

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Miroslav Frost

Studium dilatometrických charakteristik tvarově paměťové slitiny Ni_2MnGa

Katedra fyziky elektronových struktur

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Alexandra Rudajevová, CSc.

Studijní program: Fyzika, obecná fyzika

2006

Rád bych poděkoval Mgr. Alexandře Rudajevové, CSc. za pomoc při dilatometrických měřeních a sepisování práce, RNDr. Janě Poltierové Vejpravové za pomoc při měření magnetizace a Mgr. Aleši Jágrovi za poskytnutí fotografií struktury zkoumaného vzorku.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne 29. května 2006

Miroslav Frost

Obsah

1	Teoretická část	5
1.1	Slitiny s tvarovou pamětí	5
1.2	Slitiny Ni-Mn-Ga	7
1.3	Dilatometrie	8
1.4	Cíl práce	9
2	Experimentální část	10
2.1	Materiál vzorku	10
2.2	Dilatometrická měření	10
2.3	Magnetická měření	14
3	Výsledky	15
3.1	Dilatometrická měření	15
3.2	Magnetická měření	18
4	Diskuse	21
4.1	Dilatometrická měření	21
4.2	Magnetická měření	25
5	Závěr	27
	Literatura	29

Název práce: Studium dilatometrických charakteristik tvarově paměťové slitiny Ni₂MnGa

Autor: Miroslav Frost

Katedra: Katedra fyziky elektronových struktur

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Alexandra Rudajevová, CSc.

E-mail vedoucího: rud@mag.mff.cuni.cz

Abstrakt: V předložené práci studuji relativní prodloužení a koeficient teplotní délkové roztažnosti (CTE) polykrystalu slitiny Ni_{53,6}Mn_{27,1}Ga_{19,3} v teplotním intervalu 340–600 K. Struktura vzorku je kolumnární. Uvedená slitina patří mezi feromagnetické materiály s tvarovou pamětí. Z dilatometrických měření vyplývá, že při teplotách v intervalu 420–480 K prochází vzorek fázovým přechodem prvního druhu mezi martenzitem a austenitem. Na základě odlišných vlastností slitiny před martenzitickou transformací, v jejím průběhu a po ní rozdělují studovanou teplotní oblast na tři části a v každé z nich diskutuji teplotní závislost CTE. V martenzitické oblasti dochází k anomálnímu poklesu CTE se změnou směrnice v blízkosti teploty 371 K, což je podle měření magnetizace Curieova teplota.

Klíčová slova: jev tvarové paměti; slitiny Ni-Mn-Ga; kolumnární struktura; dilatometrie; fázové přechody

Title: Study of dilatation characteristics of the shape memory Ni₂MnGa alloy

Author: Miroslav Frost

Department: Department of Electronic Structures

Supervisor: Mgr. Alexandra Rudajevová, CSc.

Supervisor's e-mail address: rud@mag.mff.cuni.cz

Abstract: In the presented bachelor thesis the relative elongation and the linear coefficient of thermal expansion (CTE) of a Ni_{53,6}Mn_{27,1}Ga_{19,3} sample is examined within the temperature range 340–600 K. The sample consists of collumnar grains. The Ni-Mn-Ga alloy belongs to the group of ferromagnetic shape memory alloys. Due to presented observations, the first-order martensite to austenite phase transition occurs within the temperature range 420–480 K. According to the different behaviour of CTE before and after this transition the temperature interval is divided into three parts and CTE is further discussed in each of them. There is an unusual linear decrease of CTE before transformation to austenite. The change of CTE slope is to be observed near the temperature 371 K, which is the Curie temperature as confirmed by the temperature dependence of magnetization.

Keywords: Shape memory effect; Ni-Mn-Ga alloys; Collumnar structure; Dilatometry; Phase transitions

Kapitola 1

Teoretická část

1.1 Slitiny s tvarovou pamětí

Kovové slitiny vykazující unikátní jevy tvarové paměti jsou označovány jako slitiny s tvarovou pamětí (SMA¹). Ačkoli jevy tvarové paměti byly studovány na slitině Au-Cd již v roce 1951, jejich výzkum se zintenzivnil až po roce 1963, kdy byla tvarová paměť náhodně pozorována u slitin Ni-Ti [1].

Jevy tvarové paměti jsou založeny na bezdifuzním fázovém přechodu, při kterém dochází k distorzi krystalické mřížky, ale pevné skupenství látky zůstává zachováno. Tento fázový přechod prvního druhu je možné vyvolat změnou teploty, ale také působením vnějšího napětí nebo, v případě magnetických slitin, působením magnetického pole. Fáze s kubickou krystalovou mřížkou se nazývá austenit, fáze s méně symetrickou mřížkou (např. tetragonální, romboedrickou, ...) se nazývá martenzit.

Při fázovém přechodu vyvolaném ohřevem slitina postupně přechází do austenitu, který se svými fyzikálními vlastnostmi (např. modulem pružnosti, elektrickým odporem či susceptibilitou) od martenzitu výrazně liší [2]. Fázový přechod je vždy postupný, probíhá v teplotním intervalu, což způsobuje teplotní hysterezi fyzikálních vlastností SMA v oblasti fázové transformace – například délka vzorku (ale také elektrický odpor nebo magnetizace) je v teplotním bodě jiná při ohřevu než při chlazení. Obvykle se značí $T(A_s)$ teplota, při které začíná ohříváný materiál přecházet do austenitické fáze, $T(A_f)$ teplota, při které je ohříváný materiál zcela přeměněn do austenitu, a podobně $T(M_s)$ teplota, při níž dochází v ochlazeném materiálu k prvním změnám směrem k martenzitu, a $T(M_f)$ teplota, při které je chlazený materiál zcela přeměněn do martenzitické fáze. Někdy je z experimentálních důvodů výhodné zavést veličinu T_A značící teplotu, při níž probíhá transformace do austenitu s největší intenzitou, a obdobnou veličinu T_M pro přechod zpět do martenzitu. Tyto teploty jsou závislé na chemickém složení vzorku, na vnějším napětí nebo na intenzitě vnějšího magnetického pole [2, 3].

¹z anglického Shape Memory Alloys

Mechanismus martenzitické fázové transformace je založen na pravidelném přeuspořádání atomů v krystalové mřížce tak, že posunutí sousedních atomů nepřesáhne meziatomové vzdálenosti v mřížce a vzájemné pozice atomů se nemění. Tato distorze mřížky je popsána mřížkovou deformací², která je parametrem volné energie systému. Volná energie je z termodynamického hlediska hlavní charakteristikou této transformace [4]. Distorze kubické mřížky při přechodu z austenitické fáze může probíhat v různých směrech vůči krystalografickým osám. Vznikají tak různé orientační varianty martenzitu. Například v případě vzniku tetragonální struktury ve slitinách Ni-Mn-Ga dochází ke změně ve směru jedné z krystalografických os, a vznikají tak tři orientační martenzitické varianty. Snaha minimalizovat elastickou energii vnitřních napětí, a tím snížit volnou energii systému, se projeví vznikem elastických domén, což jsou oblasti, v nichž se vyskytuje pouze jediná orientační varianta martenzitu. Dvojice sousedních domén se tedy liší pouze orientací mřížky v prostoru, a proto je označujeme jako dvojčata. Domény se v martenzitickém krystalu střídají a vytváří polydoménovou strukturu. Typicky má polydoména tvar desky³ a střídají se v ní rovnoběžné rovinné domény. Při růstu martenzitické struktury vznikají desky v pravidelně uspořádaných skupinách [4].

Namáháme-li vzorek z SMA v martenzitickém stavu v tahu či tlaku, deformuje se snadno v rozsahu až 5% a pro dané zatížení se postupně vytvoří nejvýhodnější varianta martenzitu. Za touto mezí a při odtížení se zorientovaný martenzit chová elasticky. Zmíněný jev se označuje jako pseudoplasticita a zdánlivě se podobá chování běžných kovů. V případě SMA se ale jedná o pohyb vnitřních rozhraní mezi elastickými doménami (dvojčaty) a nikoli o pohyb skluzových dislokací, které v kovech způsobují nevratné tvarové změny.

Při ohřátí deformovaného vzorku nad teplotu $T(A_f)$ se martenzit transformuje zpět do austenitické fáze a mění svůj tvar na původní, což označujeme jako teplotní jev tvarové paměti. Brání-li transformaci vnější napětí, probíhá fázový přechod obtížněji a je doprovázen působením velkých sil.

Namáháme-li vzorek z SMA v austenitické fázi, dochází k transformaci z austenitu do nejvýhodněji orientované varianty martenzitu i beze změny teploty, pouze pod vlivem napětí. Zatímco elastická deformace běžných kovových materiálů je poměrně malá, může být vratná deformace způsobená transformací i více než 10% a toto chování se nazývá superelastická [1].

U některých SMA se můžeme navíc setkat s magnetickým jevem tvarové paměti. Aplikací silného magnetického pole v martenzitickém stavu dojde ve slitině k pohybům rozhraní mezi elastickými doménami tak, aby směr snadné magnetizace domény odpovídal směru vnějšího pole. Magnetický paměťový jev se výsledkem podobá magnetostriktci, je však založen na jiném fyzikálním principu a hodnoty dosahovaných deformací jsou o několik řádů vyšší než

²v angličtině self-strain

³v angličtině plate-like pack

u běžných feromagnetik (u železa $\sim 10^{-4}$ %, u materiálů s magnetickou tvarovou pamětí až 10 %) [5]. Nutnou podmínkou pro výskyt tohoto jevu je tepelné zpracování vzorku (žíhání) [6]. Protože materiál reaguje na změnu vnějšího magnetického pole mnohem rychleji než na změnu teploty, staly se magnetické slitiny s tvarovou pamětí po svém objevení v roce 1996 objektem intenzivního výzkumu.

1.2 Slitiny Ni-Mn-Ga

Příkladem materiálu s paměťovými vlastnostmi jsou slitiny niklu, manganu a gallia v poměrech blízkých stechiometrickému složení Ni_2MnGa . Tato intermetalika patří mezi Heuslerovy slitiny, které vykazují feromagnetické chování, a proto se u nich setkáváme jak s teplotními, tak s magnetickými jevy tvarové paměti. Teploty fázových přechodů pro stechiometrický vzorek jsou $T(M_s) = 207 \text{ K}$, $T(M_f) = 193 \text{ K}$, $T(A_s) = 209 \text{ K}$, $T(A_f) = 221 \text{ K}$. Tyto teploty však silně závisejí na zastoupení jednotlivých složek ve slitině a vhodnou kombinací prvků lze dosáhnout toho, že k fázovým změnám dochází při teplotách blízkých pokojové teplotě i vyšších [3]. Chemické složení slitiny má také vliv na Curieovu teplotu T_C , při které látka přechází mezi feromagnetickým a paramagnetickým stavem [7, 8].

Obvykle se na základě odlišností ve stavbě mřížky rozlišují 3 hlavní strukturní varianty martenzitu vyskytující se v těchto slitinách označované zkratkami NM, 5M a 7M, které jsou odvozené z počtu atomových rovin v periodě, v níž dochází k vzájemnému posunu rovin v mřížce (nemodulovaná varianta, modulace s periodou 5 a modulace s periodou 7) [9]. První dvě mají teragonální krystalickou mřížku, třetí ortorombickou. Přechody, při kterých martenzit mění svoji strukturní variantu, se nazývají intermartenzitické, a teploty, při nichž ke změně dochází, opět závisejí na zastoupení jednotlivých prvků ve slitině [5, 8]. V práci [2] byly intermartenzitické přechody (IMT^4) studovány různými experimentálními technikami a bylo zjištěno, že IMT vykazují teplotní hysterezi až 100 K, jsou velmi citlivé na vnitřní napětí ve vzorku, a tím i na nehomogenity a poruchy. Různé experimentální metody měly při stanovení IMT odlišnou citlivost.

Při tuhnutí kovových slitin dochází ke krystalizaci zrn a jejich následnému spojování do struktur, které mohou být v různých částech jednoho a téhož ingotu výrazně odlišné, a to v závislosti na složení slitiny, jejích termodynamických vlastnostech a vnitřních i vnějších podmínkách při slévání a tuhnutí. Častým jevem je vytvoření sloupkovité (kolumnární) struktury blízko povrchu ingotu, která přechází do rovnoosé (ekviaxiální) struktury v jeho střední části [10]. Usměrněná orientace zrn může být doprovázena také jejich přednostní krystalografickou orientací. Prostorová orientace krystalitů pak není náhodná, ale objevuje se tzv. textura.

⁴z anglického Intermartensitic Phase Transitions

1.3 Dilatometrie

Termická dilatometrická analýza (dilatometrie) je metoda, pomocí které lze sledovat některé fyzikální či chemické procesy spojené se změnou délkové či objemové roztažnosti materiálu, jenž je rovnoměrně zahříván nebo ochlazován.

Se změnou teploty T pevné látky se mění její objem V . Tato změna je popsána koeficientem teplotní objemové roztažnosti $\beta(T)$ definovaným vzorcem

$$\beta(T) = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}. \quad (1)$$

V jednotlivých směrech vzorku se podobně definuje veličina $\alpha(T)$ – koeficient teplotní délkové roztažnosti

$$\alpha(T) = \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial T}, \quad (2)$$

kde l značí délku vzorku v daném směru při teplotě T . Prodlouží-li se vzorek z délky l_1 při teplotě T_1 na délku l_2 při teplotě T_2 , mohou určit střední koeficient teplotní délkové roztažnosti v teplotním intervalu (T_1, T_2) z definice

$$\bar{\alpha}(T_1, T_2) = \frac{1}{l_1} \frac{l_2 - l_1}{T_2 - T_1}. \quad (3)$$

Limitou středního koeficientu teplotní délkové roztažnosti $\bar{\alpha}(T_1, T_2)$ pro teplotu T_2 blíží se ke zvolené teplotě T_1 je hodnota koeficientu teplotní délkové roztažnosti při teplotě T_1 :

$$\lim_{T_2 \rightarrow T_1} \bar{\alpha}(T_1, T_2) = \alpha(T_1). \quad (4)$$

V dilatometrických měřeních se často zavádí veličina označovaná zkratkou CTE ⁵, která je definována vztahem

$$CTE(T_1, T_2) = \frac{1}{l_0} \frac{l_2 - l_1}{T_2 - T_1}, \quad (5)$$

v němž l_0 značí délku vzorku na počátku měření. Hodnotu veličiny CTE snadno určíme, znám-li relativní prodloužení vzorku ε při teplotách T_1 a T_2 , kde

$$\varepsilon(T) = \frac{l - l_0}{l_0}. \quad (6)$$

Pak totiž

$$\frac{\varepsilon(T_2) - \varepsilon(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{\frac{l_2 - l_0}{l_0} - \frac{l_1 - l_0}{l_0}}{T_2 - T_1} = \frac{1}{l_0} \frac{l_2 - l_1}{T_2 - T_1} = CTE(T_1, T_2). \quad (7)$$

⁵z anglického (Linear) Coefficient of Thermal Expansion

Při numerickém zpracování výsledků experimentu předpokládám $l_0 \doteq l_1$, z čehož $CTE(T_1, T_2) \doteq \bar{\alpha}(T_1, T_2)$. Chybu, které se tímto předpokladem dopouštím, mohu určit z následujícího výrazu (při úpravách se využije definice (6)):

$$\bar{\alpha}(T_1, T_2) = \frac{1}{l_1} \frac{l_2 - l_1}{T_2 - T_1} = \frac{l_0}{l_1} \cdot \frac{1}{l_0} \frac{l_2 - l_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{\varepsilon(T_1) + 1} \cdot CTE(T_1, T_2). \quad (8)$$

Volím-li v každém kroku teploty T_1, T_2 dostatečně blízko sebe a předpokládám-li malé změny koeficientu α v teplotním intervalu (T_1, T_2) , pak lze na základě limity (4) psát $CTE(T_1, T_2) \doteq \alpha(T_1)$ a interpolací nalézt funkci $CTE(T) \sim \alpha(T)$ pro celý interval měřených teplot. Právě tuto interpolovanou funkci značím dále zkratkou CTE a nazývám "koeficient teplotní roztažnosti".

Prochází-li látka fázovou transformací prvního druhu, dochází v ní k nespojitě změně objemu. V teplotní závislosti relativního prodloužení by se tato nespojitost projevila skokem, pokud by k transformaci docházelo v jednom teplotním bodě. Ve skutečných procesech probíhá přechod v teplotním intervalu a teplotní závislost relativního prodloužení ε bude v tomto intervalu po interpolaci křivka s velkými hodnotami směrnice v bodech největší intenzity procesu. Hodnota směrnice této křivky odpovídá dle vztahu (7) koeficientu teplotní roztažnosti. Fázová transformace se tak v grafu CTE projeví píkem, který bude tím širší, čím širší je interval teplot fázové přeměny. Při teplotě odpovídající maximu píku je intenzita transformace maximální.

1.4 Cíl práce

V průběhu fázových transformací indukovaných teplotou, vnějším napětím či magnetickým polem, dochází ve slitinách s tvarovou pamětí k vnitřním deformacím, které jsou spojeny s délkovými změnami. Vhodnou metodou ke studiu fázových přeměn je dilatometrie, která zaznamenává veškeré reverzibilní i ireverzibilní délkové změny spojené se změnou teploty. Analýzou expanzních charakteristik je pak možné zjistit podrobnější informace o procesech probíhajících v materiálu podrobenému tepelnému namáhání.

Výzkumu slitin s tvarovou pamětí s fázovou transformací probíhající nad pokojovou teplotou je věnována značná pozornost s ohledem na jejich velký potenciál v oblasti aplikací. Mezi materiály, v nichž lze jev tvarové paměti indukovat magnetickým polem a které vykazují dobrou tepelnou stabilitu, vynikají slitiny Ni-Mn-Ga. Slibné se z hlediska budoucího využití jeví kromě monokrystalů především polykrystal s orientovanou strukturou. Cílem této práce je proto analyzovat dilatometrické charakteristiky vysokoteplotní nestechiometrické slitiny $\text{Ni}_{53,6}\text{Mn}_{27,1}\text{Ga}_{19,3}$ s polykrystalickou orientovanou strukturou v teplotní oblasti 340–600 K.

Kapitola 2

Experimentální část

2.1 Materiál vzorku

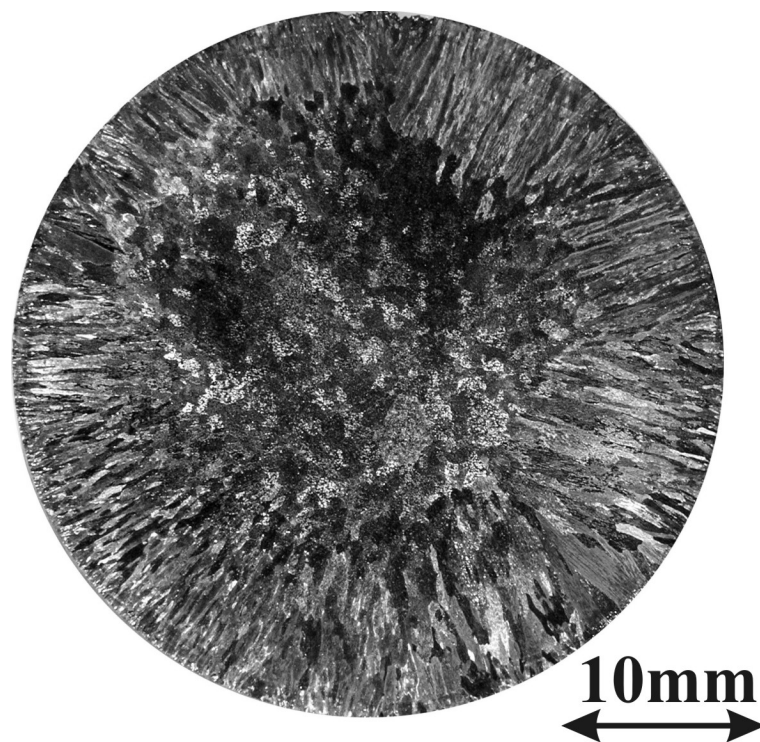
Polykrystalický ingot nestechiometrického složení $\text{Ni}_{53,6}\text{Mn}_{27,1}\text{Ga}_{19,3}$ byl připraven tavením v peci v ochranné argonové atmosféře. Analýza chemického složení byla provedena ve VÚT Panenské Břežany atomovým absorpčním spektrometrem PERKIN ELMER a optickou emisní spektroskopií přístrojem SPECKTRO.

Na obrázku 1 je fotografie příčného řezu odlitkem. Struktura má polykrystalický charakter se zrny různých velikostí a tvarů. U vnějšího okraje příčného průřezu jsou patrná prodloužená zrna tvořící usměrněnou sloupkovitou (kolumnární) strukturu, jejíž detail je na obrázku 2. Prodloužená zrna vznikla postupným růstem nukleačních zárodků lokalizovaných na stěnách odlévací nádoby směrem do taveniny. Střed ingotu obsahuje relativně rovnoosá (ekvi-axiální) zrna různých velikostí, což je dobře patrné na obrázku 3. Na témže obrázku si lze povšimnout pravidelného uspořádání deskovitých martenzitických polydomén, které bylo zmiňováno v teoretické části.

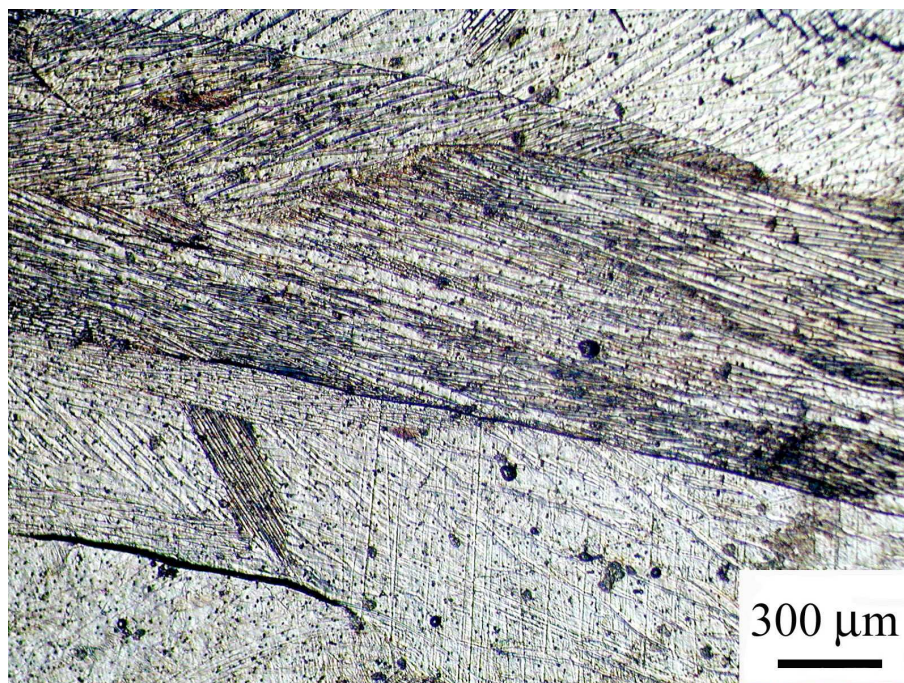
Vzorek ve tvaru válce určený pro dilatometrické experimenty byl odebrán z okrajové části ingotu tak, aby jeho rotační osa byla rovnoběžná s osou ingotu a kolmá na směr růstu zrn kolumnární struktury. Čtyři dny byl žíhán při teplotě 1125 K. Průměr vzorku při pokojové teplotě byl $(6,0 \pm 0,05)\text{mm}$, délka $l_0 = (50,0 \pm 0,05)\text{mm}$.

2.2 Dilatometrická měření

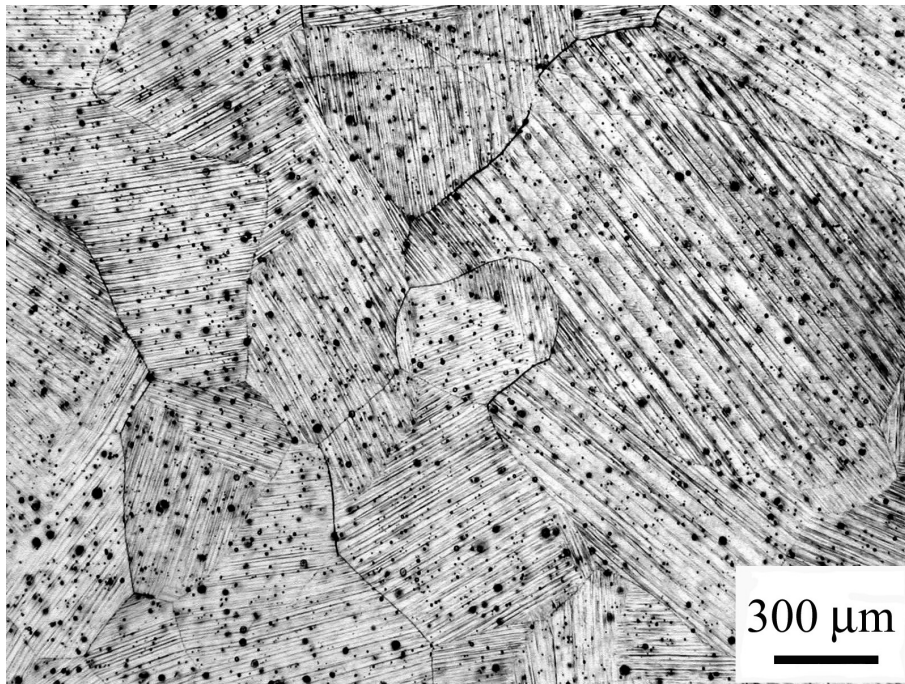
Teplotní závislost relativního prodloužení vzorku byla měřena v argonové atmosféře dilatometrem NETZSCH 402E, který umožňuje kontinuální měření a sledování teplotních závislostí délkových změn vzorků v teplotních intervalech 293–1800 K. Vlastní stanovení délkových změn vzorků a jejich záznam zajišťuje připojený počítač. Přesnost měřicí aparatury byla kontrolována proměřením CTE pro vzorek z čistého hořčíku. Výsledná data



Obrázek 1: Struktura ingotu v příčném řezu



Obrázek 2: Mikrostruktura zkoumané slitiny v okrajové části ingotu

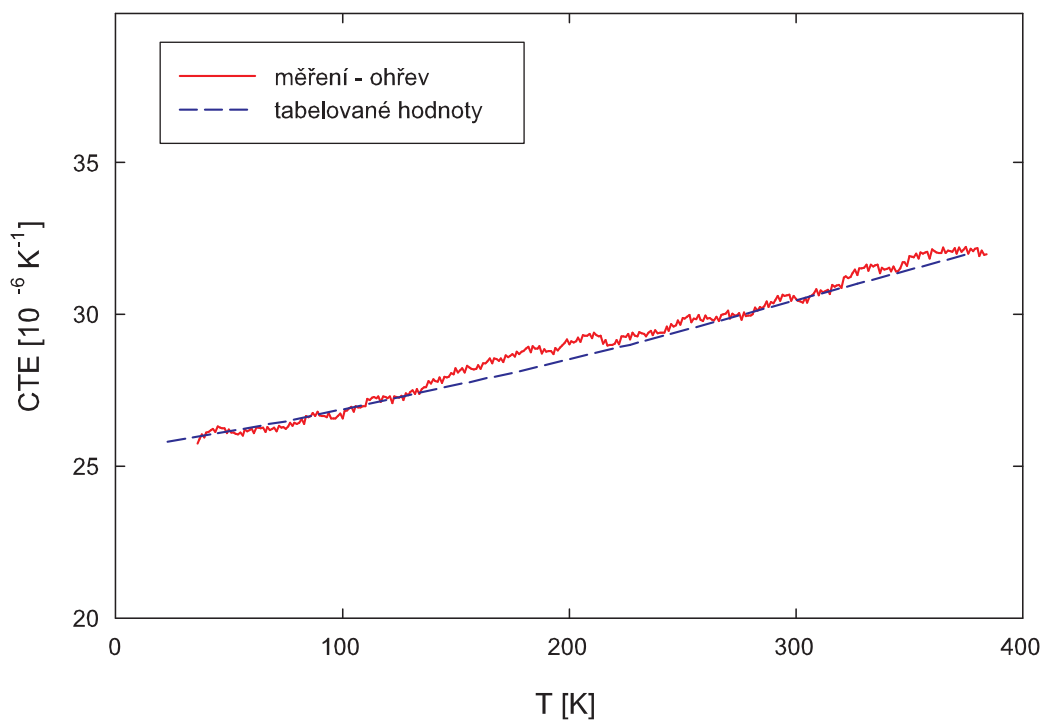


Obrázek 3: Mikrostruktura zkoumané slitiny ve střední části ingotu

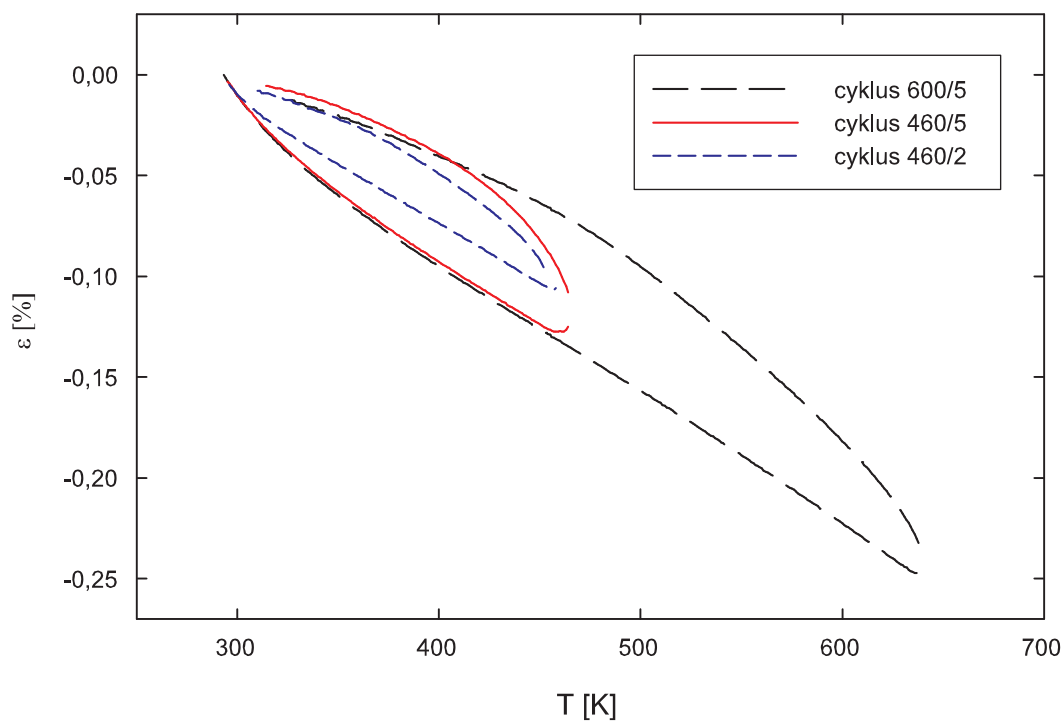
byla porovnána s hodnotami v literatuře a zjištěná odchylka nepřesáhla 3% (viz graf 1).

Před vlastním měřením je nutné provést kalibraci dilatometru, při které se stanoví přístrojová korekční funkce. Na referenčním tělísku se provedou opakovaná měření relativního prodloužení a určí se z nich střední hodnota $\bar{\varepsilon}(T)$. Korekční funkce je dána rozdílem $\bar{\varepsilon}(T)$ a tabelovaných hodnot relativního prodloužení referenčního vzorku. Kalibraci jsem prováděl na tělísku ze slitiny Vacromium, střední hodnotu jsem stanovil ze tří měření.

Dilataci vzorku jsem měřil celkem osmkrát, ve třech sériích měření. V každém měření byl vzorek nejprve konstantní rychlostí ohříván z pokojové teploty až ke zvolenému teplotnímu maximu a následně stejnou rychlostí ochlazován zpět k teplotám blízkým 300 K. Rychlost ohřevu a chlazení budu dále značit \dot{T} a v textu zkráceně označovat jako "rychlost ohřevu". V první sérii měření byla zkoumána dilatace vzorku v celém teplotním průběhu fázového přechodu z martenzitu do austenitu a zpět, tedy teplotní interval 350–600 K rychlostí $\dot{T} = 5 \text{ K/min}$ (dále jen "cyklus 600/5"). V druhé sérii jsem se stejnou rychlostí ohřevu proměřoval oblast atypického chování CTE v intervalu 340–460 K a v posledních dvou měřeních bylo pro tutéž teplotní oblast nastaveno $\dot{T} = 2 \text{ K/min}$ (dále "cyklus 460/5", resp. "cyklus 460/2"). V grafu 2 je pro každý z cyklů uvedena teplotní závislost korekční funkce.



Graf 1: Měřená a tabelovaná teplotní závislost CTE čistého hořčíku.



Graf 2: Závislost kalibračních funkcí na teplotě. Horní větve (s vyššími hodnotami ε) odpovídají chlazení, spodní větve ohřevu.

2.3 Magnetická měření

Teplotní závislost magnetizace vzorku, ze které mohu určit Curieovu teplotu, jsem měřil v intervalu 2–800 K ve slabém vnějším poli o velikosti 50 mT s rychlostí ohřevu $\dot{T} = 2$ K/min. Nízkoteplotní oblast do 350 K byla měřena metodou ACMS, vysokoteplotní oblast od 340 K do 800 K metodou VSM na přístroji PPMS 9T (Quantum Design). Pro odhad vlivu rychlosti ohřevu na Curieovu teplotu jsem vysokoteplotní oblast měřil také při $\dot{T} = 0,5$ K/min.

Kapitola 3

Výsledky

3.1 Dilatometrická měření

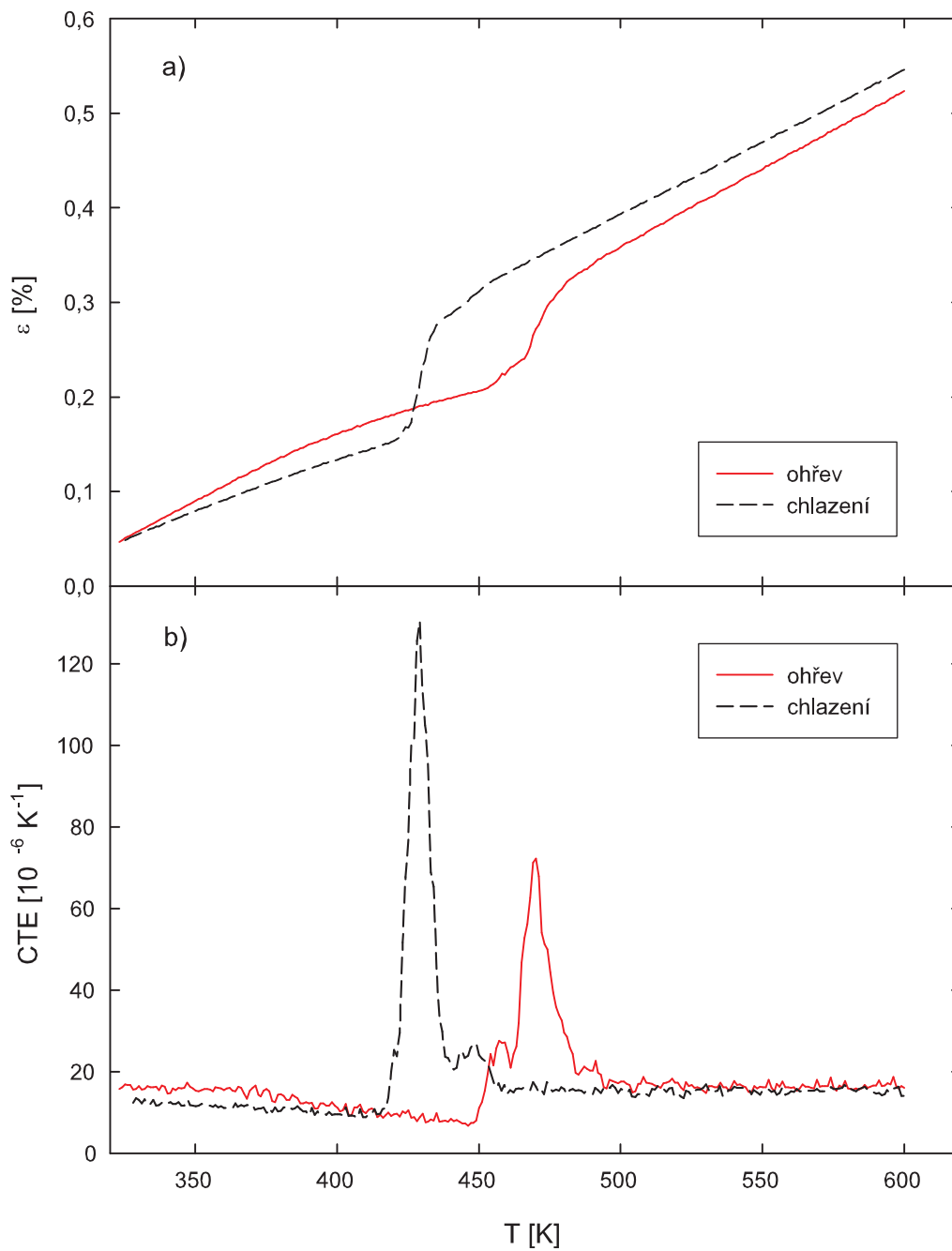
V grafu 3 jsou vyneseny výsledky prvního měření teplotní roztažnosti studovaného vzorku v teplotním cyklu 600/5. V horní části, označené a), je teplotní závislost relativního prodloužení, v části b) je průběh koeficientu teplotní roztažnosti. V grafu 4 je uvedena závislost CTE ve druhém měření. V rámci chyby měření se výsledky druhého i třetího měření shodují s prvním. Z naměřených dat pro cyklus 600/5 jsem určil teploty odpovídající maximům naměřených píků a vypočítal jejich aritmetické průměry (chyba měření ± 3 K). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Jak je patrné z grafů 3 a 4, při teplotách menších než přibližně 370 K je CTE téměř konstantní, za touto teplotou klesá. Takové chování je obzvláště zajímavé, vezmeme-li v úvahu, že Ni-Mn-Ga patří mezi intermetalické slitiny. U kovů totiž obvykle pozorujeme růst CTE s teplotou, což odpovídá kvadratickému nárůstu relativního prodloužení (viz tabelovaný průběh CTE hořčíku v grafu 1). Z tohoto důvodu jsem se ve druhé a třetí sérii dilatometrických měření soustředil na teplotní oblast do 460 K.

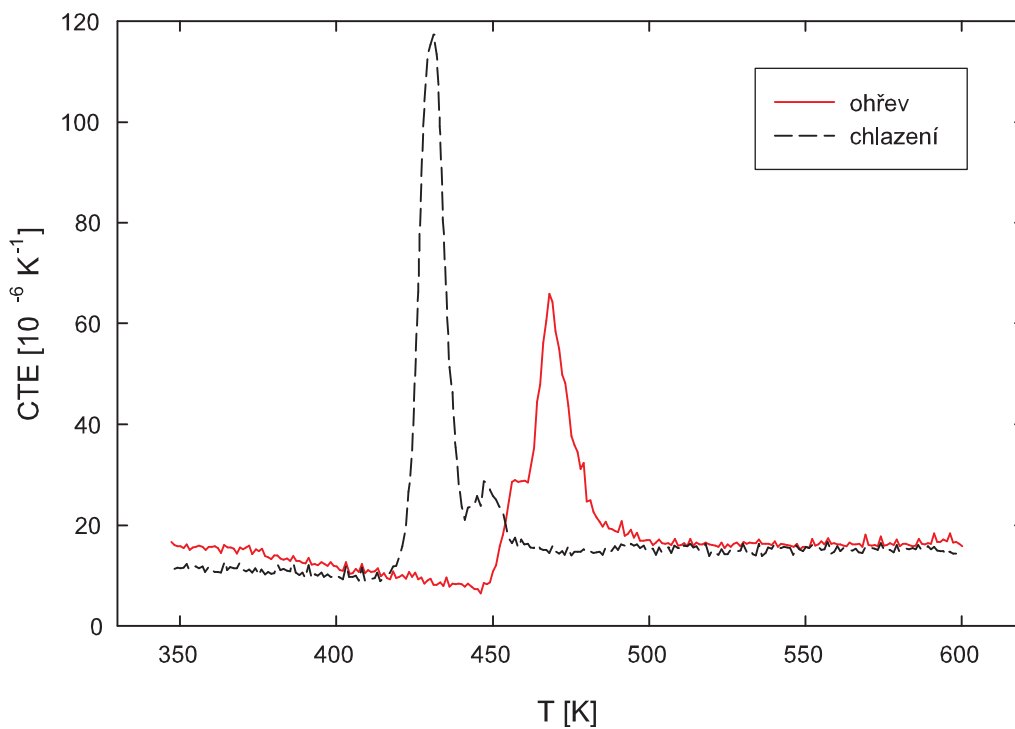
V grafu 5 jsou výsledky jednoho měření cyklu 460/5 a jednoho měření cyklu 460/2. Teplotní závislosti CTE jsou v dobré shodě, i když se rychlosti ohřevu liší. Vývoj CTE s teplotou má v ostatních měřeních stejný průběh.

pořadí měření	MP ohřev [K]	MP chlazení [K]	VP ohřev [K]	VP chlazení [K]
1.	457	449	470	430
2.	458	447	468	431
3.	460	447	469	431
průměr	458	448	469	431

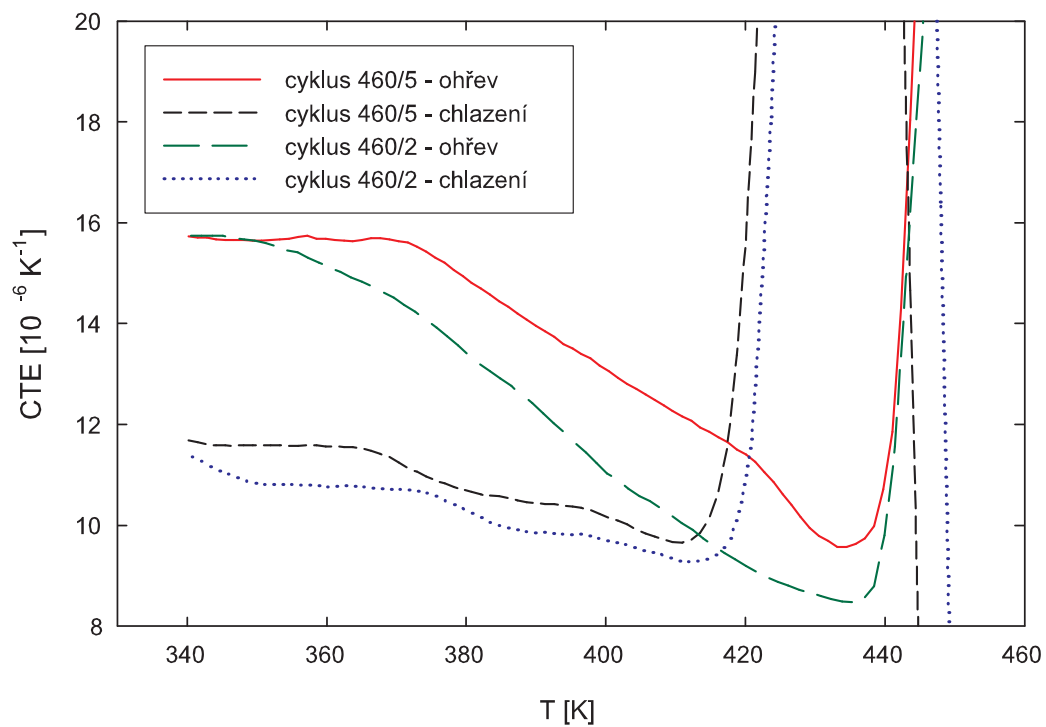
Tabulka 1: Teploty odpovídající maximům menších píků (MP), resp. větších píků (VP) ve třech měřeních cyklu 600/5.



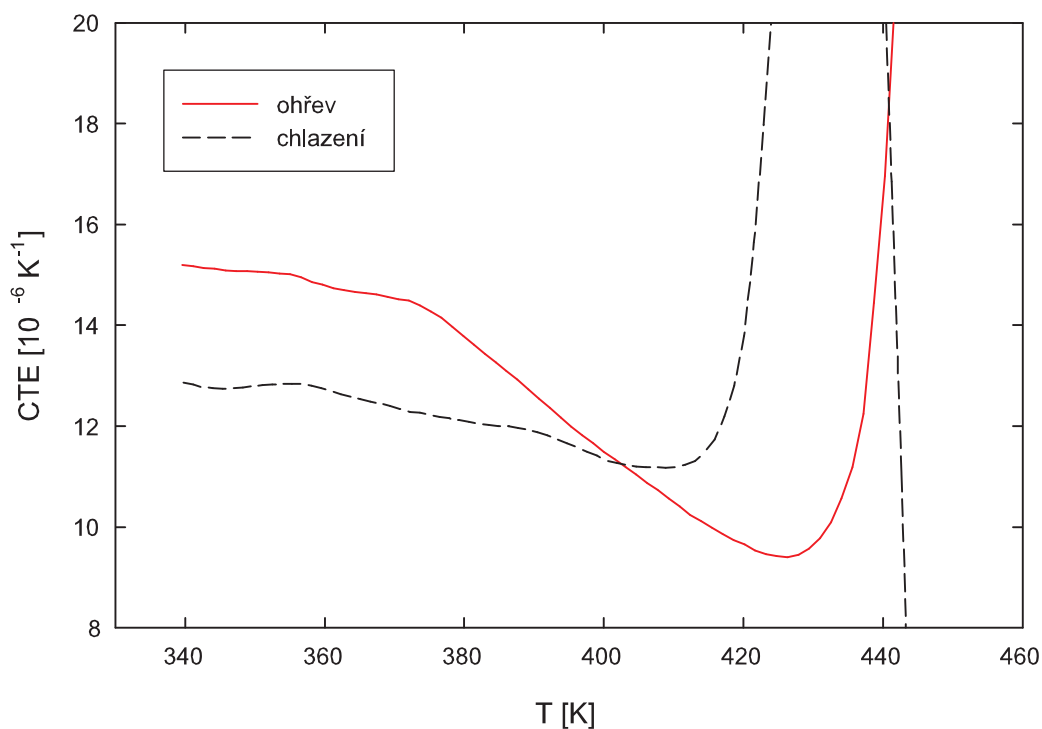
Graf 3: Teplotní závislost a) relativního prodloužení, b) odpovídajícího CTE v prvním dilatometrickém měření, cyklus 600/5.



Graf 4: Teplotní závislost CTE v druhém měření cyklu 600/5.



Graf 5: Teplotní závislost CTE v cyklech 460/5 a 460/2.



Graf 6: Teplotní závislost CTE v dalším měření cyklu 460/5.

Jako příklad uvádím v grafu 6 další měření cyklu 400/5. Ve všech grafech je v okolí 370 K jasně patrná zmíněná změna směrnice CTE. (Pro zvýraznění této změny jsou teplotní závislosti v grafech zhlazeny).

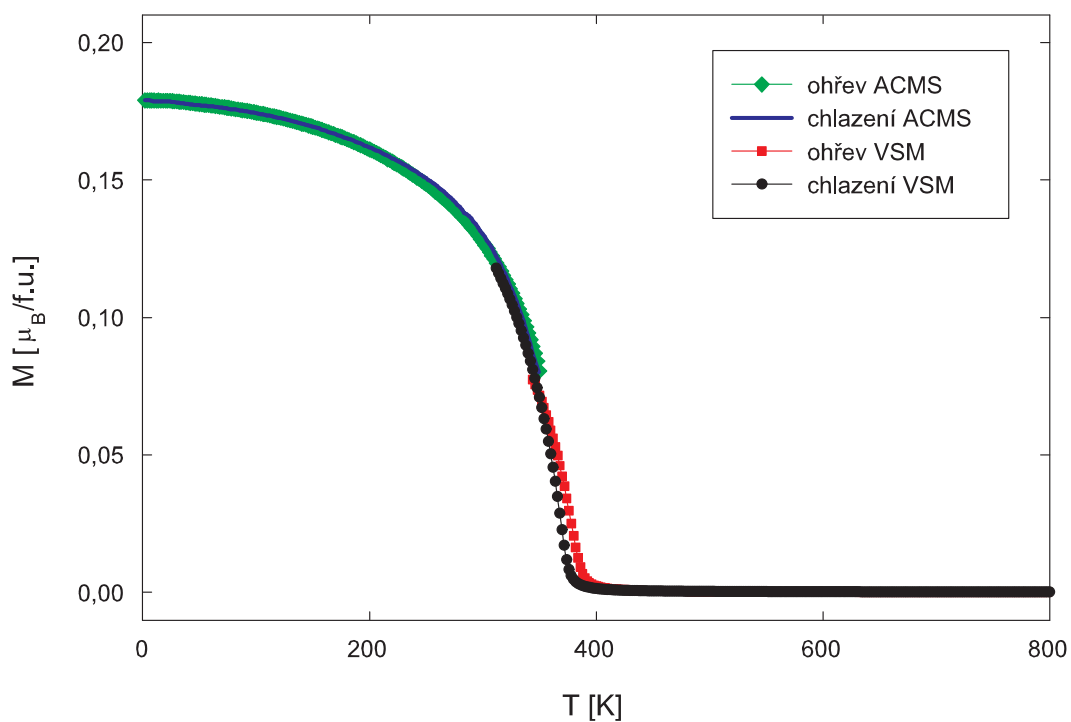
3.2 Magnetická měření

Teplotní závislost magnetizace při rychlosti ohřevu $\dot{T} = 2 \text{ K/min}$ je uvedena v grafu 7. V grafu 8 je derivace magnetizace dle teploty ve vysokoteplotní oblasti při $\dot{T} = 2 \text{ K/min}$ a $\dot{T} = 0,5 \text{ K/min}$. Minimum této závislosti je určen inflexní bod magnetizace a jemu odpovídající teplota T_{inflex} . Aritmetický průměr z hodnoty T_{inflex} naměřené při ohřevu a hodnoty T_{inflex} při chlazení mohou považovat za Curieovu teplotu. Zpracování naměřených dat je v tabulce 2. Pro Curieovu teplotu vychází $T_C = (371 \pm 1) \text{ K}$.

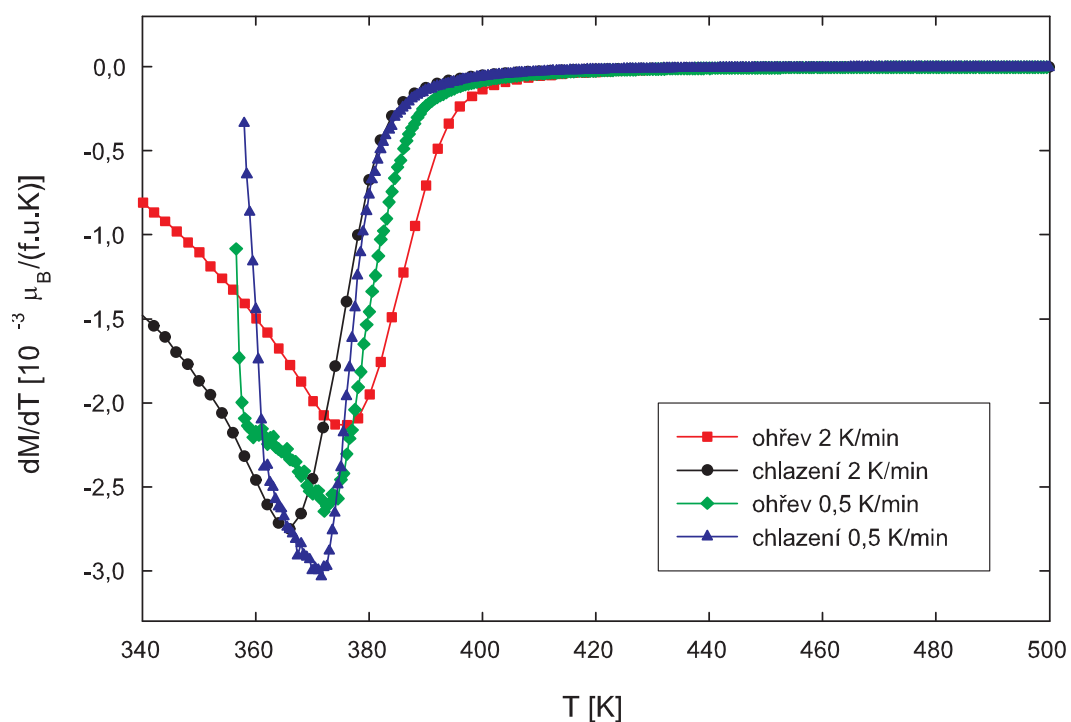
Pro obě rychlosti ohřevu jsem také do grafu 9 vynesl závislost převrácené

\dot{T} [K/min]	T_{inflex} ohřev [K]	T_{inflex} chlazení [K]	T_C [K]
2	376	366	371
0,5	372	370	371

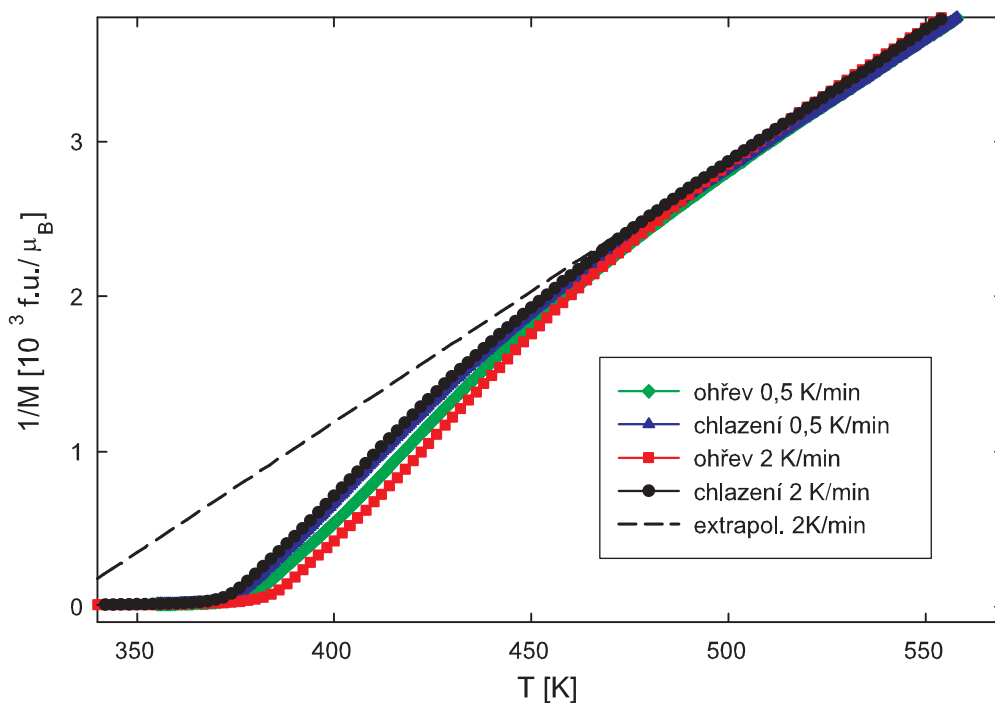
Tabulka 2: Teploty odpovídající inflexním bodům v grafu 8.



Graf 7: Teplotní závislost magnetizace při rychlosti ohřevu 2 K/min.



Graf 8: Derivace magnetizace dle teploty pro rychlosti ohřevu 2 K/min a 0,5 K/min.



Graf 9: Závislost převrácené hodnoty magnetizace na teplotě při rychlosti ohřevu 2 K/min a 0,5 K/min.

hodnoty magnetizace na teplotě. Zpočátku má konstantní průběh, v bodě přibližně odpovídajícím Curieově teplotě dochází ke změně směrnice a při teplotách větších než asi 480 K je prakticky lineární. V grafu je znázorněna i extrapolace lineárního průběhu do oblasti teplot menších než 480 K pro $\dot{T} = 2 \text{ K/min}$.

Kapitola 4

Diskuse

4.1 Dilatometrická měření

Z naměřených výsledku expanzních charakteristik slitiny $\text{Ni}_{53,6}\text{Mn}_{27,1}\text{Ga}_{19,3}$ vyplývá, že ve studovaném teplotním intervalu existují tři úseky, ve kterých má slitina odlišné chování. Měřenou oblast teplot proto rozdělím na tři pod-oblasti a každé z nich se budu věnovat podrobněji:

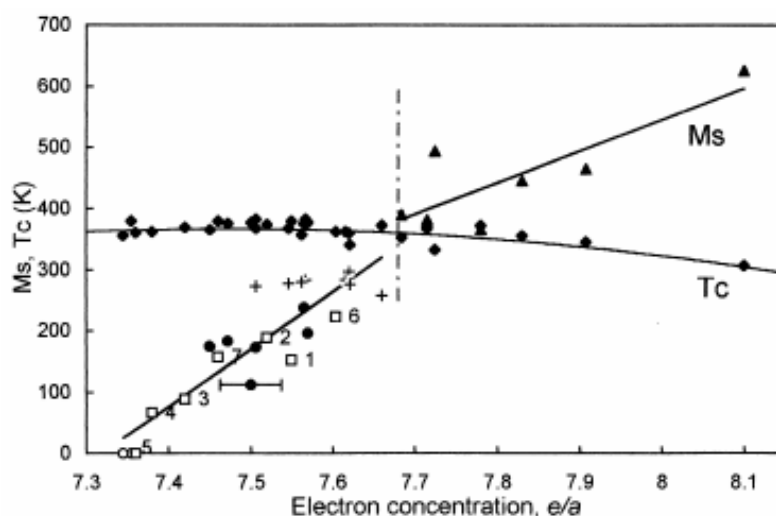
- 350–420 K (martenzitická teplotní oblast)
- 420–480 K (přechodová teplotní oblast)
- 480–600 K (austenitická teplotní oblast)

Nejprve se pokusím o interpretaci píků indikujících fázovou transformaci v teplotní oblasti 420–480 K (viz grafy 3 a 4).

Experimentální studie slitin Ni-Mn-Ga s různým (nestechiometrickým) složením ukázaly, že vhodným parametrem pro odhad základních vlastností konkrétní slitiny je elektronová koncentrace e/a , definovaná jako počet valenčních elektronů připadajících v průměru na jeden atom slitiny. Při výpočtu se obvykle uvažuje 10 valenčních elektronů připadajících na jeden atom niklu, 7 na atom manganu a 3 připadající na jeden atom galia, což

Slitina	Kryst. forma	e/a	T_M [K]	ΔT [K]
$\text{Ni}_{53,1}\text{Mn}_{26,6}\text{Ga}_{20,3}$	polykrystal	7,78	366	7
$\text{Ni}_{51,2}\text{Mn}_{31,1}\text{Ga}_{17,7}$	monokrystal	7,83	446	8
$\text{Ni}_{53,6}\text{Mn}_{27,1}\text{Ga}_{19,3}$	polykrystal	7,84	431; 448	38; 10

Tabulka 3: Srovnání el. koncentrace e/a , teploty martenzitického přechodu T_M a teplotní hysterese ΔT slitin studovaných v práci [7] (1. a 2. řádek) s údaji naměřenými v této práci (3. řádek).

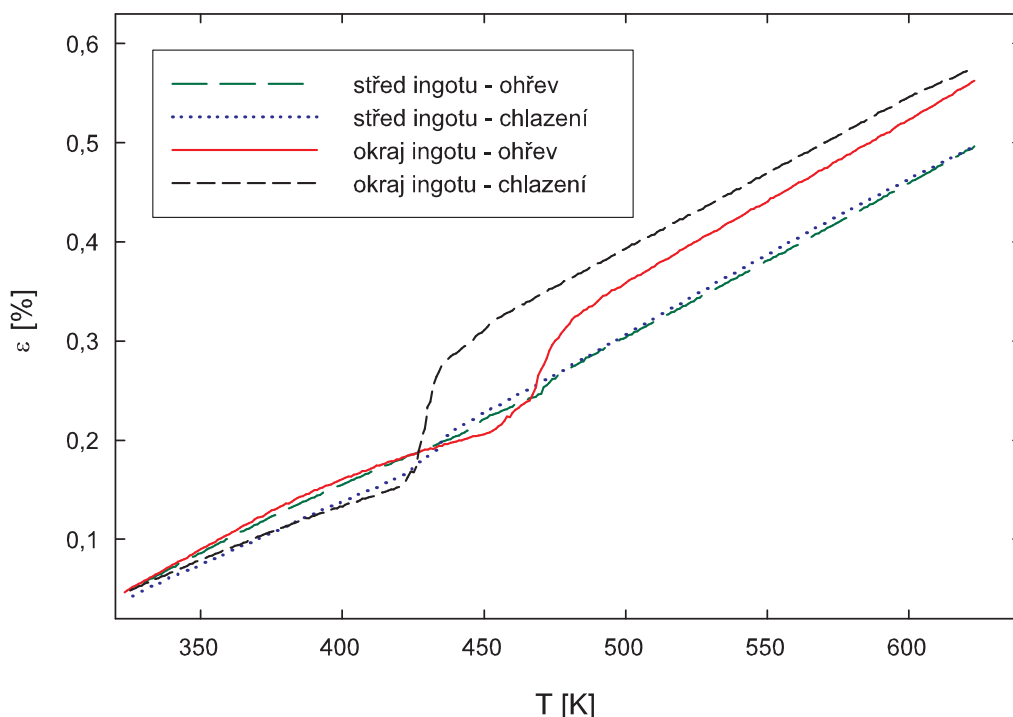


Graf 10: Teploty přechodu do martenzitu (v grafu značena Ms) a Curieovy teploty (v grafu Tc) pro některé slitiny studované v pracích [7] a [11] s ohledem na jejich el. koncentraci e/a . Teplota martenzitického přechodu je značena \bullet pro slitiny ze skupiny I, $+$ pro skupinu II a plným trojúhelníkem pro skupinu III. Curieova teplota je u všech vzorků značena plným kosočtvercem. Vodorovná úsečka udává chybu v určení složení vzorků, zbylé plné linie představují proložení naměřených hodnot aproximujícími funkcemi. Přetištěno z článku [11].

odpovídá uspořádání základního stavu těchto prvků v periodické tabulce (viz např. [11]). Pro stechiometrické složení Ni_2MnGa je $e/a = 7,5$.

V průkopnické práci [7] a v práci [11] na ni navazující byly na základě elektronové koncentrace rozděleny slitiny Ni-Mn-Ga do tří skupin. V první skupině (I) jsou slitiny s elektronovou koncentrací nepřevyšující hodnotu 7,55, v druhé (II) mají el. koncentraci přibližně mezi 7,55 a 7,7 a v poslední skupině (III) jsou slitiny s koncentrací 7,7 a vyšší. Hodnota 7,7 zhruba odpovídá situaci, kdy se teplota fázového přechodu z austenitu do martenzitu T_M přesune nad Curieovu teplotu T_C . V rámci skupiny jsou vlastnosti slitin obdobné; hranice mezi skupinami nejsou ostré. Závislost teplot T_M a T_C na elektronové koncentraci byla studována především pro skupinu slitin s hodnotami $e/a < 7,7$; pro ilustraci v grafu 10 přetiskuji výsledky z článku [11]. V tomto grafu je závislost T_M na e/a aproximována dvěma lineárními funkcemi (zlom v bodě $e/a = 7,7$), zatímco polynomiální funkce vyššího řádu aproximuje povlnnější závislost T_C na e/a .

Slitinu $\text{Ni}_{53,6}\text{Mn}_{27,1}\text{Ga}_{19,3}$, studovanou v této práci, mohu na základě hodnoty el. koncentrace $e/a \doteq 7,84$ zařadit do třetí skupiny, kam patří i slitiny $\text{Ni}_{53,1}\text{Mn}_{26,6}\text{Ga}_{20,3}$ a $\text{Ni}_{51,2}\text{Mn}_{31,1}\text{Ga}_{17,7}$ studované v pracích V. A. Cherněnka a kol. [7, 12, 13]. Některé vlastnosti těchto dvou slitin převzaté z [7, 13] společně s hodnotami naměřenými v mém vzorku shrnuje tabulka 3, jako te-



Graf 11: Teplotní závislost relativního prodloužení zkoumaného vzorku z okraje ingotu (kolumnární struktura) a vzorku ze středu ingotu (ekvi-axiální struktura). U obou vzorků se jedná o první měření po vyžhání, teplotní cyklus 600/5. (Data vzorku ze středu ingotu převzata z práce [14]).

plotní hysterese je v ní označena absolutní hodnota rozdílu teplot T_A a T_M .

Pro monokrystal $\text{Ni}_{51,2}\text{Mn}_{31,1}\text{Ga}_{17,7}$ byla v článku [13] nalezena teplota intermartenzitického přechodu 415 K. Ve stejném článku je dále poznamenáno, že polykrystaly ze skupiny III obvykle nevykazují intermartenzitické přechody, protože v průběhu transformací čelí většímu vnitřnímu ustalovacímu napětí¹ než monokrystaly.

Z tohoto tvrzení usuzují, že píky v teplotních závislostech CTE v měřeních cyklu 600/5 nejspíše nejsou projevem intermartenzitických fázových transformací. Tato domněnka je potvrzena i následující úvahou. Celkový rozsah fázové transformace (celkový nárůst relativního prodloužení vzorku způsobený transformací), který mohou odhadnout z plochy pod odpovídajícím píkem, by měl být při ohřevu a při chlazení přibližně stejný. Odhadem relativních velikostí ploch pod jednotlivými píky v grafech 3 a 4 zjišťují, že plocha pod menšími píky je zhruba srovnatelná a výrazně menší než plocha odpovídající větším píků. Z tohoto hlediska je proto přirozené dávat do vzájemné souvislosti dvojici menších píků a obdobně dvojici větších píků. Kdyby některý z píků představoval IMT, pak by ho při ohřevu následoval

¹v anglickém originále accommodation stress

a při chlazení mu předcházely píky z fázové transformace mezi austenitem a martenzitem. To se ale ve zmíněných grafech neděje – pořadí malého a velkého píku je při ohřevu i chlazení stejné.

Z porovnání hodnot teploty martenzitického přechodu $T_M = 446$ K a teplotní hystereze fázového přechodu $\Delta T = 8$ K pro slitinu ve třetím řádku tabulky 3 s hodnotami naměřenými pro dvojici menších píků v mém vzorku $T_M = 448$ K a $\Delta T = 10$ K usuzuji, že naměřené teploty pravděpodobně odpovídají transformaci mezi austenitem a martenzitem. Zbývá vysvětlit, proč se v každé větvi teplotní závislosti CTE objevují dva píky místo jednoho. Pokusím se nastínit dvě možné hypotézy.

V první z nich vyjdu z předpokladu, že ve vzorku odebraném z okrajové části ingotu se může vyskytovat i oblast s jinou než usměrněnou kolumnární strukturou (např. oblast, kde sloupkovitá struktura přechází do ekviaxiální), v níž by fázový proces probíhal za jiných teplot než v dominantní kolumnární struktuře. Při souběžném růstu kolumnárních zrn v odlévací nádobě lze v materiálu očekávat vnitřní pnutí a lokální deformace, které mají původ v usměrněném růstu kolumnární struktury. U martenzitu podrobenému dostatečně velkým vnějším napětím může dojít k posunu transformačních teplot [15]. Při teplotách odpovídajících menším píkům by tak mohl fázový přechod probíhat v oblastech vzorku, kde nedošlo k vytvoření usměrněné struktury. Ve většině vzorku se sloupkovitou strukturou by k transformaci docházelo později.

Alternativním vysvětlením by mohla být existence dvou větších oblastí vzorku s odlišnými chemickými koncentracemi složek slitiny. Jak je vidět z grafu 10, i nepřilíš velká změna chemického složení spojená se změnou el. koncentrace koncentrace může způsobit velké změny v teplotách fázového přechodu. Dvojice píků v každé větvi by byla důsledkem různých transformačních teplot zmíněných dvou oblastí.

K potvrzení či vyvrácení nastíněných interpretací by ovšem bylo třeba provést detailnější studium struktury a složení vzorku.

V grafu 11 je srovnání teplotní závislosti relativního prodloužení studovaného vzorku v prvním měření cyklu 600/5 a odpovídajících výsledků obdobného vzorku odebraného z vnitřní části stejného ingotu, kde převládá ekviaxiální struktura zrn (data převzata z článku [14]). Velký rozdíl mezi relativním prodloužením vzorků v oblasti fázové transformace je možné vysvětlit přednostní orientací martenzitických variant ve směru výhodném pro růst kolumnární struktury. Při utváření sloupkovité struktury je zřejmě upřednostněna jedna varianta martenzitu před ostatními, což se na vlastnostech vzorku projeví silnou anizotropií. Zrna v ekviaxiální struktuře jsou naproti tomu distribuována náhodně, čímž je dosaženo jisté izotropie, a relativní prodloužení ve směru měření zdaleka nedosahuje takových hodnot jako u usměrněné struktury.

V oblasti za teplotami fázových přechodů koeficient teplotní roztažnosti zkoumaného vzorku s rostoucí teplotou neklesá, jak je obvyklé u intermeta-

lických slitin (grafy 3 a 4). Zajímavější je oblast martenzitická, kde dochází k dobře patrné změně směrnice CTE v okolí bodu 370 K. Pro každé měření cyklu 460/5 a 460/2 jsem se snažil odhadnout přibližnou hodnotu teploty T_z , ve které ke změně dochází. V oblasti s téměř konstantní směrnicí CTE a v oblasti s ostře klesající směrnicí jsem teplotní závislosti CTE proložil lineární funkcí. Jejich průsečík může sloužit jako odhad hledané teploty a vychází pro něj $T_z = (368 \pm 8)$ K. Vzhledem k výsledkům měření magnetizace (diskutovány v následující části), mohu ztotožnit teplotu změny směrnice s Curieovou teplotou.

Pokles CTE v paramagnetické teplotní oblasti je nejspíše důsledek polykrystalické struktury s preferenční variantou martenzitu. V článku [16] byla měřena teplotní závislost mřížových parametrů a a c tetragonální struktury monokrystalu slitiny $\text{Ni}_{49,0}\text{Mn}_{29,6}\text{Ga}_{21,4}$ v oblasti teplot před přechodem do austenitické fáze. Z výsledků vyplývá, že při zvyšování teploty parametr c přibližně lineárně roste, zatímco parametr a přibližně lineárně klesá (pokles a je pomalejší než růst c). V případě odlišných koeficientů teplotní délkové roztažnosti v různých směrech vzniká v materiálu tepelné napětí, které je přímo úměrné rozdílu CTE a rozdílu aktuální teploty a teploty stavu bez tepelného napětí². Největší tepelné napětí a s ním spojená tepelná deformace³ existují ve slitině při nejnižší studované teplotě. Ve zkoumaném vzorku by tepelné napětí a deformace mohly být způsobeny právě odlišným CTE v různých směrech a usměrněnou kolumnární strukturou, při jejímž vzniku jsou zřejmě jisté směry preferovány. Tepelná deformace by tak snižovala relativní prodloužení a koeficient teplotní roztažnosti, které jsou primárně způsobeny tepelnými vibracemi krystalové mříže (fonony).

V teplotní oblasti pod 370 K se uplatňují další procesy související zřejmě s feromagnetickým stavem martenzitu, které ovlivňují dilatační chování vzorku. Takovým procesem může být magneto-objemový efekt. Prezentovaná dilatometrická měření, týkající se pouze jednoho směru silně anizotropního vzorku a nikoli jeho objemu, ovšem neumožňují podrobnější diskusi zmíněné teplotní oblasti. Doplnující měření jsou proto plánována ve spojitosti s publikováním naměřených výsledků.

4.2 Magnetická měření

Průběh teplotní závislosti magnetizace v magnetickém poli 50 mT v grafu 7 odpovídá feromagnetickému materiálu s přechodem do paramagnetické fáze při teplotě blízké 370 K. Odlišný průběh magnetizace pro ohřev a chlazení patrný ve vysokoteplotní oblasti je způsoben především nedostatečným prohříváním vzorku při měření s ohřevem a jeho nedostatečným ochlazením při měření ve fázi chlazení. Svědčí o tom porovnání křivek teplotních závislostí

²v angličtině stress-free state

³v angličtině thermal strain

derivace magnetizace dle teploty a převrácené hodnoty magnetizace, které se k sobě při pomalejším ohřevu a chlazení (0,5 K/min místo 2 K/min) výrazně přiblíží (viz. grafy 8 a 9). Curieova teplota 371 K určená z inflexních bodů funkce dM/dT odpovídá výsledkům uváděným v literatuře pro slitiny skupiny III (např. 373 K pro již zmíněný polykrystal $\text{Ni}_{53,1}\text{Mn}_{26,6}\text{Ga}_{20,3}$ [7]).

Obvyklý průběh teplotní závislosti převrácené hodnoty magnetizace $1/M$ v materiálech s feromagnetickým fázovým přechodem je při teplotách menších než Curieova teplota zhruba konstantní, v jejím okolí dochází k velkým změnám směrnice a v paramagnetické oblasti následuje lineární růst popsaný Curie-Weissovým zákonem [17]. V oblasti od T_C do přibližně 480 K se naměřená teplotní závislost $1/M$ v grafu 9 od takového obvyklého průběhu výrazně liší (lineární průběh za teplotou 480 K je v grafu pro názornost extrapolován čárkovanou čarou). Na základě výsledků dilatometrických měření můžeme tyto odlišnosti považovat za důsledek martenzitických fázových transformací, které prostřednictvím změny krystalové mřížky vedou ke změně magnetických vlastností slitiny.

Kapitola 5

Závěr

- Dilatometrickou termální analýzou jsem v intervalu teplot 340–600 K studoval relativní prodloužení a koeficient teplotní délkové roztažnosti (CTE) polykrystalického vzorku slitiny $\text{Ni}_{53,6}\text{Mn}_{27,1}\text{Ga}_{19,3}$ s kolumnární strukturou. Měření probíhala ve třech cyklech lišících se rychlostí ohřevu vzorku nebo maximální dosaženou teplotou. Před každým cyklem jsem provedl kalibraci dilatometru.
- Na základě odlišného chování CTE a v souvislosti s fázovým přechodem mezi martenzitem a austenitem probíhajícím ve vzorku jsem rozdělil zkoumaný teplotní interval na tři části: martenzitickou, přechodovou a austenitickou. V austenitické oblasti (od 480 K) průběh naměřeného CTE odpovídá průběhu obvyklému u slitin.
- V přechodové oblasti (420–480 K) jsem v teplotní závislosti CTE našel při ohřevu i chlazení dva píky a diskutoval některé možnosti jejich vzniku. V ohřevné větvi jsou teploty odpovídající jejich maximům 458 K pro menší, resp. 469 K pro větší pík, v chladicí větvi jsou tyto teploty 448 K, resp. 431 K.
- V martenzitické teplotní oblasti (od 340 K do 420 K) jsem pozoroval anomální chování CTE (před fázovou transformací klesá) a pokusil se o jeho vysvětlení. Při teplotách větších než asi 370 K (paramagnetická oblast) je pokles CTE pravděpodobně důsledkem tepelné deformace vzniklé nenulovým rozdílem CTE mřížkových parametrů a a c . Při teplotách nižších (feromagnetická oblast) se nejspíše navíc uplatňuje magneto-objemový jev. Porovnáním relativního prodloužení studovaného vzorku s výsledky vzorku se stejným chemickým složením ale ekviaxiální strukturou je potvrzena silná anizotropie vlastností kolumnární struktury.
- Ze dvou měření magnetizace jsem stanovil hodnotu Curieovy teploty $T_C = (371 \pm 1)$ K. Teplota změny směrnice CTE v martenzitické oblasti tak v rámci chyby měření odpovídá Curieově teplotě. Neobvy-

klé chování převrácené hodnoty magnetizace nejspíše poukazuje na vliv martenzitického fázového přechodu na magnetické vlastnosti materiálu.

Literatura

- [1] Šittner, P., Novák, V.: *Kovové slitiny s tvarovou pamětí*, Technik **7** (2002), 14–16.
- [2] Seguí, C., Chernenko, V. A., Pons, J., Cesari, E., Khovailo, V., Takagi, T.: *Low temperature-induced intermartensitic phase transformations in Ni-Mn-Ga single crystal*, Acta Mater. **53** (2005), 111–120.
- [3] Chengbao Jiang, Gen Feng, Shengkai Gong, Huibin Xu: *Effect of Ni excess on phase transformation temperatures of Ni-Mn-Ga alloys*, Mat. Sci. Eng. A **342** (2003), 231–235.
- [4] Roytburd, A. L.: *Kurdjumov and his school in martensite of the 20th century*, Mat. Sci. Eng. A **273–275** (1999), 1–10.
- [5] Enkovaara, J., Ayuela, A., Zayak, A. T., Entel, P., Nordström, L., Dube, M., Jalkanen, J., Impola, J., Nieminen, R., M.: *Magnetically driven shape memory alloys*, Mat. Sci. Eng. A **378** (2004), 52–60.
- [6] Pirge, G., Hyatt, C. V., Altınbaş, S.: *Characterization of Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys*, J. Mater. Process. Technol. **155–156** (2004), 1266–1272.
- [7] Chernenko, V. A., Cesari, E., Kokorin, V. V., Vitenko, I. N.: *The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system*, Scripta Metall. Mater. **33** (1995), 1239–1244.
- [8] Chengbao Jiang, Yousaf Muhammad, Lifeng Deng, Wei Wu, Huibin Xu: *Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich Ni-Mn-Ga alloys*, Acta Mater. **52** (2004), 2779–2785.
- [9] Pons, J., Chernenko, V. A., Santamarta, R., Cesari, E.: *Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys*, Acta Mater. **48** (2000), 3027–3038.
- [10] Sturz, L., Drevermann, A., Pickmann, C., Zimmerman, G.: *Influence of grain refinement on the columnar-to-equiaxed transition in binary Al alloys*, Mater. Sci. Eng. A **413–414** (2005), 379–383.

- [11] Chernenko, V. A.: *Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys*, Scripta Mater. **40** (1999), 523–527.
- [12] Chernenko, V. A., Seguí, C., Cesari, E., Pons, J., Kokorin, V. V.: *Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys*, Phys. Rev. B **57** (1998), 2659–2662.
- [13] Chernenko, V. A., Pons, J., Seguí, C., Cesari, E.: *Premartensitic phenomena and other phase transformations in Ni-Mn-Ga alloys studied by dynamical mechanical analysis and electron diffraction*, Acta Mater. **50** (2002), 53–60.
- [14] Rudajevová, A.: *Analysis of the thermal expansion characteristics of $Ni_{53,6}Mn_{27,1}Ga_{19,3}$ alloy*, J. Alloy Compd. (2006), přijato k publikaci.
- [15] Lahoz, R., Puértolas, J. A.: *Training and two-way shape memory in Ni-Ti alloys: influence on thermal parameters*, J. Alloy Compd. **381** (2004), 130–136.
- [16] Glavatska, N., Mogylny, G., Glavatskiy, I., Gavriljuk, V.: *Temperature stability of martensite and magnetic field induced strain in Ni-Mn-Ga*, Scripta Mater. **46** (2002), 605–610.
- [17] Kittel, Ch.: *Úvod do fyziky pevných látek*, Academia, Praha, 1985.