

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Навчально-науковий інститут матеріалознавства
та зварювання ім. Є.О. Патона**

Кафедра фізичного матеріалознавства та термічної обробки

«На правах рукопису»

УДК _____

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Мирослав КАРПЕЦЬ

« ____ » _____ 2026 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

**за освітньо-науковою програмою «Інжиніринг та комп'ютерне
моделювання в матеріалознавстві»
спеціальності 132 «Матеріалознавство»**

**на тему: «Вплив легування Mn та Fe на структуру та магнітні властивості
сплавів системи Cu-Al»**

Виконав:

здобувач ВО II курсу, групи НМ-41мн

Тітенко Олексій Анатолійович

Керівник:

к.т.н., Конорев Сергій Ігорович

Консультант з розділу охорони праці та
безпеки в надзвичайних ситуаціях:

зав. каф., д.т.н., професор Левченко О. Г.

Консультант з питань нормоконтролю:

ст. викл. Шаповалова Н.А.

Рецензент:

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

Здобувач ВО _____

Київ – 2026 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Навчально-науковий інститут матеріалознавства
та зварювання ім. Є.О. Патона
Кафедра фізичного матеріалознавства та термічної обробки**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 132 «Матеріалознавство»

Освітньо-наукова програма «Інжиніринг та комп'ютерне моделювання в матеріалознавстві»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Мирослав КАРПЕЦЬ

«___» _____ 2026 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію здобувачу ВО

Тітенко Олексію Анатолійовичу

1. Тема роботи «Вплив легування Mn та Fe на структуру та магнітні властивості сплавів системи Cu-Al», науковий керівник дисертації Конорев Сергій Ігорович, к.т.н., затверджені наказом по університету від «31» березня 2026 р. № 1339-с
2. Термін подання здобувачем ВО дисертації _____
3. Вихідні дані до роботи: зразки сплавів з СПФ на основі Cu-Al; дані з літературних джерел та результатів попередніх особистих експериментів; результати переддипломної практики.
4. Зміст роботи: літературний огляд; матеріали та методика досліджень; результати та їх обговорення; охорона праці.
5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо): 89 сторінок, 8 таблиць; 19 рисунка; 1 презентація.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях	Левченко О.Г. зав. каф., професор		
Нормоконтроль	Шаповалова Н.А. ст. викл.		

7. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів роботи	Примітка
	Видача завдання	03.03.2026	
	Опрацювання літературних джерел	16.03.2026	
	Опанування методик дослідження	01.04.2026	
	Проведення експерименту	06.04.2026	
	Аналіз отриманих результатів	03.05.2026	
	Оформлення дипломної роботи	12.05.2026	
	Попередній захист	18.05.2026	
	Захист на засідання ЕК	25.05.2026	

Здобувач ВО

Олексій ТІТЕНКО

Керівник

Сергій КОНОРЕВ

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 89 сторінок, 8 таблиць, 19 рисунків, 87 літературних джерел.

DSC, XRD, МАРТЕНСИТНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ, СИСТЕМИ Cu-Al-Mn-Fe, Cu-Al-Fe, СПЛАВИ ГЕЙСЛЕРА, СПЛАВИ З ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ.

Об'єкт дослідження: зразки сплавів з пам'яттю форми на основі Cu-Al з різним легуванням Fe та Mn.

Предмет дослідження: структурні, кінетичні та морфологічні трансформації при фазових перетвореннях в сплавах з пам'яттю форми на основі Cu-Al з легуванням Fe та Mn.

Мета роботи: визначення впливу легування Fe та Mn на кінетичні та магнітні властивості сплавів з пам'яттю форми на основі Cu-Al.

Методи дослідження: рентгеноструктурний фазовий аналіз, диференціальна скануюча калориметрія, магнітометрія.

Результати дослідження та їх новизна: практично доведено, що варіювання кількості Fe у сплавах з пам'яттю форми на основі Cu-Al-Mn та Cu-Al дозволяє керувати характеристичними температурами мартенситного перетворення (і відповідно встановлювати необхідні робочі температури їх використання), а також впливає на магнітні характеристики цих сплавів, що дозволяє значно розширити область їх використання.

ABSTRACT

Master's dissertation: 89 pages, 8 tables, 19 figures, 87 references.

Cu-Al-Mn-Fe and Cu-Al-Fe SYSTEMS, DSC, GEISLER ALLOYS, MARTENSITIC TRANSFORMATION, SHAPE MEMORY ALLOYS, XRD

Object of study: samples of Cu-Al-based shape memory alloys with different Fe and Mn alloying.

Subject of study: structural, kinetic, and morphological transformations during phase transformations in Cu-Al-based shape memory alloys with Fe and Mn alloying.

Objective: to determine the effect of Fe and Mn alloying on the kinetic and magnetic properties of Cu-Al-based shape memory alloys.

Research methods: X-ray diffraction phase analysis, differential scanning calorimetry, magnetometry.

Research results and their novelty: It has been experimentally demonstrated that varying the Fe content in Cu-Al-Mn and Cu-Al-based shape memory alloys allows for the control of the characteristic temperatures of the martensitic transformation (and, accordingly, the establishment of the required operating temperatures for their use), and also affects the magnetic properties of these alloys, which significantly expands their range of applications.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	9
ВСТУП	10
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	13
1.1 Фазові перетворення в сплавах з пам'яттю форми	13
1.2 Ефект пам'яті форми	14
1.3 Склад та структура сплавів з пам'яттю форми	16
1.3.1 Сплави NiTi	17
1.3.2 Сплави на основі міді	17
1.3.3 Сплави на основі Fe	18
1.4 Термічні та механічні властивості	19
1.4.1 Надпружність та псевдоеластичність	21
1.5 Термодинамічні та структурні особливості сплавів з пам'яттю форми на основі системи Cu-Al	22
1.6 Вплив легування марганцем (Mn) на мікроструктуру, термодинаміку та функціональні властивості	24
1.6.1 Модифікація послідовності впорядкування та формування фази Гейслера	24
1.6.2 Вплив на температурний гістерезис та кінетику мартенситних перетворень	25
1.7 Вплив легування залізом (Fe) на структурно-фазовий стан та мікромеханіку	26
1.7.1 DFT та першопринципні розрахунки магнітної взаємодії Fe та Mn ...	28
1.7.2 Вплив Fe на кінетику мартенситного перетворення та демпфування	28
1.8 Висновки до розділу 1	29
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	31
2.1 Матеріали досліджень	31
2.2 Рентгеноструктурний фазовий аналіз	32

2.3 Диференціальна скануюча калориметрія	34
2.4 Магнітометричні дослідження	36
2.5 Висновки до розділу 2	38
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	40
3.1 Ідентифікація фаз за допомогою рентгенофазового аналізу	40
3.2 Результати досліджень методом диференціальної скануючої калориметрії	42
3.2.1 Визначення характеристичних температур мартенсито-аустенітного перетворення	42
3.2.2 Вплив триразового термоцилювання сплавів на основі Cu-Al-(Mn-Fe)	45
3.3 Результати дослідження сплавів методом магнітометрії	49
3.4 Висновки до розділу 3	56
РОЗДІЛ 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ.....	58
4.1 Характеристика об'єкта досліджень та умов робочого середовища	58
4.2 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів	61
4.2.1 Детальний аналіз фізичних факторів безпеки	63
4.2.2 Хімічні фактори безпеки	64
4.2.3 Електробезпека та безпека систем під тиском	65
4.2.4 Психофізіологічні фактори та зорове навантаження	66
4.3 Інженерно-технічні та організаційні рішення для забезпечення безпеки...66	
4.3.1 Організація безпеки в рентгенівських лабораторіях	67
4.3.2 Захист від електромагнітних полів магнітометра	67
4.3.3 Забезпечення безпеки при роботі з криогенними рідинами та газами	68
4.3.4 Нормалізація повітряного середовища та мікроклімату	69
4.3.5 Електробезпека	69
4.4 Інженерні розрахунки параметрів безпеки	70
4.4.1 Розрахунок штучного освітлення	70

4.4.2 Оцінка безпеки в зоні впливу магнітного поля	71
4.5 Безпека в надзвичайних ситуаціях	72
4.5.1 Пожежна безпека	73
4.5.2 Дії при аварійному розливі кріогенної рідини	74
4.5.3 Заходи безпеки під час сигналу «Повітряна тривога»	75
4.6 Висновки до розділу 4	76
ВИСНОВКИ	77
CONCLUSIONS	79
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	81

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ДСК – диференціальна скануюча калориметрія

ЕПФ – ефект пам'яті форми

МП – мартенситне перетворення

РФА – рентгеноструктурний фазовий аналіз

СПФ – сплави з пам'яттю форми

ВСТУП

За останні роки сплави з пам'яттю форми (СПФ) привернули до себе значну увагу завдяки своїй унікальній здатності відновлювати початкову форму після деформації під дією певного термомеханічного впливу [1]. У поєднанні з надпружністю та високою демпфуючою здатністю ця надзвичайна властивість, відома як ефект пам'яті форми (ЕПФ), зробила сплави з пам'яттю форми важливим класом матеріалів у технічних та промислових сферах застосування. Цей матеріал широко досліджувався як інноваційний у багатьох галузях, включаючи біомедичну інженерію, робототехніку, мікроприладобудування, автомобільну та аерокосмічну промисловість [2]. Використання СПФ має очевидні переваги, що приваблюють інженерів завдяки можливості їх широкого застосування у вирішенні сучасних інженерних задач. З розвитком технологій СПФ стають все більш важливими для поліпшення функціональних властивостей, поступово замінюючи традиційні матеріали. Завдяки чудовій біосумісності СПФ підходять для застосувань у сфері охорони здоров'я, при виготовленні стентів, зубних дуг та ортопедичних імплантатів. Крім того, завдяки високій стійкості до зносу та корозії, СПФ надійно працюють навіть в екстремальних умовах навколишнього середовища [3]. СПФ також відіграють важливу роль у різноманітних промислових та дослідницьких застосуваннях, включаючи інтеграцію в: безпілотні літальні апарати; системи опалення, вентиляції та кондиціонування повітря; з'єднувачі, приводи, демпфери, мікроелектромеханічних пристроїв. Для прикладу – найновіші шини марсохода NASA, виготовлені з СПФ. [4, 5, 6, 7].

Функціональна властивість матеріалів з пам'яттю форми забезпечується фазовим переходом, зазвичай, з мартенситного стану при низьких температурах в аустенітний стан із підвищенням температури. При нагріванні сплави, деформовані в мартенситній фазі, можуть відновлювати свою початкову форму завдяки переходу в аустенітну фазу [8]. Хоча багато сплавів демонструють властивості пам'яті форми, комерційно успішними вважаються лише ті, що здатні

створювати значну силу при переході та витримувати значні деформації. Серед них особливо важливе значення мають сплави на основі нікель-титану (NiTi) та міді (Cu). Завдяки поєднанню гарних властивостей пам'яті форми та високих механічних характеристик, СПФ на основі NiTi є найбільш поширеними у комерційному та промисловому застосуванні [9].

Останнім часом було досягнуто значних успіхів у розумінні фундаментальних принципів, що визначають поведінку СПФ, покращенні їхніх функціональних характеристик та розширенні спектру їхнього застосування [10]. Історія СПФ сягає 1930-х років, коли вперше були виявлені зворотні перетворення у сплавах на основі Au–Cd та Cu. Однак широка увага до них почалась у 1960-х роках із відкриттям ефекту пам'яті форми у майже рівноатомному NiTi у Лабораторії військово-морського озброєння США, який призвів до розробки «нітинолу». З того часу СПФ перетворилися з лабораторних дивацтв на важливі промислові матеріали, сфера застосування яких простягається від аерокосмічних муфт у 1970-х роках до надпружних біомедичних пристроїв у 1990-х роках. Постійні вдосконалення в проектуванні та виробництві з того часу розширили їхню роль у сучасних інженерних системах [11].

Традиційна технологія виготовлення матеріалів з пам'яттю форми передбачає індукційне плавлення та лиття з частими етапами плавлення для досягнення достатньої однорідності. Однак кожен етап процесу може спричинити низку проблем, які можуть істотно змінити характеристики кінцевого продукту. Наприклад, використання графітових тиглів під час лиття може призвести до небажаного забруднення сплаву вуглецем. Сегрегація та швидке розростання зерен становлять додаткову проблему в процесах затвердіння, що потенційно може призвести до погіршення механічних властивостей. Після лиття деталі повинні пройти інтенсивну термомеханічну обробку, таку як волочіння, свердління або лазерна обробка, для досягнення бажаної форми. Ці операції є особливо складними для сплавів NiTi через їхню високу твердість, сильну схильність до деформаційного зміцнення та виражену

надпружність, що прискорює зношування інструменту та збільшує втрати матеріалу. Тому останні дослідження зосередилися на підходах порошкової металургії та адитивного виробництва, які є привабливими технологічними напрямками для вирішення цих проблем [12].

В цій роботі проаналізовано останні досягнення у дослідженні СПФ, що охоплюють механізми фазового переходу, властивості матеріалів (від макро- до нанорівня), методи виготовлення та механічної обробки, а також передові промислові застосування. Особлива увага приділяється взаємозв'язку між технологічним процесом, мікроструктурою та функціональними властивостями.

Встановлено, що варіювання кількості Fe у сплавах з пам'яттю форми на основі Cu-Al-Mn та Cu-Al дозволяє керувати характеристичними температурами мартенситного перетворення (і відповідно встановлювати необхідні робочі температури їх використання), а також впливає на магнітні характеристики цих сплавів, що дозволяє значно розширити область їх використання.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Фазові перетворення в сплавах з пам'яттю форми

Здатність СПФ повертатися до заданої форми у відповідь на зміни температури значною мірою обумовлена хімічним складом, кристалічною структурою та його здатністю до фазового перетворення. В основі функціональності СПФ лежить мартенситне перетворення (МП) – оборотне фазове перетворення в твердому стані, яка дозволяє СПФ «запам'ятовувати» і повертатися до своєї початкової форми. Хімічний склад сплаву визначає температури перетворення та стабільність фаз, тоді як кристалічна структура відповідає за механічні та теплові реакції. Разом ці фактори визначають унікальну функціональну поведінку СПФ.

Функціональні властивості СПФ визначаються оборотними перетвореннями між аустенітом і мартенситом, які відбуваються в певному інтервалі температур. Зазвичай їх визначають за чотирма характерними точками: температурами початку та закінчення утворення мартенситу під час охолодження, а також температурами початку та закінчення утворення аустеніту під час нагрівання. У деяких випадках може також з'являтися проміжна *R*-фаза, що має власні температури переходу [13].

Поза температурним інтервалом фазового переходу на характеристики СПФ значний вплив мають такі мікроструктурні особливості, такі як розмір зерен, розподіл домішок та кристалічні дефекти. Подрібнення зерен може підвищити деформацію відновлення завдяки рівномірному розподілу напружень та стабілізації фазового переходу, але водночас збільшує щільність границь зерен, що може прискорити виникнення тріщин та накопичення дислокацій. Відповідно, основна увага в дослідженнях приділяється оптимізації мікроструктури, щоб СПФ могли витримувати багаторазові цикли деформації-відновлення з мінімальним погіршенням властивостей [13].

1.2 Ефект пам'яті форми

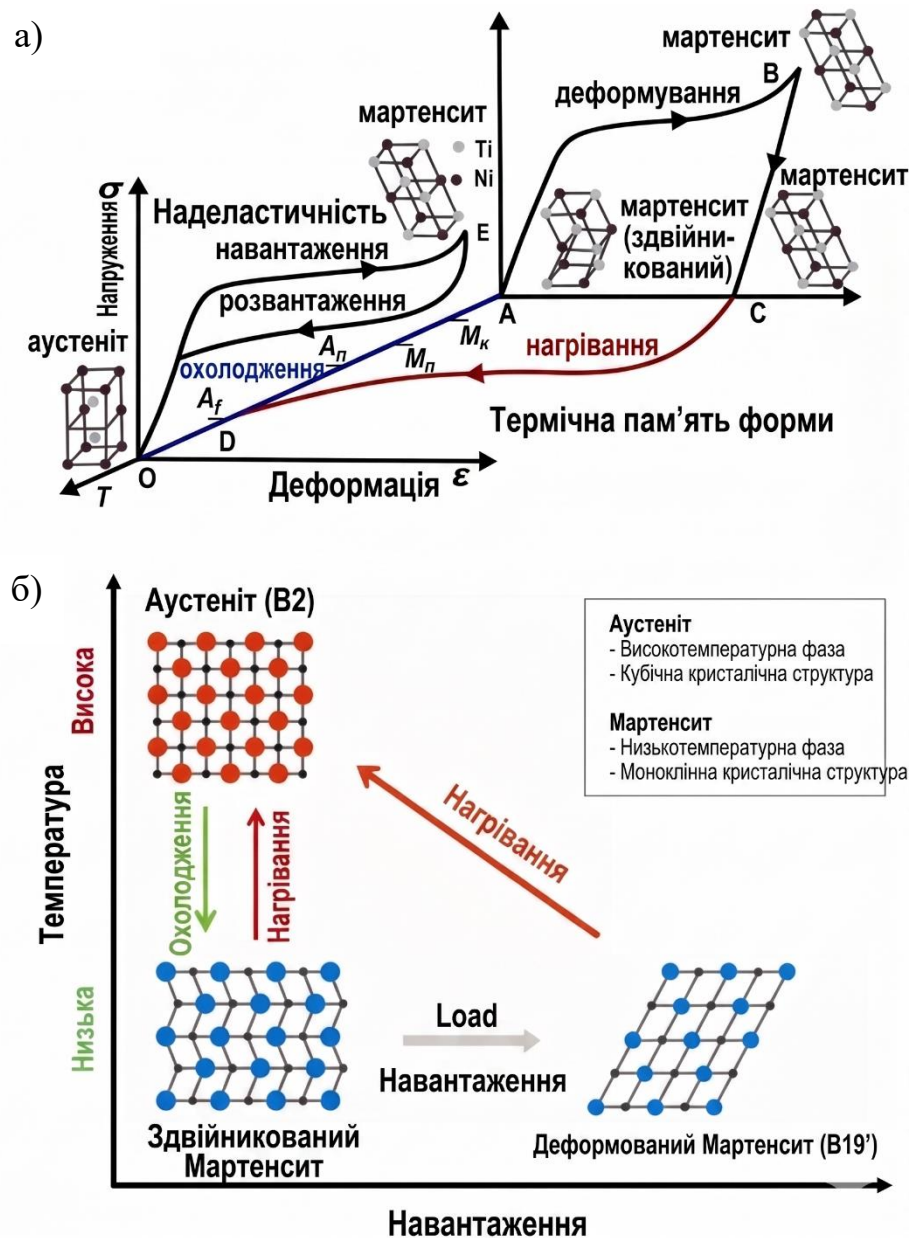
Ефект пам'яті форми визначається як здатність СПФ відновлювати свою первісну форму після деформації під впливом відповідних температурних умов. Це явище виникає внаслідок оборотного фазового перетворення з мартенситу в аустеніт і навпаки. ЕПФ зазвичай поділяють на односторонній та двосторонній, обидва індукуються термічно.

На рисунку 1.1 траєкторія А-В-С-D-А відповідає термоіндукованому циклу ЕПФ. Коли деформація відбувається нижче температури закінчення мартенситного перетворення (M_f), сплав перетворюється з двійникового мартенситу на недвійниковий мартенсит (А-В). Після зняття навантаження (В-С) відбувається лише часткове відновлення, залишається залишкова деформація. Траєкторія С-D ілюструє відновлення в наслідок теплового впливу, коли СПФ нагрівається і переходить в фазу аустеніту. Пізніше, під час охолодження, аустенітна структура перетворюється на кристалічну структуру двійникового мартенситу і цим завершується повне відновлення початкової форми. Відповідні кристалічні структури показані на рис. 1.1, де здвійниковий мартенсит перетворюється в деформований мартенсит під навантаженням, а потім перетворюється назад в аустеніт під час нагрівання [14].

У матеріалах з одностороннім ЕПФ «запам'ятовується» лише форма у високотемпературному стані (аустеніті). Після деформації в мартенситі, наступне нагрівання вище температури A_s дозволяє відновити початкову структуру. При охолодженні до температури мартенситного перетворення деформована форма зберігається, якщо матеріал не нагрівати повторно [15].

У двосторонньому ЕПФ – матеріал «запам'ятовує» дві стабільні форми: одну з мартенситною структурою та одну з аустенітною структурою, тож забезпечує оборотне перетворення як при нагріванні, так і при охолодженні. Однак матеріали з двостороннім ЕПФ, як правило, демонструють нижчу деформацію відновлення (приблизно в два рази менше ніж матеріали з одностороннім ЕПФ) і вимагають попереднього термомеханічного тренування

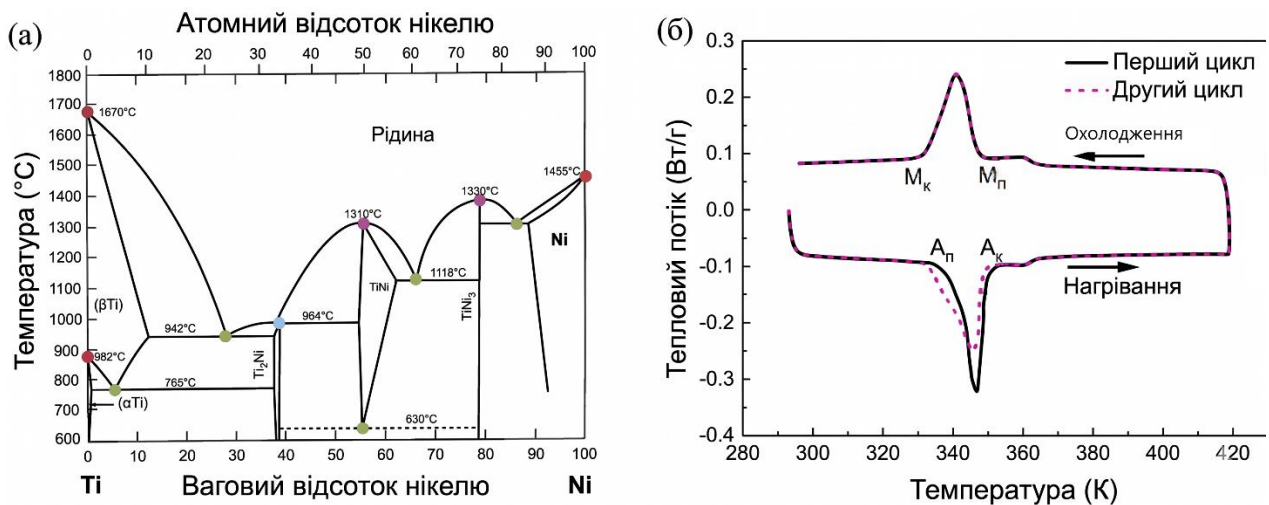
для встановлення подвійної форми пам'яті [16, 17]. Двосторонній ЕПФ в СПФ можна покращити шляхом оптимізації складу сплаву та умов обробки, таких як відпал під навантаженням, який вирівнює осади для створення внутрішніх напружень, що приводять до оборотного перетворення [18, 19].



а) – схематична діаграма ефекту пам'яті форми та надпружності,
 б) – кристалічна структура СПФ під дією навантаження та теплового впливу
 Рисунок 1.1 – Перетворення в матеріалах з ефектом пам'яті форми [14]

1.3 Склад та структура сплавів з пам'яттю форми

СПФ містять три різні кристалічні структури (двійниковий мартенсит, недвійниковий мартенсит та аустеніт) [20, 21]. Мартенситна структура є більш стабільною при низьких температурах. Натомість аустенітна фаза залишається стабільною при підвищених температурах. Наприклад, на рис. 1.2 під час нагрівання мартенситна фаза перетворюється на аустенітну. Перетворення починається за температури A_s і закінчується за температури A_f . Перетворення може відбуватися навіть під час високих навантажень [22]. Під час охолодження перетворення починається в точці M_s та закінчується в точці M_f [23]. Хоча основний механізм перетворення є спільним для всіх СПФ, хімічний склад і кристалічна структура сильно визначають стабільність перетворення, функціональні властивості та довгострокові характеристики.



(а) – Фазова діаграма сплаву NiTi, (б) – криві фазового перетворення сплаву NiTi, отримані методом диференціальної скануючої калориметрії

Рисунок 1.2 – Сплав NiTi з пам'яттю форми [23]

1.3.1 Сплави NiTi

Майже рівноатомні сплави NiTi мають однофазну структуру, що визначає їхні унікальні властивості. Як видно з діаграми фаз NiTi на рис. 2а, відхилення у

бік збагачених нікелем складів призводять до утворення осадів, таких як Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti та Ni_3Ti_2 , що суттєво змінюють поведінку перетворення та механічні характеристики. Наприклад, осади Ni_4Ti_3 з лінзоподібною морфологією знижують температури перетворення, стабілізують залишкові деформації та змінюють ширину гістерезису шляхом локального перерозподілу концентрації Ni в матриці. Термічна обробка за температур від $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ може призвести до розпаду на фази Ti_2Ni та Ni_3Ti , тоді як фазова діаграма NiTi виділяє вікно стабільності з рівною кількістю атомів, обмежене Ti_2Ni та Ni_3Ti , до $1310\text{ }^{\circ}\text{C}$ [24].

1.3.2 Сплави на основі міді

Крім того, СПФ на основі міді широко визнані за їх псевдоеластичну поведінку та функціональну універсальність, на які значною мірою впливають їх мікроструктура та хімічний склад. Для забезпечення надійної роботи необхідно досягти хімічної однорідності та однофазної мікроструктури, переважно β -фази. Гомогенізація після обробки допомагає усунути небажану α -фазу та оптимізує мікроструктуру [25, 26]. У сплавах Cu-Al-Mn відпал при температурі $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ утворює структуру ($\alpha + \beta$), необхідну для подальшого прокатування, тоді як термічні цикли та старіння ущільнюють мартенситну морфологію [27, 28, 29, 30]. У сплавах Cu-Al-Ni гомогенізація зменшує α -фазу та сприяє утворенню β -фази, при цьому розмір зерен та морфологія мартенситу сильно залежать від часу та температури відпалу. Тривале старіння утворює випадання на межі зерен, тоді як опромінення нейтронами досліджувалося для модифікації поведінки мартенситу, хоча радіаційне пошкодження може погіршити структурну цілісність [31, 32, 33, 34, 35]. Сплави Cu-Zn-Al після гартування утворюють списоподібні пластинки мартенситу, при цьому старіння призводить до появи вторинних фаз та осадів, що впливають на характеристики відновлення [36, 37].

1.3.3 Сплави на основі Fe

СПФ Fe–Mn–Si демонструють свою поведінку з пам'яттю форми через мартенситні перетворення, під час яких кристалічна структура переходить від гранецентричної кубічної (fcc) γ -фази до гексагонально щільноупакованої (hcp) ϵ -фази. Це перетворення відбувається без дифузії, зберігаючи відносні положення сусідніх атомів і створюючи поле залишкової деформації, яке зумовлює ефект пам'яті форми (ЕПФ) [38]. Базовий склад СПФ на основі Fe–Mn–Si, $\text{Fe}_{32}\text{Mn}_6\text{Si}$ (масові %), був розроблений Мураками та ін. у 1986 році [47]. Марганець стабілізує γ -фазу та зменшує енергію дефекту упаковки, сприяючи утворенню ϵ -мартенситу, індукованого напруженням, тоді як кремній протидіє магнітним переходам та зміцнює сплав. Варіанти, такі як $\text{Fe}_{28}\text{Mn}_6\text{Si}_5\text{Cr}$ та $\text{Fe}_{20}\text{Mn}_5\text{Si}_8\text{Cr}_5\text{Ni}$, покращують такі властивості, як корозійна стійкість та окислювальна стабільність, що робить $\text{Fe}_{28}\text{Mn}_6\text{Si}_5\text{Cr}$ найпоширенішим складом для промислового застосування [38]. Однією з унікальних особливостей СПФ на основі Fe–Mn–Si є їхня здатність утримувати напружено-індукований мартенсит при кімнатній температурі завдяки широкому тепловому гістерезису, з M_s близько $-20\text{ }^\circ\text{C}$ та A_f між $130\text{ }^\circ\text{C}$ і $185\text{ }^\circ\text{C}$. Це дозволяє сплаву зберігати деформовану форму при кімнатній температурі до нагрівання вище A_f . Така поведінка контрастує з NiTi СПФ, які вимагають охолодження до температур мартенситу перед деформацією [38].

1.4 Термічні та механічні властивості

Метали з пам'яттю форми демонструють унікальні фазові перетворення, що характеризуються певними температурами перетворення: M_s , M_f , A_s та A_f . Ці температури визначають оборотні фазові перетворення між мартенситом та аустенітом під час нагрівання та охолодження, що є вирішальним для їхньої пам'яті форми та надпружних властивостей. Температури перетворення СПФ можна регулювати за допомогою різних методів, таких як легування, термічна

обробка та термічні цикли. Наприклад, гартування, обробка твердим розчином та легування можуть модифікувати температуру перетворення СПФ на основі Fe, причому дослідження показують зниження температури початку аустеніту з 93 °C до 39,02 °C, тим самим підвищуючи їх придатність для біомедичних застосувань [39]. Аналогічно, термічна обробка значно впливає на температури перетворення СПФ, причому підвищення температури обробки знижує A_f і підвищує M_f , тим самим впливаючи на тепловий гістерезис [40].

Термоциклювання також відіграє вирішальну роль у поведінці СПФ. У СПФ на основі NiTi термічні цикли викликають дислокації, які поступово знижують температуру фазового переходу, впливаючи на МП та функціональні властивості [41, 42]. Крім того, процес старіння в СПФ може призвести до значних змін температур фазового переходу, як це спостерігається у сплавах Cu–Zn–Al та Cu–Al–Be, де старіння при підвищених температурах призводить до асимптотичних змін цих значень [43]. Для СПФ на основі Cu дослідження з використанням ДСК визначили температури перетворення з ендотермічними піками (зворотні перетворення) між 238 °C і 245 °C та екзотермічними піками (прямі перетворення) від 230 °C до 245 °C [44].

Хімічний склад також впливає на поведінку фазового переходу. У високотемпературних СПФ на основі Ni–Ti–Hf спостерігаються значні зміни температур фазового переходу внаслідок варіацій складу, тоді як додавання міді до NiTi призводить до помітних змін гістерезису при зміні швидкості нагрівання [45]. У деяких випадках для прогнозування взаємозв'язків між температурами фазового переходу та параметрами легування застосовували регресійні моделі гауссового процесу, що підкреслює складну взаємодію між складом і тепловими властивостями [46]. Крім того, старіння при певних температурах може підвищити температури перетворення, як це спостерігається у сплавах NiTi, де старіння при 373 K підвищує температури M_s та M_f на понад 15 K [47]. У таблиці 9 наведено діапазони температур перетворення типових СПФ, що ілюструє, як склад сплаву впливає на мартенситні та аустенітні переходи. Бінарний NiTi та його трикомпонентні похідні (NiTi–Cr, NiTi–V, NiTi–Cu) демонструють

температури початку перетворення в діапазоні приблизно від 240 К до 360 К, що підходить для приведення в дію при температурі, близькій до кімнатної. Збільшення вмісту Ni стабілізує аустенітну фазу та знижує температуру перетворення, тоді як легування з додаванням Ti або трикомпонентних домішок, таких як V або Cu, підвищує як M_s , так і A_s і часто звужує гістерезис. СПФ на основі Cu демонструють значно ширше вікно фазового переходу (від 300 К до 880 К), де вищий вміст Al підвищує температуру переходу, а добавки Mn або Zn покращують пластичність та знижують M_s . Системи на основі Fe переходять у фазу при температурі в інтервалі від 370 К до 450 К, маючи чудову термічну стабільність, але обмежену відновлювану деформацію [46].

СПФ широко відомі своїми унікальними характеристиками «напруження-деформація» та винятковою втомною міцністю, що дозволяє застосовувати їх у найрізноманітніших сферах – від біомедичних пристроїв до сейсмічних та конструкційних систем. Поведінка СПФ за кривою «напруження-деформація» визначається їхньою здатністю відновлювати великі деформації (зазвичай від 6 % до 8 %) після зняття навантаження завдяки псевдопружності. Наприклад, суперпружні елементи СПФ малого діаметра демонструють чудову пластичність та розсіювання енергії, що робить їх ідеальними для сейсмічних застосувань та зміцнення інфраструктури [47]. У СПФ на основі NiTi взаємозв'язок «напруження-деформація» тісно пов'язаний з їхнім МП, яка відбувається під дією прикладеного напруження, сприяючи їхній високій демпфувальній здатності та здатності витримувати повторювані цикли з мінімальним зносом [48, 49].

1.4.1 Надпружність та псевдоеластичність

Окрім термоіндукованого мартенситного фазового перетворення, СПФ також зазнають напругоіндукованого фазового перетворення, де прикладене напруження сприяє утворенню мартенситу з аустеніту. Цей механізм лежить в основі суперпружності, дозволяючи великі відновлювані деформації та стабільні

циклічні характеристики при помірному навантаженні. Однак при вищих напруженнях або після інтенсивних циклів фазове перетворення часто супроводжується пластичною деформацією [50]. Зсув дислокацій, накопичення залишкового мартенситу та несумісність меж розділу сприяють виникненню незворотних деформацій та зміні шляхів перетворення. Сукупний вплив фазового перетворення, індукованого напруженням, та пластичної деформації відіграє значну роль у функціональній втомі. Пластична деформація може стабілізувати варіанти мартенситу, збільшити напруження перетворення та розширити гістерезис, одночасно зменшуючи оборотність перетворення та деформацію відновлення. Крім того, накопичена пластична деформація створює залишкову деформацію та поступово призводить до неповного фазового перетворення у міру збільшення кількості циклів навантаження, що в кінцевому підсумку погіршує еластокалоричні характеристики СПФ [51].

Псевдоеластичність відноситься до індукованої напруженнями фазової трансформації в СПФ, де прикладені механічні навантаження призводять до оборотної трансформації з аустеніту в мартенсит, а подальше зняття навантаження відновлює аустенітну фазу. Це забезпечує велику відновлювальну деформацію та високу здатність до розсіювання енергії, що робить псевдоеластичні СПФ привабливими для структурного демпфірування, сейсмічного захисту та роботизованих приводів [52, 53].

Супереластичність виникає, коли сплав деформується вище температури A_f , де стабільною фазою є аустеніт. Як показано на рис. 1.1, на траєкторії О-Е-О навантаження перетворює аустеніт на індукований напруженням мартенсит, а при знятті навантаження мартенсит самовільно повертається в аустеніт. Цей ефект дозволяє повністю відновлювати деформацію з незначною залишковою деформацією без будь-якого зовнішнього теплового впливу.

У практичних застосуваннях суперпружний NiTi та сплави на його основі демонструють чудове відновлення деформації та циклічну стабільність [52]. Посилені псевдоеластичні ефекти, такі як двоступенева плинність у спеціально розроблених стрижнях СПФ, були досліджені з метою поліпшення пластичності

та багаторівневого розсіювання енергії в сейсмічних системах [55]. Крім того, було показано, що вплив прихованої теплоти та кінетики перетворення при високих швидкостях деформації суттєво впливає на супереластичні характеристики та поглинання енергії [56].

1.5 Термодинамічні та структурні особливості сплавів з пам'яттю форми на основі системи Cu-Al

Система на основі міді та алюмінію (Cu-Al) є однією з фундаментальних базових систем для створення інтелектуальних матеріалів, що характеризуються ефектом пам'яті форми (ЕПФ), надпружністю та високою демпфуючою здатністю. Незважаючи на те, що комерційне домінування на світовому ринку функціональних матеріалів історично належить сплавам на основі нікеліду титану (NiTi), матеріали на основі міді привертають значну увагу дослідників завдяки своїй економічній ефективності, високій тепло- та електропровідності, а також відмінній технологічності при обробці тиском у гарячому та холодному станах [57]. У бінарних сплавах Cu-Al термopружне мартенситне перетворення, яке є фізичним підґрунтям ефекту пам'яті форми, відбувається з високотемпературної β -фази (аустеніту), яка характеризується об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) кристалічною решіткою [57].

Кінетика фазових перетворень у цій системі є надзвичайно складною і залежить від швидкості охолодження та точного хімічного складу. При охолодженні з високих температур метастабільна β -фаза зазнає серії реакцій атомного впорядкування, перш ніж перетворитися на мартенсит. Зокрема, базова неупорядкована структура A2 (твердий розчин алюмінію в міді) трансформується у частково впорядковану структуру B2 (CuAl), яка, своєю чергою, при подальшому зниженні температури може переходити у високоупорядковану структуру D0₃(Cu₃Al) [58]. Ця послідовність кристалографічного впорядкування є критичною, оскільки саме наявність упорядкованої аустенітної фази є необхідною термодинамічною умовою для

оборотності подальшого бездифузійного мартенситного перетворення. Залежно від умов термообробки та концентрації валентних електронів, мартенситна фаза може формуватися у вигляді довгоперіодичних структур $18R$ (позначається як β'_1) або $2H$ (позначається як γ'_1). Кожна з цих структур характеризується специфічною морфологією, енергією дефекту пакування та кристалографією двійникування, що безпосередньо впливає на величину зворотної деформації матеріалу [59].

Фундаментальною проблемою, що обмежує широке комерційне використання бінарних сплавів Cu-Al, є їхня природна схильність до крихкості та термічної нестабільності. В умовах повільного охолодження або під впливом підвищених температур експлуатації (старіння), метастабільна β -фаза розпадається за евтектоїдною реакцією на рівноважну суміш фаз α (твердий розчин на основі міді з гранецентрованою кубічною (ГЦК) решіткою) та надзвичайно крихку інтерметалідну фазу γ_2 (Cu₉Al₄). Цей евтектоїдний розпад необоротно знищує здатність матеріалу до термопружного мартенситного перетворення і призводить до катастрофічного падіння пластичності, унеможливаючи будь-яку подальшу пластичну деформацію [60]. Для подолання цих критичних недоліків, стабілізації високотемпературної β -фази, зниження температур мартенситного перетворення та надання матеріалу нових багатофункціональних властивостей (таких як магнітне впорядкування або гігантське демпфування), базова система Cu-Al піддається складному багатокомпонентному легуванню. У цьому контексті ключову роль відіграють перехідні метали – марганець (Mn) та залізо (Fe), які радикально модифікують електронну структуру, термодинаміку фазоутворення та магнітоструктурний відгук сплавів [57, 59, 60, 61].

1.6 Вплив легування марганцем (Mn) на мікроструктуру, термодинаміку та функціональні властивості

Введення марганцю до системи Cu-Al кардинально змінює її структурно-фазовий стан, термодинамічну стабільність та комплекс макроскопічних властивостей. Марганець відрізняється високою розчинністю у високотемпературній β -фазі та перешкоджає швидкому протіканню дифузійного евтектоїдного розпаду, що значно розширює температурний та концентраційний інтервали існування метастабільного аустеніту [58]. Системи Cu-Al-Mn визнані однією з найбільш перспективних груп сплавів з пам'яттю форми нового покоління завдяки їхній унікальній здатності демонструвати багатфункціональні ефекти.

1.6.1 Модифікація послідовності впорядкування та формування фази Гейслера

Особливістю сплавів Cu-Al-Mn є зміна класичної послідовності атомного впорядкування, притаманної бінарній системі. При достатній концентрації марганцю процес впорядкування під час охолодження відбувається за зміненою схемою: β (A2, неупорядкована ОЦК) $\rightarrow \beta_2$ (B2, CuAl) $\rightarrow \beta_1$ ($L2_1$, Cu_2MnAl) [57]. Формування фази $L2_1$, відомої в кристалографії та фізиці твердого тіла як фаза Гейслера (Heusler phase), є визначальним фактором для виникнення унікальних магнітних та термомеханічних властивостей у цих сплавах [58].

У повністю впорядкованій структурі Гейслера $L2_1$ атоми міді займають позиції у підрешітці, що утворює простий кубічний каркас, тоді як атоми марганцю та алюмінію формують дві взаємопроникні ГЦК підрешітки. Оскільки атомний радіус марганцю ($\sim 1,40$ Å) є дещо більшим за атомний радіус міді ($\sim 1,35$ Å), його інтеграція у кристалічну решітку викликає локальні мікронапруження та макроскопічне збільшення параметра решітки [61, 62]. Ця розмірна невідповідність не лише впливає на термодинамічний баланс вільних

енергій фаз, зміщуючи рівновагу між аустенітом і мартенситом, але й має вирішальне значення для кінетики мартенситного перетворення. Дослідження показують, що більший ступінь атомної невідповідності призводить до зниження енергетичного бар'єра, необхідного для зародження зародків мартенситу та подальшого руху границь двійників у мартенситній фазі під дією механічних напружень [62].

1.6.2 Вплив на температурний гістерезис та кінетику мартенситних перетворень

Збільшення концентрації марганцю у сплавах Cu-Al діє як надзвичайно потужний стабілізатор аустенітної фази. Відповідно, характеристичні температури початку (M_s) та закінчення (M_f) прямого мартенситного перетворення різко знижуються із зростанням масової частки Mn. Сучасні дослідження вказують, що при збільшенні вмісту Mn понад 10 мас.%, температури перетворення можуть опускатися значно нижче кімнатної температури [59, 62]. Цей феномен дозволяє інженерам-матеріалознавцям здійснювати прецизійне налаштування робочого температурного вікна СПФ для специфічних застосувань у кріогенній техніці, аерокосмічній галузі або для пристроїв, що працюють у звичайному температурному середовищі.

Залежність характеристичних температур від вмісту Mn є строго нелінійною і визначається концентрацією валентних електронів на атом. При складному легуванні система стає надзвичайно чутливою до режимів термічної обробки та швидкостей охолодження. Наприклад, сплав Cu-9Al-7Mn у литому стані здатний формувати стабільний мартенсит без додаткової термічної обробки, демонструючи температури M_s у діапазоні від 54 °C до 64 °C. Водночас сплав з підвищеним вмістом марганцю (Cu-9Al-16Mn) вимагає обов'язкової високотемпературної термічної стабілізації та інтенсивного гартування у воду для фіксації мартенситної структури, інакше він залишається в аустенітному стані при кімнатній температурі (табл. 1.1) [59].

Таблиця 1.1 – Еволюція фазового складу та структурних характеристик сплавів Cu-Al-Mn залежно від вмісту легуючого елемента [59, 63]

Вміст Mn (мас.%)	Температура M_s (°C)	Основна фаза (при 20 °C)	Типовий тип мартенситу	Кристалічна структура аустеніту
< 5 %	Понад 150 °C	Мартенсит	β'_1 (18R)	B2 / D0 ₃ (низьковпорядкована)
7 ... 10 %	0... 65 °C	Аустеніт і мартенсит	β'_1 (18R) + γ'_1 (2H)	L2 ₁ (фаза Гейслера Cu ₂ MnAl)
> 14 %	Нижче -50 °C	Аустеніт	γ'_1 (2H) при охолодженні	L2 ₁ (високоупорядкована)

1.7 Вплив легування залізом (Fe) на структурно-фазовий стан та мікромеханіку

Якщо марганець використовується переважно для стабілізації аустеніту, покращення демпфування та надання матеріалу феромагнітних властивостей, то залізо (Fe) виконує принципово іншу металургійну функцію в сплавах системи Cu-Al. Залізо характеризується вкрай обмеженою розчинністю в мідній матриці у твердому стані [64]. Ця термодинамічна несумісність призводить до інтенсивного виділення вторинних багатокомпонентних інтерметалідних фаз під час охолодження, що радикально змінює механічні, трибологічні та магнітні властивості матеріалу [65].

1.7.1 DFT та першопринципні розрахунки магнітної взаємодії Fe та Mn

Для фундаментального розуміння природи взаємодії заліза з марганцем в кристалічній ґратці сучасне матеріалознавство активно використовує першопринципні розрахунки на основі теорії функціонала густини. Хоча лівова частка таких розрахунків фокусується на залізо-марганцевих сталях, отримані

термодинамічні моделі магнітних обмінних взаємодій є цілком релевантними для розуміння локального оточення κ -фаз у мідних сплавах [66, 67].

Зокрема, розрахунки стабільності ОЦК та ГЦК фаз у системах типу $Fe_{16-x}Mn_x$ показують, що легування марганцем має тенденцію до дестабілізації ОЦК ґратки. Енергія утворення ОЦК фази зростає лінійно зі збільшенням кількості атомів Mn [110]. Що стосується магнітної структури, то в ОЦК фазі атоми марганцю віддають перевагу феромагнітній взаємодії з атомами заліза. При цьому власний магнітний момент марганцю в такій конфігурації становить лише 0,5–1,0 μ_B /атом, що значно менше за момент заліза ($\sim 2,2 \mu_B$ /атом). Цікаво, що локальний магнітний момент заліза (M_{Fe}) жорстко залежить від відстані до найближчого атома марганцю (d_{Fe-Mn}). Якщо ця відстань є меншою за 3 Å, магнітний момент Fe зменшується, однак при відстанях понад 3 Å він може зростати, сягаючи 2,42 μ_B /атом [69].

У випадку ГЦК фази ситуація є кардинально іншою: атоми Fe та Mn демонструють яскраво виражену антиферомагнітну взаємодію (табл. 1.2). Більше того, у ГЦК структурі момент марганцю ($\sim -2,4 \mu_B$ /атом) стає вдвічі більшим за момент заліза ($\sim 1,0 \mu_B$ /атом). Саме виникнення антиферомагнітної взаємодії розглядається теоретиками як ключова причина термодинамічної стабілізації ГЦК фази (а отже, і аустеніту в багатокомпонентних сплавах) при додаванні марганцю [69].

1.7.2 Вплив Fe на кінетику мартенситного перетворення та демпфування

Вплив заліза на характеристичні температури мартенситного перетворення сплавів Cu-Al є протилежним до впливу марганцю. Оскільки Fe інтенсивно зв'язує алюміній утворюючи інтерметаліди (κ -фази), воно ефективно збіднює навколишню мідну матрицю на алюміній. Зниження концентрації розчиненого алюмінію в β -фазі, згідно з термодинамічними законами рівноваги, знижує

електронну концентрацію і підвищує стабільність мартенситу (табл. 1.2). Як наслідок, температури фазового переходу зміщуються в бік вищих значень [59].

Таблиця 1.2 – Розрахункові параметри магнітної взаємодії Fe та Mn у різних кристалічних ґратках за даними першопринципних розрахунків [69]

Параметр	ОЦК (BCC) фаза	ГЦК (FCC) фаза
Тип магнітної взаємодії	Переважно феромагнітна	Переважно антиферомагнітна
Магнітний момент Mn	Малий ($0,5 - 1,0 \mu_B/\text{атом}$)	Великий ($\sim -2,4 \mu_B/\text{атом}$)
Магнітний момент Fe	Залежить від відстані ($> 3 \text{ \AA}$ зростає)	Зменшений ($\sim 1,0 \mu_B/\text{атом}$)
Вплив на стабільність фази	Дестабілізує решітку зі зростанням Mn	Стабілізує решітку через антиферомагнетизм

Таким чином, у сплавах, легованих залізом, можна реалізувати ефект пам'яті форми при значно вищих температурах (часто понад 200°C), що робить їх привабливими для створення високотемпературних сплавів з пам'яттю форми (НТСПФс). Однак, надмірна кількість заліза та формування розгалуженої мережі масивних виділень κ_I і κ_{II} можуть мати і негативний ефект. Ці жорсткі частинки перешкоджають макроскопічній оборотній деформації, механічно блокуючи просування міжфазної межі та рух границь двійників усередині мартенситу. В результаті, внутрішнє тертя та загальна демпфуюча здатність сплаву суттєво знижуються (на відміну від легування марганцем, яке демпфування підвищує) [62]. Щоб зберегти функціональні властивості СПФ, концентрацію заліза зазвичай жорстко обмежують (не більше 5 мас.%).

Щодо магнітних характеристик, введення Fe призводить до зниження загальної магнітної насиченості (M_s) та коерцитивної сили (H_c) порівняно зі сплавами Cu-Al-Mn [66]. У розведених розчинах міді з додаванням заліза

(наприклад, тонкі плівки $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}$) спостерігається цікаве явище: при кімнатній температурі такі структури підпорядковуються закону Кюрі-Вейса, а аналіз магнітної сприйнятливості вказує на температуру Кондо близьку до 0 К, що свідчить про повне спарювання магнітних моментів атомів Fe в однорідній матриці [70, 68]. Формування нанорозмірних α -Fe або κ -виділень сприяє виникненню магнітом'якої поведінки з надзвичайно вузькою петлею гістерезису [66].

1.8 Висновки до розділу 1

На основі проведеного аналізу літературних джерел можна зробити висновки про те, що сплави з пам'яттю форми (СПФ) на сьогодні є одним із найбільш перспективних класів інтелектуальних матеріалів, чия функціональність базується на унікальних термомеханічних властивостях – ефекті пам'яті форми та надпружності. Ці властивості дозволяють матеріалам відновлювати початкову конфігурацію після значних деформацій під дією температури або механічного розвантаження, що відкриває широкі горизонти для їх застосування в аерокосмічній галузі (наприклад, у шинах марсоходів NASA), біомедицині, робототехніці та системах кондиціонування.

Фундаментальною основою роботи СПФ є оборотне бездифузійне мартенситне перетворення між високотемпературною аустенітною фазою та низькотемпературним мартенситом. Характеристики цього перетворення визначаються чотирма критичними точками (M_s, M_f, A_s, A_f), які залежать від хімічного складу та мікроструктури сплаву. Хоча комерційним лідером залишається нікелід титану (NiTi) завдяки високим механічним показникам, його широке впровадження обмежене високою вартістю та складністю механічної обробки через схильність до деформаційного зміцнення та зносу інструменту.

Сплави на основі системи Cu-Al розглядаються як економічно ефективна альтернатива NiTi, що володіє високою теплопровідністю та хорошою технологічністю. Проте бінарні системи Cu-Al схильні до крихкості та

евтектоїдного розпаду з утворенням небажаної γ_2 -фази, що необоротно погіршує пластичність. Вирішенням цієї проблеми є складне легування, де ключову роль відіграють марганець (Mn) та залізо (Fe).

Додавання марганцю радикально змінює властивості мідних сплавів, виступаючи потужним стабілізатором аустеніту та знижуючи температури фазового переходу. Важливим аспектом легування Mn є формування впорядкованої фази Гейслера ($L2_1$), яка відповідає за виникнення унікальних магнітних та демпфуючих характеристик. На відміну від марганцю, залізо має обмежену розчинність у мідній матриці та сприяє виділенню інтерметалідних к-фаз. Fe підвищує температури перетворення, що дозволяє створювати високотемпературні сплави, проте його надмірна концентрація може блокувати рух границь двійників і знижувати демпфуючу здатність.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали досліджень

Для дослідження використовували 2 групи зразків, які відрізняються за своїм хімічним складом: Cu-Al-Fe та Cu-Al-Mn-Fe.

Детальний хімічний склад зразків наведений в таблиці 2.1 та таблиці 2.2

Таблиця 2.1 – Зразки сплавів Cu-Al-Fe

Номер зразка	Cu, ваг. %	Al, ваг. %	Fe, ваг. %
1	87,1	12,8	0,1
2	86,9	12,8	0,3
3	86,7	12,8	0,5
4	86,2	12,8	1,0

Таблиця 2.2 – Зразки сплавів Cu-Al-Mn-Fe

Номер зразка	Cu, ваг. %	Mn, ваг. %	Al, ваг. %	Fe, ваг. %
5	83,5	6,0	10,5	0
6	83,0	6,0	10,5	0,5
7	82,5	6,0	10,5	1,0
8	81,5	6,0	10,5	2,0
9	80,5	6,0	10,5	3

Зразки сплавів були отримані за допомогою методу електродугової плавки в інертній атмосфері аргону (Ar) із застосуванням міні-дугової плавильної системи МАМ-1 виробництва Edmund Buler. Термічна обробка проводилась згідно з технологічною картою (рис. 2.1). Спочатку зразки нагрівались до 850°C для гомогенізуючого відпалу, який тривав 10 годин і сприяв підвищенню однорідності складу. Після цього проводилось загартування в області стабільності ОЦК-структури (як вказано в літературі [8]) шляхом швидкого охолодження у воді при температурі 0°C, що дозволяло утворити пересичений

твердий розчин. Потім зразки піддавались відпалу в вакуумній камері при 200°C протягом 3 годин.

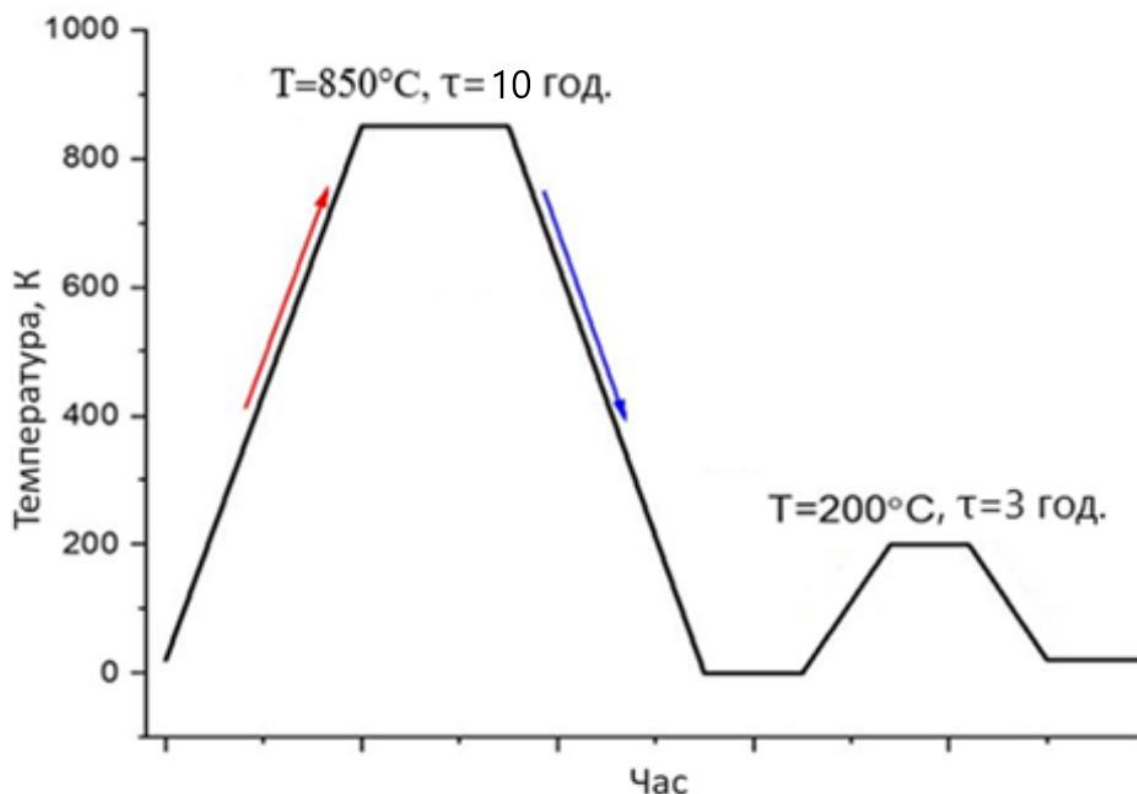


Рисунок 2.1 – Технологічна карта процесів обробки.

2.2 Рентгеноструктурний фазовий аналіз

Для отримання вичерпної інформації щодо фазового складу, структурних параметрів та мікроморфології сформованого плівкового матеріалу в роботі використано метод рентгеноструктурного фазового аналізу (РФА). Фізична сутність методу полягає у дослідженні інтенсивності та кутового розподілу рентгенівських променів, дифрагованих на кристалічній ґратці зразка [71].

Умовою спостереження дифракційного максимуму є виконання рівняння Вульфа-Бреггів, яке пов'язує довжину хвилі випромінювання з геометричними параметрами кристалічної структури [71]:

$$2d\sin(\theta)=n\lambda, \quad (2.1)$$

де d – міжплощинна відстань;

θ – кут дифракції рентгенівських променів;

n – ціле число;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

З рівняння 2.1 випливає, що за відомих кутів дифракції та довжини хвилі джерела можна з високою точністю обрахувати міжплощинні відстані фаз, присутніх у досліджуваному матеріалі. Аналіз дифрактограм дозволяє не лише ідентифікувати фазовий склад, але й оцінити ступінь впорядкованості структури: встановити, чи є матеріал аморфним, чи кристалічним, а також розрахувати параметри елементарної комірки.

Важливою перевагою РФА є можливість визначення розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР), що характеризують середній розмір кристалітів у плівці. Для оцінки цього параметра використовується рівняння Дебая-Шеррера [71]:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (2.2)$$

де K – коефіцієнт, який відповідає за геометрію кристалітів;

λ – довжина хвилі випромінювання;

β – ширина рефлекса на половині висоти рефлекса;

θ – кут дифракції.

Для дослідження фазового складу плівкових зразків у даній роботі використано сучасний рентгенівський дифрактометр Rigaku Ultima IV (рис. 2.2). Вимірювання проводилися з використанням геометрії фокусування за Брегом-Брентано, що забезпечує високу інтенсивність сигналу та роздільну здатність при аналізі полікристалічних об'єктів.

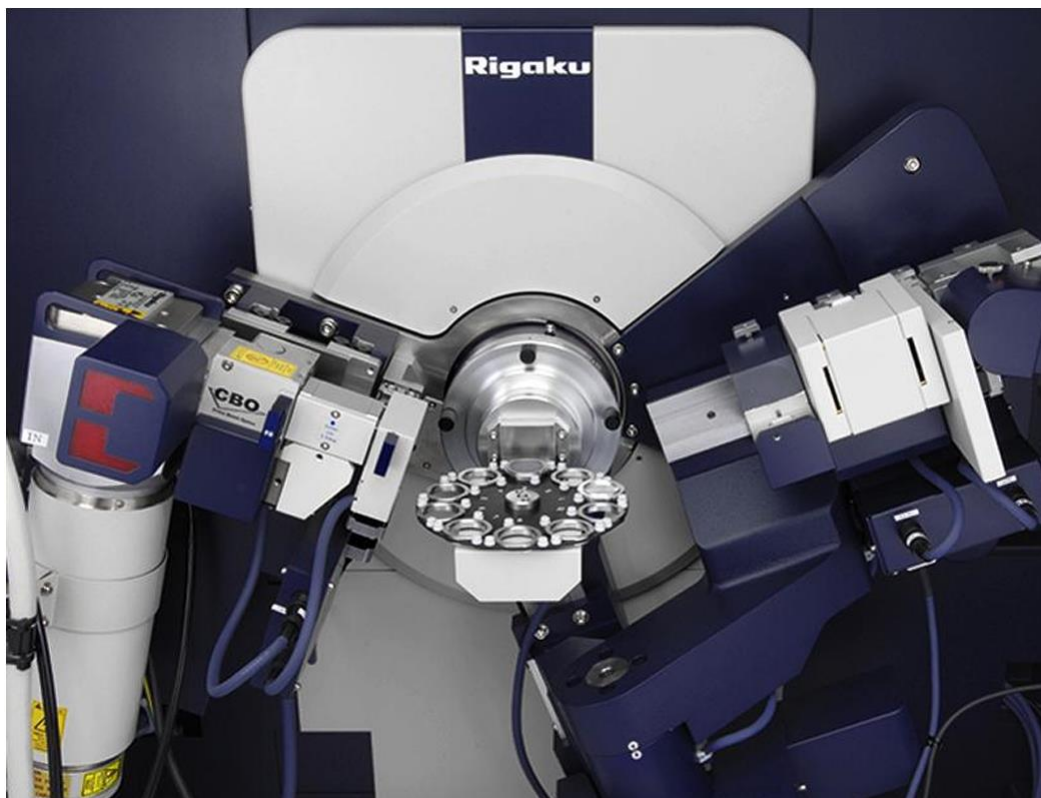


Рисунок 2.2 – Рентгенівський дифрактометр Rigaku Ultima IV

2.3 Диференціальна скануюча калориметрія

Диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) є одним з основних методів визначення, що широко застосовується для дослідження термічних властивостей матеріалів. Цей метод базується на вимірюванні різниці теплових потоків між зразком та інертним стандартом під час прогрівання або охолодження зразка в контролюваних умовах (рис. 2.3). ДСК дозволяє вивчати ендотермальні та екзотермальні процеси, які відбуваються в матеріалі, наприклад, фазові переходи, кристалізацію, плавлення, аморфізацію, а також кінетику термічних реакцій [72].

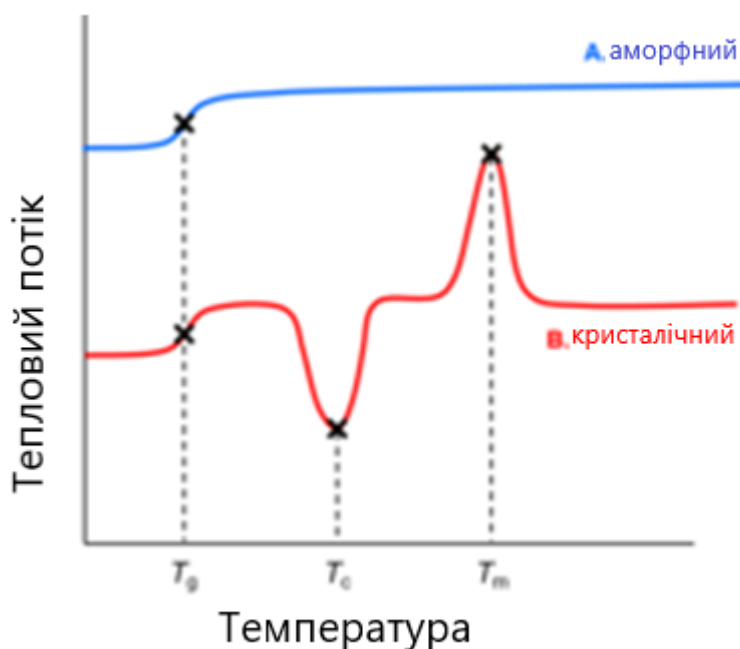


Рисунок 2.3 – Принципова схема вимірювання поліморфних перетворень методом диференціальної скануючої калориметрії [25]

У процесі дослідження диференціально скануючою калориметрією зразок і еталон, як правило, інертний матеріал, який не має поліморфних перетворень в заданих температурних межах, нагрівають або охолоджують при постійній швидкості температури. Різниця в теплових потоках між зразком і стандартом реєструється за допомогою термопар [73]. Коли зразок поглинає або вивільняє тепло під час фазових переходів, таких як плавлення, кристалізація або аморфізація, виникає зміна температури або теплового потоку, що дає змогу визначити температуру фазових переходів, теплоту переходу та інші термічні властивості [72].

ДСК використовується для дослідження таких властивостей матеріалів, як: визначення температур плавлення і кристалізації полімера, металу чи сплаву дозволяє отримати інформацію про їх структурні особливості і фазові переходи. ДСК дає можливість вивчати кінетику фазових переходів, таких як кристалізація або перехід з аморфного стану в кристалічний. Кількісне визначення теплот в процесах плавлення, кристалізації, зміни агрегатного стану матеріалів, що є

важливим для розробки нових матеріалів з заданими властивостями. Оцінка термічної стабільності полімерів, композитів, металів, а також визначення температури розкладу чи деструкції [73].

Характерні точки та фазові переходи мартенситного перетворення під час нагрівання-охолодження були визначені за допомогою диференціального скануючого калориметра Netzsch DSC 214 Polyma з охолодженням рідким азотом і Netzsch STA 449 F3 Jupiter в атмосфері Ar/N₂. Усі криві ДСК були записані при постійній швидкості 10 К/хв.

2.4 Магнітометричні дослідження

Комплексне дослідження магнітних властивостей сплавів системи Cu-Al-(Fe,Mn) у даній роботі базувалося на використанні прецизійної системи вимірювання фізичних властивостей PPMS (Quantum Design, США). Для детального аналізу температурних залежностей намагніченості застосовували вібраційний магнітометр зразка (VSM), який дозволяв проводити вимірювання в режимах охолодження у нульовому полі (ZFC) та охолодження у полі (FC). Експерименти охоплювали широкий температурний діапазон від 3 К до 350 К (із розширенням до 380 К для окремих серій зразків) у статичних магнітних полях (DC) напруженістю до 15 Т або 20 кЕ.

Процедура підготовки матеріалу передбачала використання зразків у формі порошку, які поміщали в спеціалізовані поліпропіленові капсули. Для забезпечення стабільної фіксації під час вимірювань ці капсули встановлювали у латунний тримач зразків.

Для подальшого аналізу та інтерпретації отриманих даних здійснювали теоретичну підгонку експериментальних кривих гістерезису за допомогою програмного забезпечення Matlab. Математичне моделювання базувалося на двох підходах, вибір яких залежав від кінетики намагнічування досліджуваного об'єкта. Для магнітнотвердих матеріалів, що демонструють поступове наближення до стану насичення, використовували криву насичення Фреліха. У

межах цієї моделі низхідна (M_1) та висхідна (M_2) гілки петлі описуються наступними рівняннями [74]:

$$\begin{aligned} M_1(H, H_m) &= M_s \left(\frac{H+H_c}{a+|H+H_c|} \right) + b(H_m) + \alpha H, \\ M_2(H, H_m) &= M_s \left(\frac{H-H_c}{a+|H-H_c|} \right) - b(H_m) + \alpha H, \end{aligned} \quad (2.3)$$

де M_1, M_2 – висхідна гілка петлі магнітного гістерезису, $A \cdot m^2/kg$;

H – напруженість зовнішнього магнітного поля, A/m ;

H_m – амплітуда (максимальне значення) прикладеного магнітного поля, A/m ;

M_s – намагніченість насичення матеріалу, $A \cdot m^2/kg$;

H_c – горизонтальний зсув кривої, що відповідає коерцитивній силі, A/m ;

a – параметр форми петлі, який визначається структурними властивостями матеріалу та температурою вимірювання, A/m ;

$b(H_m)$ – величина вертикального зсуву петлі, $A \cdot m^2/kg$;

αH – доданок, що описує внесок оборотної намагніченості у загальний магнітний відгук, m^3/kg ;

В свою чергу, вертикальний зсув петлі $b(H_m)$ визначається з умови збігу обох гілок у точці, що відповідає амплітуді прикладеного поля H_m .

Для матеріалів, які характеризуються швидким досягненням магнітного насичення, найбільш адекватним виявилось застосування функції гіперболічного тангенса. У цьому випадку математичний опис гілок петлі набуває вигляду:

$$\begin{aligned} M_1(H, H_m) &= M_s \tan \left(\frac{H + H_c}{a} \right) + b(H_m) + \alpha H \\ M_2(H, H_m) &= M_s \tan \left(\frac{H - H_c}{a} \right) - b(H_m) + \alpha H \end{aligned} \quad (2.4)$$

Фізичний зміст параметрів у наведених моделях є наступним: H_c позначає горизонтальний зсув, що відповідає коерцитивній силі матеріалу; a є параметром

форми, величина якого залежить від структурних особливостей зразка та температури вимірювання; M_s відображає намагніченість насичення. Доданок αH у рівняннях введений для врахування внеску оборотної намагніченості. Оцінку залишкової намагніченості (M_r) проводили шляхом розрахунку значення для низхідної гілки при нульовому значенні поля: $M_r = M_1(0, H_m)$ [74].

2.5 Висновки до розділу 2

Об'єктами дослідження слугували дві групи сплавів: системи Cu-Al-Fe із вмістом заліза від 0,1 ваг.% до 1,0 ваг.% та багатокомпонентної системи Cu-Al-Mn-Fe із варіюванням вмісту заліза від 0 ваг.% до 3 ваг.%. Синтез зразків здійснювали методом електродугової плавки в інертній атмосфері аргону. Для формування необхідного структурно-фазового стану застосовано термічну обробку, що включала гомогенізуючий відпал при 850 °C (10 годин), швидке загартування у крижаній воді (0 °C) та подальший низькотемпературний відпал при 200 °C протягом 3 годин.

Для всебічного аналізу характеристик отриманих сплавів застосовано сучасні інструментальні методи:

- Рентгеноструктурний фазовий аналіз: Проведений на дифрактометрі Rigaku Ultima IV для ідентифікації фазового складу, розрахунку параметрів кристалічної ґратки та оцінки розмірів областей когерентного розсіювання (кристалітів).

- Диференціальна скануюча калориметрія: Використана для встановлення кінетики термопружних фазових переходів та точного визначення характеристичних температур мартенситного перетворення. Дослідження проводились на калориметрах Netzsch при постійній швидкості сканування 10 K/хв.

- Магнітометрія: Реалізована на базі прецизійної системи PPMS із вібраційним магнітометром (VSM) для вивчення магнітного відгуку порошкових зразків. Вимірювання ізотермічних та температурних залежностей

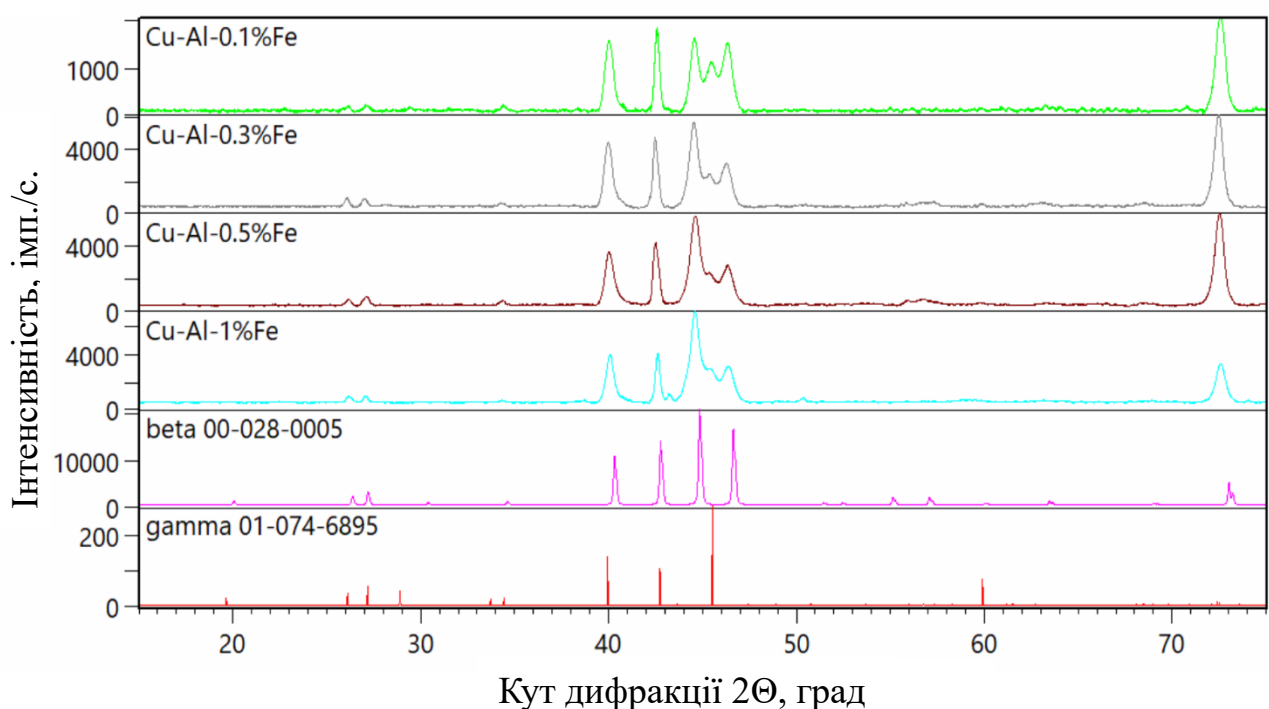
намагніченості (в режимах ZFC та FC) проводилися в широкому діапазоні температур (від 3 K до 380 K) та магнітних полів (до 15 T). Математичне моделювання отриманих петель гістерезису здійснювалося з використанням кривої насичення Фреліха та функції гіперболічного тангенса.

Обраний комплекс експериментальних методів забезпечує отримання надійних та взаємодоповнюючих даних, необхідних для встановлення закономірностей впливу легування залізом на мікроструктуру, кінетику мартенситного перетворення та магнітні властивості сплавів на основі системи Cu-Al.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Ідентифікація фаз за допомогою рентгенофазового аналізу

Для ідентифікації фазового складу та дослідження особливостей кристалічної структури сплавів системи Cu-Al з різним вмістом заліза від 0,1 ваг.% до 1,0 ваг.% було проведено рентгенофазовий аналіз (РФА). Результати дифракційних досліджень представлені на рисунку 3.1.



00-028-0005 – еталонний спектр орторомбічного мартенситу β'_1 -типу (фаза Cu_3Al), 01-074-6896 – еталонний спектр орторомбічного мартенситу γ' із внутрішньою двійниковою симетрією ($P2mm$)

Рисунок 3.1 – Порівняльні дифрактограми сплавів системи Cu-Al-Fe з різним вмістом Fe.

Порівняльний аналіз отриманих дифрактограм (рис. 3.1) свідчить про те, що досліджувані сплави перебувають у загартованому стані та мають

гетерофазну структуру, що складається з суміші двох типів мартенситу: β'_1 (орторомбічна ґратка типу Cu_3Al) та γ' (моноклінна ґратка).

Наявність домінуючих піків у діапазоні кутів 2Θ від 40° до 50° , що відповідає відбиттям від площин (121) для β'_1 -фази та (1210) для γ' -фази. Добре узгодження експериментальних даних із еталонним спектром орторомбічного мартенситу (картка 00-028-0005), що підтверджує коректність ідентифікації фаз. Зі збільшенням концентрації заліза спостерігається чітка тенденція до перерозподілу інтенсивності між основними максимумами, що вказує на зміну кількісного співвідношення фаз.

На основі аналізу профілів дифракційних максимумів (табл. 3.1) встановлено залежність фазового складу від вмісту легуючого елемента.

Таблиця 3.1 – Параметри дифракційних максимумів та фазовий склад сплавів Cu-Al-Fe

Сплав/ ваг.% Fe	Мартенситн ий тип / дифракційн е відбиття	2Θ , град	Висота I, імп./с.	Площ а, I· 2Θ	Об'ємна частка, %	Розмір кристалів, Å/ деформація, %
Cu-Al-0.1Fe	$\beta'_1/(121)$	44,544	1761	1552	60	278 / 0,2
	$\gamma'/(1210)$	45,441	1193	1699	40	
Cu-Al-0.3Fe	$\beta'_1/(121)$	44,508	5920.5	5671	75	293 / 0,2
	$\gamma'/(1210)$	45,378	1975.5	1850	25	
Cu-Al-0.5Fe	$\beta'_1/(121)$	44,584	6122	6384	81	181 / 0,1
	$\gamma'/(1210)$	45,430	1404	1122	19	
Cu-Al-1.0Fe	$\beta'_1/(121)$	44,567	6862	6810	77	471 / 0,3
	$\gamma'/(1210)$	45,438	2064	2295	23	

У зразку з мінімальним вмістом заліза (0,1 % Fe) об'ємна частка β'_1 -мартенситу становить 60 %. Зі збільшенням концентрації Fe до 0,5 %

спостерігається стабілізація β'_1 -фази, її частка зростає до максимуму – 81 %. Подальше легування до 1,0 % Fe призводить до незначного зменшення частки β'_1 до 77 %, що може бути пов'язано з межею розчинності заліза або зміною термодинамічної стабільності мартенситних фаз.

Встановлено нелінійну залежність розміру кристалів від вмісту заліза. При вмісті 0,5 % Fe зафіксовано найменший розмір кристалітів (181 Å), що корелює з високим ступенем дисперсності структури. Проте при досягненні 1,0 % Fe спостерігається різке зростання розміру кристалів до 471 Å, що свідчить про інтенсифікацію процесів росту зерен при даній концентрації.

Рівень внутрішніх напружень у ґратці (деформація) залишається відносно стабільним у межах від 0,1 % до 0,3 %, що є типовим для мартенситних перетворень у мідних сплавах.

3.2 Результати досліджень методом диференціальної скануючої калориметрії

3.2.1 Визначення характеристичних температур мартенсито-аустенітного перетворення

Криві ДСК (рис. 3.2) демонструють деякі особливості кінетики мартенситного переходу досліджуваних сплавів. У високотемпературній області вище 300 °C для складів з низьким вмістом Fe виявляється наявність термоеластичного мартенситного переходу, температура якого знижується зі збільшенням вмісту Fe. Наявність переривчастих піків на кривих ДСК може свідчити про двофазний мартенситний перехід. Крім того, пряме МП має виражену переривчасту картину, тоді як зворотне МП відбувається більш поступово, з перекриванням піків через наявність двох мартенситних структур. Пряме МП характеризується стрибкоподібним переходом, тоді як зворотна трансформація є плавним переходом з видимим дублетом.

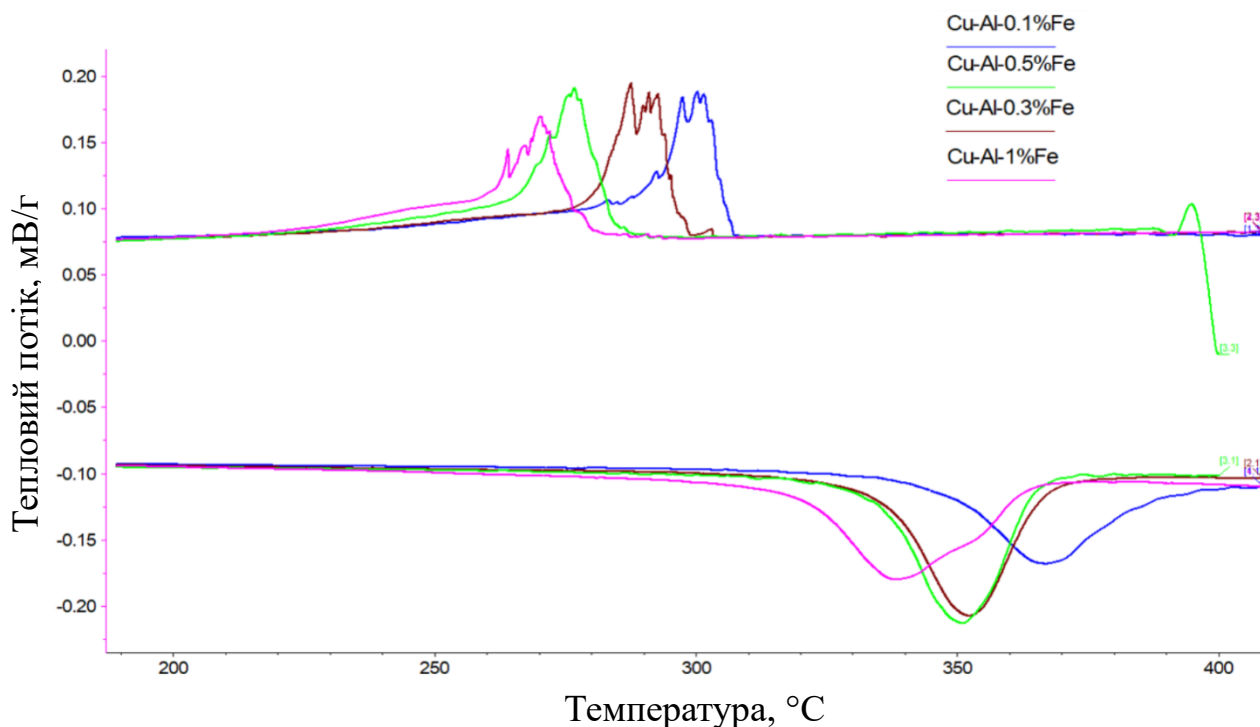


Рисунок 3.2 – Результати досліджень зразків групи 1 методом диференціальної скануючої калориметрії

Характеристичні температури МП, що залежать від вмісту Fe у трикомпонентних сплавах на основі Cu-Al і отримані за результатами ДСК-аналізу, наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Температури МП загартованих сплавів 1 групи (Cu-Al-Fe) в залежності від концентрації заліза

Сплав	Fe, ваг%	M_s , °C	M_f , °C	A_s , °C	A_f , °C	ΔT , °C
1	0,1	307	300	345	367	38 / 67
2	0,3	300	291	335	352	35 / 61
3	0,5	283	277	330	351	47 / 74
4	1,0	281	270	320	338	39 / 68

За результатами вимірювання температурних кривих сплавів четвертих сплавів на основі Cu-Al-Mn-(Fe) були отриманні дані представлені в таблиці 3.3.

Як бачимо додавання 0,5 ваг. % Fe призводить до зменшення характеристичних температур МП та розширення гістерезису (ΔT). Подальше додавання Fe до 1 ваг. % та до 3 ваг. % призводить до підвищення характеристичних температур МП та зменшенню гістерезису, який визначається як відстань між максимумами піків прямого і зворотного переходів.

Таблиця 3.3 – Характеристичні температури МП загартованих сплавів 2 групи (Cu-Al-Mn-Fe) в залежності від концентрації заліза.

Номер сплаву	Fe, ваг%	M_s , °C	M_f , °C	A_s , °C	A_f , °C	ΔT , °C
5	0	-1,7	-21,1	41,4	57,3	57,9
6	0,5	-12,5	-36,2	33,2	55,7	59,5
7	1	4,4	-10,9	42,9	70,6	50,0
8	2	15,3	-3,0	53,3	66,2	44,2
9	3	39,6	21,9	67,7	80,8	41,4

Методом ДСК визначено інтервали структурного впорядкування четвертинного сплаву Cu-Al-Mn-Fe в режимах нагрівання-охолодження, в яких відбуваються наступні структурні переходи: $A2 \leftrightarrow B2$ (з температурами прямого і зворотного переходу 707,4°C і 740°C відповідно) і $B2 \leftrightarrow DO3$ (з температурами прямого і зворотного переходу 490°C прямий і 489,9°C відповідно).

Легування сплавів залізом шляхом заміни міді за постійної концентрації алюмінію та марганцю сприяє деякому зниженню температури старту МП (M_s) при невеликому вмісті 0,5 % заліза відносно потрібного аналога. Подальше збільшення концентрації Fe сприяє значному зростанню M_s та одночасному зменшенню гістерезису МП, визначеному за відстанню між мах піків прямого та зворотного переходів, що відповідає кореляції з результатами [1].

Криві ДСК (рис. 3.3) показують деякі особливості кінетики МП досліджуваних сплавів. Для всіх складів сплавів інтервали прямого перетворення приблизно на 50°C довші, ніж інтервали зворотного перетворення. Характерною

особливістю МП в сплаві з 2% Fe є вибухова кінетика перетворення, миттєвий ріст кристалів мартенситу до кінцевих розмірів. Для зворотної МП у всіх сплавах піки ДКС переходів мають більш симетричну, рівносторонню форму. Наявність зубчастості на піках ДСК вказує на можливий поступовий механізм росту кристалів мартенситу від зерна до зерна і переміщення міжфазних границь, що характерно для полікристалічного стану. Великий інтервал прямих перетворень, найімовірніше, пов'язаний з двостадійним характером протікання МП, що характерно для сплавів з 3% Fe.

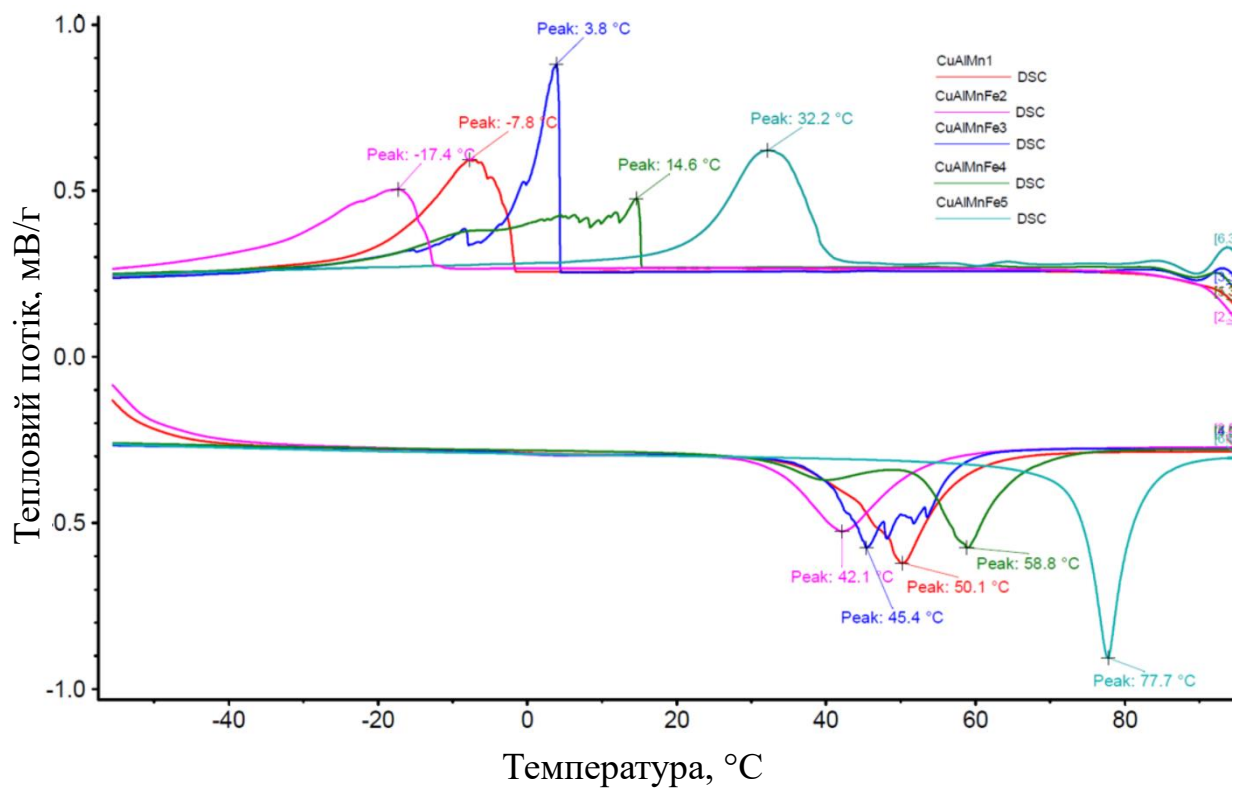


Рисунок 3.3 – Результати досліджень зразків групи 2 методом диференціальної скануючої калориметрії

3.2.3 Вплив триразового термоциклювання сплавів на основі Cu-Al-Mn

Триразове термоциклювання сплавів через інтервали МП з короткою витримкою 20 хв за температури від 100 °С до 200 °С зміщує температури початку в бік вищої температури для сплавів з відсутнім легуванням (рис. 3.4), тоді як з низьким вмістом Fe від 0,5 % до 1 % (рис. 3.5 – 3.6) знижує температуру МП, особливо після термоциклювання за температури 200 °С (рис. 3.4).

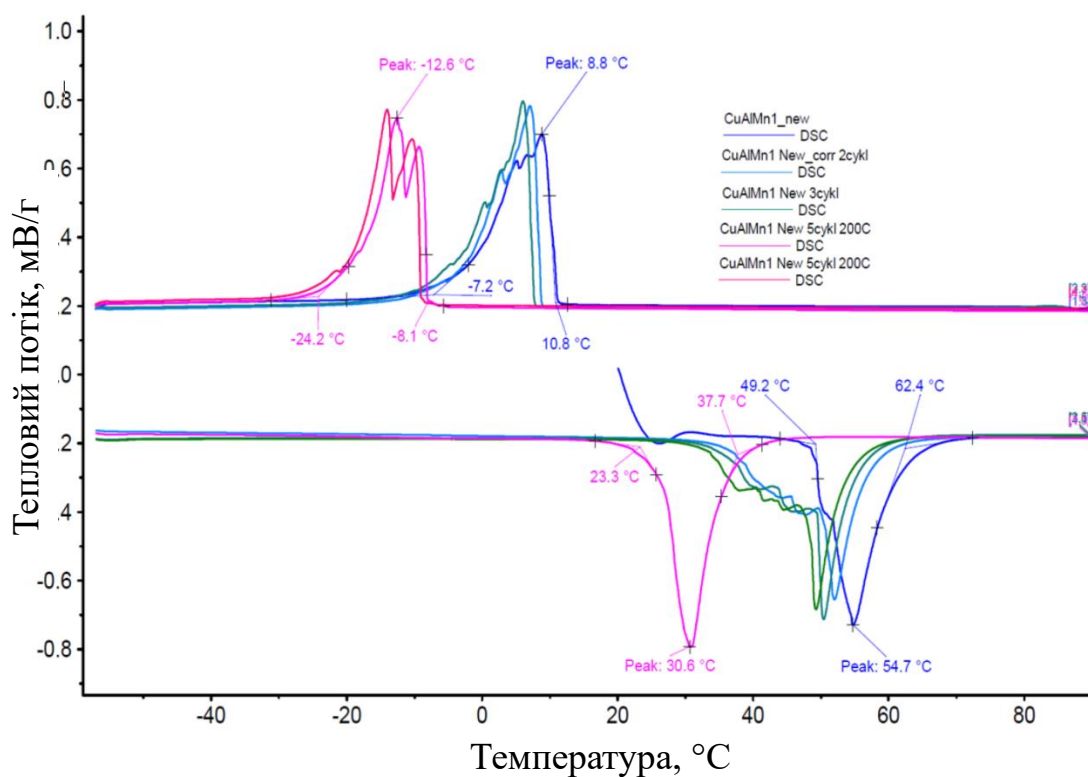


Рисунок 3.4 – Результати досліджень зразків методом ДСК після термоциклювання зразка 5 за температур 100 °С та 200 °С

У досліджуваному зразку 2 (0,5% Fe) залізо заміщує мідь, що призводить до зміни електронної концентрації, яка в свою чергу, визначає стабільність мартенситної фази. Тобто зменшує температуру мартенситного перетворення. Додавання Fe (від 0 % до 3 ваг. %) підвищує електронну концентрацію, що

стабілізує β -фазу (B2) до нижчих температур. Це чітко відображається у зміщенні початкової температури M_s у бік нижчих значень у міру зростання Fe.

Fe-леговані сплави формують додаткові Fe–Al інтерметаліди (Al_3Fe , $AlFe$). Ці преципітати створюють локальні напруження, що уповільнює мартенситне перетворення, зумовлюючи ширші та більш різкі піки ДСК

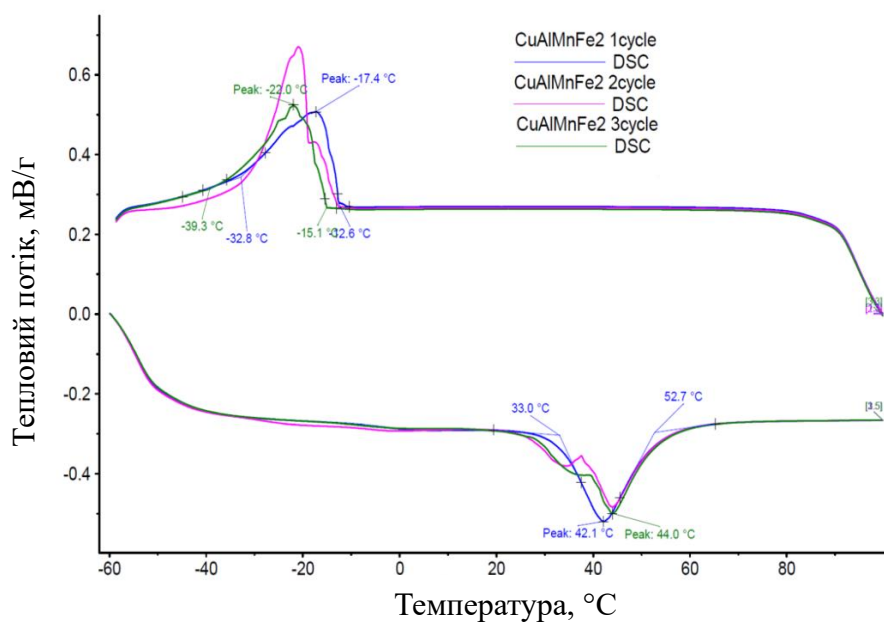


Рисунок 3.5 – Результати досліджень зразків методом ДСК після термоциклювання зразка 6 за температури 100 °С

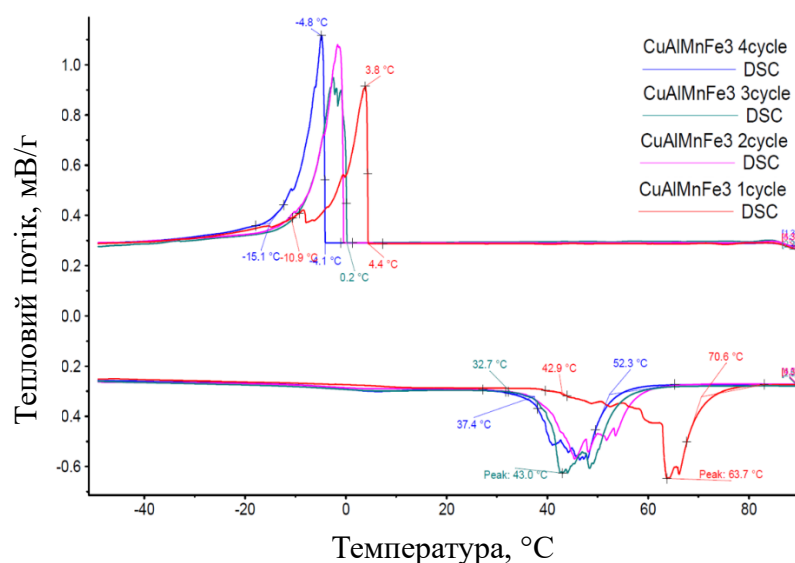


Рисунок 3.6 – Результати досліджень зразків методом ДСК після термоциклювання зразка 7 за температури 100 °С

Для сплавів з вищим вмістом Fe (від 2 % до 3 %) після триразового термоциклювання спостерігається (рис. 3.7, рис. 3.8) зменшення температури початку МП.

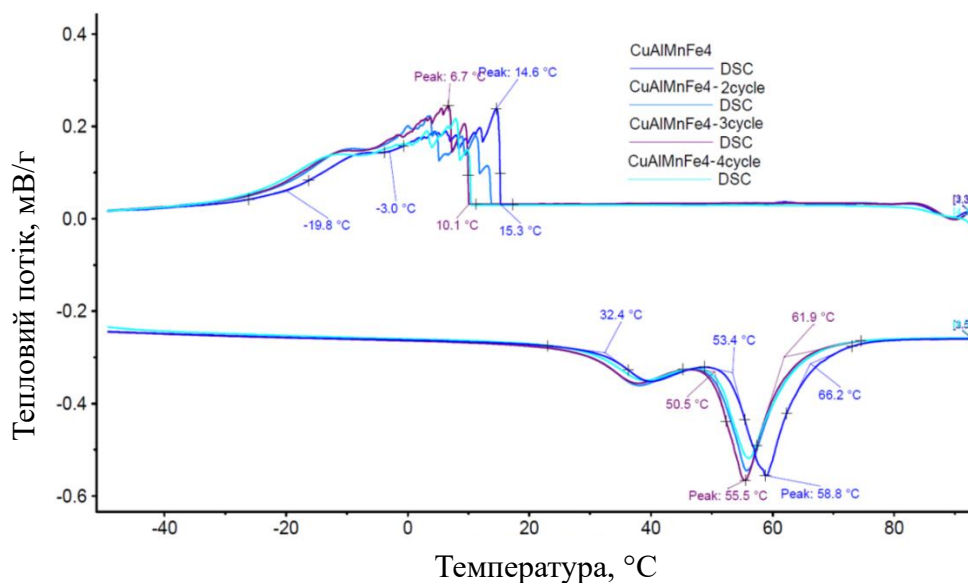


Рисунок 3.7 – Результати досліджень зразків методом ДСК після термоциклювання зразка 8 за температури 100 °С

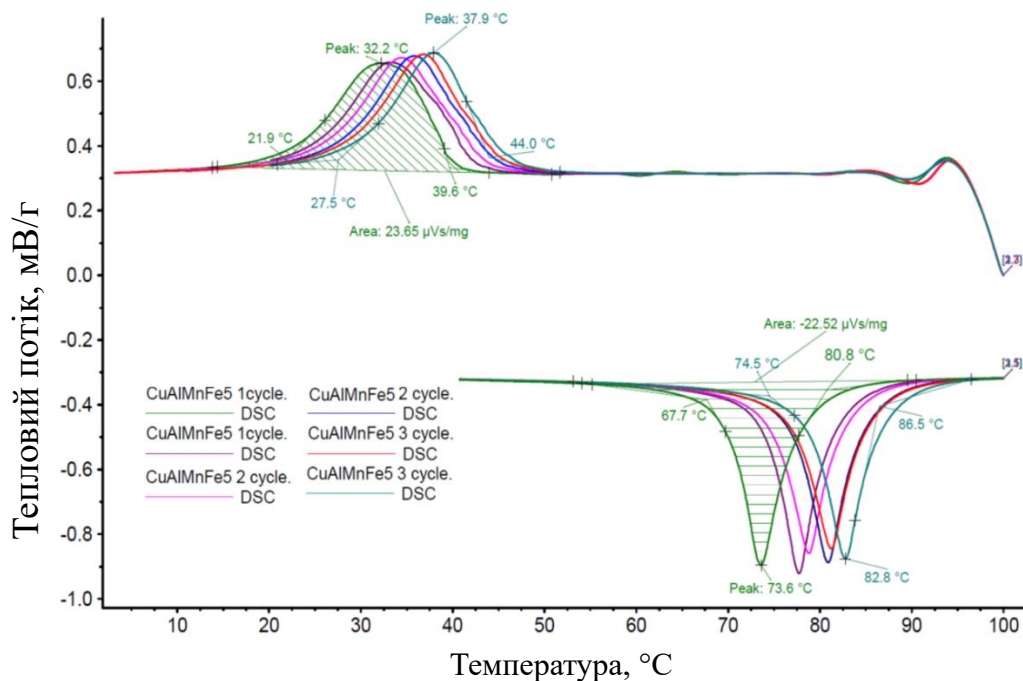


Рисунок 3.8 – Результати досліджень зразків методом ДСК після термоциклювання зразка 5 за температури 100 °С

3.3 Результати дослідження сплавів методом магнітометрії

Аналіз ізотермічних кривих питомої намагніченості (рис. 3.9) показав, що загартовані сплави системи Cu-Al-Fe виявляють типові ознаки магнітовпорядкованих систем. Встановлено, що легування залізом призводить до суттєвого посилення магнітних властивостей матриці. Зокрема, для зразка з вмістом 1,0 ваг. % Fe значення питомої намагніченості у полі 4500 Ое становить близько $0,75 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, що свідчить про наявність феромагнітної взаємодії. Відсутність повного насичення у високих полях для зразків з низьким вмістом Fe (наприклад, Cu-Al-0,1Fe) може вказувати на співіснування парамагнітної та суперпарамагнітної компонент.

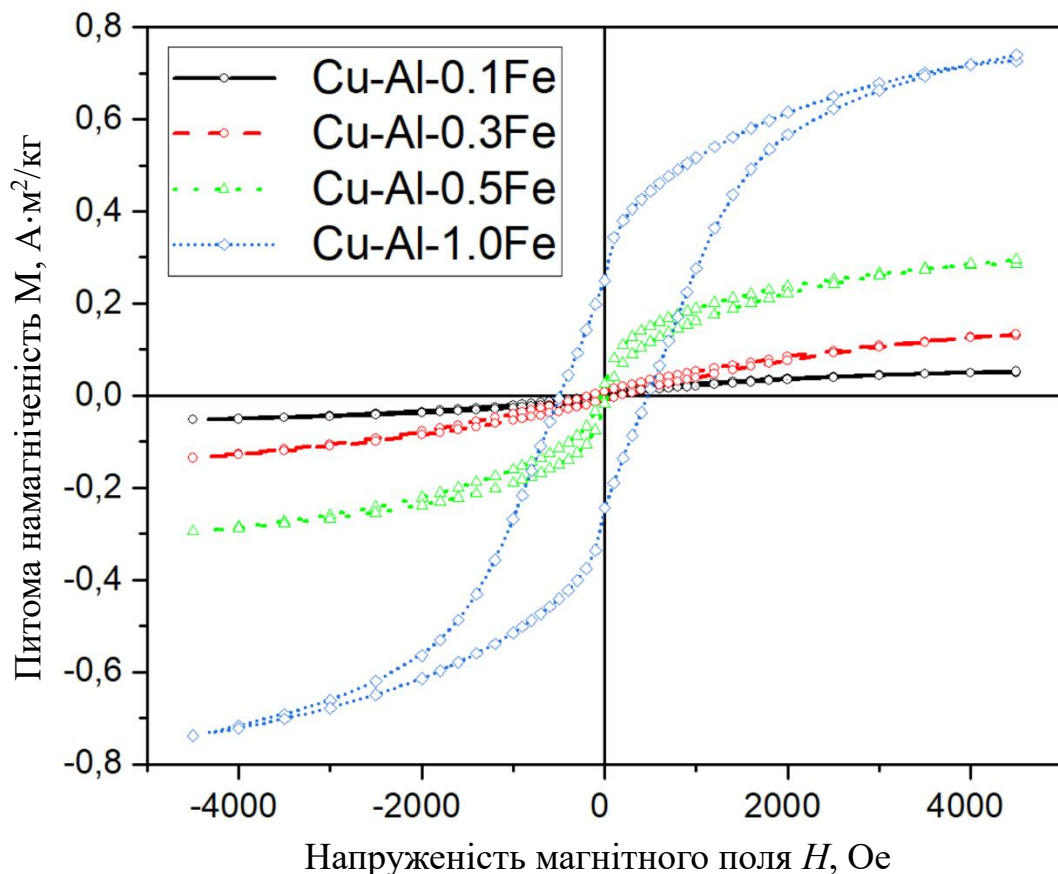
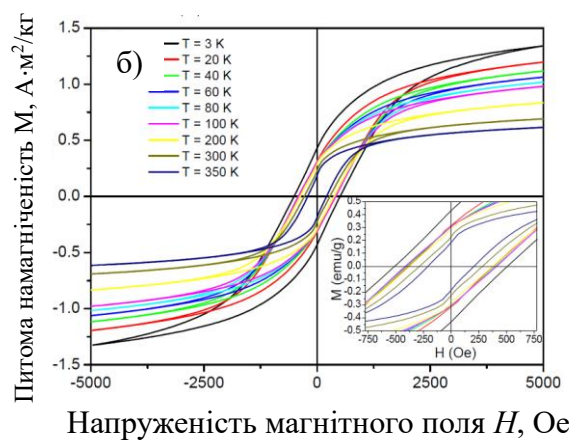
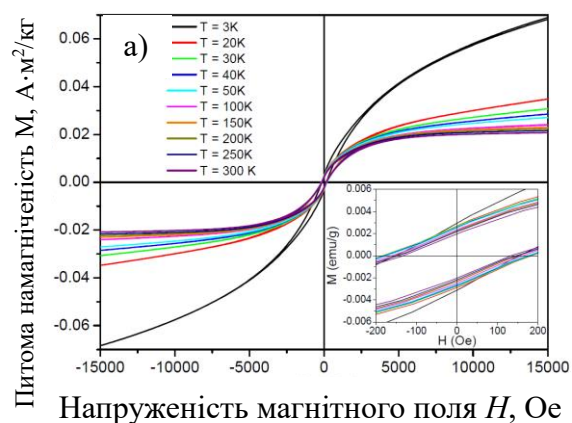


Рисунок 3.9 – Ізотермічні криві питомої намагніченості досліджуваних зразків 1 групи залежно від напруженості поля у загартованому стані ($T = 300 \text{ K}$)

Спостерігається чітка залежність – чим вищий вміст заліза, тим вища питома намагніченість. Наприклад, для Cu-Al-1,0Fe значення сягає від $0,7 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ до $0,8 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, тоді як для Cu-Al-0,1Fe воно майже в 10 разів менше.

Криві мають характерну S-подібну форму, що свідчить про наявність суперпарамагнітних або феромагнітних включень (кластерів заліза) у немагнітній матриці міді. Спостерігається також зростання питомої намагніченості насичення I_s концентрації заліза в сплаві, в тому числі і в координатах $I(1/H)$, що обумовлено збільшенням середнього розміру частинок або кластерів атомів заліза.

Дослідження магнітних властивостей сплавів складів Cu-Al-0,1Fe та Cu-Al-1,0Fe дозволило виявити суттєву залежність магнітного відгуку від концентрації заліза та температури вимірювання (рис 3.10).

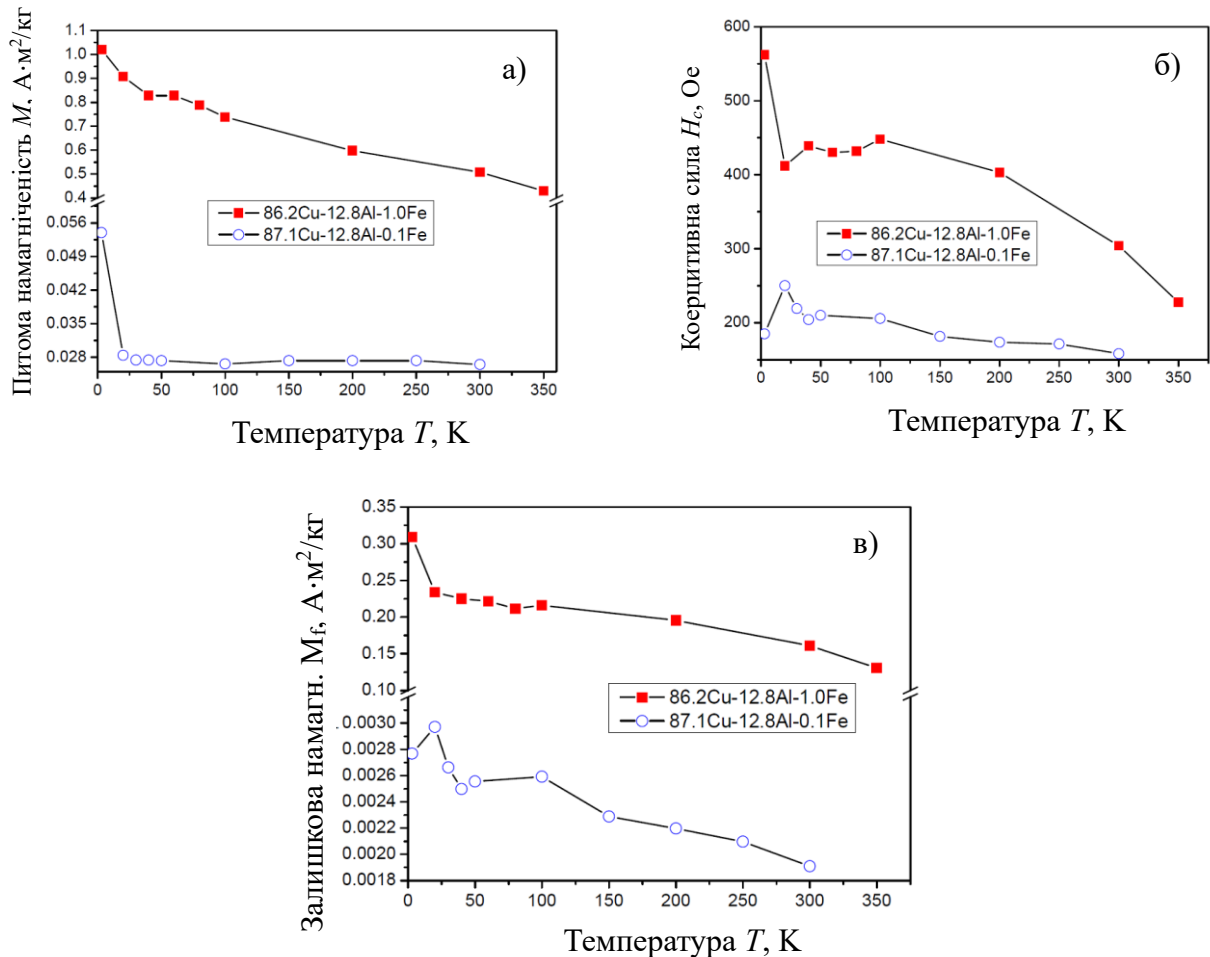


а) – Cu-Al-0,1Fe, б) – Cu-Al-1,0Fe

Рисунок 3.10 – Криві гістерезису порошкових зразків виміряні за різних температур

Дослідження магнітних властивостей сплавів складів Cu-Al-0,1Fe та Cu-Al-1,0Fe дозволило виявити суттєву залежність магнітного відгуку від концентрації заліза та температури вимірювання. Для аналізу використовувалися криві намагніченості як функції зовнішнього поля H (рис. 3.10) та температури T у режимах охолодження в нульовому полі (ZFC) та в полі (FC).

Зразок 1, з низьким вмістом заліза, демонструє надзвичайно м'яку та слабку магнітну поведінку в усьому дослідженому діапазоні температур (рис. 3.10). Його криві намагніченості ZFC та FC майже повністю збігаються, що вказує на оборотний характер магнітного відгуку та відсутність ефектів блокування або скляного замерзання (рис 3.11).



а) – питома намагніченість насичення, б) – коерцитивна сила, в) – залишкова питома намагніченість

Рисунок 3.11 – Температурні залежності магнітних характеристик для зразків із 0,1 % та 1,0 % Fe

Намагніченість насичення (M_s) для цього складу є невеликою і після початкового зниження при низьких температурах залишається практично постійною (рис. 3.11). Водночас у температурному інтервалі від 150 К до 200 К спостерігається відтворювана зміна нахилу кривих $M(T)$ та $1/\chi(T)$, що свідчить про перерозподіл між парамагнітними та слабкими феромагнітними внесками. Аналіз оберненої магнітної сприйнятливості при низьких температурах дає від'ємне значення температури Кюрі-Вейса $T_{CW} \approx -22$ К, що вказує на домінування антиферомагнітних або фрустрованих взаємодій між моментами заліза.

На відміну від попереднього зразка, сплав 4 характеризується значно вираженою магнітною необоротністю (рис. 3.10). На кривих $M(T)$ спостерігається чітке розщеплення ZFC-FC, а крива ZFC має виражений максимум при температурі блокування $T_B \approx 7$ К (рис. 3.3). Це свідчить про процеси заморожування магнітних кластерів. Для цього складу характерні суттєво вищі значення намагніченості насичення (M_s), коерцитивної сили (H_c) та залишкової намагніченості (M_r), які монотонно зменшуються при підвищенні температури (рис. 3.11).

Екстраполяція високотемпературної ділянки $1/\chi(T)$ дає велике від'ємне значення $T_{CW} \approx -100$ К, що підтверджує наявність сильних фрустрованих взаємодій (рис. 3.12). Отримані дані дозволяють ідентифікувати магнітний стан зразка 4 як стан кластерного скла, де домінують взаємодіючі моменти заліза з посиленою анізотропією.

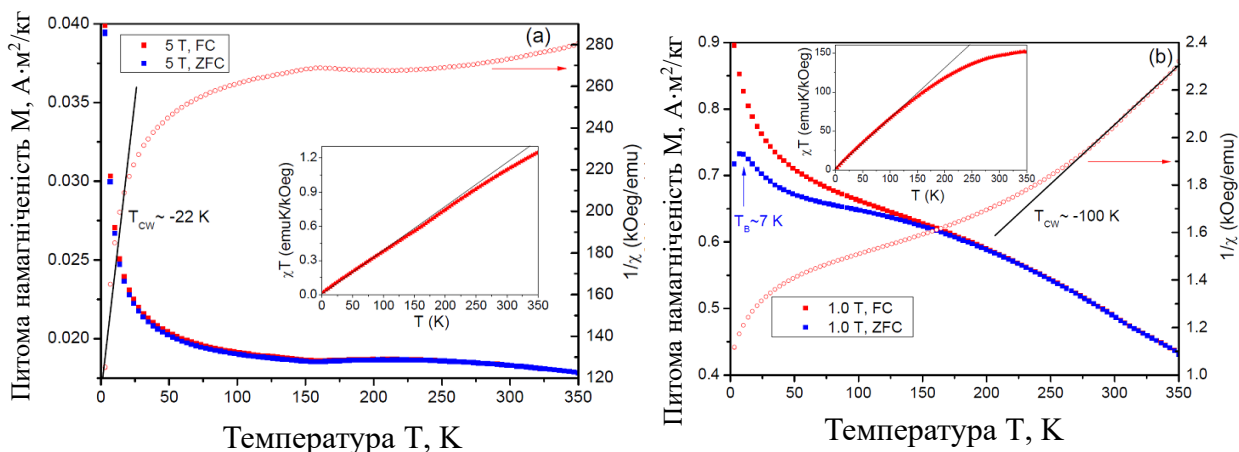


Рисунок 3.12 – Залежність магнітної індукції від температури в умовах FC та ZFC та оберненої магнітної сприйнятливості в умовах FC (права вісь) у зразку 1 (а) за 5 Т та у зразку 2 (б) за 1 Т.

Математична апроксимація експериментальних петель гістерезису при 20 К (рис. 3.13) показала, що для зразка 0,1 % Fe найкращу відповідність забезпечує крива насичення Фреліха, тоді як для зразка 1,0 % Fe доцільно використовувати функцію гіперболічного тангенса.

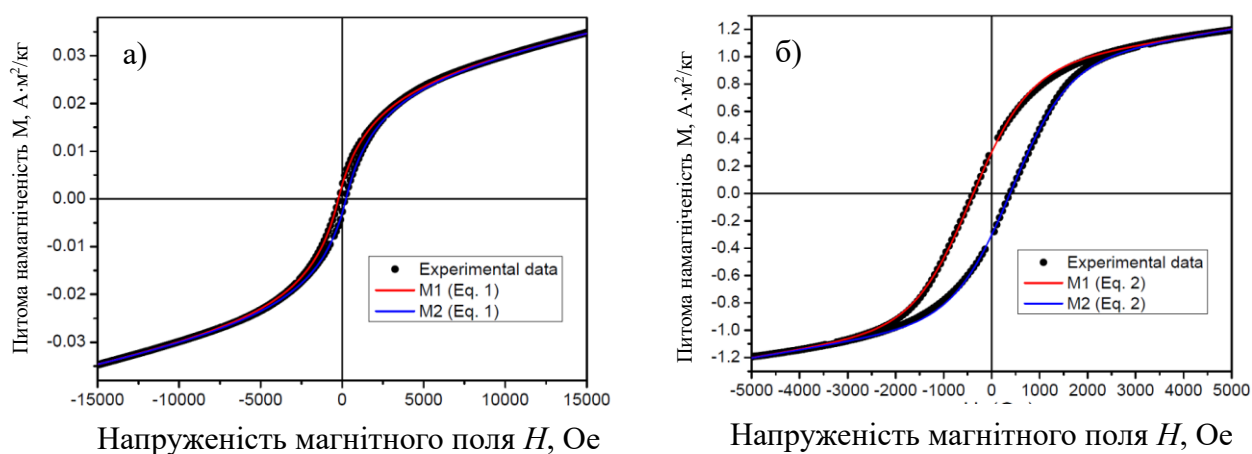


Рисунок 3.13 – Експериментальні та апроксимовані криві гістерезису зразків 0,1 % Fe (а) та 1,0 % Fe (б) за $T = 20$ К

Згідно з даними РФА, така еволюція магнітних властивостей тісно корелює зі структурними змінами: збільшення вмісту заліза призводить до зростання

частки мартенситної фази β'_1 та значного збільшення мікродеформацій у гратці. Відсутність на рентгенограмах ознак вторинних фаз, багатих на залізо, вказує на те, що магнітний відгук формується внаслідок включення атомів Fe у напружену мартенситну матрицю та формування обмінно-зв'язаних кластерів.

На рисунку 3.14 представлені ізотермічні криві питомої намагніченості для системи Cu-Al-Mn-Fe з різним вмістом заліза (від 0 % мас. до 2,0 % мас.).

Аналіз отриманих кривих свідчить, що зі збільшенням концентрації Fe магнітні властивості системи суттєво посилюються. Базовий трикомпонентний сплав Cu-Al-Mn та сплав з мінімальним додаванням заліза (0,5 % Fe) демонструють відносно слабкий магнітний відгук із намагніченістю насичення (M_s) на рівні 0,15 А·м²/кг. При збільшенні вмісту Fe до 1,0 % цей показник зростає більш ніж удвічі – до 0,38 А·м²/кг. Найбільш радикальна зміна фіксується при концентрації легуючого елемента на рівні 2,0 % Fe: намагніченість насичення стрімко зростає до 1,68 А·м²/кг, а крива набуває яскраво вираженої S-подібної форми, що є прямою ознакою наявності феромагнітної взаємодії.

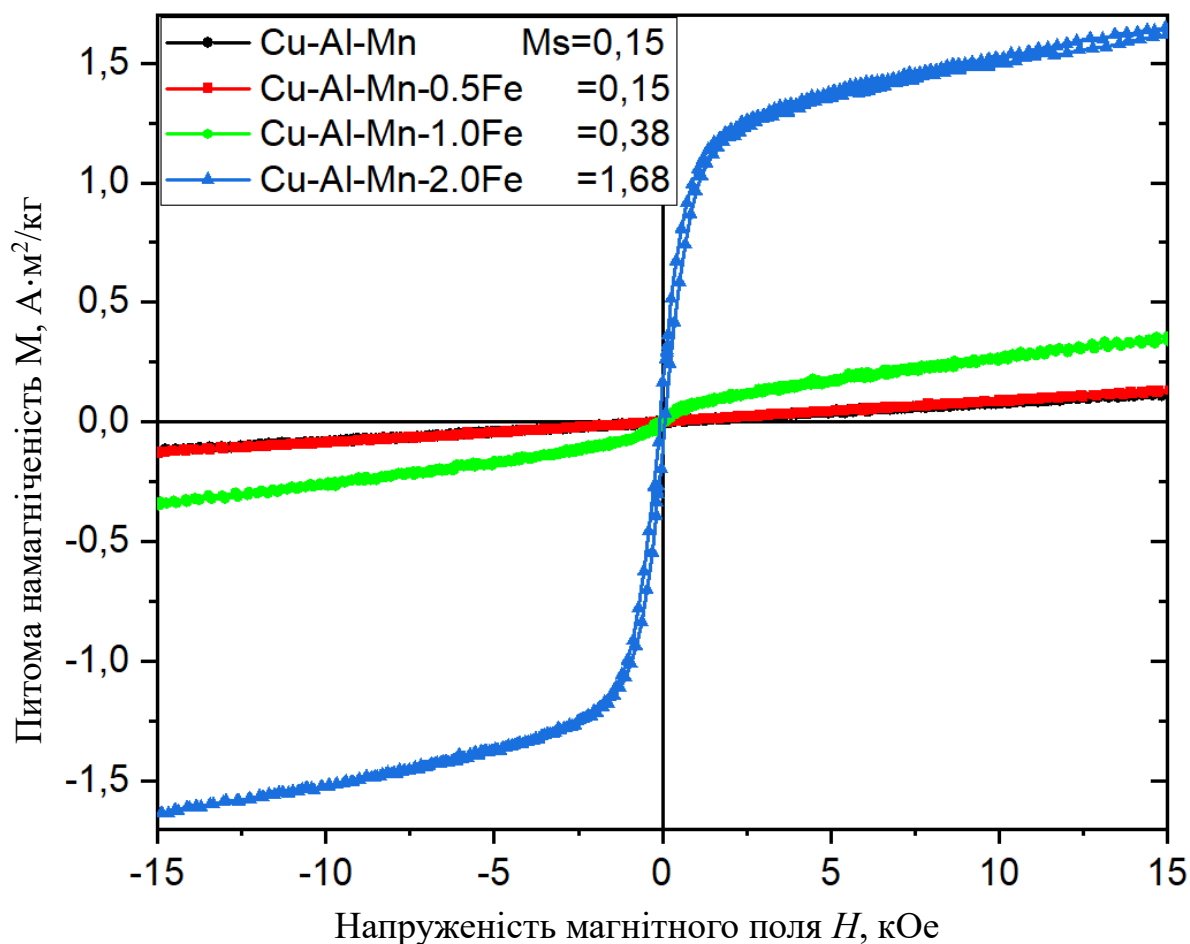


Рисунок 3.14 – Ізотермічні криві питомої намагніченості досліджуваних зразків 2 групи залежно від напруженості поля ($T = 300$ K)

Виявлена тенденція для четверної системи повністю корелює з результатами магнітометричних досліджень потрійної системи Cu-Al-Fe. Зокрема, для загартованих сплавів Cu-Al-Fe встановлено, що легування залізом аналогічно призводить до суттєвого посилення магнітних властивостей матриці. Збільшення вмісту заліза від 0,1 % до 1,0 % у цій системі супроводжується зростанням питомої намагніченості майже в 10 разів, досягаючи значень близько 0,75 А·м²/кг у полі 4500 Ое. Характерна S-подібна форма кривих в обох системах вказує на наявність суперпарамагнітних або феромагнітних включень (кластерів заліза) всередині немагнітної матриці на основі міді. В обох випадках спостерігається пропорційне зростання питомої намагніченості насичення зі

збільшенням концентрації заліза, що зумовлено збільшенням середнього розміру таких магнітних кластерів.

Фізична природа цього явища пояснюється структурними змінами, що відбуваються в матеріалі при легуванні. Відповідно до результатів рентгеноструктурного фазового аналізу, еволюція магнітних властивостей тісно корелює зі збільшенням об'ємної частки мартенситної β'_1 -фази та значним зростанням мікродеформацій у кристалічній ґратці. Оскільки на дифрактограмах не зафіксовано утворення вторинних фаз, багатих на залізо, це вказує на те, що магнітний відгук формується безпосередньо внаслідок включення атомів Fe у напружену мартенситну матрицю та формування обмінно-зв'язаних кластерів.

3.4 Висновки до 3 розділу

1. Загартовані сплави Cu-Al-Fe мають гетерофазну структуру, яка складається з двох типів мартенситу: орторомбічного (β'_1) та моноклінного (γ'). Встановлено, що легування залізом до 0,5 % діє як структурний модифікатор та стабілізує β'_1 -фазу, підвищуючи її об'ємну частку до 81 %.

2. Легування Fe призводить до зміни температурного інтервалу мартенситного перетворення. Так для потрійної системи (Cu-Al-Fe) збільшення вмісту заліза від 0,1 % до 1 % призводить до поступового зниження температури початку мартенситного перетворення з 307 °C до 281 °C. Натомість у четвертій системі (Cu-Al-Mn-Fe) додавання заліза до 0,5 % знижує температуру з -2 °C до -12 °C, а при подальшому легуванні Fe до 3 % призводить до значного зростання (40 °C) температури початку мартенситного перетворення та зменшення термічного гістерезису.

3. Зі збільшенням вмісту заліза зафіксовано перехід сплавів від парамагнітного до феромагнітного стану. Сплави з низьким вмістом Fe (0,1 %) демонструють магнітом'яку поведінку, але при концентрації Fe від 1,0 % до 2,0 %

магнітний відгук різко посилюється через формування феромагнітних кластерів (намагніченість насичення зростає до $1,68 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ для сплаву з 2% Fe).

4. На основі проведеного порівняння можна зробити висновок, що в обох досліджуваних системах (Cu-Al-Fe та Cu-Al-Mn-Fe) залізо виступає як потужний магнітний модифікатор. При досягненні певного концентраційного порогу (в межах від 1,0 % до 2,0 %) воно здатне переводити матеріал зі стану зі слабким магнітним відгуком у стан з вираженими феромагнітними або суперпарамагнітними властивостями, що відкриває нові можливості для практичного застосування цих багатофункціональних сплавів з пам'яттю форми.

5. Встановлено, що в системах Cu-Al-Fe при низьких температурах (нижче 25 K) у сплавах з 1,0 % Fe виникає стан кластерного скла або заблокованих суперпарамагнітних моментів. Це підтверджується розщепленням кривих намагніченості ZFC-FC (з максимумом при $T_B \approx 7 \text{ K}$) та значним зростанням коерцитивної сили H_c , яка за температури 5 K перевищує 1000 Oe.

6. Виявлено, що в системі Cu-Al-Mn-Fe при концентрації заліза від 1 % до 2 % кінетика мартенситного перетворення набуває «вибухового» характеру, що підтверджується наявністю зубчастості на піках ДСК. Цей ефект вказує на стрибкоподібне переміщення міжфазних границь у полікристалічному стані.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Метою цього розділу є комплексне забезпечення здорових, безпечних і високопродуктивних умов праці, а також гарантування безпеки життєдіяльності дослідника під час виконання науково-експериментальної частини магістерської дисертації [75].

Для досягнення мети безпечного проведення досліджень у цьому розділі здійснюється вичерпна ідентифікація та глибокий аналіз чинників, які здатні негативно впливати на фізіологічний та психологічний комфорт працівників, стан їхнього здоров'я та загальний рівень безпеки [76]. На основі системного аналізу виробничого середовища розробляються та обґрунтовуються інженерно-технічні, санітарно-гігієнічні та організаційні рішення, спрямовані на локалізацію джерел небезпек, мінімізацію професійних ризиків та запобігання виникненню надзвичайних ситуацій [75].

В Україні фундаментальні права громадян на безпечні та здорові умови праці закріплені Конституцією України та реалізуються через Закон України «Про охорону праці», Кодекс цивільного захисту України та розгалужену систему нормативно-правових актів з охорони праці, державних санітарних норм та державних будівельних норм. Чітке дотримання цих регламентів є не лише юридичним обов'язком, але й науково обґрунтованою необхідністю для забезпечення стабільного функціонування ергатичної системи «людина – машина – середовище», в якій дослідник взаємодіє з високоточним вимірювальним устаткуванням [77].

4.1 Характеристика об'єкта досліджень та умов робочого середовища

Об'єктом дослідження в контексті охорони праці виступає безпосередньо виробниче та лабораторне середовище, яке формується сукупністю технічних засобів, технологічних процесів, архітектурно-планувальних рішень та

санітарно-гігієнічних умов [77]. Це середовище являє собою складну динамічну систему, стан якої визначає ступінь впливу шкідливих й небезпечних чинників на організм людини [75].

Науково-дослідна робота в рамках даної дисертації виконувалася на базі спеціалізованої лабораторії термічної обробки та структурного аналізу. Відповідно до вимог державних будівельних норм ДБН В.2.2-28:2010 [78], що регламентують проектування адміністративних та побутових будівель, просторове планування лабораторії повинно суворо відповідати встановленим критеріям безпеки та ергономіки. Базові вимоги передбачають, що висота виробничих приміщень має становити не менше 3,2 метра, а на кожного працівника повинно припадати не менше 4,5 квадратних метрів робочої площі та 15 кубічних метрів об'єму приміщення [75]. Забезпечення цих параметрів є критично важливим для організації ефективної системи загальнообмінної вентиляції, підтримання оптимального складу повітря робочої зони та запобігання скупченню токсичних речовин або продуктів іонізації повітря [75].

Для забезпечення безпеки пересування та евакуації в умовах надзвичайних ситуацій ширина основних проходів усередині приміщення спроектована на рівні не менше 1,5 метра [75]. Фактичні геометричні характеристики лабораторії, в якій проводився експеримент, значно перевищують мінімальні нормативні показники. При загальній площі приміщення у 42 квадратні метри та об'ємі 113,4 кубічних метрів, на одного працівника (за умови одночасної роботи двох осіб) припадає 21 квадратний метр площі та понад 56 кубічних метрів об'єму [75]. Такі параметри створюють значний запас простору, що позитивно позначається на розсіюванні теплових надлишків від обладнання та зниженні акустичного навантаження [75].

Першим ключовим комплексом є рентгенівський дифрактометр, який застосовується для проведення рентгенофазового аналізу (РФА). Цей метод є неруйнівним інструментом дослідження кристалічної структури, фазового складу та напруженого стану матеріалів. Принцип дії дифрактометра базується на генерації гальмівного та характеристичного рентгенівського випромінювання

у високовакуумній рентгенівській трубці під дією високої напруги (зазвичай від 30 кВ до 50 кВ) [71]. Відповідно, експлуатація цього приладу генерує іонізуюче випромінювання, яке здатне викликати іонізацію біологічних тканин, а також супроводжується ризиками ураження струмом високої напруги.

Другим важливим інструментом є диференційний скануючий калориметр (ДСК), призначений для термоаналітичних досліджень органічних та неорганічних сполук. Метод полягає у вимірюванні різниці теплових потоків між досліджуваним зразком та інертним еталоном під час їх нагрівання або охолодження за заданою температурною програмою [73]. Для забезпечення широкого температурного діапазону (від екстремально низьких до високих температур) ДСК оснащується високотемпературною мікропеччю та системою кріогенного охолодження, що функціонує з використанням рідкого азоту. Експлуатація ДСК вводить у виробниче середовище фактори термічної небезпеки, ризики кріогенних опіків, а також небезпеку асфіксії внаслідок випаровування зріджених газів у замкнутому просторі [72].

Третім елементом апаратного забезпечення є магнітометр, який застосовується для прецизійного вимірювання магнітних характеристик синтезованих матеріалів. Робота цього приладу заснована на генерації сильних постійних та змінних магнітних полів за допомогою електромагнітів або надпровідних соленоїдів. Відповідно, робоче місце оператора піддається впливу інтенсивних магнітних полів, що вимагає суворого нормування часу експозиції згідно з санітарними правилами [74].

Крім безпосередньо аналітичних установок, у лабораторії обладнані комп'ютеризовані робочі місця, оснащені візуальними дисплейними терміналами для керування експериментом та обробки масивів даних. Організація цих місць підпорядковується вимогам ДСанПіН 3.3.2.007-98 [79] та НПАОП 0.00-1.31-99 [80], що вимагає врахування ергономічних показників, освітленості екранів та боротьби з гіподинамією.

4.2 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів

Фундаментальний підхід до охорони праці базується на чіткій класифікації та глибокому розумінні природи факторів, що діють на працівника. Сукупність усіх виробничих факторів за характером їхнього впливу на організм людини класифікується на чотири основні групи: фізичні, хімічні, біологічні та психофізіологічні. За наслідками впливу ці чинники поділяються на небезпечні, дія яких за певних умов призводить до миттєвої травми або раптового погіршення здоров'я (аж до летального наслідку), та шкідливі, тривалий вплив яких провокує розвиток професійних захворювань або стійке зниження працездатності. Варто зазначити, що межа між цими поняттями є умовною, оскільки шкідливий фактор високої інтенсивності може миттєво стати небезпечним. [75].

Комплексний аналіз умов праці під час виконання експериментів методами РФА, ДСК та магнітометрії дозволив виявити низку факторів, які систематизовано у таблиці 4.1 [72, 74, 75].

Таблиця 4.1 – Аналіз шкідливих виробничих факторів [75, 77]

Група факторів	Джерело генерації небезпеки	Характеристика впливу на організм та можливі наслідки	Рівень ризику
Фізичні (Іонізуюче випромінювання)	Рентгенівська трубка дифрактометра.	Пошкодження клітинних структур, радіаційні опіки, стохастичні ефекти (лейкоз, онкологія).	Високий
Фізичні (Магнітні поля)	Електромагніти магнітометричної установки.	Функціональні розлади нервової та серцево-судинної систем, головний біль, коливання артеріального тиску.	Помірний

Продовження таблиці 4.1

Група факторів	Джерело генерації небезпеки	Характеристика впливу на організм та можливі наслідки	Рівень ризику
Фізичні (Екстремальні температури)	Нагрівальна піч ДСК; рідкий азот у системі кріо-охолодження.	Термічні опіки тканин; глибокі кріогенні обмороження при контакті зі скрапленим газом.	Високий
Фізичні (Шум та вібрація)	Форвакуумні механічні насоси, турбомолекулярні насоси, вентилятори охолодження.	Зниження слухової чутливості, акустичний стрес, порушення роботи опорно-рухового апарату від вібрації.	Помірний
Хімічні	Термодеструкція зразків у ДСК; іонізація повітря рентгенівським випромінюванням (озон, оксиди азоту).	Подразнення слизових оболонок, гострі інтоксикації, хронічні патології дихальних шляхів.	Помірний
Хімічні (Асфіксія)	Швидке випаровування рідкого азоту у відкрите середовище лабораторії.	Витіснення кисню з робочої зони, що призводить до втрати свідомості та задухи без попереджувальних ознак.	Високий
Небезпечні (Електричний струм)	Блоки живлення високої напруги дифрактометра та магнітометра.	Електротравми, фібриляція серця, термічні опіки струмом, електричний шок.	Високий

4.2.1 Детальний аналіз фізичних факторів небезпеки

Фізичні фактори становлять найширшу і найскладнішу категорію небезпек у сучасних матеріалознавчих лабораторіях [75].

Найбільш критичним фактором при роботі з рентгенівським дифрактометром є іонізуюче випромінювання. Рентгенівські промені відносяться до електромагнітного фотонного випромінювання високої енергії, яке виникає під час гальмування швидких електронів в електростатичному полі ядер атомів анода рентгенівської трубки. Взаємодія цього випромінювання з біологічними тканинами має руйнівний характер: проходячи крізь клітини, фотони викликають пряму іонізацію макромолекул або радіоліз води з утворенням високоактивних вільних радикалів, які пошкоджують ланцюги ДНК. Недотримання норм радіаційної безпеки може призвести до променевої хвороби, місцевих променевих опіків, розвитку катаракти та злоякісних новоутворень. Робота з таким обладнанням суворо регламентується Державними санітарними правилами і нормами ДСанПіН 6.6.3-150-2007 [81], які визначають ліміти дозового навантаження та вимоги до кваліфікації персоналу.

Використання магнітометрії неминує супроводжується генерацією постійних та змінних магнітних полів високої напруженості. Біологічна дія електромагнітних полів (ЕМП) на організм людини є багатогранною і до кінця не вивченою, проте достовірно відомо, що внутрішньоклітинне середовище має властивості провідника, тому змінні поля індукують в організмі вихрові струми. При тривалому впливі інтенсивних магнітних полів у працівників спостерігаються розлади центральної нервової системи, які проявляються у вигляді підвищеної стомлюваності, дратівливості, порушень сну, а також збоїв у роботі серцево-судинної системи (брадикардія, гіпотонія, коливання артеріального тиску). Оцінка ризику від цього фактора здійснюється згідно з ДСанПіН 3.3.6.096-2002 [82].

Створення глибокого вакууму, необхідного для роботи рентгенівських трубок та інших вакуумних систем, забезпечується форвакуумними та

турбомолекулярними насосами, які є потужними джерелами механічного та аеродинамічного шуму і вібрації [74]. За своєю фізичною природою шум є хаотичним накладанням звукових хвиль різної інтенсивності та частоти. Вплив інтенсивного виробничого шуму не обмежується лише специфічним ураженням слухового аналізатора (зниженням слухової чутливості); він діє як потужний стрес-фактор, що виснажує нервову систему, погіршує якість комунікації та підвищує ризик помилок. Крім того, механічні насоси передають на перекриття будівлі структурну вібрацію, яка, передаючись на тіло людини, може викликати спазми периферійних судин та дегенеративні зміни в суглобах [77].

Використання рідкого азоту для охолодження вимірювальних комірок ДСК створює комплекс специфічних загроз. Рідкий азот має температуру кипіння -196°C . Прямий контакт цієї криогенної рідини зі шкірою або слизовими оболонками миттєво викликає тяжке обмороження (криогенний опік), що супроводжується некрозом тканин [77]. Значно більш підступною небезпекою є ризик асфіксії. Рідкий азот характеризується величезним коефіцієнтом об'ємного розширення: один літр рідини при випаровуванні за нормальних умов утворює майже 700 літрів газу. У разі розливу або інтенсивного випаровування в погано вентильованому приміщенні азот, будучи позбавленим кольору та запаху, непомітно витісняє кисень. Зниження концентрації кисню в повітрі нижче 19,5% спричиняє нудоту та запаморочення, а при концентрації нижче 10% настає раптова втрата свідомості та смерть від кисневого голодування.

4.2.2 Хімічні фактори небезпеки

Робота з сучасним аналітичним обладнанням супроводжується прихованою хімічною небезпекою. Під час рентгеноструктурних досліджень іонізуюче випромінювання високої енергії взаємодіє з молекулами кисню та азоту в атмосферному повітрі, що призводить до синтезу озону (O_3) та оксидів азоту (NO , NO_2) [76]. Ці речовини відносяться до високих класів небезпеки (озон – 1 клас, ГДК $0,1 \text{ мг/м}^3$; діоксид азоту – 3 клас, ГДК $2,0 \text{ мг/м}^3$). Вони чинять сильну

подразнюючу дію на дихальні шляхи, викликають кашель, біль у грудях, а при високих концентраціях можуть спровокувати токсичний набряк легень [75].

Крім того, під час виконання диференційної скануючої калориметрії полімерних матеріалів або невідомих органічних сполук нагрівання зразків до критичних температур призводить до їх термоокислювальної деструкції. Цей процес супроводжується емісією широкого спектра летких токсичних сполук (мономерів, альдегідів, чадного газу), які за відсутності ефективної вентиляції потрапляють у зону дихання оператора, спричиняючи ризик гострої інтоксикації.

4.2.3 Електробезпека та небезпека систем під тиском

Усе застосовуване обладнання (дифрактометри, калориметри, магнітометри) є енергоємними приладами, що живляться від промислової електромережі 230 В / 400 В. Небезпека ураження електричним струмом є вкрай високою через наявність блоків живлення, що генерують струми високої частоти та надвисокі напруги для живлення рентгенівських трубок і магнітних систем. Електричний струм має складний патологічний вплив на організм людини: термічний (опіки, випаровування тканин), електролітичний (розклад крові) та біологічний (спазм м'язів, фібриляція серця) [75]. Особливу небезпеку становить фібриляційний струм (від 100 мА), який порушує нормальну роботу серцевого м'яза і без негайної реанімації призводить до летального наслідку. Згідно з нормативними документами, лабораторні приміщення з наявністю струмопровідних підлог (наприклад, бетонних) відносяться до приміщень із підвищеною небезпекою ураження електричним струмом [77].

Крім того, експлуатація балонів зі стисненими інертними газами (для продування камери ДСК) та посудин Дьюара з рідким азотом становить небезпеку вибуху систем, що працюють під тиском. При порушенні герметичності вакуумної оболонки посудини Дьюара теплоприплив ззовні різко зростає, що викликає бурхливе кипіння криогенної рідини. Якщо горловина посудини щільно закрита крижаною пробкою (конденсація вологи з повітря),

тиск всередині стрімко підвищується, що неминуче призводить до катастрофічного розриву оболонки з утворенням уламків та ударної хвилі [76].

4.2.4 Психофізіологічні фактори та зорове навантаження

Сучасний науковий процес невіддільний від використання електронно-обчислювальних машин для керування приладами та візуалізації результатів. Психофізіологічні небезпеки виникають внаслідок постійного перенапруження нервової, сенсорної та опорно-рухової систем оператора. Праця дослідника характеризується тривалим перебуванням у вимушеній робочій позі «сидячи», що супроводжується значним статичним навантаженням на м'язи шиї, спини та плечового пояса. Це перешкоджає нормальному кровообігу і з часом призводить до розвитку остеохондрозу та міофасціального больового синдрому [77].

Надмірне зорове навантаження під час аналізу тонкої структури дифрактограм або теплових піків на екрані монітора спричиняє розвиток астенопії (зорової втоми), зниження частоти кліпання (що веде до пересихання рогівки) та порушення акомодатії [76]. Водночас необхідність концентрації уваги при обробці великих масивів інформації породжує нервово-емоційне напруження, яке може перейти у стан хронічного стресу.

4.3 Інженерно-технічні та організаційні рішення для забезпечення безпеки

Усвідомлення всього спектра небезпек вимагає впровадження багаторівневої системи захисту, яка базується на ієрархії засобів контролю: від інженерних рішень в конструкції приміщень до організаційних регламентів та застосування засобів індивідуального захисту (ЗІЗ).

4.3.1 Організація безпеки в рентгенівських лабораторіях

Захист від іонізуючого випромінювання будується на трьох фундаментальних принципах: захист часом (мінімізація часу опромінення), захист відстанню (напруженість поля падає обернено пропорційно квадрату відстані) та захист екрануванням. Сучасні рентгенівські дифрактометри конструюються у вигляді закритих систем. Рентгенівська трубка, гоніометр та детектор розміщуються всередині захисного металевого кожуха, оглядові вікна якого виконані з просвинцьованого скла (флінтгласу), еквівалентного за поглинаючою здатністю шару свинцю, достатньому для зниження випромінювання до рівня природного фону.

Відповідно до вимог ДСанПіН 6.6.3-150-2007 [81], прилади оснащуються системами електромеханічного блокування. У разі спроби відкрити дверцята захисного кожуха під час роботи, подача високої напруги на трубку миттєво переривається, що унеможливорює опромінення персоналу. За організаційними вимогами, лабораторія повинна мати чинний Санітарний паспорт, а персонал зобов'язаний проходити регулярний медичний огляд та носити індивідуальні дозиметри (термолюмінесцентні або плівкові), покази яких щоквартально фіксуються в журналі радіаційного контролю [75].

4.3.2 Захист від електромагнітних полів магнітометра

Для мінімізації впливу магнітних полів, згенерованих магнітометром, основним методом є раціональне просторове планування. Робоче місце оператора з персональним комп'ютером виноситься за межі зони, де напруженість поля перевищує гранично допустимі рівні [77]. Визначення меж цієї зони є обов'язковим завданням санітарно-епідеміологічної служби підприємства, яка проводить картування розподілу електромагнітних полів у приміщенні з використанням магнітометрів-дозиметрів. Якщо оператор змушений перебувати поблизу установки для зміни зразків, застосовується метод

захисту часом – строге регламентування допустимих годин роботи в зоні впливу згідно з ДСанПіН 3.3.6.096-2002 [82]. Екранування низькочастотних магнітних полів є технічно складним і вимагає застосування матеріалів з високою магнітною проникністю (пермалой, трансформаторна сталь), що може бути застосовано для локального екранування вузлів установки.

4.3.3 Забезпечення безпеки при роботі з кріогенними рідинами та газами

Правила безпечної експлуатації кріогенних рідин (рідкого азоту) підпадають під дію НПАОП 0.00-1.81-18 [83]. Зберігання та транспортування рідкого азоту здійснюється виключно у спеціальних посудинах Дьюара з екранно-вакуумною ізоляцією.

Для запобігання надмірному підвищенню тиску горловина посудини ніколи не повинна закриватися герметичними пробками; використовуються лише спеціальні пористі кришки, що забезпечують вільне відведення газоподібного азоту. Переливання рідкого азоту в систему охолодження ДСК повинно здійснюватися за допомогою спеціальних переливних пристроїв (сифонів), що виключають розбризкування рідини [77].

Критичним інженерним рішенням є облаштування ефективної вентиляції. Оскільки холодний газоподібний азот важчий за повітря, припливно-витяжна вентиляція повинна мати повітрозабірні решітки витяжної системи, розташовані в нижній зоні приміщення (на рівні підлоги). Це гарантує швидке видалення газу та запобігає зниженню концентрації кисню. У сучасних лабораторіях додатково встановлюються стаціонарні газоаналізатори, які подають звуковий та світловий сигнал при падінні рівня кисню нижче 19,5% [76].

Робота з рідким азотом вимагає обов'язкового використання засобів індивідуального захисту. Працівник повинен одягати кріогенні термоізолюючі рукавиці (не гумові, щоб уникнути їх замерзання та розтріскування), захисний щиток для обличчя або закриті окуляри (щоб запобігти потраплянню бризок в

очі) та щільний бавовняний халат, який не акумулює статичну електрику. Одяг повинен перекривати верхню частину взуття, щоб уникнути затікання кріогенної рідини всередину черевиків [75].

4.3.4 Нормалізація повітряного середовища та мікроклімату

Для видалення токсичних газів, які утворюються під час рентгенівського опромінення повітря (озон) та термодеструкції зразків у ДСК, вихлопні порти приладів під'єднуються до місцевих витяжних систем (витяжних зонтів), ізольованих від загальнообмінної вентиляції будівлі [76].

Створення сприятливого мікроклімату досягається застосуванням систем кондиціонування повітря. Роботи в лабораторії класифікуються як легкі фізичні (Категорія Ia – енерговитрати до 120 ккал/год). Згідно з ДСН 3.3.6.042-99 [84], для цієї категорії оптимальні параметри становлять: у холодний період року температура від 22 °С до 24 °С, у теплий від 23 °С до 25 °С; відносна вологість від 40 % до 60 %; швидкість руху повітря не більше 0,1 м/с. Ці параметри не лише забезпечують фізіологічний комфорт, а й сприяють стабільній роботі високоточного електронного обладнання.

4.3.5 Електробезпека

Для запобігання ураженню електричним струмом усе обладнання підлягає обов'язковому захисному заземленню (зануленню). Опір заземлювального пристрою регулярно вимірюється і не повинен перевищувати 4 Ом. Електромережі лабораторії оснащуються пристроями захисного відключення (ПЗВ), які миттєво знеструмлюють лінію у разі виникнення струмів витоку через пошкоджену ізоляцію або тіло людини. Усі струмовідні частини надійно ізольовані та захищені металевими або пластиковими кожухами з класом захисту не нижче IP20 [80].

4.4 Інженерні розрахунки параметрів безпеки

4.4.1 Розрахунок штучного освітлення

Правильно спроектоване освітлення є ключовим фактором профілактики зорової втоми та виробничого травматизму. Розрахунок здійснено для приміщення лабораторії (геометричні розміри прийняті на основі типових лабораторних площ: довжина $a = 6$ м, ширина $b = 5$ м, висота $h = 3$ м, площа $S = 30$ м²) за методом коефіцієнта використання світлового потоку.

За характеристикою зорового навантаження робота операторів ДСК, дифрактометра та робота за комп'ютером відноситься до робіт високої точності (розряд III або IV). Згідно з ДБН В.2.5-28:2018 [85] нормований рівень освітленості для загального освітлення таких приміщень становить $E_n = 300$ лк.

Для освітлення обрано енергоефективні світильники типу ЛСПО, оснащені двома люмінесцентними лампами типу ЛБ-40 (потужність 40 Вт кожна). Світловий потік однієї лампи становить $F = 3200$ лм, отже, сумарний потік світильника ($n = 2$) дорівнює 6400 лм. Для мінімізації стробоскопічного ефекту та пульсацій світильники оснащені високочастотними електронними пускорегулювальними апаратами [85].

Крок 1. Визначення індексу приміщення (i), який враховує геометрію кімнати:

$$i = \frac{a \cdot b}{h_p \cdot (a + b)},$$

де h_p – розрахункова висота підвісу світильника над робочою поверхнею.

Якщо висота приміщення 3 м, а висота робочого стола 0,8 м, то при стельовому кріпленні $h_p = 3,0 - 0,8 = 2,2$ м:

$$i = \frac{6 \cdot 5}{2,2 \cdot (6 + 5)} = \frac{30}{24,2} \approx 1,24.$$

Крок 2. Визначення коефіцієнта використання світлового потоку (η). Враховуючи світле пофарбування стін та стелі (коефіцієнти відбиття

$\rho_{\text{стелі}} = 70\%$, $\rho_{\text{стін}} = 50\%$, $\rho_{\text{підлоги}} = 10\%$), для індексу $i = 1,24$ за довідковими таблицями знаходимо $\eta = 0,55$.

Крок 3. Розрахунок необхідної кількості світильників (N):

$$N = \frac{E_n \cdot S \cdot K \cdot Z}{F \cdot n \cdot \eta},$$

де $K = 1,5$ – коефіцієнт запасу, що враховує старіння ламп та забруднення відбивачів;

$Z = 1,1$ – коефіцієнт нерівномірності освітлення.

$$N = \frac{300 \cdot 30 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{3200 \cdot 2 \cdot 0,55} = \frac{14850}{3520} \approx 4,21$$

Для забезпечення рівномірного освітлення приймаємо до встановлення 6 світильників, які будуть розташовані двома симетричними рядами по 3 світильники.

Крок 4. Перевірочний розрахунок фактичної освітленості (E_ϕ):

$$E_\phi = \frac{F \cdot N \cdot n \cdot \eta}{K \cdot S \cdot Z} = \frac{3200 \cdot 6 \cdot 2 \cdot 0,55}{1,5 \cdot 30 \cdot 1,1} = \frac{21120}{49,5} \approx 426 \text{ лк}$$

Оскільки фактична освітленість (426 лк) перевищує нормоване значення (300 лк), спроектована система освітлення є достатньою та гарантує комфортні умови для зорового аналізатора дослідників, запобігаючи розвитку астенопії.

4.4.2 Оцінка безпеки в зоні впливу магнітного поля

Під час проведення досліджень на магнітометрії оператор зазнає впливу електромагнітного поля. Припустимо, що інструментальні вимірювання показали, що напруженість магнітного поля частотою 50 Гц на відстані 0,5 м від установки (робоча зона при зміні зразків) становить $E_m = 4,0 \text{ кА/м}$ [77].

Згідно з ДСанПіН 3.3.6.096-2002 [82], гранично допустимий рівень (ГДР) напруженості магнітного поля промислової частоти при постійному впливі (протягом 8-годинної робочої зміни) не повинен перевищувати 1,4кА/м. Оскільки фактичне значення (4,0 кА/м) значно перевищує ГДР для 8-годинної експозиції, необхідно жорстко обмежити час перебування персоналу в цій зоні.

Відповідно до табличних нормативів ДСанПіН 3.3.6.096-2002 [82], залежність допустимого часу перебування $T_{\text{доп}}$ від напруженості магнітного поля визначається наступним чином: для рівня $E_m = 4,0$ кА/м безпечний час становить рівно 3 години на добу.

Для дотримання цієї норми розроблено організаційний регламент: безпосередній контакт із магнітометром (налаштування, калібрування, заміна зразків) сумарно не повинен перевищувати 3 годин за зміну. Для проведення тривалих вимірювань комп'ютер керування (станція оператора) розміщений на відстані понад 2 метри від електромагнітів, де напруженість поля швидко згасає до безпечних фонових значень (менше 1,4кА/м), дозволяючи безпечну роботу протягом усього робочого дня.

4.5 Безпека в надзвичайних ситуаціях

Надзвичайна ситуація – це порушення нормальних умов життя і діяльності людей на об'єкті або території, спричинене аварією, катастрофою, стихійним лихом чи іншою небезпечною подією, яке може призвести до матеріальних збитків, людських жертв або шкоди довкіллю. Під час роботи в хімічних та матеріалознавчих лабораторіях ризик виникнення НС техногенного та воєнного характеру є постійною величиною, що вимагає ретельної попередньої підготовки.

4.5.1 Пожежна безпека

Пожежна безпека – це стан об’єкта, за якого з регламентованою імовірністю виключається можливість виникнення і розвитку пожежі, а також забезпечується захист людей та матеріальних цінностей. Лабораторія обладнана високовольтними та високотемпературними установками (ДСК з нагрівом понад 1000 °C), в ній зберігаються горючі речовини (пластики, папір, ізоляція), а також використовуються інертні та скраплені гази.

За вибухопожежною та пожежною небезпекою, згідно з ДСТУ Б В.1.1-36:2016 [86], приміщення лабораторії класифікується як категорія Г. Ця категорія присвоюється виробництвам, де знаходяться негорючі речовини в гарячому чи розплавленому стані, процес обробки яких супроводжується виділенням тепла (робота ДСК), а також спалюється тверде, рідке чи газоподібне паливо. Будівля інституту виконана з негорючих матеріалів (бетон, цегла) і належить до II ступеня вогнестійкості згідно з ДБН В.1.1-7:2016 [87], що забезпечує значний опір поширенню вогню по конструкціях.

Для раннього виявлення пожежі лабораторія обладнана автоматичною пожежною сигналізацією з тепловими (спрацьовують при температурі вище 72 °C) та димовими сповіщувачами. Оскільки загоряння електрообладнання під напругою класифікується як пожежа класу «Е», категорично забороняється використання пінних та водних вогнегасників через їх електропровідність, що може призвести до ураження людини струмом. Лабораторія укомплектована вуглекислотними вогнегасниками (типу ВВК-3 або ВВК-5), які ефективно збивають полум’я шляхом охолодження і витіснення кисню, та порошковими вогнегасниками (типу ВП-5) [87], що забезпечують переривання хімічних реакцій горіння. Зріджений діоксид вуглецю не пошкоджує високочутливу оптику дифрактометрів та електроніку ДСК, на відміну від агресивних порошкових сумішей. Шляхи евакуації утримуються вільними, а на видних місцях розміщено плани евакуації.

4.5.2 Дії при аварійному розливі кріогенної рідини

Особливим видом техногенної аварії в лабораторії є масовий розлив рідкого азоту, наприклад, унаслідок перекидання або руйнування посудини Дьюара [83]. Така ситуація характеризується миттєвим утворенням щільної білої хмари туману (конденсація атмосферної вологи) та стрімким витісненням кисню з приміщення, що створює смертельну загрозу асфіксії.

Алгоритм дій персоналу в цій ситуації:

1. Негайна евакуація: Усі працівники повинні негайно покинути приміщення. Заборонено намагатися ліквідувати калюжу рідини або рятувати обладнання, оскільки кілька вдихів повітря з концентрацією кисню нижче 10% призводять до втрати свідомості. При виході слід затримати дихання або дихати поверхнево.

2. Вентиляція: Залишаючи приміщення, необхідно залишити двері відкритими для забезпечення припливу свіжого повітря. Якщо пульт керування витяжною вентиляцією знаходиться в безпечній зоні, слід перевести її на максимальну потужність.

3. Ізоляція зони: Необхідно заблокувати доступ сторонніх осіб до лабораторії та повідомити керівництво. Ліквідація наслідків: Повернення в лабораторію дозволяється лише після повного випаровування азоту та підтвердження безпечної концентрації кисню (не менше 19,5%) за допомогою газоаналізатора.

4.5.3 Заходи безпеки під час сигналу «Повітряна тривога»

В умовах воєнного стану однією з головних надзвичайних ситуацій соціально-воєнного характеру є загроза повітряного або ракетного удару. Отримання сигналу оповіщення «Повітряна тривога» (через систему сирен або електронні засоби масового інформування) вимагає від персоналу чітких, регламентованих дій, спрямованих на збереження життя. Відповідно до вимог

законодавства, роботодавець зобов'язаний розробити інструкцію щодо дій персоналу, а працівники не мають права ігнорувати загрозу.

Порядок дій оператора аналітичного обладнання при оголошенні тривоги:

1. Зупинка експерименту: Роботи негайно призупиняються. Дослідник повинен перервати процес зйомки дифрактограми або термічного сканування зразка.¹

2. Переведення обладнання в безпечний режим:

1) На дифрактометрі знімається висока напруга з рентгенівської трубки та відключається живлення генератора для запобігання пожежі у разі аварійних стрибків напруги в мережі.

2) У ДСК припиняється нагрів печі, відключається подача інертних газів та рідкого азоту, щоб уникнути витoku газів під тиском при руйнуванні магістралей.

3) Магнітометр повністю знеструмлюється.

3. Збереження даних: Якщо це не займає більше кількох секунд, робочі дані зберігаються на жорсткий диск, після чого комп'ютер вимикається.

4. Евакуація до укриття: Працівник повинен взяти особисті документи, телефон, мінімальний запас води та «тривожну валізку» (за наявності), зачинити вікна та двері лабораторії і слідувати за вказівниками евакуаційного маршруту до найближчого захисного спорудження цивільного захисту (сховища, ПРУ або найпростішого укриття). Використання ліфтів під час евакуації суворо заборонено.

5. Перебування в укритті: Знаходитися в захисній споруді необхідно до офіційного сигналу «Відбій повітряної тривоги». Час, проведений в укритті, згідно з законодавством про працю, вважається поважною причиною відсутності на робочому місці і тарифікується як простій не з вини працівника зі збереженням заробітку.

4.6 Висновки до розділу 4

Підсумовуючи результати аналізу, можна стверджувати, що забезпечення безпеки під час виконання експериментальних досліджень із використанням методів рентгенофазового аналізу, диференційної скануючої калориметрії та магнітометрії є складним багатокомпонентним завданням. Ідентифіковані небезпеки, що варіюються від іонізуючого випромінювання та потужних магнітних полів до ризиків асфіксії від кріогенних рідин, вимагають неухильного дотримання державних санітарних та будівельних норм.

Впроваджені інженерні рішення – такі як екранування рентгенівських трубок, організація примусової вентиляції нижнього рівня для відведення газоподібного азоту, а також розрахована система загального штучного освітлення (що забезпечує 426 лк, перевищуючи норму в 300 лк) – ефективно мінімізують вплив шкідливих фізичних та хімічних факторів. Застосування організаційних заходів, зокрема захисту часом (обмеження перебування в зоні магнітного поля до 3 годин), використання відповідних засобів індивідуального захисту (кріо-рукавиць, щитків) та чітка алгоритмізація дій під час пожежі, аварійного розливу газів або сигналу повітряної тривоги, формують надійну систему превентивного захисту. Такий комплексний підхід гарантує збереження життя, здоров'я та високої працездатності дослідника на всіх етапах виконання наукової роботи, забезпечуючи відповідність умов праці сучасним європейським стандартам та законодавству України.

ВИСНОВКИ

1. Аналіз літературних джерел для сплавів системи Cu-Al легованих Mn та Fe демонструє їхній винятковий потенціал як інтелектуальних матеріалів для концепту Індустрія 4.0. Поєднання класичного ефекту пам'яті форми мідних сплавів з магнітною функціональністю, що забезпечується марганцем та залізом, дозволяє створювати пристрої нового типу — багатофункціональні сенсори-актуатори.

2. За результатами РФА був визначений фазовий склад і порахована кількість $\beta 1'$ - та γ' - фаз. В потрійній системі (Cu-Al-Fe) при збільшенні концентрації заліза до 0,5 % спостерігається збільшення орторомбічної фази $\beta 1'$ з 60 % до 81 %. При цьому формується найбільш дисперсна структура з розміром кристалітів (181 Å), проте подальше збільшення концентрації Fe до 1,0 % провокує різке зростання зерен до 471 Å. При цьому рівень внутрішніх напружень залишається стабільним у межах від 0,1 % до 0,3 %, що характерно для якісного мартенситного перетворення.

3. Легування Fe призводить до зміни температурного інтервалу мартенситного перетворення. Так для потрійної системи (Cu-Al-Fe) збільшення вмісту заліза від 0,1 % до 1 % призводить до поступового зниження температури початку мартенситного перетворення з 307 °C до 281 °C. Натомість у четвертій системі (Cu-Al-Mn-Fe) додавання заліза до 0,5 % знижує температуру з -2 °C до -12 °C, а при подальшому легуванні Fe до 3 % призводить до значного зростання (40 °C) температури початку мартенситного перетворення та зменшення термічного гістерезису.

4. В обох системах зі збільшенням вмісту Fe питома намагніченість зростає. Характерна S-подібна форма кривих намагнічування вказує на те, що залізо формує нанорозмірні магнітні кластери, які визначають поведінку всього матеріалу. Сплави з найбільшим вмістом Fe є найбільш магнітно "жорсткішим".

5. Проаналізувавши сукупність шкідливих та небезпечних факторів було визначено, що умови праці в лабораторії повністю відповідають чинним державним нормам. Для безпечної роботи з методами рентгенофазового аналізу, ДСК та магнітометрії впроваджено комплекс інженерно-технічних (екранування, вентиляція, заземлення) та організаційних (застосування ЗІЗ, обмеження часу експозиції) заходів, що надійно нівелюють вплив шкідливих фізичних і хімічних факторів. Загалом, розроблена система захисту та чіткі алгоритми дій у надзвичайних ситуаціях зводять професійні ризики до мінімуму і гарантують безпеку дослідника під час виконання роботи.

CONCLUSIONS

1. An analysis of the literature on Cu-Al alloys doped with Mn and Fe demonstrates their exceptional potential as smart materials for Industry 4.0 applications. The combination of the classic shape memory effect of copper alloys with the magnetic functionality provided by manganese and iron allows for the creation of a new type of device — multifunctional sensor-actuators.

2. Based on the results of XRD, the phase composition was determined and the amounts of the $\beta 1'$ and γ' phases were calculated. In the ternary system (Cu-Al-Fe), as the iron concentration increases to 0.5%, an increase in the orthorhombic $\beta 1'$ phase from 60% to 81% is observed. This results in the formation of the most dispersed structure with a crystal size of 181 Å; however, a further increase in the Fe concentration to 1.0 % causes a sharp increase in grain size to 471 Å. Meanwhile, the level of internal stresses remains stable within the range of 0.1 % to 0.3 %, which is characteristic of a qualitative martensitic transformation.

3. Fe alloying leads to a change in the temperature range of martensitic transformation. Thus, for the ternary system (Cu-Al-Fe), an increase in the iron content from 0.1 % to 1 % leads to a gradual decrease in the temperature of the onset of martensitic transformation from 307 °C to 281 °C. On the other hand, in the quaternary system (Cu-Al-Mn-Fe), the addition of iron to 0.5 % reduces the temperature from -2 °C to -12 °C, and with further Fe alloying to 3 %, a significant increase (40 °C) in the temperature of the onset of martensitic transformation and a decrease in thermal hysteresis.

4. In both systems, the specific saturation magnetization increases with increasing Fe content. The characteristic S-shaped of the magnetization curves indicates that iron forms nanoscale magnetic clusters that determine the behavior of the entire material. Alloys with the highest Fe content are the most magnetically "hard".

5. After analyzing the set of harmful and dangerous factors, it was determined that working conditions in the laboratory fully comply with current national standards. To ensure safe operation of X-ray phase analysis, DSC and magnetometry

methods, a set of engineering and technical (shielding, ventilation, earthing) and organizational (use of PPE, exposure time limits) measures has been implemented, which reliably mitigate the impact of harmful physical and chemical factors. Overall, the developed protection system and clear protocols for emergency situations minimize occupational risks and ensure the researcher's safety whilst carrying out their work.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Advancements and recent trends in shape memory alloy actuators: position control and emerging applications / M. R. Jadhav, S. Singh, P. John [et al.] // Int J. Dyn. Control. – 2025. – Vol. 13. – Art. 114.
2. Rodinò S. Design considerations and applications of shape memory alloy-based actuation in morphing structures: a systematic review / S. Rodinò, C. Maletta // Prog. Eng. Sci. – 2024. – Vol. 1. – Art. 100021.
3. A comprehensive exploration of shape memory alloys: Fundamentals, structural reinforcements, nano-analysis, machine learning perspective, and emerging applications / E. K. Kumar, S. S. Patel, S. K. Panda [et al.] // Mech. Adv. Mater. Struct. – 2024. – Vol. 31. – P. 11450–11483.
4. Yi H. Simulation of Shape Memory Alloy (SMA)-Bias Spring Actuation for Self-Shaping Architecture: Investigation of Parametric Sensitivity / H. Yi // Materials. – 2020. – Vol. 13. – Art. 2485.
5. Comprehensive shape memory alloys constitutive models for engineering application / B. He, X. Dong, R. Nie [et al.] // Mater. Des. – 2023. – Vol. 225. – Art. 111563.
6. NASA Sets Sights on Mars Terrain with Revolutionary Tire Tech [Електронний ресурс] // NASA: [official site]. – Режим доступу: <https://www.nasa.gov/centers-and-facilities/glenn/nasa-sets-sights-on-mars-terrain-with-revolutionary-tire-tech/>. – Назва з екрана. – Дата звернення: 20.08.2025.
7. Elastocaloric cooling: A pathway towards future cooling technology / H. Mevada, B. Liu, L. Gao [et al.] // Int. J. Refrig. – 2024. – Vol. 162. – P. 86–98.
8. Santosh S. C. Recent progress in shape memory alloy reinforced composites: A review of the properties, production, mechanisms involved and functional applications / S. C. Santosh, M. S. S. Rao // Mater. Today Proc. – 2024.
9. Machado L. G. Medical applications of shape memory alloys / L. G. Machado, M. A. Savi // Braz. J. Med. Biol. Res. – 2003. – Vol. 36. – P. 683–691.

10. Sławski S. Assessment of SMA Electrical Resistance Change during Cyclic Stretching with Small Elongation / S. Sławski, M. Kciuk, W. Klein // *Sensors*. – 2021. – Vol. 21. – Art. 6804.
11. Concilio A. Historical background and future perspectives / A. Concilio, L. Lecce // *Shape Memory Alloy Engineering*. – Elsevier, 2021. – P. 3–52.
12. Latest attainments / Brotzu [et al.] // *Shape Memory Alloy Engineering*. – Elsevier, 2021. – P. 53–76.
13. Kowalczyk M. Comparative analysis of machinability of nitinol alloy using weighted radar diagram / M. Kowalczyk, C. Nizankowski // *Manag. Prod. Eng. Rev.* – 2017. – Vol. 8. – P. 74–81.
14. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities / J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M. A. Gibson // *Mater. Des.* – 2014. – Vol. 56. – P. 1078–1113.
15. Huang W. Training two-way shape memory alloy by reheat treatment / W. Huang, W. Toh // *J. Mater. Sci. Lett.* – 2000. – Vol. 19. – P. 1549–1550.
16. Schroeder T. A. The two-way shape memory effect and other “training” phenomena in Cu-Zn single crystals / T. A. Schroeder, C. M. Wayman // *Scr. Metall.* – 1977. – Vol. 11. – P. 225–230.
17. Wang J. Shape memory effect of TiNi-based springs trained by constraint annealing / J. Wang, J.-G. Wang // *Met. Mater. Int.* – 2013. – Vol. 19. – P. 295–301.
18. Jost N. Production and Characterization of FE-NI-CO-TI Shape Memory Springs with One- and Two-Way Effect / N. Jost // *MRS Proc.* – 1991. – Vol. 246. – Art. 337.
19. Naresh C. Shape memory alloys: a state of art review / C. Naresh, P. S. C. Bose, C. S. P. Rao // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* – 2016. – Vol. 149. – Art. 012054.
20. Recent advances in the applications of shape memory alloys in civil infrastructures: A review / S. Zareie, A. S. Issa, R. J. Seethaler, A. Zabihollah // *Structures*. – 2020. – Vol. 27. – P. 1535–1550.
21. Machado L. G. Thermomechanical Constitutive Modeling of SMAs / L. G. Machado, D. C. Lagoudas. – Springer, – 2008. – Vol. 1. – p. 121-187

22. Buehler W. J. Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi / W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, R. C. Wiley // JAP. – 1963. – Vol. 34. – P. 1475–1477.
23. Review on phase transformation behavior of NiTi shape memory alloys / C. Velmurugan [et al.] // Mater. Today Proc. – 2018. – Vol. 5. – P. 14597–14606.
24. Carcavilla A. C. Fatigue of shape memory alloys with emphasis on additively manufactured NiTi components / A. C. Carcavilla, W. Zaki // Appl. Mech. Rev. – 2022. – Vol. 74.
25. Asanović V. A study of transformations of B-phase in Cu-Zn-Al shape memory alloys / V. Asanović, K. Delijić, N. Jauković // Scr. Mater. – 2008. – Vol. 58. – P. 599–601.
26. Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: general properties and applications / Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida // Mater. Sci. Technol. – 2008. – Vol. 24. – P. 896–901.
27. Chen J. A high-working-temperature CuAlMnZr shape memory alloy / J. Chen, Z. Li, Y. Y. Zhao // J. Alloy. Compd. – 2009. – Vol. 480. – P. 481–484.
28. Effect of ageing on the reverse martensitic phase transformation behaviors of a CuAlMn shape memory alloy / Q. Wang [et al.] // Mater. Lett. – 2007. – Vol. 61. – P. 5185–5187.
29. Enhancement of superelasticity in Cu-Al-Mn-Ni shape-memory alloys by texture control / Y. Sutou [et al.] // Met. Mater. Trans. A. – 2002. – Vol. 33. – P. 2817–2824.
30. Ma J. High temperature shape memory alloys / J. Ma, I. Karaman, R. D. Noebe // Int. Mater. Rev. – 2010. – Vol. 55. – P. 257–315.
31. Effects of thermal treatments on transformation behaviour in shape memory Cu-Al-Ni alloys / F. Dagdelen [et al.] // Mater. Lett. – 2003. – Vol. 57. – P. 1079–1085.
32. Miki M. Effects of Additional Elements on the Superplasticity of a Cu-14Al-3Ni Shape Memory Alloy / M. Miki, Y. Ogino // Mater. Trans. JIM. – 1989. – Vol. 30. – P. 999–1008.

33. Shajil N. Effects of cycling on the pseudoelastic properties of CuAlMnNi & TiNi based pseudoelastic alloys / N. Shajil, D. Das, L. Chandrasekaran // *Int. J. Struct. Chang. Solids.* – 2009. – Vol. 1. – P. 171–185.
34. Effects of aging on stress-induced martensitic transformation in ductile Cu-Al-Mn-based shape memory alloys / Y. Sutou [et al.] // *Acta Mater.* – 2009. – Vol. 57. – P. 5759–5770.
35. Tatar C. The effects of neutron irradiation on oxidation behavior, microstructure and transformation temperatures of Cu-12.7 wt% Al-5 wt% Ni-2 wt% Mn shape memory alloy / C. Tatar, R. Zengin // *Thermochim. Acta.* – 2005. – Vol. 433. – P. 56–58.
36. Microstructure and shape memory effect of Cu-26.1Zn-4.8Al alloy / X. Cheng, F. Huang, N. Li, X. Wu // *J. Wuhan. Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* – 2008. – Vol. 23. – P. 717–719.
37. Kayali N. The Influence of Ageing on Martensite Morphology in Shape Memory CuZnAl Alloys / N. Kayali, S. Özgen, O. Adigüzel // *J. De. Phys. IV Proc.* – 1997. – Vol. 1. – P. 5–317.
38. Maruyama T. Ferrous (Fe-based) shape memory alloys (SMAs): properties, processing and applications / T. Maruyama, H. Kubo // *Shape Mem. Superelastic Alloy.* – 2011. – P. 141–159.
39. Martensitic transformation temperature modification of Fe-SMA for efficient medical implants / M. M. Rasheed [et al.] // *Mehran Univ. Res. J. Eng. Technol.* – 2024. – Vol. 43. – P. 78–88.
40. Ben Fraj B. On the NiTi SMA Thermal Behavior at Various Heat Treatment Conditions / B. Ben Fraj, S. Zghal, Z. Tourki // *Lect. Notes Mech. Eng.* – 2018. – P. 641–647.
41. Tong Y. Recent Development of TiNi-Based Shape Memory Alloys with High Cycle Stability and High Transformation Temperature / Y. Tong, A. Shuitcev, Y. Zheng // *Adv. Eng. Mater.* – 2020. – Vol. 22. – Art. 1900496.

42. Martensitic Transformation and Response Characteristics in Bias-SMA Spring Actuators with Thermal Cycling / K. K. Jee [et al.] // *Adv. Mat. Res.* – 2012. – Vol. 488-489. – P. 118–123.
43. SMA foil-based elastocaloric cooling: from material behavior to device engineering / F. Bruederlin [et al.] // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2017. – Vol. 50. – Art. 424003.
44. Shakir A. A. The Effect of Aging on the Transformation Temperatures and Microstructure of CuAlNi-Mn Shape Memory Alloys / A. A. Shakir, T. Abubakar, S. N. Saud // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2018. – Vol. 1082. – Art. 012043.
45. Lemke J. N. DSC and microstructure analysis of high temperature Ni-Ti-Hf, low hysteresis Ni-Ti-Cu and conventional super-elastic and shape memory Ni-Ti alloy ingots and wires / J. N. Lemke, A. Coda // *Mater. Today Commun.* – 2019. – Vol. 21. – Art. 100666.
46. Zhang Y. Transformation Temperature Predictions Through Computational Intelligence for NiTi-Based Shape Memory Alloys / Y. Zhang, X. Xu // *Shape Mem. Superelasticity.* – 2020. – Vol. 6. – P. 374–386.
47. Metastable effects on martensitic transformation in SMA: Part III. Tentative temperature effects in a NiTi alloy / C. Auguet [et al.] // *J. Therm. Anal. Calor.* – 2007. – Vol. 89. – P. 537–542.
48. Daghash S. M. Characterization of superelastic shape memory alloy fiber-reinforced polymer composites under tensile cyclic loading / S. M. Daghash, O. E. Ozbulut // *Mater. Des.* – 2016. – Vol. 111. – P. 504–512.
49. Energy Dissipation and Strain Recovery of Pseudo-Elastic Shape Memory Alloy Ni-Ti Wire / N. A. Hamid [et al.] // *InCIEC 2015.* – 2016. – P. 653–664.
50. Santosh S. Conjoint influence of thermal and stress cycling on functional fatigue behavior of the NiTiZr shape memory alloys / S. Santosh, T. S. Srivatsan // *Miner. Met. Mater. Ser.* – 2024. – P. 1565–1574.
51. Cyclic functional degradation of NiTi shape memory alloy wires in wide ranges of strain rate and ambient temperature / D. Song [et al.] // *Int J. Fatigue.* – 2025. – Vol. 191. – Art. 108683.

52. Kimiecik M. The effect of microstructure on stress-induced martensitic transformation under cyclic loading in the SMA Nickel-Titanium / M. Kimiecik, J. W. Jones, S. Daly // *J. Mech. Phys. Solids*. – 2016. – Vol. 89. – P. 16–30.
53. Hong H. Superelastic behavior of novel Ni-Ti-Co shape memory alloys for seismic applications / H. Hong, B. Gencturk, M. S. Saiidi // *Smart Mater. Struct.* – 2025. – Vol. 34. – Art. 015004.
54. Wang Y. The application of shape memory alloy technology in steel, timber and concrete connectors / Y. Wang // *Appl. Comput. Eng.* – 2024. – Vol. 60. – P. 197–202.
55. Chen Z.-P. Novel two-stage superelastic SMA bars with enhanced ductility and graded pseudo-yielding for seismic applications / Z.-P. Chen, S. Zhu // *Eng. Struct.* – 2023. – Vol. 294. – Art. 116727.
56. The influence of latent heat on the superelastic behavior Shape Memory Alloy / H. N. Quy [et al.] // *Proc. 7th Int. Conf. Eng. Mech. Autom.* – 2023.
57. Research Advances and Practical Applications of Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys / F. Chen [et al.] // *Materials Science*. – Intech Open, 2026.
58. Moskvichev E. Structure and Mechanical Properties of Cu-Al-Mn Alloys Fabricated by Electron Beam Additive Manufacturing / E. Moskvichev, N. Shamarin, A. Smolin // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, № 1. – Art. 123.
59. Influence of Manganese Content on Martensitic Transformation of Cu-Al-Mn-Ag Alloy / L. Liverić [et al.] // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, № 17. – Art. 5782.
60. Fabrication of Cu-Al-Mn-Ti Shape Memory Alloys via Selective Laser Melting and Its Nano-Precipitation Strengthening / L. He [et al.] // *Micromachines*. – 2025. – Vol. 16, № 8. – Art. 857.
61. Al-Humairi S. N. S. Cu-Based Shape Memory Alloys: Modified Structures and Their Related Properties / S. N. S. Al-Humairi // *Recent Advancements in the Metallurgical Engineering and Electrodeposition*. – 2019. – 30 p.
62. Effects of the alloying Mn and Co on the martensitic transformation behaviors and damping properties of Cu-Al-Fe high-temperature shape memory alloys / M. Gholami-Kermanshahi [et al.] // *Scientific Reports*. – 2025. – Vol. 15.

63. Microstructure and shape memory properties of Cu-Al-Fe alloys with different Al contents made by additive manufacturing technology / H. Wang [et al.] // *Materials Research Express*. – 2022. – Vol. 9.
64. Effect of Cu Element Addition on Soft Magnetic Properties of Fe-Gd-B Alloys / L. Wang [et al.] // *Magnetochemistry*. – 2026. – Vol. 12, № 4. – Art. 44.
65. Synthesis and magnetic properties of Al-Cu-Fe quasicrystals prepared by mechanical alloying and heat treatment / V. Nguyen-Hoang [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2023. – Vol. 38. – P. 644–653.
66. Aldırmaz E. CuAlFe ve CuAlFeNi alaşımlarının yapısal ve manyetik özelliklerinin incelenmesi / E. Aldırmaz, M. Evecen // *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*. – 2026. – Vol. 38, № 1. – P. 139–147.
67. The Effect of Kappa Phases on Tribocorrosion Behaviour of Nickel Aluminum Bronze (NAB) and Manganese Aluminum Bronze (MAB) / C. Berlanga-Labari [et al.] // *Lubricants*. – 2025. – Vol. 13, № 7. – Art. 290.
68. Microstructural, Mechanical, Thermal, and Magnetic Properties of the Mechanically Alloyed and Consolidated Al-16 wt.% Mn-7 wt.% Cu Alloy / A. Saad Bekhouche [et al.] // *Magnetochemistry*. – 2025. – Vol. 11, № 7. – Art. 59.
69. Impact of Mn Alloying on Phase Stabilities, Magnetic Properties and Electronic Structures in Fe / H. Yang [et al.] // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – Art. 6679.
70. Martensitic Transformation and Magnetic Properties of the CuAl, CuAlMn, and CuAlMnZn Alloys / Y. Gerdan [et al.] // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2018. – Vol. 31.
71. Мудрий С. І. Рентгеноструктурний аналіз у матеріалознавстві : навч.-метод. посіб. / С. І. Мудрий, Ю. О. Кулик, А. С. Якимович. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2017. – 226 с.
72. Kaur P. Differential Scanning Calorimetry (DSC) for the Measurement of Food Thermal Characteristics and Its Relation to Composition and Structure / P. Kaur, M. Singh, P. Birwal // *Techniques to Measure Food Safety and Quality*. – 2021. – P. 283–328.

73. Differential Scanning Calorimetry (DSC) [Електронний ресурс] // MaTestLab: [website]. – Режим доступу: <https://matestlab.com/>. – Назва з екрана. – Дата звернення: 16.04.2026.

74. Włodarski Z. Application of different saturation curves in a mathematical model of hysteresis / Z. Włodarski, J. Włodarska, A. Brykalski // COMPEL. – 2005. – Vol. 24, № 4. – P. 1367–1380.

75. Левченко О. Г. Охорона праці та цивільний захист [Текст] : навч. посіб. для студ. спеціальностей 132 «Матеріалознавство» та 136 «Металургія» / О. Г. Левченко. – Київ : КПП ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 337 с.

76. Безпека життєдіяльності та цивільний захист [Текст]: підручник для студ. спеціальностей з природничих, соціально-гуманітарних наук та інженерно-комунікаційних технологій / О. Г. Левченко, О. В. Землянська, Н. А. Праховнік [та ін.]. – Київ: КПП ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 267 с.

77. Охорона праці та цивільний захист [Текст] / О.Г. Левченко, О.І. Полукаров, В.В. Зацарний [та ін.] // за ред. О.Г. Левченка. – Київ: Основа, 2019. – 472 с

78. ДБН В.2.2-28:2010. Будинки адміністративного та побутового призначення [Текст]. — Видання офіційне. — Київ : Міністерство регіонального розвитку та будівництва України, 2010. — 73 с.

79. . Державні санітарні правила і норми роботи з візуальними дисплейними терміналами електронно-обчислювальних машин [Текст]: ДСанПіН 3.3.2.007-98. – [Затверджено Постановою Гол. держ. санітарного лікаря України від 10.12.1998 № 7]. – Київ: МОЗ України, 1998.

80. Правила охорони праці під час експлуатації електронно-обчислювальних машин [Текст]: НПАОП 0.00-1.31-99. – Київ: Держнагляд охорони праці України, 1999.

81. Гігієнічні вимоги до влаштування та експлуатації рентгенівських кабінетів і проведення рентгенологічних процедур [Текст]: ДСанПіН 6.6.3-150-2007. – Київ: МОЗ України, 2007.

82. Державні санітарні норми і правила при роботі з джерелами електромагнітних полів [Текст]: ДСанПіН 3.3.6.096-2002. – Київ: МОЗ України, 2002.
83. Правила охорони праці під час експлуатації обладнання, що працює під тиском [Текст]: НПАОП 0.00-1.81-18. – Київ: Держпраці, 2018.
84. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень [Текст]: ДСН 3.3.6.042-99. – [Чинний від 1999-12-01]. – Київ: Міністерство охорони здоров'я України. Головне санітарно-епідеміологічне управління, 1999. – 34 с.
85. Природне і штучне освітлення [Текст] / ДБН В.2.5-28:2018. – [Чинний від 2019-03-01]. – Київ: Мінрегіон України, 2018. – 137 с.
86. Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою [Текст]: ДСТУ Б В.1.1-36:2016. – [Чинний від 2017-01-01] – Київ: Національний стандарт України, 2016. – 34 с.
87. Пожежна безпека об'єктів будівництва. Загальні вимоги [Текст]: ДБН В.1.1-7:2016. – Київ: Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, 2016. — 43 с.