

PACS numbers: 62.20.fg, 62.23.Pq, 75.60.Ej, 81.30.Kf, 81.40.Jj, 81.40.Rs, 81.70.Pg

Функціональні наноструктуровані композити на основі потрійних і четверних сполук Купруму

А. М. Тітенко, Л. Д. Демченко^{*,***}, Ю. М. Трощенко,
О. А. Тітенко^{*}, В. М. Муравйов^{**}

*Інститут магнетизму імені В. Г. Бар'яхтара НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36^а,
03142 Київ, Україна*

^{}Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Берестейський, 37,
03056 Київ, Україна*

*^{**}Державний університет інфраструктури та технологій,
вул. Кирилівська 9,
04071 Київ, Україна*

*^{***}Department of Chemistry, Stockholm University,
16C Svante Arrhenius väg,
SE-106 91 Stockholm, Sweden*

Corresponding author: Anatoliy Mykolayovych Titenko
E-mail: titenko@imag.kiev.ua

*V. G. Baryakhtar Institute of Magnetism of the N.A.S. of Ukraine,
36^a, Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

^{}National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Beresteyskyi Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

*^{**}State University of Infrastructure and Technologies,
9, Kyrylivs'ka Str., UA-04071 Kyiv, Ukraine*

*^{***}Department of Chemistry, Stockholm University,
16C Svante Arrhenius väg, SE-106 91 Stockholm, Sweden*

Citation: A. M. Titenko, L. D. Demchenko, Yu. M. Troshchenkov, O. A. Titenko, and V. M. Muravyov, Functional Nanostructured Composites Based on Ternary and Quaternary Copper Compounds, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **48**, No. 5: 495–511 (2026) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.48.05.0495](https://doi.org/10.15407/mfint.48.05.0495)

© Publisher PH 'Akadempriodyka' of the NAS of Ukraine, 2026. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

В роботі розглянуто концептуальні можливості використання інтелектуальних матеріалів здатних одночасно виконувати функції актуаторів і датчиків зміни станів. В якості таких елементів пропонується використовувати наноструктуровані феромагнетні стопи з пам'яттю форми на основі багатокомпонентних стопів міді. Проведено порівняльну аналізу непружної деформаційної поведінки стопів CuAlMn(Fe), отриманих різними методами, з відомими аналогами, що свідчить про потенційні можливості застосування їх у деформаційних пристроях відновлювальної дії. На масивних полікристалічних зразках CuAlMn(Fe) визначено морфологічні та кінетичні особливості під час індукування мартенситних перетворень, які пов'язані зі зміною магнетного стану в результаті появи наведеної анізотропії форми і напряду залежать від запропонованого термомагнетного оброблення. Досліджено електричні та магнетні характеристики вибраних стопів. На відміну від CuAlMn-стопів, стопи CuAlMnFe майже не змінюють питому намагнетованість з температурою та часом низькотемпературного відпалу, що пов'язане з превалюванням антиферомагнетного впорядкування над феромагнетним. Виходячи з одержаних властивостей наноструктурованих CuAlMnFe-стопів зроблено висновок стосовно можливостей використання їх в якості смарт-матеріалів різноманітного призначення.

Ключові слова: смарт-матеріали, надпружність, ефект пам'яті форми, намагнетованість, актуатор, магнетна анізотропія, термопружне мартенситне перетворення, магнетне поле.

The paper examines the conceptual possibilities of using intelligent materials capable of simultaneously performing the functions of actuators and state-change sensors. As such elements, it is proposed to use nanostructured ferromagnetic alloys with shape memory based on multicomponent copper compounds. A comparative analysis of the inelastic deformation behaviour of CuAlMn(Fe) alloys obtained by various methods with known analogues is carried out, which indicates the potential possibilities of their use in deformation devices of restorative action. On the massive polycrystalline CuAlMn(Fe) samples, morphological and kinetic features are revealed, when martensitic transformations are induced, which are associated with a change in the magnetic state because of the appearance of the induced anisotropy of the shape and directly depend on the proposed thermomagnetic treatment. The electrical and magnetic characteristics of the selected compounds are studied. Unlike CuAlMn alloys, CuAlMnFe alloys almost do not change the specific magnetization with temperature and time of low-temperature annealing that is due to the predominance of antiferromagnetic ordering over ferromagnetic. Based on the obtained properties of nanostructured CuAlMnFe alloys, a conclusion is made regarding the possibilities of their use as smart materials for various purposes.

Key words: smart materials, superelasticity, shape-memory effect, magnetization, actuator, magnetic anisotropy, thermoelastic martensitic transformation, magnetic field.

(Отримано 27 серпня 2024 р.; остаточн. варіант — 20 листопада 2024 р.)

1. ВСТУП

Наука про матеріали (materials science) стало рухається до створення інтелектуальних матеріалів. Підґрунтям для такої трансформації є більш прискіпливі вимоги до їхніх можливостей, що вимагають спеціальних властивостей (електричних, магнетних, температурозалежних). Такі матеріали мають одночасно виконувати певні дії (актуатори) та забезпечувати функції давачів (сенсорів). Типовим представником функціональних і одночасно конструкційних матеріалів є металеві стопи з термopружними мартенситними перетвореннями (ТМП) та ефектом пам'яті форми (ЕПФ) [1–4].

Сучасна аналіза можливостей функціональних матеріалів з ЕПФ як виконавчих елементів циклічної дії, засобів автоматизації свідчить про їхній значний потенціал і перспективи використання. Області застосування термосилових пристроїв у системах електричного управління охоплюють: термочутливі прилади (засоби сигналізації, мірювання, контролю та регулювання параметрів робочих середовищ, захисно-запобіжні пристрої), діючі автоматично та керовані дистанційно приводи малогабаритних виконавчих пристроїв (реле, дозатори, імпульсні клапани, регулятори, розподільвачі, запірніа, регулювальна та перемикувана арматура), конструктивні елементи механізмів, трубопроводів, електричних мереж (компенсатори, віброізолятори, термомеханічні з'єднання). Найбільш перспективним стають ФСПФ (ферромагнетні стопи з пам'яттю форми) в пристроях, елементи яких об'єднують термочутливі та силові функції, забезпечуючи при цьому можливість варіювання швидкостей спрацювання в широких межах без зміни навантажувальної здатності, поліпшення масогабаритних показників і спрощення конструкцій, можливість дистанційного управління [1, 2]. Розширення сфери застосування їх спостерігається в галузях машинобудування, робототехніці, автоматизації, медицині, біології тощо [3].

Функціональні властивості смарт-матеріалів із ФСПФ забезпечуються та ґрунтуються на низці термосилових ефектів: ЕПФ, надпружності (НП), феропружності, пластичності перетворення, демпфування тощо. В основу НП покладено явище оборотного відновлення вихідної форми після зовнішніх силових впливів шляхом трансформації структури або переорієнтації її за ТМП. Зазначимо чинники, які впливають на НП-поведінку в ФСПФ. За одновісного стискання спостерігається зменшення частки відновлюваної деформації, ніж за одновісного розтягу, більш крутий нахил за перетворення з більш високим критичним напруженням індукування МП [4, 5].

Дослідники перманентно спрямовують зусилля на створення адаптивних елементів конструкцій з відповідним відображенням структурних змін щодо зовнішнього впливу через зміни магнетних

та електричних станів. В цьому сенсі варто виокремити стопи Cu–Al–Mn, в яких парамагнетна матриця зазнає індукованого ТМП, а феромагнетні частинки, що утворюються під час високотемпературного старіння, не зазнають ТМП і під впливом зсувних деформацій матриці змінюють свої магнетні й електричні характеристики. Зміну магнетних властивостей зумовлено формуванням особливої наноструктури, що складається з анізотропних за формою та розташуванням фаз, які відрізняються величиною намагнетованості насити. Чинниками, які сприяють змінам вихідної структури Cu–Al–Mn при цьому можуть бути: анізотропія пружних констант матриці, анізотропія форми й об'ємної долі частинок, величини невідповідності кристалічних параметрів фаз ґратниць, різниця пружних модулів фаз тощо.

Метою роботи є визначення можливостей застосування багатокомпонентних смарт-матеріалів ФСПФ на основі міді в якості потенційних матеріалів, що здатні одночасно поєднувати функції актуаторів і давачів шляхом використання їхньої надпружної поведінки з відповідними змінами магнетоелектричних показників за індукування термопружних фазових перетворень.

2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Об'єктами досліджень було обрано багатокомпонентні стопи на основі Cu–Al–Mn, Cu–Al–Mn–Fe: CuAl_{11,2}Mn_{6,35}Fe_{0,925}, Cu–12,4 Al–5,03 Mn та Cu–12,4 Al–6,5 Mn (% ваг.) у вигляді масивних зразків і тонких фолій з різним вмістом леґувальних компонентів за відмінних режимів одержання та термомеханічного оброблення, а також фактичним порівнянням їхніх показників з відомими аналогами. До досліджуваних сполук застосовувалися наступні методи досліджень: структурні дослідження (XRD, SEM, DSC), магнетні методи низькопольової магнетної сприйнятливості та статичної намагнетованості (вібраційний магнетометер), електроопору (чотироточковим методом). До об'єктів досліджень застосовувалося різне оброблення, в тому числі термооброблення з накладанням зовнішнього магнетного поля різної орієнтації.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Механічні властивості CuAlMn- і CuAlMnFe-стопів. Розглянемо механічні параметри й ефекти, які реалізуються у зазначених stopах. Стопи Cu–Al–Mn мають достатньо високі механічні показники в широких інтервалах прояву оборотніх деформаційних ефектів. Недоліками є: мала пластичність і низька оброблюваність полікри-

сталічних стопів з великим зерном, що зумовлено високою пружністю анізотропією $A = C_{44}/C' \cong 12-13$ відносно пружноізоотропних стопів NiTi з $A \cong 1-2$ [6], і виділення частинок крихкої фази. До пониження пластичності призводить також гетерогенний розпад, особливо в крупнозернистому стані. Допування бінарних стопів Mn ефективно сприяє збільшенню пластичності, непружності, НП, ЕПФ [7] і стимулює індукування гігантського магнетоопору [8].

Суто визначив, що в стопах Cu–Al–Mn із вмістом Алюмінію менше 18% проявляється значний ЕПФ і вища пластичність, аніж у стопах Cu–Al–Ni під час фазових переходів. Однак загальна НП обмежена лише 2% замість 8%, які досягаються в Cu–Zn–Al, і майже 10%, які можливі в Cu–Al–Ni [9, 10]. Висока пластичність, більша за 11%, реалізується в стопі $\text{Cu}_{71,5}\text{Al}_{17,5}\text{Mn}_{11}$ зі стовпчастою текстурою $\langle 001 \rangle$ зерна [11]. Основним чинником малої НП в CuAlMn стопах з дрібнозернистою структурою є обмеження, пов'язане з малою величиною відношення зерна аустеніту до товщини зразка, яке спричиняє ефект затиснення.

В стопі Cu–17 Al–15 Mn до 273 К не виявлено ТМП, а НП складає вже 8,5% за 77 К. Критичні напруження для індукованого ТМП зменшуються з пониженням температури, а його градієнт стає меншим за низьких температур через зменшення ентропії, яка за 77 К становить 0,46 Дж/(моль·К) і відповідає лише третині за 221 К [12].

Монокристал Cu–12,4 Al–6,5 Mn–3,2 Fe за кімнатної температури демонструє повну НП у 7%, а також регульовний ЕПФ до 8,8%. Монокристал з ЕПФ Cu–12,9 Al–5,6 Mn–3,8 Fe (% мас.) одночасно проявляє повну НП у 12% в першому циклі навантаження й ЕПФ у 9% за двократного циклічного навантаження за кімнатної температури [12]. Для $\text{Cu}_{71,3}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{8,7}\text{Ni}_3$ за температури випробовування у 500°C та швидкості деформування у $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ було одержано пластичність стопу на рівні 1150%, а за 450°C — 385% [25].

Порівняльні характеристики стопів зведено до табл. 1.

В плані керування механічними характеристиками феромагнетних металевих матеріалів додатковими важелями впливу може слугувати накладання постійних або змінних магнетних полів під час деформації, що позначається на величинах: межі плинності та міцності, видовженні, плазучості, втомної міцності, релаксації напружень. Наявність магнетного поля за пластичної деформації може сприяти знеміцненню (позитивний магнетопластичний ефект — МПЕ), так і зміцненню (від'ємний МПЕ) матеріалів під впливом магнетного поля різної природи [26]).

Виходячи із термомеханічної поведінки зазначених непружних можливостей потрійних і четверних стопів CuAlMnFe, видається достатньо вагомим аргументом на користь застосування їх в якості робочих елементів актуаторів за термосилових впливів, величини

ТАБЛИЦЯ 1. Порівняльні характеристики непружної поведінки відомих стопів (з певними аспектами) (d/t — відношення величини зерна до товщини зразка).

TABLE 1. Comparative characteristics of inelastic behaviour of known alloys (with certain aspects) (d/t is ratio of grain size to sample thickness).

Склад стопів	НП, %	ЕПФ, %	Особливості	Посилання
$\text{CuAl}_{12,4}\text{Mn}_{6,5}\text{Fe}_{3,2}$	5,8	8,8	Монокристал	[13]
$\text{Cu}_{71,9}\text{Al}_{16,6}\text{Mn}_{9,3}\text{Ni}_2\text{B}_{0,2}$	7,5		Полікристал	[14]
$\text{Cu}_{71,6}\text{Al}_{17,0}\text{Mn}_{11,4}$	6/4,5		Полі/монокристал	[15, 16]
$\text{Cu}_{68,4}\text{Al}_{27,8}\text{Ni}_{3,8}$	8,6		Монокристал	[17]
$\text{Cu}_{67,9}\text{Zn}_{16,1}\text{Al}_{16}$	8,5		Монокристал	[18]
$\text{Cu}_{67,11}\text{Zn}_{24,25}\text{Al}_{8,57}\text{Zr}_{0,07}$	4,5		Монокристал	[19]
$(\text{Cu}_{73,5}\text{Al}_{17,5}\text{Mn}_9)_{97}\text{Ni}_3$	$\approx 6\%$ (d/t)		Полікристал	[20]
$\text{Cu}_{71,5}\text{Al}_{17,5}\text{Mn}_{11}$	$> 14\%$		Стовпчасте зерно, двостадійне МП	[21]
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$	7,3		Полікристал	[22]
$\text{Fe}_{40,95}\text{Ni}_{28}\text{Co}_{17}\text{Al}_{11,5}\text{Ta}_{2,5}\text{B}_{0,05}$	13,5		Полікристал	[23]
на основі Cu		7,0		[24]

яких залежать від термосилових параметрів фазових перетворень. **Електричні та магнетні властивості потрібних і четвертих стопів.** Упродовж значного часу напрацьовано великий доробок результатів, пов'язаних з можливостями регулювання параметрів ТМП стопів на мідній основі в результаті хемічного легування, використання комплексних режимів термомеханічного оброблення для підгонки потрібних температур і діапозонів перетворень, що впливатиме на керування фізичними властивостями, зокрема механічними, магнетними, електричними тощо [27]. За індукування ТМП відбувається зміна магнетних та електричних показників, використання яких може забезпечити відповідну фіксацію стану матеріалу щодо зовнішніх впливів, що важливо для використання в якості сенсорів. Варіюючи хемічний склад або термомеханічні оброблення можна досягати змін температури та величини гістерези в широкому інтервалі температур або підганяти параметри МП, його гістерези до заданої величини [28].

Під час індукування МП із вибуховою кінетикою в зразках стопу Fe–Ni спостерігається виникнення сигналів [29, 30] термо-е.р.с. завдяки наявності градієнту температур за переміщення міжфазної межі (із теплотою перетворення у 5,3 кал/г), тоді як за ізотермічної кінетики МП імпульси е.р.с. не спостерігаються. Зазначено, що із

збільшенням зерна аустеніту амплітуда сигналу [30] збільшується до 0,7 мВ, а в разі накладання магнетного поля амплітуда сигналу змінної форми може становити 10 мВ.

Зручними та надійними засобами ідентифікації ТМП є поширені методики ДСК, низькопольової магнетної сприйнятливості й електроопору. В якості об'єкта дослідження запропоновано четверний стоп $\text{CuAl}_{11,2}\text{Mn}_{6,35}\text{Fe}_{0,925}$, що демонструє типове ТМП з порівняно широкою температурною гістерезою. Трансформація ТМП у четверних сполуках [31] засвідчила істотні зміни в морфології та кінетиці ТМП: від термopужного до двостадійного перетворення, в тому числі із вибуховою кінетикою. За результатами ДСК стоп виявляє ознаки ТМП з такими параметрами: $M_s = 10,1^\circ\text{C}$, $M_f = -29,6^\circ\text{C}$, $A_s = 3,4^\circ\text{C}$, $A_f = 54,7^\circ\text{C}$, $\Delta M = M_f - M_s \cong 40^\circ\text{C}$, $\Delta A = 57^\circ\text{C}$, $\Delta T \cong 30^\circ\text{C}$. Мікроструктура (рис. 1) характеризується утворенням голчастого мартенситу і за кімнатної температури характеризується великим розміром зерна у $\cong 3$ мкм переважно рівновісної форми. Треба зазначити, що температурні інтервали прямого й зворотнього МП мають протяжний характер, що є вірогідним наслідком неоднорідності хемічного складу зразків (рис. 2).

На сучасному етапі розвинуто та накопичено уявлення стосовно поведінки потрійних стопів Cu-Al-Mn за термомагнетного оброблення (ТМО). В цьому контексті значну увагу привертають зразки, які зазнали термомагнетного оброблення. ТМО вносить істотні корективи в магнетну й електричну поведінку потрійних наноструктурованих сполук під час індукування МП стопу $\text{Cu-12,4 Al-5,03 Mn}$ (рис. 3).

Ріст електроопору за МП зумовлено більш дефектною структу-

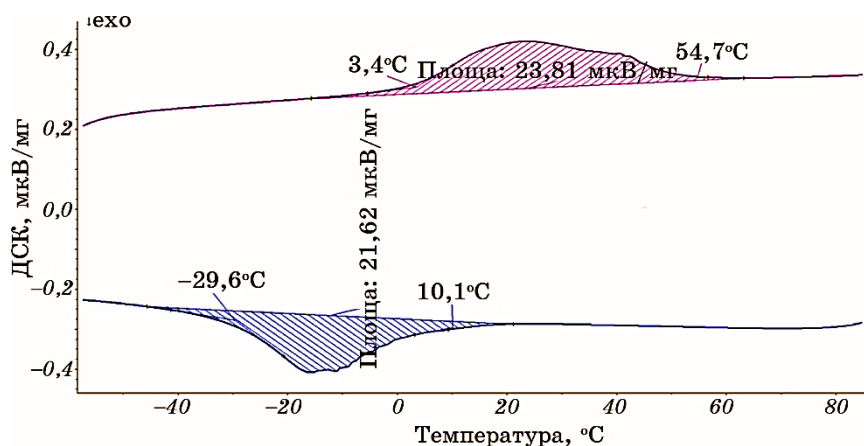


Рис. 1. ДСК четверного $\text{CuAl}_{11,2}\text{Mn}_{6,35}\text{Fe}_{0,925}$ стопу.

Fig. 1. DSC of the quaternary $\text{CuAl}_{11,2}\text{Mn}_{6,35}\text{Fe}_{0,925}$ alloy.

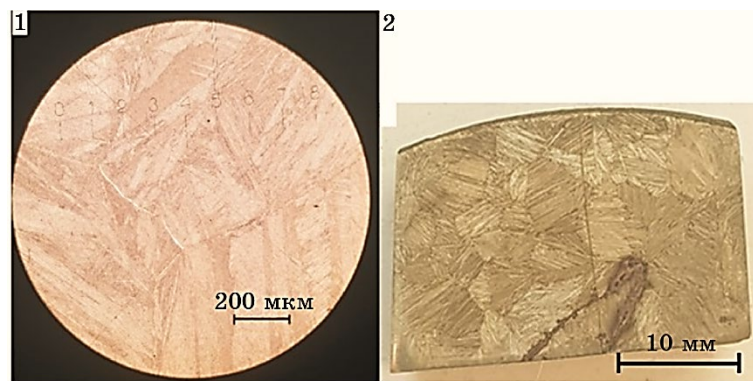


Рис. 2. Мікроструктура сплаву $\text{CuAl}_{11.2}\text{Mn}_{6.35}\text{Fe}_{0.925}$ в загартованому стані: 1) збільшення у 130 разів, 2) без збільшення.

Fig. 2. Microstructure of $\text{CuAl}_{11.2}\text{Mn}_{6.35}\text{Fe}_{0.925}$ alloy in the tempered state: 1) 130-fold increase, 2) without increase.

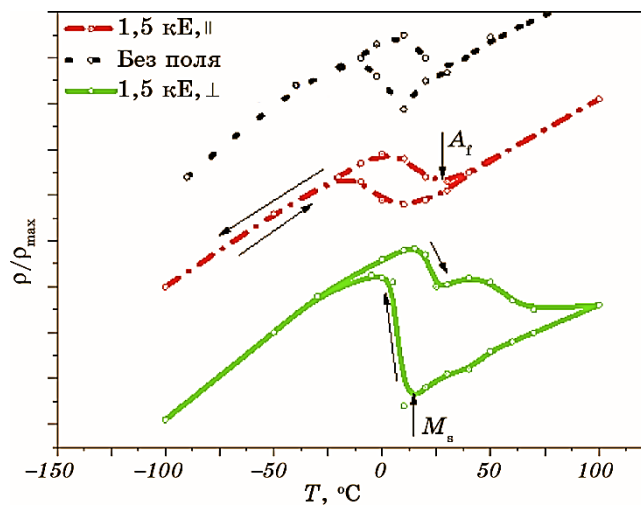


Рис. 3. Температурні залежності електроопору сплаву $\text{Cu-12.4 Al-5.03 Mn}$ за різного ТМО.

Fig. 3. Temperature dependence of the electrical resistance of the $\text{Cu-12.4 Al-5.03 Mn}$ alloy at different TMT.

рою мартенситу, тоді як сигнал $\chi/\chi_{\max}$ (рис. 4) пропорційний розмірам феромагнетних частинок Cu_2AlMn , розміщених у парамагнетній матриці, коли за зсувної деформації матриці виникає наведена анізотропія форми частинок.

Зменшення амплітуди сигналу $\chi(T)$ є еквівалентним зменшенню

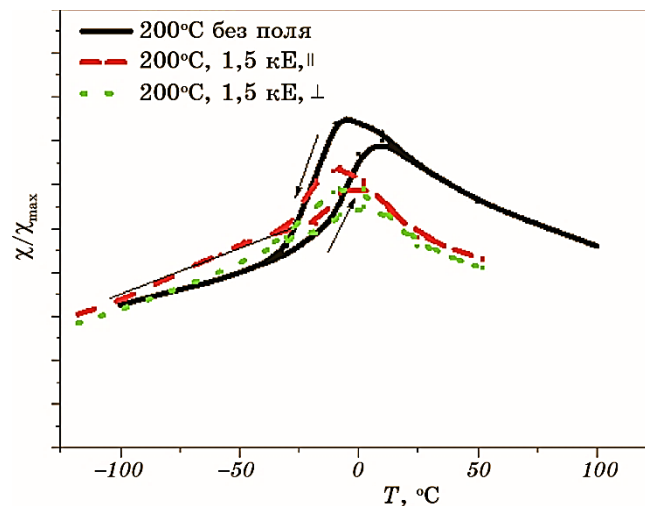


Рис. 4. Температурні залежності низькотемпературної магнетної сприйнятливості стопу Cu-12,4Al-5,03Mn за різного ТМО.

Fig. 4. Temperature dependence of the low-temperature magnetic susceptibility of the Cu-12.4Al-5.03Mn alloy at different TMT.

намагнетованості I/I_0 з температурою, що характеризується відповідним відношенням $I/I_0 \cong \mu H / (3kT)$ і за високих температур призводить до деградації магнетного впорядкування.

Зміни в кінетиці та морфології МП стопу з однаковим хемічним складом ймовірно пов'язані зі зменшенням розміру феромагнетних наночастинок відповідно до термодинамічних розрахунків [32] або із збільшенням анізотропії форми, а саме, до більш орієнтованого напрямку росту наночастинок відносно напрямку магнетного поля. До такого висновку можна підійти, враховуючи істотне зменшення амплітуди сигналу χ та ρ в зразках за ТМО. За паралельної орієнтації головної осі зразка за ТМО магнетна сприйнятливість демонструє плавний перехід через трансформацію структури, як за прямого, так і зворотнього МП. Ізотермічний відпал за перпендикулярної орієнтації зразка із ТМО демонструє різкий перехід для прямого МП і двостадійну трансформацію за зворотнього ТМП. В роботі під час ідентифікації МП у стопках Cu-Al-Mn за накладання сталого магнетного поля не спостерігається зміщень температур переходу, а із збільшенням напруженості прикладеного магнетного поля зростає амплітуда електроопору [33].

Мінімізація вільної енергії з утворенням феромагнетної фази виділення відбувається в результаті конкурування між магнетостатичною та поверхневою. Якщо за термічного оброблення утворення форми фази виділення відбувається за конкуренції між пружною

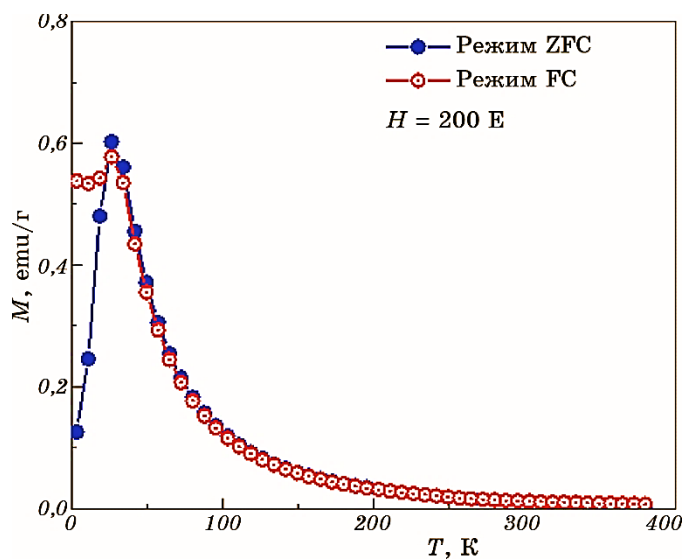


Рис. 5. Криві температурної залежності питомої намагнетованості стопу Cu-12,4 Al-6,5 Mn в режимі ZFC та FC за 200 Е.

Fig. 5. Curves of the temperature dependence of the specific magnetization of the Cu-12.4 Al-6.5 Mn alloy in the ZFC and FC modes with 200 Oe.

та поверхневою енергією, то за ТМО форма виділення залежить від конкуренції між поверхневою та магнетостатичною енергіями. Ефект ТМО в старіючих ФСПФ має анізотропний характер за формування феромагнетних наночастинок.

На рисунках 5, 6 представлено магнетну поведінку швидкозагартованої стрічки стопу Cu-Al-Mn: температурну залежність намагнетованості (рис. 5) та ізотермічні криві намагнетованості за різних температур від 3 К до 380 К (рис. 6). У високотемпературній області стоп перебуває в парамагнетному стані та в подальшому із пониженням температури переходить у суперпарамагнетний стан (відсутність коерцитивної сили), а за температури у 26,6 К — до стану спінового скла. Наявність переходу суперпарамагнетик-спінове скло можна пов'язати з дипольною взаємодією частинок, які за зсувної деформації в межах мартенситних кристалів зазнають наведеної анізотропії форми. Відповідні розрахунки [34] свідчать, що наведена напруженнями анізотропія на 2 порядки перевищує кристаллографічну, що приводить до анізотропії форми частинок і фіксації магнетних властивостей саме через них. Із зменшенням температури зростає величина коерцитивної сили, що відповідає однодоменому стану анізотропних частинок переважно малого розміру (відносно низька температура переходу).

Ефект ізотермічного старіння та часу витримки не має сильного

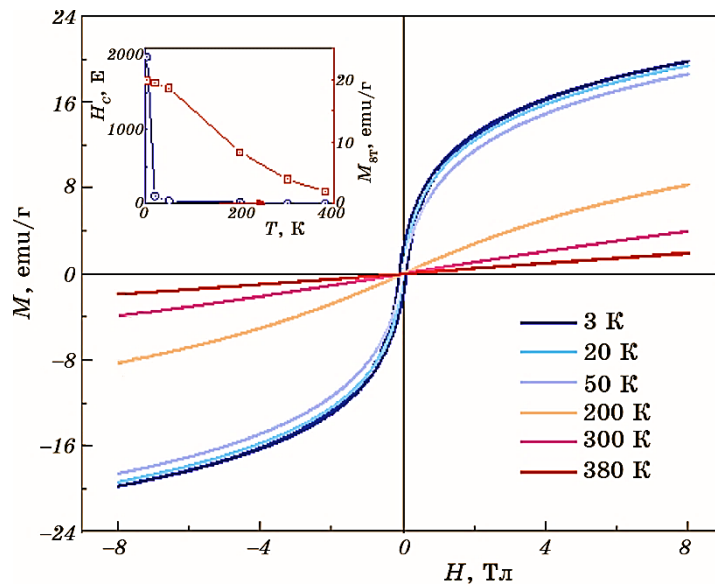


Рис. 6. Ізотермічні криві польових залежностей питомої намагнетованості Cu-12,4 Al-6,5 Mn за різної температури мірювання. Вставка: залежності намагнетованості наситу та коерцитивної сили від температури.

Fig. 6. Isothermal curves of field dependences of the specific magnetization of Cu-12.4 Al-6.5 Mn at different measurement temperatures. Inset: dependences of saturation magnetization and coercive force on temperature.

впливу на магнетні характеристики стопу CuAlMnFe, і, можливо, це пов'язане з превалюванням антиферромагнетного впорядкування над ферромагнетним, а також сильною магнетокристалічною анізотропією стопу, який за кімнатної температури перебуває в мартенситному стані (рис. 7), що притаманне потрійним стопам CuAlMn (рис. 7, а). Наведена МП кристалічна анізотропія матриці блокує його насит в полі до 20 кЕ на противагу випадку, коли частинки розміщені в аустенітній матриці.

Аналогічна картина спостерігається у стопках Cu-Al-Mn(Co), де падіння намагнетованості по відношенню до стопу без Кобальту сягає 5-кратного рівня. За думкою авторів, додавання Кобальту блокує виділення фази Cu_2AlMn , проте одночасно з цим вдвічі збільшується пластичність стопів [35].

Механічні характеристики Cu-Al-Mn(Fe). На рисунку 8 представлено діаграми вдавлювання $\text{CuAl}_{11,2}\text{Mn}_{6,35}\text{Fe}_{0,925}$. Мікротвердість та модуль пружності за кімнатної температури: $H = 3,7$ ГПа, $E = 61$ ГПа. Величина відновлюваної деформації за кімнатної температури — $Re = ((3,44 - 2,44)/3,44) \cdot 100\% = 29,069\%$. Відносно невеликі показники відновлюваної деформації стопу Cu-Al-Mn(Fe)

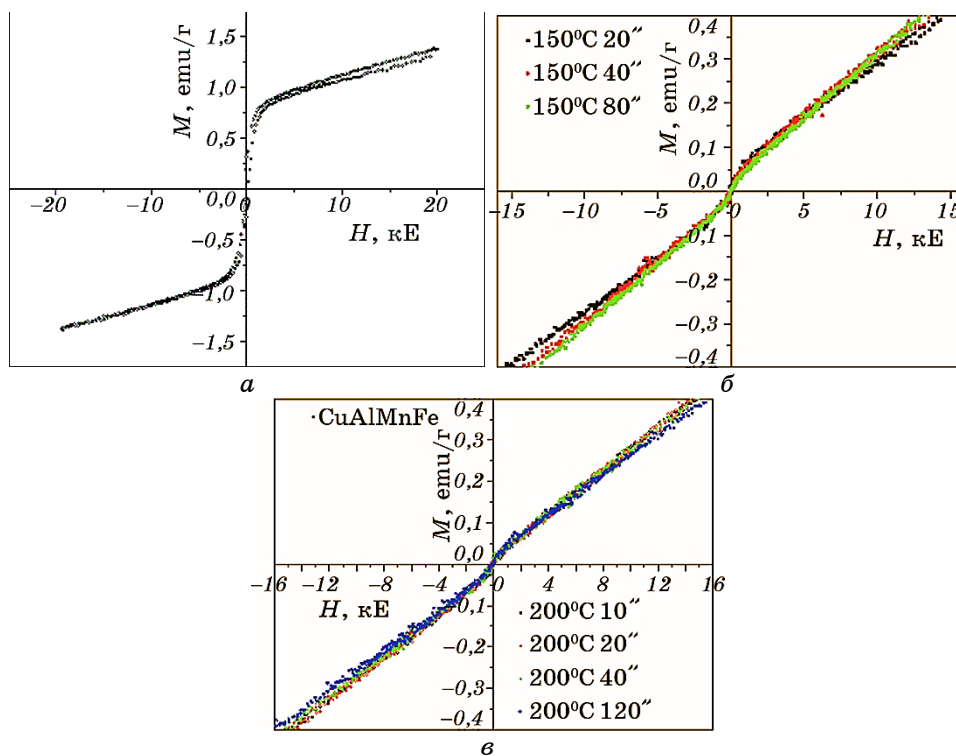


Рис. 7. Петлі гістерезисні питомої намагнетованості: стопів Cu–12,4 Al–5,03 Mn за старіння (200°C, 3 год.) (а), стопу CuAl_{11.2}Mn_{6.35}Fe_{0.925} за відпалу (100, 150, 200°C в залежності від часу старіння) (б, в).

Fig. 7. Hysteresis loops of specific magnetization: Cu–12.4 Al–5.03 Mn alloys at 200°C 3 hours ageing (a); CuAl_{11.2}Mn_{6.35}Fe_{0.925}, when annealed at 100, 150, 200°C depending on the ageing time (b, c).

пов'язані з наявністю двофазного стану (аустеніт + мартенсит), коли термодинамічна стійкість індукованого навантаженням МП під зовнішнім впливом зберігається під час розвантаження, на відміну від деформування фольг Cu–Al–Mn в повністю аустенітному стані (рис. 9).

Для полікристалічних зразків з мікрозеренною структурою відносно збільшення відновлюваної деформації фіксується із збільшенням циклів навантаження–розвантаження через 1% отриманої деформації в результаті зміцнення матриці. Накопичення структурних дефектів під час циклювання також сприяє поліпшенню демпфувальних характеристик.

На рисунках 9, 10 представлено циклічні криві навантаження–розвантаження (за деформування зразків із збільшенням деформа-

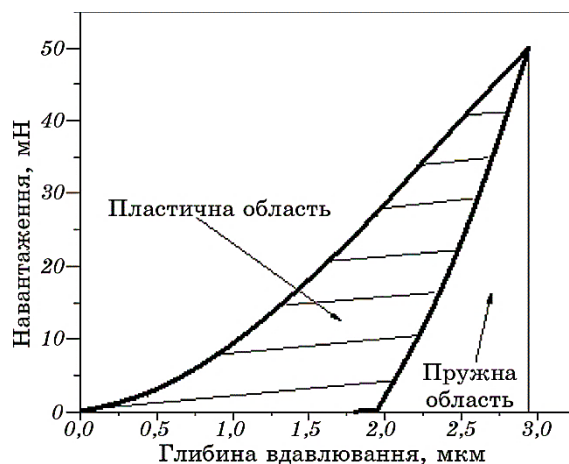


Рис. 8. Діаграма вдавлення стопу Cu-Al-Mn-Fe.

Fig. 8. Indentation diagram of the Cu-Al-Mn-Fe alloy.

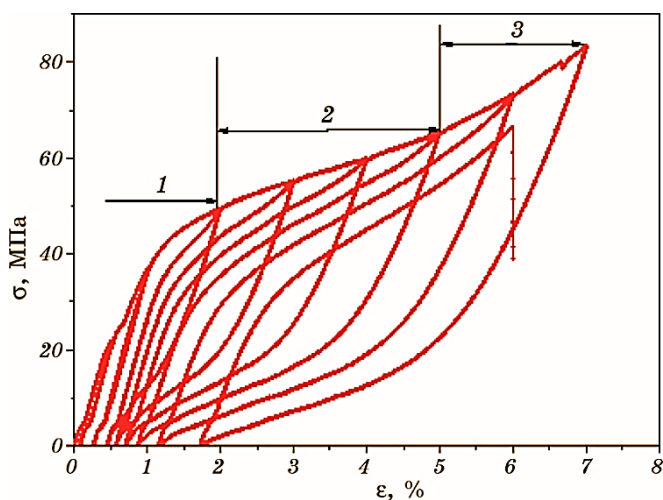


Рис. 9. Криві напруження-деформація (циклічні вздовж осі стрічки) стопу Cu-12,4 Al-6,5 Mn.

Fig. 9. Cyclic stress-strain curves (along the strip axis) of the Cu-12.4 Al-6.5 Mn alloy.

ції на кожний 1%) за одновісного розтягу швидкозагартованих стрічок стопу за кімнатної температури (з температурами прямого МП $M_s = -55^\circ\text{C}$, $M_f = -95^\circ\text{C}$ (в інтервалі $\Delta M = 40^\circ\text{C}$) та зворотнього МП $A_s = -34^\circ\text{C}$, $A_f = -5^\circ\text{C}$ (в інтервалі $\Delta A = 30^\circ\text{C}$)).

На деформаційних кривих прослідковується індукування марте-

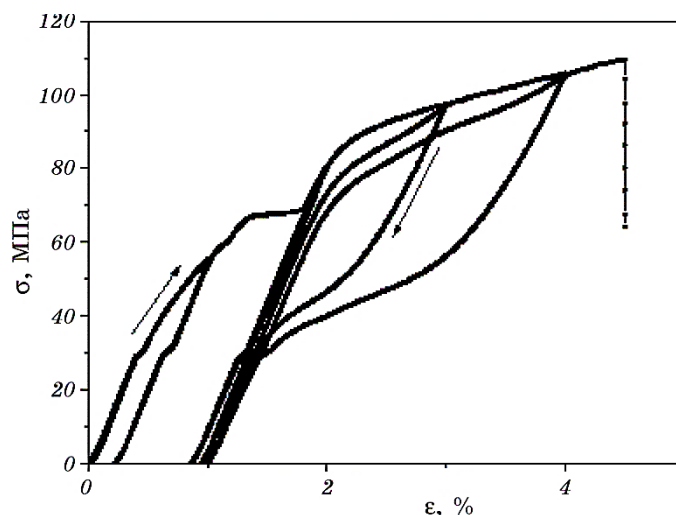


Рис. 10. Криві напруження–деформація (поперек осі стрічки) стопу Cu–12,4 Al–6,5 Mn.

Fig. 10. Stress–strain curves (across the strip axis) of the Cu–12.4 Al–6.5 Mn alloy.

нситного перетворення, оскільки температура випробовування $T > A_f$. Збільшення відновлюваної деформації пов'язане з прийнятною орієнтацією зразка по відношенню до зусилля, яке прикладається, та зміцненням матриці за деформування. З кожним циклом відновлювана деформація збільшується: 1 — 70% (0–2%), 2 — 82% (2–4,5%), 3 — 75% (4,5–7%), в той час як коефіцієнт деформаційного зміцнення $d\sigma/d\varepsilon$ в інтервалі 2 має сталу величину 5,22 і в третьому інтервалі збільшується вдвічі до 9 МПа. Модуль модуля в першому циклі становить $E = 5085$ МПа. В останньому циклі відбувається зрив напруження, що спричиняє розрив зразка. Для цього стопу має місце орієнтаційний характер деформування. Одновісний розтяг зразка поперек осі стрічки приводить до зміцнення на 20% через двократну втрату пластичності (рис. 10). Таке розходження в механічній поведінці стрічок пояснюється нерівномірністю по товщині та неоднорідним розподілом хемічних складових в об'ємі зразків. Робота в технологічному аспекті над структурними неоднорідностями та стабілізацією товщини може відкрити додаткові можливості керування механічними та магнетними параметрами стопів.

Практичні застосування. Перспективність застосування стопів на мідній основі зазначено в багатьох наукових джерелах [35]. Використовуючи високі механічні показники наноструктурованих Cu–Al–Mn–Fe-стопів в комбінації з електромагнетними показниками

Cu–Al–Mn, цілком вірогідне застосування наноструктурованих композицій в смарт-пристроях, робота яких базуватиметься одночасно на сукупності можливостей актуатора та сенсора. В цьому контексті запропоновані нові підходи до використання функціональних стопів ТМП (СПФ) в якості адаптивних пристроїв із змінною [36] та квазиульовою цупкістю з надпружними стрижнями із Cu–Al–Mn [37, 38], а також в елементах переміщень [39].

Нова технологічна схема виготовлення СПФ на основі Cu–Al–Mn забезпечує значне поліпшення термосилових показників, підвищення якості та надійності за одночасної інтенсифікації процесу виготовлення їх в середньому в 10–15 раз і приводить до пониження собівартості продукції [40]. Новітні стопи Cu–Al–Mn мають широкий інтервал робочих температур і можуть бути використані під час виготовлення інтегральних мікросхем, в оптичних навігаційних приладах, телескопах, оптичних прицілах, далекомірах, проєкційних і знімальних апаратах, спектрометрах, спектрографах [41].

Таким чином, в роботі представлено аналітичне підґрунтя можливостей СПФ на основі стопів міді та наведено експериментальні докази використання їх в якості інтелектуальних матеріалів різноманітного призначення.

4. ВИСНОВКИ

1. Проведено якісну та кількісну оцінку деформаційної поведінки Cu–Al–Mn(Fe)-стопів, яка засвідчила демонстрацію значних деформаційних показників за реалізації ефектів надпружності та ефекту пам'яті форми у відповідних сполуках.
2. Зазначено істотний вплив магнетного поля на електричні властивості під час індукування мартенситного перетворення, які безпосередньо залежать від впливу зовнішнього поля та попереднього термомагнетного оброблення зразків.
3. Оброблення в магнетному полі стопу Cu–Al–Mn приводить до зміни кінетики та морфології за індукування мартенситного фазового перетворення. Можна стверджувати, що за термомагнетного оброблення зразки отримають наведену одновісну магнетну анізотропію або зменшення розмірів феромагнетних частинок.
4. Використовуючи високі механічні показники Cu–Al–Mn–Fe-стопів в комбінації з високими суперпарамагнетними показниками Cu–Al–Mn-стопів, цілком вірогідне застосування таких наноструктурованих композицій у смарт-пристроях, робота яких базуватиметься одночасно на сукупності можливостей актуатора та сенсора.

Роботу виконано в рамках проєкту «Фізичні основи створення матеріалів з керованими магнітоструктурними та термодинамічними характеристиками» (0122U001886) та за часткової підтримки

ґранту SSF Project UKR22-0042.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. Stoeckel, *Mater. Design*, **11**, No. 6: 302 (1990).
2. J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson, *Mater. Design*, **56**, No. 4: 1078 (2014).
3. L. Orgeas and D. Favier, *J. Phys. IV*, **5**, No. 8: 605 (1995).
4. K. Jacobus, H. Sehitoglu, and M. Balzer, *Metall. Mater. Trans.*, **27**, No. 10: 3066 (1996).
5. K. Otsuka and X. B. Ren, *Intermetallics*, **7**, No. 5: 511 (1999).
6. S. Y. Yang, T. Omori, C. P. Wang, Y. Liu, M. Nagasako, J. J. Ruan, R. Kainuma, K. Ishida, and X. J. Liu, *Sci. Rep.*, **6**: 21754 (2016).
7. S. Sugimoto, S. Kondo, H. Nakamura, D. Book, Y. Wang, T. Kagotani, R. Kainuma, K. Ishida, M. Okada, and M. Homma, *J. Alloys Compd.*, **265**, No. 1–2: 273 (1998).
8. Y. Sutou, T. Omori, J. J. Wang, R. Kainuma, and K. Ishida, *Mater. Sci. Eng. A*, **378**, Nos. 1–2: 278 (2004).
9. S. M. Ueland and C. A. Schuh, *Acta Mater.*, **60**, No. 1: 282 (2012).
10. S. Xu, H. Huang, J. Xie, Y. Kimura, X. Xu, T. Omori, and R. Kainuma, *Metals*, **7**, No. 4: 141 (2017).
11. S. Y. Yang, T. Omori, C. P. Wang, Y. Liu, M. Nagasako, J. J. Ruan, R. Kainuma, K. Ishida, and X. J. Liu, *Sci. Rep.*, **6**: 21754 (2016).
12. S. M. Ueland, Y. Chen, and C. A. Schuh, *Adv. Functional Mater.*, **22**, Iss. 10: 2094 (2012).
13. S. Yang, L. Guo, X. Qing, S. Hong, J. Zhang, M. Li, C. Wang, and X. Liu, *Sci. Technol.*, **57**: 43 (2020).
14. Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma, and K. Ishida, *Acta Mater.*, **53**, No. 15: 4121 (2005).
15. T. Omori, T. Kusama, S. Kawata, I. Ohnuma, Y. Sutou, Y. Araki, K. Ishida, and R. Kainuma, *Science*, **341**, No. 6153: 1500, (2013).
16. T. Kusama, T. Omori, T. Saito, S. Kise, T. Tanaka, Y. Araki, and R. Kainuma, *Nature Commun.*, **8**: 354 (2017).
17. K. Otsuka, C. M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto, and K. Shimizu, *Acta Metall.*, **24**, No. 3: 207 (1976).
18. T. Saburi, Y. Inada, S. Nenno, and N. Hori, *J. Phys. Colloid Chem.*, **43**, No. C4: 633 (1982).
19. R. J. Comstock Jr., T. E. Buchheit, M. Somerday, and J. A. Wert, *Metall. Mater. Trans. A*, **28**, No. 9: 3505 (1997).
20. Y. Sutou, T. Omori, J. J. Wang, R. Kainuma, and K. Ishida, *J. Phys. IV*, **112**, No. 11: 511 (2003).
21. S. Xu, H. Huang, J. Xie, Y. Kimura, X. Xu, T. Omori, and R. Kainuma, *Metals*, **7**, No. 7: 141 (2017).
22. Y. N. Liu, I. Houver, H. Xiang, L. Bataillard, and S. Miyazaki, *Metall. Mater. Trans. A*, **30**: 1275 (1999).
23. Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori, and K. Ishida, *Science*, **327**, No. 5972: 1488 (2010).
24. K. Otsuka and C. M. Wayman, *Shape Memory Materials* (Cambridge: Cam-

- bridge University Press: 1998), p. 27.
25. T. Omori, N. Koeda, Y. Sutou, R. Kainuma, and K. Ishida, *Mater. Trans.*, **48**, No. 11: 2914 (2005).
 26. V. I. Alshits, E. V. Darinskaya, M. V. Koldaeva, and E. A. Petrzhik, *Crystallogr. Rep.*, **48**, No. 5768 (2003).
 27. I. R. Bubley, Yu. N. Koval, and P. V. Titov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 12: 1661 (2014) (in Russian).
 28. A. N. Titenko, L. D. Demchenko, A. Ye. Perekos, M. B. Babanli, A. Yu. Gerasimov, and Ya. V. Korenivska, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 531 (2020) (in Russian).
 29. M. Robin, G. Lormand, and P. Gobin, *J. Phys. Colloques*, **43**, No. C4: 485 (1982).
 30. Yu. N. Koval and A. Y. Molyn, *Fiz. Met. Metalloved.*, **50**, No. 5: 1099 (1980) (in Russian).
 31. L. Demchenko, A. Titenko, L. Kozlova, A. Kravets, and M. Babanli, *Proc. of the IEEE 13th Int. Conf. 'Nanomaterials: Applications and Properties' (Sept. 10–15, 2023, Bratislava)*, p. NMM-04.
 32. A. Titenko, L. Demchenko, L. Kozlova, M. Babanli, T. Z. Ren, and Ya. Titenko, *Appl. Nanosci.*, **10**, No. 5: 3097 (2020).
 33. V. V. Kokorin, L. E. Kozlova, A. O. Perekos, O. M. Babi, and T. V. Yefimova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 7: 889 (2006) (in Russian).
 34. L. Yang, X. Jiang, H. Sun, Z. Shao, Y. Fang, and R. Shu, *Nanotechnol. Rev.*, **10**: 1560 (2021).
 35. J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson, *Mater. Design*, **56**: 1078 (2014).
 36. A. M. Titenko, L. D. Demchenko, Yu. M. Troshchenkov, V. K. Sulzhenko, and M. B. Babanly, *Sposib Zminennya Zhorstkosti Adaptivnykh Konstruktsiy z Vykorystannyam Materialiv z Pam'yattyu Formy* [Method for Changing the Rigidity of Adaptive Structures Using Shape Memory Materials], Patent No. 131506 (Published February, 2019) (in Ukrainian).
 37. Y. Araki, K. Kimura, T. Asai, T. Masui, T. Omori, and R. Kainuma, *J. Sound and Vibration*, **358**: 74 (2015).
 38. W. Chang and Y. Araki, *ICE Proc. Civil Eng.*, **169**, No. 2: 87 (2016).
 39. S. Naghashian, B. L. Fox, and M. R. Barnett, *Smart Materials and Structures*, **23**, No. 4: 065002 (2014).
 40. Yu. M. Koval, L. M. Nehanov, and A. P. Shpak, *Sposib Vyhotovlennya Porystykh Termochutlyvykh Hradientnykh Elementiv iz Splaviv z Pam'yattyu Formy* [Method for Manufacturing Porous Thermosensitive Gradient Elements from Shape Memory Alloys], Patent of Ukraine No. 11915 (Published January 16, 2006) (in Ukrainian).
 41. I. R. Bubli, Yu. M. Koval, L. M. Nehanov, and T. H. Sych, *Splav na Osnovi Midi z Ehfektom Pam'yati Formy* [An Alloy Based on Copper with Shape Memory Effect], Patent of Ukraine No. 14165 (Published May, 2006) (in Ukrainian).