

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

**Монастирський Геннадій Євгенович**

УДК 539.2, 536.4, 536.6

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

Спеціальність 01.04.13 – фізика металів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

**Київ – 2020**

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі прикладної фізики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

**Науковий консультант:** член-кореспондент НАН України,  
доктор технічних наук, професор,  
**Коваль Юрій Миколайович,**  
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,  
завідувач відділу фізики фазових переходів

**Офіційні опоненти:** член-кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Воєводін Віктор Миколайович,**  
Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій ННЦ  
«Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, директор  
доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Семенко Михайло Петрович,**  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
професор кафедри фізики металів  
доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник,  
**Хижун Олег Юліанович,**  
Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН  
України, завідувач відділу спектроскопії поверхні новітніх матеріалів

Захист відбудеться **«25» лютого 2021 р.** о **14** годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 26.168.01 в Інституті металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36.

Відгуки на автореферат, завірені печаткою організації, у двох примірниках просимо надсилати за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України. Вченому секретарю Спеціалізованої вченої ради Д 26.168.01 д.т.н. Череповій Т.С.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36

Автореферат розіслано «23» січня 2021 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої вченої ради Д 26.168.01  
доктор технічних наук

Черепова Т.С.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

Спричинений цим відкриттям інтерес до ЕПФ стимулював дослідження механізмів, кристалографії МП, впливів на МП мікроструктури, явищ розпаду тощо. Вагомий внесок у вивчення явищ МП та ЕПФ внесли дослідження школи Л.Д. Хандрова, представленої в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова (ІМФ) роботами Л.І. Лисака, Ю.М. Ковалю, В.А. Лободюка, В.Ю. Данільченка. Невід'ємною складовою цих досліджень став пошук систем сплавів із оптимальною комбінацією функціональних та інших властивостей, оскільки широкого комерційного застосування набули тільки сплави на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni і, частково, Fe-Mn-Si. Помітного прогресу було досягнуто після відкриття явища магнітної пам'яті форми (МЕПФ) в сплавах Ni-Mn-Ga. До його теоретичного осмислення також причетні представники ІМФ [4]. Широкий інтерес викликає підвищення температурного інтервалу використання сплавів з ЕПФ, чому присвячені роботи Г.С. Фірстова [5].

Розробка нових матеріалів з ЕПФ, як правило, пов'язана із збільшенням кількості легуючих компонент в сплаві, часто високовартісних. Сплавам з ЕПФ, отриманим традиційними методами лиття, до того ж притаманні крихкість, низька пластичність в полікристалічному стані, виділення фаз, що не зазнають МП. Як і розробка нових систем сплавів, пошук нових методів одержання матеріалів (загартування із рідкого стану, порошкова металургія, методи «адитивного виробництва»), спроможних подолати ці виклики, став невід'ємною складовою досліджень. Так, загартування із рідкого стану сплавів Ti-Ni-Cu-Hf-Zr з високою здатністю до аморфізації та наступна їх девітрифікація використані В. Коломицевим для отримання рафінованої мікроструктури сплавів, що поліпшує їх технологічність [6]. Окрім переваг практичного характеру, нові підходи стимулюють і вивчення фізичних засад застосування методів та нових властивостей, що набувають матеріали.

Характерною властивістю свіжеотриманих матеріалів є негомогенна і нерівноважна структура. Перебіг МП в таких матеріалах є маловивченою проблемою. Це зумовлено усталеними уявленнями про МП як виключно структурне перетворення, що відбувається в хімічно однорідному матеріалі [7]. Теоретичні наробки в царині вивчення МП в неоднорідних матеріалах припускають наявність МП в мікроскопічно однорідних областях матеріалу. Систематичних досліджень, наскільки малими можуть бути області, що зазнають МП, і який вплив спричиняють на них інші фази, на сьогодні явно не вистачає. З огляду на те, що часто наслідком використання інноваційних методів отримання матеріалів з метою подрібнення мікроструктури є і негомогенність сплавів, дослідження МП в негомогенних, нерівноважних і просторово обмежених об'єктах є, безумовно, актуальними.

Одним із способів отримання рафінованої, дрібної мікроструктури матеріалу є

підхід «від малого до великого» із застосування методів порошкової металургії. Використання елементних порошків завжди потребує окремого вивчення, оскільки на фазовий склад і структуру матеріалу впливає механізм спікання, залежний від елементного складу, дисперсності порошків, режимів спікання тощо. Інший підхід полягає у застосуванні дрібнодисперсних порошків сплавів, наприклад, отриманих методом атомізації. Використання останнього для вивчення фундаментальних принципів формування мікроструктури та перебігу МП в порошках не дуже привабливе з огляду на енергозатратність, складність і масштабність методу та відносно великі розміри частинок порошку. Еквівалентною заміною є метод електроіскрового диспергування, в якому частинки матеріалу з розмірами від декількох нм до декількох десятків мкм утворюються в процесі електричного розряду між електродами, зробленими із сплаву, і гартуються в діелектричну рідину [8]. Особливої уваги заслуговує метод об'ємного електроіскрового диспергування (ОЕІД), розроблений в Інституті електродинаміки НАН України групою А.А. Щерби, що дозволяє отримувати порошки в незначних кількостях, достатніх для лабораторних досліджень [9]. Це істотно для дослідження сплавів з ЕПФ, що містять у своєму складі високовартісні елементи. Актуальним є отримання даних про мікроструктуру, хімічний та фазовий склад матеріалів, вивчення перебігу МП в них та побудова моделей формування порошків, структуро- та фазо- утворення в порошках, одержаних цим методом.

При консолідації елементних порошків присутній хімічний стимул до їх спікання, на відміну від консолідації частинок порошків однакового складу. Перспективним методом є метод іско-плазмового синтезу (ІПС), що забезпечує швидку консолідацію під дією струму і тиску при відносно низьких температурах ( $\sim 0.5$  температури плавлення) у вакуумі чи атмосфері інертного газу [10, 11]. Вважається, що мала тривалість процесу, низька температура консолідації не сприяють росту зерна, фазовим розпадам, окисненню. Фазова нестабільність, висока реакційна здатність окремих елементів сплавів робить цей метод привабливим для отримання матеріалів з ЕПФ із збереженням мікроструктури об'єктів-прекурсорів. Наразі, наслідки застосування методу до консолідації порошків сплавів з ЕПФ, еволюція мікроструктури, фазового складу матеріалу в процесі консолідації, перебіг МП в консолідованих нерівноважних формах матеріалів є недостатньо висвітленими.

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

**Мета і завдання досліджень.** Метою дослідження є встановлення і систематизація особливостей структурних фазових переходів в негомогенних, нерівноважних станах, сформованих в функціональних сплавах в процесі виготовлення традиційними та інноваційними методами, та встановлення впливу розмірного фактору на структурні фазові переходи в цих станах.

**Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:**

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

**Об'єктом дослідження** є нерівноважні, гетерогенні та негомогенні стани, сформовані в функціональних матеріалах, а саме: а) сплавах зі звичайною, магнітною, та високотемпературною пам'яттю форми, б) порошках, виготовлених електроіскровим методом із попередньо виплавлених багатокомпонентних сплавів, в) матеріалах, консолідованих спіканням із елементних порошків та методом іскро-плазмового синтезу із диспергованих сплавів.

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

В роботі було використано **методи дослідження** структури, інтегрального та локального складу, функціональних та механічних властивостей матеріалів, методи характеристики порошків, методи математичного моделювання та обробки експериментальних даних. Рентгеноструктурний аналіз (РСА) використовувався для якісного та кількісного фазового аналізу всіх матеріалів, наведених в дослідженні, структури фаз в сплавах, електроіскрових порошках, консолідованих спіканням та методом ІПС зразків, визначення концентрації нітрогену в порошках Ti. Кількісний фазовий аналіз виконувався за допомогою інструментального програмного забезпечення або програмного пакету Maud для фітингу рентгеноструктурних спектрів. Високотемпературний рентгеноструктурний аналіз (ВТ РСА) проводився з

метою дослідження процесів розпаду і еволюції структури порошків Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga. Металографічний аналіз методом оптичної мікроскопії (ОМ) проводився для виявлення морфології мартенситу та інших фаз в сплавах та характеристики порошків; методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) для аналізу морфології поверхні частинок матеріалу після ОЕІД. Метод СЕМ та локальний рентгенівський мікроаналіз (РМА, ЕДС м/а) використовувались для аналізу мікроструктури, інтегрального та локального елементного складу в сплавах, електроіскрових порошках, консолідованих методом ППС зразках. Для аналізу мікроструктури мартенситу виконувалося травлення поверхні зразків іонами Ar<sup>+</sup> в колоні мікроскопу. Поелементне картографування в режимі СЕМ (СЕМ&ЕК) виконувалося для визначення розподілу елементів в консолідованих методом ППС зразках. Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) використовувався для аналізу інтегрального складу матеріалів; метод дисперсійної рентгенівської спектроскопії за довжиною хвилі (WDS) – для аналізу вмісту нітрогену в порошку Ti; атомно-емісійна спектроскопія з індукційно зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) – для порівняльного аналізу вмісту основних елементів і домішок в порошках та сплавах Ni-Al-Pt; Оже-електронна спектроскопія (ОЕС) – для вивчення складу поверхневих шарів частинок порошків різної дисперсності та вмісту легких елементів (C, O, N) в порошку Ti-Ni-Cu-Zr; вторинна іонна мас-спектрометрія (ВІМС) – для порівняльного аналізу складу частинок порошків Cu-Al-Ni різної дисперсності. Просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ) була застосована для аналізу структури та морфології нанопорошків Ti-Ni-Zr, Ti-Ni-Hf, фазового складу сполучної металокерамічної фази та структури мартенситу в частинках і наночастинках Cu-Al-Ni. Опромінення потужним електронним променем в колоні мікроскопу нанопорошків Ti-Ni-Zr, Ti-Ni-Hf застосовувалося для вивчення трансформації їх структури і складу наночастинок під час нагріву. Просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності (ПЕМ ВРЗ) використовувалася для дослідження структури, прямого розділення ґратниці нанорозмірних частинок порошків Ti-Ni-Hf, Ni-Al. Для пост-експериментального аналізу СЕМ і ПЕМ зображень, швидкісного фур'є-перетворення використовувалися пакети прикладних програм для обробки зображень ImagePro Plus та DigitalMicrograph (Gatan). Методи аналітичної просвічуючої електронної мікроскопії (АПЕМ) такі, як метод скануючої просвічуючої електронної мікроскопії (СПЕМ), енергодисперсійний спектральний аналіз (ЕДСА), енергетично фільтруюча просвічуюча електронна мікроскопія (ЕФ ПЕМ) використовувалися для аналізу структури, елементного складу і просторового розподілу елементів в наночастинках диспергованих сплавів. Дослідження перебігу МП, визначення характеристичних температур, інтервалу і гістерезису МП та ефектів, пов'язаних із іншими ФП, виконувались з допомогою резистометрії, дилатометрії, термо-механічного аналізу і калориметрії. Диференційна скануюча дилатометрія (ДСК) використовувалася для визначення теплових ефектів перетворення для більшості матеріалів; модуляційна диференційна скануюча калориметрія (МДСК) – для вивчення температурної залежності теплоємності і визначення типу ФП; високотемпературна диференційна скануюча калориметрія (ВТ ДСК) – для встановлення температур і теплоти високотемпературних дифузійно-контрольованих перетворень, евтектичних, перитектичних реакцій та температур плавлення сплавів і порошків. Вивчення ЕПФ (термо-механічний аналіз) виконувалося шляхом реєстрації температурної залежності трьохточкового вигину зразка в сплавах Fe-Ni-Nb, Fe-Mn-(Si,Ge,Sn), зразках Ni-Mn-Ga, консолідованих методом ППС, а також шляхом реєстрації відтворення форми при нагріві попередньо продеформованих консолідованих шляхом спікання зразків Ti-Ni-Zr. Термо-гравітаційний аналіз (ТГА)

виконувався для всіх порошків, отриманих методом ОЕІД, з метою дослідження адсорбційної здатності і дегазації порошків при нагріванні.

### **Наукова новизна одержаних результатів:**

Систематично досліджено особливості фазо- і структуроутворення, перебіг мартенситного претворення в негомогенних, нерівноважних станах сплавів з ЕПФ, сформованих в процесі виготовлення індукційним, дуговим методом, електроіскровим диспергуванням та іскро-плазмовим методом.

- Вперше встановлено, що дія концентраційних неоднорідностей на МП є орієнтуючою, подібно до дії механічних напружень, і визначається взаємною орієнтацією градієнту концентрації, напрямком віртуального зміщення міжфазної границі та орієнтацією мартенситного кристалу.

- Вперше встановлено, що вплив хімічних неоднорідностей на перебіг мартенситного перетворення в сплавах із реконструктивними та структурно оберненими перетвореннями є суттєвим за умов, якщо характерний масштаб їх змін є порядку і більше характерного масштабу області, зайнятої мартенситною фазою.

- Вперше показано, що включення інших фаз, розміри яких не перевищують характерних масштабів мартенситної фази, не є перешкодою для росту мартенситу за умови схожості кристалічної структури перешкоди із мартенситною або аустенітною, що передбачає як ізоструктурність, так і близькість параметрів ґратниці. Когерентність або напівкогерентність міжфазних границь між аустенітною фазою та включеннями, збіг площини зсуву мартенситу із такою у включенні також є сприятливими факторами проростання мартенситної фази через перешкоду.

- Вперше доведено, що спікання суміші чистих порошків Ti, Ni, Zr дозволяє отримувати матеріали із контрольованою негомогенністю складу та пористості. Це надає можливості контролювати багатостадійність звичайного ефекту пам'яті форми, знак і величину двонаправленого ефекту пам'яті форми в сплавах Ti-Ni-Zr.

- На основі аналізу значного масиву експериментальних даних вперше розроблені моделі формування порошків та структуроутворення багатокомпонентних сплавів в процесі ОЕІД в криогенних рідинах, а саме первинний і вторинний механізми формування частинок із рідкої фази, наночастинок, порожнистих частинок; з'ясовані механізми трансформації під час нагріву та перебіг мартенситних та супутніх дифузійно контрольованих фазових перетворень в електроіскрових порошках сплавів з ефектом пам'яті форми на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga.

- Вперше показано, що в частинках Ni-Al та Cu-Al-Ni, менше критичного розміру, структуроутворення мартенситу подібно до фазових переходів другого роду, внаслідок чого мартенситна фаза однієї орієнтації заповнює весь об'єм частинки, не утворюючи окремих доменів або кристалів.

- Вперше детально описані механізми консолідації методом іскро-плазмового синтезу електроіскрових порошків сплавів з ефектом пам'яті форми на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga, досліджено структуру отриманих матеріалів та її вплив на мартенситне перетворення. Показано, що архітектура консолідованих матеріалів із електроіскрових порошків у вигляді мікронних частинок, вбудованих в металокерамічну матрицю, забезпечує поліпшення механічних характеристик сплавів Ni-Al та Ni-Mn-Ga з ефектом пам'яті форми.

**Практичне значення одержаних результатів.** Встановлені фізичні засади легування ізоелектронними елементами з метою контролю мікроструктури і складу матеріалу та їх впливу на характеристики МП є основою для інжиніринга нових матеріалів з ЕПФ. Сплави Fe-Mn-Si-Ge-Sn в певному діапазоні температур мають нульовий або від'ємний к.т.р, що відкриває потенціал їх використання не тільки як

матеріалів з ЕПФ. Заміна нікелю на платину в пропорції, визначеній в роботі, дозволяє розглядати Ni-Al-Pt як кандидата для високотемпературних застосувань.

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

Наявність мартенситної фази в частинках нано- і субмікронного розмірів Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga відкриває перспективи їх застосування в адитивних технологіях, в композитних наноструктурах та в гібридних об'єктах із магнітною пам'яттю форми.

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

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

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

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

**Апробація результатів роботи.** Основні результати досліджень, викладених у дисертаційній роботі, доповідались і обговорювались на 29 конференціях і нарадах: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018) (Kyiv, Ukraine, 2018), Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 2017), ESOMAT 2015 (Antwerp, Belgium, 2015), Nanotechnology And Nanomaterials NANO-2015 (Lviv, Ukraine, 2015), Nanomaterials: Applications and Properties (NAP 2013) (Alushta, Crimea, Ukraine, 2013), Nanotechnology And Nanomaterials NANO-2014 (Lviv, Ukraine, 2014), "Наноразмерные системы: Строение, Свойства и Технологии" (Київ, 2013), HighMatTech (Kyiv, Ukraine, 2013), International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, XII IMC (Lviv, Ukraine, 2013), ESOMAT 2012 (Saint-Petersburg, Russia, 2012), «Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики» (Київ, Україна 2012),



“Nanomaterials: Applications and Properties” NAP 2011 (Alushta, Crimea, Ukraine, 2011), „Наноструктурные материалы-2010” (Киев, Украина, 2010), „Актуальные проблемы прочности” (Киев, Украина, 2010), International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, XI IMC (Lviv, Ukraine, 2010), ESOMAT 2009 (Prague, Czech Republic, 2009), Colloque national «Mecamat» (Aussois, France, 2009), „Сучасне матеріалознавство: матеріали і технології” (Київ, Україна, 2008), „Contemporary problems of metal physics” (Київ, Україна, 2008), „НАНСИС 2007” (Київ, Україна, 2007), „Современное материаловедение: достижения и проблемы” (Киев, Украина, 2005), International Conference Functional Materials (Crimea, Partenit, Ukraine, 2003), “XVIII conference on applied crystallography” (Katowice-Wisla, Poland, 2000), II Міжнародний Смакуловський Симпозіум “Фундаментальні і прикладні проблеми сучасної фізики” (Тернопіль, Україна, 2000), ЕММА-2000 (Kiev, Ukraine, 2000), 1st International Conference Physical Metallurgy and Fracture of Materials '99 (Herľany, Slovenská Republika, 1999), “ICOMAT-95” (Lausanne, Switzerland, 1995), MARTENSITE-91 (Kyiv, Ukraine, 1991).

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

**Обсяг і структура дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 8 розділів із висновками до кожного розділу, загальних висновків, списку використаних джерел (833 найменування) та 33 додатки. Обсяг дисертації – 285 сторінок основного тексту, в тому числі 57 таблиць та 224 рисунки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, описані наукова новизна і практичне значення одержаних результатів, пропозиції з використання отриманих результатів, зв'язок роботи з науковими темами, предмет і об'єкт дослідження, методи дослідження, вказано особистий внесок здобувача, наведено інформацію щодо апробації одержаних результатів.

В **першому розділі** проаналізовано літературні джерела, класифіковано типи неоднорідностей за їх впливом на МП. Внаслідок *бездифузійності* МП його розглядають як ФП, що іде в *хімічно однорідному матеріалі* [7]. Тому найсуттєвішою за впливом на МП є *хімічна неоднорідність* (ХН). Розглянуто вплив на МП сталого та періодичного градієнту концентрацій  $\vec{V}_c$ . Варіація густини енергії Гібса при збільшенні об'єму мартенситного кристалу на величину  $\delta V_M = -\delta V_M$  за рахунок віртуального зміщення міжфазної границі в напрямку  $\delta \vec{r}$  (Рис. 1а) становить:

$$\delta G = \Delta g_0 \delta V + \left( \frac{dg^M}{dc} - \frac{dg^A}{dc} \right) \int_{V_M} \vec{V}_c \delta \vec{r} d^3 \vec{r}, \quad (1)$$

де  $\Delta g_0$  різниця енергії Гібса мартенситу та аустеніту. Різниця  $\Delta g' = \left( \frac{dg^M}{dc} - \frac{dg^A}{dc} \right)$  припускається сталою (Рис. 1б). Для градієнту концентрації  $c = c_0 + kx$  та напрямку віртуального зміщення в площині  $zy$  (Рис. 1а) умова рівності нулю варіації (1) є:

$$\Delta g_0 + \Delta g' kh = 0 \quad (2)$$

Із (2) слідує, що  $\Delta g_0 < 0$  оскільки  $\Delta g' > 0$  (Рис. 1б). Це можливо при зниженні температури менше температури рівності енергій Гібса  $T_0$  аустеніту та мартенситу, тим більшого, чим більше добуток  $kh$ . Отже, сталий градієнт складу  $a$ ) збільшує

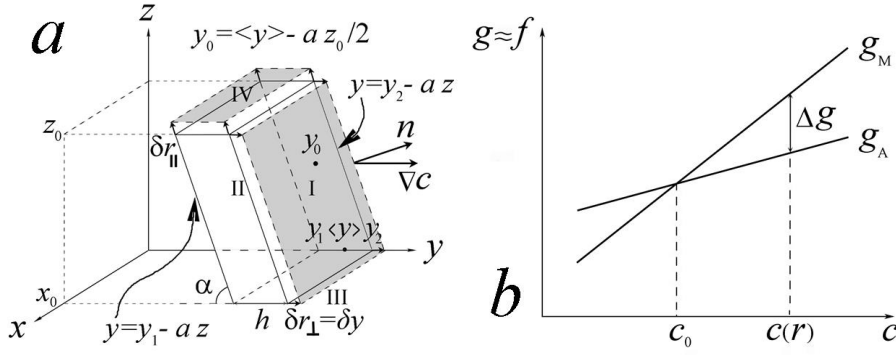


Рис. 1 а) – мартенситний кристал у формі скошеного паралелограму в неоднорідній за складом області; б) – залежність енергії Гібса аустеніту і мартенситу від складу.

інтервал МП і б) сприяє зростанню кристалів в певному напрямку і гальмує (зупиняє) в протилежному (Рис. 3). У випадку перемінного градієнту  $c = c_0 + \Delta c \cdot \sin(ky)$  умова рівності нулю варіації енергії Гібса при зміщенні границі кристалу дає:

$$\Delta g_0 + 2\Delta g' \Delta c \cdot \sin \frac{kh}{2} \cdot \cos ky_0 \cdot \frac{\sin kaz_0/2}{kaz_0/2} = 0 \quad (3)$$

де за  $y_0$  позначено у-координату центру кристалу мартенситу,  $a$  – тангенс кута нахилу кристалу до площини  $xy$  (Рис. 1а).  $\cos ky_0$  – множник, який залежно від місцеположення кристалу  $y_0$  сприяє або утруднює зростання мартенситного кристалу. Якщо зміна складу не є значною в межах одного кристалу, то  $kaz_0 \ll 1$  і множник  $\frac{\sin kaz_0/2}{kaz_0/2}$  прямує до одиниці. При  $kh \ll 1$ , тобто малих змін складу в межах товщини кристалу  $h$ , локальна умова термодинамічної рівноваги визначається амплітудою флуктуацій концентрації елементів  $\Delta c$ . В іншій границі  $kaz_0 \gg 1$ ,  $kh \gg 1$  за умови частих флуктуацій складу в межах мартенситного кристалу, другий доданок в (3) зменшується як  $k^{-1}$  із зростанням  $k$  і вплив флуктуацій складу мінімізується. Отже дія хімічної неоднорідності є орієнтуючою і визначається взаємною орієнтацією градієнту концентрації  $\vec{\nabla}c$ , напрямком віртуального зміщення  $\delta \vec{r}$  міжфазної границі та орієнтацією мартенситного кристалу, а вплив неоднорідностей складу є суттєвим за умов, якщо характерний масштаб його змін є одного порядку із характерними масштабами області, зайнятої мартенситною фазою ( $kh \ll 1$  та  $kaz_0 \ll 1$ ). Натомість дрібномасштабні неоднорідності із швидкими флуктуаціями складу ( $kh \gg 1$ ) легко долаються мартенситною фазою.

Аналіз літератури показав, що такими дрібномасштабними концентраційними неоднорідностями можна вважати нанорозмірні виділення  $Ni_3Nb$  [12] або  $Ni_3Ti$  [13] в сплавах на основі Fe-Ni, Fe-Co, виділення із структурою  $L1_2$  в Fe-Ni-Si, Fe-Ni-Si-Co, Fe-Ni-Co-Al-Ta-B,  $Ni_2Al$  в Ni-Al, метастабільні виділення  $Ti_3Ni_4$  в Ti-Ni. Проте основний вплив на МП такі виділення радше спричиняють через пружну енергію  $\mathcal{E}_{el}$ , накопичувану в мартенситній фазі когерентними частинками:

$$\mathcal{E}_{el} = x_p \cdot \epsilon_{el} = x_p \cdot \mu \cdot \epsilon^2 \cdot w/l, \quad (4)$$

де  $x_p$  – концентрація,  $\mu$  – модуль зсуву,  $w$  – товщина,  $l$  – довжина частинок,  $\epsilon$  – деформація, якої зазнають частинки під час МП. В сплавах на основі Fe-Ni  $\mathcal{E}_{el} = 32$  кал/моль для пластинчатих частинок ( $w/l=0.2$ ) і 160 кал/моль для сферичних, що співставно із рушійною силою МП сплавів Fe-Ni (~280 кал/моль). Тому ХН розділяємо на два класи: 1) *нелокалізовані*, що впливають через поля створених ними напружень; 2) *локалізовані*, що мають чітку границю розділу і не зазнають МП.

*Структурні неоднорідності* (СН) – це ті неоднорідності кристалічної структури, що можуть впливати на її кооперативний характер: дислокаційна субструктура, дефекти пакування, границі двійників та антифазних доменів, степінь впорядкування кристалічної структури. Особливо помітний в сплавах на основі Fe з ГЦК→ОЦК(Т)

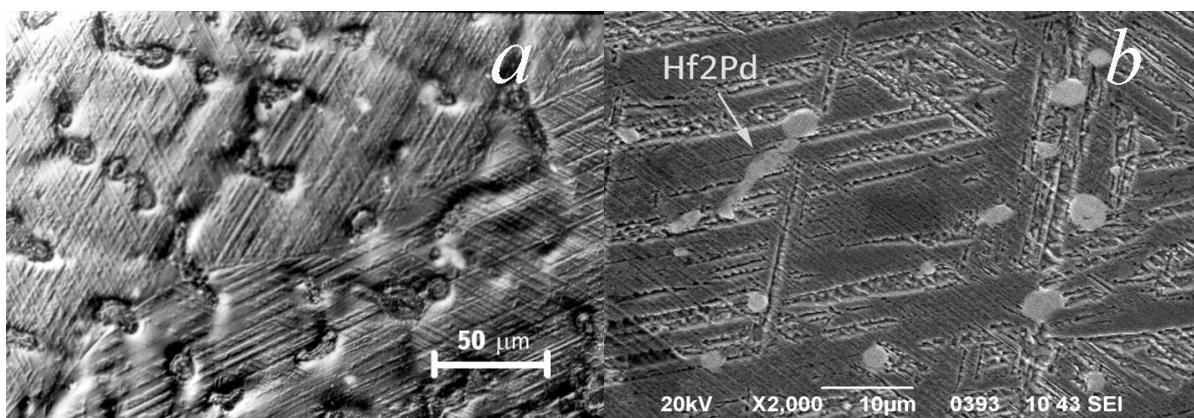


Рис. 2 Перетин мартенситними пластинами: *a)* – дендритів, збагачених на марганець в сплаві  $\text{Fe}_{71.21}\text{Mn}_{22.47}\text{Si}_{4.67}\text{Ge}_{1.66}$ ; *b)* – перитектичних виділень  $\text{Hf}_2\text{Pd}$  в сплаві  $\text{Hf}_{50}\text{Pd}_{50}$ .

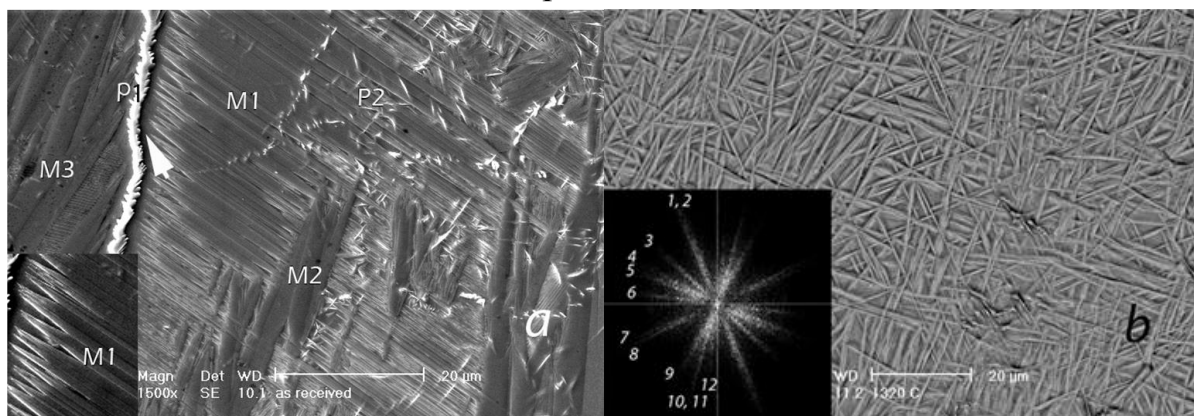


Рис. 3 Субструктура  $\text{Ni}_{65.3}\text{Al}_{30.5}\text{Ga}_{4.2}$ : *a)* гартованого від  $1200^\circ\text{C}$ . P1, P2 – виділення  $\text{Ni}_3\text{Al}$  вздовж границь і всередині зерен; M1, M2 – тонкі двійникові і товсті пластини мартенситу; *b)* – «співіснування» мартенситу і виділень  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ .

перетворенням вплив дислокації проявляється 1) через зменшення розмірів кристалів мартенситу та кількості зародків мартенситної фази, 2) через дислокації ковзання в ГЦК ґратниці, що трансформуються при МП в сидячі, 3) через формуванням під час термоцикування поля напружень системою дислокацій, закріплених на частинках виділень. В  $\beta$ -фазних сплавах, впорядкованих як  $\text{B}_2$ ,  $\text{DO}_3$ ,  $\text{L}_{12}$  через малу пластичність в полікристалічному стані вплив дислокаційної структури вивчений менше. Накопичення дислокацій можливе завдяки термоцикуванню через інтервал МП в сплавах  $\text{Ti-Ni}$ ,  $\text{Cu-Al-Ni}$  та  $\text{Cu-Zn-Al}$ , наслідком чого є руйнація  $\text{DO}_3$  і, в меншій степені,  $\text{B}_2$  впорядкування. Зауважимо, що ступінь впорядкування аустеніту, яка формується в процесі отримання матеріалу та його обробки впливає на тип МП ( $\text{Fe}_3\text{Pt}$ ) і на значення температур МП ( $\text{Cu-Al-Ni}$ ). В  $\text{Ni-Mn-Ga}$  температури МП та точка Кюрі також залежать від ступені впорядкування ( $\text{B}_2$  або  $\text{L}_{12}$ ). Чутливий до хімічних та структурних неоднорідностей сам по собі магнітний порядок впливає на МП як в сплавах із МЕПФ, так і в сплавах на основі  $\text{Fe-Mn-Si}$ .

Субструктурна неоднорідність (ССН) обмежує геометричний об'єм, доступний для ФП: зеренна, субзеренна, порова структура матеріалу, розподіл фаз, дисперсність порошків, тобто всі ті, що можуть створюватися під час отримання матеріалу. Виділення фаз на МП впливає, в першу чергу, через зміну складу матричної фази. Другий фактор, зумовлений когерентними виділеннями, пов'язаний із дією внутрішніх напружень та/або зміною кристаллографії МП. Третьому фактору, пов'язаному із суто геометричними обмеженнями області, де може відбуватися МП, некогерентним виділеннями фаз, дисперсності порошків, приділяється менше уваги.

Теоретичні нароби в царині вивчення МП в неоднорідних матеріалах постулюють можливість МП в однорідних мікроскопічних областях матеріалу. Експериментальні дослідження перебігу МП в малорозмірних об'єктах є недостатніми та контрверсійними. Дослідження впливу розмірів зерна або частинок порошку в сплавах на основі Fe, Co, Cu-Fe, Fe-Co, Ti-Ni показують, що помітних змін в перебігу МП або структурі мартенситу можна очікувати в об'єктах розмірами, менше 100-300 Å. Наразі загартуванням із рідкого стану сплавів Cu-13Al-Ni-1Ti, Ni-Al, Ni-Mn-Ga вдавалося зменшити розмір зерна лише до декількох мкм. Нанокристалічні включення в декілька десятків нм було отримано девітрифікацією із аморфно-кристалічного стану сплавів Ti-Ni-Cu-Zr, Ti-Ni-Cu-Hf [6]. В сплавах Ti-Ni-Cu та Ti-Ni мартенситна фаза спостерігалася після інтенсивної пластичної деформації [14].

Аналіз літератури та діаграм стану дозволив зробити висновок, що разом із термодинамічними параметрами можливість МП в свіжеотриманих та підданих термообробкам  $\beta$ -сплавах та твердих розчинах визначається такими ключовими ХН та СН, як розподіл легуючих елементів та фаз, дефекти пакування, степінь впорядкованості аустеніту, дефекти кристалічної будови.

В **другому розділі** досліджено вплив легування ізоелектронними елементами сплавів з ЕПФ на формування під час індукційного та електродугового топлення або термообробок хімічних неоднорідностей у вигляді дендритів, евтектичних, перитектичних та інтерметалічних фаз та їх вплив на перебіг МП.

Показано, що як в сплавах із реконструктивними МП (Hf-Pd, Fe-Mn-(Si,Ge,Sn), так і структурно оберненими МП (Ni-Al-X (X=Y,Ga,Pt) включення інших фаз, розміри яких не перебільшують характерних масштабів мартенситних доменів, можуть і не бути перешкодою для поширення мартенситу (Рис. 2, 3) за умови схожості кристалічної структури включення із мартенситною або аустенітною, що передбачає як ізоструктурність, так і близькість параметрів ґратниці. На Рис. 3а показано, що тонкі виділення  $Ni_3Al$  не перешкоджають росту мартенситних кристалів, а область із градієнтом концентрації Ni довкола границь є перешкодою. Великорозмірні ж неізоструктурні евтектичні виділеннями  $\alpha$ -Re в сплавах Ni-Al-Re переважно обмежують поширення груп мартенситних кристалів (Рис. 4). Когерентність границі між аустенітною фазою та виділенням, збіг площини зсуву мартенситу із такою у включенні є сприятливими факторами для поширення мартенситу через включення або їх «співіснування»: взаємопроникнення мартенситної фази і виділень 5:3 фази ( $Ni_5Al_3$ ) спостерігалася в сплавах Ni-Al-Ga (Рис. 3b) та Ni-Al-Pt. Важливішим фактором є таки розмірний. Наприклад, очевидно, що між тонкими мартенситними кристалами М1 і товстими М2 (Рис. 3а), що утворюються при охолодженні першими, є чітке орієнтаційне співвідношення та збіг площин зсуву. Проте грубі пластини М2 перешкоджають росту тонких М1. Натомість пакети пластин мартенситу однакової товщини, проте різної орієнтації, легко проникають одна в одну, як це проілюстровано на Рис. 4 в сплавах Ni-Al-Re.

Продемонстровано, що заміна ізоелектронними атомами своїх відповідників в сплаві є ефективним засобом розробки нових систем. Тотальною заміною ізоелектронними аналогами Ti на Hf, а Ni на Pd із сплаву з ЕПФ Ti-Ni «отримано» сплав Hf-Pd з високотемпературним ЕПФ та характером віділень ( $Ti_2Ni \leftrightarrow Hf_2Pd$ ), подібним до Ti-Ni (Рис. 5). ЕПФ був неповним, оскільки МП  $B2 \rightarrow B33$  в Hf-Pd є реконструктивним: між симетріями структур відсутнє співвідношення група-підгрупа. Зауважено, що при легуванні ізоелектронними аналогами сплавів значна різниця між розмірами атомів сплаву і легуючих компонент має наслідком їх

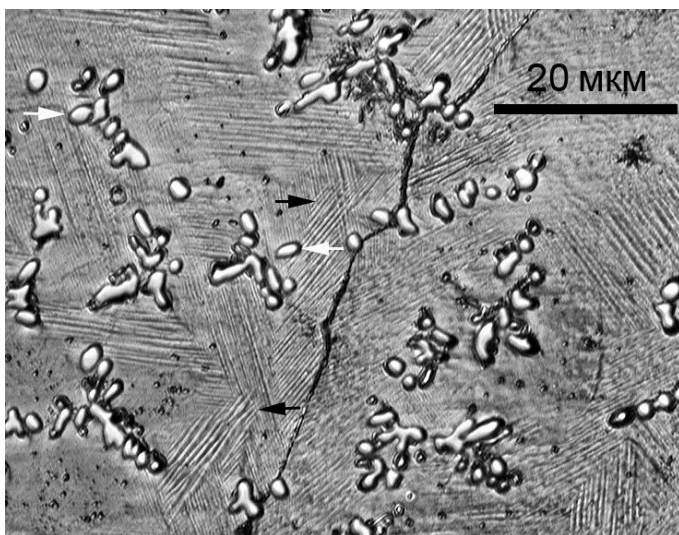


Рис. 4 Виділення  $\alpha$ -Re в  $\text{Ni}_{62.2}\text{Al}_{34.7}\text{Re}_{3.1}$ , що обмежують області росту мартенситної фази.

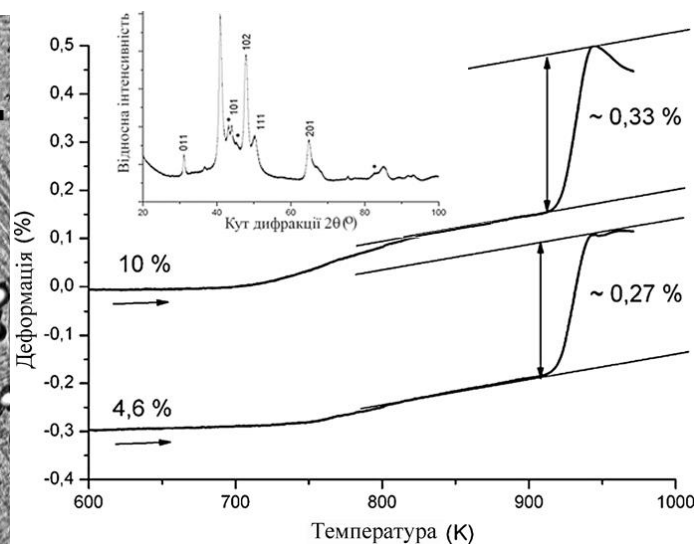


Рис. 5 Відтворення форми зразка  $\text{Hf}_{50}\text{Pd}_{50}$  при нагріві; PC спектр на вставці. Індиковані лінії – мартенсит; • –  $\text{Hf}_2\text{Pd}$ .

аккумуляцію або у вигляді виділень інших фаз, або на границях зерен. Це проявлялося у виділенні на границях зерен  $(\text{Ni}, \text{Al})_5\text{Y}$  при заміні атомів Al на значно більші атоми Y в сплаві Ni-36.3Al-0.4Y та аккумуляції значно менших за Al атомів бору на границях в сплавах Ni-Al-B та Ni-Al-Re-B. Заміна Si в сплавах Fe-Mn-Si на його аналоги Ge та Sn спричиняла зростання розшарування за вмістом Mn і легуючих елементів,

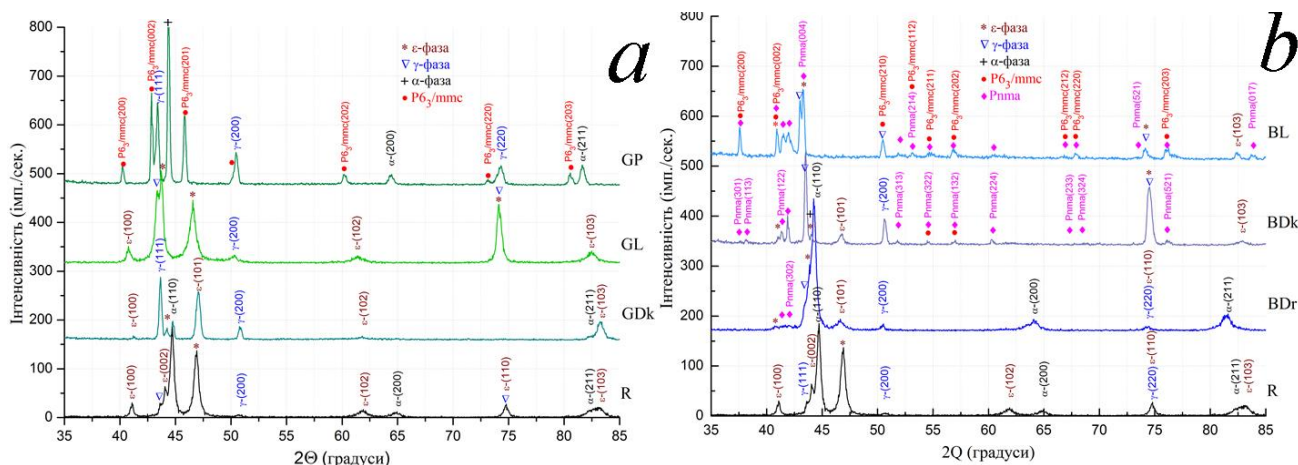


Рис. 6 Рентгеноструктурні спектри сплавів  $\text{Fe-22Mn-6}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)$  (a) та  $\text{Fe-22Mn-6}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)$  (б). R –  $x=0$ , BDr –  $x=1.5$ , GDk та BDk –  $x=3$ , GL та BL –  $x=4.5$ , BPr –  $x=6$ .

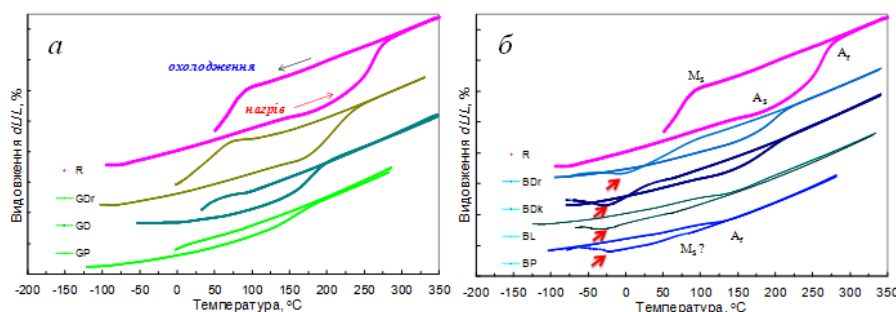


Рис. 7 Дилатація сплавів  $\text{Fe-22Mn-6-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (a) та  $\text{Fe-22Mn-6-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  (б). Позначення сплавів такі ж, як на Рис. 6.

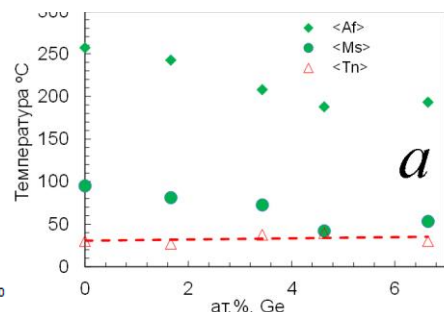


Рис. 8 Залежність температур МП та  $T_N$  від вмісту Ge в Fe-Mn-Si-Ge.



утворення дендритів і зрештою виділення гексагональних фаз (Рис. 6).

Перебіг МП та інших ФП контролюється співвідношенням компонент сплавів в матриці, дилатаційною і зсувною компонентами напружень, що створюються виділеннями. В сплавах Ni-Al-Re із евтектичними виділеннями  $\alpha$ -Re, температури МП визначаються розпадом  $\beta \rightarrow \beta' + \gamma$  та опосередковано, через розчинення Ni та Al в  $\alpha$ -Re, різницею і анізотропією к.т.р.  $\alpha$ -Re і  $\beta$ -NiAl та напівкогерентним зв'язком між  $\beta$ -NiAl та  $\alpha$ -Re. В Fe-Mn-Si-Ge хід дилатаційних та ЕПФ кривих визначають внески в дилатаційний ефект  $\gamma \rightarrow \epsilon$  МП в матриці та  $\gamma \rightarrow \alpha$  МП у включеннях, збагачених на Mn та Ge (Si). В Fe-Mn-Si-Sn із зростанням вмісту Sn деформація зразка за мартенситним механізмом, стимульована магнітострикційним ефектом магнітного перетворення в  $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ , змінює знак об'ємного ефекту (Рис. 7). Магнітне перетворення в сплавах Fe-Mn-(Si,Ge,Sn) обмежувало зменшення температури старту прямого МП температурою Нееля  $T_N$  (Рис. 8). Показано, що антиферомагнітне впорядкування пригнічує  $\gamma \rightarrow \epsilon$  МП, оскільки різниця енергій антиферомагнітно впорядкованих ГЦУ і ГЦК структур  $\frac{4}{5} \cdot JS^2 > 0$ .  $S$  – модуль спіна, локалізованого на атомі, а  $J$  – обмінний інтеграл, який є додатним для антиферомагнітної взаємодії.

Встановлено, що збільшення вмісту Ge або Sn в сплавах Fe-Mn-(Si,Ge,Sn) зменшує  $M_s$  (Рис. 8) за рахунок зростання розмірів легуючих атомів в послідовності Si  $\rightarrow$  Ge  $\rightarrow$  Sn, що еквівалентно від'ємному гідростатичному тиску, який зазнає сплав. Аналогічний ефект спричиняється легуванням іттрієм (<0.1 ат.%) сплаву Ni-36.3Al-0.4Y. Додавання атомів більшого розміру впливає і на термодинамічний стимул до дифузійно-контрольованих ФП, пригнічуючи утворення 5:3 фази в Ni-Al-Re. Водночас це може сприяти утворенню 5:3 фази в Ni-Al-Pt та в Ni-Al-Ga через генерацію вакансій, яка стимулює основні механізми дифузії Ni та Al [15]. Великі атоми Pt (0.139 нм) із 85% імовірністю займають в B2 ґратниці місця атомів Ni (0.124 нм). Атом Pt, більш електронегативний (2.28 за Паулінгом) за атом Ni (1.91), легше захоплює електрон від атомів Al та Ni, утворюючи аніон  $Pt^-$  і створюючи більш сильну відштовхувальну Pt-Ni взаємодію, ніж взаємодія Ni-Ni. Напруження, що створюються, сприяють утворенню вакансій, які і сприяють дифузійним процесам.

Встановлено, що в сплавах Ni-Al-Pt заміна Pt на Ni спричиняє збільшення температур МП (Рис. 9) і тетрагональності  $c/a$  мартенситу. Це зумовлено привнесенням анізотропії зв'язків між атомами в структурі. В Ni-Al збільшення вмісту Ni дестабілізує  $\beta$ -фазу, що супроводжується зростанням  $c/a$  та збільшенням температури МП. В Ni-Al в ґратницях B2 та  $L1_0$  повністю заповнені Ni площини (001) чергуються із (001) площинами, заповненими Al і частково Ni. Натомість сплави Ni-

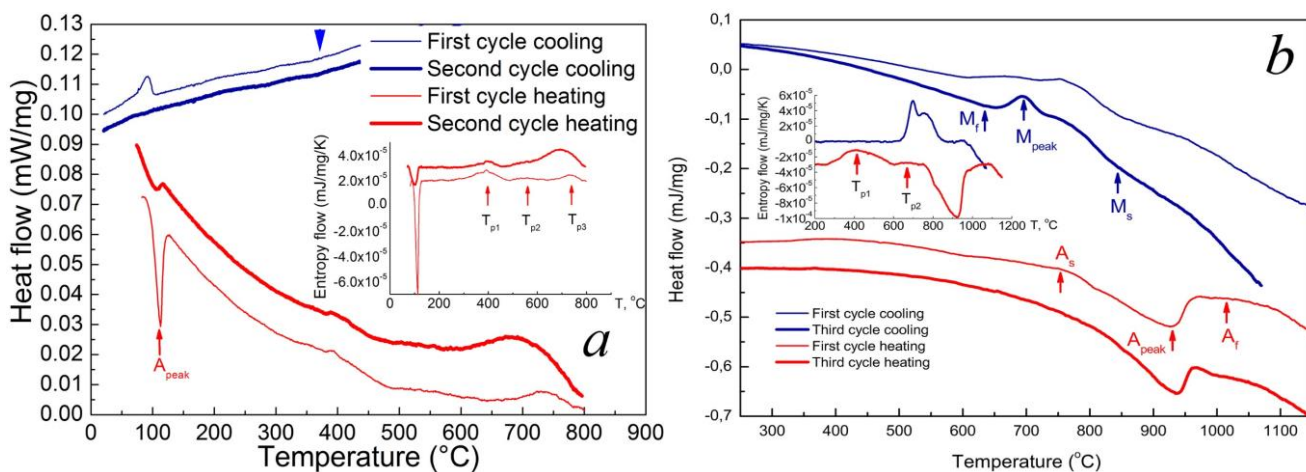


Рис. 9 ДСК аналіз Ni-39Al-10Pt (a) та Ni-39Al-15Pt (b). На вставках – потік ентропії.

Al-Pt можна подати як сендвіч із площин (001), в яких містяться тільки Ni і Pt, що чергуються із площинами, заповненими тільки Al, Ni і незначною кількістю Pt. Оскільки різниця електронегативності Pt і Al – 1.61, взаємодія  $Pt^- - Al^+$  носить радше характер притягання, ніж відштовхування, яке діє в парі Ni – Pt. Це дестабілізує кубічну B2 гратницю із зв'язками однакової довжини між найближчими сусідами в площині (001) та перпендикулярно до неї. Тому тетрагональна  $L1_0$  гратниця мартенситу із меншою довжиною зв'язків в перпендикулярному до площини (001) напрямку (ось  $c$ ) є більш стабільною, що сприяє підвищенню температури МП.

Наслідком легування платиною сплавів Ni-Al є часозалежна кінетика прямого МП внаслідок одночасного перебігу МП і розпаду  $B2 \rightarrow B2' + 5:3$ . Нерівноважність процесів розпаду, що супроводжують МП, є причиною значного скоку ентропії МП, більшого при зворотному МП. При збільшенні кількості Pt МП, що починається вище температури утворення 5:3 фази, заважає її утворенню, залежність кінетики МП від швидкості охолодження слабшає і зрештою зникає.

В **третьому розділі** розглянуто застосування методу порошкової металургії як способу цілеспрямованого контролю за характеристиками МП, оскільки формування ХН та СН у природний спосіб під час кристалізації розплаву є слабо контрольованим процесом. Досліджено процес формування градієнтних станів в процесі синтезу елементних порошків Ti, Ni, Zr мікронних розмірів за різних режимів спікання. Номінальний склад та режими спікання наведено в Таблицях 1 та 2. Спікання

Таблиця 1 Номінальний склад сплавів Ni-Ti-Zr.

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

Таблиця 2 Режими консолідації сплавів Ni-Ti-Zr (КТ – кімнатна температура).

Режим	Газ	Опис і послідовність операцій
Fr	N <sub>2</sub>	нагрів 1 К/хв. 930°C; охолодження із піччю до КТ
Fl	Ar	(нагрів 1 К/хв. 830°C; охолодження 750 °C) × 3; охолодження до КТ
Lw	Ar	нагрів 2 К/хв. 780°C ; 780 °C 10 h; охолодження із піччю до КТ
Md	Ar	нагрів 2 К/хв. 880°C ; 880 °C 10 h; охолодження із піччю до КТ
Hg	Ar	нагрів 2 К/хв. 980°C ; 980 °C 10 h; охолодження із піччю до КТ
Pr	Ar	нагрів 2 К/хв. 980°C ; 980 °C 2 h; охолодження 0.6 К/хв до 680°C і до КТ

проводилося в проточній атмосфері високочистих Ar або N<sub>2</sub>. Встановлено, що утворення нітридів ZrN та Ti<sub>2</sub>N на поверхні частинок Zr та Ti перешкоджає спіканню в атмосфері N<sub>2</sub> (Рис. 10). Спечені в Ar при температурах < 900÷1000°C сплави негомогенні і містять мартенситну B19' та аустенітну B2 фази,  $\xi$ - (Zr<sub>2</sub>Ni),  $\phi$ - (ZrNi),  $\sigma$ - (Ti<sub>2</sub>Ni),  $\gamma'$ - (Ni<sub>3</sub>Ti),  $\psi$ - (Ti<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.33</sub>Zr<sub>0.33</sub>) фази та фазу із складом ~Ni<sub>2</sub>TiZr (Рис. 11, 12). Синтез починається при температурах < 700°C і ініціюється твердофазною дифузією в сусідніх парах частинок Ti–Ni, Zr–Ni із насиченням Ni частинок Ti та Zr. При більших температурах починаються евтектичні та перитектичні реакції із утворенням  $\sigma$ ,  $\xi$  і  $\psi$  фаз за участю проміжної рідкої фази з температурою займання близько 780°C для пар частинок Zr–Ni. Потік тепла реакції від пар Zr–Ni стимулює механізм реакції за участю рідкої фази в парах Ti–Ni між 780 та 880°C. При більших температурах з'являються оксиди та карбіди. Збільшення тривалості витримок при менших температурах або тривале охолодженні зразка в пічі спричиняє виділення фаз Ni<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> та Ni<sub>2</sub>Ti. Великомасштабні флуктуації вмісту Zr(Ti) виникають після спікання

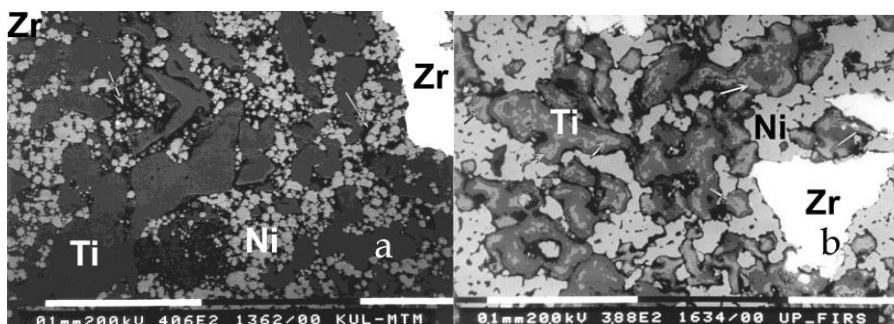


Рис. 10 СЕМ зображення зразків "Up". Світлі частинки – Zr, темно-сірі – Ti, сірі частинки – Ni: а) – ущільнена суміш порошків; б) – субструктура після спікання в атмосфері  $N_2$  за програмою «Fr». Темно-сірі області – Ti. Світло-сірі ділянки, зазначені стрілками всередині частинок Ti, за складом близькі до  $\sigma$  та деінде  $\beta$ -фази.

при  $900\div 1000^\circ C$  (Рис. 12). Пори, утворені при спіканні, мають бімодальний розподіл за розмірами та фрактальну геометрію. Дрібніші пори із більшою фрактальною розмірністю довкола колишніх частинок Ti утворюються при менших температурах завдяки ефектам Кіркендала, легування і утворення шийок. Більші

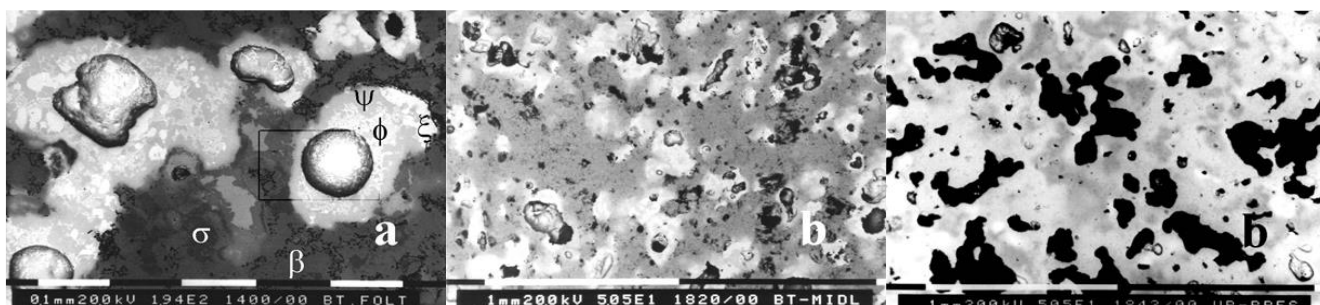


Рис. 11 СЕМ зображення зразків "Beauty", спечених в Ar за режимами: а) – Fl, б) – Md (Таблиця 2).

Рис. 12 СЕМ зображення зразка "Up"; режим Ng.

і округліші – всередині колишніх частинок Zr завдяки виділенню газів із розплавів Ni-Zr та Ni-Ti внаслідок дії механізму синтезу із проміжною рідкою фазою.

Негомогенність і пористість Ti-Ni-Zr, консолідованого із елементних порошків, спричиняє розширення інтервалу і багатоетапність перебігу МП (Рис. 13, 14). Збільшення температури консолідації до  $980^\circ C$  підвищує температури МП, теплоту та дилатаційний ефект МП завдяки більшому розчиненню Zr. Спонтанний додатний дилатаційний ефект при прямому МП (і від'ємний при зворотньому на Рис. 14) є проявленням двостороннього ЕПФ в  $0.1\div 0.35\%$ . Цей же ефект з'являється при повторному охолодженні зразка після його попередньої одновісної деформації (Рис. 15). Він спричиняється полями внутрішніх напружень, утвореними завдяки

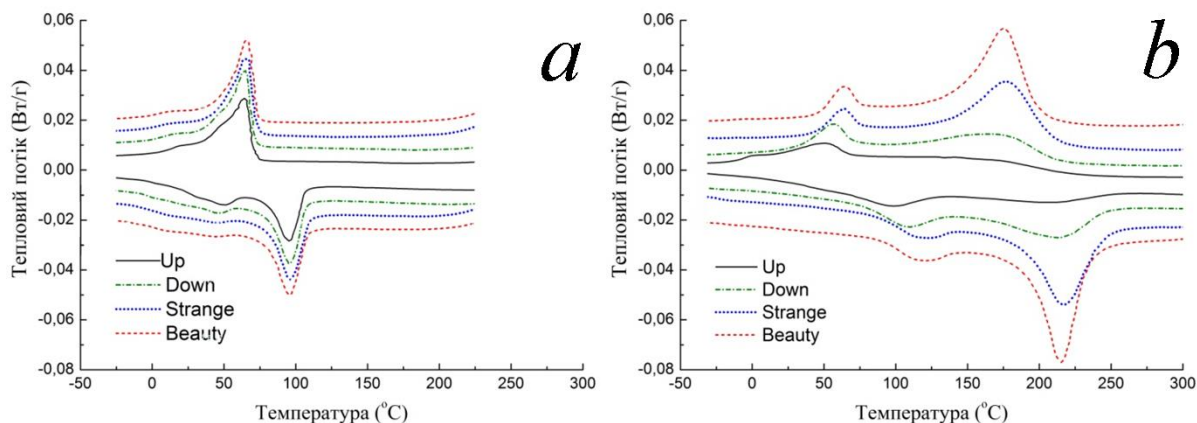


Рис. 13 Тепловий потік від зразків Ti-Ni-Zr як функція температури і режиму спікання: а) – Lw; б) – Pr (Таблиця 2).



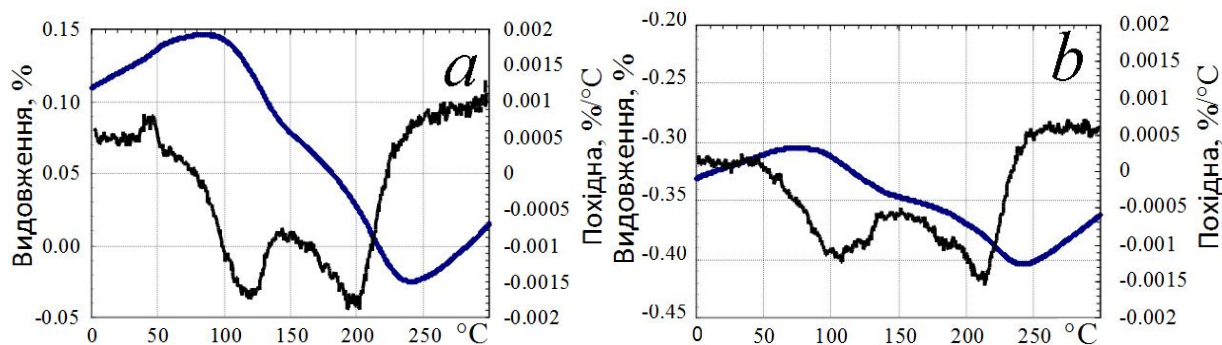


Рис. 14 Залежність видовження і похідної від температури при нагріві зразка «Down», спеченого за режимами: а) – Hg; б) – Pr.

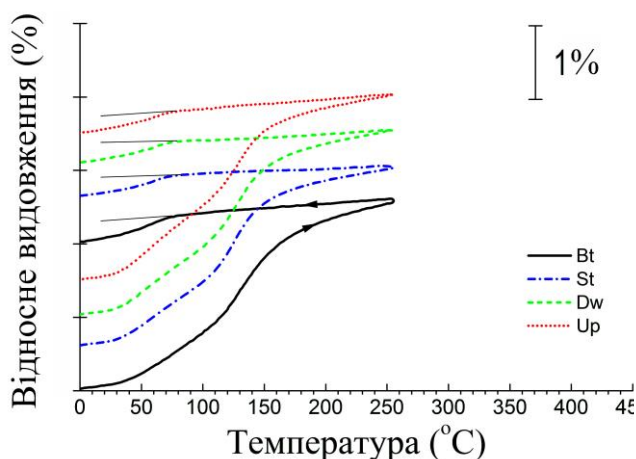


Рис. 15 Температурна залежність відносного видовження попередньо стиснених зразків Ti-Ni-Zr, спечених за програмою «Lw».

деформації фаз, які не зазнають МП, когерентним виділенням частинок  $Ni_4Ti_3$ , які виділяються при нагріванні до  $\sim 400^\circ C$  та дислокаційним конфігураціям, що виникають завдяки деформації в мартенситному стані хімічно неоднорідного матеріалу. При одновісному стисненні, яке застосовувалось для деформації зразка, процеси передвійникування, МП та пластичної деформації розвиваються одночасно, а їх частка визначається ступеню неоднорідності зразка, глибиною конверсії та кількістю мартенситної фази при кімнатній температурі.

Зразки  $Ni_{\sim 50}(Ti,Zr)_{\sim 50}$ , консолідовані в Ar, попередньо продеформовані більше, ніж на 4%, демонстрували неповний ЕПФ. Оцінене екстрапольоване значення деформації зразка, при якому можна очікувати 100% ЕПФ, становить  $\sim 2\%$ . Неповний ЕПФ зумовлений різними значеннями напруження плинності для областей, збагачених та збіднених на Zr, та пористістю зразків, завдяки якій в окремих областях зразка напруження перевищують напруження плинну.

**Четвертий розділ** присвячено первинній характеризації диспергованих сплавів функціональних матеріалів, отриманих методом об'ємного електроіскрового диспергування. Ключовим мотивом при виборі об'єктів було застосування методу ОЕІД на модельних матеріалах із ЕПФ:  $\beta$ -фазних сплавах на основі Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ni-Al, Ni-Mn-Ga. Їх характерні властивості притаманні більшості матеріалів з ЕПФ. Тестувались можливості методу і для отримання порошків Ni (компонент в усіх сплавах), хімічно реактивного Ti, сплаву Zr-Cu-Al-Ni-Ti із високою здатністю до аморфізації. Склад і параметри обробки матеріалів наведено в Таблиці 3.

В методі електроіскрового диспергування накопичений на конденсаторі заряд періодично розряджається між двома електродами, виготовленими з попередньо виплавленого матеріалу, поміщеними в діелектричну рідину, яка виконує роль охолоджувача [8]. В схемі об'ємного електроіскрового диспергування [16] між електродами розміщуються гранули матеріалу, із якого виготовлені електроди. Як діелектрична рідина використовувалися етанол та криогенні рідини. Найбільший

вплив на склад електроіскрових (ЕІ) порошків справляв етанол, який спричиняє утворення оксидів, карбідів та оксикарбідів. Рідкий нітроген впливає через утворення нітридів компонент сплаву та/або через утворення зародків, що сприяють окисненню частинок. Рідкий Ar найменше спотворював цільовий склад та не запобігав окисненню при зберіганні.

За морфологічними, розмірними та структурними ознаками проведено класифікацію трьох фракцій ЕІ порошків, умовно названих мікронною, нано- та механічною фракціями. Частка порошку механічної фракції, отриманої руйнуванням вихідних компонент, менше 5-10ваг.% і є тим більшою, чим крихкіший матеріал, і тим меншою, чим енергозощадливіший режим ОЕІД. Ознакою частинок фракції є неправильна форма і розміри більше декількох десятків і до декількох сотень мікрон (Рис. 16b). Форма частинок розмірами від  $100 \div 200 \text{ nm}$  до  $80 \div 100 \mu\text{m}$  у вигляді суцільних куль (Рис. 16a) або сфер із порожнинами (Рис. 26) свідчить про формування із рідкої фази. Бімодальний характер щільності розподілу за розмірами мікронних частинок  $n(d)$  вказує на дію різних механізмів формування таких частинок.

Нано-фракція має вигляд агломератів частинок невиразної або сферично форми розмірами  $5 \div 20 \text{ nm}$  (Рис. 16c-e), із окремими частинками розмірами до  $100 \div 300 \text{ nm}$  (Рис. 16f). Шар оксидів  $5 \div 50 \text{ nm}$  на частинках тим більший, чим більше їх розмір (Рис. 16d,e). Доля нано- фракції, залежно від матеріалу, лежить в межах від 5 до 25ваг.%.

Частинки більше  $\sim 10 \mu\text{m}$  мають склад, близький до складу майстер-сплаву, для менших має місце відхилення складу (Рис. 17). Найсуттєвіша залежність складу від розмірів – в сплавах на основі Ti-Ni та Zr-Cu-Ni-Al-Ti. В сплавах Cu-Al-Ni, Ni-Al відхилення вмісту Al – порядку  $\sim 5 \text{ ат.}\%$ , в Ni-Mn-Ga вміст Mn міняється в межах  $\sim 15 \text{ ат.}\%$ . Вміст складових елементів в нанофракції порошків є компліментарним до вмісту в найменших частинках мікронної фракції. Це вказує на утворення нанофракції за рахунок випаровування мікронних частинок, інтенсивнішого в малих

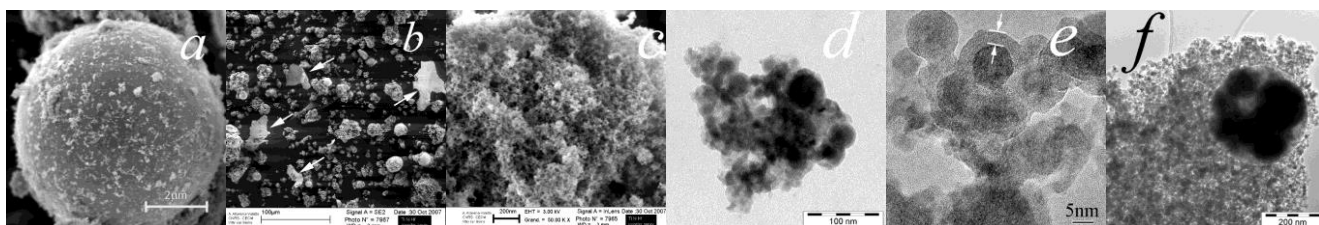


Рис. 16 а) сферична «мікронна» частинка; б) частинки механічної фракції (стрілки) та в) агломерати наночастинок Ti-Ni-Hf; оксидний шар в наночастинках Zr-Cu-Ni-Ti-Al (d) та Ti-Ni-Hf (e); f) композитна наночастинка Ni-Al.

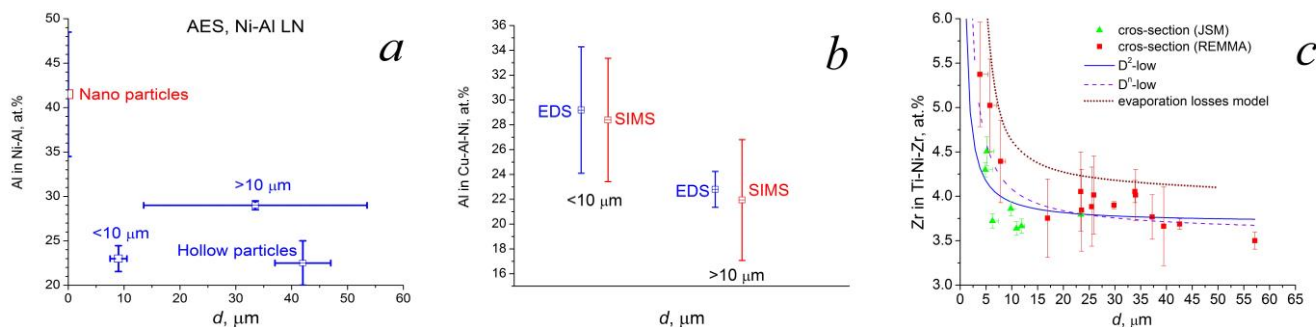


Рис. 17 Діаграми розмаху концентрації Al, вимірюваної методами а) ОЕС в частинках Ni-Al, менших і більших  $10 \mu\text{m}$ , та б) ВІМС та РМА в Cu-Al-Ni; в) – концентрація Zr в Ti-Ni-Cu-Zr; JSM, REMMA – отримано приладами JSM-6490LV та REMMA-102;  $D^2$ -low,  $D^n$ -low та evaporation losses model – апроксимації теоретичними моделями.

Таблиця 3 Параметри режимів ОЕІД та склад отриманих порошків.

Матеріал	Склад ат.%									Домішки ваг.%			Режими обробки						Параметри обробки				
													Робоча рідина	Пасивуюч ий агент	C	U <sub>m</sub>	I <sub>m</sub>	τ	f	ΔE/імп	ΔE/Δm	Δm/Δt	Δm/m
	Ti	Ni	Cu	Zr	Hf	Al	Mn	Ga	Cr	C	N <sub>2</sub>	Ar			мкФ	B	A	мкс	Гц	Дж	кДж/г	г/хв.	+/-ел%
НТ-1	47,6	49,1	3,4							4,02	–	–	Етанол	Етанол	12,5	250	480	20	10	0,6			Σ≈-6
НТМ-3	47,9	37,0	15,1							4,82	–	–				300	150	25	55	0,3			
НТМ-4	47,1	28,9	24,0							–	–	–				300	180	15	50	0,2			–
НТМЦ-5	37,7	30,4	19,3	12,6						6,02	–	–				300	240	15	50	0,3			
Ti-Ni-Zr	47,1	48,4	0,9	3,7						0,19	3,28	–	LN	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>									
	47,5	48,1								0,22	–	<0,02	200			250	1625	55	20	5,6	12,0	0,556	Σ≈-6
	49,2	46,7	0,9	0,7	3,6	3,4																	
Ti-Ni-Hf	40,25	49,87	0,14	0,3	9,44					–	–	–	50			200	1100	60	33	3,3	33,3	0,196	4,0/3,4
																					29,2	0,224	4,7/2,8
																					24,7	0,265	4,7/4,2
Cu-Al-Ni	0,51	3,76	67,9 <sub>4</sub>			27,5 <sub>4</sub>			0,25	–	–	–	50			180	1160	60	39	3,1	13,9	0,514	Σ=4,9
Zr-base	5,0	8,0	20,0	57,0		10,0				–	–	–	200			100	870	40	7	0,9	4,7	0,081	–
													50			120	520	30	8	0,5	9,6	0,025	Σ=6,4
Ni-Al		61,9 <sub>2</sub>				38,0 <sub>8</sub>				–	–	–	50			160	810	30	14	1,0	7,4	0,111	Σ=4,0
													50			175	1160	30	25	1,5	14,7	0,307	Σ=4,9
	–					–							LN <sub>2</sub>			50	180	1250	45	25	2,5	–	–
Ni-Mn-Ga		46,8					30,9	22,3		0,19	–	<0,02	LAr			LAr	200	290	1420	60	5	6,2	0,4
															12,5	180	120	15	73	0,3	47,3	0,030	
		51,2					27,8	21,0		–	<0,02	–	LN	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	100	150	450			1,7	23,6	0,108	–
													100		220	450			2,5	8,0	0,467		
	51,0					27,9	21,1		0,17	–	–	LAr	100		190	390		100	25	1,9	13,1	0,283	
Ti										–	12,4	–	LN		200	233	1730	80	25	8,1	15,6	0,778	–
Ni													LAr	LAr	100	400	1300	45	50	5,6	29,0	0,606	4,3/1,8
										–	–	–	LN	LN <sub>2</sub>	50	390	300	45		2,6	11,7	0,337	4,5/3,1
															50	390	260	15*	25	1,5	7,3	0,311	8,0/3,6

**Позначення:** «LAr, LN» – рідкі аргон та азот; «C» – ємність накопичувального конденсатору; «U<sub>m</sub> та I<sub>m</sub>» – максимальні напруга та струм в розрядному імпульсі, обидва за формою близькі до півперіоду синусоїдального сигналу, «τ» – тривалість імпульсу; «ΔE/імп» – усереднене значення енергії в імпульсі  $\langle \int_0^\tau U(t)I(t) dt \rangle \approx U_m I_m \tau / 4$ ; «ΔE/Δm» – усереднене значення енергії на одиницю маси порошку; «Δm/Δt» – усереднене значення маси порошку, що виробляється в одиницю часу; «Δm/m» – процент порошку, що походить із катоду (-) та аноду (+) або з обох електродів (Σ); “–” – не вимірялось.

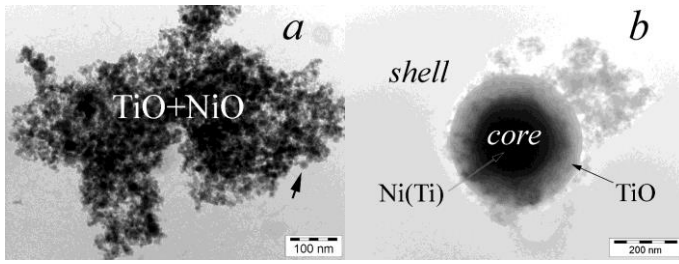


Рис. 18 Суміш оксидів TiO та NiO в Ti-Ni-Zr (a) та наночастинка із структурою «ядро-оболонка» в порошку Ti-Ni-Hf.

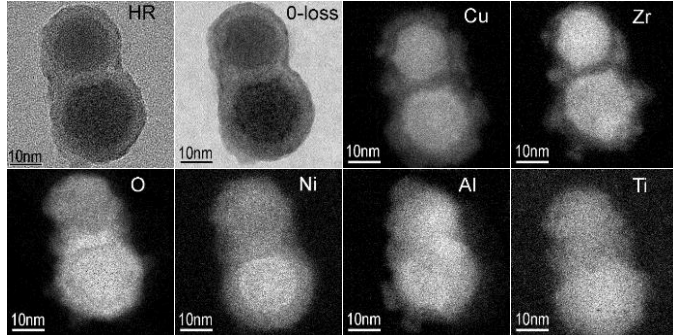


Рис. 19 ПЕМ ВРЗ та ЕФ ПЕМ двох частинок сплаву Zr-Cu-Ni-Al-Ti із явно різним хімічним складом.

чинником зміну складу в процесі загатрування рідких крапель розплаву в кріогенну рідину є різна швидкість випаровування елементів сплаву. Евристична модель базується на емпіричному законі « $D^2$ »:

$$d^2 = d_0^2 - \lambda t \quad (5)$$

де  $d$  – діаметр частинки,  $d_0$  – початковий діаметр частинки.  $\lambda$  – константа випаровування, що визначається із міркувань балансу мас. Модель було застосовано до сплавів на основі Ti-Ni, для яких було прийнято, що випаровуванням Zr та Hf можна знехтувати. Відповідні коефіцієнти  $\lambda_i$  для Ti та Ni становлять:

$$\lambda_i = \frac{4Sh\rho_c D_i}{\rho_l} \Delta w_i, \quad i = 1, 2 \quad (6)$$

де  $Sh$  – число Шервуда, що для частинок розмірами 0.2÷20 мкм та швидкості 0÷5 м/с є в межах від 2 до 5,  $\rho_l$  – густина рідкої частинки діаметру  $d$ ,  $\rho_c$  – середня густина випарів за межами поверхні частинки,  $D_i$  – коефіцієнт дифузії  $i$ -го елементу,  $\Delta w_i$  – різниця між масовими долями  $i$ -го елементу на поверхні частинки та далеко від неї. Формально час, протягом якого відбувається випаровування, можна подати як поліном другої степені від діаметру частинки з двома невідомими коефіцієнтами. Концентрацію елементів  $n$  (наприклад Zr та Hf) можна виразити через початковий  $d_0$  поточний діаметр частинки  $d$  та початкову концентрацію  $n_0$ :

$$n_{Zr,Hf} = n_{0Zr,Hf} \frac{(d^2 + \lambda t)^{\frac{3}{2}}}{d^3} = n_{0Zr,Hf} \left( (\lambda b + 1) + \frac{\lambda a}{d} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

Апроксимація експериментальних даних (Рис. 17c,d) залежностями від діаметру частинки (7) із підгоночними параметрами  $\lambda a$  та  $\lambda b + 1$  дала прийнятні результати.

Модель втрат за рахунок випаровування апелює до рівняння теплового балансу:



$$C_l m_p \left( \frac{dT}{dt} \right)_{vap,i} = \frac{dN_{vap,i}}{dt} k_B T, \quad (8)$$

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

$$\frac{dN_{vap,i}}{dt} = \frac{1}{4} n_{vap,i} \langle v_i \rangle S \quad (9)$$

де  $n_{vap,i}$  – густина насиченої пари  $i$ -го елемента,  $\langle v_i \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_i}}$  – середня швидкість випаруваних молекул виду  $i$  при температурі  $T$ . Показано, що для мікронних частинок основний внесок у швидкість охолодження вносить конвективний теплообмін:

$$\left( \frac{dT}{dt} \right)_{tc} = - \frac{12k_g}{c_l \rho_l d^2} (T - T_{env}) \quad (10)$$

де  $k_g$  – теплопровідність випарів. Густина випарів  $i$ -го компоненту становить:

$$n_{vap,i} = n_{0i} e^{\frac{\Delta H_i}{RT_{bi}} - \frac{\Delta H_i}{RT}} = \frac{x_i P_e}{k_B T_{bi}} e^{\frac{\Delta H_i}{RT_{bi}} - \frac{\Delta H_i}{RT}} \quad (11)$$

де  $n_{0i}$ ,  $x_i P_e$  та  $x_i$  – об'ємна концентрація, парціальний тиск  $i$ -го елемента та молярна доля  $i$ -го елемента у випарах при температурі випаровування  $T_{bi}$ ,  $P_e$  – зовнішній тиск. Збіднення певним елементом поверхні частинки створює рушійну силу для його дифузії до периферії. В моделі ця особливість враховується введенням ефективної товщини шару  $l$ , з якого відбувається випаровування. Тоді для сферичної частинки:

$$\left( \frac{dN_i}{dt} \right)_{vap} = \frac{3}{2} \alpha_i d^2 \frac{\left( x_{0i} \frac{\pi(d_0^3 - (d_0 - l)^3)}{6\Omega_a} - N_i \right)}{(d^3 - (d - l)^3)} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_i}} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} \quad (12)$$

де параметр  $\alpha_i$  та атомний об'єм  $\Omega_a$  визначаються тільки параметрами елемента сорту  $i$ . Зміна діаметру частинки  $D$  також залежить від швидкості випаровування елементів:

$$\frac{dD}{dt} = - \frac{\mu}{\rho_a N_A D^2} \sum_{i=1}^3 \frac{dN_{vap,i}}{dt} \quad (13)$$

де сума береться по всім елементам, що випаровуються. Чисельно розв'язане рівняння (12) з урахуванням (10) та (13) дає шукані залежності концентрації елементів від діаметру, що задовільно описують експериментальні дані. Отже, ключовими чинниками, що визначають зміни складу частинок, загартованих із рідкої фази, є тиск насиченої пари компонентів сплаву та транспорт елементів до поверхні рідких частинок.

В п'ятому розділі досліджуються фактори, що впливають на механізми формування диспергованих методом ОЕІД частинок сплавів, їх структуру і мікроструктуру. Чисельні оцінки, зроблені на основі моделі сферичної частинки (краплі), яка рухається в рідині (Рис. 20), із використанням фізичних властивостей рідин, характеристик частинки та її руху, показують, що 1) молекулярний режим теплообміну розплавлених крапель із оточуючим середовищем триває до декількох мксек і помітне падіння температури в декілька сотень градусів очікується лише для субмікронних крапель в криогенних рідинах; 2) перехід від режиму примусового до природного конвективного теплообміну відбувається до остаточного загальмування частинки; зменшення температури за цей час за рахунок втрат на випаровування та випромінювання пропорційний діаметру частинки; 3) після зупинки природний

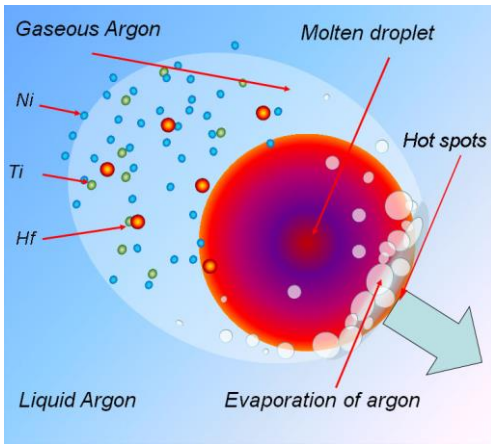


Рис. 20 Рух частинки в сорочці із випарів через рідину.

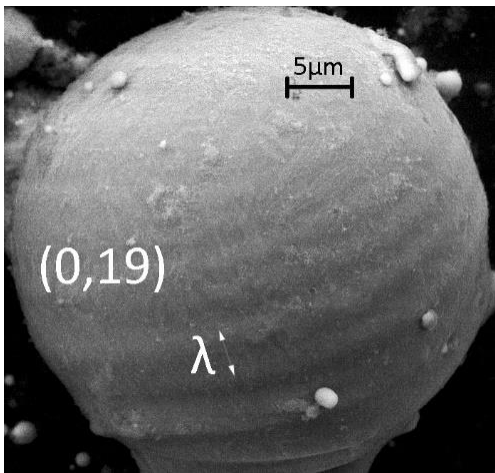


Рис. 21 Застиглі хвильові збурення на поверхні частинки Cu-Al-Ni.  $\lambda$  – довжина хвилі.

конвективний теплообмін в режимі плівкового кипіння є домінуючим. Ключовим фактором, контролюючим характер теплообміну між частинками і рідинами, є розмір частинок, а в режимі примусової конвекції і їх початкова швидкість. До моменту гальмування в рідині падіння початкової температури, яка лежить між температурами плавлення і кипіння, для менших частинок є меншим, а тому їх випаровування є інтенсивнішим. Аналіз кореляцій, які використовуються для описання теплообміну в різних режимах (закон «степені  $1/4$ », модель Епштейна-Хаусера, кореляція Ранза-Маршала) показує, що їхні залежності від температури незначні, а від початкової швидкості – підкореневі. Розподіли за розмірами, початковими температурами та швидкостями визначають цілий спектр сценаріїв охолодження, а відтак, і твердіння розплавлених частинок.

Експериментальна оцінка швидкості гарту *in situ* в криогенних рідинах робилась трьома способами. За аналізом осцилюючих згасаючих  $l$ -ї моди осциляторних збурень на поверхні затверділої краплі розплаву радіусу  $R$ , густиною  $\rho$ , в'язкості  $\eta$  (Рис. 21) визначено час їх згасання: Звідси вибравши початкову температуру між температурою кипіння та плавлення, можна знайти верхнє значення швидкості охолодження –  $CR = (8 \pm 5) \cdot 10^8 \text{ K/сек}$ .

Швидкості охолодження [K/сек] в

$$\tau_l = \frac{\rho}{\eta} \frac{R^2}{(l-1)(2l+1)}, \quad l = 2, 3, \dots, \quad (14)$$

твердому  $CR_{SS}$ , рідкому  $CR_{LS}$ , кашеподібному  $CR_{MS}$  станах частинок Ti діаметром  $d$  [μm], визначені в моделі нітридизації частинок Ti можуть бути подані в інваріантній формі, зокрема в твердому стані –  $CR_{SS} \cdot d^2 = 2 \cdot 10^7$ . Швидкості гарту співвідносяться як:  $CR_{LS} \approx (1 \div 10) CR_{SS}$  та  $CR_{MS} < CR_{SS}$ . В моделі приріст маси  $\Delta m$  за рахунок дифузії нітрогену через поверхню частинки  $S$  контролюється параболічною кінетикою [17]:

$$d \left( \frac{\Delta m}{S} \right)^2 = K dt, \quad K = K_0 \exp \left( - \frac{Q}{RT} \right), \quad (15)$$

де  $R$  – універсальна газова стала,  $Q$  – енергія активації дифузії в титані. Інтегрування (15) дозволяє знайти приріст маси частинки, а через нього вміст нітрогену і порівняти його із експериментально визначеним вмістом нітрогену в порошку Ti. Сам же приріст залежить від швидкості охолодження в рідкому, кашеподібному та твердому станах частинки і зрештою визначається параметрами «траєкторії» нітрогенізації (Рис. 22), які також можуть бути визначені із структурних даних.

Ще одна оцінка ґрунтується на відомих закономірностях, за якими характерні масштаби мікроструктури  $\lambda_i$  залежать від швидкості охолодження  $\lambda_i = c \dot{T}^m$ , а тому і від розмірів швидкогатованих частинок  $\lambda_i = a d^n$ . Швидкість охолодження частинки

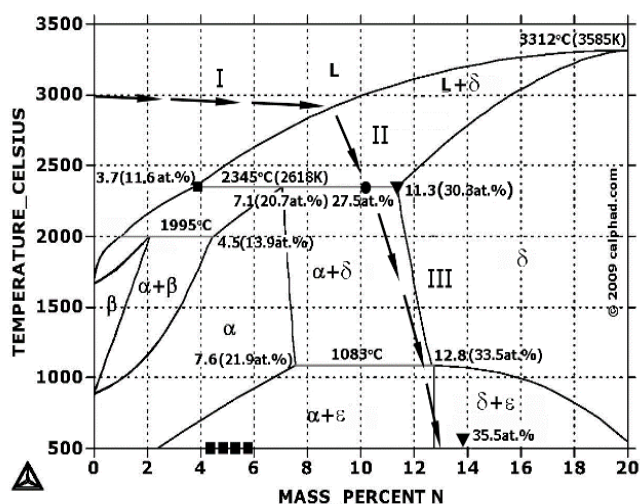


Рис. 22 «Траєкторія» нітридізації Ti. Вміст N: • – в мікронних, ■ – в розчині нітрогену в α-Ti, трикутники – в нано частинках δ-TiNx.

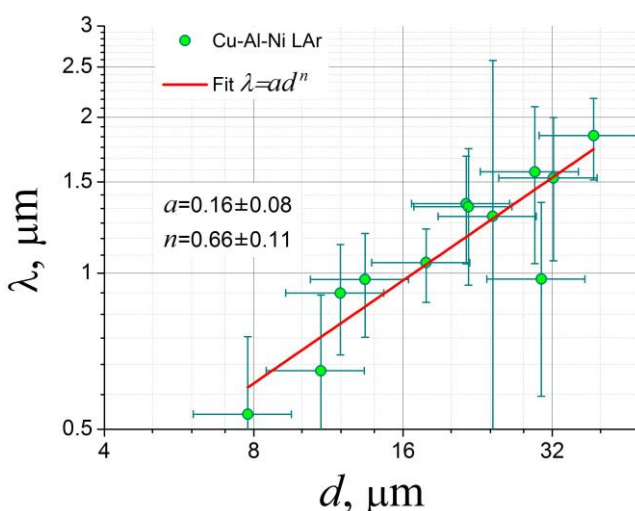


Рис. 23 Типова залежність розміру λ мікроструктури від характерних розмірів частинок порошків Cu-Al-Ni.

густиною  $\rho_{md}$  теплоємності  $C_{md}$  в рідину з температурою  $T_l$  визначається формулою:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{6\lambda_g Nu \cdot (T - T_l)}{C_{md} \rho_{md} d^2} = -\frac{\alpha Nu}{d^2} = -\alpha \beta d^{\gamma-2}, \text{ де } m = \frac{n}{\gamma - 2} \quad (16)$$

де  $\beta$  та  $\alpha$  – коефіцієнти пропорційності, що залежать від теплофізичних властивостей середовища і розплавленої частинки та її температури, а  $\gamma$  – показник в залежності числа Нуссельта від діаметру. Аналіз параметрів степеневих залежностей характерних масштабів мікроструктури частинок від їх розмірів (Рис. 23) показав, що швидкість гарту частинок в криогенних рідинах  $dT/dt$  та коефіцієнт теплопередачі  $h$  між частинкою і рідиною, оцінені для різних моделей тепловідводу, більші для частинок, отриманих в рідкому нітрогені, ніж в Ar. Моделі плівкового кипіння дають близькі значення  $dT/dt$  та  $h$ , приблизно в 20 разів менші, ніж для кореляції Ранза-Маршалла, для якої  $dT/dt$  одного порядку із оцінкою за нітридізацією Ti.

В частинках, утворених із рідкої фази, в сплавах, що містять хімічно активні елементи (Ti, Zr, Hf), при їх взаємодії із домішками робочої рідини або із самою рідиною кристалізація переважно відбувається з поверхні. Такі частинки мають практично гладку поверхню (Рис. 16a). Кристалізація з поверхні частинок переважно носить множинний характер (Рис. 24), а самі частинки знаходяться в полікристалічному стані. Кристалізація із середини частинки притаманна сплавам із менш активними елементами. Зародження всередині відбувається переважно із одного центру, частинки знаходяться в монокристалічному стані, поверхня частинки вкрита пухірцями типу «апельсинової шкірки», які є продовженням дендритів, комірок і ліквациї, що утворюються всередині частинки (Рис. 25). Найменші частинки мають дрібнішу мікроструктуру. Показник залежності  $\lambda_i = ad^n$  становив:  $\approx 0.55$  для сплаву Ni-Al з комірчастою мікроструктурою,  $\approx 1$  для сплавів Ti-Ni-Zr, Ti-Ni-Hf з дендритною або проміжною структурою та  $\approx 0.65$  для невираженої мікроструктури Ni-Mn-Ga та Cu-Al-Ni. Степінь однорідності мікроструктури частинок сплавів Ni-Al, Ni-Mn-Ga та Cu-Al-Ni тим більше, чим ближче склад сплаву до вершини куполу відповідного інтерметалічного з'єднання (NiAl, Ni<sub>2</sub>MnGa, Cu<sub>3</sub>Al).

Характерною особливістю диспергованих методом ОЕІД сплавів є порожнисті частинки, формування яких завдячує об'ємному ефекту при кристалізації або виходом розчиненого газу при стрімкому падінні тиску після припинення



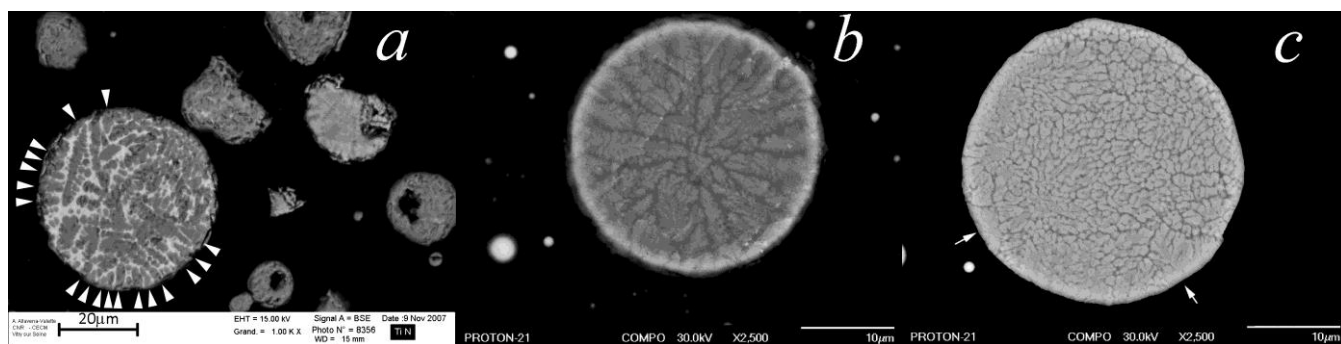


Рис. 24 На поверхні частинок Ti (a), Ti-Ni-Cu-Zr (b), Ti-Ni-Hf (c) зароджуються дендрити і поширюються до центру або трансформуються в комірчасту структуру.

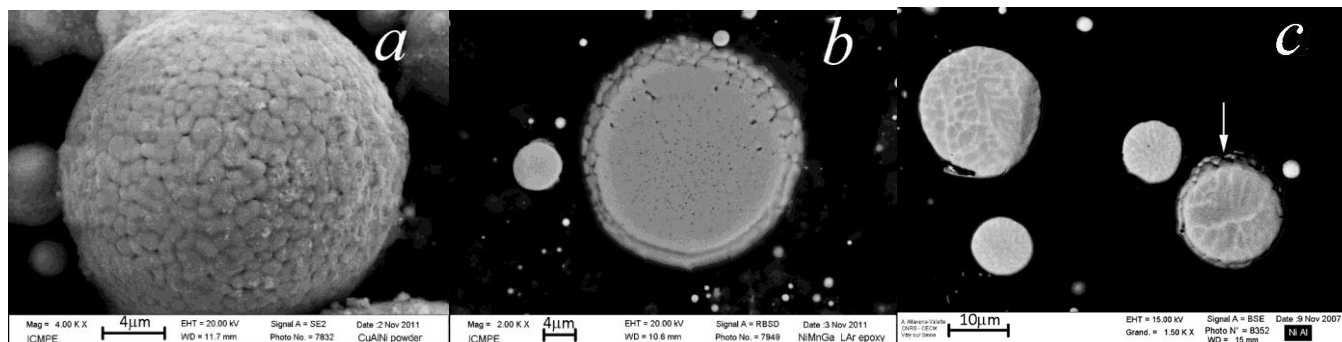


Рис. 25 а) поверхня типу «апельсінова шкірка» частинки Cu-Al-Ni; відтворення на поверхні слабких ліквацій в Ni-Mn-Ga (b) та комірчастої структури в Ni-Al (c).

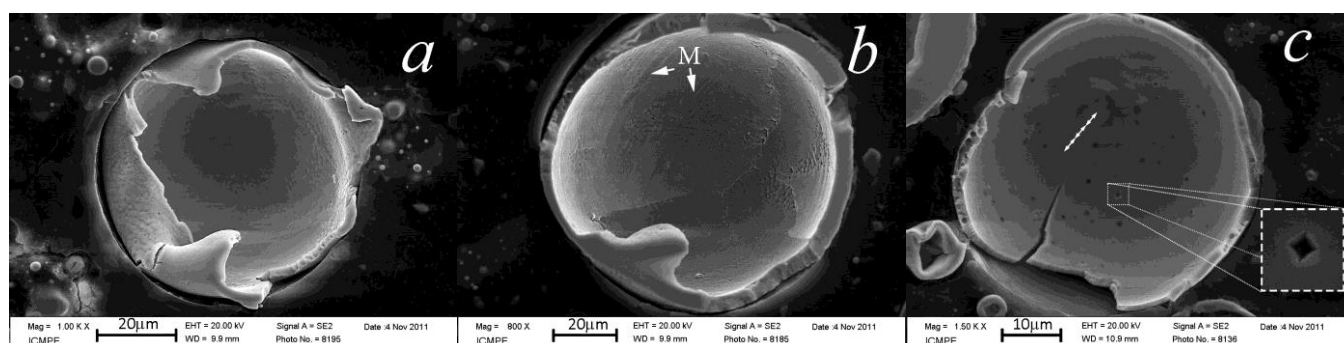


Рис. 26 Частинки Ni-Al (a, b) та Ni-Mn-Ga (c), отримані в рідкому N із поверхнею «апельсинова шкірка» (a) та дендритами на поверхні (b). М – мартенситний рельєф.

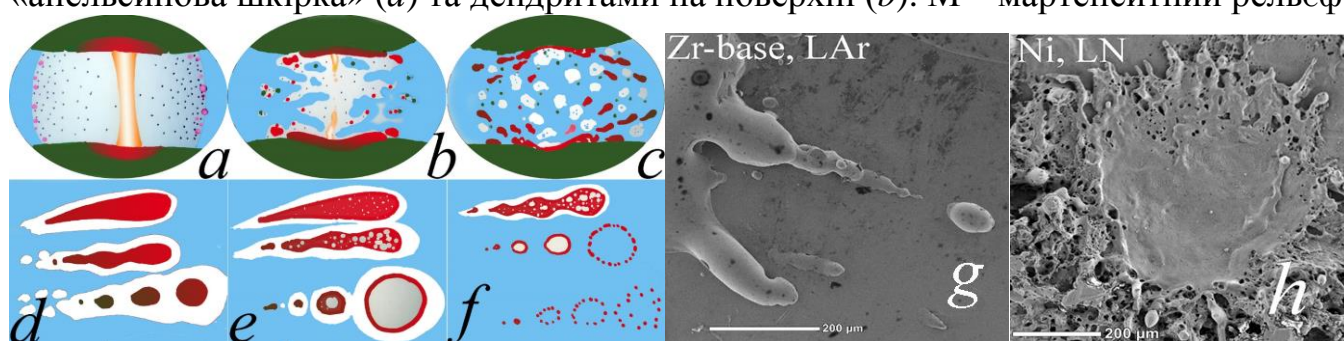


Рис. 27 а) – парогазовий міхур із конденсованими частинками навколо плазмового каналу між басейнами розплаву в катодній та анодній плямах; б) – руйнація міхура; с) – викид джетів розплаву; d) – фрагментація джетів; е) – утворення порожнистих частинок та їх руйнування із утворенням дрібнодисперсних (f); g) – викинуті і застигли джети - струмені розплаву із кратеров-лунок на поверхні електродів (h).

електричного розряду. Перший механізм домінує при твердінні частинок з поверхні (Ti, Ti-Ni-Zr, Ti-Ni-Hf) або вітрифікації сплаву (Zr-Cu-Ni-Ti-Al) і спричиняє появу



відносно невеликих пор (Рис. 24а). Другий спричиняє появу тонкостінних частинок-сфер переважно в сплавах на основі Ni (Рис. 26). Обрахунки показують, що цьому значною мірою сприяє порівняно велика розчинність нітрогену в розплавах нікелевих сплавів і зівертовська (підкоренева) залежність розчиненості нітрогену від тиску.

Первинний механізм порошкоутворення мікронних частинок обумовлений викидом джетів і крапель розплавленого матеріалу із кратерів-лунок на поверхні «частинок-електродів» (Рис. 27g,f) після завершення електричного розряду (Рис. 27c). Вторинний механізм обумовлений руйнуванням джетів за рахунок Релєєвської нестійкості і їх фрагментацією (Рис. 27d) із утворенням частинок, менших за діаметр джета. Утворення найдрібніших частинок нанофракції завдячує конденсації парів елементів сплаву під час розряду на стінках газового пухиря (Рис. 27f) та на стінках газової плівки, що огортає краплю розплаву під час її охолодження. Частинки субмікронних розмірів утворюються в результаті коалесценції (Рис. 16f, Рис. 18b) або вибуху порожнистих частинок (Рис. 27f). Наночастинки є переважно сумішшю оксидів та, імовірно, гідроксидів елементів. Субмікронні частинки Cu-Al-Ni завдяки малій різниці в швидкостях випаровування Cu та Al конденсуються в сплав складом, близьким до майстер-сплаву. Склад частинок  $\text{Ni}_{64.2}\text{Al}_{35.8}$  розмірами  $>50$  нм практично збігався зі складом майстер-сплаву завдяки близькості його складу до складу, при якому активності Ni та Al в розплаві дорівнюють таким в ідеальному розчині.

**Шостий розділ** присвячений структурним фазовим перетворенням в частинках, диспергованих методом ОЕІД сплавів. В порошках Ti-Ni-Zr та Ti-Ni-Hf в нанофракції результатом одночасного перебігу реакції відновлення  $\text{NiO} \leftrightarrow \text{Ni} + [\text{O}]$  та окиснення  $\text{TiO} + [\text{O}] \leftrightarrow \text{TiO}_2$  є утворення елементного Ni і стабільного оксиду  $\text{TiO}_2$ , що супроводжується потужним тепловиділенням з максимумом при  $\sim 900^\circ\text{C}$  (Рис. 28). В порошок Cu-Al-Ni алюмотермічні реакції між частинками порошку різних фракцій супроводжуються потужним тепловиділенням (Рис. 29a); оксид CuO частково відновлюється до  $\text{Cu}_2\text{O}$  і утворюється  $\delta$ -фаза (Рис. 29б). Послідовність структурних ФП при нагріванні практично така ж, як і в масивному матеріалі (Рис. 30a). Відпал у водні при  $290^\circ\text{C}$  частково відновлює оксид CuO (Рис. 29б), послаблює процеси  $\beta_2 \rightarrow \gamma_2 + \alpha$  розпаду та утворення  $\delta$ -фази, зменшує інтенсивність алюмотермічних реакцій. Причиною змін є зменшення кількості вакансій гарту. В порошок Ni-Mn-Ga кисень від оксидів Ni та Ga переміщається до марганцю, утворюючи оксид MnO, тим самим сприяючи утворенню і  $\text{Ni}_3\text{Ga}$ . Характер МП в порошках визначається мікроструктурою мікронних частинок, сформованою під час кристалізації або відпалів порошку. В частинках диспергованих сплавів на основі Ti-Ni B2 та B19' фази були домінантними. Дендритна або комірчаста структура (Рис. 24b,c), стінки комірок якої є  $\text{Ti}(\text{Zr,Hf})_2\text{Ni}$ , обумовлюють розтягнуте, багатостадійне і неінтенсивне МП (Рис.

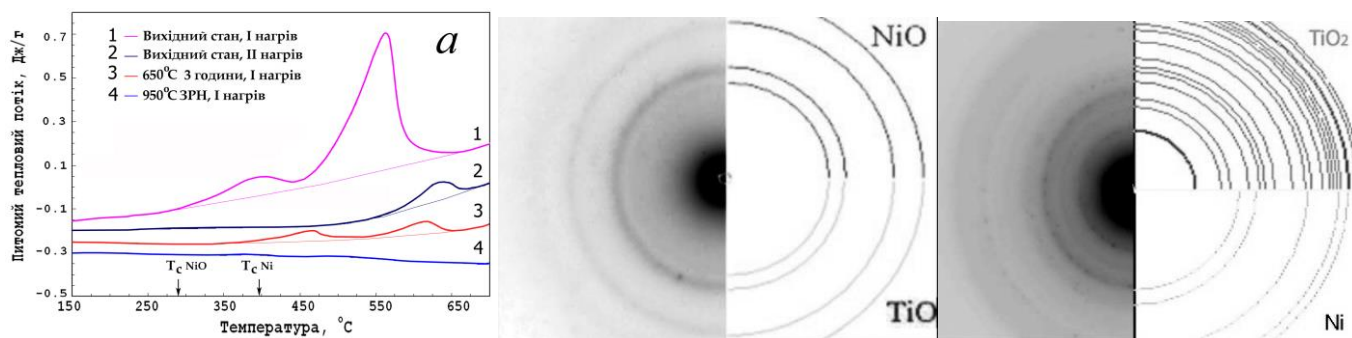


Рис. 28 а) ДСК криві нагріву порошку Ti-Ni-Zr-Cu. Електроннограма нанофракції Ti-Ni-Zr-Cu містить кільцеві рефлекси від NiO та TiO до експозиції (b) і Ni та  $\text{TiO}_2$  після експозиції інтенсивним електронним променем (c) в колоні мікроскопу.

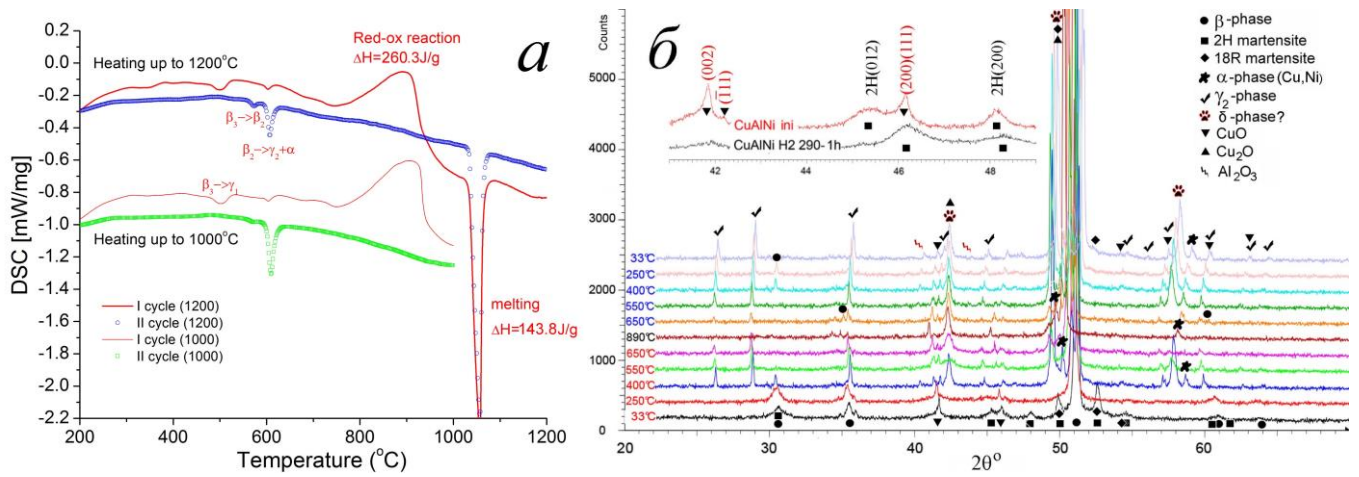


Рис. 29 а) ВТ ДСК аналіз порошків Cu-Al-Ni (тільки нагрів); б) ВТ РСА порошку Cu-Al-Ni; спектри знизу-вверх – нагрівання-охолодження; на вставці фрагмент спектрів порошків свіжеотриманого і відпаленого в  $H_2$  при 290°C протягом 1 години.

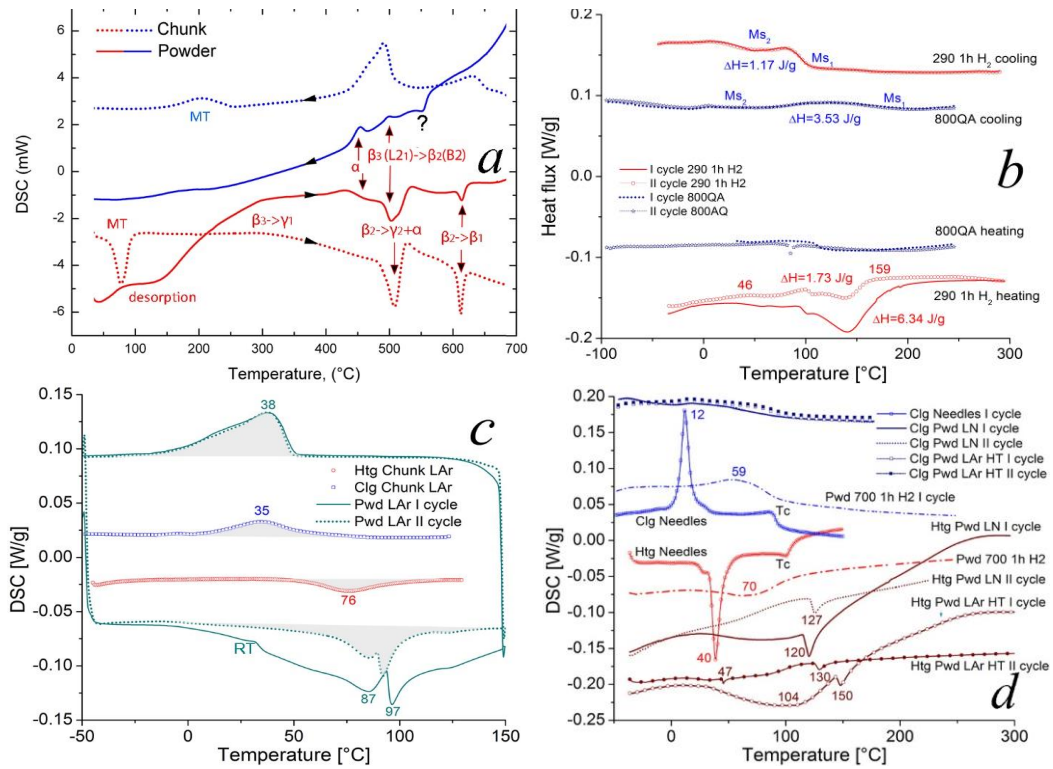


Рис. 30 ДСК аналіз порошків Cu-Al-Ni (а, б): а) – нагрів та охолодження сплаву і порошку, б) – 2 цикла після обробок: відпалу порошку в  $H_2$  та загартування від 800°C; с) – порошок і сплав Ti-Ni-Zr-Cu; е) – низько- (-50÷300°C) та високотемпературний (НТ – до 700°C) цикли порошків Ni-Mn-Ga. Цифри – температури особливостей,  $\Delta H$ ,  $M_p$ ,  $A_p$ ,  $T_c$  – тепловий ефект, температури мартенситного, аустенітного піків та точка Кюрі; Chunk, Powder(Pwd) – шматочок сплаву, порошок, відповідно. Htg(Clg) – нагрів (охолодження) на першому та ддругому циклах (I(II) cycle).

30с). МП в порошку Cu-Al-Ni слабо виражене, розтягнуте і не інтенсифікується ні загартуванням із  $\beta$  області, ні відпалом у  $H_2$  при 290°C (Рис. 30б). Спостерігається в основному 2Н і невелика кількість 18R мартенситу (Рис. 29б). В частинках механічної фракції  $Ni_{47}Mn_{31}Ga_{22}$  МП  $L2_1 \rightarrow 5M$  та магнітне перетворення мають всі ознаки ФП в масивних зразках. В ЕІ порошках ФП малоінтенсивні, МП відбувається, як і магнітне перетворення, в широкому температурному інтервалі (Рис. 30д), що

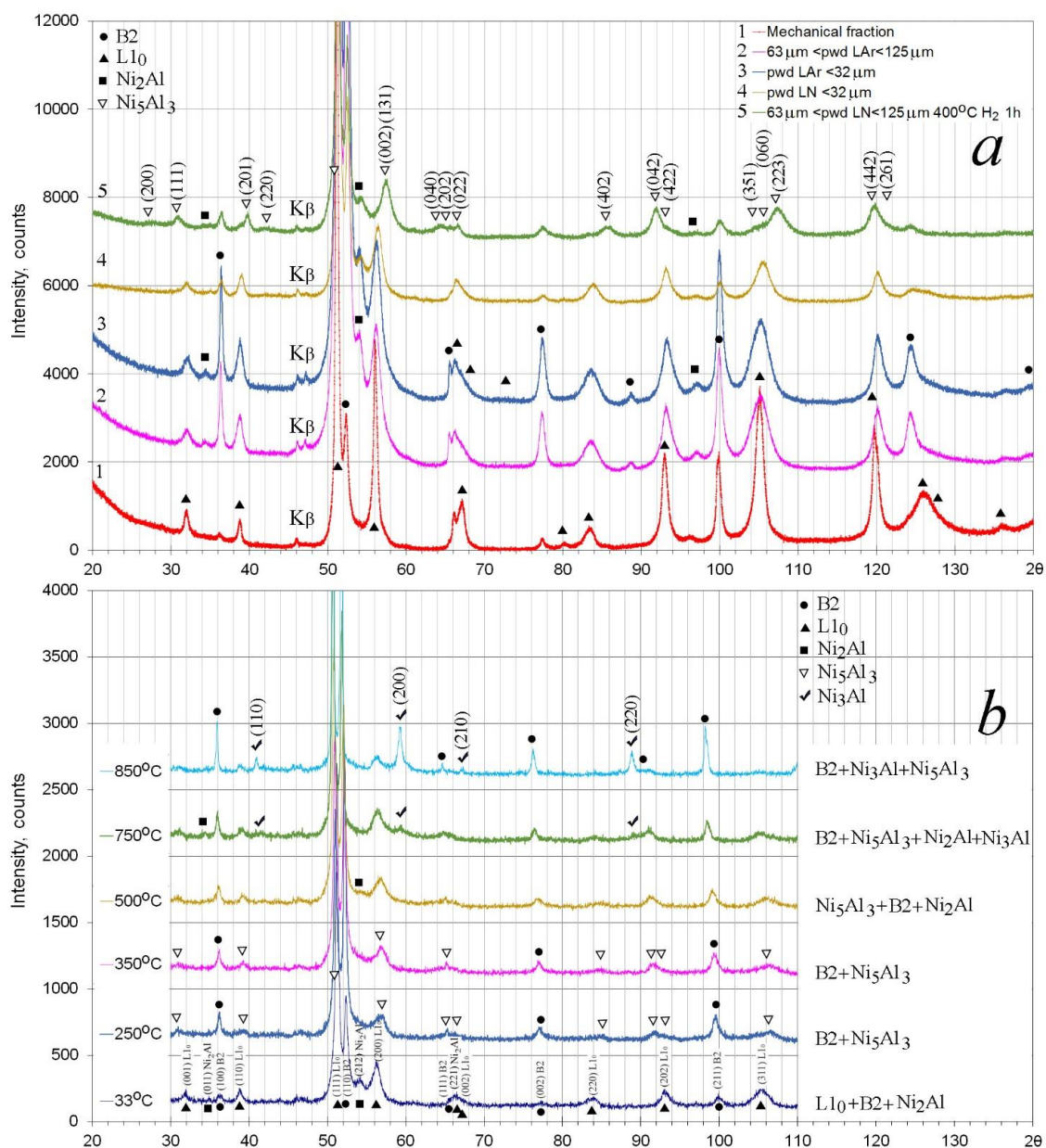


Рис. 31 РСА порошку  $\text{Ni}_{61.9}\text{Al}_{38.1}$ . *a*) – фракції порошку, отриманого в рідкому аргоні (pwd LAr) та рідкому нітрогені (pwd LN); *b*) – спектри, скановані при різних температурах від свіжеотриманого порошку, одержаного в рідкому нітрогені. На (*a*) індексовано лінії від  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ , на (*b*) – від  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , B2,  $\text{L}_{10}$  та  $\text{Ni}_2\text{Al}$ .

зумовлено різним складом окремих мікронних частинок. Інтенсивність МП в порошку  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$ , отриманому в рідкому нітрогені, менше, ніж в отриманому в Ar, що пов'язується з меншою степенню упорядкування аустеніту завдяки розчиненому в частинках нітрогену. Після відпалів нижче та вище температури  $\text{B2} \rightarrow \text{L}_{21}$  впорядкування МП локалізувалось та інтенсифікувалось тим більше, чим тривалішим був відпал.

В усіх порошках на першому циклі нагрівання в калориметрі МП маскувалось розлогим ендотермічним піком (Рис. 30). Це зумовлено тим, що порошки сплавів адсорбують під час отримання та зберігання до декількох вагових відсотків парів води та інших газів. При нагріванні до  $\sim 450^\circ\text{C}$  гази виділяються із значним тепловиділенням, що є результатом процесів десорбції хімічно адсорбованих газів.

Значні швидкості охолодження в процесі гартування *in situ* частинок порошку



$\text{Ni}_{61.9}\text{Al}_{38.1}$  придушують утворення фаз  $\text{Ni}_3\text{Al}$  та  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  (Рис. 31), проте не запобігають утворенню комірчастої структури із збагаченими на  $\text{Ni}$  стінками (Рис. 32а, 27с) та збільшенню об'єму елементарної комірки В2-фази. Останнє зумовлене великою кількістю вакансій і дефектів гарту, тим більшою, чим менше частинка внаслідок більшої швидкості охолодження. Релаксація дефектів в тонкостінних порожнистих частинках, отриманих в рідкому нітрогені, зумовлює більшу кількість в них мартенситу і меншу  $\text{Ni}_2\text{Al}$  у порівнянні із отриманими в рідкому  $\text{Ar}$ . Ці ж дефекти обумовлюють швидкий розпад  $\text{L1}_0 \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$  при нагріві (Рис. 31б). Мартенсит в мікронних частинках диспергованого сплаву  $\text{Ni}_{61.9}\text{Al}_{38.1}$  має  $\text{L1}_0$  структуру. Наявність адаптивного 7R мартенситу не виключають такі аргументи: тонкопластинчаста структура кристалів мартенситу, висока адаптивна спроможність, яка проявляється в рості кристалів мартенситу на сферичних поверхнях порожнистих частинок (Рис. 32b) та когерентне зародження на границях комірок частинок (Рис. 32а), яке корелює із модуляційною моделлю 7R мартенситу.

Адаптивна природа мартенситу проявилась і в диспергованих сплавах  $\text{Ni-Mn-Ga}$ . В процесі відпалів під час нагрівання порошку  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$  на поверхні сферичних частинок формується шар  $\sim 0.5$  мкм (Рис. 33) внаслідок поступового стоплення нанofракції в рідкий розчин із складом ближче до «галієвого» боку діаграми  $\text{Ni-Mn-Ga}$ . При охолодженні розчин кристалізується, утворюючи фасеточні структури із правильною кристалографічною огранкою і мартенситним рельєфом (Рис. 33а,б) в тих областях поверхні, де склад близький до складу ядра частинки. Зростання після відпалів долі 14М мартенситу за рахунок зменшення немодульованого радше зумовлено його адаптивними властивостями, необхідними для компенсації напружень в утворених структурах, а не зміною складу частинок.

Встановлено, що більшість частинок порошку  $\text{Ni-Al}$ , отриманого в рідкому  $\text{Ar}$ , розмірами від 15 до 50 нм мають середній склад  $\text{Ni}_{64.2}\text{Al}_{35.8}$  і двійникову структуру, асоційовану із мартенситом (Рис. 34а, б, с). Підтвердженням є склад, що відповідає температурі МП значно вище кімнатної, збіг параметрів ґратниці із параметрами  $\text{L1}_0$  мартенситу (Рис. 34f) та відсутність необхідності попередніх відпалів для утворення такої структури. Таким чином, в цих наночастинках структуроутворення мартенситу подібно до ФП другого роду, внаслідок чого мартенситна фаза однієї орієнтації заповнює весь об'єм частинки, не утворюючи окремих доменів або кристалів.

**Сьомий розділ** присвячено особливостям консолідації порошків, виготовлених із попередньо виплавлених сплавів традиційними методами і методом іскро-плазмового синтезу (ІПС). Встановлено, що 1) консолідація порошків, виготовлених із попередньо виплавлених сплавів без прикладання тиску, зокрема при отриманні пін із  $\text{Cu-Al-Ni}$ , є малоефективною внаслідок відсутності різниці хімічних потенціалів між мікронними частинками, окиснення порошку та взаємодії із продуктами розпаду карбаміду; 2) підвищення температури витримки зразків, отриманих методом холодного пресування сумішей частинок диспергованих сплавів  $\text{Cu-Al-Ni}$  та  $\text{Ni-Al}$ , стимулює спікання завдяки взаємній дифузії  $\text{Ni}$  та  $\text{Cu}$ , проте збільшує ймовірність окиснення поверхні порошків.

Локальні перегріви, прикладений тиск і реакційна природа синтерингу нанofракції ЕІ порошків сприяють швидкій консолідації методом ІПС. В методі іскро-плазмового спікання одночасне стиснення зразка і нагрів електричним струмом дозволяють отримувати щільні матеріали протягом декількох хвилин [11]. Температура синтезу зменшується на декілька сотень градусів у порівнянні з традиційним спіканням. В роботі було синтезовано ЕІ порошки сплавів  $\text{Ti-Ni-Hf}$ ,  $\text{Ni-Al}$ ,  $\text{Cu-Al-Ni}$ ,  $\text{Ni-Mn-Ga}$  та нітриду титану  $\text{Ti-N}$ . Типова програма синтезу та

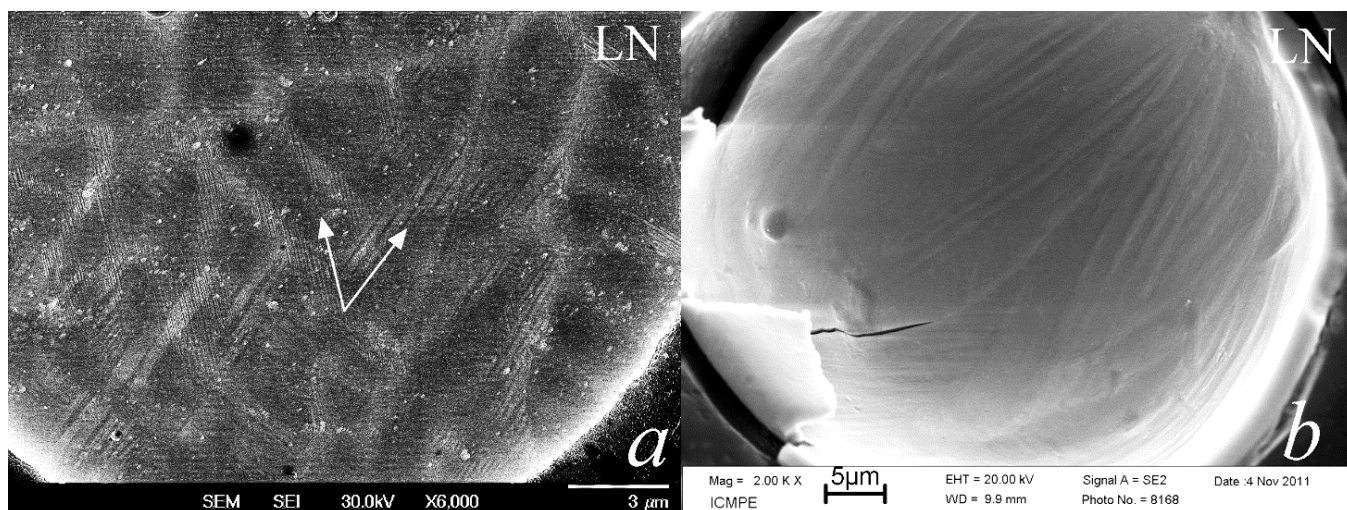


Рис. 32 Морфологія мартенситу в частинках порошку  $\text{Ni}_{61.9}\text{Al}_{38.1}$ . *a)* Пластини двох орієнтацій присутні в світлих областях, збагачених на  $\text{Ni}$ , що утворюють мереживо комірок; *b)* кристали мартенситу із внутрішнього боку порожнистої частинки.

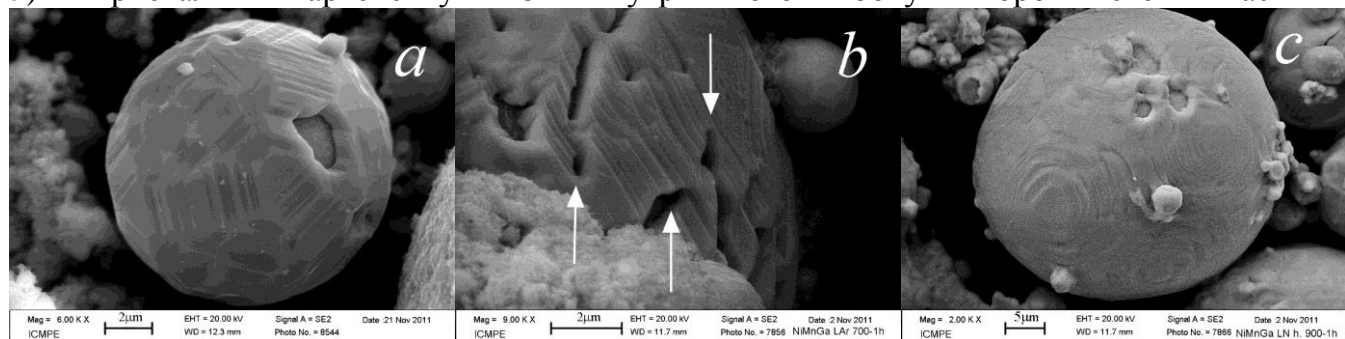


Рис. 33 Поверхня частинок  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$  після відпалу в  $\text{H}_2$ : *a)*, *b)* – при  $700^\circ\text{C}$ , *c)* – при  $900^\circ\text{C}$  протягом 1 години. Фасеточні структури у вигляді правильних багатогранників на *a)* деградує в заокруглені на *c)*. Розриви в поверхневому шарі (показано стрілками на *c)* не переривають ріст мартенситних кристалів.

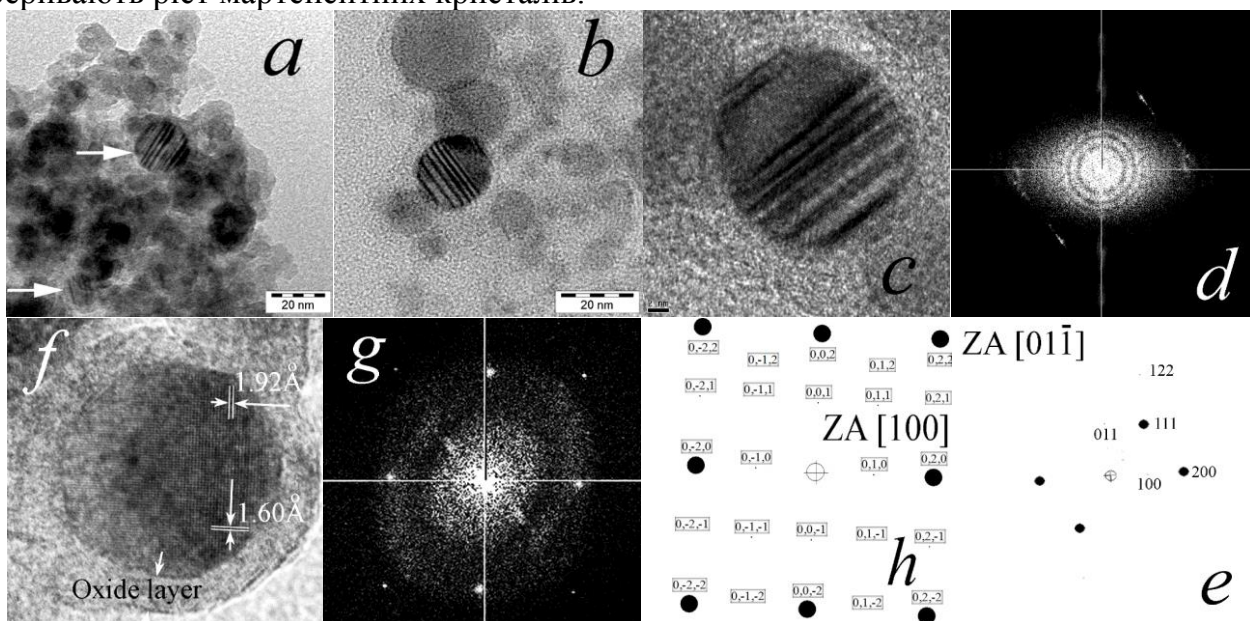


Рис. 34 *a)*, *b)* – ПЕМ зображення частинок  $\text{Ni}_{64.2}\text{Al}_{35.8}$ ; *c)*, *d)* – зображення частинки із двійниковою структурою і його FFT образ з інтерперетацією на *e)*. Площина двійникування  $(11\bar{1})_{\text{ГЦТ}}$ . Ось зони  $(01\bar{1})_{\text{ГЦТ}}$ . *f)* – ПЕМ зображення ВРЗ частинки із орієнтацією  $(100)_{\text{ГЦТ}}$ , його FFT образ *g)* та інтерпретація *h)*.

параметри, що реєструються в процесі, наведені на Рис. 35 та Таблиці 4. подано

режими спікання, де  $T_{Sint}$  – фінальна температура синтезу;  $t_s$  – тривалість ізотермічної та витримки.

Було встановлено, що консолідація ЕІ порошків методом ІПС іде мінімум в два етапи (Рис. 35б). Після низькотемпературного етапу ( $< \sim 400^\circ\text{C}$ ) зразки мають малу щільність і легко руйнуються. Ущільнення після високотемпературних етапів ( $> \sim 600^\circ\text{C}$ ) забезпечує синтез і щільність зразків не менше 95% від теоретичної. Встановлено, що ущільнення протягом низькотемпературного етапу зумовлено перегрупуванням і пластичною деформацією частинок. Температура закінчення низькотемпературного етапу ІПС консолідації ЕІ порошків сплавів з ЕПФ відповідає ефективному тиску  $P_{eff}$ , який із урахуванням фактору інтенсифікації тиску:

$$\phi = \frac{P_{eff}}{P_{app}} = \exp(\alpha(1 - d)), \quad (17)$$

наближено дорівнює  $\sigma_{0.2}$  матеріалу, де  $P_{app}$  – прикладений тиск,  $d = \rho/\rho_{theor}$  – відносна густини зразка,  $\alpha$  – підгоночний параметр. На цьому етапі наночастинки знаходяться в умовах звичайного синтезу, мікронні частинки виконують роль скелета зразка. Оскільки нанофракція утворена переважно із оксидів різного складу, то за певних температур між ними відбувається інтенсивний реактивний синтез внаслідок редокс реакцій. Саме алюмотермічні реакції із значним тепловиділенням (Рис. 29а) стали причиною розплавлення зразка при температурі  $890^\circ\text{C}$ .

Оскільки параметри, при яких відбувається основний високотемпературний етап консолідації (гомологічні температури  $T_H \approx 0.5 \div 0.8$ , нормалізовані напруження  $\sigma/\mu \approx 0.2 \div 2 \cdot 10^{-3}$ , швидкість деформації  $\dot{\epsilon} \sim 1 \div 5 \cdot 10^{-3} \text{сек}^{-1}$ ), для всіх матеріалів мали приблизно однакові значення, після аналізу карт деформації було зроблено висновок, що домінуючим механізмом основного високотемпературного етапу ущільнення є механізм дислокаційно індукованої ступенної повзучості Дорна ( $\dot{\epsilon} = \sigma^n$ ) з дифузійно контрольованим синтерінгом мікронних частинок. Кінетичне рівняння для відносної швидкості ущільнення  $\dot{\epsilon}$  можна записати як [18]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{BD\mu_{eff}b}{kT} \left(\frac{b}{G}\right)^m \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n, \quad (18)$$

де  $b$  – вектор Бюргерса. Напруження  $\sigma_{eff}$  пропорційне прикладеному тиску із коефіцієнтом пропорційності  $\phi$  (17). Ефективний модуль зсуву  $\mu_{eff}$  в пористому матеріалі пропорційний фізичному модулю зсуву  $\mu$ :

$$\mu_{eff} = \frac{d-d_0}{1-d_0} \mu, \quad (19)$$

Із урахуванням того, що  $\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dd}{dt} = -\frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$  виражається через усадку висоти  $h$  циліндричного зразка, формула (18) набуває вигляду:

$$\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{d} \frac{dd}{dt} = \frac{BD_0b}{k} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \left(\frac{b}{G}\right)^m \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n, \quad (20)$$

Тут  $K = \frac{BD_0b}{k}$  – константа. Відмінності в отриманих  $\ln-\ln$  залежностях для зразків, консолідованих із порошків різної дисперсності, проявлялися тільки в значенні Константи  $\ln\left(\frac{b}{G}\right)^m$ . Подавши ліву частину прологарифмованого рівняння (20) як функцію  $1/T$ , можна отримати значення енергії активації  $E_a$ , якщо відомий показник  $n$ . Значення  $n$  можна отримати із графіків залежності логарифму лівої частини від логарифму  $\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)$  при сталих температурах. Проте тривалість витримки при температурах, за яких явища повзучості стають помітними, була недостатньою



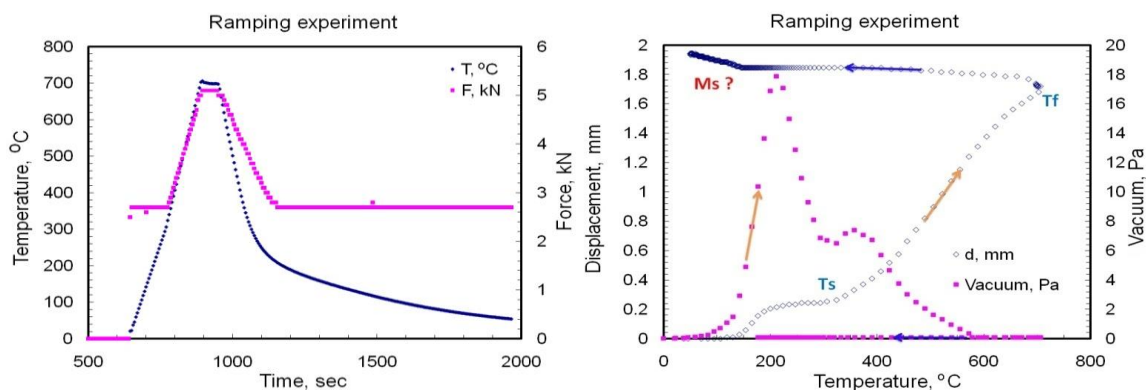


Рис. 35 Приклад режиму ІПС: ліворуч – програма CAN-700-RPM-1 спікання при 700оС протягом 1 хв.; праворуч – усадка зразка і вакуум в камері як функції температури.

Таблиця 4 Режими ІПС порошків  $Ni_{49.0}Mn_{28.5}Ga_{22.5}$ . для надійного визначення  $n$ .

Температура відпалу в $H_2$ , °C	Тривалість, год	$T_{Sint}$ , °C	$t_s$ , хв.
	–	700 800 900	16
350	1	– 800 900	16
350	1	700 – –	16
700	1	700 – –	16
900	1	700 – –	16

Тому при аналізі кожного матеріалу використовувались літературні дані або для значень  $E_a$ , або для значень показника  $n$ . Приклади  $\ln-\ln$  залежностей наведено на Рис. 36. За встановленими значеннями

показника  $n$  або енергії активації повзучості  $E_a$  було зроблено такі висновки.

Для ЕІ порошків Ti-Ni-Hf значення експонент ( $n > 3$ ) на основному етапі ущільнення типове для механізму повзучості, зумовленому термоактивованим рухом дислокацій. Значення  $n=1.2$ , для етапу ущільнення при  $T > 940^\circ C$  свідчить про консолідацію за участю рідкої фази. Показники степені  $n > 6$  для низькотемпературного етапу ущільнення порошків Ni-Al свідчать про контрольований ковзанням механізм деформації, можливо, зумовлений зворотнім

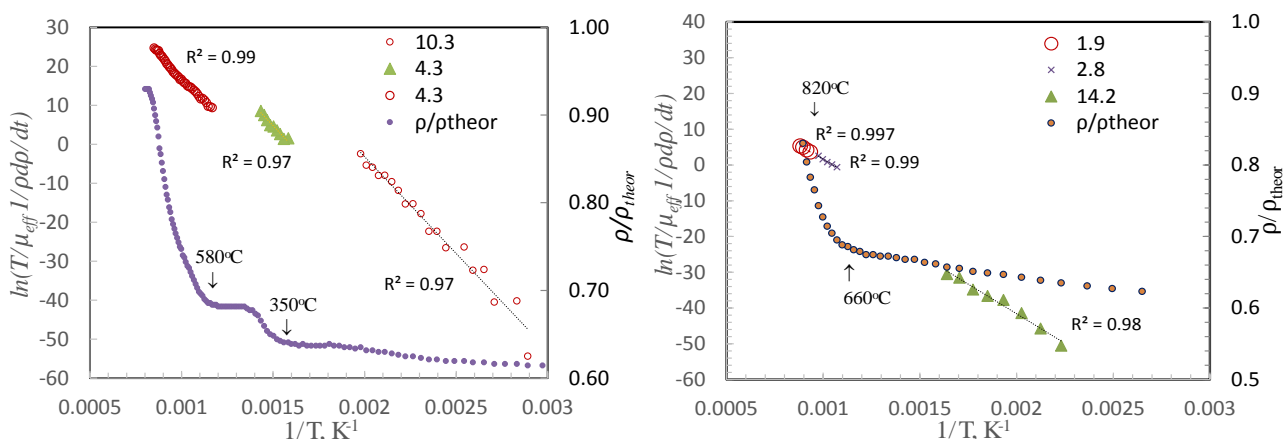


Рис. 36 Залежності  $\ln\left(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{d} \frac{dd}{dt}\right)$  та відносної густини  $d = \frac{\rho}{\rho_{theor}}$  від  $1/T$  для

консолідованих порошків а) Ti-Ni-Hf та б) Ni-Al. Стрілки – температура початку чергового етапу консолідації. Цифри в легенді вказують значення показника  $n$  рівняння Дорна, що забезпечує значення енергії активації  $\sim 400$  кДж/моль (а) і 275 кДж/моль (б) на кожному із етапів – значення енергії активації для сплавів на основі Ti-Ni-Hf та Ni-Al, відповідно.

МП. Ущільнення на високотемпературному етапі великорозмірних фракцій порошків контролювано механізмами повзучості, притаманними масивним сплавам Ni-Al. Менші фракції демонструють більший опір ущільненню, що проявляється в меншому значенні показників деформаційних експонент або більших значень енергії активації повзучості.

При ущільненні порошків Cu-Al-Ni значення  $E_a$  є найбільшим для режиму, в якому температура і струм зростають лінійно, оскільки менша кількість контактів між частинками зумовлює менший вплив струму і прикладеного тиску. Для цього режиму значення  $E_a$  в інтервалі між температурами перитектоїдного та евтектоїдного розпаду є найбільшим, оскільки виділення  $\gamma_2$ -фази є перешкодою руху дислокацій. Інтенсивна генерація вакансій під дією електричного струму стимулює дифузію, сприяючи зменшенню енергії активації повзучості.

Показник експоненти  $n=1.8\div 2.7$  для основного етапу ущільнення ЕІ порошків Ni-Mn-Ga припускає одночасну дію як механізмів степенної повзучості, так і високотемпературної пластичності. Двостадійний характер високотемпературного ущільнення вказує на можливість переходу крихкості-пластичності.

Встановлено також, що викид газів при консолідації ЕІ порошків сплавів з ЕПФ методом ІПС (Рис. 35) зумовлений дегазацією порошку при нагріві. Газовиділення частково може бути зумовлено з ФП в сплаві, а також з руйнуванням і відновленням оксидів на поверхні частинок. Менший тиск на фінальних стадіях ущільнення, уповільнюючи процес закриття пор, сприяє інтенсифікації газовиділення. Імпульсний електричний струм підсилює явища газовиділення за рахунок руйнації на поверхні частинок оксидного шару та адсорбованої води, що сприяє масопереносу атомів газів із об'єму частинок та інтенсифікації редокс реакцій.

В **восьмому розділі** розглянуто процеси фазоутворення, МП, механічну та структурну стабільність в матеріалах, виготовлених методом ІПС із порошків попередньо виплавлених сплавів з ЕПФ. Нерівноважна, дефектна структура ЕІ порошків разом із дією прикладеного тиску, швидких локальних перегрівів та значного струму в процесі ІПС сприяють надійній консолідації матеріалів. Проте ті ж фактори сприяють і прискоренню дифузійних процесів, що проявляється в розвиненні в матеріалі стрімких окислювальних процесів (Ti-Ni-Hf), розпадів (Ni-Al, Cu-Al-Ni), рекристалізації (Ni-Al, Ni-Mn-Ga) та реакцій між частинками нанofракції.

Зокрема встановлено, що мікроструктура Ti-Ni-Hf складається із переважно наслідувавших субструктуру мікронних частинок порошку, вбудованих в матрицю (Рис. 37), утворену із ізоструктурних оксидів  $Ti_4Ni_2O_x$  та  $Ti_3Ni_3O$ , що трансформувалися із нанofракції порошку. В найменших частинках Hf окислений до  $HfO_2$  в усьому об'ємі (Рис. 37с). Конкуренція між транспортом Hf та Ti спричиняє шарувату структуру периферії, утворену із оксидів Hf та Ti, та збагачення на Ni центральних областей середніх і великих частинок і утворення метастабільних фаз  $Ni_3(Ti,Hf)_2$  та  $Ni_{14}(Ti,Hf)_{11}$  (Рис. 37b).

Мікроструктура зразків Ni-Al складається із мікронних частинок Ni-Al в металокерамічній фракції, сформованій нанодисперсними  $Ni_3Al$  і  $Al_2O_3$  (Рис. 38, 39). Взаємодія оксидів Al та Ni із частинками Ni-Al сприяє зростанню долі  $\alpha-Al_2O_3$  в «міжчастинковій» фракції (Рис. 39), збагаченню на Ni і збідненню на Al частинок Ni-Al. Із зростанням температури синтезу «міжчастинкова» фракція у вигляді сплетених і покручених нанорозмірних виділень проникає в середину більших частинок (Рис. 38с). Малі мікронні частинки Ni-Al переважно складаються із  $Ni_3Al$ , в більших – фаза  $Ni_3Al$  наслідує комірчасту структуру частинок ЕІ порошку (NR на Рис. 38a), формується на периферії та проростає в сусідні частинки через «міжчастинкову» фракцію (Рис. 39с) широким фронтом із захопленням багатьох частинок (Рис. 38a).



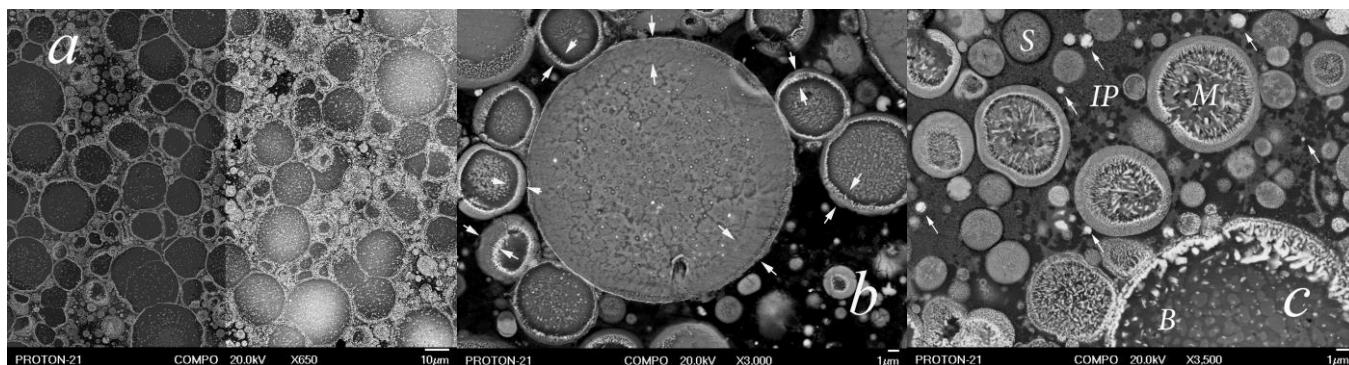


Рис. 37 BSE зображення Ti-Ni-Hf, консолідованого при 980°C: *a)* з правого боку контраст підсилений; *b)* подвійними стрілками виділено неоднорідності в приграничному шарі частинок; *c)* *B* – «великі», *M* – «середні», *S* – «малі» частинки, *IP* – «міжчастинкова фаза». Стрілками вказано частинки із підвищеним вмістом Hf.

Рекристалізовані області місцями перетинають низку первинних частинок, проникаючи через металокерамічну фракцію (Рис. 38*a,b*). Рекристалізована зеренна структура (Рис. 38*a*) не наслідує архітектуру первинних частинок, а от області, зайняті мартенситом, обмежуються границями первинних частинок (Рис. 38*b*).

В консолідованому Ni-Mn-Ga мікронні частинки вбудовані в «міжчастинкову» фракцію (Рис. 40), утворену із оксиду  $\gamma$ -MnO та  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  (Рис. 41). Остання є металокерамікою і має або комірчасту структуру, або однорідну структуру, утворену із  $\gamma$ -MnO, в якому вбудовані частинки Ni-Mn-Ga та  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  (Рис. 40*c*). Деформація

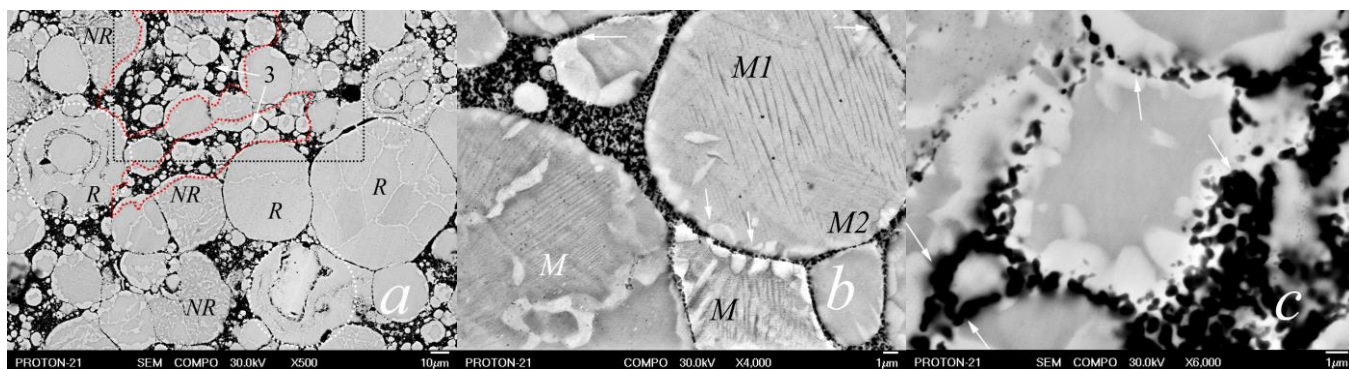


Рис. 38 Мікроструктура Ni-Al, консолідованого *a)*, *c)* при 1000°C із EI/LN порошку та при ~1150°C із EI/LAr порошку; на *a)* колом виділені області, утворені із порожнистих частинок; пунктирні області довільної форми – зони просочування  $\text{Ni}_3\text{Al}$  через «міжчастинкову» фракцію (на *b)* та *c)* виділені стрілками); *R* та *NR* – рекристалізовані та нерекристалізовані області; *b)* *M* – мартенситні пластини.

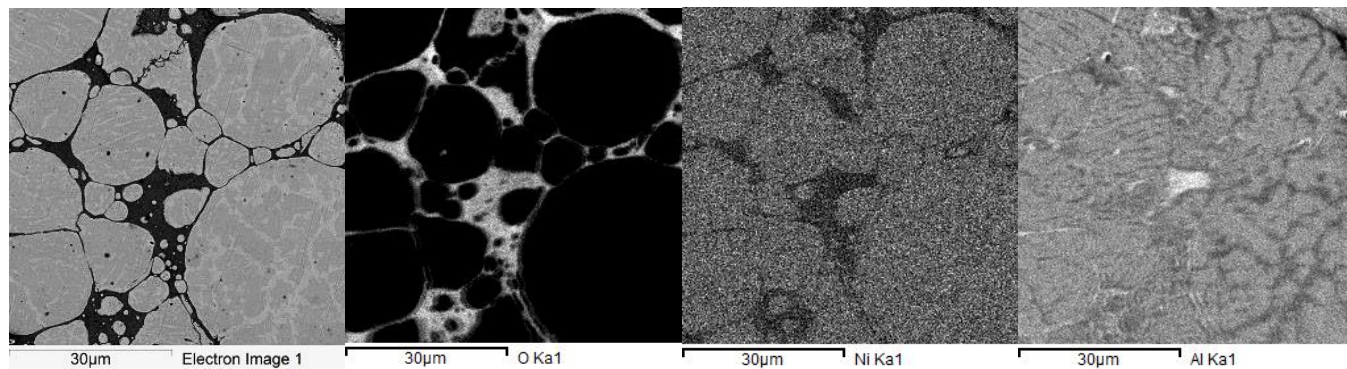


Рис. 39 Картографічний EDS Ni-Al, консолідованого при 850°C із 32÷63 µm фракції EI порошку, отриманого в рідкому Ag. Зліва-направо: BSE→O →Ni→Al.



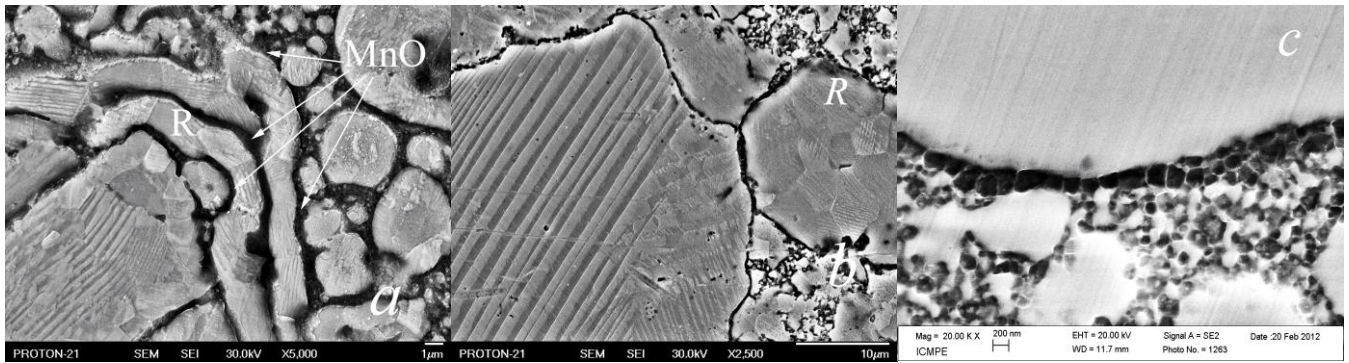


Рис. 40 SEM зображення Ni-Mn-Ga, протравленого іонами  $\text{Ar}^+$ , консолідованого із порошку, отриманого в рідкому нітрогені (a,b) та рідкому Ar (c). MnO – оксид марганцю, затиснутий між прошарками Ni-Mn-Ga; R – рекристалізовані частинки.

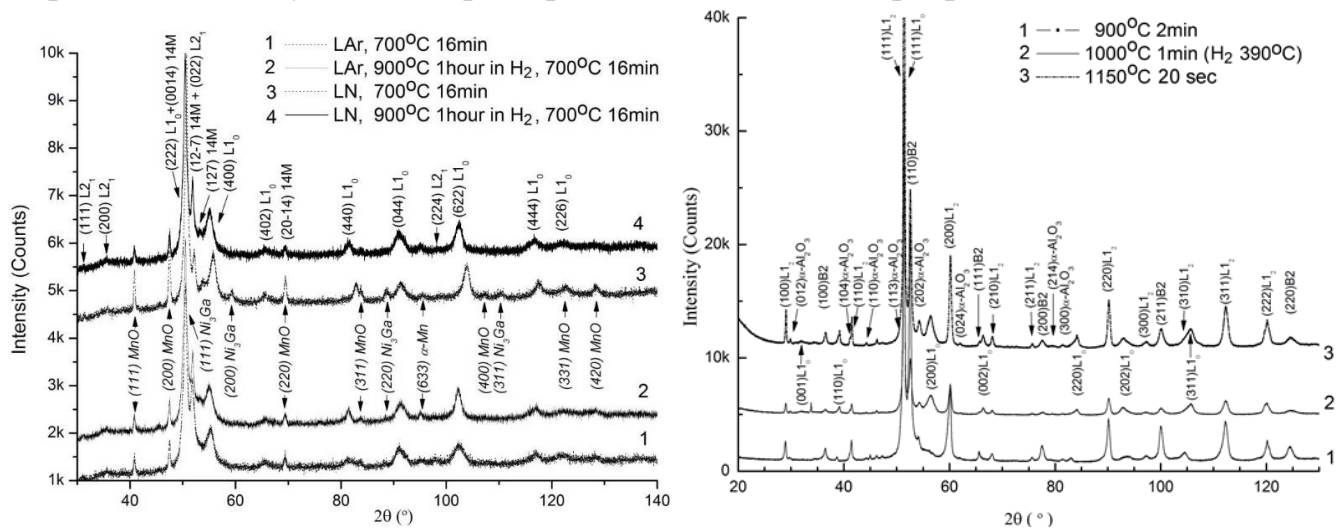


Рис. 41 XRD консолідованих зразків: Ni-Mn-Ga (ліворуч) та Ni-Al (праворуч).

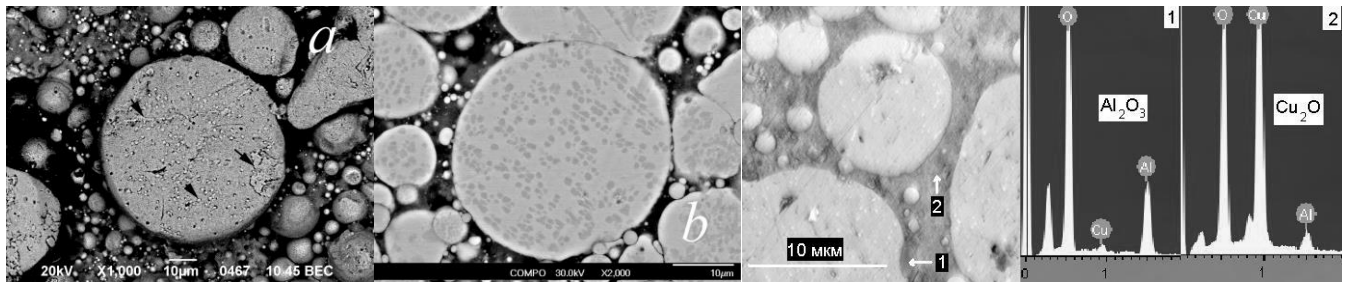


Рис. 42 Cu-Al-Ni, консолідований при температурі: a) – 390°C; b) – 480°C; c) – 700°C; яскраві точки –  $\alpha$ -фаза; прямокутні сірі плями на (b) – виділення  $\gamma_2$ -фази ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ).

частинок порошку, отриманого в рідкому азоті, більше, ніж в отриманому в Ar, за рахунок порожнистих частинок, їх мікроструктура мультирозмірна і багатозв'язна (Рис. 40a). Ширина мартенситних доменів в частинках корелює із розмірами зерна або частинки, зайнятої мартенситними доменами (Рис. 40b).

В зразках Cu-Al-Ni при температурах від 390°C до 600°C має місце тільки початкове спікання частинок, без значної деформації і синтезу нанофракції. При більших температурах синтезу частинки деформуються, в нанофракції порошку відбуваються екзотермічні реакції відновлення оксиду CuO до субоксиду  $\text{Cu}_2\text{O}$  та утворення  $\alpha$ -,  $\chi$ -,  $\eta$ -,  $\gamma$ -оксидів Al, що формують сполучну фракцію між частинками Cu-Al-Ni мікронного та субмікронного розмірів (Рис. 42c).  $\alpha$ -фаза виділяється в мікронних частинках тільки після консолідації ЕІ порошків Cu-Al-Ni при 390°C (Рис. 42a),  $\gamma_2$ -фаза була знайдена в усіх зразках, консолідованих вище 440°C (Рис. 42b).

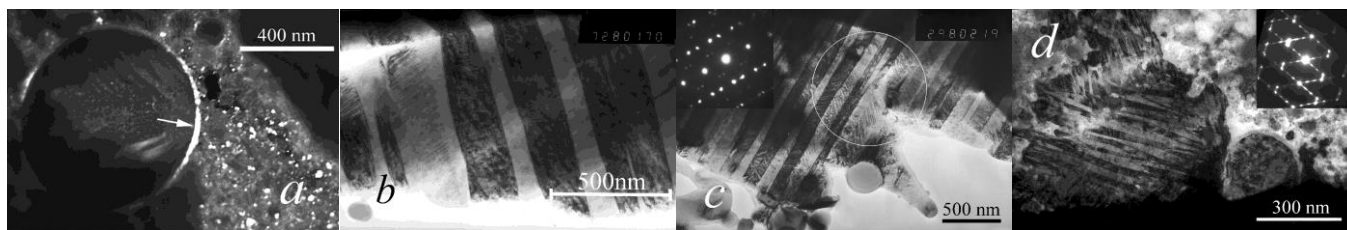


Рис. 43 ТЕМ Cu-Al-Ni, консолідованого при температурі 700°C: *a*) – міжчастинкова фракція і оксидний шар на поверхні (ТП); мартенсит у великих частинках *b*) – 2H ( $\gamma'$ ) та *c*) – 18R ( $\beta'$ ). Ось зони  $\sim[901]_{18R}$ ; *d*) – 18R ( $\beta'$ ). Ось зони  $\sim[901]_{18R}$ .

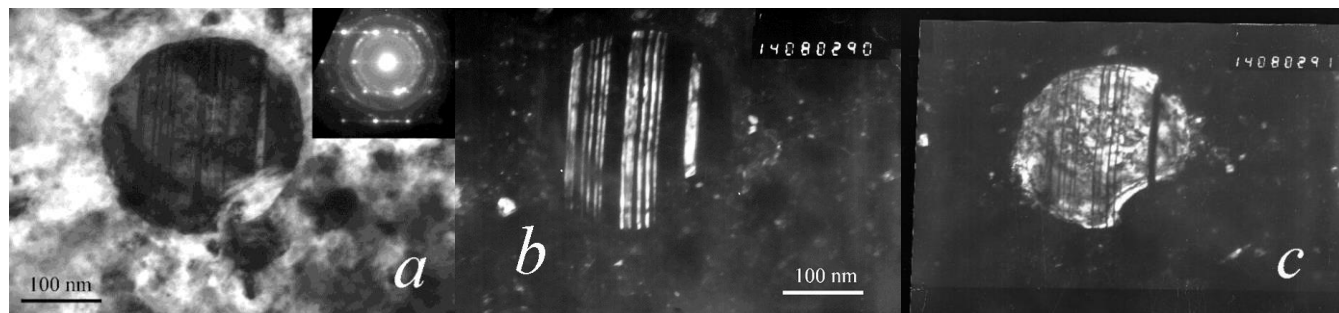


Рис. 44 *a*) – світлопольне зображення частинки Cu-Al-Ni (ось зони  $\sim[210]_{18R}$ ); *b*) та *c*) – темнопольні зображення в матричному і двійниковому рефlekсах.

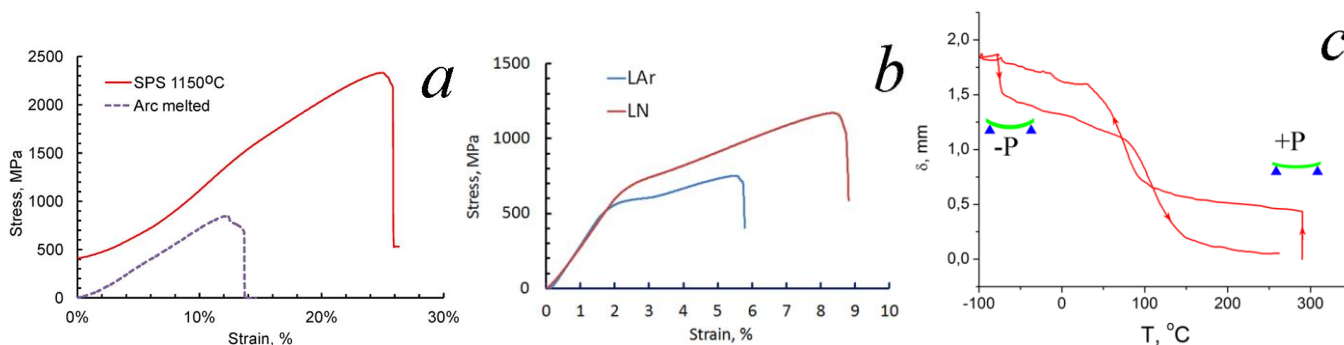


Рис. 45 Криві напруження-деформація випробувань на стиснення для консолідованих зразків (*a*) Ni-Al та (*b*) Ni-Mn-Ga та відтворення форми в Ni-Mn-Ga (*c*).

Відпал порошку Cu-Al-Ni при 290°C в  $H_2$  *a*) усуває дефекти, що сприяють дифузійним процесам, спричиняючи зникнення  $\gamma_2$  фази ( $Cu_9Al_4$ ) в консолідованих зразках, *б*) частково відновлює оксид CuO і зменшує інтенсивність алюмотермічних реакцій.

Сферичні частинки Cu-Al-Ni розміром  $>100$  нм, що вбудовані в сполучну фазу, знаходяться в мартенситному стані і вкриті шаром оксиду товщиною  $\sim 20$  нм, імовірно мідно-нікелевим алюмінатом (Рис. 43*a*). 2H ( $\gamma'$ ) мартенсит переважно зустрічався в частинках із розмірами, багато більшими 1 мкм (Рис. 43*b*), а 18R ( $\beta'$ ) мартенсит – в само- акомодативних групах в мікронних і субмікронних частинках (Рис. 43*c,d*). Структурування мартенситу в наночастинках розмірами менше, ніж  $\sim 200$  нм, відбувається подібно до ФП другого роду – частинку повністю займає тільки один кристалографічний варіант нерегулярно двійникового мартенситу (Рис. 44).

Перебіг і параметри МП в консолідованих зразках визначаються ступенню розшарування за складом, явищами розпаду, що супроводжують процес ІПС із виділенням фаз, які не зазнають МП, та відхиленням складу частинок порошків в консолідованих зразках від номінального. В Cu-Al-Ni виділення  $\gamma_2$ -фази в процесі консолідації спричинюють зменшення концентрації Al у матриці, відтак зростання температури МП. При термообробках  $Cu_9Al_4$  фаза розчиняється, температура МП знижується. В Ni-Al під впливом інтенсивного електричного струму в процесі ІПС

відбулося збагачення на Ni мікронних частинок із виділенням  $L1_2$  фази (Рис. 41). В консолідованих зразках  $Ni_{49}Mn_{29}Ga_{22}$  зростання теплового ефекту МП у порівнянні із такою в порошках пояснюється зміною структури мартенситу з 5М в порошках на немодульовану ( $L1_0$ ) в консолідованому стані (Рис. 41).

Встановлено, що композитна архітектура консолідованих зразків сприяє збільшенню характеристик міцності в декілька разів, а пластичності – більш, ніж на порядок (Рис. 45). Металокерамічна структура сполучної фази в консолідованих зразках Ni-Mn-Ga та Ni-Al запобігає передчасному руйнуванню частинок сплавів, підвищуючи їх опір механічному навантаженню до рівня напруження, необхідного для передвійникування мартенситних кристалів та/або руху дислокацій всередині частинок Ni-Mn-Ga та до рівня, необхідного для активації додаткових систем ковзання і пластичної деформації  $Ni_3Al$  в Ni-Al.

## ВИСНОВКИ

Вивчення закономірностей формування негомогенних станів є ключовим етапом в розумінні і моделюванні їх впливу на мартенситне перетворення в функціональних сплавах, придатних для практичного використання.

1. Дія концентраційних неоднорідностей на МП є орієнтуючою, подібно до дії механічних напружень, і визначається взаємною орієнтацією градієнту концентрації  $\nabla c$ , напрямком віртуального зміщення  $\delta \vec{r}$  міжфазної границі та орієнтацією мартенситного кристалу. Вплив хімічних неоднорідностей на перебіг МП є суттєвим за умов, якщо характерний масштаб їх змін є порядку і більше характерного масштабу області, зайнятої мартенситною фазою.

2. Виділення фаз, що не зазнають МП із розмірами не більше товщини кристалу, ізоstrukturні до аустенітної або мартенситної фаз, не є перешкодою для поширення мартенситних кристалів, як у випадку із реконструктивними переходами в сплавах Hf-Pd ( $B2 \rightarrow B33$ ) та Fe-Mn-(Si,Ge,Sn) ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ), так і у випадку структурно оберненого переходу ( $B2 \rightarrow L1_0$ ) в сплавах Ni-Al-X ( $X=Ga,Pt$ ). В сплавах Ni-Al-Re неізоstrukturні евтектичні виділення  $\alpha$ -Re обмежують ріст колонії мартенситу і пригнічують 5:3 фазу.

3. Легування ізоелектронними елементами сплавів на основі Fe-Mn-(Si,Ge,Sn) та (Ni,Pt)-(Al,Y,Ga) є ефективним способом впливу на МП та супутні фазові перетворення. В перших заміна Si на Ge або Sn не впливає на перетворення ПМ  $\rightarrow$  АФМ, а взаємний вплив ізоstrukturних виділень  $(Mn,Fe)_3Ge$ ,  $(Mn,Fe)_3Sn_2$  та  $\epsilon$  мартенситу контролює перебіг МП. В квазібінарних сплавах Ni-Al вплив на МП, структуру мартенситу, утворення стабільної 5:3 фази визначається тим, який атом в B2 структурі (Ni або Al) заміщується ізоелектронним елементом.

4. Негомогенність і пористість сплавів Ti-Ni-Zr, консолідованих із елементних порошків, визначає характер перебігу МП і відтворення форми при нагріві та двосторонній ЕПФ, величина і знак якого залежать від сценаріїв синтерінгу. Синтерінг, що контролюється розмірами частинок порошків, температурою і тривалістю спікання, ініціюється твердофазною дифузією в сусідніх парах частинок Ti-Ni, Zr-Ni із насиченням нікелем частинок Ti та Zr і розвивається при більших температурах за механізмом проміжної рідкої фази.

5. В процесі ОЕІД стрімке падіння тиску після завершення електричного розряду спричиняє вибухове кипіння розплаву в кратерах-лунках на поверхні «частинок-електродів» з викидом джетів розплавленого матеріалу, що фрагментуються за рахунок Релеєвської нестійкості на краплинки, менші за діаметр джета. Вибухове кипіння, що супроводжується виходом розчиненого в розплав газу, є причиною



утворення тонкостінних порожнистих частинок, а також субмікронних в результаті руйнації порожнистих розплавлених сфер.

6. В кріогенних рідинах в процесі ОЕІД частинки нанофракції конденсуються із парів елементів сплаву, випарених з поверхні розплавлених крапель. Склад їх є компліментарним до зміни складу затверділих розплавлених крапель. Різниця складу останніх із складом сплаву тим більше, чим більше різниця ентальпій випаровування та коефіцієнтів дифузії елементів в розплаві і чим менше розмір частинки. Остаточно морфологія і структура нанофракції формується під час зберігання порошку шляхом утворення шару оксидів на поверхні частинок, їх коалесценції в частинки типу «ядро-оболонка» (Ti-Ni-Hf). При нагріванні між оксидами компонентів сплавів відбуваються відновлювально-окислювальні реакції із значним тепловиділенням.

7. В ОЕІД процесі мікроструктура мікронних частинок формується в основному під час кристалізації, що або ініціюється з поверхні, або в об'ємі частинки, відповідно до вмісту високореактивних елементів в сплаві. В першому випадку частинки можуть містити порожнини, зумовлені об'ємним ефектом кристалізації, і найчастіше знаходяться в полікристалічному стані, в другому – переважно в монокристалічному. Швидка кристалізація частинок сплавів із малою різницею між температурами ліквідусу та солідусу (Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga) формує слабкі ліквіації, дефекти гарту (Cu-Al-Ni), неповне упорядкування аустенітної фази (Ni-Mn-Ga). В сплавах же із значною різницею утворюється комірчаста (Ni-Al) або перехідна чи недорозвинута дендритна (Ti-Ni-Hf) мікроструктура, яка є тим дрібнішою, чим більша швидкість гарту *in situ*.

8. Швидкість охолодження частинок  $CR_x$  в процесі ОЕІД є достатньо високою, щоб запобігти швидким розпадам в сплавах Cu-Al-Ni та Ni-Al і може бути подана в інваріантній формі  $CR_x \cdot d^2 = const$ , де  $d$  – діаметр частинки. Сама швидкість є слабкою степеневою функцією діаметру, залежною від того, за механізмом примусової чи природної конвекції охолоджується частинка в режимі плівкового кипіння. Оцінене із експериментальних даних значення швидкості тим більше, чим менше розмір частинки і становить  $\approx 10^9 \div 10^4$  К/сек.

9. Мартенситні структури або МП спостерігаються в усіх сплавах, диспергованих методом ОЕІД. Негомогенна мікроструктура частинок сплавів на основі Ti-Ni спричиняє двостадійний перебіг МП, відповідно до концентраційної залежності температури МП. При нагріві порошків Ni-Al, Cu-Al-Ni вакансії гарту *in situ* стимулюють дифузійно-контрольовані ФП, пригнічуючи МП. Адаптивна природа мартенситу в сплавах Ni-Al та Ni-Mn-Ga проявлялась в рості кристалів мартенситу на сферичних внутрішніх та зовнішніх поверхнях частинок та в когерентному рості кристалів мартенситу в тонких стінках комірчастої структури Ni-Al. В наночастинках складом  $Ni_{64.2}Al_{35.8}$  із нерегулярною двійниковою структурою  $L1_0$  структуроутворення мартенситу подібно до ФП другого роду, внаслідок чого мартенситна фаза однієї орієнтації заповнює весь об'єм частинки, не утворюючи окремих доменів або кристалів.

10. Консолідація ЕІ порошків сплавів з ЕПФ методом ППС відбувається в два основних етапи. Ущільнення протягом низькотемпературного етапу зумовлено перегрупуванням і пластичною деформацією частинок. Домінуючим механізмом основного високотемпературного етапу ущільнення є механізм дислокаційно індукованої степенної повзучості Дорна з дифузійно контрольованим синтерінгом мікронних частинок та елементами реакційного за участю нанофракції.

11. В результаті консолидація ЕІ порошків сплавів з ЕПФ методом ППС формується композитна архітектура із частинок сплаву, в яких наслідувана нерівноважна мікроструктура первинних частинок зазнає інтенсивних незворотніх змін, та сполучної металокерамічної фази, що утворюється в результаті реакцій в частинках

нанокластерів і з частинками сплаву. Така архітектура забезпечує міцність в декілька разів, а пластичність на порядок більше, ніж в полікристалічних матеріалах. Сполучна металокерамічна фаза не є завадою для процесів дифузії, розпадів і рекристалізації в частинках сплаву.

12. Структура і перебіг МП в консолідованих методом ППС зразках визначаються інтенсивними явищами розпаду (Cu-Al-Ni) або завершенням розпаду (Ni-Al) і, в усіх випадках, складом частинок сплавів, що є результатом як розпаду, так і взаємодії частинок із металокерамічною фазою. Адаптивний мартенсит, вбудований в металокерамічну сполучну фазу, в Ni-Mn-Ga утворювався в мульти-розмірних і багато-зв'язних структурах у вигляді паралельних смуг доменів, чия ширина корелювала із розмірами області, зайнятої смугами певної орієнтації; в Cu-Al-Ni в субмікронних частинках утворюються само-акомодаційні групи, а в частинках розмірами менше, ніж ~200 нм, структуроутворення мартенситу подібно до ФП другого роду, внаслідок чого мартенситна фаза 18R однієї орієнтації заповнює весь об'єм частинки, не утворюючи окремих доменів або кристалів, при цьому ширина мікродвійників та їх поява в тілі частинки є нерегулярними.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Коваль Ю.М. Сплави з ефектом пам'яті форми – потужний клас функціональних матеріалів // Наука та інновації.-2005.-Т.1.№ 2.-С.80–95.
2. Курдюмов Г.В. О “термоупругом” равновесии при мартенситных превращениях / Курдюмов Г.В., Хандрос Л. Г. // Докл. АН СССР.-1949.-Т.66,№ 2.-С.211-214.
3. Buehler W.J. Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi / W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, and R. C. Wiley // J. of Appl. Phys.-1963.-V.34,5.-p.1475-1477.
4. Likhachev A.A. Quantitative model of large magnetostrain effect in ferromagnetic shape memory alloys / A.A. Likhachev & K. Ullakko // EurPhys.J B.-2000.-V.14.-p.263–267 .
5. Фірстов Г.С. Високотемпературні сплави з пам'яттю форми // Київ: Наукова думка.-2019.-с.198.
6. Kolomytsev V. Multicomponent TiNi-based shape memory alloys: General considerations and selection rules for an initial precursor amorphous state / V. Kolomytsev, M. Babanly, R. Musienko, et al. // J. Phys. IV France 2001.– Vol.11.– p.Pr8-457.
7. Olson G. B. Principles of Martensitic Transformations / G. B. Olson and M. Cohen// in Frontiers in Materials Technologies, Chapter 2, [Ed: M. A. Meyers and O. T. Inal] Elsevier: Amsterdam.–1985.–p.43-87.
8. Berkowitz A.E. Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders /A.E. Berkowitz, J. L. Walter// J. Mater. Res.–1987.–Vol.2,№2.–p.277-288.
9. Щерба А.А Математическое моделирование и анализ многоканального искрового разряда в гранулированной токопроводящей среде /А.А Щерба, А.Д. Подольцев, І.Н. Кучерявая// Техническая электродинамика.-2000.-№6.-с.13-17.
10. Orru R. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / Roberto Orru`, Roberta Licheri, Antonio Mario Locci, Alberto Cincotti, Giacomo Cao // MSE R.-2009.-V.63.-p.127–287.
11. Munir Z.A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // J. Mat Sci.-2006.-V.41.-p.763–777.
12. Koval Yu.N. Reversible martensite transformation and shape memory effect in Fe-Ni-Nb alloys /Yu.N.Koval, G.E. Monastyrsky// Scripta Metallurgica et Materialia.– 1993.– Vol.28.– p.41-46.
13. Kokorin V.V. Martensitic  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  transformation in ausaged Fe-Co based alloys /Kokorin

- V.V., Gunko L.P., Shevchenko O.M. // *Scr. Metall. et Mat.*—1993.—Vol.28, No.1.— p.35-40..
14. Waitz T. Size effects on the martensitic phase transformation of NiTi nanograins / T. Waitz, T. Antretter, F.D. Fischer, N.K. Simha, H.P. Karnthaler // *J. Mech. Phys. Sol.*—2007.— Vol.55.— p.419-444.
15. Marino K.A. Ni and Al diffusion in Ni-rich NiAl and the effect of Pt additions / K.A. Marino, E.A. Carter // *Intermetallics*.-2010.-V.18.-p.1470-1479.
16. Щерба А.А. Получение порошков для электродов металлгидридных аккумуляторов методом об'ємного електроискрового диспергирования сплавов на основе Ti-Zr-Ni / Щерба А.А., Захарченко С.Н., Колбасов Г.Я. и др./ *Технічна електродинаміка*.-2000.-№3.-С.70-73.
17. Ponticaud C. Direct gaseous nitridation of the Ti-6Al-4V alloy by nitrogen /C. Ponticaud, A. Guillou, P. Lefort/ *Phys. Chem. Chem. Phys.*-2000.-V.2.-p.-1709-1715.
18. Bernard-Granger G. Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification / Guillaume Bernard-Granger, Christian Guizard // *Acta Metallurgica*.- 2007.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ РОБІТ

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

Materials.-2007.-Vol.51,2.-p. 277-281.

12. Коваль Ю.М. Фазовий склад та мартенситне перетворення в стопах та швидкозагартованих стрічках Ni-Al-X (X=Co, Cu, Cr, Zr) / Ю.М. Коваль, Г.Є. Монастирський, В.І. Коломицев, В.В. Односум, П. Ошан, Т. Чеппе // Металлофізика и новейшие технологии.- 2012.- Т.34, №6.- С.855-865.

13. Koval Yu.N. Gradient functional materials with phase transformation / Yu.N. Koval, A.A. Lichachev, G.E. Monastyrsky, A.Yu. Pasko // Металлофізика и новейшие технологии.-2001.-Т.23.-с.1-10.

14. Монастирський Г.Є. Дослідження стану порошків одержаних електроіскровим методом із сплавів з мартенситним перетворенням, / Г.Є. Монастирський, А.П. Шпак, Ю.Н. Коваль, Р.Я. Мусієнко, В.И. Коломыцев, А.А. Щерба, С.Н. Захарченко, Т.Г. Сич // Металлофізика и новейшие технологии.-2003.-№6,25ю-с.803-816.

15. Монастырский Г.Е. Получение электроискровым методом порошков сплавов с эффектом памяти формы / Г.Е. Монастырский, Ю.Н. Коваль, А.П. Шпак, Р.Я. Мусиенко, В.И. Коломыцев, А.А. Щерба, С.Н. Захарченко, П.Г. Яковенко // Порошковая металлургия.-2007.-Т.5/6.-стр.3-15.

16. Монастирський Г.Є. Морфологічні та структурні особливості порошків матеріалів із пам'яттю форми отриманих електроіскровим методом в криогених рідинах / В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль, А.А. Щерба, С.М. Захарченко, Р. Порт'є // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.-2007.- Т.5, вип.2.-С.54-60.

17. Monastyrsky G.E. Characterization of spark-eroded shape memory alloy powders obtained in cryogenic liquids / G.E. Monastyrsky, P.A. Yakovenko, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, A.A. Shcherba and R. Portier // Material Science and Engineering A.-2008.-Vol.481-482.-pp. 643-646.

18. Монастирський Г.Є. Характеризація порошку NiAl, отриманого електроіскровим методом в рідкому аргоні / Г.Є. Монастирський, В.В. Односум, В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль та інші. // Металлофізика и новейшие технологии.-2008.-т.30, спец.-с.761-772.

19. Monastyrsky G.E. Structure and composition of titanium spark erosion powder obtained in liquid nitrogen / G.E. Monastyrsky, P. Ochinnikov, G.Y. Wang, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, V.O. Tinkov, A.A. Shcherba, S.M. Zaharchenko // Chem. Met. Alloys.- 2011.- V.4(1/2).-p.126-142.

20. Іванова О.М. Дослідження механізмів утворення нанопорошків Ti-Ni-Zr-Cu, отриманих методом електроіскрової ерозії в криогенних рідинах / О.М. Іванова, М.І. Даниленко, Г.Є. Монастирський, В.І. Коломицев, Ю.Н. Коваль, А.А. Щерба та інші. // Металлофізика и новейшие технологии.-2009.-Том 31, №5.-с.603-614.

21. Монастырский Г.Е. Структурные исследования порошков из сплавов с эффектом памяти формы на основе Ti-Ni-Hf, полученных методом электроискровой эрозии в жидком аргоне / Г.Е. Монастырский, В. И. Коломыцев, Ю. Н. Коваль, П. Ошан, Г. Ванг, О. М. Иванова, Н.И. Даниленко // Металлофізика и новейшие технологии.- 2011.-Т.33(3).-с.289-300.

22. Монастырский Г.Е. Виготовлення композитів на основі матеріалів з пам'яттю форми з порошків Ni-Al і Cu-Al-Ni / Г.Е. Монастырский, П.Ю. Портніченко, А.В. Гільчук, П. Ошан, Ю.Н. Коваль // Металлофізика и новейшие технологии.-2011.-Т.33(5).-с.637-648.

23. Монастирський Г.Є. Виготовлення методами порошкової металургії пін зі стопів з пам'яттю форми системи Cu-Al-Ni / Г.Є. Монастирський, Д.О. Сірий, А.В. Гільчук та інші. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.-2011.-т.9,№4.-сс.979-989.

24. Monastyrsky G.E. Effect of particles size on chemical composition of Ti-Ni-base spark erosion powder obtained in liquid argon / G.E. Monastyrsky, P. Ochinnikov, G.Y. Wang, A.V. Gilchuk, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, V.O. Tinkov, A.A. Shcherba, S.M. Zaharchenko



// Chem. Met. Alloys.-2011.-V.4.-p.188-199.

25. Monastyrsky G.E. The role of nano-sized fraction on spark plasma sintering the pre-alloyed spark-erosion powders / G.E. Monastyrsky, P. Ochin, A.V. Gilchuk, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Журнал нано- та електронної фізики.-2012.-Vol. 4 No 1.-p.01007-1 - 01007-7.

26. Monastyrsky G.E. Microstructure investigation of the spark plasma sintered Cu-Al-Ni shape memory material / G.E. Monastyrsky, A.V. Kotko, A.V. Gilchuk, P. Ochin, V.I.Kolomytsev, Yu.N. Koval // Металлофізика и новейшие технологии.– 2014.– Т.36, №8.– С.1091-1099.

27. Monastyrsky G.E. Mechanical testing of the spark plasma sintered shape memory materials / G.E. Monastyrsky, A.V. Gilchuk, P. Ochin, O.M. Ivanova, Yu.N. Podrezov, Yu.N. Koval // Металлофізика и новейшие технологии.– 2014.–Т.36,№11.–С.857-862.

28. Ochin P. Martensitic Transformation in Spark Plasma Sintered Compacts of Ni-Mn-Ga Powders Prepared by Spark Erosion Method in Cryogenic Liquids / P. Ochin, A.V. Gilchuk, G.E. Monastyrsky, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval, A.A. Shcherba, S.N. Zaharchenko // Mat.Sci. Forum.-2013.-V.738-739.-p.451-455.

29. Portier Richard A. Spark plasma sintering of Cu-Al-Ni shape memory alloy / Richard A. Portier, Patrick Ochin, Alexandr Y. Pasko, Gennady E. Monastyrsky, Andreii V. Gilchuk, Victor I. Kolomytsev, Yuri N. Koval // Journal of Alloys and Compounds.-2013.-V.577S1.-p.S472-S477.

30. Monastyrsky G.E. Nanoparticles formation mechanisms through the spark erosion of alloys in cryogenic liquids // Nanoscale Research Letters.–2015.–v.10.–p.503-511.

31. Щерба А.А. Стабілізація режимів електротехнічних систем для отримання іскроерозійних мікро- та нанопорошків / А.А. Щерба, С.М. Захарченко, Н.І. Супруновська, Н.І. Шевченко, Г.Є. Монастирський та ін. // Технічна електродинаміка, тем. вип. Силова електроніка та енергоефективність. ч.1.-2006.-с.120-124.

32. Monastyrsky G.E. Martensitic Transformation in Ni-Al-Pt High Temperature Shape Memory Alloys / G.E. Monastyrsky, P. Ochin, V.V. Odnosum, A.Yu. Pasko, V.I. Kolomytsev, Yu.N. Koval // Mat.Sci. Forum.-2013.-V.738-739.-p.506-511.

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

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

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

## АНОТАЦІЯ

**Монастирський Г.Є. Закономірності фазових структурних перетворень в неоднорідних, нерівноважних і просторово обмежених станах функціональних матеріалів.** – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів. – Національний Технічний Університет

України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України.  
– Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, м. Київ, 2020.

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

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

## ABSTRACT

**Monastyrsky G. Structural phase transitions in inhomogeneous, non equilibrium and spatially restricted states of functional materials.** – Qualifying scientific paper printed as manuscript.

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

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

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