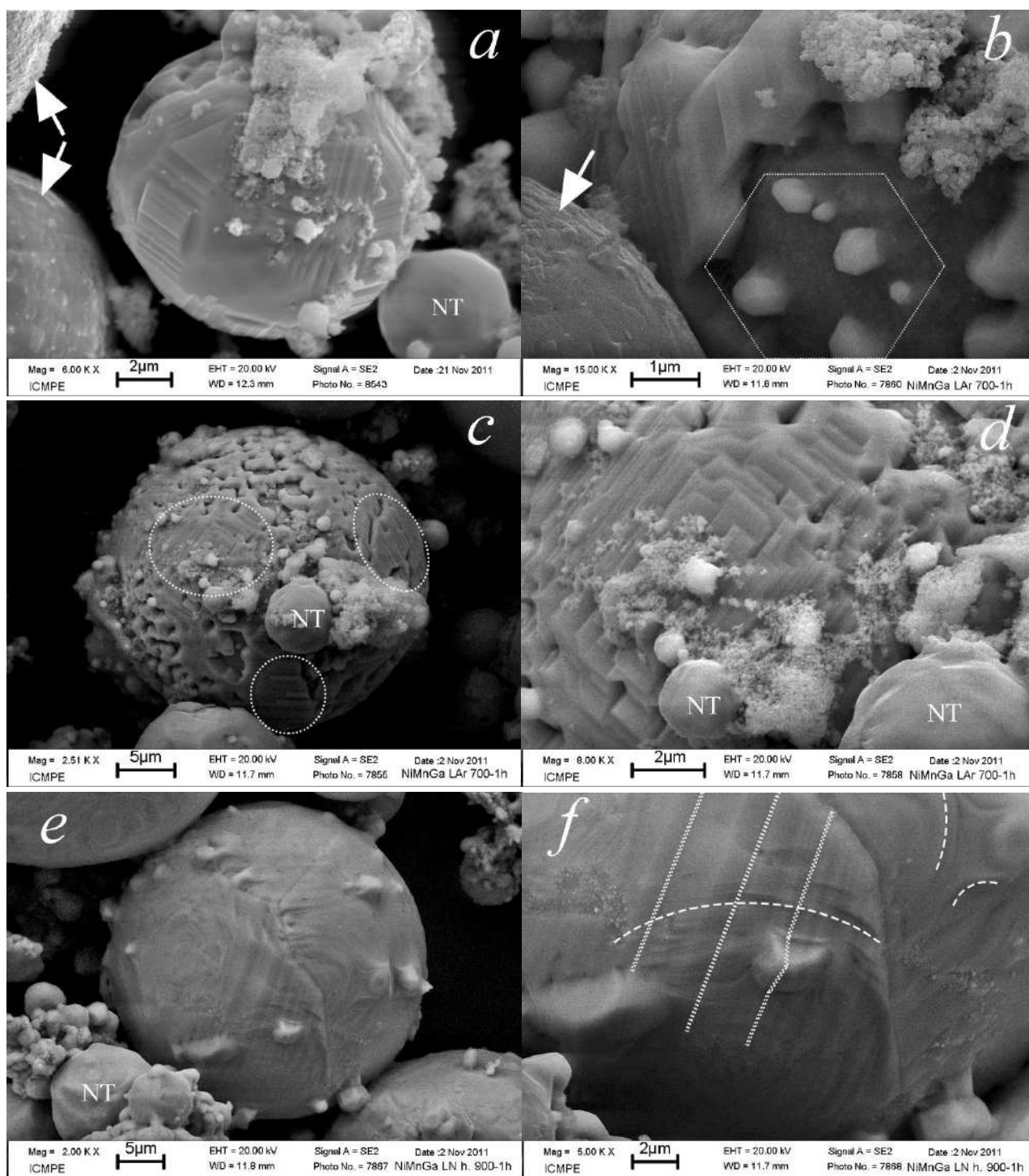


Рис. 6.16 Поверхня частинок  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$  після відпалу у  $\text{H}_2$  протягом 1 години: *a), b), c), d)* – при 700 °C, *e), f)* – при 900 °C. Структури у вигляді правильних трикутників та прямокутників на *a)* та шестигранників на *b)* із сходинкоподібними виступами з'являються на поверхні частинок лише в окремих місцях (на *c)* виділені пунктиром). Літерами NT на *a), c), d), e)* позначено приклади окремих частинок із фасеточними структурами, але без сходинок (що не зазнали МП). Стрілками на *a), b)* вказано частинки, імовірно, вкриті  $\text{MnO}$ . Субмікронні частинки із чітко вираженими кристалографічними гранями (область виділена пунктиром на *b)*) спікаються із тілом частинки як на *e), f)*. Заокруглі структури росту на *f)* (пунктирні дуги) перерізані мартенситними доменами (пунктирні прямі).

Mn-Ga (Додаток 2). При нагріванні порошку нанофракція «переплавляється» і кристалізується, утворюючи фасеточні структури. Збільшення температури інтенсифікує дифузні процеси, збільшує розчинність елементів в розчині, сприяє сфероїдизації фасеточних структур та синтерігу частинок і забезпечує більш однорідний склад, ближчий до усередненого складу порошку. Водночас відбуваються окиснювально-відновлювальні реакції, в результаті яких кисень від оксидів Ni та Ga переміщується до марганцю, утворюючи оксид MnO, тим самим сприяючи утворенню Ni<sub>3</sub>Ga. Судячи за даними РСА, ці процеси активно відбуваються одночасно, починаючи із 550°C.

Товщина періодичних сходинкоподібних виступів на поверхні фасеток, що утворюють характерний мартенситний рельєф (Рис. 6.16a,b, 6.16a,b,d), не більше 0.1 мкм. Це типова товщина мартенситних двійникових доменів в сплавах Ni-Mn-Ga [480]. Форма фасеток у вигляді трикутників, урізаних неправильних шестикутників (Рис. 6.16a), урізаних трикутників (Рис. 6.15a) або прямокутних пластин, нашарованих одна на одну (Рис. 6.16d), вказує на те, що фасетки утворені гранями високої симетрії типу (100), (110), (111). В сплавах Ni-Mn-Ga всіх складів, при яких спостерігається МП, границі здвійникованих мартенситних доменів паралельні площинам {110} в аустенітних осях [481, 482, 36]. Тоді сліди на поверхні з нормалю (111), утворені трьома сімействами двійникованих доменів (пластин) мартенситу типу (1 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ ), (01 $\bar{1}$ ), дадуть фасетку у вигляді трикутника (Рис. 6.16a) або, в загальному випадку, усіченого шестикутника (Рис. 6.15a). Вихід на поверхню з нормалю {110} дасть на сферичній поверхні частинки структури, подібні до Рис. 6.16d. Ці факти та результати РСА дозволяють зробити висновок, що поверхневі структури утворені внаслідок МП, яке розвивається в поверхневому шарі, сформованому в результаті перекристалізації нанофракції в процесі відпалу.

#### 6.1.4 МП та еволюція структури в частинках порошку Ni-Al внаслідок термічних обробок

ДСК аналіз показав (Рис. 5.19f), що тепловиділення, зумовлене МП в порошках Ni<sub>61.9</sub>Al<sub>38.1</sub> залежать від розмірів частинок порошку. На першому циклі нагріву ендо- пік, обумовлений зворотнім МП, маскується розлогим ендо- піком, спричиненим явищами десорбції. Із зворотним МП можна асоціювати малоінтенсивний розлогий ендо- пік на першому циклі нагріву із максимумом при 250÷270°C для фракції із розмірами частинок порошку, менше 32 мкм, отриманого в рідкому Ar, та частинок, більше 32 і менше 65 мкм, отриманих в рідкому нітрогені. Збільшення температури піку на 40÷60°C по відношенню до максимуму ендо- піку майстер-сплаву зі складом Ni<sub>62.5</sub>Al<sub>37.5</sub> протирічить кривій Смайлека, за якою збільшення вмісту Ni сприяє збільшенню температури МП [24]. Не може

Таблиця 6.4 Результати кількісного РСА (без урахування вмісту  $\text{Ni}_2\text{Al}$ ). Lat.Par. – параметри ґратниці;  $V_a$  – атомний об’єм;  $V_{\text{pwd}}/V_{\text{bulk}}$  – відношення параметру B2 структури порошкової фракції до масивної;  $\Delta V/V_a$  – об’ємний ефект МП; % – доля відповідної фази

	B2			$V_{\text{pwd}}/V_{\text{bulk}}$	L1 <sub>0</sub>			$\Delta V/V_a$
	Lat.Par. [Å]	$V_a[\text{\AA}^3/\text{at}]$	%		Lat.Par. [Å]	$V_a[\text{\AA}^3/\text{at}]$	%	
Mechanical fraction	$a=2.8562$	11.650	19.4	–	$a=3.8011$ $c=3.2398$	11.7025	80.6	-0.002
$63\mu\text{m}<\text{pwd LAr}<125\mu\text{m}$	$a=2.8657$	11.767	28.0	1.010	$a=3.7965$ $c=3.2247$	11.620	72.0	-0.012
$\text{pwd LAr}<32\mu\text{m}$	$a=2.8623$	11.725	51.7	1.006	$a=3.7953$ $c=3.2226$	11.605	48.3	-0.010
$\text{pwd LN}<32\mu\text{m}$	$a=2.8623$	11.725	20.5	1.006	$a=3.7972$ $c=3.2318$	11.650	79.5	-0.006

бути причиною і більший, ніж в масивному зразку  $\text{Ni-Al}$ , атомний об’єм B2 фази в порошок (Таблиця 6.4). Оскільки об’ємний ефект  $\text{B2} \rightarrow \text{L1}_0$  МП негативний, більший атомний об’єм B2 фази еквівалентний ізотропному розтягненню B2 ґратниці і має провокувати зменшення температури МП.

Збільшення атомного об’єму зумовлено великою кількістю вакансій ґарту, що з’являються при заґартування *in situ* в процесі ЕІ обробки. Збільшенням кількості вакансій ґарту в швидкозаґартованих стрічках [483] та розбризганих на холодну пластину [131] сплавів  $\text{Ni-Al}$  є причиною придушення зворотнього  $\text{B2} \rightarrow \text{L1}_0$  МП. Вже на стадії охолодження після першого нагріву пряме МП на ДСК кривих не фіксується для фракції із розмірами частинок порошку, менше 32 мкм, отриманого в рідкому  $\text{Ar}$ , та частинок, більше 32 і менше 65 мкм, отриманих в рідкому нітрогені, як і зворотнє МП при повторному нагріванні (Рис. 5.19f). Розлогий екзо- пік при охолодженні фракції частинок порошку, більше 65 і менше 125 мкм, отриманого в рідкому  $\text{Ar}$ , може бути трактовано як відповідний прямому МП, що відбувається в частинках із різним хімічним складом. Оскільки максимум екзо- піку при охолодженні становить  $6^\circ\text{C}$ , а ендо- піку при нагріві –  $263^\circ\text{C}$ , за різницею розкид середніх концентрацій частинок можна оцінити у  $\sim 2\text{ат.}\%$ .

Як РСА (Рис. 5.24, Рис. 6.17a), так і мікроструктурні дослідження (Рис. 6.18) однозначно підтверджують наявність  $\text{L1}_0$  мартенситної фази у всіх фракціях поршків. Два характерних піки при  $52$  та  $54^\circ$ , що спостерігалися саме в порошкових фракціях (Рис. 6.17a), можна трактувати як належні до 7R (14M) мартенситу. Подібні піки спостерігалися авторами [484] в сплавах  $\text{Ni}_{63.8}\text{Al}_{36.2}$  та  $\text{Ni}_{64.8}\text{Al}_{35.2}$  після короточасних відпалів при температурах  $230\div 500^\circ\text{C}$  та авторами [485] в швидкозаґартованих стрічках  $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ . Це –  $(1\bar{1}\bar{7})_{14\text{M}}$ , положення якого збігається із  $(110)_{\text{B2}}$ , та  $(117)_{14\text{M}}$ , що співпадає за

положенням із  $(212)_{\text{Ni}_2\text{Al}}$ , який, в свою чергу, перекривається із  $(311)_{\text{Ni}_2\text{Al}}$  (Рис. 5.24). Збіг рефлексів на електронограмах від 7R мартенситу та виділень  $\text{Ni}_2\text{Al}$  відмічали автори роботи [486]. Співіснування 3R, 7R(14M),  $\text{Ni}_2\text{Al}$  в сплавах Ni-Al після короточасних відпалів при температурах 300-650°C підтверджувалося і в [484, 214, 155]. З одного боку, наявність 7R мартенситу може бути обумовлена розшаруванням за складом в мікронних частинках, оскільки 7R мартенсит спостерігається в сплавах із вмістом Ni, меншим 63ат.% (Рис. 6.19a, [155, 484]). Проте, навіть всередині комірок (Рис. 5.24) вміст Ni становить ~63.7ат.%, а якраз в них мартенсит майже не спостерігався (Рис. 6.18a,b). Характерний пік при ~54° зникає після нагрівання порошку Ni-Al до 250°C (Рис. 6.17b) і тому може бути інтерпретований як  $(117)_{14\text{M}}$ . Когерентні виділення  $\text{Ni}_2\text{Al}$  зазнають МП разом із B2 матрицею [54], трансформуючись із гексагональної (Рис. 6.19b) в моноклінну структуру (Рис. 6.19d) [155]. При подальшому нагріванні порошку Ni-Al до 500°C пік знову з'являється і пропадає при більш високих температурах (Рис. 6.19b). Це свідчать на користь виділень  $\text{Ni}_2\text{Al}$ , ніж 7R(14M) мартенситу, оскільки температура виділення перших лежить в інтервалі 400÷550°C [486, 155].

Мартенситна фаза спостерігалася як у вигляді пластин із характерною товщиною ~0.1 мкм на перерізах суцільних (Рис. 6.18a,b,c) та порожнистих частинок (Рис. 6.18d), так і у вигляді мартенситного рельєфу на внутрішній (Рис. 6.18e) та зовнішній (Рис. 6.18f) поверхнях порожнистих частинок. Остання обставина вказує на високу адаптивну здатність мартенситу в Ni-Al, що забезпечує ефективну адаптацію в порожнистих сферах. Доля мартенситної фази тим менше, чим менше розміри частинок (Таблиця 6.4). Оскільки швидкість охолодження частинок в процесі гартування *in situ* більше в менших частинках, кількість вакансій в них більше, що пояснює придушення прямого МП. Доля мартенситу була більша в порошку, отриманому в рідкому нітрогені (Таблиця 6.4, Рис. 6.17a), що зумовлено великою кількістю порожнистих частинок із стінками порядку 1 мкм. В них релаксація дефектів відбувається швидше.

Екзо- пік, що фіксується на ДСК кривих великорозмірних фракцій при нагріванні і при охолодженні при температурі ~350°C (Рис. 5.19f), відповідає розпаду мартенситу з утворенням  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ , що в сплавах Ni-Al активно розвивається при температурі вище ~300°C [156, 155, 487]. РСА аналіз підтвердив виділення фази  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  вже при нагріві до 250°C, кількість якої збільшується при подальшому нагріві і починає зменшуватися при нагріванні вище 700°C і початку виділення  $\text{Ni}_3\text{Al}$  фази із  $\text{L}_{21}$  структурою (Рис. 6.17b). Вважається добре встановленим фактом, що виділення  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$

відбувається швидко саме в мартенситі, оскільки потребує тільки упорядкування атомів (Рис. 6.19с) і дифузії атомів на малі відстані [214, 488, 158, 489]. Натомість утворенню  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  в В2 фазі передуює виділення метастабільної  $\text{Ni}_2\text{Al}$ , яка перетворюється на  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  лише після відпалів протягом декількох діб при температурах  $300\div 600^\circ\text{C}$  [214, 488, 155, 489]. За [155, 489, 158, 490] причиною різної швидкості виділення  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  в мартенситі і аустениті є необхідність бейновської дисторсії в останній, що власне обумовлює схожість морфології та орієнтаційних співвідношень мартенситної та В2 фаз [490, 54]. Процесу виділення метастабільної фази  $\text{Ni}_2\text{Al}$  може сприяти значна кількість дефектів в загартованих *in situ* частинках порошку [54]. Останньої тим більше, чим більше швидкість охолодження, а отже, чим менше розміри частинок (Рис. 6.17а). За [490, 54, 484] утворення фази  $\text{Ni}_2\text{Al}$  затримує розпад мартенситу. Таким чином, причиною відсутності на ДСК кривих характерних піків, що асоціюються із зворотним та прямим перетвореннями, є розпад мартенситу із утворенням  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ , інтенсивність якого опосередковано визначається розмірним фактором. Зазначимо, що в малорозмірних, інтенсивно деформованих, а особливо наноструктурованих об'єктах фіксація МП за ДСК піками є малоефективною [491, 492].

Мартенситна фаза спостерігалася в полікристалічних частинках (Рис. 6.18с) і в монокристалічних із характерною комірчастою структурою (Рис. 6.18а,б). В останньому випадку наявність мартенситних пластин однакової орієнтації в різних областях частинки (границях комірок) є наочним доказом її монокристалічності. Області всередині комірок не зазнають МП, натомість світлі області, збагачені на  $\text{Ni}$  – так. Найбільш незвичайним і, наскільки відомо, досі не спостережуваним фактом є те, що мартенситні пластини, що зароджуються в одній області, «зникають» всередині комірок і «виринають» в іншій області. Це підтверджує легку спроможність мартенситу в  $\text{Ni-Al}$  адаптуватися в концентраційно неоднорідних 3D структурах складної топології. В цьому сенсі, згідно ідеології авторів [478], справа ідеться про адаптивний мартенсит із 7R структурою в позначеннях Шенфліса або  $(5\bar{2})$  в позначеннях Жданова (Рис. 6.19е). З іншого боку, когерентне утворення мартенситних пластин в різних областях частинок дає суттєвий аргумент на користь модуляційного механізму утворення мартенситу в  $\text{Ni-Al}$ . Якщо цей механіз є дієвим, утворенню мартенситу передуює поширення поперекової хвилі в напрямку  $[1, \bar{1}, 0]_{\text{В2}} \parallel [1, 0, 0]_{14\text{М}}$  із зсувами атомів в площинах типу  $(110)_{\text{В2}} \simeq \parallel (001)_{14\text{М}}$  (Рис. 6.19е). Це проявляється у вигляді твідового контрасту, що спостерігається на електронних зображеннях сплавів  $\text{Ni-Al}$  [486]. Крім того, в фононних спектрах, отриманих при температурах, трохи вище температури початку МП, з'являється глибокий провал в

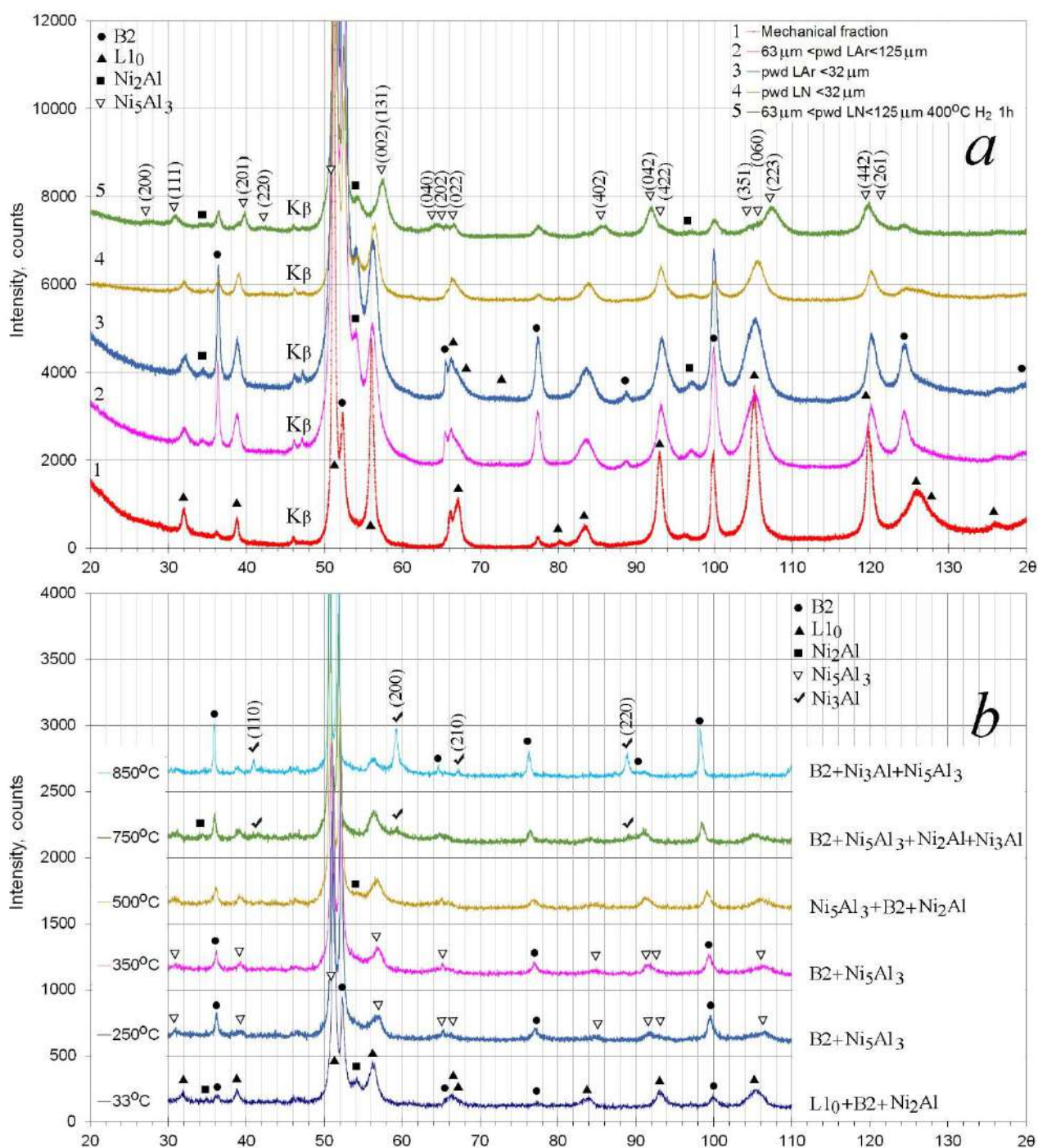


Рис. 6.17 Рентгеноструктурний аналіз ЕІ порошку  $\text{Ni}_{61.9}\text{Al}_{38.1}$ . *a*) – фракції вихідного порошку (pwd), отриманого в рідкому аргоні (LAr): механічна; розмірами від 63 до 125 мкм; розмірами менше 32 мкм; фракція вихідного порошку, отриманого в рідкому нітрогені (LN), розмірами менше 3 мкм; а також відпаленого у водні при 400°C протягом години, розмірами від 63 до 125 мкм; *b*) – спектри, відскановані при різних температурах від свіжеотриманого порошку, одержаного в рідкому нітрогені. На (*a*) індексовано лінії від  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ , на (*b*) – від  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Індексацию B2, L10 та  $\text{Ni}_2\text{Al}$  показано на Рис. 5.25. Два піки на (*a*) в області 46÷48° –  $\text{K}\beta$  від двох найпотужніших ліній в околі 52°.



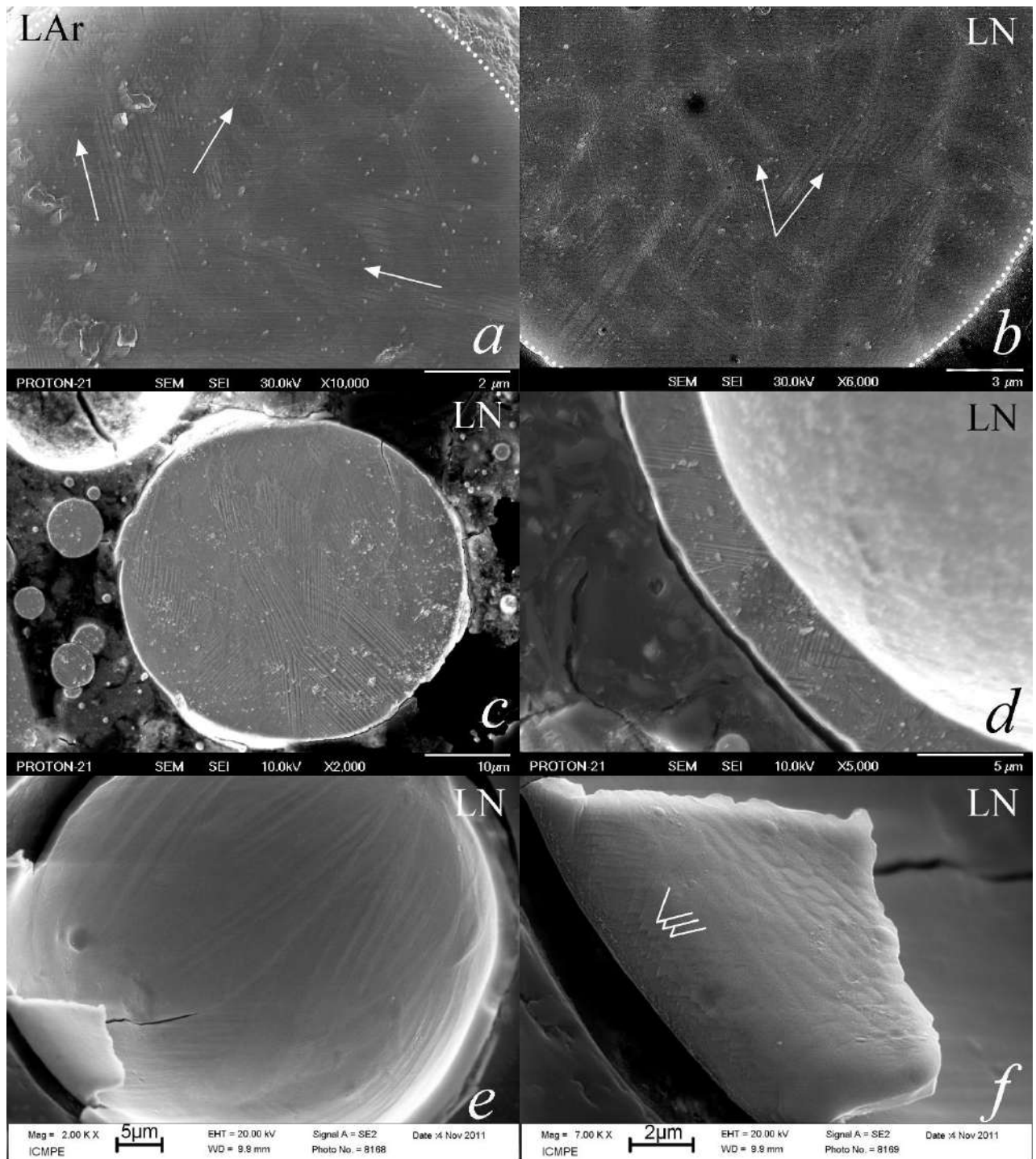


Рис. 6.18 Морфологія мартенситу в частинках порошку  $\text{Ni}_{61.9}\text{Al}_{38.1}$ . Протравлені *in situ* іонами  $\text{Ag}^+$  перерізи суцільних частинок порошку (границі перерізу позначено пунктиром) – *a*), *b*), *c*) та переріз порожнистої частинки порошку із мартенситними пластинами – *d*). Мартенситні пластини трьох (*a*) та двох (*b*) орієнтацій (показані стрілками) виникають в світлих областях, збагачених на нікель, що утворюють мереживо комірок, як на Рис. 5.12*a* та Рис. 5.23. На (*c*) в частинці, що має полікристалічну структуру, мартенситні пластини однієї або двох орієнтацій повністю заповнюють зерна. Зигзагоподібний із внутрішнього боку (*e*) та у вигляді пластин (потрійне V) із зовнішнього боку (*f*) мартенситний рельєф. LAr та LN – порошок, отриманий в рідкому аргоні та нітрогені, відповідно.



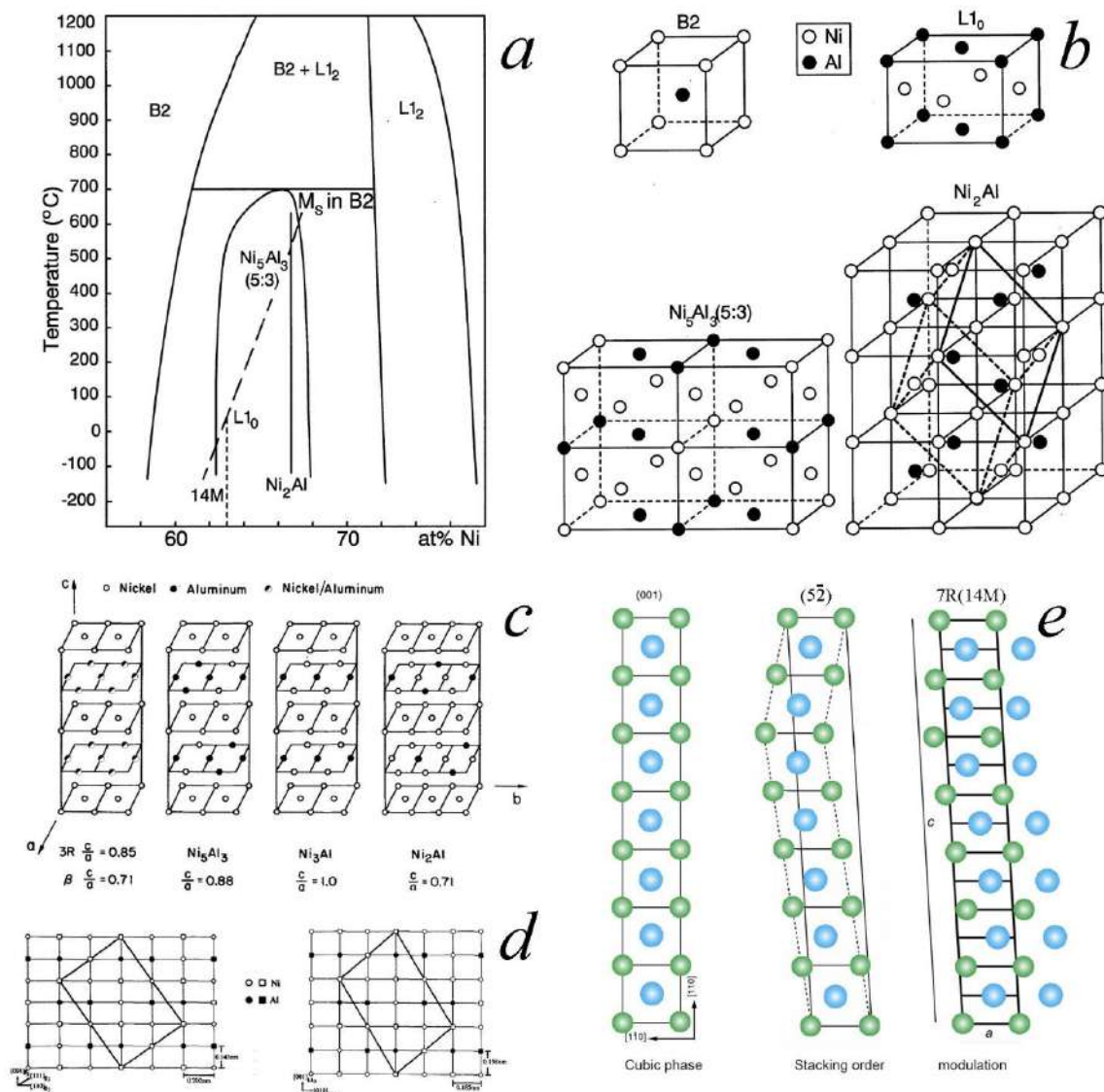


Рис. 6.19 Діаграма Ni-Al (a) та взаємозв'язок структур (b) в околі досліджених концентрацій (за [37]), типів порядку (c за [39]), Ni<sub>2</sub>Al в аустенітному та мартенситному стані (d [42]), перетасовочної та модуляційної (осциляторної) моделей 7R (14M) мартенситу ( [31]).

поперековій акустичній моді  $\Sigma_4 \langle \xi \xi 0 \rangle TA_2$  при  $\xi = 0.16$  [493]. Оскільки якраз площини  $\{110\}_{B2}$  трансформуються в базальні площини мартенситу, а хвильовий вектор  $\xi = 0.16 \approx 1/7$  відповідає періоду модуляції в 7R структурі, є безпосередній зв'язок між динамікою ґратниці аустениту та структурою 7R мартенситу. При цьому хвильова природа зміщень гарантує когерентне виникнення мартенситних пластин в різних областях частинок із сприятливим для МП складом.

Викладені непрямі аргументи на користь 7R мартенситу знаходяться в певному протиріччі із безпосередніми вимірами складу в світлих областях частинок із мережевою субструктурою (Рис. 5.23, Рис. 6.18a,b). Дійсно, вміст Ni навіть всередині комірок (Рис. 5.23) становив  $\sim 63.7$  ат.%, хоча в масивних сплавах 7R мартенсит спостерігається при концентрації Ni менше 63 ат.%. Це, як і збіг позицій на

рентгенограмах основних піків 7R мартенситу та  $\text{Ni}_2\text{Al}$ , може давати підстави вважати, що саме остання, поряд із  $\text{L1}_0$  мартенситом та B2 фазою є основними фазами в свіжеотриманих частинках. Проте тонкопластинчата структура кристалів мартенситу (Рис. 6.19a,b), його висока адаптивна спроможність, підвищення температури МП за рахунок більшого атомного об'єму ЕІ частинок не виключають наявності саме 7R мартенситу поряд із  $\text{L1}_0$ .

## 6.2 Структурні особливості наночастинок ЕІ порошків

### 6.2.1 Наночастинки порошків Ti-Ni-Hf

ПЕМ дослідження показали, в найменших наночастинках, скупчених в агломерати, спостерігалась переважно система кільцевих рефлексів, що однозначно інтерперетувалась, як належна до ГЦК структури  $\text{NiO}$  та  $\text{TiO}$  із параметром ґратниці  $\sim 4.2 \text{ \AA}$  (Рис. 6.20). «Великі» шаруваті наночастинки, розмірами більше, ніж 20 нм (Рис. 6.20a, 6.22c,e), також мали ГЦК структуру, проте із особливостями. Параметр ґратниці, що було визначено із ПЕМ зображень високої роздільної здатності (Рис. 6.21c) та з дифракції (Рис. 6.22d), становив  $3.08 \div 3.16 \text{ \AA}$ . На всіх зображеннях наявна тонка смугаста структура, схожа на двійникову. Товщина смуг була 5÷6 атомних шарів або  $\sim 2 \text{ нм}$  (Рис. 6.21b,e, Рис. 6.22e,f). Походження цих смуг не пов'язано із двійниками. Як безпосередньо видно із ПЕМ зображення ВРЗ на Рис. 6.21e, площа «двійникування»  $(100)_{\text{ГЦК}}$ , що неможливо для ГЦК структури. Поява таких смуг (муару) обумовлена близькістю деяких рефлексів прямокутної сітки рефлексів (BR FFT на Рис. 22f) від зовнішнього шару частинки та системи від ГЦК структури внутрішнього ядра частинки. Сама ж система цих рефлексів може бути інтерпретована як належна до одного із складних оксидів:  $\text{Ni}_3\text{Ti}_3\text{O}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ . Оксиди мають кубічну структуру (просторова група  $Fd\bar{3}m$ ), близькі параметри ґратниць і дають схожі дифракційні картини. Зокрема, для осі зони  $[2\bar{5}5]$  прямокутна система рефлексів задається в  $k$  просторі взаємно ортогональкими  $(02\bar{2})$  ( $d_{02\bar{2}} \approx 4.0 \text{ \AA}$ ) та  $(511)$  ( $d_{511} \approx 2.2 \text{ \AA}$ ) векторами. Як видно із вставки BC FFT на Рис. 6.22f, сателітні рефлекси, обумовлені муаром, розташовані в напрямку  $(400)_{\text{ГЦК}}$ , що еквівалентно площині «двійкування»  $(100)_{\text{ГЦК}}$ .

Водночас, поряд із такого роду фігурами муару, в деяких частинках наявна дійсно двійникова субструктура (Рис. 6.22c,d,e). На відміну від смуг муару, вона нерегулярна, а площа двійникування –  $(111)_{\text{ГЦК}}$  (Рис. 6.22d). ГЦК метали мають високу енергію дефектів пакування і поява в них двійників є рідкісним явищем. Проте в нанокристалічних матеріалах вони таки спостерігаються доволі часто.

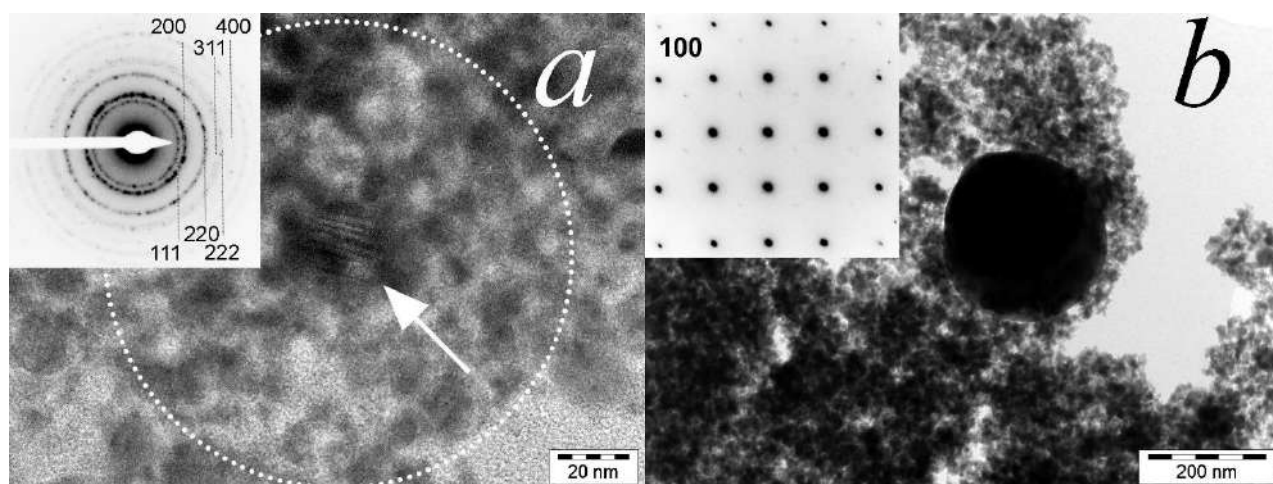


Рис. 6.20 СП ПЕМ зображення: *a*) – агломерату наночастинок від області, обмеженої колом, включно із смугастою частинкою (показано стрілкою); *b*) – “великої” наночастинки (ось зони (100)).

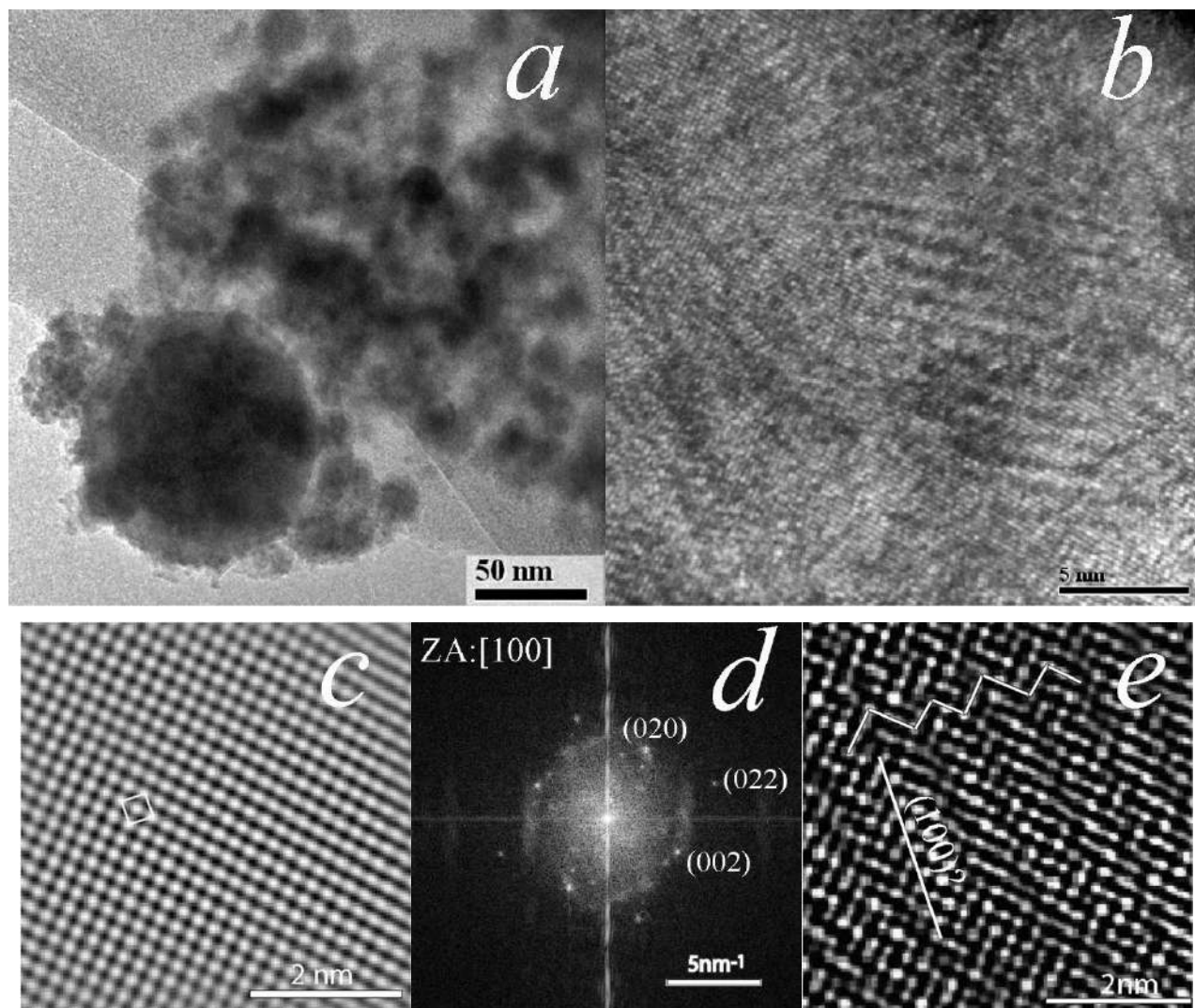


Рис. 6.21 ПЕМ зображення від шаруватої частинки: *a*) – СП, *b*) – зображення високої роздільної здатності центру частинки; *c*) – оброблене після FFT (фільтроване) і збільшене зображення ВРЗ частинки; *d*) – фур'є образ після FFT зображення ВРЗ частинки з віссю зони, орієнтованою приблизно як (100); *e*) збільшене зображення ВРЗ смугастої області частинки із смугами, паралельними площинам (100).



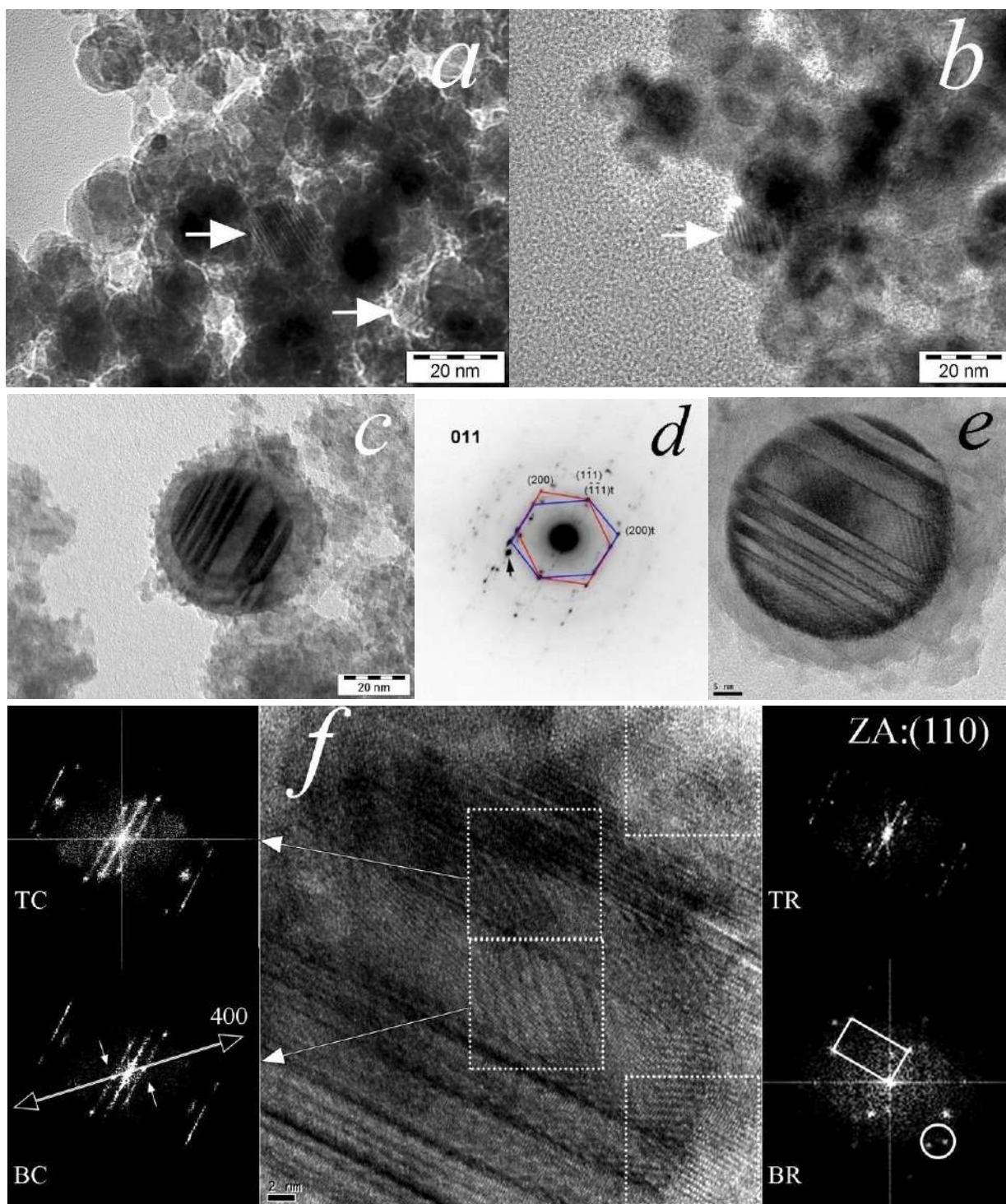


Рис. 6.22 На *a)* та *b)* – СП ПЕМ зображення частинок, менших 20 нм, із регулярною смугастою структурою (стрілки) в агломератах наночастинок; *c)* – СП ПЕМ зображення частинки 40 нм із нерегулярною двійниковою структурою, що інтерперетовано на *(d)*. Ось зони  $(110)_{\text{ГЦК}}$ . Площина двійкування  $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{ГЦК}}$ . Прямокутна система рефлексів (найсильніший на *(d)* виділено стрілкою) при взаємодії із ГЦК рефlekсами обумовлює муар на зображеннях ВРЗ на *(e)* та *(f)*; *f* – ВРЗ та FFT зображення від виділених пунктиром ділянок. Прямокутником на FFT зображенні ВР показано систему рефлексів від зовнішнього шару частинки, колом – сусідні рефлекси від ГЦК системи та рефлекси від зовнішнього шару спричиняють появу смуг, нормаль до яких спрямована в напрямку(400) на ВС.

Автори роботи [494] спостерігали ламінарні двійники 10÷20 нм в наночастинках Au, Pt та платинових сплавів. Атомно тонкі двійники ~10 нм утворювалися в деформованих *in situ* плівках Pt [495]. В роботі [496] спостерігали двійникування в нанозернах Cu, підданої інтенсивній пластичній деформації. За інтенсивних деформацій спостерігалось двійникування в нанокристалах Ni [497, 498]. Автори [499] пов'язували утворення двійників рухом часткових дислокацій Шоклі, що зароджувалися на границях зерен.

Окрім однієї роботи [494], більшість наведених прикладів стосується деформаційних двійників. У випадку окремих наночастинок, отриманих ЕІ диспергування, джерелом напружень може бути різниця к.т.р. ядра частинки та її оболонки. В такому разі справа не ідеться про інтенсивну деформацію, типову для методик інтенсивного пластичного деформування. Крім того, процес окиснення і утворення оксидного шару розвивається вже на етапі пасивації або зберігання порошку і не може бути причиною некомпенсованих термічних деформацій. Товщина деформаційних двійників в нанокристалічних ГЦК металах становить декілька атомних шарів. В досліджуваному випадку вона сягала 8-10 нм (Рис. 6.22e) і була одного порядку із такою, спостереженою в окремих наночастинках Au, Pt та платинових сплавів [494]. Водночас, середній вміст Ni в ядрі частинок із шаруватою структурою і, зокрема, із двійниками становив  $57 \pm 6\%$  (Таблиця 4.2), тобто відповідав стехіометрії фази  $Ni_4Ti_3$ . Ця фаза є метастабільною і утворюється в процесі витримок при температурах, менше 650°C, збагачених на Ni сплавів Ni-Ti [39]. Структура фази ромбоєдрична (просторова група  $R\bar{3}$  [500, 501]), а параметри ґратниці становлять  $a=6.61\text{\AA}$ ,  $\alpha=113.65^\circ$  [501]. Параметер ґратниці приблизно вдвічі більше, ніж спостережений параметер ГЦК структури  $\approx 3.1\text{\AA}$ . В роботі Коломицева, Лободюка та Хандроса [137] ця фаза була інтерперетована як довгоперіодна ГЦК структура із параметром  $a=15.8\text{\AA}$ , що в п'ять разів більше, ніж спостережений в даному дослідженні. Тому природним буде висновок, що спостережена структура в шаруватих «великих» наночастинках є метастабільною формою, що передуює остаточному формуванню також метастабільної фази  $Ni_4Ti_3$ .

### 6.2.2 Структура мартенситної фази в наночастинках порошків Ni-Al

Смугасти контраст в наночастинках Ni-Al розмірами від 15 до 50 нм спостерігався значно частіше, ніж в сплавах Ti-Ni-Hf (Рис. 6.23a,b), власне, за належної орієнтації, практично в кожній. Хоча міжплощинні відстані, що відповідають високосиметричним рефлексам  $L1_0$  фази, близькі до відстаней в ґратницях B2,  $Ni_3Al$ ,  $Ni_5Al_3$  та  $Ni_2Al$  фаз, все ж таки спостережені значення параметрів ґратниці



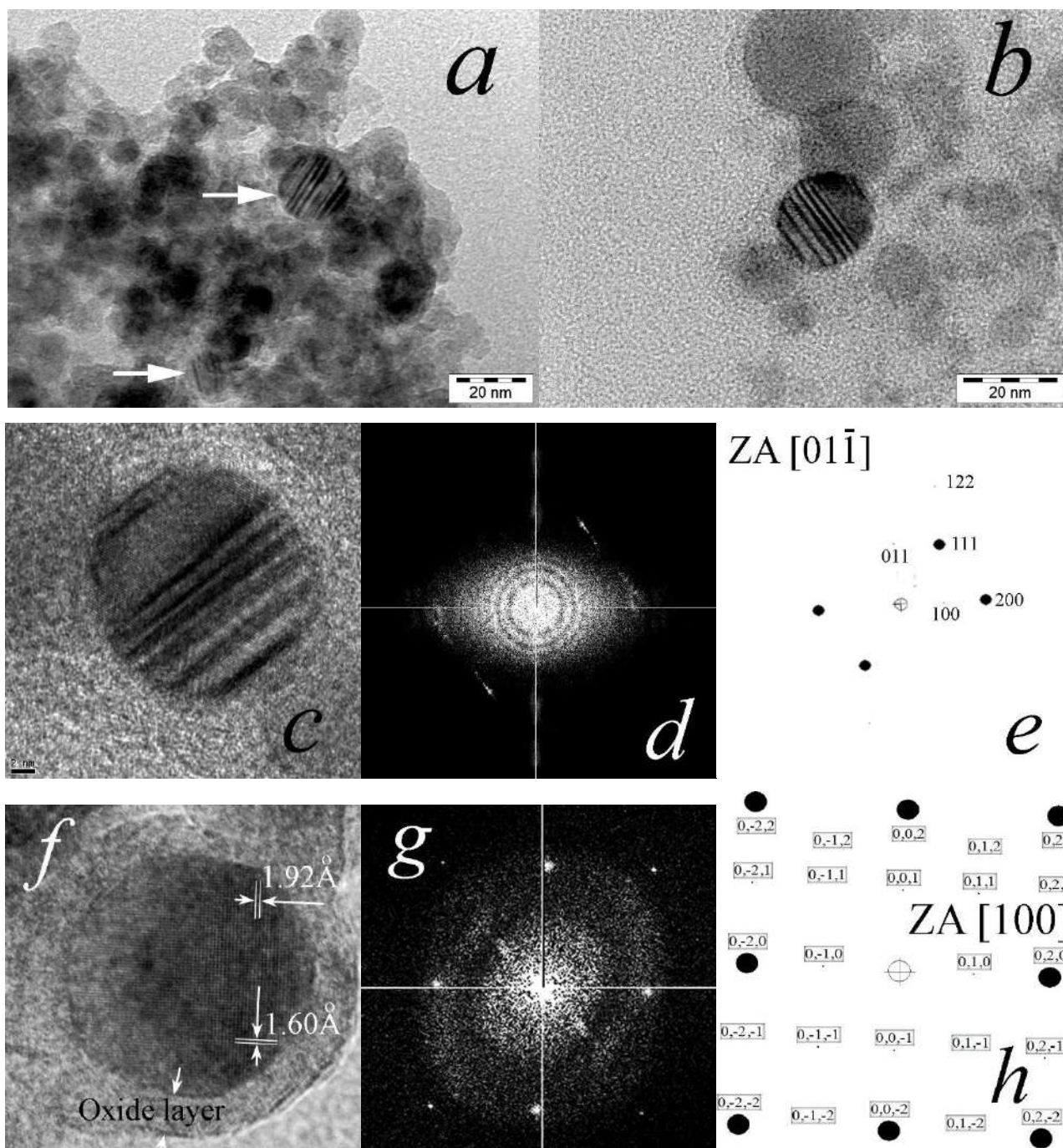


Рис. 6.23 На *a)* та *b)* – СП ПЕМ зображення частинок, менших за 20 нм із нерегулярною смугастою структурою (показано стрілками) в агломератах наночастинок; *c)* – ПЕМ зображення ВРЗ частинки 16 нм із нерегулярною двійниковою структурою і площиною двійникування  $(1\bar{1}\bar{1})_{\text{ГЦТ}}$ , що інтерперетовано на *(e)*. На *(d)* – FFT образ зображення *(c)*. Ось зони  $(01\bar{1})_{\text{ГЦТ}}$ . На *(f)* – ПЕМ зображення ВРЗ та його FFT образ *(g)*. На *(h)* – інтерпретація Фурьє образу зображення. Ось зони  $(100)_{\text{ГЦТ}}$ . На *(f)* видно оксидний шар, товщиною близько 1 нм. Міжплощинні відстані, марковані стрілками і обраховані безпосередньо із зображення, становлять  $1.92\text{\AA}$  та  $1.60\text{\AA}$ , що відповідає міжплощинним відстаням тетрагонального мартенситу  $L1_0$  [209]  $a = b = 1.92 \cdot 2 = 3.84\text{\AA}$  та  $c = 1.60 \cdot 2 = 3.20\text{\AA}$ . Кут між площинами становить  $90^\circ$ .

$a = b = 3.84\text{\AA}$  та  $c = 3.20\text{\AA}$  (Рис. 6.23f) ближче до міжплощинних відстаней тетрагонального мартенситу  $L1_0$   $a = b = 3.83\text{\AA}$ ,  $c = 3.18\text{\AA}$ , спостереженого Мартиновим, Енамі, Хандросом та інш. [209], ніж до інших (порівняй із Рис. 6.19d).

Відомо, що когерентні виділення  $\text{Ni}_2\text{Al}$  зазнають МП разом із B2 матрицею [54], трансформуючись із гексагональної (Рис. 6.19b) в моноклінну структуру (Рис. 6.19d) [155]. При зворотньому МП ці виділення мають трансформуватися в  $\beta$  фазу. З іншого боку, температура МП для сплавів складом  $\text{Ni}_{64.2}\text{Al}_{35.8}$ , згідно кривої Смайлека [24], також порядку  $250^\circ\text{C}$ . Тому, хоча рентгеноструктурні дослідження виявили наявність саме моноклінної фази  $\text{Ni}_2\text{Al}$ , рефлексів від якої зникали після нагріву до  $250^\circ\text{C}$  (Рис. 6.17b), однозначно не можна стверджувати, чи спостережені частинки є наслідком МП в  $\beta$ -фазі, чи в  $\text{Ni}_2\text{Al}$ .

Зауважимо, що виділення упорядкованої  $\text{Ni}_2\text{Al}$  фази в об'ємних матеріалах з'являються після короточасних відпалів при температурах  $300\text{--}650^\circ\text{C}$  [484, 214, 155]. Не виключено, з огляду на розміри спостережених частинок, що процес упорядкування може відбутися навіть під час загартування в кріогенні рідини. Проте, існування мартенситної фази в частинках нанофракції порошку складом  $\text{Ni}_{64.2}\text{Al}_{35.8}$  вважається більш імовірним, оскільки МП в сплавах  $\text{Ni-Al}$  такого складу відбувається значно вище кімнатної температури [24] і не потребує ніяких попередніх відпалів. Це підтверджується і збігом параметрів ґратниці таких частинок із  $L1_0$  мартенситом та двійниковою структурою порошків (Рис. 6.23c). Хоча двійникування може бути зумовлено різними причинами, не пов'язаними із МП, наскільки відомо, раніше двійникування не спостерігалось в виділеннях  $\text{Ni}_2\text{Al}$ . Натомість, наявність значної долі дефектів пакування і тонких двійників є характерною ознакою 3R мартенситу в сплавах  $\text{Ni-Al}$  (див. [478] і посилання там). Таким чином, сукупність отриманих результатів дозволяє стверджувати про наявність мартенситу в наночастинках розмірами  $15\div 50$  нм складом  $\text{Ni}_{64.2}\text{Al}_{35.8}$ .

## Узагальнення та висновки до Розділу 6

Значна кількість дефектів гарту в мікронних частинках порошків, отриманих методом ОЕД, нанофракція, що складається із нестабільних оксидів, є причинами низки перетворень при нагріві порошків. Це відновлювально-окиснювальні реакції в нанофракції між оксидами компонентів сплавів, що супроводжуються тепловиділенням, та прискорені розпади нерівноважних станів сплавів в мікронних частинках. Характер МП визначається мікроструктурою мікронних частинок, сформованою під час кристалізації або відпалів порошку. Водночас мартенсит має адаптивні



властивості, що проявляється в рості мартенситної фази на сферичних поверхнях частинок, в когерентному рості кристалів на границях комірчастої структури Ni-Al, а в наночастинках Ni-Al подібності структуроутворення мартенситу до ФП другого роду. Зазначене ґрунтується на наступних висновках і результатах:

1. При нагріванні в порошках Ti-Ni-Zr та Ti-Ni-Hf в наночастинках порошку відбувається відновлення оксиду NiO і доокиснення оксиду TiO завдяки одночасному перебігу ендотермічної реакції відновлення  $\text{NiO} \leftrightarrow \text{Ni} + [\text{O}]$  та екзотермічної реакції окиснення  $\text{TiO} + [\text{O}] \leftrightarrow \text{TiO}_2$ . В порошку Cu-Al-Ni, внаслідок перебігу алюмотермічних реакцій між частинками порошку різних фракцій, оксид CuO частково відновлюється до  $\text{Cu}_2\text{O}$  і утворюється  $\delta$ -фаза. В нанофракції порошку Ni-Mn-Ga, кисень від оксиду Ni та Ga переміщується до марганцю, утворюючи оксид MnO, тим самим сприяючи утворенню  $\text{Ni}_3\text{Ga}$ .
2. В частинках сплавів на основі Ti-Ni, утворених в процесі гартування *in situ* в рідкий Ar, B2 та B19' фази були домінантними. Дендритна або комірчаста структура, стінки комірок якої є  $\text{Ti}(\text{Zr}, \text{Hf})_2\text{Ni}$ , обумовлюють розтягнуте, багатостадійне і неінтенсивне МП. Шаруваті частинки сферичної форми розмірами від 10 до 50 нм мають ядро із нерегулярною двійниковою структурою і оболонкою із TiO. Структуру ядра шаруватих наночастинках інтерпретовано як метастабільну форму, що передуює остаточному формуванню фази  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ .
3. Послідовність структурних змін в порошках Cu-Al-Ni при нагріванні практично така ж, як і в масивному матеріалі. МП слабо виражене, розтягнуте і не інтенсифікується ні загартуванням із  $\beta$  області, ні відпалом у водні при 290°C. Спостерігається в основному 2H і невелика кількість 18R мартенситу. Відпал у водні при 290°C частково відновлює оксид CuO, послаблює процеси  $\beta_2 \rightarrow \gamma_2 + \alpha$  розпаду та утворення  $\delta$ -фази, зменшує інтенсивність алюмотермічних реакцій. Причиною є зменшення вакансій гарту при такій обробці.
4. У фракції голкоподібних частинок  $\text{Ni}_{-47}\text{Mn}_{-31}\text{Ga}_{-22}$  МП  $\text{L2}_1 \rightarrow 5\text{M}$  та магнітне перетворення мають всі ознаки ФП в масивних зразках. В ЕІ порошках ФП малоінтенсивні, МП відбувається, як і магнітне перетворення, в широкому температурному інтервалі, що зумовлено перебігом МП в мікронних частинках різного складу. Інтенсивність МП в ЕІ порошку  $\text{Ni}_{-51}\text{Mn}_{-28}\text{Ga}_{-21}$ , отриманому в рідкому нітрогені менше, ніж отриманому в Ar, що пов'язується з меншою степенню упорядкування аустеніту завдяки розчиненому в частинках нітрогену. Після відпалів нижче та вище температури  $\text{B2} \rightarrow \text{L2}_1$  впорядкування, МП локалізувалось та інтенсифікувалось, тим більше, чим триваліше був

відпал.

5. Шар  $\sim 0.5$  мкм на поверхні сферичних частинок формується при нагріванні порошку  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$  поступовим стопленням нанофракції в рідкий розчин із складом ближче до «галієвого» боку діаграми Ni-Mn-Ga; при охолодженні розчин кристалізується, утворюючи фасеточні структури із правильною кристалографічною огранкою і мартенситним рельєфом там, де склад близький до складу ядра частинки. Зменшення долі немодульованого мартенситу і зростання долі 14М мартенситу після відпалів радше зумовлено його адаптивними властивостями, необхідними для компенсації напружень в наново утворених структурах, а не зміною складу частинок.

6. Значні швидкості охолодження в процесі гартування *in situ* частинок порошку  $\text{Ni}_{61.9}\text{Al}_{38.1}$  придушують утворення фаз  $\text{Ni}_3\text{Al}$  та  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ , проте не запобігають утворенню комірчастої структури із збагаченими на Ні стінками, та збільшенню об'єму елементарної комірки B2-фази. Останнє зумовлене великою кількістю вакансій і дефектів гарту, тим більшою, чим менше частинка внаслідок більшої швидкості охолодження. Релаксація дефектів в тонкостінних порожнистих частинках, отриманих в рідкому нітрогені, зумовлює більшу кількість мартенситу і меншу  $\text{Ni}_2\text{Al}$  в них у порівнянні із отриманими в рідкому Ar. Ці ж дефекти обумовлюють швидкий розпад  $\text{L1}_0 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$  при нагріві.

7. Мартенсит в мікронних частинках сплаву  $\text{Ni}_{61.9}\text{Al}_{38.1}$  має  $\text{L1}_0$  структуру. Проте наявність 7R мартенситу не виключають такі аргументи: тонкопластинчата структура кристалів мартенситу, висока адаптивна спроможність, яка проявляється в рості кристалів мартенситу на сферичних поверхнях порожнистих частинок, та когерентне зародження на границях комірок, яке пояснюється модуляційною моделлю 7R мартенситу.

8. Більшість частинок порошку Ni-Al, отриманого в рідкому Ar, розмірами від 15 до 50 нм мають середній склад  $\text{Ni}_{64.2}\text{Al}_{35.8}$  і мартенситну двійникову структуру. Тому підтвердженням є склад, що відповідає температурі МП значно вище кімнатної, збіг параметрів ґратниці із параметрами  $\text{L1}_0$  мартенситу та відсутність необхідності попередніх відпалів для утворення такої структури. Структурування мартенситу в наночастинках подібно до ФП другого роду, внаслідок чого мартенситна фаза однієї орієнтації заповнює весь об'єм частинки, не утворюючи окремих доменів або кристалів.

## РОЗДІЛ 7. КОНСОЛІДАЦІЯ ПОРОШКІВ, ВИГОТОВЛЕНИХ МЕТОДОМ ОБ'ЄМНОГО ЕЛЕКТРО-ІСКРОВОГО ДИСПЕРГУВАННЯ ІЗ ПОПЕРЕДНЬО ВИПЛАВЛЕНИХ СПЛАВІВ З ЕПФ

На відміну від сумішей елементних порошків, при консолідації порошків сплавів відсутній термодинамічний стимул пониження енергії Гібса утвореної сполуки по відношенню до вихідної суміші. Розшарування за складом, дисперсність частинок, належних до різних фракцій, різні механізми їх утворення і еволюції впливають на характер консолідації та властивості консолідованих матеріалів.

### 7.1 Конвенційне спікання порошків, виготовлених із попередньо виплавлених сплавів

В першу чергу становить інтерес вплив таких класичних чинників, як температура, тривалість та атмосфера консолідації порошків. В цьому розділі розглянемо вплив зазначених чинників на процес конвенційного спікання при виготовленні пін і композитів із сплавів з ЕПФ.

#### 7.1.1 Отримання піноподібного Cu-Al-Ni

Серед методів отримання металевих пін [502], [503], [504], [505] для виготовлення пін із порошку Cu-Al-Ni було обрано найпростіший метод отримання за допомогою «знімних» конструкцій [506]. Піноутворюючим агентом було обрано карбамід, який розпадався в результаті низькотемпературного відпалу суміші порошку Cu-Al-Ni та карбаміду або вимивався. Зразки «зеленої» піни (Рис. 7.1а) піддавалися високотемпературному відпалу (Таблиця 7.1). Більш механічно стійкими були «зелені» зразки після низькотемпературного відпалу. Для відновлення порошку використовувались  $\text{CaH}_2$  та  $\text{TiH}_2$ . При нагріві вони розкладаються [507] із виділенням  $\text{H}_2$ , виконуючи роль поглиначів кисню. Витримка «зелених» зразків в вакуумі при температурах  $750\div 980^\circ\text{C}$  не дозволила одержати механічно стійкі зразки пін. Відпал в вакуумній печі за програмою ВТ-978-В (Таблиця 7.1) дав частково спечений крихкий зразок металічної піни (Рис. 7.2). Спікання за програмою ВТ-1065-В дало крихкий зразок (Рис. 7.2). Розплавлені і неконсолідовані частинки мали склад, далекий від вихідного (Таблиця 7.2), що свідчить про перерозподіл компонентів внаслідок переплавлення або про хімічну взаємодію порошку

Таблиця 7.1 Режими високотемпературного відпалу

Режими	Температура ( $^\circ\text{C}$ )	Тривалість (хв)	Атмосфера	Відновник
ВТ-978-В	978	150	Вакуум $10^{-5}$ Торр.	–
ВТ-978-Н	978	150	В ампулі $\sim 10^{-5}$ Торр.	$\text{CaH}_2$
ВТ-750-Н	750	180	В ампулі $\sim 10^{-5}$ Торр.	$\text{TiH}_2$
ВТ-1065-В	1065	10	Вакуум $10^{-5}$ Торр.	–

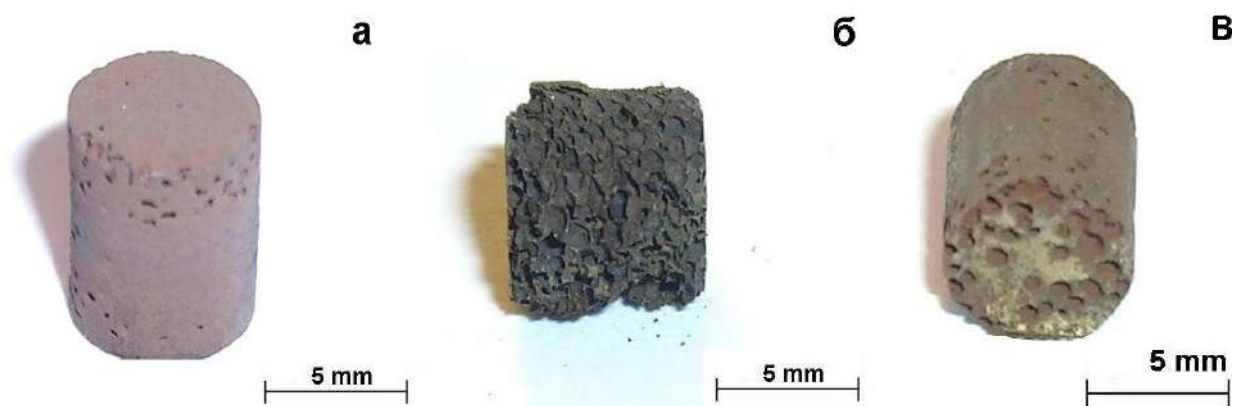


Рис. 7.1 (а, б) – зразки «зеленої» піни, отриманої методом низькотемпературного відпалу (а) та вимивання (б); в) – зразок після високотемпературного відпалу за програмою ВТ-978-В.

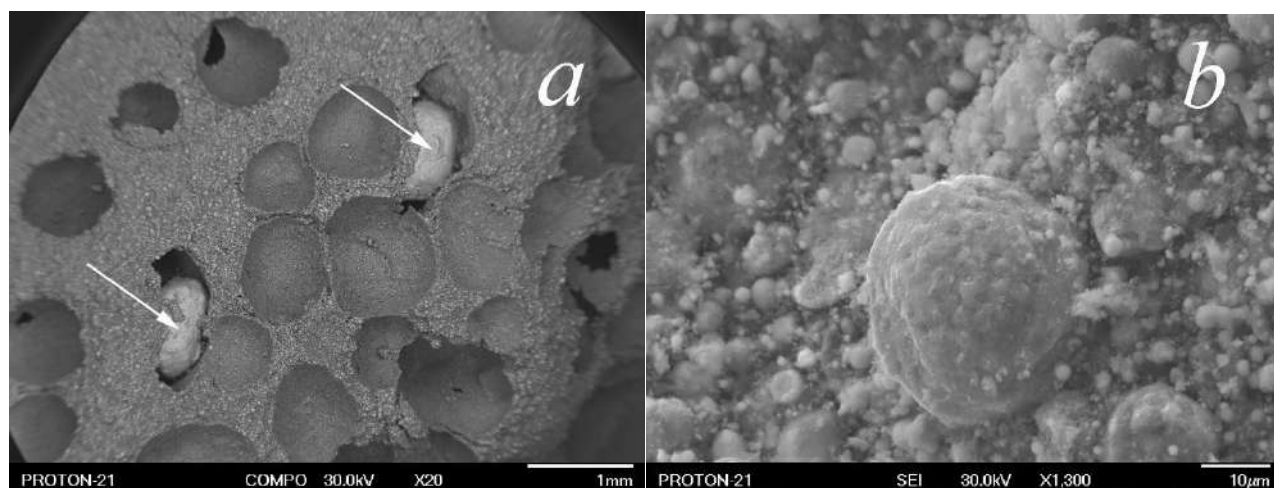


Рис. 7.2 Морфологія зразка із закритими порами після відпалу за програмою ВТ-1065-В: а) – поверхня зразка з вкрапленнями розплавленого порошку (вказано стрілками); б) – морфологія зламу зразка.

Таблиця 7.2 Склад піни, спеченої за програмою ВТ-1065-В

Елемент	Вкраплення		Злам	
	Ат.%		Ат.%	
Cu	67.40	78,45	28.57	46.96
Al	16.59	19.3	25.36	41.68
Ni	1.81	2.1	2.14	3.52
Ti			0.43	0.7
Cr	0.13	0.15	0.2	0.33
O	14.07		39.16	
C			4.14	6.81

із середовищем. Збільшення тривалості або температури відпалу без прикладання тиску не є ефективним – обидва фактори сприяють реакціям взаємодії порошку із продуктами розпаду карбаміду та його окисненню. Використання  $\text{CaH}_2$  та  $\text{TiH}_2$  в закритому непрокачуваному об'ємі не було ефективним, оскільки продукти реакцій відновлення не виводяться із зразка.

### 7.1.2 Отримання композитів Cu-Al-Ni/Ni-Al

Для вивчення фізичних засад отримання композитних матеріалів з ЕПФ методом спікання було вибрано сплави Ni-Al та Cu-Al-Ni, дисперговані ЕІ методом. Зразки готувалися із сумішей порошків Ni-Al та Cu-Al-Ni, змішаних в пропорції: 25% до 75% (№1), 50% до 50% (№2), 75% до 25% (№3). В першій схемі компактовані суміші спікалися за режимами, поданими у Таблиця 7.3. В другій схемі змішані суміші №1, №2, №3 консолидувалися методом ІПС (Таблиця 7.3). Традиційне спікання зразків проводилось в атмосфері технічного Ar та вакуумі  $10^{-5}$  торр. З метою уникнення окиснення порошку використовувались  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{TiH}_2$ , шматочки Zr, Hf та стрічки Cu-Zr і Ti-Ni-Zr-Cu (Таблиця 7.3).

Більшість із зразків були спечені частково (Рис. 7.3б). Аналіз складу і структури (Рис. 7.4) відносно стійкого механічно зразка № 3, отриманого програмою В-1065-10, показав, що частинки Ni-

Таблиця 7.3 Режими консолидації композитних сумішей

Режим	Температура	Тривалість	Атмосфера	R, Ом	Додатково
A-800-105	800 °C	1 год. 45 хв	Аргон, 1.5 атм	$\infty$	
В-750-180	750 °C	3 год.		0.45	
Н-750-180	750 °C	3 год.		зруйновано	В ампулі, порошок $\text{TiH}_2$
В-980-60	980 °C	1 год.	Вакуум не гірше $10^{-5}$	0.11	Гетер (Zr Hf)
Н-980-150	980 °C	2.5 год.	мм.рт.ст.	0.9	В ампулі, порошок $\text{CaH}_2$
В-1050-10	1050 °C	10хв		0.1÷0.2	Стрічки Cu-Zr та Ti-Ni-Zr-Cu
В-1065-10	1065 °C	10хв			Кришився при стиранні
В-1085-60	1085 °C	1 год.		0.1÷0.2	наждачним папером
SPS-750-25	750 °C	10хв.	Не гірше 0,6 мм.рт.ст	0.1÷0.2	Температура і тиск зростають лінійно із швидкістю 170 °C/хв і 24МПа/хв. Максимальний тиск становив 100МПа.

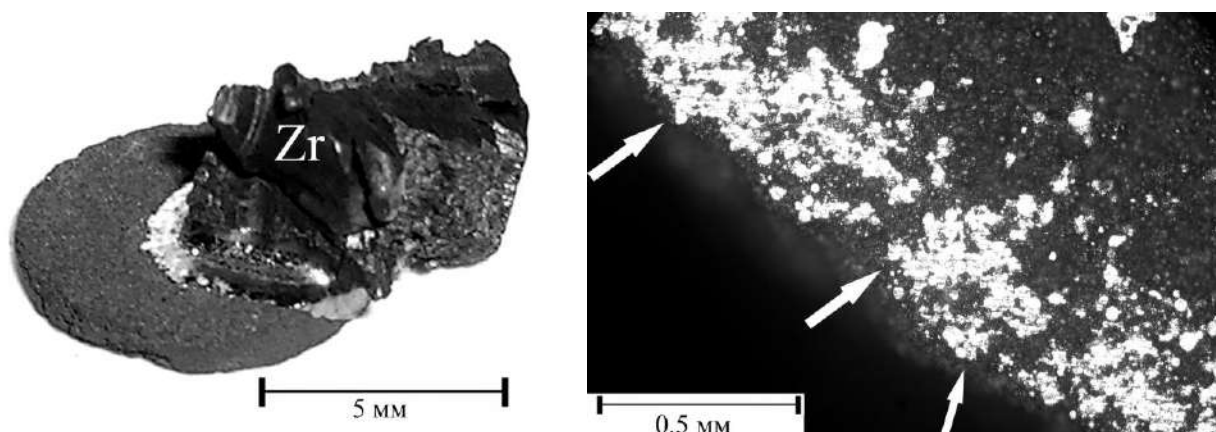


Рис. 7.3 Ліворуч – результат спікання композиту №2 разом із цирконієвим гетером при температурі 980°C протягом 1 години в вакуумі. Праворуч – композит №2, отриманий відпалом при температурі 980°C протягом 2.5 години в вакуумі в присутності  $\text{CaH}_2$ . Стрілками вказано консолидовані ділянки зразка.

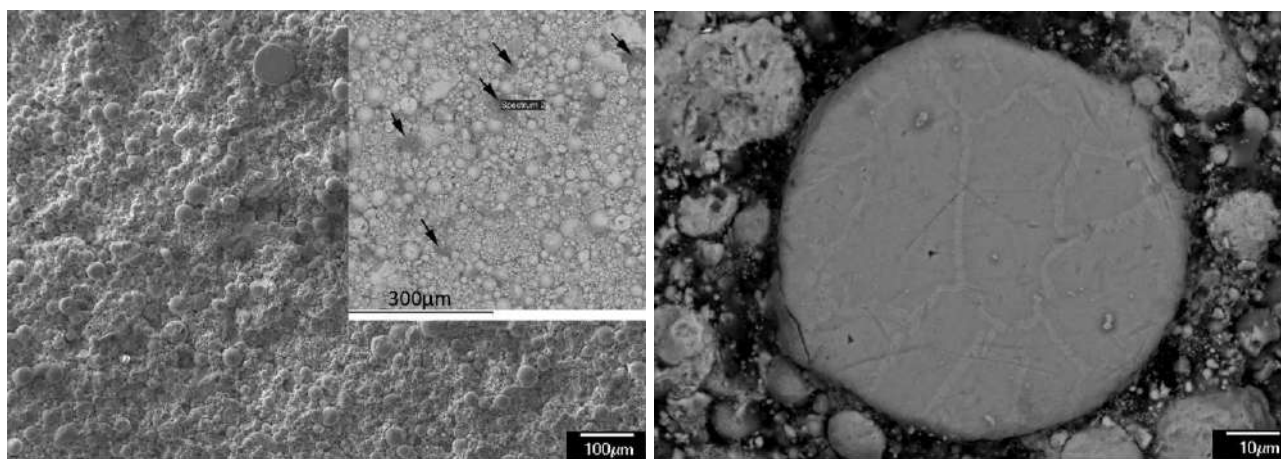


Рис. 7.4 Структура композиту №3 отриманого за програмою В-1065-10. Ліворуч – SE зображення поверхні композиту; на вставці BSE зображення, де стрілками вказані вуглецеві забруднення; б) – BSE зображення частинки Ni-Al.

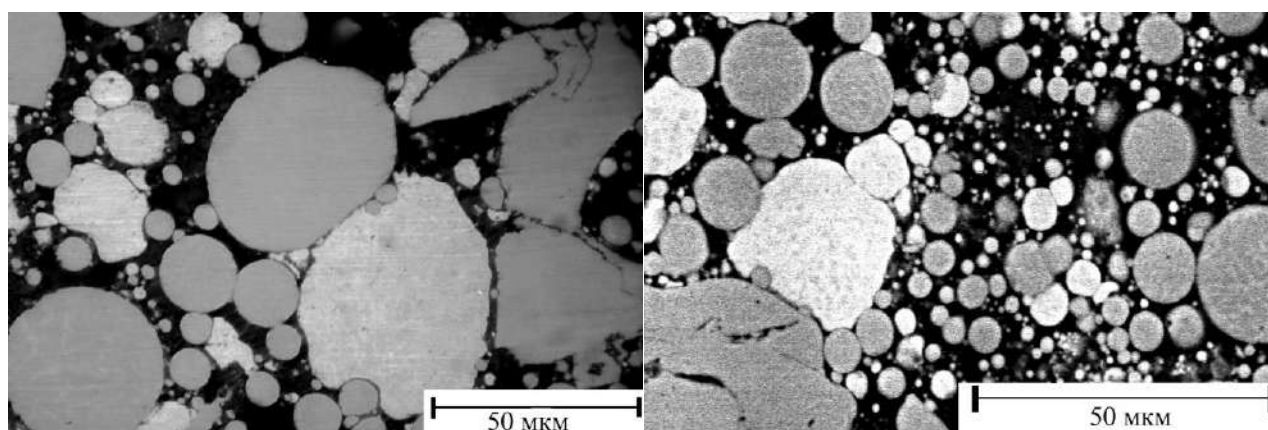


Рис. 7.5 Структура композиту 50:50, отриманого плазмово-іскровим методом: ліворуч – оптична металографія; праворуч – BSE зображення.

Al були окиснені більше (Таблиця 7.4). В частинках Cu-Al-Ni зросла кількість Ni, натомість в частинках Ni-Al істотно побільшало Cu (Таблиця 7.4). Отже, процес спікання завдячує дифузії атомів Ni і Cu.

Зразки компактів, отриманих методом ІПС, були механічно стійкими із характерним металевим блиском, проте не остаточно консолідованими (Рис. 7.5). Перший із факторів, що сприяли кращому спіканню, це дія тиску в процесі підвищення і утримання температури. Тиск, який прикладається до сумішей для формування компактів для спікання, був в 8 разів більше, ніж той, що прикладався до зразків при ІПС. Проте, при конвенційному спіканні тиск одразу після розвантаження компакту релаксує до рівня порядку межі плинності найм'якшого компоненту. Другий – це руйнування оксидних плівок на поверхні частинок порошку при пропусканні струму великої щільності. Дегазація зразків, спричинена дією струму, сприяє очищенню порошку, а короткий час процесу не дозволяє розвинути процесам їх окиснення.

Таблиця 7.4 Склад частинок композиту після спікання за програмою В-1065-10. В лівих колонках «Ат. %» подано вміст елементів без урахування кисню

Елемент	Ni-Al			Cu-Al-Ni		
	Ат. %		$\sigma$	Ат. %		$\sigma$
Cu	9.5	7.6	4.5	58.67	52.1	10.2
Al	33.9	25.7	2.7	14.92	13.0	2.8
Ni	56.6	43.5	7.7	26.25	23.0	4.1
Ti				0.23	0.2	0.0
Cr				0.16	0.1	0.0
O		23.2	10.8		11.8	6.1

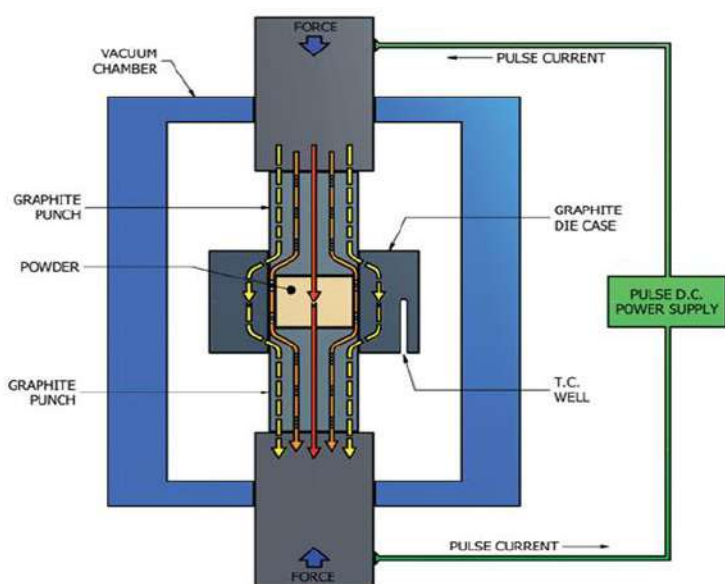
## 7.2 Закономірності структуро- та фазоутворення в процесі іскро-плазмового синтезу в матеріалах із ЕПФ

В методі іскро-плазмового спікання (ІПС або SPS) одночасне прикладання до зразка тиску і нагрів електричним струмом дозволяють отримувати щільні матеріали протягом декількох хвилин [21]. Температура синтезу може бути зменшена на декілька сотень градусів у порівнянні з традиційним спіканням [508]. На сьогоднішній день метод широко використовується для спікання практично всіх матеріалів, починаючи від аморфних і закінчуючи композитами [19]. Вичерпний огляд фізичних процесів, що відбуваються при спіканні, можна знайти в роботах [20, 22, 21, 19].

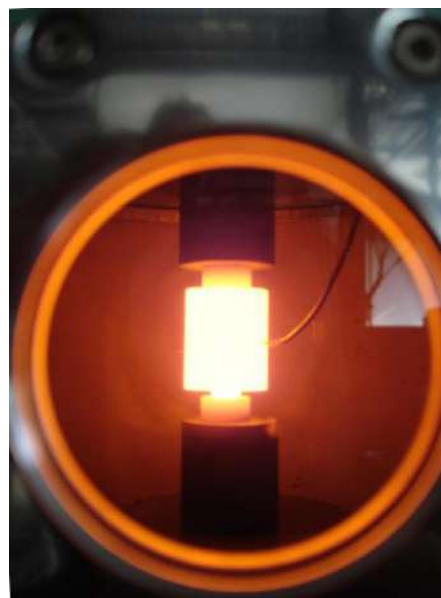
Установка для ІПС (Рис. 7.6а) складається з механізму прикладання до зразка одновісного тиску через плунжери, що одночасно виконують роль електродів, робочої камери, яка може бути вакуумізована або заповнена газом, джерела імпульсного струму, системи реєстрації температури, деформації, зусилля, прикладеного до зразка, та робочого тиску в камері. Прес-форма і плунжери виготовляються з графіту, WC, жароміцних сплавів та ін. [509]. В поточній роботі використовувалися графітові плунжери і прес-форма, куди поміщалися порядку 1г зваженого порошку.

В основному, роль електричного струму зводять до генерації Джоулевого тепла [510, 511, 509] за рахунок того, що спікання відбувається внаслідок підпалення частинок в місцях контакту частинок порошку [512]. Вважається, що між частинками в момент проходження розряду виникає іскра, а залишкові гази, які знаходяться між частинками, іонізуються, утворюючи плазму [513, 514]. Іскровий розряд і плазма сприяють усуненню залишкових газів і оксидної плівки на поверхні частинок і створює сприятливі умови для дифузії [515, 22]. В [516, 511] наголошується на важливості високої швидкості нагріву, оскільки нерівномірний локальний розподіл температур спричиняє генерацію вакансій, які сприяють термодифузії, а термічні напруження стимулюють ковзання дислокацій. Експериментальні





*a*



*б*

Рис. 7.6 *a* – принципова схема установки плазмово-іскрового спікання [19], *б* – графітові плунжери, прес-форма з підведеною термопарою (праворуч) із зразком в процесі експерименту автора дисертації.

докази прямого впливу електричного струму на процеси консолідації частинок були знайдені авторам [21, 517]. Модель, що враховує вплив електроміграції на процеси спікання, надано в роботі [518].

Консолідація методом ІПС елементних мікронних порошків Ni та Ti [16], як і сандвіча з шарів фольги Ni та Ti [519], [520], дає щільний матеріал, в якому присутні фази NiTi, Ni<sub>3</sub>Ti, Ti<sub>2</sub>Ni та метастабільна Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>. Ti ж фази містили зразки, консолідовані із аморфних нанопорошків NiTi [521]. Результатом консолідації нанопорошків NiTi були зразки, в яких вихідна структура, що містила мартенситну та аустенитну фази, під час нагріву до 120°C трансформувалась в B2, Ni<sub>3</sub>Ti, Ti<sub>2</sub>Ni та Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> [522]. Зразки, консолідовані із таких нанопорошків при температурі 700°C, були пористі, а при 900°C і вище зазнавали окиснення [523]. Зразки сплавів Ni-Mn-Ga консолідувалися ІПС методом з механічно розмеленого порошку [524, 122, 525, 526] та з подрібнених швидкозагартованих стрічок [167]. В роботах [524, 122, 525] консолідований механічно розмелений сплав Ni<sub>48.8</sub>Mn<sub>29.7</sub>Ga<sub>21.5</sub>, гомогенізований при 1073 K, мав структуру 5M і мав пластичність на стиск до 27 %. Детальний аналіз дозволяє піддати сумнівам результати робіт, з огляду на наявність неточностей методичного характеру. Більш правдоподібними є результати роботи [527], в яких консолідовані зразки мали пластичність на рівні 3.3 % для матеріалу зі структурою не модульованого мартенситу і 1.5 % для матеріалу зі структурою 7M. Такі значення пластичності дещо вище від таких для полікристалічних зразків Ni-Mn-Ga. Натомість автори робіт [122, 525] стверджують, що в зразках сплавів, отриманих дуговою плавкою, пластичність

сягала 9%, що не відповідає ні досвіду автора, ні безлічі робіт, присвячених механічним властивостям Ni-Mn-Ga. В роботах [528, 529], [530] використовувались елементні порошки Ni та Al, піддані перед спіканням МА реакційному синтезу. В роботі [531], де досліджувався сплав із складом Ni-36at.%Al, повідомлялося, що отриманий матеріал складався із фаз Ni-Al та Ni<sub>3</sub>Al і мав гарні механічні властивості. Наскільки відомо автору, на поточний момент досліджень з отримання сплавів Cu-Al-Ni методом ІПС не було проведено.

Для вивчення закономірностей ІПС порошків функціональних матеріалів використовувалися ЕІ порошки сплавів, що демонструють ЕПФ – Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, Ti-Ni-Hf, Ni-Al та ЕІ порошок нітриду Ti. Для отримання консолідованих зразків використовувався SPS апарат DR.SINTER® LAB, Spark Plasma Sintering Systems, Model 511S. Параметри апарату наведено нижче.

Максимальний тиск, що застосовувався для ущільнення зразків, становив 99.5 МПа. Температури зразків в процесі спікання вимірювали термопарою, яка була вставлена в невеликий отвір в одному боці графітового штампа (Рис. 7.6б). Близько 1 г порошку, попередньо вручну злегка ущільнені в прес-формі, поміщають усередині робочої камери, всю систему вакуумують до остаточного тиску в декілька десятків паскаль. Одночасно із прикладанням тиску через графітову матрицю і зразок, поміщений в нього, пропускався імпульсний струм, що забезпечував швидке нагрівання порошку. В результаті отримувалися компактовані зразки-пресовки діаметром 8 мм і висотою 4–6 мм.

РС дослідження вихідного сплаву, порошку і пресовок проводили при кімнатній температурі в конфігурації Брегга-Брентано із використанням випромінювання  $\text{Co}_{K\alpha 1,2}$  на дифрактометрі PANalyticalX'Pert PRO із лінійним детектором та із використанням  $\text{Cu}_{K\alpha 1,2}$  випромінювання (Ultima-IV, Rigaku). Морфологія і склад отриманих зразків аналізувалися із допомогою мікроскопу JSM-6490LV та оже-спектрометра JAMP-9500F, обидва оснащених EDX спектрометром INCA PentaFETx3. Перед дослідженням зразки полірувалися *in situ* променем іонів Ar<sup>+</sup>. Для розуміння перетворень в порошок в процесі ІПС було виконано калориметричні дослідження за допомогою Mettler-Toledo DSC822e і термо-гравітометричний аналіз порошку за допомогою апарату SETARAM SETSYS Evolution.

### 7.2.1 Режими консолідації порошків іскро-плазмовим методом

Найбільш поширеним режимом синтезу був режим із лінійними змінами параметрів (*rampling*),

що ініціюється нагріванням зразка разом з безперервно зростаючим тиском до температури спікання ( $T_{\text{SINT}}$ ) із подальшою ізотермічною витримкою протягом декількох хвилин (Рис. 7.7). Зокрема, після консолідацій в такому режимі із порошку Ti, отриманому в рідкому нітрогені, було виготовлено зразки нітриду титану в об'ємних формах твердістю до 22 ГПа (детально спосіб їх отримання в [532, 314]).

#### 7.2.1.1 Консолідація сплаву Cu-Al-Ni, диспергованого методом OEID

Режими синтезу Cu-Al-Ni, наведені в Таблиця 7.6 і Рис. 7.7, ілюструють усадку зразка і тиск газу в камері під час ППС. Процес усадки супроводжувався викидом газу, який містився в зразках, і міг витікати через щпарини між графітовою формою і плунжерами.

Під час виконання програми CAN-1000-1 зразок розплавився при температурі 890°C, яка на 170°C нижче температури плавлення сплавів Cu-Al-Ni (~1060°C). Цей факт можна було б пов'язати із непрямым виміром температури термопарою, яка реєструє температуру графітового штампу. Обрахунки [533, 534, 535] і експериментальні виміри [536] показали, що між центром зразка та термопарою різниця не перебільшує декількох десятків градусів для електропровідних зразків схожої геометрії із Cu, графіту, TiN, швидкості нагрівання і температур [533, 534, 535, 536].

При охолодження спостерігалось додаткове стиснення зразка, що проявлялося у вигляді перегину на кривій усадки ( $M_s$  на Рис. 7.7, МТ в Таблиця 7.6). Точка перегину на кривій близька до температури  $M_s$ , проте, чи насправді це так, напевно сказати не можна.

Компактовані порошки були механічно стабільними вже після синтезу при 390°C. Візуальний огляд показав, що кращу якість демонстрували зразкі, консолідовані при більш високих температурах в інтервалі 650-700°C.

Для з'ясування причин виходу газів і ефекту одновісного тиску проводився "preheat" експеримент: дві послідовні ізотермічні витримки *in situ* при температурі 200°C і 450 (550,700)°C, відповідно. Тривалість першої становила 10 хв, а другої  $t_s$  – 1, 2, 4, 8 або 16 хв. Програма консолідації показана на Рис. 7.8. Хоча усадка, викликана збільшенням температури, має завершуватися при ~200°C, як це було в ramplіng експериментах, вона продовжувалася в ізотермічних умовах через збільшення тиску (Рис. 7.6). При сталому тиску подальше підвищення температури від 200°C спричиняло подальше ущільнення зразка (Таблиця 7.6). Проте помітної повзучої деформації зразка в ізотермічних і ізобаричних умовах не спостерігалось ні при 200°C, ні при 450 (500)°C.

Процеси дегазації порошку при нагріванні дають внесок в витік газу в камеру і не можуть бути

Таблиця 7.5 Щільність зразків Cu-Al-Ni, отриманих плазово-іскровим методом, після різних витримок (разом із відносно теоретичної)

Режим обробки	Щільність $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho/\rho_{\text{теор}}$
CAN-700- ISO-1	6.696±0.008	97.6%
CAN-700- ISO-4	6.757±0.005	98.5%
CAN-700- ISO-16	6.845±0.002	99.8%
CAN-700- ISO-1-3×5kN	6.682±0.003	97.4%
CAN-700- ISO-4-3×5kN	6.766±0.004	98.6%
CAN-700- ISO-16-3×5kN	6.797±0.005	99.1%

пов'язані тільки із просочуванням залишкових газів із проміжків між частинками порошку, завдяки руху плунжерів (Рис. 7.6). В експериментах із трьома послідовними циклічними навантаженнями зразка в ізотермічних умовах (CAN-700-ISO-1,4,16-3×5kN), кореляції із циклами стиснення-розвантажування та витісненням газу не спостерігалось. Ізотермічне циклічне навантаження при 200°C не дає додаткового ефекту в усадці зразка (Рис. 7.9). Натомість сплеск виходу газів ініціюється із наступним подальшим нагрівом електричним струмом. Найбільш інтенсивний вихід газу супроводжує початок нагрівання зразка електричним струмом (Рис. 7.8 та Рис. 7.9). Вважається [21], що електричні розряди між сусідніми частинками порошку спричиняють руйнування оксидного шару на поверхні частинок. Це може бути причиною викиду газів і погіршення вакууму. Цей сценарій

Таблиця 7.6 Режими іскро-плазового спікання порошків Cu-Al-Ni; RMP – лінійне збільшення параметрів синтезу; ISB – ізобаричний нагрів; PRH – попередня витримка in situ при 200°C;  $T_{\text{Sint}}$  – фінальна температура синтезу;  $F_{\text{Sint}}$  – максимальне прикладене зусилля,  $dT/dt$  – швидкість нагрівання,  $\Delta h$  – усадка зразка

Режим синтезу	$T_{\text{Sint}}$ , °C	$t_s$ , min	$F$ , kN	$dT/dt$ , °C/min	$\Delta h$ , mm	Примітки
CAN-1000-RMP-1	1000	1	5	310	-	Плав. 890°C
CAN-700- RMP-1	700	1	5	160	1.97	МТ при 165°C?
CAN-650- RMP-1	649	1	5	150	1.72	МТ при 140°C?
CAN-600- RMP-1	588	1	5	140	1.72	МТ при 98°C ?
CAN-480- RMP-1	480	1	5	60	1.52	МТ при 84°C?
CAN-440- RMP-1	440	1	5	45	1.07	МТ<50°C ?
CAN-390- RMP-1	390	1	5	25	1.05	МТ при 65°C?
CAN-700- ISB -1	700	1	5	220	2.4÷2.5	
CAN-550- PRH -1,2,4,8	548	1,2,4,8	5	135	1.30,1.08,1.28,1.16	МТ при 134°C?
CAN-450- PRH -1,8	448	1,8	5	80	1.20, 1.02	
CAN-700- PRH-1,4,16	700	1,4,16	5	160	1.3, 1.45, 1.0	
CAN-700- PRH -1,4,16-3×5kN	700	1,4,16	3×5	160	1.2, 1.0, 1.0	

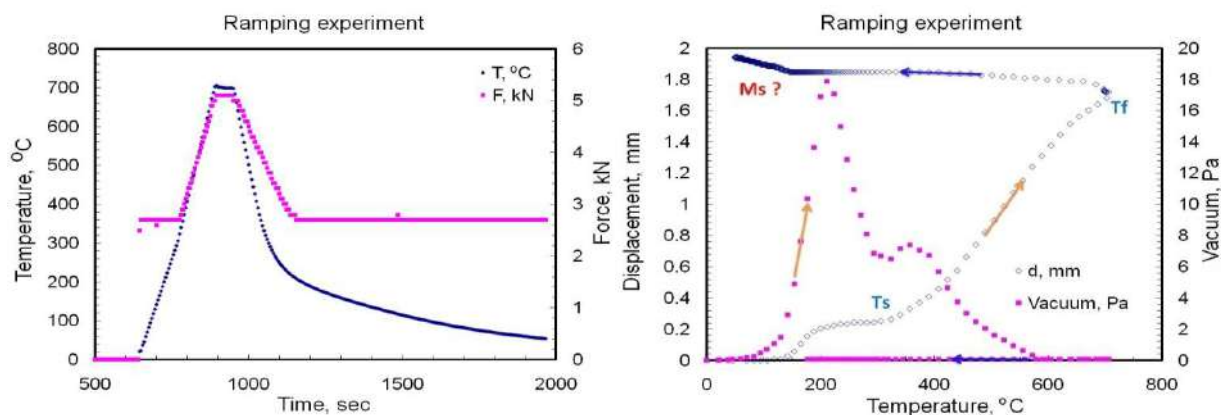


Рис. 7.7 Приклад режиму іскро-плазмового спікання (програма CAN-700-RPM-1): ліворуч – програма rampling експерименту; праворуч – усадка зразка і вакуум в камері як функції температури.

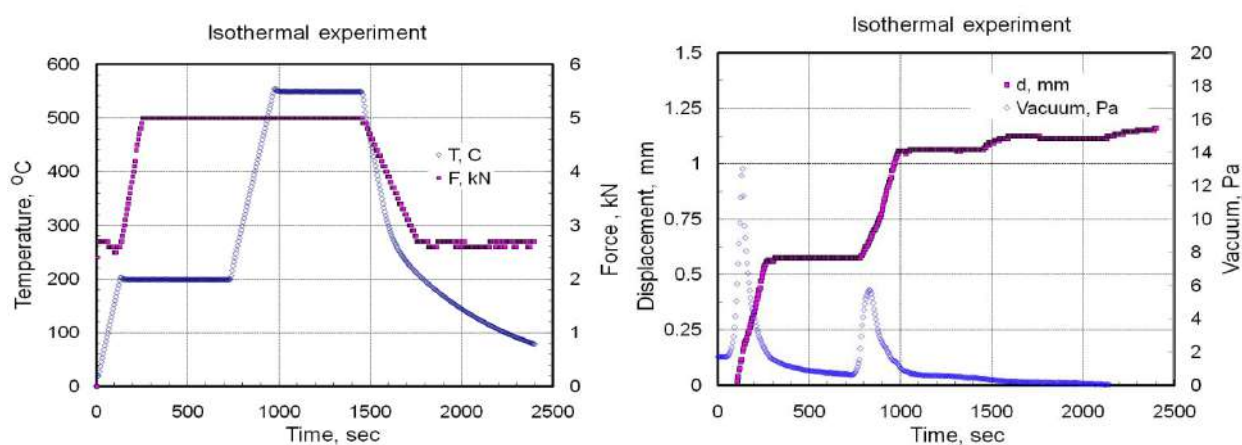


Рис. 7.8 Приклад режиму іскро-плазмового спікання (програма CAN-550-ISO-8): зліва – програма «ізо» експерименту; справа – усадка зразка і вакуум в камері як функції температури.

свідчить на користь гіпотези саме про іскро-плазмве спікання частинок порошку [21, 537]. Роль зростаючого тиску при цьому є ключовою, оскільки спричиняє взаємний рух частинок, їх перегруповування і утворення все нових і нових плазмових каналів та локацій, де відбувається спікання частинок в зразку. Вплив тривалості ізотермічної витримки можна оцінити для обох типів експерименту. Збільшення тривалості відпалу спричиняло збільшення щільності зразків, хоча і всього в межах 2% від теоретичної (Таблиця 7.5).

Таким чином, основними чинниками, які сприяють швидкій консолидації порошків сплавів Cu-Al-Ni, є одночасні швидкий нагрів і навантаження зразка. Збільшення тривалості ізотермічної витримки та попередня ізотермічна витримка, циклічні навантаження дають незначний ефект

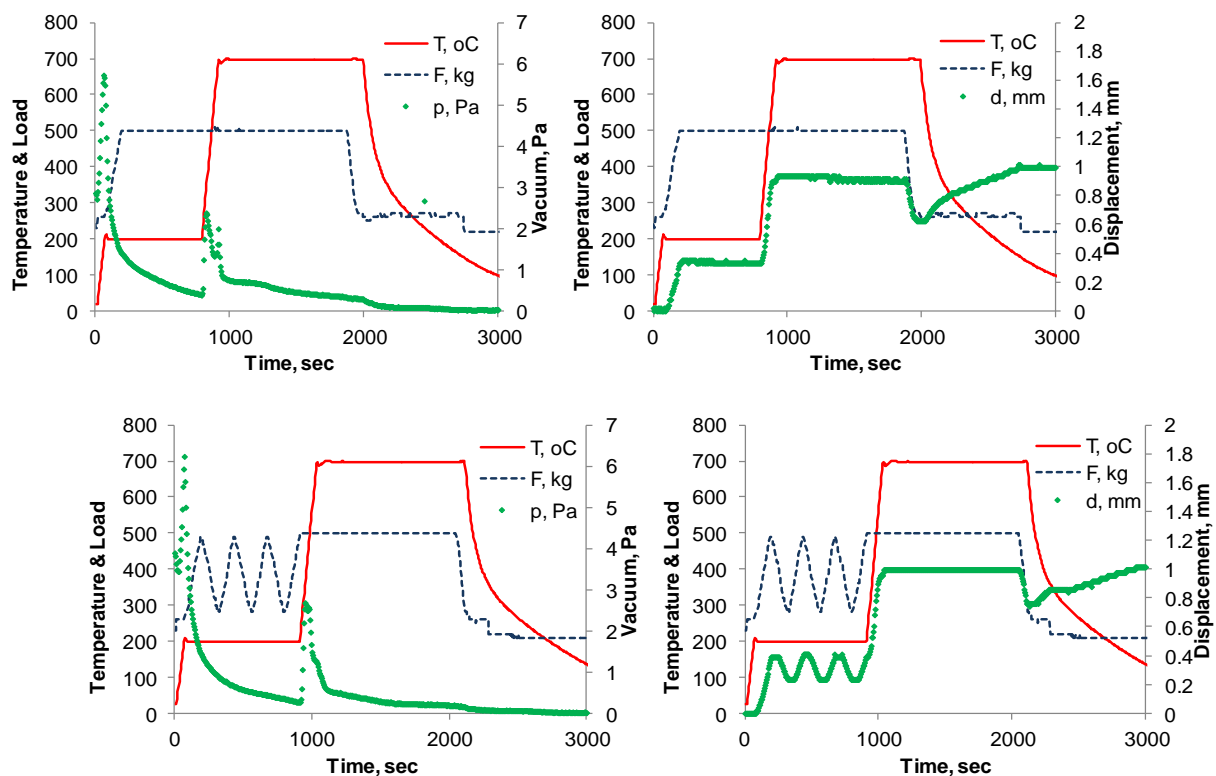


Рис. 7.9 Порівняння режимів іскро-плазмового спікання. Зверху – програма CAN-700-ISO-16 із ізобарічно-ізотермічною попередньою витримкою. Знизу – програма CAN-700-ISO-16-3×5kN, ізотермічна попередня витримка із циклічним навантаженням.

підвищення щільності зразка. Конкурентні процеси окиснення частинок порошку залишками повітря при збільшенні тривалості ІПС можуть лише погіршити якість зразків.

#### 7.2.1.2 Консолідація порошку Ni-Al

Перед консолідацією частина порошку Ni-Al відпалювалась в водні при 390°C протягом 1 години при парціальному тиску водню 1 атм. Температури синтезу було обрано згідно з особливостями діаграми стану системи Ni-Al. Температури синтезу для більшості режимів були обрані вище температури перитектоїдного розпаду ~700°C. Режими наведено в Таблиця 7.7.

Консолідовані зразки були механічно стабільними після синтезу при 400 та 500°C, проте синтезу при цих температурах не відбулося. Зразки, консолідовані при більших температурах, мали характерний металевий блиск і демонстрували високу стійкість до стирання під час шліфування.

Існує дві області, де відбувається консолідація (Рис. 7.10 та Таблиця 7.7). Перша, що закінчується до 450-500°C, в якій величина ущільнення залежить від розмірів частинок порошку, попередньої обробки і режиму навантаження. Взагалі відсутнє або від'ємним було ущільнення у випадку мінімально необхідного навантаження в 2.6кН (тиск 51 Мпа), а також в зразках, консолідованих із порошків, відпалених у водні (Рис. 7.10б). Інтервалу температур до 450°C відповідав максимальний викид газів, де максимально проявлялися процеси дегазації порошку (Рис. 5.16). Викид газів в зразках порошків, які було відпалено в  $H_2$ , був суттєво менше, ніж в необроблених. Максимальний викид газу припадає на температуру близько 450°C, що може бути пов'язано із процесом перитектоїдного розпаду і виділенням  $Ni_5Al_3$  та/або процесом анігіляції вакансій гарту, що утворюються в швидкозагартованих сплавах Ni-Al [483]. Відповідно, у відпалених у водні порошках ці процеси вже відбулися разом із

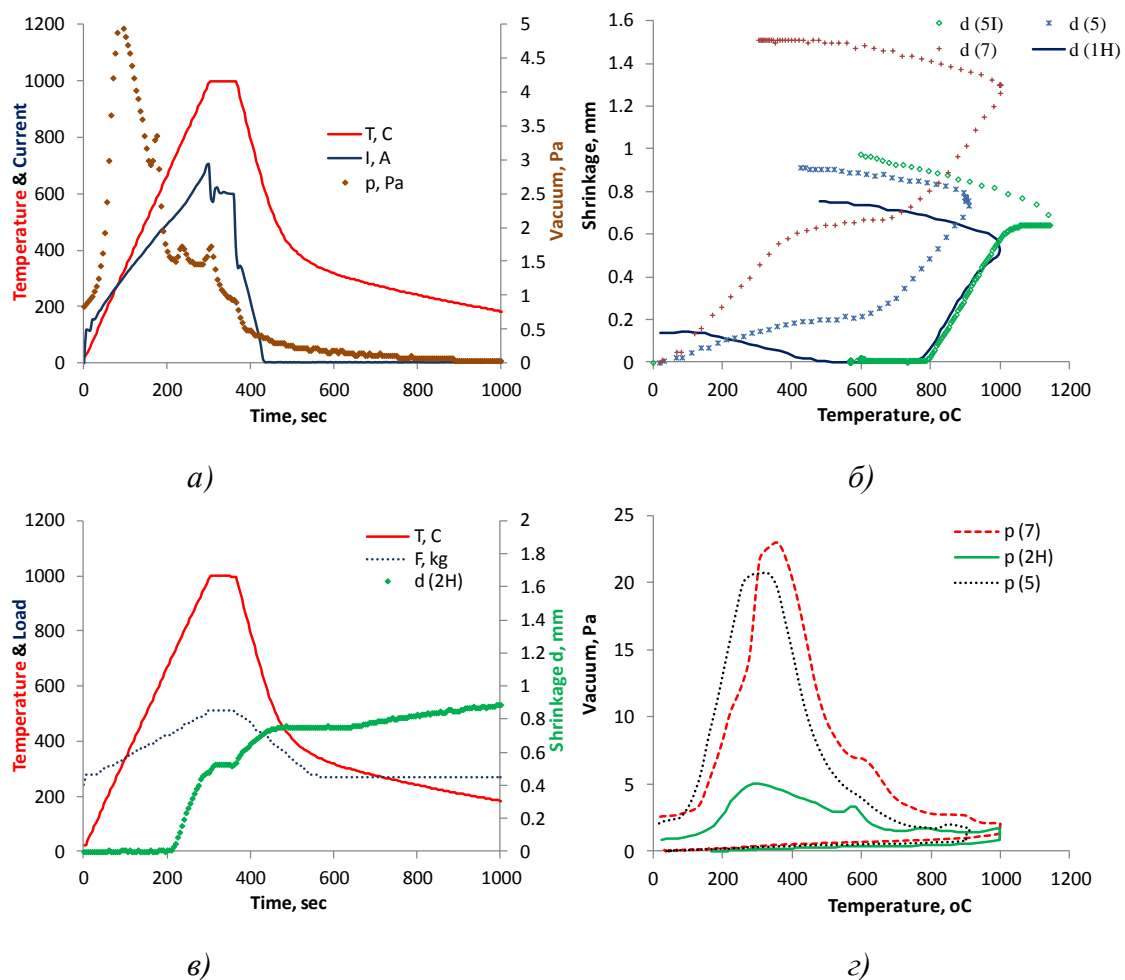


Рис. 7.10 Програми плазово-іскрового синтезу порошків Ni-Al, отриманих електроерозійним методом в рідкому аргоні: залежність від часу а) температури  $T$ , сили струму  $I$ , вакууму  $p$  в робочій камері та в) температури  $T$ , зусилля  $F$ , усадки  $d$  для зразків, консолідованих із порошку, відпаленого у водні; залежність від температури б) усадки та г) вакууму  $p$  в робочій камері для зразків, консолідованих за програмами (Таблиця 7.7), номери яких дані в дужках.



Таблиця 7.7 Режими іскро-плазмового спікання електроерозійного порошку Ni-Al. IB-2.6 – попередня *in situ* ізобарічна витримка під навантаженням 2.6 кН; IT-600 – попередня *in situ* ізотермічна витримка при 600°C;  $T_{Sint}$  – фінальна температура синтезу;  $F_{Sint}$  – максимальне прикладене зусилля (2.6<sup>#</sup> – мінімальне зусилля, що забезпечувало надійну реєстрацію усадки зразка);  $dT/dt$  та  $-dT/dt$  – швидкість нагрівання та охолодження, відповідно;  $dF/dt$  та  $-dF/dt$  – швидкість навантаження та розвантаження;  $t_s$  та  $t_F$  – тривалості ізотермічної та ізобаричної витримки;  $\Delta h$  – усадка зразка (\* – дані отримані для зразків різної ваги); NS – синтез не відбувся

N	Фракція мкм	Відпал N <sub>2</sub> , °C-хв.	Витрим- ка	хв.	$dT/dt$ °C/хв	$T_{Sint}$ °C	$t_s$ хв	$-dT/dt$ °C/хв	$dF/dt$ кН/хв	$F_{Sint}$ кН	$t_F$ хв	$-dF/dt$ кН/хв	$\Delta h$ mm
1	32÷63	–	IB-2.6	2	190	400	10	-105	1.3	5.1	8	-0.8	NS
2	32÷63	–	IB-2.6	2	240	500	10	-160	1.3	5.1	8	-0.8	NS
3	32÷63	–	IB-2.6	3	275	850	10	-265	1.3	5.1	8	-0.8	0.86
4	32÷63	–	–	–	275	850	4	-270	0.8	5.1	4	-0.8	0.85
6	63÷125	–	–	–	275	850	2	-280	0.8	5.1	2	-0.8	1.41
5	32÷63	–	–	–	290	900	2	-300	0.8	5.1	2	-0.8	0.90
7	63÷125	–	–	–	325	1000	1	-325	0.8	5.1	1	-0.8	1.51
1H	32÷63	390-60	IB-2.6	3	260/100	1000	1	-310	1.3	5.1	1	-0.8	0.62
2H	32÷63	390-60	–	–	195	1000	1	-315	0.5	5.1	1	-0.7	0.63
1I	<32	–	IT-600	7	140/50	1005	0	-500	–	2.6 <sup>#</sup>	–	–	0.67*
2I	<32	–	IT-600	7	145/50	1050	0	-500	–	2.6 <sup>#</sup>	–	–	0.48*
3I	<32	–	IT-600	7	140/50	1150	0	-520	–	2.6 <sup>#</sup>	–	–	0.59*
4I	32÷63	–	IT-600	7	140/50	1150	0	-520	–	2.6 <sup>#</sup>	–	–	0.64*
5I	63÷125	–	IT-600	7	140/50	1190	0	-545	–	2.6 <sup>#</sup>	–	–	1.09*

процесом дегазації. Невеликі піки при більш високих температурах не відповідають жодній із особливостей на кривих ТГА, проте можуть бути асоційовані із розпадом  $B2 \rightarrow B2' + Ni_5Al_3$ , що із підвищенням температури змінюється розчиненням  $Ni_5Al_3$  фази із утворенням  $L_{12}$  фази ( $Ni_3Al$ ).

Зазначені особливості дегазації зразка не корелюють із другим етапом усадки зразка, що починається від 650÷750°C і закінчується при 1040°C. На монотонних кривих усадки в цьому температурному інтервалі не спостерігалось ніяких особливостей. Величина високотемпературної усадки практично не залежить від розмірів частинок порошків, режимів навантаження та попередньої обробки. Тож, це ущільнення пов'язано із фізичними властивостями сплаву Ni-Al, а саме: зменшенням границі плинності і суттєвим збільшенням пластичності матеріалу при перевершенні граничної температури переходу крихкість-пластичність [207], [538]. Раптові зменшення величини струму завжди корелюють із певними особливостями на кривих залежності тиску в робочій камері від часу Рис. 7.10а. Менша сила струму менше розігріває матеріал в місцях контакту, уповільнюючи процеси

дегазації.

### 7.2.1.3 Консолідація порошку Ti-Ni-Hf

Перед консолідацією непросіяна партія порошку відпалювалась при температурі 350°C протягом 1 години при парціальному тиску  $H_2$  в 1 атмосферу (#НТ в Таблиця 7.8). Просіяну фракцію порошку розмірами від 32 до 63 мкм було піддано гідрогенізації при температурі 300°C протягом однієї години при парціальному тиску  $H_2$  6 атм, витримці в робочій камері при кімнатній температурі протягом 3 діб із подальшим відпалом при 350°C протягом ще однієї години (позначені НМ в Таблиця 7.8).

Температури SPS синтезу (Таблиця 7.8) було вибрано трохи вище і нижче температури перитектики Ti-Ni сплавів (~960°C), за виключенням двох режимів із температурою спікання, що припадала на температурні інтервали інтенсивного виділення фаз  $Ti_4Ni_3$  та  $Ti_3Ni_2$  (520 та 700°C). Консолідація при 700°C провадилась за PPS технологією. В PPS апараті миттєва потужність становить близько 200÷300 МВa у порівнянні з 30÷50 кВa в SPS апараті. Тривалість імпульсу PPS приблизно в 60 разів коротша (~300μs), а інтервал їх слідування в ~80 разів менше, ніж у SPS [539]. Інтенсивні електричні розряди видаляють адсорбовані гази та оксиди з поверхонь частинок порошку, тим самим полегшуючи утворення активних контактів між ними [539].

Всі консолідовані зразки були механічно стабільними після синтезу, мали характерний металевий блиск та демонстрували високу стійкість до стирання під час шліфування. Ущільнення на

Таблиця 7.8 Режими плазово-іскрового спікання електроерозійного порошку Ti-Ni-Hf. IT-600 – попередня *in situ* ізотермічна витримка при 600°C;  $T_{Sint}$  – фінальна температура синтезу;  $F_{Sint}$  – максимальне прикладене зусилля (2.6<sup>#</sup> – мінімальне зусилля, що забезпечувало надійний електричний контакт);  $dT/dt$  та  $-dT/dt$  – швидкість нагрівання та охолодження, відповідно;  $dF/dt$  та  $-dF/dt$  – швидкість навантаження та розвантаження;  $t_s$  та  $t_F$  – тривалості ізотермічної та ізобаричної витримки;  $\Delta h$  – усадка зразка; N/A – значення не вимірювалося або недоступне

N	Фракція мкм	Відпал $H_2$ , °C	Витрим- ка	хв.	$dT/dt$ °C/хв	$T_{Sint}$ °C	$t_s$ хв	$-dT/dt$ °C/хв	$dF/dt$ кН/хв	$F_{Sint}$ кН	$t_F$ хв	$-dF/dt$ кН/хв	$\Delta h$ mm
3	<32	–	–	–	95	520	0	N/A	–	2.6 <sup>#</sup>	–	–	N/A
2	<32	–	–	–	95	990	3	-445	–	2.6 <sup>#</sup>	–	–	N/A
1	32÷63	–	IT-600	3	50	1050	0	-380	–	2.6 <sup>#</sup>	–	–	N/A
2НТ	>0	350	–	60	210	860	1	-300	0.6	5.1	1	-0.7	0.83
1НТ	>0	350	–	60	195	1000	1	-330	0.5	5.1	1	-0.7	0.98
НМ	32÷63	300÷350	–	текст	210	860	1	-295	0.6	5.1	1	-0.7	0.83
PPS	>0	–	IT-360	3	510	700	5	N/A	0.6	N/A	N/A	N/A	N/A

ранніх етапах також супроводжувалося синтезом (Рис. 7.11). Це підтверджують і електронно-мікроскопічні дослідження структури консолюдованих зразків (Рис. 7.14б).

Для зразків, консолюдованих із невідпаленого порошку, два інтенсивні викиди газу відбувалися спочатку до  $\sim 260^{\circ}\text{C}$ , а потім при  $\sim 400^{\circ}\text{C}$ . Піку при  $\sim 260^{\circ}\text{C}$  можна співставити невеличкий наплив між  $200$  та  $250^{\circ}\text{C}$  на кривих ТГА порошоків (Рис. 5.16с), другий – відповідному піку при  $\sim 400^{\circ}\text{C}$ . Третій пік газовиділення при  $\sim 600\div 700^{\circ}\text{C}$ , можливо, пов'язаний із процесом дегідрогенізації. Його відсутність в зразках із невідпаленого порошку та його значно більша інтенсивність в порошок, підданому гідрогенізації, безпосередньо вказує на цей факт. Схожі за формою триглаві піки інтенсивної дегідрогенізації спостерігалися в МА порошках еквіатомного Ti-Ni методом TDS спектроскопії [540]. В роботі [540] найбільш високотемпературний пік пов'язували із дегідрогенацією  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  та  $\text{TiNi}_3$ .

Найвагоміший етап ущільнення зразків починався при  $\sim 500^{\circ}\text{C}$  для відпалених порошоків і при  $\sim 600^{\circ}\text{C}$  для невідпалених. Причиною такої різниці слід вважати інтенсивні дифузійно-контрольовані процеси дегідрогенізації, що відбуваються в Ti-Ni при цих температурах. Основний же чинник консолюдації – це підвищення пластичності Ti-Ni сплаву із збільшенням температури. Дійсно, в еквіатомному Ti-Ni границя плинності починає різко зменшуватися при перебільшенні  $373^{\circ}\text{C}$ ; видовження до розриву на розтяг починає зростати від  $523^{\circ}\text{C}$  і становить 100% при  $623^{\circ}\text{C}$  [541]. Цей етап, в основному, закінчується до  $\sim 850^{\circ}\text{C}$  (для невідпалених порошоків до  $950^{\circ}\text{C}$ ). При подальшому підвищенні температури можна спостерігати початок ще одного етапу ущільнення починаючи із  $960^{\circ}\text{C}$ . З урахуванням неоднорідності хімічного складу частинок порошку основним чинником синтезу на цьому етапі може бути рідка фаза, завдяки перитектичній реакції.

#### 7.2.1.4 Консолюдація порошку Ni-Mn-Ga

Перед консолюдацією частина порошку Ni-Mn-Ga відпалювалась в атмосфері  $\text{H}_2$  при  $350$ ,  $700$  і  $900^{\circ}\text{C}$  протягом 1 години. Температури консолюдації вихідних і відпалених у водні порошоків були  $700$ ,  $800$  і  $900^{\circ}\text{C}$ . Час витримки складав 16 хвилин. Температури відпалів і консолюдації було підібрано вище і нижче температури B2-L2<sub>1</sub> впорядкування Ni-Mn-Ga сплавів (Таблиця 7.9). Програма синтезу показана на Рис. 7.12. На кривих усадки перший, низькотемпературний етап був слабо виражений і закінчувався при  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ . Високотемпературний етап не мав виражених особливостей, починався при  $350\div 450^{\circ}\text{C}$  і закінчувався при  $700^{\circ}\text{C}$ . Практично вдвічі більший викид газу і величина усадки зразків,

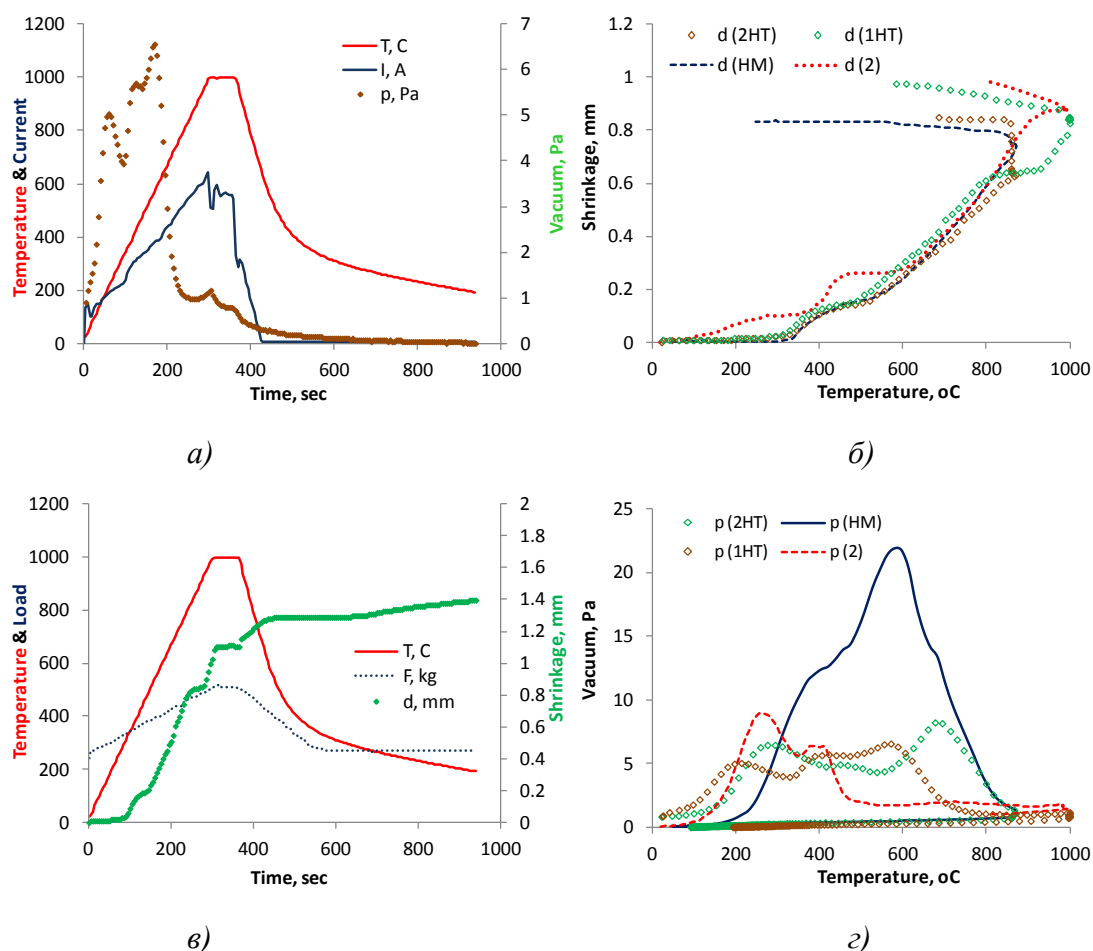


Рис. 7.11 Програми плазово-іскрового синтезу порошків Ti-Ni-Hf, отриманих електроерозійним методом в рідкому аргоні: залежність від часу *a)* температури  $T$ , сили струму  $I$ , вакууму  $p$  в робочій камері та *в)* температури  $T$ , зусилля  $F$ , усадки  $d$  для зразків, консолідованих із порошку, відпаленого у водні (програма 2); залежність від температури *б)* усадки та *г)* вакууму  $p$  в робочій камері для зразків, консолідованих за програмами, номери яких дані в дужках (Таблиця 7.8).

консолідованих із порошків, отриманих в рідкому нітрогені, безпосередньо пов'язані із значною долею порожнистих частинок в таких порошках.

### 7.2.2 Чинники ІПС консолідації сплавів, диспергованих методом ОЕІД

Процес ущільнення для програм, де реалізується сталий нагрів зразка, можна розділити на 3 основних етапи. Перший низькотемпературний етап супроводжується незначним ущільненням, проте може бути відсутнім або навіть проявляється в «відтворенні» форми зразка. На другому етапі спостерігається припинення ущільнення. Процеси газовиділення на цьому етапі продовжуються. Для Ti-Ni-Hf спостерігався ще один проміжний етап ущільнення, одного порядку із ущільненням на

Таблиця 7.9 Режими спікання електроерозійного порошку  $\text{Ni}_{49,0}\text{Mn}_{28,5}\text{Ga}_{22,5}$ 

Температура відпалу в $\text{H}_2$ , °C	Тривалість, год	Температура спікання, °C			Тривалість, хв.
	—	700	800	900	16
350	1	—	800	900	16
350	1	700	—	—	16
700	1	700	—	—	16
900	1	700	—	—	16

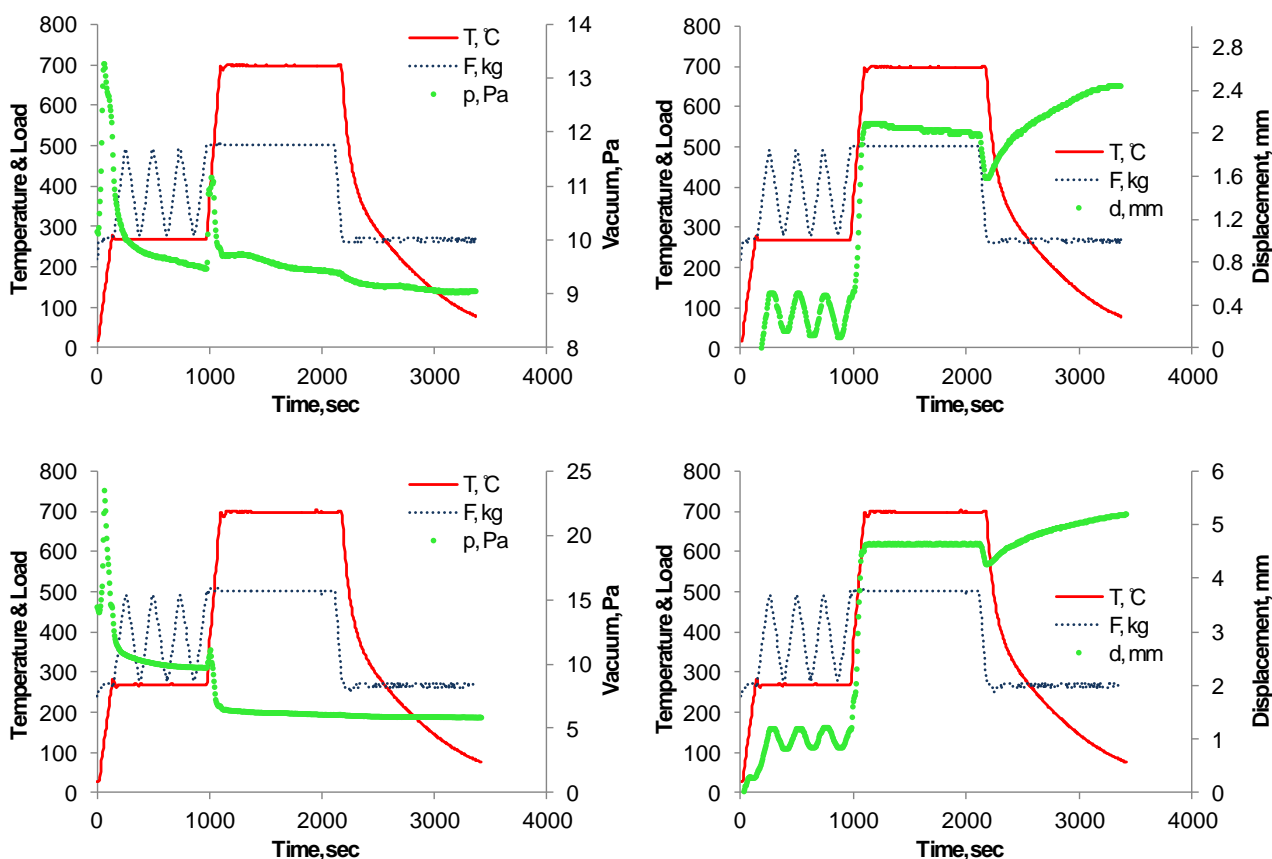


Рис. 7.12 Програми плазово-іскрового синтезу порошків Ni-Mn-Ga, отриманих електроерозійним методом в рідкому аргоні (верхні криві) та рідкому нітрогені (нижні криві). Як і з Cu-Al-Ni основний викид газу припадає на момент збільшення температури, натомість циклічні навантаження помітного ефекту не дають. Сумарне зменшення тиску в камері при ізотермічних та ізотермічно-ізобаричних витримках не перебільшує 1 Па і пов'язано із роботою вакуумного насосу. Помітних особливостей на цих етапах, що можна було б пов'язати із процесами синтерінгу, виявлено не було.

першому етапі, що знаходився між першим і другим етапами.

#### 7.2.2.1 Низькотемпературне ущільнення і перегрупування

Перший низькотемпературний етап закінчується в інтервалі температур від 200÷250 (Cu-Al-Ni,

Ni-Mn-Ga, Ti-Ni-Hf) до 450°C (Ni-Al). Ущільнення на цьому етапі пов'язане із перегрупуванням частинок за рахунок значного локального тиску, що спричиняє локальну деформацію частинок (Рис. 7.13), можливо, і за рахунок зворотнього МП.

Локальна пластична деформація на початкових стадіях ущільнення (Рис. 7.13a, 7.15b) спричиняється ефективним тиском, що діє в місцях контакту частинок однієї із одною. Він пов'язаний лінійно із прикладеним тиском  $p_{eff} = \phi \cdot p_{app}$ , де фактор інтенсифікації тиску  $\phi$  є функцією відносної густини  $d = \rho/\rho_{theor}$  — відношення реальної густини до теоретичної [542].

На початкових стадіях консолідації, коли площа контактів мінімальна ( $d$  близька до стартового значення  $d_0$ ), ефективний тиск набагато більше, ніж в майже повністю консолідованому матеріалі на останніх стадіях ущільнення. Залежно від геометрії частинок порошку, застосовують різні вирази для фактору інтенсифікації тиску [542, 543] (Таблиця 7.10). В задачах консолідації під дією тиску для фактору інтенсифікації часто використовується вираз, запропонований в [544] для монорозмірних частинок:

$$\phi = \frac{P_{eff}}{P_{app}} = \frac{1-d_0}{d^2(d-d_0)}, \quad (7.1)$$

Характерно, що вирази, запропоновані в [542, 543], дають приблизно однакові значення фактору інтенсифікації тиску для значень відносної густини  $d \geq 0.6$ . Для значень  $d$  менше  $\approx 0.55$  фактори інтенсифікації суттєво різняться. Вирази, запропоновані в роботах Кобла та Шіми (Таблиця 7.10), дають значення ефективного тиску надто малі, щоб забезпечити пластичну течію Ti-Ni-Hf із  $\sigma_{0.2} \approx 450$  МПа (Рис. 7.16) та Ni-Mn-Ga із  $\sigma_{0.2}$  в діапазоні від 350 до 500 МПа (Рис. 7.17). Вирази ж, запропоновані Арцтом з Ашбі, Хеллом з Ашбі та Монте, неправдоподібно великі. Формальне застосування цих виразів для  $\phi$  до результатів експериментів по консолідації Cu-Al-Ni (Рис. 7.18b) та Ni-Mn-Ga (Рис. 7.19b) із циклічним навантаженням при 200°C (Рис. 7.19b) дає значення ефективного тиску від 3 до 5 ГПа, що мало б викликати кумулятивне накопичення деформації із кожним циклом навантаження, чого не відбувається. Отже, реальні значення  $P_{eff}$  менше. Внаслідок пластичної деформації частинок площа контактів між частинками швидко зростає, що спричиняє зменшення локального тиску до рівня меншого, ніж необхідно для пластичної течії (Рис. 7.16, Рис. 7.17). Відношення  $X/D$  між діаметром контактної площадки  $X$  та діаметром частинки  $D$  також є функцією моделі та механізму синтезу [545, 542, 546]. В експериментах з консолідації під дією зовнішнього тиску [546] часто використовується вираз:

$$\left(\frac{X}{D}\right)^2 = 1 - \left[\frac{d_0}{d}\right]^{\frac{2}{3}}, \quad (7.2)$$

(7.2) та (7.1) дають нульове значення площі контакту і нескінченне значення  $\phi$  на початку консолідації. На практиці площа контактів набуває кінцевого значення на етапі попереднього компактування.

Розумною альтернативою між двома крайніми випадками для  $\phi$  є напівемпіричний вираз, запропонований вперше Бере (Таблиця 7.10):

$$\phi = \exp(\alpha(1 - d)) \quad (7.3)$$

Вибравши значення  $\alpha$  таким, щоб забезпечити максимальний збіг фактору інтенсифікації  $\phi$  для  $d \geq 0.6$  із таким, запропонованими іншими авторами, отримаємо розумні значення  $\phi$  і для  $d < 0.6$ . В такому випадку значення ефективного тиску для  $d < 0.6$  лежать в межах  $2\sigma_{02}$  для Ti-Ni-Hf,  $4\sigma_{02}$  для Ni-Mn-Ga і  $\sim\sigma_{02}$  для Ni-Al та Cu-Al-Ni (Рис. 7.18, 7.19). З урахуванням фактору інтенсифікації тиску, температура закінчення першого етапу відповідає ефективному тиску, який близький або дещо більше границі плинності  $\sigma_{02}$  для матеріалу при даній температурі. Подальше ущільнення тільки за рахунок пластичної деформації неможливе.

Таблиця 7.10 Фактор інтенсифікації тиску для різної геометрії порошку. Подається за [542]. В Таблиця 7.10  $d$  позначено як  $\rho$

Stress intensification factor $\phi$	Density range	Model	Reference
$\frac{1 - \rho_0}{\rho^2(\rho - \rho_0)}$	$\rho < 0.90$	Monosize spherical powder	Arzt et al., 1983
$\frac{(1 - \rho)^2}{\rho(\rho - \rho_0)^2}$	$\rho < 0.90$	Monosize spherical powder, including neck growth due to diffusion	Arzt et al., 1983; Helle et al., 1985
$\frac{1}{\rho}$	$\rho > 0.90$	Random distribution of isolated pores	Coble, 1967; Coble, 1970
$\exp[\alpha(1 - \rho)]$	$\rho < 0.90$	Free energy minimization for equilibrium shapes of continuous pores	Beeré, 1975; Vieira and Brook, 1984
$\frac{3 - 2\rho}{\rho}$	$\rho < 0.95$	Cubic array of intersecting cylindrical particles	Scherer, 1979
$\frac{1}{\rho^{5/2}}$	$\rho < 1.0$	Empirical equation developed to fit sintering data of spherical Cu particles	Shima and Oyane, 1976



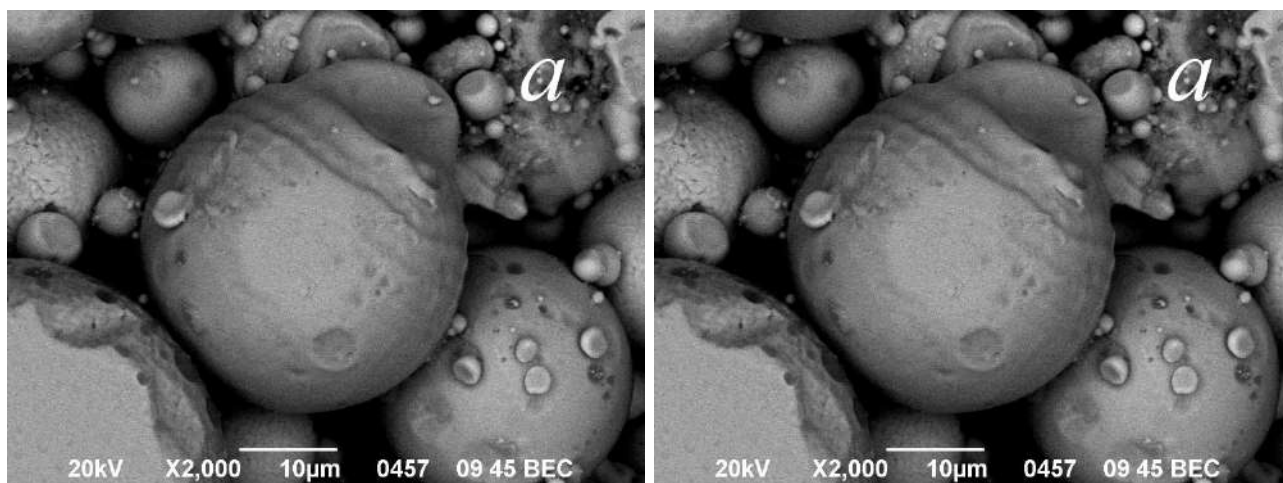


Рис. 7.13 Локально деформовані частинки Cu-Al-Ni (*a*) та Ni-Mn-Ga (*b*). Зразок Cu-Al-Ni отримано в ramplіng експерименті при температурі синтезу 440°C (BSE зображення). Частинки Cu-Al-Ni розмірами менше, ніж декілька мікрметрів, повністю деформовано, більші ж деформуються тільки локально. Зразок Ni-Mn-Ga отримано компактуванням при кімнатній температурі (SE зображення).

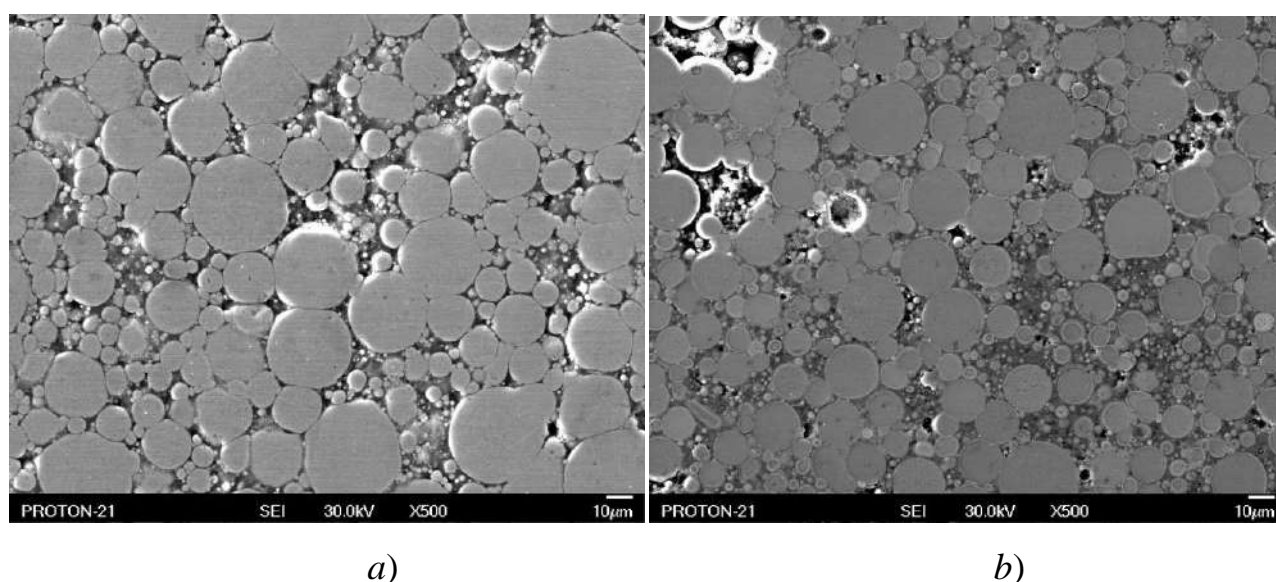


Рис. 7.14 Слабо виражений синтез субмікронної та нано-фракції в зразках *a*) Ni-Al, підданого СПС обробці при 850°C та *b*) та Ti-Ni-Hf при 520°C. СЕМ зображення у вторинних електронах. Пустоти між частинками мікронного розміру утворюються в процесі підготовки зразка внаслідок полірування та вимивання.

#### 7.2.2.2 Синтез субмікронної та нанофракції електро-іскрових порошків

На початковій стадії нано- та субмікронна фракція порошку знаходяться в умовах класичного спікання. В процесі перегрупування мікронних частинок ці фракції перерозподіляються, заповнюючи пустоти між мікронними частинками. При відносно «низьких» температурах спікання синтез

спостерігався, в основному, між частинками мікронного розміру, а нано- та субмікронна фракції вимивалися в процесі підготовки зразка для СЕМ досліджень (Рис. 7.14, Рис. 7.15). Мікронні частинки виконують роль скелета зразка, а субмікронні і наночастинки знаходяться у відносно вільному стані. Оскільки субмікронна і нанофракція утворені переважно із оксидів різного складу, то між ними відбувається інтенсивний реактивний синтез внаслідок відновлювально-окиснювальних реакцій.

Показовим є низька температура зразка Cu-Al-Ni, при якій він розплавився під час виконання програми CAN-1000-RMP-1 (температура синтезу 1000°C). Для плавлення температура зразка мала б бути вище на ~150°C. Для плавлення зразка в ньому мало б існувати внутрішнє джерело тепла. Результати HTDSC для порошків Cu-Al-Ni підтвердили значне тепловиділення з максимумом при ~900°C (Рис. 6.7а), яке асоціюється із екзотермічними редокс реакціями між наноксидом CuO та Al. В компактованому зразку тенорит CuO існує у вигляді нано-фракції в проміжках між мікронними частинками і, можливо, як поверхневий оксид. Al дифундує із твердого розчину та з  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  в поверхневий шар. Швидкість реакції контролює твердотільна дифузія атомів Al, що інтенсифікується при нагріванні. Редокс реакції, а також формування  $\gamma_2$ -фази збіднює матрицю на Al і сприяє виникненню 18R мартенситу в зразку та підвищенню точки мартенситного перетворення (Рис. 8.34).

Протилежна ситуація із зразками Ti-Ni-Hf, консолідованими при  $T < 520^\circ\text{C}$ . Нано- та субмікронна фракції порошку між більшими частинками значною мірою були спечені (Рис. 7.15б). Це пояснюється реакцією між оксидами TiO, NiO та Hf із утворенням діоксиду  $\text{HfO}_2$  (Розділ 8.1.2). Окрім цього, кінцевим результатом взаємодії між частинками нанофракції та мікронними частинками є утворення складних оксидів  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$  та  $\text{Ti}_3\text{Ni}_3\text{O}$  (Рис. 8.4, 8.5, Таблиця 8.1, 8.2). Потужне тепловиділення, асоційоване із цими реакціями, припадає на температурний інтервал 400÷580°C. Локальний перегрів забезпечує синтез нанофракції, стимулює пластичну течію мікронних частинок порошку, яка спостерігається як ще один етап ущільнення (Рис. 7.11б). Утворення металокерамічної фракції із суміші оксидів та сплавлених субмікронних частинок перериває процес ущільнення, який продовжується тільки після підвищення температури на ~100÷150°C.

Подібні піки тепловиділення спостерігалися в HTDSC експериментах в порошках Ni-Al та Ni-Mn-Ga в інтервалі температур 420÷720°C та 550÷750°C, проте співставити ці піки із мікроструктурними змінами складно. Для Ni-Al екзо- та ендо- піки змінюють оден одного і однозначну інтерпретацію їх положенню і інтенсивності дати не вдалось. Для порошків Ni-Mn-Ga синтез нанофракції носить реактивну природу, оскільки початковий склад та мікроструктура нанофракції

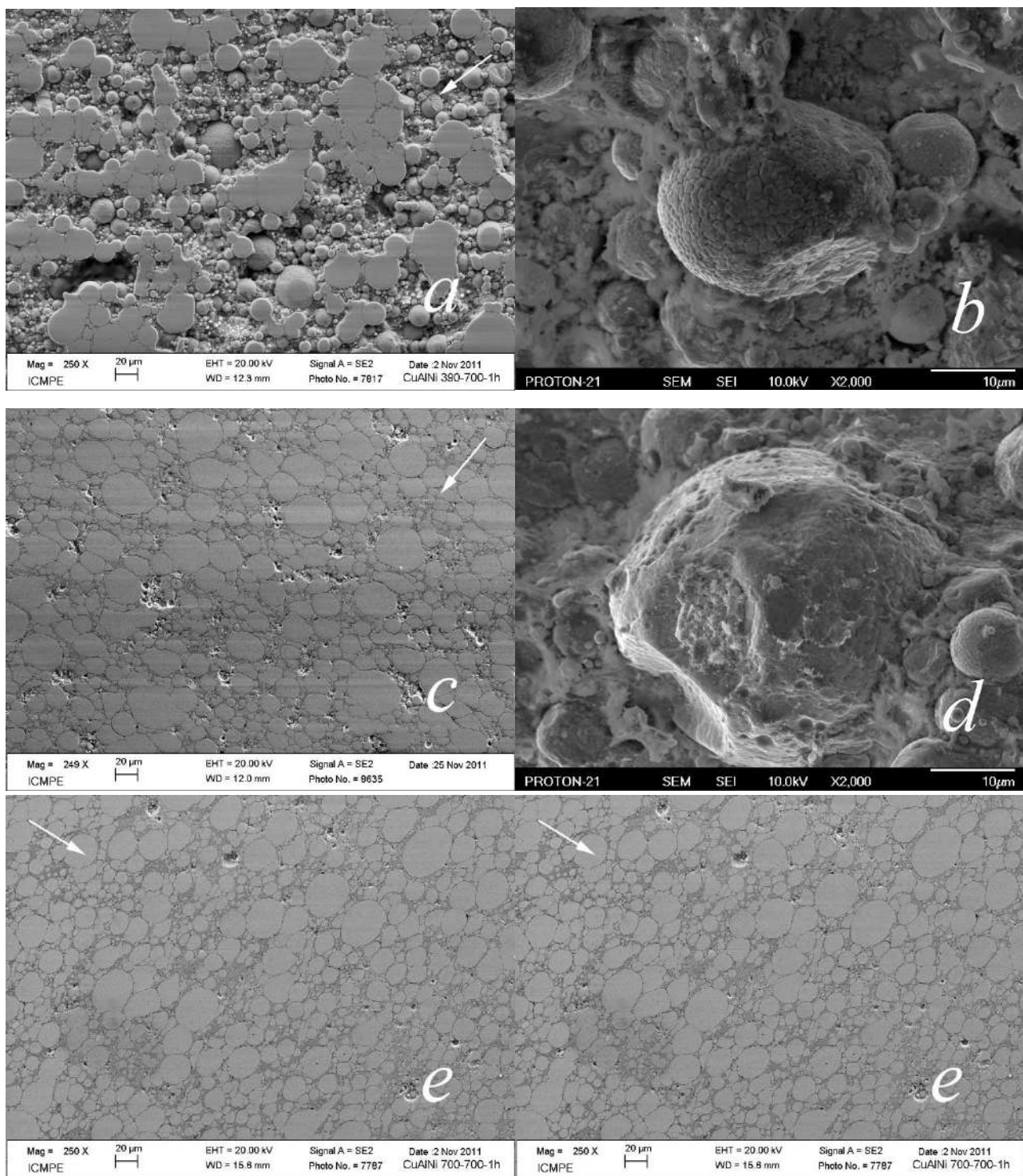


Рис. 7.15 СЕМ зображення (ліворуч) та фрактографія (праворуч) зразків Cu-Al-Ni, консолідованих в ramplіng експерименті при температурах: *a*) – 390°C (SE); *b*) – 440°C (SE); *c*), *d*) – 650°C (SE); *e*), *f*) – 700°C (SE). Із збільшенням температури синтезу кількість неспеченої і вимитої при приготуванні зразка міжчастинкової фази зменшується, первинна морфологія частинок дедалі менше зберігається, а деформація мікронних частинок зростає. На *a*), *c*), *e*) показано зріз циліндричного компактованого зразку, зроблений вздовж осі компресії. Стрілки вказують напрямком стиснення.

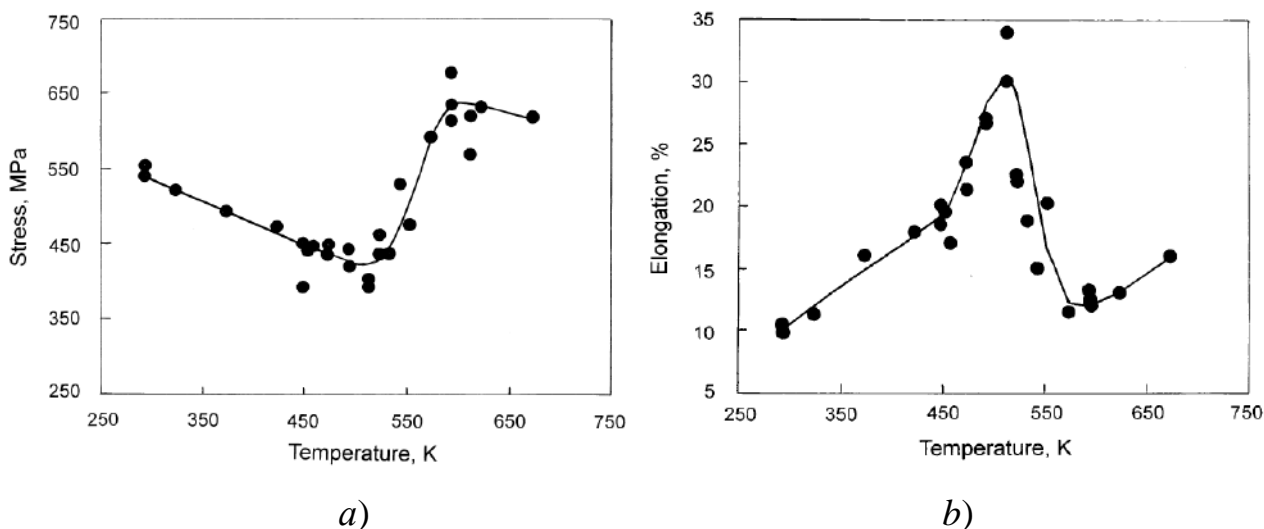


Рис. 7.16 Температурна залежність межі плинності  $\sigma_{0.2}$  (a) та видовження  $\delta$  (b) зразків сплаву Ti<sub>36</sub>Ni<sub>49</sub>Hf<sub>15</sub>. Подається за [814]. Зауважимо, що для сплаву із вмістом гафнію у 10ат.% особливості на кривих a) та b) мають бути зміщені в бік низьких температур на декілька десятків градусів.

відрізняється від кінцевого. Проте, температурний інтервал синтезу та мікроструктурної еволюції нанофракції лежить в межах третього інтервалу, найбільш значущого етапу ущільнення зразків.

### 7.2.2.3 Високотемпературне ущільнення

Для кожного із досліджених матеріалів та програм їх синтезу гомологічні температури  $T_H = T_{III}/T_m$  старту лежали в приблизно однаковому діапазоні і становили: для Ti-Ni-Hf – 0.50÷0.52, Ni-Mn-Ga – 0.46÷0.53, Cu-Al-Ni – 0.40÷0.47, Ni-Al – 0.51÷0.60. Для всіх матеріалів високотемпературний етап ущільнення стартував, починаючи із значень відносної густини 0.55÷0.65. Ці факти нашоують на можливість універсального механізму ущільнення ЕІ порошків на останньому етапі консолідації. З огляду на високу температуру початку третього етапу, можна припустити, що його природа зумовлена різким зменшенням напружень плинності матеріалів із зростанням температури та/або з процесами повзучості. Фундаментальною причиною обох явищ є активація процесів дифузії.

Рушійна сила  $DF$  ущільнення складається із термодинамічного стимулу  $\gamma K$ , обумовленого мінімізацією вільної поверхні порошкової суміші та ефективного тиску  $p_{eff}$  [547, 548, 542, 546]:

$$DF = \gamma K + p_{eff}, \quad (7.4)$$

де  $K = \alpha/r$  – кривизна поверхні частинок порошку зворотно пропорційна радіусу частинок (або пор в міжчастинковій фракції) і геометричним фактором  $\alpha$  порядку одиниці. Взявши значення коефіцієнту

поверхневого натягу  $\gamma \approx 1 \text{ Н/м}$ , оцінимо критичний розмір частинок, для яких термодинамічним внеском в рушійну силу не можна нехтувати. Для мінімального тиску 50 МПа, що використовувався в наших експериментах, та  $\alpha=1$  цей розмір становить  $r = \gamma/p = \frac{1}{5} \cdot 10^{-7} = 20 \text{ нм}$ . Ефективний тиск на початкових етапах варіюється від одного до декількох десятків ГПа. Це значення відповідає критичному розміру частинок менше 1 нм, що в процесі ущільнення зростає до максимального значення у  $\sim 20 \text{ нм}$  (Рис. 7.18а, 7.19а). Оскільки кількість нанофракції в досліджуваних порошках порядку 10%, основним фактором ущільнення на останньому етапі є прикладений тиск.

Діаметр зразку при консолідації практично незмінний. Тому між миттєвими значеннями відносної густини  $d$  та висоти зразку  $h$  і їх кінцевими значеннями  $d_f, h_f$  існує співвідношення:

$$d = d_f \left( \frac{h}{h_f} \right), \quad (7.5)$$

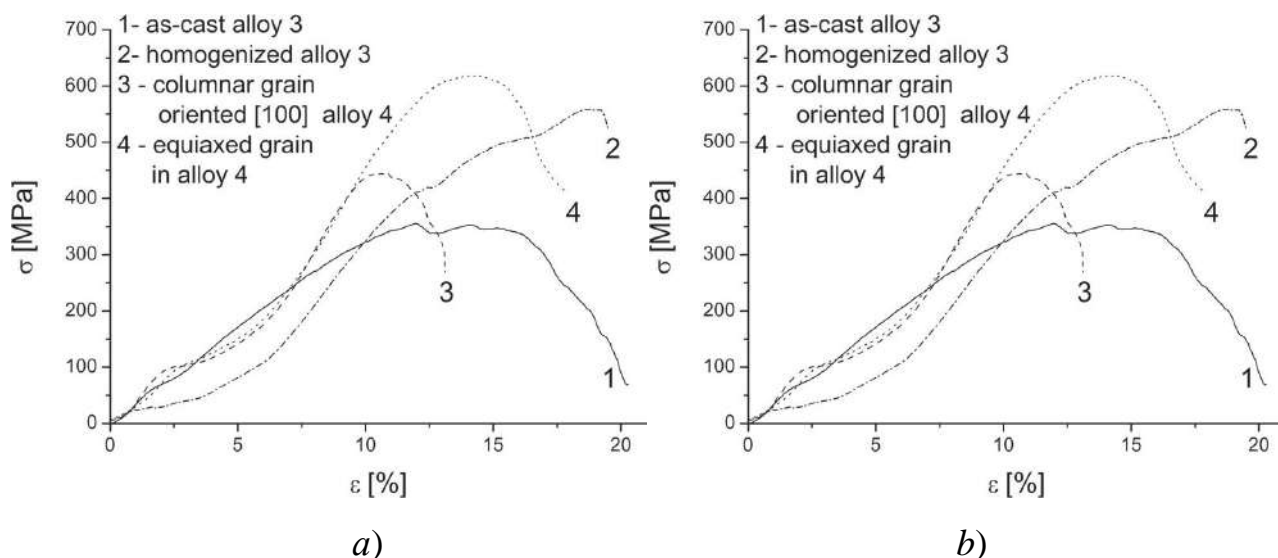


Рис. 7.17 Криві  $\sigma$ - $\epsilon$  для стиснення полікристалів сплавів Ni-Mn-Ga із  $M_s$ , близькою і меншою кімнатної температури (а) та із  $M_s$ , на декілька десятків градусів вищою, ніж кімнатна (b). Подається за [820]. Межа плинності  $\sigma_{0.2}$  визначається складом сплаву, його термообробкою, розміром і формою зерен і лежить в діапазоні від 350 до 500 МПа. Зауважимо, що для сплавів на рисунку b) «полички» (зменшення нахилу кривої) при напруженнях  $\sigma < 100 \text{ МПа}$  обумовлені переорієнтацією мартенситних кристалів. Ця особливість добре узгоджується із спостереженою значною деформацією частинок компактованого порошку Ni-Mn-Ga на Рис. 7.13b.

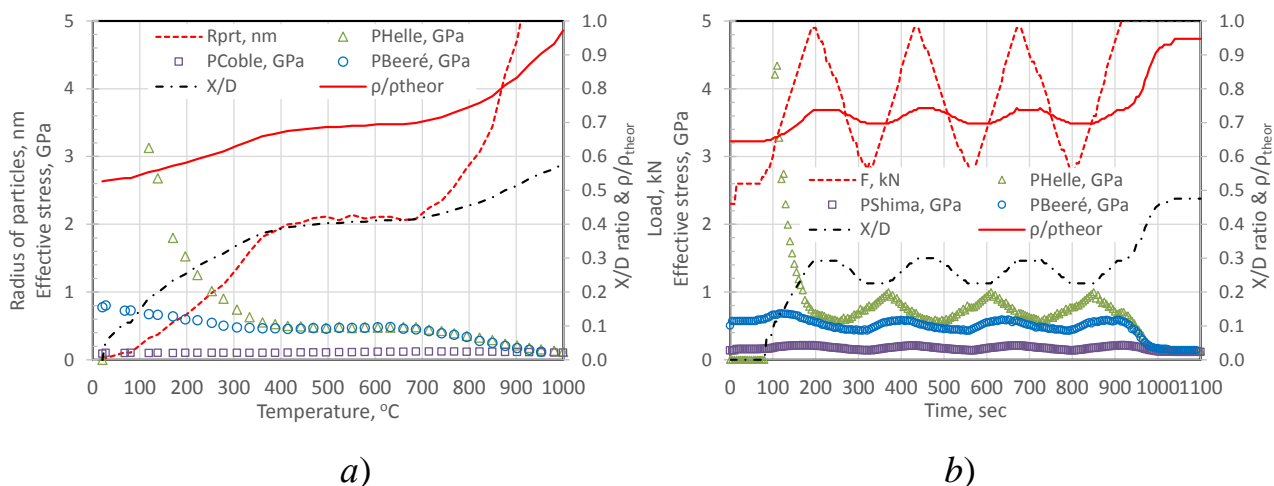


Рис. 7.18 Залежності від температури ефективного тиску  $P_{***}$  (обрахованого для різних значень фактору інтенсифікації тиску із Таблиця 7.10), критичного радіусу частинок  $R_{prt}$ , відносної густини  $\rho/\rho_{theor}$  та величини  $X/D$  для порошку Ni-Al, компактованого за програмою 7 (Таблиця 7.9) (a) та залежність від часу ефективного тиску, прикладеного зусилля  $F$  та відносної густини для порошку Cu-Al-Ni, консолідованого за програмою CAN-700- ISO-16-3×5kN (Таблиця 7.6 та Рис. 7.8) (b).

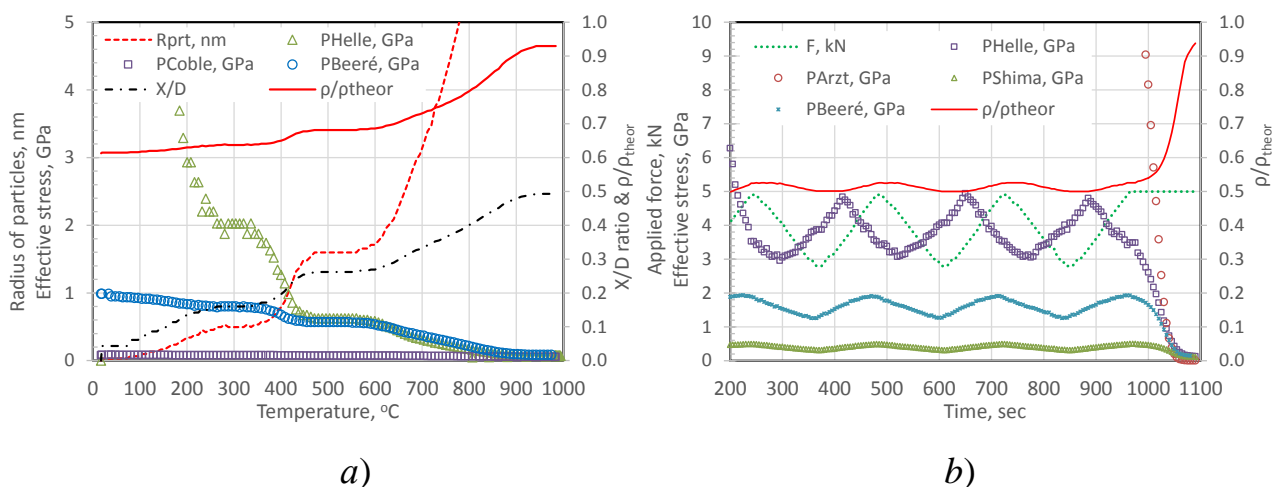


Рис. 7.19 Залежності від температури ефективного тиску  $P_{***}$  (обрахованого для різних значень фактору інтенсифікації тиску із Таблиця 7.10), критичного радіусу частинок  $R_{prt}$ , відносної густини  $\rho/\rho_{theor}$  та величини  $X/D$  для порошку Ti-Ni-Hf, компактованого за програмою 2 (Таблиця 7.8) (a) та залежність від часу ефективного тиску, прикладеного зусилля  $F$  та відносної густини для порошку Ni-Mn-Ga, попередньо відпаленого у водні і консолідованого при 900°C, 16' (Таблиця 7.6 та Таблиця 7.8) (b).

Значення  $h_f$  визначалося із теоретичної густини кожного із зразків та значення  $d_f$ , що визначалося як усереднене за 5 вимірами густини методом Архімеда. Надалі (7.5) дозволяє виразити відносну швидкість ущільнення (деформації) зразка через виміряні значення його миттєвої висоти:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dd}{dt} = -\frac{1}{h} \frac{dh}{dt}, \quad (7.6)$$

Кінетичне рівняння для швидкості ущільнення в найбільш загальній формі записується як [548]:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{BD}{kTG^m} (\phi p_{app})^n, \quad (7.7)$$

де  $B$  – деяка константа,  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура,  $G$  – характерний розмір зерна (частинок порошку),  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $p_{app}$  – прикладений тиск,  $\phi$  – фактор інтенсифікації тиску,  $n$  та  $m$  показники, що визначаються домінуючим механізмом ущільнення. Типові значення для цих експонент наведено в .

Аналізуючи рівняння (7.7), можна визначити показники експонент, а відтак, і механізм ущільнення та енергію активації, що входить в коефіцієнт дифузії:

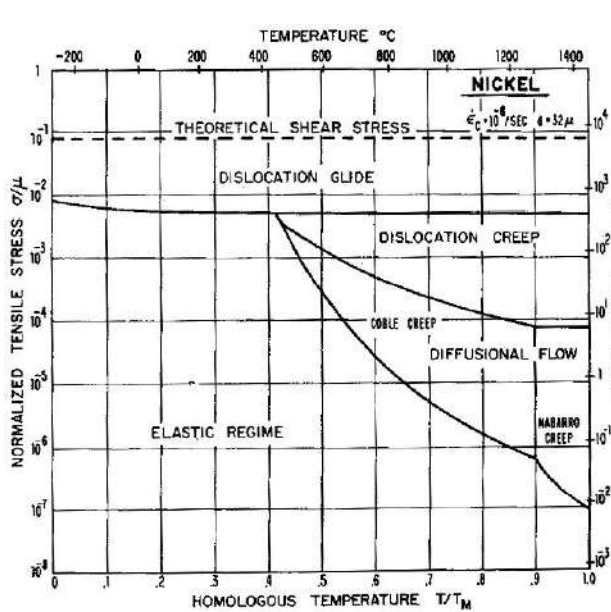
$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (7.8)$$

Механізми ущільнення за рахунок стаціонарної повзучості, викликані об'ємною (повзучість Набаро-Герінга) та зернограничною дифузією атомів із областей стиснення в площині контакту частинок порошку в області розтягнення (повзучість Кобла), ефективні при малих рівнях нормалізованих на модуль зсуву напружень, прикладених до матеріалу  $\sigma/\mu$ , максимальне значення яких в усіх досліджених матеріалах може бути оцінено як  $\approx 100 \text{ МПа} / (50 \div 100) \text{ ГПа} = 1 \div 2 \cdot 10^{-3}$ . В порошковій суміші локальний розподіл напружень суттєво неоднорідний, а, отже, існують області і із значно меншим рівнем напружень, що попадають на карті деформації в області дії механізмів дифузійної повзучості (Рис. 7.20). Стрімкі залежності швидкості деформування від розмірів зерна ( $G^{-2}$  та  $G^{-3}$  для об'ємної і зернограничної дифузії) спричиняють зміщення області дії цих механізмів на карті деформації в бік більш високих відносних напружень та гомологічних температур (Рис. 22) для малих частинок порошку. Ці фактори є дієвими для субмікронної і нанофракції.

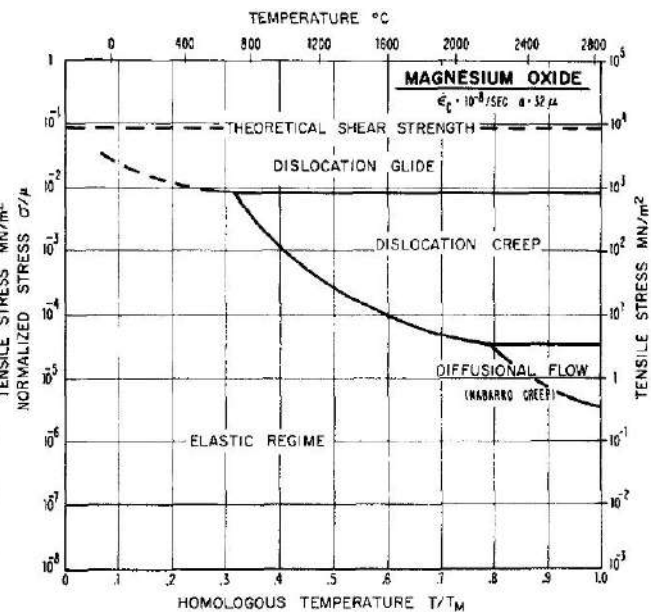
Таблиця 7.11 Можливі механізми ущільнення та показники експонент, що найчастіше використовуються для описання кінетики ущільнення в HP та SPS експериментах. Подається за [542]

Densification mechanism	Stress exponent n	Grain size exponent m
Viscous flow	1	0
Lattice diffusion	1	2
Grain boundary diffusion	1	3
Liquid phase sintering	1	3
Grain boundary sliding	1–2	1
Dislocation-induced plasticity	$\geq 3$	0

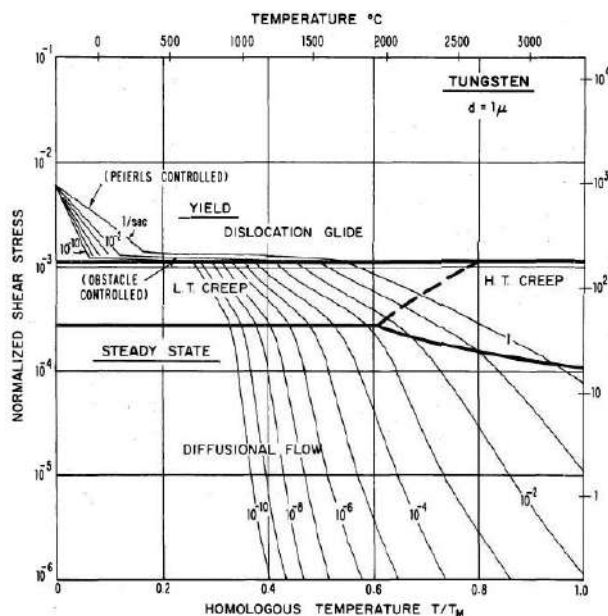




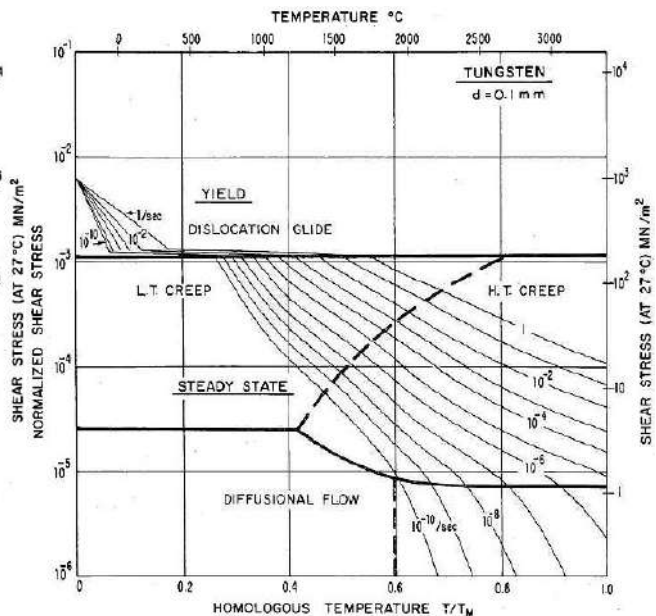
a)



b)



c)



d)

Рис. 7.20 Карти деформації полікристалічних матеріалів, подані в координатах «нормалізовані напруження»-«гомологічна температура»: a) – ГЦК метал Ni; b) – оксид магнію MgO; c) та d) – ОЦК метал W. a) та b) – границі дії різних механізмів деформації та повзучості, наведені для швидкості деформації  $10^{-8} \text{ сек}^{-1}$ . c) та d) – вказано карти деформації для різних швидкостей деформації та різних розмірів зерен (1 та  $100 \mu\text{m}$ , відповідно). Області низькотемпературної (L.T.) та високотемпературної (H.T.) дислокаційно індукованої повзучості розширюються із збільшенням розмірів зерна. Рисунок a) та b) подаються за роботою Ашбі [832], c) та d) – за роботою Фроста і Ашбі [830].

Таким чином, для характерних параметрів, що притамані ППС синтезу, які визначають область дії певного механізму (гомологічні температури  $T_H \approx 0.5 \div 0.8$ , нормалізовані напруження  $\sigma/\mu \sim 0.2 \div 2 \cdot 10^{-3}$ , швидкість деформації  $\dot{\epsilon} \sim 1 \div 5 \cdot 10^{-3} \text{сек}^{-1}$ ), домінуючим механізмом є механізм дислокаційно індукованої повзучості. Інша назва механізму – степенна повзучість ( $\dot{\epsilon} = \sigma^n$ ) або повзучість Дорна, контрольована самодифузією і пов’язана із процесами переповзання та ковзання дислокації, їх кроссліпінгу та анігіляції при високих температурах. Для консолідації порошків з допомогою тиску формула (7.7) була модифікована в припущенні дії стаціонарної степенної повзучості [549]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{BD\mu_{eff}b}{kT} \left(\frac{b}{G}\right)^m \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n, \quad (7.9)$$

де вважається, що  $\dot{\epsilon}$  є практично сталою,  $b$  – вектор Бюргерса. Напруження  $\sigma_{eff}$  пропорційне прикладеному тиску із коефіцієнтом пропорційності  $\phi$ , що визначається, згідно формул (7.1) або (7.3).

Ефективний модуль зсуву  $\mu_{eff}$  в пористому матеріалі пропорційний фізичному модулю зсуву  $\mu$ :

$$\mu_{eff} = \frac{d-d_0}{1-d_0} \mu, \quad (7.10)$$

Із урахуванням (7.1) (або (7.3)), (7.6) та (7.10) формула (7.9) набуває вигляду:

$$\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{d} \frac{dd}{dt} = \frac{BD_0b}{k} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \left(\frac{b}{G}\right)^m \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n, \quad (7.11)$$

Тут  $K = \frac{BD_0b}{k}$  – константа. Підставляючи експериментальні значення миттєвої швидкості ущільнення, самого ущільнення, температури, тиску в (7.11) та логарифмуючи ліву і праву частини, можна отримати значення  $E_a$  та показники експонент. Значення показника  $n$  можна отримати із графіків залежності логарифму лівої частини від логарифму  $\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)$  при сталих температурах, а аналізуючи залежність від  $1/T$ , можна визначити енергію активації  $E_a$ . У такий спосіб нещодавно було отримано відповідні значення в ППС експериментах з порошками кераміки  $ZrO_2$ , [549], квазикристалів Al-Cr-Fe [550], вольфраму [551, 552] та деяких інших [552]. В наших експериментах тривалість витримки при високих температурах, при яких явища повзучості стають помітними, була недостатньою. Лише в двох експериментах вдалося з прийнятною точністю визначити, що цей показник лежить в діапазоні  $5 \div 7$ . Таке значення підтверджує гіпотезу про дислокаційно індуковану пластичність.

Подавши ліву частину прологарифмованого рівняння (7.11) як функцію  $1/T$ , можна отримати значення енергії активації  $E_a$ , якщо знайдено спосіб визначення показника  $n$ . Проблема в тому, що для експериментів із консолідації порошків в цьому рівнянні:

$$\ln \left( \frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{d} \frac{dd}{dt} \right) = \tilde{K} - \frac{E_a}{RT} + n \cdot \ln \left( \frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right) \quad (7.12)$$

як ліва частина, так і останній член в правій є функцією миттєвої відносної густини  $d$ . Тут  $\tilde{K} = \ln \left( \frac{BD_0 b}{k} \cdot \left( \frac{b}{G} \right)^m \right)$  вважаємо константою, з огляду на фактичну незмінність розмірів частинок порошку в процесі швидкої ПС обробки. Проте залежність від  $d$  останнього члена через залежності  $\sigma_{eff}$  та  $\mu_{eff}$  (див. (7.3), (7.5) та (7.10)) вимагає точного знання показника  $n$ .

Підхід, який було використано, проілюструємо на прикладі Ti-Ni. Дослідження повзучості сплавів, близьких до еквіатомного Ti-Ni, було зроблено в роботі [553]. Зазначено, що показник експоненти  $n$  рівняння Дорна може набувати значення від 2 до 5.9. Егтелер із співавторами показав, що цей показник становить 2 або 4.7 [554]. Значення  $E_a$  мінялися в межах від 155 до 420 кДж/моль. В [553] значення енергії активації було співставне із енергією активації дифузії Ni в сплаві Ti-Ni – 155 кДж/моль. Малі значення енергії активації, можливо, обумовлено малими прикладеними напруженнями (до 11 Мпа), малими швидкостями деформації (до  $1.3 \cdot 10^{-5} \text{сек}^{-1}$ ) та високими температурами випробувань ( $950 \div 1100^\circ\text{C}$ ), при яких в зразку, внаслідок неоднорідності складу, може фрагментарно утворюватися рідка фаза. В середньому, із урахуванням даних більш пізніх досліджень [555], в діапазоні температур  $700 \div 1000^\circ\text{C}$  та швидкостей деформування  $10^{-4} \div 10^{-2} \text{сек}^{-1}$ , енергія активації набувала значення  $220 \div 250$  кДж/моль. Окремо слід виділити дослідження [554] та [556], що проводилися в інтервалі температур  $470 \div 530$  та  $500 \div 560^\circ\text{C}$ , де інтенсивно виділяється  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ . Значні енергії активації 334 та 421 кДж/моль, відповідно, автори небезпідставно пов'язують з гальмуванням руху дислокацій виділеннями  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ .

#### 7.2.2.3.1 Ущільнення порошків Ti-Ni-Hf

Існує тільки одне дослідження, присвячене повзучості в сплавах Ti-Ni-Hf [557]. Для визначення показника експоненти та енергії активації було використано підхід, розвинутий в [558], що подає визначальне рівняння (7.7) через параметер Зенера-Холомона  $Z$ , розширюючи інтервал застосування на широкий діапазон напружень і швидкостей деформації:

$$Z = \dot{\epsilon} e^{\frac{E_a}{RT}} = A \cdot (sh(\alpha\sigma))^n, \quad (7.13)$$

Таким чином, в роботі [557] було знайдено  $n=7.9$ , а  $E_a=410$  кДж/моль. Автори вважають, що виділення  $(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}$ , які взаємодіють із дислокаціями, є причиною підвищених у порівнянні із бінарним Ti-Ni значень обох параметрів. Аналогічним чином, причиною підвищеного значення енергії активації є

виділення  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  або  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$  [555] та  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  [554, 556].

Неоднорідність структури частинок порошку  $\text{Ti-Ni-Hf}$  впливає на їх деформаційну поведінку, а, відтак, на  $E_a$ . При оцінці енергії активації слід враховувати, що масоперенос в сплаві контролюється найповільнішим із компонентів. Слідуючи аргументації, викладеній в роботі [559], в сплаві  $\text{Ti-Ni-Hf}$  коефіцієнт дифузії  $D_A$ , що слід підставляти в (7.7), може бути подано за формулою Герінга як:

$$\frac{1}{D_A} = \frac{x_{\text{Ni}}}{D_{\text{Ni}}} + \frac{x_{\text{Ti}}}{D_{\text{Ti}}} + \frac{x_{\text{Hf}}}{D_{\text{Hf}}}, \quad (7.14)$$

Тут  $D_i$  та  $x_i$  – коефіцієнт дифузії і атомна концентрація  $i$ -того компонента. Дифузія  $\text{Hf}$  є найповільнішою в сплаві  $\text{Ti-Ni-Hf}$ . Відповідно,  $D_A$  визначається в першу чергу значенням  $D_{\text{Hf}}$  та дещо більшим  $D_{\text{Ti}}$  – відтак енергія активації має бути суттєво більше, ніж для бінарного  $\text{Ni-Ti}$ . Тому природно оцінити енергію активації повзучості Дорна для досліджених порошків не більше, ніж  $\sim 400$  кДж/моль. Підставивши її як параметр в (7.12) і побудувавши  $\ln \left( \frac{T}{\mu_{\text{eff}}} \frac{1}{d} \frac{dd}{dt} \right)$  як функцію  $1/T$ , можемо із графіку визначити показник експоненти  $n$ , який самоузгоджує рівняння (7.12) (Рис. 7.21).

Попри наявність невеликого перегину на третьому етапі (Рис. 7.21а), показник експоненти  $n$  є приблизно однаковим як нижче, так і вище температури перегину. На Рис. 7.21b цей етап ціляспрямовано розбитий на дві ділянки із показниками 5.8 та 4.9. Наявність перегину припадає на  $600$  та  $700^\circ\text{C}$  для порошку, відпаленого і невідпаленого у водні. Природною причиною є розчинення фази  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  ( $\text{Ni}_{14}(\text{Ti,Hf})_{11}$ ) та утворення  $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$  при збільшенні температури зразка вище зазначених. На рівноважній діаграмі стану бінарного  $\text{Ni-Ti}$  їй відповідає  $\sim 650^\circ\text{C}$  [39]. Близьким до вказаних значень показників  $n$  характеризується і проміжний етап ущільнення – 4.3 та 3.9 для невідпаленого і відпаленого у  $\text{H}_2$  порошку. Це непряме підтвердження, що на цьому етапі дієвим є той самий механізм ущільнення, що і на основному. Значення самих експонент ( $n > 3$ ) вказують на механізм повзучості, пов'язаний із термоактивованим рухом дислокацій (переповзання, кроссліпінг, анігіляція тощо).

Використання енергії активації  $400$  кДж/моль до низькотемпературного етапу ущільнення (Рис. 7.21а) дає значення показника експоненти –  $10.3$ , яке навряд чи може бути фізично обґрунтованим. Для четвертого етапу подібна методика дає значення  $n = 1.2$ , що свідчить про консолідацію за участі рідкої фази (Таблиця 7.11) за рахунок перитектичної реакції при температурі  $\sim 980^\circ\text{C}$ .

Розгляд варіанту меншого значення енергії активації, ніж в сплаві  $\text{Ti-Ni-Hf}$ , має сенс з огляду на те, що значні щільності струмів, що використовуються в ППС експериментах, зменшують енергію активації, як було показано в [552] при консолідації порошку вольфраму. Взявши, наприклад, значення

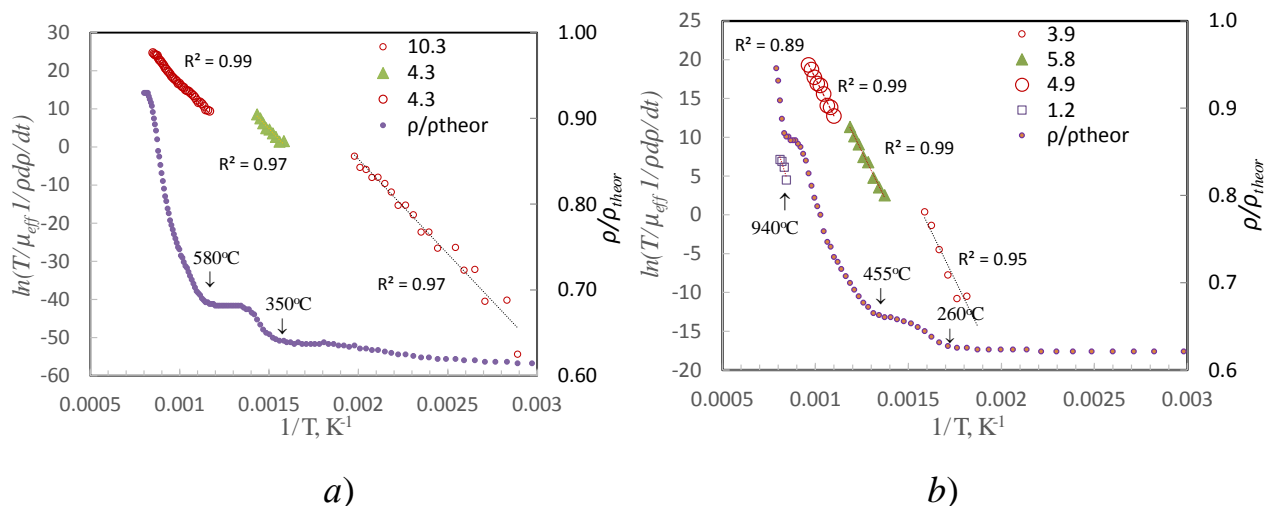


Рис. 7.21 Залежності  $\ln\left(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{d} \frac{dd}{dt}\right)$  та відносної густини  $d = \frac{\rho}{\rho_{theor}}$  від зворотної температури  $1/T$  для Ti-Ni-Hf, консолідованого із порошку фракції  $<32 \mu\text{m}$  (a) та непросіяного (b) при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  протягом 3 і 1 хвилини (відповідно програми 2 та 1НТ в Таблиці 9). Порошок на b) попередньо відпалювався у водні при  $350^\circ\text{C}$ . Стрілками показано температуру початку чергового етапу консолідації. Цифри в легенді вказують значення показника  $n$  рівняння Дорна, що забезпечує значення енергії активації  $\sim 400$  кДж/моль на кожному із етапів. Біля кожної із прямих вказано значення коефіцієнта кореляції  $R^2$  апроксимуючої прямої.

показника експоненти, рівним 3, яке в основному спостерігалось для високотемпературної повзучості сплавів Ti-Ni [553], отримаємо значення на основному етапі ущільнення енергії активації  $E_a \sim 290$  та  $\sim 235$  кДж/моль для невідпаленого та відпаленого у водні порошку, які на  $\sim 110$  та  $165$  менше, ніж можна було б очікувати ( $\sim 400$  кДж/моль). Отже, висока щільність електричного струму може бути суттєвим фактором, що зменшує енергію активації високотемпературної повзучості в сплавах Ti-Ni-Hf.

#### 7.2.2.3.2 Ущільнення порошків Ni-Al

Надалі, якщо спеціально не зазначено, експериментальний фактаж подається за оглядами Ноба [207], Даролія [560] і Міракла [561]. Еквіатомні сплави Ni-Al зазнають переходу крихкість-пластичність при  $500\text{K}$  [207], тобто температурі, при якій в ПС експериментах не спостерігалось ущільнення. Натомість в монокристалах Ni-40Al ця температура становить близько  $1000\text{K}$  ( $\sim 730^\circ\text{C}$ ), що близько до температури початку основного етапу ущільнення. Перехід крихкість-пластичність в  $[100]$  орієнтованих монокристалах (важка орієнтація) пов'язаний із зміною механізму деформації від  $\langle 111 \rangle$  ковзання до переповзання  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 100 \rangle$  дислокацій. При цьому система ковзання  $\langle 100 \rangle$  для легкої

орієнтації монокристалів не мінюється, але стимулюється переповзання  $\langle 100 \rangle$  дислокацій. Як показано в [562], в полікристалічних зразках спільна дія ковзання та переповзання дислокацій із вектором Бюргерса  $\langle 100 \rangle$  еквівалентна дії п'яти незалежних систем ковзання, що задовольняє критерію фон Мізеса. При температурі, більше 1000K, деформацію NiAl пов'язують із повзучістю.

Значення показника експонент в рівнянні Дорна лежить в межах від 3 до 10. При цьому значення, близькі до  $n=3$ , що відповідає механізму в'язкого ковзання, та до  $n=5$  (переповзання дислокацій) притаманні монокристалам Ni-Al, деформованим вище 1200K. Для менших температур значення показника  $n>5$  свідчить про контрольований ковзанням механізм деформації [561]. Енергія активації повзучості, близька до енергії активації дифузії Ni в Ni-Al, має тенденцію зменшуватися із збільшенням температури [561], і найбільш імовірне значення лежить в межах 250÷300 кДж/моль [207].

Відповідно, криві залежності  $\ln \left( \frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{d} \frac{dd}{dt} \right)$  як функцію  $1/T$  було побудовано для  $E_a = 275$  кДж/моль (Рис. 7.22). Застосування ж формули (7.12) до апроксимації низькотемпературної ділянки ущільнення дає значення показника  $n>6$ , що в масивних сплавах свідчить про контрольований ковзанням механізм деформації. Деформація за мартенситним механізмом за своєю природою має характер ковзання. Саме по собі значення показника  $n$  не може однозначно вказати на реально діючий механізм деформації порошку, контролюючий ущільнення на цьому етапі.

Високотемпературний етап ділився на дві ділянки при температурі 750÷820°C, які характеризуються різними значеннями показників  $n$  в рівнянні (7.12). Ця особливість пов'язана із температурою перитектоїдного перетворення, вище якої фаза  $Ni_5Al_3$  та/або збагачена на нікель В2 фаза розпадаються із утворенням фази  $Ni_3Al$ . Мікроструктурні дослідження підтверджують активне виділення цієї фази (Рис. 8.7). Фаза  $Ni_3Al$  є пластичнішою у порівнянні із В2 фазою [538]. Хоча цей фактор і не є визначальним при температурах, вище температури переходу крихкість-пластичність В2 фази, він не може не впливати на деформаційну поведінку, зокрема показник експоненти в рівнянні Дорна. На цьому етапі припиняються процеси газовиділення, отже, пористість стає закритою. Зразок поводить себе як суцільний і його поведінка має бути схожою на деформаційну поведінку масивних сплавів. Для цих температур, за даними широкого кола дослідників [561], деформаційна експонента мала б бути більше 5. Використання для процедури апроксимації мінімального значення  $n=3$ , яке відповідає дислокаційно контрольованому механізму повзучості, дає значення енергії активації  $300 \pm 25$

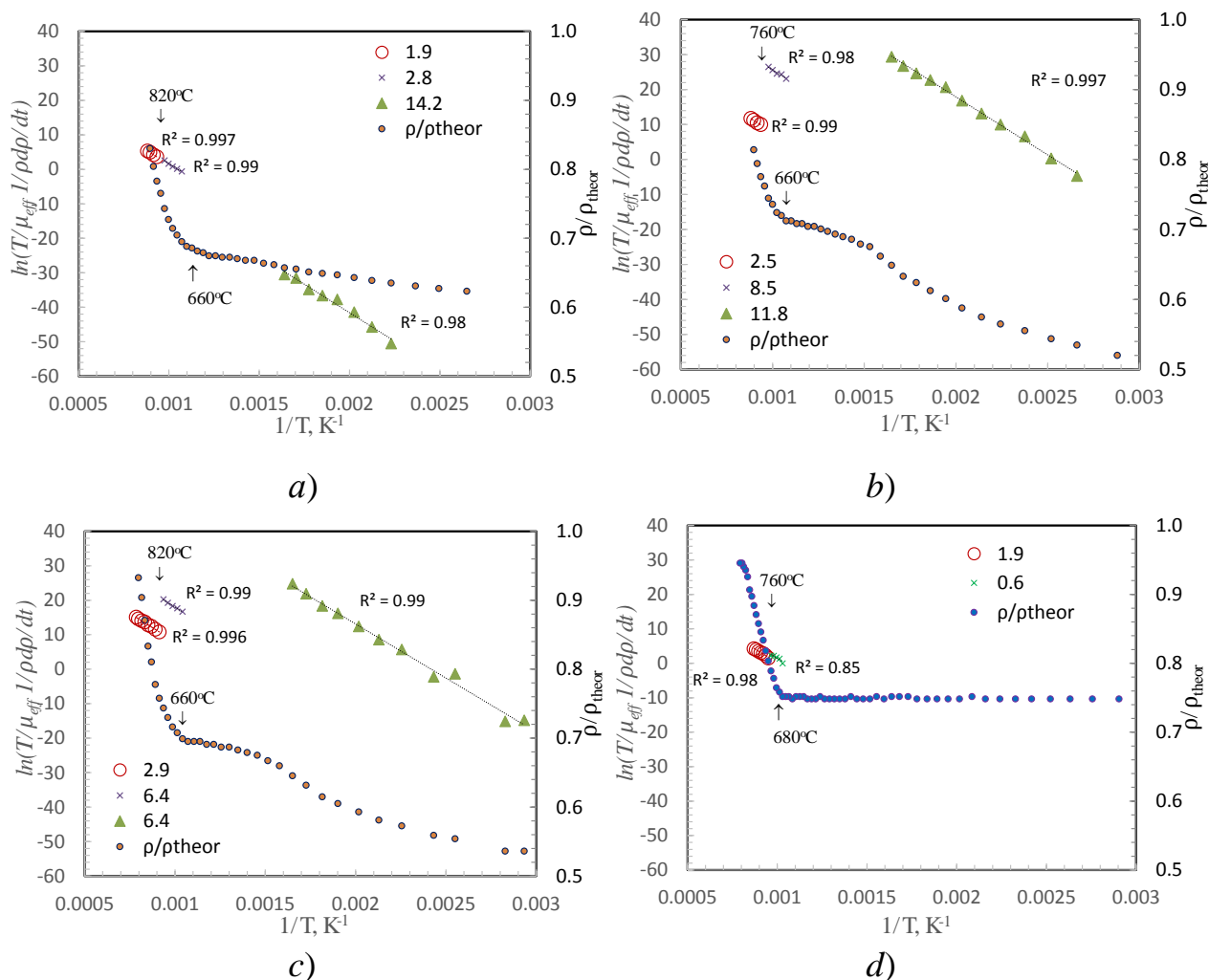


Рис. 7.22 Залежності  $\ln\left(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{d} \frac{dd}{dt}\right)$  та відносної густини  $d = \frac{\rho}{\rho_{theor}}$  від зворотної

температури  $1/T$  для Ni-Al, консолідованого із порошку фракції 32÷63  $\mu m$  (a,d) та фракції 63÷125  $\mu m$  (b,c). Порошок спікався при  $\sim 850^\circ C$  протягом 4 (a) і 2 (b) хвилин (відповідно програми 4 та 6 в Таблиця 7.7). Порошок на d) попередньо відпалювався у водні при  $390^\circ C$  протягом 1 години і спікався при  $1000^\circ C$  протягом 1 хвилини (програма 2Н). Порошок на c) спікався при  $1000^\circ C$  протягом 1 хвилини (програма 7). Стрілками показано температуру початку чергового етапу консолідації. Цифри в легенді вказують значення показника  $n$  рівняння Дорна, що забезпечує значення енергії активації 275 кДж/моль на кожному із етапів. Біля кожної із прямих вказано значення коефіцієнта кореляції  $R^2$  апроксимуючої прямої.

кДж/моль для зразків, консолідованих із фракції порошку 63÷125  $\mu m$  та  $460 \pm 20$  кДж/моль для фракції порошку 32÷63  $\mu m$ . Перше значення лежить в межах значень для масивних зразків, друге – на  $\sim 150$  кДж/моль більше. Це пов'язано із більшою долею металокерамічної фази в зразках, консолідованих із



фракції порошку  $32\div 63\text{ }\mu\text{m}$  (Рис. 8.7-8.9).

### 7.2.2.3.3 Ущільнення порошків Cu-Al-Ni

З огляду на найменший атомний радіус, найбільш рухливим елементом в сплавах Cu-Al-Ni має бути Ni. Проте, внаслідок його малого вмісту ( $\sim 4\text{ ат.}\%$ ), процес масопереносу контролює взаємна дифузія Cu та Al. В роботі [563] автори встановили коефіцієнти дифузії та енергію активації Cu та Al в  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  – 125 та 116 кДж/моль, енергію активації зростання прошарку  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  – 132 кДж/моль. Більшість же із авторів досліджували тільки кінетику росту інтерметалічних прошарків в дифузних парах [564, 565, 566, 567], [85]. Консенсусом є, що зростання інтерметалічних фаз контролюється об'ємною дифузією, при цьому більш рухливими є атоми Cu. Отримані значення енергії активації дифузійного росту  $\gamma_2$ -фази ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ) розпадаються на дві групи. У випадку ізотермічної витримки біметалічної пластинки енергія активації росту  $\gamma_2$ -фази становила 132 [564, 563] та 118 [565] кДж/моль. Якщо ж процес нагрівання дифузної пари забезпечувався електричним струмом, значення енергії активації були менше: 67 кДж/моль за витримки при температурі менше  $350^\circ\text{C}$  і вдвічі більше при більшій температурі [566]. При нагріванні за ІПС методикою струмом  $< 200\text{ A}$  в атмосфері Ar вона становила  $\sim 80$ , а прошарку  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$   $\sim 90$  кДж/моль [567]. Зменшення енергії активації дифузії при ІПС консолідації порошку W було показано в [552]. Зменшення вдвічі енергії активації (з 360 до 180 кДж/моль) росту прошарку інтерметаліду TiNi спостерігалось в дифузній парі Ti/Ni при пропусканні струму у  $\sim 2000\text{ A}/\text{cm}^2$  [519]. Автори пов'язують цей ефект із інтенсивною генерацією вакансій під дією електричного струму в металах, ефект зареєстрований методом позитронної анігіляції [568]. Вакансії, дійсно, відіграють ключову роль в процесах дифузії. В дифузній парі Cu/Al, отриманий шляхом електроосадження Cu на алюмінієву пластинку [85], енергія активації росту  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  становила 34 кДж/моль, що автори пов'язали із значною кількістю дефектів, таких як границі зерен, пори та вакансії.

Аналіз кривих ущільнення порошків Cu-Al-Ni було проведено у два способи: а) шляхом побудови кривої залежності  $\ln\left(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{d} \frac{dd}{dt}\right)$  як функції  $1/T$  для значення  $E_a = 120$  кДж/моль, близькому до енергії активації росту  $\gamma_2$ -фази в зразках підданих зовнішньому нагріванню та б) побудови тих самих кривих для значення показника  $n=3$  в рівнянні Дорна, що відповідає мінімальному значенню дислокаційно-контрольованому механізму повзучості. В першому випадку параметром фітінга є показник експоненти, в другому – енергія активації. Значення параметрів фітінга різнилися,

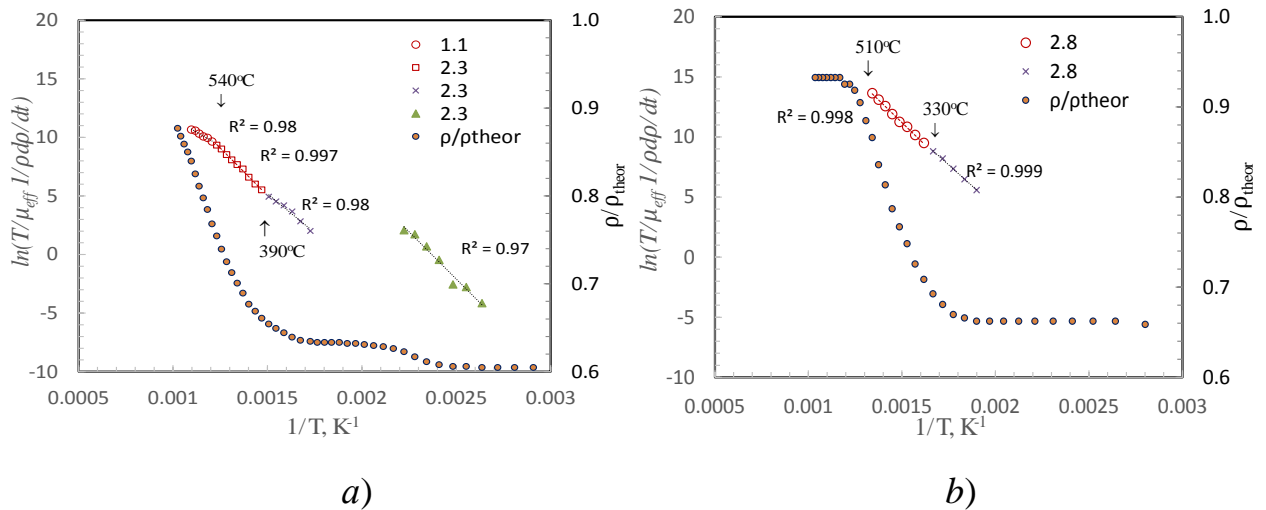


Рис. 7.23 Залежності  $\ln\left(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}\right)$  та відносної густини  $d = \frac{\rho}{\rho_{theor}}$  від зворотної температури  $1/T$  для Cu-Al-Ni, консолідованого із порошку фракції  $32 \div 63 \mu\text{m}$  за програмою CAN-700-RMP-1 (a) та CAN-700-ISB-1 (b) (Таблиця 7.6). Зразок на (b) попередньо відпалено у водні при  $350^\circ\text{C}$  протягом 3 годин. Стрілками показано граничні температури низькотемпературного і середньотемпературного етапів консолідації. Цифри в легенді вказують значення показника  $n$  рівняння Дорна, що забезпечує значення енергії активації  $119 \text{ кДж/моль}$  на кожному із етапів. Біля кожної із прямих вказано значення коефіцієнта кореляції  $R^2$  апроксимуючої прямої.

залежно від режимів ущільнення, яких було 3: “*rampling*”, в якому одночасно із температурою зростало прикладене зусилля від  $2.5$  до  $5 \text{ кН}$ , “*isobaric*”, в якому нагрівання відбувалося при прикладеному зусиллі  $5 \text{ кН}$ , і “*preheat*” експеримент, в якому перед нагріванням до температури синтезу при прикладеному зусиллі  $5 \text{ кН}$  зразок витримувався або циклічно навантажувався *in situ* протягом  $15$  хвилин при  $200^\circ\text{C}$  (Рис. 7.9, Таблиця 7.6).

Побудова кривих  $\ln\left(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}\right)$  як функції  $1/T$  для значення  $E_a = 119 \text{ кДж/моль}$  дало можливість визначити «усереднене» значення показника експоненти на початковій і середній ділянці кривих ущільнення для кожного із режимів ущільнення. В середньому цей показник становив  $\sim 3$ . Саме для нього були побудовані криві  $\ln\left(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}\right)$  як функції  $1/T$  і встановлено, що їх нахил, а відтак, і енергія активації відрізняється на різних ділянках кривих ущільнення (Рис. 7.23). Можна виділити три етапи: низькотемпературний (LT), що знаходився при температурах менше  $330\text{--}390^\circ\text{C}$ , залежно від режиму синтезу, середньотемпературний (MT), що знаходився вище цих температур і нижче  $510\text{--}$

Таблиця 7.12 Значення параметрів ущільнення порошків Cu-Al-Ni для різних програм синтезу:  $n$  ( $E_a=119$ ) – показники експонент, що було отримано як параметри фітінгу кривих залежності  $\ln\left(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{d} \frac{dd}{dt}\right)$  від  $1/T$  в припущенні, що енергія активації процесу повзучості становить  $E_a = 119$  кДж/моль для всіх етапів ущільнення;  $E_{a\ n=3}$  (LT),  $E_{a\ n=3}$  (MT),  $E_{a\ n=3}$  (HT) – енергія активації процесу повзучості в припущенні, що показник експоненти дорівнює  $n=3$  для всіх 3-х етапів ущільнення;  $I_{\rho=0.9}$ ,  $T_{\rho=0.9}$  – значення струму та температура, при яких досягалося значення відносної густини зразка  $\rho=0.9$

Experiment	ramping 2.5- >5kN	isobaric 5kN			preheat
Treatment		–	350°C H <sub>2</sub> 3h	290°C H <sub>2</sub> 1h	200°C 15' <i>in situ</i>
$n$ ( $E_a=119$ ), kJ/mol	2.3	5.3	2.8	3.7	3.8
$E_{a\ n=3}$ (LT), kJ/mol	132	81	119	69	54
$E_{a\ n=3}$ (MT), kJ/mol	178	92	134	95	130
$E_{a\ n=3}$ (HT), kJ/mol	112				
$I_{\rho=0.9}$ , A	309	368	378	355	330
$T_{\rho=0.9}$ , °C	707	561	502	491	520

555°C, та високотемпературний (HT) при більш високих температурах. Етапи ущільнення пов'язані із процесами розпаду в Cu-Al-Ni: температура ~360°C – перітектоїдний розпад, ~570°C – евтектоїдний.

Для всіх режимів на середньотемпературному етапі енергія активації була більше, ніж на низько- та високотемпературному (Таблиця 7.12). Виділення  $\gamma_2$ -фази (Рис. 8.17 *d,e*) є очевидною перешкодою руху дислокацій, а, відтак, збільшують енергію активації для процесу повзучості.

Помітно більша енергія ативації (і менший показник степені) в “*rampling*” експериментах пояснюється меншою кількістю електричних контактів між частинками. Максимальне зусилля досягається в такому експерименті лише при досягненні температури синтезу, а не діє відпочатку, забезпечуючи щільний контакт, як в інших експериментах. Менші значення, у порівнянні із характерними для звичайних методів нагрівання [564, 563, 565], енергії активації  $E_{a\ n=3}$  і, особливо, на низькотемпературному етапі ущільнення (LT), підтверджують стимулюючий вплив електричного струму на дифузійні процеси в Cu-Al-Ni [566, 567], якщо ущільнення відбувається за рахунок явища повзучості.

Виключенням із зазначеного впливу струму виглядають результати зразків, отриманих із порошків, відпалених у H<sub>2</sub> при 350°C протягом 3 годин. Вплив H<sub>2</sub> маскується процесами розпаду в

сплавах Cu-Al-Ni. Результати Розділу 6 і інших авторів [141, 468, 142], показують, що при цій температурі ідуть процеси розпаду із виділенням  $\gamma_2$ -фази ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ). Для зразків, отриманих із порошків, відпалених при температурі менше, ніж температура початку виділення  $\gamma_2$ -фази ( $290^\circ\text{C}$ ), витриманих *in situ* при  $200^\circ\text{C}$  або невідпалених, значення  $E_{\text{ap}=3}$ ,  $I_{\rho=0.9}$ ,  $T_{\rho=0.9}$  мають схожі значення. Тож, однозначного висновку про вплив відпалу у  $\text{H}_2$  зробити не можна, особливо, якщо взяти до уваги конкурентний вплив іншого процесу – анігіляції вакансій гарту. Крім того, стимулюючий вплив струму на виділення  $\gamma_2$ -фази, що проявляється в її прискореній кінетиці утворення, є контроверсійний. Наприклад, швидкість нагрівання зразків Cu-Al-Ni в роботі [468], що забезпечувала інтенсивне виділення  $\gamma_2$ -фази, становила  $8^\circ\text{C}/\text{хв}$ . В наших експериментах вона була порядку  $200^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Таким чином, з одного боку, інтенсифікація дифузних процесів сприяє повзучості, а з другого, виділення  $\gamma_2$ -фази їх утруднюють.

#### 7.2.2.3.4 Ущільнення порошків Ni-Mn-Ga

Пластичність сплавів Ni-Mn-Ga суттєво більше при високих температурах [569, 570, 571, 123], зокрема, покращується на порядок [123] за умов деформації вище температури впорядкування  $\text{L2}_1 \rightarrow \text{B2}$   $\sim 800^\circ\text{C}$ . Ця температура розділяє і значення коефіцієнтів самодифузії компонентів в монокристалах інтерметаліду  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [572, 573]. Ця обставина зумовлена незмінною енергією активації самодифузії Ga в обох фазах ( $269 \pm 13$  кДж/моль) і різними значеннями її в B2 та  $\text{L2}_1$  фазах для Ni ( $237 \pm 20$  та  $144 \pm 5$  кДж/моль) і Mn ( $236 \pm 3$  та  $141 \pm 5$  кДж/моль). У будь-якому разі між коефіцієнтами самодифузії в  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  в обох фазах спостерігається співвідношення  $D_{\text{Ni}} > D_{\text{Mn}} > D_{\text{Ga}}$ , яке також було підтверджено при визначенні потрібних коефіцієнтів інтердифузії в B2 фазі [574].

Аналіз кривих консолідації було проведено у два способи: а) шляхом побудови кривих залежності  $\ln \left( \frac{T}{\mu_{\text{eff}}} \frac{1}{d} \frac{dd}{dt} \right)$  як функції  $1/T$  для значення  $E_a = 270$  кДж/моль – енергії активації самодифузії Ga як найменш рухливого елементу; б) побудови тих самих кривих для значення показника  $n=3$  в рівнянні Дорна. Енергію активації дифузії в межах  $E_a = 240 \div 260$  кДж/моль мають Ni та Ga в інтерметаліді  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  [575], наявність якого була зафіксована в SPS зразках РС методом.

На кривих ущільнення можна виділити дві області – нижче і вище температури  $430 \div 500^\circ\text{C}$  (Рис. 7.24). Її залежність від термообробки або програми синтезу важко встановити (Таблиця 7.13). Значення показників  $n \geq 3$  на низькотемпературній ділянці ущільнення для більшості із зразків вказує на дію дислокаційно-контрольованого механізму повзучості. Відповідно, зафіксувавши як параметр  $n=3$ ,

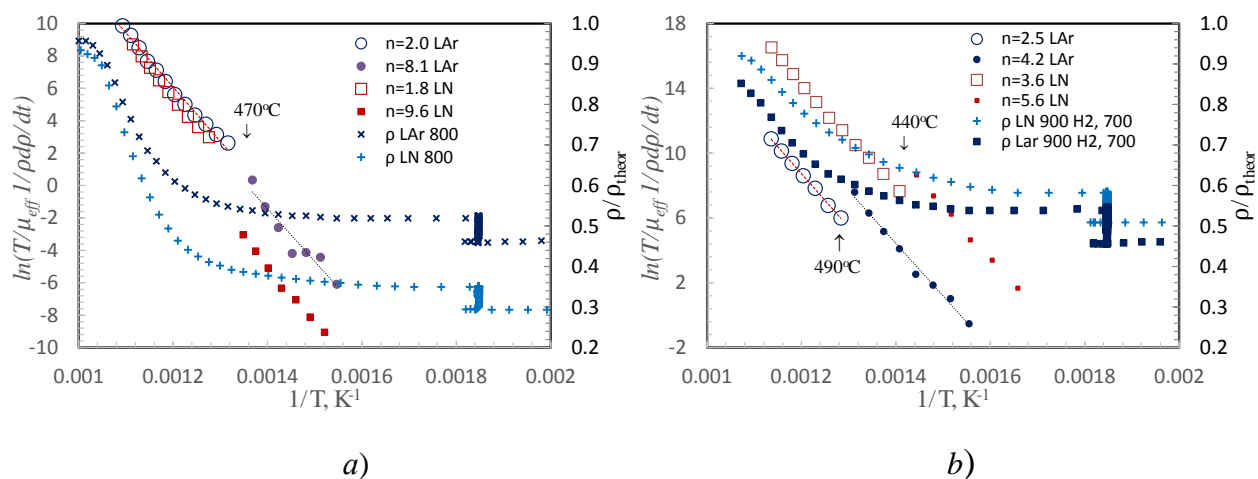


Рис. 7.24 Залежності  $\ln\left(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{\rho dp/dt}\right)$  та відносної густини  $d = \frac{\rho}{\rho_{theor}}$  від зворотної температури  $1/T$  для Ni-Mn-Ga, консолідованого за програмою, показаною на Рис. 7.12 із порошку фракції  $32 \div 63 \mu m$  при температурі  $800^\circ C$  (а) та  $700^\circ C$  (б). На (б) порошок попередньо підданий відпалу в атмосфері водню при  $900^\circ C$ . Стрілками показано критичні температури, що розбивають ущільнення на низькотемпературний і високотемпературні етапи консолідації. Цифри в легенді вказують значення показника  $n$  рівняння Дорна, що забезпечує значення енергії активації  $270 \text{ кДж/моль}$  на кожному із етапів. Заповненими і пустими кружечками та квадратами позначено криві, що відповідають зразкам, консолідованим із порошків, отриманих в середовищі рідкого аргону та рідкого нітрогену, відповідно.

отримуємо значення енергії активації менші, ніж енергія активації самодифузії Ga. Виключення становлять зразки, попередньо відпалені при  $700^\circ C$  (при температурі нижче температури впорядкування  $B2 \rightarrow L2_1$ ) з енергією дещо більше, ніж  $270 \text{ кДж/моль}$ .

Енергії активація на високотемпературному етапі для зразків, консолідованих із порошків, отриманих методом ОЕІД в середовищі рідкого нітрогену, були вище, ніж для тих, що в середовищі рідкого Ar –  $437 \pm 11$  та  $419 \pm 17 \text{ кДж/моль}$ , відповідно. Ті ж зразки, що отримувались із відпалених порошків, мали значення енергії активації менше, ніж для невідпалених –  $335 \pm 16$  та  $311 \pm 13 \text{ кДж/моль}$ , відповідно. Ці значення вже значно ближче до енергії активації інтердифузії Ga. Зауважимо, що після відпалу значна доля наночастинкової фракції агломерується на поверхні мікронних частинок, утворюючи з ними єдине ціле. Процес консолідації таких частинок подібний до процесу консолідації частинок мікронних розмірів з одномодальним розподілом. Ці спостереження вказують на те, що процеси повзучості контролюються не тільки процесами в мікронних Ni-Mn-Ga частинках, а і

Таблиця 7.13 Значення параметрів ущільнення порошків Ni-Mn-Ga для різних програм синтезу:  $\rho_{\text{green}}$  – “зелена” або початкова густина зразка в % від теоретичної;  $\rho_{\text{sps}}$  – густина зразка після ІПС обробки в % від теоретичної;  $n$  – показники експонент, що було отримано як параметри фітінгу кривих залежності  $\ln\left(\frac{T}{\mu_{\text{eff}}} \frac{1}{d} \frac{dd}{dt}\right)$  від  $1/T$  в припущенні, що енергія активації процесу повзучості становить  $E_a = 270$  кДж/моль для всіх етапів ущільнення;  $E_{a-L}$ ,  $E_{a-H}$  – енергії активації процесу повзучості в припущенні, що показник експоненти дорівнює  $n=3$  для низькотемпературного (L) та високотемпературного (H) етапів ущільнення;  $T_c$  – значення температури, яка розділяє два етапи

T <sub>sint</sub> °C	T <sub>treat</sub> °C	SE powder in LAr							SE powder in LN						
		$\rho_{\text{green}}$ %	$\rho_{\text{sps}}$ %	$E_{a-L}$ kJ/mol	$n$	$T_c$ °C	$E_{a-H}$ kJ/mol	$n$	$\rho_{\text{green}}$ %	$\rho_{\text{sps}}$ %	$E_{a-L}$ kJ/mol	$n$	$T_c$ °C	$E_{a-H}$ kJ/mol	$n$
700	-	42.0	97.2	243	3.5	490	439	1.9	26.5	93.3	195	5.1	430	427	1.8
800	-	50.7	96.7	127	8.1	470	409	2.0	28.2	93.4	92	9.6	470	435	1.8
900	-	34.7	96.2	255	3.9	500	408	1.9	26.5	93.7	211	5.7	500	448	1.5
700	350	60.2	96.2	94	13.0	430	298	2.7	47.1	94.3	81	12.2	440	352	2.3
700	700	69.1	97.2	294	2.6	500	310	2.6	37.6	95.5	298	2.7	490	332	2.5
700	900	45.6	96.7	205	4.2	490	324	2.5	50.9	98.2	173	5.0	440	321	3.6

процесами в нанофракції, а також морфологією частинок, зокрема, більшою кількістю пористих частинок в порошках, отриманих в середовищі рідкого нітрогену.

Виходячи із значень показника експоненти  $n$ , що лежить, в основному, в межах 1.8÷2.7 (крайні відкидаємо), маємо припустити, що при консолідації на високотемпературному етапі можлива одночасна дія декількох механізмів. Вони можуть бути пов’язані як із степенною повзучістю, так і з високотемпературною пластичністю. На можливість переходу типу крихкість-пластичність вказує явно виражений двостадійний характер ущільнення і наявність критичної температури  $T_c \approx 480^\circ\text{C}$ . З іншого боку, отримані високі значення енергії активації можуть бути зумовлені і притаманними впорядкованим структурам механізмам блокування дислокацій, подібним до тих, що діють в впорядкованому за  $L1_2$  інтерметаліді  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  [576] або сплаві Гейслера  $\text{Ni}_2\text{AlTi}$  [577].

#### 7.2.2.4 Процеси газовиділення

Початок першого етапу ущільнення супроводжується інтенсивним газовиділенням, максимум якого, як правило, припадає на закінчення першого етапу. Причинами газовиділення є а) витіснення залишків газів із міжчастинкових пустот; б) дегазація порошку; в) руйнування і можливе відновлення оксидів на поверхні частинок. Оцінка першого чинника дає додатковий тиск  $\Delta p_{\text{ext}}$ , зумовлений

Таблиця 7.14 Об'єм  $V_{dgas}$ , що займають гази з молярною масою  $\mu$ , які виділяються із порошку при атмосферному тиску в розрахунку, що таких в середньому втрачається при нагріві зразка  $\sim 3\text{ваг.}\%$ ; та додатковий тиск  $\Delta p_{dgas}$  в робочій камері, що може бути ними спричинений

Gas	O <sub>2</sub>	Air	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	N <sub>2</sub>	Ar
$\mu$ [g/mol]	32	29	18	86	28	40
$V_{dgas}$ [cm <sup>3</sup> ]	20.97	23.14	37.29	7.80	23.97	16.78
$\Delta p_{dgas}$ [Pa]	3.9	4.4	7.0	1.5	4.5	3.2

витісненими газами, не міг перебільшувати  $\approx 0.1\text{Па}$ . Отже, перший чинник є неактуальним.

Згідно ТГА, мінімальна втрата ваги при нагріванні спостерігалася в порошку Ni-Mn-Ga, отриманому в рідкому Ar, і становила 1.4%; максимальна втрата – в порошку сплаву на основі Zr – 5.4%; а серед порошків, підданих ІПС обробці, – 2.7% (Ni-Al, Ti-Ni-Hf). Для оцінки будемо використовувати значення в 3% від початкової ваги зразка ( $\sim 0.03\text{г}$ ). Гази, що втрачає зразок при нагріві, це – повітря, водяна пара, гексан, N<sub>2</sub> або Ar. Розділивши втрачену зразком вагу на густину відповідного газу, отримаємо об'єм, що він займає при атмосферному тиску  $V_{dgas}$ , а, відтак, і тиск в камері об'ємом  $V_{wch}$ , що їм спричиняється  $\Delta p_{dgas} = V_{dgas} / V_{wch} \cdot p_{ATM}$ . Результати наведено в Таблиці 7.14.

Отримані величини слід порівняти із інтегральним збільшенням тиску в робочій камері під час СПС синтезу. Інтегрування за весь період спікання залежності надлишкового тиску  $\Delta p = p(t) - p_{min}$  дає нереально велике значення інтегрального тиску від 200 до 400 Па. Крім того, області зменшення тиску на куммулятивних залежностях  $p(t)$  ніяк не можуть бути пояснені процесами газопоглинання порошком. Природно пояснити спадні ділянки роботою вакуумної помпи, скориставшись спрощеною моделлю вакуумізації камери (Додаток 33). В моделі роботу вакуумної системи моделюється із допомогою наступного квазілінійного диференціального рівняння:

$$\frac{dp}{dt} + \alpha \cdot \ln\left(\frac{p}{p_{\infty}}\right) \cdot p = \frac{dP_{gas}}{dt} \quad (7.15)$$

Ліва частина описує процес відпompовування, особливості якого враховані в залежності сталої відпompовування системи  $\alpha \cdot \ln\left(\frac{p}{p_{\infty}}\right)$  від тиску  $p$  нормованого на остаточний тиск в камері  $p_{\infty}$ .

Використання зазначеного підходу робить процедуру відтворення функції інтенсивності газовиділення джерела коректним. Завдяки цьому підходу відтворена функція інтенсивності джерела  $\frac{dP_{gas}}{dt}$  не містить від'ємних значень, а залежність інтегрального тиску від часу – спадних ділянок (Рис.



7.25). При цьому інтегральне значення тиску становило  $15 \div 25$  Па для різних зразків. Порівнюючи отриману величину із наведеними в Таблиці 7.14, бачимо, що падіння вакууму, дійсно, обумовлене газовиділенням в порошок за рахунок його нагріву. Серед інших чинників беззаперечну перевагу має сила струму. Різке збільшення струму спричиняє значний викид газу в робочу камеру, а його раптове зменшення – уповільнення газовиділення (Рис. 7.25). Зміна тиску практично не впливає на ці процеси. Його зменшення на передостанній стадії процесу навіть інтенсифікує процес газовиділення, оскільки на стадії остаточної консолідації відбувається закриття пор. Зменшення тиску сприяє їх відкриттю, а,

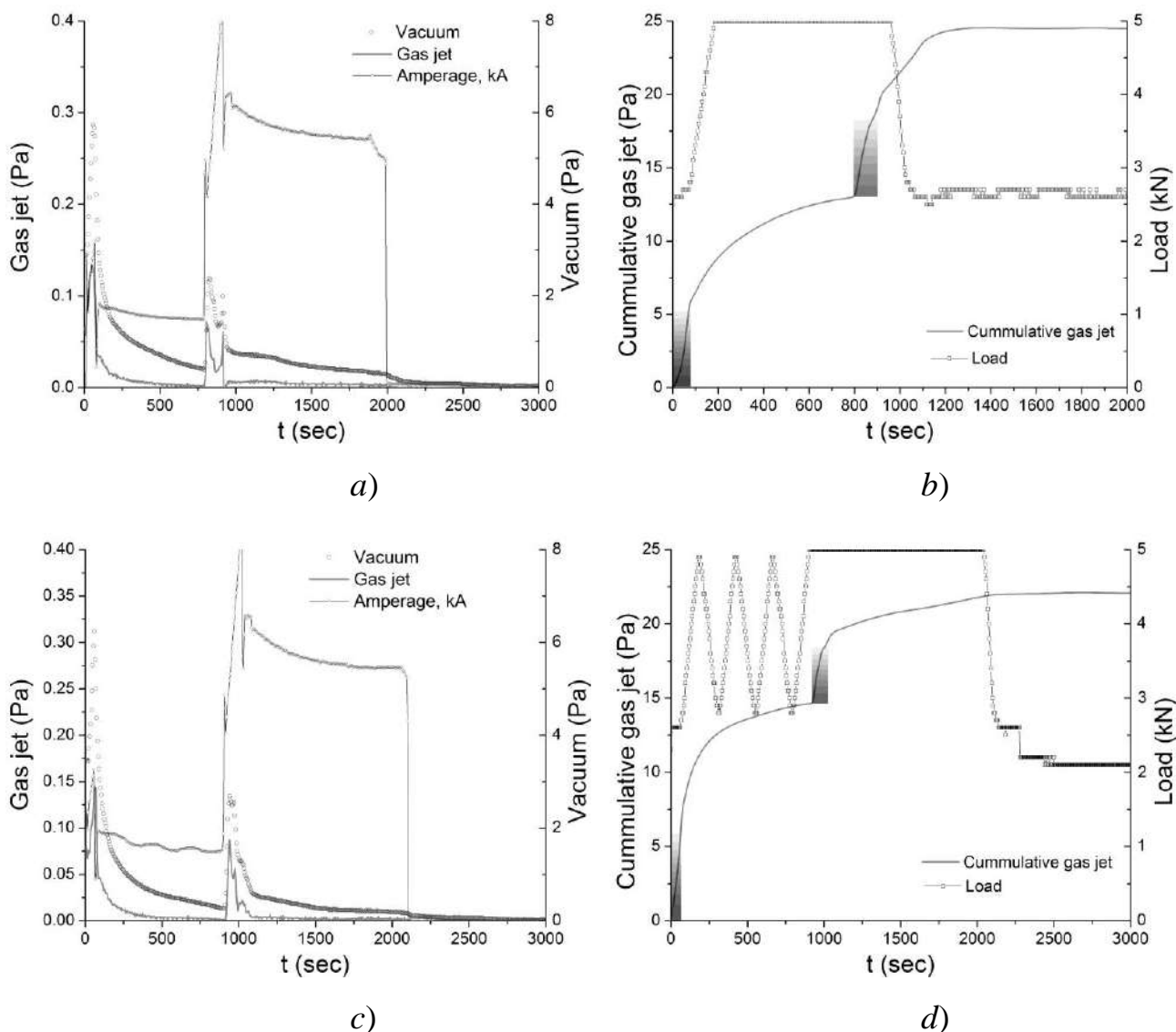


Рис. 7.25 Відтворена функція інтенсивності газовиділення зразка (Gas jet), струму (Amperage) (ліва ось a) та c)) та зміни вакууму в камері (Vacuum). Залежність кумулятивного газовиділення (ліва ось b) та d)) та тиску в камері (Load) від часу для програм синтерінгу CAN-700-16min-1x5kN (a та b) та CAN-700-16min-3x5kN (c та d) порошку Cu-Al-Ni. Градієнтна заливка на рисунках b) та d) вказує на області, де мало місце лінійне зростання струму та температури.

відтак, і газовиділенню.

Дія потужного імпульсного струму спричиняє два взаємопов'язаних ефекти: а) руйнування оксидів на поверхні частинок та б) – ювенілізація поверхні. Для оцінки впливу першого ефекту визначимо долю оксидного шару  $\langle h \rangle$  на поверхні частинок по відношенню до всього об'єму порошку  $V$  в зразку. Вона для сферичної частинки із поверхнею  $S$  становить:

$$\frac{S\langle h \rangle}{V} = \frac{\langle h \rangle \sum_i \pi d_i^2 / 4}{\sum_i \pi d_i^3 / 6} = \frac{3}{2} \langle h \rangle \frac{\langle d^2 \rangle}{\langle d^3 \rangle} \quad (7.16)$$

Середнє значення товщини оксидного шару на поверхні частинок Cu-Al-Ni не більше 100 нм (Рис. 8.16, 8.17). Отримавши значення моментів другого  $\langle d^2 \rangle$  та третього порядку  $\langle d^3 \rangle$  із розподілу кількості частинок за розмірами, маємо, що доля оксидного шару у об'ємі ЕІ порошку Cu-Al-Ni не перебільшує ~1% і декомпозиція оксидного шару електричним струмом не є основним чинником газовиділення в порошку.

Натомість руйнація електричним струмом оксидного шару та зв'язаної за рахунок хемосорбції води та гексану на поверхні радше усуває бар'єри на шляху масопереносу атомів (кисню, нітрогену або Ar) із об'єму частинок та сприяє інтенсифікації окиснювально-відновних реакцій, продуктами яких також є гази. Таким чином, роль струму радше в підсиленні явищ газовиділення із об'єму порошку.

## Узагальнення та висновки до Розділу 7

Процеси консолідації порошків, виготовлених із попередньо виплавлених сплавів, без прикладання тиску є малоефективними, внаслідок відсутності різниці хімічних потенціалів між мікронними частинками порошків. Локальні перегріви, прикладений тиск і реакційна природа синтезу нанофракції ЕІ порошків сприяють швидкій консолідації методом ППС. Для досліджених сплавів консолідація відбувається в два етапи. Перший, низькотемпературний, пов'язаний із перегрупуванням і пластичною деформацією мікронних частинок. Він закінчується при температурі, яка, із урахуванням фактору інтенсифікації, відповідає ефективному тиску, що наближено дорівнює границі плинності матеріалу при даній температурі. Другий, високотемпературний, зумовлений механізмом дислокаційно індукованої степенної повзучості Дорна. Зазначене ґрунтується наступному:

1) Значні температури, використання  $\text{CaH}_2$  та  $\text{TiH}_2$  в непрокачуваному об'ємі або тривалі витримки в вакуумі без прикладання тиску до прекурсорів пін Cu-Al-Ni, отриманих термічним розкладом або вимиванням карбаміду із суміші з ЕІ порошком, не ефективні для отримання механічно

стійких пін внаслідок окиснення порошку та взаємодії з продуктами розпаду карбаміду.

2) Підвищення температури спікання композитних зразків, отриманих методом холодного пресування сумішей частинок диспергованих сплавів Cu-Al-Ni та Ni-Al, інтенсифікує взаємну дифузію атомів Ni та Cu, що контролює синтез, проте збільшує ймовірність окиснення поверхні порошків.

3) Консолідація EI порошків сплавів з ЕПФ методом ППС іде мінімум в два етапи. Після низькотемпературного етапу ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) зразки мають малу щільність і легко руйнуються. Ущільнення після високотемпературних етапів ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ) забезпечує синтез і щільність зразків не менше 95% від теоретичної.

4) Температура закінчення низькотемпературного етапу ППС консолідації EI порошків сплавів з ЕПФ відповідає ефективному тиску, який, з урахуванням фактору інтенсифікації тиску, наближено дорівнює  $\sigma_{0.2}$  матеріалу; ущільнення протягом цього етапу зумовлено перегрупуванням і пластичною деформацією мікронних частинок. Синтез частинок нанофракції носить реактивну природу, зумовлену редокс реакціями між компонентами нанофракції.

5) Домінуючим механізмом високотемпературного етапу консолідації порошків сплавів з ЕПФ є механізм дислокаційно індукованої ступенної повзучості Дорна. За значеннями показника ступені  $n$  рівняння повзучості Дорна або енергія активації повзучості  $E_a$ , які входять в кінетичне рівняння для відносної швидкості ущільнення, можна зробити такі висновки:

а) Для EI порошків Ti-Ni-Hf значення експонент ( $n > 3$ ) на основному етапі ущільнення типові для механізму повзучості, зумовленому термоактивованим рухом дислокацій. Значення  $n=1.2$ , для етапу ущільнення при  $T > 940^\circ\text{C}$  свідчить про консолідацію за участі рідкої фази.

б) Показники ступені  $n > 6$  в рівнянні Дорна для низькотемпературного етапу ущільнення порошків Ni-Al свідчать про контрольований ковзанням механізм деформації, можливо, зумовлений зворотнім МП. Ущільнення на високотемпературному етапі порошків великорозмірних фракцій контролювано механізмами повзучості, притаманними масивним сплавам Ni-Al. Менші фракції демонструють більший опір ущільненню, що проявляється в меншому значенні показників деформаційних експонент або більшій енергії активації повзучості.

в) При ущільненні EI порошків Cu-Al-Ni енергія активації повзучості є найбільшою для режиму, в якому температура і струм зростають лінійно, оскільки менша кількість контактів між частинками зумовлює менший вплив струму і прикладеного тиску. Для цього режиму енергія активації повзучості в інтервалі між температурами перитектоїдного та евтектоїдного розпаду є найбільшою, оскільки

виділення  $\gamma_2$ -фази є перешкодою руху дислокацій. Інтенсивна генерація вакансій під дією електричного струму стимулює дифузію, сприяючи зменшенню енергії активації повзучості.

d) Показник експоненти в рівнянні Дорна  $n=1.8 \div 2.7$  для основного етапу ущільнення ЕІ порошків Ni-Mn-Ga припускає одночасну дію як механізмів степенної повзучості, так і високотемпературної пластичності. Двостадійний характер ущільнення вказує на можливість переходу крихкості-пластичності.

б) У викид газів при консолідація ЕІ порошків сплавів з ЕПФ методом ІПС основний внесок дає дегазація порошку при нагріві, що частково може бути співставлена із ФП в сплаві; менший дає руйнування і відновлення оксидів на поверхні частинок. На фінальних стадіях ущільнення менший тиск, уповільнюючи процес закриття пор, сприяє інтенсифікації газовиділення. Імпульсний електричний струм підсилює явища газовиділення за рахунок руйнації на поверхні частинок оксидного шару та адсорбованих води і гексану, що сприяє масопереносу атомів газів із об'єму частинок та інтенсифікації редокс реакцій.

## РОЗДІЛ 8. ФАЗОУТВОРЕННЯ, МАРТЕНСИТНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ, МЕХАНІЧНА ТА СТРУКТУРНА СТАБІЛЬНІСТЬ В ПРИРОДНИХ КОМПЗИТНИХ МАТЕРІАЛАХ, ВИГОТОВЛЕНИХ ІЗ ПОРОШКІВ ПОПЕРЕДНЬО ВИПЛАВЛЕНИХ СПЛАВІВ З ЕПФ

Сплави з ЕПФ є, як правило, багатокомпонентними, схильними до розпаду і можуть зазнавати декілька типів МП. До цих особливостей додаються нові, зумовлені процесами порошкоутворення і загартування *in situ* при ЕІ диспергуванні сплавів – розшарування за складом, значна дисперсність і різні механізми утворення частинок різного розміру і морфології. Зазначені особливості певним чином вплинуть на характер іскро-плазмового синтезу та властивості синтезованих матеріалів.

### 8.1 Закономірності структуро- та фазоутворення в процесі іскро-плазмового синтезу в матеріалах з ЕПФ

#### 8.1.1 Рентгеноструктурні дослідження синтезованих іскро-плазмовим методом порошків сплавів із пам'яттю форми

За результатами РСА (Рис. 8.1 зверху) зразки Ni-Al, синтезовані ІПС методом, містять в основному  $\beta$ -фазу (B2 [561]),  $\gamma'$ -фазу ( $L1_2$ , за складом  $Ni_3Al$  [578]), мартенситну 3R фазу ( $L1_0$  [579], [580]) та оксид Al  $\alpha$ - $Al_2O_3$  [581] залежно від умов обробки. Відносна інтенсивність піків оксиду Al  $\alpha$ - $Al_2O_3$  була меншою для зразків, отриманих із порошків, попередньо відпалених в атмосфері  $H_2$ .

Фазовий склад синтезованих зразків Ni-Mn-Ga був однаковими для всіх порошків, синтезованих методом ІПС при 700°C (Рис. 8.1 снизу). Основними фазами були немодульований тетрагональний мартенсит (НМ) ( $L1_0$  [36]), кубічний  $\gamma$ -MnO [582], певна кількість 14М мартенситу [36] і невелика кількість аустенітної, упорядкованої за  $L2_1$ , фази [583]. Декілька слабких піків можна віднести до  $\alpha$ -Mn [584]. Також було знайдено чотири лінії кубічної  $Ni_3Ga$  фази [585] ( $Pm\bar{3}m$ ), проте жодних надрефлексів не було виявлено. Їх можна віднести до  $\gamma$ -фази.

За даними РСА в свіжеотриманому порошку Cu-Al-Ni (Рис. 8.2) міститься в основному  $\beta_3$  ( $L_{21}$ ) фаза,  $\gamma'(2H)$  мартенситна фаза і оксид Cu CuO (ISCD # 75-1531, теноріт); два малоінтенсивні піки можна віднести до  $\alpha$ -фази (розчину Al в Cu). Ширина піків CuO велика. Очевидно, вони пов'язані із наночастинками CuO. Після ІПС інтенсивність піків  $\beta_3$  фази різко зменшилася; окрім піків  $\gamma'$  мартенситу з'явилися піки  $\beta'(18R)$  фази; окремі піки  $\gamma_2$  було знайдені на діаграмах всіх програм синтезу (Рис. 8.2). Таким чином, евтектоїдний розпад матеріалу мав місце під час ІПС. Піки  $\alpha$ -фази чітко

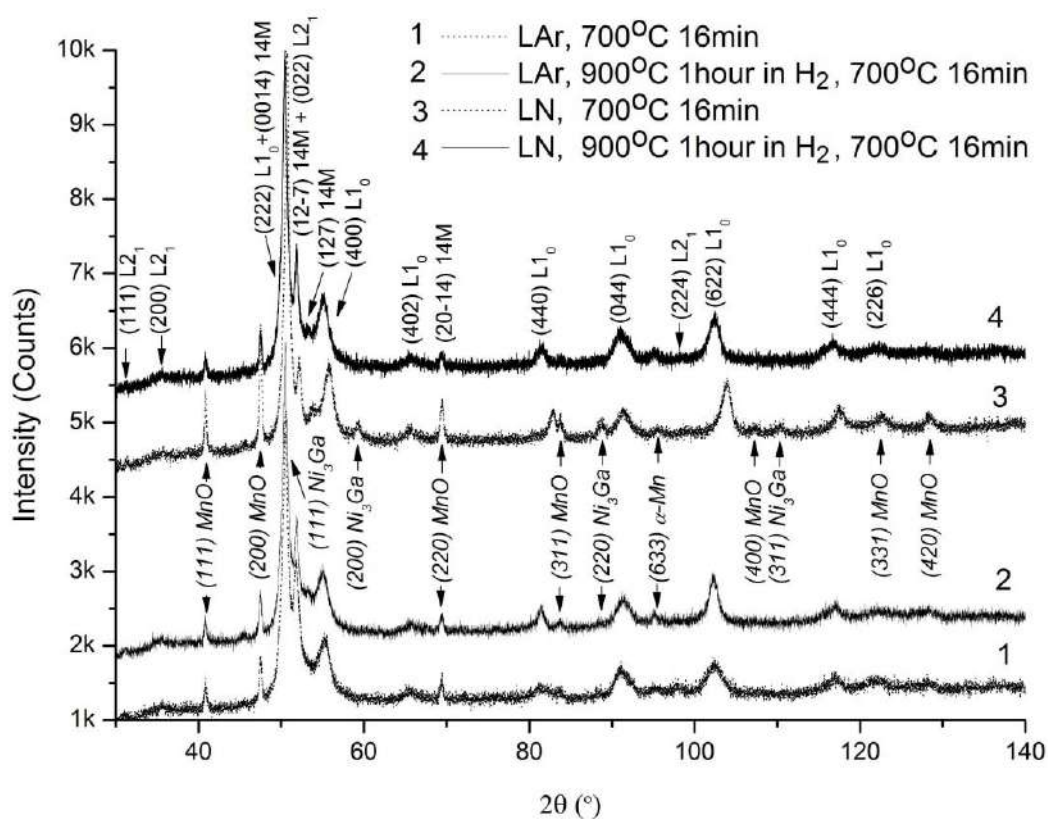
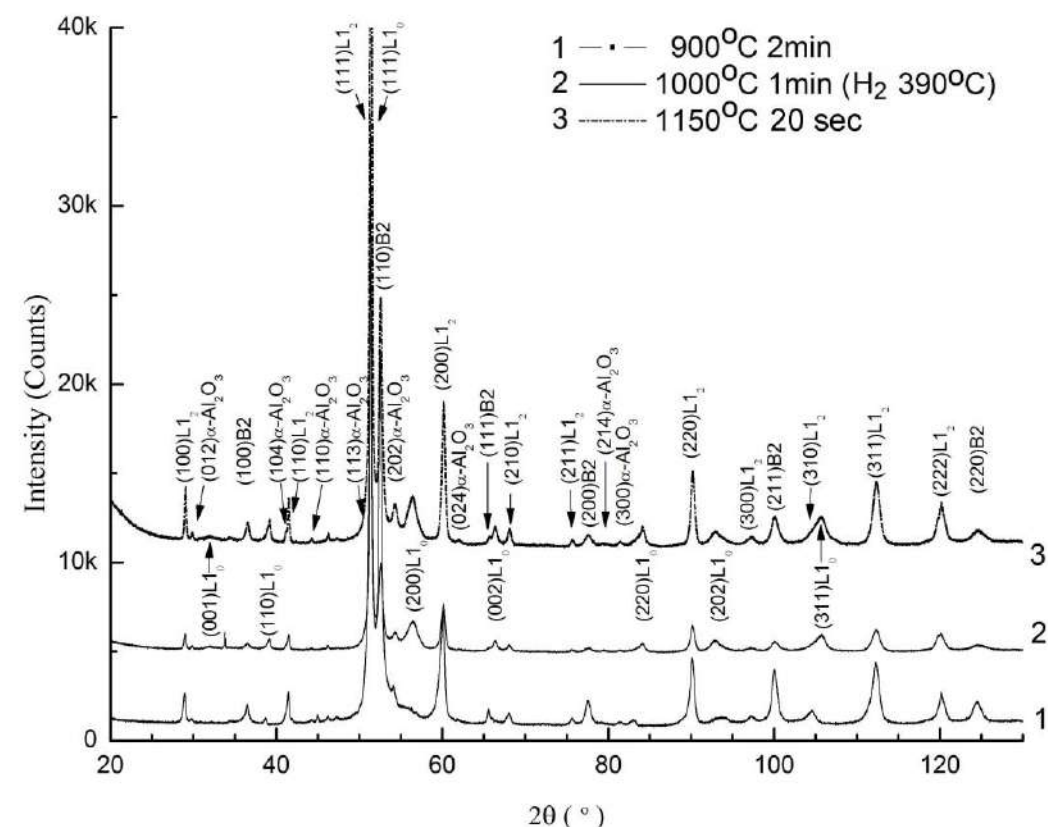


Рис. 8.1 Рентгеновські спектри консолідованих методом ПІС зразків: зверху – Ni-Al; знизу – Ni-Mn-Ga. Найсильніші лінії немодульованого мартенситу (НМ), 14М-мартенситу, α-Mn та Ni<sub>3</sub>Ga перекривають один одну при ≈51°.

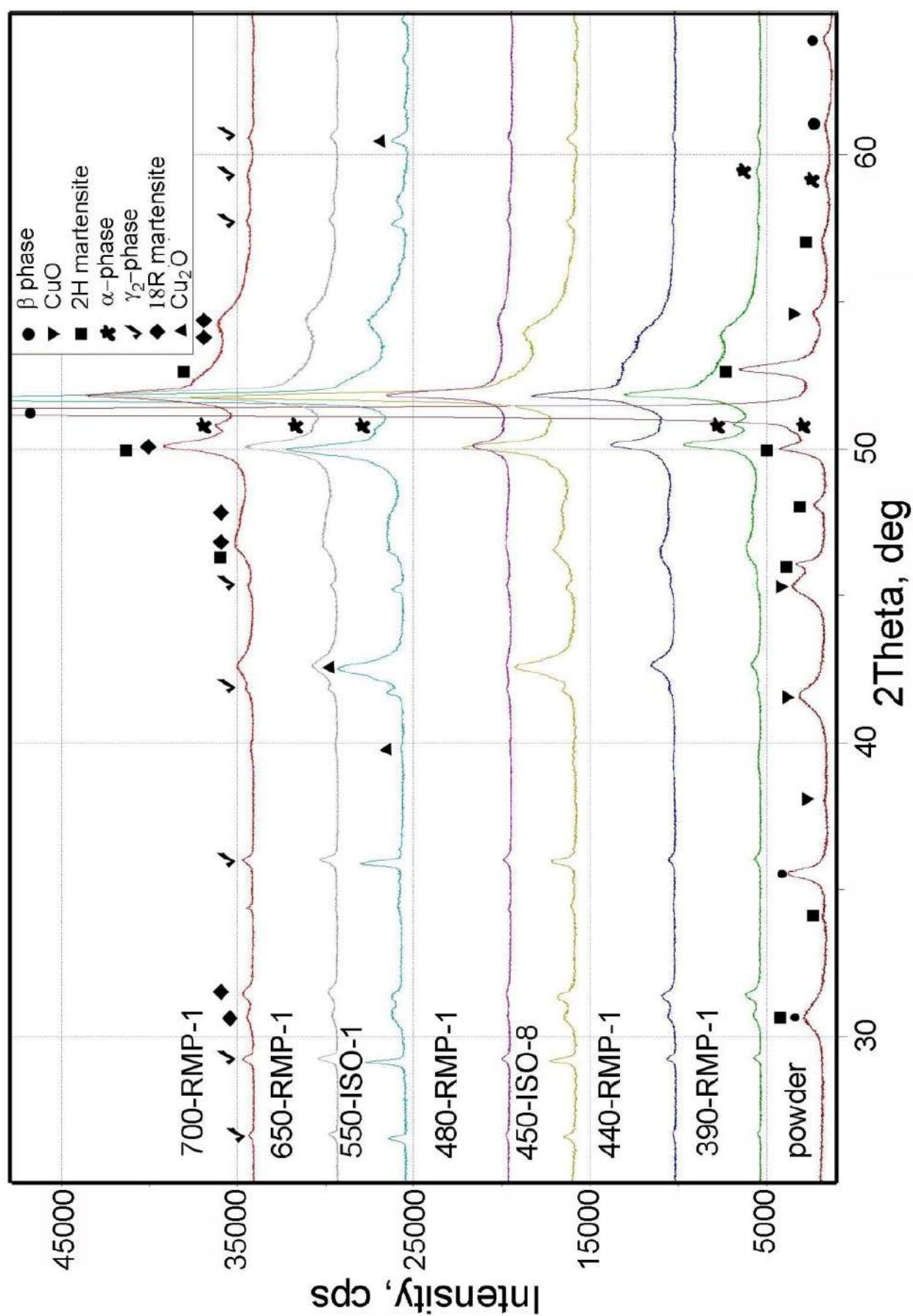


Рис. 8.2 Порівняльний фазовий рентгеноструктурний аналіз порошку сплаву Cu-Al-Ni і компактованих із них плазмово-іскровим методом зразків для різних режимів синтезу



спостерігаються в РС спектрах зразків, синтезованих при 390°C, хоча максимальну кількість цієї фази слід було б очікувати при синтезі між 500 і 600°C [142]. Після синтезу при 440, 450, 480 і 650°C піки  $\alpha$ -фази спостерігалися як незначне відхилення від фону. Ізотермічні витримки збільшували інтенсивності піків зі збільшенням тривалості ППС, відтак і евтектоїдного розпаду. Результат корелює з ДСК аналізом і узгоджується з припущенням про початок випадання  $\alpha$ -фази при 440°C (Рис. 6.9).

В спектрах синтезованих зразків піки CuO (тенорит) зникли повністю, натомість з'явилися піки Cu<sub>2</sub>O (куприт). При збільшенні тривалості синтезу інтенсивність піків Cu<sub>2</sub>O зростала (Рис. 8.2). Отже, кисень, що вивільняється при руйнування шару тенорита на поверхні частинок в результаті електричного розряду лише частково виводиться із зразку.

За результатами PCA B19' мартенсит було однозначно проіндексовано лише в зразках Ti-Ni-Hf, синтезованих за PPS технологією (а). Оскільки зразки, синтезовані за PPS технологією, досліджувалися в Cu<sub>K $\alpha$ 2</sub> випромінюванні, а всі інші в Co<sub>K $\alpha$ 2</sub>, то для зручності порівняння спектри подано як функції вектору розсіювання  $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ . На Рис. 8.3а мартенситну фазу проіндексовано за [586]. Індксацію всіх інших фаз наведено на Рис. 8.3b. В спектрах усіх зразків знайдено потужні піки від діоксиду Hf m-HfO<sub>2</sub> (ICSD #27313). Найбільший вміст діоксиду було знайдено в зразках, синтезованих при ~1000°C, а найменший – в синтезованих за PPS технологією при 700°C (зразок 7 на Рис. 8.3а). Причиною цього є висока швидкість синтезу (Таблиця 7.7), руйнування оксидів (ювенілізація поверхні) при проміжному відпалі при 360°C (Рис 4.18) та кращий вакуум, що реалізуються цією технологією PPS (~10<sup>-1</sup>Па для PPS проти ~10Па для SPS). Тільки в синтезованому за PPS технологією зразку лінії мартенситної фази були домінантними, отже процеси окиснення в них були менш інтенсивними. Ліній фази Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, були індексовані за [500]. Сильні лінії (140), (122), як і лінії, що не можуть бути інтерпретовані інакше, як належні до фази Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> ((31 $\bar{1}$ ), (012 $\bar{2}$ )), свідчать про її присутність в синтезованих ППС зразках. Положення частини ліній Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> фази збігається із лініями Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> фази, індексованими за роботою [587]. Зазначені фази є результатом розпадних та окиснювальних процесів в системі Ni-Ti(Hf). Лінії, належні до  $\gamma$ -фази складом Ni<sub>3</sub>Ti і  $\sigma$ -фази складом Ti<sub>2</sub>Ni (проіндексовані за [122]), також було знайдено в спектрах ППС зразків.

Зазначимо, що в спектрі зразка, консолідованого із порошку, підданого гідрогенізації (зразок 6 на Рис. 8.3а, позначений НМ в Таблиці 7.7), три сильні вузькі лінії (на Рис. 8.3а – червоні кружечки) не інтерпретуються як належні до жодної із зазначених фаз, натомість їх положення збігається із трьома

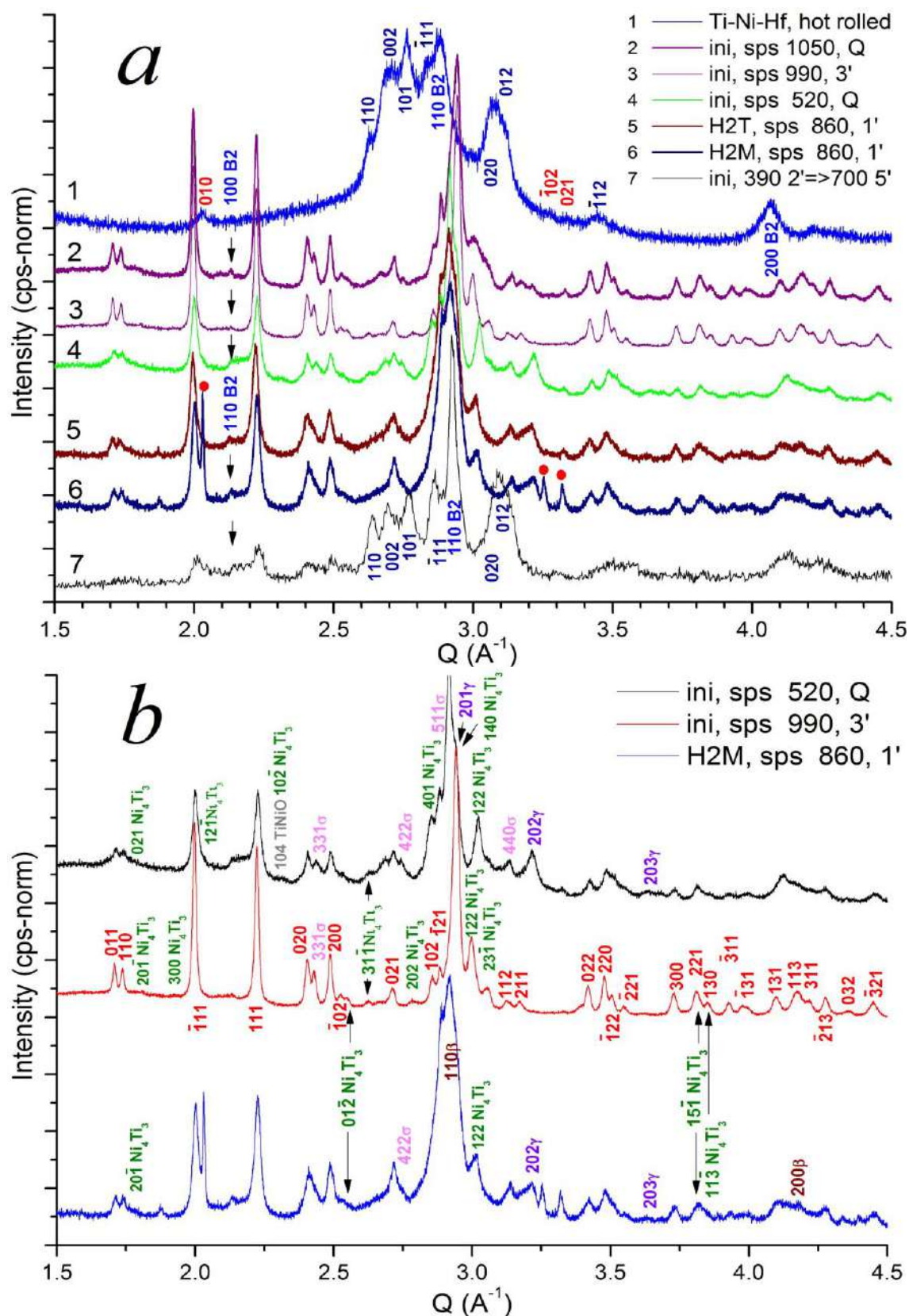


Рис. 8.3 Порівняльний фазовий XRD аналіз зразків Ti-Ni-Hf прокатаного сплаву та зразків, компактованих при температурі і протягом часу вказаними в легенді: Q – час витримки 0 сек; ini, H2T(M) – порошок в вихідному та відпаленому у водні стані. На а) індексовані піки без підпису належать B19' мартенситу; на б) індексовані піки без підпису належать m-HfO<sub>2</sub>

лініями В19'. Це (010), ( $\bar{1}02$ ) та (021), які є дуже слабкими в спектрі В19' (зразок 1).

## 8.1.2 Мікроструктура зразків, синтезованих іскро-плазовими технологіями

### 8.1.2.1 Ti-Ni-Hf

Між зразками, консолідованими SPS та PPS методами, була істотна різниця. В синтезованих PPS методом порошках відсутній помітний шар оксидів (Рис. 8.4). Переріз частинок порошку, синтезованому PPS методом, зберігав практично незмінною комірчасту або дендритну субструктуру щойно отриманих порошків (Рис. 8.4). Практично всі частинки лишалися непродетформованими і зрідка утворювали між собою перетинки у вигляді шийок. Частинки менше декількох мікрон не утворювали суцільний спечений масив, що було притаманно зразкам, консолідованим ППС методом (Рис. 8.5). Поверхня таких частинок вільна від агломератів наночастинок. Склад цих частинок не зазнав сутєвих змін в процесі синтезу. Яскраві вкраплення (Рис. 8.4*c,d*), як і у вихідному порошку, є карбідом Hf, що утворюється ще на етапі індукційної плавки сплаву в графітовому тиглі [383].

В синтезованих ППС методом зразках більші частинки мікронного розміру вбудовані в щільний суцільний масив (Рис. 8.5*e,f*). Контраст його суттєво інакший від самих частинок. Кожна із частинок розмірами більше, ніж декілька мікрон, вкрита тонким поверхневим шаром HfO<sub>2</sub>, тим товщим, чим вище температура синтезу (Рис. 8.5). Визначальною рисою синтезованих ППС зразків є суттєво відмінна субструктура окремих частинок синтезованих зразків (Рис. 5*c,d*). Мікронні і субмікронні частинки містять більше Hf в своєму складі, як показано у Розділі 4. Процес утворення HfO<sub>2</sub> в них інтенсивніший, ніж в більших частинках. Це проявляється в середньому більшою яскравістю BSE зображень частинок меншого розміру (Рис. 8.5*c,d,i*). Частинки розмірами більше декількох мікрон мають шарувату субструктуру (Рис. 8.5*c,d,e,f*). Зовнішній шар яскравіший і має чітко окреслену границю. Внутрішній шар має власну субструктуру, яка є різною для зразків, синтезованих при 980°C та 520°C. В останніх субструктура є різною навіть в частинках однакового розміру (Рис. 8.5*d,f*). Вона може бути близькою до комірчасто-дендритної субструктури вихідних порошків, підданих ерозії (Рис. 8.5*h*) або спостерігатись у вигляді добре розвинутих округлих світло-сірих і темно-сірих плям (частинка 4 на Рис. 8.5*f*). Ці відмінності пояснюються неоднаковими умовами, в яких знаходяться частинки, внаслідок неоднорідного розподілу струмів в зразку, а, відтак, і локальними температурними градієнтами, особливо на початкових стадіях синтезу.

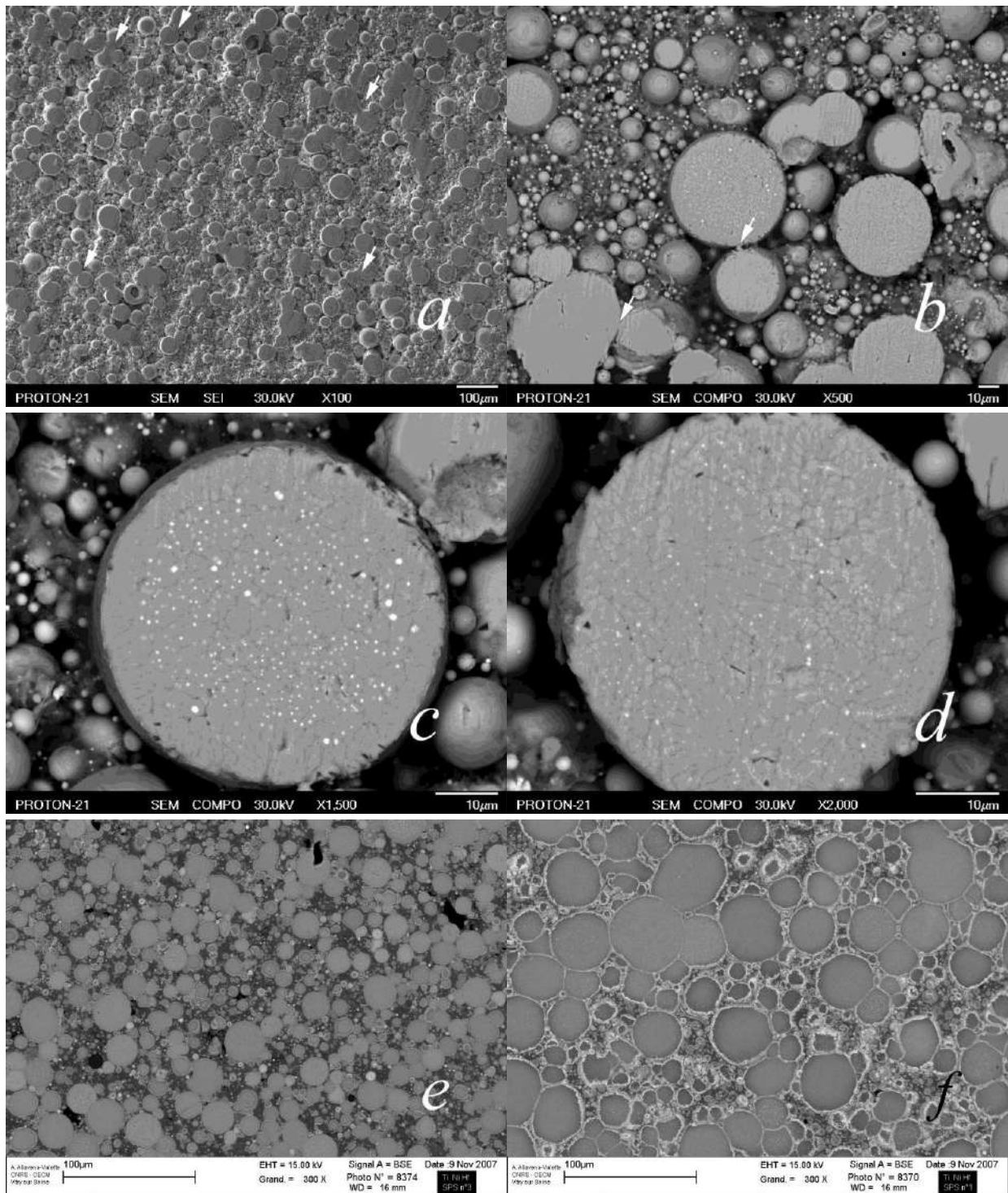


Рис. 8.4 СЕМ зображення зразків Ti-Ni-Hf, консолідованих за PPS *a),b),c),d)* та ППС *e), f)* технологією. На *a)* SEI, на *b)* BSE зображення шліфу зразків; *c)* та *d)* BSE зображення перерізу окремих частинок, що наслідують комірчасто-дендрітну *c)* та дендрітну *d)* субструктуру мікронних частинок порошку. Стрілками вказано місця перетинок-шийок між частинками. Світлі вclusions в окремих частинках на *b), c)* та *d)* – карбід гафнію HfC. На *e)* BSE зображення зразку консолідованого при 520°C із порошку розмірами 32–63µm та *f)* при 980°C із порошку розмірами менше 32µm



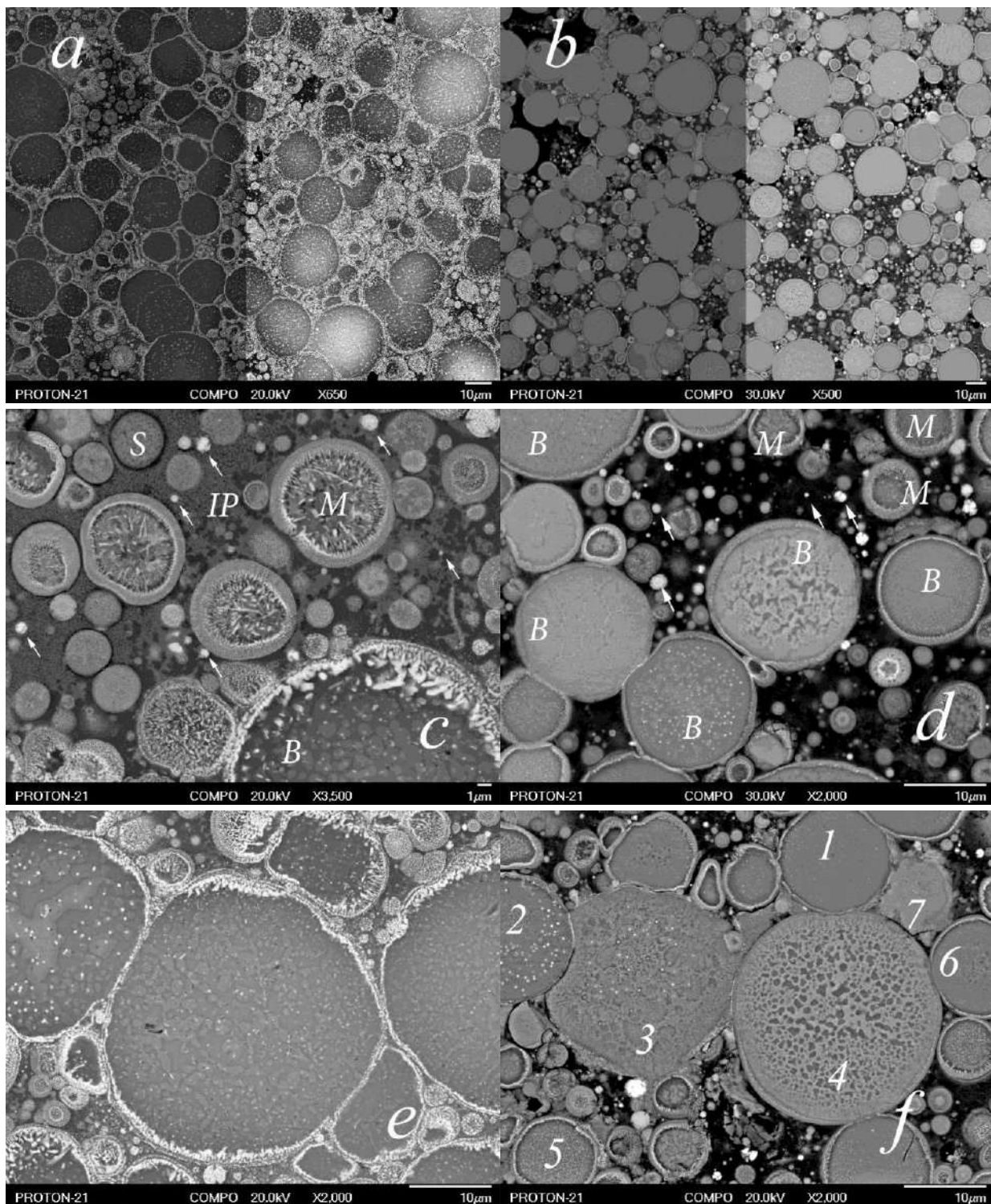


Рис. 8.5 BSE зображення шліфів зразків Ti-Ni-Hf, консолідованих при а) 980°C та б) 520°C за ППС технологією. З правого боку контраст підсилений. BSE зображення перерізу окремих частинок зразків, консолідованих при с), е) 980°C та д), ф) 520°C: В – «великі», М – «середні», S – «малі» частинки, IP – «міжчастинкова фаза». Стрілками вказано найдрібніші частинки із підвищеним вмістом гафнію. Світлі дрібні вclusions в частинках на д), е) та ф) – карбід гафнію HfC. На ф) пронумеровано частинки із різним субструктурою ядра частинок

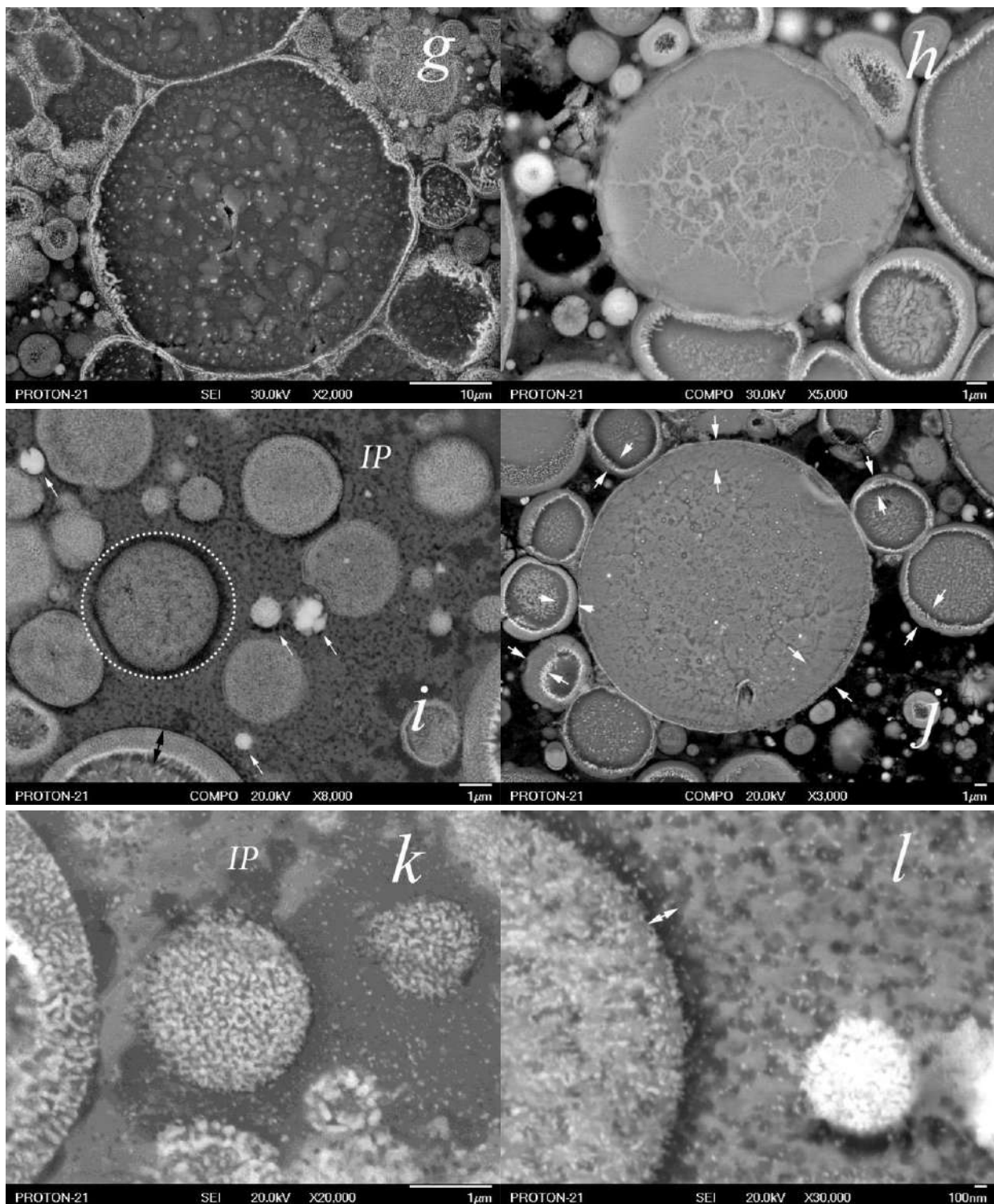


Рис. 8.5 (продовження) SEM зображення зразків Ti-Ni-Hf, консолідованих при 980°C (*g, i, k, l*) та 520°C (*h, j*) за ППС технологією. (*h, i, j*) – BSE, (*g, k, l*) – SEI зображення окремих частинок зразків. Стрілками вказано частинки із підвищеним вмістом гафнію. Світлі дрібні включення в «великих» частинках на *g, j*) – карбід гафнію HfC. Високий контраст елементів зображення із низькою електропровідністю (HfC, HfO<sub>2</sub>) на *g*) завдяки травленню іонами Ar<sup>+</sup> *in situ*. IP – «міжчастинкова фракція». Подвійними стрілками і пунктирним колом виділено неоднорідності в приграничному шарі окремих частинок

За даними картографічного аналізу зразків, синтезованих при 980°C та при 520°C, локації карт розподілу Hf та кисню на поверхні «великих» і «середніх» частинок та в усьому об'ємі «маленьких» частинок збігаються (Рис. 8.6). Чим менше частинки, тим більше вміст цих елементів. Вміст Ni в поверхневому шарі «великих» і «середніх» частинок занижений в обох зразках. Вміст Ti відносно рівномірний в зразку, синтезованому при 520°C, і нерівномірний в зразку, синтезованому при 980°C. Із картографічних зображень «міжчастинкової» фракції (позначено «IP» на Рис. 8.5) видно, що Ti розподілений доволі рівномірно, менш рівномірно розподілений кисень. Його підвищена присутність збігається із локаціями Ti та Ni. Процеси розкислення оксиду Ni остаточно не закінчено при 520°C. Розкислення супроводжується недоокисненням Ti до діоксиду Ti, а радше доокисненням Ti<sub>2</sub>Ni та TiNi (Рис. 8.6). Чітко окреслені світлі і сірі області розподілу Ti, що накладаються на області рівномірно розподілених Ni та кисню слід трактувати як Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>x</sub> та оксид Ti<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>O. Рентгеноструктурно відрізнити фазу Ti<sub>2</sub>Ni від Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>x</sub> або Ti<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>O складно з огляду на їх ізоструктурність (*Fd3m*) і близькі параметри ґратниці (~1.12nm).

Спільною рисою для всіх типів граничного шару є збіднення його на Ni та збагачення на кисень (Рис. 8.6), що постачається із «міжчастинкової» фракції. Транспорт кисню та Ni не є лімітуючою ланкою еволюції мікроструктури, внаслідок більшого коефіцієнту дифузії обох елементів порівняно із Ti та Hf. Тому «маленькі» частинки, розмірами < ~3÷4μm, встигають окиснитися в усьому об'ємі ще до формування помітного перерозподілу Hf та Ti. Ці елементи дифундують на периферію «середніх» і особливо «великих» частинок значно повільніше, де, взаємодіючи із киснем, утворюють оксидний шар. Внаслідок більшого коефіцієнту дифузії для Ti, ніж для Hf, перший швидко накопичується на периферії частинок (частинка окреслена колом на Рис. 8.5, l). Проте атоми Hf, що мають більшу афінність до кисню, ніж Ti, врешті решт досягають периферії частинок, активніше утворюючи діоксид Hf, перешкоджають утворенню інших оксидів (Ti на периферії найменш яскравий елемент на Рис. 8.6).

Аналогічний механізм перерозподілу Ti проявляється в «структурному» градієнті в «великих» та «середніх» частинках (Рис. 8.5d,g,f,h,j). Елементний склад таких частинок наведено в Таблиця 8.1. Оскільки основним споживачем кисню є діоксид Hf, наведено також відношення кисню до Hf. Це дозволяє оцінити вміст «зайвого» кисню без того, що іде на утворення HfO<sub>2</sub>. Цей «зайвий» кисень в основному зв'язується оксидом Ni<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O. На периферії «великих» частинок, припускаючи, що весь Ti та Hf утворюють діоксиди, залишається «зайвих» 8ат.% кисню. Можливим поясненням є те, що



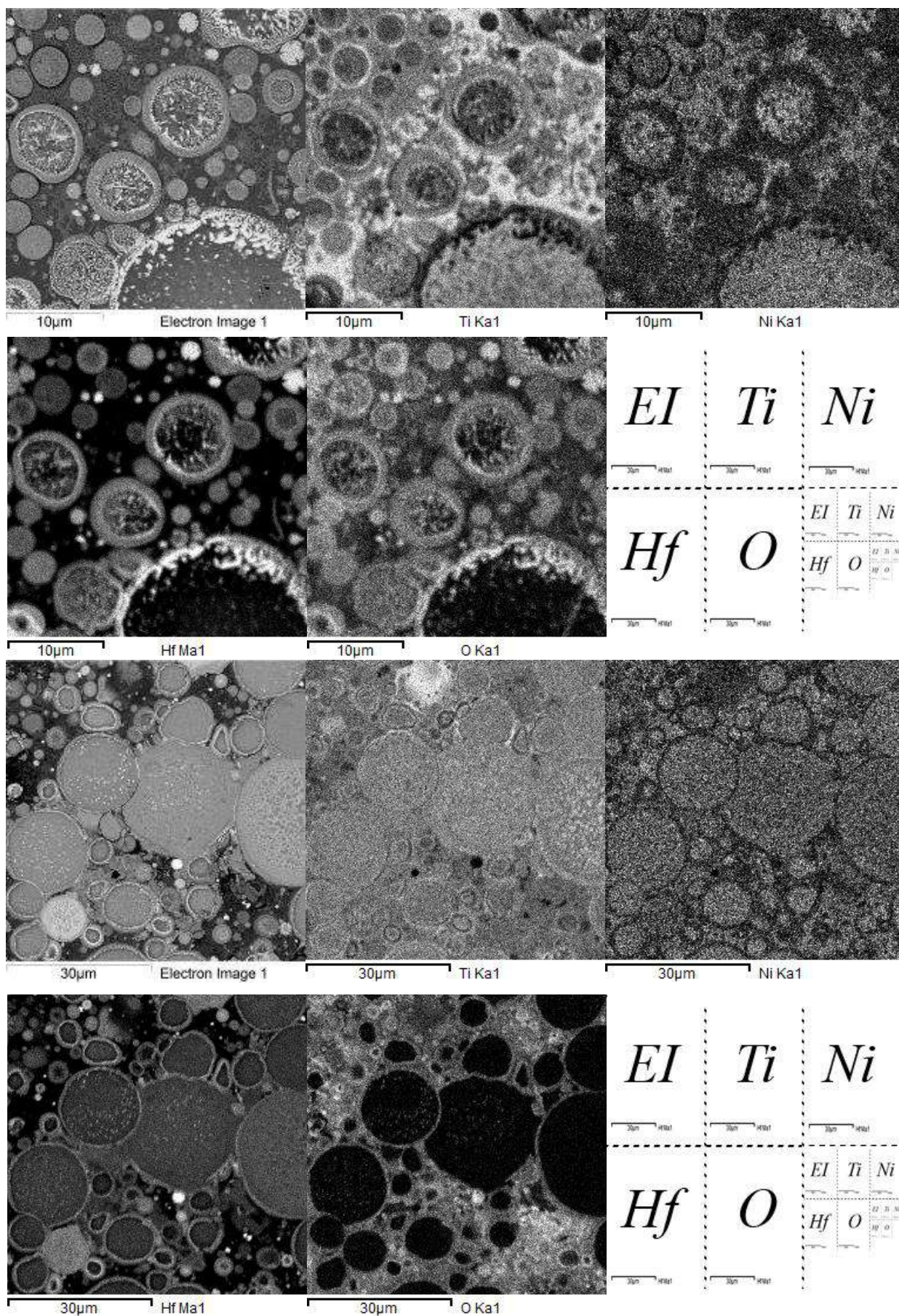


Рис. 8.6 Картографічний EDS аналіз зразків Ti-Ni-Hf, консолідованих при 980°C (зверху) та при 520°C (знизу)

Таблиця 8.1 Результати EDS m/a ІПС зразка Ti-Ni-Hf, консолідованого при 980°C

#	Oat.%	Tiat.%	Niat.%	Hfat.%	Ti в Ti-Ni	Ti+Hf в Ti-Ni-Hf	O/Hf	«Зайвий» О	Коментар
Загальний	21.67	32.66	37.24	8.43	46.7%	52.5%	2.57	4.81	HfO <sub>2</sub> + Ni <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O
Темно-сіра фаза		38.1	54.3	7.6	41.3%	45.8%			Ni <sub>14</sub> (Ti,Hf) <sub>11</sub>
st.dev.		1.0	1.0	0.1	1.1%	1.0%			
Світло-сіра фаза		31.9	59.9	8.2	34.7%	40.1%			Ni <sub>3</sub> (Ti,Hf) <sub>2</sub>
st.dev.		1.2	0.9	0.8	1.1%	0.9%			
Периферія	52.9	13.5	16.4	17.2	45.4%	65.5%	3.13	18.47	HfO <sub>2</sub> + (Ni,Ti)O?
st.dev.	3.9	2.7	4.3	3.2	1.8%	6.0%	0.41	2.84	

окрім діоксиду Hf в приграничному шарі міститься ще складний оксид (Ti,Ni)O.

В центральній області «великих» і «середніх» частинок світло-сірі та темно-сірі області мають склад, близький до складу метастабільних Ni<sub>3</sub>(Ti,Hf)<sub>2</sub> та Ni<sub>14</sub>(Ti,Hf)<sub>11</sub>, що утворюються в пересичених на Ni сплавах на основі Ni-Ti [163]. Як зазначено в роботі [39], фаза, визначена в піонерській роботі [163] як 14:11, радше має склад 4:3, що цілком узгоджується із рентгеноструктурними даними ().

Субструктура «великих» частинок зразку, що консолідувався при 520°C, сильно різниться. В Таблиця 8.2 наведено результати мікроаналізу частинки 4 на Рис. 8.5f, структура якої є показовою і водночас типовою. Склад периферійного шару частинки може бути інтерпретовано як суміш оксидів HfO<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O та незначної долі Ni-Ti. Це цілком вкладається в запропоновану схему еволюції мікроструктури завдяки конкурентним процесам транспорту Hf і Ti та утворенню оксидів HfO<sub>2</sub> і Ni<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O. Показово, що приграничний шар товщиною ~3μm (світло-сіра кайма на Рис. 8.5f) збіднений на Ti і має склад Ni<sub>14</sub>(Ti,Hf)<sub>11</sub>. Чим ближче до центру частинки, тим більше кількість темно-сірих виділень із складом, збагаченим на Ti, що можна трактувати як суміш Ti<sub>2</sub>Ni та Ni-Ti. Така мікроструктура є прикладом «градієнту субструктури», що є типовою для «великих» частинок, синтезованих при 980°C.

Таблиця 8.2 Результати EDS m/a «великої» частинки ІПС зразку Ti-Ni-Hf, консолідованого при 520°C

#	Oat.%	Tiat.%	Niat.%	Hfat.%	Ti в Ti-Ni	Ti+Hf в Ti-Ni-Hf	O/Hf	«Зайвий» О	Коментар
Темно-сіра фаза	49.4	39.3	11.3	55.7%	60.7%				TiNi + Ti <sub>2</sub> Ni
st.dev.	0.6	0.4	0.4	0.5%	0.4%				
Світло-сіра фаза	30.7	54.6	14.7	36.0%	45.4%				Ni <sub>14</sub> (Ti,Hf) <sub>11</sub>
st.dev.	1.4	1.1	0.9	1.4%	1.1%				
Периферія	29.3	32.9	25.0	12.8	56.8%	64.6%	2.29	3.68	HfO <sub>2</sub> + Ni <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O + TiNi?
st.dev.	0.4	1.5	1.0	0.9	2.1%	1.2%	0.19	2.22	



### 8.1.2.2 Ni-Al

В зразках Ni-Al, синтезованих при 850°C із електроіскрового порошку, отриманого в рідкому Ar (El/LAr), морфологія і субструктура частинок наслідують такі у вихідних порошках. Світлі виділення наслідують морфологію концентраційних неоднорідностей (Рис. 8.7 *a,c,d*), а «міжчастинкова» фракція, що заповнює проміжки між частинками мікронного і більше розміру, утворена із щільнопакованих наночастинок розмірами 20÷40 нм (Рис. 8.7*b*). Ознаки еволюції мікроструктури проявляються в деформації частинок і утворенні ними щільно сполучених групи (Рис. 8.7*c,d*). В місцях щільного контакту частинок де не де спостерігається проникнення світлих виділень із однієї частинки в другу (Рис. 8.7*c,d*). Переважно всі мікронні частинки по всьому периметру оточені світлими виділеннями (чорні стрілки на (Рис. 8.7*a*), що сполучує великі частинки із нанорозмірними в «міжчастинковій» фракції. В зразках Ni-Al, синтезованих при температурі 900°C, проникнень через сполучну фазу світлих виділень стає дедалі більше, вони глобуляризуються, характер їх виділень нагадує комірчасту структуру неоднорідностей складу в вихідному порошку (Рис. 8.7*e*). Змінюється і субструктура міжчастинкової фракції – щільно-паковані наночастинки трансформуються у агломерат із сплєтених і покручених субмікронних та нанорозмірних темних і світлих утворень (Рис. 8.7*f*).

В зразках Ni-Al, синтезованих при температурі 1000°C і вище, сполучна субстанція у вигляді сплєтених і покручених нанорозмірних темних і світлих виділень повністю заповнює проміжки між частинками (Рис. 8.7*h,l*). Має місце своєрідна ерозія границь мікронних частинок із проникненням темних виділень «міжчастинкової» фракції в середину більших (Рис. 8.7*h*), натомість субмікронні інтегруються в неї повністю або частково (показано стрілками на Рис. 8.7*l*). Картографічний аналіз виявив помітну долю кисню в міжчастинковій фракції (Рис. 8.8, 8.9), що підтверджують і данні EDS m/a (Таблиця 8.3, 8.4, 8.5). Оскільки РСА виявив  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, слід припустити, що «міжчастинкова» фракція – це металокерамічний композит, що складається з нанодисперсних фаз Ni<sub>3</sub>Al і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і, можливо, Ni-Al, оскільки контраст світлих виділень в «міжчастинковій» фракції в деяких місцях тьмяніший, що свідчить про менший вміст Ni в них. В зразках, синтезованих при 850°C, вміст кисню як в цілому, так і в «міжчастинковій» фракції більше, ніж в зразках, синтезованих при ~1150°C. Фазовий склад цієї фракції в перших має бути трактовано радше як композит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+NiO<sub>x</sub>+Ni-Al, ніж Ni<sub>3</sub>Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Взаємодія між цими компонентами сприяє збагаченню на Ni і збідненню на Al частинок Ni-Al із одночасним зростанням долі  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Не можна виключити і наявність пор розміром до декількох десятків нанометрів

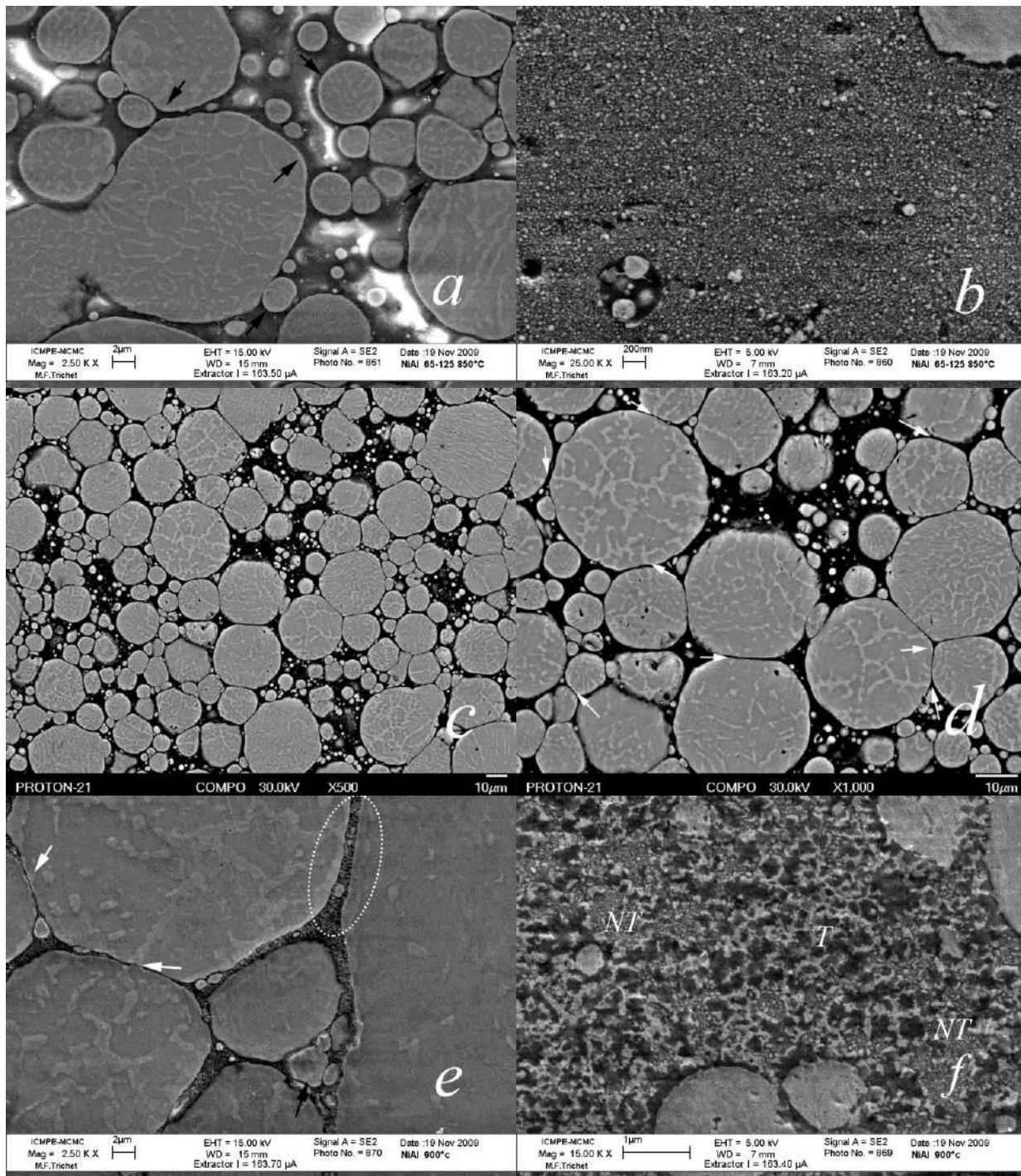


Рис. 8.7 SE (a,b,e,f) BSE (c,d) зображення зразків Ni-Al, консолідованих із фракції порошку  $32\div 63\mu\text{m}$  при  $850^\circ\text{C}$  (a,b,c,d) та  $900^\circ\text{C}$  (e,f) за ПС технологією із EI/LAr порошоків. а) – частинки мікронного розміру високої електропровідності вбудовані в матрицю з малою провідністю; стрілки вказують на граничний шар; б) – «міжчастинкова» фракція утворена із нанорозмірних частинок. Виділення  $\text{Ni}_3\text{Al}$  різної морфології, що наслідують морфологію концентраційних неоднорідностей в вихідному порошку, всередині частинок фракції  $<32\mu\text{m}$  (c) та  $32\div 63\mu\text{m}$  (d); білими стрілками та еліпсом на (e) показано проникнення  $\text{Ni}_3\text{Al}$  через «міжчастинкову» фракцію. f) – трансформовані (Т) та нетрансформовані (NT) області в «міжчастинковій» фракції

В

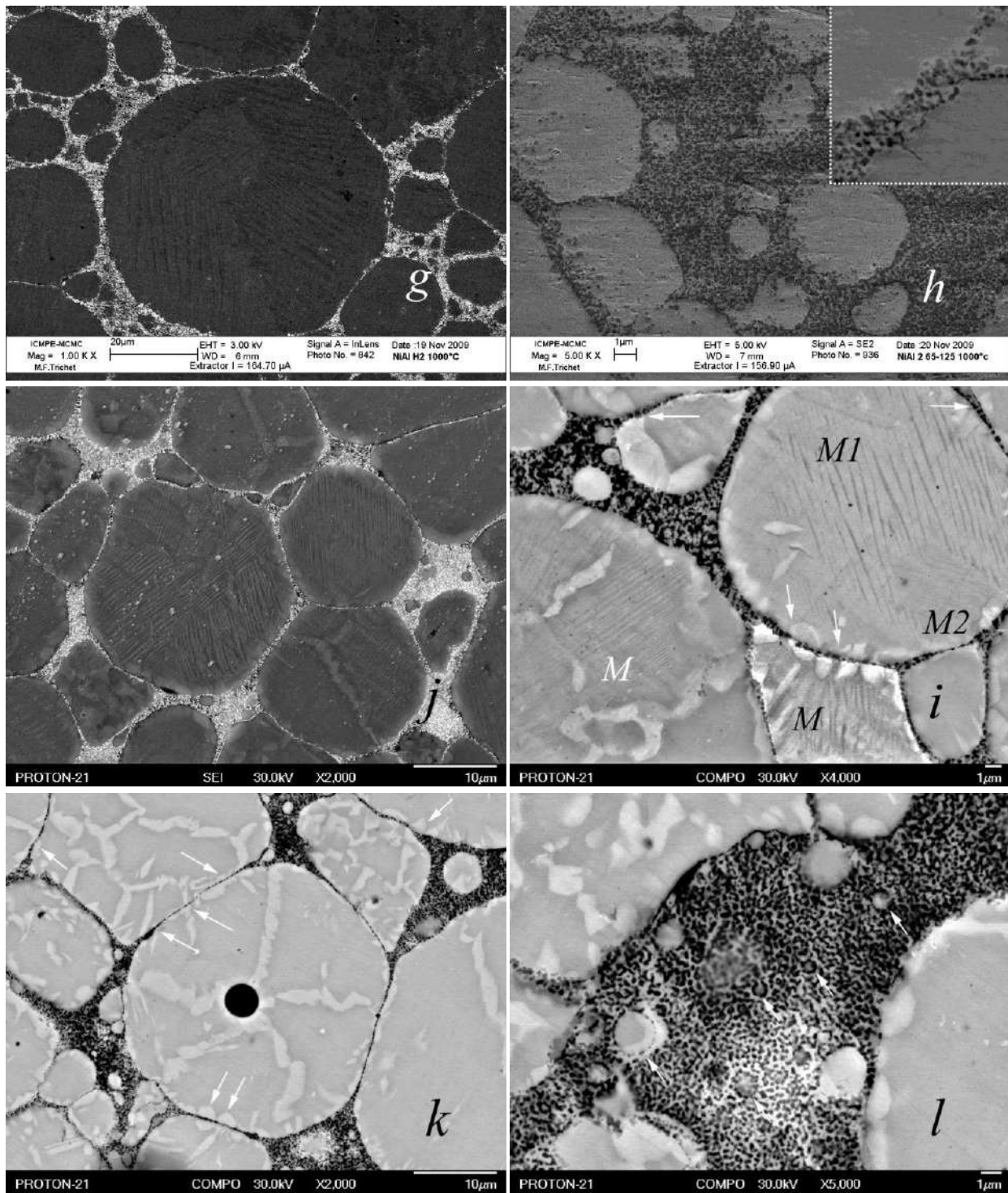


Рис. 8.7 (продовження) g) мартенситні пластини в мікронній частинці зразку, консолідованого при 1000°C із відпаленого в  $H_2$  E/LAr порошку (in-lens зображення); h) – SEI зображення зразку, консолідованого при 1000°C; на вставці «міжчастинкова» фракція. Мартенситні пластини в частинках зразків, консолідованих при ~1150°C на SE (j) та BSE (i) зображеннях зразків протравлених in situ іонами  $Ag^+$ ; M, M1, M2 – пластини різної орієнтації. Стрілками на (i) та (k) вказано місця, де  $Ni_3Al$  проростають через «міжчастинкову» фракцію показану на (l), де стрілками показано частинки мікронного розміру трансформовані в «міжчастинкову» фракцію

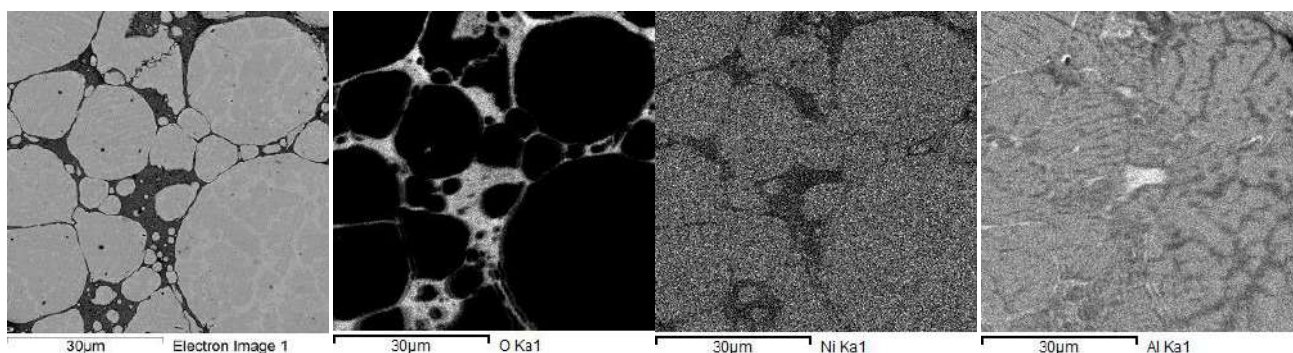


Рис. 8.8 Картографічний EDS аналіз зразків Ni-Al, консолідованих при 850°C із 32÷63 µm фракції електроерозійного порошку EI/LAr

Таблиця 8.3 Результати EDS m/a ППС зразку Ni-Al, консолідованого при 850°C із 32÷63 µm фракції електроерозійного порошку EI/LAr

#	Oat.%	Alat.%	Niat.%	Al in Ni-Al	Al in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	«Зайвий» O	Коментар
Загальний	12.39	26.64	60.97	30.4%			Ni-Al+Ni <sub>3</sub> Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiOx
Сіра фаза		30.7	69.3	30.7%			Ni-Al
st.dev.		0.1	0.1	0.1%			
Світла фаза		23.8	76.2	23.8%			Ni <sub>3</sub> Al
st.dev.		1.8	1.8	1.8%			
Міжчастинкова фаза	42.9	20.9	36.2	36.6%	28.59	11.56	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiOx+Ni-Al
st.dev.	0.0	0.0	0.0	0.0%		0.00	

«міжчастинковій» фракції (Рис. 8.10 *c,d*) зразків Ni-Al, синтезованих при температурі 1000°C із EI порошків, отриманих в середовищі рідкого нітрогену (EI/LN). Морфологія таких зразків вирізняється ще і особливостями типу «частинки в частинках» (пунктирні кола на Рис. 8.10*a*), що утворюються внаслідок вдавлювання цільних частинок в порожнисті. Інша особливість – це більша кількість фази Ni<sub>3</sub>Al в частинках малого розміру, зосереджених в основному на периферії (пунктирний прямокутник на Рис. 8.10*a*). Ефект проникнення фази Ni<sub>3</sub>Al із однієї частинки в другу проявляється у просочуванні її через «міжчастинкову» фракцію широким фронтом із захопленням багатьох мікронних і більших частинок (виділені пунктиром області довільної форми позначені цифрою 3 на Рис. 8.10*a*). Четверта особливість – це частинки (позначені *R* на Рис. 8.10*a*), що зазнали рекристалізації. Їх відмінні риси – це зерна всередині частинок із тонкими виділеннями фази Ni<sub>3</sub>Al на границях зерен та мала кількість або повна відсутність глобулярних виділень на периферії частинки. В таких частинках виділення фази Ni<sub>3</sub>Al мають морфологію, характерну для масивних сплавів Ni-Al.

В деяких частинках розмірами більше 10 мкм в зразках, синтезованих при температурі 1000°C і вище, спостерігався смугастий контраст, асоційований із мартенситом (Рис. 8.10*b*, 8.7*g,i,j*). Розрахунок



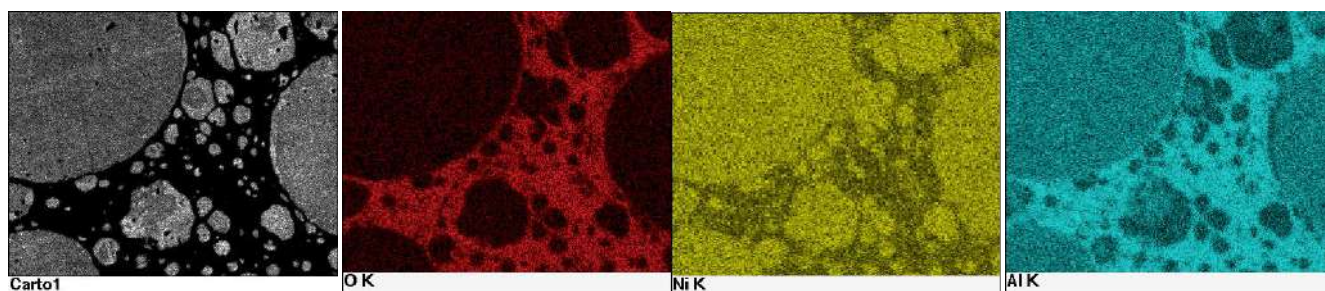


Рис. 8.9 Картографічний EDS аналіз зразків Ni-Al, синтезованих при 1000°C із 32÷63 μm фракції EI порошку EI/LAr, відпаленого у водні при 390°C

Таблиця 8.5 Результати EDS m/a ІПС зразку Ni-Al, консолідованого при 1140°C із 32÷63μm фракції електроерозійного EI/LAr порошку. Колонка «Al в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» дає кількість Al необхідну для зв'язування зареєстрованої кількості кисню; колонка «Ni/Al без Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» дає відношення кількості Ni до Al із урахування вилученої кількості Al, необхідної для зв'язування зареєстрованої кількості кисню

#	Oat.%	Alat.%	Niat.%	Al в Ni-Al	Al в Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/Al без Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Коментарі
Сіра фаза		29.1	70.9	29.1%			Ni-Al(B2+3R)
st.dev.		0.6	0.6	0.6%			
Світла фаза		23.0	77.0	23.0%			Ni <sub>3</sub> Al
st.dev.		0.1	0.1	0.1%			
Міжчастинкова фаза	37.2	31.6	31.2	50.3%	24.78	4.63	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ni <sub>3</sub> Al
st.dev.	1.4	0.3	1.1	0.6%	0.93	0.68	

Таблиця 8.4 Результати EDS m/a ІПС зразку Ni-Al, консолідованого при 1150°C із <32μm фракції EI/LAr порошку.

#	Oat.%	Alat.%	Niat.%	Al in Ni-Al	Al в Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/Al без Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Коментарі
Загальний	8.26	28.35	63.38	30.9%	12.39	4.0	Ni-Al(B2+3R)+Ni <sub>3</sub> Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Сіра фаза		29.3	70.7	29.3%			Ni-Al(B2+3R)
st.dev.		0.3	0.3	0.3%			
Світла фаза		23.0	77.0	23.0%			Ni <sub>3</sub> Al
st.dev.		0.1	0.1	0.1%			

мартенситної точки за [24] для визначеного експериментально середнього вмісту Ni у ~70at.% в мікронних частинках зразків дає значення ~1000°C. Тож наявність мартенситу в них не є неочікуваною.

Рис. 8.7i ілюструє, як глобулярні виділення Ni<sub>3</sub>Al на периферії частинок проростають із тонкого проміжку «міжчастинкової» фракції між ними (показано стрілками). Спряжені виділення Ni<sub>3</sub>Al, що проростають із одного центру в міжчастинковій фракції, є скоріше над усе некогерентними із матрицею в обох частинках. На Рис. 8.7k стрілки вказують місця, де кристали виділень Ni<sub>3</sub>Al проростають із однієї частинки в другу через тонку смужку «міжчастинкової» фази, не змінюючи напрямку свого росту. Існують області, де мереживо із тонких виділень Ni<sub>3</sub>Al декорує зеренну структуру, що перетинає одразу



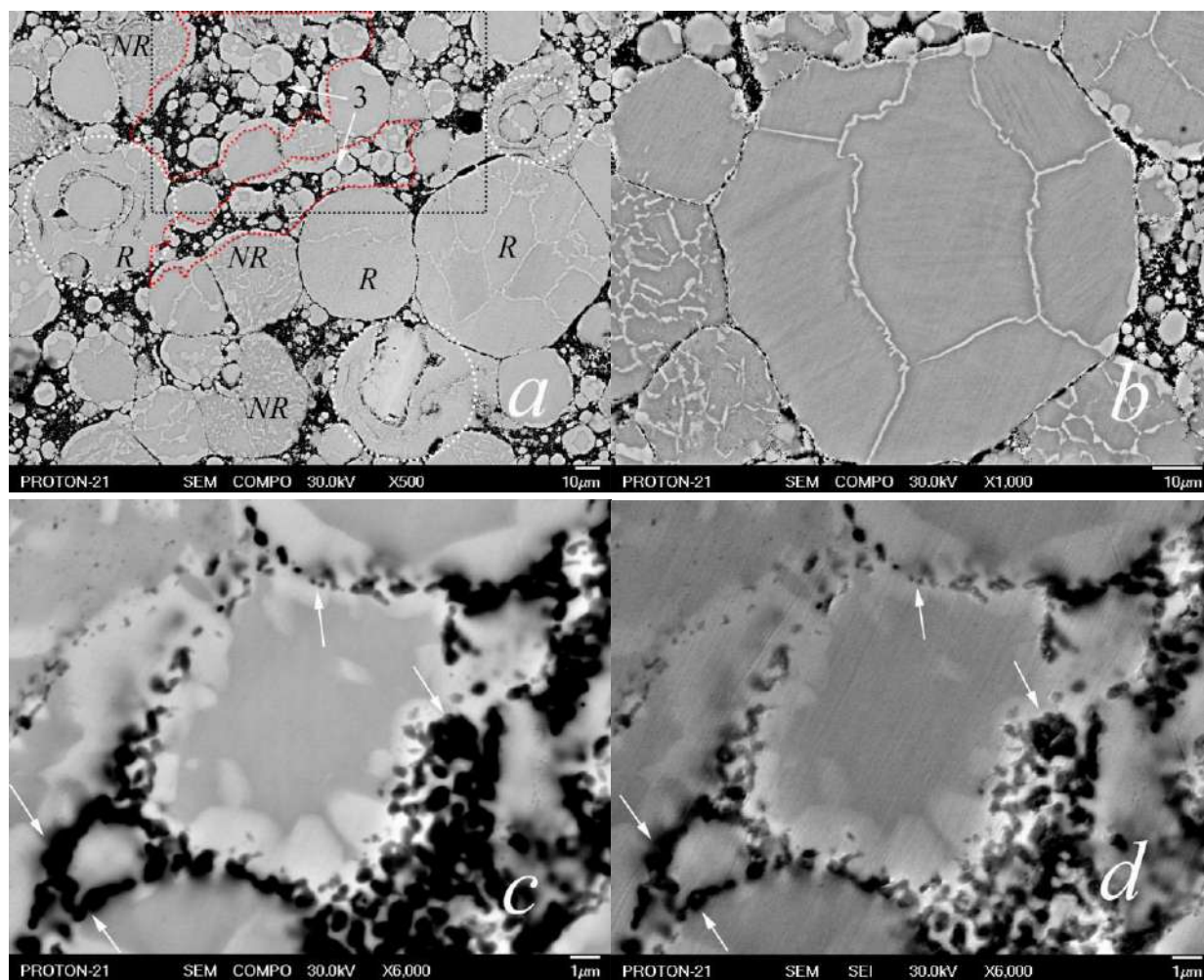


Рис. 8.10 Морфологія і мікроструктура зразків Ni-Al, консолідованих при 1000°C із електроерозійного порошку EI/LN: а) – BSE зображення; пунктирним колом вказані області утворені за участю порожнистих частинок; пунктирний прямокутник – область із частинок повністю заповнених фазою  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ; виділені пунктиром області довільної форми – зони просочування  $\text{Ni}_3\text{Al}$  через «міжчастинкову» фракцію; R та NR позначають рекристалізовані та не рекристалізовані області; б) мартенситні пластини в рекристалізованій частинці; в) – BSE та д) SE зображення «міжчастинкової» фракції; стрілками вказані деякі із субмікронних та мікронних пор

декілька первинних гранул порошку (Рис. 8.7к, 8.10а). Таким чином, «міжчастинкова» фракція не є перешкодою не тільки для проростання  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , а і для рекристалізації щільно пакованих первинних частинок.

### 8.1.2.3 Ni-Mn-Ga

Основні риси структури синтезованих при 700°C зразків Ni-Mn-Ga (Рис. 8.11) є наступні: а) більшість частинок мікронних розмірів деформовані, б) деформація частинок порошку, отриманих в

середовищі рідкого азоту більше, ніж в Ar, завдяки наявності порожнистих частинок; в) мікроструктура зразків, синтезованих із порожнистих частинок порошку є багатозв'язною, в якій почергово змінюють один одного шари «міжчастинкової» фракції і покручені фрагменти зім'ятих порожнистих частинок; з) зразки, синтезовані із невідпалених порошків, містять більше «міжчастинкової» фракції, ніж ті, що отримані із відпалених у  $H_2$ ; д) структура мікронних частинок однорідна.

Хімічний склад мікронних частинок є однорідним. Оскільки  $M_s$  суттєво залежить від складу Ni-Mn-Ga, наявність мартенситу однакової морфології у переважній більшості частинок є непрямым підтвердженням однакового складу таких частинок. Склад мікронних частинок ІПС зразків, синтезованих із порошків, отриманих в різних криогенних рідинах, відрізнявся, проте в середньому по зразку похибка становила не більше 0.5ат.%(Таблиця 8.6).

За даними РСА «міжчастинкову» фракцію в Ni-Mn-Ga утворює суміш фаз  $\gamma$ -MnO та  $Ni_3Ga$ . Це підтверджує і картографування (Рис. 8.13). Проміжки між мікронними частинками порошку заповнені фазою  $\gamma$ -MnO, що утворює сітку між субмікронними частинками, а вздовж границі утворює комірчасту структуру розмірами стільників порядку 200 нм (Рис. 8.12, 8.13). Вздовж поверхні мікронних частинок спостерігається смужка  $\sim 200$  нм із підвищеним вмістом марганцю та кисню і заниженим Ni та Ga (Рис. 8.13). При ВТ РСА дослідженнях порошків Ni-Mn-Ga при температурі  $550^\circ C$  з'являлась фаза MnO. В порошках вона існує у нанокристалічному стані, а при синтезі нанофракція MnO укрупнюється, створюючи сполучну фракцію для мікронних частинок. За діаграмою Елінгема до  $900^\circ C$  енергії Гібса утворення оксидів зменшуються в порядку  $NiO \rightarrow Ga_2O_3 \rightarrow MnO$ . Тож в процесі синтезу оксиди Ni і Ga відновлюються, а кількість MnO зростає. Вивільнені Ni та Ga утворюють  $Ni_3Ga$ . Таким чином, утворену шляхом ІПС структуру Ni-Mn-Ga можна назвати композитною.

В зразках, синтезованих із попередньо відпаленого при температурі  $700^\circ C$  в  $H_2$  порошку, спостерігалася комірчаста субструктура міжчастинкової фази (Рис. 8.12). Ті ж, що спікалися при  $900^\circ C$  із попередньо відпаленого порошку, як і ті, що спікались при  $700^\circ C$  із свіжеотриманого порошку, мали однорідну структуру, утворену із MnO, в якому вбудовані металеві частинки Ni-Mn-Ga та, можливо,  $Ni_3Ga$  (Рис. 8.29).

Після травлення *in situ* іонами  $Ar^+$  в зразках швидше протравлювалися області, зайняті електропровідним Ni-Mn-Ga, ніж напівпровідний MnO із електроопором при  $300K \sim 10^9 \Omega \cdot cm$  [588] (деякі виділено пунктиром, Рис. 8.14a,b). В зразках із деформованими порожнистими частинками, області MnO затиснуті між покрученими пластинами Ni-Mn-Ga (Рис. 8.14c,d). Самі ж пластини Ni-

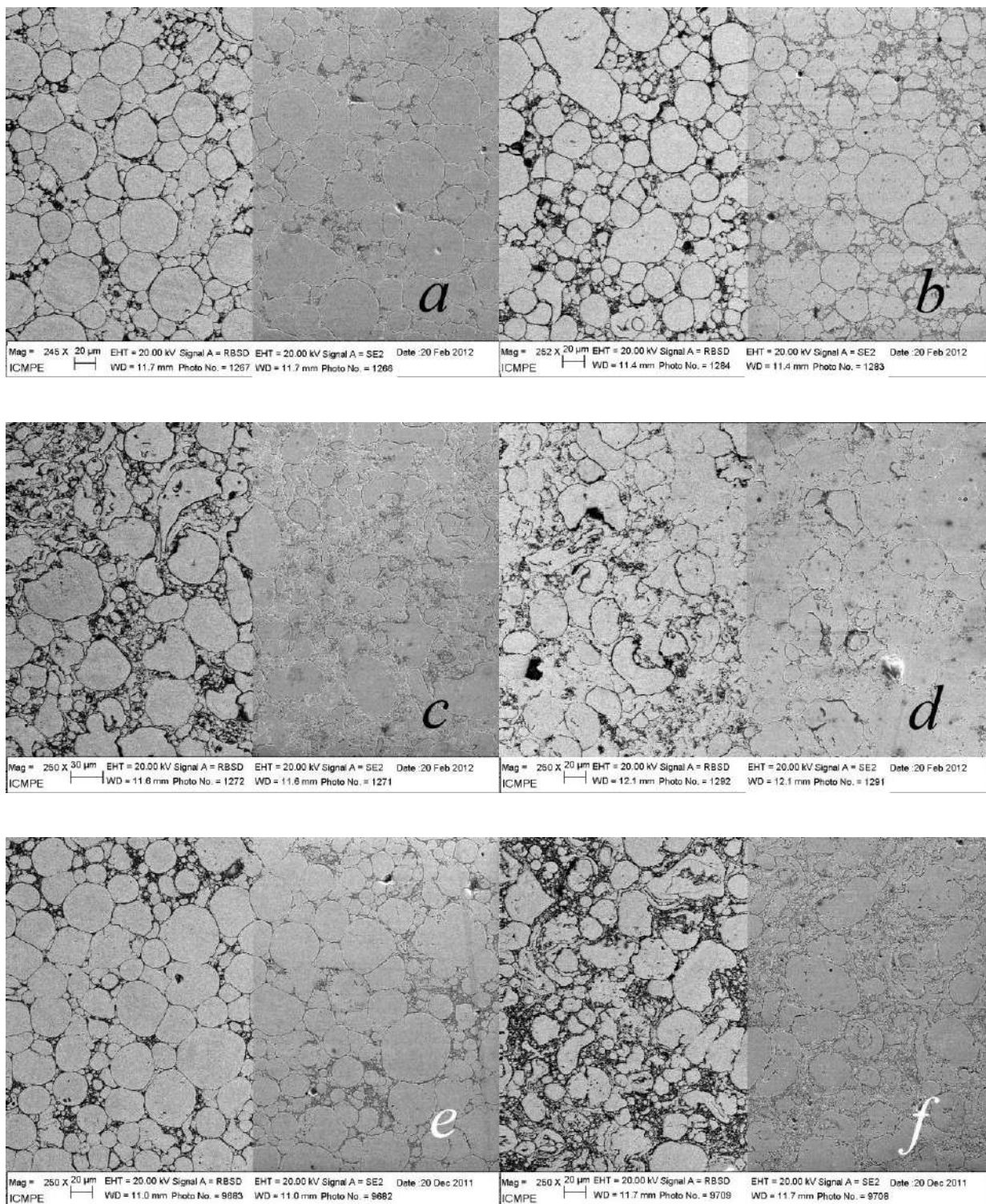


Рис. 8.11 SEM зображення зразків Ni-Mn-Ga, консолідованих із порошку при 700°C протягом 16хв., отриманого в середовищі рідкого аргону (*a,b,e*) та рідкого азоту (*c,d,f*). На (*a,b*) та (*c,d*) – порошки попередньо відпалені у водні протягом 1 години при 700°C та 900°C, відповідно; (*e,f*) – невідпалені порошки. Для порівняння наведено одночасно BSE та SE зображення, що марковані як Signal A = RBSD та Signal A = SE2, відповідно. Темні області на BSE зображеннях відповідають «міжчастинковій» фракції

Таблиця 8.6 Склад, структура, параметри кристалічної ґратки, питома ентальпія та температури МП зразків Ni-Mn-Ga, отриманих різними методами. В колонці «Метод»: АМ – дугова плавка; ЕІ – електроіскровий метод. В колонці «ПО» вказано попередню обробку: QW,700 – гартування в воду від 700°C, H<sub>2</sub>,900 – відпал у H<sub>2</sub> при 900°C. N/A – відповідний параметр не вдалося визначити або виміри не проводилися

Метод	Рідина ПО		Склад [ат. %]			Структура	Параметри ґратки [Å]				$\Delta H$ [Дж/г]	Точки МП, °C			
			Ni	Mn	Ga		a	b	c	c/a		M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>
АМ	-	-	49.9	28.4	21.7	5M	5.96	-	5.61	0.94	4.29	19	5	33	46
	LAr	QW	50.6	28.7	20.7	L2 <sub>1</sub>	5.84	-	-	-	2.58	94	-5	18	104
ЕІ	LN <sub>2</sub>	700	50.9	28.3	20.8	L2 <sub>1</sub>	5.84	-	-	-	0.57	61	5	12	98
	LAr	H <sub>2</sub> ,	N/A	N/A	N/A	14M	6.15	5.81	5.51	-	3.90	100	0	0	136
	LN <sub>2</sub>	700	N/A	N/A	N/A	14M	6.16	5.83	5.50	-	3.39	96	1	5	113
ІПС 700°C, 16 хв	LAr	-	N/A	N/A	N/A	NM+14M	5.46	-	6.60	1.21	4.83	89	17	26	99
	LN <sub>2</sub>	-	N/A	N/A	N/A	NM+14M	5.42	-	6.61	1.22	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	LAr	H <sub>2</sub> ,	50.5	28.3	21.2	NM+14M	5.47	-	6.59	1.20	7.94	78	39	51	95
	LN <sub>2</sub>	900	51.3	27.3	21.4	NM+14M	5.47	-	6.59	1.20	6.17	102	35	45	109

п-

Ga товщиною 1÷2µm розбиті на зерна приблизно такого ж розміру із рівними, чітко окресленими границями. Тому сполучну фракцію можна розглядати як металокераміку.

Більшість частинок в зразках, синтезованих із порошку, отриманого як в рідкому Ag, так і в рідкому нітрогені, знаходяться в полікристалічному стані. Правильна форма, прямолінійні границі і розміри зерен деяких дозволяють стверджувати, що в них відбулася рекристалізація (R на Рис. 8.14e,f), причому область рекристалізації може захоплювати декілька первинних частинок. В інших збереглися структура і морфологія, притаманні вихідним порошкам (NR на Рис. 8.14e,f). Мартенситні домени спостерігалися і в тому, і в тому випадку, причому ширина смуг мартенситу корелювала із розмірами області, зайнятої мартенситним доменом певної орієнтації – чим більше домен, тим більше ширина смуг. З огляду на зазначені риси, отримані структури можна назвати мультирозмірними, а у випадку зразків із деформованими порожнистими частинками ще і багатозв'язними.

#### 8.1.2.4 Cu-Al-Ni

Згідно СЕМ досліджень, після синтезу від 390°C до 600°C частинки практично недеформовані (Рис. 8.15a) або деформовані локально (Рис. 8.15f), має місце тільки початкове приварювання частинок та їх перегрупування. При температурі синтезу більше 600°C частинки ущільнюються і деформуються значним чином (Рис. 8.15e). EDS м/а показав, що після синтезу при 390°C в частинках з'явилися виділення  $\alpha$ -фази у



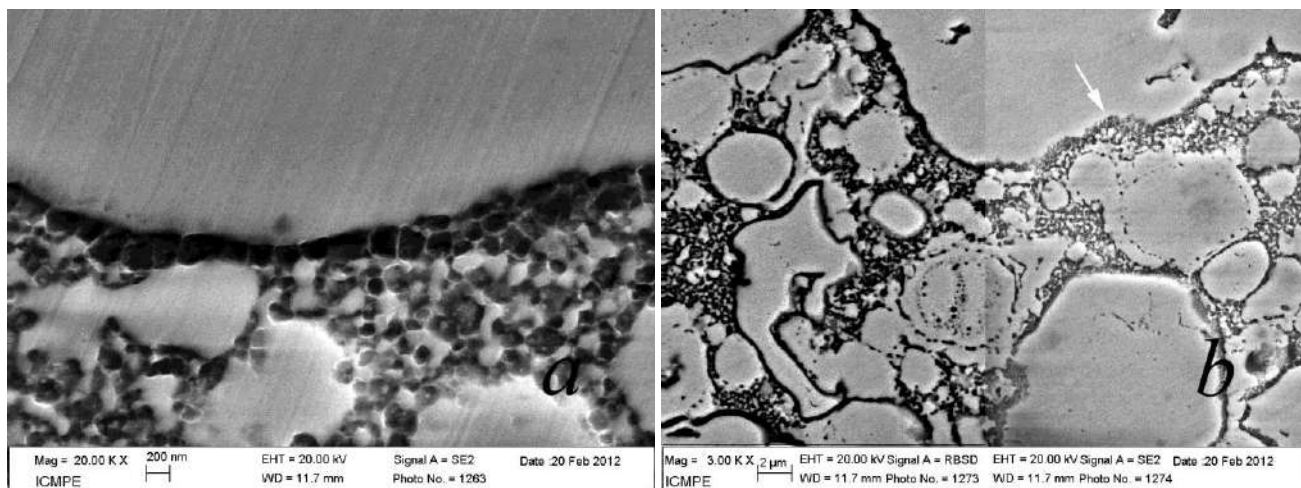


Рис. 8.12 Мікронні частинки, вбудованих в сполучну «міжчастинкову» фракцію зразків Ni-Mn-Ga, консолідованих при 700°C із порошку, відпаленого в атмосфері  $H_2$  при 700°C *a*) отриманого в середовищі рідкого аргону та *b*) рідкого азоту. Наведено одночасно BSE та SE зображення, що марковані як Signal A = RBSD та SignalA = SE2, відповідно.

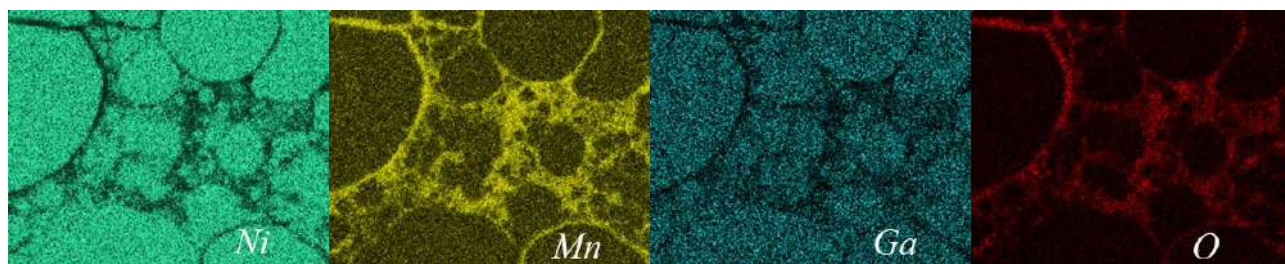


Рис. 8.13 Карта розподілу нікелю (а), марганцю (б), галію (в) і кисню (г) в зразках Ni-Mn-Ga, консолідованих із порошків, отриманих у рідкому аргоні при 700°C із порошків відпалених в атмосфері водню при 900°C протягом години.

вигляді окремих точок мікронного розміру та вздовж границь зерен (Рис. 8.15с). В зразках, синтезованих при більш високих температурах,  $\alpha$ -фаза не спостерігалася.  $\gamma_2$ -фаза ( $Cu_9Al_4$ ) була знайдена в зразках, синтезованих вище 440°C, у вигляді прямокутних або шестикутних сірих плям мікронного розміру (Рис. 8.15 *d,e*). Зразок, синтезований при 440°C, був практично вільний від виділень, хоча із слідами дрібнодисперсних фаз (Рис. 8.15*f*). Орієнтуючись тільки на СЕМ дослідження не можна напевне стверджувати, на якому з етапів відбувається виділення  $\gamma_2$ -фази – етапі швидкого нагріву чи відносно повільного охолодження, під час якого цілком імовірний евтектоїдний розпад  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_1$ .

BSE зображення та картографування, зроблене із допомогою Оже спектрометра, виявили всередині частинок матричну фазу та виділення розміром у декілька мікрон зі складом, близьким до  $Cu_9Al_4$  (Рис. 8.16). Склад матриці був збіднений на Al і збагачений на Cu і Ni в порівнянні з інтегральним складом (Таблиця 8.7).

Фаза, що вкривала поверхню частинок, є сумішшю Cu і оксиду Al, а та, що між частинками

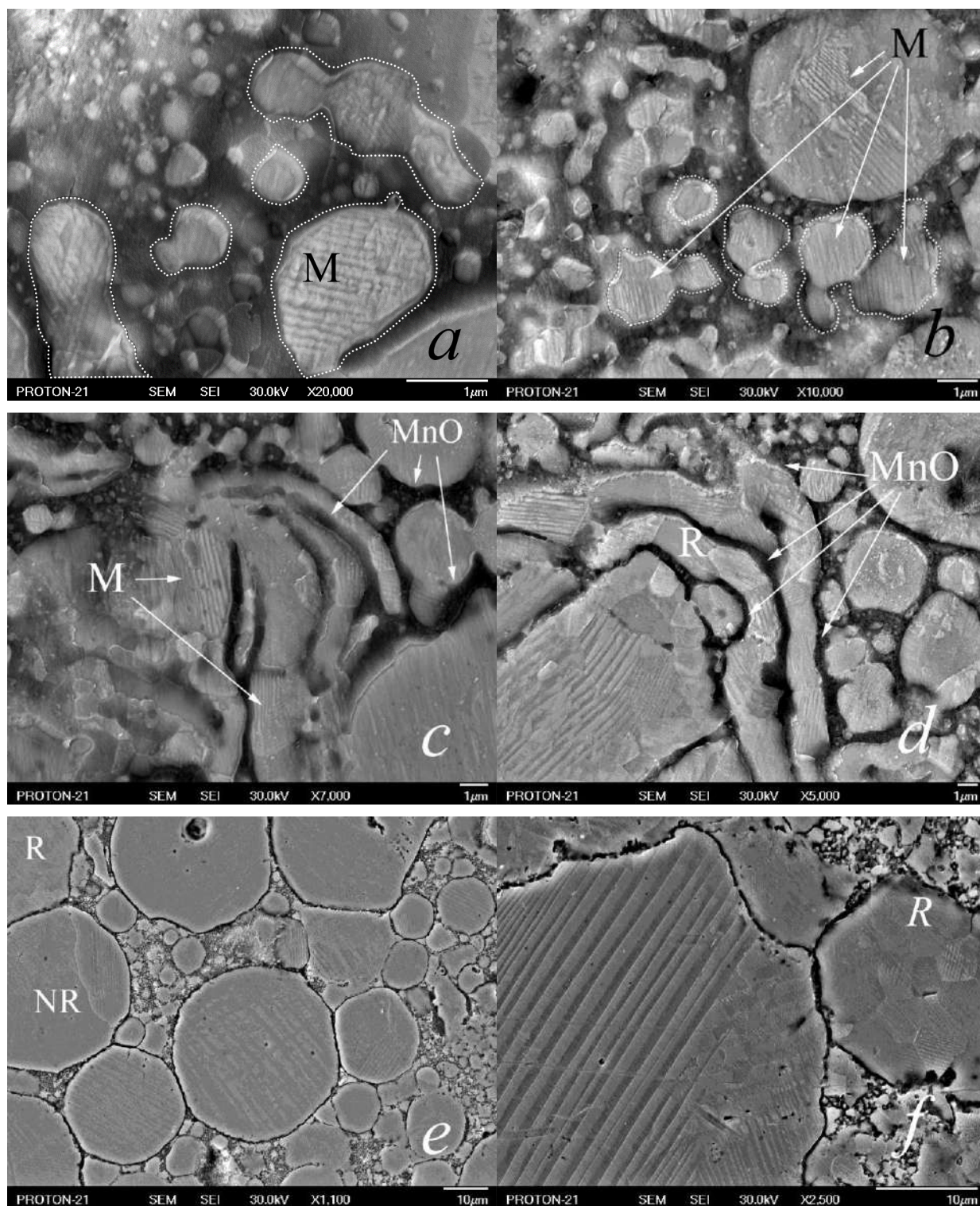


Рис. 8.14 SEM зображення зразків Ni-Mn-Ga, протравлених *in situ* іонами  $\text{Ag}^+$ , консолідованих із порошку, отриманого в середовищі рідкого аргону (*a,e*) та рідкого азоту (*b,c,d,f*). На (*a,b*) пунктиром виділені деякі із областей витравленими іонами в керамічному оточенні MnO; M позначає деякі області зайняті мартенситною фазою на (*b,c*); MnO позначає області зайняті оксидом марганцю, затиснуті між тонкими прошарками Ni-Mn-Ga; R позначає частинки, де відбулася рекристалізація, NR – де зберігається первинна субструктура свіже отриманого порошку (*e,f*).



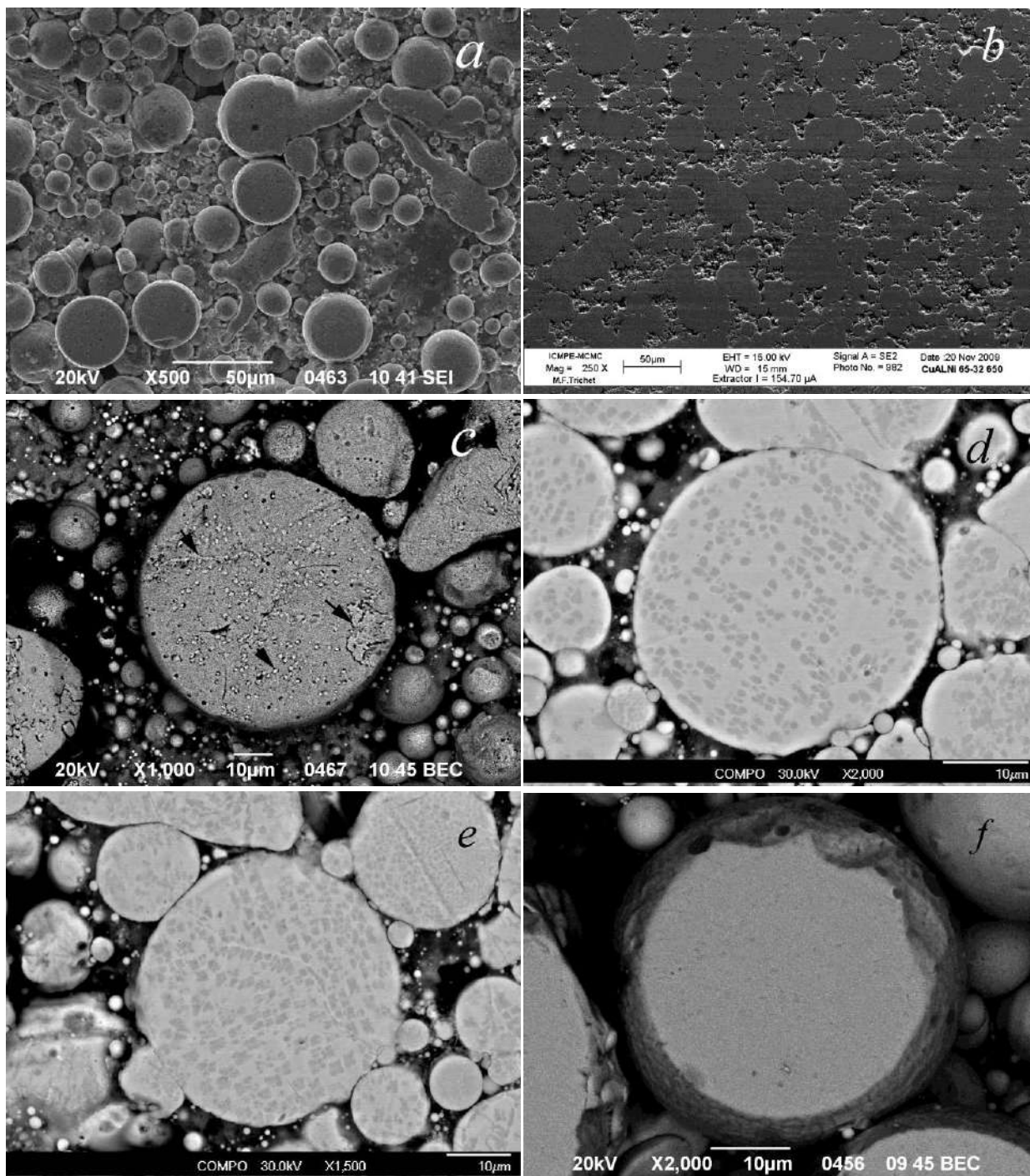


Рис. 8.15 СЕМ зображення спечених пресовок в rampling експеримент при температурі: *a*) – 390°C (SE); *b*) – 650°C (SE); *c*) – 390°C (BSE); *d*) – 480°C (BSE); *e*) – 600°C (BSE); *f*) – 440°C (BSE); SEI – зображення в вторинних електронах, BSEI – зображення в зворотно розсіяних електронах. Яскраві точкові утворення помічені стрілками на (*c*) –  $\alpha$ -фаза; сірі, прямокутні або шестигранні сірі плями на (*d*) та (*e*) – виділення  $\gamma_2$ -фази ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ )



(міжчастинкова) є суміш Cu, оксидів Cu і Al (). Наявність частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і оксиду  $\text{Cu}_2\text{O}$  розмірами менше ніж 1 мкм в міжзеренній фазі було підтверджено і методом РМА (Рис. 8.17).

Всередині частинок, протравлених *in situ* іонами  $\text{Ar}^+$ , виявлено характерну смугасту структуру мартенситу (Рис. 8.18). Спостерігалися мартенситні кристали однієї, іноді двох орієнтацій в усьому об'ємі частинок. Отже, більшість із них знаходилась в монокристалічному стані, що підтверджується однаковою орієнтацією прямокутних виділень  $\gamma_2$ -фази в усьому об'ємі частинок (Рис. 8.15d).

Склад округлих частинок субмікронного розміру (Рис. 8.17) не було визначено через їх малий розмір, проте за морфологією і розмірами вони відповідають частинкам X-фази Гейслеровського типу  $(\text{Cu},\text{Ni})_2\text{TiAl}$ , які було виявлено і досліджено в роботі [121]. Границі частинок та простір між ними (міжкристалічна фаза) були менш протравлені в порівнянні з тілом частинок, оскільки електроопір діелектрика  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та напівпровідника  $p$ -типу  $\text{Cu}_2\text{O}$  значно більший, ніж металевих частинок Cu-Al-Ni (за [589]  $\rho \sim 10^7 \div 10^9 \Omega\cdot\text{см}$ ). В результаті, витравлені частинки виглядають оздобленими тонкими стінками, які складаються із суміші оксидів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

## 8.2 Особливості формування мікроструктури та мартенситної фази в сплаві Cu-Al-Ni, синтезованому іскро-плазмовим методом

### 8.2.1 Еволюція «міжчастинкової» фракції в зразках Cu-Al-Ni

Детальні дослідження фазового складу, мікроструктури та мартенситної фази зразків Cu-Al-Ni, окрім зазначених вище інструментів, потребували електронно-мікроскопічних структурних досліджень, які проводили з допомогою просвічуючого електронного мікроскопу JEOL 100CX із прискорюючою напругою 100 кВ. Зразки діаметра 3 мм для ПЕМ досліджень було підготовлено із дисків  $\varnothing 3$  мм дімплінгом і також полірувалися променем іонів  $\text{Ar}^+$ .

ПЕМ дослідження підтвердили, що сполучна речовина, яка заповнює проміжки між сферичними частинками мікронного розміру, являє собою складну суміш оксидів. Дифракційні кільця, як дифузійні, так і утворені окремими рефlekсами на електронно-дифракційних знімках, взятих з різних місць зразків, вказують на різні розміри сполучних компонентів (Рис. 8.19). Деякі з них виразно проявилися на темнопольних зображеннях, взятих від сегментів кілець (Рис. 8.19). На знімках чітко видно поверхневий шар з типовою шириною 10-30 нм на частинках мікронного розміру (Рис. 8.19). Розраховані міжплощинні відстані від окремих ділянок сполучної речовини можуть бути згруповані в декілька кластерів, що відповідають різним видам оксидів.

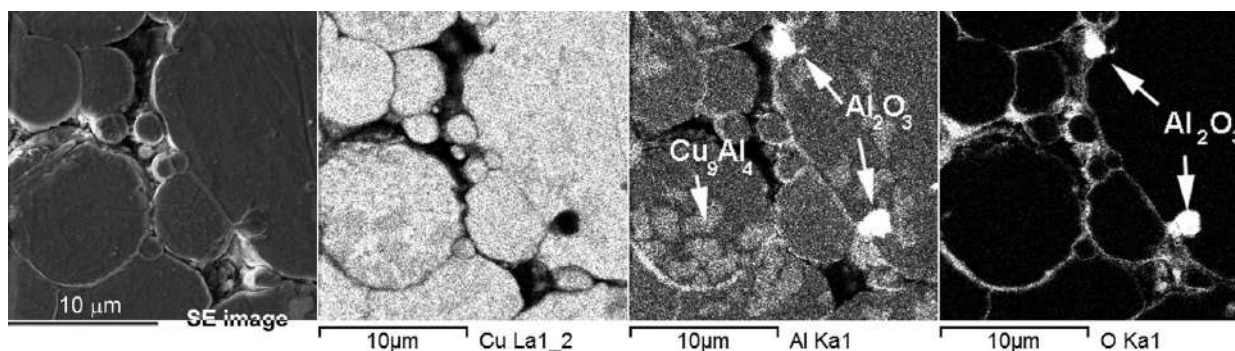


Рис. 8.16 Картографія зразку, консолідованого за програмою CAN-650-RMP-1. Яскраві частинки в випромінюванні від Al і O є частинками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що залишилися після підготовки зразка.

Таблиця 8.7 Хімічний склад (ат.%) різних фаз в спеченому зразку (CAN-650- РМП-1). Вміст кисню не було взято до уваги при розрахунку складу для фаз, відмічених зірочкою

Фаза	Cu	Al	Ni	Ti	Cr	Fe	O	Interpretation
Номінальний склад	69.8	25.9	3.6	0.4	0.3	-	-	
*Інтегральний склад	68.4	27.3	3.6	0.5	0.3	<0.1	<7.5	
*Склад матриці	71.2	23.9	3.9	0.6	0.3	0.2	<2.8	( $\beta$ , 18R?)
*Виділення	67.5	27.2	4.2	0.6	0.3	0.2	<1.9	$\sim\text{Cu}_9\text{Al}_4$
*Середній	69.5	25.4	4.1	0.6	0.3	0.2	<2.5	( $\beta$ , 18R?)+ $\text{Cu}_9\text{Al}_4$
Поверхнева фаза	43.7	23.6	2.3	-	-	-	30.4	$\sim\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$
Міжгранульна фаза	42.2	17.8	1.3	-	-	-	38.6	$\sim\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3$

Серед можливих кандидатів найбільш відповідними є такі. Це – куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$  з кубічною симетрією ( $Pn\bar{3}m$ ), парамелаконіт  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  [590] з тетрагональною симетрією ( $I4_1/amd$ ) і, можливо, один з мідних субоксидів  $\text{Cu}_8\text{O}$  [591] з ромбічною симетрією ( $Bmm2$ ). Крім стабільного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд) велика частина перехідних оксидів Al [592] не може бути виключена. Наявність деяких з них із кубічної симетрією є більш імовірною, зокрема:  $\chi$ -оксид Al [592],  $\gamma$ -оксид Al [592, 593] із складом  $\text{Al}_{2.67}\text{O}_4$  (інша назва  $\sigma$ -оксид Al зі структурою типу шпінелі і складом, близьким до  $\text{Al}_{2.667}\text{O}_4$  [594]),  $\eta$ -оксид Al із складом, близьким до стехіометричної  $\text{Al}_{21.333}\text{O}_{32}$  [592, 595]. Останні два оксиди належать до просторової групи  $Fd\bar{3}m$ . Рефлекси мідно-нікелевих алюмінатів типу шпінелі [596]  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $Fd\bar{3}m$ ) також добре відповідали плямам на дифракційних кільцях.

Для того, щоб пояснити перетворення оксиду  $\text{CuO}$  в оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$  і велике виділення тепла, яке спостерігалось при  $900^\circ\text{C}$  при нагріванні порошку, детальніше розглянемо окиснювально-відновні реакції між оксидом  $\text{CuO}$  і Al в щойно виготовленому порошку. Існує кілька сценаріїв таких перетворень. Не вдаючись в детальний опис можливих хімічних реакцій, можна уявити наступну схему відновлення оксиду Cu:  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_4\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_8\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ . Експериментальні результати свідчать, що останній

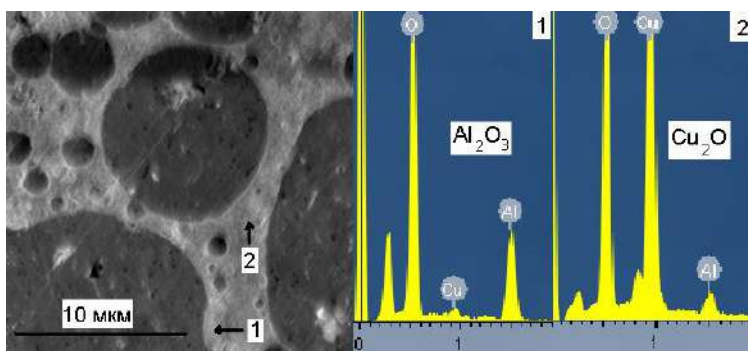


Рис. 8.17 Спектральний склад міжгранульної фази в Cu-Al-Ni, синтезованої при температурі 700°C 1 хв. Спектри відображають типовий склад міжзеренної фази (2) і частинки, що складається переважно з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

етап в цьому ланцюжку відсутній. Метастабільний субоксид  $\text{Cu}_8\text{O}$  має об'єм елементарної комірки приблизно в чотири рази більше, ніж у  $\text{Cu}_2\text{O}$  і, як правило, формується на ранній стадії окиснення Cu [591]. Однак не можна виключити зворотне перетворення за відповідних умов, а саме нагріву в відновлювальній атмосфері ( $\text{H}_2$ ) або в присутності елементів з великим спорідненістю до

кисню, такого як Al. За [590] структура парамелаконіта  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  може бути описана як похідна від структури CuO, утворена шляхом упорядкованого видалення атомів кисню, або як похідна від структури  $\text{Cu}_2\text{O}$ , утворена шляхом упорядкованого введення атомів кисню. Отже це проміжна форма між тенорітом і купрітом. Відновлення вихідної форми оксиду Cu припиняється на різних етапах зазначеної послідовності, залежно від оточення та інших умов, що впливають на транспорт кисню.

Для перевірки гіпотези було проведено ІПС порошку Cu-Al-Ni після попереднього відпалу в  $\text{H}_2$  при 290°C протягом 1 години. Результати РСА зразків, синтезованих при температурах 700, 800 і 900°C попередньо відпалених у водні при 290°C протягом 1 години порошків, підтвердили відсутність  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Рис. 8.20) та  $\gamma_2$ -фази (Рис. 8.22). Зразок, що синтезувався при 900°C не розплавився. Ці факти є підтвердженням того, що CuO невідпаленого порошку відновлюється при синтезі до  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Натомість попередній відпал у  $\text{H}_2$  при 290°C спричиняє часткове відновлення оксиду CuO, послаблення процесів  $\beta_2 \rightarrow \gamma_2 + \alpha$  та зменшення інтенсивності алюмотермічних реакцій при нагріві порошку.

Згідно діаграми Елінгема (Рис. 8.21), відновлення теноріта в атмосфері  $\text{H}_2$  має бути енергетично вигідним, незалежно від температури. Присутність Al стимулює цей процес, завдяки руху атомів кисню з мідних оксидів до атомів Al, які мають більшу спорідненість до кисню, ніж Cu. Атоми Al присутні в нанофракції, яка утворюється в результаті конденсації парової фази під час іскровий ерозії, та розчинені в частинках Cu-Al-Ni мікронних та субмікронних розмірів. Малоімовірно, що Al існує в нанофракції в елементарному стані. Його не було знайдено в стані жодного із субоксидів AlO і  $\text{Al}_2\text{O}$  [597]. Більш ймовірно, що Al з'являється в нанофракції в різних формах алюмінієвих тригідроксидів  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (гіббсит, байерит, нордстрандіт) та/або гідроксидів оксиду Al  $\text{AlO}(\text{OH})$  (боєміт, діаспор). Хоча експериментально виявити

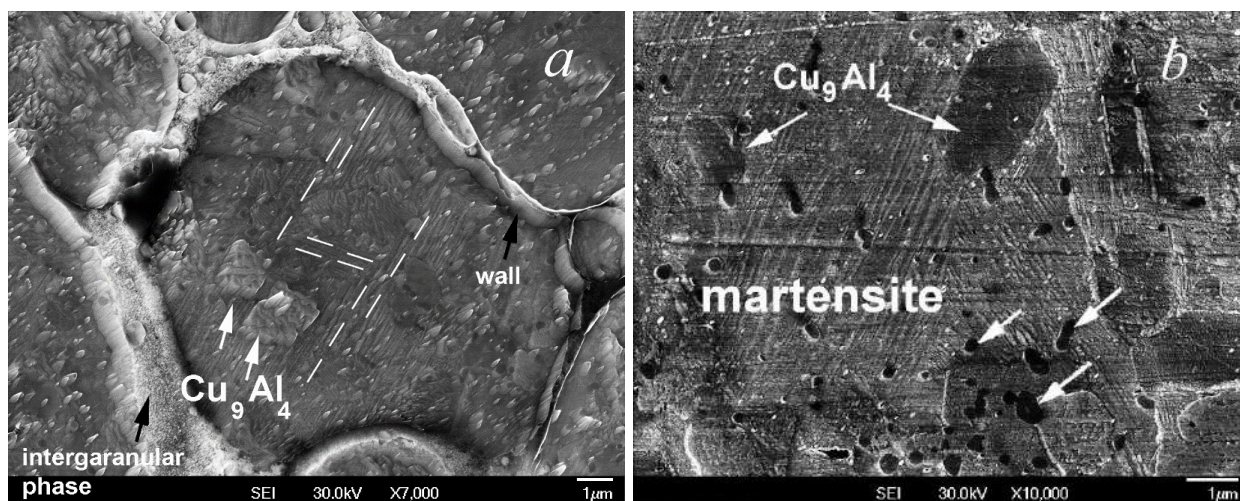


Рис. 8.18 Зразок, консолідований відповідно до програми CAN-650-RMP-1 і протравлений *in situ* іонами  $\text{Ag}^+$ : а) – інтенсивне травлення; пунктирні лінії показують мартенситні пластини. Впорядковані в одному напрямку голкоподібні шпичаки всередині частинок радше артефакти травлення; б) – неінтенсивне травлення; білі стрілки вказують на невизначену фазу (X-фазу).

гідроксиди в порошку не вдалося, зберігання порошку або відпал в водні є факторами, що сприяють їх появі, хай навіть початкова форма Al в нанодисперсії одразу після ОЕД і була елементною. Ці гідроксиди перетворюються під час відпалу та/або синтезу в різні форми оксиду Al відповідно до схеми: гідроксид Al  $\rightarrow$  перехідні оксиди Al  $\rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [598]. Відповідно [598] в інтервалі температур між 300 і 700°C, найбільш імовірним результатом є їх перетворення в  $\chi$ -,  $\eta$ - та  $\gamma$ -оксидів Al залежно від початкових форм гідроксидів і температури.

Ще один аттрактор атомів кисню – атоми Al на поверхні частинок. В цьому випадку природним є поява шпінелі мідно-нікелевого алюмінату  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ , який є ізоморфним до  $\chi$ -,  $\eta$ - та  $\gamma$ -оксидів Al, має близький параметр решітки і формується на поверхні частинок Cu-Al-Ni під час термообробки.

Наслідком попереднього відпалу порошку Cu-Al-Ni при 290°C в  $\text{H}_2$  є зникнення  $\gamma_2$  фази  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . З огляду на її руйнівний вплив на МП та механічні властивості сплавів Cu-Al-Ni, цей факт є обнадійливим з точки зору покращення функціональних властивостей матеріалу. Враховуючи особливості окиснювально-відновлювальних процесів, що супроводжують і впливають на процеси синтезу, придушення явища розпаду  $\beta$ -фази та виділення  $\gamma_2$  фази пов'язано із відновленням оксиду CuO під час відпалу в  $\text{H}_2$ . На такий зв'язок вказували і в [470], де пов'язували появу  $\gamma_2$  фази з наявністю оксидів на границях зерен в литих сплавах Cu-Al-Ni. Це дозволяє ствержувати, що утворення  $\gamma_2$  фази в порошках відбувається при нагріві. В іншому випадку, відпалені порошки, синтезовані при 700°C, також зазнавали б розпаду при охолодженні. Крім того, попередній відпал усуває значну кількість дефектів, що сприяють дифузійним процесам в



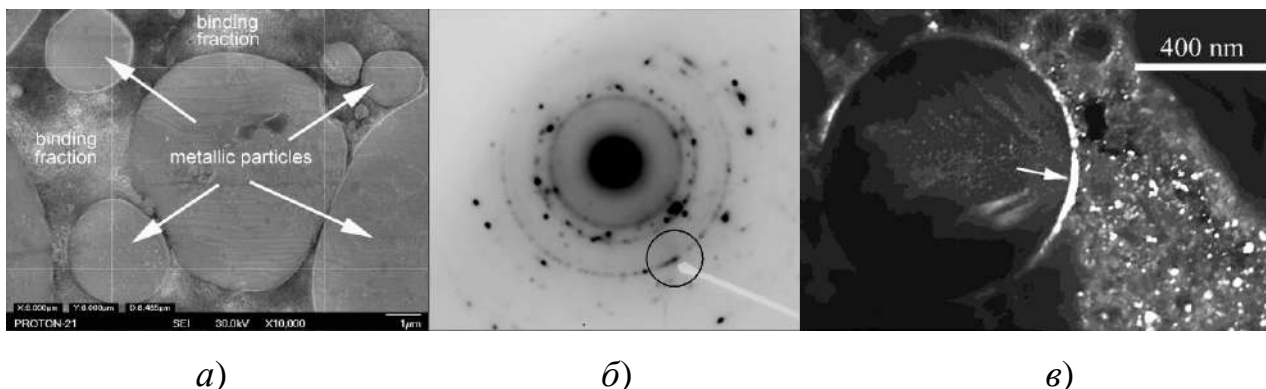


Рис. 8.19 Сполучна фракція (binder fraction) та її мікроструктура: *а)* – сполучна фракція на СЕМ зображенні зразків отриманих плазово-іскровим методом із попередньо відпалених в  $H_2$  порошоків; *б)* – картина дифракції. Коло показує область на дифракційному кільці, з якого було зроблено темнопольне зображення; *в)* – темнопольне зображення сполучної фракції. Стрілка вказує на граничний шар на мікронній частинці із мартенситними пластинами всередині.

невідпалених зразках.

## 8.2.2 Мікроструктура мартенситу Cu-Al-Ni в обмежених об'ємах в чужорідному оточенні композитної фази

ПЕМ дослідження були проведені для зразків Cu-Al-Ni, синтезованих при  $700^\circ\text{C}$  протягом 1 хв. із порошку, підданого попередньо відпалу в атмосфері  $H_2$  при  $290^\circ\text{C}$  протягом 1 години. Металеві сферичні частинки, вбудовані в керамічну сполучну фазу, розміром більше, ніж 100 нм, були в мартенситному стані (Рис. 8.23, 8.24, 8.25, 8.26), що проявляється у вигляді голчастих або смугастих структур всередині частинок. Субмікронні та наночастинки в основному з'являлися у вигляді дисків (або овалів),

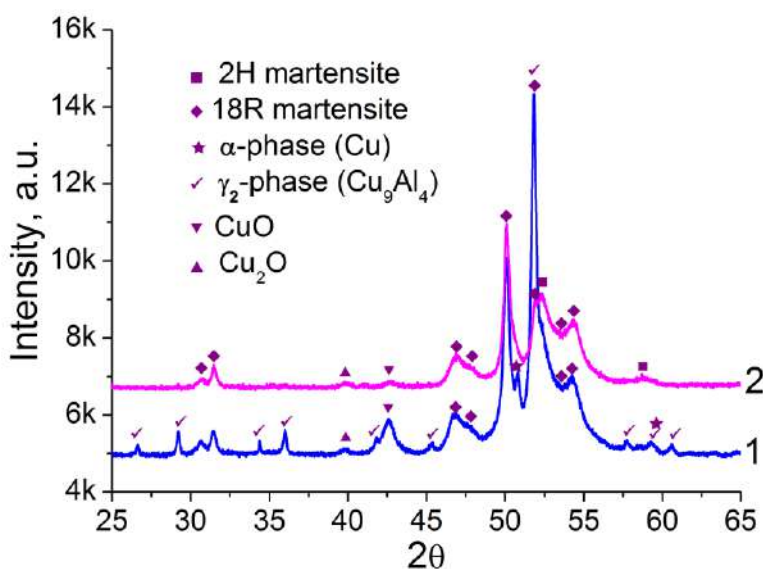


Рис. 8.20 Спектри консолідованих зразків Cu-Al-Ni, отриманих із вихідного порошку (1) та із попередньо відпаленого в  $H_2$  порошку (2).

декорованих на поверхні шаром оксиду товщиною порядку 20 нм (Рис. 8.25а, 8.26а). З огляду на зазначене вище найімовірніше шар складався із мідно-нікелевого алюмінату  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

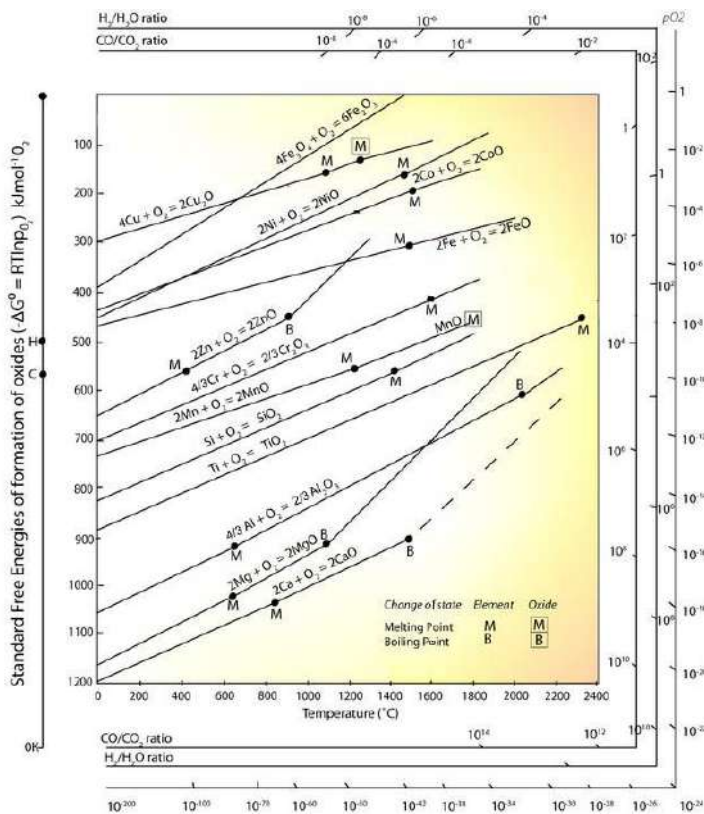


Рис. 8.22 Діаграма Елінгема.

2H ( $\gamma'$ ) мартенсит зустрічався в частинках із розмірами багато більше одного мікрону. Мартенсит 18R ( $\beta'$ ) частіше траплявся в мікронних і субмікронних частинках. 2H мартенсит складався із груп двійникових кристалів із викривленими границями і значною кількістю дефектів пакування (Рис. 8.23). Товщина кристалів була переважно більше декількох сотень нанометрів, довжина обмежувалася границями частинки. Кристали 18R ( $\beta'$ ) мартенситу, що знаходяться в двійникових орієнтаціях, формувалися в само-акомодаційні групи (Рис. 8.23, 8.24). Характерна товщина

кристалів рідко перебільшувала 50 нм. Чим меншу область самоакомодаційні групи займали, тим тонше були кристали 18R мартенситу (Рис. 8.23, 8.24). Мікроструктура кристалів складається з типових для Cu-Al-Ni дефектів пакування базисної площини. За належних умов дифракції можна було спостерігати

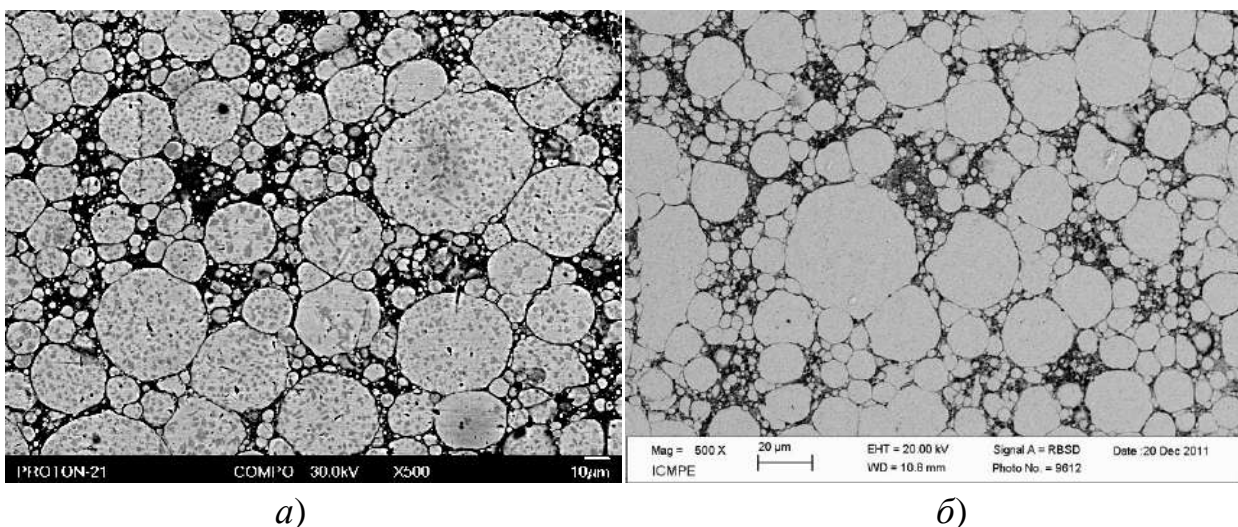


Рис. 8.21 Зображення у зворотно розсіяних електронах поверхні шліфів зразків Cu-Al-Ni консолідованих при 700°C з (а) вихідного порошку, (б) – попередньо відпаленого у водні при 290°C протягом 1 години. Виділення  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  проявляються у вигляді темносірих плям всередині округлих частинок порошку.



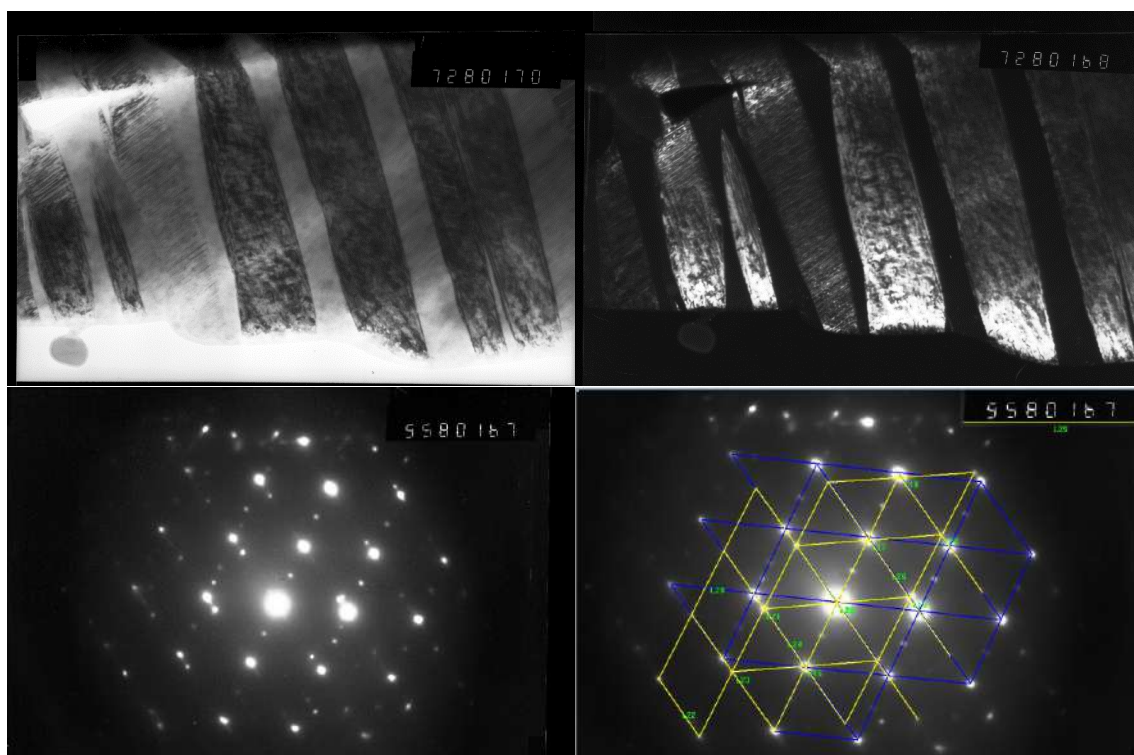


Рис. 8.23 Морфологія та структура 2H ( $\gamma'$ ) мартенситу в частинках, розміри яких набагато більше декількох мікрон. Зразок Cu-Al-Ni отриманий іскро-плазмовим синтезом при 700°C протягом 1 хв. із порошку відпаленому в  $H_2$  при 700°C 1 годину. Зверху – світлопольне та темнопольне зображення кристалів мартенситу. Знизу – дифракція і розшифровка. Жовта сітка утворює групу рефлексів, що належить до осі зони  $[01\bar{2}]_H$ ; синя сітка – близька до  $[124]_H$

$(001)_{18R}$  мікродвійники. Це спостереження добре корелює з HRTEM дослідженнями 18R мартенситу в сплавi Cu-Al [599]. Наявність 18R мартенситу в менших частинках і 2H в більших корелює із результатами, представленими в та висновками, зробленими в Розділі 4, згідно до яких інтенсивність випаровування Al в процесі ОЕД більше, ніж Cu, що зумовлює більшу концентрацію Cu в маленьких частинках. Відтак поява в них 18R мартенситу є більш очікуваною [31, 32].

Субструктура найдрібніших частинок розміром 100-200nm виділялася своїм смугастим контрастом (Рис. 8.26a). Частинки такого розміру – це найдрібніші, що утворюються шляхом вибуху або руйнування рідких крапель розплаву. Картину дифракції та відповідне темнопольне зображення із мікроструктурою такого роду частинок подано на Рис. 8.26b. Весь об'єм нанорозмірних частинок повністю займає тільки один варіант мартенситу. Зокрема, на Рис. 8.26 представлена частинка розмірами  $\sim 200$ nm з  $(001)_{18R}$  мікродвійниками або дефектами пакування базисної площини, що займають весь об'єм частинки – мартенситних пластин різної орієнтації або самоакомодаційних груп мартенситу не виявлено. Схоже, що структуроутворення мартенситу в таких частинках подібно до ФП другого роду. Схожу мікроструктуру мартенситу спостерігали в [75] в нанорозмірних зернах після ізотермічного відпалу

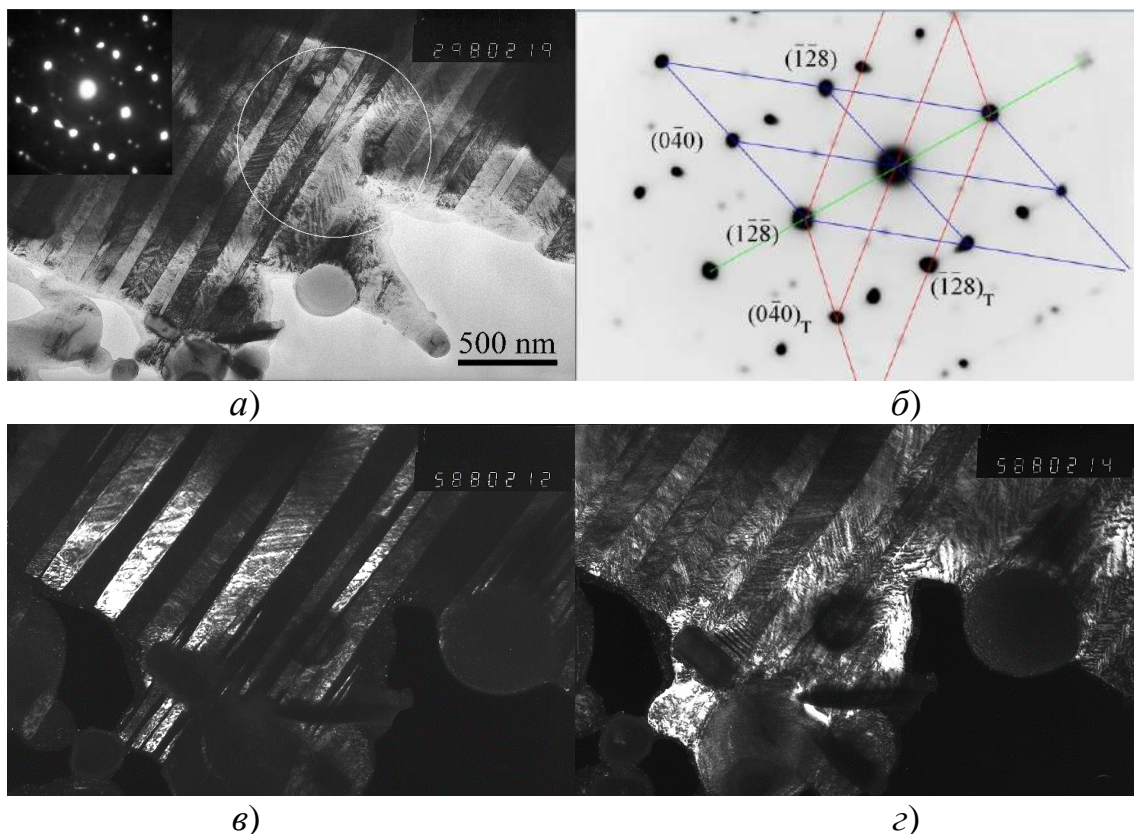


Рис. 8.24 Морфологія та структура 18R ( $\beta'$ ) мартенситу в частинках, розміри яких набагато більше декількох мікрон. Зразок Cu-Al-Ni отриманий за тих самих умов, що і на Рис. 23: а) –  $(\bar{1}28)$  двійниково пов'язані мартенситні кристали (дифракція від області показаної колом – на вставці). Ось зони  $\sim[901]_{18R}$  становить кут  $\sim 3-6^\circ$  навколо напрямку  $(040)_{18R}$ ; б) схема декодування, яка показує, двійниково пов'язані дифракції; в) та г) збільшені темнопольні зображення. Округлі субмікронні частинки, що знаходяться в поганих дифракційних умовах, ймовірно Х-фаза.

аморфного Ni-50.3at.%Ti, отриманого інтенсивною пластичною деформацією, та нанокристалів NiTi, утворених внаслідок девітріфікації в аморфній матриці [75].

Визначною особливістю спостережених мікроструктур мартенситу в сферичних частинках Cu-Al-Ni, вбудованих в композитну матрицю, полягає в нерегулярності ширини мікродвойників (або дефектів упаковки) та їх появи в тілі частинки. Це проявлялося і в характері спостереженої на (Рис. 8.26) дифракційної картини для осі зони  $\sim[210]_{18R}$ , на якій характерні надрефлекси, що поділяють відрізки між основними рефlekсами в напрямку  $(0018)_{18R}$  на 3, реєструються тільки для одного напрямку, а для двійникового – ні (вставка на Рис. 8.26б).

### 8.3 Механічна стабільність матеріалів з ЕПФ, синтезованих ІПС методом

Збагачений на Ni інтерметалід Ni-Al є перспективним сплавом із ЕПФ, чиє практичне застосування



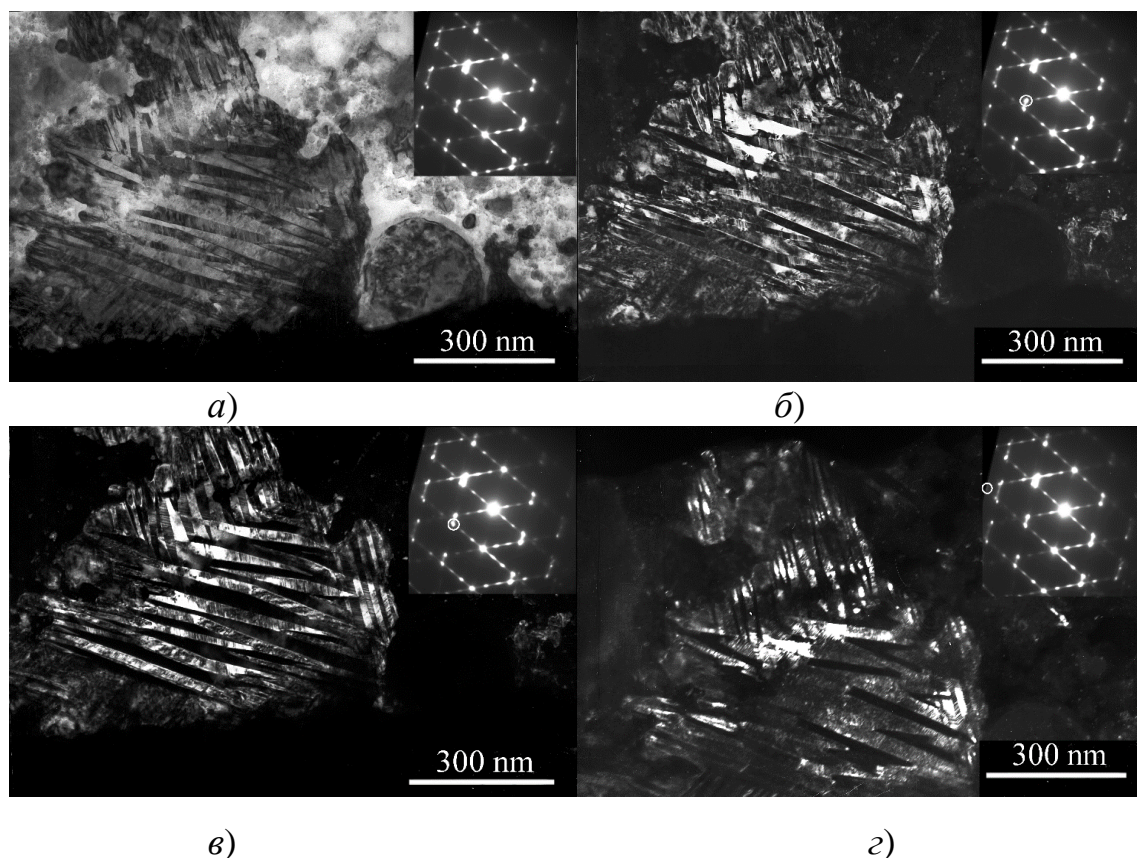


Рис. 8.25 Морфологія та структура 18R ( $\beta'$ ) мартенситу в частинках, розміри яких порядку мікрометру. Зразок Cu-Al-Ni отриманий за тих самих умов, що і на Рис. 23: а) – світлопольне зображення; дифракційна картина представлена на вставці. Ось зони  $[2\bar{1}0]$ ; б), в) та з) темнопольні зображення взяті в рефlekсах позначених на дифракції кільцем

обмежується низькотемпературною пластичністю сплаву в його полікристалічній формі. Сплави Ni-Mn-Ga привабливі завдяки своєму потенціалу як сплави із МЕРФ, як потенційні кандидати для високотемпературного застосування, як сплави з високою демпфуючою здатністю та помітним магнітокалоричним ефектом [527]. Значна крихкість сплавів Ni-Mn-Ga є серйозною проблемою, що перешкоджає застосуванню цього матеріалу. Вплив на механічні властивості цих матеріалів двох послідовних нетрадиційних обробок є актуальною задачею.

Режими синтезу та попереднього відпалу зразків, синтезованих із порошків, отриманих ЕІ методом, які було піддано механічним випробуванням, наведено в Таблиця 8.8, 8.9. Випробування на стиснення проводилися на машині CERAMTEST при швидкості деформування 0.3мм/хв. Досліджувалися зразки, отримані індукційною (Ni-Mn-Ga) та дуговою (Ni-Al) плавкою, та синтезовані методом ІПС. Відношення висоти зразка до його поперечного розміру для більшості зразків лежало в межах від 1 до 2.5 разів. Тому для калібрування приладу і визначення характерних особливостей механічної поведінки попередньо було протестовано зразки із сталі (Ст20) розмірами  $1.5 \times 1.5 \times 4$  мм<sup>3</sup>.

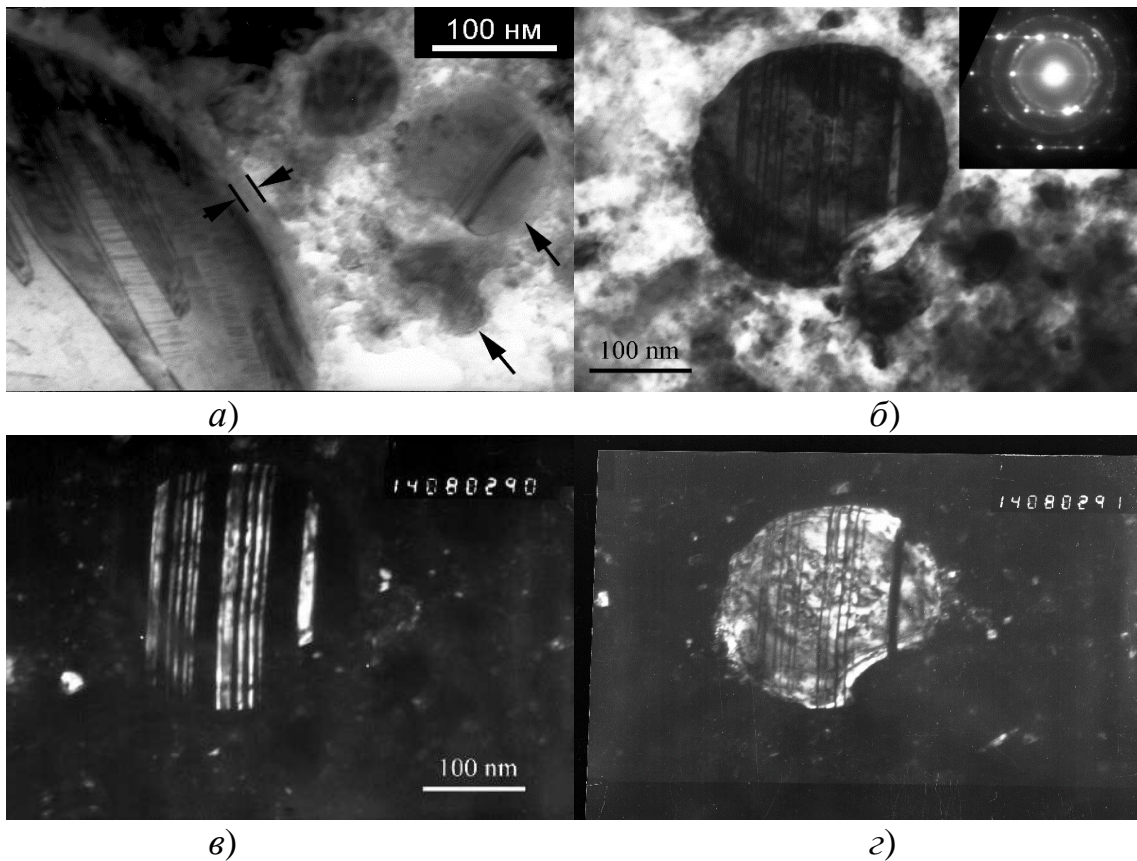


Рис. 8.26 Морфологія та структура мартенситу в найдрібніших частинках. Зразок Cu-Al-Ni отриманий за тих самих умов, що і на Рис. 23: *а)* – частинка мікронних розмірів і дві нанорозмірні частинки. Дві зустрічні стрілки вказують на розміри поверхневого шару на великій частинці. Стрілки вказують смугастий контраст в найдрібніших частинках; *б)* – світлопольне зображення нанорозмірної частинки із дифракцією на вставці. Ось зони  $\sim[210]_{18R}$ ; *в)* та *г)* – ТП зображення

Крива напруження-деформація матеріалу показана на Рис. 8.27. На рисунку область, обмежена пунктиром, відповідає припасовуванню зразка до плунжерів машини і не бралася до уваги.  $\sigma_{0.2}$  встановлювалось як точка перетину прямої, паралельної «пружній» частині деформації зразка, зміщеної на відстань 0.002 по осі деформації. Різниця між цією прямою і правою прямою, що проходить через точку максимального напруження, визначає пластичну деформацію.  $\sigma_B$  визначалося за максимальним напруженням, оскільки не завжди зразки демонстрували ознаки явного руйнування у вигляді різкого падіння напруження.

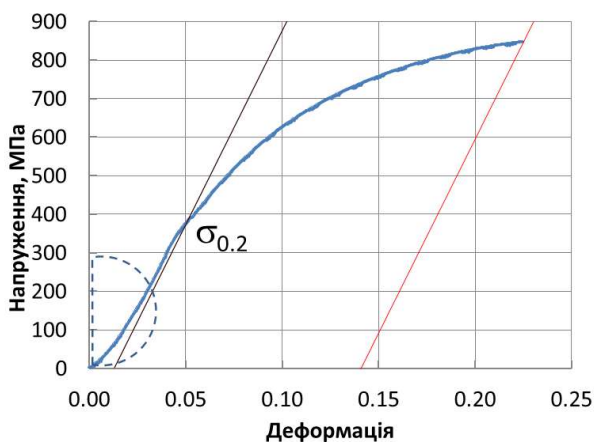


Рис. 8.27 Крива напруження-деформація отримана для зразків Ст20.

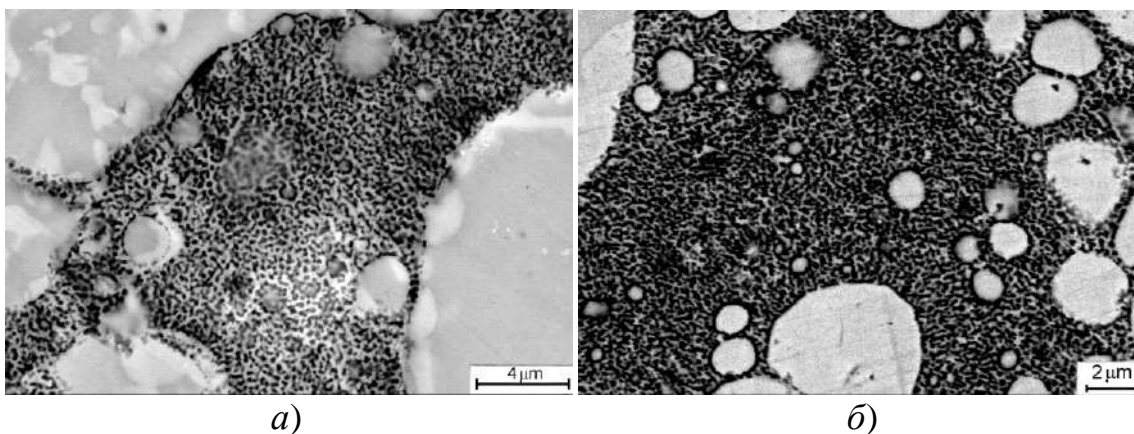


Рис. 8.28 BSE зображення мікронних частинок, вбудованих в сполучну «міжчастинкову» фракцію зразків Ni-Al, а) консолідованих при 1150°C із вихідного порошку та б) – консолідованих при 1000°C із порошку, відпаленого в атмосфері  $H_2$  при 390°C. Фаза  $Ni_3Al$  проявляється у вигляді світло-сірих виділень, що декорують межі зерен всередині частинок мікронних розмірів і граничить із «міжчастинковою» фракцією, де являє собою світло-сірі кручені виділення.

### 8.3.1 Фазовий склад та особливості мікроструктури сплавів синтезованих зразків, що піддавалися механічним випробуванням

Досліджувані матеріали після синтезу мали композитну структуру (Рис. 8.28, Рис. 8.29). Частинок розміром у декілька десятків мікрон вмонтовані в «міжчастинкову» фракцію сполучної субстанції, що має тонку субструктуру. В синтезованих зразках Ni-Al сполучна субстанція проявляється у вигляді сплєтених і покручених субмікронних та нанорозмірних темних і світлих утворень (Рис. 8.28) – металокерамічного композиту, що складається з нанодисперсних фаз  $Ni_3Al$  і  $Al_2O_3$ . Композитна структура в Ni-Mn-Ga утворена із хімічно та структурно однорідних субмікронних і більших частинок, в основному в мартенситному стані, та міжчастинкової фракції, що є сумішшю фаз  $\gamma$ -MnO та  $Ni_3Ga$ . На відміну від Ni-Al, тонка структура міжчастинкової фази різниться, залежно від режиму синтезу (Рис. 8.29). Характерною особливістю мікроструктури зразків, синтезованих із порожнистих частинок, є складна багатозв'язна мікроструктура, в якій по чергово змінюють один одного шари металокераміки і покручені фрагменти зім'ятих порожнистих частинок. Ще один суттєвий фактор, важливий з точки зору механічних властивостей, це те, що частинки знаходяться в полікристалічному стані і розміри зерен переважно значно менше, ніж розміри самих частинок.

### 8.3.2 Механічні властивості сплавів, синтезованих іскро-плазмовим синтезом із порошків, отриманих методом ОЕД



Для дослідження пластичності синтезованих методом ПС та щойно виплавлених зразків проводили випробування на стиснення при кімнатній температурі. Всі зразки стискалися до руйнування. Результати випробувань на стиснення представлені в Таблиця 8.8, Таблиця 8.9. Типові криві напруження-деформація для обох систем синтезованих зразків подано на Рис. 8.30.

### 8.3.2.1 Ni-Mn-Ga

В литому стані сплав Ni-Mn-Ga настільки крихкий, що виготовити зразок для випробувань на стиснення такого ж розміру, що і для синтезованих зразків та зразків Ni-Al, не було можливості. Були виготовлені зразки у вигляді прямокутного паралелепіпеда перерізом  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  і висотою 10 mm. Зразки із синтезованих матеріалів виготовлялися шляхом електрорізання і мали форму прямокутного паралелепіпеда перерізом  $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$  і висотою від 1.5 до 2.5 mm. Ось навантаження для всіх зразків збігалася із віссю навантаження під час синтезу. Зразки, що відпалювалися при  $900^\circ\text{C}$ , досліджувалися на

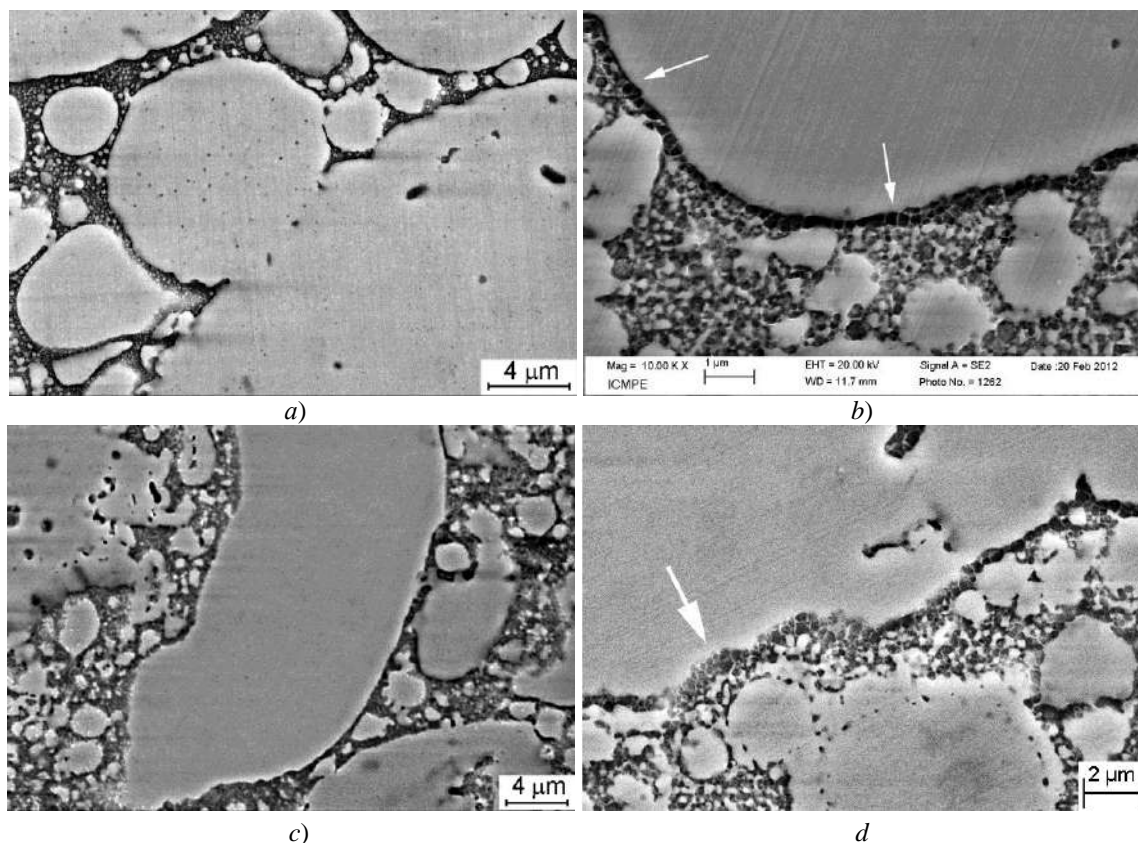


Рис. 8.29 SE зображення сполучної фази зразків Ni-Mn-Ga, консолідованих із порошків, отриманих у рідкому аргоні (*a,b*) та рідкому азоті (*c,d*). Компакти спікали при  $700^\circ\text{C}$  протягом 16 хв. із щойно отриманих порошків (*a,c*) і тих, що відпалювали в атмосфері водню при  $700^\circ\text{C}$  протягом години (*b,d*). Стрілки вказують на комірчасту структуру границі між мікронними частинками і сполучною фазою



Таблиця 8.8 Механічні властивості консолюдованих зразків Ni-Al ( $\delta$  – деформація до руйнування,  $\sigma_{0.2}$  – границя плинності,  $\sigma_B$  – напруження руйнування, відносна щільність  $\rho/\rho_{\text{theor}}$  – % від теоретичної щільності).

Метод	Відпал H <sub>2</sub>	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$	$\delta$	$\rho/\rho_{\text{theor}}$	Характер руйнування
		МПа		%	%	
Дугова плавка	–	760	790	1.3	94.9	Повне руйнування
ІПС 1000°C 2 хв	400°C 1 год	970	1000	0.6	98.1	Повне руйнування
ІПС 900°C 4 хв	–	1310	1810	7.7	93.0	Розтріскування
ІПС 1150°C 20 сек	–	1165	1870	10.4	94.9	Розтріскування

Таблиця 8.9 Механічні властивості консолюдованих зразків Ni-Mn-Ga ( $\delta$  – деформація до руйнування,  $\sigma_{0.2}$  – границя плинності,  $\sigma_B$  – напруження руйнування, відносна щільність  $\rho/\rho_{\text{theor}}$  – % від теоретичної щільності).

Метод	Відпал H <sub>2</sub>	$\delta$ , %	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\rho/\rho_{\text{theor}}$ , %	Характер руйнування
Індукційна плавка		0.3	180÷240	185-270	95.7	Руйнування по границям зерен
ІПС 700 °C 16 хв із порошку отриманого в LAr	He застос.	3.5÷4.5	580÷590	695÷775	93.5	Тріщини, розколи
	700 °C	2.2÷2.4	510÷560	600÷660	97.3	
	900 °C	3.6	550	750	96.7	
ІПС 700 °C 16 хв із порошку отриманого в LN <sub>2</sub>	He застос.	0.4÷2.1	715÷735	740÷830	97.4	
	700 °C	3.7÷4.1	770÷815	1050÷1060	95.5	
	900 °C	6.0	660	1170	98.2	

більш жорсткій машині INSTRON 3300.

Майже у всіх синтезованих зразках руйнування спостерігалось при деформації на порядок більше, ніж у литих зразках. Для синтезованих зразків напруження плинності на стискування та напруження руйнування були значно вище. Підвищення механічних властивостей для синтезованих зразків можна пояснити наступними факторами: а) зміцненням границь зерен; б) зменшенням розмірів зерен; в) морфологією і мікроструктурою синтезованих зразків, г) ефектом залишкової пористості, і е) процесом передвінікування мартенситних кристалів.

Характерне плато, що відповідає переорієнтації варіантів мартенсіту, проявлялося лише на кривих напруження-деформація (Рис. 8.30b) для зразків, протестованих на більш жорсткій машині. Пластична деформація і міцність синтезованих зразків контролюється не тільки процесом передвінікування мартенсіту, як дислокаційними механізмами та міцністю сполучної фази. Навіть якщо

передвійникування відбувається в монокристалічних частинках належним чином, орієнтованим відносно прикладеного навантаження, необхідна пластична деформація сполучної фази, щоб весь зразок зазнав деформації.

Внесок в деформацію зразка механізму колапсу залишкових пор можна оцінити, виходячи із об'ємної долі пор, відповідно до співвідношення  $1/3(100 - \rho/\rho_{theor})$ . За даними Таблиця 8.9 цей внесок становить від 1 до 2%. Тільки його недостатньо для пояснення деформації до руйнування більшості зразків. Крім того, пори зосереджені в основному в сполучній фазі, тобто дуже неоднорідно по всьому зразку. Їх колапс можливий лише при суттєвій деформації саме цієї фази.

Відповідно до співвідношення Холла-Петча, зменшення розміру зерна в окремій частинці спричиняє збільшення границі плинності, а не збільшення пластичності. До цього ж результату мають приводити і зміцнення границь самих зерен. Результати фрактографічного аналізу показують, що руйнування по границям зерен всередині частинок трапляється дуже рідко (Рис. 8.31). Тож механізми, які контролюють руйнування, не пов'язані із границями зерен всередині частинок.

Існують деякі непрямі свідчення підвищення пластичності для синтезованих сплавів Ni-Mn-Ga [525], [526], [524], що було пов'язано авторами із зменшенням розміру зерна. У [600] автори стверджували, що спечений зразок з оптимальним розміром зерна 34 мкм демонструє найбільшу деформацію до руйнування у 27%, однак ніяких пояснень ефекту розміру зерна не дано. Більше того,

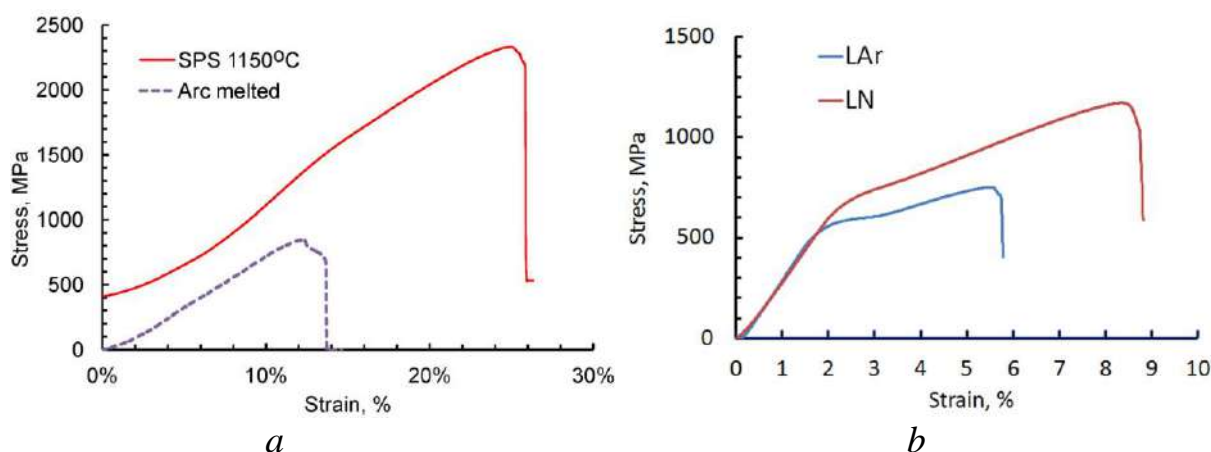


Рис. 8.30 Типові криві напруження-деформація випробувань на стиснення для консолідованих зразків (a) Ni-Al та (b) Ni-Mn-Ga, отриманих із порошків відпалених при 900°C в атмосфері H<sub>2</sub>.  $\sigma_{0.2}$  визначали як напруження, при якому виникає відхилення від прямої лінії (пружного навантаження),  $\sigma_B$  відповідає максимуму на кривій напруження-деформація, після якого спостерігалось або раптове або поступове руйнування.

робота явно носить вади методологічного характеру. Як видно з Таблиця 8.9, рафінування структури зерна викликає збільшення міцності зразків, особливо для зразків ІПС, синтезованих з порошку, отриманого в рідкому нітрогені, де спостерігалися найменші зерна. Проте зміцнення дає протилежні результати в пластичності для зразків, синтезованих із частинок, не відпалених у водневій атмосфері, отриманих в рідкому Ar і нітрогені. Одним з них є зміцнення завдяки міжчастинковій сполучній фазі. Ця сполучна композитна фаза, утворена із оксиду марганцю  $MnO$  та  $Ni_3Ga$ , ефективно перешкоджає руху дислокацій та розповсюдженню тріщин доти, поки навантаження не подолають сил адгезії між мікрометричними частинками  $Ni-Mn-Ga$  та сполучною речовиною. Після цього руйнування зразка йде по границям частинок. Поверхня розлому, яка формується із округлих заглиблень, випуклостей або напливів (Рис. 8.31а), підтверджує це припущення. Багатозв'язна морфологія (Рис. 8.11, Рис. 8.12, Рис. 8.14, Рис. 8.29) зразків  $Ni-Mn-Ga$ , що були синтезовані із порожнистих частинок, також позначається на характері руйнувань і структурі поверхні розлому. Добре видно мікроскопічні сколи в тонких прошарках сполучної фази на поверхні мікронних частинок, що також вказує на ключову роль сполучної фази в механічних властивостях зразків, синтезованих іскро-плазмовим методом із електро-ерозійних порошків  $Ni-Mn-Ga$ .

### 8.3.2.2 Ni-Al

Зразки  $Ni-Al$ , отримані дуговою плавкою, у вигляді прямокутного паралелепіпеда розмірами  $\sim 1.8 \times 1.8 \times 5 \text{ mm}^3$ , зазнавали перед руйнуванням більшої деформації стисненням, ніж зразки  $Ni-Mn-Ga$ . Вони демонстрували як режими міжкристалічного, так і транкристалічного руйнуванням (Рис. 8.32) із типовою для мартенситу пластинчастою субструктурою всередині зерен. Та навіть в цьому випадку  $\sigma_{0.2}$  – границя плинності практично збігається з  $\sigma_B$  – напруженням руйнування. Зразки із синтезованих матеріалів виготовлялися шляхом електрорізання і мали форму прямокутного паралелепіпеда перерізом  $\sim 1.1 \times 1.1 \text{ mm}^2$  і висотою від 1.8 до 2.2 mm.

Майже у всіх синтезованих зразках руйнування спостерігалось при деформації на порядок більший, ніж у щойно виплавлених дуговою плавкою зразках. До причин поліпшення пластичності, окрім тих, що зазначені для  $Ni-Mn-Ga$ , слід додати можливість утворення пластичних фаз під час ІПС. Із обговорених факторів, як і для  $Ni-Mn-Ga$ , найбільш суттєво впливають на характеристики міцності такі як зменшення розмірів зерен і частинок, морфологія і мікроструктура синтезованих зразків та передвінювання мартенситних кристалів в окремих монокристалічних частинках.

Консенсус багатьох досліджень щодо відсутності пластичності при кімнатній температурі в полікристалах Ni-Al полягає в тому, що кількість доступних незалежних систем ковзання в них є недостатньою (лише 3 для системи ковзання  $\{110\} \langle 100 \rangle$ ). Тому критерій фон Мізеса для пластичності [66] – існування щонайменше п'ятих незалежних систем ковзання в зерні – не виконується, і очікується, що полікристали Ni-Al будуть крихкими. Один з підходів до збільшення кількості оперативних систем ковзання – це зменшення розміру зерна, що забезпечує високу міцність матеріалу. Дійсно, при кімнатній температурі напруження, необхідні для активації  $\langle 110 \rangle$  системи ковзання, набагато перевищують значення для активації  $\langle 100 \rangle$  системи ковзання [601]. Як показано в роботі [275], дрібнозерниста структура Ni-Al сплавів, отриманих МА синтезом, дозволяє збільшити напруження для розповсюдження тріщин, тоді як значення напруження плинності є достатнім для активації додаткової системи ковзання  $\{110\} \langle 110 \rangle$  та виконання критерію фон Мізеса.

Інший фактор є зміцнююча дія сполучної фази, що являє собою металокераміку, яка складається з фаз  $\text{Ni}_3\text{Al}$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Непрямими доказами цього припущення є мізерна пластичність та найменша міцність зразків Ni-Al, синтезованих із порошків, попередньо відпалених у атмосфері  $\text{H}_2$ . Як видно з (Рис. 8.1 верх, спектр 2) для цієї обробки, піки фаз  $\text{Ni}_3\text{Al}$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  відносно менш інтенсивні в порівнянні з тими, що спостерігалися для інших режимів обробки. В зразках, синтезованих із свіжеотриманого порошку, процес утворення металокерамічного композиту йшов одночасно із синтезом, що підтверджується появою шару металокераміки на поверхні частинок. Це забезпечує кращу адгезію, а відтак і характеристики міцності зразків. Механічні властивості композитів  $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , отриманих методом

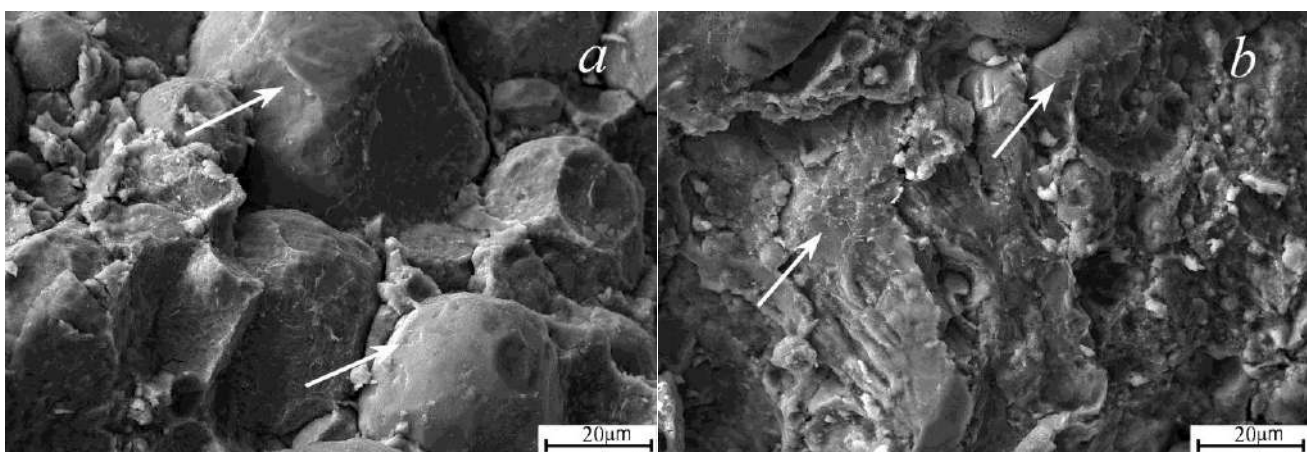


Рис. 8.31 СЕМ мікрофотографії, що показують морфологію поверхні розлому зразків Ni-Mn-Ga консолідованих при  $700^\circ\text{C}$  з порошку, отриманому у рідкому аргоні (a) та рідкому азоті (b). Порошки попередньо відпалювали в атмосфері водню при  $700^\circ\text{C}$ . Стрілки вказують на тонкі прошарки сполучної фази на поверхні мікронних частинок

інфільтрації, зростали із збільшенням долі інтерметаліду [602]. Дисперсні частинки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зразках  $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , отриманих методом СПВС із порошків  $\text{Ni}$ ,  $\text{Al}$  та  $\text{NiO}$ , збільшували їх пластичність у півтора рази (до 24%) у порівнянні з  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [603]. Значення напруження руйнування, отримане для зразків в наших експериментах було на  $\sim 400\text{МПа}$  більше, ніж в останньому прикладі, що може бути пояснене більшою долею  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а також дрібнодисперсністю мікроструктури сполучної фази.

Збільшення пластичності зразків  $\text{Ni-Al}$ , синтезованих із невідпаленого порошку, частково може бути віднесено до присутності  $\gamma'$ -фази ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) в мікронних частинках. Пластичність  $\gamma'$ -фази вище, ніж у  $\beta$ -фази та мартенситної фази. Зазвичай її наявність використовується для поліпшення механічних властивостей  $\text{Ni-Al}$  сплавів. Зауважимо, що значна доля цієї фази спостерігалася саме на границях частинок, тим самим поліпшуючи пластичність всього зразка.

#### 8.4 МП і ефект пам'яті форми в матеріалах з ЕПФ, синтезованих методом ІПС

##### 8.4.1 ДСК дослідження МП в матеріалах з ЕПФ, синтезованих методом ІПС

Калориметричні дослідження зразків сплавів, синтезованих методом ІПС із ЕІ порошків сплавів з ЕПФ, провадилися за допомогою калориметра Mettler-Toledo DSC822e в атмосфері нітрогену.

Калориметричним методом МП в зразках  $\text{Ni-Al}$  не було зареєстровано в жодному із зразків, синтезованих методом ІПС, попри те, що мартенситна фаза була знайдена як електронно-мікроскопічним (Рис. 8.7*g,j,i*), так і рентгеноструктурним методами (Рис. 8.1). Поясненням цього факту є те, що складу частинок, які зазнають МП, відповідає значення температур МП значно вище, ніж

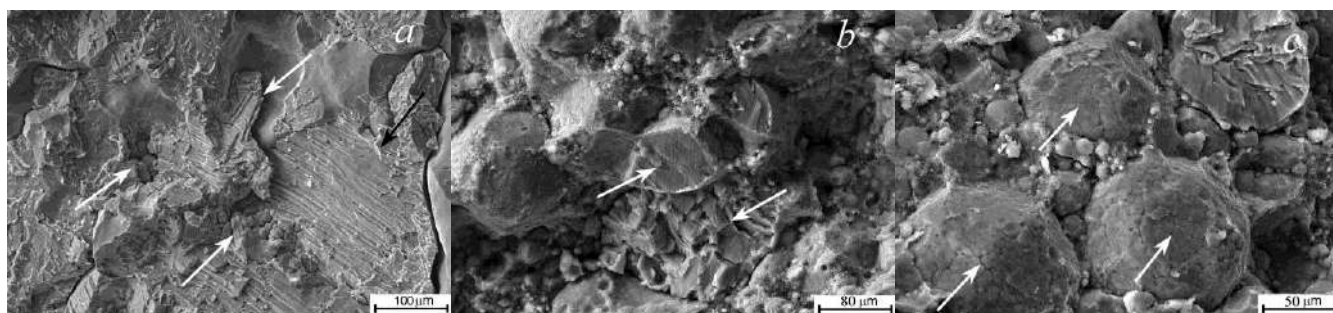


Рис. 8.32 Поверхні розлому  $\text{Ni-Al}$  отриманого: (a) індукційною плавкою, де білі стрілки вказують на міжкристалітні розломи, чорна – на розломи по мартенситним кристалом; (b) консолідацією при температурі  $1150^\circ\text{C}$  з свіжеотриманого порошку, де білі стрілки вказують на інтеркристалітні розломи по мартенситним кристалом; (c) – консолідацією при температурі  $1150^\circ\text{C}$  з порошку відпаленому в  $\text{H}_2$ , де білі стрілки вказують на характерну структуру поверхні свіжеотриманих порошків.

максимальна температура нагріву зразків в калориметрі. Дійсно,  $M_s$ , розрахована за прямою Смайлека [24] для визначеного експериментально середнього вмісту Ni у  $\sim 70$  ат. % в мікронних частинках зразків, дає значення  $\sim 1000^\circ\text{C}$ .

Методом ДСК МП було зафіксовано в зразках Ti-Ni-Hf, синтезованих при температурі  $520^\circ\text{C}$  (Рис. 8.33). МП відбувалося в два етапи: високотемпературному і низькотемпературному. Це відповідає характеру розшарування частинок на області, збагачені на Ni (низькотемпературний етап) та Ti (високотемпературний) (Таблиця 8.3). Нерівноважний, розшарований за складом стан частинок є причиною і малої інтенсивності МП у порівнянні із таким в порошку. Навіть короточасний нагрів і витримка таких зразків 1 хвилину при  $900^\circ\text{C}$  перед загартуванням у воду спричиняв подальший розпад, зникнення низькотемпературного етапу і пригнічення високотемпературного (Рис. 8.33b). В зразках, синтезованих при  $980^\circ\text{C}$ , процеси розшарування за складом настільки розвинулися (Рис. 8.4f, 8.5a,c,e,g,j,k, 8.6 верх), що МП методом калориметрії зафіксувати не вдалося (Рис. 8.33a).

За результатами ДСК досліджень синтезованих зразків Cu-Al-Ni температура МП зразків у вихідному стані, визначена як  $T_0 = \frac{A_s + M_f}{2}$ , залежить від температури синтезу (Рис. 8.34). Пік МП був розлогим із декількома особливостями (Рис. 8.35a,c). В зразках, синтезованих в інтервалі температур між  $440$  і  $650^\circ\text{C}$ , МП взагалі не спостерігалось. Після відпалу при  $700^\circ\text{C}$  протягом 1 години або загартування у воду від  $800$  та  $900^\circ\text{C}$  температура МП всіх зразків була нижча, ніж у вихідному стані. В середньому пік зворотнього МП лежав в інтервалі  $60\div 80^\circ\text{C}$  і був значно більш акцентованим у порівнянні із таким в вихідному стані (Рис. 8.35d÷f). Тепловий ефект МП в зразках, підданих термообробці, був одного порядку із таким в щойно отриманих зразках і становив близько  $3\div 5$  Дж/г.

Пояснення цих особливостей полягає в залежності від температури синтезу вмісту  $\gamma_2$ -фази ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ), яка не зазнає МП. Виділення  $\gamma_2$ -фази спричиняє зменшення концентрації Al у матриці, що спричиняє зростання температури МП [604]. Залежності, наведені на Рис. 8.34, корелюють із даними дослідження кількості  $\gamma_2$ -фази залежно від температури витримки [142]. Натомість при термообробках  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  фаза розчиняється, що спричиняє зниження температури МП (Рис. 8.34).

Термодинамічні параметри МП та кристалічна структура мартенситу внаслідок ІПС обробки електроерозійних порошків Ni-Mn-Ga змінюються (Рис. 8.10). Ентальпія МП в зразках, синтезованих з попередньо відпаленого у  $\text{H}_2$  порошку, збільшується у порівнянні зі зразками, консолідованими зі свіжеотриманого порошку. В зразках, синтезованих з порошку, отриманого в рідкому нітрогені, МП



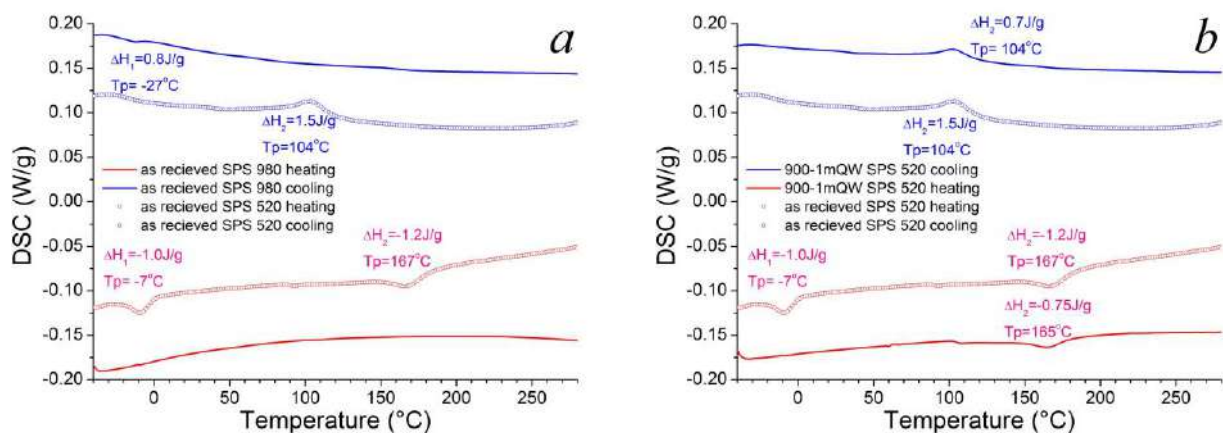


Рис. 8.33 Калориметрія зразків сплаву Ti-Ni-Hf, консолідованого методом ППС: а) – при температурі 520 та 980°C в свіже отриманому стані та б) при температурі 520°C в свіже отриманому стані та після гартування у воду від 900°C

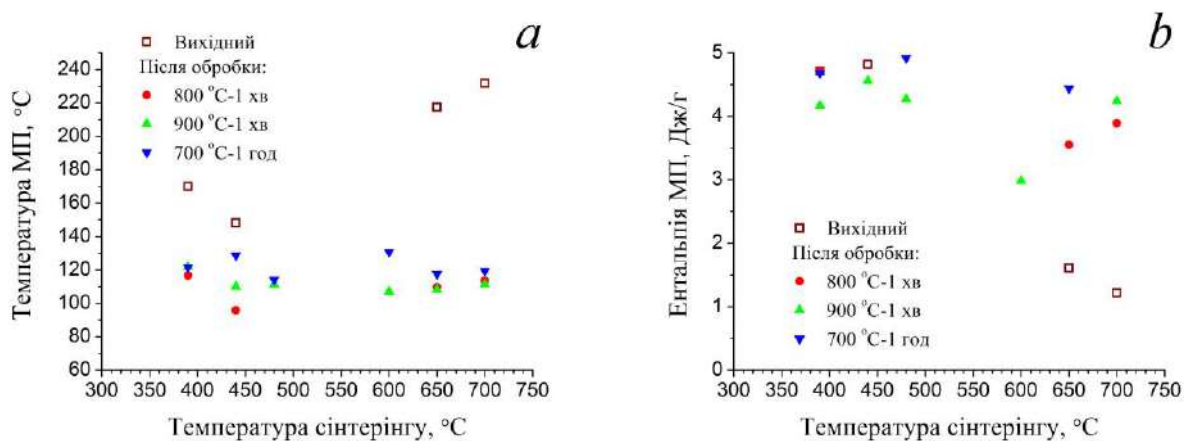


Рис. 8.34 Характеристичні точки МП в консолідованому Cu-Al-Ni

взагалі не спостерігалось. В зразках, синтезованих з порошків, отриманих в рідких нітрогені та Ar і відпалених попередньо у  $H_2$  при 900°C, питома ентальпія МП становила 6.17 та 7.94 Дж/г, відповідно. Натомість у вихідному порошку питома ентальпія МП становила 4.29 Дж/г. Це зумовлено тим, що вихідний порошок мав структуру мартенситу 5М, синтезовані зразки із складом  $Ni_{49}Mn_{29}Ga_{22}$  мали структуру немодульованого мартенситу NM. За [133] ентальпія мартенситного перетворення аустеніт - 5М мартенсит становить 5.5 Дж/г. В монокристалах Ni-Mn-Ga значення ентальпії перетворення L1<sub>1</sub>-14М мартенсит і L2<sub>1</sub>- NM мартенсит становило, відповідно, 4.69 Дж/г і 9.26 Дж/г [605]. Це більше, ніж в Таблиці 10, що пояснюється наявністю частинок, які не зазнають МП.

#### 8.4.2 Ефект пам'яті форми в гарячекатаних зразках Ni-Mn-Ga, синтезованих іскро-плазмовим методом

Різна орієнтація зерен в масивному Ni-Mn-Ga робить проблематичним використання і звичайного

ЕПФ в Ni-Mn-Ga. В сильно текстурованих зразках наявність значної долі сприятливо орієнтованих зерен може суттєво поліпшити деформацію зразка, а також ЕПФ та МЕПФ [125], [569], [123]. Зокрема в [123] показано, що пластичність сплавів Ni-Mn-Ga покращується на порядок за умов деформації вище температури впорядкування L2<sub>1</sub>-B2.

Тому зразки Ni-Mn-Ga, синтезовані методом ІСП при 700°C протягом 16 хв. із порошків, попередньо відпалених при 900°C в H<sub>2</sub>, було піддано гарячій прокатці при 900°C. Зразки загорталися в сталевий конверт, подібно до того, як робили автори [125], [123], і проганялися через валки від 12 до 24 разів. Після кожної прокатки конверт із зразком витримувався при 900°C протягом 3 хв.

Істинна деформація, що була досягнута для зразків, в яких не спостерігалось макроскопічних тріщин, була:  $\Psi_{\text{кт}} = 20\%$  для зразків, виготовлених із порошку, отриманого в аргоні, і  $\Psi_{\text{кт}} = 75\%$  – в нітрогені. Більше значення припустимої деформації пов'язано із більшою дрібнодисперсністю останніх. Значення є такого ж порядку і трохи більше, ніж досягалось в роботах [125], [123].

Окремі частинки мікронного розміру виявилися продеформовані (Рис. 8.36а). Спостерігалися частинки із нерівномірними краями, відбулося укрупнення гомогенізованих областей. В більшості частинок розмірами більше, ніж ~20 мкм, видно ознаки динамічної рекристалізації, оскільки вони розбиті на дрібніші зерна розмірами 5-10 мкм. В останніх спостерігалися мартенситні кристали, що заповнюють весь об'єм зерна. Замість неоднорідної композитної структури сполучної фази спостерігається пориста структура (Рис. 8.36в,г). В процесі гарячого катання відбувся подальший синтез найдрібніших фрагментів субструктури із утворенням тонких (~1 мкм) розгалужених перетяжок, що поєднують різні частинки більшого розміру (Рис. 8.36д). Багатозв'язність структури зразків, отриманих консолидацією пористих порошків, отриманих в рідкому нітрогені, проявляється і в візерунку пор, що відтворюють початкову структуру (Рис. 8.36е).

Зміна морфології сполучної фази і гомогенізація хімічного складу зразка може бути пояснено конкуруючими механізмами механічного руйнування композитної структури MnO/Ni<sub>3</sub>Ga сполучної фази в процесі прокатки і розчиненням Ni<sub>3</sub>Ga в зернах Ni-Mn-Ga під час короточасних відпалів при 900°C. Перший процес супроводжується подрібненням оксиду марганцю. Розчинення Ni<sub>3</sub>Ga і супутні процеси дифузії Ni та Mn сприяють гомогенізації зразка та укрупненню пор завдяки ефекту Кіркендала. Баланс між процесами утворення мікротріщин в сполучній фазі і їх заліковування в процесі відпалів і забезпечує необхідну деформацію зразка.

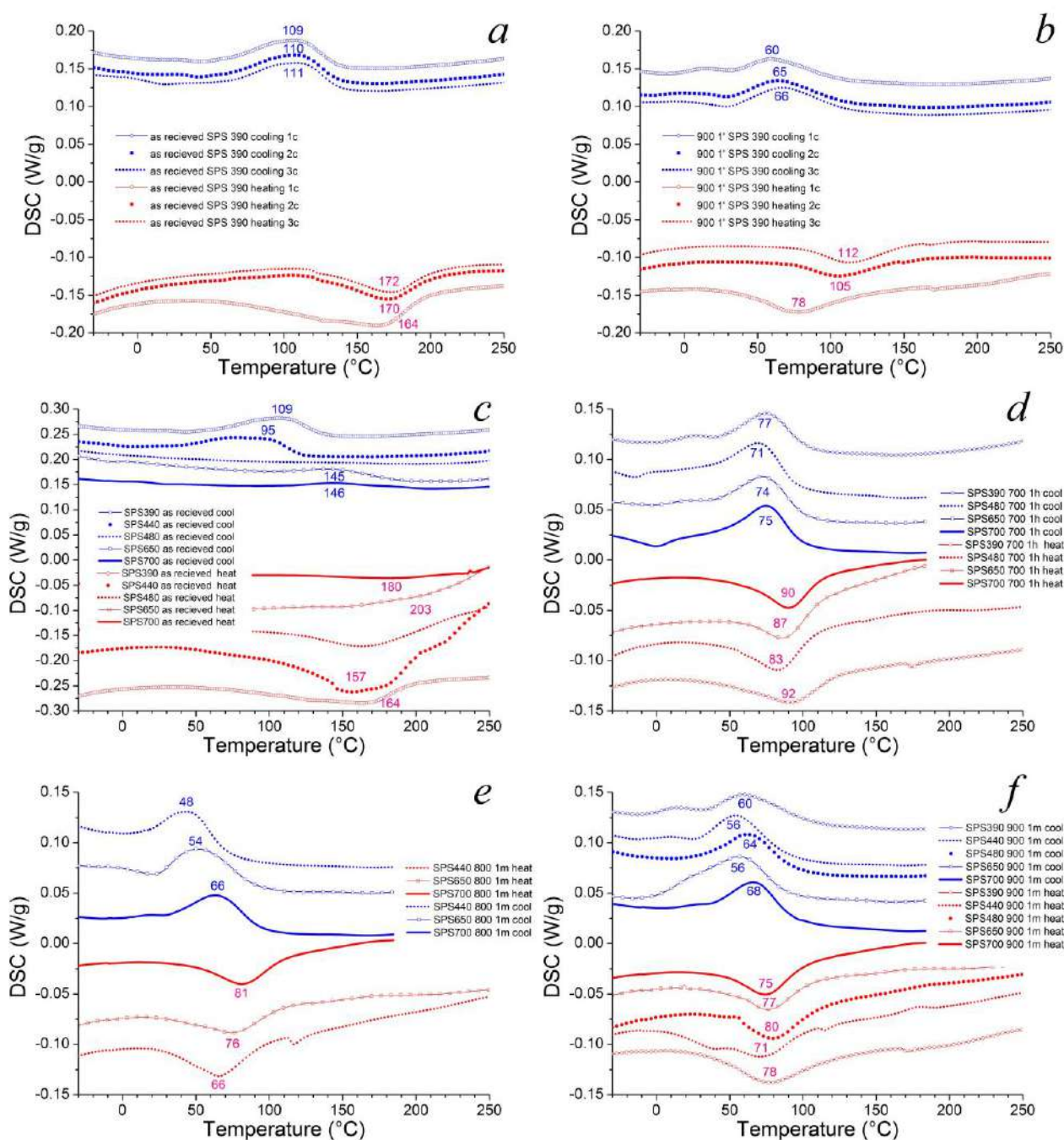


Рис. 8.35 Калориметрія зразків сплаву Cu-Al-Ni, консолідованого методом ППС. Перші 3 цикли нагрівання-охолодження свіжеотриманих (a) та загартованих від 900°C у воду зразків, консолідованих при температурі 390°C. Перший цикл охолодження-нагріву зразків, консолідованих за «ramplіng» програмами при температурах вказаних в легенді (SPS #), для зразків в свіже отриманому стані (c), відпалених при температурі 700°C 1 годину і загартованих у воду (d) та загартованих у воду від 800°C (e) та 900°C (f). Цифри біля піків вказують температуру відповідних піків. Позначення SPS# – означає температуру синтезу (наприклад SPS700 означає синтез при 700°C); heat та cool в легенді означає нагрівання та охолодження, відповідно. 1с, 2с, 3с – номери циклів.

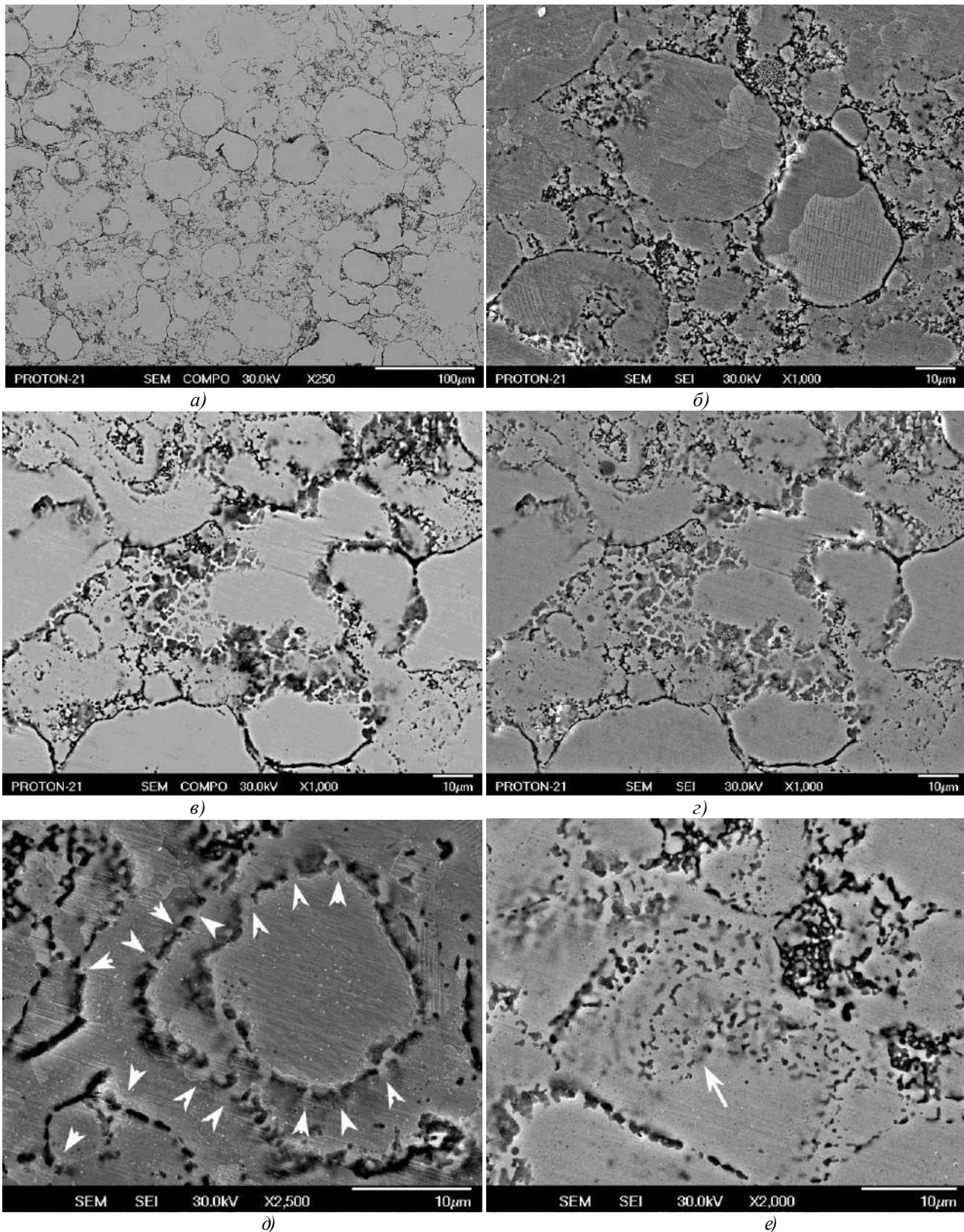


Рис. 8.36 Морфологія та мікроструктура консолідованих зразків Ni-Mn-Ga, підданих гарячій прокатці. *а)* – загальний вигляд продеформованих частинок; *б)* – рекристалізовані зерна всередині протравлених іонами  $\text{Ar}^+$  частинок; *в)* та *г)* – ідентичний контраст в зворотно розсіяних та вторинних електронах; *д)* – тонкі перетяжки, що поєднують більші частинки та *е)* – візерунок пор, що відтворює початкову структуру показано стрілками



Після гарячого катання зразки піддавали випробуванням на ЕПФ по схемі трьохточкового вигину. Типову залежність вигину зразка у вигляді паралелепіпеда  $L \times W \times H$  розмірами  $10 \times 1.25 \times 0.22 \text{ мм}^3$  наведено на (Рис. 8.37). Значення деформації зразка у 2.7% після його розвантаження, що обраховано за формулою  $\varepsilon = \frac{6H}{L^2} \delta$  для прогину  $\delta \approx 1.5 \text{ мм}$ , є тільки оціночним, оскільки форма продеформованого зразка не була фрагментом дуги, а радше фрагментом трикутника. Теж саме можна сказати і про максимальне

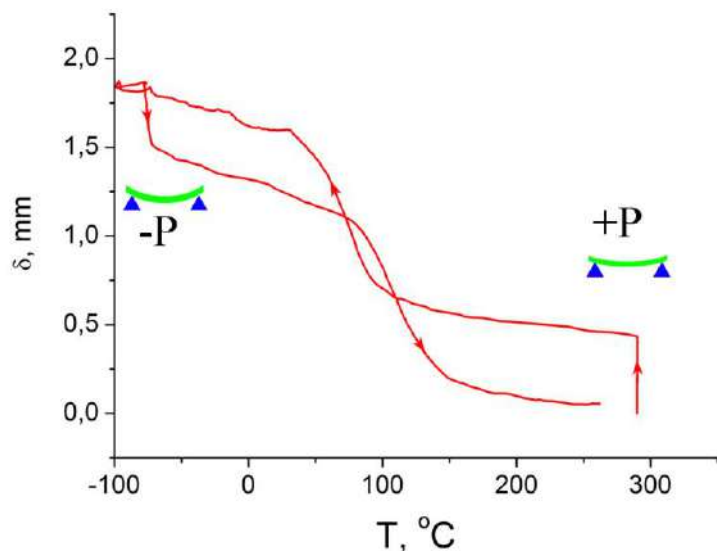


Рис. 8.37 Типова залежність прогину зразка Ni-Mn-Ga в схемі трьохточкового вигину від температури. Стрілками показано напрямки зміни температури і навантаження (розвантаження) зразка.

напруження  $\sigma_{\max} \approx 55 \text{ МПа}$ , яке локалізується в області прикладеного навантаження і оцінюється за формулою  $\sigma = \frac{3FL}{2W\delta^2}$ . Тим не менше, має місце повне відтворення форми зразка, що можна було спостерігати в тому числі і візуально. Крім того, окрім основної ділянки деформації та відтворення форми в межах  $80-100^\circ\text{C}$ , спостерігаємо широкий інтервал деформації і відтворення форми, що пов'язано із широким інтервалом мартенситного перетворення. Останнє зумовлено розшаруванням за складом, зокрема в області відносно великих зерен і реконфігурованих областях сполучної фази.

## Узагальнення та висновки до Розділу 8

Нерівноважна, дефектна структура ЕІ порошків разом із дією прикладеного тиску, швидких локальних перегрівів та значного струму в процесі ІПС сприяють надійній синтезу матеріалів. Проте, ті ж фактори сприяють і прискоренню дифузійних процесів, що проявляється в розвиненні в матеріалі стрімких окиснювальних процесів (Ti-Ni-Hf), розпадів (Ni-Al, Cu-Al-Ni), рекристалізації (Ni-Al, Ni-Mn-Ga) та реакцій між частинками нанofракції. Сформована в результаті архітектура зразків із металокерамічної фракції і вбудованих частинок диспергованих сплавів покращує механічні характеристики матеріалів (Ni-Al, Ni-Mn-Ga). Мартенситна ж структура визначається результирующим складом вбудованих частинок сплаву і розмірним фактором. Сказане ґрунтується на наступних висновках і результатах:

1. Мікроструктура Ti-Ni-Hf складається із переважно наслідуваних субструктуру мікронних частинок, вбудованих в матрицю, утворену із ізоструктурних оксидів  $Ti_4Ni_2O_x$  та  $Ti_3Ni_3O$ , що трансформувалися із нанофракції порошку. В найменших частинках Hf окиснений до  $HfO_2$  в усьому об'ємі. Конкуренція між транспортом Hf та Ti спричиняє шарувату структуру периферії та збагачення на Ni центральних областей середніх і великих частинок і утворення метастабільних фаз  $Ni_3(Ti,Hf)_2$  та  $Ni_{14}(Ti,Hf)_{11}$ .
2. Мікроструктура зразків Ni-Al складається із мікронних частинок Ni-Al в металокерамічній фракції, сформованої нанодисперсними  $Ni_3Al$  і  $Al_2O_3$ . Взаємодія оксидів Al та Ni із частинками Ni-Al сприяє зростанню долі  $\alpha-Al_2O_3$  в «міжчастинковій» фракції, збагаченню на Ni і збідненню на Al частинок Ni-Al. Зростання температури синтезу активізує взаємодію; «міжчастинкова» фракція у вигляді сплєтених і покручених нанорозмірних виділень принає в середину більших частинок.
3. Мікронні частинки Ni-Al малого розміру в синтезованих зразках переважно складаються із  $Ni_3Al$ . У більших – фаза  $Ni_3Al$  наслідує комірчасту структуру частинок EI порошку, формується на периферії, та проростає в сусідні частинки через «міжчастинкову» фракцію широким фронтом із захопленням багатьох первинних частинок. Рекристалізовані області в місцях перетинають низку первинних частинок, проникаючи через металокерамічну фракцію. Сформована зеренна структура не наслідує архітектуру первинних частинок, області зайняті мартенситом обмежуються границями первинних частинок.
4. В зразках Ni-Mn-Ga деформація частинок порошку, отриманих в рідкому азоті більше, ніж в рідкому Ag, за рахунок порожнистих частинок, а їх мікроструктура мультирозмірна і багатозв'язна. Металокерамічна «міжчастинкова» фракція має або комірчасту структуру, утворену із фаз  $\gamma-MnO$  та  $Ni_3Ga$ , або однорідну структуру, утворену із  $\gamma-MnO$ , в якому вбудовані частинки Ni-Mn-Ga та  $Ni_3Ga$ . Область рекристалізації місцями охоплює декілька первинних мікронних частинок, що переважно знаходяться в полікристалічному стані. Ширина мартенситних доменів в частинках корелює із розмірами зерна або частинки, зайнятої мартенситними доменами.
5. В зразках Cu-Al-Ni, синтезованих при температурах від 390°C до 600°C, має місце тільки початковий синтез частинок, без значної деформації і синтезу нанофракції. При більших температурах синтезу частинки деформуються, в нанофракції порошку відбуваються екзотермічні реакції відновлення оксиду CuO до субоксиду  $Cu_2O$  та утворення  $\alpha$ -,  $\chi$ -,  $\eta$ -,  $\gamma$ -оксидів Al, що формують сполучну фракцію між частинками Cu-Al-Ni мікронного та субмікронного розмірів.



6.  $\alpha$ -фаза виділяється в мікронних частинках тільки після синтезу ЕІ порошків Cu-Al-Ni при 390°C,  $\gamma_2$ -фаза була знайдена в усіх зразках, синтезованих вище 440°C. Відпал порошку Cu-Al-Ni при 290°C в  $H_2$  а) усуває дефекти, що сприяють дифузійним процесам, спричиняючи зникнення  $\gamma_2$  фази ( $Cu_9Al_4$ ) в синтезованих зразках, б) частково відновлює оксид CuO і зменшує інтенсивність алюмотермічних реакцій.
7. Сферичні частинки Cu-Al-Ni розміром >100 нм, що вбудовані в сполучну фазу, знаходяться в мартенситному стані і вкриті шаром оксиду товщиною ~20нм, імовірно мідно-нікелевим алюмінатом. 2H ( $\gamma'$ ) мартенсит переважно зустрічався в частинках із розмірами багато більше 1мкм, а 18R ( $\beta'$ ) мартенсит в само-акомодаційних групах в мікронних і субмікронних частинках. Структурування мартенситу в наночастинках розмірами менше, ніж ~200нм відбувається подібно до ФП другого роду – частинку повністю займає тільки один кристалографічний варіант двійникового мартенситу, ширина мікродвойників та їх поява в тілі частинки є нерегулярними.
8. Перебіг і параметри МП в синтезованих зразках визначаються ступеню розшарування за складом, явищами розпаду, що супроводжують процес ІПС із виділенням фаз, які не зазнають МП та відхиленням складу частинок порошків в синтезованих зразках від номінального.
9. Композитна архітектура синтезованих зразків сприяє збільшенню міцнісних характеристик в декілька разів, а пластичності більш ніж на порядок. Металокерамічна структура сполучної фази в синтезованих зразках Ni-Mn-Ga запобігає передчасному руйнуванню частинок сплаву, підвищуючи їх опір механічному навантаженню до рівня напруження необхідного для передвійнювання мартенситних кристалів та/або руху дислокацій всередині частинок Ni-Mn-Ga. В Ni-Al ця структура, зменшені розміри зерна підвищують опір мікронних частинок до рівня, необхідного для активації додаткових систем ковзання, та пластиної деформації  $Ni_3Al$ .
10. В синтезованих при 700°C зразках Ni-Mn-Ga після прокатки при 900°C спостерігався 100% ЕПФ. Дія конкуруючих механізмів руйнування композитної структури сполучної фази MnO/ $Ni_3Ga$  в процесі прокатки і розчиненням  $Ni_3Ga$  в зернах Ni-Mn-Ga під час короткочасних відпалів при 900°C змінює морфологію сполучної фази і забезпечує гомогенізацію складу зразка. Баланс між процесами утворення мікротріщин в сполучній фазі і їх заліковування в процесі відпалів забезпечує істину деформацію зразка  $\Psi_{кт} = 20\%$  та  $\Psi_{кт} = 75\%$  для зразків, синтезованих із порошків, отриманих в рідкому Ar та нітрогені відповідно.



## Основні результати і загальні висновки

Вивчення закономірностей формування негомогенних станів є ключовим етапом в розумінні і моделюванні їх впливу на мартенситне перетворення в функціональних сплавах, придатних для практичного використання.

1. Дія концентраційних неоднорідностей на МП є орієнтуючою, подібно до дії механічних напружень, і визначається взаємною орієнтацією градієнту концентрації  $\vec{\nabla}c$ , напрямком віртуального зміщення  $\delta\vec{r}$  міжфазної границі та орієнтацією мартенситного кристалу. Вплив хімічних неоднорідностей на перебіг МП є суттєвим за умов, якщо характерний масштаб їх змін є порядку і більше характерного масштабу області, зайнятої мартенситною фазою.
2. Виділення фаз, що не зазнають МП із розмірами не більше товщини кристалу, ізоструктурні до аустенітної або мартенситної фаз, не є перешкодою для поширення мартенситних кристалів, як у випадку із реконструктивними переходами в сплавах Hf-Pd ( $B2 \rightarrow B33$ ) та Fe-Mn-(Si,Ge,Sn) ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ), так і у випадку структурно оберненого переходу ( $B2 \rightarrow I1_0$ ) в сплавах Ni-Al-X (X=Ga,Pt). В сплавах Ni-Al-Re неізоструктурні евтектичні виділення  $\alpha$ -Re обмежують ріст колонії мартенситу і пригнічують 5:3 фазу.
3. Легування ізоелектронними елементами сплавів на основі Fe-Mn-(Si,Ge,Sn) та (Ni,Pt)-(Al,Y,Ga) є ефективним способом впливу на МП та супутні фазові перетворення. В перших заміна Si на Ge або Sn не впливає на перетворення ПМ  $\rightarrow$  АФМ, а взаємний вплив ізоструктурних виділень  $(Mn,Fe)_3Ge$ ,  $(Mn,Fe)_3Sn_2$  та  $\epsilon$  мартенситу контролює перебіг МП. В квазібінарних сплавах Ni-Al вплив на МП, структуру мартенситу, утворення стабільної 5:3 фази визначається тим, який атом в B2 структурі (Ni або Al) заміщується ізоелектронним елементом.
4. Негомогенність і пористість сплавів Ti-Ni-Zr, консолідованих із елементних порошків, визначає характер перебігу МП і відтворення форми при нагріві та двосторонній ЕПФ, величина і знак якого залежить від сценаріїв синтезу. Синтез, що контролюється розмірами частинок порошків, температурою і тривалістю спікання, ініціюється твердофазною дифузією в сусідніх парах частинок Ti-Ni, Zr-Ni із насиченням нікелем частинок Ti та Zr і розвивається при більших температурах за механізмом проміжної рідкої фази.
5. В процесі ОЕІД стрімке падіння тиску після завершення електричного розряду спричиняє вибухове кипіння розплаву в кратерах-лунках на поверхні «частинок-електродів» з викидом джетів

розплавленого матеріалу, що фрагментуються за рахунок Релеєвської нестійкості на краплинки, менші за діаметр джета. Вибухове кипіння, що супроводжується виходом розчиненого в розплаві газу, є причиною утворення тонкостінних порожнистих частинок, а також субмікронних в результаті руйнації порожнистих розплавлених сфер.

6. В кріогенних рідинах в процесі ОЕІД частинки нанофракції конденсуються із парів елементів сплаву, випарених з поверхні розплавлених крапель. Склад їх є компліментарним до зміни складу затверділих розплавлених крапель. Різниця складу останніх із складом сплаву тим більше, чим більше різниця ентальпій випаровування та коефіцієнтів дифузії елементів в розплаві і чим менше розмір частинки. Остаточно морфологія і структура нанофракції формується під час зберігання порошку шляхом утворення шару оксидів на поверхні частинок, їх коалесценції в частинки типу «ядро-оболонка» (Ti-Ni-Hf). При нагріванні між оксидами компонентів сплавів відбуваються відновлювально-окиснювальні реакції із значним тепловиділенням.
7. В ОЕІД процесі мікроструктура мікронних частинок формується в основному під час кристалізації, що або ініціюється з поверхні, або в об'ємі частинки, відповідно до вмісту високореактивних елементів в сплаві. В першому випадку частинки можуть містити порожнини, зумовлені об'ємним ефектом кристалізації, і найчастіше знаходяться в полікристалічному стані, в другому – переважно в монокристалічному. Швидка кристалізація частинок сплавів із малою різницею між температурами ліквідусу та солідусу (Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga) формує слабкі ліквації, дефекти гарту (Cu-Al-Ni), неповне упорядкування аустенітної фази (Ni-Mn-Ga). В сплавах же із значною різницею утворюється комірчаста (Ni-Al) або перехідна чи недорозвинута дендритна (Ti-Ni-Hf) мікроструктура, яка є тим дрібнішою, чим більша швидкість гарту *in situ*.
8. Швидкість охолодження частинок  $CR_X$  в процесі ОЕІД є достатньо високою, щоб запобігти швидким розпадам в сплавах Cu-Al-Ni та Ni-Al і може бути подана в інваріантній формі  $CR_X \cdot d^2 = const$ , де  $d$  – діаметр частинки. Сама швидкість є слабкою степеневою функцією діаметру, залежною від того, за механізмом примусової чи природної конвекції охолоджується частинка в режимі плівкового кипіння. Оцінене із експериментальних даних значення швидкості тим більше, чим менше розмір частинки і становить  $\approx 10^9 \div 10^4$  К/сек.
9. Мартенситні структури або МП спостерігається в усіх сплавах, диспергованих методом ОЕІД. Негомогенна мікроструктура частинок сплавів на основі Ti-Ni спричиняє двостадійний перебіг МП, відповідно до концентраційної залежності температури МП. При нагріві порошків Ni-Al, Cu-Al-Ni

вакансії гарту *in situ* стимулюють дифузійно-контрольовані ФП, пригнічуючи МП. Адаптивна природа мартенситу в сплавах Ni-Al та Ni-Mn-Ga проявлялась в рості кристалів мартенситу на сферичних внутрішніх та зовнішніх поверхнях частинок та в когерентному рості кристалів мартенситу в тонких стінках комірчастої структури Ni-Al. В наночастинках складом  $\text{Ni}_{64.2}\text{Al}_{35.8}$  із нерегулярною двійниковою структурою  $L1_0$  структуроутворення мартенситу подібно до ФП другого роду, внаслідок чого мартенситна фаза однієї орієнтації заповнює весь об'єм частинки, не утворюючи окремих доменів або кристалів.

10. Консолідація електроіскрових порошків сплавів з ЕПФ методом іскро-плазмового синтезу відбувається в два основних етапи. Ущільнення протягом низькотемпературного етапу зумовлено перегрупуванням і пластичною деформацією частинок. Домінуючим механізмом основного високотемпературного етапу ущільнення є механізм дислокаційно індукованої ступенної повзучості Дорна з дифузійно контрольованим синтезом мікронних частинок та елементами реакційного за участю нанодіфракції.
11. В результаті консолідація електроіскрових порошків сплавів з ЕПФ методом іскро-плазмового синтезу формується композитна архітектура із частинок сплаву, наслідувана нерівноважна мікроструктура первинних частинок яких зазнає інтенсивних незворотніх змін, та сполучної металокерамічної фази, що утворюється в результаті реакцій в частинках нанодіфракції і з частинками сплаву. Така архітектура забезпечує міцність в декілька разів, а пластичність на порядок більше, ніж в полікристалічних матеріалах. Сполучна металокерамічна фаза не є завадою для процесів дифузії, розпадів і рекристалізації в частинках сплаву.
12. Структура і перебіг МП в консолідованих методом ППС зразках визначаються інтенсивними явищами розпаду (Cu-Al-Ni, Ni-Al) і, в усіх випадках, складом частинок сплавів, що є результатом як розпаду, так і взаємодії частинок із металокерамічною фазою. Адаптивний мартенсит, вбудований в металокерамічну сполучну фазу, в Ni-Mn-Ga утворювався в мульти-розмірних і багато-зв'язних структурах у вигляді паралельних смуг доменів, чия ширина корелювала із розмірами області, зайнятої смугами певної орієнтації; в Cu-Al-Ni в субмікронних частинках утворюються само-акомодаційні групи, а в частинках розмірами менше, ніж  $\sim 200$  нм, структуроутворення мартенситу подібно до ФП другого роду, внаслідок чого мартенситна фаза  $18R$  однієї орієнтації заповнює весь об'єм частинки, не утворюючи окремих доменів або кристалів, при цьому ширина мікродвійників та їх поява в тілі частинки є нерегулярними.





## Список використаних джерел

1. Коваль Ю.М. Сплави з ефектом пам'яті форми – потужний клас функціональних матеріалів // Наука та інновації.-2005.-Т.1.№ 2.-С.80–95..
2. Курдюмов Г.В. Бездиффузионные (мартенситные) превращения в сплавах./Г.В. Курдюмов/– ЖТФ.– 1948.–Т.18,№8.–с.999-1025..
3. Курдюмов Г.В. О “термоупругом” равновесии при мартенситных превращениях / Курдюмов Г.В., Хандрос Л. Г. // Докл. АН СССР.-1949.-Т.66,№ 2.-С.211-214..
4. Buehler W.J. Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi / W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, and R. C. Wiley // J. of Appl. Phys.-1963.-V.34,5.-p.1475-1477.
5. Likhachev A.A. Quantitative model of large magnetostrain effect in ferromagnetic shape memory alloys / A.A. Likhachev & K. Ullakko // EurPhys.J B.-2000.-V.14.-p.263–267 .
6. Фірстов Г.С. Високотемпературні сплави з пам'яттю форми // Київ: Наукова думка.-2019.-с.198.
7. Cesari E Structure and properties of Ti–Ni–Zr and Ti–Ni–Hf melt-spun ribbons / E Cesari, P Ochin, R Portier, V Kolomytsev, Yu Koval, A Pasko, V Soolshenko // MSE A.-1999.-V.273.-p.738-744.
8. Elahinia M.H. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review / M.H. Elahinia, M. Hashemi, M. Tabesh, S.B. Bhaduri // Progress in Materials Science. – 2012. – Vol.57, – P. 911–946..
9. Мартынова И.Ф., Скороход В.В., Фридман Г.Д. Деформация пористого спеченного материала никелида титана при одноосном сжатии // Порошковая металлургия.– 1984. - №1.- с.76-80..
10. Christian J.W. Classification of Displacive Transformations : What is a Martensitic Transformation ?/J.W. Christian, G.B. Olson, M. Cohen// J. Phys. IV France.–1995.–Vol.5.–p.C8-3-C8-10..
11. Ройтбурд А.Л. Теория формирования гетерофазной структуры при фазовых превращениях в твердом состоянии /А.Л. Ройтбурд// УФН.– 1974.– Т.113,№1.– С.69-104..
12. Паскаль Ю.И. Дифференциальные соотношения нелокальной неравновесной термодинамики мартенситных превращений /Паскаль Ю.И. // Известия Вуз. Физика.– 1983.–№11.–С.82-86. .
13. Ліхачев О.А. Нерівноважна термодинаміка мартенситних перетворень в сплавах з термічно та магнітоіндукованим ефектами пам'яті форми : автореф. дис. ... д-ра ф.-м. наук : 01.04.07 / Ліхачев О.А. ; НАН України. – К., 2010. –34с..
14. Manfredi D. From Powders to Dense Metal Parts: Characterization of a Commercial AlSiMg Alloy Processed through Direct Metal Laser Sintering / Diego Manfredi, Flaviana Calignano, Manickavasagam Krishnan et al. //

Materials.-2013.-V.6(3).-p.856-869.

15. Berkowitz A.E. Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders /A.E. Berkowitz, J. L. Walter// J. Mater. Res.–1987.–Vol.2, No.2.–p.277-288..

16. Щерба А.А. Стабілізація режимів електротехнічних систем для отримання іскроерозійних мікро- та нанопорошків / А.А. Щерба, С.М. Захарченко, Н.І. Супруновська, Н.І. та ін. // Тех. електродинаміка, тем.вип. Сил. електр. та енергоефект.-2006.-ч.1.-с.120-124.

17. Щерба А.А Математическое моделирование и анализ многоканального искрового разряда в гранулированной токопроводящей среде /А.А Щерба, А.Д. Подольцев, І.Н. Кучерявая// Техническая электродинамика.-2000.-No.6.-с.13-17.

18. Щерба А.А. Регулирование динамических параметров технологических систем объемной электроискровой обработки гетерогенных токопроводящих сред /Щерба А.А., Подольцев А.Д., Захарченко С.Н.//Пр. ІЕД НАНУ. Електротехніка, 2001:36.н.пр.–К.: ІЕД НАНУ,2001.–С.3-16.

19. Orru R. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / Roberto Orru`, Roberta Licheri, Antonio Mario Locci, Alberto Cincotti, Giacomo Cao // MSE R.-2009.-V.63.-p.127–287.

20. Tokita M. Trends in advanced SPS systems and technology. Functionally gradient materials and unique synthetic processing methods from next generation of powder technology / M. Tokita // J. Soc. Powder Technology, Japan.–1993.–V.30, №1. – P.790-804..

21. Munir Z.A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // J. Mat Sci.-2006.-V.41.-p.763–777.

22. Omori M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) / M. Omori // Materials Science and Engineering: A. –2000. – Vol. 287, № 2. – P. 183-188..

23. Olson G. B. Principles of Martensitic Transformations / G. B. Olson and M. Cohen// in Frontiers in Materials Technologies, Chapter 2, [Ed: M. A. Meyers and O. T. Inal] Elsevier: Amsterdam.–1985.–p.43-87..

24. Smialek J.L. Transformation temperatures of martensite in gamma-phase nickel aluminide /J.L. Smialek, R.F. Hehemann// Metallurgical Transactions.–1973.–Vol.4, N6.–p.1571-1575..

25. Recarte V. Influence of Al and Ni concentration on the Martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape-memory alloys / V. Recarte, R. B. Pérez-Sáez, E. H. Bocanegra, M. L. No, J. San Juan // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2002. – Vol. 33, .

26. Schlagel D.L. Chemical segregation during bulk single crystal preparation of Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape

- memory alloys / D.L. Schlagel, Y.L. Wu, W. Zhang, T.A. Lograsso // *J. Alloys and Compounds*. – 2000. – Vol. 312. – p. 77-85..
27. Chernenko V.A. Compositional instability of  $\beta$ -phase in Ni-Mn-Ga alloys / V.A. Chernenko // *Scripta Materialia*. – Vol. 40, No. 5. – p. 523-527..
  28. Duerig T. Nitinol / T. Duerig, A. Pelton, C. Trapanier // *SMST e-Elastic newsletter*. – 2011. – P. 1-30..
  29. Frenzel J. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys / J. Frenzel, E.P. George, A. Dlouhy, Ch. Somsen, M.F.-X. Wagner, G. Eggeler // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58. – p. 3444-3458.
  30. Tanner L.E. Electron Microscopy and Neutron Scattering Studies of Premartensitic Behavior in Ordered Ni-Al  $\beta_2$  Phase / L.E. Tanner, D. Schryvers, S.M. Shapiro // *Mat. Sci. Engineering A*. – 1990. – Vol. 127. – p. 205-213..
  31. Swann P.R. The electron-metallography and crystallography of copper-aluminum martensites / P.R. Swann, H. Warlimont // *Acta Metallurgica*. – 1963. – Vol. 11, No. 6. – P. 511-527..
  32. Варлимонт Х. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота / Х. Варлимонт, Л. Дилей. – М.: Наука, 1980. – 208 с..
  33. Martynov V. V. X-ray diffraction study of thermally and stress-induced phase transformations in single crystalline Ni-Mn-Ga alloys / V. V. Martynov // *Journal de Physique IV*. – 1995. – Vol. 5, № C8. – P. 8-99..
  34. Martynov V. V. The crystal structure of thermally- and stress-induced martensites in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals / V. V. Martynov, V. V. Kokorin // *Journal de Physique III*. – 1992. – Vol. 2, № 5. – P. 739-749..
  35. Chernenko V. A. Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys / V. A. Chernenko, C. Seguf, E. Cesari, J. Pons, V. V. Kokorin // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57. – P. 2659-2662..
  36. Pons J. Crystal structure of martensitic phases in ni-mn-ga shape memory alloys / J. Pons, V.A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari // *Acta mater*. – 2000. – Vol. 48. – p. 3027-3038..
  37. Pons J. Long-period martensitic structures of Ni-Mn-Ga alloys studied by high-resolution transmission electron microscopy / J. Pons, R. Santamarta, V.A. Chernenko, E. Cesari // *J. APPL. PHYS.* – 2005. – Vol. 97. – p. 083516-1–083516-7..
  38. Pons J. Transformation and ageing behaviour of melt-spun Ni-Mn-Ga shape memory alloys / J. Pons, C. Seguí, V. A. Chernenko, E. Cesari, P. Ochín, R. Portier // *Materials Science and Engineering: A*. – 1999. – Vol. 273-275. – P. 315-319..
  39. Otsuka K. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // *Progress in Materials Science*. – 2005. – Vol. 50. P. 511–678..
  40. Zhang Y. Martensitic transformation in CVD NiAl and (Ni, Pt)Al bond coatings / Y. Zhang, J.A. Haynes, B.A.

- Pint, I.G. Wright, W.Y. Lee // Surface and Coatings Technology.– 2003.– Vol.163-164.– p.19–24..
41. Pint B.A. The role of chemical composition on the oxidation performance of aluminide coatings // Surface and Coatings Technology.– 2004.– Vol.188–189.– p.71-78..
42. Koval Yu. N. Martensitic transformation in NiAlGa alloys /Yu. N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, T. Czeppe, R. Ya. Musienko, A.Yu. Sezonenko // Металлофизика и новейшие технологии.-2009.-Том 31, №4.-с.553-564..
43. Koval Yu.N. Gradient functional materials with phase transformation /Yu.N. Koval, A.A.Lichachev, G.E. Monastyrsky, A.Yu. Pasko // Металлофизика и новейшие технологии.–2001.– т.23.– с.1-10. .
44. Likhachev A.A. Random internal stresses and thermoelastic equilibrium in shape memory alloys/A.A. Likhachev, Yu.N.Koval// Scripta Met. et Mat.– 1992.– Vol.27.– p.1623-1626..
45. Коваль Ю.Н. Эффект памяти формы в сплавах Fe-Ni-Co-Ti (краткое сообщение) /Ю.Н. Коваль, В. В. Кокорин, Л. Г. Хандрос// ФММ.–1979.– Т.48,№6.– с.1309-1311. .
46. Кокорин В.В. Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах. Киев: Наук. думка, 1987.– 168с..
47. Kokorin V.V. Martensitic transformation in ausaged Fe-Co based alloys /Kokorin V.V., Gunko L.P., Shevchenko O.M// Scr. Metall. et Mat.–1993.–Vol.28,No.1.– p.35-40..
48. Koval Yu.N. Reversible martensite transformation and shape memory effect in Fe-Ni-Nb alloys /Yu.N.Koval, G.E. Monastyrsky// Scripta Metallurgica et Materialia.– 1993.– Vol.28.– p.41-46..
49. Koval Yu.N. On the nature of the variation of martensitic transformation hysteresis and SME characteristic in Fe-Ni base alloys / Koval Yu.N., Monastyrsky G.E.// J. de Physique, Col. C8.– 1995.–Vol.5.– p.C8-397-402..
50. Кауфман Л., Кoen М. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений // В сб.: Успехи физики металлов.– Металлургиздат.–1961.–т.4.–с.192-402..
51. Himuro Y. Martensitic Transformation and Shape Memory Effect in Ausaged Fe–Ni–Si Alloys /Yoshiyuki Himuro, Ryosuke Kainuma, Kiyohito Ishida // ISIJ International.– 2002.–Vol. 42,No.2.– p.184-190..
52. Tanaka Y. Martensitic transformation and shape memory effect in ausaged Fe–Ni–Si–Co alloys / Y. Tanaka, Y. Himuro, T. Otori, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida // Materials Science and Engineering A. – 2006.– Vol.438-440.– p.1030-1035..
53. Tanaka Y. Ferrous Polycrystalline Shape-Memory Alloy Showing Huge Superelasticity / Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Otori, K. Ishida // Science.– 2010.– Vol.327.– p.1488-1490..
54. "Muto S. High-resolution electron microscopy and electron diffraction study of the displacive transformation of

- the Ni-Al phase in a Ni65-Al35 alloy and associated with the martensitic transformation," / S. Muto, D. Schryvers, N. Merk, L.E. Tanner // *Acta Metallurgica et Materialia*.– 1993.– V.41, No8.– P.2377-2383..
55. Saburi T. Ti-Ni shape memory alloys: in Shape memory materials / [Edited by K. Otsuka, C. Wayman]. – Cambridge: Cambridge University Press, 1998. – 284 p..
56. Лободюк В. А. Мартенситные превращения / В. А. Лободюк, Э. И. Эстрин. – М.: Физматлит, 2009. – 352 с. – ISBN 978-5-9221-1018-1..
57. Курдюмов Г.В. Об активизирующем влиянии пластической деформации на мартенситное превращение/ Курдюмов Г.В., Максимова О.П., Никанорова А.И. // *ДАН СССР*.– 1957.– Т.114, №4.– С.768-770..
58. Максимова О.П. К вопросу о влиянии деформации на кинетику мартенситного превращения/ Максимова О.П., Никанорова А.И. // *ДАН СССР*.– 1951.– Т.81, № 2.– С.183-185..
59. Максимова О.П. Микроструктурное исследование мартенситного превращения / Максимова О.П., Никанорова А.И. // В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. [Ред. Б.Я.Любов] Вып. Ч.М.: Гостехиздат.– 1955.– с.123-143..
60. Брайнин Г.Э. Кристаллогеометрия наследования дислокаций при мартенситных превращениях/ Брайнин Г.Э., Дрибан В.А., Лихачев В.А.// *Физика металлов и металловедение*.– 1979.– т. 47, №3.– с.611-619..
61. Брайнин Г.Э. Кристаллография наследования дислокаций при мартенситных превращениях, описываемых неоднородной деформацией решетки / Брайнин Г.Э., Дрибан В.А., Лихачев В.А.// *ФММ*.– 1980.– т. 49, №4.– с.694-705..
62. Miyazaki S. The fracture of Cu–Al–Ni shape memory alloy / S. Miyazaki, K. Otsuka, H. Sakamoto, K. Shimizu // *Trans. JIM*.–1981.–V.22, No.4.–p.244-252..
63. Miyazaki S. On the origin of intergranular fracture in  $\beta$  phase shape memory alloys / S. Miyazaki, T. Kawai, K. Otsuka // *Scr. Met.*–1982.–V.16, No.4.– p.431-436..
64. Bhattacharya K. Symmetry, texture and the recoverable strain of shape-memory polycrystals / K. Bhattacharya, R. V. Kohn // *Acta Materialia*.– 1996.– V.44, №2.– P.529–542..
65. Sakamoto H. Experimental Investigation on Cyclic Deformation and Fatigue Behavior of Polycrystalline Cu–Al–Ni Shape Memory Alloys above  $M_s$  / H. Sakamoto and K. Shimizu // *Trans. Jap. Inst. Metals*.–1986.–V/27/– p.592-600..
66. Von Mises R. Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen / R. von Mises // *Z. Angew. Math.*–

1928.– Vol.8.– p.161-185..

67. Ma J. High temperature shape memory alloys / J. Ma; I. Karaman, R. D. Noebe // *Materials Reviews*. – 2010. – Vol. 55, № 5. – P. 257-315..

68. Сурикова Н.С. Механизмы пластической деформации монокристаллов никелида титана / Сурикова Н.С., Чумляков Ю.И. // *ФММ*.–2000.–Т.89,№2.– С.98-107..

69. Otsuka K. Recent developments in the research of shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // *Intermetallics*.– 1999.- Vol.7.- p.511-528. .

70. Miyazaki S. Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys/ S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka, Y. Suzuki // *J. de Physique*.– 1982.–V.43, No12.–p.C4-255-260..

71. Dudarev E.F. On the Nature of Anomalously High Plasticity of High-Strength Titanium Nickelide Alloys with Shape-Memory Effects: II. Mechanisms of Plastic Deformation upon Isothermal Loading/E.F. Dudarev et al// *Phys. Met. Metallogr*.–2009.– V.107.–p.298..

72. Gunderov D. Mechanical properties and martensitic transformations in the nanocrystalline Ti<sub>49.4</sub>Ni<sub>50.6</sub> alloy produced by high pressure torsion /D.Gunderov, A.Lukyanov, E.Prokofiev, A.Kilmametov, V.Pushin, R.Valiev// *Mat. Sci. Eng.A*.– 2009.– V.503.– p.75–77.

73. Valiev R. Nanostructuring of TiNi Alloy by SPD Processing for Advanced Properties /R. Valiev, D. Gunderov, E. Prokofiev., V. Pushin, Y. Zhu // *Materials Transactions*.– 2008.–V.49, No.1.– p. 97-101..

74. Rentenberger C. HRTEM analysis of nanostructured alloys processed by severe plastic deformation / C. Rentenberger, T. Waitz, H.P. Karnthaler // *Scripta Materialia*.– 2004.– V.51.– p.789–794..

75. Waitz T. Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM / T. Waitz, V. Kazykhanov, H.P. Karnthaler // *Acta Materialia*.–2004.–V.52.–p.137-147..

76. Waitz T. The self-accommodated morphology of martensite in nanocrystalline NiTi shape memory alloys /T. Waitz // *Acta Materialia*.–2005.– V. 53.– p.2273–2283..

77. Simon T. On the multiplication of dislocations during martensitic transformations in NiTi shape memory alloys /T. Simon, A. Kröger, C. Somsen, A. Dlouhy, G. Eggeler// *Acta Materialia*.– 2010.–V.58.–p.1850–1860..

78. Delville R. Transmission electron microscopy investigation of dislocation slip during superelastic cycling of Ni–Ti wires / R. Delville, B. Malard, J. Pilch, et al. // *Int. J. Plasticity*/– 2011.– Vol.27.–p.282–297..

79. Miyazaki S. Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni Alloys / S. Miyazaki, Y. Igo, K. Otsuka // *Acta metal*.– 1986.–V.34, No.10.–p.2045-2051.

80. Nakata Y. Thermal cycling effects in a Cu-Al-Ni shape memory alloy / Y. Nakata, T. Tadaki, K. Shimizu //



Trans. J.I.M.– 1985.– V.26.– p.646-652..

81. Tadaki T. Thermal Cycling Effect in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys with B2 and D03 Type Ordered Structures in Parent Phase /T. Tadaki, M. Takamori, K. Shimizu // Trans. J.I.M.– 1987.– V.28, №2.– p.120-128..

82. Sakamoto H. Martensite Phase Causing Two Way Shape Memory Effect in Cu-13.7Al-4.0Ni (mass%) Alloy Single Crystals / H. Sakamoto, K. Sugimoto, Y.Nakamura, A. Tanaka, K. Shimizu // Trans. J.I.M.– 1991.– V.32, №2.– p.128-134..

83. Jian Li On the mechanism of the shape memory effect associated with  $\gamma$ (fcc) to  $\epsilon$ (hcp) martensitic transformations in Fe-Mn-Si based alloys /Li Jian, C.M. Wayman // Scr. Metall. Mat.–1992.– V.27, №3.– P.–279-284..

84. Olson G.B. A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations /G.B. Olson, M.S. Cohen// J. Less-Common Metals.–1972.– V.28.– P.107-118..

85. Zhang J. Formation and growth of Cu–Al IMCs and their effect on electrical property of electroplated Cu/Al laminar composites / J. Zhang, B. Wang, G. Chen, et all // Trans. Nonferrous Met. Soc. China.–2016.V.26.– p.3283–3291.

86. Kajiwara S. Stacking Fault Probabilities in Copper-Aluminum Martensite Transformed in Thin Foils / Setsuo Kajiwara// J. Phys. Soc. Jpn.–1967.–V.–22.–p.795-803..

87. Zhoua W. Effect of adding Si on shape memory effect in Co–Ni alloy system /W. Zhou, Y. Liu, B. Jiang, P. Zhou // Mat. Sci. Eng. A.– 2006.–V.438–440.–p.468–471..

88. Ericsson T. The temperature and concentration dependence of the stacking fault energy in the Co-Ni system / T. Ericsson // Acta metallurgica.– 1966.– V.14.–p.853-865..

89. Tisone T.C. The concentration and temperature dependence of the stacking fault energy in face-centered cubic Co-Fe alloys /T.C. Tisone // Acta Metallurgica.– 1973.– V.21, No.3.– P.229–236..

90. "Schramm R.E. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels /R.E. Schramm, R.P. Reed // Metall. Trans. A.– 1975.– V.6, №7.–p.1345-1351..".

91. Jin X.J. Thermodynamic calculation of stacking fault energy in Fe–Mn–Si shape memory alloys/ Jin X.J., Zhang J.H., Hsu T.Y. // Mater. Des.– 2000.–V.21, No.6.–p.537-539..

92. Dumaya A. Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe–Mn–C steel /A. Dumaya, J.-P. Chateau, S. Allain, S. Migot, O. Bouaziz // Mat. Sci. Eng. A.– 2008.– V.483–484.– p.184–187..

93. Tian X. Effect of Al content on stacking fault energy in austenitic Fe–Mn–Al–C alloys /Tian X., Li H., Zhang

Y.S. // J. Mater. Sci.– 2008.– V.43.– p.6214–6422..

94. Ahlers M. The martensitic phases and their stability in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys – II. The transformation between the close packed martensitic phases /M. Ahlers, J. L. Pelegrina // Acta metall, mater.–1992.–V.40,No.12.– p.3213-3220..

95. Peng H.Y. High resolution electron microscopy studies of martensite around Xs precipitates in a Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloy / H.Y. Peng, Y.D. Yu, D.X. Li // Acta mater.– 1997.– V. 45, No.12.– p.5153-5161..

96. Reyhani M.M. Mechanical and shape memory behaviour in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloy / M.M. Reyhani, P.G. McCormick // Mat. Sci. Eng. A.– 1993.–V.160.– p.57-61..

97. Umemoto M. Crystallography and morphology studies of Fe-Pt martensites: Lenticular to thin plate transition and thin plate morphologies / M. Umemoto, C.M. Wayman // Acta Metallurgica.– 1978.– V.26, No.10.– P.1529-1549..

98. Nakamura F. Martensitic Transformation and the Ageing Effect in Cu-Al-Ni Alloys / F Nakamura, J. Kusui, Y. Shimizu, J. Takamura // J. J.I.M.M.– 1980.– V.44. N.11.– P.1302-1311..

99. Sánchez-Alarcos V. Influence of the atomic order on the magnetic characteristics of a Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloy / V. Sánchez-Alarcos, J.I. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, V. Recarte // J. MMM.– 2008.– V.320.– p.160-163.

100. Sánchez-Alarcos V. Correlation between atomic order and the characteristics of the structural and magnetic transformations in Ni–Mn–Ga shape memory alloys /V.Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, G.J. Cuello// Acta Mat.– 2007.–V.55.– p.3883..

101. Ullakko K. Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals /K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O’Handley and V. V. Kokorin // Appl. Phys. Lett.– Vol.69,No.13.– p.1966-1968..

102. James. R. D. Magnetostriction of martensite / James. R. D. and M. Wuttig// Philosophical Magazine A.– 1998.– V.77,No5.–p. 1273-1299..

103. James R.D. Large field-induced strains in ferromagnetic shape memory materials /R.D. James, R. Tickle, M. Wuttig // Materials Science and Engineering: A.– 1999.– V.273–275.– P.320-325..

104. O’Handley R.C. Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys / R.C. O’Handley // J. Appl. Phys.–1998.– Vol.83,No.6.– p.3263-3270..

105. Wu X. Effect of the Neel temperature, T<sub>N</sub>, on martensitic transformation in Fe–Mn–Si-based shape memory alloys / X. Wu, T.Y Hsu // Materials Characterization.– 2000.– V.45,No.2.– P.137-142..

106. Zhang Y.S. Compositional dependence of the Néel transition, structural stability, magnetic properties and

- electrical resistivity in Fe–Mn–Al–Cr–Si alloys /Y.S. Zhang, X. Lu, X. Tian, Z. Qin // Mat. Sci. Eng.: A.– V.334, No.1-2.–2002.–P.19-27. .
107. Monastyrsky G.E. Martensitic transformation in Fe–Mn–(Si,Ge,Sn) alloys / G.E. Monastyrsky, Yu.N. Koval, G.S. Firstov, J. Van Humbeeck // J de Physique IV.–2003.V.112.–p.355-359.
108. Паскаль Ю.И. Феноменологические характеристики мартенситного гистерезиса /Паскаль Ю.И., Монасевич Л.А.// Известия Вузов. Физика 1978. –№11. –С. 98-103. .
109. Паскаль Ю.И. Закономерности гистерезиса мартенситного превращения никелида титана /Паскаль Ю.И., Монасевич Л.А. // ФММ.–1981.– Т.52.–№5. –С. 1011-1016. .
110. Коваль Ю.Н. Особенности гистерезиса при мартенситных превращениях в модели со случайными неоднородностями/ Ю.Н. Коваль, А.А. Лихачев // Металлофизика. – 1988. – Т. 10, №5. - С.28-34..
111. Likhachev A.A. Differential Equation of Hysteresis: Application to Partial Martensitic Transformation in Shape-Memory Alloys / A.A. Likhachev // Scr. Met. et Mat. – 1995. - Vol.32. - P.633-636..
112. Likhachev A.A. The Model of Hysteresis Behavior of SMA Based on the High Order Approximation of Differential Equation Method / A.A. Likhachev, Yu.N. Koval // J. de Physique, Colloque C5, Supplement au Journal de Physique III. - 1997. - Vol.7 – P.77-82..
113. Cech R. E. Heterogeneous nucleation of the martensite transformation / Cech R. E., Turnbull D. // Trans. AIME. – 1956.– V. 206, No. 1.–P. 124..
114. Umemoto M. Effects of austenitizing temperature and austenite grain size on the formation of athermal martensite in an iron-nickel and an iron-nickel-carbon alloy /Umemoto M., Owen W. S. // Met. Trans. – 1974.– V.5, No.9. –P.2041-2046..
115. Easterling K.E. The martensitic transformation of iron precipitates in a copper matrix /K.E. Easterling, H.M. Miekko-Ojat // Acta Met.–1967.–Vol.15.–p.1133-1141..
116. Easterling K.E. On the nucleation of martensite in iron precipitates /K.E. Easterling, G.C. Weatherly // Acta Met.–1969.–Vol.17.–p.845-852..
117. Kinsman K.R. Structure of martensite in very small iron-rich precipitates / K.R. Kinsman, J.W. Spry, R.J. Asaro // Acta Met.–1975.–Vol.23.–p.1431-1442..
118. Monzen R. Diffusional relaxation around martensitically transformed Fe–Co particles in a Cu matrix / R. Monzen, M. Kato, T. Mori // Acta Met.–1989.–Vol.37, №12.–p.3177-3182..
119. Waitz T. Size effects on the martensitic phase transformation of NiTi nanograins /T. Waitz, T. Antretter, F.D. Fischer, N.K. Simha, H.P. Karnthaler // J. Mech. Phys. Sol.–2007.–Vol.55.– p.419-444..

120. Sugimoto K. Grain-refinement and the related phenomena in quaternary Cu-Al-Ni-Ti shape memory alloys /K. Sugimoto, K. Kamei, H. Matsumoto, et al // J. Phys.– 1982.–43.– p.761-766..
121. Adachi K. Crystal Structure Of the X-Phase In Grain-Refined Cu-Ai-Ni-Ti Shape Memory Alloys / K. Adachi, Y. Hamada, Y. Tagaw // Scripta Metallurgica.- 1987.-V.21.-p.453-458.
122. Wang F.E. Crystal structure and unique martensitic transformation in TiNi /Wang F.E., Buehler W.J., Pickart S.J. // J. Applied Physics. – 1965. – Vol.36, №10, – P.3232-3239..
123. Böhm A. Analysis of structural and functional properties of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Ga<sub>20</sub> after plastic deformation/A. Böhm, S. Roth, G. Naumann, W.-G. Drossel, R. Neugebauer // Mat. Sci. Eng. A.– 2008.– Vol.481-482.– p.266-270..
124. Drdzeń A. Studies of plastically deformed Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy /A. Drdzeń, T. Goryczka K. Prusik, H. Morawiec, J. Lelaćko // Solid State Phenomena.– 2010.– Vol.163.– p.123-126..
125. Besseghini S. Plastic deformation of NiMnGa polycrystals / S. Besseghini, E. Villa, F. Passaretti, M. Pini, F. Bonfanti // Mat. Sci. Eng. A.– 2004.– Vol.378.– p.415-418..
126. Dutkiewicz J. Effect of titanium on structure and martensic transformation in rapidly solidified Cu–Al–Ni–Mn–Ti alloys /Dutkiewicz J., Czeppe T., Morgiel J. // Mat. Sci. Eng. –1999.– Vol.A273-275.– p.703-707..
127. Lojen G. Microstructure of rapid solidified Cu-Al-Ni shape memory alloy ribbons / G. Lojen, I. Anžel, A.C. Kneissl, A. Križman, E. Unterweger, et al. // J. Mat. Proc. Tech.– 2005.– Vol.162-163.– p.220-229..
128. Malaría J. Shape memory properties of Cu-based thin tapes obtained by rapid solidification methods /J. Malaría, C. Elgoyhen, Ph. Vermaut, P. Ochin, R. Portier // Mat. Sci. Eng. A.– 2006.– Vol.438-440.– p.763-767..
129. Sobrero C. Texture in Cu-based shape memory strips obtained by twin roll casting / C. Sobrero, R. Bolmaro, J. Malaría, P. Ochin, R. Portier // Mat. Sci. Eng. A.– 2008.– Vol.481–482.– p.688-692..
130. Potapov P.L. Nanoscale inhomogeneities in melt-spun Ni-Al / P.L. Potapov, P. Ochin, J. Pons D. Schryvers // Acta mater.– 2000.– Vol.48.– p.3833-3845..
131. Schryvers D. Martensitic transformations and microstructures in splat-cooled Ni-Al / D. Schryvers, D. Holland-Moritz // Materials Science and Engineering A.-1999.-V.273-275.-P.697-702.
132. Chernenko V.A. Structural characterization and properties of the Ni<sub>2</sub>MnGa ribbon transforming martensitically / Chernenko V.A., Vitenko I.N. // Mat. Sci. Forum.– 1994.– Vol.166-169.– p.439-442..
133. Scheerbaum N. Magnetic field-induced twin boundary motion in polycrystalline Ni-Mn-Ga fibres / N. Scheerbaum, O. Heczko, J. Liu, D. Hinz, L. Schultz, O. Gutfleisch // New Journal of Physics. – 2008. – Vol. 10, № 7. –P. 073002-1-073002-8..

134. Furuya Y. Thermoelastic phase transformation of melt-spun Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50-x</sub>Cu<sub>x</sub> (x = 0-20 at.%) ribbons / Furuya Y., Matsumoto M., Kimura H.S., Masumoto T. // Mater. Sci. Eng. A. 1991.–Vol.147.–p.L7-L11.
135. Schloßmacher P. Microstructure and properties of crystallized melt-spun Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> ribbons after current-driven thermal cycling / Schloßmacher P., Rösner H., Shelyakov A.V., Gomasasca G., Airolti G. / J. Phys. IV France. 2001.– Vol.11.–p.Pr8-333..
136. Goryczka T. Structure of melt spun Ni<sub>25</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>25</sub> ribbons studied by X-ray diffraction / Goryczka T., Karolus M., Ochinnikov P., Morawiec H. // J. Phys. IV France 2001.– Vol.11.–p.Pr8-345..
137. Kolomytsev V.I. Shape Memory Effect and Phase Transitions in Ti-Ni Alloys / V. I. Kolomytsev, A. Lobodyuk L.G. Khandros // Phys. Stat. Sol. (A) -1981.-V.65.-p.87-96..
138. Rodríguez P.P. Influence of thermo-mechanical processing on the microstructure of Cu-based shape memory alloys produced by powder metallurgy / P.P. Rodríguez, A. Ibarra, A. Iza-Mendia, et al. / Mat. Sci. Eng. A. – Vol.378.– 2004.–p.263-268..
139. Монастирський Г.Є. Дослідження стану порошків одержаних електроіскровим методом із сплавів з мартенситним перетворенням, /А.П. Шпак, Ю.Н. Коваль, Р.Я. Мусієнко, В.И. Коломьцев та інші // Металлофизика и новейшие технологии.-2003.-№6,25.-с.803-816.
140. Nam T.-h. Transformation behaviour of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu alloy ribbons with nano Ti<sub>2</sub>Ni particles / T.-h. Nam Lee, J.-h., Jung, D.-w., et al. // Mat. Sci. Eng. A.–2007.Vol. 449–451.–p.1041-1044..
141. Recarte V. High temperature phase decomposition process in a Cu-Al-Ni shape memory alloy / V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, A. Ibarra, M.L. Nó, J. San Juan // Mat. Sc. Eng. A Vol.–2004.–Vol.378.–p.238-242..
142. Pérez-Landazábal J.I. Neutron diffraction analysis of the  $\beta$  decomposition process in a texture free Cu–Al–Ni shape memory alloy / J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, J. Campo, M.L. Nó, J. San Juan // Physica B.–2004.– Vol.350.–p.1007-1009..
143. Pérez-Landazábal J.I. Study of the stability and decomposition process of the  $\beta$  phase in Cu–Al–Ni shape memory alloys / J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, V. Sánchez-Alarcos, M.L. Nó, J. San Juan // Mat. Sc. Eng. A.– 2006.–Vol.438-440.–p.734-737..
144. Portier R.A. Spark plasma sintering of Cu-Al-Ni shape memory alloy /R.A. Portier, P. Ochinnikov, A.Y. Pasko, G.E. Monastyrsky, A.V. Gilchuk,, V.I. Kolomytsev, Y.N. Koval // Journal of Alloys and Compounds, 577S1, S472-S477 (2013).
145. Murray J.L. The aluminium-copper system / Int Met Rev.-1985.-V.30.-p.211-233.
146. Besseghini S. NiMnGa polycrystalline magnetically activated shape memory alloy: a calorimetric

- investigation / S. Besseghini, M. Pasquale, F. Passaretti, et al // Scripta mater.–2001.–Vol.44, №12.–p.2681–2687..
147. Monastyrsky G.E. Characterization of spark-eroded shape memory alloy powders obtained in cryogenic liquids / G.E. Monastyrsky, P.A. Yakovenko, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval et al // Material Science and Engineering A.-2008.-Vol.481-482.-pp.643-646.
148. Batalu D. Critical Analysis of Al-Ni Phase Diagrams / Batalu D. // Metalurgia International.- 2006.- vol.11, №8, p.36-45..
149. Colín J. Microstructural and lattice parameter study of as-cast and rapidly solidified NiAl intermetallic alloys with Cu additions / J. Colín, S. Serna, B. Campillo, O. Flores, J. Juárez-Islas // Intermetallics.– 2008.– Vol.16.– p.847-853..
150. Cui C.Y. Phase constituents in Ni-Al-Co-Ti quaternary alloys / C.Y. Cui, Y.F. Gu, D.H. Ping, H. Harada // Intermetallics.– 2008.–Vol.16.–p.910-916..
151. Zhu J. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Ni-Al-Ru ternary system / J. Zhu, C. Zhang, W. Cao et al. // Acta Materialia.– 2009.–Vol.57.–p.202-212..
152. Song S.H. Effects of ternary elements on phase transformation and microstructure of NiAl/Ni<sub>3</sub>Al two-phase alloys / S.H. Song, S.H. Kim, M.H. Oh, J.H. Lee, D.M. Wee // Intermetallics.–2005.–Vol.13.–p.203-210..
153. Thompson R.J. Effect of ternary elements on a martensitic transformation in  $\beta$ -NiAl / R.J. Thompson, J.-C. Zhao, K.J. Hemker // Intermetallics 2010.–Vol.18.–p.796-802..
154. Inoue A. Microstructure and Rapidly Quenched Mechanical Properties of L12 Alloys in Ni-Al-X Systems / A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto // Met. Trans. A.–1983.–Vol.14A.–p.1367-1377..
155. Yang J. H. On the formation mechanism of Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> in NiAl-base alloys: Part I. Microstructures / J. H. Yang, C. M. Wayman // Intermetallics.– 1994.– Vol.2.–p.111-119..
156. Kataeva N.V. Formation of Ni<sub>2</sub>Al and Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> superstructures and reversibility of martensitic transformation in NiAl-based b-alloys / N.V. Kataeva, S.V. Kositsyn, A.I. Valiullin // Materials Science and Engineering A.-2006.- V.438–440.-p.312–314.
157. Schryvers D. Electron microscopy and diffraction study of the composition dependency of the 3R microtwinned martensite in Ni-Al / D. Schryvers, B. De Saegher, J. Van Landuyt // Materials Research Bulletin.- 1991.-Vol.26,1.-P.57-66.
158. Schryvers D. Ni<sub>2</sub>Al versus Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> ordering in Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> austenite and martensite / D. Schryvers L Toth J VanHumbeeck J Beyer // J. Phys. IV France 05 (1995) C8-1029–C8-1033.
159. Tripathi S.N. The Hf-Pd (Hafnium-Palladium) System / S.N. Tripathi, S.R. Bharadwaj // J. Phase Equilibria.–



1995.– Vol.16.–p.527-531..

160. Levy O. Hafnium binary alloys from experiments and first principles / O. Levy, Gus L.W. Hart, S. Curtarolo // *Acta Materialia*. –Vol.58, №8.– P.2887-2897..

161. Maki T. Ferrous shape memory alloys / T. Maki // in *Shape Memory Materials*, [Ed: K. Otsuka, C.M. Wayman] Cambridge University Press: Cambridge.–1998.–p.117-173..

162. Donner P. Meltspun, Iron based shape memory alloys / P. Donner and E. Hombogen // *Praktischen metallographie*. –1989.–Vol.26.–p.307-317..

163. Nishida M. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys / M. Nishida, C.M. Wayman, T. Honma // *Met. Trans.*– 1986.–Vol.17A.– p.1505-1513..

164. Tarhan E. Ageing characteristics of copper based shape memory alloys / E. Tarhan // Thesis (Ph. D.), Middle East Technical University: Ankara, 2004.–pp.215..

165. Штекман Х. Термоупругое и гистерезисное поведение монокристаллов сплавов с памятью формы на медной основе // Автореферат дис. канд. физ.-мат. наук.–Киев, 1996.–22с..

166. Morris M.A. Microstructural influence of Mn additions on thermoelastic and pseudoelastic properties of Cu-Al-Ni alloys / M.A. Morris, T. Lipe // *Acta Metall.*–Vol.42.– 1994.–p.1583-1594..

167. Söderberg O. Microstructure and properties of Ni-Mn-Ga alloys produced by rapid solidification and pulsed electric current sintering / O.Söderberg, D.Brown, I.Aaltio et al // *J. Alloys and Compounds*.–2011.–V.509,20.– P.5981-5987..

168. Sánchez-Alarcos V. Influence of Long-Range Atomic Order on the Structural and Magnetic Properties of Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys / V. Sánchez-Alarcos, J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte // *Mat. Sci. Forum*.– 2011.–Vol.684.– p.85-103.

169. Overholser R.W. Chemical ordering in Ni-Mn-Ga Heusler alloys / R.W. Overholser, M. Wuttig / *Scripta Mater.* – 1999.– Vol.40.– p.1095–1102..

170. Chung C.Y. Thin films of ferromagnetic shape memory alloys processed by laser beam ablation / C.Y. Chung, V.A. Chemenko, V.V. Khovailo et al. // *Materials Science and Engineering A*.– Vol.378.– 2004.– p.443-447..

171. Singh R.K. Thermal, structural and magnetic characterization of Ni–Mn–Ga sheets fabricated by powder in tube roll bonding technique / R.K. Singh, R. Gopalan / *Materials Science and Engineering B*.– 2008.–Vol.151.– p.199-204. .

172. Vermaut P. Unexpected Constrained Twin Hierarchy in Equiatomic Ru-Based High Temperature Shape Memory Alloy Martensite / P. Vermaut, A. Manzoni, A. Denquin, F. Prima, R. Portier // *Materials Science Forum*.

–2013.– Vol.738-739.– P.195-199..

173. Declairieux C. Study of the martensitic transformation in the Hafnium-Palladium system / C Declairieux, P. Vermaut, R. Portier, P. Ochin, V. Kolomytsev, A. Pasko, G. Monastyrsky // Precidings to ESOMAT 2009, September 2009, Prague, 04005.

174. Vermaut Ph. Martensitic transformation and shape memory effect at very high temperatures in HfPd, and TiAu intermetallic compounds / Ph. Vermaut, C. Declairieux, P. Ochin, V. Kolomytsev, A. Pasko, G. Monastyrsky et al // JAC.-2013.-V.577S1.-p. S388-S392 .

175. Firstov G.S. High-temperature shape memory alloys Some recent developments / G.S. Firstov, J. Van Humbeeck, Y.N. Koval // Mat. Sci. Eng. A.– 2004.– Vol.378.– p.2–10..

176. Dalle F. Interface mobility in Ni<sub>49.8</sub>Ti<sub>42.2</sub>Hf<sub>8</sub> shape memory alloy / F. Dalle, E. Perrin, P. Vermaut, M. Masse, R. Portier // Acta Mater.– Vol.50, No.14.– 2002.– p.3557-3565..

177. Bigelow G.S. Load-biased shape-memory and superelastic properties of a precipitation strengthened high-temperature Ni<sub>50.3</sub>Ti<sub>29.7</sub>Hf<sub>20</sub> alloy / G.S. Bigelow, A. Garg, S.A.II. Padula, D.J. Gaydos, R.D. Noebe // Scripta Mater. 2011.– Vol.64.– p.725–728..

178. Huang Y. Critical cooling rate and thermal stability for a Ti–Zr–Ni–Cu–Be metallic glass / Yongjiang Huang, Jun Shen, John J.J. Chen, Jianfei Sun // J. Alloys and Compounds.-2009.- V.477(1–2).-P.920-924.

179. Elliott R.S. Reversible stress-induced martensitic phase transformations in a bi-atomic crystal / R.S. Elliott, N. Triantafyllidis, J.A. Shaw // J. Mechanics and Physics of Solids.– 2011.– Vol.59.– p.216- 236..

180. Elliott R.S. Stability of thermally-induced martensitic transformations in bi-atomic crystals / R.S. Elliott, J.A. Shaw, N. Triantafyllidis // J. Mechanics and Physics of Solids.– 2002.– Vol.50.– p.2463- 2493..

181. Bhattacharya K. Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations / K. Bhattacharya, S. Conti, G. Zanzotto J. Zimmer // Nature.– 2004.– Vol.28 .– p.55-59..

182. Арбузова И.А. Деформация и восстановление формы при мартенситных превращениях в сплаве Cu-Sn / И.А. Арбузова, Ю.Н. Коваль, В.В. Мартынов, Л.Г. Хандрос // Физика и металловедение. -1973. -Вып. 35. №6. -С. 1278-1284..

183. Andersson M. Martensitic and magnetic transformations in Fe-Mn-Si shape memory alloys / M. Andersson, H. Forsberg, J. Agren // Trans. Mat. Res. Soc. Jpn..– 1994.– Vol.18B.– p.973-976..

184. Zhang L. Thermal evolution behavior of carbides and  $\gamma'$  precipitates in FGH96 superalloy powder / L. Zhang, H. Liu, X. He, Rafi-ud-din, et al // Materials Characterization.–2012.– Vol.67 –P.52-64..

185. Lu X. Microstructure and mechanical properties of Fe-Mn-Ge Alloys / X. Lu, B. Zhang, Z. Qin et al. // Mat.

Sci. Eng. □ 2003. □ Vol.A347. □ p.258-264..

186. Lu X. Martensitic transformation behavior of FeMnGe alloys / X. Lu, Z. Qin, Y. Zhang et al. // J. Mat. Res. □ 2000. □ Vol.15, #2. □ p.329-331..

187. Zhang B. Influence of Ge on the antiferromagnetic transition and  $\gamma \rightarrow \epsilon$  martensitic transformation of Fe-24Mn alloys / B. Zhang // Acta Met. Sinica (Eng. Let.). □ 2002. □ Vol.15, 6. □ p.517-524..

188. Lu Xing Study of the paramagnetic-antiferromagnetic transition and the  $\gamma \rightarrow \epsilon$  martensitic transformation in Fe-Mn alloys / Lu Xing, Qin Zuoxiang, Zhang Yansheng et al. // J. Mat. Sci. □ 2000. □ Vol.35. □ p.5597-5603..

189. Jin X.J. Thermodynamic consideration of antiferromagnetic transition on fcc(□) □ hcp(□) martensitic transformation in Fe-Mn-Si shape memory alloys / X.J. Jin, T.Y. Hsu // Mat. Chem. Phys. □ 1999. □ Vol.61. □ p.135-138..

190. Xuejun J. Critical driving force for martensitic transformation fcc(□) □ hcp(□) in Fe-Mn-Si shape memory alloys / J. Xuejun, X. Zuyao (T.Y. Hsu) // Science in China (Series E). □ 1999. □ Vol.42, No.3. □ p.266-274.

191. Yang J.H. Development of Fe-based shape memory alloys associated with face-centered cubic-hexagonal close-packed martensitic transformations / Yang JH, Chen H, Wayman CM. // Metall. Trans. □ 1992. □ Vol.23A. □ pp.1431-1454..

192. Koval Yu.N. Effect of additions Re in NiAl based alloys / Yu. N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, G.S. Firstov, J. van Humbeeck // J. Phys. IV France. □ 2003. □ Vol.112. □ p.1063-1066.

193. Коваль Ю.Н. Мартенситное превращение в сплавах на основе Ni-Al-Re / Ю. Н. Коваль, Г. Е. Монастырский, В.В. Односум // Металлофизика и новейшие технологии. □ 2001. □ Т.23. □ с.69-75.

194. Koval Yu.N. The influence of the alloying with B and Re on NiAl based alloys / Yu.N Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, T. Czeppe et al. // Archives of Metallurgy and Materials, 51, 2, p. 277-281 (2007).

195. Kim H.Y. Martensitic transformation behavior in Ni-Al and Ni-Al-Re melt-spun ribbons / H.Y. Kim, S. Miyazaki // Scripta Materialia. □ 2004. □ Vol.50, No.2. □ P.237-241..

196. "Hui-Jang Kang 3R and 14M martensitic transformations in as-rolled and annealed Ni<sub>64</sub>Al<sub>34.5</sub>Re<sub>1.5</sub> shape memory alloy / Hui-Jang Kang, Shyi-Kaan Wu, Ling-Mei Wu // Journal of Alloys and Compounds. □ 2011. □ 509. □ 1619-1625".

197. Webber J.G. Studies of a quasi-binary  $\beta$ -NiAl and  $\alpha$ -Re eutectic / J.G. Webber, D. C. Van Aken // 1989. □ Scr. Met. □ Vol.23. □ p.193-196..

198. Saburi T. Crystallographic similarities in shape memory martensites / T. Saburi, C. M. Wayman // Acta Metallurgica. □ 1979. □ Vol.27, 6. □ P.979-995.

199. Cornish L.A. A metallographic study of the AlNiRe phase diagram / L.A. Cornish, M.J. Witcomb // J. All. Comp.– 1999.– Vol.291.– p.145-166. .
200. Mason D.P. Microstructural Studies of  $\beta$ -NiAl and  $\alpha$ -Re Composites Produced by Eutectic Solidification / D.P. Mason, D.C. Van Aken, J.G. Webber // MRS Proceedings.– 1990.– Vol.194.– p.341-349..
201. Deges J. APFIM investigations on quasi-binary hypoeutectic NiAl–Re alloys / J. Deges, A. Schneider, R. Fischer, G. Frommeyer // Materials Science and Engineering: A.-2003.-Vol.353,1–2.-P.80-86.
202. Smith T.F. Thermal expansion studies of pre-transformation behaviour / T. F. Smith, T. R. Finlayson // Thermochemica Acta.-1993.-Vol.218.-P.135-144.
203. T.Czeppe The microstructure and martensitic transformation in Ni-Al alloys with Yttrium Addition/ T.Czeppe, Yu.N.Koval, G.E.Monastyrsky// J. de Physique IV France 7, Col. C5, Supplement au Journal de Physique III de Novembre 1997, p. C5-173 (1997).
204. Au Y.K. Thermoelastic behavior of the martensitic transformation in  $\beta'$  NiAl alloys /Y. K. Au, C. M. Wayman//Scripta Metallurgica.-1972.-Vol.6,12.-P.1209-1214.
205. Ponomareva A.V. Site preference and effect of alloying on elastic properties of ternary B2 NiAl-based alloys /A. V. Ponomareva, E. I. Isaev, Yu. Kh. Vekilov, I. A. Abrikosov// Physical Review B 85, 144117 (2012).
206. Kitabjian P.H. Atomic Size Effects In Ni-Al Based Solid Solutions/ P.H. Kitabjian, W.D. Nix // Acta mater.- 1998.-Vol.46,No.2.-pp.701-710.
207. Noebe R.D. Physical and Mechanical Metallurgy of NiAl/Noebe R.D., Bowman R.R., Nathal M.V.//NASA Lewis Research Center, Report 3398, 1994. .
208. Murakami Y. Self-accommodation and morphology of 14M (7R)martensites in an Ni-37.0at.%Al alloy /Murakami Y., Otsuka K., Hanada S., Watanabe S.//Materials Transactions JIM.-1992.-V.33.-p.282-28.
209. Martynov V.V. Crystal structure of stress-induced and thermal martensites in 63.1at%Ni-Al alloy / V.V. Martynov, K. Enami, L. G. Khandros, A. V. Tkachenko, S. Nenno//Scripta Metallurgica, Volume 17, Issue 10, October 1983, Pages 1167-1171.
210. Koval Yu.N. Influence of the Ga Alloying on the Properties of NiAl Based Alloys, Diffusion and defect data / Yu.N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, T. Czeppe et all // Solid state data. Part B, Solid state phenomena.-2007.-vol.130.-pp. 117-120.
211. Potapov P. Effect of L1<sub>0</sub> - Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> Reordering on Properties of Martensitic Ni-Al Alloys /P. Potapov, S. Song, V. Udovenko, K. Jee// Journal de Physique IV Colloque, 1997, 07 (C5), pp.C5-245-C5-250.
212. Chakravorty S. The thermoelastic martensitic transformation in  $\beta'$  NiAl alloys: I. Crystallography and

- morphology /S. Chakravorty, C.M. Wayman // Metallurgical and Materials Transactions A.-V.7(4).-p.555-568.
213. Mehrer H. Self-diffusion, Solute-diffusion and Interdiffusion in Binary Intermetallics / H. Mehrer // Diffusion Foundations.-2014.-V.2 pp.1-72.
214. Khadkikar P.S. Transformation to Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> in a 63.0 At. Pct Ni-Al alloy /P.S. Khadkikar, I. E. Locci, K. Vedula, G. M. Michal // Metall. and Mat. Trans. A.-1993.-V.24,1.-p.83-94..
215. Schryvers D. Electron microscopy study of the formation of Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> in a Ni<sub>62.5</sub>Al<sub>37.5</sub> B2 alloy—II. Plate crystallography / D.Schryvers, Y.Ma, L.Toth, L.Tanner//Acta Metallurgica et Materialia.-1995.-V.43,11.-p.4057-4065.
216. Sordelet D.J. Isothermal nature of martensite formation in Pt-modified  $\beta$ -NiAl alloys / D.J. Sordelet, M.F. Besser, R.T. Ott, B.J. Zimmerman, W.D. Porter, B. Gleeson // Acta Materialia 55 (2007) 2433–2441.
217. Monastyrsky G.E. Martensitic Transformation in Ni-Al-Pt High Temperature Shape Memory Alloys / G.E. Monastyrsky, P. Ochinnikov, V.V. Odnosum, et al // Mat.Sci. Forum.-2013.-V.738-739.-p.506-511..
218. Kissinger H.E. Variation of peak temperature with heating rate in Differential Thermal Analysis /H.E. Kissinger//J. Res Nat Bur Stand.-1956.-Vol.57,No.4.-p.217-221.
219. Marino K.A. Ni and Al diffusion in Ni-rich NiAl and the effect of Pt additions / K.A. Marino, E.A. Carter // Intermetallics.-2010.-V.18.-p.1470-1479.
220. Marino K.A. The effect of platinum on defect formation energies in  $\beta$ -NiAl /K.A. Marino, E.A. Carter// Acta Materialia.-2008.-56.-p.3502–3510.
221. Jiang C. Site preference of transition-metal elements in B2 NiAl: A comprehensive study / C. Jiang // Acta Materialia.– 2007.– Vol.55.– p.4799–4806..
222. Jiang C. A combined first-principles and experimental study of the lattice site preference of Pt in B2 NiAl /C. Jiang, M.F. Besser, D.J. Sordelet, B. Gleeson // Acta Materialia.– 2005.– Vol.53.– p.2101–2109..
223. Hayashi S.  $\alpha$ -NiPt(Al) and phase equilibria in the Ni–Al–Pt system at 1150oC /S. Hayashi, S.I. Ford, D.J. Young, D.J. Sordelet, M.F. Besser, B. Gleeson// Acta Materialia.-2005.-V.53.-p.3319–3328.
224. Morsi K. Review: reaction synthesis processing of Ni–Al / K. Morsi // Materials Science and Engineering A. – 2001. – Vol. 299, – P.1–15.
225. Barzykin V.V. Initiation of SHS processes / V.V. Barzykin // Pure Appl. Chem. – 1992. – Vol. 64, №7, – P. 909–918..
226. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling / C. Suryanarayana // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46, № 1-2. – P.1-184..

227. Zhu S.L. Processing of porous TiNi shape memory alloy from elemental powders by Ar-sintering / S.L. Zhu, X.J. Yang, F. Hu, S.H. Deng, Z.D. Cui // *Materials Letters*. – 2004. – Vol. 58, – P. 2369–2373..
228. Zhang Ning TiNi shape memory alloys prepared by normal sintering / Ning Zhang, P Babayan Khosrovabadi, J.H Lindenhovius, B.H Kolster // *Materials Science and Engineering: A*. – 1992. – Vol. 150, № 2, – P. 263–270..
229. Panigrahi B.B. Dilatometric sintering study of Ti–50Ni elemental powders / B.B. Panigrahi, M.M. Godkhindi // *Intermetallics*. – 2006. – Vol. 14, – P. 130–135..
230. Li B. Y. Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure / B.Y Li, L.J Rong, Y.Y Li, V.E Gjunter // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48, № 15. – P. 3895–3904..
231. Yi H.C. Combustion synthesis of TiNi intermetallic compounds: Part 1. Determination of heat of fusion of TiNi and heat capacity of liquid TiNi / H.C. Yi, J. Moore // *J. Mater. Sc.* – 1988. – Vol.24, – P. 3449–3455..
232. Green S.M. Powder Metallurgical Processing of Ni–Ti Shape Memory Alloy / S.M. Green, D.M. Grant, N.R. Kelly // *Powder Metallurgy*. – 1997. – Vol. 40, №1, – P. 43–47..
233. Morris D.G. NiTi intermetallic by mixing, milling and interdiffusing elemental components / D.G. Morris, M.A. Morris // *Materials Science and Engineering: A*. – 1989. – Vol. 110, – P. 139–149..
234. Hey J.C. Shape memory TiNi synthesis from elemental powders / J.C. Hey, A.P. Jardine // *Materials Science and Engineering: A*. – 1994. – Vol. 188, №1–2, – P. 291–300..
235. Li B.Y. An Investigation of the Synthesis of Ti-50 At. Pct Ni Alloys through Combustion Synthesis and Conventional Powder Sintering / Li B.Y., Rong L.J., Li Y.Y., Gjunter V.E. // *Metall. Mater. Trans.* – 2000. – Vol. 31A, – P.1867–1871..
236. Martynova I. Shape memory and superelasticity behaviour of porous ti-ni material / I. Martynova, V. Skorohod, S. Solomin, S. Goncharuk // *J. de physique IV, Colloque C4*. – 1991. – Vol.1, – P. C4-421–C4-426..
237. Duerig T.W. A shape memory Alloy for High-Temperature Applications / T.W. Duerig, J. Albert, G.H. Gessinger // *Journal of Metals*. – 1982. – December, – P.14–20..
238. Jean R.D. The effect of powder metallurgy on Cu-Al-Ni shape memory alloys / R.D. Jean, T.Y. Wu, S.S. Leu // *Scr. Metall. Mater.* – 1991. – Vol. 25, – P. 883–888..
239. Leu S.S. Effect of rapid solidification on mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys / S.S. Leu, Y. Chen, R.D. Jean // *J. Mater. Sci.* – 1992 – Vol. 27, – P. 2792–2798..
240. Vajpai S.K. Microstructure and properties of Cu–Al–Ni shape memory alloy strips prepared via hot densification rolling of argon atomized powder preforms / S.K. Vajpai, R.K. Dube, S. Sangal // *Materials Science*



and Engineering A. – 2011. – Vol.529, – P.387..

241. Pérez-Sáez R.B. Advanced shape memory alloys processed by powder metallurgy / R.B. Pérez-Sáez, V. Recarte, M.L. Nó, O.A. Ruano, J.S. Juan / Advanced engineering materials. – 2000. – Vol. 2, No.1-2, – P. 49-52..

242. "Rodríguez P. P. Influence of thermo-mechanical processing on the microstructure of Cu-based shape memory alloys produced by powder metallurgy / P. P. Rodríguez, A. Ibarra, A. Iza-Mendia, V. Recarte, et al //," Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Vol. 378, № 1-2 – P. 263-268..

243. Ibarra A. Internal friction behaviour during martensitic transformation in shape memory alloys processed by powder metallurgy / A. Ibarra, P. P Rodríguez, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, M. L. Nó, J. San Juan //– 2004. – Vol. 370, № 1-2 – P. 492-496..

244. Li Z. Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy processed by mechanical alloying and powder metallurgy / Z. Li, Z. Pan, N. Tang, Y. Jiang, N. Liu, M. Fang, F. Zheng // Materials Science and Engineering: A. – 2006. – Vol. 417, № 1-2. – P. 225-229..

245. Brama M. Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts / M. Bram, A. Ahmad-Khanlou, A. Heckmann, B. Fuchs, H.P. Buchkremer // Materials Science and Engineering: A. – 2002. – Vol. 337, №1-2, – P.254-263..

246. McNeese Matthew D. Processing of TiNi from elemental powders by hot isostatic pressing / Matthew D McNeese, Dimitris C Lagoudas, Thomas C Pollock // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Vol.280, №2, – P.334-348..

247. Schüller E. Hot Isostatic Pressing (HIP) of Elemental Powder Mixtures and Prealloyed Powder for NiTi Shape Memory Parts / E. Schüller, O.A. Hamed, M. Bram, D. Sebold, H.P. Buchkremer, D. Stöver // Advanced Engineering Materials.–2003.– Vol. 5, – P.918-924.

248. Sekiguchi Y. Study on the hot pressed powder metallurgy of a TiNi shape memory alloy / Y. Sekiguchi, K. Funami, H. Funakubo, Y. Suzuki // J. Phys. Colloques. – 1982. – Vol. 43, – P. C4-279-C4-284..

249. Yuan B. Microstructure and martensitic transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy prepared by hot isostatic pressing processing / Yuan B., Chung C.Y., Zhu M. // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – Vol.382, – P. 181-187..

250. Yuan B. A comparative study of the porous TiNi shape-memory alloys fabricated by three different processes / B. Yuan, X. P. Zhang, M. Zhu, M. Q. Zeng, C. Y. Chung // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2006. – Vol. 37, № 3. – P. 755-761..

251. Yuan B. Superelastic properties of porous TiNi shape memory alloys prepared by hot isostatic pressing / B.

Yuan, C. Y. Chung, P. Huang, M. Zhu // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 438-440. – P. 657-660..

252. Wu S. Pore formation mechanism and characterisation of porous NiTi shape memory alloys synthesized by capsule-free hot isostatic pressing / S. Wu, C.Y. Chung, X. Liu, P.K. Chu, J.P.Y. Ho, C.L. Chu et al // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55, – P.3437-3451..

253. Krone L. Mechanical behaviour of NiTi parts prepared by powder metallurgical methods / L. Krone, E. Schüller, M. Bram, O. Hamed, H.-P. Buchkremer, D. Stöver // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – Vol. 378, – P. 185–190..

254. Итин В.И. Структура и свойства материалов на основе никелида титана, полученных с использованием СВС / В.И.Итин, В.Н.Хачин, А.Д.Братчиков и др. // *Изв. вузов,- Физика*, 1977.-№12.-с. 117-120..

255. Братчиков А.Д. СВС никелида титана / А.Д.Братчиков, А.Г.Мержанов, В.И.Итин и др.// *Порошковая металлургия*, 1980.-№1.-с. 7-12..

256. Итин В.И. Получение никелида титана методом СВС / В.И.Итин, В.Н.Хачин, В.Э.Гюнтер и др. // *Порошковая металлургия*, 1983.-№3.-с.4-6..

257. Итин В.И. Метод получения интерметаллических соединений титана и сплавов на их основе с использованием СВС / В.И.Итин, Д.Б.Чернов, В.Н.Хачин и др. // *Сплавы титана с особыми свойствами*, - М.: Наука, 1982.-с.159-163..

258. Мартынова И.Ф. Дилатометрическое и термографическое исследование спекания пористого никелида титана. 1. Особенности получения пористого никелида титана реакционным спеканием / Петрищев В.Я., Скороход В.В.// *Порошковая металлургия*, -1983.-№11.-с.31-36. .

259. Chu C. L. Preparation of TiNi shape memory alloy porosity by SHS / C. L. Chu, B. Li, S. D. Wang, S. G. et al // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 1997. – Vol. 7, № 4. – P. 84-87..

260. Neves F. Reactive extrusion synthesis of mechanically activated Ti<sub>50</sub>Ni powders / F. Neves, I. Martins, J.B. Correia, M. Oliveira, E. Gaffet // *Intermetallics*. – 2007. – Vol. 15, – P. 1623-1631..

261. Yi H.C. Combustion synthesis of TiNi intermetallic compounds: Part III. Microstructural characterization / H.C. Yi, J. Moore // *J. Mater. Sc.* – 1992. – Vol.27, – P. 5067–5072..

262. Goh C.W. Influence of nanocrystalline Ni-Ti reaction agent on self-propagating high-temperature synthesized porous NiTi / C.W. Goh, Y.W.Gu, C.S. Lim, B.Y. Tay // *Intermetallics*. – 2007. – Vol. 15, – P. 461-467..

263. Bertheville B. Enhanced powder sintering of near-equiatomic NiTi / B. Bertheville, J.-E. Bidaux // *Journal of*

Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 387, P. 211–216..

264. Zhao Jinlong, Synthesis of NiTi particles by chemical reaction in molten salts / Jinlong Zhao, Lishan Cui, Wanfu Gao, Yanjun Zheng // *Intermetallics*. – 2005. – Vol.13, – P. 301–303..

265. Jee K. Shape memory effect in Ni-Al and Ni-Mn-based alloys / K. Jee, P. Potapov, S. Song, M. Shin // *Scripta Materialia*. – 1997. – Vol. 36, – P.207-212..

266. Tian B. Phase transformation of NiTi shape memory alloy powders prepared by ball milling / B. Tian, Y.X. Tong, F. Chen, Y. Liua, Y.F. Zheng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 477, – P. 576–579..

267. Maziarz W. Mechanically alloyed and hot pressed Ni–49.7Ti alloy / W. Maziarz, J. Dutkiewicz, J. Van Humbeeck, T. Czeppe // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – Vol. 375–377, – P. 844–848..

268. Gu Y.W. Solid state synthesis of nanocrystalline and/or amorphous 50Ni–50Ti alloy / Y.W. Gu, C.W. Goh, L.S. Go,b, C.S. Lim, A.E.W. Jarfors, B.Y. Tay, M.S. Yong // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – Vol. 392, – P. 222–228..

269. Terayama A. Shape memory characteristics of the P/M-processed Ti–Ni–Cu alloys / A. Terayamaa, H. Kyogoku // *Materials Science and Engineering A*. – 2010. – Vol. 527, – P. 5484–5491.

270. Mashreghi A. Partial martensitic transformation of nanocrystalline NiAl intermetallic during / A. Mashreghi, M.M. Moshksar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 482, – P.196-198..

271. Kubaski E.T. Effect of milling variables on the synthesis of NiAl intermetallic compound by mechanical alloying / E.T. Kubaski, O.M. Cintho, J.D.T. Capocchi // *Powder Technology*. – 2011. – Vol. 214, P. 77–82..

272. Chung C.Y. Effect of mechanical alloying on the solid state reaction processing Ni-36.5 at.% Al alloy/ C.Y. Chung, M. Zhu, C.H. Man // *Intermetallics*. – 2002. – Vol. 10.– P. 865-971.

273. Pyo S. G. Transmission electron microscopy characterization of mechanically alloyed NiAl powder and hot-pressed product / S. G. Pyo, N. J. Kim and P. Nash // *Materials Science and Engineering*. – 1994. Vol. A181/A182, P.1169-1173..

274. Chen T. Synthesis and characterization of mechanically alloyed and shock-consolidated nanocrystalline NiAl intermetallic / T. Chen, J.M. Hampikian, N.N. Thadhani // *Acta materialia*. – 1999. – Vol. 47, No. 8, – P. 2567-2579..

275. Dymek S. Deformation mechanisms and ductility of mechanically alloyed NiAl / Deformation mechanisms and ductility of mechanically alloyed NiAl / S. Dymek, M. Dollar, S.J. Hwang, P. Nash // *Materials Science and Engineering: A*. – 1992. – Vol. 152, No. 1-2..

276. Hatchard T. D. Production of Ni<sub>100-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Gay magnetic shape memory alloys by mechanical alloying /

T D Hatchard, J S Thome, S P Farrell, R A Dunlap // Journal of Physics Condensed Matter. – 2008. – Vol. 20, – P.445205-445213..

277. Zhu Li-Hui Study on martensitic transformation of mechanically alloyed nanocrystalline Fe–Ni /Zhu Li-Huia, Huang Qing-Wei // Materials Letters. – 2003. – Vol. 57. –P.4070–4073..

278. Kaloshkin S.D. Phase transformations in Fe–Ni system at mechanical alloying and consequent annealing of elemental powder mixtures / S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, I.A. Tomilin, Yu.V. Baldokhin, E.V. Shelekhov // Physica B.–2001.–Vol. 299, – P.236–241..

279. Valeanu M. Martensitic transformation of Ti50Ni30Cu20 alloy prepared by powder metalurgy / M. Valeanu, M. Lucaci, A.D. Crisan, M. Sofronie, L. Leonat, V. Kuncser // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 509, – P.4495–4498..

280. Terayama A. Fabrication of TiNi Powder by Mechanical Alloying and Shape Memory Characteristics of the Sintered Alloy / A. Terayama, H. Kyogoku, M. Sakamura, S. Komatsu // Materials Transactions. – 2006. – Vol. 47, № 3. – P. 550-557..

281. Zhu X. Structure evolution of Cu-based shape memory powder during / XIAO Zhu, I Zhou, FANG Mei, LUO Ming, GONG Shen, TANG Ning // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2007. – Vol. 17, – P.1422-1427..

282. Zhu X. Effect of processing of mechanical alloying and powder metallurgy / Zhu Xiao, Zhou Li, Mei Fang, Shiyun Xiong, Xiaofei Sheng, Mengqi Zhou // Materials Science and Engineering A. – 2008. – Vol. 488, – P.266–272..

283. Vajpai S. K. A novel powder metallurgy processing approach to prepare fine-grained Cu–Al–Ni shape-memory alloy strips from elemental powders / S. K. Vajpai, R. K. Dube, P. Chatterjee, S. Sangal // Metall. Mater. Trans. A.–2012.– Vol.43, № 7.– P.2484-2499..

284. Tang S. M. Preparation of Cu–Al–Ni-based shape memory alloys by mechanical alloying and powder metallurgy method / S. M. Tang, C. Y. Chung, W. G. Liu // Journal of Materials Processing Technology. – 1997. – Vol. 63, № 1–3. – P. 307-312..

285. Tang S. M. Preparation of Cu–Al–Ni-based shape memory alloys by mechanical alloying and powder metallurgy method / S. M. Tang, C. Y. Chung, W. G. Liu // Journal of Materials Processing Technology. – 1997. – Vol. 63, № 1–3. – P. 307-312..

286. Mulder J.H. Investigation of high temperature shape memory alloys from the Ni–Ti–Zr and Ni–Ti–Hf Systems. Phd. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1994..

287. Monastyrsky G.E. Powder metallurgical processing of Ni–Ti–Zr alloys undergoing martensitic

transformation: part I / Monastyrsky G.E., V.V. Odhosum, J. Van Humbeeck , V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Intermetallics.-2002.-v.10,1.-pp.95-103..

288. Monastyrsky G.E. Powder metallurgical processing of Ni–Ti–Zr alloys undergoing martensitic transformation: part II / Monastyrsky G.E., J. Van Humbeeck , V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Intermetallics.-2002.-v.10,1.-pp.613-624..

289. Еременко В. Н. Фазы лавеса в тройных системах переходных металлов IV группы с никелем / В. Н. Еременко, Е. Л. Семенова, Л. А. Третьяченко ; АН УССР. Ин-т пробл. материаловед. // Фаз. равновесия, структура и свойства сплавов. – Киев, 1990. – С. 156-158..

290. Еременко В.Н. Поверхность ликвидуса и схема кристаллизации сплавов системы Ti-Ni-Zr, содержащих до 50% Ni/ В.Н. Еременко, Е.Л. Семенова, Л.А. Третьяченко // Порош. металлургия. – 1991. – №8. – С.49-54..

291. Еременко В.Н. Проекция поверхности солидуса системы Ti-Ni-Zr в области Ti-TiNi-ZrNi-Zr / В.Н. Еременко, Е.Л. Семенова, Л.А. Третьяченко // Академия наук СССР. Известия. Сер. Металлы. – 1990. – N 6. – С.191-196..

292. Еременко, В. Н. Строение сплавов тройной системы Ni-Zr-Ti по сечению TiNi-ZrNi / Металловедение/ В. Н. Еременко, Е. Л. Семенова, Л. А. Третьяченко, З. Г. Доматырко // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1989. – №6. – С.85-87..

293. Bastin G.F. Diffusion in the titanium-nickel system: I. occurrence and growth of the various intermetallic compounds / G.F.Bastin, G.D.Rieck // Metallurgical Transactions. – 1974. – Vol.5, № 8. – P.1817-1826..

294. Rothová V. Grain boundary self-diffusion in nickel: comparison of theoretical and experimental and experimental diffusivities / Věra ROTHOVÁ, Milan SVOBODA, Jiří BURŠÍK // Proceedings of the conference: Metal 2010, 18.20.5.2010, Rožnov pod Radhoštěm, Česk.

295. Zhang L. Thermal investigation of fabricating porous NiTi SMA by SHS / Lixiang Zhang \*, Zhiguo Wang // Experimental Thermal and Fluid Science. – 2008. – Vol.32. – P.1255–1263..

296. Pohrelyuk I.M. On the problem of intensification of nitriding / I.M. Pohrelyuk // Mater. Sci. – 1999. – Vol.35, №1, P.66-74..

297. Mallett M.W. The Reaction of Nitrogen with, and the Diffusion of Nitrogen in, Beta Zirconium /M.W. Mallett, J. Belle, B.B. Cleland // J. Electrochem. Soc. – 1954. – Vol.101, №1 P.1-5..

298. D. Starosvetsky Coating Improves the Corrosion Behavior of Superelastic NiTi Surgical Alloy / D. Starosvetsky, I. Gotman/ Surf. Coat. Tech. – 2001. – Vol.148. – P.268-276,..

299. Chotirach M. Zr-based intermetallic diffusion barriers for stainless steel supported palladium membranes / M. Chotirach, S. Tantayanon, S. Tungasmitad, K. Kriausakul / J. Membrane Science.–2012.–Vol.405– 406.–P.92–103..
300. Nowak W.B. Diffusion of nickel through titanium nitride films / Nowak W.B., Keukelaar R., Wang W., Nyaiesh A.R.//J. Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films.-1985.-Vol.3,№6.-2242-2245..
301. Le Friec Y. Nitrogen-Nickel-Titanium System: The Isothermal Section at 900oC / Y. Le Friec, P. Rogl, J. Bauer // J. Phase Equilibria.–1998.–Vol.19, No.2.–P.112-123..
302. Burton B. P. First Principles Phase Diagram Calculations for the Octahedral-Interstitial System  $ZrO_X$ ,  $0 \leq X \leq 1/2$  / B.P. Burton, A. van de Walle, H.T. Stokes// J. Phys. Soc. Japan.–2012.–Vol.81.–P.014004-014011..
303. Hsieh S.F. A Study on Ternary Ti-rich TiNiZr Shape Memory Alloys /S.F. Hsieh and S.K. Wu// Materials Characterization.-1998.-V.41.-p.151–162.
304. Okada N. Effect of Zr Content on Shape Memory Characteristics and Workability of Ti-Ni-Zr Alloy / N. Okada, Y. Fujii, Y. Ishikawa, M. Onoda, H.Y. Kim, Shuichi Miyazaki // J. Japan Inst. Metals.–2008.–Vol.72,№3.–p.152-157.
305. Inoue S. Effect of Zr content on mechanical properties of Ti–Ni–Zr shape memory alloy /S. Inoue, N. Sawada, T. Namazu // Vacuum.–2009.–83.–p.664–667..
306. Itin V.I. Mechanical Properties and Shape Memory of Porous Nitinol / V.I. Itin, V.E. Gyunter, S. A. Shabalovskaya, R.L.C. Sachdeva// MATERIALS CHARACTERIZATION.–1994.–Vol.32.–p.179-187..
307. Monastyrsky G.E. The role of nano-sized fraction on spark plasma sintering the pre-alloyed spark-erosion powders / G.E. Monastyrsky, P. Ochinnikov, A.V. Gilchuk, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Журнал нано- та електронної фізики.-2012.-Vol. 4 No 1.-p.01007-1 - 01007-7.
308. Лазаренко Б.Р. Электроэрозионный способ обработки металлов / Б.Р. Лазаренко // Первая Московская конференция инструментальщиков машиностроительных заводов : Тезисы основных докл.–Москва,1944..
309. Ishibashi W. Production of fine powder by spark discharge /Wataru Ishibashi// J. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy.–1977.–Vol.24,№4.–P.107-112..
310. Chang I.T.H. Simple processing method and characterisation of nanosized metal powders /I.T.H. Chang, Z. Ren// Mat. Eng. A.–2004.–Vol.375–377.–p.66–71..
311. Щерба А.А. Физическое моделирование и анализ динамики искроплазменных процессов при электроэрозионном диспергировании токопроводящих гранул в жидкости / А.А. Щерба, С.В.

Петриченко // Технічна електродинаміка. – 2004. – № 3. – С. 27–32..

312. Щерба А.А. Влияние параметров электрических разрядов на динамику искроразрядных каналов при объемной электроискровой обработке плоского слоя токопроводящих гранул / А.А. Щерба, С.В. Петриченко // Технічна електродинаміка. – 2002. – Ч.3. – С. 61–65..

313. Петриченко С.В. Взаимосвязь электрических характеристик разряда с количеством и распределением искроэрозионных каналов /С.В. Петриченко та інші. //ЕТЕМ–2004:матер. Міжнар.наук.-техн. конф. студ., асп., мол. вч., 25–27лист.2004.–Миколаїв:НУК,2004.–С.104-105.

314. Патент України на корисну модель № 84465, МПК С 22 С 14/00, В 22 F 3/105. Спосіб отримання монолітного нитриду титану / Монастирський Г.Є., Ошан П., Гільчук А.В. та інші. Бюл. «Промислова власність» №20. – 5 с..

315. Kim H.J. Cu-based bulk amorphous alloys prepared by consolidation of amorphous powders in the supercooled liquid region / H.J. Kim, J.K. Lee, S.Y. Shin, H.G. Jeong, D.H. Kim, J.C. Bae // Intermetallics.– Vol.12.–2004.–p.1109–1113..

316. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости / Кривицкий Евгений Всеволодович.–Киев: Наукова думка, 1986.–208 с. .

317. Электрофизические и гидродинамические процессы электрического разряда в конденсированных средах: Сб. науч. тр./ Редкол.: Г.А. Гулый (отв. ред.) и др.–Киев: Наук. думка, 1987.–С.96-101..

318. Наугольных К.А. Электрические разряды в воде / Наугольных К.А., Рой Н.А.– М.: Изд-во Наука, 1971.–с.155..

319. Crichton I. M. Comparative studies of ecm, edm and ecam / I. M. Crichton, J. A. McGeough, W. Munro, C. White // Precision Engineering. – 1981. – Vol. 3, № 3. – P. 155-160..

320. Shcherba A. A. Spark erosion of conducting granules in a liquid: analysis of electromagnetic, thermal and hydrodynamic processes /Shcherba A.A., Podoltsev A.D., Kucheryavaya I.N. // Технічна електродинаміка.– 2004.–№6.–С.4-18..

321. Carrey J. Spark-eroded particles: Influence of processing parameters / J. Carrey, H. B. Radousky, A. E. Berkowitz// J. Appl. Phys.– 2004.–Vol.95,No,3.–p.823-829..

322. Hockenberry T. Dynamic Evolution of Events Accompanying the Low-Voltage Discharges Employed in EDM /Terry O. Hockenberry, Everard M. Williams// IEEE Trans. Industry General. Appl.–1967.–Vol.IGA-3,No.4.–p.302-309..

323. Золотых, Б.Н. К вопросу о механизме электрической эрозии металлов в жидкой диэлектрической



среде / Б.Н. Золотых // Журн. тех. физ.–1959.–Т.29, № 12.–С.1484-1486..

324. Greene J.E. Electro-Erosion of Metal Surfaces /J.E. Greene, J.L. Guerrero-Alvarez // Metallurgical Transactions.–1974.–Vol.5, №3.–p.695-706..

325. Descoeudres A. Characterization of electrical discharge machining plasmas /A. Descoeudres // Ph.D. Thesis.– Lausanne: EPFL, 2006..

326. DiBitonto D.D. Theoretical models of the electrical discharge machining process. I. A simple cathode erosion model /Daryl D. DiBitonto, Philip T. Eubank, Mukund R. Patel, Maria A. Barrufet// J. Appl. Phys.–1989.–Vol.66.–4095-4103..

327. Raizer Y.P. Gas discharge physics /Y.P. Raizer, Springer-Verlag:Berlin.–1991..

328. Jüttner K.B. Cathode spots /K.B. Jüttner, V.F. Puchkarev, E. Hantzsche, I. Beilis/ in Handbook of vacuum arc science and technology, fundamentals and applications [Ed. R. L. Boxman, D. M. Sanders, P. J. Martin] Noyes publications, Park Ridge.–1995..

329. Natsu W. Temperature Distribution Measurement in EDM Arc Plasma Using Spectroscopy /Natsu W., Ojima S., Kobayashi T., Kunieda M.// JSME Int. J. Ser. C.–2004.–Vol.47.–p.384-390..

330. Patel M.R. Theoretical Models of the Electrical Discharge Machining Process. II. The Anode Erosion Model /Patel M.R., Barrufet M.A., Eubank P.T., DiBitonto D.D.–J. Appl. Phys.–1989.–Vol.66.–p. 4104–4111..

331. Tao J. Modeling of the Anode Crater Formation in Electrical Discharge Machining /Jia Tao, Jun Ni, Albert J. Shih// J. Manufact. Sci. Eng.– 2012.–Vol.134.–p.011002-(1-11)..

332. Tamura T. Measurement of Impulsive Forces and Crater Formation in Impulse Discharge /Tamura T., Kobayashi Y. //J. Mater. Process Tech.– 2004.–Vol.149.–p.212-216..

333. Berkowitz A. E. Hollow metallic microspheres produced by spark erosion / A. E. Berkowitz, H. Harper, D. J. Smith, H. Hu, Q. Jiang, V. C. Solomon, H. B. Radousky // Applied physics letters. – 2004. – Vol. 85, № 6. – P. 940-942..

334. Berkowitz A.E. Amorphous Particles Produced b y Spark Erosion /A.E. Berkowitz, J.L. Walter// Materials Science and Engineering.–1982.–55.–p.275-287..

335. Nersessian N. Hollow and solid spherical magnetostrictive particulate composites /Nersesse Nersessian, Siu Wing Or, Gregory P. Carman, Wonyoung Choe and Harry B. Radousky// J. Appl. Phys.–2004.–Vol.96.–p.3362-3365. .

336. Berkowitz A. E. Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders / A. E. Berkowitz, J. L. Walter // Journal of Materials Research. – 1987. – Vol. 2, № 2. – P. 277-288..

337. Cogan S.F. Preparation of metallic and intermetallic powders by spark erosion /S.F. Cogan, J.E. Rockwell, F.H. Cocks, M.L. Shepard// J. Physics E: Scientific Instruments.–1978.–Vol.11, No.2.–p.178-182..
338. Coteron A. Properties and catalytic behaviour for the Fischer-Tropsch synthesis of amorphous iron-based alloys prepared by spark-erosion /A. Coteron, C.N. Kenney// Applied Catalysis A: General.–1993.–Vol.95.–p.237-255..
339. Bucklow I.A. Spark erosion in liquid argon /I.A. Bucklow, L.E. Drain// J. Sci. Instrum.–1964.–Vol.41.–p.614-617..
340. Wan H. Structure and magnetic properties of Nd-FeB fine particles produced by spark erosion /H.Wan, A.E. Berkowitz// Scripta Metallurgica et Materialie.–1995.–Vol.32, No.11.–p.1827-1831..
341. Nguyen P. MnBi particles with high energy density made by spark erosion /Phi-Khanh Nguyen, Sungho Jin, Ami E. Berkowitz// J.Appl. Phys.– 2014.–Vol.115.–p.17A756(1-3)..
342. Tang Y.J. Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> Fine Particles for Power Frequency Applications /Y.J. Tang, F. T. Parker, H. Harper, A. E. Berkowitz, Q. Jiang, David J. Smith, M. Brand, F. Wang// IEEE Transactions on Magnetics.– 2004.–Vol. 40, No.4.–p.2002-2004..
343. Рудь А.Д. Атомное строение и водородоаккумулирующие свойства Ti-Zr-Ni-соединений в различных наноструктурных состояниях / А.Д. Рудь, У. Шмидт, Г. Я. Колбасов, А. А. Щерба, А. Е. Перекос и др. // Метал. и нов. техн.– 2005.–27, № 6.–С.753-764..
344. Kolbasov G.Ya. Application of volumetric electric-spark dispersion for the fabrication of Ti-Zr-Ni hydrogen storage alloys /G.Ya. Kolbasov, A.I. Ustinov, A.A. Shcherba, A.Ye. Perekos, M.O. Danilov et al// J.of Power Sources.–Vol.150.–2005.–p.276-281..
345. Cabanillas E.D. Production of uranium–molybdenum particles by spark-erosion /E.D. Cabanillas, M. López, E.E. Pasqualini, D.J. Cirilo Lombardo// J. Nuclear Materials.–2004–Vol.324.–p.1–5. .
346. Cahn R.W. Characteristics of Ni<sub>3</sub>Al + Fe Powders Produced by Spark Erosion Quenching /R.W. Cahn, J.L. Walter, D.W. Marsh// Materials Science and Engineering.–1988.–Vol.98.–p.33-37..
347. Calugaru G. Structure and magnetic properties of Al–Ni–Co fine particles produced by spark erosion /G. Calugaru, I. Hopulele// Powder Metallurgy.–1999.–Vol.42, No.4.–p.367-368. .
348. Tang Y.J. Structure and Phase Transformation of Ferromagnetic Shape Memory Alloy Ni<sub>49</sub>Mn<sub>30</sub>Ga<sub>21</sub> Fine Particles Prepared by Spark Erosion /Y. J. Tang, David J. Smith, Hao Hu, F. E. Spada et al//IEEE Transactions on Magnetics.–2003.–Vol.39, No.5.–p.3405-3407.
349. Solomon V. C. Electron microscopy investigation of spark-eroded Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape-memory

- alloy particles / V.C. Solomon, J.-I. Hong, Y. J. Tang, A. E. Berkowitz, D. J. Smith // *Scripta Materialia*.–2007.–V.56,№7.–P. 593-596..
350. Tang Y.J. Magnetocaloric effect in NiMnGa particles produced by spark erosion /Y.J. Tang, Virgil C. Solomon, D. J. Smith, H. Harper, A. E. Berkowitz// *J.Applied Physics*.–2005.–Vol.97.–p.10M309-(1-3)..
351. Feuchtwanger J. Energy absorption in Ni-Mn-Ga-polymer composites / J. Feuchtwanger, S. Michael, J. Juang, D. Bono, R. C. O’Handley, S. M. Allen, C. Jenkins // *JAP*.-2003.-V.93(10).-p.8528-8530.
352. Feuchtwanger J. Energy absorption in Ni-Mn-Ga-polymer composites /Jorge Feuchtwanger, Sadie Michael, Jiankang Juang, David Bono et al// *J. Appl. Phys*.–2003.–Vol.93,№.10.–p.8528-8530..
353. Walter J.L. Effect of Cooling Rate on the Atomic and Crystal Structure of Rapidly Cooled Fe<sub>75</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>10</sub> /John L. Walter, Ami E. Berkowitz// *Materials Science and Engineering*.–1984.–Vol.67p.169-177..
354. Honga J.I. Fabrication of spherical particles with mixed amorphous/crystalline nanostructured cores and insulating oxide shells /J.I. Honga, F.T. Parkera, V.C. Solomona, P. Madrasa, David J. Smitha, A.E. Berkowitz// *Journal of Materials Research*.–2008.–Vo.
355. Yamaguchi T. Magnetothermal characteristics of amorphous Fe-Si-B powder produced by spark erosion /T. Yamaguchi, K. Narita// *IEEE Transactions on Magnetics*.–1977.–Vol.MAG-13,№.5.–p.1621-1623..
356. Paseka I. Comparison of Fe<sub>3</sub>Si nanocrystals prepared by mechanical alloying and spark erosion /Paseka I., Havlíček S., Nejezchleba M., Schneeweiss O., Šubrt J., Závěta K.// *Acta Physica Slovaca*.–1996.–Vol.46,№.2.–P.137-140. .
357. Coteron A. Methanol synthesis by amorphous copper-based catalysts prepared by spark-erosion /A. Coteron and A.N. Hayhurst // *Applied Catalysis A: General*.–1993.–Vol.101.–p.151-165..
358. Peng H. Fabrication of hollow nickel micro-spheres with high degree of hollowness bysilicon powder-mixed spark erosion /Huabei Peng , DepingYu, XunZhang, ShanlingWang, YuhuaWen// *Inter. J. Machine Tools & Manufacture*.–2014.–Vol.85.–p.131-134..
359. Hsu M.S. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide by spark erosion /M.S. Hsu, M.A. Meyers, A. Berkowitz// *Scripta Metallurgica et Materialia*.–1995.–Vol.32,№.6.–p.805-808..
360. Kočová M. Composition and tempering of Fe-C and Fe-Ni-C fine particles prepared by spark erosion /M. Kočová, N. Pizúrov, S. Süllow, O. Schneeweiss// *Materials Science and Engineering A*.–1995.–Vol.190.–p.259-265..
361. Jirásková Y. Characterization of iron nitrides prepared by spark erosion, plasma nitriding, and plasma immersion ion implantation /Y. Jirásková, S. Havlíček, O. Schneeweiss, V. Peřina, C. Blawert// *J.M.M.M.*–2001.–

Vol.234.–p.477-488..

362. Schneeweiss O. Preparation of MgO-Ni<sub>3</sub>Fe nanocrystalline composite from spark eroded powder /O. Schneeweiss, Y. Jirásková, P. Řepa// Proceedings of the National Conference NANO'02.–Brno.–2002.–p. 105-108..

363. Tang Y.J. Microstructure and exchange coupling in nanocrystalline Nd<sub>2</sub>(FeCo)<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -FeCo particles produced by spark erosion /Tang Y.J., Parker F.T., Harper H., Berkowitz A.E.// Appl. Phys. Let.–2005.–Vol.86,No.12.–p.122507-122507-3. .

364. Dvornik M.I. Nanostructured WC–Co particles produced by carbonization of spark eroded powder: Synthesis and characterization /M.I. Dvornik// Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials.– 2010.–Vol.28.–p.523-528..

365. Nguyen P.K. Spark erosion: a high production rate method for producing Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> nanoparticles with enhanced thermoelectric performance/P.K. Nguyen, K.H. Lee, J. Moon, S.I. Kim, K.A. et al// Nanotechnology.– 2012.–Vol.23.–p.415604-415611..

366. Wang Y. Q. The tensile behavior of Ti<sub>36</sub>Ni<sub>49</sub>Hf<sub>15</sub> high temperature shape memory alloy / Y. Q. Wang, Y. F. Zheng, W. Cai, L. C. Zhao // Scripta Materialia. – 1999. – Vol. 40, № 12. – P. 1327-1331..

367. Feng Z. W. Influence of Zr Additions on Shape-Memory Effect and Mechanical Properties of Ni-Rich NiTi Alloys // Z. W. Feng, B. D. Gao, J. B. Wang et al. // Materials Science Forum. –2002.–Vol. Shape Memory Materials and their Applications.–P.365-368. .

368. Tadaki T. : in ‘Shape memory material’, (ed. K. Otsuka and C. Wayman), 97; 1998, Cambridge, Cambridge University Press.

369. Монастырський Г.Е. Получение электроискровым методом порошков сплавов с эффектом памяти формы /Г.Е. Монастырський, Ю.Н. Коваль, А.П. Шпак, та інші// Порошковая металлургия.–2007.–V.5,6.–с.3-15..

370. Монастирський Г.Е. Дослідження стану порошків одержаних електроіскровим методом із сплавів з мартенситним перетворенням / Г.Е. Монастирський, Ю.Н. Коваль, А.П. Шпак, та інші// Металлофизика и новейшие технологии.-2003.-№6,25.-с.803-816.

371. Monastyrsky G.E. Structure and composition of titanium spark erosion powder obtained in liquid nitrogen / Gennady Monastyrsky, Patrick Ochinnikov, Guillaume Y. Wang et al // Chem. Met. Alloys.–2011.–V.4.–p.126-142..

372. Монастирський Г.Є. Структура та фазовий склад порошку Ті отриманому електроіскровим методом в середовищі рідкого азоту / Г.Є. Монастирський, В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль та інші // Тези

конференції „НАНСИС 2007” 21-23 листопада 2007, Київ, Україна, с. 549.

373. Іванова О.М. Дослідження механізмів утворення нанопорошків Ti-Ni-Zr-Cu, отриманих методом електроіскрової ерозії в криогенних рідинах /О.М. Іванова, М.І. Даниленко, Г.Є. Монастирський та інші// Металлофізика и новейшие технологии.-2009.-V.31,5.-р.603-614..

374. Монастырский Г.Є. Структурные исследования порошков из сплавов с эффектом памяти формы на основе Ti-Ni-Hf, полученных методом электроискровой эрозии в жидком аргоне /Г.Є. Монастырский, В. И. Коломыцев, Ю. Н. Коваль, и др.// МиНТ.-2011.-Т.33(3).-с.289-300..

375. Монастирський Г.Є. Морфологічні та структурні особливості порошків матеріалів із пам'яттю форми отриманих електроіскровим методом в криогенних рідинах/ Г.Є. Монастирський та інші//Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.-2007.-№5,2.-с.54-60.

376. Goldstein J. I. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis / J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. NiEchlin, D. C. Joy, Ch. Fiori. – New York: Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2003. – 688 p. – ISBN 0-306-47292-9.

377. Alföldy B. Characterization of Atmospheric Particles by Electron Probe XRay Microanalysis /B. Alföldy, S. Török, J. Trincavelli, G. Castellano // Scanning. – 2002. – Vol. 24, № 6. – P. 297-300..

378. Голдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. - М.: Мир. – 1984. – Кн.1. – 303 с.

379. Laskin A. Analysis of individual environmental particles using modern methods of electron microscopy and X-ray microanalysis / A. Laskin, J. P. Cowin, M. J. Iedema // Journal of Electron Spectroscopy and Related.

380. Belozerova O. Yu. Electron-probe X-ray microanalysis of individual particles of solid snow sediment with size factor correction / O. Yu. Belozerova, A. L. Finkelshtein, L. A. Pavlova // Micron. – 2003. – Vol. 34, № 1. – P. 49-55..

381. Small J. A. The analysis of particles at low accelerating voltages (<10 kV) with energy dispersive X-ray spectroscopy (PMA) / J. A. Small // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. – 2002. – Vol. 107, № 6. – P.555-566..

382. Гільчук А.В. Особливості фазоутворення і мікроструктури в сплавах на основі Ni-Ti, Cu-Al, Ni-Mn-Ga, отриманих електроерозійним і плазмово-іскровим методами Дис.к.ф.-м.н.:01.04.07/ НАН України, Ін-т металофізики ім. Г.В. Курдюмова.-Київ,2014.-190 с..

383. Evirgen A. Microstructural characterization and shape memory characteristics of the Ni<sub>50</sub> Ti<sub>34</sub> Hf<sub>15</sub> shape memory alloy / A. Evirgen, I. Karaman, R. Santamarta, J. Pons. R.D. Noebe // Acta Materialia.- 2015.-V.83.-p.48–

60.

384. Монастырский Г.Є. Структурные исследования порошков из сплавов с эффектом памяти формы на основе Ti–Ni–Hf, полученных методом электроискровой эрозии в жидком аргоне /Г.Є. Монастырский, В.И. Коломыцев, Ю.Н. Коваль та інші //МФИНТ.–2011.–Т.33(3).–С.289–300..

385. Ellner M. On the partial atomic volume and the partial molar enthalpy of aluminium in some phases with Cu and Cu<sub>3</sub>Au structures / M. Ellner, K. Kolatschek, B. Predel // J. the Less-Common Metals.–1991.–V.170.–p.171-184.

386. Wang Z. Synthesis and structural features of Ni–Al nanoparticles by hydrogen plasma–metal reaction /Zhong Wang, A.L. Fan, W.H. Tian, Y.T. Wang, X.G. Li // Materials Letters.- 2006.-V.60.-p.2227–2231.

387. Monastyrsky G.E. Effect of particle size on the chemical composition of Ti–Ni-base spark erosion powder obtained in liquid argon / Gennady Monastyrsky, Patrick Ochin, Guillaume Y. Wang at all // Chem. Met. Alloys.–2011.–V.4.–p.188-199..

388. Zou P.F. Density Measurement and Atomic Structure Simulation of Metastable Liquid Ti–Ni Alloys / Zou P.F., Wang H.P., Yang, S.J., Hu L., Wei B. // Metall and Mat Trans A.–2018.–V.49.–p.5488.

389. Ranz W.E. Evaporation from drops / Ranz W.E., Marshall W.R. // Chem. Eng. Prog.–1952.–V.48.–p.141-146.

390. Crowe C.T. Multiphase Flows with Droplets and Particles / C.T. Crowe, M. Sommerfeld, Y. Tsuji.// CRC Press.–1998.–509 pages..

391. Assael M.J. Reference correlations for the thermal conductivity of liquid copper, gallium, indium, iron, lead, nickel and tin / Assael MJ, Chatzimichailidis A, Antoniadis KD et all// High Temp High Press.–2017.–V.46(6).–p.391-416.

392. Zeoli N. Numerical modelling of droplet break-up for gas atomization / N.Zeoli, S. Gu // Computational Materials Science.–2006.–Vol.38,N2.–P.282-292..

393. Shu Li Simulation of the solidification of gas-atomized Sn-5mass%Pb droplets / Shu Li, Ping Wu, Hiroki Fukuda, Teichi Ando // MSE A.–2009.–V.499.–p.396-403.

394. Novakovic R. Surface and transport properties of Ni–Ti liquid alloys / R. Novakovic, E. Ricci // Journal of Alloys and Compounds.–2008.–V.452.–p.167–173.

395. Meyer A. The measurement of self-diffusion coefficients in liquid metals with quasielastic neutron scattering / Andreas Meyer // EPJ Web of Conferences.–2015.–V.83p. 01002.

396. Yagov V.V. Generic features and puzzles of nucleate boiling / V.V. Yagov // International Journal of Heat and

Mass Transfer.–2009.–V.52.–p.5241–5249.

397. Yagov V.V. Heat transfer at cooling high-temperature bodies in subcooled liquids / V.V. Yagov, A.R. Zabiroy, P.K. Kanin // International Journal of Heat and Mass Transfer.–2018.–V.126.–p.823–830.

398. Sparrow E. Combined forced and free convection in a boundary layer flow / E. Sparrow, R. Eichhorn, J. Gregg // Phys. Fluids.–1959.–V.2(3).–p. 319–328.

399. Semenova E.L. The Solidus Surface in The Ti–Ni–Hf System in The Ti – TiNi – HfNi – Hf Region / E. L. Semenova and L. A. Tret'yachenko // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.–2001.–№40.–c.414–425.

400. Kim Yeon-Wook Microstructure and shape memory characteristics of gas-atomized TiNi powders / Yeon-Wook Kim, Kyeong-Su Jeon, Young-Mok Yun, Tae-Hyun Nam // Phys. Scr.–2010.–V.T139.–p.014022–014026.

401. "Tomochika H. Fabrication of NiTi intermetallic compound by a reactive gas laser atomization process / H. Tomochika, H. Kikuchi, T. Araki, M. Nishida // MSE.–2003.–V.A356.–p.122–129".

402. Yamamoto T. Martensitic transformation and microstructure of Ti-rich Ti–Ni as-atomized powders / T. Yamamoto, H. Kato, Y. Murakami, H. Kimura, A. Inoue // Acta Materialia. – 2008. – Vol. 56, № 20. – P. 5927–5937..

403. Kim Yeon-Wook Microstructure and martensitic transformation characteristics of gas-atomized Ti–Ni–Cu powders / Yeon-wook Kim, Kyu-choul Choi, Young-soo Chung, et all // Journal of Alloys and Compounds.–2013.–V.577.–p. S227–S231.

404. Kim Yeon-Wook Martensitic transformation behaviors of rapidly solidified Ti–Ni–Mo powders / Yeon-wook Kim // Materials Research Bulletin.–2012.–V.47.–p.2956–2960.

405. Assadi H. A phase-field model for non-equilibrium solidification of intermetallics / H. Assadi // Acta Materialia.– 2007.–V.55.–p. 5225–5235.

406. Nagarajan R Intermetallic Ti<sub>2</sub>Ni/TiNi nanocomposite by rapid solidification / Nagarajan R, Chattopadhyay K // Acta Metall. Mater.– 1994.–V. 42.–p. 947–958.

407. Liu T. Mechanical alloying of Fe–Mn and Fe–Mn–Si / T. Liu, H.Y. Liu, Z.T. Zhao, R.Z. Ma, T.D. Hu, Y.N. Xie // Mat. Sci. Eng. A.– 1999.–Vol.271.–p.8–13..

408. Tokunaga T. Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Nb–Ni–Ti–Zr Quaternary System / Tatsuya Tokunaga, Satoshi Matsumoto, Hiroshi Ohtani, Mitsuhiro Hasebe // Materials Transactions.–2007.–V.48(2).–p.89–96.

409. Zambon A. Gas atomisation of nickel aluminide powders / A. Zambon, B. Badan & E. Ramous // Powder



Metallurgy.-1999.-№ 42(3).-с. 275-277.

410. Монастирський Г.Є. Характеризація порошку NiAl, отриманого електроіскровим методом в рідкому аргоні / Г.Є. Монастирський, В. В. Односум, В. І. Коломицев, Ю. Н. Коваль, П. Ошін, Р. Порт'єр, А. А. Щербя, С. Н. Захарченко // МфіНТ.-2008.-т.30.-с.761-772.

411. Murthy A.S. Martensitic transformation of the Ni<sub>2</sub>Al phase in 63.1 at.% NiAl/ A.S. Murthy and E. Goo// Acta metall, mater.-1993.-Vol.41, No.7.-pp. 2135-2142.

412. Ansara I. Thermodynamic assessment of the Al-Ni system / Ibrahim Ansara, Nathali Dupin, Hans Leo Lukas, Bo Sundman // Journal of Alloys and Compounds.-1997.-№247(1-2).-с.20-30.

413. Assadi H. Kinetics of solidification of B2 intermetallic phase in the Ni-Al system / H. Assadi, S. Reutzel, D.M. Herlach // Acta Materialia.-2006.-V.54.-с.2793-2800.

414. Lum J.W. High-Speed Imaging and Analysis of the Solidification of Undercooled Nickel Melts / J.W. Lum, D.M. Matson, M.C. Flemings // Metallurgical And Materials Transactions B.-1996.-V.27B.-p.865-870.

415. Jiang C. Effect of Ni excess on phase transformation temperatures of NiMnGa alloys / C. Jiang, G. Feng, S. Gong, H. Xu // Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Vol. 342, № 1-2. – P. 231-235..

416. Bragard J. Linking Phase-Field and Atomistic Simulations to Model Dendritic Solidification in Highly Undercooled Melts / J. Bragard, A. Karma, Y.H. Lee, M. Plapp // Interface Science.-2002.-Vol.10.-p.121-136..

417. Karma A. Model of grain refinement in solidification of undercooled melts / A. Karma // Int. J. Non-Equilibrium Process.- 1998.-Vol.11.-p. 201..

418. Herlach D.M. Rapid solidification: in situ diagnostics and theoretical modelling / D.M. Herlach, P.K. Galenko // Materials Science and Engineering A.-2007.-Vol.449-451.-p.34-41..

419. Herlach D.M. Non-Equilibrium and Near-Equilibrium Solidification of Undercooled Melts of Ni- and Al-based Alloys / D.M. Herlach, R. Lengsdorf, P. Galenko, H. Hartmann, et al // Advanced Engineering Materials.- 2008.-Vol. 10(5).-p.444-452..

420. Rayleigh, Lord On the capillary phenomena of jets / Rayleigh, Lord // Proc. R. Soc. Lond.-1879.-V.29.-p.71-97..

421. Lamb H., Sir Hydrodynamics, 6-th Edition / Lamb H. // Cambridge University Press, Cambridge.-1932..

422. Becker E. Experimental and theoretical investigation of large amplitude oscillations of liquid droplets / E. Becker, W.J. Hiller, T.A. Kowalewski // J. Fluid Mech.-1991).-Vol.231.-pp.189-210.

423. Brunet P. Star-drops formed by periodic excitation and on an air cushion - A short review // Philippe Brunet and Jacco H. Snoeijer // J. Eur. Phys. J. Spec. Top.-2011.-V.192(1).-pp.207-226.

424. Bostwick J.B. Dynamics of sessile drops. Part I //J.B. Bostwick, P.H. Steen// J. Fluid Mech.-2014.-vol.760.-pp.5-38..
425. Chang Chun-Ti Dynamics of sessile drops. Part II // Chun-Ti Chang, J.B. Bostwick, P.H. Steen// J. Fluid Mech.-2015.-vol.768.-pp.442-467..
426. Adou A.E. Faraday instability on a sphere: Floquet analysis. /Ali-higo Ebo Adou, and Laurette S. Tuckerman // J. Fluid Mech.-2016.-vol.805.-pp.591-610..
427. O'Rourke P. The Tab Method for Numerical Calculation of Spray Droplet Breakup / O'Rourke P., Amsden A.// SAE Technical Paper 872089, 1987, <https://doi.org/10.4271/872089>.
428. Vedovato G. A simplified model for gas atomization /G. Vedovato, A. Zambon, E. Ramous// Mater. Sci. & Eng. A.-2001.-V.304-306.-p.235-239.
429. De Noir Jean A. Nitridation process and mechanism of Ti-6Al-4V particles by dc plasma spraying /A. De Noir Jean, P. Lefort, P. Fauchais // Phys. Chem. Chem. Phys.-2003.-V.5.-p.5133-5138..
430. Marchand C. Nitridation of Ti-6Al-4V powder in thermal plasma conditions and sintering of obtained TiN powder /C. Marchand, A. Maître, A. Grimaud, A. Denoirjean, P. Lefort // Surface & Coatings Technology.-2006.-V.201.-p.1988-1994..
431. Ponticaud C. Direct gaseous nitridation of the Ti-6Al-4V alloy by nitrogen /C. Ponticaud, A. Guillou, P. Lefort/ Phys. Chem. Chem. Phys.-2000.-V.2.-p.-1709-1715.
432. Федірко В.М., Погрелюк І.М. Азотування титану та його сплавів : К.: Наук. думка 1995. 220 с..
433. Bouchard D. Scaling of intragranular dendritic microstructure in ingot solidification / D. Bouchard, J. S. Kirkaldy // Metallurgical and Materials Transactions B.-1996.-Vol. 27, № 1.-P. 101-113..
434. Gunduz M. Effect of solidification processing parameters on the cellular spacings in the Al-0.1 wt% Ti and Al-0.5 wt% Ti alloys /M. Gunduz, H. Kaya, E. Cadırlı, N. Maras, K. Keslioglu, B. Saatci// J.Alloys and Compounds.- 2007.-V.439.-p.114-127.
435. Kaya H. Dependency of the dendritic arm spacings and tip radius on the growth rate and composition in the directionally solidified succinonitrile- carbon tetrabromide alloys / H. Kaya, E. Çadırlı, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı // Journal of Crystal Growth. – 2.
436. Gaumann M. Single-Crystal Laser Deposition Of Superalloys: Processing-Microstructure Maps / M. Gaumann, C. Bezenc, On, P. Canalis, W. Kurz // Acta mater.-2001.-V.49.-p.1051-1062.
437. Kurz W. Columnar to equiaxed transition in solidification processing /W. Kurz, C. Bezençon, M. Gäumann// Science and Technology of Advanced Materials.-2001.-V.2(1).-p.185-191.

438. Lavernia E.J. On quenching rates, secondary dendrite arm spacings and particle sizes in gas atomization /E.J. Lavernia, J. Baram// J. Materials Science Letters.-1989.-V.8.-p.612-614.
439. Afonso C. R. M. Rapid solidification of an Al-5Ni alloy processed by spray forming / C. R. M. Afonso, J. E. Spinelli, C. Bolfarini, W. J. Botta, C. S. Kiminami, A. Garcia// Materials Research. –2012. – Vol. 15, № 5. – P.779-785..
440. Henein H. Droplet Solidification of Impulse Atomized Al-0.61Fe and Al-1.9Fe /H. Henein, V. Buchoud, R. Schmidt, C. Watt. et all // Canadian Metallurgical Quarterly.-2010.-V.49,No 3.- pp 275-292.
441. Mullis A. M. Estimation of Cooling Rates During Close-Coupled Gas Atomization Using Secondary Dendrite Arm Spacing Measurement / A.M. Mullis, L. Farrell, R.F. Cochrane, N.J. Adkins // Metallurgical and Materials Transactions B.–2013.–Vol.44, № 4.–P.992-99.
442. Prasad A. Droplet cooling in atomization sprays / A. Prasad, H. Henein// Journal of Materials Science. – 2008. – Vol.43.-P.5930-5941i.
443. Zambon A. Development of solidification microstructures in atomized Fe-Ni alloy droplets / A. Zambon, B. Badan, A.F. Norman, A.L. Greer, E. Ramous // Materials Science and Engineering A.–1997–Vol.226-225.–p.119-123..
444. Zambon A. Microstructure and phase selection in containerless processing of Fe-Ni Droplets / A. Zambon, B. Badan, K. Eckler, F. Gärtner, A.F. Norman, A.L. Greer, D.M. Herlach, E. Ramous // Acta mater.–1998.– Vol.46,No.13.–p.4657-4670..
445. Bouchard D. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady-and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys / Metallurgical and Materials Transactions B. – 1997. – Vol. 28, № 4. – P. 651-663..
446. Berkowitz A. E. Amorphous soft magnetic particles produced by spark erosion / A. E. Berkowitz, M. F. Hansen, F. T. Parker, K. S. Vecchio, F. E. Spada, E. J. Lavernia, R. Rodriguez // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – Vol. 254-255. – P.
447. Mahesh N. S. Modeling of droplet dynamic and thermal behaviour during spray deposition /N. S. Mahesh, J. Mendonca, M. K. Muralidhara, B. K. Muralidhara, C. Ramachandra // Bulletin of Materials Science.–2003.– V.26,№3.–P.355–364..
448. Tiedje N. Modeling of primary and secondary dendrites in a Cu-6 Wt Pct Sn alloy /N. Tiedje, N. Hansen, S. Pedersen// Metallurgical and Materials Transactions A.-1996.-V.27,12.-p.4085-4093.
449. Janowski M. Beneficial effects of nitrogen atomization on an austenitic stainless steel / G. M. Janowski, F. S. Biancaniello, S. D. Ridder// Metallurgical and Materials Transactions A. – 1992. – Vol. 23, № 12. – P.3263-3272..

450. Wolfer W.G. Helium solubility in solid and liquid nickel /W.G.Wolfer, C.D.Van Siclen, S.M.Foiles, J.B.Adams/ Acta Metallurgica.-1989.-V.37,2.-P.579-585.
451. Boom R. Argon solubility in liquid steel / R. Boom, O. Dankert, A. Van Veen, A. A. Kamperman // Metallurgical and Materials Transactions B. –2000. – Vol. 31, № 5. – P. 913-919..
452. Siwiec G. The mechanism of liquid copper deoxidation during argon blowing / G. Siwiec, J. Willner // Metalurgija. – 2009. – Vol. 48, № 2. – P. 75-77..
453. Siwka J. An universal formula for the calculation of nitrogen solubility in liquid nitrogen-alloyed steels / J. Siwka, A. Hutny // Metalurgija. – 2009. – Vol. 48, № 1. – P. 23-27..
454. Abdulrahman R.F. Solubility of Nitrogen in Liquid Nickel-Based Alloys /R.F. Abdulrahman and A. Hendry // Metall. Mat. Trans.-2001.-V.32B.-1103-1112.
455. Kowanda C. Solubility of nitrogen in liquid nickel and binary Ni–Xi alloys(Xi=Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co) under elevated pressure / C. Kowanda C. Solubility of nitrogen in liquid nicke, M. O.Speidel // Scripta Materialia. – 2003. – Vol. 48, № 8. –P. 1073–1078..
456. Noor A.M.M. Solubility of Nitrogen Gas into Molten Copper at Temperature Range of 1,993 K to 2,443 K /Abdul Muizz Mohd Noor, Nik Hisyamudin Muhd Nor and Seiji Yokoyama // High Temp. Mater. Proc.-2017.-36(10).-p.1035–1038.
457. Aaltio I. Determining the liquidus and ordering temperatures of the ternary Ni-Mn-Ga and quaternary Ni-Mn-Ga-Fe/Cu alloys / I. Aaltio, O. Söderberg, M. Friman, I. Glavatsky, Y. Ge, N. Glavatska, S. P. Hannula // ESOMAT. –2009. – P. 04001-1- 04001-6.
458. Scherba A.A. Spark erosion of conducting granules in a liquid: analysis of electromagnetic, thermal and hydrodynamic processes /A.A. Scherba, A.D. Podoltsev, I.N. Kucheryavaya // Технічна електродинаміка.-2004.-№ 6.-с.4-17..
459. Р. Коул, Подводные взрывы. М.: ИЛ, 1950.
460. Ogasawara Y. Rates of Evaporation in a Vacuum in Liquid Ni-Ti Alloys /Yoshihito Ogasawara, Hadi Tabaian, Masafumi Maeda// ISIJ International.-1998.-V.38(8).-p.789-793.
461. Monastyrsky G. Nanoparticles formation mechanisms through the spark erosion of alloys in cryogenic liquids / Gennady Monastyrsky // Nanoscale Research Letters.-2015.-V.10.-p.503-511.
462. Mulder J. Investigation on high temperature shape memory alloys using Ni-Ti-Zr and Ni-Ti-Hf system: PhD thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands / J. Mulder. – Enschede, 1994. – 126 p..
463. Karaca H.E. NiTiHf-based shape memory alloys / H.E. Karaca, E. Acar, H. Tobe and S.M. Saghaian //

Materials Science and Technology.- 2014.-V.30,13a.-p.1530-1544..

464. Angst D.R. The effect of Hafnium content on the transformation temperatures of Ni<sub>49</sub>Ti<sub>51-x</sub>Hf<sub>x</sub> shape memory alloy / D.R. Angst, P. E. Thoma and M. Y. Kao// J. Phys. IV, Colloq.- 1995.- C8.-c. 747–752..

465. Firstov G.S. Comparison of high temperature shape memory behaviour for ZrCu-based, Ti-Ni- Zr and Ti-Ni-Hf alloys / G.S. Firstov, J. Van Humbeeck and Y.N. Koval // J. Scr. Mater.-2004.-50.-p. 243–248..

466. NIST Standard Reference Database Number 69.-Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.

467. Firstov G.S. Surface oxidation of TiNi shape memory alloy /G.S. Firstov, R.G. Vitchev, H. Kumar, B. Blapain, J. Van Humbeeck//Biomaterials.-2002.-V.23.-p.4863-4871.

468. Recarte V. Neutron diffraction analysis of the order in a Cu-Al-Ni shape memory alloy processed by powder metallurgy / V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, J. Campo, R.B. Pérez-Sáez, M.L. Nó, J.San JuanJ// Phys. IV 112 (2003) 605..

469. Horváth Z.E. Enhancement of oxidation resistance in Cu and Cu(Al) thin layers / Z.E. Horváth, G.Pető, Z.Pásztí et al // Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B.-1999.-V.148.-p.868–871.

470. Zengin R. Oxidation behaviour and kinetic properties of shape memory CuAl<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub> (x=13.0 and 13.5) alloys / R. Zengin, S. Ozgen, M.Ceylan // Thermochemica Acta.-2004.-Vol.414.-p.79-84.

471. Ponweiser N. Re-investigation of phase equilibria in the system AlCu and structural analysis of the high-temperature phase  $\alpha$ 1-Al1- $\alpha$ Cu / N. Ponweiser, C.L. Lengauer, K.W. Richter // Intermetallics.-2011.-V.19.-p. 1737-1746.

472. Zobac O. Experimental Description of the Al-Cu Binary Phase Diagram / Ondrej Zobac, Ales Kroupa, Adela Zemanova, Klaus W. Richter // Metallurgical And Materials Transactions A.-2019.-V.50A.-p. 3805- 3815.

473. Seshadri S.K. High-temperature lattice parameters of copper-aluminium alloys / S.K. Seshadri, D. B. Downie // Metal Science.-1979.-V.13(12).p.696-698.

474. Lanska N. Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys / N. Lanska, O. Söderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko and V. K. Lindroos // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95, No12, P.8074 – 8078..

475. Overholser R.W. Chemical ordering in Ni-Mn-Ga Heusler alloys /R.W. Overholser, Manfred Wuttig, D.A. Neumann // Scripta Materialia.-1999.-Vol.40,No10.-pp.1095–1102 .

476. Chernenko V. A. The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system / V. A. Chernenko, E. Cesari, V. V. Kokorin, I. N. Vitenko // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1995. – Vol. 33, № 8.– P.1239-1244..

477. J. Enkovaara Magnetically driven shape memory alloys /J. Enkovaara, A. Ayuela, A.T. Zayak, P. Entel, L. Nordström, M. Dubee, J. Jalkanen, J. Impola, R.M. Nieminen // Materials Science and Engineering A.-2004.-V.378.-p.52–60.
478. Khachaturyan A.G. Adaptive phase formation in martensitic transformation /A.G. Khachaturyan, S. M. Shapiro, and S. Semenovskaya // Phys. Rev.-1991.-V.B43.-p.10832.
479. Wedel C. High-temperature phase relations in the ternary Ga-Mn-Ni system / C. Wedel, K. Itagaki // Journal of Phase Equilibria. – 2001. – Vol. 22, № 3. – P. 324-330..
480. Han B. S. Synthesis Of Ti50Ni50 Alloy Nanopowders Synthesized by Modified Levitational Gas Condensation Method /Byung Sun Han, Young Rang Uhm, Min Ku Lee, Jin Ju Park, Chang Kyu Rhee, G.M. Kim// Solid State Phenomena.-2007.-Vol.119.-p.263-266..
481. Ge Y. Crystal structure and macro twin interface of five-layered martensite in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy / Y. Ge, H. Jiang, A.Sozinov, O.Söderberg, N Lanska, J. Keränen E. I. Kauppinen, V.K. Lindroos S.-P. Hannula // Materials Science & Engineer.
482. Ge Y. Direct optical observation of magnetic domains in Ni-Mn-Ga martensite / Y. Ge, O. Heczko, O. Söderberg and S.-P. Hannula // Applied Physics Letters.-2006.-V.89.-p. 082502/1-3..
483. Dunne D.P. The role of vacancies on inhibition of reverse transformation in rapidly solidified Ni66Al34 alloy/ D.P. Dunne, J.H. Zhu // Mat. Sci. Eng.-1999.-Vol.A273-275.-p.690-696..
484. Potapov P.L. X-ray Study of Phase Transformations in Martensitic Ni-Al Alloys /P.L. Potapov, S.Y. Song, V.A. Udovenko, S.D. Prokoshkin// Met. and Mat. Trans. A.-1997.-V.28A.-p.1133-1142.
485. Валиуллин А.И. Образование мартенсита 14М в микрокристаллических сплавах на основе Ni-Al / А.И. Валиуллин, В.В. Сагарадзе, Н.В. Катаева, В.И. Воронин // Вектор науки ТГУ.-2015.-4(34).-с.11-17.
486. Robertson I.M. Tweed microstructures II. In several phases of the Ni-Al system / I.M. Robertson & C. M. Wayman//Philosophical Magazine A.-1983.-V.48:3.-p.443-467.
487. Lasek J. Phase transformations in nickel rich NiAl using electrical resistmty measurements / J. Lasek, T. Chrhka, P. KfeCek and P. BartuSka // Scripta Materialia.-1997.-Vol. 37,No.6.-pp.897-902..
488. Khadkikar P.S. An investigation of the Ni5Al3 phase /P.S. Khadkikar, K. Vedula//J. Mater. Res.-1987.-2(2).-p.163-167Khadkikar P.S. An investigation of the Ni5Al3 phase /P.S. Khadkikar, K. Vedula//J. Mater. Res.-1987.-2(2).-p.163-167 .
489. Yang J.H. On the formation mechanism of Ni5Al3 in NiAl-base alloys: Part II. Kinetics / J.H. Yang & C.M. Wayman // Intermetallics.-1994.-V.2.-p.121-126..

490. Schryvers D. Electron microscopy study of the formation of Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> in a Ni<sub>62.5</sub>Al<sub>37.5</sub> B2 alloy - I. Precipitation and growth /Dominique Schryvers, Ying Ma, Lajos Toth, Lee Tanner// Acta Met. Matro-1995.-V.43,11.-P.4045-4056.
491. Chiang-Hao Li Cold Rolling-Induced Multistage Transformation in Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys /Chiang-Hao Li, Lung-Jen Chiang, Yung-Fu Hsu and Wen-Hsiung Wang // Materials Transactions.-2008.-Vol.49,No.9.-pp.2136-2140.
492. Tsuchiya K. Martensitic transformation in nanostructured TiNi shape memory alloy formed via severe plastic deformation /K.Tsuchiya, M.Inuzuka, D.Tomus, et all // Materials Science and Engineering: A.- 2006.-V.438-440.-p.643-648.
493. Shapiro S.M. Neutron scattering study of premartensitic behavior in Ni-Al alloys / Shapiro S.M., Larese J.Z., Noda Y., Moss S.C., & Tanner L.E. // Physical Review Letters.-1986.-57(25).-p.3199-3202..
494. Gontard L.C. Three-dimensional shapes and structures of lamellar-twinned fcc nanoparticles using ADF STEM / Lionel C. Gontard, Rafal E. Dunin-Borkowski, Mhairi H. Gassy et all // J. Electron Microscopy.-2009.-V.58(3).-167-174..
495. Wang L. New twinning route in face-centered cubic nanocrystalline metals / Lihua Wang, Pengfei Guan, Jiao Teng et all // Nature Communications.-2017.-V.8.-2142.
496. Liao X.Z. Deformation twinning in nanocrystalline copper at room temperature and low strain rate /X.Z. Liao, Y. H. Zhao, S. G. Srinivasan et all // Applied Physics Letters.- 2004.-V.84,4.-592-594.
497. Wu Xiao-Lei Deformation twinning in nanocrystalline copper at room temperature and low strain rate / Xiao-Lei Wu, En (Evan) Ma // Applied Physics Letters.- 2006.-V.88,4.-061905-061905-3..
498. Feng X.Y. Twinning in nanocrystalline Ni by severe plastic deformation / X.Y. Feng, Z.Y. Cheng, X. Wu, T.C Wang and Y.S Hong // J.Phys. D: Appl. Phys.- 2006.-V.39.-746-749..
499. Frøseth A.G. Twinning in Nanocrystalline fcc Metals / A. G. Frøseth, P. M. Derlet, H. Van Swygenhoven // Adv. Engin. Mat.-2005.-V.7,1-2.-p.16-20.
500. Saburi T. Crystal structure and morphology of the metastable X phase in shape memory Ti-Ni alloys / T. Saburi, S. Nenno, T. Fukuda // Journal of the Less Common Metals. – 1986. – Vol.125, P.157-166..
501. Nishida M. Further electron microscopy studies of the Ti<sub>11</sub>Ni<sub>14</sub> phase in an aged Ti-52at%Ni shape memory alloy / M. Nishida, C. M. Wayman, R. Kainuma and T. Honma // Scr. Metall.-1986.-V. 20.-pp.899-904.
502. Barrabes M. Mechanical properties of nickel–titanium foams for reconstructive orthopaedics / M. Barrabes, P. Sevilla, J.A. Planell, F.J. Gil // MSE C.-2008.-V.28.-p.23-27 .



503. Dunand D.C. Size Effects on Magnetic Actuation in Ni-Mn-Ga Shape-Memory Alloys / David C. Dunand and Peter Müllner // *Adv. Mater.*-2011.-V.23.-p.216–232.
504. Müllner P. Recent Developments in Ni Mn Ga Foam Research / Peter Müllner, Xuexi Zhang, Yuttanant Boonyongmaneerat et al // *Mat. Science Forum.*-2010.-Vol.635.-pp119-124.
505. Xiong J.Y. Titanium–nickel shape memory alloy foams for bone tissue engineering / J.Y. Xiong, Y.C. Li, X.J. Wang, P.D. Hodgson, C.E. Wen // *J. Mech. Behavior Of Biomed Mat.*-2008.-V.1.-p.269–273.
506. Монастирський Г.Є. Виготовлення методами порошкової металургії пін зі столів з пам'яттю форми системи Cu-Al-Ni / Г.Є. Монастирський, Д.О. Сірий, А.В. Гільчук, В.І. Коломицев, Ю.М. Коваль // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.*-2011.-Т.9, №4.-с.979-.
507. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов : Москва: Металлургия 1986. 220с..
508. Hungría T. Dense, fine-grained Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics prepared by the combination of mechanosynthesized nanopowders and spark plasma sintering / T. Hungría, M. Algueró, A. B. Hungría, A. Castro // *Chem. mat.*-2005. –V.17,24.– P.6205-6212.
509. Hungría T. Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuration of piezo-ferroelectric materials / T. Hungría, J. Galy, A. Castro // *Advanced Engineering Materials.* – 2009. – Vol. 11, № 8. – P. 615–631..
510. Besson J. Microstructural changes in alumina during hot isostatic pressing / J. Besson, M. Abouaf // *Materials Science and Engineering: A.* – 1989. – Vol. 109, № 1-2 – P. 37-43..
511. Olevsky E. A. Theory of sintering: from discrete to continuum / E. A. Olevsky // *Materials Science and Engineering: R: Reports.* – 1998. – Vol. 23, № 2. – P. 41-100..
512. Song C. The effect of the nucleation ability on solidified microstructures of gas-atomized Fe–6.5 wt.%Si alloy powder / Changjiang Song, Kefeng Li, Ke Xie, Wei Lu, Shichao Zhao, Qingyou Han, Qijie Zhai // *Powder Technology.*-2014.-Vol.263.-p.31–36..
513. Jiang G. Synthesis of tungsten carbide–nickel composites by the fieldactivated combustion method / G. Jiang, H. Zhuang, W. Li // *Materials Science and Engineering: A.* – 2003. – Vol. 354, № 1-2. – P. 351-357..
514. Wang S. W. Microstructure inhomogeneity in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process / S. W. Wang, L. D. Chen, T. Hirai, Y. S. Kang // *Journal of Materials Science Letters.* – 1999. – Vol. 18, № 14. P. 1119-1121..
515. Xie G. Spark plasma sintering: A useful technique to develop large-sized bulk metallic glasses / G. Xie // *Journal of Powder Metallurgy & Mining.* – 2013. – Vol. 2, № 2. – P. 1-3..

516. Olevsky E. A. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates / E. A. Olevsky, S. Kandukuri, L. Froyen // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 102, № 11. – P. 114913-1-114913-12..
517. Mishra R. S. Influence of initial crystal structure and electrical pulsing on densification of nanocrystalline alumina powder / R. S. Mishra, S. H. Risbud, A. K. Mukherjee // *Journal of Materials Research*. – 1998. – Vol. 13, № 1. – P. 86-89..
518. Olevsky E. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials / E. Olevsky, L. Froyen // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 55, № 12. – P. 1175-1178.
519. Garay J.E. Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni–Ti system by current effects / J.E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir // *Acta Materialia*. – 2003. – V. 51. – p.4487–4495..
520. Majkic G. Synthesis of NiTi by low electrothermal loss spark plasma sintering / G. Majkic, N. Chennoufi, Y. C. Chen, K. Salama // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2007. – Vol. 38, № 10. – P. 2523-2530..
521. Ye L.L. Consolidation of MA amorphous NiTi powders by spark plasma sintering / L.L. Ye, Z.G. Liu, K. Raviprasad et al // *MSE A*. – 1998. – V.241. – p.290–293.
522. Fu Y.Q. Spark plasma sintering of TiNi nano-powders for biological application / Y.Q. Fu, Y.W. Gu, C. Shearwood et al // *Nanotechnology*. – 2006. – V.17. – p.5293–5298.
523. Shearwood C. Spark plasma sintering of TiNi nano-powder / C. Shearwood, Y.Q. Fu, L. Yu, K.A. Khor // *Scripta Materialia*. – 2005. – V.52. – p.455–460.
524. Tian X.H. Grain size effect on martensitic transformation, mechanical and magnetic properties of Ni–Mn–Ga alloy fabricated by spark plasma sintering / X.H. Tian, J.H. Sui, X. Zhang, X.H. Zheng, W. Cai // *J. Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol.514. – p.210–213..
525. Tian X.H. Microstructural, phase transformation and magnetic properties of Ni–Mn–Ga alloy fabricated by spark plasma sintering / X.H. Tian, J.H. Sui, X. Zhang, X. Feng, W. Cai // *Chin. Phys. B*. – 2011. – Vol.20(4)p.047503-047508.
526. Tian X.H. Martensitic transformation, mechanical property and magnetic-field-induced strain of Ni–Mn–Ga alloy fabricated by spark plasma sintering / X.H. Tian, J.H. Sui, X. Zhang, X. Feng, W. Cai // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol.509. – p.4081–4083.
527. O. Söderberg / Ni–Mn–Ga multifunctional compounds // O. Söderberg, Y. Ge, I. Aaltio, O. Heczko, S.-P. Hannula, *Mater. Sci. Eng. A*. – 2008. – Vol.481–482. – p.80-85.
528. Udhayabhanu V. Development of in situ NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite by reactive milling and spark plasma

- sintering / V. Udhayabanua, K.R. Ravia, B.S. Murty // J. Alloys and Compounds.-2011.-V.509S.-p.S223–S228.
529. Alonso O.C. Characterization of NiAl Intermetallic Produced by Mechanical Alloying and Consolidated by Spark Plasma Sintering / O.C. Alonso, J.G. Cabañas-Moreno, J.J. Cruz-Rivera et al // J. Metastable and Nanocrystalline Materials.-2000.-V.8.-p.635-640.
530. Ogunbiyi O.F Spark plasma sintering of nickel and nickel based alloys: A Review / O.F Ogunbiyi, T. Jamiru, E.R Sadiku et al // Procedia Manufacturing.-2019.-V.35.-p.1324–1329.
531. Патент України на корисну модель № 84465, МПК С 22 С 14/00, В 22 F 3/105. Спосіб отримання монокристалічного нітриду Ti / Монастирський Г.Є., Ошан П., Гільчук А.В., Щерба А.А., Коваль Ю.Н. – № u201304190; Заявл. 04.04.2013; Опубл. 25.10.2013, Бюл. «Промислова власність» №20. – 5 с.
532. Патент на винахід № 105862 Україна: МПК (2014.01) C22C 14/01, B22F 3/105 (2006.01) Спосіб отримання монокристалічного нітриду титану: / Коваль Ю.М., Щерба А. А., Ошан П., та інші. // Бюл. «Промислова власність» №12.– 5 с..
533. Wang X. Finite element modeling of electric current-activated sintering: The effect of coupled electrical potential, temperature and stress effect of coupled electrical potential, temperature and stress /X. Wang, S.R. Casolco, G. Xu, J.E. Garay // Acta Ma.
534. Vanmeensel K. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering / K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest // Acta Materialia.-2005.-V.53.-p. 4379–4388.
535. Zavaliangos A. Temperature evolution during field activated sintering / A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, J.R. Groza // Materials Science and Engineering A.-2004.-V.279.-p.218–228.
536. Matsugi K. Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders / K.Matsugi, H.Kuramoto, T.Hatayama, O.Yanagisawa // J. Materials Processing Technology.-2003.-V.134,2.-p. 225-232.
537. Hulbert D.M. The absence of plasma in “spark plasma sintering” / D.M. Hulbert, A. Anders, D.V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang et al. // J. Appl. Phys.-2008.-V.104.-p.033305.
538. Noebe R.U. Plastic Flow and Fracture of B2 NiAl-Based Intermetallic Alloys Containing a Ductile Second Phase / Noebe R.U., Misra A., Gibala, R. // Iron Steel Inst. Japan.-1991.-V.31.-p. 1172-1185.
539. Michalski A.J. Pulse Plasma Sintering and Applications / A.J. Michalski, M. Rosiński // in Advances in Sintering Science and Technology: Ceramic Transactions, [Ed: R.K. Bordia and E.A. Olevsky] John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.-2010.-p.218-225.
540. Saito T. Hydrogenation of TiNi shape memory alloy produced by mechanical alloying / T. Saito, T. Yokoyam,

- A. Takasaki // J. Alloys and Compounds.-2011.-V.509S.-p. S779– S781.
541. Suzuki Y. Fabrication of shape memory alloys / Suzuki Y. // in Shape Memory Materials, Chapter 6, [Ed: K. Otsuka and C.M. Wayman] Cambridge University Press: Cambridge.–1998.–p.133-148..
542. Rahaman M.N. Kinetics and mechanisms of densification / M.N. Rahaman // in Sintering of Advanced Materials - Fundamentals and Processes, [Ed: Zhigang Zak Fang] Woodhead Publishing: Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi.–2010.–p.33-64..
543. Montes J.M. Effective pressure on powders under triaxial compression / J.M. Montes, F.G. Cuevas, J.A. Rodri'guez, E.J. Herrera // Materials Letters.- 2004.-V.58.-p.2882– 2885.
544. Helle A.S. Hot isostatic pressing diagrams new developments / A.S. Helle, K.E. Easterling, M.F. Ashby // Acta Metall.- 1985.-V.33.-p. 2163-2174.
545. Suk-Joong L.Kang Initial Stage Sintering / Suk-Joong L.Kang // in Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure, [Ed: Suk-Joong L. Kang] Elsevier Butterworth-Heinemann.–2005.–p.39-57..
546. German R.M. Sintering With External Pressure / German R.M. // in Sintering from empirical observations to scientific principles, [Ed: Elsevier] Elsevier: Amsterdam Boston Heidelberg London New York Oxford Paris San Diego San Francisco Singapore Syd.
547. Castro R.H.R Overview of Conventional Sintering / Ricardo H. R. Castro // in Sintering, Engineering Materials 35, [Ed: Ricardo H. R. Castro, Klaus van Benthem] Springer: Verlag Berlin Heidelberg.–2013.–p.1-16..
548. Guillon O. Effects of Applied Stress and Heating Rate in Field Assisted Sintering / Guillon O. // in Sintering, Engineering Materials 35, [Ed: Ricardo H. R. Castro, Klaus van Benthem] Springer: Verlag Berlin Heidelberg.– 2013.–p.195-213..
549. Bernard-Granger G. Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification / Guillaume Bernard-Granger, Christian Guizard // Acta Metallurgica.- 2007..
550. Li R.T. Spark plasma sintering of Al–Cr–Fe quasicrystals: Electric field effects and densification mechanism / R.T. Li, Z.L. Dong, K.A. Khor // Scripta Materialia.- 2016.-V.114.-p.89–92..
551. Deng S. Spark plasma sintering of pure tungsten powder: Densification kinetics and grain growth / Shenghua Deng, Tiechui Yuan, Ruidi Li, Fanhao Zeng, Guanghong Liu, Xiang Zhou// Powder Technology.- 2017.-V.310.- p. 264–271..
552. Deng S. Direct current-enhanced densification kinetics during spark plasma sintering of tungsten powder / Shenghua Deng, Tiechui Yuan at all // Scripta Materialia.- 2018.-V.143.-p. 25–29..

553. Oppenheimer S.M. Power-law creep in near-equiatomic nickel–titanium alloys / Scott M. Oppenheimer, Andrea R. Yung and David C. Dunand // Scripta Materialia.- 2007.-V.57.-p. 377–380.
554. Eggeler G. Creep of binary Ni-rich NiTi shape memory alloys and the influence of pre-creep on martensitic transformations/ G. Eggeler, J. Khalil-Allafi, K. Neuking, A. Dlouhy // Zeitschrift fur Metallkunde.- 2002.-V.93,7.-p. 654-660.
555. Morakabati M. A study on the hot workability of wrought NiTi shape memory alloy / M. Morakabati, Sh. Kheirandisha, M. Aboutalebi, A. Karimi, Taheri, S.M. Abbasi // Materials Science and Engineering A.- 2011.-V.528.-p.5656–5663.
556. Kobus E. The creep behaviour of a NiTi-alloy and the effect of creep deformation on its shape memory properties / E. Kobus, K. Neuking, G. Eggeler et al. // Praktische Metallographie.- 2002.-V.39,4.-p. 177-86..
557. Belbasi M. Hot Deformation Behavior of NiTiHf Shape Memory Alloy Under Hot Compression Test / Majid Belbasi, Mohammad T. Salehi, and Seyed Ali Asghar Akbari Mousavi // JMEPEG.- 2012.-V.21.-p.2594–2599..
558. McQueen H.J. Constitutive Analysis in Hot Working / H.J. McQueen and N.D. Ryan // Mater. Sci. Eng., A.- 2002.-V.322.-p.43–63.
559. Lexcellent C. High temperature creep measurements in equiatomic Ni-Ti shape memory alloy / C. Lexcellent, P. Robinet, J. Bernardini et al. // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.- 2005.-V.36.-p.509–512..
560. Darolia R. Overview of NiAl Alloys For High Temperature Applications /Darolia R., Lahrman R.D. et al.//in Ordered Intermetallics-Physical Metallurgy and Mechanical Behavior [Ed:C.T.Liu et al.] Kluwer Academic Publishers:Dordrecht,Netherlands.–1992.–p.679.
561. Miracle D.B. The physical and mechanical properties of NiAl / D.B.Miracle // Acta Metall. Mater.- 1993.-Vol.41,No.3.- p.649-684..
562. Groves G.W Change of Shape Due to Dislocation Climb / Groves G.W., and Kelly A. // Philos. Mag.- 1969.-V.19.-p.977–986.
563. Hentzell H. T. G. Interdiffusion in copper–aluminum thin film bilayers. II. Analysis of marker motion during sequential compound formation / H. T. G. Hentzell, K. N. Tu // J. Appl. Phys.- 1983.-V.54.-p. 6929–6937.
564. Funamizu Y. Interdiffusion in the Al-Cu System / Funamizu Y, Watanabe K Trans Jpn Inst Met.- 1971.-V.12.-p.147–152.
565. Chen C.-Y. Effect of Annealing on the Interfacial Structure of Aluminum-Copper Joints / Chih-Yuan Chen, Weng-Sing Hwang // Mat. Transactions.- 2007.-V.48,7.-p.1938–1947.
566. Braunovic M. Effect of electrical current on the morphology and kinetics of formation of intermetallic phases

- in bimetallic aluminum–copper joints / Braunovic M., Aleksandrov N. //Proc. 39 IEEE Holm Conf on Electrical Contacts, 1993, Pittsburgh, USA, pp.25-37.
567. Guo Y. Intermetallic phase formation in diffusion-bonded Cu/Al laminates / Y. Guo, G. Liu, H. Jin, Z. Shi, G. Qiao // J Mater Sci.–2011. V.46.–p. 2467–2473..
568. Asoka-Kumar P. Detection of current-induced vacancies in thin aluminum–copper lines using positrons / P. Asoka-Kumar, K. O'Brien, K. G. Lynn // Appl Phys Lett.–1996.–V.68.–p.406–501..
569. Extruded Rods with <001> Axial Texture of Polycrystalline Ni-Mn-Ga Alloys / Morawiec H. H. Morawiec, J. Lelaćko, T. Goryczka et al // Materials Science Forum.-2010.-Vol.635.-p.189-194.
570. Besseghini S. Plastic deformation of NiMnGa polycrystals / S. Besseghini, E. Villa, F. Passaretti, M. Pini, F. Bonfanti // Materials Science and Engineering A.-2004.-Vol.378.-p.415–418.
571. Drdzeń A. Studies of plastically deformed Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy / A. Drdzeń, T. Goryczka, K. Prusik, H. Morawiec, J. Lelaćko // Solid State Phenomena.-2010.-Vol.163.-p.123-126.
572. Nye 'ki J. Ni volume diffusion in Ni<sub>2</sub>MnGa / J. Nye 'ki, G. Erde 'lyia, T.A. Lograsso, D.L. Schlagel, D.L. Beke // Intermetallics.–2003.–V. 11.–p. 1075-1077..
573. Erde 'lyi G. Self-diffusion in Ni<sub>2</sub>MnGa / G. Erde 'lyi, H. Mehrer, A.W. Imre, T.A. Lograsso, D.L. Schlagel // Intermetallics.–2007.–V.15.–p. 1078-1083..
574. Zhou Y. Martensitic Transformation in Ultrafine Fe-Ni Powders / Ying-hui Zhou, Mireille Harmelin, Jean Bigot // Mat. Sci. Eng., A.–1990.–Vol.124.–p.241–249..
575. Monastyrsky G.E. The Peculiarities of Martensite Morphology in Nano- and Inhomogeneous Spaces / Monastyrsky G.E. // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (NAP 2013).– 2013.–Vol.2, No 2.–p.02PCN32-37.
576. Lunt M.J. Creep and the anomalous yield stress of Ni<sub>3</sub>Ga / M.J. Lunt, Y.Q. Sun // Materials Science and Engineering A.–1997.–V.239-240.–p.445-449.
577. Strutt P. R. Creep Behavior of the Heusler Type Structure Alloy Ni<sub>2</sub>AlTi / P. R. Strutt, R. S. Polvani, J. C. Ingram // Metallurgical Transactions A.–1976.–V.7A.–p.23-31.
578. Mohan Rao P.V. Effect of Ternary Additions on the Room Temperature Lattice Parameter of Ni<sub>3</sub>Al / P.V.Mohan Rao, K.Satyanarayana Murthy, S.V.Suryanarayana, S.V.Nagender Naidu // Phys. Status Solidi A.-1992.-Vol.133.-p.231-235..
579. Rosen S. The crystal structure of nickel-rich NiAl and martensitic NiAl / S. Rosen and J. A. Goebel //Trans. metall. Soc. AIME.-1968.-Vol.242.-p.722-726..

580. Enami K. Crystal Structure and Internal Twins of the Ni-36.8 at% Al Martensite / K. Enami, S. Nenno and K. Shimizu // Trans. Jap. Inst. Metals.-1973.-Vol.14.-p161-165..
581. Maslen E.N. Synchrotron X-ray study of the electron density in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / E.N. Maslen, V.A. Streltsov, N.R. Streltsova, N. Ishizawa, Y. Satow // Acta Crystallogr. Sec. B: Structural Science.-1993.-Vol.49.-p.973-980..
582. Barrett C.A. Solid Solubility and Lattice Parameter of NiO-MnO / C.A. Barrett, E.B. Evans // J. Am. Ceram. Soc.-1964.-Vol.47.-p.533-534..
583. Webster P.J. Magnetic order and phase transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa / P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak // Phil. Mag. B.-1984.-Vol.49.-p.295-..
584. Kasper J.S. Antiferromagnetic Structure of  $\alpha$ -Manganese and a Magnetic Structure Study of  $\beta$ -Manganese / J.S. Kasper, B.W. Roberts // Phys. Rev.-1956.-Vol.101.-p.537-543..
585. Mishima Y. Lattice parameters of Ni( $\gamma$ ), Ni<sub>3</sub>Al( $\gamma'$ ) and Ni<sub>3</sub>Ga( $\gamma'$ ) solid solutions with additions of transition and B-subgroup elements / Y. Mishima, S. Ochiai, T. Suzuki // Acta Metall.-1985.-Vol.33.-p.1161-1169..
586. Kudoh Y. Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.%Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method / Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki, K. Otsuka // Acta Metallurgica.- 1985.-V.33,11.-p.2049-2056.
587. Hara T. Phase Transformation and Crystal Structures of Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> Precipitates in Ti-Ni Alloys / T.Hara, T.Ohba, K.Otsuka, M.Nishida // Materials Transactions, JIM.-1997.-V.38,4.-p.277-284.
588. Pai M. Electrical and thermoelectric properties of undoped MnO single crystals / M.Pai, J.M.Honig // J. Solid State Chemistry.- 1981.-V.40,1.-p.59-63.
589. O'Keeffe M. Electrical Conductivity of Monocrystalline Cuprous Oxide / M. O'Keeffe and W.J. Moore // J. Chem. Phys.- 1961.-V.35.-p.1324.
590. O'Keeffe M. /The crystal structure of paramelaconite, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> / M. O'Keeffe, J.O. Bovin// American Mineralogist.-1978.-V.63.-p.180-185..
591. Guan R. Electron-microscopic study of the structure of metastable oxides formed in the initial stage of copper oxidation. II. Cu<sub>8</sub>O / R. Guan R. Electron-microscopic study of the structure of, H. Hashimoto and K. H. Kuo // Acta Cryst.-1984.-V.B40.-p.560-566.
592. Souza Santos P. Standard transition aluminas. Electron microscopy studies / P. Souza Santos, H. Souza Santos, S.P. Toledo // Materials Research.-2000.-V.3.-p104-114..
593. Smrcok L.  $\gamma$ -Alumina: a single-crystal X-ray diffraction study / L. Smrcok, V. Langer and J. Krestan // Acta Cryst.-2006.-V.C62.p83-84..



594. Guse W. X-ray characterization and structure refinement of a new cubic alumina phase ( $\sigma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with spinel-type structure / W. Guse, H. Saalfeld // Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte.-1990.-V.5.-p.217-226..
595. Yogyo Kyokai Shi The Preparation of eta Alumina and its Structure / Yogyo Kyokai Shi // Journal of the Ceramic Assoc. of Japan.-1976.-V.84.-V.610-613..
596. Otero Areán C. Structural study of copper-nickel aluminate (Cu<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) spinels / C.Otero Areán, J.S.Díez Viñuela // Journal of Solid State Chemistry.-1985.-V.60.-p.1-5..
597. Hoch M. Formation, Stability and Crystal Structure of the Solid Aluminium Suboxides. Al<sub>2</sub>O and AlO / M. Hoch, H.L. Johnston // Journal of the American Chemical Society.-1954.-V.76.-p.2560-2561..
598. Misra A. Microstructures and mechanical properties of directionally solidified NiAl-Mo and NiAl – Mo(Re) eutectic alloys / A. Misra, Z. L. Wu, M. T. Kush // Mat. Sci. Eng.– 1997.– Vol.A239-240.– p.75-87. .
599. Lovey F. The high resolution electron microscopy of twin interfaces in 2H and 18R martensites of Cu-Al alloys / F. Lovey, G. Vantendeloo, G. Vanlanduyt, S. Amelinckx // Scr. Met.-1985.-V.19.-p.1223-1228..
600. Wang Zheng Compressive Properties of Ni<sub>2</sub>MnGa Produced by Spark Plasma Sintering / Zheng Wang, Minoru Matsumoto, Toshihiko Abe, Katsunari Oikawa, Toshiyuki Takagi, Jinhao Qiu, Junji Tani // Mat. Transactions.–1999.–Vol.40,No.9.–p.863-866..
601. Pascoe R.T. The Mechanical Behaviour of the Intermediate Phase NiAl / R.T. Pascoe and C. W. A. Newey // Phys. Itat. Solidi.-1968.-Vol.29.-p.138-143.
602. Skirl S. Processing and Mechanical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni<sub>3</sub>Al Composites with Interpenetrating Network Microstructure / Siegfried Skirl, Ralph Krause, Sheldon M. Wiederhorn, Jurgen Rodel // J. Am. Ceram. Soc.-2001.-Vol.84[9].-p.2034-40.
603. Sheng L.Y. Microstructure and mechanical properties of Ni<sub>3</sub>Al fabricated by thermal explosion and hot extrusion / L.Y. Sheng, W. Zhang, J.T. Guo, Z.S. Wang, V.E. Ovcharenko, L.Z. Zhou, H.Q. Ye // Intermetallics.-2009.-Vol.17.-p.572–577.
604. Ma et al. High temperature shape memory alloys International Materials Reviews 2010 VOL 55 NO 5 257.
605. Kim J. Effect of hydrostatic pressure on P-14M-2M and P-2M martensitic transformations in single crystalline Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys / J. Kim, T. Taniguchi, T. Fukuda, T. Kakeshita // Mat. Trans.–2005.–Vol.46,№8.–P.1928-1932..
606. Слєпчєнко В.М. Вплїв срібла і танталу та технологічних чинників на структуру і властивості сплавів з пам'яттю форми на основі Ti-Ni: автореф. дис. канд.техн.наук: 05.16.01 /В.М. Слєпчєнко; НАН України, Ін-т металофізики ім.Г.В. Курдюмова.- Київ,2014.-32с..

607. Корнилов И.И. Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти формы / И. И. Корнилов, О. К. Белоусов, Е. В. Качур. – М.: Наука, 1977. – 178 с..
608. Nakata Y. Composition Dependence of the Atom Location of the Third Element in Ti-Ni-X Shape Memory Alloys / Nakata Y., Tadaki T., Shimizu K. // Mat. Trans. JIM. – 1991. Vol.32. №12. – p.1120-1127..
609. Olier P. Investigation of transformation temperatures, microstructure and shape-memory properties of NiTi, NiTiZr and NiTiHf alloys / P. Olier, J. Brachet, J. Bechade, C. Foucher, G. Guenin: // Journal de Physique IV. – 1995. – Vol. 5, № C8. – P. 741-746..
610. "Meisner L. The Martensitic Transformations and the Shape Memory Effect in the Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50-x</sub>Zr<sub>x</sub> alloys / L. Meisner, V. Grishkov, V. Sivokha //," Proceeding of international symposium on "Shape memory materials'94", Beijing, China, 25-28 September 1994. [C. Youyi and T. Hailing Editors]. – International Academic Publisher, Beijing. – 1994. – P. 263-266..
611. Tadaki T. Cu-based shape memory materials: in Shape memory materials / [Edited by K. Otsuka, C. Wayman]. – Cambridge: Cambridge University Press, 1998. – 300 p..
612. Dagdelen F. Effects of thermal treatments on transformation behaviour in shape memory Cu–Al–Ni alloys / F. Dagdelen, T. Gokhan, A. Aydogdu, Y. Aydogdu, O. Adigüzel // Materials Letters. – 2003. – Vol. 57, № 5–6. – P. 1079-1085..
613. Kong Y. The Behavior of Quenched-in Vacancies and Stabilization of Martensite in Copper-Based Shape Memory Alloys / Y. Kong, B. Jiang, T.Y. Hsu, B. Wang, T. Wang // Phys. Stat. Sol. A. – 1992. – Vol.133. – p.269-275..
614. Xuan Q. The Effect of Martensite Ordering on Shape Memory Effect in a Copper-Zinc-Aluminium Alloy / Q. Xuan, J. Bohong, T.Y. Hsu // Mat. Sci. Eng. – 1987. – Vol.93. – p.205-211.
615. Kostrubiec B. Influence of point defects and grains size on the course of reversible martensite transformation in melt spun ribbons of the copper based alloys / B. Kostrubiec, R. Wiśniewski, J. Rasek // J. AMME. – 2006. – Vol.16, No.1-2. – p.30-34..
616. Ma Y. Tensile characteristics and shape memory effect of Ni<sub>56</sub>Mn<sub>21</sub>Co<sub>4</sub>Ga<sub>19</sub> high-temperature shape memory / Y. Ma, S. Yang, C. Wang, X. Liu // Scripta Materialia. – 2008. – Vol.58, №10. – p.918–921..
617. Ma Y. Ni<sub>56</sub>Mn<sub>25-x</sub>Cu<sub>x</sub>Ga<sub>19</sub> (x = 0, 1, 2, 4, 8) high-temperature shape-memory alloys / Y. Ma, S. Yang, W. Jin, X. Liu // J. Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 471, №1-2. – p.570–574..
618. Li Y. Study of Ni–Mn–Ga–Cu as single-phase wide-hysteresis shape memory alloys / Y. Li, J. Wang, C. Jiang // Mat. Sci. Eng. A. – 2011. – Vol.528, №22-23. – p.6907-6911..

619. Ma Y. The ductility and shape-memory properties of Ni–Mn–Co–Ga high-temperature shape-memory alloys / Ma Y., S. Yang, Y. Liu, X. Liu // *Acta Materialia*.– 2009.– Vol.57, №11.– p.3232-3241..
620. Yang S. Microstructure and shape-memory characteristics of Ni<sub>56</sub>Mn<sub>25–xCox</sub>Ga<sub>19</sub> (x = 4, 8) high-temperature shape-memory alloys / S. Yang, Y. Ma, H. Jiang, X. Liu // *Intermetallics*.–2011.–Vol.19, №2.–p.225-228..
621. Yang S.Y. The mechanism clarification of Ni–Mn–Fe–Ga alloys with excellent and stable functional properties / S.Y. Yang, Y. Liu, C.P. Wang, Z. Shi, X.J. Liu // *J. Alloys and Compounds*.– 2013.– Vol.560, №25.– p.84-91..
622. Ma Y. Study of Ni<sub>50+x</sub>Mn<sub>25</sub>Ga<sub>25–x</sub> (x = 2–11) as high-temperature shape-memory alloys / Y. Ma, C. Jiang, Y. Li, H. Xu, C. Wang, X. Liu // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55, № 5. – P. 1533-1541..
623. Chernenko V. A. Premartensitic phenomena and other phase transformations in Ni–Mn–Ga alloys studied by dynamical mechanical analysis and electron diffraction / V. A Chernenko, J. Pons, C. Seguí, E. Cesari // *Acta Materialia*.– 2002.– Vol.50, № 1. –P.53-60..
624. Jiang C. Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys / C. Jiang, Y. Muhammad, L. Deng, W. Wu, H. Xu // *Acta Materialia*.– 2004.–Vol.52.–p.2779-2785..
625. Seguí C. Effect of atomic ordering on the phase transformations in Ni–Mn–Ga shape memory alloys / C. Seguí, J. Pons, E. Cesari // *Acta Materialia*.–2007.–Vol.55.–p.1649-1655..
626. Seguí C. Effect of L21 Ordering on the Martensitic and Intermartensitic Transformations in a Ni-Mn-Ga Shape Memory Alloy / C. Seguí, J. Pons, E. Cesari // *Solid State Phenomena*.–2007.–Vol.130.–p.127-134..
627. Ingale B. Studies on ordering temperature and martensite stabilization in Ni<sub>55</sub>Mn<sub>20–x</sub>Ga<sub>25+x</sub> alloys / B. Ingale, R. Gopalan, M. Rajasekhar, S. Ram // *J. Alloys and Compounds*.– 2009.–Vol.475.–p.276-280..
628. Kainuma R. Effect of alloying elements on martensitic transformation in the binary NiAl(b) phase alloys / Kainuma R, Ohtani H, Ishida K.// *Met. Mat. Trans. A*.– 1996.–Vol.27A.–p.2445–2453..
629. Czeppe T. The Microstructure and Plasticity of Ni–Al–Fe Alloys / T. Czeppe, S. Wierzbinski // *Metals and Materials*.–1998.–Vol.4, No.3.–p.287-294..
630. Schuster J.C. Critical data evaluation of the aluminium-nickel-titanium system / Julius C. Schuster // *Intermetallics*.– 2006.–Vol.14.–p.1304-1311..
631. Takeyama M. Microstructures and mechanical properties of NiAl–Ni<sub>2</sub>AlHf alloys / M. Takeyama, C. T. Liu/ *J. Mater. Res*.–1996.–Vol.5, No.6.– p.1189..
632. Коваль Ю.М. Фазовий склад та мартенситне перетворення в стопах та швидкозагартованих стрічках

Ni-Al-X (X=Co, Cu, Cr, Zr) / Ю.М. Коваль, Г.Є. Монастирський, В.І. Коломицев, В.В. Односум та інші. // *Металлофізика и новейшие технологии.*–2012.– Т.34, №6.– С.85.

633. Cotton J.D. The effects of chromium on NiAl intermetallic alloys: Part I. microstructures and mechanical properties / J.D. Cotton, R.D. Noebe, M. J. Kaufman // *Intermetallic.*–1993.–Vol.1, No1, p.3-20..

634. Cotton J.D. Constitution of pseudobinary hypoeutectic  $\beta$ -NiAl +  $\alpha$ -V alloys / J.D. Cotton, M. J. Kaufman // *Scr. Met. et Mat.*– 1991.–Vol.25, No8.–p.1827-1832..

635. Kainuma R. Thermoelastic martensite and shape memory effect in B2 Base Ni-Al-Fe alloy with enhanced ductility / R. Kainuma, K. Ishida and T. Nishizawa // *Metallurgical Transactions 23A.*– 1992.–Vol. 23, No 4.–p.1147-1153..

636. Ishida K. Ductility enhancement in NiAl (B2)-base alloys by microstructural control / K. Ishida, K. Kainuma, N. Ueno, T. Nishizawa / *Metallurgical Transactions 22A.*– 1991.–Vol.22, No2.–p.441-446..

637. Jeon S. Effect of copper alloying on the deformation behavior of B2 NiAl intermetallic compounds / S. Jeon, H. Lee // *Mat. Sci. Eng. A153.*–1992.–Vol.153, No1-2.–P.–392-397..

638. Bozzolo G. Modeling of ternary element site substitution in NiAl / G. Bozzolo, R.D. Noebe, F. Honey // *Intermetallics.*– 2000.–Vol.8.–p.7-18..

639. Song Y. First principles study of site substitution of ternary elements in NiAl / Y. Song, Z.X. Guo, R. Yang D. Li // *Acta mater.* 2001.–Vol.49.–p.1647–1654..

640. Kositsyn S.V. Investigation of Microcrystalline NiAl-Based Alloys with High-Temperature Thermoelastic Martensitic Transformation: I. Resistometry of the Ni–Al and Ni-Al-X (X= Co, Si, or Cr) Alloys / S.V. Kositsyn et al // *Phys. Met. Metall.*–2006.–V.102.–p.391.

641. Ren X. A unified model for point-defect formation in B2 intermetallic compounds / X. Ren, K. Otsuka // *Phil. Mag.*– 2000. – Vol.80, No.2.–p.511-678..

642. Dey G.K. Physical metallurgy of nickel aluminides / G.K. Dey // *Sadhana.*–2003.–Vol. 28.–p.247-262..

643. Sato A. Shape memory effect in  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals / A. Sato, E. Chishima, K. Soma, T. Mori // *Acta Metall.*–1982.–Vol.30.–p.1177-1183..

644. Sato A. Orientation and composition dependencies of shape memory effect IN Fe-Mn-Si alloys / A. Sato, E. Chishima, Y. Yamaji, T. Mori // *Acta Metall.* 1984.– Vol.32.–p.539-547..

645. Sato A. Physical properties controlling shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys / A. Sato, Y. Yamaji, T. Mori // *Acta Metall.*– 1986.– Vo.34.–p.287-294..

646. Otsuka H. Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys / Otsuka H., Yamada H,

- Maruyama T, Tanahashi H, Matsuda S, Murakami M. /// I.S.I.J. Int.– 1990.–Vol.30.–p.674-79. .
647. Otsuka H. Fe-Mn-Si Based Shape Memory Alloys / H. Otsuka // MRS Proceedings. – 1991. – Vol. 246.– P. 309-320. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-246-309>..
648. Jian Li Shape memory effect and related phenomena in a microalloyed Fe-Mn-Si alloy / Li Jian, C.M. Wayman // Materials Characterization.– 1994.– Vol.32.– p.215-227..
649. Gu Q. A review on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys / Q. Gu, J. Van Humbeeck, L. Delaey // J. de Physique IV.– 1994. – Vol.04(C3).– pp.C3-135-C3-144..
650. Tian X. Effect of Si content on the stacking fault energy in  $\gamma$ -Fe-Mn-Si-C alloys: Part I. X-ray diffraction line profile analysis / X. Tian, Y. Zhang // Mat. Sci. Eng. A.– 2009.– Vol.516.– 73-77. .
651. Rong L.J. Improvement of shape memory effect in Fe-Mn-Si alloy by Cr and Ni addition / L.J. Rong, D.H. Ping, Y.Y. Li, C.X. Shi // Scr. Met. Mat.– 1995.– Vol.32, No.12.– P.1905-1909..
652. Acet M. The Magnetic Aspects of the  $\gamma$ - $\alpha$  and  $\gamma$ - $\epsilon$  Martensitic Transformations in Fe-Mn Alloys / M. Acet, T. Schneider, B. Gehrmann, E.F. Wassermann // J. de Physique IV.– 1995.–Vol.5.–p.C8-379-384.
653. Седов В.И. Антиферромагнетизм гамма железа. Проблема инвара / В.И. Седов М.: Наука, 1987. Гл.5..
654. Ohno H. Antiferromagnetism in hcp Iron-Manganese Alloys / H. Ohno, M. Mekata // J. Phys. Soc. Jpn.– 1971.– Vol.31.–p.102-108..
655. Umebayashi H. Antiferromagnetism of  $\gamma$  Fe-Mn Alloys / H. Umebayashi, Y. Ishikawa // J. Phys. Soc. Jpn.– 1966.– Vol.21.–p.1281-1294..
656. Endoh Y. Antiferromagnetism of  $\gamma$  Iron Manganese Alloys / Y. Endoh, Y. Ishikawa // J. Phys. Soc. Jpn.– 1971.– Vol.30.–p.1614-1627..
657. Schulthess T.C. Noncollinear magnetism in substitutionally disordered face-centered-cubic FeMn / T.C. Schulthess, W.H. Butler, G.M. Stocks et al. // J. Appl. Phys.– 1999.– Vol.85, No.8.– p.4842-4844..
658. Crisan M. Theory of itinerant-electron antiferromagnetism of alloys / M. Crisan // Phys. Rev. B.– 1974.– Vol.9.–p.4838-4842..
659. Zuoxiang Q. Neel transition and  $\alpha \rightarrow \beta$  transformation in polycrystalline Fe-Mn-Si shape memory alloys / Q. Zuoxiang, Y. Manping, Z. Yansheng // J. Mat. Sci.– 1996.– Vol.31.–p.2311-2315..
660. Zhang Y. Temperature compensating Elinvar character in Fe-Mn-Si alloys / Y. Zhang, X. Tian, Z. Qin, H. Jiang // J. M.M.M.– 2012.– Vol.324.–p.853-856..
661. Qin Z.X. Mössbauer effect study of antiferromagnetic Fe-Mn-Si alloys / Z.X. Qin, Y.S. Zhang // Hyperfine Interact.– 1998.–Vol.116.– p.225-235..

662. Allain S. Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe–Mn–C alloys / S. Allain, J.-P. Chateau, O. Bouaziz et al. // *Mat. Sci. Eng. A.*– 2004.– Vol.387-389.– p. 158-162..
663. Zhang Y. Kondo-like effect in antiferromagnetic  $\gamma$ -Fe-Mn-Ge alloys at low temperature / Zhang Y. // *J. Phys.: Condens. Matter.*– 1995.– Vol.7.– p.3757..
664. Zhang Y. On the anomalies in some physical properties at the Neel transition of  $\gamma$ -Fe-Mn-Ge alloys / Zhang Y., Zeng H. // *J. Phys.: Condens. Matter.*– 1990.– Vol.2.– p.10033..
665. Zhang Y. The effect of the Ge content on the paramagnetic-antiferromagnetic transition in  $\gamma$ -Fe-Mn alloys / Zhang Y., Zeng H. // *J. Phys.: Condens. Matter.*– 1990.– Vol.2.– p.2015-2020..
666. M. Elding-Pontén Three NiAs–Ni<sub>2</sub>In Type Structures in the Mn–Sn System / M. Elding-Pontén, L. Stenberg, A.-K. Larsson, S. Lidin, K. Ståhl // *J. Sol. St. Chem.* □ 1997. □ Vol.129, p.231-241..
667. Stange M. Crystal structure and phase relations for Mn<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> and non-stoichiometric Mn<sub>2–x</sub>Sn / M. Stange, H. Fjellvåg, S. Furuseth, B.C. Hauback // *J. All. Comp.*–1997.– Vol.259, №1–2.– P.140-144..
668. Hori T. Antiferromagnetic to ferromagnetic transition of D019 type (Mn<sub>1–x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Sn<sub>1–□</sub> / T.Hori, H.Niida, Y.Yamaguchi, H.Kato, Y.Nakagawa // *J.M.M.M.*– 1990.– Vol.90&91.– p.159-160..
669. Recour Q. Magnetic and magnetocaloric properties of Mn<sub>3–x</sub> Fe<sub>x</sub> Sn<sub>2</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.9) / Q. Recour, T. Mazet B. Malaman // *J. Phys. D: Appl. Phys.*–2008.– Vol.41.– p.185002-185007..
670. Niida H. Magnetic properties of (Mn<sub>1–x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Sn<sub>1+□</sub> alloys / H.Niida, T.Hori, Y.Nakagaw // *J.M.M.M.*– 1995.– Vol.140-144.– p.129-130..
671. Bouraoui T. Comparative Effects of Thermal Treatments on the Shape Memory Phenomenon of Fe-Mn-Si and Fe-Mn-Cr-Ni-Si Steels / T. Bouraoui, A. Van Neste, B. Dubois // *Journal de Physique IV.* – 1995. – Vol. 5, № C8. – P.403-408..
672. Chen X.F. Deformation and fracture of a directionally solidified NiAl-28Cr-6Mo eutectic alloy / X.F. Chen, D.R. Johnson, R.D. Noebe, B.F. Oliver // *J. Mater. Res.*– 1995.– Vol.10.– p.1159-1170..
673. Johnson D.R. Intermetallic/Metallic Polyphase In-Situ Composites / D.R. Johnson, S.M. Joslin, B.F. Oliver, R.D. Noebe, J.D. Whittenberger // *MRS Symp. Proc.*, [D.B. Miracle, J. Graves, D.L. Anton Eds.] MRS, Pittsburgh, PA, USA.– 1992.–vol. 273.– pp.87-92..
674. Barabash O.M. Effect of rhenium on formation of the structure of eutectic alloys based on  $\beta$ -NiAl+ $\gamma$ -Re / O.M. Barabash, M. Yu. Barabash, V.E. Olikar // *Powder Metall. Met. Ceram.*– 2003.– Vol.42, No.3-4.– p.180-183..
675. Rablbauer R. Determination of the constitution of the quasi-binary eutectic NiAl-Re system by DTA and microstructural investigation / R. Rablbauer, G. Frommeyer, F. Stein // *Mater. Sci. Eng.*– 2003.– Vol.A343.– p.301-

307..

676. Liu C.T. Effect of Boron on Grain – boundaries in Ni<sub>3</sub>Al / C.T. Liu, L. White, J.A. Horton // *Acta Metall.*– 1985.– Vol.33, No2.– p.213-229..
677. Baker I. Improving Intermetallic Ductility and Toughness / I. Baker, P.R. Munroe // *JOM.*– 1988.– Vol.40, No.2.– p.28-31..
678. Lee J.H. Effect of Boron in two-phase (NiAl+Ni<sub>3</sub>Al) alloy / J.H. Lee, B.H. Choe, H.M. Kim // *Mat. Sci. Eng.*– 1992.– Vol.A152.– p.253-257..
679. Davenport T. Ultrasonic and atomic force studies of the martensitic transformation induced by temperature and uniaxial stress in NiAl alloys / T. Davenport, L. Zhou, and J. Trivisonno // *Phys. Rev. B.*–1999.–Vol.59.–p.3421.
680. Rosen S. Phase equilibria in the nickel-aluminium-yttrium system at 1000°C / S. Rosen, J. A. Goebel // *J. Less-Common Metals.*–1968.–16.–p.285-287.
681. Gschneidner K.A. The Al-Y (Aluminum-Yttrium) system / K.A. Gschneidner, F.W. Calderwood // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.*–1989.–Vol.-10, Issue 1.–pp 44–47.
682. Raggio R. The Al-rich region in the Y–Ni–Al system: microstructures and phase equilibria / Riccardo Raggio, Gabriella Borzone, Riccardo Ferro // *Intermetallics.*–2000.–Vol.8,3.–P.247-257.
683. Kim Y. Shape memory effect in powder metallurgy NiAl alloys / Y. Kim, C. M. Wayman // *Scr. Metall. Mater.* 24 (1990) 245-250.
684. Ono N., Properties of two-phase Ni-Al-Fe shape memory alloys in the virgin and shape-memory-cycled states / N.Ono, A. Tsukahara, R. Kainuma, K. Ishida // *Mater. Sci. Eng. A* 273–275 (1999) 420-425.
685. Yang J.H. On the formation mechanism of Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> in NiAl-Base alloys: Part II. Kinetics / J.H. Yang, C.M. Wayman // *Intermetallics.*–1994.– Vol.2.–p.–121-126..
686. Kim S.H. Effects of ternary additions on the thermoelastic martensitic transformation of NiAl / S.H. Kim, D.M. Wee, M.H. Oh // *Metall. Mater. Trans. A* 34A (2003) 2089-2095.
687. Chen M.W. Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings / M.W. Chen, M.L. Glynn, R.T. Ott, T.C. Hufnagel, K.J. Hemker // *Acta Materialia* 51 (2003) 4279–4294.
688. Recarte V. Ordering kinetics in Cu–Al–Ni shape memory alloys / V.Recarte, R.B. Perez-Saez, M. L. Nó, J. San Juan // *J. Applied Physics.*–1999.–V.86(10).–p.5467-5473..
689. Minamino Y. Pt diffusion in B2-type ordered NiAl intermetallic compound and its diffusion mechanisms / Y.Minamino, Y.Koizumi, N.Tsuji, M.Morioka, K.Hirao, Y.Shirai // *Sci Tech Adv Mat.*–2000.–V.1,4.–P.237-249.



690. Clancy M. Characterization of 3R martensite in a Ni-40Al-15Pt bulk alloy /M. Clancy, M.J. Pomeroy, C. Dickinson // Journal of Alloys and Compounds.-2012.-V.523.-p.11–15.
691. Otsuka K Crystal structure and internal defects of equiatomic TiNi martensite / K. Otsuka,T. Sawamura, K. Shimizu // Phys Status Solidus (a). – 1971. – Vol.5, №2, –P.457-470..
692. Purdy G.R A study of the titanium- nickel system between TiNi and TiNi / Purdy G.R., Parr J.G.// Trans. Met. Soc. AIME. – 1961. – Vol.221, – P.636..
693. Kirkpatrick M.E. The Structures of NiZr<sub>2</sub>, NiZr and their Hafnium Analog / Kirkpatrick M.E., Bailey D.M., Smith J.F. // Acta Crystallogr. – 1962. – Vol.15, – P.252-255..
694. Bhan S. Structure of high temperature Ti(Ti<sub>0.11</sub>Ni<sub>0.89</sub>)<sub>3</sub> phase / S. Bhan // Journal of the Less Common Metals. – 1971. – Vol. 25, №2, – P.215-220..
695. Shimura F.Crystal Growth of a New Phase Ni<sub>5</sub>TiO<sub>7</sub> and Its Crystallographic Properties / Shimura F. Kawamura // Jpn J. Appl. Phys. 1976. – Vol.15, – P.1403-1404..
696. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы / Мандельброт Б.– М.: Институт компьютерных исследований.– 2002.– 656 с. – ISBN: 5-93972-108-7..
697. Kuroki H. Control of Combustion Synthesis and Dimensional Change during Liquid Phase Sintering of Ni/Ti Elemental Powder Compact / Kuroki H, Nishio M, Matsumoto C.// J Jpn Soc Powd Metall.–1989.–Vol.36,№6.– P.701..
698. Sapoval B. The fractal nature of a diffusion front and relation to percolation /B. Sapoval, M. Rosso, J.F. gouyet // J. Physique Lett.–1985.–Vol.46L.–P.149..
699. Ge Y. Crystal structure of three Ni-Mn-Ga alloys in powder and bulk materials / Y. Ge, O. Söderberg, N. Lanska, A. Sozinov, K. Ullakko, V. K. Lindroos // J. Phys. IV France.–2003.–Vol.112.–p.921-924..
700. Wang Zheng Phase Transformation of Ni<sub>2</sub>MnGa Made by the Spark Plasma Sintering Method / Zheng Wang, Minoru Matsumoto, Toshihiko Abe, Katsunari Oikawa, Jinhao Qiu, Toshiyuki Takagi, Junji Tani // Mat. Transactions.–1999.–Vol.40,No. 5.–p.389-391..
701. Wang Zheng Compressive Properties of Ni<sub>2</sub>MnGa Produced by Spark Plasma Sintering / Zheng Wang, Minoru Matsumoto, Sokrates T. Pantelides, Kenichi Oikawa, Jinhao Qiu, Toshiyuki Takagi, Junji Tani // Materials Science Forum.–2000.–Vol.327-328.–p.489-492..
702. Tian B. Structural transition and atomic ordering of Ni<sub>49.8</sub>Mn<sub>28.5</sub>Ga<sub>21.7</sub> ferromagnetic shape memory alloy powders prepared by ball milling / B. Tian, F. Chen, Y. Liu, Y. F. Zheng // Materials Letters. – 2008. – Vol. 62, № 17–18. – P. 2851-2854..

703. Wang Y. D. Structural transition of ferromagnetic Ni<sub>2</sub>MnGa nanoparticles / Y. D. Wang, Y. Ren, Z. H. Nie, D. M. Liu, L. Zuo et al. // J. Appl. Phys..–2007.–Vol.101.p.063530-1-063530-6..
704. Liu D.M. New Sequences of Phase Transition in Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Nanoparticles / D.M. Liu, Z.H. Nie, Y.D. Wang, Y.D. Liu, G. Wang, Y. Ren, L. Zuo // Metallurgical and Materials Transactions A.–2008.–Vol.39A.–p.466-468..
705. Vallal Peruman K. Internal stress dependents tructural transition in ferromagnetic Ni–Mn–Ga / K. Vallal Peruman, M.Mahendran, S.Seenithurai, R.Chokkalingam, R.K. Singh, V.Chandrasekaran // J. Physics and Chemistry of Solids.–2010.–Vol.71.–p.540–544..
706. Liu Eryong Study on preparation and mechanical property of nanocrystalline NiAl intermetallic / Eryong Liu a,b, Junhong Jia a,†, Yaping Bai b, Wenzhen Wanga, Yimin Gao // Materials and Design.–2014.–Vol.53.–p.596–601..
707. Mashreghi A. Annealing behavior of mechanically alloyed nanocrystalline NiAl intermetallic under oxidizing and non-oxidizing conditions / A. Mashreghi, M.M. Moshksar // Journal of Alloys and Compounds.–2009.–Vol.484.–p.–957–960..
708. Moshksar M.M. Formation of NiAl intermetallic by gradual and explosive exothermic / M.M. Moshksar, M. Mirzaee // Intermetallics.–2004.–Vol.12.–2004.–p.1361–1366..
709. Wolska J. Powder metallurgically produced Ni-35at.%Al compacts – a first assessment / J.Wolska, J.Maas, M.Chandrasekaran, J.Beyer // Scr. Met. et Materiala. –1994.–Vol.31,N3.- p.303-308..
710. Wolska. J. A Fine Grain Sized Al-65 At.% Ni Alloy Prepared by Mechanical Milling / Wolska J., Maas. J. // Materials Science Forum.–1995.–Vol.179-181.–p.369-374..
711. Wolska J.A. Stability of the Reversible Martensite Transformation in Ni-35at%Al / J.A. Wolska, J.H. Maas, G.B. Monster, W. Wei, J. Beyer // J. Phys. IV France.–1995.–Vol.5,N.C8.–p.C8-1035-C8-1040..
712. Xiao Z. Structure evolution of Cu-based shape memory powder during / Xiao Zhu, I Zhou, Fang Mei, Luo Ming, Gong Shen, Tang Ning // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2007. – Vol. 17, – P.1422-1427..
713. Tang S. M. Preparation of Cu-Al-Ni-based shape memory alloys by mechanical alloying and powder metallurgy method / S. M. Tang, C. Y. Chung, W. G. Liu // Journal of Materials Processing Technology. – 1997. – Vol. 63, № 1–3. – P. 307-312..
714. Kaneyoshi T. Microstructure and Characteristics of Cu-Al-Ni Shape Memory alloy Prepared by Mechanical Alloying / T.Kaneyoshi, T.Takahashi, Y.Hayashi, M.Motoyama // J.Jpn.Inst.Met.–1992.–Vol.56.–p.517-523..
715. Pourkhorshidi S. A study on the microstructure and properties of Cu-based shape memory alloy produced by

- hot extrusion of mechanically alloyed powders / S. Pourkhorshidi, N. Parvin, M. S. Kenevisi et al. // *Mat. Sci. Eng. A.*—2012.—Vol. 556.—p. 658–663..
716. Vajpai S. K. Studies on the mechanism of the structural evolution in Cu–Al–Ni elemental powder mixture during high energy ball milling / S. K. Vajpai, R. K. Dube, M. Sharma // *J. Mat. Sci.*—2009.—Vol. 44, N16.—p. 4334–4341..
717. Sharma M. Effect of milling duration on the evolution of shape memory properties in a powder processed Cu–Al–Ni–Ti alloy / Mohit Sharma, G. K. Gupta, M. M. Shafeeq, O. P. Modi, B. K. Prasad // *Inter. J. Materials Research.*—2013.—Vol. 104, N9.—p. 827–835..
718. Xu X. Shock synthesis and characterization of nanostructured NITINOL alloy / Xiao Xu, Naresh Thadhani // *Materials Science and Engineering A.*—2004.—Vol. 384.—p. 194–201..
719. Amini R. Quantitative phase evolution during mechano-synthesis of Ti–Ni–Cu shape memory alloys / Rasool Amini, Fatemeh Alijani, Mohammad Ghaffari, Morteza Alizadeh, Ali Kemal Okay // *Journal of Alloys and Compounds.*—2012.—Vol. 538.—p. 253–257..
720. Mousavi T. Synthesis and characterization of nanocrystalline NiTi intermetallic by mechanical alloying / T. Mousavi, F. Karimzadeh, M. H. Abbasi // *Materials Science and Engineering A.*—2008.—Vol. 487.—p. 46–51..
721. Uhrmacher M. Fe–Mn mechanically alloyed powders characterised by local probes / M. Uhrmacher, A. Kulinska, Yu. V. Baldokhin, V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, A. Maddalena, G. Principi // *Intermetallics*—2002.—Vol. 10.—p. 571–578..
722. Hong L. B. Two-phase coexistence in Fe–Ni alloys synthesized by ball milling / L. B. Hong, B. Fultz // *J. Appl. Phys.*—1996. Vol. 79, No. 8.—p. 15..
723. Zhu Li-Hui. Study on martensitic transformation of mechanically alloyed nanocrystalline Fe–Ni / Zhu Li-Hui, Huang Qing-Wei // *Materials Letters.*—2003.—Vol. 57.—p. 4070–4073..
724. Henein H. Single fluid atomization through the application of impulses to a melt / H. Henein // *Materials Science and Engineering: A.*—2002.—Vol. 326, No. 1.—P. 92–100..
725. Czisch C. Atomizer design for viscous-melt atomization / C. Czisch, U. Fritsching // *Materials Science and Engineering A.*—2008.—Vol. 477.—p. 21–25..
726. Li B. Two dimensional modeling of momentum and thermal behavior during spray atomization of  $\gamma$ -TiAl / Li B., Liang X., Earthman J. C., Lavernia E. J. // *Acta Materialia.*—1996.—Vol. 44, 6.—p. 2409–2420..
727. Lagutkin S. Atomization process for metal powder / Stanislav Lagutkin, Lydia Achelis, Sheikhal Sheikhaliev // *Materials Science and Engineering A.*—2004.—Vol. 383.—p. 6..

728. Chasoglou D. Characterization of surface oxides on water-atomized steel powder by XPS/AES depth profiling and nano-scale lateral surface analysis / D. Chasoglou, E. Hryha, M. Norell, L. Nyborg // Appl. Surface Science.–2013.–Vol.268.p.496–506..
729. German R.M. Powder Metallurgy Science, Second edition / R.M. German. – Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1994. – 290 p..
730. Li S. Simulation of the solidification of gas-atomized Sn-5mass%Pb droplets / S. Li, P. Wu, H. Fukuda, T. Ando // Materials Science and Engineering: A.–2009.–Vol.499,N1-2.–P.396-403..
731. Kim Y-w Shape memory characteristics of powder metallurgy processed Ti50Ni50 alloy / Jeon Yeon-wook Kim, Kyung-su Jeon // Physics Procedia.–2010.–Vol.10.–p.17–21..
732. KimYeon-wook Effect of Cu addition on the martensitic transformation of powder metallurgy processed Ti–Ni alloys / Yeon-wook Kim, Eunsoo Choi // Materials Research Bulletin.–2014.–Vol.58.–p.229–233..
733. Kim Y-W. Microstructure and martensitic transformation characteristics of gas-atomized Ti–Ni–Cu powders/ Yeon-wook Kim, Kyu-choul Choi, Young-sooChung, EunsooChoi, Tae-hyunNam // J.Alloys and Compounds.–2013.–Vol.577S.–p.S227–S231..
734. Kim Y-w Martensitic transformation behaviors of rapidly solidified Ti–Ni–Mo powders / Yeon-wook Kim// Materials Research Bulletin.–2012.–Vol.47.–p.2956–2960..
735. Kim Y-W. Shape memorycharacteristics of Ti–Ni–Mo alloys sintered by sparks plasma sintering /Yeon-wook Kim, Young-junLee, Tae-hyunNam // J. Alloys Compounds.–2013.–Vol.577S.–p.S205–S209..
736. Liu X. Characterization of TiNi gas-atomized powders and thermally sprayed coating / Liu X., Xie H.-W., Deng C.-M., Cai Y.-X., Liu M.// Ti 2011 - Proceedings of the 12th World Conference on Titanium. 2012.–p.1894–1897.
737. Tomochika H.Fabrication of NiTi intermetallic compound by a reactive gas laser atomization process/ Hiroshi Tomochika, Hiroyuki Kikuchi, Takao Araki, Minoru Nishida// Materials Science and Engineering A.–2003.–Vol.356.–122-129..
738. Mentz J. Powder metallurgical processing of NiTi shape memory alloys with elevated transformation temperatures /Juliane Mentz, Jan Frenzel, Martin F.-X. Wagner, Klaus Neuking et al// Materials Science and Engineering A.–2008.–Vol.491.–p.270–278..
739. Kim Y-W Microstructure and shape memory characteristics of gas-atomized TiNi powders /Yeon-Wook Kim, Kyeong-Su Jeon, Young-Mok Yun, Tae-Hyun Nam// Phys. Scr.–2010.–Vol.T139.–p.014022-014026..
740. Yamamoto T. Martensitic transformation and microstructure of Ti-rich Ti–Ni gas-atomized powders //

- Tokujiro Yamamoto, Hiroyuki Kato, Yoshihiro Murakami, Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue // *Acta Materialia*.—2008.—Vol.56.—p.5927–5937..
741. Vajpai S.K. Microstructure and properties of Cu–Al–Ni shape memory alloy strips prepared via hot densification rolling of argon atomized powder preforms / S.K. Vajpai, R.K. Dube, S. Sangal // *Materials Science and Engineering: A*.—2011.—Vol.529.—P.378–387..
742. Vajpai S.K. Processing and Characterization of Cu–Al–Ni Shape Memory Alloy Strips Prepared from Prealloyed Powder by Hot Densification Rolling of Powder Preforms /S.K. Vajpai, R.K. Dube, S. Sangal//*Met. Mat. Trans. A*.—2011.—V.42A.—p.3178–3189..
743. Ibarra A. Thermo-mechanical characterization of Cu–Al–Ni shape memory alloys elaborated by powder metallurgy /A. Ibarra, J.San Juan, E.H. Bocanegra, M.L. Nó//*Mat. Sci. Eng. A*.—2006.—Vol.438–440.—p.782–786..
744. López G.A. Interaction of Cu–Al–Ni shape memory alloys particles with molten In and In + Sn matrices / G.A. López, M. Barrado, J.M. San Juan, M.L. Nó // *Materials Science and Engineering A*.—2008.—Vol.495.—p.304–309..
745. Vajpai S.K. Application of rapid solidification powder metallurgy processing to prepare Cu–Al–Ni high temperature shape memory alloys trips with high strength and high ductility / S.K. Vajpai, R.K. Dube, S.Sangal // *Mat. Sci. Eng. A*.—2013.—Vol.570.—p.32–4.
746. Herlach D.M. Non-Equilibrium and Near-Equilibrium Solidification of Undercooled Melts of Ni- and Al-based Alloys / D.M. Herlach, R. Lengsdorf, P. Galenko, H. Hartmann, C.-A. Gandin, S. Mosbah, A. G.-E., H. Henein // *Adv. Eng. Materials*.—2008.—Vol.10, No.5..
747. García-Escorial A. Microstructural characterisation of Ni<sub>75</sub>Al<sub>25</sub> and Ni<sub>31.5</sub>Al<sub>68.5</sub> powder /A. García-Escorial, M. Lieblch// *Journal of Alloys and Compounds*.—2014Vol.586.—p.S489–S493..
748. Baker I. Transmission Electron Microscopy of Rapidly Solidified Powders of Ni<sub>3</sub>Al / I. Baker, J.A. Horton, E.M. Schulson // *Metallography*.—1986.—Vol.19.—p.63–74..
749. Božić, D. A comparative study of microstructure, mechanical and fracture properties of Ni<sub>3</sub>Al-based intermetallics produced by powder metallurgy and standard melting and casting processes / D. Božić, N. Ilić, M. Mitkov, M.T. Jovanović // *J. Mat. Sci*.—1996..
750. Ito K. Mechanical and shape memory properties of Ni<sub>43</sub>Co<sub>7</sub>Mn<sub>39</sub>Sn<sub>11</sub> alloy compacts fabricated by pressureless sintering / K. Ito, W. Ito, R.Y. Umetsu, I. Karaman, K. Ishidaa, R. Kainuma // *Scripta Materialia*.—2010.—Vol.63.—p.1236–1239.
751. Ito K. Metamagnetic shape memory effect in polycrystalline NiCoMnSn alloy fabricated by spark plasma

- sintering / K. Ito, W. Ito, R.Y. Umetsu, S. Tajima, H. Kawaura, R. Kainumab, K. Ishida // Scripta Materialia.– 2009.–Vol.61.–p.504–507..
752. Ito K. Martensitic Transformation in NiCoMnSn Metamagnetic Shape Memory Alloy Powders /Kouhei Ito, Wataru Ito, Rie Y. Umetsu, Makoto Nagasako, Ryosuke Kainuma et al// Materials Transactions.–2008/–Vol.49,No.8.–p.1915-1918..
753. Zambon A. Morphological and structural study of gas atomized Zr–Cu-based glass-forming alloys / A. Zambon, B. Badan// Mat. Sci. Eng. A .–2004–Vol.375–377.–p.638–644..
754. Lee M.H. Synthesis of Ni-based bulk amorphous alloys by warm extrusion of amorphous powders M.H. Lee, D.H. Bae, W.T. Kim, D.H. Kim, E. Rozhkova, P.B. Wheelock, D.J. Sordélet // J. Non-Crystalline Solids.– 2003.–Vol.315.–p.89–96..
755. Sordélet D. Consolidation of gas atomized Cu<sub>47</sub>Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub>Ni<sub>8</sub> amorphous powders /Daniel J. Sordélet, Elena Rozhkova, Matthew F. Besser, Matthew J. Kramer// J. Non-Crystalline Solids.– 2003.–Vol.317.–p.137–143..
756. Champion Y. Gas Phase Synthesis of Nanopowders / Y. Champion // Nanomaterials and Nanochemistry [C. Bréchnignac P. Houdy M. Lahmani Editors].–Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2007.–747p.–ISBN 978-3-540-72992-1..
757. Li X.G. Preparation and magnetic properties of ultrafine particles of Fe-Ni alloys /X.G. Li, A. Chiba, S. Takahashi// J.M.M.M.– 1997.–Vol.170.–p. 339–345..
758. Duhamela C. Synthesis of controlled-chemistry ultrafine Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> ferromagnetic powders /Cécilie Duhamela, Yannick Champion, Marcel Tencé, Michael Walls// J. Alloys and Compounds.–2005.–Vol.393.–p.204–210..
759. Li X. Synthesis and magnetic properties of Fe-Co-Ni nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction /Xingguo Li, Seiki Takahashi// J.M.M.M.– 2000.–Vol.214.–p.195–203..
760. Li X.G. Thermal stability, oxidation behavior and magnetic properties of Fe-Co ultrafine particles prepared by hydrogen plasma-metal reaction /X.G. Li, T. Murai, T. Saito, S. Takahashi// J.M.M.M.– 1998.–Vol.190.–p.277–288..
761. Wang Z. Synthesis and structural features of Ni–Al nanoparticles by hydrogen plasma–metal reaction /Zhong Wang, A.L. Fan, W.H. Tian, Y.T. Wang, X.G. Li // Materials Letters.– 2006.–Vol.60.–p.2227–2231..
762. Fu Y. Characterization of nanocrystalline TiNi powder / Yongqing Fu, Christopher Shearwood// Scripta Materialia.– 2004.–Vol.50.–p.319-323..
763. Chakif M. Generation of NiTi Nanoparticles by Femtosecond Laser Ablation in Liquid /M. Chakif, A. Essaidi,

- E. Gurevich, A. Ostendorf, O. Prymak, M. Epple// J. Materials Engineering and Performance.–2014.–Vol.23,No.7.–p.2482-2486..
764. Kurumada M. TEM study of early Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> precipitation and R-phase in Ni-rich NiTi nanoparticles /Mami Kurumada, Yuki Kimura, Hitoshi Suzuki, Osamu Kido, Yoshio Saito, Chihiro Kaito// Scripta Materialia.– 2004.–Vol.50.–p.1413-1416..
765. Frommen C. Wet-chemical synthesis and martensitic phase transformation of Au–Cd nanoparticles with near-equiatomic composition / Christoph Frommen, Gerhard Wilde, Harald Rösner // J. Alloys and Compounds.–2004.–Vol.377.–p.232–242..
766. Fadil N.A. Wet Chemical Synthesis of Ni-Al Nanoparticles at Ambient Condition /Nor Akmal Fadil, Saravanan Govindachetty, Hideki Yoshikawa et al// Advanced Materials Research.–2012.–Vol.557-559p.442-447..
767. Gurmen S. Nanocrystalline spherical iron–nickel (Fe–Ni) alloy particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction (USP-HR)/Sebahattin Gurmen, Burcak Ebin, Srećko Stopić, Bernd Friedrich// Journal of Alloys and Compounds.–2009.–Vol.480..
768. Chau J.L.H. Chau Synthesis of Ni and bimetallic FeNi nanopowders by microwave plasma method /Joseph Lik Hang Chau// Materials Letters.–2007.– Vol.61,No.13.–p.2753-2756..
769. Zhang J. Martensitic transformation in Fe–Ni nanoparticles prepared by a sol–gel process /Jie Zhang, Mingjiang Jin, Fei Xiao, Cheng Li, Xuejun Jin// Materials Letters.–2012.–Vol.80.–p.152-154..
770. Jin M. Promoting martensitic transformation in Fe–Ni nanoparticles prepared by a Sol-gel and Reduction method /Mingjiang Jin, Weishun Zhou, Xuejun Jin, Takashi Fukuda, Tomoyuki Kakeshita// Materials Letters.–2013.–Vol.109.–p.190-194..
771. Thermophysical Properties of Fluid Systems, NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standard and Technology.-access <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
772. The Engineering ToolBox.-access <https://www.engineeringtoolbox.com/>.
773. Zivkovic D. An optimal method to calculate the viscosity of simple liquid ternary alloys from the measured binary data / D. Zivković, D. Manasijević // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.–2005.–V.29.–p.312–316.
774. Vakarelski I.U. Drag Reduction by Leidenfrost Vapor Layers /I.U. Vakarelski, J.O. Marston, D.Y. C. Chan, S.T. Thoroddsen // Physical Review Letters.–2011.–V.106.–p.214501.
775. Vakarelski I.U. Leidenfrost Vapor Layers Reduce Drag without the Crisis in High Viscosity Liquids / I.U.



- Vakarelski, J.D. Berry, D.Y. C. Chan, S.T. Thoroddsen // *Physical Review Letters*.–2016.–V.117.–p.114503.
776. Berry J.D. Navier slip model of drag reduction by Leidenfrost vapor layers / J.D. Berry, I.U. Vakarelski, D.Y. C. Chan, S.T. Thoroddsen // *Physics Of Fluids*.–2017.–V.29.–p.107104.
777. Wegener M. Fluid dynamics and mass transfer at single droplets in liquid/liquid systems / M. Wegener, N. Paul, M. Kraume // *International Journal of Heat and Mass Transfer*.–2014.–V.71.–p.475–495.
778. Nian-Sheng Cheng Comparison of formulas for drag coefficient and settling velocity of spherical particles / Nian-Sheng Cheng // *Powder Technology*.–2009.–V.189.–p.395–398.
779. Yang Hongli General formulas for drag coefficient and settling velocity of sphere based on theoretical law / Yang Hongli, Fan Minqiang, Liu Airong, Dong Lianping // *International Journal of Mining Science and Technology*.–2015.–V.25.–p.219–223.
780. Liu C. Film Boiling on Spheres in Single-and two-phase Flows / C. Liu, T. Theofanous // DOE/ER-12933-3, University of California, Santa Barbara, CA, USA, 1996..
781. Das D. C. Forced convection film boiling heat transfer model for a sphere by scaling analysis / D. C. Das, K. Ghosh, D. Sanyal // *J. Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*.–2018.–V.40.–p.293–302.
782. Yoon S. H. Development of a semi-empirical model for forced convection film boiling on a sphere in water based on visual observations / S. H. Yoon, H. C. NO, M. Kim // *International Journal of Heat and Mass Transfer*.–2018.–V.127.–p.1180–1187.
783. Epstein M. Subcooled forced-convection film boiling in the forward stagnation region of a sphere or cylinder / M. Epstein, G.M. Hauser // *Int. J. Heat Mass Transf.*–1980.–V.23.–p.179–189.
784. Dhir V. Subcooled film-boiling heat transfer from spheres / V. Dhir, G. Purohit // *Nucl. Eng. Des.*–1978.–V.47(1).–p.49–66.
785. Michiyoshi I. Heat Transfer and the Low Limit of Film Boiling / Michiyoshi I., O. Takahashi, Y. Kikuchi // *Proc. of the First World Conf. on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*, 1988, Dubrovnik, Yugoslavia, pp.1404–1415.
786. Власов В. А. Изучение процессов десорбции газов из дисперсных порошков неорганических материалов масс-спектрометрическим методом / Власов В. А., Савостиков Д. В. // *Известия Томского политехнического университета*.–2003.–№36,2.–с.75–77.
787. Миннеханов Г.Н. Исследование дегазации ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений при твердофазной активации модифицирующих комплексов / Миннеханов Г.Н., Скутин Е.Д., Ерёмин Е.Н., Миннеханов Р. Г. // *Омский научный вестник*.–2010.–№3.–с.35–38.

788. Yamasaki M. Effect of Vacuum Degassing on Surface Characteristics of Rapidly Solidified Al-Based Alloy Powders / Michiaki Yamasaki and Yoshihito Kawamura // Materials Transactions.–2004.–V.45(4).–p.1335-1338.
789. Yamasaki M. Changes in the Surface Characteristics of Gas-Atomized Pure Aluminum Powder during Vacuum Degassing / Michiaki Yamasaki and Yoshihito Kawamura // Materials Transactions.–2006.–V.47(8).–p.1902-1905.
790. Yamasaki M. Vacuum degassing behavior of Zr-, Ni- and Cu-based metallic glass powders / Yamasaki M., Iwamoto K., Tamagawa H, Yoshihito K. et al // MSE A.–2007.–V.449-451.–p.907-910.
791. Lee, Y.T. Effect of Degassing Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of PM Ti-6Al-4V / Lee, Y.T. Peters, M. // Proc. of 9th, World conference on titanium; Titanium'99: science and technology, 1999, St. Petersburg, Russia, pp. 1805-1812.
792. Toyoshima I. Heats of Chemisorption of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on Polycrystalline and Single Crystal Transition Metal Surfaces / I. Toyoshima & G. A. Somorjai // Catalysis Reviews: Science and Engineering.–1979.–V.19(1).–p.105-159.
793. Campbell C.T. Enthalpies and Entropies of Adsorption on Well-Defined Oxide Surfaces: Experimental Measurements / Charles T. Campbell and Jason R. V. Sellers // Chem. Rev.–2013.–V.113.–p.4106-4135.
794. Smith R.S. Adsorption, Desorption, and Displacement Kinetics of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>(110) / R. Scott Smith, Zhenjun Li, Long Chen, Zdenek Dohnálek, and Bruce D. Kay // J. Phys. Chem. B.–2014.–V.118.–p.8054-8061.
795. Diebold U. The surface science of titanium dioxide / Ulrike Diebold // Surface Science Reports.–2003.–V.48(5-8).–p.53-229.
796. Dabhade V.V. Sintering behavior of titanium–titanium nitride nanocomposite powders / V.V. Dabhade, T.R.R. Mohan, P. Ramakrishnan // J. Alloys Compd.–2008.–V.453(1-2).–p.215-221.
797. Chen Y. Growth of titanium nitride: From clusters to microcrystals / Y. Chen, A.W. Castleman, Jr. // J. Chem. Phys.–1993.–V.98(I).–p.231-235..
798. Спосіб отримання монолітного нітриду титану: Патент на винахід № 105862 Україна: МПК (2014.01) C22C 14/01, B22F 3/105 (2006.01) заявл. 04.04.2013; опубл. 25.06.2014, Бюл. №12. 5 с..
799. Nagakura S. Lattice parameter of the non-stoichiometric compound TiN<sub>x</sub> / S. Nagakura, T. Kusunoki, F. Kakimoto, Y. Hirotsu // J. Appl. Crystallogr.–1975.–V.8.–p.65-66.
800. Bars J.P. Titaniuma-Nitrogen Solid Solution Formed by High Temperature Nitriding: Diffusion of Nitrogen, Hardness and Crystallographic Parameter. / J.P. Bars, D. David, E. Etchessahar, J. Debuigne // Metall. Trans. A

14A (1983) 1537-1543..

801. Jonsson S. Assessment of the Ti-N System / S. Jonsson, // Z. Metallkd.-1996.-V.87(9).-p.691-702.

802. Boivineau M. Thermophysical Properties of Solid and Liquid Ti-6Al-4V (TA6V) Alloy / M. Boivineau, C. Cagran, D. Doytier, V. Eyraud, M.-H. Nadal, B. Wilthan, G. Pottlacher // Int. J. Thermophys.-2006.-V.27(2).-p.507-529.

803. Pasturel A. Thermodynamic variational method for liquid alloys with chemical short-range order / A. Pasturel, J. Hafner, P. Hicter // Physical review. B, Condensed matter.-1985.-V.32(8).-p.5009-5022.

804. Wieczorek-Ciurowa K. Characteristics of CuAl<sub>2</sub>-Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites synthesized by mechanical treatment / K. Wieczorek-Ciurowa, K. Gamrat and Z. Sawlowicz // J. Therm. Anal. Cal.-2005.V.80.-p.619-623.

805. Ying D.Y. Solid state reactions between CuO and Cu(Al) or Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> in mechanically milled composite powders / D.Y. Ying, D.L. Zhang // MSE A.-2003.-V.361.-p.321-330.

806. Kim J.Y. Reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O with H<sub>2</sub>: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides / Jae Y. Kim, Jose A. Rodriguez, Jonathan C. et al // J. AM. CHEM. SOC. 2003.-V.125.-pp.10684-10692.

807. Lee S.Y. Copper oxide reduction through vacuum annealing / S.Y. Lee, N. Mettlach, N. Nguyen, Y.M. Sun, J.M. White // App. Sur. Sc.-2003.-V.206(1-4).-P.102-109.

808. Pike J. Formation of stable Cu<sub>2</sub>O from reduction of CuO nanoparticles / Jenna Pike, Siu-Wai Chan, Feng Zhang // Applied Catalysis A: General.-2006.-V.303.-p.273-277.

809. Чеботников В.Н. Способность к стеклообразованию, структура и свойства аморфных сплавов системы Ti-Zr-Ni по разрезу Ti<sub>2</sub>Ni-Zr<sub>2</sub>Ni / В.Н. Чеботников, В.В. Молоканов, Е.Б. Рубина, Ю.К. Ковнеристый // Физика металлов и металловедение. – 1989.– 68, №5.– С.964-968.

810. Монастырский Г. С. Структурные исследования порошков из сплавов с эффектом памяти формы на основе Ti-Ni-Hf, полученных методом электроискровой эрозии в жидком аргоне / Г.С. Монастырский, В.И. Коломыцев, Ю.Н. Коваль и др. // МФиНТ.-2011.-№33(3).-с.289-30.

811. Monastyrsky G.E. Hollow metallic particles formation through the spark-erosion of alloys in cryogenic liquids / G.E. Monastyrsky, A. V. Gilchuk // Abstract book "International research and practice conference NANO-2015". – Lviv: Eurosvit.-2015.-p.572.

812. Zheng-Y., Stobbs W., "The tweed Microstructure in B<sub>2</sub> Ni-rich Ni-Al Alloys", Electron Microscopy and Analysis Group Cod. EMAG 95, Birmingham 1995, Inst.Phys.Conf.Ser.No147; Section 9.-pp.353-356.

813. Wasilewski R.J. Diffusion of nitrogen and oxygen in titanium /Wasilewski R.J. Kehl, G.L.// J. Inst. Metals.- 1954.-Vol.83.-P.94..
814. Wang Y.Q. The Tensile Behavior Of Ti<sub>36</sub>Ni<sub>49</sub>Hf<sub>15</sub> High Temperature Shape Memory Alloy / Y.Q. Wang, Y.F. Zheng, W. Cai and L.C. Zhao // Scripta Materialia.- 1990.-V.40,#12.-p. 1327–1331.
815. Wagner M.F.-X. Lattice stability, elastic constants and macroscopic moduli of NiTi martensites from first principles /M.F.-X. Wagner, W. Windl // Acta Materialia.– 2008.– Vol.56.– p.6232-6245..
816. Ritchie I. The diffusion of oxygen in  $\alpha$ -zirconium /I.Ritchie A.Atrens // J.Nucl. Mater.–1977.–Vol.67.– P.254–265..
817. Prince A. Al-Cu-Ni (Aluminium-Copper-Nickel) / Alan Prince, K.C. Hari Kumar // in: Light Metal Systems. Part 2, [Ed: G. Effenberg, S. Ilyenko SpringerMaterials] Landolt-Börnstein-Group IV Physical Chemistry.– 2005.V11A.– 10.1007/10915967\_7.
818. Perez R.A. Zr diffusion in  $\alpha$ -ti measured by RBS and HIRBS /R.A. Perez, F. Dymont, Hj. Matzke, G. Linker, H. Dhers // J. Nuclear Materials. – 1994. – Vol.217, N 1–2. – P.1-221..
819. Nash P. The Ni-Zr (Nickel-Zirconium) system / P. Nash, C.S. Jayanth // Journal of Phase Equilibria. 1991. – Vol.5, №2. P.144-148..
820. Morawiec H. Effect of deformation on structure and mechanical behavior of polycrystalline Ni-Mn-Ga alloys / H. Morawiec, T. Goryczka, J. Lelatko, K. Prusik, A. Drdzeń // Eur. Phys. J. Special Topics.- 2008.-V.158.-p.93–98.
821. Massalski T. B. Ni-Al phase diagram in: Binary alloy phase diagrams. Vol. 1-3. Materials Park, Ohio, ASM International, 1990..
822. Kajinic A., <http://www.calphad.com/titaniumnitrogen..>
823. J. Priestley, “Experiments on the circular spots made on pieces of metal by large electrical explosions”, in The history and present state of electricity with original experiments.vol. II, 3rd ed.–London:Printed for J. Dodsley, J. Johnson and T.–1775..
824. Hood G.M. Ni Diffusion in Zr and Zr Alloys / Hood G.M., Schultz R.J. // Materials Science Forum. – 1987. – Vol.15-18. – P.475-480..
825. Hood G.M. Ni Diffusion in Zr and Zr Alloys / Hood G.M., Schultz R.J. // Materials Science Forum. – 1987. – Vol.15-18. – P.475-480..
826. Herzig C. Anomalous Self-Diffusion in BCC IVB Metals and Alloys / C. Herzig, U. Köhler // Materials Science Forum. - 1987. - Vol.15-18. – P.301-322..

827. Gibbs G. B. Diffusion in titanium and titanium—niobium alloys / G. B. Gibbs, D. Graham & D. H. Tomlin // Philosophical Magazine. – 1963. – 8, №92. – P.1269-1282..
828. Y. Ge, “The crystal and magnetic microstructure of Ni-Mn-Ga alloys,” Ph.D. thesis (Helsinki University of Technology, 2007).
829. Ge Y. Crystal structure of three Ni-Mn-Ga alloys in powder and bulk materials /Y. Ge, O. Söderberg, N. Lanska, A. Sozinov, K. Ullakko and V. K. Lindroos // J. Phys. IV France.-2003.-V.112.-p.921-924..
830. Frost, H.J. A second report on deformation mechanism maps. Final report / Frost, H.J. and M.F. Ashby // Division of Applied Physics, Harvard University.–1973.–p.1-116..
831. B. Dibner, Galvani - Volta, A controversy that led to the discovery of useful electricity,CT: Burndy Library, Norwalk (1952)..
832. Ashby M.F. A first report on deformation-mechanism maps / Ashby M.F. // Acta Metallurgica.- 1972.- V.20,7.-p.887–897.
833. Anttila A. Diffusion of nitrogen in  $\alpha$ -Zr AND  $\alpha$ -Hf / A. Anttila, J. Räisänen, J. Keinonen // J. Less Common Metals.-1984.-Vol. 96.-P/257-262..

## Додаток 1 Перелік публікацій за темою дисертації

За результатами досліджень опубліковано 78 наукових праць, у тому числі 33 статті у наукових фахових виданнях (з них 15 статей у виданнях іноземних держав, 16 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), оформлено 1 патент на винахід, 1 патент на корисну модель, 43 тези доповідей та статей в збірниках матеріалів конференцій.

### Публікації, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Koval Yu.N. Reversible martensite transformation and shape memory effect in Fe-Ni-Nb alloys / Koval Yu.N., Monastyrsky G.E. // Scripta Metallurgica et Materialia.-1993.-V.28.-pp.41-46.
2. Koval Yu.N. On the nature of the variation of martensitic transformation hysteresis and SME characteristic in Fe-Ni base alloys / Koval Yu.N., Monastyrsky G.E. // Jour. de Physique.-1995.-Col.C8,5.-p.C8-397-402.
3. Monastyrsky G.E. Powder metallurgical processing of Ni-Ti-Zr alloys undergoing martensitic transformation: part I / G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, J. Van Humbeeck, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Intermetallics.-2002.-v.10(1).- pp.95-103.
4. Monastyrsky G.E. Powder metallurgical processing of Ni-Ti-Zr alloys undergoing martensitic transformation—part II. / G.E. Monastyrsky, J. Van Humbeeck, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Intermetallics.-2002.-v.10(6).- pp.613-624.
5. Monastyrsky G.E. Martensitic transformation in Fe-Mn-(Si,Ge,Sn) alloys / G.E. Monastyrsky, Yu.N. Koval, G.S. Firstov, J. Van Humbeeck // J de Physique IV.-2003.V.112.-p.355-359.
6. Czeppe T. The microstructure and martensitic transformation in Ni-Al alloys with Yttrium Addition / T.Czeppe, Yu.N.Koval, G.E.Monastyrsky // Jour. de Physique IV.-1997.-Col.C5, Supplement au Journal de Physique III de Novembre 1997.-p.C5-173.
7. Koval Yu.N. Influence of the Ga Alloying on the Properties of NiAl Based Alloys, Diffusion and defect data / Yu.N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, Tomasz Czeppe, R.Ya. Musienko, Yu. Sezonenko // Solid state data. Part B, Solid state phenomena.-2007.-vol.130.-pp. 117-120.
8. Koval Yu.N. Martensitic transformation in NiAlGa alloys / Yu. N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, T. Czeppe, R. Ya. Musienko, A.Yu. Sezonenko // Металлофизика и новейшие технологии.-2009.-Том 31, №4.-с.553-564.
9. Коваль Ю.Н. Мартенситное превращение в сплавах на основе Ni-Al-Re / Ю.Н. Коваль, Г.Е. Монастырский, В.В. Односум // Металлофизика и новейшие технологии.-2001.-т.23.-с.69-75.
10. Koval Yu.N. Effect of additions Re in NiAl based alloys / Yu. N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, G.S. Firstov, J. van Humbeeck // J.Phys. IV France.-2003.-Vol.112.-p.1063-1066.

11. Koval Yu.N. The influence of the alloying with B and Re on NiAl based alloys / Yu.N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, T. Czepe, Yu.V. Kudrayvtsev, A.V. Yefremova, Yu.V. Nesterenko, V.A. Mokhort // Archives of Metallurgy and Materials.-2007.-Vol.51,2.-p. 277-281.
12. Коваль Ю.М. Фазовий склад та мартенситне перетворення в стопах та швидкозагартованих стрічках Ni-Al-X (X=Co, Cu, Cr, Zr) / Ю.М. Коваль, Г.Є. Монастирський, В.І. Коломицев, В.В. Односум, П. Ошан, Т. Чеппе // Металлофизика и новейшие технологии.- 2012.- Т.34, №6.- С.855-865.
13. Koval Yu.N. Gradient functional materials with phase transformation / Yu.N. Koval, A.A. Lichachev, G.E. Monastyrsky, A.Yu. Pasko // Металлофизика и новейшие технологиию-2001.-Т.23.-с.1-10.
14. Монастирський Г.Є. Дослідження стану порошків, одержаних електроіскровим методом із сплавів з мартенситним перетворенням, / Г.Є. Монастирський, А.П. Шпак, Ю.Н. Коваль, Р.Я. Мусієнко, В.І. Коломицев, А.А. Щерба, С.Н. Захарченко, Т.Г. Сич // Металлофизика и новейшие технологии.-2003.- №6,25.-с.803-816.
15. Монастирський Г.Є. Получение электроискровым методом порошков сплавов с эффектом памяти формы / Г.Є. Монастирський, Ю.Н. Коваль, А.П. Шпак, Р.Я. Мусиенко, В.І. Коломицев, А.А. Щерба, С.Н. Захарченко, П.Г. Яковенко // Порошковая металлургия.-2007.-Т.5/6.-стр.3-15.
16. Монастирський Г.Є. Морфологічні та структурні особливості порошків матеріалів із пам'яттю форми отриманих електроіскровим методом в криогених рідинах / В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль, А.А. Щерба, С.М. Захарченко, Р. Порт'є // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.-2007.- Т.5, вип.2.- С.54-60.
17. Monastyrsky G.E. Characterization of spark-eroded shape memory alloy powders obtained in cryogenic liquids / G.E. Monastyrsky, P.A. Yakovenko, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, A.A. Shcherba and R. Portier // Material Science and Engineering A.-2008.-Vol.481-482.-pp. 643-646.
18. Монастирський Г.Є. Характеризація порошку NiAl, отриманого електроіскровим методом в рідкому аргоні / Г.Є. Монастирський, В.В. Односум, В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль, та інші. // Металлофизика и новейшие технологии.-2008.-т.30, спецвипуск.-с.761-772.
19. Monastyrsky G.E. Structure and composition of titanium spark erosion powder obtained in liquid nitrogen / G.E. Monastyrsky, P. Ochin, G.Y. Wang, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, V.O. Tinkov, A.A. Shcherba, S.M. Zaharchenko // Chem. Met. Alloys.- 2011.-V.4(1/2).-p.126-142.
20. Іванова О.М. Дослідження механізмів утворення нанопорошків Ti-Ni-Zr-Cu, отриманих методом електроіскрової ерозії в криогених рідинах / О.М. Іванова, М.І. Даниленко, Г.Є. Монастирський, В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль, А.А. Щерба, С.М. Захарченко, Р. Порт'є // Металлофизика и новейшие технологии.-2009.-Том 31, №5.-с.603-614.
21. Монастирський Г.Є. Структурные исследования порошков из сплавов с эффектом памяти формы на



- основе Ti-Ni-Hf, полученных методом электроискровой эрозии в жидком аргоне / Г.Є. Монастирський, В. И. Коломыщев, Ю. Н. Коваль, П. Ошан, Г. Ванг, О. М. Иванова, Н.И. Даниленко // *Металлофизика и новейшие технологии*.-2011.-Т.33(3).-с.289-300.
22. Монастирський Г.Є. Виготовлення композитів на основі матеріалів з пам'яттю форми з порошків Ni-Al і Cu-Al-Ni / Г.Є. Монастирський, П.Ю. Портніченко, А.В. Гільчук, П. Ошан, Ю.Н. Коваль // *Металлофизика и новейшие технологии*.-2011.-Т.33(5).-с.637-648.
23. Монастирський Г.Є. Виготовлення методами порошкової металургії пін зі стопів з пам'яттю форми системи Cu-Al-Ni / Г.Є. Монастирський, Д.О. Сірий, А.В. Гільчук, В.І. Коломицев, Ю.М. Коваль // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*.-2011.-т.9,№4.-сс.979-989.
24. Monastyrsky G.E. Effect of particles size on chemical composition of Ti-Ni-base spark erosion powder obtained in liquid argon / G.E. Monastyrsky, P. Ochinnikov, G.Y. Wang, A.V. Gilchuk, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, V.O. Tinkov, A.A. Shcherba, S.M. Zaharchenko // *Chem. Met. Alloys*.-2011.-V.4.-p.188-199.
25. Monastyrsky G.E. The role of nano-sized fraction on spark plasma sintering the pre-alloyed spark-erosion powders / G.E. Monastyrsky, P. Ochinnikov, A.V. Gilchuk, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // *Журнал нано- та електронної фізики*.-2012.-Vol. 4 No 1.-p.01007-1 - 01007-7.
26. Monastyrsky G.E. Microstructure investigation of the spark plasma sintered Cu-Al-Ni shape memory material / G.E. Monastyrsky, A.V. Kotko, A.V. Gilchuk, P. Ochinnikov, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // *Металлофизика и новейшие технологии*.- 2014.- Т.36, №8.- С.1091-1099.
27. Monastyrsky G.E. Mechanical testing of the spark plasma sintered shape memory materials / G.E. Monastyrsky, A.V. Gilchuk, P. Ochinnikov, O.M. Ivanova, Yu.N. Podrezov, Yu.N. Koval // *Металлофизика и новейшие технологии*.- 2014.-Т.36,№11.-С.857-862.
28. Ochinnikov P. Martensitic Transformation in Spark Plasma Sintered Compacts of Ni-Mn-Ga Powders Prepared by Spark Erosion Method in Cryogenic Liquids / P. Ochinnikov, A.V. Gilchuk, G.E. Monastyrsky et al. // *Mat.Sci. Forum*.-2013.-V.738-739.-p.451-455.
29. Portier Richard A. Spark plasma sintering of Cu-Al-Ni shape memory alloy / R.A. Portier, P. Ochinnikov, A.Y. Pasko, G.E. Monastyrsky, A.V. Gilchuk, V.I. Kolomytsev, Y.N. Koval // *Journal of Alloys and Compounds*.-2013.-V.577S1.-p.S472-S477.
30. Monastyrsky G.E. Nanoparticles formation mechanisms through the spark erosion of alloys in cryogenic liquids // *Nanoscale Research Letters*.-2015.-v.10.-p.503-511.
31. Щербань А.А. Стабілізація режимів електротехнічних систем для отримання іскроерозійних мікро- та нанопорошків / А.А. Щербань, С.М. Захарченко, Н.І. Супруновська, Н.І. Шевченко, Г.Є. Монастирський та інші // *Технічна електродинаміка, тем. вип. Силова електроніка та енергоефективність. ч.1*.-2006.-с.120-124.

32. Monastyrsky G.E. Martensitic Transformation in Ni-Al-Pt High Temperature Shape Memory Alloys / G.E. Monastyrsky, P. Ochinnikov, V.V. Odnosum, A.Yu. Pasko, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Mat.Sci. Forum.-2013.-V.738-739.-p.506-511.
33. Vermaut Ph. Martensitic transformation and shape memory effect at very high temperatures in HfPd, and TiAu intermetallic compounds / Ph. Vermaut, C. Declairieux, P. Ochinnikov, V. Kolomytsev, A. Pasko, G. Monastyrsky, A. Denquin, R. Portier // J. of Alloys and Compounds.-2013.-V.577S1.-p. S388-S392.
34. Патент України на корисну модель № 84465, МПК С 22 С 14/00, В 22 F 3/105. Спосіб отримання монолітного нитриду Ti / Монастирський Г.Є., Ошан П., Гільчук А.В., Щерба А.А., Коваль Ю.Н. – № u201304190; Заявл. 04.04.2013; Опубл. 25.10.2013, Бюл. «Промислова власність» №20. – 5 с.
35. Патент на винахід № 105862 Україна: МПК (2014.01) C22C 14/01, B22F 3/105 (2006.01) Спосіб отримання монолітного нитриду Ti: / Коваль Ю.М., Щерба А. А., Ошан П., Гільчук А.В., Монастирський Г.Є.; ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України.– а 2013 04189 ; заявл. 04.04.2013 ; опубл. 25.06.2014, Бюл. «Промислова власність» №12.– 5 с.

***Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

1. Monastyrsky G.E., Koval Yu.N., Graivoronsky N.V. Hysteresis Loop Transformation due to Annealing and Thermal Cycling in Ausaged Fe-Ni30- based Alloys, Abstracts of All-Union conference on martensitic transformation MARTENSITE-91, p.235(1991)
2. Monastyrsky G.E., Koval Yu.N., Graivoronsky N.V. Martensitic Transformation and Shape Memory Effect in Fe-Ni-Nb Alloys Containing  $\gamma'$ -phase Precipitates, Abstracts of All-Union conference on martensitic transformation MARTENSITE-91, Kiev-91, p.236(1991)
3. Koval Yu.N. On the nature of the variation of martensitic transformation hysteresis and SME characteristic in Fe-base alloys / Koval Yu.N., Monastyrsky G.E. // Abstract to "ICOMAT-95", p. 34 (1995)
4. Monastyrsky G.E. Martensitic transformation and Shape Memory Effect in Fe-Ni-Co-Nb alloys / Monastyrsky G.E., Koval Yu.N. // Abstract to "ICOMAT-95", p. 42 (1995)
5. Monastyrsky G.E. Martensitic transformation in Ni-Ti-Zr alloys produced by powder metallurgy methods / G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, J. Van Humbeeck, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Proceedings of The 1st International Conference Physical Metallurgy and Fracture of Materials '99, Herl'any, Slovenská Republika, 6 -7 september 1999, p. 192-196.
6. Monastyrsky G.E. Magnetically driven SMA actuator, Abstract to "EMMA-2000", 7-10 June, Kiev, Ukraine, p.261(2000).
7. Monastyrsky G.E. Martensitic transformation in Ni-Ti-Zr alloys produced by powder metallurgy methods, / Monastyrsky G.E., J. Van Humbeeck, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Abstract to "XVIII conference on applied

cristallography”, 4-7 September, Katowice-Wisla, Poland, p.82(2000).

8. Коваль Ю.М. Особливості мартенситного перетворення в сплавах NiAlRe / Коваль Ю.М., Монастирський Г.Є., Односум В.В. // Тези. II Міжнародний Смакуловський Симпозіум “Фундаментальні і прикладні проблеми сучасної фізики” Тернопіль, Україна.-2000.- Р .131-132.

9. Koval Yu.N. Martensitic transformation in Ni-Al-Re alloys / Yu.N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, T.Czeppe // Abstract to “XVIII conference on applied cristallography”, 4-7 September, Katowice-Wisla, Poland, p.114(2000).

10. Koval Yu.N. Influence of the alloying with B and Re on NiAl based alloys / Yu.N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, T. Czeppe, .V. Efremova, // Abstract of International Conference Functional Materials.-Crimea, Partenit, Ukraine.-2003. -P. 171.

11. Монастирский Г.Е. Получение электроискровым методом порошков сплавов с памятью формы / Г.Е. Монастирский, Ю.Н. Коваль, А.П. Шпак і др. // Тезиси докладов Международной конференции „Современное материаловедение: достижения и проблемы”, 26-30 сентября 2005г., Киев, Украина, с. 193

12. Коваль Ю.Н. Влияние легирования на свойства сплавов системы Ni-Al / Ю.Н. Коваль, Г.Е. Монастирский, В.В. Односум // Тезиси докладов Международной конференции „Современное материаловедение: достижения и проблемы”, 26-30 сентября 2005г., Киев, Украина, с. 461

13. Монастирський Г.Є. Структура та фазовий склад порошку Ti отриманому електроіскровим методом в середовищі рідкого азоту / Г.Є. Монастирський, В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль, А.А. Щерба, С.М. Захарченко // Тези конференції „НАНСИС 2007”, 21-23 листопада 2007, Київ, Україна, с. 549

14. Іванова О.М. Дослідження механізмів утворення нанопорошків Ti-Ni-Zr-Cu, отриманих методом електроіскрової ерозії в криогенних рідинах / О.М. Іванова, М.І. Даниленко, Г.Є. Монастирський, В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль, А.А. Щерба, С.М. Захарченко, Р. Портъє // Тези доповідей міжнародної конференції „Contemporary problems of metal physics”, 7-9 жовтня 2008, Київ, Україна, с. 286

15. Koval Yu.N. Martensitic transformation in NiAlGa alloys / Yu.N. Koval, G.E. Monastyrsky, V.V. Odnosum, T. Czeppe et al. // Тези доповідей міжнародної конференції „Contemporary problems of metal physics”, 7-9 жовтня 2008, Київ, Україна, с. 232

16. Монастирський Г.Є. Характеризація порошку NiAl отриманого електроіскровим методом в рідкому аргоні / Монастирський Г.Є., Односум В.В., Коломицев В.І. та інші // Тези доповідей всеукраїнської конференції молодих вчених „Сучасне матеріалознавство: матеріали і технології”, 12-14 листопада 2008, Київ, Україна, р.14.

17. Koval Yu. N. Influence of addition of Cu and Hf in Ti-Ni-based alloys / Yu. N. Koval, A. Kaspersky, V. Kolomytcev, G. Monastyrsky et al // Тези доповідей всеукраїнської конференції молодих вчених „Сучасне матеріалознавство: матеріали і технології”, 12-14 листопада 2008, Київ, Україна, р.182.

18. Monastyrsky G. HRTEM analysis of ultrafine stand-alone Ni-Al spark erosion powder particles / G. Monastyrsky, V. Odnosum, V. Kolomytsev et al, // Abstract to ESOMAT 2009, September 2009, Prague, p.64
19. Declairieux C. Etude de la transformation martensitique dans les alliages Hf-Pd : écart à la stoechiométrie / C. Declairieux, P. Vermaut, R. Portier, P. Ochinnikov, V. Kolomytsev, A. Pasko, G. Monastyrsky, V. Odnosum, V. Slipchenko, A. Shpak // Proceedings of Colloque national « Mecamat » - Ecole de mécanique des matériaux, Aussois, 26-30 January 2009, p. 233-236
20. Declairieux C. Study of the martensitic transformation in the Hafnium-Palladium system / C. Declairieux, P. Vermaut, R. Portier, P. Ochinnikov, V. Kolomytsev, A. Pasko, G. Monastyrsky // Proceedings to ESOMAT 2009, (<http://dx.doi.org/10.1051/esomat/200904005>)
21. Monastyrsky G.E. Structure and phase content of titanium spark erosion powder obtained in liquid nitrogen / G.E. Monastyrsky, P. Ochinnikov, A. Vallet, G.Y. Wang, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, V.O. et al. // Abstracts to XI International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, May 30 - June 2, 2010, p. 117
22. Monastyrsky G.E. Powder Metallurgical Processing of Ni-Ti-Zr Alloys Undergoing Double-Stage Martensitic Transformation / G.E. Monastyrsky, J. Van Humbeeck, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Abstracts to XI International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, May 30 - June 2, 2010, p. 155.
23. Monastyrsky G.E. Effect of powder particles size on chemical composition of Ti-Ni-base spark erosion powder obtained in liquid argon / G.E. Monastyrsky, P. Ochinnikov, A. Vallet et al // Abstracts to XI International Conference On Crystal Chemistry Of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, May 30-June 2, 2010, p.178.
24. Сирый Д.О. Изготовление методами порошковой металлургии пен из сплавов с памятью формы системы Cu-Al-Ni / Д.О. Сирый, П.Ю. Портниченко, Г.Е. Монастырский // Тезисы докладов 49-ой Международной конференции „Актуальные проблемы прочности”, 14-18 июля 2010г., Киев, Украина, с. 132
25. Портниченко П.Ю. Изготовление композитов на основе материалов с памятью формы путем холодного пресования порошков Ni-Al и Cu-Al-Ni / П.Ю. Портниченко, Д.О. Сирый, Г.Е. Монастырский // Тезисы докладов 49-ой Международной конференции „Актуальные проблемы прочности”, 14-18 июля 2010г., Киев, Украина, с. 133
26. Монастырский Г.Є. Структурные исследования порошков из сплавов с эффектом памяти формы на основе Ti-Ni-Hf, полученных методом электроискровой эрозии в жидком аргоне // Г.Є. Монастырский, В. И. Коломыцев, Ю. Н. Коваль та інші Тезисы докладов II Международной научной конференции „Наноструктурные материалы-2010”, 19-22 октября 2010г., Киев, Украина, с. 81
27. Монастырский Г.Є. Изготовление методами порошковой металлургии пен из сплавов с памятью

- формы системы Cu–Al–Ni / Г.Є. Монастырский, Д. А. Сирый, А. В. Гильчук, В. И. Коломыщев // Тезисы докладов II Международной научной конференции „Наноструктурные материалы-2010”, 19-22 октября 2010г., Киев, Украина, с. 134
28. Коваль Ю.Н. Фазовый состав и мартенситное превращения в сплавах и быстро-закаленных лентах Ni–Al–X (X=Co, Cu, Cr, Zr) / Ю. Н. Коваль, В. В. Odnosum, Г. Е. Монастырский и др. // Тезисы докладов II Международной научной конференции „Наноструктурные материалы-2010”, 19-22 октября 2010г., Киев, Украина, с. 146
29. Монастырский Г.Е. Изготовление композитов на основе металлов с памятью формы из порошков Ni–Al и Cu–Al–Ni / Г.Е. Монастырский, П. Ю. Портниченко, А. В. Гильчук, Ю.Н. Коваль // Тезисы докладов II Международной научной конференции „Наноструктурные материалы-2010”, 19-22 октября 2010г., Киев, Украина, с. 347
30. Монастырский Г.Е. Особенности механизмов твердения и мартенситного превращения в порошках функциональных сплавов, полученных электроискровым методом в криогенных жидкостях, Тезисы докл II Международной научной конференции „Наноструктурные материалы-2010”, 19-22 октября 2010г., Киев, Украина, с. 814
31. Monastyrsky G.E. Spark plasma sintering the spark erosion powders of functional materials / G.E. Monastyrsky, A. V. Gilchuk, P. Ochin, V.I. Kolomytsev, Koval Yu.N. // Proceedings of 1-th International conference “Nanomaterials: Applications and Properties” NAP 2011, Alushta, Crimea, Ukraine, Sept. 27-30, 2011, Volume 2, part II, pp.340-349.
32. Портниченко П.Ю. Аналіз використання атмосфери відновника в процесі спікання композиту / П.Ю. Портниченко, Д.О. Сірий, Г.Є. Монастирський // Тези доповідей X наукової конференції «Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики», 19-20, квітня 2012, Київ, с. 14
33. Monastyrsky G.E. Martensitic Transformation in Ni-Al-Pt High Temperature Shape Memory Alloys / G.E. Monastyrsky, P. Ochin, V.V. Odnosum, A.Yu. Pasko et al. // Conference programme and Book of Abstracts 9th European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2012, Snt-Petersburg, Russia September 9-16, 2012, p. 99
34. Ochin P. Martensitic Transformation in Spark Plasma Sintered Compacts of Ni-Mn-Ga Powders Prepared by Spark Erosion Method in Cryogenic Liquids P. / Ochin, A. V. Gilchuk, G.E. Monastyrsky, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, et al // Conference programme and Book of Abstracts 9th European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2012, Saint-Petersburg, Russia September 9-16, 2012, add. list
35. Gilchuk A.V. The Role of Oxygen Content in the Formation of Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>  $\gamma_2$ -Phase During SPS Cu-Al-Ni Compounds / A.V. Gilchuk, P. Ochin, L. Perrière, G.E. Monastyrsky at al // Proceedings of The XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, XII IMC. Lviv, Ukraine, September, 2013, p.178

36. Gilchuk A.V. Elaboration of bulk titanium nitride from the spark eroded ti powder obtained in liquid nitrogen /Gilchuk A.V., Ochinnikov P., Perrière L., Monastyrsky G.E. et al. // Proc. of The 4-th international conference HighMatTech 2013, Kyiv, Ukraine, October 7-11, 2013, p.162
37. Monastyrsky G.E. Mechanical testing of the spark plasma sintered shape memory materials reinforced with nano-oxides fraction / Monastyrsky G.E., A.V. Gilchuk, P. Ochinnikov, O.M. Ivanova et al // Тезисы IV Международной конференции “Наноразмерные системы: Структура, Свойства и Технологии“, Киев, 19-22 ноября, 2013г, с.248
38. Monastyrsky G.E. Microstructure investigation of the spark plasma sintered Cu-Al-Ni shape memory material / Monastyrsky G.E., A.V. Kotko, A.V. Gilchuk, P. et al // Тезисы IV Международной конференции “Наноразмерные системы: Структура, Свойства и Технологии“, Киев, 19-22 ноября, 2013г, с.217
39. Monastyrsky G.E. Spark plasma sintering the spark erosion powders of functional materials, Proceedings of 3-th International conference “Nanomaterials: Applications and Properties” NAP 2013, Alushta, Ukraine, Sept. 16-21, 2013, Volume 2, pp.02PCN32-1÷02PCN32-5.
40. Monastyrsky G.E. Solidification mechanisms and martensitic transformations in micron and nano- sized powder particles elaborated by spark-erosion technique in cryogenic liquids /G.E. Monastyrsky, A.V. Gilchuk // Book of abstracts and lectures of the international summer School, 23-30 August, 2014,[Edited by Dr. Olena Fesenko].–Lviv: Eurosvit, 2014, p. 235.
41. Monastyrsky G.E. The Peculiarities of Martensite Morphology in Nano- and Inhomogeneous Spaces / Monastyrsky G.E. // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (NAP 2013).– 2013.–Vol.2, No 2.– p.02PCN32-37.
42. Monastyrsky G.E. Hollow metallic particles formation through the spark-erosion of alloys in cryogenic liquids /G.E. Monastyrsky, A.V. Gilchuk // Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 26-29 August, 2015.–Lviv:Eurosvit, 2015, p. 572.
43. Monastyrsky G.E. Martensite structure in the spark plasma sintered Cu-Al-Ni / Monastyrsky G.E., Kotko A.V. // Abstract Book of participants of the 5rd International Research And Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017), 23-26 August, 2017.– Conf. Hall of Y. Fedkovych National University of Chernivtsi, 2017 – Kyiv: SME Burlaka, p. 12.

## Додаток 2 Особливості діаграм стану в області концентрацій, де спостерігається мартенситне перетворення в досліджених системах

### Інтерметаліди із різкою несиметричною границею області гомогенності $\beta$ -фази. Система Ti-Ni

Виготовлення сплаву Ti-Ni, навіть еквіатомного складу, потребує ретельної підготовки. В роботі [29] для отримання однорідного за складом сплаву Ti-Ni був необхідний п'ятиразовий дуговий переплав в атмосфері надчистого Ar (99.9999 об.%) високочистих нікелевої та титанової шихти. Попередня відкачка становила  $3 \times 10^{-5}$  mbar. Дендритні структури із евтектичними виділеннями спостерігалися в еквіатомному сплаві Ti-Ni, отриманому шестиразовим електродуговим переплавом [606].

Бінарні сплави Ti-Ni зі складом, близьким до еквіатомного, зазнають МП. Аустенітна  $\beta$ -фаза нижче  $1090^\circ\text{C}$  зазнає впорядкування по типу B2 [607]. Область існування  $\beta$ -фази має вигляд косого клину із практично вертикальною границею розчинності Ni із боку Ti (Рис. Д2.1а). Тому сплави із вмістом Ti більше  $\sim 51$  ат. % розпадаються із виділенням фази Лавеса  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  в  $\beta$ -фазній матриці; збагачені на Ni сплави знаходяться в стані пересиченого твердого розчину Ni в  $\beta$ -фазі. Це спричиняє незалежність від вмісту Ti температури  $M_s$  в сплавах, збагачених на Ti, лінійне зменшення  $M_s$  із збільшенням вмісту Ni [39], а також розпад метастабільного сплаву, збагаченого на нікель, в процесі термообробки [39] (Рис. Д2.1б).

Евтектичні виділення  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  спостерігаються завжди або у вигляді масивних виділень на границях зерен в свіжеотриманих сплавах, або у вигляді рівномірно розподілених когерентних тонких пластин, зон Гінс-Престона після термообробок та в тонких стрічках [39]. Когерентні частинки  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  та  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  суттєво впливають на перебіг МП та обернений ефект пам'яті форми [39]. Згідно із рівноважною діаграмою стану, появу евтектичних виділень  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  слід очікувати тільки в сплавах із вмістом Ni

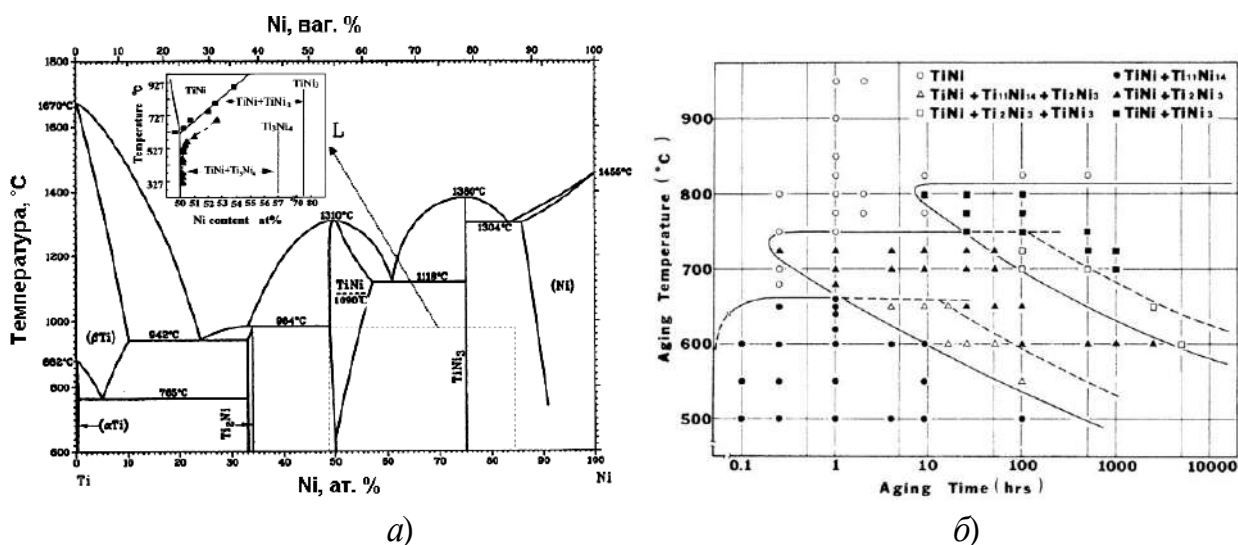


Рис. Д2.1 а) – діаграма стану сплаву Ti-Ni; б) – С-подібні криві, що характеризують різні типи розпаду метастабільного сплаву Ti-Ni52. За [4].



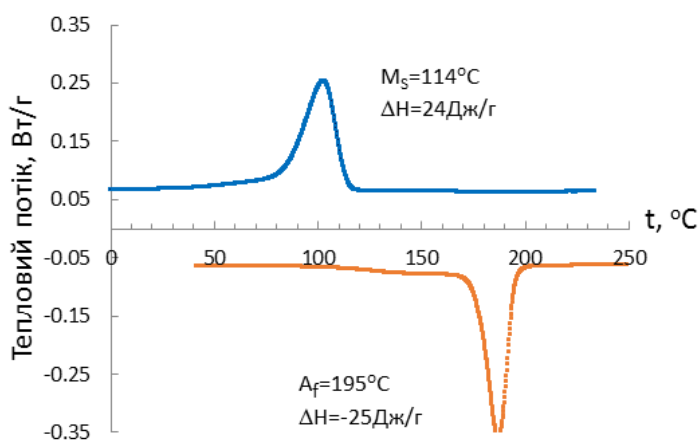


Рис. Д2.2 Тепловий потік від зразка сплаву Ti-Ni50-Hf10, підданого термомеханічній обробці, зумовлений прямим (верхня крива) і зворотнім (нижня крива) МП.

меншим, ніж 49.5ат.%. Натомість виділення  $Ti_2Ni$  спостерігалися і в сплавах Ti-51ат.%Ni [29] внаслідок неусувних флуктуації складу розплаву. Збільшення швидкості охолодження спричиняє появу когерентних частинки  $Ti_2Ni$  в стрічках складом 51Ti-49Ni, 49Ti-46Ni-5Cu та 50Ti-45Ni-5Cu(ат.%), хоча в стрічках складом 50Ti-50Ni їх знайдено не було [140]. Cu поліпшує пластичність сплавів на основі Ti-Ni, що було підтверджено нами під час виконання роботи [139].

Додавання третіх елементів впливає на кристалічну структуру мартенситу свіжеотриманих сплавів системи Ti-Ni, навіть, якщо легування проводиться елементами-аналогами із аналогічною або близькою електронною конфігурацією зовнішніх електронних оболонок до Ti або Ni. Fe, Co та Pd заміщують Ni, а Cu – виключно Ni в сплавах із формулою  $Ti_{0.5}Ni_{0.5-c}X_c$ , і лише частково в сплавах із формулою  $Ti_{0.5-c}Ni_{0.5}X_c$  [608]. Квазібінарний розріз легованого сплаву (Ti,X)-(Ni,Y) подібний до Рис. Д2.1, проте певні особливості мають місце. В бінарних сплавах когерентні виділення  $Ti_2Ni$  змінювали послідовність перетворення з  $B2 \rightarrow B19'$  на  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ , а в легованих міддю на  $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$  [140].

Як інший приклад легування елементами-аналогами зазначимо сплави Ti-Ni-Zr та Ti-Ni-Hf [67], [462], [609], [610]. Вважається, що Zr або Hf в бінарному сплаві будуть заміщувати Ti [39]. Кристалічна структура мартенситної і аустенітних фаз в легованих сплавах така ж, як і в бінарних Ni-Ti. В [609] дендритна структура, виділена шляхом електроекстракції, містила оксид  $(Ti,Hf)_4Ni_2O_x$ , ізоструктурний  $Ti_2Ni$ . В сплавах Ti-Ni-Zr та Ti-Ni-Hf, отриманих методом електродугового переплаву, окрім виділень  $\psi$  та  $\pi$  фаз, відмічалось розшарування за складом, що носило градієнтний характер [175]. В наших дослідженнях добре розвинуте МП спостерігалось в сплаві Ti-Ni50-Hf10 (Рис. Д2.2) тільки завдяки гарячій прокатці із подальшим тривалим відпалом.

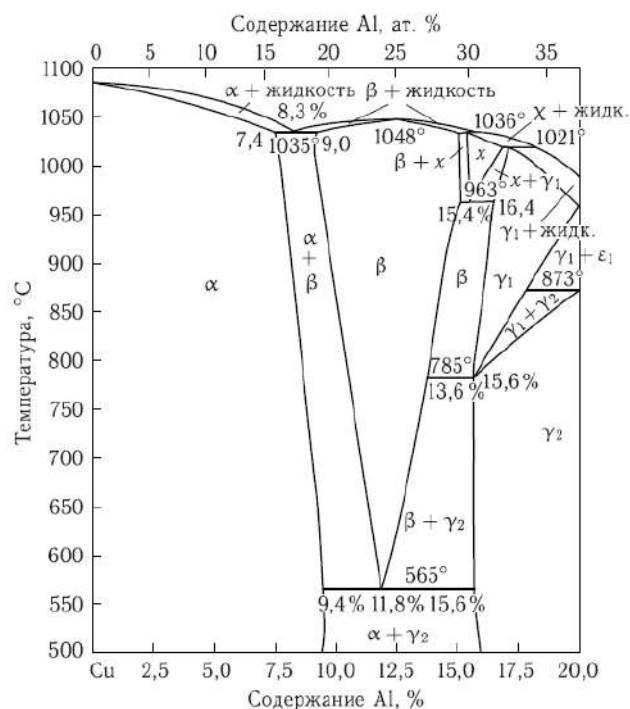
#### *Інтерметаліди із V-подібною областю гомогенності $\beta$ -фази. Сплав Cu-Al-Ni*

В бінарному сплаві Cu-Al область існування  $\beta$  фази має вигляд V-подібного клину, що звужується із зменшенням температури, і вістря якого лежить в області стехіометричного складу  $Cu_3Al$  (Рис. Д2.3а). При температурі 565°C  $\beta$ -фаза зазнає евтектоїдного перетворення в  $\alpha$  та  $\gamma_2$  фази ( $Cu_9Al_4$ ) із вмістом алюмінію 11.8ваг.% (23.9ат.%). Додавання Ni стабілізує  $\beta$  фазу за рахунок гальмування дифузії атомів Cu та Al. Евтектоїдний склад, як і сама область існування  $\beta$ -фази, зміщується в бік алюмінію

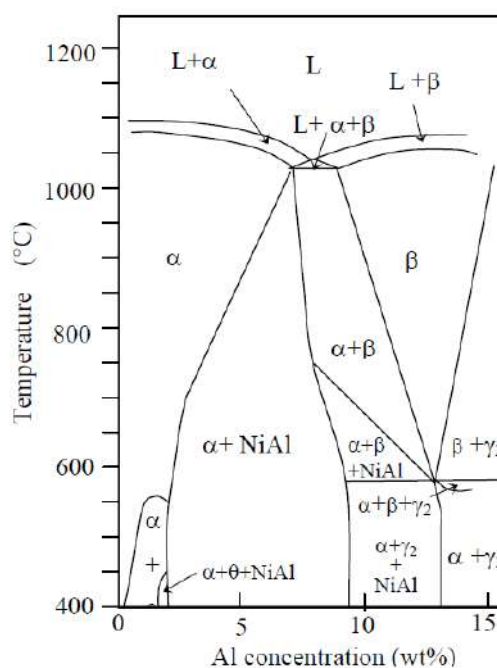
(Рис. Д2.3б). Проте, при додаванні Ni збільшується крихкість сплаву. Тому оптимальний склад сплаву знаходиться в околі евтектоїдної композиції  $\text{Cu} \sim (12.0-14.0)\text{Al} \sim (3.0-5.0)\text{Ni}$ , ваг.%. Евтектоїдним виділенням  $\gamma_2$  фази не можна запобігти навіть швидким загартуванням із рідкого стану. Вони проявляється на границях зерен в стрічках  $\text{Cu-Al-Ni-(B)}$  [127] та  $\text{Cu-13Al-5Ni-1Ti}$  [129]. Бор та Ti додаються для подрібнення зерна.

В сплавах на мідній основі впорядкування по типу  $\text{A2} \rightarrow \text{B2}$  відбувається як ФП другого роду [611] і не придушується ні при яких швидкостях охолодження. Впорядкування  $\text{B2} \rightarrow \text{DO}_3$  ( $\text{L1}_2$ ) розвивається, натомість, як ФП першого роду [611] і може бути незавершеним при відносно великих швидкостях охолодження [98]. При цьому вакансії гарту можуть суттєво впливати на процеси впорядкування [611], а степінь впорядкування суттєво впливає на температуру МП в сплавах  $\text{Cu-Al-Ni}$  [98, 612].

Вплив вакансій гарту суттєвіший в сплавах  $\text{Cu-Zn-Al}$ . Це зумовлюється не їх більшою кількістю у порівнянні із  $\text{Cu-Al-Ni}$ , а більшою мобільністю в мартенситному стані [613] і кластеризацією в базальній площині  $(001)_M$ , що спричиняє її значні локальні дисторсії, а, відтак, зменшення степені впорядкування [614], [613]. Тим не менше, загальноприйнятим вважається їх суттєвий вплив на процеси дифузії і розпаду при нагріванні сплаву  $\text{Cu-Al-Ni}$ . Так, автори [141] пов'язують процес виділення когерентних  $\gamma_1$ -наночастинок, збагачених на Ni і Al, базуючись саме на близькості значень енергії міграції вакансій гарту ( $\sim 0.6 \div 0.7 \text{eV}$  [141, 615]) із енергією активації процесу виділення.



a)



б)

Рис. Д2.3 Діаграма стану сплаву а)  $\text{Cu-Al}$  [401], та б)  $\text{Cu-Al-Ni}$  із 3ваг.% Ni [13].

До сплавів із широкою областю гомогенності відносимо сплави на основі інтерметалічної сполуки Гейслера  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  (Рис. Д2.4). Навіть часткова заміна нікеля в сплавах Ni-Mn-Ga  $d$ -елементами із подібною електронною структурою може спричиняти суттєву зміну структури свіжеотриманих сплавів. В сплавах  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{21}\text{Co}_4\text{Ga}_{19}$  спостерігали виділення ГЦК  $\gamma$ -фази одразу після виплавки [616]. Виділення ГЦК  $\gamma$ -фази спостерігали в сплавах  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Cu}_x\text{Ga}_{19}$  ( $x = 2, 4, 8$ ) [617],  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}\text{Cu}_{10}$  [618] та  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-y}\text{Co}_y\text{Ga}_{19}$  ( $y = 4, 8$ ) [619, 620] та при додаванні Fe, Co, Cu [621, 622].

Хоча при помірному відхиленні від стехіометричного складу  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$   $\beta$ -фаза є стійкою до розпадів в широкому інтервалі температур, температура МП істотно залежить від складу. Показано, що  $M_S$  тим більше, чим більше відношення валентних електронів до атомів ( $e/a$ ) [623], [415], [622], [36]. Мартенситна структура сплавів із збільшенням  $M_S$  має тенденцію до зміни у послідовності  $5M \rightarrow 7M \rightarrow 10M \rightarrow NM$  (немодульований тетрагональний мартенсит) [33], [34], [35], [36], [37], [38]. Значення точки Кюрі  $T_C$  слабо залежить від складу сплаву в області існування  $\beta$ -фази і лежить в межах  $80 \div 110^\circ\text{C}$  [476, 624]. Перетин прямої залежності  $M_S$  від  $e/a$  із такою залежністю для точки Кюрі ( $T_C$ ) має місце при  $e/a = 0.77$  [476]. Це значення розділяє модульований мартенсит ( $5M$ ,  $7M$ ,  $10M$ ) із температурою МП, меншою і набагато меншою, ніж  $T_C$ , і немодульований ( $NM$ ) із температурою МП, більшою, ніж точка магнітного впорядкування [37], [36]. Значення ентальпії МП для немодульованого мартенситу ( $\sim 7 \div 10$  Дж/г) суттєво більше, ніж для модульованого ( $\sim 1 \div 4$  Дж/г) [476], [624]. Зазначені факти вказують на визначальний вплив магнітного порядку на МП в сплавах Ni-Mn-Ga. Питомий магнітний момент сплаву, точка Кюрі та мартенситна точка  $M_S$  збільшуються із збільшенням степені дальнього порядку  $\beta$ -фази, впорядкованої за  $L2_1$  [100], [99], [168], [625], [626]. За [99] причиною цього є посилення феромагнітного зв'язку між атомами марганцю, що зростає в міру того, як останні

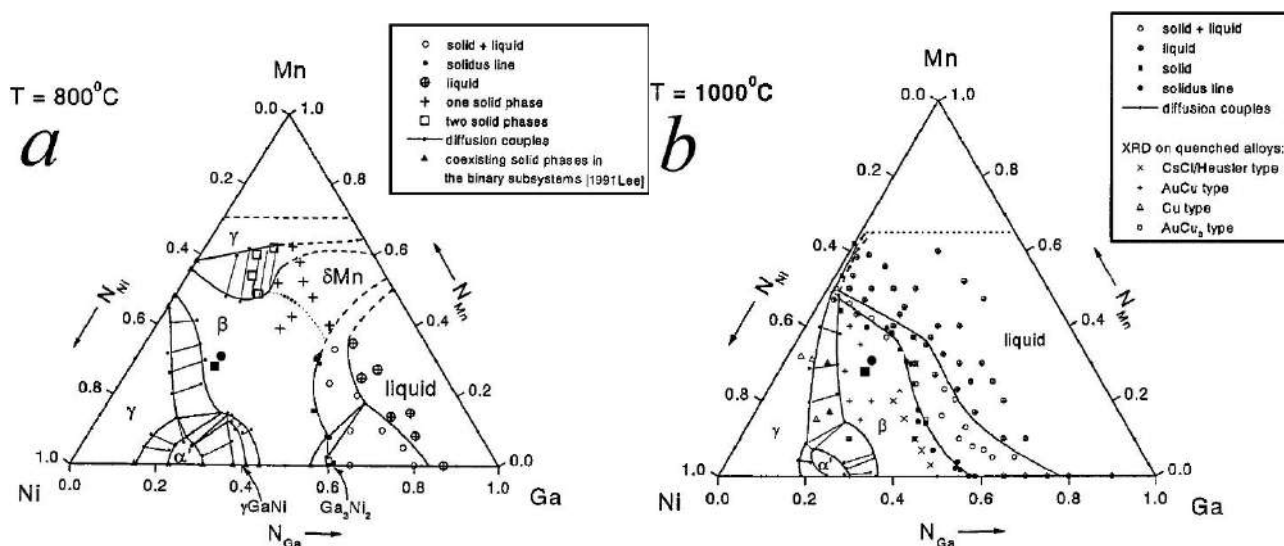


Рис. Д2.4 Діаграма стану сплаву Ni-Mn-Ga при: а)  $800^\circ\text{C}$ ; б)  $1000^\circ\text{C}$ , за [402]. ● та ■ позначено склад сплавів, що використано в поточному дослідженні.

займають «свої» місця в процесі  $B2 \rightarrow L2_1$  впорядкування. Температура переходу  $B2 \rightarrow L2_1$  слабо залежить від складу сплаву і лежить в межах  $750 \div 800^\circ\text{C}$  [100], [99], [627]. Відповідно, степінь впорядкування залежить від температури гарту [100], [625], тривалості відпалів [99] та швидкості загартування [38].

*Інтерметаліди із складом  $\beta$ -фази, що зазнає МП, близьким до евтектики. Сплав Ni-Al*

Діаграма стану системи Ni-Al наведена на Рис. Д2.5. Область існування високотемпературної  $\beta$  фази на основі B2 сполуки NiAl є широкою; композиції, що зазнають МП, лежать в області між 60 і 69 ат.% Ni [24], що ближче до точки евтектичного перетворення  $L_{72.8} \xleftarrow{1360^\circ\text{C}} (NiAl)_{68.9} + (Ni_3Al)_{74.5}$  при  $1360^\circ\text{C}$ , ніж до верхівки купола плавлення еквіатомного NiAl при  $1648^\circ\text{C}$  (Рис. Д2.5, [148]). Температура зворотнього і прямого МП залежать від вмісту Ni, зростаючи із кожним атомним відсотком на  $\sim 120^\circ\text{C}$  [155]. Легування сплавів Ni-Al третіми елементами має на меті регулювання температури МП [628], поліпшення механічних властивостей та придушення виділення  $\gamma'$  та  $Ni_5Al_3$  фаз. Згідно із класифікацією легуючих елементів [629], Ti, Zr та Hf в збагаченій на Ni області фазової діаграми утворюють потрійні інтерметалічні сполуки (наприклад,  $\tau_4\text{-Ni}_2\text{TiAl}$  [630],  $Ni_2\text{HfAl}$  [631]). Зокрема, нами було знайдено такі виділення і у стрічках, отриманих спінінгуванням із рідкої фази [632]. На жаль, некогерентні міцні виділення потрійних фаз Гейслера не сприяють збільшенню пластичності [631].

Cr, W, Re, V формують квазібінарні евтектики [633], [197], [634]. Така структура спостерігалась в сплаві Ni-Al-Re (Рис. 2.25), де, окрім  $\gamma'$ -фази, спостерігалися виділення частинок твердого розчину Ni в Re. Така ж ситуація спостерігалась в сплавах Ni-Al, одночасно легуваних бором та ренієм після гомогенізуючих відпалів при  $1000^\circ\text{C}$  (Рис. 2.26, 2.27 [194]). В наших роботах показано, що мікролегування бором та іттрієм впливало на структуру границь зерен і їх подрібнення [194], [203], відповідно. Fe, Co, Cu мають високу розчинність в NiAl і є стабілізаторами  $\gamma'$ -фази [629], [635] [636]

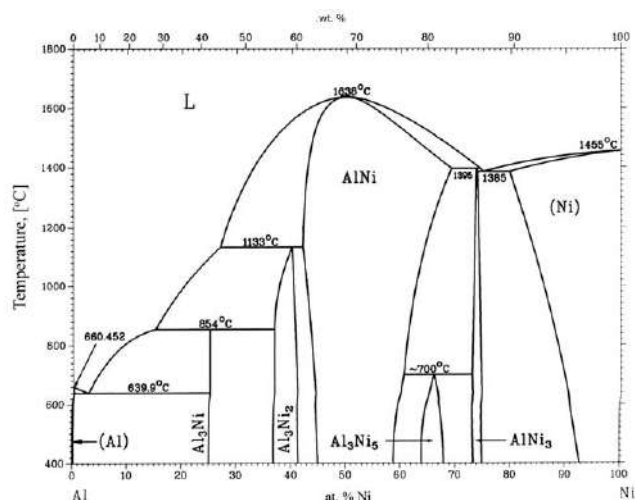


Рис. Д2.5 Фазова діаграма системи Ni-Al. За [821].

[637]. При легуванні цими елементами  $\gamma'$ -фаза переважно виділяється на границях зерен, що поліпшує пластичність Ni-Al, проте руйнує ЕПФ [636]. Придушити її утворення вдається швидким гартуванням із розплаву –  $\gamma'$ -фази не спостерігалось у стрічках Ni-Al, Ni-Al-Re [195] та Ni-Al-Cu, Ni-Al-Cr [632].

Такі елементи, як Co [638], [221], Re [221], Pt [222] і, за деякими обрахунками, Fe [639] займають місце Ni. Cu, Fe [638], [221], можуть посідати як місця Ni, так і Al, що типово і для Cr,

W, V [221], [639], а за [638], ще і Si, Zr, Hf. Імовірність зайняття того чи іншого місця для них визначається хімічним складом сплаву та температурою [221]. Водночас, за [638], [221] Zr, Hf, а також Si [638], [639], Ga [639] і однозначно Ti [638], [221], [639] займають переважно місця алюмінію. Згідно цієї класифікації, елементи, що займають місця Ni, «зміщують» склад сплаву в область  $\gamma$ -фази  $(\text{Ni},\text{X})_3\text{Al}$ , а ті, що займають місця алюмінію, – в бік сплаву Гейслера  $\text{Ni}_2\text{AlX}$ . Ті ж елементи, що із близькими імовірностями займають місця Ni і алюмінію, утворюють евтектики.

Ще одну групу елементів можна виділити у клас модифікаторів перитектоїдного розпаду, що, відбувається за схемою  $(\text{NiAl})_{60.5} + (\text{Ni}_3\text{Al})_{70} \xrightarrow{700^\circ\text{C}} (\text{Ni}_5\text{Al}_3)_{66}$  (Рис. Д2.5). Більшість легованих і бінарних сплавів в литому стані містять сліди фази  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ , наявність якої погіршує механічні властивості сплавів Ni-Al. Гомогенізація сплавів усуває цю фазу, а відпал при 300-500°C спричиняє розпад сплаву із виділенням  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  [489]. В наших роботах встановлено, що Ga – «аналог», який заміщує атоми алюмінію в ґратниці, стимулює розпад [210], [42], а Pt – «аналог», що заміщує атоми Ni в ґратниці, розпад придушує [217]. За [640], легування Co придушує процеси розпаду в швидкозагартованих стрічках, натомість Si пришвидшує. Короткочасний відпал стрічок, легованих Co, Si, Cr в  $\beta$ -стані при 450°C сприяє оберненості МП за рахунок виділення когерентних частинок  $\text{Ni}_2\text{Al}$  [640]. Легування Re в стрічках Ni-Al-Re загальмовувало процеси виділення  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  [195]. Оскільки процеси пропаду є дифузійно-контрольованими, підвищена концентрація вакансій в швидкозагартованих сплавах Ni-Al справляє значний вплив на процеси виділення  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ , а відтак і на МП [483].

Основним типом точкових дефектів в збагачених на нікель сплавах Ni-Al є потрійні дефекти (TRD – triple defect) – комплексні дефекти, що складаються із двох вакансій в нікелевій підґратниці і одного антиструктурного атома Ni, що займає місце алюмінію в алюмінієвій підґратниці [641, 561]. Температурна залежність концентрації таких вакансій є слабкою, їх кількість в B2 сполуках може сягати 0.5÷1% [641]. Оскільки концентрація дефектів впливає на ступінь впорядкування, слабка температурна залежність концентрації вакансій свідчить і про слабкий вплив температури на ступінь порядку. Температура впорядкування в сплавах Ni-Al лежить вище температури плавлення [561]. Ці обставини зумовлюють той факт, що впорядкування в цих сплавах не придушується ні швидким гартом (із швидкістю  $10^8\text{K/сек}$ ), ні бомбардуванням важкими іонами (див. посилання в [642]). Водночас, авторами [274] показано, що при механічному меленні наночастинок Ni і Al в співвідношенні 1 до 1 ступінь впорядкування зменшувалась із збільшенням тривалості мелення до 0.63.

### Додаток 3 Особливості виготовлення, гомогенізації та структури сплавів системи Hf-Pd

Чотирьохкратним переплавом нами було виплавлено сплави Hf-Pd із складами, близькими до еквіатомного [174]. Сплави досліджувалися в вихідному стані та після відпалу при 1100°C протягом 24 годин. Детальні виміри складу інтегральним (РФА) і локальним (РСА) методами показали, що вміст Pd був систематично завищений на ~1ат.%, натомість вміст Hf завжди був занижений за рахунок наявності цирконію, який присутній у вихідній шихті і є природним супутником Hf (Таблиця ДЗ.1).

Таблиця ДЗ.1 Елементний склад фаз HfPd і Hf<sub>2</sub>Pd в сплаві Hf54-Pd46

Склад сплаву			Матриця		Виділення	
ат.%	Середній	$\sigma$	Середній	$\sigma$	Середній	$\sigma$
Pd L	45.42	0.56	50.15	0.24	33.96	1.31
Hf L	53.79	0.19	49.72	0.21	65.00	1.77
Zr L	1.18	0.01	0.52	0.07	2.06	0.95

Виділення фази Hf<sub>2</sub>Pd декорували яскраво виражені дендритні структури і спостерігалися в усіх сплавах Hf-Pd, за виключенням Hf<sub>48</sub>Pd<sub>52</sub> (Рис. ДЗ.1). Світлі дендритоподібні виділення на (Рис. ДЗ.1) відповідають фазі (Hf,Zr)<sub>2</sub>Pd. Склад матриці відповідає еквіатомному HfPd із

вмістом Zr, близьким до нуля (Таблиця ДЗ.1). Об'ємна доля фази Hf<sub>2</sub>Pd зростала із вмістом Hf в сплаві (Таблиця ДЗ.2). Таким чином, наявність матричної еквіатомної фази HfPd та евтектичної фази Hf<sub>2</sub>Pd робить систему Hf-Pd поблизу еквіатомного складу подібною до системи Ti-Ni. Температури M<sub>S</sub> і M<sub>F</sub> практично не залежать від концентрації при відхиленні від еквіатомно складу в бік Hf і різко зменшуються при збільшенні концентрації Pd від 50ат.% (Таблиця 2.1). Натомість зменшення температури МП в сплавах, збагачених на Pd, може свідчити про розчинення його в інтерметаліді HfPd. Типовими дефектами для свіжевиплавлених сплавів Hf-Pd є пори (Рис. ДЗ.1<sub>2</sub>).

Утворення еквіатомного HfPd в двох послідовних перитектичних реакціях не впливає на характер мікроструктури для сплавів із вмістом Pd до 53ат.%. Ймовірно це зумовлено тим, що після перитектичної реакції при 1610°C кристалізований HfPd<sub>2</sub> в процесі подальшого охолодження розчиняється в рідкій фазі, збагаченій на Hf. Проміжний евтектоїдний розпад  $HfPd_2 + HfPd \xrightarrow{1560^\circ C} Hf_3Pd_4$  (Рис. ДЗ.1.9) не може перешкодити процесу розчинення, тому фази Hf<sub>3</sub>Pd<sub>4</sub> та HfPd<sub>2</sub> не спостерігаються. Подальше охолодження розплаву супроводжується збагаченням рідкої фази на Hf із одночасним випаданням еквіатомного HfPd. Фінальною стадією, переважно в

Таблиця ДЗ.2 Об'ємна доля Hf<sub>2</sub>Pd в сплавах Hf-Pd

	Об. %	$\sigma$
Hf54-Pd46	24.7%	1.5
Hf52-Pd48	15.1%	2.8
Hf50-Pd50	2.0%	0.47

сплавах, збагачених на Hf, є перитектична реакція із утворенням Hf<sub>2</sub>Pd. Наслідком принаймні двох сценаріїв утворення еквіатомного HfPd (розчинення HfPd<sub>2</sub> і Hf<sub>3</sub>Pd<sub>4</sub> в розплаві та випадання із розплаву) є певна нерівномірність вмісту Pd у зразку і значна кількість пор. Наявність пор в

сплавах всіх складів (Рис. ДЗ.1) свідчить про однаковий механізм утворення пор, який, очевидно, працював навіть в сплаві Hf48-Pd52, збагаченому на Pd, де фаза  $\text{Hf}_2\text{Pd}$  не спостерігалася.

Виділення  $\text{Hf}_2\text{Pd}$  сприяє окрихченню сплавів Hf-Pd. При обтисненні та куванні в сталевому конверті при температурах 800-900°C зразків сплавів Hf-Pd зафіксовано деформацію до 50 і 70%, відповідно. Внаслідок значного окислення сплавів, підданих обтисненню та куванню, таку термомеханічну обробку не було застосовано для гомогенізації сплавів системи Hf-Pd.

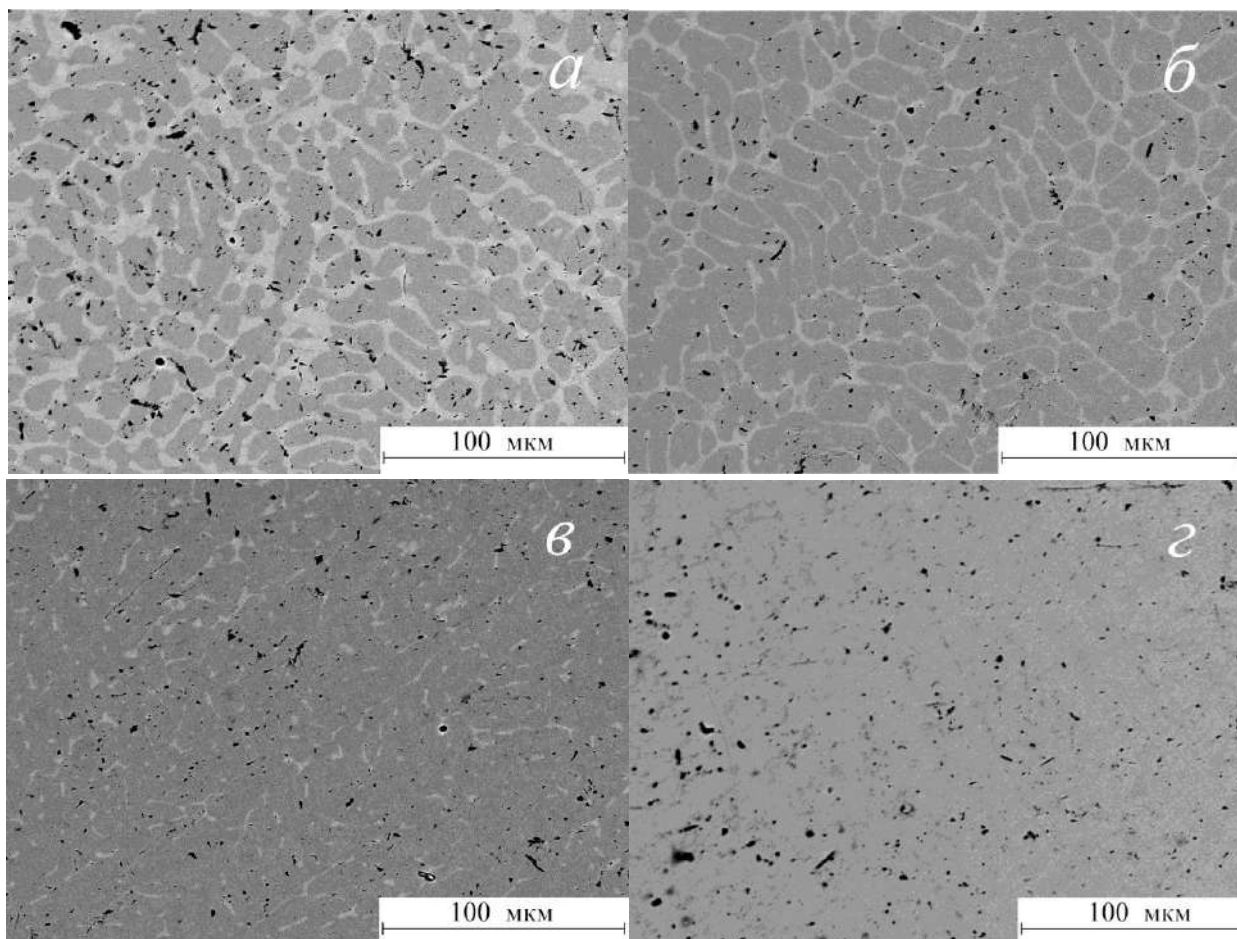


Рис. ДЗ.1 Структура свіжевиплавлених сплавів Hf-Pd із номінальним вмістом Pd: а) – 46, б) – 48, в) – 50 і г) – 52 ат.%.



#### Додаток 4 Огляд особливостей МП та магнітної структури сплавів Fe-Mn-Si

Сплави на основі Fe-Mn-Si демонструють 100% ЕПФ, зумовлений  $\gamma \rightarrow \epsilon$  МП, стимульованим навантаженням [643], [644], [645]. Це є можливим за рахунок легкого оберненого ковзання часткових дислокацій Шоклі  $\frac{1}{6} [112]$  в кожній другій базальній площині аустеніта  $(111)_\gamma$  [644], [83]. За [191], [644], [646] антиферомагнітне впорядкування в сплавах Fe-Mn стабілізує аустенітну фазу і пригнічує МП внаслідок зменшення енергії Гібса високотемпературної фази [191]. Факторами впливу на МП і ЕПФ є також енергія дефектів пакування [191], [83], [647] та границя плинності сплаву [191], [648], [83], [647]. Вважається, що умовою проявлення повного ЕПФ є температура деформації зразка ( $M_s < T < M_d$ ); температура переходу в антиферомагнітний стан  $T_N$  має бути менше від  $M_s$  [647], [649]. Практичного застосування знайшли сплави Fe-Mn-Si-Cr-Ni. Cr забезпечує високу корозійну стійкість, а Ni придушує утворення  $\sigma$ -фази, яка виділяється при додаванні великої кількості хрому, погіршуючи ЕПФ [647]. Оскільки Mn та Si [644], [647], [650], [645], Ni [647], [651], Cr [647], Al [93], [106], C [93], [650] одночасно справляють вплив на всі ці характеристики, виокремлення впливу магнітного порядку є актуальним.

Магнітна фазова діаграма сплавів Fe-Mn наведена на Рис. Д4.1 [652]. В цих сплавах може реалізуватися як феромагнітний, так і антиферомагнітний порядок.  $\alpha$ -фаза має феромагнітне впорядкування,  $\epsilon$ -фаза – парамагнітне або антиферомагнітне, а  $\gamma$ -фаза може бути як в антиферомагнітному, так і в феромагнітному станах [653]. Практичного застосування набули сплави із вмістом Mn, більшим 20 ат.%, тобто ті, в яких  $\gamma$ - та  $\epsilon$ - фази знаходяться в антиферомагнітному стані. Збільшення вмісту Mn спричиняє підвищення точки Нееля  $T_N$   $\gamma$ -фази [106]. Натомість точка  $T_N$   $\epsilon$ -фази

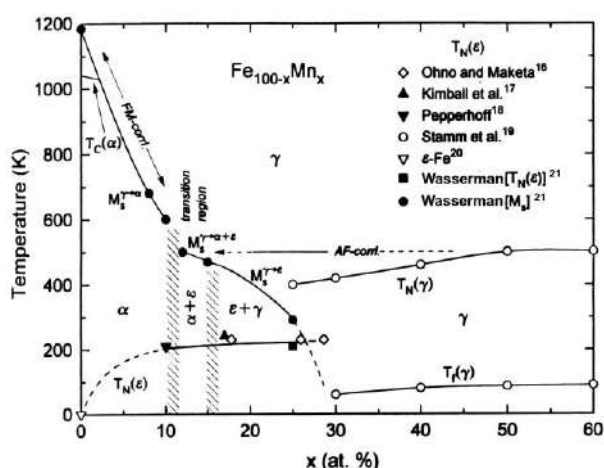


Рис. Д4.1 Магнітна фазова діаграма сплавів Fe-Mn.  $T_c$  – точка Кюрі феромагнітного впорядкування,  $T_N$  – точка Нееля. FM-, AF-contl – області феромагнітного та антиферомагнітного впорядкування, відповідно. За [652].

залишається практично незмінною ( $\sim 230\text{K}$ ) в широких межах концентрації Mn [652], [654].  $\gamma$ -фаза має неколінійну антиферомагнітну спінову структуру, утворену із чотирьох кубічних підґратниць ГЦК ґратниці, кожна із яких має спіни, спрямовані вздовж однієї із головних діагоналей ГЦК комірки [655] (Рис. Д4.2а). Внутрішнє магнітне поле антиферомагнітно впорядкованої  $\epsilon$ -фази є набагато меншим, ніж в  $\gamma$ -фазі, при цьому середній магнітний момент  $0.25\mu_B$  пов'язаний із антиферомагнітно упакованими феромагнітними базальними площинами  $(001)_\epsilon$  [654].

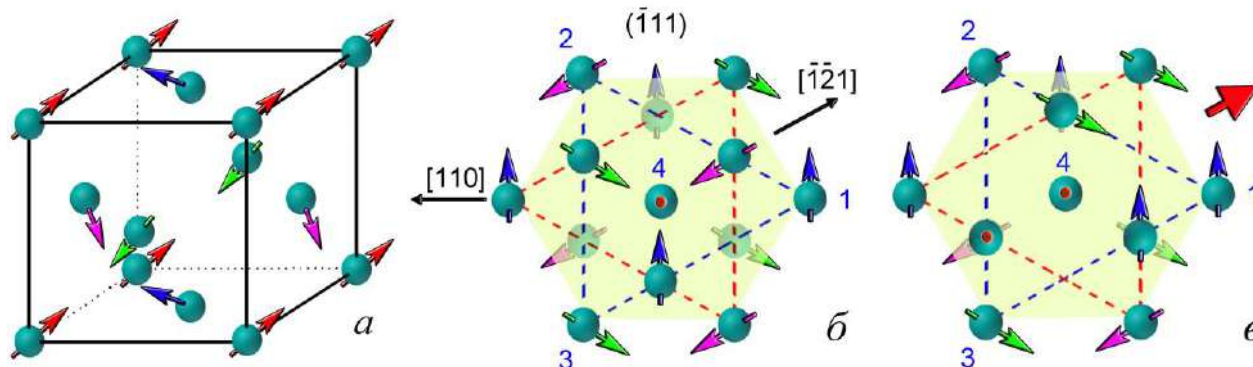


Рис. Д4.2 Магнітна структура сплавів на основі Fe-Mn: а) – антиферромагнітне впорядкування спінів (антиколінеарна структура, 3Q стан) в ГЦК ґратниці [655], [656], [657]; б) – орієнтація спінів 12 найближчих сусідів центрального атому в трьох послідовних базальних площинах  $\{111\}_\gamma$  (пакування ABC..., середня площина виділена кольором); в) – орієнтація спінів після зсуву в напрямку  $[\bar{1}\bar{2}1]$  верхньої площини із утворенням пакування ABAB... (ГЦУ ґратниця). Спіни 1, 2, 3, проєкції яких на базальну площину взаємно компенсують одна одну, мають суму нормальних проєкцій, рівну за модулем і протилежну за знаком спіну 4 (спрямованого перпендикулярно до площини  $(\bar{1}11)$ ).

Магнітні і фізичні властивості  $\gamma$ -фази сплавів Fe-Mn мають незвичайні особливості. З одного боку, практично відсутня залежність магнітної сприйнятливості від температури вище точки Нееля [106], [655], [656], характерна для парамагнетизму Паулі в моделі колективізованих електронів [653]. З іншого боку, результати нейтронографічних [655] та Мессбауєрівських [653], [655] досліджень радше припускають наявність локалізованих магнітних моментів в сплавах Fe-Mn із концентрацією Fe від 40 до 80 ат.%. Теоретичні розрахунки підтверджують, що основним станом неупорядкованих сплавів Fe-Mn є 3Q стан (неколінеарний антиферромагнетик (Рис. Д4.2а)) [657]. В такому разі магнітна сприйнятливості вище точки Нееля мала б задовольняти закону Кюри-Вейса [655], чого не спостерігається. Автори [106] припускають, що це пов'язано із колективізацією  $3d$  електронів. В [653] припускається, що локалізовані на атомах Fe магнітні моменти слабо взаємодіють із такими на атомах Mn. Теоретичні обрахунки пояснюють аномалії магнітної сприйнятливості, взявши до уваги колективізовані  $s$ -електрони, що взаємодіють із локалізованими моментами [658].

Зазначені неоднозначності властивостей Fe-Mn зникають при легуванні їх Si. Із збільшенням вмісту Si температура Нееля зменшується, а температурна залежність сприйнятливості стає більш різкою і задовольняє закону Кюри-Вейса [659], [106], [660]. За [660] цей факт, так як і зростання надтонкого внутрішнього поля із зростанням вмісту кремнія [661], свідчить про посилення локалізації магнітних моментів на атомах Fe. Автори [661] припускають, що це зумовлено перекриттям валентної зони кремнія із  $d$ -зоною Fe-Mn і збільшенням її ступені заповнення. Комп'ютерні обрахунки внеску антиферромагнітного впорядкування в енергію Гібса показують, що магнітний внесок зменшує повну

енергію Гібса  $\gamma$ -фази і значно менше впливає на  $\varepsilon$ -фазу [189]. Тим самим, рушійна сила  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  перетворення за даної температури зменшується, стабілізуючи аустенітну фазу. Легування Si збільшує рушійну силу МП, оскільки зменшує  $T_N$ . При такому легуванні ЕДП також зменшується [650], що, згідно із формулою (1.13), еквівалентно зменшенню критичної рушійної сили  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  МП [190]. Водночас, внесок АФМП спричиняє уповільнення і навіть зупинку зменшення ЕДП із зменшенням температури, а, відтак, і критичної рушійної сили [662]. Всі обрахунки носять феноменологічний характер і не враховують можливої локалізації магнітних моментів, як і не досліджують механізму впливу АФМП на  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  МП. До того ж, як зазначено в [648], АФМП не остаточно придушує МП.

Уповільнення  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  перетворення внаслідок АФМП може бути пояснено із міркувань, проілюстрованих на Рис. Д4.2. Розглянемо орієнтацію спінів 12 атомів із найближчого оточення атома 4 в ГЦК структурі (Рис. Д4.2б). Спін кожного із таких атомів  $\vec{S}_i$  взаємодіє із 12 іншими (чотирьма трійками), кожен із яких має напрямок, відмінний від  $\vec{S}_i$ : в базальній площині дві трійки (в кутах двох трикутників) і по одній трійці в верхній і нижній базальних площинах. Компоненти спінів кожної із трійок, що лежать в базальних площинах, взаємно компенсують одна одну, сума ж перпендикулярних до базальних площин компонент дорівнює  $-\vec{S}_i$ . Таким чином, магнітна взаємодія спіна кожного атома із спінами 12 найближчих сусідів в ГЦК гратниці становить:

$$E_{antiferr}^{FCC} = -4J\vec{S}_i\vec{S}_i = -4JS^2 \quad (Д4.1)$$

Орієнтація спінів в ГЦУ структурі, що утворюється внаслідок зсуву кожної другої базальної площини в одному із напрямків  $\langle 112 \rangle$  (Рис. Д4.2в), відрізняється від вже описаної тим, що в одній із базальних площин сума спінів дорівнює  $-\vec{S}_j \neq \vec{S}_i$ . Тобто магнітна взаємодія становить:

$$E_{antiferr}^{HCP} = -3J\vec{S}_i\vec{S}_i - J\vec{S}_i\vec{S}_j \quad (Д4.2)$$

Різниця між енергіями магнітної взаємодії ГЦУ і ГЦК структур

$$\Delta E = J\vec{S}_i\vec{S}_i - J\vec{S}_i\vec{S}_j = JS^2 \left( 1 - \cos \widehat{\vec{S}_i\vec{S}_j} \right) = JS^2 (1 - \cos 109.47^\circ) = \frac{4}{3} \cdot JS^2 \quad (Д4.3)$$

завжди більше нуля. Тут, як і в (Д4.1) та (Д4.2)  $J$  – обмінний інтеграл, значення якого є додатним для антиферомагнітної взаємодії.

Наведені міркування є справедливими за двох умов. Спіни локалізовані на атомах, і кристалічна перебудова не впливає на їх орієнтацію. Якщо в сплавах Fe-Mn, для яких прийнята модель колективізованих електронів, ці умови радше не виконуються, то легування Si посилює локалізацію магнітних моментів на атомах Fe [660], [661]. Про ознаки ще більшої локалізації магнітних моментів в сплавах Fe-Mn-Ge свідчать Кондо-ефект [663], посилення аномалій фізичних властивостей поблизу  $T_N$  [664], [665], [187] та характер месбауерівських спектрів [665]. Таку поведінку в [665] пов'язують із перекриттям валентної зони Ge із  $d$  зоною матриці.

## Додаток 5 Особливості структури, температурних залежностей фізичних характеристик, температур $\gamma \rightarrow \epsilon$ мартенситного та ПМ $\rightarrow$ АФМ перетворення в негомогенних сплавах на основі Fe-22Mn

В сплавах системи Mn-Sn можуть співіснувати як гексагональна фаза складом  $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}$ , так і стехіометрична орторомбічна фаза  $\text{Mn}_3\text{Sn}_2$ . Крім того, існує декілька орторомбічних фаз [666] в околі композиції  $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}$  [667]. Одна фаза є низькотемпературною, стехіометричного складу  $\text{Mn}_3\text{Sn}_2$ . Дві високотемпературні фази НТРІ та НТРІІ існують при температурах вище  $\sim 500^\circ\text{C}$  із складом, відмінним від стехіометричного. Всі вони можуть розглядатися як проміжні між гексагональними структурами типу NiAs та  $\text{Ni}_2\text{In}$ , в яких атоми марганцю по-різному заповнюють октаедричні пустоти в тригональних біпірамідах гексагонально щільноупакованих площин. Тому рефлекси від орторомбічної фази із просторовою групою  $Pnma$  (Рис. 2.11, сплави BDr, BDk, BL) та від гексагональної фази із просторовою групою  $P6_3/mmc$  можна трактувати як такі, що належать як орторомбічній фазі  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Sn}_2$  ( $x \approx 0.5$ ), так і гексагональним фазам  $(\text{Mn,Fe})_{2-x}\text{Sn}$  ( $x = 0 \div 0.35$ ) із  $c/a > 1$  та  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Sn}_{1-\delta}$  ( $x \approx 0.5, \delta = 0 \div 0.35$ ) із  $c/a < 1$  із таким самим параметрами ґратниці [668] (Таблиця 2.5). З огляду на вміст Sn і те, що виділення складом  $(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_3\text{Sn}_2$  (Таблиця 2.4) мають однорідний контраст, дістаємо висновку, що вони радше є ізоструктурними  $\text{Mn}_3\text{Sn}_2$  із ортогональною кристалічною структурою і просторовою групою  $Pnma$ . Параметри ґратниці ортогональної фази близькі до знайдених в роботах [669], [666] в сплавах  $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ .

В сплавах Fe-Mn-Ge із збільшенням вмісту Ge міняється картина рефлексів від гексагональної фази. Якщо в сплавах із меншим вмістом Ge об'єм елементарної комірки  $\epsilon$  фази є меншим, ніж у  $\gamma$  фази, то в сплаві GP об'єм елементарної комірки фази, що має гексагональну структуру, на  $\sim 4\%$  більше, ніж в  $\gamma$  фазі. Параметри ґратниці цієї фази (Таблиця 2.6) є близькими до таких в сплавах  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Ge}_{1+\delta}$  ( $0 < x < 0.34, -0.2 < \delta < 0.25$ ) [670]. Природно припустити, що фаза, збагачена на Mn та Ge(Si), і є тією, яка має  $P6_3/mmc$  структуру. Виділення є ізоструктурними до  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Ge}$  і мають параметри ґратниці, близькі до параметрів  $\epsilon$ -фази ( $a \approx 2 \cdot a_\epsilon, c \approx c_\epsilon$ ).

Температурні залежності електричного опору та теплового потоку (Рис. Д5.1), відносного видовження зразка і деформації згином (Рис. Д5.2) демонструють низку зкорельованих характерних особливостей, що стають більш наочними із збільшенням вмісту Ge або Sn. Магнітуда змін, асоційованих із прямим і зворотнім МП, зменшується із збільшенням вмісту Ge та Sn, що свідчить про пригнічення  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$  перетворення. Криві електроопору МП розділяються на декілька етапів, що проявляється у вигляді перегину на кривих електроопору при нагріві. Оскільки в сплавах Fe-Mn-Si та Fe-Mn саме за зменшенням нахилу кривих температурної залежності електроопору при охолодженні

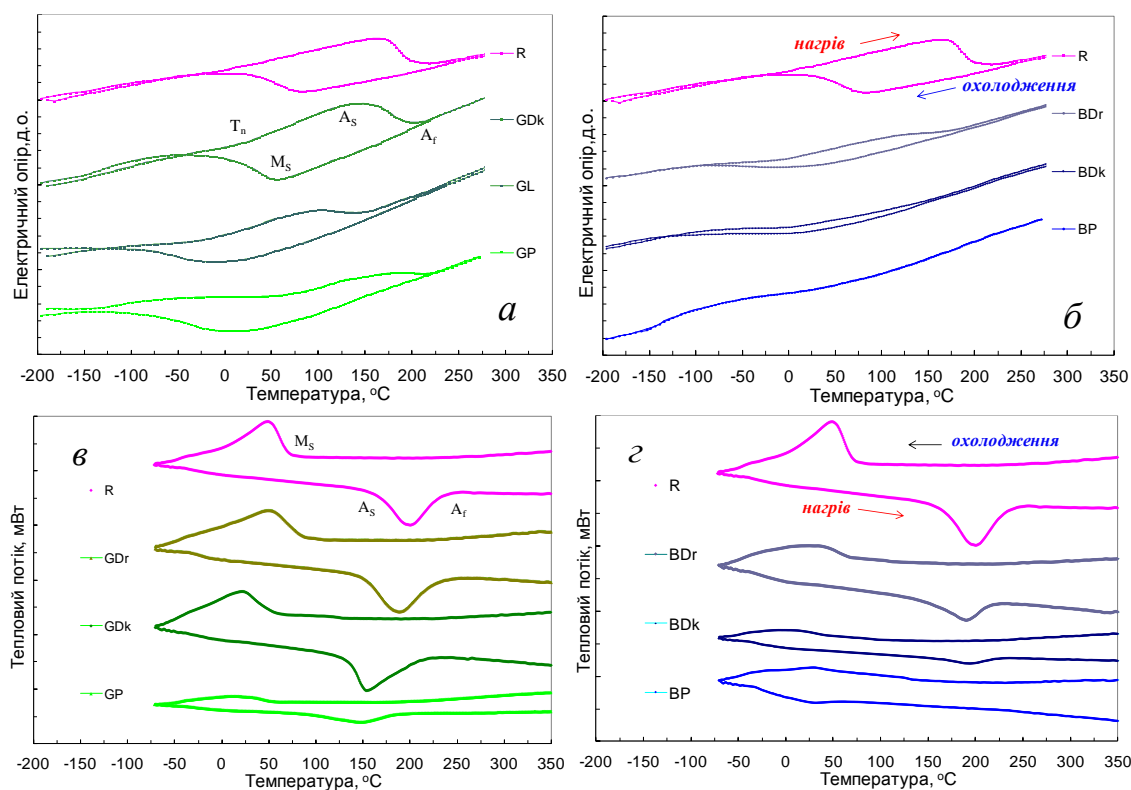


Рис. Д5.1 Електричний опір (*а,б*) та тепловий потік (*в,г*) як функції температури для сплавів Fe-22Mn-6-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (*а, в*) та Fe-22Mn-6-Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> (*б,г*).

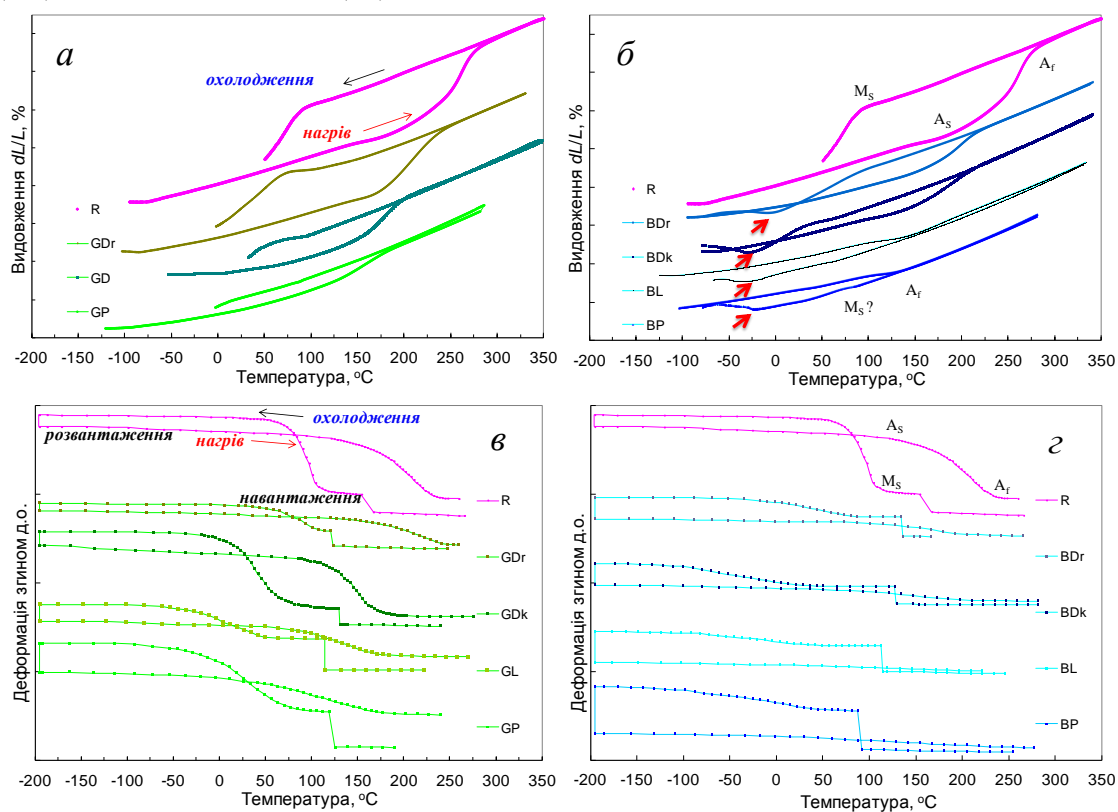


Рис. Д5.2 Дилатація (*а,б*) та деформація згином (*в,г*) як функції температури для сплавів Fe-22Mn-6-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (*а, в*) та Fe-22Mn-6-Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> (*б,г*).

і, відповідно, збільшенні при нагріві [188] фіксується перетворення ПМ $\leftrightarrow$ АФМ, природно цей перегин

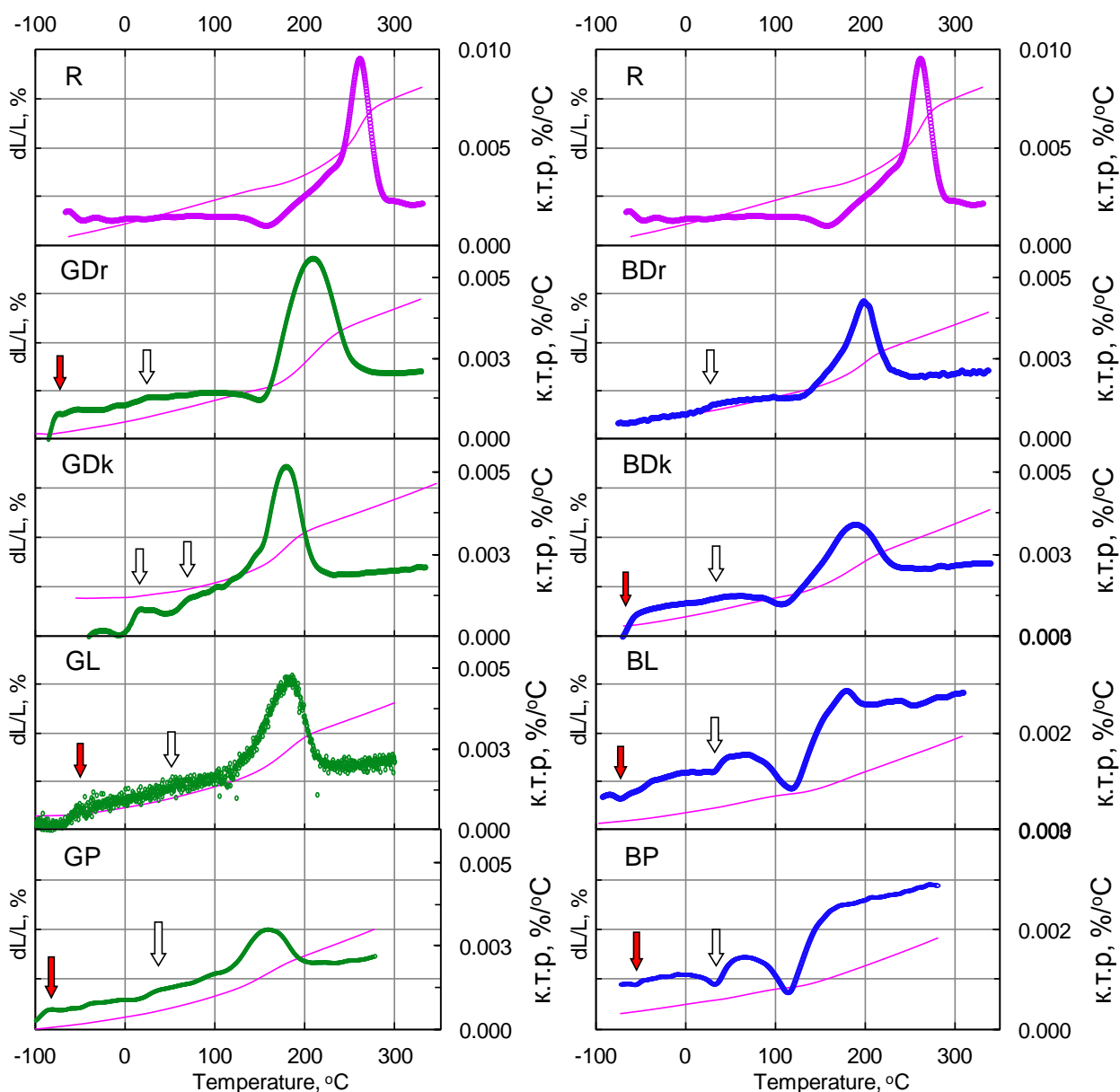


Рис. Д5.33 Температурні залежності на етапі нагріву к.т.р. сплавів  $\text{Fe-22Mn-6-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (ліворуч) та  $\text{Fe-22Mn-6-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  (праворуч). Контурні стрілки вказують на температуру АФ впорядкування, зафарбовані – на ще одне магнітне перетворення. Тонкими лініями показані дилатаційні криві.

пов'язати із магнітним перетворенням. Дійсно, АФМП спричиняє появу щілини в енергетичному спектрі електрона, що робить температурну залежність опору подібною до такої в напівпровідниках.

Для визначення значень температури  $T_N$  було використано криві температурної залежності к.т.р. на етапі нагріву. Аналогічним чином [188] за зміною нахилу дилатометричних кривих фіксується АФМП в сплавах Fe-Mn-Si та Fe-Mn. Окрім основного піку, асоційованого із зворотним  $\epsilon \rightarrow \gamma$  перетворенням, на кривих можна відзначити сходинко-подібну особливість між 0 та  $\sim 50^\circ\text{C}$ . Цю особливість асоціюємо із зворотнім магнітним перетворенням і температурою Нееля в залишковій  $\gamma$

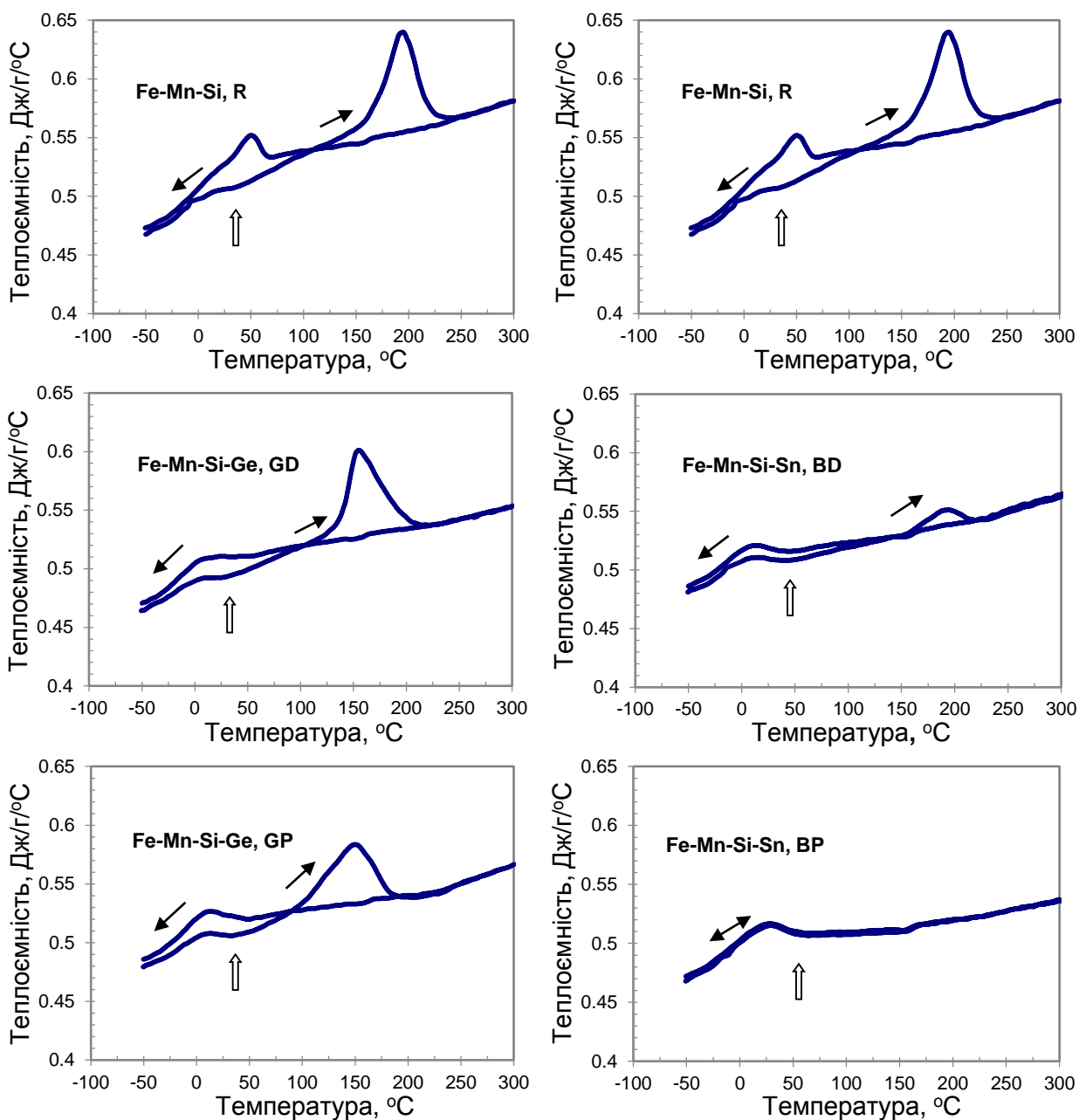


Рис. Д5.4 Температурні залежності теплоємності сплавів Fe-22Mn-6-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (ліворуч) та Fe-22Mn-6-Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> (праворуч). Контурні стрілки вказують на температуру антиферомагнітного впорядкування.

фазі. Вона тим яскравіше виражена, чим менш інтенсивно виражене пряме  $\gamma \rightarrow \epsilon$  перетворення в сплаві. Певна розмитість сходинки зумовлена неомогенністю складу і невизначеністю  $T_N$ .

Дослідження температурної залежності теплоємності  $C_p$  (MDSC) підтвердили існування перетворення, локалізованого в межах від 30 до 60°C (Рис. Д5. 4). Аналіз кривих температурної залежності теплоємності сплаву BP, де  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$  перетворення було придушене, показав, що характер температурної залежності  $C_p$  радше відповідає ФП другого роду (не яскраво виражена сходинка і нехтовно малий гістерезис). Водночас, для сплаву R та сплавів із меншим вмістом Si (BDk) і, особливо, Ge (GP, GDk), характер температурної залежності теплоємності радше відповідає ФП першого роду



(пік теплового потоку, наявний гістерезис). Таким чином, скок теплоємності пов'язуємо із температурою Нееля, що в сплавах із значним вмістом Ge і, особливо, Sn припадає на інтервал прямого  $\gamma \rightarrow \epsilon$  МП.

Ще один скок на кривих нагріву к.т.р. між  $-50$  та  $-100^\circ\text{C}$  (Рис. Д5.3) може бути пов'язаний як із перетворенням парамагнетик-ферромагнетик в виділеннях фази  $(\text{Mn,Fe})_{3+y}\text{Sn}_{2-y}$  в сплавах Fe-22Mn-6Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> (або в фазі, збагаченій на германій в сплавах Fe-22Mn-6Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>), так із магнітним переходом із антиферромагнітного в парамагнітний стан  $\epsilon$ -фази. Дійсно, за [671], температура Нееля  $\epsilon$ -фази сплаву Fe-Mn31.6-Si6.45ваг.% становить 173K ( $-100^\circ\text{C}$ ). Вплив такого переходу мав би бути суттєвішим в сплавах із значною кількістю  $\epsilon$ -фази, чого не спостерігається. Важливо, що відносний дилатаційний ефект, зумовлений ФП при охолодженні змінює знак із від'ємного на додатний при заміні Si на Sn. В сплавах BP та BL це спостерігається особливо наочно, в той час, як в BDk та BDг негативний дилатаційний ефект на кривій видовження, зумовлений  $\gamma \rightarrow \epsilon$  МП, раптово змінюється на позитивний в інтервалі  $0 \div -25^\circ\text{C}$  (Рис. Д5.2б, позначено стрілками).

З'єднання  $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ , залежно від складу, зазнають два послідовних магнітних переходи із температурами Кюрі  $T_{C1}=258 \div 290\text{K}$  та  $T_{C2}=208 \div 171\text{K}$ , відповідно [669]. При першому переході ПФ $\rightarrow$ ФМ при температурі  $T_{C1}$  за рахунок магнітострікції стимулюється  $\gamma \rightarrow \epsilon$  МП в оточуючій матриці. Тобто, на дилатаційних кривих фіксується радше деформація зразка за мартенситним механізмом, а відповідну температуру МП слід тактувати як  $M_d$ . Підтвердження цього є зворотній ефект при нагріві, що спостерігається за більш високої температури із тим самим гістерезисом, що і  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$  МП. Іншим підтвердженням є чітко визначений, хоча і малий, тепловий ефект в сплавах BL та BP (Рис. Д5.1з). Розлогий магнітокалоричний екзо- пік теплового потоку при охолодженні, що припадає на температуру  $\sim 30^\circ\text{C}$ , відтворюється у вигляді ендотермічного піку в тому самому температурному інтервалі. Очевидно, дилатаційний ефект другого магнітного перетворення, який змінює тип ферромагнітного порядку при  $T_{C2}$ , не є суттєво відмінним від першого (наприклад іншого знаку), щоб помітно проявитися на дилатометричних кривих. Натомість на кривих нагріву він може проявлятися як скок на кривих к.т.р. (Рис. Д5.3 сплави BDk, BL, BP).

ЕПФ спостерігався для всіх сплавів, що досліджувалися (Рис. Д5.2). Для сплавів, що містили Ge, однак, він не був повний, в сплавах з Sn – практично повним. Однак, деформація, що викликала МП, в сплавах із Sn була значно меншою, ніж в сплавах із Ge, що зумовлено меншою кількістю  $\epsilon$ -фази. Особливості, які мають похідні від деформації згином по температурі, корелюють, принаймні якісно, із вищенаведеними ефектами.

## Додаток 6 Особливості легування ренієм та бором сплавів Ni-Al

Практична ідея досліджень впливу легування ренієм  $\beta$ -фазних Ni-Al сплавів полягає в використанні зміцнювального фактору евтектичних виділень, що широко використовується при розробці жароміцних сплавів Ni-Al, легованих Mo [598], Cr [672], W, V [673]. За [674] в сплавах Ni-Al-2.5ат. %Re на основі еквіатомного Ni-Al мікроструктура у вигляді дендритів  $\beta$ -NiAl та евтектики  $\beta - NiAl + \gamma - Re$  утруднює поширення тріщин та змінює характер руйнування матеріалу на інтеркристалічний. Відомий також «Re-ефект», що полягає в пластифікації сплаву за рахунок Re.

Внаслідок високої температури плавлення Re (3180°C) евтектика в  $\beta$ -фазних Ni-Al-Re сплавах і границя розчинності знаходяться при незначних концентраціях Re. За [199] Re в еквіатомному Ni-Al розчиняється до 0.2 ат.%, за [675] – 0.6 ат.% одразу після евтектичного розпаду при температурі 1668°C і 0.2ат.% після гомогенізації сплаву при 1300°C. В [200] її оцінили в 0.5ат.%. В [197] вказувалось на утворення квазібінарної евтектики (47,5Ni-51Al-1,5Re) при концентрації Re в точці евтектики в 2.2ат.% [199]. Певний розкид евтектичної концентрації в межах від 1 до 1.25ат.% Re в роботі [675] пов'язують

із нерегулярною евтектичною солідифікацією і різною швидкістю твердіння. Найбільш детально досліджено систему Ni-Al-Re в роботі [199] (Рис. Д6.1).

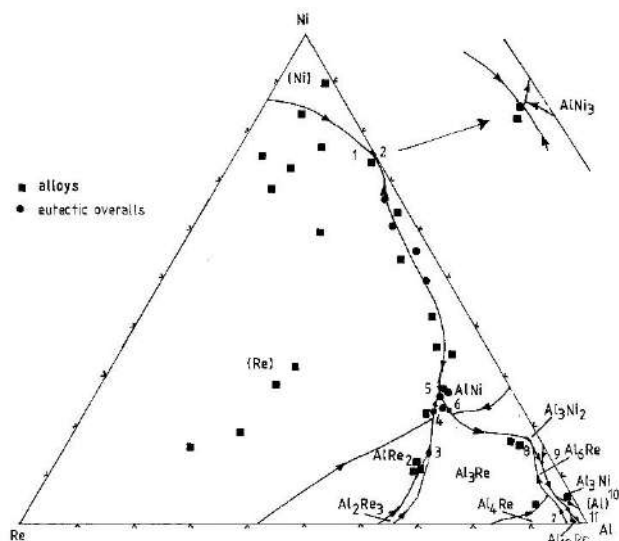


Рис. Д6.1 Діаграма стану сплаву Ni-Al-Re [199]

Бор використовується для легуванні Ni-Al з метою покращення міцності границь зерен [561]. Мікролегування 0,1 ваг.% В сплаву Ni<sub>3</sub>Al спричиняє збільшення пластичності до 53,8 % [676]. Ефект пов'язують із сегрегацією бору на границях зерен за рахунок збагачення границь Ni і збіднення Al [677], в результаті чого відбувається

розупорядкування зернограничної зони і збільшення зернограничного зв'язку. В роботі [678] встановлено, що додавання 1.2 ат.% бору в двохфазні  $\gamma + \gamma'$  сплави Ni – 32.9Al ат. % спричиняє появу виділень Ni<sub>3</sub>Al острівного типу. Це спричиняє зростання опору утворенню тріщин з боку границь зерна, що сприяє підвищенню міцності сплаву.

З огляду на зазначене, сплави Ni-Al-Re, Ni-Al-B, Ni-Al-Re-B було виплавлено, виходячи із таких міркувань: 1) мізерної розчинності Re в Ni-Al; 2) гіпотези, що перебіг МП в евтектичній мікроструктурі сплавів Ni-Al-Re має визначатися співвідношенням між концентраціями Ni і Al в  $\beta$ -NiAl; 3) модифікуючої дії бору, головним чином, на  $\gamma'$ -фазу складом Ni<sub>3</sub>Al, і через неї – на границі зерен.

## Додаток 7 Детальний аналіз мікроструктури сплавів Ni-Al-Re та Ni-Al-Re-B

Дендритоподібні та/або глобулярні включення  $\alpha$ -Re були присутні у всіх сплавах із Re. Кількість їх зростає із збільшенням вмісту Re в сплавах Ni-Al-Re, Ni-Al-Re-B. Голкоподібні включення, які чітко проявляються і в усіх загартованих від 1000°C сплавах із Re, було ідентифіковано як  $\gamma'$ -фазу. В сплаві  $\text{Ni}_{63.7}\text{Al}_{32.4}\text{Re}_{3.9}$  в матричній фазі розчиняється 0.2÷0.3 ат.% Re. Вміст Ni коливається в межах 59.2÷65.4 ат.%, Al – 34.4÷40.6 ат.%, відповідно. Таке співвідношення між Ni та Al характерне для  $\beta$ -фазних Ni-Al сплавів, що зазнають МП. СЕМ дослідження (Рис. Д7.1) та опична мікроскопія (Рис. Д7.2б) виявили характерні пластинчаті структури (мартенсит). Голкоподібні включення мали склад, ближчий до  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ( $\gamma'$ -фази).  $\gamma'$ -фаза в сплавах, легованих Re та бором, особливо чітко проявлялася після відпалу при 1000°C із подальшим загартуванням у воду (Рис. Д7.3).

В голкоподібних включеннях Re практично не виявлено ( $c_{\text{Ni}}$  – 63.5÷69.3 ат.%,  $c_{\text{Al}}$  – 30.7÷36.48 ат.%). Re міститься в світлих включеннях, середній хімічний склад яких становив  $\text{Re}_{69}\text{Ni}_{13}\text{Al}_{18}$ . Занижений у порівнянні із даними роботи [199] ( $\text{Re}_{75-78}\text{Ni}_{10-15}\text{Al}_{12}$ ) вміст Re в  $\alpha$ -Re виділеннях відносимо на рахунок методичних розбіжностей, оскільки в [194] для визначення концентрації Re використовували  $L_{\alpha}$ , а не  $M_{\alpha}$  пік Re. Картографування в випромінюванні  $\text{Al}(K_{\alpha})$ ,  $\text{Ni}(K_{\alpha})$  та  $\text{Re}(M_{\alpha})$  підтвердило, що основна частина Ni та Al, в основному, міститься в матриці і в голкоподібній фазі, хоча невелика їх кількість присутня і в світлих включеннях, натомість Re, в основному, сконцентрований в світлих включеннях, а в матриці присутня лише невелика його доля (Рис. Д7.2).

Характерною особливістю сплавів із бором є виділення, які декорують границі зерен, незалежно від того, чи леговані Re вони, чи ні. В сплаві, легованому тільки бором, голкоподібна фракція всередині зерна не проявлялась (Рис. 2.17). Натомість, дуже чітко проявлялися дендрити, що заповнюють тіло зерна. При електронномікроскопічному дослідженні сплавів  $\text{Ni}_{63.5}\text{Al}_{36.1}\text{B}_{0.4}$  встановлено наявність як великих, до 500 мкм зерен, так і маленьких зерен, розміром до 16-17 мкм. Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз дозволив встановити хімічний склад границі зерна:  $\text{Ni}_{66-69}\text{Al}_{30-33}$ . Наявні також сліди бору. Склад матриці становив  $\text{Ni}_{60-62}\text{Al}_{38-40}$ . Таким чином, дістаємо висновок, що границі зерна збагачені на Al і збіднені на Ni, а бор акумулюється на границях зерен, що підтверджується і літературними даними [676], [677].

Схожі результати дав і аналіз сплавів  $\text{Ni}_{69.1}\text{Al}_{29.7}\text{Re}_{0.8}\text{B}_{0.4}$  та  $\text{Ni}_{63.5}\text{Al}_{36.1}\text{Re}_{1.3}\text{B}_{0.4}$ . В останньому сплаві спостережено дещо більшу кількість ренієвих виділень. Їх склад становив  $\text{Re}_{64}\text{Ni}_{21}\text{Al}_{15}$  для сплаву  $\text{Ni}_{69.1}\text{Al}_{29.7}\text{Re}_{0.8}\text{B}_{0.4}$  і  $\text{Re}_{65}\text{Ni}_{18}\text{Al}_{17}$  для  $\text{Ni}_{63.5}\text{Al}_{36.1}\text{Re}_{1.3}\text{B}_{0.4}$ , що є близьким до складу сплавів без бору. В обох сплавах знайдено більше голкоподібних включень по відношенню до сплаву  $\text{Ni}_{63.5}\text{Al}_{36.1}\text{B}_{0.4}$ . Локальний рентгеноструктурний аналіз границі зерна показав, що склад матриці становив  $\text{Ni}_{60-61}\text{Al}_{39-40}\text{Re}_{0.1-0.2}$ . На

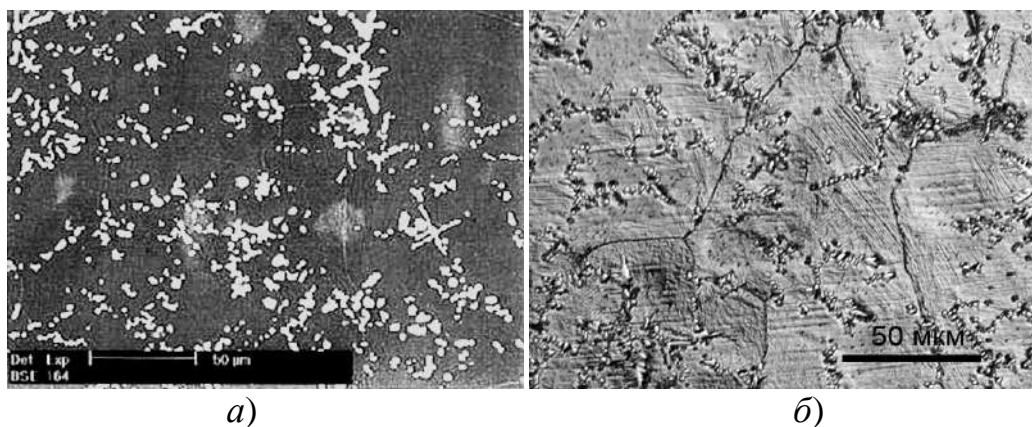


Рис. Д7.1 Мікроструктура загартованого сплаву  $\text{Ni}_{63.7}\text{Al}_{32.4}\text{Re}_{3.9}$  (а) та литого  $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{35}\text{Re}_2$  (б, оптична мікроскопія).

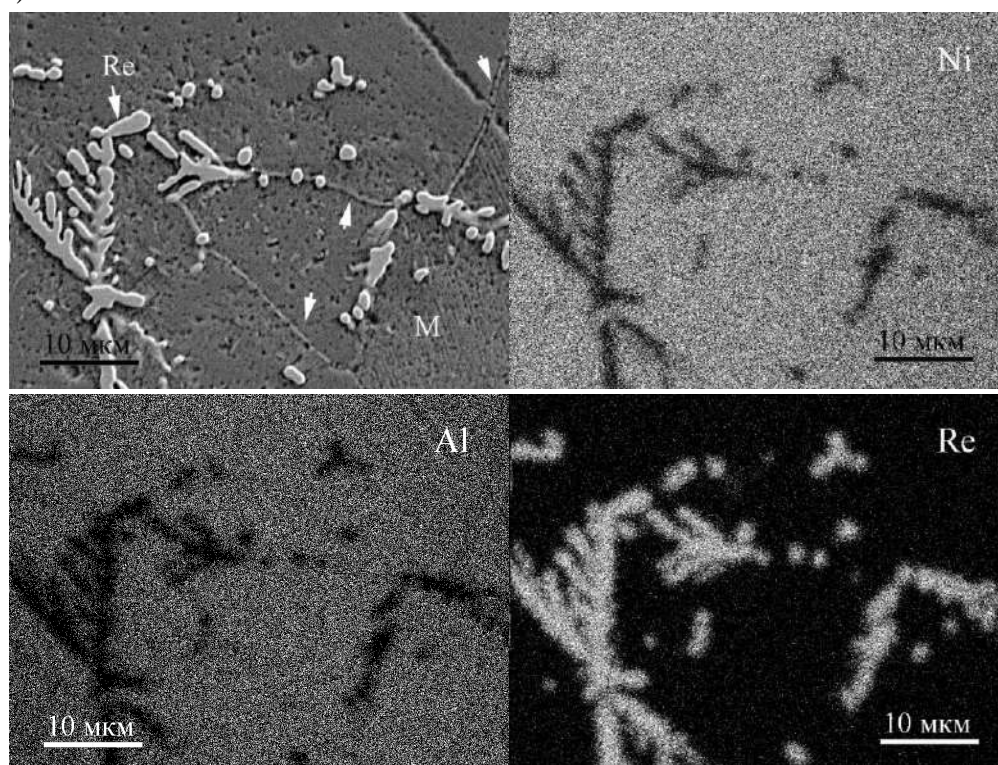


Рис. Д7.2 Картографічний аналіз сплавів  $\text{Ni}_{63.7}\text{Al}_{32.4}\text{Re}_{3.9}$ . На растровому електронному зображенні (фото зверху ліворуч) стрілками показано виділення  $\gamma'$ -фази на границях зерен. Літерою «М» виділена область із смугастим контрастом (мартенсит).

границі зерна вміст  $\text{Ni}$  знаходився в межах  $69\div 73$ ,  $\text{Al}$  –  $31\div 27\text{ат.}\%$ , знайдено і сліди бору. До складу голкоподібної фази в тілі зерна  $\text{Re}$  не входить, її склад близький до нестехіометричного  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

Між мікроструктурами і локальним складом сплаву  $\text{Ni}_{66.7}\text{Al}_{31.6}\text{Re}_{1.3}\text{V}_{0.4}$ , витриманого протягом 15 хвилин і 10 годин при  $1000^\circ\text{C}$ , практично не спостерігається суттєвих відмінностей (Рис. Д7.3). Ренієві виділення зберігають свою форму, границі зерна декоровані виділеннями  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , які, слід зазначити, більші за розміром для сплаву, витриманого 10 годин. Отже, дістаємо висновку, що витримка сплаву  $\text{Ni-Al-Re-V}$  при  $1000^\circ\text{C}$  спричиняє розпад щойно виплавлених сплавів із виділенням голкоподібних пластин  $\text{Ni}_3\text{Al}$  в межах перших десятків хвилин. Витримка сплаву  $\text{Ni-Al-Re}$  протягом 15 хвилин не

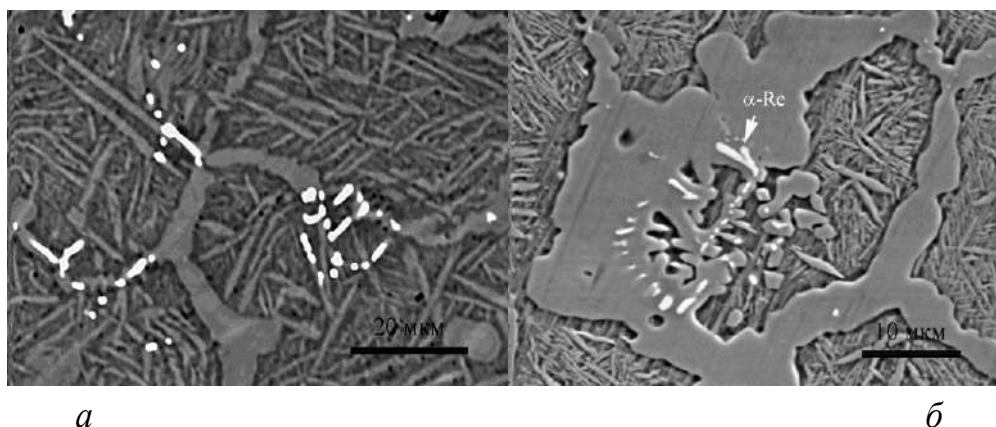


Рис. Д7.3 Мікроструктура сплаву  $\text{Ni}_{66.7}\text{Al}_{31.6}\text{Re}_{1.3}\text{B}_{0.4}$  після витримки при  $1000^\circ\text{C}$  15 хвилин (а) і протягом 10 годин (б) і подальшого загартування у воду.

спричиняла появи такої значної кількості  $\gamma'$ -фази.

З іншого боку, висновок про сприяння бору процесам виділення  $\gamma'$ -фази і затримка їх Re був би передчасним із таких міркувань. Отримані результати свідчать, що Re розчиняється в  $\gamma\text{-NiAl}$  в межах 0.2ат.%, а бор акумулюється, в основному, на границях зерен. Виділення  $\alpha\text{-Re}$  поглинають незначну частину Ni і Al, з огляду на невеликий вміст Re в досліджених сплавах. Таким чином, в тілі зерна, в основному, містяться Ni та Al і процеси розпаду мають проходити так, як і в бінарному сплаві. Ретельний аналіз складу досліджених сплавів показує (див. Таблицю 2.8), що найменше співвідношення між вмістом Ni та Al в матриці характерне для групи сплавів Ni-Al-Re, а найбільше – для Ni-Al-Re-B і проміжне – для Ni-Al-B. Таким чином, більша кількість  $\gamma'$ -фази має виділятися саме в сплавах Ni-Al-Re-B, саме так, як це має місце, наприклад, в бінарному сплаві. Цей висновок корелює і з результатами вимірів характеристичних температур перетворення, наведених в розділі 2.1.3.3.



## Додаток 8 Принципи легування ітрієм та платиною сплавів Ni-Al

Перешкодою поліпшення пластичності сплавів Ni-Al є висока анізотропія механічних модулів  $A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ , що лежить в межах 22÷48 для складів сплавів, що зазнають МП [679], несумісність деформацій, індукованих МП, в різних зернах [62], [65], [64] та невиконання критерію фон Мізеса [66] (недостатня кількість незалежних систем ковзання) [67]. Крім того, інтерметалід Ni-Al має суттєву ковалентну складову зв'язку між атомами Ni та Al [561]. Мікролегування ітрієм, що має ковалентний радіус 0.162нм, суттєво більший, ніж атоми Ni та Al (0.115 та 0.118 нм відповідно), меншу електронегативність, мізерну розчинність в обох металах (<0.5ат.% в Ni [680] і <0.03ат.% в Al [681]), становить інтерес як радикальний спосіб змінити властивості міжатомного зв'язку. Становить інтерес і порівняння впливу легування на структуру границь зерен атомами радіусом, набагато більшим, ніж у Ni та Al (ітрій), із такими, що набагато менші (бор). Крім того, малі добавки Y використовуються для покращення властивостей нікелевих жароміцних сплавів та інтерметалідів Al-Ni [682].

Діаграма системи Ni-Al-Y добре вивчена із алюмінієвого кута [682], і є лише декілька досліджень, в яких охоплено і нікелевий кут діаграми стану Ni-Al-Y (Рис. Д8.1). Факторами, що контролюють мікроструктуру сплаву Ni-36.3Al-0.4Y, є а) мізерна розчинність Y в Al та Ni, б) наявність

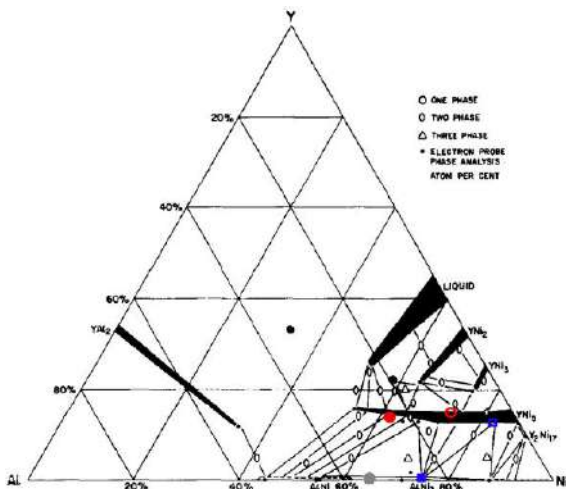


Рис. Д8.1 Діаграма стану системи Ni-Al-Y за [680]. Розріз при 1000°C. Сірим пентагоном позначено номінальний склад досліджуваного сплаву. Червоними кружечками позначені склади фаз в виділеннях після пластичної деформації, синіми квадратами – після відпалу при 1370°C. Порожні фігури відповідають «світлим» фазам, суцільні – «темним» на Рис. 2.21.

інтерметалічного з'єднання  $Ni_5Y$  із значною областю розчинності Al (до 30ат.%) та в) наявність області рідкої фази, яка значно розширюється при зростанні температури сплаву до 1200°C [680]. Мізерна розчинність Y в сукупності із помірно швидким охолодженням на мідній подіні при дуговій плавці обумовлює значне розшарування за складом і дендритну морфологію свіжеотриманих сплавів. Можна очікувати, що в междендритних областях вміст Y значно перебільшує номінальний і найближче з'єднання, яке може утворитися в цих збагачених на Y областях, є  $(Ni,Al)_5Y$ . Після пластичної деформації при 1100°C в цих областях виділяється саме ця фаза за участі рідкої фази, про що свідчить сферична форма виділень. Додатковим аргументом можливої присутності

рідкої фази є наявність етектик при 1285°C між Ni та Ni<sub>5</sub>Y, при 1385°C між Ni та Ni<sub>3</sub>Al, перитектики при 1395°C між NiAl та Ni<sub>3</sub>Al на відповідних бінарних діаграмах стану. Тому цілком можливим є існування області рідкої фази при ще нижчих температурах в трикутнику між інтерметалічними з'єднаннями NiAl, Ni<sub>3</sub>Al з мізерною розчинністю Y та (Ni,Al)<sub>5</sub>Y із розчинністю іттрію порядку декілька відсотків на потрійній діаграмі стану Ni-Al-Y.

Використанню системи Ni-Al перешкоджають також низькотемпературна пластичність в полікристалічному стані [683, 204] та процеси розпаду. У сплавах з вмістом Al менше від ~40ат%  $\gamma$ -фаза з'являється навіть при гартуванні.  $\gamma$ -фаза покращує пластичність, проте вона погіршує ЕПФ [684]. Розпад мартенситу L1<sub>0</sub> або  $\beta$ -фази із утворенням рівноважної Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> фази (5:3) проявляється під час нагрівання або відпалу вище температур приблизно 300°C [156, 214, 488, 155, 685, 54, 158, 489]. Утворення метастабільної Ni<sub>2</sub>Al фази а B2 фази пригнічує утворення 5:3 фази [158]. Хоча мартенситна фаза може утворюватися та співіснувати одночасно із 5:3 фазою, її наявність погіршує пам'ять форми [214].

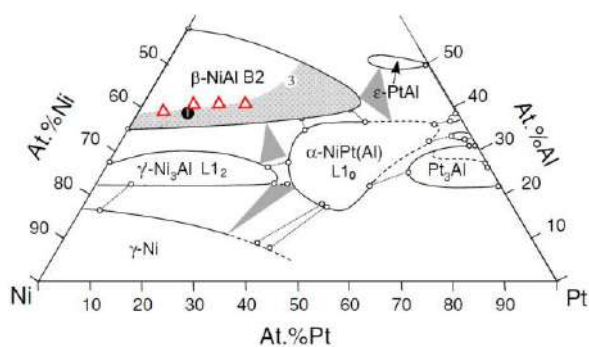


Рис. Д8.2 Фрагмент діаграми стану Ni-Al-Pt при 1150°C адаптований за [216, 223]. Заштрихована зона – область, де за припущенням можливе МП. Темним кружечком показано склад сплаву, де за [216] МП має ізотермічну складову, світлим – де ні. Трикутниками показано номінальні склади сплавів, що вивчалися в поточному дослідженні.

Більшість третіх добавок зменшують температури МП помірно [628] або значно [628, 686], певні елементи [628, 686, 43, 195] не впливають або трохи збільшують температури МП. Привабливим підходом є відкриття індукованого деформацією МП в збагачених на Ni термоциклованих (Ni,Pt)Al системах теплозахисних покриттів (ТЗП) [40, 687, 41]. Механізм короблення і відшарування ТЗП було пов'язано з МП [40]. Діаграма стану, побудована в [216, 223], із можливими областями, де відбувається МП, та вказаними складами, що досліджувалися в данній роботі, наведено на Рис.

Д8.2. Щоб уникнути виділень  $\gamma$ -фази під час термічних обробок, номінальний вміст Al було вибрано 39 або 41ат.%, безпосередньо за лівою межею двофазного домена  $\beta+\gamma$  фазової діаграмі Ni-Al. Всі злитки було гомогенізовано при 1150°C протягом 20 годин в відкачаних кварцевих ампулах, після чого їх гартували у воді. За правилом важіля, в цьому випадку в бінарних сплавах рівноважна концентрація Ni<sub>3</sub>Al не має перебільшувати 6.5ваг.%. На трьохфазній діаграмі за [216] ці склади попадають в область  $\beta$  фази і мають зазнавати МП.



## Додаток 9 Мікроструктурні дослідження сплаву NiAlGa4 після термообробки в калориметрі *in situ*

Як видно з Рис. Д9.1а, після термообробки в калориметрі *in situ* спостерігалось також два типи виділень із складом, близьким до  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ga})$ . Тонкі дрібні пластини всередині зерен мають морфологію, яка є більш складною, ніж мартенситна, що зазвичай спостерігається в сплавах Ni-Al. Зокрема, дрібнодисперсні виділення формуються всередині зерен гомогенно. Габітуси частини з виділень мають раціональні орієнтаційні співвідношення з матрицею, тоді як інші, схожі на перші за розмірами та формою, утворюють невеликі "зигзагоподібні" групи, подібні до самоузгоджених пакетів мартенситу (Рис. Д9.1 б). Перетворення Фур'є одного з СЕМ зображень дає дванадцять сімейств променів; кожен з них відповідає одному з сімейств тонких пластинчато-подібних виділень (Рис. Д9.1b вставка). Зворотнє перетворення Фур'є після відфільтровування певних пар взаємно перпендикулярних променів повертає зображення лише двох сімейств взаємно перпендикулярних пластин виділень (Рис. Д9.1c) та зображення без цих сімейств (Рис 1d). Здійснюючи аналогічну фільтрацію для кожного сімейства, що залишилося, можна зробити висновок, що деякі сімейства утворюються як чотириконечні зірки (хрести) з кутами між променями зірок, близькими до  $90^\circ$ , а інші утворюють зигзагоподібні групи.

Одне із СЕМ зображень було отримано від зерна, орієнтація якого близька до вісі високої симетрії В2 фази (Рис. Д9.1). Як видно з зображення перетворення Фур'є (Рис. Д9.2), кути між променями 1(2) та 7(8) близькі до  $90^\circ$ , кути між променями 1(2) та 4,5 близькі до  $45^\circ$ , а між 7(8) та 6 і 1(2) та 3 близькі до  $30^\circ$ . Лише одна можливість забезпечує «суміш» симетрій Фур'є зображення слідів пластин на поверхні зразка шостого та восьмого порядку. Необхідно, щоб нормаль до поверхні була близька до одного із високосиметричних напрямків (типу  $\langle 100 \rangle_{\text{B2}}$ ,  $\langle 110 \rangle_{\text{B2}}$  або  $\langle 111 \rangle_{\text{B2}}$ ) (Рис. Д9.1). Габітусна площина  $L1_0$  фази в сплавах Ni-Al має наступні направляючі косинуси: (0.093876, 0.697794, 0.710120) [212], в той час як фаза 5:3 виділяється з фази В2 з габітусом (0.146, 0.657, 0.740) [215]. На Рис. Д9.2 порівняно Фур'є зображення мікроструктури з Рис. Д9.1b із емульованими Фур'є зображеннями слідів габітусних площин  $L1_0$  мартенситу. Видно, що найкращий збіг спостерігається для зображення від поверхні з нормаллю  $[11\bar{1}]_{\text{B2}}$ . Наявні відмінності можуть бути пов'язані як із відхиленням реальної орієнтації зразка від точної  $[11\bar{1}]_{\text{B2}}$ , так і з дещо іншими значеннями нормалей до габітусних площин в сплавах Ni-Al-Ga.

В обох фазах габітусні нормалі близькі до  $\{011\}_{\text{B2}}$ , кучкуючись по чотири навколо кожної із нормалі в межах кутів до  $12^\circ$ . При цьому кут між еквівалентними нормаллями до габітусів  $L1_0$  та 5:3 фаз становить  $\sim 4^\circ$ . Тому мікроструктуру, що спостерігалася, можна розглядати, як утворену кожною із фаз окремо, так і як суміш. Хімічний контраст обох фаз є також однаковим і не може бути однозначним маркером для ідентифікації фаз. Вивчення мікроструктури виділень дозволяє розділити морфологію

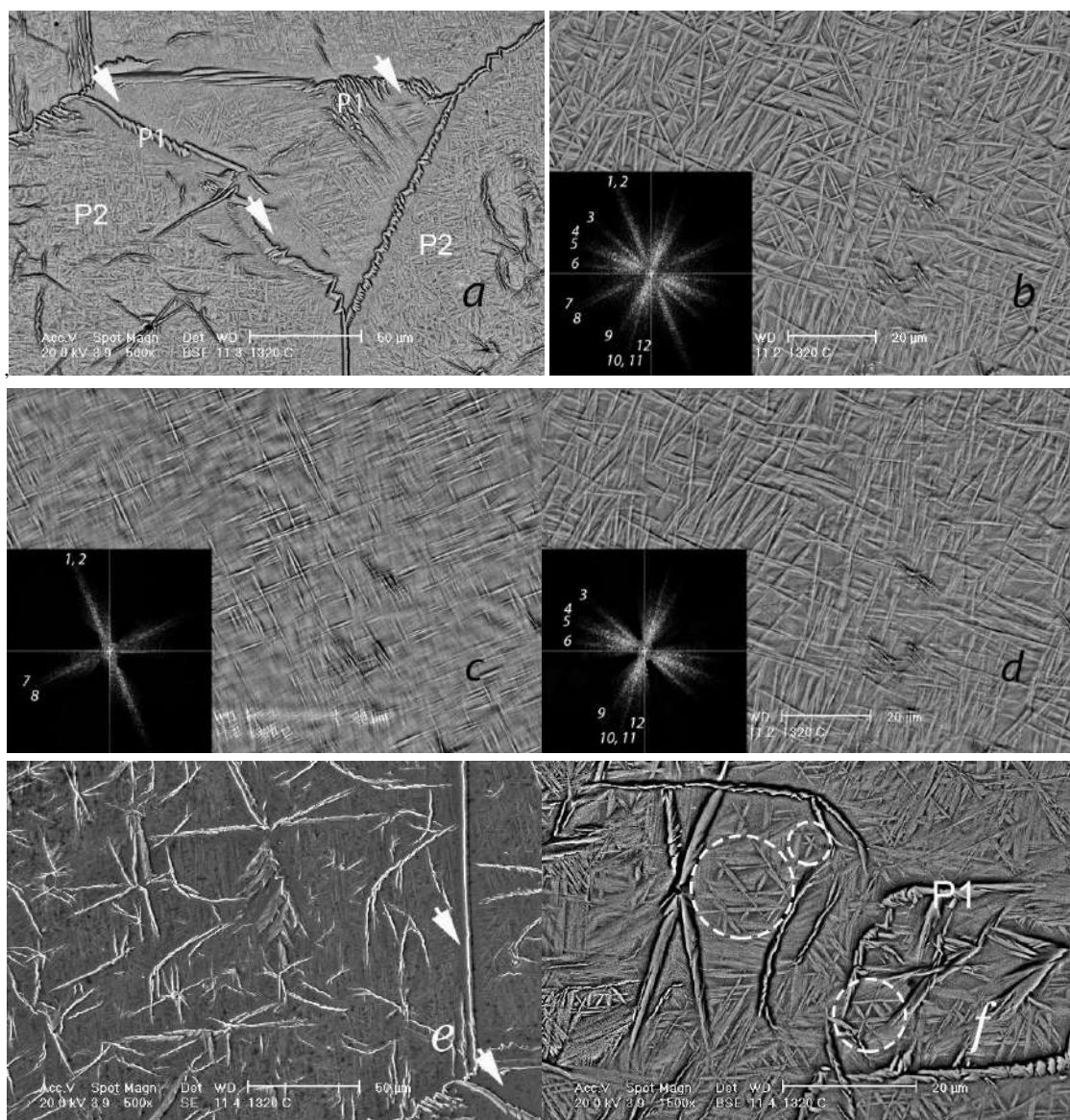


Рис. Д9.1 Виділення в сплаві  $\text{NiAlGa}_4$ , відпаленому *in situ* в калориметрі при  $1320^\circ\text{C}$  та охолодженому протягом 10 год: *a*), *e*), *f*) – BSE зображення зірчастих виділень, виділень уздовж границь зерен (P1) та пластинчастих віділень всередині зерна (P2). Стрілки вказують на збіднені на  $\text{Ni}$  області поблизу границь зерен; *b*) – BSE зображення пластинчастих виділень всередині зерна на рисунку *a*), на вставці Фур'є образ зображення; *c*) – відфільтроване зображення (*b*), на якому лишилися виділення у вигляді хрестів; *d*) – відфільтроване зображення (*b*), де лишилися пакети кристалів у вигляді зигзагів; Фур'є зображення з відфільтрованими променями показано на вкладках; *e*), – BSE зображення зірчастих виділень із відмінною від зображення (*b*) структурою тонкопластинчастих віділень, показаною на *f*), де колами позначені виділення у вигляді шестипроменевих зірок або рівносторонніх трикутників.

виділень у вигляді окремих хрестів (Рис. Д9.1*b,c*) або паралелограмів чи шестипроменевих зірок (Рис. Д9.1*e*). Ці виділення є 5:3 фазою. Інший тип виділень – це пакети кристалів, типових для лентикулярного мартенситу, або зигзагоподібні групи. Характерною особливістю цих пакетів є

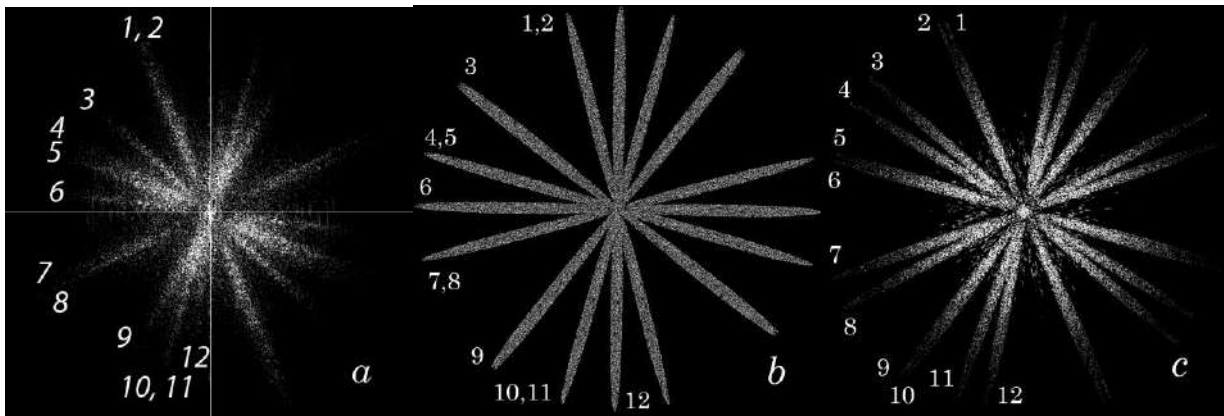


Рис. Д9.2 а) Фур'є зображення мікроструктури на Рис. 1b. b), c) – емуляція Фур'є зображення слідів габітусних площин  $L1_0$  мартенситу з нормаллю до поверхні  $[00\bar{1}]_{B2}$  (b) та  $[11\bar{1}]_{B2}$  (c). Із 24 варіантів нормалей до габітусних площин, а відтак і їх слідів на поверхні, половина або збігається, або збігається в межах  $\sim 1^\circ$ . Очевидна різниця в кутах між парами пучків 1-2 і 7-8, а також 4-5 і 10-11 може бути пояснена відхиленням реальної орієнтації зразка від точної  $[11\bar{1}]_{B2}$

відсутність чітко визначеного центру, із якого проростають кристали.

Морфологія тонкопластинчастих виділень може бути і принципово іншою (Рис. Д9.1e, f). За сприятливої орієнтації зерна деякі із тонких пластин утворюють рівносторонні ромби, трикутники або шестигранні зірки (на Рис. Д9.1f окреслені колами) із кутами приблизно  $60^\circ$  ( $120^\circ$ ) між габітусами пластин. Інші ж виділення, як і на Рис. Д9.1b, утворюють групи «зигзагоподібних» кристалів. Як ці, так і регулярні хрестоподібні або «шестипроменеві» кристали, мають однаковий контраст і яскравість, що свідчить про приблизно однаковий їх склад. Різні типи виділень легко взаємно проникають одні в інші.

В зразках сплавів  $Ni_{66}(Al_{1-x}Ga_{50x})_{34}$  після відпалу при  $1100^\circ C$  протягом 20 хвилин із подальшим «загартуванням» в калориметрі спостерігалися значно ширші виділення фази  $Ni_3(Al_{1-x}Ga_x)$  вздовж границь зерен і глобулярні виділення всередині зерна (Рис. Д9.3). За цих концентрацій Ni за правилом важіля при менших температурах ( $1100^\circ C < 1200^\circ C$ ) рівноважна кількість  $Ni_3(Al_{1-x}Ga_x)$  є більшою. Крім того, мартенситні кристали всередині зерен демонструють два типи морфології: товсті кристали сусідствують із тонкопластинчастими.

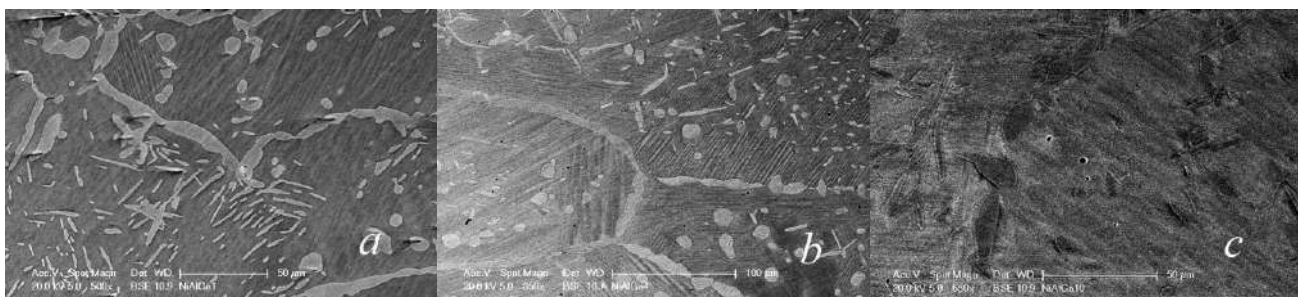


Рис. Д9.3 BSE зображення виділень та морфології мартенситу в сплавах, відпалених при  $1100^\circ C$  протягом 20 хвилин із подальшим «загартуванням» в калориметрі а) –  $NiAlGa1$ ; b) –  $NiAlGa4$ ; c) –  $NiAlGa10$ .

## Додаток 10 Визначення впливу Pt на $M_s$ та енергію активації ізотермічної компоненти МП в сплавах Ni-Al-Pt

При визначенні  $M_s$  враховувалось, що в збагаченому на Ni інтерметаліді NiAl атоми Pt із 85% імовірністю займають місця Ni [221, 222]. Точка  $M_s$  в сплавах Pt15 та Pt20 визначається однозначно, а в Pt10 за  $M_s$  приймемо ендотермічні відхилення при 360°C (Таблиця 2.15 та Рис. 2.33). Тоді отримаємо, що додавання 10ат.% Pt замість Ni спричиняє зростання  $M_s$  на ~470°C, подальше додавання 5, а потім ще 5ат.% Pt – на 470 і 100°C, відповідно. Причиною нелінійної залежності є процеси утворення 5:3 фази та перерозподіл елементів, з ними пов'язаний. Це проявляється в бімодальному характері екзо- піків при охолодженні і чітко видно на кривих потоку ентропії, що визначалась як:

$$\Delta S = \int_{t_0}^t \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_0}^T \frac{W}{T} \frac{1}{dT/dt} dT, \quad (\text{Д10.1})$$

де  $t_0$  та  $T_0$  – початковий час та температура,  $W$  – тепловий потік (над базисною лінією),  $dT/dt$  – швидкість зміни температури. Тоді суто атермічне МП слід асоціювати із більш гострим піком, а більш розлогий пік природно асоціювати із МП, що конкурує із термічноактивованими процесами розпаду і дифузії. Відтак, отримаємо температури піків  $M_{\text{peak}}$  для Pt20 – 950°C, Pt15 – 700°C. Якщо ж оцінювати сплав Pt10, то екзо- відхилення при 360°C є адекватною оцінкою старту МП, оскільки при цій температурі термоактивовані процеси експоненційно слабші, ніж ті, що ідуть в сплавах Pt15 та Pt20. Тоді додавання 10ат.% Pt замість Ni спричиняє зростання  $M_s$  на ~520°C, подальше додавання 5, а потім ще 5ат.% Pt – на 300 і 250°C, відповідно. Звідси усереднене зростання температур МП є 50÷60°C на 1ат.% легування Pt замість Ni.

З огляду на процеси розпаду, температури МП мають залежати від швидкості нагрівання/охолодження. Встановлення такої залежності було зроблено для сплаву Pt15 в серії калориметричних експериментів із циклування між 100 та 1200°C зі швидкістю нагрівання/охолодження 10, 20, 40°C/хв. В Таблиці 2.17 наведені результати вимірювання температур  $M_p(+)$  та  $M_p(-)$  – екстремів похідних за температурою від екзо- піку, асоційованого із прямим МП.

Швидкість  $\dot{N}$  термоактивного процесу пропорційна експоненційному множнику:

$$\dot{N} \sim \exp \left\{ -\frac{E_a}{RT} \right\}, \quad (\text{Д10.2})$$

де  $E_a$  – енергія активація. Для її визначення використовується метод Кіссінджера [218]. За положенням піку  $T_p$  в DSC експерименті оцінюється  $E_a$  системи, швидкість зміни температури якої –  $r$ :

$$\frac{d \ln \left[ \frac{r}{T_p^2} \right]}{d \left[ \frac{1}{T_p} \right]} = -\frac{E_a}{R}, \quad (\text{Д10.3})$$

За тангенсом кута нахилу на Рис. Д10.1 можна визначити енергію активації.

На поточний момент систематичні дослідження впливу швидкості охолодження на процес розпаду  $B2 \rightarrow B2' + 5:3$  в сплавах на основі Ni-Al відсутні. В роботі [483] детально досліджено вплив швидкості нагріву на перебіг зворотнього МП і процесу розпаду мартенситу за схемою  $L1_0 \rightarrow B2' + 5:3$  при нагріванні швидкозагартованих стрічок сплаву Ni-34Al. Із графіка Кіссінджера (Рис. Д10.2), побудованого на основі результатів роботи [483], значення енергії активації становить  $116.7 \pm 0.4$  кДж/моль або 1.21 eV на атом. Данна і Зу вважали, що екзо- пік на кривих нагріву ДСК пов'язаний із анігіляцією вакансій гарту, яка стимулює розпад мартенситу та виділення  $Ni_5Al_3$ . Для визначення енергії активації процесу вони використали дещо інший підхід, ніж використовувався нами та в роботі Сорделета. Він вимагав припущення, що положення піку відповідає сталій кількості анігільованих вакансій. Їх оцінка дала значення 125.5 кДж/моль. Значення енергії активації утворення фази 5:3 приблизно вдвічі більше, ніж отримано в нашій роботі, і на третину в роботі [216]. Причиною розбіжності може бути те, що в роботі Данни і Зу вивчався процес розпаду мартенситу, натомість в нашій роботі і в роботі Сорделета із співавторами досліджено розпад  $\beta$ -фази із одночасним утворенням мартенситу. Корисно також порівняти визначені значення енергії активації для інших  $\beta$ -фазних сплавів. Так, в сплавах Cu-Al-Ni Рекартом із співавторами було знайдено, що виділення когерентних, збагачених на Ni та Al частинок  $\alpha$ -фази, B2 впорядкування та  $L2_1$  впорядкування мають енергії активації 0.9 eV (86.5 кДж/моль) [141], 0.95 eV (91.5 кДж/моль) та 1.25 eV (121 кДж/моль), відповідно

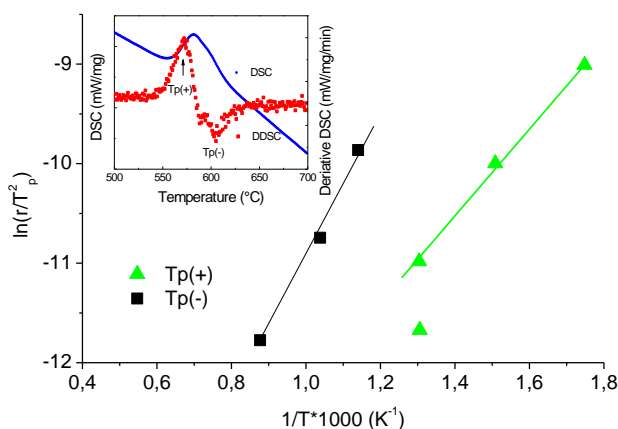


Рис. Д10.1 Графік Кіссінджера [218] для сплаву Pt15 для визначення енергії активації  $Q_a$  термоактивованого процесу. Для визначення температур  $T_{p(+)}$  та  $T_{p(-)}$  використовувалися положення екстремів похідних за температурою від екзотермічного піку, асоційованого із прямим МП. Це зумовлено тим, що не тільки положення, але і форма піків залежали від швидкості охолодження.

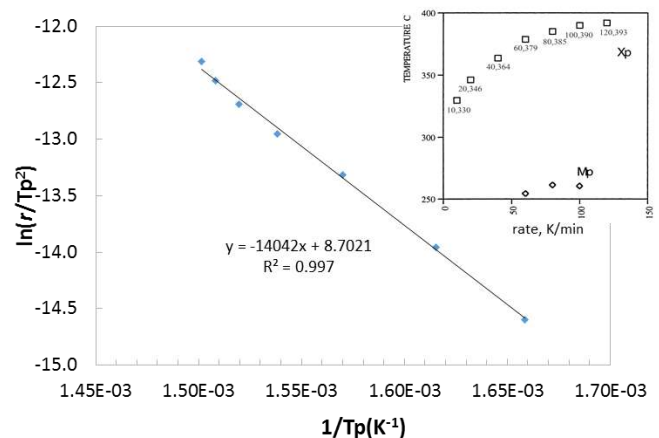


Рис. Д10.2 Графік Кіссінджера для швидкозагартованих стрічок сплаву Ni-34Al. На вставці адаптована за результатами роботи [483] залежність від швидкості нагріву положення екзотермічного піку  $T_p$ , асоційованого із розпадом  $L1_0 \rightarrow B2' + 5:3$ , від швидкості нагріву. На основі результатів роботи [483], значення енергії активації становить  $116.7 \pm 0.4$  кДж/моль (1.21 eV/атом).

[688].

Окрім методологічної, можливою причиною розбіжності є склад сплавів. В збагачених на нікель Ni-Al та Ni-Al-1Pt сплавах енергія активації самодифузії атомів Ni і Pt зростає при збільшенні вмісту Al, і для вмісту Al 39ат.% становить 220 та 230 кДж/моль [689]. Поблизу стехіометричного складу внаслідок зміни основного механізму дифузії від Ni-ASB до TD значення сягають ~300 кДж/моль. Екстрапольовані до 34ат.% Al значення суттєво не збігаються із отриманими оцінками енергії активації розпаду із утворенням 5:3 фази. Квантово-механічні оцінки, зроблені Маріно і Картером, показують, що легування Pt сплавів Ni-Al стимулює всі основні механізми дифузії, як Ni, так і Al [219]. Енергія активації перескоків атомів Ni в [100], [110], [111] напрямках за ASB механізмом зменшується при додаванні Pt на ~0.7eV (67.5 кДж/моль). Тому, на думку авторів, збільшення концентрації Pt інтенсифікує процеси дифузії. Це непрямо підтверджується меншою енергією активації в сплаві із 15 ат.% (Pt15) у порівнянні із сплавом із 10ат.% Pt (Ni-37Al-10Pt) (Таблиця 2.17).

Інтенсифікація процесів дифузії із додаванням Pt наочно ілюструється розшаруванням за складом, спостереженим в сплавах Pt10 і, імовірно, Pt15 (Таблиця 2.16). Коефіцієнт дифузії Pt в 4 рази менше, ніж Ni [689], і тому збагачення виділень 5:3 фази на Pt було більше, ніж на Ni. Показово, що саме в сплаві Pt10, де термоциклування відбувалось в інтервалі інтенсивного розпаду  $\beta$ -фази, а, відтак, існував термодинамічний стимул до розпаду, розшарування в пластинах виділень було значно більше стандартного відхілення визначення концентрації елементів. Ще більше розшарування за складом в пластинах мартенситу із домінуючим збагаченням на платину в сплаві Ni-40Al-15Pt було визначено авторами [690] після 100 циклів термоциклування між 750 і 1150°C. Методом TEM було показано, що пластини виділень є 3R мартенситом; HAADF зображення проілюстрували, а EDS картографування дозволило кількісно визначити концентрацію елементів в найтонших пластинах.



# Додаток 11 Результати рентгеноструктурного аналізу консолідованих Ni-Ti-Zr сплавів<sup>1</sup>

Режим	780°C 10 год	880°C 10 год	980°C 10 год	1080°C 10 год	980°C 30 год	980°C 2 год, ↓ до 680°C	Коментарі, структура, посилання
β'-фаза Ti-Ni (B19')	48% (5) 84% (7)	100% (5) 74% (5)	100% (5) 86% (6)	— @ (1)	80% (3) 56% (3)	59% (5) 72% (4)	Підтверджено РЕМ, моноклінна, [691]
β-фаза Ti-Ni (B2)	11% (3) 38% (4)	7% (1) 19% (5)	11% (1) 15% (3)	7% (2) 7% (1)	6% (2) 13% (1)	3% (3) 8% (1)	Підтверджено РЕМ, кубічна B2, [692]
σ-фаза Ti <sub>2</sub> Ni	6% (3) 7% (3)	13% (4) 18% (3)	7% (5) 33% (1)	31% (4) 50% (4)	2% (1) 6% (2)	4% (1) 8% (2)	Підтверджено РЕМ, ГЦК, тип Ti <sub>2</sub> Ni, [122]
γ'-фаза Ni <sub>3</sub> Ti	70% (11) 63% (10)	9% (3) 100% (8)	13% (5) 23% (10)	@ (5) @ (1)	20% (4) 18% (6)	16% (4) 8% (3)	Гексагональна, тип Ni <sub>3</sub> Ti, [122]
ξ-фаза Zr <sub>2</sub> Ni	100% (7) 100% (10)	69% (2) 74% (8)	79% (5) 52% (7)	— 6% (2)	12% (5) 50% (5)	65% (4) 100% (4)	Підтверджено РЕМ, тетрагональна, тип Al <sub>2</sub> Cu, [693]
φ-фаза Ni-Zr	38% (9) 60% (8)	8% (6) 43% (12)	25% (10) 10% (5)	9% (1) 12% (3)	15% (4) 50% (5)	5% (6) @ (3)	Підтверджено РЕМ, орторомбічна, тип ζ-CrB, [693]
ψ-фаза Ti <sub>0.33</sub> Ni <sub>0.33</sub> Zr <sub>0.33</sub>	25% (3) 27% (6)	44% (10) 29% (6)	38% (6) 68% (8)	18% (4) —	20% (5) 67% (6)	39% (6) 74% (7)	Підтверджено РЕМ, гексагональна, тип MgZn <sub>2</sub> , [289]
H-фаза Ni <sub>2</sub> TiZr ?	—	—	— 23% (4)	80% (5) 100% (6)	@ (1) 29% (5)	100% (4) @ (4)	Кубічна, $a=6.12\pm0.05\text{Å}$
η-фаза Ni <sub>2</sub> Ti	@ (4) @ (1)	@ (2) @ (1)	@ (1) 13% (5)	@ (1) @ (1)	3% (2) —	22% (5) @ (3)	Гексагональна, тип Ni <sub>2</sub> Ti, [694]
λ-фаза Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub>	8% (2) 15% (1)	7% (4) 9% (4)	9% (3) —	@ (1) 6% (2)	@ (1) 14% (2)	— @ (1)	Гексагональна, тип Pd <sub>4</sub> Pu <sub>3</sub> , [500]
карбід ZrC	2% (1) —	8% (2) 7% (6)	11% (3) 10% (2)	34% (7) 33% (8)	10% (5) 15% (1)	7% (4) —	Кубічна
оксид Ni <sub>5</sub> TiO <sub>7</sub>	— @ (1)	2% (1) —	@ (1) —	25% (5) 9% (1)	2% (1) 2% (2)	6% (1) —	Орторомбічна, [695]

<sup>1</sup> Верхні ліві цифри в клітинках – відносні інтенсивності рефлексів, отриманих від зразків складу 'Up', нижні – від 'Beauty'. Відсоток вказує відносну інтенсивність найпотужніших ліній від відповідної фази в спектрі. Праві значення в дужках – кількість ліній, які достовірно ідентифіковано в спектрі. Символ @ означає, що всі рефлекси від поточної фази можна розглядати як такі, що належать до інших фаз.



## Додаток 12 Фрактальна розмірність пор та процеси пороутворення при спіканні елементних порошків Ti, Ni, Zr

Побудовою діаграми  $\text{Log}(\text{Площа пори})$  як функції  $\text{Log}(\text{Периметр пори})$  можна обчислити фрактальну розмірність поверхні пори. Згідно із [696], фрактальна розмірність (розмірність Фраундорфа-Безіковича) дається формулою  $D_s = 2 \cdot \text{tg}(\alpha) + 1$ , де  $\text{tg}(\alpha)$  є нахил такої кривої. Відповідно до цієї формули, розмірність  $D_s$  для нефрактальних об'єктів, таких як сфери або прямокутники, складає  $2 \cdot 0.5 + 1 = 2$ , оскільки периметр кола пропорційний квадратному кореню із його площі. Приклад такої залежності наведено на Рис. Д12.1. Обрахована у такий спосіб фрактальна розмірність монотонно падає з ростом температури спікання до  $900^\circ\text{C}$  (Рис. Д12.1б). Значення  $D_s$  лишається практично незмінним при подальшому збільшенні температури і становить близько 2,2. Таким чином, поверхня пор, дійсно, фрактальна, принаймні в зразках, консолидованих при температурах менше  $900^\circ\text{C}$ .

Залежність фрактальної розмірності узгоджується із залежністю кількості пор від температури консолидації (Рис. Д12.1а). Вона залишається приблизно сталою нижче  $900^\circ\text{C}$  і зростає із збільшенням температури консолидації. Ця ж особливість поблизу  $900^\circ\text{C}$  проявляється і в залежності розміру зразків від температури консолидації (Рис. Д12.1 і 2 в [288]).

Згідно із [228], пористість консолидованої суміші може бути результатом дії декількох механізмів: наявності вихідної пористості пресовок; ефект Кіркендалла, завдяки якому в місцях, де були присутні частинки Ni, з'являються нові порожнечі внаслідок більш швидкої дифузії атомів Ni в частинки Ti [233]; ефекту легування внаслідок різної щільності первісної суміші порошків і щільності консолидованого продукту; капілярному ефекту, пов'язаному із появою проміжної рідкої фази. До цього можна додати типовий механізм утворення шийок завдяки твердофазній дифузії [697] та вихід розчинених забруднюючих газів, що є суттєвим при високих температурах консолидації. Тиск, який створюється газами ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ), може сягати 50 атм [13] і стимулює набухання зразків завдяки утворенню великих пор.

Власне тільки вихідна пористість, ефект Кіркендалла та вихід газів є чинниками пороутворення, всі інші радше впливають на еволюцію і структуру пор і визначаються умовами консолидації: температурою і часом витримки. Як показано в [227], еволюція пор із часом витримки складається із трьох етапів а) – виникнення пор, б) – укрупнення за рахунок поглинання менших більшими і в) – загоєння пор із зменшенням розмірів останніх для мінімізації сумарної енергії Гібса системи. Виходячи із того, що пористість зразків, отриманих після консолидації при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  протягом 10 годин (Рис. Д12.2а), складає  $25 \div 35\%$ , що дещо менше, ніж в зразках, отриманих із частинок Ni та Ti

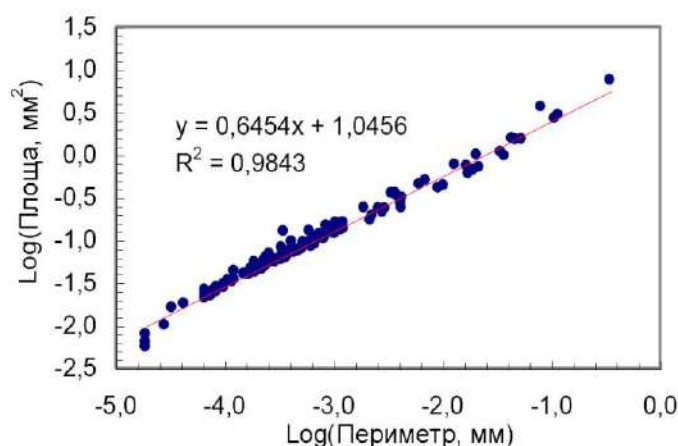


Рис. Д12.1 Логарифм площі пори як функція логарифму периметру для зразка “Beauty”, консолідованого за режимом “Hg”.

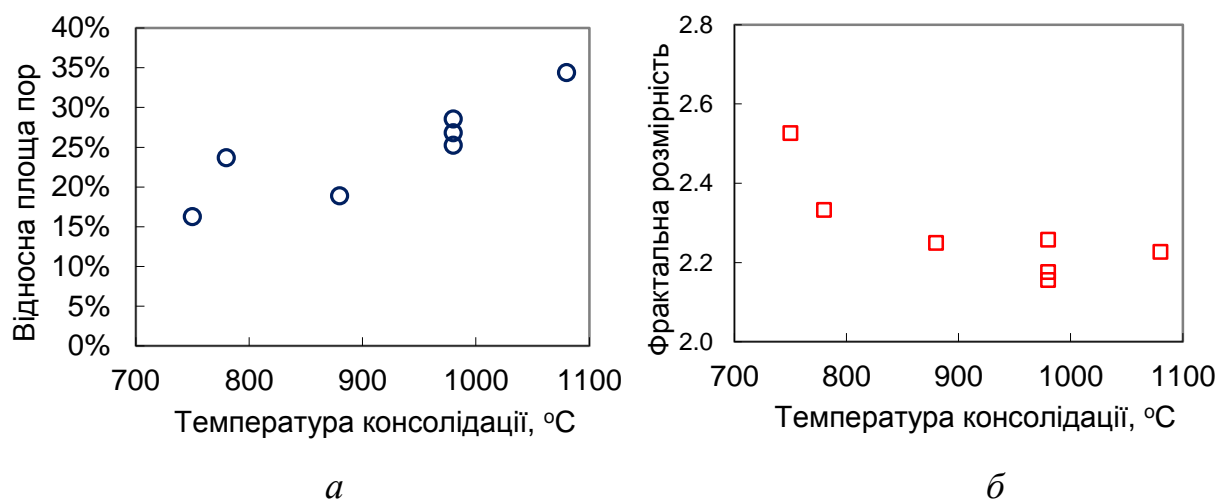


Рис. Д12.2 Відносна кількість площі пор в зразку “Ur”, що спостерігалися на зображеннях (а) та фрактальна розмірність пор (б) як функція температури консолідації.

приблизно того ж розміру при 1050°C протягом 3 годин (45%) [250], дістаємо висновку, що в даному дослідженні стан пор відповідав проміжному між другим і третім етапами. Крім того, очевидно, що збільшення температури консолідації сприяє обом останнім процесам внаслідок їх термоактиваційної природи.

Для режимів «Lw», «Fl», «Md», «Fr» і «Sc», для яких температура консолідації приблизно дорівнює і нижче 880°C, механізм твердофазної дифузії є домінуючим або, принаймні, не може бути цілком відкинутий. Природно, що вихідна пористість, ефект Кіркендалла, формування шийок та ефект легування є основними чинниками пороутворення. Ефект Кіркендалла в Ti-Ni-Zr сплавах має місце не тільки для пар Ni-Ti, а й для пар Ni-Zr через високу швидкість дифузії Ni в частинки Zr. Результат дії ефекту Кіркендалла добре видно на Рис. Д12.2 ба-с, де дрібні пори з добре розвиненою і викривленою

поверхнею оточують, в основному, «колишні» частинки Ti і де-не-де Zr, повторюючи контури «колишніх» частинок Ni.

Ефект Кіркендалла сприяє утворенню специфічних пор, але чи буде це збільшувати або зменшувати загальну густину зразка, радше, залежить від ефекту легування. Він, в свою чергу, залежить від співвідношення між густиною вихідної суміші і кінцевих продуктів. Теоретична щільність суміші Ni, Ti та Zr становить  $6.43 \text{ г/см}^3$ ;  $\phi$ -фази –  $7.47 \text{ г/см}^3$ ;  $\psi$ -фази –  $6.52 \text{ г/см}^3$ ;  $\xi$ -фази –  $7.28 \text{ г/см}^3$ . Будемо вважати, що окрему частинку Zr, в середньому, оточують частинки Ni і Ti в тій самій пропорції, як і в цілому в суміші. Тоді спільна дія ефектів Кіркендалла і легування в парі Ni-(Zr,Ti) для реальних співвідношень  $\phi$ ,  $\psi$ , та  $\xi$  фаз в «колишніх» частинках Рис. Д12.2.6а,с) завжди має сприяти збільшенню пористості, оскільки суміш  $\phi$ ,  $\psi$ , та  $\xi$  фаз займає менший об'єм, ніж частинка Zr тієї ж ваги. Натомість частинки Ti, головним чином, оточені частинками Ni. Щільності  $\sigma$  і  $\beta$  фаз складають  $5.72 \text{ г/см}^3$  і  $6.55 \text{ г/см}^3$ , а теоретична щільність суміші Ti і Ni порошків –  $6.47 \text{ г/см}^3$ . Легко підрахувати, що суміш  $\beta$  і  $\sigma$  фаз з більш, ніж 8.5 ваг.%  $\sigma$ -фази, займає більший об'єм, ніж вихідна суміш Ni і Ti, а відтак сприяє зменшенню пористості. Таким чином, ефекти легування в частинках Ti і Zr компенсують один одний. Це підтверджується практичною незмінністю густини для сумішей, консолідованих при температурі, нижче  $900^\circ\text{C}$  в атмосфері Ar (Рис. 2.10б). Питома вага залишається незмінною, за винятком сплаву «Ur» із практично стехіометричним складом, якщо вважати Zr еквівалентом Ti. Така різка відмінність поведінки густини від складу ще раз вказує на істотну вагу проміжної рідкої фази в механізмі консолідації, оскільки саме для цього складу маємо очікувати максимальну степінь конверсії із максимальним тепловиділенням і інтенсивністю реакції, а, отже, і з максимальною пористістю зразка.

Для пресовок, спечених в атмосфері  $\text{N}_2$ , дія ефекту легування, як і Кіркендалла, в частинках Zr виключається, оскільки останні не взаємодіють із Ni і Ti (Рис. 2.5), внаслідок утворення нітриду цирконія. Таким чином, спільна дія ефектів легування і Кіркендалла в частинках Ti забезпечує ущільнення сумішей (Рис. 2.10а). Крім того, формування шийок між частинками Ni і Ti (Рис. 2.5в) притягує центри частинок і зменшує кількість пор. Імовірно, що цей же механізм пороутворення ефективний, коли інші не працюють, зокрема, і під час ранньої стадії спікання в атмосфері Ar, контрольованої твердофазною дифузією.

Ретельне вивчення Рис. 2.4 та Рис. 2.6 показує, що ефекти легування і Кіркендала не можуть відповідати за формування величезних округлих пор всередині «колишніх» частинок Zr. Насамперед, цей ефект може забезпечити наявність пори з максимальним об'ємом не більше, ніж 15% від загального об'єму частинки, якщо вважати, що всі частинки Zr перетворюються на  $\phi$ -фазу. По-друге,

округлість такого роду пор вказує на те, що їх формування відбувається в присутності рідкої фази. Формування величезних пор всередині колишніх частинок Zr пояснюється в раніше викладеній моделі. Модель передбачає, що реакція  $\psi + \xi + \alpha - (\text{Zr, Ti}) \rightarrow \text{L}$  за участю проміжної рідкої фази спричиняє раптовий і значний локальний перегрів і розплавлення. При цьому фронт розплаву рухається всередину частинки Zr. В процесі охолодження спочатку на периферії колишньої частинки Zr формується  $\psi$ -фаза зі щільністю, близькою до теоретичної, утворюючи відносно тверду оболонку. Надалі всередині цієї оболонки утворюються більш щільні  $\varphi$  і  $\xi$  фази. При цьому із розплаву виділяються розчинені домішкові гази, формуючи величезні пори всередині «колишніх» частинок Zr. Судячи із морфології таких пор, цей механізм працює в парах Ni-(Zr,Ti) для всіх температур консолідації. В той же час в парах частинок Ti-Ni він стає домінуючим при температурі вище 900°C. Як видно з Рис. 2.4, дрібні пори з добре розвиненою поверхнею практично не спостерігаються і відсутні в зразках, консолідованих при температурі вище 880°C. Натомість, окремі величезні пори стають більшими (Рис. 2.6), зливаються разом із збільшенням температур консолідації. Крім того, фрактальна розмірність таких пор ближче до нефрактальних об'єктів. Навпаки, фрактальні поверхні більш типові для механізмів масопереносу, контрольованих твердофазною дифузією [698]. Таким чином, домінуючим механізмом формування пор є виділення газів із розплаву Ni-Zr для будь-яких температур консолідації і є таким для пар Ni-Ti для температур консолідації більше 880°C. Для менших температур домінують ефекти Кіркендала, легування і утворення шийок.

### Додаток 13 Результати термоаналізу для консолідованих зразків Ti-Ni-Zr

Режим	Газ	Пресовка	Вміст Ni, at%	M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>	T <sub>max</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>	T <sub>min</sub>	ΔT	ΔH <sub>пряме</sub>	ΔH <sub>зворотнє</sub>	Кіль- кість піків	Коментар
							°C				J/g			
Fr	N <sub>2</sub>	Bci	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Перетворення відсутнє
Sc	N <sub>2</sub>	Up	49.5	10	-75	-27	-20	-7	-14	13	1	0.3	1	Ентальпія прямого суттєво більше зворотнього
Th	N <sub>2</sub>	Up	49.5	29	-15	10	-20	55	-	26	0.2	0.8	2	Ентальпія прямого суттєво менше зворотнього; широкий інтервал перетворення; ΔT оцінена по різниці M <sub>s</sub> та A <sub>f</sub>
		Down	49.0	23	-	8	-36	59	-	36	0.1	1.0	2	
		Strange	48.5	27	-18	7	-14	57	-	30	0.2	0.8	2	
		Beauty	48.0	25	-32	6	-3	55	-	30	0.2	0.4	2	
Fl	Ar	Up	49.5	73	-32	65	-25	108	93	28	9.2	10.9	3	Піки асиметричні із довгим хвостом з боку менших температур; присутні чітко виражені додаткові піки
		Down	49.0	73	-28	62	-25	110	94	32	8.7	10.1	4	
		Strange	48.5	73	-50	59	-35	112	93	34	9.9	10.7	4	
		Beauty	48.0	73	-47	61	-35	110	94	33	7.8	8.6	3	
Lw	Ar	Up	49.5	72	-42	64	-35	108	92	28	9.0	10.4	3-4	Піки асиметричні із довгим хвостом з боку менших температур; присутні чітко виражені додаткові піки
		Down	49.0	72	-25	65	-30	109	96	31	9.0	10.6	3	
		Strange	48.5	73	-30	66	-29	113	96	30	9.3	10.8	4	
		Beauty	48.0	73	-25	65	-25	111	96	31	8.9	9.6	3	
Md	Ar	Up	49.5	124	-30	64	-40	170	104	40	11.4	12.9	4	Хвіст з боку більших температур починається від 200-250°C (пряме перетворення)
		Down	49.0	80	-30	64	10	144	103	39	11.8	9.5	3	
		Strange	48.5	77	-30	54	10	144	101	47	11.1	9.6	3	
		Beauty	48.0	77	-30	58	-30	140	102	44	12.5	9.6	3	
Hg	Ar	Up	49.5	196	-12	38	-10	220	80	24	-	12.5	3	Широкий інтервал перетворення
		Down	49.0	214	49	169	99	248	210	41	24.5	22.7	2	Чітко розділені 2 піки
		Strange	48.5	203	46	157	95	240	202	45	22.4	21.9	2	
		Beauty	48.0	181	49	147	98	224	193	46	23.4	21.5	2	
Ln	Ar	Up	49.5	23	-60	10	-5	93	37	-	-	2.2	1	Слабке перетворення
		Down	49.0	193	-10	61	-30	119	119	58	17.4	17.2	3-4	Широкий інтервал перетворення
		Strange	48.5	201	-2	146	40	240	192	46	20.5	19.8	2-3	Добре розділені 2 піки
		Beauty	48.0	186	45	187	103	229	199	12	12.0	11.1	2	Добре розділені 2 піки
Pr	Ar	Up	49.5	226	-60	49	0	261	99	50	13.8	14.8	3	Широкий інтервал перетворення
		Down	49.0	215	30	170	3	249	212	42	16.2	20.2	2	Добре розділені 2 піки
		Strange	48.5	214	41	177	79	249	216	39	23.3	23.5	2	
		Beauty	48.0	199	44	175	87	239	215	40	26.0	25.8	2	

Додаток 14 Результати термомеханічного аналізу для консолідованих зразків Ti-Ni-Zr

Режим	Газ	Пресовка	Вміст Ni, at%	M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>	T <sub>max</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>	T <sub>min</sub>	ΔT	ΔI/I <sub>пряме</sub>	ΔI/I <sub>зворотнє</sub>	Кіль- кість піків	Коментар
						°C								
Lw	Ar	Up	49.5	68	49	64	75	123	105	55	0.018	0.032	1	Піки асиметричні із довгим хвостом з боку менших температур
		Down	49.0	67	46	62	68	121	100	54	0.018	0.022	1	
		Strange	48.5	67	43	64	70	106	95	39	0.029	0.076	1	
		Beauty	48.0	67	42	65	80	135	100	68	0.019	0.050	1	
Md	Ar	Up	49.5	68	28	60	85	141	110	73	0.026	0.067	1	Хвіст з боку більших температур починається від 200-250°C (пряме перетворення)
		Down	49.0	74	40	55	91	151	125	77	0.065	0.050	1	
		Strange	48.5	66	36	47	69	134	100	68	0.042	0.047	1	
		Beauty	48.0	67	41	48	93	138	115	71	0.048	0.068	1	
Hg	Ar	Up	49.5	222	35	55	70	236	100	14	-	0.160	2	Широкий інтервал перетворення
		Down	49.0	198	35	-	98	240	210	42	0.330	0.280	2	Добре розділені 2 піки
		Strange	48.5	194	49	150	98	231	220	37	0.280	0.260	2	
		Beauty	48.0	181	49	147	98	224	193	43	0.260	0.290	2	
Pr	Ar	Up	49.5	219	-	-	71	252	140	33	-	0.076	2	Широкий інтервал перетворення
		Down	49.0	209	40	-	82	242	220	33	0.210	0.196	2	Добре розділені 2 піки
		Strange	48.5	208	45	155	89	245	220	37	0.280	0.350	2	
		Beauty	48.0	199	44	175	95	246	225	47	0.230	0.250	2	
Ln	Ar	Up	49.5	11	-	-	-6	100	-	89	-	0.120	1	Слабке перетворення
		Down	49.0	178	-	100	74	224	119	46	-	0.300	2	Добре розділені 2 піки
		Strange	48.5	183	61	155	103	234	208	51	0.230	0.400	2	
		Beauty	48.0	173	58	145	103	229	199	56	0.320	0.180	1	

Додаток 15 Результати механічних випробувань на стиснення консолюдованих зразків Ti-Ni-Zr.  
Деталі режимів консолюдації див. в Таблиці 2.2

Режим консолю- дації	Атм	Зразок	Склад Ni, at%	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta_{пл}$ , %	$\delta_{мар}$ , %	Коментарі
Fr, 930°C	N <sub>2</sub>	Up	49.5	145			7.2	Плато-перегин
Sc, 930°C, 10 годин	N <sub>2</sub>	Up	49.5	260			~10	Плато-перегин
		Down	49.0	220	458	8.5		Пластична деформація, руйнування
		Strange	48.5	543			~9	Слабкий перегин
		Beauty	48.0	100	190	7.2		Пластична деформація, руйнування
Fl, 830- 750°C, 3 рази	Ar	Up	49.5	300			>9	Плато
		Down	49.0	330			3-14	Плато+перегин
		Strange	48.5	220			?	Зупинка експерименту
		Beauty	48.0	224			?	Зупинка експерименту
Lw, 780°C, 10 годин	Ar	Up	49.5	424	1206	12	~7	Пластична деформація, плато+перегин, тріщини
		Down	49.0	485		11	>8	Пластична деформація, плато+перегин
		Strange	48.5	325	898	11	?	Плато+перегин, тріщини
		Beauty	48.0	415		10.5	~10	Пластична деформація, плато+перегин
Md, 880°C, 10 годин	Ar	Up	49.5	272			>8	Перегин
		Down	49.0	340			~9	Перегин
		Strange	48.5	270			>7	Перегин
		Beauty	48.0	407			5	Перегин
Hg, 980°C, 10 годин	Ar	Up	49.5	325			~8	Перегин
		Down	49.0	415			~10	Перегин
		Strange	48.5	385			~8	Перегин
		Beauty	48.0	425			~6	Перегин
Ov, 1080°C, 10 годин	Ar	Up	49.5	260	287		?	Тріщини, руйнування, плато
		Down	49.0	390				Плато, тріщини
		Strange	48.5	365			>8	Плато
		Beauty	48.0	280			?	Плато, тріщини
Ln, 980°C, 30 годин	Ar	Up	49.5	270			5	Перегин
		Down	49.0	270			6	Перегин
		Strange	48.5	340			5	Перегин
		Beauty	48.0	330			7	Перегин
Pr, 980°C, 2 год. ↓ 680°C	Ar	Up	49.5	430			>8	Перегин
		Down	49.0	340			6	Перегин
		Strange	48.5	360			6	Перегин
		Beauty	48.0	407			5	Перегин



### Механічний розмел

Поширеним методом отримання порошкових матеріалів із наперед заданим складом є метод механічного розмелу [226]. Розмелення матеріалу досягається шляхом розбивання в планетарному кульовому млині або перетиранням кулями в атриторі (Рис. Д16.1). Сплави Ni-Mn-Ga є надзвичайно крихкими і легко подрібнюються меленням як в полікристалічному, так і монокристалічному стані [699], [526], [524], [700], [600], [701]. В [702] у вихідних порошках сплаву Ni-Mn-Ga, розмеленого в планетарних млинах протягом 4 годин, МП не спостерігалось, що було пояснено неупорядкованою структурою частинок. Після відпалу при 800°C протягом 2 годин параметри МП стали близькими до вихідного сплаву, отриманого дуговою плавкою. Схожий результат було викладено в [703], [704], де наночастинки  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{22}$  та  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Co}_6$  [704] розмірами  $\sim 10\text{nm}$ , які було одержано в результаті розмелення протягом 8 годин 200-мікронних частинок, знаходились в неупорядкованому стані, а відтак не зазнавали МП. Після відпалу при температурах 300÷350°C дальній порядок відновлювався, і після охолодження спостерігався 14М або 6М мартенсит.

В частинках механічно розмеленого сплаву Ni-Mn-Ga спостерігалась дефектна структура із низькою степенню як кристалічного, так і магнітного порядку [276]. При відпалі формувалась впорядкована  $L2_1$  структури, збільшувалась намагніченість насичення. В [705] із збільшенням часу мелення сплаву  $\text{Ni}_{50.2}\text{Mn}_{24.8}\text{Ga}_{25.1}$  внутрішні напруження збільшувались і сягали 2.83МПа. Порошки було забруднено оксидом марганцю.

Порошки еквіатомного інтерметаліду Ni-Al, в основному, отримували із елементних Ni та Al

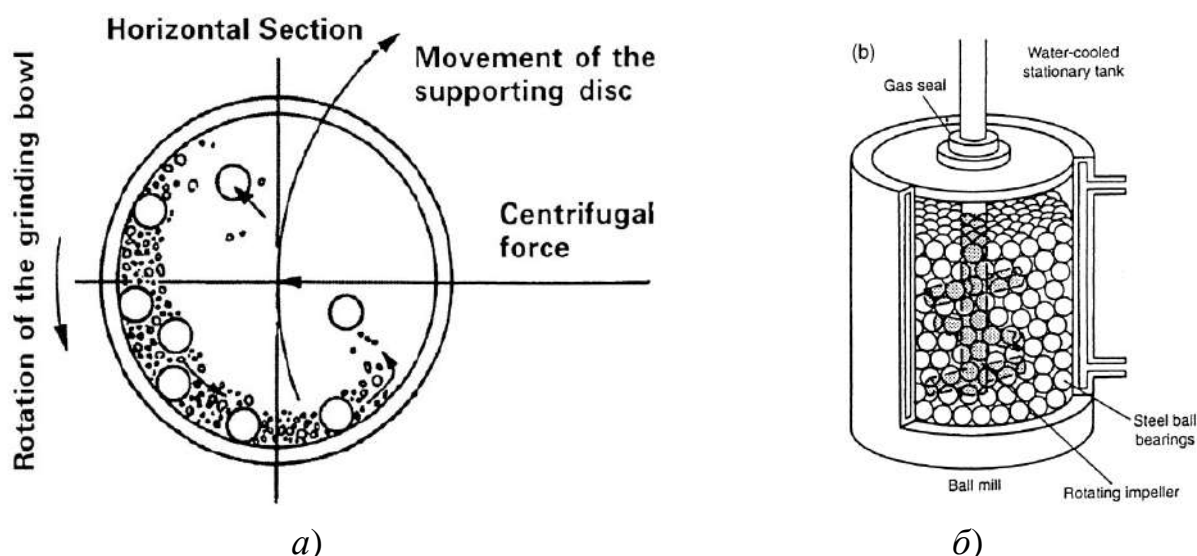


Рис. Д16.1 Приклади рішень а) – планетарного кульового млина, б) – атритора (кульового млина перетиранням). За [201].

[706], [270], [274], [271], [707], [708]. Характерною особливістю для цих матеріалів є поява кількості оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  під час мелення [708] і в процесі подальшого відпалу [707] або консолідації порошку [706]. Крім того, в порошках, приготованих таким методом, спостерігалися суттєві хімічні негомogeneousності [270]. В цій же роботі показано, що при відпалі такого порошку утворювалась фаза  $Ni_3Al$ . В [272] після мелення порошків  $Ni$  та  $Al$  утворювалися  $Ni_3Al$  та бінарний  $NiAl$ . В [709] відмічалось, що порошки  $Ni-Al35at. \%$ , отримані в атриторі, містять  $<2\%$  заліза, а ті, що в планетарному млині, – ні; і в перших, і в других при спіканні з'являється оксид алюмінію.

Декілька робіт, виконаних однією групою дослідників [709], [710], [711], присвячені порошкам  $Ni-Al$ , приготованим в планетарних млинах (40 годин) або в атриторі (стиранням протягом 80 годин) із порошків  $Ni-Al35at. \%$  розмірами  $20\div 45\mu m$ , які було отримано методом реакційного спікання. Вихідні порошки склалися із суміші  $\beta$ -фази,  $\gamma'$ -фази ( $Ni_3Al$ ) та  $Ni_5Al_3$ , в той час, як в РС спектрах розмелених порошків спостерігався лише один широкий пік [709]. МП в розмелених порошках не спостерігалось [711]. В щойно розмелених порошках при калориметричних дослідженнях спостерігався розлогий екзотермічний пік в інтервалі від  $200$  до  $600^\circ C$  [709]. В [709] зазначено, що наноструктуризація матеріалу під час мелення і накопичення внутрішньої енергії суттєво впливає на дифузійні процеси під час спікання, зокрема, і на кінетику виділення фази  $Ni_2Al$ , яка, в свою чергу, гальмує виділення  $Ni_5Al_3$ .

Наскільки відомо, у вільному доступі немає повідомлень про виготовлення меленням порошків сплавів. Сплави на основі  $Cu-Al$  отримуються меленням із елементних порошків [712], [282], [244], [713], [714], [715], [283], [716], [717]. Для отримання гомогенних за хімічним складом і однорідних за структурою частинок порошку  $Cu-Al14-Ni4ваг. \%$  необхідна тривалість мелення не менше 20 годин за [714], [715], 40 годин за [713], [717], 50 годин за [712], а порошку  $Cu-Al-Ni-Mn$  – не менше, ніж 150 годин [282]. Із зростанням часу мелення зменшується розмір кристалітів і зростає рівень внутрішніх напружень [244], [712], відбувається перерозподіл за розмірами частинок порошку [713], [715].

Поява небажаних фаз, розшарування за складом, утворення частинок із значною кількістю внутрішніх дефектів особливо наочно проявляються в сплавах на основі  $TiNi$ , в яких можлива навіть аморфізація [266], [718], [719]. Структура частинок, механічно активованих протягом нетривалого часу із елементних  $Ti$  та  $Ni$ , є ламельною [260], [720]. Витримка їх при температурі  $600^\circ C$  спричиняє розшарування частинок на  $Ni_3Ti$ ,  $Ti_2Ni$  та  $TiNi$  [260]. В [719] показано, що, хоча  $B2$  та  $B19'$  фази з'являються в механічно мелених порошках із номінальним складом  $Ti-41Ni-9Cu$  після 12 годин мелення, піки від  $Ni$  та  $Cu$  зникають тільки після 48 годин розмелу. Зміни розмірів частинок порошку від десятків нанометрів до декількох десятків мікрон, співіснування нанокристалічної і аморфної фази притаманні і механічно розмеленим частинкам сплаву із номінальним складом  $Ti-50Ni$  [268].

Механічне мелення успішно застосовувалось і для приготування порошків залізних сплавів, що

зазнають МП, із елементних порошків, а саме Fe–Mn [721], [407], Fe–Mn–Si [407], Fe–Ni [722], [723].

### *Методи атомізації або розпилю розплаву*

Метод розпилю охолодженням струменем рідини або газу [724], [725], [726], [727], [728] є особливо ефективним для отримання сферичних частинок порошків сплавів заданого складу з рідкого розплаву. В методі гарячий струмінь рідкого металу, сформований соплом певної форми, зазнає інтенсивного обміну теплом та імпульсом зі струменем холодного газу (або рідини) під високим тиском, що спричиняє його швидке охолодження ( $10^5 \div 10^8$  К/с) [726] і, зрештою, твердіння розпилених металічних крапель (Рис. Д16.2). В процесі розпилю відбувається фрагментація і розпад струменю розплаву на краплі і охолодження крапель із подальшим твердінням в частинки порошку [392]. Розпилені порошки складаються переважно зі сферичних частинок із діаметром від декількох мікрон до декількох сотень мікрон [729], [730].

Сферичні частинки  $Ti_{50}Ni_{50}$  [731],  $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$  [732], [733] та  $Ti_{50}Ni_{49.9}Mo_{0.1}$  [734],  $Ti_{50}Ni_{49.7}Mo_{0.3}$  [735], розмірами декілька десятків мікрон, отримані розпилом в струмені Ar, мали комірчасту субструктуру, зазнавали МП і складалися із суміші В2 та В19' фаз. При використанні струменю кисню як розпилюючого газу в сферичних частинках  $Ti-51.25\text{ат.}\%Ni$  середнім діаметром  $\sim 40\mu\text{м}$  із комірчастою та дендритною структурою, окрім В2 фази, було знайдено  $Ti_2Ni$ , (можливо  $Ti_4Ni_2O$ ) та  $Ti_3Ni_4$  [736]. В [737] було застосовано модифікацію методу газової атомізації, що включала локальне розплавлення лазерним променем дротинок Ti і Ni із одночасним розпилом розплаву струменем Ar.

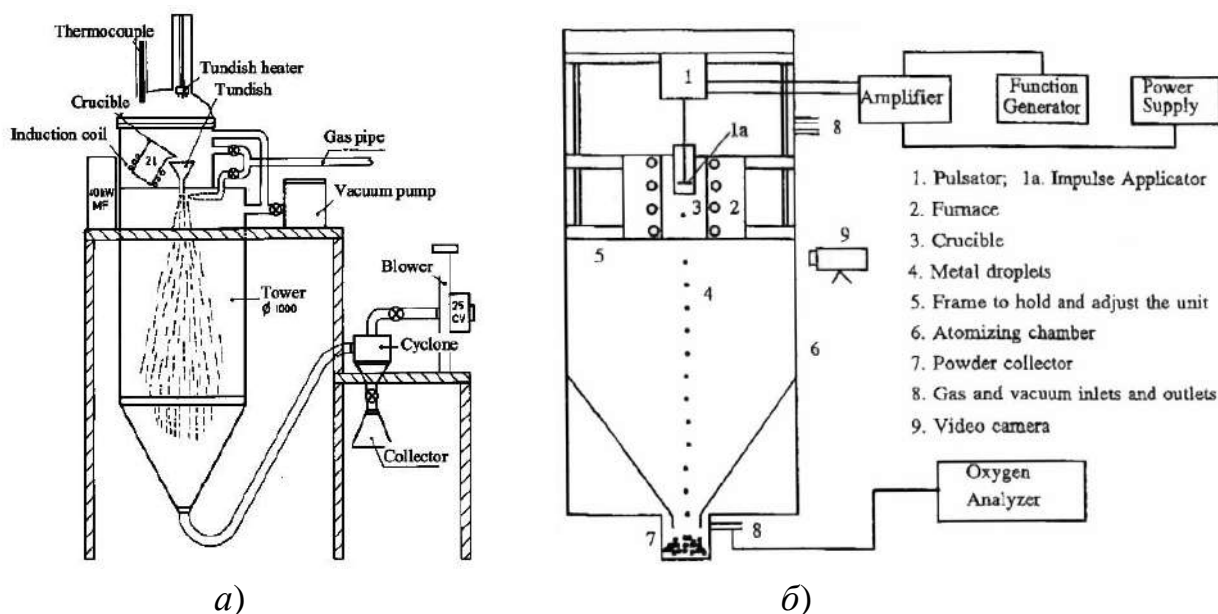


Рис. Д16.2 Приклади схем розпилення: а) – класична схема газового розпилювача (атомізатора) [295]; б) – імпульсний атомізатор [270]. Найсуттєвіша різниця в конструкції сопла і принципу розпилю розплаву.

Отримані частинки, розмірами від мікрон до декілька десятків мікрон, мали дрібно-комірчасту субструктуру. В мікронній фракції (до 25 мкм) частинки мали однорідну субструктуру без виділень інших фаз і зазнавали МП. Частинки більшого розміру мали комірчасту або дендритну структуру, виділення  $Ti_2Ni$  містилися в міждендритних областях, МП протікало в дві стадії [738]. Суміш однорідної та дендритних субструктур, розмежовані тонкими виділеннями  $Ti_2Ni$ , спостерігали і автори [739] в розпиленних частинках  $TiNi$  розмірами, меншими 25 мкм. В дослідженні [740] атомізованих струменем  $Ar$  частинок  $Ti-49.0at.\%Ni$  було встановлено, що їх мікроструктура і перебіг МП залежать від розмірів частинок.

Розпилені струменем  $Ar$  комерційні порошки  $Cu-Al-Ni$  [741], [742], [239], [743], [243] та  $Cu-Al-Ni-Zr$  [239] використовувалися для отримання консолідованих матеріалів. В [741] показано, що розмір сферичних частинок лежить в діапазоні від 2 до 80 мкм із максимумом  $\sim 26$  мкм. В [742] спостерігали бімодальний розподіл сферичних полікристалічних частинок в межах від 2 до 170 мкм із головним максимумом при  $\sim 70$  мкм. Розмір зерна коливався від 5 до 20 мкм, мартенситні кристали не спостерігалися. В роботі [744] теж спостерігалась полікристалічна структура атомізованих струменем  $Ar$  сферичних частинок  $Cu-Al-Ni$  розмірами 25-50 мкм. При розпиленні водяним струменем частинки  $Cu_{81.4}-Al_{14.1}-Ni_{4.5}at.\%$  мали неправильну, сильно покручену форму, що автори [745] пов'язують із високою швидкістю охолодження таких частинок.

Роботи, присвячені розпиленню сплавів  $Ni-Al$ , розглядають або еквіатомні сплави [746], або інтерметаліди  $Ni_3Al$  [746], [747], [748], [749], [748]. Частинки інтерметалідів  $Ni_3Al$ , розпилені струменем  $Ar$ , мали переважно сферичну форму [746], [747], [749] із ознаками дендритної морфології як на поверхні частинок [746], [747], так і в їх перерізі [746], [747], [748]. Автори [747] та [748] в  $Ni_3Al$  спостерігали, окрім дендритів, і видовжені внутрішньо-дендритні ламелі. Виявилося також те, що в деяких частинках було знайдено мартенсит [747], [748]. Автори обох робіт пов'язують наявність мартенситу із розшаруванням за складом всередині частинок.

Сферичні частинки метамагнітного сплаву  $Ni_{43}Co_7Mn_{39}Sn_{11}$  із структурою Гейслера, отримані атомізацією струменем нітрогену, розмірами 10-250 мкм, використовувалися для традиційного [750] та електроіскрового спікання [751]. Частинки зазначеного сплаву в щойно отриманому стані мають дендритну структуру і не зазнають МП [752]. Частина відпалених при  $900^\circ C$  протягом 2-96 годин частинок порошку мають полікристалічну структуру, інші – монокристалічну. Всі частинки після відпалу знаходяться в мартенситному стані.

Ретельні дослідження структури і морфології сферичних частинок  $Fe-Ni$ , отриманих розпиленням струменем нітрогену, було проведено в [443], [444]. Для частинок всіх розмірів із вмістом  $Ni$  більше 25at.% кінцевою структурою була  $\gamma$ -фаза, і МП не спостерігалось. Залежно від вмісту  $Ni$  і

швидкості охолодження, може реалізовуватись або дендритна, або дрібнозерниста субструктура частинок, тим фрагментованіше, чим менше частинка. Зменшення розмірів зерен із зменшенням розмірів атомізованих частинок спостерігалось також в сплавах Fe-Si6.5ваг.% – менші критичного розміру ~5-8 мкм частинки знаходилися в монокристалічному стані [512].

В багатокомпонентних сплавах із високою здатністю до аморфізації доля аморфних частинок сплаву  $Zr_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_{10}$  сягала 40%, якщо їх діаметр був менше 38 мкм, і не більше 10%, якщо діаметр дорівнював ~125÷150 мкм [753]. Всі частинки атомізованого сплаву  $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$  розміром менше 75 мкм [754], а сплаву  $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$  розмірами, як мінімум, 150 мкм [315], знаходилися в аморфному стані. Із зменшенням розмірів частинок зростає імовірність їх окислення, зокрема кількість кисню в частинках сплаву  $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ , розпилених струменем Ar, сягала 0.001156ваг.% [755].

### *Методи конденсації із паро-газової суміші*

Нанорозмірні частинок сплавів отримуються методами, що в своїй основі передбачають конденсацію паро-газової суміші елементів сплаву. В цих методах реалізуються два основні етапи: спочатку прекурсори (металічні або неорганічні матеріали) випаровуються з допомогою зовнішнього або внутрішнього (Джоулієвого) тепла, електронного променю, плазми тощо і надалі охолоджуються в атмосфері інертного газу, спонукаючи до утворення кластерів і їх конденсації в наночастинки [756]. Методи можна поділити на дві основні групи. Перша – це ті, де відбувається гетерогенне зародження і ріст частинок і тонких шарів шляхом хімічного або фізичного осадження на підкладку, і друга передбачає гомогенне зародження і ріст власне наночастинок. Розміри частинок лежать в діапазоні від ~10 до ~100 нм. Сферична форма, як правило, притаманна металам і правильна, проте не сферична – хімічним з'єднанням типу TiN [310]. Деякі схеми, що реалізують такі методи, наведено на Рис. Д16.3.

Прикладом застосування цих методів для отримання наночастинок сплавів, які зазнають МП, є сплави на основі Fe-Ni [574], [757], [758], Fe-Co-Ni [759], Fe-Co [760]. Методом левітації розплавленої краплі в рідкому нітрогені автори [574] отримували сферичні наночастинки сплавів Fe-Ni розмірами від 10 до 200 нм, а автори [758] – сплавів  $Fe_xNi_{1-x}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ ). Вміст заліза в частинках є завищеним при його концентрації в майстер-сплаві більше 29.5ат.% [758] і заниженим – при менших концентраціях. Такого ж висновку дійшли і в роботі [757], де частинки із середнім розміром 30÷40 нм сплаву Fe-NiX ( $X=0\div100$  ат.%) отримувались шляхом продувки суміші Ar і гідрогену над розплавленою електричною дугою 50-грамовою краплею (HPMR метод). Мартенситна  $\gamma$ -фаза спостерігалась в нанопорошках із концентраціями Ni більшою, ніж та, при якій МП перестас спостерігатися в об'ємному матеріалі [574], [757]. Відхилення складу наночастинок від номінального та відмінні області співіснування аустенітної та мартенситних фаз характерні і для наночастинок сплавів Fe-Co [760] та Fe-Co-Ni [759], отриманих HPMR методом. Для всіх наночастинок зазначених

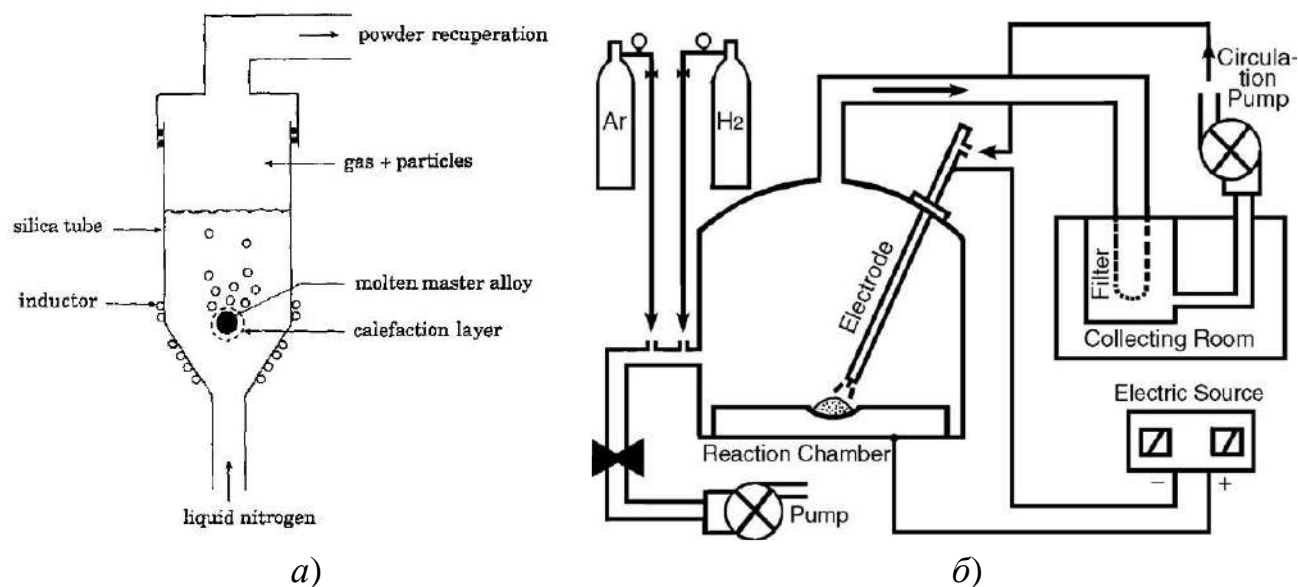


Рис. Д16.3 Приклади реалізації методів конденсації із парогазової суміші: а) – конденсація в парах рідкого нітрогену [312], б) – HPMR реактор (конденсація в плазмо-газовій суміші Ar і H<sub>2</sub>) [317].

сплавів характерним є оксидний шар на поверхні товщиною 4 нм [758].

Відмінність між складом майстер-сплаву і наночастинок розмірами 10÷100 нм, отриманих методом HPMR, була встановлена і в [761] на сплавах Ni-Al. Найбільший збіг між складом наночастинок і майстер-сплаву було знайдено для номінальних 63.4ат.% Ni (в порошку 61.1ат.%). В наночастинках сплаву Ni-Al61.1ат.% спостерігалась B2 та L<sub>12</sub> фази замість очікуваної B2 і мартенситу.

Склад еквіатомного NiTi практично збігався із таким в наночастинках, отриманих методами левітації розплавленої краплі в потоці Ar [480], вибуху дрітки в атмосфері Ar [762], абляцією в воду імпульсами фемтосекундного лазера шматочків Ni<sub>55</sub>-Ti<sub>45</sub>ваг.% [763]. Якщо в [762], [763] кристалічна структура нанопорошків складалась із B2 та B19' (мартенсит) фаз, то в [480] було виявлено ще одну кубічну фазу. В усіх роботах знайдено оксидний шар на поверхні наночастинок товщиною 2÷3 нм [480]. В [762] встановлено, що оксидний шар є TiO<sub>2</sub>. В [764] наночастинки порошку Ni-Ti утворювались осадженням на скляну платівку випаровувань суміші елементних порошків Ni та Ti у пропорції 50:50. Вміст Ni в наночастинках лежав в діапазоні 65÷75ат.%. Було виявлено B2- та R-фази, NiO, TiO<sub>2</sub> та Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-фазу, що є метастабільною в об'ємному стані матеріалу.

#### *Фізико-хімічні методи отримання порошків*

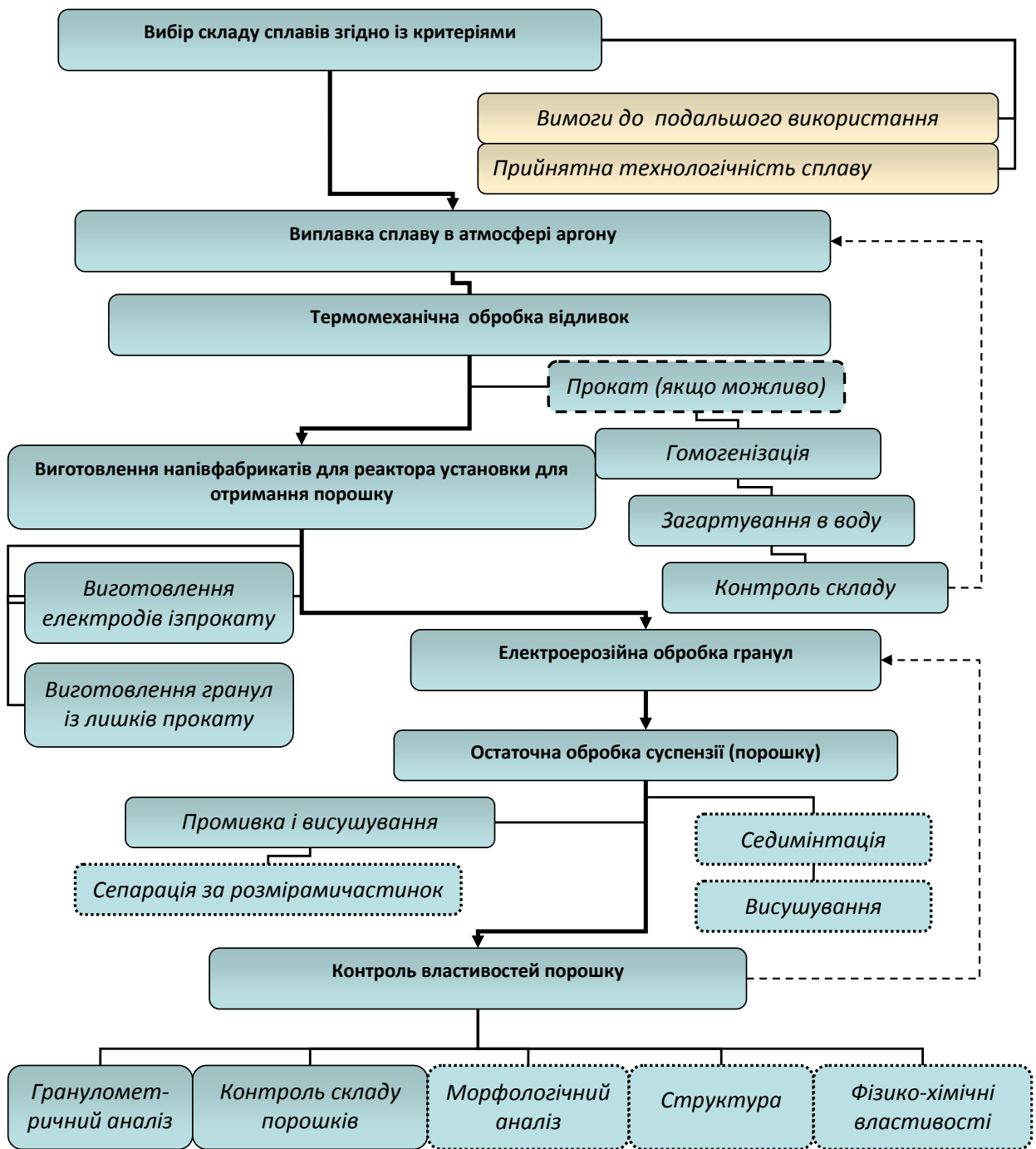
Вдалим прикладом застосування методів можна назвати мокрий синтез (WCS) інтерметалічного з'єднання AuCd із використанням як прекурсорів CdCl<sub>2</sub>(PPh)<sub>3</sub> та AuCl(PPh<sub>3</sub>) (де Ph –феніл) [765]. В частинках спостерігалась як B2 фаза, так і γ'<sub>2</sub> фаза (мартенсит). Спроба отримати методом WCS інтерметалічні сполуки Ni-Al шляхом відновлення декількох органометалічних прекурсорів із нафталідом натрію в неводних розчинах виявилась не такою вдалою [766].

Піролізом розпиленого в ультразвуковому розпилювачі розчину  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  вдалося синтезувати наночастинки Fe-Ni діаметром від декількох десятків до декількох сотень нанометрів [767]. Піроліз хлоридів Ni і заліза в нітрогенній плазмі, створеній мікрохвильовим полем, спричинив формування сферичних частинок Fe-Ni розмірами  $\sim 10\div 100$  нм [768]. Частинок  $\text{Fe}_{29.5}\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}_{33.0}\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}_{35.9}\text{Ni}$  ваг.% неправильної форми розмірами від 5 до 35 нм було виготовлено соль-гель методом із подальшою відновною обробкою [769], [770]. Наявність  $\alpha$ -фази (мартенсит) було впевнено зафіксовано рентгеноструктурним методом, а точка старту мартенситного перетворення  $M_s$  в наночастинках  $\text{Fe}_{33.0}\text{Ni}$ , ваг.% була на  $100^\circ\text{C}$  вище, ніж в об'ємному стані матеріалу.

Зазначені методи мають суто евристичну природу, і їх розробці зазвичай передують тривалий етап «спроб і помилок». Крім того, попри очевидні успіхи в отриманні наночастинок Fe-Ni заданого складу, ці методики аж ніяк не можуть претендувати на універсальність.



Додаток 17 Технологічна схема отримання порошків багатфункціональних матеріалів методом ОЕІД



Додаток 18 Приклади прекурсорів, підготовлених для застосування методу ОЕІД



А) – вилівка (а) сплаву Ni-Mn-Ga, виплавленої індукційною плавкою, її скол (б) та електрод, вирізаний електроіскровим методом (в); Б) – відливки сплаву Zr-Ni-Cu-Al-Ti, виплавленого дуговою плавкою; В) – електроди в утримувачах різних конструкцій та гранули до (зверху) і після (знизу) ОЕІД.

Додаток 19 Таблиця 1 Матеріали і сплави, піддані об'ємному електроіскровому диспергуванню

Матеріал	Позначен-ня	Склад сплаву, ат.%										Плавка		Попередня обробка		Форма електроду
												Ме- тод	Виливка	Прокат	Гомогенізація	
		Ti	Ni	Cu	Zr	Hf	Al	Mn	Ga	Cr						
Ti-Ni-Cu <sup>1,2</sup>	HT-1	50,24	47,24	2,52								ІМ	Ø25×120 мм <sup>3</sup>	950°C, 4 мм або 700°C, 5мм	1000°C,5h,QW	Пластини 4мм
	HTM-3	50,23	35,93	13,84												
	HTM-4	50,15	25,51	24,34												
Ti-N-Cu-Zr1	HTMЦ-5	28,22	24,70	23,71	23,37							ЕД	Злиток ~30 г	крихкі		Електрод із HT-1
Ti-Ni-Zr2 <sup>3,4,5</sup>	Ti-Ni-Zr4	48.74	46.29	0.84	3.46							ІМ	Ø25×120 мм <sup>3</sup>	800°C, 4 мм	–	Пластини 4мм
	Ti-Ni-Zr <sup>2,3,5</sup>	49.17	46.67	0.76	3.41									900°C, 3 мм	1000°C,6h,QW	Пластини 3мм
Ti-Ni-Hf3 <sup>6</sup>	Ti-Ni-Hf	40.4	48.9	0.2	0.4	10.0						AMT (Belgium)				Прутки Ø6мм
Cu-Al-Ni <sup>7</sup>	Cu-Al-Ni	0,42	3,58	69,81			25,94				0,25	AMT (Belgium)			850°C,30',QW	Прутки Ø4мм
Zr-Cu-Al-Ni-Ti	Zr-base	5.0	8.0	20.0	57.0		10.0					ЕД	Ø4×(70÷120) мм <sup>3</sup>	–		Стрижні Ø4мм
Ni-Al <sup>8</sup>	Ni-Al	62.5				37.5										
Ni-Mn-Ga1·2 <sup>9</sup>	Ni-Mn-Ga	49.0								28.5	22.5	ІМ	8×25×120 мм <sup>3</sup>	–	1000°C,8h,QW	Пластини 4мм
		49.9				28.4				21.7	ЕД			Кульки ~1 г		
Ti <sup>10</sup>	Ti	Гранули із Ti ТГ-110, електроди із ВТ-16										–				
Нікель	Ni	Нікель катодний Н1										–				

**Позначення:** «ІМ» – індукційний метод; «ЕД» – електродуговий метод; «AMT (Belgium)» – комерційний сплав; «800°C, 4 мм» – прокат при 800°C до товщини пластини 4 мм; «1000°C, 6h(30'), QW» – гомогенізація при 1000°C протягом 6 годин (30 хвилин) в атмосфері Ar із подальшим загартуванням у воду; “–” – етап пропущено.

<sup>1</sup> «Дослідження стану порошків одержаних електроіскровим методом із сплавів з мартенситним перетворенням» та Звіт за другий етап з науково-технічної роботи “Розробка технології отримання нанорозмірних порошків багатофункціональних матеріалів із звичайною та магніто-керованою пам'яттю форми”.

<sup>2</sup> «Получение электроискровым методом порошков сплавов с эффектом памяти формы»

<sup>3</sup> “Effect of particle size on the chemical composition of Ti–Ni–base spark erosion powder obtained in liquid argon”

<sup>4</sup> «Дослідження механізмів утворення нанопорошків Ti-Ni-Zr-Cu, отриманих методом електроіскрової ерозії в криогенних рідинах»

<sup>5</sup> Дисертація А.В. Гільчука «Особенности фазообразования та мікроструктура в сплавах на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, отриманих електроерозійним та плазмово-іскровим методами»

<sup>6</sup> “Структурные исследования порошков из сплавов с эффектом памяти формы на основе Ti–Ni–Hf, полученных методом электроискровой эрозии в жидком аргоне”

<sup>7</sup> “Spark plasma sintering of Cu-Al-Ni shape memory alloy”

<sup>8</sup> “Характеризація порошку NiAl, отриманого електроіскровим методом в рідкому аргоні”

<sup>9</sup> “Characterization of SMA spark-eroded powders obtained in cryogenic liquids”

<sup>10</sup> «Structure and composition of titanium spark erosion powder obtained in liquid nitrogen»

Таблиця 2 Параметри режимів ОЕІД та склад отриманих порошків

Матеріал	Склад ат. %									Домішки ваг. %			Режими обробки						Параметри обробки						
													Робоча рідина	Пасивуючий агент	C	U <sub>m</sub>	I <sub>m</sub>	τ	f	ΔE/імп	ΔE/Δm	Δm/Δt	Δm/m		
	Ti	Ni	Cu	Zr	Hf	Al	Mn	Ga	Cr	C	N <sub>2</sub>	Ar			мкФ	В	А	мкс	Гц	Дж	кДж/г	г/хв.	+/-ел %		
НТ-1	47,6	49,1	3,4							4.02	–	–	Етанол	Етанол	12.5	250	480	20	10	0.6		Σ≈6			
НТМ-3	47,9	37,0	15,1							4.82	–	–				300	150	25	55	0.3					
НТМ-4	47,1	28,9	24,0							–	–	–				300	180	15	50	0.2			–		
НТМЦ-5	37,7	30,4	19,3	12,6						6.02	–	–				300	240	15	50	0.3					
Ti-Ni-Zr	47.1	48.4	0.9	3.7						0.19	3.28	–	LN												
	47.5	48.1	0.9	3.6						0.22	–	<0.02				200	250	1625	55	20	5.6	12.0	0.556	Σ≈6	
	49.2	46.7	0.7	3.4																					
Ti-Ni-Hf	40.25	49.87	0.14	0.3	9.44					–	–	–	LAr	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		50	200	1100	60	33	3.3	33.3	0.196	4.0/3.4	
Cu-Al-Ni	0,51	3,76	67,9 <sub>4</sub>			27,5 <sub>4</sub>			0,25	–	–	–				50	180	1160	60	39	3.1	13.9	0.514	Σ=4.9	
	Zr-base	5.0	8.0	20.0	57.0	10.0				–	–	–				200	100	870	40	7	0.9	4.7	0.081	–	
		50	120	520	30	8	0.5	9.6	0.025	Σ=6.4															
Ni-Al	61.9 <sub>2</sub>				38.0 <sub>8</sub>					–	–	–	LN <sub>2</sub>			50	160	810	30	14	1.0	7.4	0.111	Σ=4.0	
																50	175	1160	30	25	1.5	14.7	0.307	Σ=4.9	
	–	–	–													50	180	1250	45	25	2.5	–	–	–	
Ni-Mn-Ga	46.8					30.9	22.3			0.19	–	<0.02	LAr	LAr		200	290	1420	60	5	6.2	0.4	4.703	–	
																12.5	180	120	15	73	0.3	47.3	0.030	–	
	51.2					27.8	21.0			–	<0.02	–	LN		C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	100	150	450			1.7	23.6	0.108	–	
																100	220	450			2.5	8.0	0.467	–	
51.0					27.9	21.1			0.17	–	–	LAr				100	190	390	100	25	1.9	13.1	0.283	6.2/2.1	
																100	220	400			2.2	10.7	0.310		
Ti										–	12.4	–	LN				200	233	1730	80	25	8.1	15.6	0.778	–
Ni										–			LAr	LAr		100	400	1300	45	50	5.6	29.0	0.606	4.3/1.8	
																50	390	300	45		2.6	11.7	0.337	4.5/3.1	
																50	390	260	15*	25	1.5	7.3	0.311	8.0/3.6	

**Позначення:** «LAr, LN» – рідкі аргон та азот; «C» – ємність накопичувального конденсатору; «U<sub>m</sub> та I<sub>m</sub>» – максимальні напруга та струм в розрядному імпульсі, обидва за формою близькі до півперіоду синусоїдального сигналу, «τ» – тривалість імпульсу; «ΔE/імп» – усереднене значення енергії в імпульсі ( $\int_0^{\tau} U(t)I(t) dt \approx U_m I_m \tau / 4$ ; «ΔE/Δm» – усереднене значення енергії на одиницю маси порошку; «Δm/Δt» – усереднене значення маси порошку, що виробляється в одиницю часу; «Δm/m» – процент порошку, що походить із катоду (-) та аноду (+) або з обох електродів (Σ); “–” – не вимірялось

## Додаток 20 Оцінки розподілів мікронних частинок електроіскрових порошків за розмірами та похибки їх визначення

Метод просіювання було використано для визначення долі фракції порошку крихкого сплаву Ni-Mn-Ga [369], отриманої внаслідок механічного розколювання гранул в процесі ЕІ диспергування в рідкому Ag при значних потужностях електричних розрядів ( $\Delta E/\text{імп}=6.2\text{Дж}$ ). В порошку переважала «механічна» фракція. Порошок було піддано сепарації через сита із діаметром отвору 1, 0.5, 0.071, 0.05, 0.04 мм. Найбільші частинки мали голкоподібну форму із аспектним відношенням  $5\div 8$ . Фракція порошку в діапазоні розмірів частинок від 0.071 до 0.5 мм піддавалась ще і магнітній сепарації. Це дало змогу відокремити голкоподібну фракцію порошку від кулеподібної. Причиною різної намагнічуваності голкоподібних та кулеподібних частинок є значно менший розмагнічуючий фактор голкоподібних частинок, ніж кулеподібних та різний хімічний склад та/або внутрішня структура порошків, що належать голкоподібним і кулеподібним фракціям. Відносну долю всіх фракцій, отриманих таким шляхом, наведено в Таблиці 1.

Таблиця Д19.1 Відносний розподіл у вагових процентах фракцій порошку, отриманих сепарацією порошків через сита

Діаметр отвору сита [мм]	X>1	1>X>0.5	0.5>X>0.071	0.071>X>0.05	0.05>X>0.04	0.04>X
Мех. Фракція ("Голки")	18.6%	34.1%	29.4%	0.7%		
Фракція "Кулі"				3.4%	4.0%	9.7%
Загалом	18.6%	34.1%	29.4%	4.2%	4.0%	9.7%

ЕІ диспергування сплавів Ni-Mn-Ga в менш енергетичних режимах спричиняло зміщення розподілу за розмірами в область менше, ніж 70 мкм, в якій аналіз шляхом просіювання стає дуже грубим з огляду на малу роздільну здатність за розмірами і обмеженням знизу 40 мікрометрами. З цієї причини аналіз порошків сплавів Ti-N-Cu-Zr було проведено гранулометричним методом на апараті CILAS 715 E482. В розподілі частинок за розмірами (Рис. Д20.1) перша область – низькорозмірна із характерним розміром частинок менше 1.5  $\mu\text{м}$ . Кількість її може сягати 25ваг. %. Друга область, із розмірами частинок більше, ніж 30 мкм, характерна своєю поганою статистикою. У всіх сплавах загальна кількість цієї фракції не перебільшувала 5-10ваг.%. Третя фракція, із розміром частинок нижче 30 мкм, має складний розподіл за розмірами, який залежить від хімічного складу сплаву. Такий складний вид розподілу зумовлений злипанням гранул порошку, оскільки в методі аналізується суспензія. Найбільш ефективним методом, який використовувався для більшості досліджених сплавів, можна вважати металографічний аналіз за допомогою оптичної мікроскопії та СЕМ.

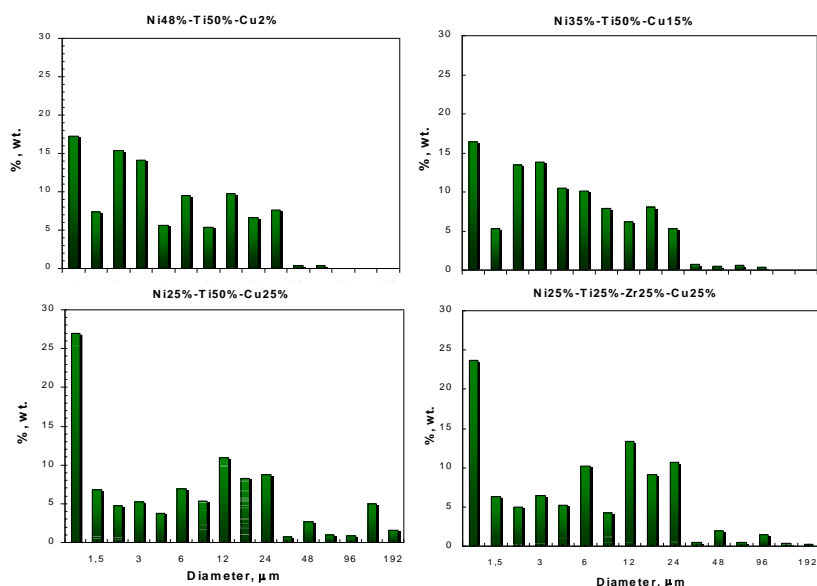


Рис. Д.20.1 Розподіл по розмірам частинок сплавів Ti-N-Cu-Zr, отриманих електроерозійним методом в етанолі гранулометричним методом на апараті CILAS 715 E482. Подається за [139].

Для шліфів порошків, замішаних в епоксидній смолі, переріз евентуально може проходити через будь-яке місце частинки і для сферичної частинки радіусу  $R_0$  експериментально може спостерігатися радіус  $r$  перерізу в діапазоні від 0 до  $R_0$ . Детальну оцінку похибки визначення діаметру можна знайти в дисертації Гільчука А.В. [382], виконаної під керівництвом автора дисертації. Зокрема, середнє значення радіусу і

квадрату радіусу перерізу, що спостерігається, для частинки радіусом  $R_0$  становить:

$$\langle R \rangle = \int_{-(R_0-\varepsilon)}^{R_0-\varepsilon} F(r) r dr \quad \langle R^2 \rangle = \int_{-(R_0-\varepsilon)}^{R_0-\varepsilon} F(r) r^2 dr \quad (\text{Д20.1})$$

де  $F(r)$  – щільність імовірності перерізання частинки в процесі шліфування так, щоб спостережений радіус перерізу становив  $r$ . Враховано також, що спостерігати перерізи частинок з радіусом, меншим за деяке значення  $\varepsilon$  порядку найменших частинок абразивного матеріалу, неможливо.

Нехтуючи крайовими ефектами і вважаючи, що всі можливі перетини рівноймовірні, а, отже, імовірність перетнути частинку на відстані  $x$  від центру  $F(x)=1/2R_0$ , отримаємо остаточно:

$$\sigma^2 = \langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2 \approx 0.05 R_0^2 \quad \sigma \approx 0.224 R_0 \quad (\text{Д20.2})$$

Як видно із викладеного, виміряні значення діаметру частинок будуть занижені приблизно на 21%. Отримана оцінка дає максимально можливу похибку визначення радіусу, абсолютне значення якої тим більше, чим більше радіус. Відносна статистична похибка визначення кількості частинок становить  $1/\sqrt{N}$ , де  $N$  – кількість частинок данного радіусу. З огляду на малу кількість дуже великих частинок, що аналізується на фото, відносна статистична похибка для них завжди була висока. Із урахуванням зазначеного, можна вважати наведений метод ефективним інструментом вивчення розподілу частинок за розмірами в межах від декількох мікрометрів до декількох сотень мікрометрів.

## Додаток 21 Оцінка долі нанофракції в електроіскрових порошках

В порошок Ti, отриманому в середовищі рідкого нітрогену (Ti-N), кількість нітрогену, визначена методом Кьельдаля, становила 11.24ваг.%. Фітинг PC даних (Рис. Д30.2 Додаток 30) [371, 372] базувався на основі декількох моделей і дозволив привести до збігу оціненого за моделями значення вмісту нітрогену із виміряним. Це дало можливість визначити фазовий склад і структуру порошку Ti-N. За результатами аналізу можна стверджувати, що Ti зазнав нітридації, причому частинки мікронної фракції лише часткової, нано- фракція складається із  $\delta\text{-TiN}_x$  (осборніту) (Рис. Д21.1b, Таблиця Д30.3) та, можливо, певної долі оксиду TiO або оксинітриду Ti(N,O). Результати СЕМ виявили неоднорідний склад мікронних частинок, які склалися із областей, збагачених та збіднених на нітроген (Рис. Д20.1a, Таблиця Д30.2). Це дозволило визначити співвідношення нано- та мікронної фракції. Співставлення складу і мікроструктури окремих мікронних частинок, утворених із електродів, зроблених із сплаву ВТ-16, та шматочків Ti марки ТГ-110 дозволило визначити частку і механічної фракції. В результаті встановлено, що в порошок Ti вміст останньої становив 3÷4ваг.%, вміст мікронної фракції – 77±10ваг.%, нано- фракції у вигляді  $\delta\text{-TiN}_x$  – 19±10ваг.%. З урахування вмісту азоту в  $\delta\text{-TiN}_x$  кількість Ti від всього, що міститься в порошок і утворює нанофракцію, становить 18%.

Показовими є також експерименти з отримання методом ОЕІД порошку Ni в криогенних рідинах. Рентгеноструктурні дані показали, що окрім Ni в порошок, отриманому в рідкому Ag, присутній оксид нікелю NiO (бунсеніт, просторова група  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 8.347\text{\AA}$ ). Рефлекси від нього значно ширше у порівнянні із рефлексами від Ni (Рис. Д21.3), області когерентного розсіювання – 10 нм. Обидва фактори вказують на нанокристалічний стан, в якому знаходиться оксид. Кількісний фазовий аналіз дає вміст NiO в порошок у 5.5ваг.%. Доречно припустити, що поява оксиду Ni завдячує окисленню порошку при зберіганні, причому, в першу чергу, нанофракції. Тоді кількість Ni, яка міститься в останній, відносно всього Ni можна знайти із долі оксиду в порошок, і вона становить 4.4ваг.%.

Дані PCA для порошку, отриманого в рідкому нітрогені, виявили в спектрах додаткові рефлекси практично на тих самих кутах. Їх інтенсивність була суттєво більше, ніж в спектрі порошку, отриманого в Ag, а розмір областей когерентного розсіювання такий самий – 10 нм. Якщо припустити, що вони належать оксиду Ni, то доля NiO в порошок становить 15.5ваг.%, а кількість Ni в нанофракції має бути 12.6ваг.%. Це майже втричі більше, ніж в порошок, отриманому в рідкому Ag. З іншого боку, логічним буде припустити, що додаткові рефлекси радше належать нітриду Ni NiN (ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) 01-076-8853, просторова група  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 4.176_2\text{\AA}$ ). За результатами кількісного аналізу, вміст нітриду становить тоді 33.5ваг.%. Звідси можна визначити вміст нітрогену в усьому порошок, який становив 6.45ваг.%. Якщо припустити, що, в основному, нітрид Ni NiN



знаходиться в нанофракції, то кількість Ni в останній по відношенню до всього Ni має становити 28.9ваг.%. Як показують результати СЕМ, не тільки нанофракція зазнає нітридизації – на поверхні мікронних частинок чітко видно кристаліти, які є нітридом Ni (Рис. Д21.1). Оцінка долі нанофракції є явно завищеною, по-перше, із зазначеної причини, а по-друге, з огляду на неможливість за результатами РСА однозначно встановити належність додаткових рефлексів – до NiO або до NiN. Більш імовірно, що в порошку присутні обидва компоненти, і тоді кількість нанофракції має лежати між двома значеннями 12.6 та 28.9ваг.%.

В іншій нашій роботі [373], присвяченій дослідженню ЕІ порошоків Ti-Ni-Cu-Zr як рентгеноструктурним, так і електронномікроскопічним методом показано, що під дією високих температур замість оксидів  $TiO_x$  та NiO з'являються діоксид  $TiO_2$  та елементний Ni. При цьому, в вихідному порошку, отриманому в рідкому Ag, найдрібніша фракція може трактуватися як суміш  $TiO_x$  та NiO, а в порошках, отриманих в рідкому нітрогені, ще і TiN. При нагріванні в калориметрі свіжеотриманого в рідкому Ag порошку було зафіксовано потужний екзотермічний пік (~170 Дж/г), що значно більше за типові значення тепловиділення при структурних фазових переходах. Пік було пов'язано із перебігом двох реакцій в нано-структурній фракції порошку: ендотермічної реакції відновлення  $NiO \rightarrow Ni + O$  та екзотермічної реакції окислення  $TiO_x + O \rightarrow TiO_2$ . За обрахованою ентальпією сумарної реакції оцінена кількість суміші TiO та NiO лежить в межах 10 ваг.%. Тобто, кількість елементного Ti та Ni, що входить в нано-розмірну фракцію порошку, є менше цієї величини. Проте, як показано в тій же роботі, не вся нано-розмірна фракція складається із елементних Ti та Ni. Тому отримана оцінка може бути дещо занижена. За аналогічною методикою була оцінена сумарна кількість оксидів  $TiO_x$  та NiO у вигляді нанофракції в порошках сплаву Ti-Ni-Hf. Її кількість становила 10÷15ваг.%.

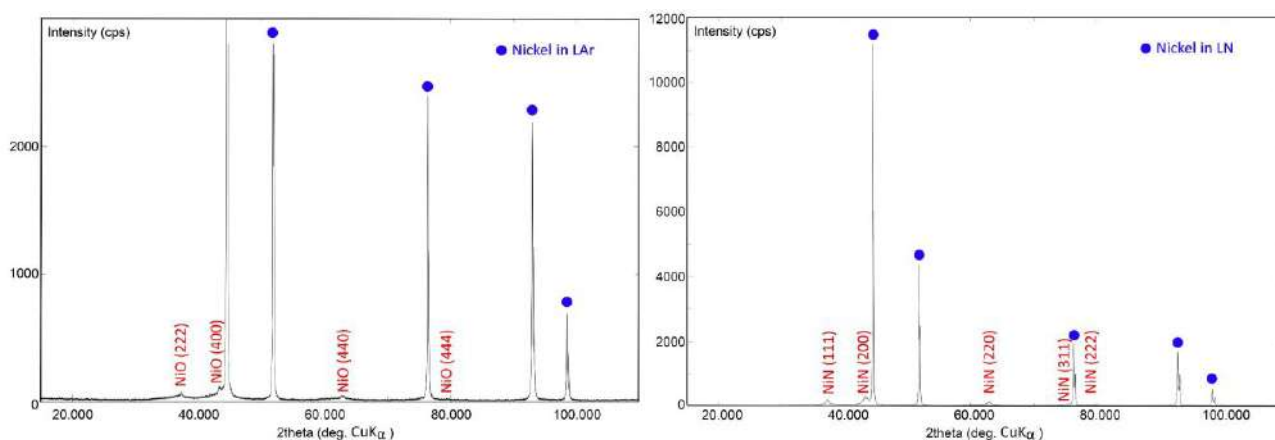


Рис. Д21.1 Рентгеноструктурні спектри електроіскрового порошку Ni, отриманого в середовищі рідкого Ag (ліворуч) та рідкого нітрогену (праворуч). Проіндексовано тільки додаткові до нікелевих рефлекси, які можуть належати як оксиду NiO (ліворуч), так і нітриду нікелю NiN (праворуч).

## Додаток 22 Результати аналізу Оже-спектроскопії електроіскрових порошків сплавів Ti-Ni-Cu-(Zr), отриманих в етанолі

Аналіз складу поверхні частинок спресованого порошку було зроблено методом Оже спектроскопії для порошку НТМ-3 (Таблиця Д19.2). Склад Ti, Ni та Cu не збігався із номінальним: сумарна кількість Ni та Cu не дорівнювала кількості Ti. Форма піку вуглецю у вигляді двох зубців є типовою для елементного C, тобто вуглець на поверхні частинок в вихідних зразках знаходиться в незв'язаному стані (Рис. Д22.1а). Зразки було піддано іонному травленню іонами  $Ar^{++}$  зі швидкістю травлення  $20 \pm 10 \text{ \AA/хв}$  для послідовного знімання верхніх шарів частинок порошку. Після 10 хвилин травлення пік вуглецю істотно поменшав, інтенсивності аналітичних піків Ni та Cu помінялися, значно зріс пік кисню (Рис. Д22.1б). Після години травлення найпомітнішими наслідками було значне збільшення концентрації кисню, відносне збільшення Ti, істотне зменшення концентрації вуглецю. Форма піка C змінилася (три характерні зубці) і свідчить про зв'язаний стан C, типовий для складу TiC (Рис. Д22.1г). Висока концентрація кисню в поверхневому шарі частинок свідчить про те, що істотна доля частинок вкрита шаром суміші оксиду Ti та оксикарбиду Ti. Так, спектру, наведеному на Рис. Д22.1г, відповідає концентрація елементів: Ti – 51ат.%, C – 11ат.%, O – 35ат.%, Ca – 3ат.%, S – 1ат.%.

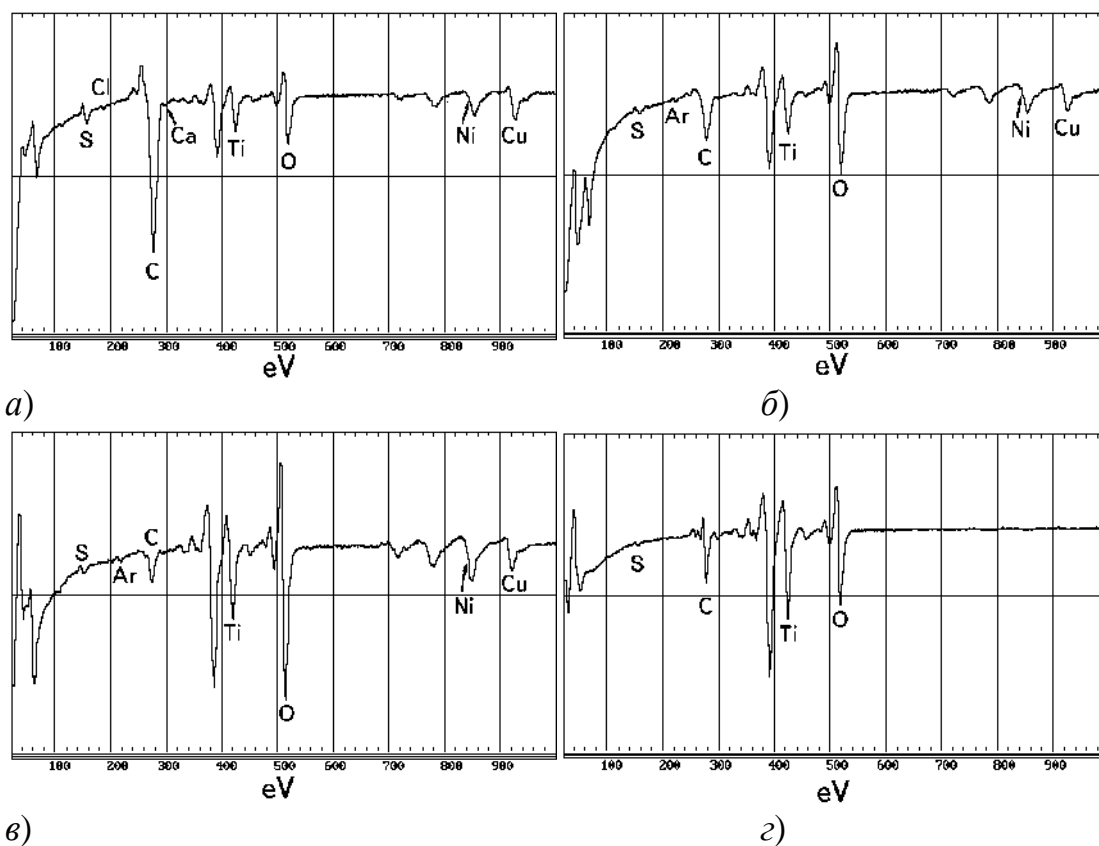


Рис. Д22.1 Оже спектри частинок порошку НТМ-3, підданого іонному травленню: а) – до травлення; б) – після 7 хвилин травлення; г) – після травлення протягом 1 години 7 хвилин; з) – локальний спектр поверхні окремої частинки, що відповідає за складом оксикарбиду Ti. Із роботи автора [139].

## Додаток 23 Деякі із властивостей робочих рідин, що використовувалися в процесі об'ємного електроіскрового диспергування

Таблиця Д23.1 Параметри фізичних величин робочих рідин, що використовувались в методі ОЕІД.  $T_B$ ,  $\Delta H_B$  – температура кипіння та теплота випаровування;  $\rho$  – густина;  $\sigma$  – коефіцієнт поверхневого натягу;  $\lambda$  – теплопровідність;  $C_p$  – теплоємність при сталому тиску;  $\chi$  – температуропровідність;  $\mu$  – динамічна в'язкість;  $D$  – коефіцієнт самодифузії. Верхні індекси  $l$  та  $g$  відповідають значенням в рідкому та газоподібному станах при температурі кипіння рідини. Для етанолу значення в рідкому стані бралися для 298К. Дані для рідин подаються за довідником NIST [771], виділені курсивом – за таблицями сайту [772]. Рядок “*Liquid Ni*” містить відповідні величини для Ni, що по порядку є такими ж для досліджених сплавів в рідкому стані

Liquid	$T_B$ K	$\Delta H_B$ kJ/mol	$\rho$ kg/l	$\sigma$ N/m	$\lambda/\lambda_g$ W/m/K	$C_p^l/C_p^g$ J/mol/K	$\chi^l/\chi^g$ m <sup>2</sup> /s	$\eta/\eta^g$ μPa·s	$D$ m <sup>2</sup> /s	Chem. activity	Products of interactions	Hollow particles
<i>Liquid Ni</i>	3153	377	8.91	1.839	60	43.1	8.21E-2	3820	5.32E-9	Low	–	–
<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</i>	352	42.3	0.785 1.63E-3	0.017	0.153 0.015	112.4 74.0	7.98E-8 0.57E-5	1074 10	1.34E-9 1.71E-5	High	Oxides, hydro- xides carbides	Rarely
<i>Liquid N<sub>2</sub></i>	77	5.6	0.806 0.46E-3	0.009	0.15 0.0075	57.2 31.5	9.11E-8 1.45E-5	161 5	1.93E-9 2.01E-6	Mode- rate	Nitrides, oxides	20÷40%
<i>Liquid Ar</i>	87	6.4	1.395 0.57E-3	0.013	0.13 0.0055	44.6 22.6	8.36E-8 1.71E-5	271 7	1.38E-9 2.02E-6	Inert	Traces of oxides	Rarely

Вибір Ni для порівняння обумовлено по-перше, його домінуючою присутністю або, як мінімум, наявністю в більшості досліджених сплавів, а по-друге, термофізичні параметри рідкого Ni та металевих розплавів мають один і той самий порядок. Коефіцієнт поверхневого натягу для Ni в рідкому стані взято із роботи [394] при температурі 1873К, коефіцієнт динамічної в'язкості  $\eta$  із [773], коефіцієнт теплопровідності із [391]. За значеннями  $\eta$  за формулою Стокса-Айнштейна  $\eta = k_B T / 3\pi a D$  обраховувався коефіцієнт самодифузії  $D$  речовин, де  $a$  – діаметр атому (молекули).

## Додаток 24 Зростання газового пухиря довкола розжареної частинки

Подібно до того, як це було зроблено в нашій роботі [371] для частинок Ti, радіус  $R_b$  термодинамічно стійкої оболонки пари навколо розплавленої сферичної краплі радіуса  $R_{md}$  (Рис. Д24.1) можна наближено оцінити при температурі краплі  $T$  із закону збереження енергії:

$$\lambda_N m_N + C_p^N (\langle T \rangle - T_{LN}) = C_{md} (T_{max} - T) \quad (Д24.1)$$

де  $\lambda_N$  – теплота випаровування робочої рідини (наприклад, рідкого азоту),  $m_N = \rho_N \frac{4}{3} \pi (R_{LN}^3 - R_{md}^3)$  – маса випаровуваної рідини в оболонці,  $C_p^N$  та  $C_{md}$  – повна теплоємність газової оболонки і розплавленої краплі, розраховані в наближеннях ідеального газу і Дюлонга-Пті, відповідно.  $T_{max}$  і  $T_{LN}$  є максимальною (початковою) температурою розплавленої частинки і точкою кипіння рідини.  $\langle T \rangle = (T + T_{LN})/2$  – середня температура газу всередині оболонки при тиску  $P$ . Очевидно, що (Д24.1) не враховує динаміку оболонки та краплі, внутрішню конвекцію газу всередині оболонки та радіаційні втрати. Використовуючи (Д24.1), можна знайти залежності відносного радіуса оболонки випарів  $R_b/R_{md}$  від відносної температури  $T/T_{max}$  (Рис. Д24.1):

$$\left( \frac{R_b}{R_{md}} \right)^3 = 1 + 12 R_B^2 \frac{\rho_{Ni}}{\mu_{Ni}} \frac{T_{max}}{P} \frac{(T^* + T_{LN}^*)(1 - T^*)}{(7R(T^* - T_{LN}^*) + 4\lambda_N/T_{max})} \quad (Д24.2)$$

де  $R_B$  – газова стала,  $\rho_{Ni}$  та  $\mu_{Ni}$  – густина та атомна вага частинки (наприклад Ni), \* – означає відповідну відносну температуру, нормовану на  $T_{max}$ . Залежності від тиску є ілюстративними, оскільки важко очікувати настільки стрімкого охолодження і зростання пухиря (Таблиця Д26.1), щоб це спричиняло суттєве зростання сил спротиву з боку рідини.

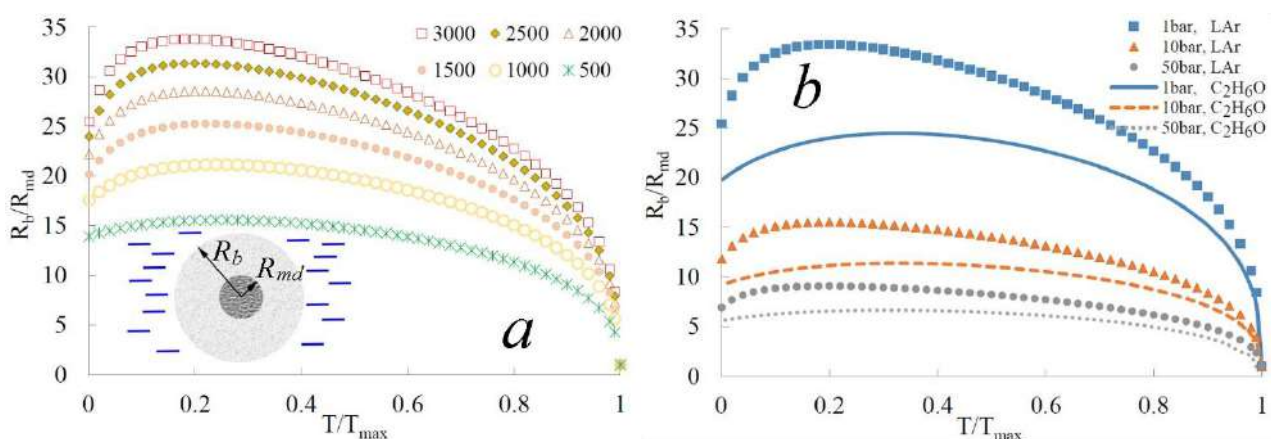


Рис. Д24.1 Залежність відносного радіуса оболонки випарів  $R_b/R_{md}$  від відносної температури  $T/T_{max}$  частинки, залежно від *a*) початкової температури  $T_{max}$  частинки Ni в середовищі рідкого нітрогену при зовнішньому тиску 1 атм. та *b*) тиску і типу робочої речовини (маркери – рідкий Ar, лінії –  $C_2H_5OH$ ) при початковій температурі 3000K. На вставці модель частинки всередині газового пухиря.

## Додаток 25 Втрати енергії та зростання розмірів парової бульбашки довкола розжареної частинки за рахунок випаровування в кнудсеновському режимі

В цьому режимі довжина вільного пробігу молекул газу  $l$  набагато менше діаметру  $d$ :

$$\mathcal{Kn} = \frac{l}{d} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi a^2 p d} \ll 1 \quad (\text{Д25.1})$$

де  $a$  –газо-кінетичний діаметр молекул газу,  $p$ ,  $T$  – тиск і температура газу,  $k_B$  – стала Больцмана. В Додатку 26 числа Кнудсена розраховані для тиску в 1атм. і для частинки діаметром  $d = 20$  мкм; температура молекул робочої речовини і розплавленої краплі дорівнює температурі їх кипіння.

Для максвелівського розподілу за швидкостями частинок випарів енергія, що втрачається частинкою в одиницю часу за рахунок випаровування «гарячих» власних атомів і взаємодії із «холодними» випареними атомами газу робочої рідини, становить:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \int_0^\infty \frac{m_{md} v^2}{2} dZ_{md} - \int_0^\infty \frac{m_l v^2}{2} dZ_l \quad (\text{Д25.2})$$

$dZ_{md}$  і  $dZ_l$  – кількість «гарячих» атомів випарів і «холодних» газу, що проходять через площу  $\Sigma = \pi d^2$ :

$$dZ = \Sigma \cdot n \cdot v \cos \vartheta \cdot \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d^3 \vec{v} \quad (\text{Д25.3})$$

Тут  $\vartheta$  – кут до нормалі поверхні, від якої відлітає частинка, а  $d^3 \vec{v} = v^2 \sin \vartheta dv d\vartheta d\varphi$  в сферичній системі координат. Враховуючи ізотропію руху молекул та інтегруючи по азимутальному куту  $d\varphi$  від 0 до  $2\pi$  та зенітному куту  $d\vartheta$  від 0 до  $\pi/2$ , отримане значення  $dZ$  підставляємо в (Д25.1). Інтегруючи по  $dv$ ,

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = - \left( \frac{2R_B}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \Sigma \cdot p \cdot \left( \sqrt{\frac{T_{md}}{\mu_{md}}} - \sqrt{\frac{T_l}{\mu_l}} \right) \quad (\text{Д25.4})$$

де тиск  $p = nk_B T$ ,  $n$  – концентрація випарених молекул,  $\mu$  – атомна (молярна) вага,  $R_B$  – газова стала.

Втрачена частинкою енергія іде на випаровування робочої речовини молекулярної маси  $\mu_l$ , кількість якої можна знайти, поділивши (Д25.1) на теплоту випаровування  $\lambda = \Delta H_B / \mu_l$ . Звідси, для сферичного пухиря навколо сферичної частинки із густиною  $\rho_l$ , отримаємо швидкість випаровування:

$$\frac{dm}{dt} = \pi \frac{\rho_l}{6} \frac{d(D^3 - d_{md}^3)}{dt} = \pi \frac{\rho_l}{2} D^2 \frac{dD}{dt} = \frac{d\mathcal{E}}{dt} \frac{\mu_l}{\Delta H_B} \quad (\text{Д25.5})$$

Враховуючи, що в режимі молекулярної течії діаметр пухиря  $D \approx d_{md}$ , швидкість зростання парогазової бульбашки становить:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{2}{\pi \rho_l D^2} \frac{d\mathcal{E}}{dt} \frac{\mu_l}{\Delta H_B} = \frac{2p}{\rho_l \Delta H_B} \left( \frac{2R_B}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \sqrt{\frac{T_{md}}{\mu_{md}}} - \sqrt{\frac{T_l}{\mu_l}} \right) \quad (\text{Д25.6})$$

## Додаток 26 Вплив робочої речовини на процеси уповільнення розплавлених частинок та їх охолодження робочою рідиною в процесі ОЕІД

В умовах сформованого Лейденфростівського прошарку слід врахувати, що наявність газового прошарку між частинкою і середовищем зменшує коефіцієнт опору  $C_R$ , проте тільки при великих значеннях чисел Рейнольдса ( $Re > 600$ ) (див. [774, 775, 776] і посилання там). Для діапазону значень чисел  $Re$ , що типовий для частинок ЕІ порошку, прийнятним буде використання стандартної залежності коефіцієнту опору  $C_R$  від  $Re$ . Згідно з цією залежністю, із зростанням числа Рейнольдса коефіцієнт опору різко зменшується, прямує до асимптотичного значення  $\sim 0.4$  при  $Re \gg 10^3$ . Можливі відхилення залежності коефіцієнту  $C_R$  від стандартної кривої можна очікувати для розжарених сферичних частинок, завдяки плівковому кипінню, оскільки *a priori* товщина Ландефростової плівки невідома. У випадку малих частинок і малих швидкостей вона за розмірами може зрівнятися із розмірами частинки, і тоді рух системи частинка-парогазова плівка радше відповідає руху сферичної «газової» краплі в іншій рідині. В такому випадку зменшення швидкості тим більше, чим менше відношення в'язкостей  $\eta_g/\eta_l$  краплі і середовища, в якому вона рухається, прямує до залежності для коефіцієнту опору бульбашок (див. [777] і посилання). Тоді, починаючи із деякого значення числа  $Re$ , крапля починає деформуватися, і майже на порядок збільшується коефіцієнт опору  $C_R$ . Критерієм деформації є значення числа Вебера  $We = \frac{\rho u^2 d_{md}}{\sigma} = 4$  [777]. В Таблиці Д26.1 наведено значення числа Вебера для частинки діаметром 20 мкм та швидкості 5м/сек та критичне значення швидкості частинки  $u_{We}$ , при якій досягається значення  $We = 4$ . Критичні значення для всіх рідин не набагато менше максимального початкового значення швидкості 5м/сек і зменшуються із зменшенням розмірів частинок. Різке зростання коефіцієнту опору при  $We = 4$  потенціально зменшує час, за який частинка уповільниться, і ефекти природної конвекції стануть домінуючими. З урахуванням зазначеного рівняння руху частинки діаметру  $d_{md}^3$  густиною  $\rho_{md}$  в середовищі густиною  $\rho$ :

$$\rho_{md} \frac{\pi d_{md}^3}{6} \frac{du}{dt} = g(\rho_{md} - \rho) \frac{\pi d_{md}^3}{6} - C_R \frac{1}{2} \pi d_{md} \rho u^2 \quad (\text{Д26.1})$$

де прийнято, що товщина газового прошарку значно менше, ніж діаметр частинки  $d_{md} \approx D$ ,  $C_R$  – коефіцієнт опору середовища. На сьогоднішній день застосовується з десяток як теоретичних, так і напівемпіричних виразів для коефіцієнту опору  $C_R$  різної степені точності, залежно від діапазону значень числа Рейнольдса  $Re$  [777, 778, 779]. Для незначних значень числа  $Re < 500$  прийнятним наближенням є формула, яку узагальнено можна подати у вигляді:

$$C_R = \frac{24}{Re} (1 + \alpha Re^n) \quad (\text{Д26.2})$$

де  $\alpha \approx 1/6$ ,  $n \approx 1/2 \div 2/3$  для різних інтерпретацій. При малих значеннях  $Re$  рівняння (Д26.2) дає значення сили тертя  $F_R$ , що відповідає Стоксовській ламінарній течії:

$$F_R = \frac{24}{Re} \frac{1}{2} \pi d_{md}^2 \rho u^2 = 12 \pi d_{md} \eta_l u \quad (\text{Д26.3})$$

Для зручності аналітичного розв'язку (Д26.1) будемо вважати, що в (Д26.2)  $\alpha = 1/6$ ,  $n = 2/3$ . Для чисел Рейнольдса  $Re > 0.1$  в рівнянні (Д26.1) знехтуємо силою Архімеда і тоді, підставивши в явному вигляді значення числа Рейнольдса, дістанемо:

$$\rho_{md} \frac{\pi d_{md}^3}{6} \frac{du}{dt} = -12 \pi d_{md} \eta_l u - 4 \pi d_{md}^2 \left( \frac{\rho^2 \eta_l}{d_{md}} \right)^{1/3} u^{5/3} \quad (\text{Д26.4})$$

Рівняння (4) можна переписати у вигляді:

$$\frac{du}{dt} = -\beta u - \gamma u^{5/3}, \quad \beta = \frac{36 \cdot 4 \cdot \eta_l}{\rho_{md} d_{md}^2}, \quad \gamma = \frac{24}{\rho_{md}} \left( \frac{\eta_l \rho^2}{d_{md}^4} \right)^{1/3} \quad (\text{Д26.5})$$

Після заміни  $\xi = u^{2/3}$  рівняння (Д26.5) інтегрується від початкового значення  $u_0 = 5 \text{ м/с}$  (число Рейнольдса  $Re_0$ ) до кінцевого  $u_\infty$  (число Рейнольдса  $Re_\infty$ ), що відповідає часу  $\tau_c$ , коли врівноважуються вплив сили опору і сили Архімеда. Після нескладних алгебраїчних перетворень дістаємо час  $\tau_c$ , достатній для досягнення цієї швидкості:

$$\tau_c = \frac{3}{\beta} \zeta, \quad \zeta = \ln \left[ \left( \frac{Re_\infty^{2/3} + 6}{Re_0^{2/3} + 6} \right) \left( \frac{Re_0^{1/3}}{Re_\infty^{1/3}} \right) \right] \quad (\text{Д26.6})$$

Тут  $\zeta$  набуває значень порядку 1 і час  $\tau_c$  фактично визначається значенням  $\beta$ .

Таблиця Д26.1 Вплив параметрів фізичних величин робочих рідин, що використовувались в методі ОЕІД. Рядок "*Liquid Ni*" містить відповідні величини, релевантні для нікелю.  $a$ ,  $l$ , – газокінетичний діаметр і довжина вільного пробігу молекул при  $T_B$ ;  $dD/dt$  – швидкість зростання газового пузиря довкола розплавленої частинки в Кнудсенівському режимі;  $Kn$ ,  $\Delta t$ , – число Кнудсена та оціночна тривалість Кнудсенівського режиму від початку охолодження;  $D \cdot dT/dt$  – добуток швидкості охолодження на діаметр частинки [м];  $\Delta T$  – зменшення температури краплі за рахунок її випаровування та радіації в кнудсенівському режимі, визначені для частинки діаметром  $0.2 \mu\text{м}$ ;  $Re_0$  та  $We$  – числа Рейнольдса та Вебера, визначені для частинки діаметром  $D=20 \mu\text{м}$  із швидкістю  $5 \text{ м/сек}$ ;  $u_\infty$ ,  $Re_\infty$ ,  $\tau_c$ ,  $\Delta s$  – граничне значення швидкості, число Рейнольдса, що йому відповідає, час, необхідний для встановлення  $u_\infty$  та відстань, яку проходить частинка за цей час;  $u_{We}$  – швидкість, що відповідає критичному значенню числа Вебера  $We=4$ ;  $\Delta T_{1/d}$ ,  $\Delta T_{1/d^2}$  – початкове зменшення температури краплі діаметром  $D=20 \mu\text{м}$  за час  $\tau_c$  за рахунок випаровування краплі + радіації та конвективного теплообміну, відповідно.

Liquid	$a$ [Å]	$l$ [μm]	$Kn$	$dD/dt$ [m/s]	$\Delta t$ [μs]	$D \cdot dT/dt$ [C <sub>Kn</sub> ]	$\Delta T$ [K]	$Re_0$	$u_\infty$ [mm/s]	$Re_\infty$	$\tau_c$ [ms]	$\Delta s$ [mm]	$We$	$u_{We}$ [m/s]	$\Delta T_{1/d}$ [K]	$\Delta T_{1/d^2}$ [K]
<b>Liquid Ni</b>	1.35	5.4	2.7E-1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2	6.4	–	–
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	3.04	0.100	5.0E-3	0.011	8.8	10.1	446	73	0.4	0.01	0.15	0.8	23	2.1	78	8
<b>Liquid N<sub>2</sub></b>	3.64	0.018	9.0E-4	0.064	1.6	8.6	65	502	2.7	0.28	1.08	5.4	45	1.5	467	54
<b>Liquid Ar</b>	3.40	0.023	1.2E-3	0.048	2.1	10.8	123	515	1.5	0.16	0.68	3.4	54	1.4	366	34



## Додаток 27 Режими охолодження частинок за рахунок примусової та природної конвекції та безрозмірні параметри для визначення інтенсивності теплообміну між розжареною частинкою і робочою рідиною

Вичерпний огляд робіт, присвячених конфігурації плівки пару на сферах, можна знайти в [780]. Згідно [780], фронтальна частина відносно руху сферичної частинки (з  $\theta < \pi/2$ ) вкрита гладкою плівкою парів (Рис. Д27.1А,Б). З заднього боку частинки форма конфігурації задньої плівки парів залежить від стану рідини: швидкості потоку і ступеня переохолодження рідини. Залежно від першого фактору, розрізняємо примусову і природну конвекцію і для розплавлених частинок гартованих *in situ* в рідину маємо брати до уваги обидві. Залежно від температури рідини, розрізняємо плівкове кипіння насиченої і недогрітої (ненасиченої) рідини на сфері. Перше – це криогенні рідини, друге – етанол.

У випадку плівкового кипіння насиченої рідини більша частина тепла від частинки іде на випаровування, а утворена пара майже не конденсується. Отже, на передньому фронті шар плівки пари товстий і хвилястий; на задній частині сферичної частинки плівка товстішає і в кінцевому підсумку розвивається в купол пари. За частинкою утворюється двофазний хвильовий слід (Рис. Д27.1Б). У випадку кипіння недогрітої (ненасиченої) рідини більша частина тепла іде на нагрів рідини, і тільки частина тепла стає джерелом тепла виключно для випаровування. Бульбашки, які відокремлюються від парової плівки, швидко конденсуються і зникають після нетривалого руху в рідині (Рис. Д27.1В,Г). Коефіцієнт теплопередачі  $h$ , який враховує фізичні параметри і обставини, що визначають характер теплопередачі (властивості рідини, пари, швидкість частинки тощо) визначається через критерій подібності Нуссельта  $Nu$ , що характеризує співвідношення густини дійсного теплового потоку до такого, який би мав місце в умовах тільки теплопровідності через шар рідини завтовшки  $L$ :

$$Nu = \frac{hL}{\lambda} \quad (\text{Д27.1})$$

На практиці  $L$  – характерний масштаб системи. Існує низка експериментальних і теоретичних досліджень, присвячених плівковому кипінню, починаючи від піонерських робіт Бромлі, Кобаяші, Діра і Пуроїта, Мура, Епштейна і Хаусера і до сучасних (див. [780, 781, 782] і посилання в них). Аналіз цих досліджень, зроблений в [780], показує, що для різних режимів плівкового кипіння число Нуссельта може бути подано в універсальних формах, відмінних одна від одної числовим коефіцієнтом порядку одиниці. Причиною такої ситуації є однаковість припущень, що робиться в моделях і схожість експериментальних умов, в яких відповідні формули перевірялися. Зокрема, діапазон діаметрів досліджених частинок лежить в межах 6÷20 мм, швидкості частинок сягали декількох м/сек, досліджено було криогенні рідини, хладогени, органічні рідини та вода. Основні припущення є такі: 1) товщина плівки  $\delta \ll R$ ; 2) течія газу всередині плівки ламінарна; 3) температура

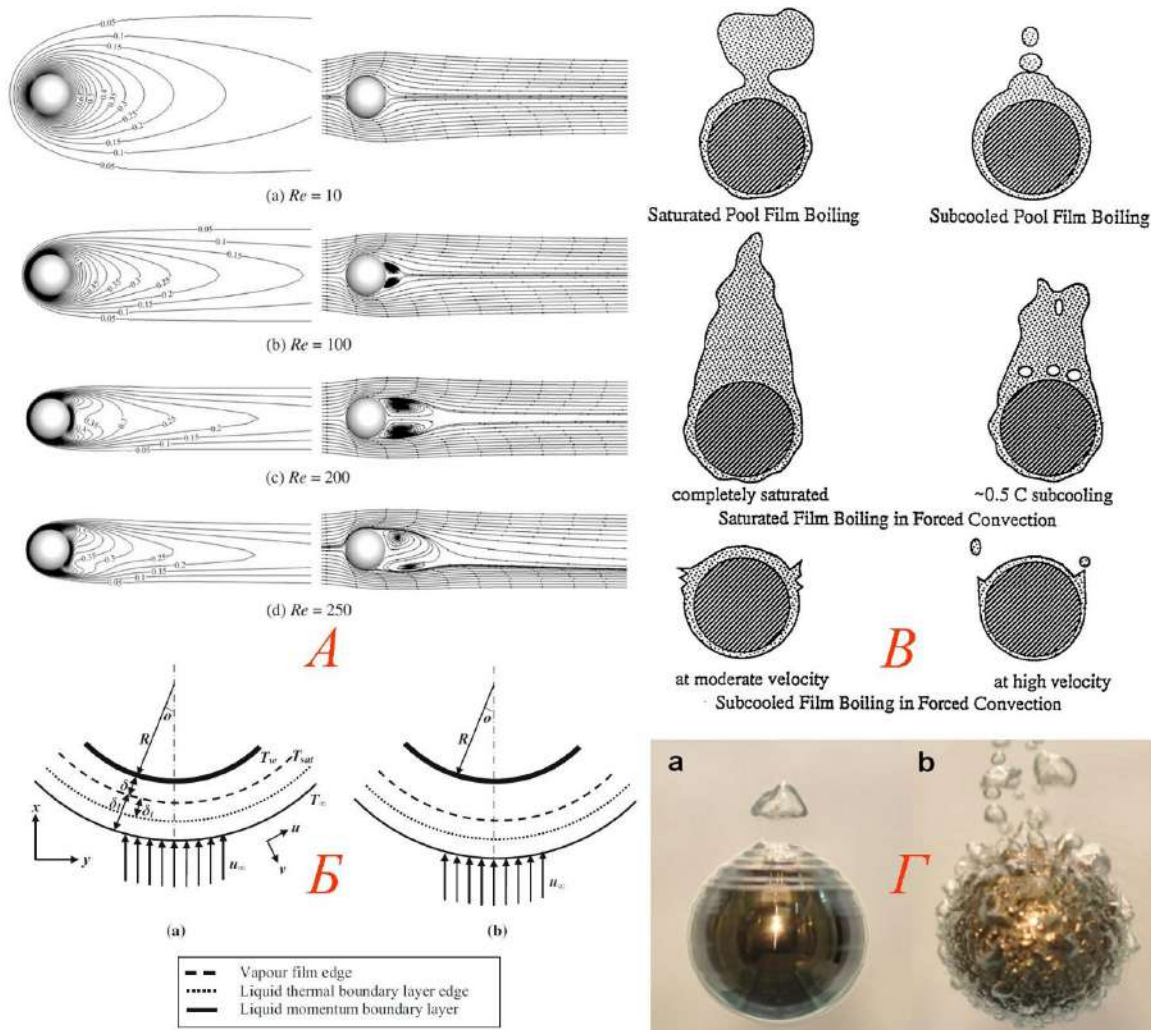


Рис. Д27.1 Плівкове кипіння на сферах: *A*) – потік рідини навколо сфери: нормоване поле температури (ліворуч) і лінії струму (праворуч) для різних значень числа Рейнольдса  $Re$  (за Invalid source specified.); *B*) конфігурація плівки за умов значного (ліворуч) і малого переохолодження рідини;  $\delta$  – товщина газового шару,  $\delta_t$  – товщина термічного шару в рідині, обумовлена теплопередачею в рідині (дорівнює нулю для киплячих рідин);  $\delta_l$  – товщина граничного шару в рідині, зумовлена в'язким тертям (за [354]); *B*) – типові конфігурації парової плівки на розжарених сферичних частинках: зверху-вниз, зліва-направо – природна конвекція: насичене кипіння, кипіння переохолодженої рідини; примусова конвекція: насичене кипіння, кипіння злегка переохолодженої рідини, кипіння переохолодженої рідини на частинці в помірному і швидкому потоках (за [246]); *Г*) – *a*) знімок нагрітої сталеві сфери, що знаходиться в рідині з температурою вище температури Лейденфроста. Тонкий шар пари пульсує в верхній частині сфери; *b*) знімок в момент охолодження сфери до температури Лейденфроста, що проявляється вибуховим викидом бульбашок (за [347]).

частинки повсюди однакова; 4) властивості рідини і газу вважаються незмінними і оцінюються при середніх температурах; 5) термічний шар нехтовно малий; 6) конвективний перенос енергії та імпульсу не враховується [783]. Результати оцінки числа Нуссельта і зв'язаних з ним величин для різних режимів

конвективного теплообміну наведено в Таблиці Д27.1 .

Для визначення інтенсивності теплообміну між розжареною частинкою і рідиною знадобиться значення ще декількох безрозмірних параметрів рідин. Найважливішим серед них є число Прандтля — критерій подібності, що є мірою співвідношення інтенсивності перенесення імпульсу внутрішнім тертям та інтенсивності перенесення енергії теплопровідністю в потоці:

$$Pr = \frac{\text{Кінематична в'язкість}}{\text{Термічна дифузія}} = \frac{\nu}{\chi} = \frac{\eta C_p \rho}{\lambda} \quad (\text{Д27.2})$$

де  $\nu$  та  $\chi$  — кінематична в'язкість та температуропровідність, відповідно. Значення  $Pr$  для обох станів наведено в Таблиці Д27.1. Важливою характеристикою є критерій подібності Якоба  $Ja_{sup}$ , що дає уявлення про співвідношення між енергією, що іде на випаровування оточуючої рідини та на нагрівання парової сорочки навколо неї. Важливим також є модифіковане число Якоба  $Ja'_{sup}$ :

$$Ja_{sup} = \frac{C_p^g (T_{md} - T_l)}{\Delta H_B}; \quad Ja'_{sup} = \frac{C_p^g (T_{md} - T_l)}{\Delta H_B + 0.5 C_p^g (T_{md} - T_l)} \quad (\text{Д27.3})$$

У випадку етанолу відношення енергії, необхідної для нагрівання рідини від кімнатної температури  $T_{RT}$  до температури випаровування, до питомої теплоти випаровування входить в більшість формул, що описують теплопередачу від частинки до рідини. Цей фактор враховується використанням числа Якоба  $Ja_{sub}$ :

$$Ja_{sub} = \frac{C_p^g (T_l - T_{RT})}{\Delta H_B} \quad (\text{Д27.4})$$

В умовах природної конвекції ключовим критерієм подібності є число Архімеда, що характеризує відношення виштовхувальної сили, що діє на частинку діаметром  $d_{md}$ , до сили в'язкості:

$$Ar = \frac{\text{Підіймальна сила}}{\text{В'язкість}} = \frac{g d_{md}^3 \rho_l (\rho - \rho_l)}{\eta^2} \quad (\text{Д27.5})$$

За результатами багатьох спостережень [780, 781, 782], число Нуссельта для насиченого плівкового кипіння в умовах природної конвекції задовольняє закону «степені  $1/4$ », вперше запропонованому Діром [784]. Для сфер формулу узагальнено в [780]:

$$Nu = C \left( \frac{Ar}{Sp'} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{Д27.6})$$

де  $Sp' = Ja'_{sup} / Pr_v$ , а  $C=0.88$  за оригінальною роботою Діра. Вираз (Д27.6) було використано для оцінки числа Нуссельта криогенних рідин в умовах природної конвекції для частинки діаметром 20 мкм. Для етанолу, в якому плівкове кипіння відноситься до випадку кипіння в недогрітій рідині, була взята кореляція Мічійоші [785], що відповідає модифікованому закону «степені  $1/4$ »:

$$Nu = 0.67 \left( \frac{Ar}{Sp'} \right)^{\frac{1}{4}} + 1.45 (Gr Pr_l)^{\frac{1}{4}} \frac{Ja_{sub} Pr_v \eta_l}{Ja_{sup} Pr_l \eta_v} \quad (\text{Д27.7})$$

Для оцінки числа Нуссельта в умовах примусової конвекції було взято кореляцію Епштейна-Хаусера [783] – модель, що широко використовується для обрахунків плівкового кипіння, легко піддається кодуванню і є універсальною, даючи непогані результати як для кипіння насичених, так і недогрітих рідин. В цій моделі вираз для числа Нуссельта подається через безрозмірний діаметр  $\eta_{E-H}$

$$Nu = 2 \left( \frac{3}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{Re^{\frac{1}{2}}}{\beta} \frac{1}{\eta_{E-H}}, \quad \beta = \left( \left( \frac{\rho_v}{\rho_l} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\eta_v}{\eta_l} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Д27.8})$$

Значення  $\eta_{E-H}$  визначається через два параметри  $A$  та  $B$ . Перший залежить від температурного напору, а другий – від недогріву рідини:

$$\eta_{E-H} = \left[ \frac{1}{24A} + \left( \frac{2}{\pi} \right)^2 \left( \frac{B}{A} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{4}}, \quad A = \frac{Ja_{sup}}{Pr_v}, \quad B = \beta \frac{\lambda_l}{\lambda_v} \frac{Ja_{sub}}{Pr_v} Pr_l^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Д27.9})$$

Таким чином, розрахувавши  $\eta_{E-H}$ , можна визначити число Нуссельта і всі пов'язані із ним параметри. Сам цей параметр пропорційний товщині плівки і визначається діаметром частинки та градієнтом швидкості в точці стагнації (при  $\theta=0$  (Рис. Д27.1Б)):

$$\eta_{E-H} = \delta \left( \left( \frac{\rho_v}{\rho_l} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{6u_{env}}{d_{md}\eta_g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Д27.10})$$

де  $u_{env}$  – швидкість потоку рідини відносно частинки. Модель Епштейна-Хаусера дозволяє оцінити число Нуссельта для плівкового кипіння в різних рідинах (для насиченого кипіння  $B=0$ ) та товщину парової плівки  $\delta$ . Формально останню можна визначити і для режиму природної конвекції, якщо  $u_{env}$  вважати рівною граничній швидкості  $u_{Ri}$ , менше якої критерій Річардсона  $Ri < 0.3$  примусової конвекції перестає виконуватися. Визначені за формулами (Д27.7), (Д27.8), (Д27.9) числа Нуссельта  $Nu$ , товщини плівки  $\delta$  та швидкості охолодження, оцінені за (Д27.10), наведено в Таблиці Д27.1.

Числа  $Nu$  практично однакові для всіх рідин, що використовувалися в методі ОЕІД. Ключовим фактором, контролюючим характер теплообміну між частинками і рідинами, є розмір частинок, а в режимі примусової конвекції і їх початкова швидкість. Для «типової» частинки діаметром 20 мкм одна із ключових умов більшості моделей плівкового кипіння в умовах примусової конвекції  $\delta \ll d_{md}$  виконується із високою точністю (Таблиця Д27.1). Натомість для частинки розміром 2 мкм радше виконується співвідношення  $\delta \sim d_{md}$ . Зауважимо, що в режимі природної конвекції умова  $\delta \ll d_{md}$  для «типової» частинки не виконується (Таблиця Д28.1), натомість виконання її починається від частинок розміром  $\sim 200$  мкм. Порушення умови само по собі є приводом для критичного ставлення до передбачень моделі Епштейна-Хаусера, але ця задача лежить за межами даного дослідження. Проте

Таблиця Д27.1 Вплив параметрів фізичних величин робочих рідин, що використовувались в методі ОЕІД. Рядок “ $H_2O$ ” містить відповідні величини для води, наведені для порівняння.  $\alpha$ , – коефіцієнт об’ємного розширення випарів (газу), що оточують частинку;  $Gr$ ,  $Ri$  – числа Грасгофа та Річардсона, визначені для частинки діаметром 20 мкм, що рухається із швидкістю 5м/сек, оточеної газом при середній температурі  $(T_w + T_\infty)/2$ ;  $u_{Ri}$  – гранична швидкість частинки, менше якої домінуючою є природна конвекція;  $\mu$  – динамічна в’язкість;  $Ar$ ,  $Pr$ ,  $Ja_{sup}$ ,  $Ja'_{sup}$ ,  $Ja_{sub}$ ,  $Nu$  – числа Архімеда, Прандтля, Якоба, Нуссельта, визначені для частинки діаметром  $D=20$ мкм при температурі  $T \approx 3000$ К. Індеси  $l$  та  $g$  відповідають значенням в рідкому та газоподібному станах при температурі кипіння рідини. Для води і етанолу значення в рідкому стані бралися для 298К.  $\delta$  – товщина парової плівки для частинки 20мкм;  $dT/dt$  – швидкість охолодження діаметром 20 мкм, що рухається із початковою швидкістю 5м/сек.  $PB$ ,  $FC$  – природна (pool boiling) і вимушена конвекція (forced convection)

Liquid	$\alpha$ T <sup>-1</sup>	$Gr$	$Ri$	$u_{Ri}$ mm/s	$Ar$	$\frac{Pr_l}{Pr_g}$	$Ja_{sup}$	$Ja'_{sup}$	$Ja_{sub}$	$Nu_{PB}$	$\delta_{PB}$ μm	$dT/dt_{PB}$ K/s	$Nu_{FC}$	$\delta_{FC}$ μm	$dT/dt_{FC}$ K/s
$H_2O$	5.7E-4	0.04	9.0E-1	19	0.005	$\frac{69}{0.8}$	1.9	0.2	0.15	0.42	5.5	6.7E+4	12	1.8	2.0E+6
$C_2H_5OH$	5.7E-4	0.13	2.4E-5	45	0.005	$\frac{17.2}{1.1}$	4.9	0.9	0.16	0.28	27	2.4E+4	14	2.5	1.4E+6
<i>Liquid</i> $N_2$	6.2E-4	31.2	1.2E-4	102	0.018	$\frac{2.2}{0.8}$	15.7	1.8	0	0.24	14	1.3E+4	10	2.0	5.2E+5
<i>Liquid</i> $Ar$	6.2E-4	27.7	1.0E-4	93	0.016	$\frac{2.3}{0.7}$	9.8	2.0	0	0.22	13	8.6E+3	11	1.9	4.4E+5

очевидно, що товстий шар пари суттєво впливає і на динаміку утворення «частинка-бульбашка». Якщо середня густина частинки із паровою сорочкою навколо неї буде такою ж, що і густина рідини, її плавучість стане додатною, а опір руху зросте. Це відбудеться за умов, якщо доля пари  $x_v$  перебільшить певне критичне значення, якому відповідає деякий критичний діаметр парової сорочки  $D$ :

$$x_v^c \rho_v + (1 - x_v^c) \rho_{md} = \rho_l \rightarrow x_v^c = \frac{\rho_{md} - \rho_l}{\rho_{md} - \rho_v} \approx \frac{\rho_{md} - \rho_l}{\rho_{md}} = 1 - \frac{\rho_l}{\rho_{md}} \quad (Д27.11)$$

Якщо вважати частинку і парову сорочку навколо неї сферичними, можна визначити критичне значення відношення  $d_{md}^c/D^c$ , що приблизно однаково для всіх рідин (Таблиця Д27.1):

$$\frac{d_{md}^c}{D^c} \approx \left( \frac{\rho_l}{\rho_{md}} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 0.5 \quad (Д27.12)$$

## Додаток 28 Оцінка кількості десорбованої $\text{H}_2\text{O}$ з поверхні частинок порошку та характерних нерівностей рельєфу за зміщенням температури десорбції

Для оцінки візьмемо випадок піку при  $100^\circ\text{C}$ , що спостерігався при нагріві в порошок Ti-Ni-Zr-Cu, загартованого від  $950^\circ\text{C}$  в рідкий нітроген (950QLN на Рис. 5.19d). Інтегральна інтенсивність піку становила 0.3Дж. Відтак кількість випареної води  $\frac{0.3}{2260} = 0.133$  мг або 0.4% від ваги зразку. Умовою термодинамічної рівноваги між паром та рідиною над викривленою поверхнею радіусу  $r$  є:

$$g_l - g_v = - \frac{\xi \cdot \sigma \cdot \cos(\theta)}{\rho_l \cdot r} \quad (\text{Д28.1})$$

де  $g_l$ ,  $g_v$  – питомі енергії Гібса рідини та пари,  $\sigma$  – коефіцієнт поверхневого натягу,  $\rho_l$  – густина рідини,  $\xi \approx 1$ . Диференціюючи рівняння за тиском і враховуючи, що  $(\partial G / \partial p)_T = V$  знайдемо, що:

$$\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_v} = \frac{\xi \cdot \sigma \cdot \cos(\theta)}{\rho_l \cdot r^2} \left( \frac{\partial r}{\partial p} \right)_T = - \frac{\xi \cdot \sigma \cdot \cos(\theta)}{\rho_l \cdot r^2} \left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_r \quad (\text{Д28.2})$$

Між радіусом краплі, температурою і тиском є однозначний зв'язок, а відтак і між їх частковими похідними. Використавши рівняння Клайперона-Менделєєва в наближенні ідеального газу, отримаємо:

$$\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_v} = - \frac{\xi \cdot \sigma \cdot \cos(\theta)}{\rho_l \cdot r^2} \left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_p \frac{T}{\lambda \rho_v} \quad (\text{Д28.3})$$

Тут,  $\lambda$  – питома теплота випаровування рідини. Нехтуючи питомим об'ємом рідини та інтегруючи:

$$\ln \left( \frac{T}{T_0} \right) = \ln \left( \frac{T_0 + \Delta T}{T_0} \right) \approx \frac{\Delta T}{T_0} = - \frac{\xi \cdot \sigma \cdot \cos(\theta)}{\rho_l \cdot R \cdot \lambda} \quad (\text{Д28.4})$$

де  $T_0$  – температура випаровування води над пласкою поверхнею,  $\Delta T$  – збільшення (або зменшення) температури випаровування для краплі на поверхні або в порі,  $R$  – радіус краплі або пори. Із формули видно, що за повністю змочуваної поверхні ( $\theta = 0$ ), температура випаровування адсорбованої води у вигляді краплі на поверхні зменшується, в випадку западини – зростає. Для більшості порошків маємо зменшення температури ендо-піку випаровування води. Із (Д28.4) оцінимо радіус випуклостей, із яких випаровується вода, взявши  $\frac{\Delta T}{T_0} \approx 0.1$  і вважаючи  $\xi \cdot \cos(\theta) \approx 2$ ,  $\sigma = 0.06 \text{ Н/м}$ , а  $\lambda = 2260 \text{ Дж/г}$ :

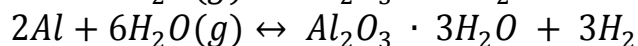
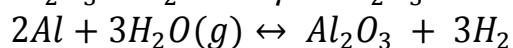
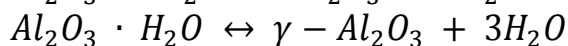
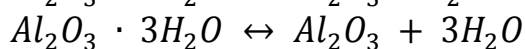
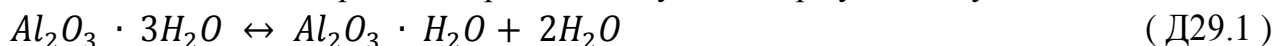
$$R = \frac{\xi \cdot \sigma \cdot \cos(\theta)}{\rho_l \cdot \lambda} \frac{T_0}{\Delta T} \approx \frac{2 \cdot 0.06 \cdot 10}{1000 \cdot 2260} = 0.5 \mu\text{m} \quad (\text{Д28.5})$$

Бачимо, що характерний розмір одного порядку із розмірами неоднорідностей на поверхні частинок, наприклад западин на поверхні типу «апельсинової шкірки» (Рис. 5.8÷12, 5.14, 5.15). Оцінки та положення гострого ендо-піку в околі  $100^\circ\text{C}$ , його оберненість свідчать про легке поглинання води ОЕІД порошками. Альтернативна гіпотеза про його зв'язок із випаровуванням гексану спростовується фактом оберненості та появою навіть після нагріву до температури  $700^\circ\text{C}$  (Рис. 5.19b).

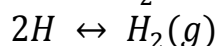
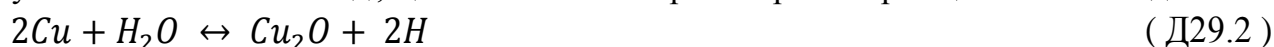
## Додаток 29 Десорбція газів з порошків металів і сплавів

Склад газів, що адсорбується (десорбується), визначається методом отримання порошку, його обробки та зберігання. Внаслідок нагріву ультрадисперсних порошків Ni, отриманих методом електровибуху дроту в інтервалі 20÷500°C, виділялися в основному CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> та незначна кількість N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, Ar [786]. При термовакумній обробці ультрадисперсних порошків тугоплавких з'єднань основним продуктом газовиділення (до 75%) в інтервалі 200÷600°C була H<sub>2</sub>O, а також N<sub>2</sub>, NO, N, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> [787]. Порошки сплавів на основі Al (~92ат.%), отримані методом газової атомізації (Ar) при нагріві до 500°C, виділяли в різних комбінаціях, залежно від умов нагріву, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> [788, 789].

Виділення H<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>O контролюється реакціями за участю гідрату та оксиду Al:

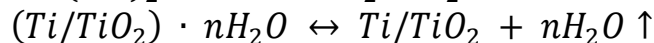


Дегазація у вакуумі порошків в стані металевого скла на основі Zr, Ni та Cu, отриманих методом газової атомізації (Ar), при нагріві до 400°C спричиняла виділення H<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>O [790]. Особливо інтенсивним воно було в сплавах на основі міді, що пояснюється авторами перебігом реакції окислення міді:

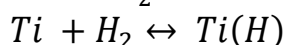


Суттєво менше газовиділення в сплавах на основі Zr та Ni автори пов'язували із наявністю оксидів Zr та Ti на поверхні частинок.

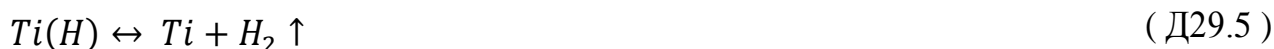
Слід зазначити, що взаємодія адсорбентів із оксидами, зокрема Ti, може бути складною. Як показано в [791], домінантним процесом дегазації при нагріві атомізованих порошків сплаву Ti-6Al-4V до 320°C є виділення H<sub>2</sub>O, що може бути результатом процесів дегідратації Ti:



Між 320 та 500°C домінуючою є емісія гідрогену за рахунок доокислення Ti, що після 500°C уповільнюється за рахунок гідрогенізації Ti:



Надалі починається зворотній процес, що сягає максимуму при 780°C:



В порошках Ti-Ni, як буде показано далі, ці процеси можуть бути значною мірою модифіковані. Як би то не було, основним чинником дегазації порошків при температурах вище кімнатної автори зазначених робіт вважають десорбцію хімічно адсорбованих газів, переважно парів води і гідрогену.



Десорбція фізично адсорбованих газів, включно із водою, (так звана молекулярна адсорбція) відбувається, як правило, при температурах значно нижче  $0^{\circ}\text{C}$  і навіть криогенних, внаслідок значно слабших зв'язків атомів адсорбенту із атомами адсорбату. Дійсно, типове значення теплоти фізичної адсорбції до 20-40 ккал/моль (порівняне із теплою сублимації) в той час, як теплота хемосорбції може бути порядку 200 ккал/моль. Слід сказати, що теплота хемосорбції тим нижче, чим більше номер елементу в  $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$  періодах таблиці Менделєєва [792]. Так, теплота адсорбції  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  на поверхні  $\text{Ti}$  становить 236, 153, 187 ккал/моль [792]. Для  $\text{Ni}$  теплота адсорбції  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  становила  $\sim 120$ ,  $\sim 30$ , 54 ккал/моль, відповідно [792]. Відтак, для таких елементів, як  $\text{Ni}$  та  $\text{Cu}$ , теплота хемосорбції не набагато більше, ніж типове значення такої для фізичної адсорбції. Але в будь-якому випадку перше значення більше, ніж останнє. Для  $\text{Ni}$ , наприклад, теплота молекулярної десорбції  $\text{N}_2$  лежить в межах  $6\div 14$  ккал/моль, а очікуване значення теплоти хемосорбції  $\sim 40$  ккал/моль [792].

Зауважимо, що для поточного дослідження значно більше значення має радше адсорбція не на поверхні металів, а на поверхні їх оксидів, таких як  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ , оскільки поверхня частинок, як буде надалі неодноразово показано, завжди вкрита шаром оксиду. В цьому випадку значення теплоти молекулярної адсорбції невелике, хоча в окремих випадках, як, наприклад, молекулярної адсорбції  $\text{O}_2$  на поверхні (110) відновленого на 8%  $\text{TiO}_2$ , сягає 162 ккал/моль із відповідним піком десорбції 410K ( $137^{\circ}\text{C}$ ) [793]. Проте цей випадок радше виключення, оскільки адсорбція відбувається на місцях кисневих вакансій і тому не виключена хемосорбція. В цій же роботі [793] наведено значення теплоти адсорбції  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхні оксидів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  порядку  $\sim 40$  ккал/моль і менше, а температура піку десорбції – помітно менше кімнатної. Дослідження методом десорбційної спектроскопії (TDS) десорбції  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$  з поверхні (110)  $\text{TiO}_2$  показало, що процеси десорбції повністю закінчуються при досягненні температури 160 та 310K, відповідно [794]. В той же час, десорбція дисоційованої води на дефектній (110) поверхні рутілу дає високотемпературний пік при 507K ( $234^{\circ}\text{C}$ ) [793], а десорбція води на поверхні (100), що зумовлена дисоціацією молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , закінчується при 370K [795]. Пік десорбції дисоційованої води з поверхні (100)  $\text{Cu}_2\text{O}$  та (0001)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  припадає на температуру 192 та  $122^{\circ}\text{C}$ , відповідно [793].

### Додаток 30 Деталі дослідження структури та хімічного складу частинок порошків Ti, отриманих методом ОЕД в рідкому нітрогені

СЕМ дослідження показали, що макроскопічно гладкі поверхні частинок мають рельєф, схожий на затверділу лаву (Рис. 5.8), а на збільшених зображеннях видно, що поверхня частинок вкрита окремими острівцями-краплями гладкої неправильної форми розмірами від 20 до 500 нм (Рис. 5.8a). Така структура поверхні однозначно вказує на старт твердіння з її поверхні. Це є очікуваним з огляду на інтенсивну взаємодію Ti із нітрогеном, що зрештою утворює з'єднання нітриду Ti  $\delta$ -TiN<sub>x</sub> (Рис. 5.38).

Типові перерізи частинок показано на та Рис. Д20.1 та Рис. 5.13. Доволі багато частинок мають порожнини всередині. Внутрішня поверхня великих пор складається з кулястих, довгастих утворень розміром 1-2 мкм досить правильної форми (Рис. 5.13b). Внутрішня структура частинок є, в основному, комірчастою. Округлі комірки, розміром 1-5 мкм, збагачені на нітроген (Рис. Д30.1a), відокремлені одна від одної тонкими прошарками (менше 1-2 мкм) зі зниженим вмістом нітрогену (світлі ділянки на Рис. Д30.1a). Така структура схожа на описану авторами [429, 430] в частинках Ti-6Al-4V, отриманих методом газової атомізації і підданих нітрогенізації в термічній плазмі. Співвідношення між ділянками темних і світлих областей приблизно відповідає співвідношенню між кількістю фаз, збагачених та збіднених на нітроген. Це співвідношення становило 87:13. Середні показники складу темних та світлих областей із коефіцієнтами 0.87 та 0.13 були взяті для оцінки середнього складу частинок порошку (Таблиця Д30.2).

Де не де траплялися частинки з чіткою дендритною структурою (Рис. 5.13a). До складу цих частинок, окрім Ti та N, входили також Al, Mo і V (Таблиця Д30.2). Очевидно, що ці частинки походять із електродів, в яких містяться елементи, згадані вище.

ТЕМ дослідження показало, що в агломератах наночастинок розміром до 10 нм домінуючими є сферичні частинки, хоча були знайдені і кубоїди, що характерно для дрібнодисперсних частинок [796] та кластерів  $\delta$ -TiN<sub>x</sub> [797]. Дифракція від таких агломератів містила дифузні кільця та чіткі рефлекси на них (вставка Рис. Д30.1b). І ті, і ті належать до кубічної ( $Fm\bar{3}m$ ) фази нітриду Ti із параметром решітки, розрахованим за дифракцією,  $a = 4,19 \pm 0,03$  Å, який проте є ближче до TiO, ніж до TiN.

EDS-аналіз декількох агломератів показав, що окрім нітрогену і Ti у зразках були виявлені Si, Ca, кисень та вуглець (Таблиця Д30.3). Вуглець завдячує вуглецевій плівці, яка використовувалася як підкладка. Наявність Si, Ca та кисню можна пояснити забрудненням SiO<sub>2</sub>, що походить із пробірки, де зберігався порошок. Частинки порошку, що дряпають скло, утворюють домішки SiO<sub>2</sub>, оскільки твердість  $\delta$ -TiN<sub>x</sub> є дуже високою. В [798] спечений методом СПС порошок Ti-N мав твердість за Вікерсом 20.5 ГПа.

Таблиця Д30.1 Склад вихідних матеріалів

Material/Element	Ti	N	Al	Mo	V	Fe	C	Si	Ni	O	Cl
TG-110 (nominal)	99.65	<0.02				<0.09	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.08
VT-16 (measured)	88±0.2		2.2±0.4	5.2±0.2	4.6±0.2						

Таблиця Д30.2 Результати локального хімічного аналізу складу мікронних частинок порошку, проведеного за допомогою WDS-спектрометра JSM-6490LV

AOI /Element	Ti	N	V	Mo	Al
Dark area, at. %	50.7±2.3	48.9±2.4	1.3±0.2	—	—
Light area, at. %	65.0±1.4	35.0±1.4	—	—	—
Average, at. %	52.5±4.2	47.1±4.5	1.1±0.2	—	—
“Electrodes” particle, at. %	54.1±0.5	19.5±2.0	10.0±1.1	9.7±1.1	6.7±0.2

Таблиця Д30.3 Результати локального хімічного ЕДС аналізу складу наночастинок

Element (Line)	Ti(K)	N(K)	V(K)	Si(K)	Ca(K)	O(K)	C(K)
Average, at. %	<b>10.2</b>	<b>10.5</b>	1.3	3.4	0.3	14.4	39.8
St.dev., at. %	4.5	2.1	0.7	1.8	0.2	4.3	12.7

Частина порошку, що походила з електродів, визначалася шляхом вимірювання ваги електродів до і після обробки і становила приблизно 4.1 ваг.% від загальної кількості порошку. Загальний вміст азоту в порошку, визначений за методом К'ельдаля, становив  $11.24 \pm 0.06$  ваг.% (30.23 ат.%).

РСА показав, що порошок складається із кубічного  $\delta$ -TiN<sub>x</sub> (осборніт), твердого розчину нітрогену в  $\alpha$ -Ti(N) ( $\alpha$ -Ti<sub>0.30</sub>) і  $\alpha$ -Ti. Фітинг рентгенівських спектрів проводився із допомогою freeware програми Maud. Із такого параметра фітингу, як числа заповнення відповідних вузлів, встановлювався ваг.% нітрогену в  $\delta$ -TiN<sub>x</sub> та розчині N в  $\alpha$ -Ti, звідки отримувався загальний вміст нітрогену в порошку X<sub>N</sub> (метод I в Таблиця Д30.4). Більш точна оцінка була отримана з параметрів ґратки, значення яких були визначені в ході процедури фітингу набагато надійніше. Значення параметра решітки  $\delta$ -TiN<sub>x</sub> залежить від кількості азоту, згідно рівняння  $a = 4.1925 + 0.0467x$  Å [799], і дає  $x = 0.55$  (метод II). Це значення є

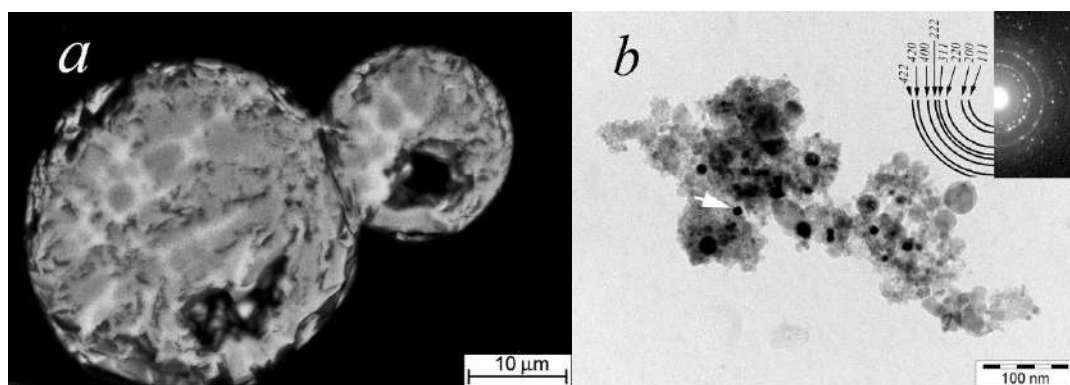


Рис. Д30.1 а) BSE зображення перерізу частинок із комірчастою структурою та перерозподілом азоту всередині частинок порошку (темні області збіднені, світлі – збагачені на нітроген); б) морфологія нанорозмірної фракції порошку Ti, отриманого в рідкому азоті. Стрілка вказує кубоїдну морфологію деяких частинок. На вставці – дифракційна картина, індексована як  $\delta$ -TiN. За [371].

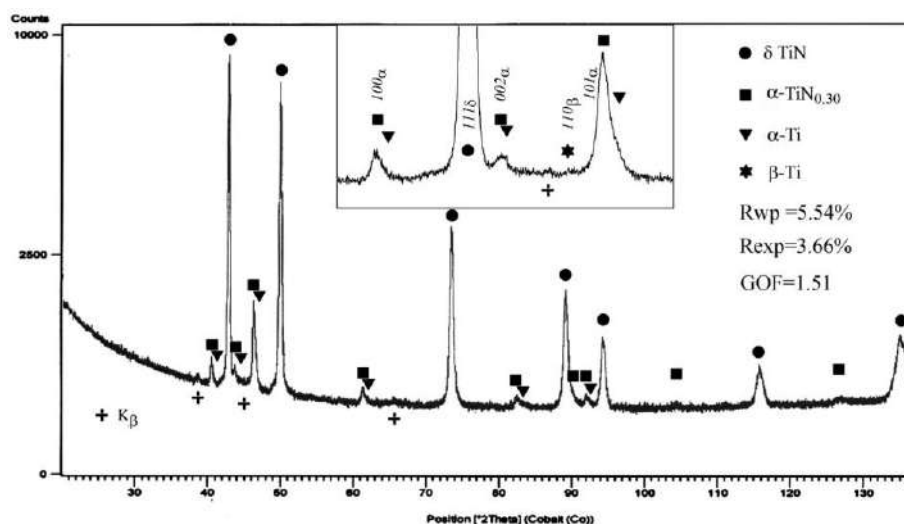


Рис. Д30.2 Рентгеноструктурний спектр порошку Ті, отриманого в рідкому нітрогені (Ti-N). На вставці – частина спектру між 40° та 48°. Хрестами, показані невідфільтровані залишки лінії  $Co_{K\beta}$  [371].

II-с), відповідно. Значення близькі до отриманих із чисел заповненості, визначених у процесі підгонки ( $13 \pm 5$  ат.%). Загальний вміст азоту, розрахований таким чином, був приблизно на один ваговий відсоток більше, ніж це було визначено методом К'ельдаля.

Таким чином, метод К'ельдаля дав найменшу кількість азоту, в той час як EDS виміри дали найбільшу кількість. Якщо орієнтуватися на дані останнього, то порошок мав би бути практично весь утворений із оксиду  $\delta$ -TiN, що насправді не спостерігалось. Також конгруентне плавлення  $\delta$ -TiN відповідає фіксованому складу приблизно  $TiN_{0.8}$ , а не TiN [801]. Така переоцінка вмісту азоту, що дається WD спектрометром, обумовлена перекриттям K-ліній Ti та N і потребує ретельної процедури їх розділення. Метод К'ельдаля був розроблений для визначення невеликої кількості азоту в органічних сполуках. Тому фазовий склад та вміст N в порошку більш надійно визначається за рентгенівськими даними та складає  $12.4 \pm 0.2$  ваг.% ( $32.6 \pm 0.4$  ат.%).

Таблиця Д30.4 Результати фітінгу [371] рентгенівських даних електроерозійного порошку Ті, отриманого в рідкому азоті.  $ON_N$  – число азотних вузлів в ґратці, зайнятих нітрогеном;  $X_N$  – атомний вміст азоту у відповідній фазі, розрахований з різних моделей трактування експериментальних даних;  $C_{ph}$  – об'ємна частка відповідної фази в порошку;  $C_N$  – вміст азоту в порошку

Phases	Space group	$a$ , Å	$c$ , Å	$ON_N$	$X_N$ at.% I	$X_N$ at.% II	$X_N$ at.% II-a	$X_N$ at.% II-c	$C_{ph}$ wt.%	$C_N$ wt.%	$C_N$ at.%
$\delta$ -TiN <sub>x</sub>	Fm-3m	4.2182 <sub>4</sub>	–	0.6 <sub>1</sub>	37.9	<b>35.5<sub>2</sub></b>	–	–	<b>85.6</b>	13.3 (I )	34.4
$\alpha$ -Ti(N)	P6 <sub>3</sub> /mmc	2.9705 <sub>4</sub>	4.7701 <sub>7</sub>	0.0 <sub>3</sub> ÷0.2 <sub>5</sub>	0.0 <sub>3</sub> ÷0.2 <sub>0</sub>	–	<b>18.3<sub>4</sub></b>	<b>13.1<sub>2</sub></b>	<b>10.0</b>	<b>12.5(II-a)</b>	<b>32.8</b>
$\alpha$ -Ti	P6 <sub>3</sub> /mmc	2.956 <sub>8</sub>	4.687 <sub>1</sub>	–	0	–	–	–	<b>3.5</b>	<b>12.3(II-c)</b>	<b>32.4</b>
$\beta$ -Ti	Im-3m	3.296 <sub>6</sub>	–	–	0	–	–	–	<b>0.8<sub>8</sub></b>	11.2 <sub>4</sub> (Kjeldahl )	30.1 <sub>3</sub>

### Додаток 31 Кінетика розчинення нітрогену в рідких частинках Ті

Для оцінки розчинення нітрогену в рідких частинках Ті в процесі ОЕІД було прийнято наступне:

А) Кожна з розплавлених мікронних частинок радіусу  $R_{md}$  оточена газоподібною оболонкою, радіус якої  $R_{LN}$  можна оцінити приблизно при заданій температурі  $T$  із закону збереження енергії за формулою (Д24.1). Формула не враховує динаміку оболонки та внутрішню конвекцію газу всередині неї.  $R_{LN} \gg R_{md}$  під час охолодження, за винятком дуже ранньої стадії охолодження. На цій стадії відбувається гальмування частинки, що супроводжується незначним падінням температури, (Таблиця Д26.1). Радіаційні втрати і втрати на випаровування є суттєвими тільки при дуже високих температурах, близьких до температури кипіння, і на дуже ранніх стадіях охолодження. Таким чином, будемо вважати, що розплавлені частинки гартуються в холодному газі.

В). Швидкість частинки мала. Всі інші механізми передачі тепла та маси, окрім дифузії між розплавленою частинкою та газоподібною оболонкою, виключаються.

С) Градієнт температури всередині частинки можна вважати дуже малим. Співвідношення між термічними та масовими числами Фур'є у всій області температур становить приблизно:

$$\frac{F_{OT}}{F_{OM}} = \frac{\alpha}{D_{N,l}} \approx \frac{10^{-5}}{10^{-8}} = 10^3 \quad (\text{Д31.1})$$

де  $\alpha$  – температуропровідність сплавів Ті, оцінена за [802] та  $D_{N,l}$  – коефіцієнт дифузії нітрогену в рідкому Ті, який був розрахований у [803] за допомогою варіативного термодинамічного методу як  $D_{N,l} = 1,35D_{Ti}$ .  $D_{Ti,l}$  – коефіцієнт самодифузії рідкого Ті (Рис. 5.34). Згідно з отриманою оцінкою, в розплавленій частинці відбувається ізотермічна дифузія нітрогену при кожній заданій температурі.

Д) Відповідно до [802], збільшення питомого об'єму рідкого сплаву Ті-6Al-V4 можна оцінити як приблизно 10% на 1000K зниження температури. Ще приблизно 10% приросту ваги можна очікувати під час насичення Ті азотом. Однак, інші значення, що впливають на результати, значно помітніше змінюються з температурою, тому зміну густини рідких частинок Ті будемо ігнорувати.

Е) В кожен момент часу на границі газової та рідкої фаз має місце термодинамічна рівновага. Зокрема, температура розплавлених частинок дорівнює температурі газу в безпосередній близькості до міжфазної границі.

Ф) Для розрахунків густини, тиску і температури нітрогену та тиску насиченої пари Ті і нітрогену, які перебувають у рівновазі з розплавленою крапелькою, використовуються наближення ідеальні газу та ідеального рідкого розчину. Густина газоподібної фракції  $n_g$  в безпосередній близькості від границі розплавленої частинки обчислюється за законом парціальних тисків Дальтона:

$$n_g = \frac{P_0}{k_b T} = n_{S,Ti} + n_N = n_{S,Ti} + n_{S,N} + n_{ext,N} \quad (\text{Д31.2})$$

де  $P_0$  – атмосферний тиск,  $k_b$  – константа Больцмана,  $n_{S,Ti}$  і  $n_{S,N}$  – тиск насиченої пари Ti та випареного азоту, відповідно,  $N$  – загальна щільність азоту і  $n_{ext,N}$  – надлишкова щільність азоту, спричинена його випаровуванням із криогенної рідини. Згідно [801] прийнято, що молекули Ti та  $N_2$  є основними продуктами випаровування. У свою чергу,  $n_{S,Ti}$  і  $n_{S,N}$  можна обчислити у прийнятих наближеннях наступним чином:

$$n_{S,Ti} = \frac{P_0(1-x)}{k_b T_{b,Ti}} \exp\left(\frac{Q_{b,Ti}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad n_{S,N} = \frac{P_0 x}{k_b T_{b,Ti}} \exp\left(\frac{Q_{b,Ti}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T}\right)\right), \quad (Д31.3)$$

де  $x$  – атомна концентрація азоту в рідкому розчині Ti-N,  $Q_{b,Ti}$  і  $T_{b,Ti}$  – прихована теплота випаровування і температура кипіння Ti.

Згідно другого закону Фіка, дифузія нітрогену в рідкому Ti описується:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_{N,l}(T(t)) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial x}{\partial r} \right), \quad (Д31.4)$$

Припускається лінійна залежність температури від часу  $T = T_0 - CR_{ls} \cdot t$ . На границі розділу при  $r = R_{md}$  застосовуються умови Фур'є, що припускають потік атомів азоту через границі розділу до рідкого розчину, пропорційний різниці між загальною концентрацією азоту в газовій фазі та атомною концентрацією насиченої пари азоту при температурі розплавленої частинки:

$$-D_{N,l} \left( \frac{\partial x}{\partial r} \right)_{r=R_{md}} = h \frac{n_g}{n_l} (x_N - x_{S,N}) = h \frac{n_g}{n_l} x_{ext,N}, \quad (Д31.5)$$

де  $n_g$  і  $n_l$  – щільність газової та рідкої фаз, відповідно,  $x_{ext,N}$  – «надлишкова» атомна концентрація азоту, яка може бути обчислена з (Д31.2),  $h = \frac{Sh \cdot D_{N,l}}{r}$  – коефіцієнт масоперенесу, обчислений в наближенні кореляції Ранза-Маршалла [389]:

$$Sh = 2 + 0.6 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}}, \quad (Д31.6)$$

В припущенні малої швидкості розплавленої частинки число Шервуда  $Sh$ , що є відношенням конвективного та дифузійного масоперенесу, близько до двох. Тоді (Д31.5) переписуємо як:

$$-\left( \frac{\partial x}{\partial r} \right)_{r=R_{md}} = \frac{D_{N,g}}{D_{N,l}} \frac{2}{r} \frac{P_0}{RT} \frac{\mu_{Ti}}{\rho_{Ti,l}} x_{ext,N} = f(t), \quad (Д31.7)$$

де  $\mu_{Ti}$  і  $\rho_{Ti,l} T \approx 4g/cm^3$  – атомна маса і питома густина рідкого Ti, відповідно.  $D_{N,g}$  обчислюється в газо-кінетичному наближенні:

$$D_{N,g} = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda, \quad (Д31.8)$$

де  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi 2\mu_N}}$  – середня швидкість молекул нітрогену;  $\lambda = \frac{k_b T}{\sqrt{2\pi} \delta^2 P_0}$  – середня довжина вільного

пробігу молекул;  $\delta$  — діаметр молекули азоту. Рух границі розділу, обумовлений випаровуванням Ті та поглинанням азоту, може суттєво впливати лише трохи нижче температури кипіння, і тому він ігнорується.

У разі постійного коефіцієнта дифузії нітрогену в рідкому стані задача може бути зведена до задачі Неймана для лінійного параболічного рівняння другого порядку із граничними умовами другого порядку (друга гранична задача). Розв'язання цього рівняння дається виразом:

$$x(r, t) = \int_0^{R_{md}} g(\xi) G(r, \xi, t) d\xi + D_{N,l} \int_0^t f(\tau) G(r, R_{md}, t - \tau) d\tau \quad (ДЗ1.9)$$

де  $g(r)$  — початковий розподіл нітрогену в частинці,  $f(t)$  — нормалізований потік (ДЗ1.27),  $G(r, \xi, t)$  — функція Гріна:

$$G(r, \xi, t) = \frac{3\xi^2}{R_{md}^3} + \frac{2\xi}{rR_{md}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n^2 + 1}{\mu_n^2} \sin\left(\frac{\mu_n r}{R_{md}}\right) \sin\left(\frac{\mu_n \xi}{R_{md}}\right) \exp\left(-\frac{D_{N,l}}{R_{md}^2} \mu_n^2 t\right), \quad (ДЗ1.10)$$

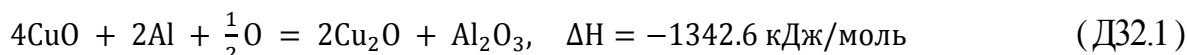
де  $\mu_n$  — корені трансцендентного рівняння  $\text{tg}(\mu) = \mu$ . Відповідно до Рис. 5.32, коефіцієнт дифузії Ті, а відтак і нітрогену, в рідкому Ті зменшуються практично лінійно зі зниженням температури і змінюються не більше, ніж у два рази між температурою кипіння та температурою перитектики. Тому використання середнього значення цього коефіцієнта для чисельних оцінок (ДЗ1.10) є прийнятним.

Остаточне насичення рідкого Ті нітрогеном залежить від початкової концентрації нітрогену  $X_{N,0}$ , початкової температури  $T_0$  та швидкості охолодження  $CR_{ls}$ . Перед викидом розплавлених частинок із кратеру відбувається деяке поглинання нітрогену вже на стадії іскрового розряду, який утворює в місті кратеру розплавлену ванну Ті на поверхні в тому місці, де цей розряд відбувається. Тривалість розряду не може бути більше 50 мсек, а практично — набагато менше. Форма розплавленої ванни — це півсфера з діаметром від однієї до декількох сотень мкм. Оцінка початкової концентрації нітрогену після утримання розряду протягом 10 мсек за (ДЗ1.9), (ДЗ1.10) дає невелике (близько 0.1 ат.%) значення початкової концентрації. Тому це значення 0.1 ат.% концентрації нітрогену було використано для подальших оцінок.

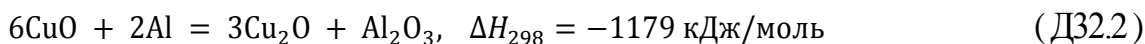


### Додаток 32 Окислювально-відновлювальні реакції за участю оксидів Cu

За наявності в порошку оксиду CuO тепло, що виділяється при реакції:



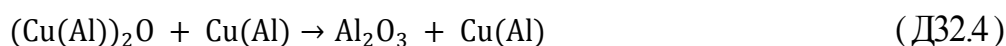
перегріває зразок. Більш імовірною є безкиснева екзотермічна реакція, що також сприяє нагріванню:



В роботі [804] потужний екзо-пік з максимумом при 600°C пов'язували із алюмотермічною реакцією в системі  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{--Al}$ , підданій механоактивації:



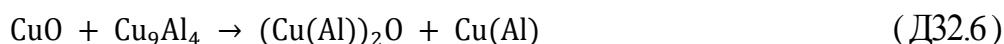
В [805] спостерігали розлогий DSC пік в інтервалі 650÷950°C після ранніх стадій механоактивації сумішей твердого розчину  $\text{Cu(Al)}$  із CuO та  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  із CuO. Пік асоціювали із реакцією:



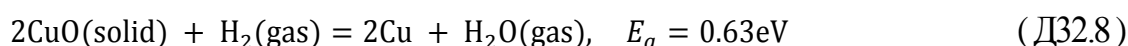
Для першої суміші. Цій реакції передувала реакція відновлення купрум (II) оксиду CuO до оксиду Cu (I), що стартувала при температурі менше за 400°C:



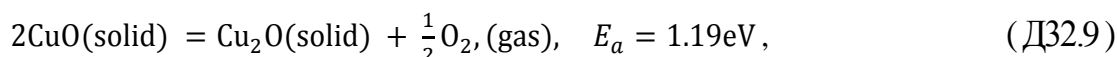
Для другої суміші автори асоціювали пік із двома реакціями:



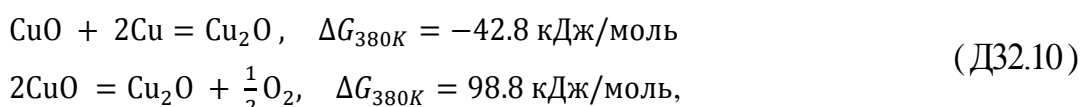
Як видно із рівнянь (Д32.3)÷(Д32.7), екзотермічні реакції припускають участь обох оксидів Cu. Їх співвідношення до певної міри можна контролювати шляхом відновлення CuO до  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а оксид Cu (I) до Cu. Авторами [806] показано, що порошок CuO відновлюється в атмосфері  $\text{H}_2$  безпосередньо до Cu за реакцією:



Лише за умов пониженого вмісту гідрогену в суміші  $\text{Ar/H}_2$  або дуже швидкого нагріву порошку відновлення відбувалося до субоксиду Cu при температурі більше, ніж 450°C за реакцією:



де енергія активації  $E_a$  першої реакції суттєво менше, ніж другої. При відновлення плівок CuO домінуючим процесом було відновлення до  $\text{Cu}_2\text{O}$ , і тільки при 400°C окислені плівки Cu починали відновлюватися до металічної Cu [807]. В частково окислених плівках кисень радше дифундує в Cu, ніж десорбується у вакуум за рахунок наявного термодинамічного стимулу до першого процесу:



На відміну від масивних зразків Cu, відновлення в атмосфері монооксиду вуглецю наночастинок CuO відбувалося тільки до  $\text{Cu}_2\text{O}$  під час ізотермічної витримки при 250°C [808].

### Додаток 33 Оцінка дегазації компактів порошків при іскро-плазмовому синтезі

Рівняння, що описує тиск в робочій камері, може бути записано так:

$$\hat{L}(p) = \Delta \dot{P}_{gas} = \frac{dP_{gas}}{dt} \quad (Д33.1)$$

де  $\hat{L}(p)$  – деякий лінійний диференціальний оператор, що описує відпомповування робочої камери за умов відсутності джерела газовиділення, а  $\Delta \dot{P}_{gas}$  є таким джерелом (спресованим порошком). В найпростішому випадку пропорційності швидкості відкачування тиску в камері вигляд оператора і рівняння під дією дельта-подібного «джерела тиску» є такими:

$$\frac{dp}{dt} + \frac{1}{\tau} p = p_0 \delta(t) \quad (Д33.2)$$

Розв'язком такого рівняння є функція імпульсного відгуку  $g(t)$ , що дозволяє знайти залежність тиску від часу під дією джерела  $\Delta \dot{P}_{gas}$  у вигляді згортки останнього і функції відгуку:

$$p(t) = g(t) * \Delta \dot{P}_{gas} \quad (Д33.3)$$

Тоді оберненням згортки можна за виглядом експериментальної залежності  $p(t)$  відтворити функцію інтенсивності джерела, а його інтегруванням знайти інтегральне збільшення тиску в робочій камері.

За неможливості точно змодельовати відкачку вакуумною помпою робочої камери та відсутності експериментального дельтаподібного джерела, як функцію відгуку обирали останню ділянку залежності  $p(t)$  вакууму в камері. На цій ділянці вже не діють такі чинники, як електричний струм та тиск, температура швидко спадає, можливі процеси газовиділення переважно закінчилися, а зразок має закрити структуру остаточних пор. Для всіх зразків і програм СПС спадна ділянка надзвичайно добре екстраполюється ( $R^2 \approx 0.99$ ) функцією подвійного розпаду:

$$g(t) = p_{\infty} + A_1 \exp\left(-\frac{1}{\tau_1}(t - t_0)\right) + A_2 \exp\left(-\frac{1}{\tau_2}(t - t_0)\right) \quad (Д33.4)$$

Параметри фітінгу (амплітуди  $A_1 \gg A_2$ , час релаксації  $\tau_2 \gg \tau_1$ , остаточний тиск  $p_{\infty}$ ) для різних експериментів були близькі, проте різнилися більше, ніж похибки їх визначення. З одного боку, це свідчить про універсальну фізичну природу процесу відпомповування, а з другого, про наявність низки неконтрольованих чинників, що на нього впливають.

Зазначений підхід дозволяє отримати більш коректні значення інтегрального тиску, спричиненого газовиділенням у 20÷60Па. На Рис. Д33.1, де наведено залежності  $p(t)$  вакууму в камері, відновлену функцію інтенсивності джерела  $\frac{dP_{gas}}{dt}$  (gas jet intensity) та інтегральний тиск (без урахування дії вакуумної помпи). Немонотонність останньої (наявність спадних характеристик) та від'ємне значення газового потоку вказує на те, що описана процедура не є цілком коректною. Тому є

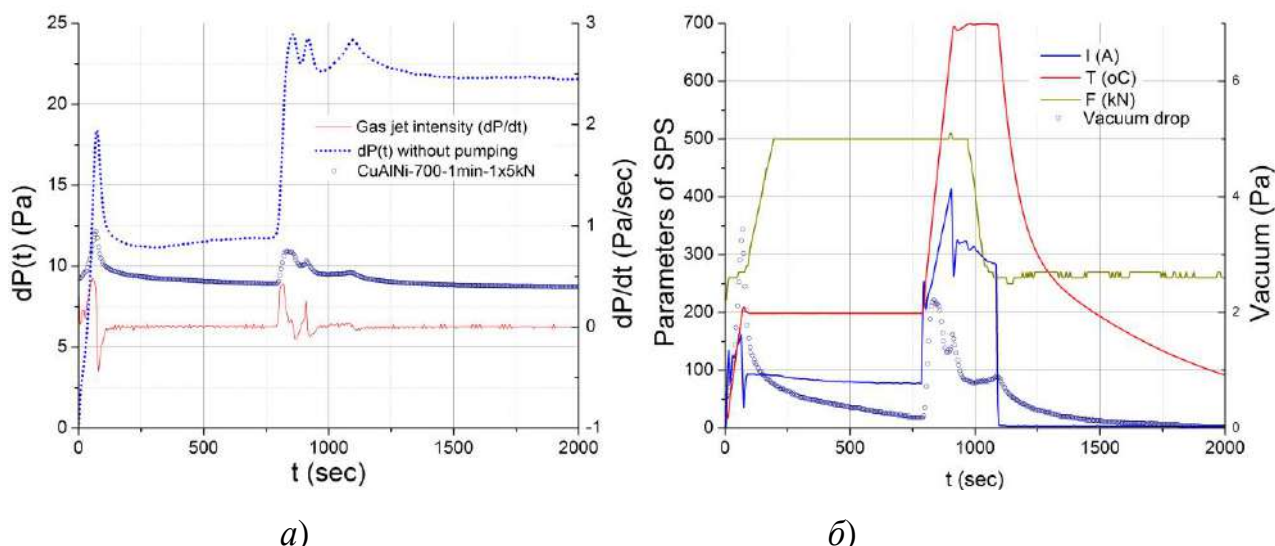


Рис. Д33.1 а) Залежність  $p(t)$  вакууму в камері, відтворена функція інтенсивності газовиділення зразка  $\frac{dP_{gas}}{dt}$ , інтегральний тиск (без урахування дії вакуумної помпи) для програми CAN-700-ISO-16; б) – струм, температура, тиск та вакуум в робочій камері.

дві причини: а) функція відгуку визначається наближено за припущень, які самі потребують перевірки; б) процес відпомповування не можна вважати цілком лінійним, що зокрема підтверджує вигляд функції імпульсного відгуку.

Наявність двох спадних експонент в функції імпульсного відгуку свідчить на користь гіпотези нелінійності. Для типової вакуумної системи є доволі характерною дія двох чинників, що обумовлюють динаміку відкачування. Перший, контрольований продуктивністю вакуумної помпи, є визначальним за умов, коли остаточний тиск в камері більше та суттєво більше мінімально можливого тиску  $p_{\infty}$ . Другий контролюється пропускною спроможністю вакуумної системи (перерізом трубопроводів), десорбцією газів з поверхонь камери, якістю герметизації та іншими малоконтрольованими чинниками. Характерний час зменшення тиску, обумовлений цими чинниками,  $\tau_2$  набагато більше ніж час відкачки помпи  $\tau_1$ , обумовлений її продуктивністю. Чим більше тиск, тим ефективніше діє вакуумна система.

З огляду на сказане, роботу вакуумної системи можна змоделювати із допомогою наступного квазілінійного диференціального рівняння:

$$\frac{dp}{dt} + \alpha \cdot \ln\left(\frac{p}{p_{\infty}}\right) \cdot p = 0 \quad (\text{Д33.5})$$

Тут зазначенні особливості відпомповування враховані в залежності сталої відпомповування системи від тиску  $p$ , нормованого на остаточний тиск  $p_{\infty}$ . Отже, із прямуванням тиску  $p$  до  $p_{\infty}$  ця стала прямує до 0, а час відпомповування до нескінченності. Натомість в випадку  $p \gg p_{\infty}$  час відпомповування зменшується і притому логарифмічно із збільшенням початкового тиску в системі. Діленням рівняння на  $p$  отримаємо вже лінійне диференційне рівняння для логарифму відношення  $p$  до  $p_{\infty}$ :

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dt} + \alpha \cdot \ln\left(\frac{p}{p_{\infty}}\right) = \frac{d}{dt} \ln\left(\frac{p}{p_{\infty}}\right) + \alpha \cdot \ln\left(\frac{p}{p_{\infty}}\right) = 0 \quad (\text{Д33.6})$$

Перш за все проаналізуємо фундаментальний розв'язок цього рівняння:

$$\ln\left(\frac{p}{p_{\infty}}\right) = C \cdot \exp(-\alpha t) \rightarrow p = p_{\infty} \cdot e^{C \cdot \exp(-\alpha t)} \quad (\text{Д33.7})$$

Сенс невідомих констант  $\alpha$  та  $C$  визначимо із асимптотичної поведінки розв'язку. За умов тривалої відкачки  $\alpha t \rightarrow \infty$  експонента в показнику експоненти прямує до 0, а сам розв'язок набуває вигляду:

$$p = p_{\infty} \cdot (1 + C \cdot \exp(-\alpha t)) \quad (\text{Д33.8})$$

Таким чином, в цьому наближенні остаточний тиск прямує до  $p_{\infty}$  за тим самим законом, що і передбачає функція імпульсного відгуку в цьому наближенні, при цьому  $\alpha = \tau_2^{-1}$ ,  $C p_{\infty} = A_2$ . За умови  $\alpha t \rightarrow 0$ , розв'язок набуває вигляду:

$$p = p_{\infty} \cdot e^{C \cdot \exp(-\alpha t)} \approx p_{\infty} \cdot e^{C(1-\alpha t)} = p_{\infty} \cdot e^C \exp(-C\alpha t) \quad (\text{Д33.9})$$

Отримане рівняння збігається із рівнянням для функції відгуку в границі  $\alpha t \rightarrow 0$ , при цьому  $\tau_1^{-1} = C\alpha$  та  $A_1 = p_{\infty} e^C$ . Таким чином, за параметрами фітінгу  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , визначеними із функції відгуку (Д33.4),

можна відтворити функцію інтенсивності джерела  $\frac{dP_{gas}}{dt}$ , обернувши операцію згортки (Д33.3).