

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra inženýrství pevných látek

Obor: Inženýrství pevných látek



Krystalizace a vlastnosti
Heuslerových slitin Mn_2FeSi a
 Mn_2FeAl

Crystallization and properties of
 Mn_2FeSi and Mn_2FeAl Heusler alloys

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vypracoval: Tímea Meřová
Vedoucí práce: Ing. Mgr. Oleg Heczko, Dr.
Konzultant: RNDr. Jaromír Kopeček, Ph.D.
Rok: 2023



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
Katedra inženýrství pevných látek

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

<i>Student:</i>	Tímea Mel'ová
<i>Studijní program:</i>	Aplikace přírodních věd
<i>Obor:</i>	Inženýrství pevných látek
<i>Akademický rok:</i>	2021/2022
<i>Název práce:</i> (česky)	Krystalizace a vlastnosti Heuslerových slitin Mn_2FeSi a Mn_2FeAl
<i>Název práce:</i> (anglicky)	Crystallization and properties of Mn_2FeSi and Mn_2FeAl Heusler alloys

Pokyny pro vypracování:

Heuslerovy slitiny či sloučeniny s obecnou stechiometrií X_2YZ a kubickou FCC strukturou tvoří specifickou skupinu krystalických intermetalik [1]. Často se u nich vyskytuje fyzikálně zajímavý a technologicky významný souběh strukturní (martenzitické) a (ferro-)magnetické transformace [2,3]. Mn_2FeSi a Mn_2FeAl byly nedávno teoreticky předpovězeny [4] a teprve před několika lety poprvé pozorovány v hlubokomořských konkrétech [5]. Jejich studium tedy představuje výzvu i zajímavý fyzikální problém.

Zadaný bakalářský projekt je zaměřen na přípravu a charakterizaci objemového (bulkového) materiálu z hlediska jeho struktury, mikrostruktury a funkčních vlastností.

Při řešení postupujte podle následujících bodů.

I. Rešeršní/teoretická část

- 1) Intermetalika jako uspořádané slitiny a Heuslerovy slitiny jako jejich podmnožina.
- 2) Fázový diagram ternárních systémů Mn-Fe-Al a Mn-Fe-Si a role fází Mn_2FeSi a Mn_2FeAl v něm.
- 3) Metalografie, optická a elektronová mikroskopie při studiu intermetalik.

II. Praktická část

- 1) Příprava objemových (bulkových) fází Mn_2FeSi a Mn_2FeAl .
- 2) Příprava metalografických vzorků a jejich analýza optickou a elektronovou mikroskopií.
- 3) Kompilace strukturních a magnetických měření zaměřených na hledání fázových transformací v systémech Mn_2FeSi a Mn_2FeAl .
- 4) Diskuze dosažených výsledků ve vztahu k reálným strukturám a měřeným veličinám.

Doporučená literatura:

- [1] P. Lejček, P. Novák: Fyzika kovů. CD-ROM (verze 1.03, pdf) ÚKMKI, 2008.
- [2] K. Bhattacharya: Microstructure of Martensite. Oxford University Press, 2004.
- [3] O. Heczko, N. Scheerbaum, O. Gutfleisch: Magnetic shape memory phenomena in Nanoscale magnetic materials and applications. ed. J. Ping Liu, Springer 2009.
- [4] Z.J. Yang, Q.H. Gao, H.N. Xiong, J.X. Shao, X.W. Wang, Z.J. Xu: Sci. Rep., 7 (2017) 16522-1 - 16522-9.
- [5] P. Novák, Nguyen Hong Vu, L. Šulcová, J. Kopeček, F. Laufek, A. Tsepeleva, P. Dvořák, A. Michalcová: Materials 14 (2021) 561-1 – 561-16.
- [6] A. B. Granovskii, E. A. Soboleva, E. A. Fadeev, et al.: J. Exp. Theor. Phys. 130 (2020), 117–122.
- [7] I. Gavrikova, M. Seredina, M. Zhelezny: J. Magn. Magn Mat. 478 (2019) 55 – 58.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

Ing. Mgr. Oleg Heczko, Dr. Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i. et Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze.

Jméno a pracoviště konzultanta:

RNDr. Jaromír Kopeček, PhD., Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i.

Datum zadání bakalářské práce: 21. 10. 2021

Termín odevzdání bakalářské práce: 7. 7. 2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.



.....
garant



.....
vedoucí katedry


.....
děkan

V Praze dne 21. 10. 2021

Prehlásenie

Prehlasujem, že som svoju bakalársku prácu vypracovala samostatne a použila som iba podklady (literatúru, projekty, články atď.) uvedené v priloženom zozname.

V Praze dne 1.8.2023

Tímea Meľová

Tímea Meľová

Pod'akovanie

Ďakujem môjmu konzultantovi RNDr. Jaromírovi Kopečkovi, Ph.D. a vedúcemu bakalárskej práce Ing. Mgr. Olegovi Heczkovi, Dr. za odborné vedenie práce, venovaný čas a cenné rady a pripomienky pri tvorbe tejto práce. Taktiež by som chcela poďakovať všetkým, ktorí ma popri štúdiu podporovali.

Tímea Meľová

Název práce:

Krystalizace a vlastnosti Heuslerových slitin Mn_2FeSi a Mn_2FeAl

Autor: Tímea Meřová

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Inženýrství pevných látek

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Mgr. Oleg Heczko, Dr.

Fyzikální Ústav AV ČR, Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

Konzultant: RNDr. Jaromír Kopeček, Ph.D.

Fyzikální Ústav AV ČR,

Abstrakt: Špecifickou skupinou kryštalických intermetalík s kubickou FCC štruktúrou sú zlúčeniny nazývané Heuslerove zliatiny. Tieto zliatiny vykazujú rôzne funkčné vlastnosti, ako pamäťová štruktúra alebo magneticko-superelastické a topologické vlastnosti, ktoré pramenia z magnetoelastických väzieb. Praktická časť práce sa zaoberala metalografickou prípravou odlievaných a žíhaných vzoriek Mn_2FeAl a Mn_2FeSi . Pre získanie väčšej homogenity bola časť vzoriek podrobená žíhaniu. Pre štúdium mikroštruktúry vzoriek bola využitá optická a elektrónová mikroskopia a pre magnetické vlastnosti bol využitý vibračný magnetometer.

Klíčová slova: Heuslerove zliatiny, hliník, intermetalika, feromagnetizmus, pamäťová štruktúra

Title:

Crystallization and properties of Mn_2FeSi and Mn_2FeAl Heusler alloys

Author: Tímea Meřová

Specialization: Application of Natural Sciences

Supervisor: Ing. Mgr. Oleg Heczko, Dr.

Consultant: RNDr. Jaromír Kopeček, Ph.D.

Abstrakt: A specific group of crystalline intermetallic compounds with a cubic FCC structure are called Heusler alloys. These alloys exhibit various functional properties, such as memory structure, magnetic-superelasticity, and topological properties, which arise from magnetoelastic interactions. The practical part of the work focused on the metallographic preparation of cast and annealed Mn_2FeAl and Mn_2FeSi samples. To achieve greater homogeneity, a portion of the samples underwent annealing. Optical and electron microscopy were used for the study of the microstructure of the samples, while a vibrating magnetometer was used for studying their magnetic properties.

Key words: Heusler alloys, aluminium, intermetallics, ferromagnetism, shape memory

Obsah

Úvod	11
1 Teoretická časť	13
1.1 Hliník	13
1.1.1 Rozdelenie hliníkových zliatín	14
1.2 Železo	14
1.3 Mangán	15
1.4 Kremík	15
1.5 Inetermetalika	15
1.6 Heuslerove zliatiny	16
1.6.1 Štruktúra	17
1.6.2 Pamäťová štruktúra	19
1.6.3 Magnetizmus v Heuslerových zliatinách	19
2 Experimentálne metódy	20
2.1 Optické metódy	20
2.2 Elektronové metódy	21
2.2.1 EBSD	21
2.2.2 EDS	22
2.3 Röntgenové metódy	23
2.4 Magnetické merania	25
3 Cieľ práce	26
4 Praktická časť- výsledky experimentu	27

4.1	Príprava vzoriek	27
4.1.1	Odlievanie vzoriek	27
4.1.2	Žíhanie vzoriek	29
4.1.3	Metalografická príprava vzoriek	30
4.2	Výsledky difraktometru	30
4.3	Mikroštruktúra	33
4.4	Magnetické vlastnosti	39
5	Diskusia	43
	Záver	44
	Referencie	46

Úvod

Cieľom tejto bakalárskej práce je experimentálna príprava a štúdium Heuslerových zliatín Mn_2FeSi a Mn_2FeAl s FCC kryštálovou štruktúrou, ktorá môže byť úplná alebo polovičná. U Heuslerových zliatín so všeobecnou stechiometriou X_2YZ , ktoré sú špecifickou skupinou kryštalických intermetalík, sa často vyskytujú martenzitické a feromagnetické transformácie. Tie sú špecifickou známkou štruktúrnej nestability ale rovnako rozširujú ich potencialny rozsah použitia. Štruktúra týchto zliatín môže byť ovplyvnená a modifikovaná zmenou zloženia, teploty alebo postupom prípravy danej zliatiny, čo ovplyvňuje nie len ich mikroštruktúru, ale aj fyzikálne vlastnosti. Vlastnosti týchto zliatín závisia na počte valenčných elektrónov.

Mn_2FeSi a Mn_2FeAl boli len pred pár rokmi pozorované v hlbokomorských konkréciách, ktoré pochádzajú hlavne z "Clarion-Clipperton Fracture Zone". Najzaujímavejší predstavitelia týchto zlúčenín sú binárne aj ternárne zliatiny kovov, ktoré majú antiferomagnetické usporiadanie, rovnako ako ternárne Heuslerove zliatiny. Hlavnou zložkou týchto konkrécií je mangán a hliník. Tiež obsahujú napríklad železo, kremík, nikel a rôzne iné prechodné kovy. Prechodné kovy v mikroštruktúre vytvárajú tepelne stabilnejšie intermetalické fázy, tiež nazývané ako spevňujúce. Tieto materiály vykazujú vysokú tvrdosť a veľmi dobrú odolnosť voči opotrebovaniu. Mangán je v metalurgii používaný ako legujúci prvok. Okrem tepelnej stability, mangán, zlepšuje aj korózne vlastnosti zliatín. Korózna odolnosť zliatín Al-Mn je vyššia ako u čistého hliníka a zvyšuje sa so zvyšujúcim sa obsahom mangánu.

Táto bakalárska práca je rozdelená do niekoľkých častí s príslušnými sekciami. V prvej, teoretickej, kapitole sú priblížené, vyššie zmienené Heuslerove zliatiny, ako podmnožinu usporiadaných intermetalík, zmeny štruktúry a ich fyzikálne vlastnosti.

Druhá kapitola je venovaná popisu experimentálnych metód, ktoré sú bežne využívané pri pozorovaní a analyzovaní povrchovej štruktúry. Tretia časť popisuje postup pri metalografickej príprave daných vzoriek, fázové diagramy ternárnych systémov Mn-Fe-Al a Mn-Fe-Si a ich prvkové zloženie. V poslednej časti sú diskutované získané namerané výsledky.

Dáta získané meraniami pomocou SEM potvrdili výskyt Heuslerovej fázy len vo vzorkách Mn_2FeSi , kde žíhaná vzorka obsahovala iba Heuslerovu fázu a v odliatých vzorkách sa vyskytovala len v malom množstve. Naopak u Mn_2FeAl sa v oboch vzorkách, odlievanej aj žíhanej sa Heuslerova fáza nevyskytovala ani ako minoritná, bola pozorovaná iba fáza $\beta\text{-Mn}$.

Magnetické merania z vibračného magnetometru ukázali výskyt paramagnetizmu v oboch vzorkách pri izbovej teplote a pravdepodobne antiferomagnetizmu pri nižšej teplote.

Kapitola 1

Teoretická časť

1.1 Hliník

Hliník je jedným z najrozšírenejších kovov v zemskej kôre a po železe, druhý najvyužívanejší kov. Patrí do 13. skupiny PSP a vďaka rôznym pozoruhodným vlastnostiam, našiel hliník uplatnenie v rôznych odvetviach. Hliník je ľahký, striebrolesklý, na vzduchu stály a odolný voči atmosferickým vplyvom. Kryštálová mriežka je usporiadaná s BCC štruktúrou. Čistý hliník je možné spracovať do rôznych foriem vďaka jeho tvárnosti. Vzhľadom na neferomagnetické vlastnosti sa využíva najmä v elektro-technickom a elektronickom priemysle [1]. Taktiež kvôli dobrej tepelnej a elektrickej vodivosti, sa hliník využíva k prenosu elektrickej energie. Vďaka nízkej teplote topenia je ľahko recyklovateľný. Technicky čistý hliník je sám o sebe pevný, no v zliatinách s inými prvkami, napr. mangán, meď alebo zinok, môže svoju pevnosť viac než zdvojnásobiť. V prípade vystavenia hliníka atmosfére, sa takmer okamžite na povrchu vytvorí tenká neviditeľná ochranná vrstva oxidu, ktorá ho chráni pred ďalšou oxidáciou. Táto sebaochranná vlastnosť, dodáva hliníku odolnosť voči korózii. Čistý hliník má však aj isté obmedzenie ako nízka pevnosť v porovnaní s niektorými inými zliatinami. Hliník je tiež relatívne mäkký, čo môže pri určitých aplikáciách viesť k rýchlemu opotrebovaniu a deformácii.

1.1.1 Rozdelenie hliníkových zliatín

Hliníkové zliatiny môžeme rozdeliť do dvoch kategórií, na tvárne, tie ktoré sú spracované do tvaru a na zlievarenské zliatiny, ktoré sa v roztavenom stave nalievajú do formy, ktorá určuje ich tvar. Toto rozdelenie vychádza z fázového diagramu eutektického typu hliníka v závislosti od legujúceho prvku. Sila a ostatné vlastnosti hliníkových zliatín závisia na pridávaní legujúcich prvkov, ktoré boli spomenuté vyššie a tým sa dosiahne nie len vyššia hodnota pevnosti v ťahu, ale je ovplyvnená napríklad aj hustota, tvárnosť alebo odolnosť voči korózii. Temperovaním môžeme dosiahnuť ďalšie variácie týchto vlastností, napríklad mechanických, prostredníctvom mechanického alebo tepelného spracovania. Temperovanie sa používa najmä v zlievarenských zliatinách, pretože tvárne zliatiny môžu byť spevnené len za studena, tj. označujú sa ako tepelne neupraviteľné [2].

1.2 Železo

Železo, ako jeden zo základných technických kovov, patrí medzi prechodné prvky, patriaci do 8. skupiny PSP. Je neušľachtilý, mäkký a kujný kov. Čisté železo je magneticky mäkké a preto sa zdá nemagnetické, pokiaľ naň nepôsobí magnetické pole. Tento jav je spôsobený rozpadom usporiadanej štruktúry na jednotlivé magnetické domény. S niklom a kobaltom spoločne tvoria triádu železa. Vyskytuje sa v troch alotropických zlúčeninách, ako α -ferit, ktorý má BCC štruktúru a po dosiahnutí teploty 906°C prechádza na γ -ferit s najtesnejšou FCC štruktúrou. Po presiahnutí teploty 1401°C prechádza na δ -železo s BCC štruktúrou [3]. Známa je aj β modifikácia na intervale $768\text{-}906^{\circ}\text{C}$, ktorá sa ale nelíši atómovým usporiadaním v kryštálovej štruktúre od α -železa. Železo sa vyskytuje vo veľkej miere aj ako súčasť živočíchov a rastlín, čo znamená, že patrí medzi biogénne prvky. Jedinečné vlastnosti ako, vyššia tvrdosť, odolnosť voči korózii alebo jemnejšia štruktúra, železo získava pomocou rôznych prísad, hovoríme teda o zliatinách železa.

1.3 Mangán

Mangán, rovnako ako hliník, patrí k jedným z najrozšírenejších kovov v zemskej kôre. Ide o chemický prvok, ktorý je v surovej forme krehký a značne tvrdý, so strieborne lesklým zafarbením. Sú známe jeho tri stabilné modifikácie, α , β , γ . Sám o sebe nemá na vlastnosti zliatín veľký vplyv, jeho použitie je predovšetkým na kompenzáciu ihlicovitých intermetalických fáz. V posledných rokoch sa veľké množstvo mangánu objavilo v hlbokomorských konkréciách, ktoré obsahujú 30-36 % Mn. Tieto konkrécie boli objavené hlavne v oblasti Clipper Clarington Zone [4].

1.4 Kremík

Kremík je tvrdý, ale krehký polokov a za normálnych podmienok nie je reaktívny, pretože jeho povrch je pokrytý tenkou vrstvou oxidu kremičitého, to znamená, že je odolný aj voči pôsobeniu kyslíka a vody. Patrí do 4. skupiny PTP. Kremík kryštalizuje vo FCC mriežke, ktorá je veľmi podobná diamantu. V prírode sa čistý kremík nevyskytuje, vyskytuje sa takmer len vo formách zlúčenín. Jeho použitie je hlavne v metalurgii, na výrobu zliatín a k zvýšeniu ich tvrdosti, kde je jeho podiel percentuálny. Najznámejším je napríklad ferrosilicium, teda zliatina kremíku a železa.

1.5 Inetermetalika

Intermetalikom označujeme zliatinu dvoch alebo viacerých odlišných kovov. Zliatinami rozumieme tuhú homogénnu fázu dvoch alebo viacerých kovových alebo nekovových prvkov, kde rôzne atómy zdieľajú spoločnú kryštalovú štruktúru. Popis zloženia zliatín sa vyjadruje atómovým resp. hmotnostným zlomkom, ktoré definujeme vzťahom,

$$X(A) = \frac{N(A)}{N} \quad \text{resp.} \quad w(A) = \frac{m(A)}{m}$$

kde $N(A)$ reprezentuje počet atómov látky A, N celkový počet atómov v zliatine, $m(A)$ hmotnosť prvku A a m celkovú hmotnosť zliatiny. K zmene kryštalovej štruktúry dochádza pri zmene vzájomnej rozpustnosti, ktorá závisí na teplote a tlaku.

Vzájomnú rozpustnosť môžeme definovať ako rozsahy fáz. To znamená, že vplyvom teploty alebo tlaku, dôjde k vzniku fázy, ktorá má odlišnú kryštálovú štruktúru. Intermetalická fáza sa prejavuje rozdielnou kryštálovou štruktúrou ako majú prvky, z ktorých je zložená. Intermetalika tvoria konkrétne kryštálové štruktúry s usporiadaným rozložením atómov [5]. V porovnaní s obvyklými zlúčeninami sa vyznačujú vyššou teplotou topenia, vyššou pevnosťou, vysokou odolnosťou proti opotrebovaniu alebo naopak krehkosťou. Vďaka nízkej hustote a dobrým oxidačným vlastnostiam, sú zaujímavé pre vývoj materiálov so zlepšenými vlastnosťami a sú považované za ekonomickú alternatívu k nehrdzavejúcej oceli .

Lavesove fázy

Lavesove fázy tvoria najväčšiu skupinu intermetalík a kryštalizujú v dvoch hexagonálnych a jednej kubickej štruktúre, ktorých stabilita závisí na veľkosti atómov a koncentrácii valenčných elektrónov. Tieto pevné, ale krehké fázy, čo je pripísané ich tesnému usporiadaniu v kryštálovej štruktúre, sa používajú ako spevňujúce, napríklad v zliatinách železa alebo hliníku. V Lavesových fázach neboli pozorované vnútorné popraskania po plastickej deformácii aj napriek ich krehkosti [6].

1.6 Heuslerove zliatiny

V roku 1903 nemecký chemik Friedrik Heusler objavil prvú heuslerovu zliatinu, pozostávajúcu z Cu, Al a Mn, u ktorej boli pozorované feromagnetické vlastosti, pričom žiaden z prvkov nie je magnetický. Krátko na to, bola objavená celá škála zliatín s podobnými vlastnosťami, k čomu dopomohlo aj porozumenie charakteru kombinovaného polovodičového a magnetického správania. Heuslerove zliatiny sa vyskytujú usporiadané v DO_3 kryštálovej štruktúre v dvoch usporiadaných binárnych zlúčeninách XY a XZ. Tiež bolo zistené, že jedna zo štyroch kryštálových podmriežok môže byť neobsadená a v tomto prípade hovoríme o polovičnej Heuslerovej zliatine. Vlastnosti Heuslerových zliatín môžu byť ľahko predvídateľné z počtu valenčných elektrónov. Ich flexibilná elektrónová štruktúra umožňuje kombináciu dvoch alebo viacerých multifunkčných vlastností, ktorá je ľahko dosiahnuteľná v ternárnych zlúčeninách. Napríklad supravodivosť bola pozorovaná u zlúčenín s 27 valenčnými

X₂YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Obr. 1.1: Periodická tabuľka prvkov, ktoré formujú úplnú Heuslerove zlúčeniny.

elektrónmi, ktoré taktiež neboli magnetické. Heuslerove zliatiny su tvorené nie len kovmi ale aj polokovmi. Ich vodivostné pásy sa môžu ľahko zmeniť z 0 eV na 4 eV, zmenou ich chemického zloženia [7]. Rozmanitosť Heuslerových zliatín otvára široké možnosti vo vyladení bandgapu a nastavení požadovanej inverzie pásma výberom zlúčenín s vhodnou hybridizačnou silou a veľkosťou spin-orbitálnej väzby. Približne 50 Heuslerových zlúčenín vykazuje pásovú inverziu, teda topologický stav v týchto polovodičoch môže byť vytvorený aplikovaním vhodnej kvantovej štruktúry [8].

1.6.1 Štruktúra

Heuslerove zliatiny sú definované ako ternárne intermetaliká. Všeobecne majú Heuslerove zliatiny FCC kryštálovú štruktúru, ktorá môže mať XYZ stechiometriu, taktiež známa ako polovičná Heuslerova štruktúra alebo úplná Heuslerova štruktúra so stechiometriou X₂YZ. Obe kryštalizujú v L2₁ a C1b štruktúre. Kryštálová mriežka obsahuje 4 nezávislé podmriežky s pozíciami (0,0,0) a ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) pre X, ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) pre Y a ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$) pre atóm Z. Hlbšie štúdie štruktúry ukázali, že Heuslerove zliatiny su tvorené z dvoch usporiadaných zlúčenín B2, XY a XZ. Zlúčeniny môžu mať kryštálovú štruktúru CaF₂, ktorá umožňuje vytvorenie novej Heuslerovej zliatiny, pokiaľ B2 štruktúra existuje. Taktiež bolo objavené, že jedna zo štyroch podmriežok môže byť neobsadená. S kryštalicou štruktúrou respektíve s atómovým usporiadaním silno súvisia aj vlastnosti Heuslerových zliatín [9].

Úplné Heuslerove zlúčeniny

Úplné Heuslerove zlúčeniny sú chápané ako intermetalické zlúčeniny, so stechiometrickou kompozíciou X_2YZ a superštruktúrou $L2_1$, čo opisuje ich charakteristické atómové usporiadanie. Kryštalizujú v kubickej priestorovej grupe so symetriou $FM\bar{3}m$, avšak podľa stavu bočných porúch, úplné Heuslerove štruktúry môžu prejavovať B2 (neusporiadanosť Y-Z) alebo A2 (neusporiadanosť X-Y-Z) štruktúru [10]. Každá kryštálová mriežka obsahuje štyri nezávislé kubické podmriežky, kde dve z nich sú rovnomerne obsadené prvkom X [11]. Zvyčajne sú prvky X a Y prechodné kovy a hlavný prvok Z je umiestnený na konci. Atóm X má podľa Wyckoffského pozíciu $8c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ a atómy Y a Z majú umiestnenie $4a(0,0,0)$ a $4b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, známa ako ZnS štruktúra.

Polovičné Heuslerove zlúčeniny

Polovičné Heuslerove zlúčeniny majú rovnakú štruktúru ako úplné a kryštalizujú v necentrosymetrickej kubickej štruktúre s priestorovou grupou $F\bar{4}3m$. Rôzne usporiadanie atómov závislé na Wyckoffského pozícii vedie k CaF_2 , $CsCl$ alebo štruktúre, čo sú ternárne usporiadané štruktúry. Charakteristickým znakom polovičných Heuslerových štruktúr sú vzájomne prenikajúce tri FCC podmriežky, ktoré odpovedajú usporiadaniu atómov podľa Wyckoffského popisu, tj. $4a(0,0,0)$, $4b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ a $4c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Tento popis odpovedá kovalentnej väzbe, medzi dvomi prvkami nachádzajúcich sa v zlúčenine, ktorý zohráva veľkú úlohu pri elektronových vlastnostiach materiálu. U polovičných Heuslerových štruktúr, prvky pozostávajú z iónovej a kovalentnej časti. Prvky X a Y majú kationový charakter a prvok Z má aniónový charakter. U Heuslerových zlúčenín boli pozorované aj inverzné Heuslerove zlúčeniny so symetriou $F\bar{4}3m$, ktoré sú deriváty z úplných Heuslerových zlúčenín, tj. majú rovnakú stechiometriu X_2YZ . Atómové číslo prvku Y je vyššie ako u prvku X. Inverzná Heuslerova štruktúra je najčastejšie pozorovaná u prvkov so základom Mn_2 [7].

1.6.2 Pamäťová štruktúra

Feromagnetické Heuslerove zliatiny s pamäťovou štruktúrou majú rôznorodé vlastnosti, jednou z nich je aj efekt tvarovej pamäte. Ide o rozsiahlu deformáciu pri určitej teplote, pri ktorej sa materiál vráti naspäť do pôvodného stavu. Pri ochladzovaní nastáva prechod fázy s vysokou kubickou symetriou, známa ako austenitová, ku fáze s nižšou symetriou, známou ako martenzitická [12]. Tento efekt vzniká vďaka poklesu vnútornej energie materiálu. Pri transformácii sa atómy posúvajú, znižujú svoju symetriu a vznikajú nízkoteplotné martenzitové fázy. Vo všeobecnosti nedochádza k viditeľnej zmene tvaru. No je možné malou vonkajšou silou zmeniť distribúciu martenzitických domén (rôzne orientovaných martenzitických mriežok), čím sa zmení vonkajší tvar. Pri zahrievaní zliatiny nad reverznú teplotu, sa zliatina vráti späť do austenitickej fázy, so zodpovedajúcou reverziou a to takým spôsobom, že sa obnoví pôvodný tvar. Feromagnetiká sú materiály, v ktorých sa objavujú martenzitové fázy, pri podobných teplotách, ako sú teploty magnetického prechodu [13]. Je možné, aby jav tvarovej pamäte bol vyvolaný magnetickým poľom pri prekryve martenzitickej a magnetickej transformácie. Bol pozorovaný v zliatinách Ni_2MnGa .

1.6.3 Magnetizmus v Heuslerových zliatinách

Mnohé Heuslerove zliatiny vykazujú polokovový magnetizmus indukovaný magnetickým poľom. V rôznych atómových konfiguráciách vedie magnetická výmenná interakcia ku vzniku rôznych magnetických štruktúr [14]. U polokovových materiálov, je jeden z dvoch spinových pásiem vodivý a druhý polovodivý s medzerou okolo Fermiho levelu. Heuslerove zlúčeniny obsahujúce atómy Co a Mn, sú silno feromagnetické s vysokými Curieovými teplotami. V Mn_2YZ môžu byť polokovové vlastnosti zachované bez ohľadu na to, či sú atómy Y nízkovalečné prvky alebo vysokovalečné prvky. Narozdiel od CoYZ , o polovičnej metalicite, rozhoduje práve počet valenčných elektrónov [15].

Kapitola 2

Experimentálne metódy

V kryštalických látkach je potrebné pre popis štruktúrnych parametrov poznať dáta o chemickom zložení, distribúcií jednotlivých fáz. Pre skúmanie štruktúry sa používajú základné experimentálne techniky, ako napríklad, optická, elektrónová alebo röntgenová metóda. Rozdiel v použití experimentálnych metód spočíva hlavne v množstve informácií, ktoré vieme o vzorke získať. Princíp a mechanizmus každej z metód priblížime nižšie.

2.1 Optické metódy

Optické metódy sú založené na interakcii vzorky s elektromagnetickým žiarením. Rozlišujeme nespektrálne optické metódy, u ktorých nedochádza k výmene energie medzi žiarením a pozorovanou vzorkou, sú sledované zmeny vlastností žiarenia a spektrálne metódy, kde dochádza k výmene energie medzi vzorkou a žiarením. Optické metódy sa stali čo raz viac používanými, pre štúdium rôznych pevných látok. Optická odzva hmoty, poskytuje mnoho informácií o excitačnom spektre. Kľúčovým prvkom je koherentný charakter detekovaného svetla, ktorý ale limituje túto techniku na štúdium makroskopických rovných povrchov [16].



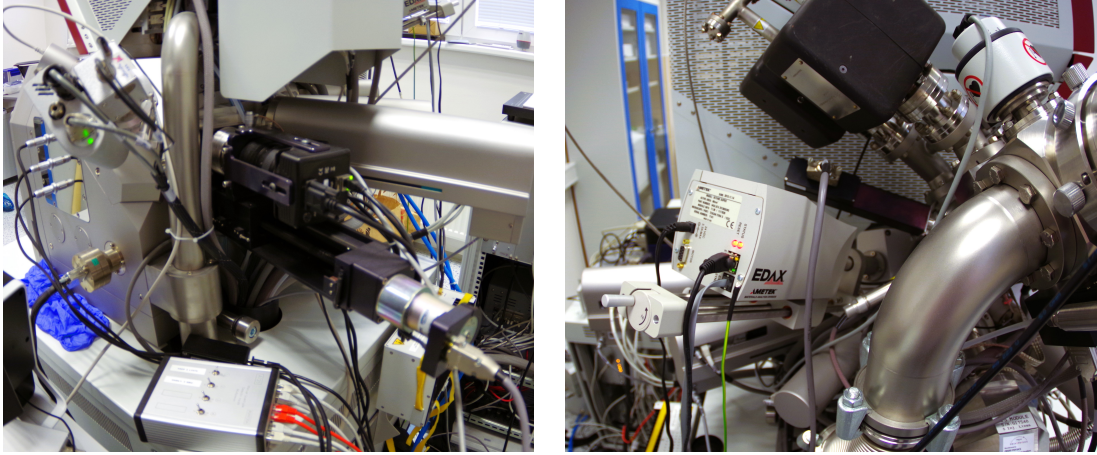
Obr. 2.1: Optické mikroskopy Keyence VHX-1000 a Zeiss Imager Z1.m

2.2 Elektrónové metódy

Medzi jednu z najpoužívanejších metód využívanú ku charakterizácii materiálov patrí práve elektrónová. Pozorovanie experimentálnych simulovaných elektrónových difrakčných vzorov sa stáva stále viac rozšírenou metódou pre pokročilú analýzu difrakcie spätného rozptylu elektrónov (EBSD) [17]. Tento fakt zapríčinil rozvoj technológií v bodovej rozlišovacej schopnosti riadkových elektrónových mikroskopov známych tiež ako SEM (scanning electron microscopy). Pri interakcii elektrónu a hmoty vzniká množstvo signálov, ktoré umožňujú komplexný popis skúmaného materiálu. Za pomoci SEM je možné získať obraz štruktúry veľmi zložitých povrchov resp. materiálov. Analýza skúmanej vzorky sa odohráva vo vákuu a je požadované, aby bol povrch vzorky vodivý [18]. Princíp SEM spočíva v tom, že zväzok elektrónov, ktorý má energiu v rozpätí od 2 do 40 keV je fokusovaný jednou alebo dvomi šošovkami do zväzku, ktorý prechádza párom skenujúcich cievok.

2.2.1 EBSD

Difrakcia spätného rozptylu elektrónov EBSD sa v posledných rokoch rozšírila ako doplnok rastovacieho elektrónového mikroskopu SEM. Electron backscatter diffraction, známa tiež ako Kikuchiho difrakcia je technika, ktorá umožňuje v skúmanej vzorke rozšíriť rozsah informácií aj o kryštalografických údajoch, ako napríklad, mapovanie orientácie povrchových zŕn, štúdium defektov, či rozlišovať prítomné fázy, to znamená, že umožňuje komplexnú charakteristiku štruktúrnych parametrov aj



Obr. 2.2: Kamera EDAX DigiView V pre metódu EBSD a energiovo-disperzný detektor EDAX Octane Super 60 mm² na komore elektrónového mikroskopu.

komplikovanejších materiálov. Za týmto účelom musí SEM obsahovať EBSD detektor, ktorý meria distribúciu elektrónov. Touto distribúciou sa získa charakteristický Kikuchiho difrakčný obrazec. Informačná hĺbka EBSD je veľmi nízka, tzn. že povrch vzorky je bez tenkej deformovanej vrstvy, ktorá normálne existuje po mechanickom leštení. To je možné dosiahnuť leptaním.

Interakcie elektrónov so vzorkou

Dopadajúce primárne elektróny prenikajú do určitej hĺbky pozorovanej vzorky, ktorá závisí na energii primárnych elektrónov a na chemických prvkoch v pozorovanej vzorke. Pri tejto interakcii dochádza k dejom, ktoré sú príčinou vzniku detekovateľných signálov. Medzi tieto signály sa radia napríklad, sekundárne a späťne odrazené elektróny alebo Augerove elektróny. Informácie, ktoré môžeme z týchto signálov získať, pochádzajú z rôznych hĺbok vzorky [19].

2.2.2 EDS

Princíp EDS (energy dispersive X-ray spectrometry) spočíva v tom, že dopadajúci elektrónový paprsok, môže excitovať elektróny vo vnútornom obale atómov pozorovanej vzorky, čím vzniká vakancia v elektrónovej štruktúre atómu. Elektrón s vyššou energiou, vyplní elektrónovú dieru a rozdiel energií medzi obalom s vyššou energiou a obalom s nižšou energiou je uvoľnený vo forme fotónu röntgenového žiarenia, ktoré je



Obr. 2.3: Elektrónový mikroskop Tescan Fera 3

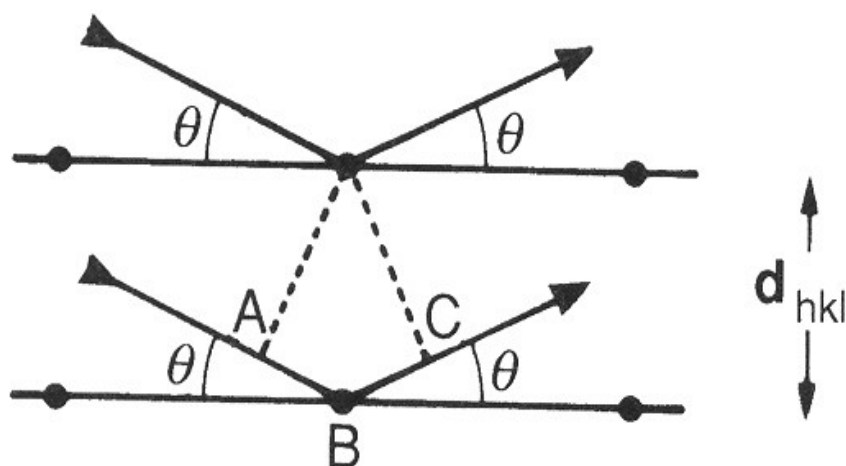
následne analyzované a detekované disperzným spektrometrom [18]. Prítomné chemické prvky vo vzorke, udávajú výsledné spektrum, tj. EDS umožňuje kvantitatívnu analýzu prítomných chemických prvkov vo vzorke.

2.3 Röntgenové metódy

Röntgenové žiarenie je prúd fotónov s energiou stoviek KeV. Princíp röntgenového žiarenia spočíva v zmene energie rýchlo pohybujúcich sa elektrónov, dopadajúcich na povrch kovovej vzorky, čím vzniká elektromagnetické žiarenie. Elektróny narážajúce vysokou rýchlosťou na hmotu, zmenia svoju kinetickú energiu na teplo a len veľmi malá časť energie sa zmení na röntgenové žiarenie. Každá látka, na ktorú dopadajú röntgenové lúče, vyžaruje častice doprevádzajúce fotoefekt, Comptonov efekt a tvorbu elektrón-pozitrónové páry. Tieto javy spôsobujú, že energia, ktorá prechádza röntgenovými lúčmi, sa predá sekundárnemu žiareniu. Odraz atómovými rovinami sa dá interpretovať ako difrakcia röntgenových paprskov na kryštáloch [20]. Podmienkou pre difrakciu röntgenového žiarenia. Pre spätný odraz, musí byť splnená Braggova rovnica,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl},$$

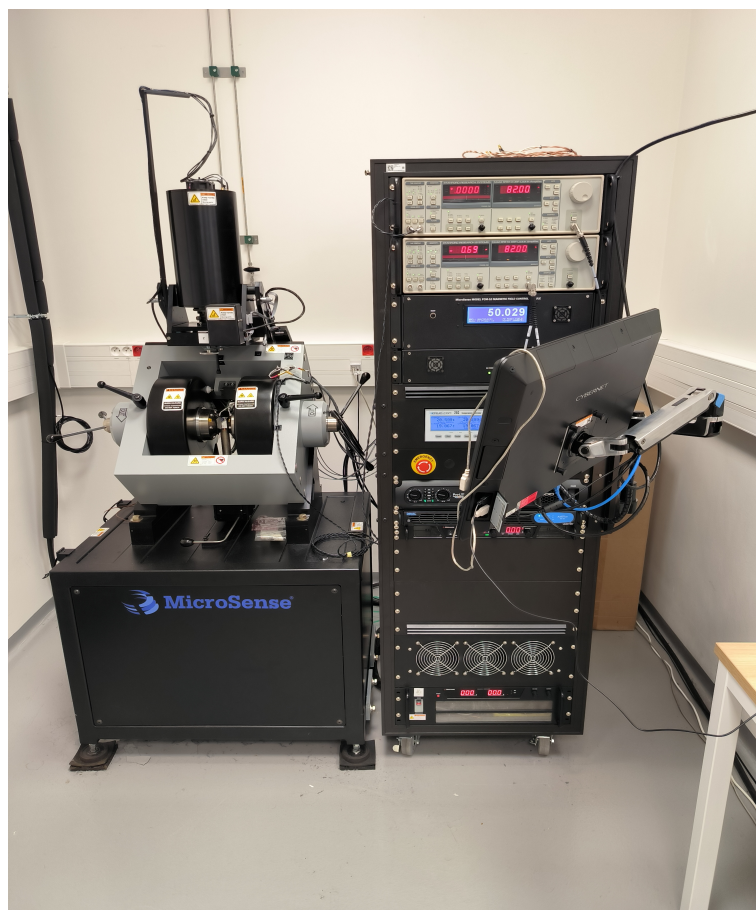
kde n predstavuje rád reflexie, λ vlnovú dĺžku röntgenového žiarenia, d_{hkl} medzi-rovinnú vzdialenosť a θ_{hkl} predstavuje uhol, pod ktorým žiarenie na tieto roviny dopadá. V prípade monokryštálu, je Braggova podmienka splnená, ak je kryštál vhodne orientovaný, vzhľadom k dopadajúcemu zväzku žiarenia. Na princípe Braggovho zákona funguje meranie pomocou difraktometra. U práškovej vzorky, ktorá má nahodnú orientáciu kryštálových zŕn, je pravdepodobné, že dostatočné množstvo zŕn bude orientované v difrakčnej polohe. Pravdepodobnosť sa zväčšuje so zväčšujúcim sa počtom zŕn v ožiarenom objeme. Pre práškovú difrakciu je v súčasnosti používané Braggovo-Brentanovo usporiadanie, kde je prášková vzorka stlačená v plochom držiaku, ktorý je umiestnený na osi goniometru. Jedná sa o symetrickú difrakciu, čo znamená, že uhol dopadu je rovnaký ako uhol odrazu. Tým dostávame vždy difrakciu na rovinách hkl , ktoré sú orientované rovnobežne s povrchom vzorky a splňuje difrakčnú podmienku pre daný uhol. V praxi to znamená, že pre rôzne roviny hkl získame informácie z rôznych zŕn [21].



Obr. 2.4: Schéma konštruktívnej interferencie difraktovaného žiarenia [22]

2.4 Magnetické merania

Vibračný magnetometer je zariadenie, ktoré sa používa na meranie magnetických vlastností materiálu vrátane ich magnetického momentu alebo susceptibility. Princíp merania je založený na vibrujúcej vzorke umiestnenej v externom magnetickom poli, ktoré je vybudené elektromagnetom. To indukuje napätie, ktoré je zaznamenávané detekčnými cievkami. To zahŕňa vytváranie magnetizačných resp. hysteréznych kriviek, ktoré merajú magnetický tok a magnetickú silu, ktorou pôsobí materiál vystavený magnetickému poľu. Veľkosť napätia je úmerná magnetizácii, resp. magnetickému momentu [23]. Vibračný magnetometer poskytuje informácie o magnetických vlastnostiach analyzovaného materiálu na základe analýzy parametrov oscilácie a to napríklad magnetický moment, magnetická susceptibilita alebo magnetická hysterézia [24].



Obr. 2.5: Vibračný magnetometer Micro Sense

Kapitola 3

Cieľ práce

Cieľom tejto práce bolo pripraviť vzorky Mn_2FeSi a Mn_2FeAl so všeobecnou stechiometriou X_2YZ a kubickou FCC štruktúrou z hľadiska štruktúry, mikroštruktúry a funkčných vlastností, ako boli pozorované v redukovaných hlbokomorských konkréciách. Ďalej u pripravených materiálov analyzovať ich mikroštruktúru optickou a elektrónovou mikroskopiou, určiť fázové transformácie v daných systémoch pomocou štruktúrnych a magnetických meraní. Nakoniec diskutovať dosiahnuté výsledky v porovnaní s reálnou štruktúrou.

Kapitola 4

Praktická časť- výsledky experimentu

4.1 Príprava vzoriek

Cieľom metalografickej prípravy je odhaliť pravú mikroštruktúru, tzn. neporušený povrch materiálu, ktorý je následne analyzovaný za pomoci optickej a elektrónovej mikroskopie [25]. Boli pripravené žíhané a odlievane vzorky Mn_2FeSi a Mn_2FeAl . Pre získanie požadovanej štruktúry Heuslerových zliatin je potrebné, aby boli zliatiny pripravené z prvkov vysokej čistoty, mangán (99,99 hm%), železo (99,99 hm%), hliník (99,99 hm%) a kremík (99,99 hm%). Na analytických váhach boli navážené jednotlivé kúsky zložiek, podľa stechiometrického zloženia, tzn. ideálny atomárny a percentuálny (at.%) pomer prvkov bol Mn 50 at.%, 25 Fe at.%, 25 Al at.% resp. Si at.%. Skúmali sa odlievane aj žíhané vzorky, aby sa preskúmal účinok homogenizačného žíhania. Pripravené vzorky boli analyzované elektrónovým mikroskopom SEM a röntgenovým difraktometrom. Magnetické vlastnosti boli merané vibračným magnetometrom [4].

4.1.1 Odlievanie vzoriek

Vzorky boli pripravené metódou oblúkového tavenia, kedy je pripravená navážka materiálu na chladenej medenej doske, roztavená elektrickým oblúkom z wolframovej elektródy. Vzhľadom k tomu, že prvky majú odlišné teploty topenia, dochádza k ich vyparovaniu, teda vo finálnom produkte dôjde k zmene percentuálneho za-

stúpenia. Preto je potrebná vhodná kompenzácia pomerov prvkov, predovšetkým u Mn nie je odparené zanedbateľné množstvo. Predchádzať zmene pomerov je tiež možné správnym usporiadaním prvkov pred tavením, tzn. prvky s vyššou teplotou topenia sú umiestnené v strede taviacej formy. Zliatina sa tavia v peci pri vysokej teplote, dokiaľ sa nedosiahol kvapalný stav. Roztavený materiál po prerušení elektrického oblúku rýchlo tuhne na medenej doske, kontaminácia medi spravidla nie je pozorovaná [26]. Pri tuhnutí sa v zliatine vytvárali kryštály a štruktúry zrn. Časť zliatiny bola používaná v stave po odliatí, to znamená, že nebola podrobená žiadnemu ďalšiemu tepelnému spracovaniu a časť bola podrobená dlhodobému žiarieniu. Po vytiahnutí z formy sme vzorky podľa predom stanoveného postupu brúsili a leštili, aby sa odkryla mikroštruktúra, ktorá bola neskôr pozorovaná.

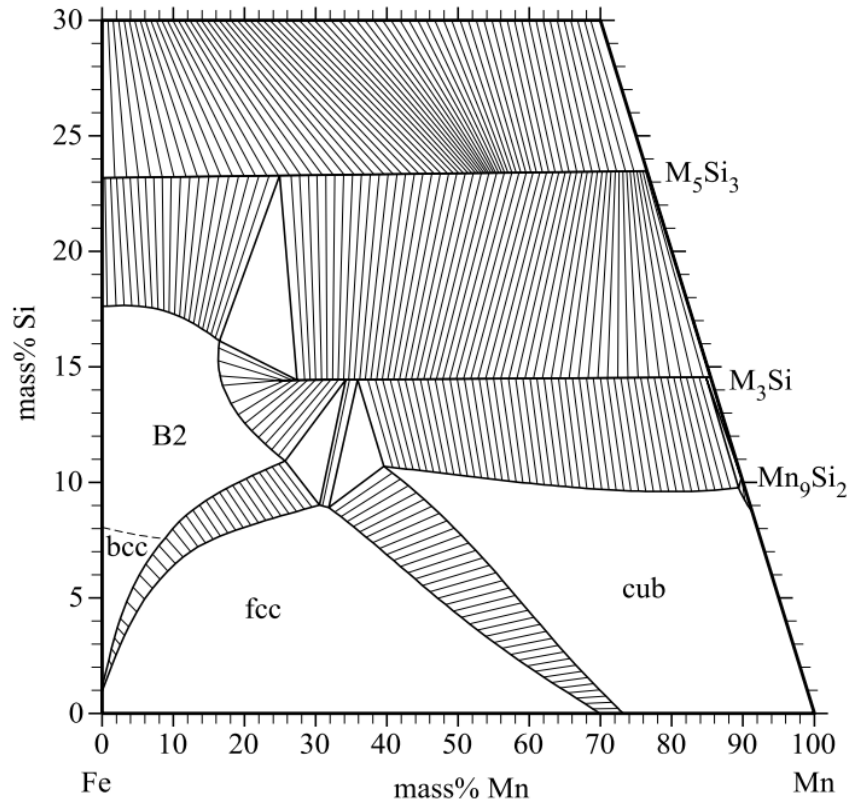
Prvkové zloženie

Prvkové zloženie mangánových vzoriek bolo stanovené pomocou energeticky disperznej röntgenovej spektrometrie, tzv. EDS/EDX. Emitované röntgenové žiarenie má pre každý prvok špecifickú energetickú hodnotu a intenzitu charakteristických röntgenových lúčov. Odrazené elektróny sú vyrazené z hĺbky rádovo v μm a reagujú na zmenu prvkového zloženia, teda závisia na protónovom čísle prvku.

Fázové zloženie vzoriek

Pojem fáza označuje homogénnu oblasť v heterogénnej sústave, kde ju oddeľuje rozhranie od ostatných fáz. Fázová transformácia, tzn. zmena, ktorej základnou príčinou je dosiahnutie stavu s čo najnižšou energiou, pri vyvolaní termodynamickej zmeny v okolí sústavy, predstavuje zmenu skupenstva alebo kryštalovej štruktúry v pevných látkach za daných vonkajších podmienok. Fázové zloženie pripravených zliatín bolo pozorované pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance s polovodičovým detektorom LynxEye XE o rozsahu $10\text{-}140^\circ 2\theta$. Pre použitie práškového difraktometra na pevné kúsokové vzorky je potrebná úprava vzoriek, zbrúsenie do roviny a dôkladné vyleštenie. K fázovej analýze bol taktiež použitý prístroj Tecan Fera 3, ktorý disponuje analytickými detektormi pre detailnú charakteristiku kryštalografie a morfológie. Meranie v SEM prebieha vo vákuu, pri nízkom tlaku do

500 Pa a nízkom napätí do 200 V. Pomocou EBSD boli získané priemerné veľkosti zŕn, ich orientácia a hranice.



Obr. 4.1: Fázový diagram ternárnej zliučiny Mn-Fe-Si, pri teplote 1000 °C

Popis možných fáz a ich rovnováha je zobrazená na **Obrázku 4.1** podľa pomeru zloženia zliučiny pri konštantnej teplote a tlaku. V časti s vysokým obsahom Si dominujú primárne fázy. Pri nižšej koncentrácii Si koexistuje niekoľko fáz zliučiny Mn, ako Mn_9Si_2 , Mn_5Si a Mn_5Si_3 smerujú k vysokému obsahu Fe. Mn a Fe sa navzájom substituujú. V tomto systéme časť bohatá na Si, pozostáva hlavne z troch fázových regiónov, stredná časť z binárnych fáz a v časti s vyššou koncentráciou z Fe resp. Mn sa vyskytujú hlavne jednofázové oblasti [27].

4.1.2 Žihanie vzoriek

Žihanie vzoriek je proces tepelného spracovania, ktorý sa používa pre zlepšenie vlastností zliatín a lepšiu manipuláciu s odliatými vzorkami. Materiál sa zahrieva na teplotu 1000°C, teda nad kritickú teplotu, pri ktorej očakávame zmenu mikroštruktúry

materiálu. Žihanie prebiehalo v ochrannej atmosfére Ar s použitím trubkovej pece. Po ochladení materiálu na izbovú teplotu bol proces žihania dokončený.

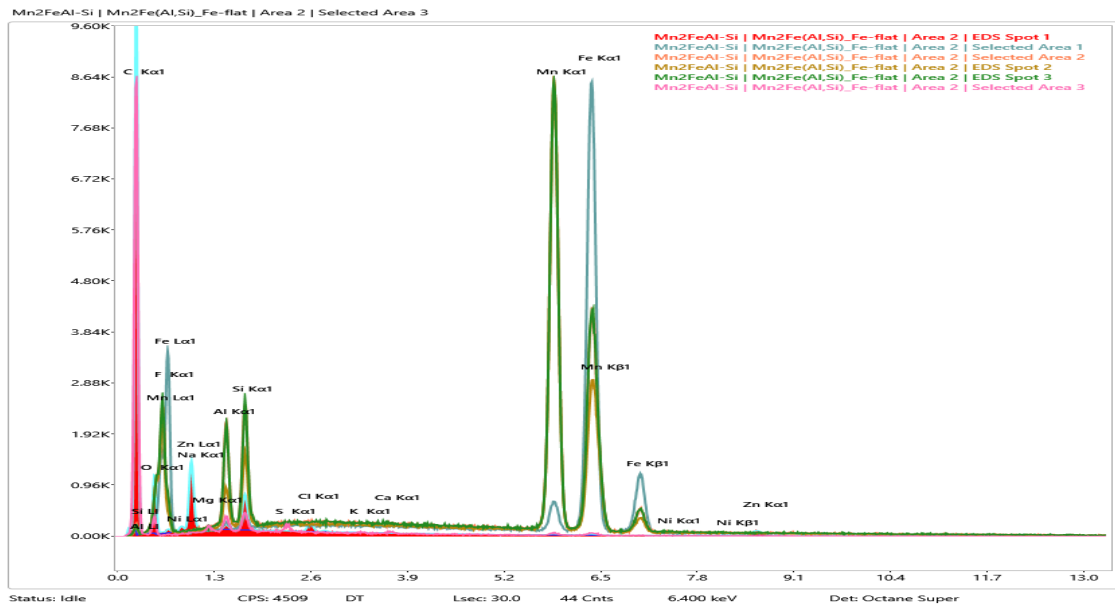
4.1.3 Metalografická príprava vzoriek

U odlievaných aj u žíhaných vzoriek bol vykonaný metalografický výbrus, pre viditeľnejšie zobrazenie mikroštruktúry. Príprava metalografických vzoriek, tiež zahŕňovala fixáciu vzorky lisovaním pri teplote 180°C a tlaku 20 MPa. Brúsenie prebiehalo pomocou horizontálnej brúsky pre minimalizáciu nerovnosti povrchu, pomocou brusných kotúčov s obsahom SiC častíc, so zrnitosťou P320, P800, P1200 a P2500 a s použitím diamantových suspenzií [25]. Pri výmene brúsneho papiera, za ten s jemnejšou zrnitosťou, boli vzorky dôkladne zbavené nečistôt a chemikálií z predošlého čistenia, pod prúdom tečúcej vody. Pre finálne leštenie vzoriek bola použitá automatická leštička s vodným chladením, pre dosiahnutie zrkadlového povrchu sa využil neoprénový kotúč so suspenziou Eposil, čím sa povrch zbavil poškodení z brúsenia [28]. Následne na to boli vzorky dôkladne opláchnuté pod tečúcou vodou a zbavené nečistôt a šmúh pomocou etanolu. Potom bola mikroštruktúra pozorovaná najskôr pod optickým mikroskopom Keyence VHX-1000 a Zeiss Axio Imager Z1 Fluo-Microscope. Ďalej pomocou elektrónového mikroskopu Tescan Fera 3 s detektormi EDS, ktorým bolo zaznamenané prvkové zloženie. EBSD kamerou bol pozorovaný rast, orientácia a hranice zrn.

4.2 Výsledky difraktometru

Prvkové zloženie zliatin bolo zistené röntgenovou spektroskopiou. Z výsledkov vyplýva, že elementárne prvky Mn, Fe, Al, Si sa v zliatinách vyskytujú vo väčšom zastúpení. Zvyšné prvky ako Mg, Ni, S, Cl, Ca, K alebo Zn sú vo vzorkách tiež prítomné, ale s nízkou koncentráciou, ako je vyobrazené na **Obr. 4.2**. Tieto prvky tvoria metalografickú zalievaciu hmotu Polyfast (chemicky je hlavnou zložkou bakelit). prípadne sa jedná o nečistoty, ako nikel.

Výsledky röntgenovej difrakcie na vzorkách Mn_2FeSi a Mn_2FeAl za použitia Bragg-Brentanovho usporiadania sú vyobrazené na **Obr. 4.3** a **Obr. 4.4**. **Obr. 4.3** zodpo-

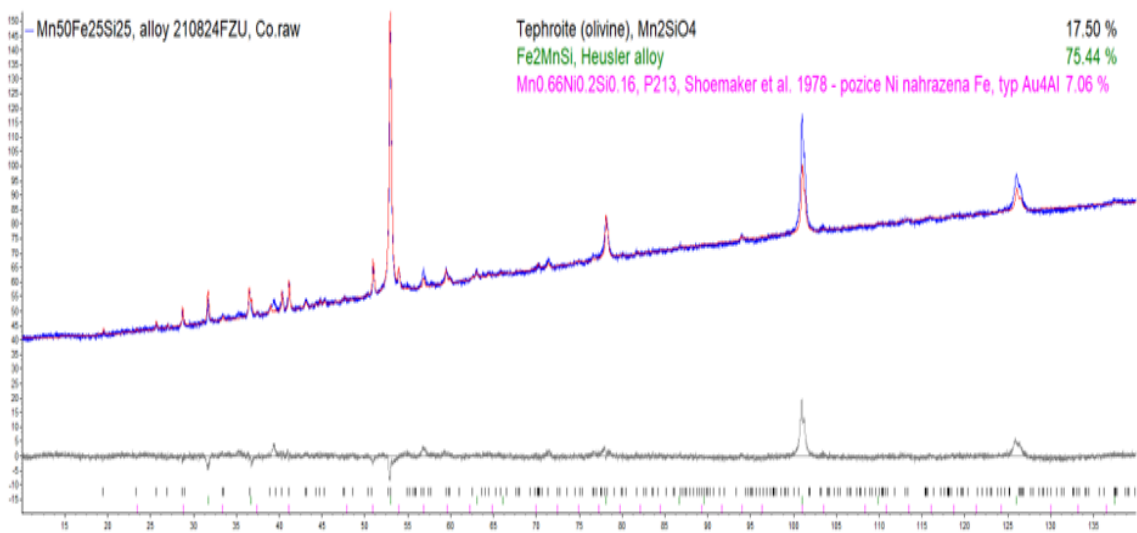


Obr. 4.2: Plošná prvková analýza

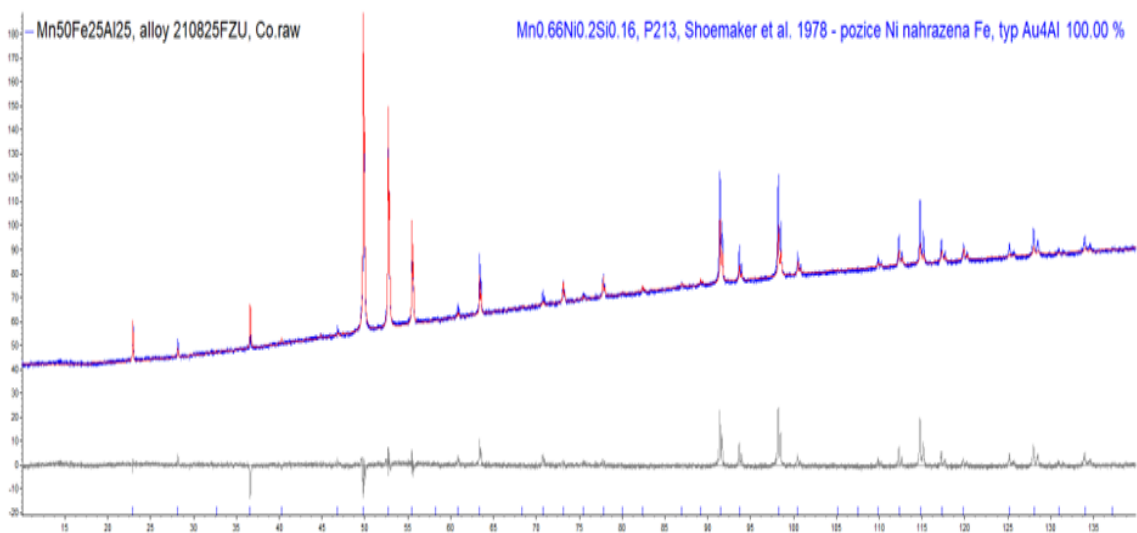
vedá vzorkám, kde sa na pozícii Z nachádza kremík a **Obr. 4.4** vyobrazuje merania pre zliatiny s hliníkom. Pri pohľade na **Obr. 4.4** pre Mn_2FeAl sú výsledky z difraktometra výraznejšie odlišné ako tie pre Heuslerove zliatiny. Niektoré píky, význačné pre Heuslerove zliatiny chýbajú a niektoré píky sa objavujú navyše.

Difraktometer pre Mn_2FeAl vykazuje iba kubickú fázu zo štruktúrou $\text{Mn}_{66}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{14}$ s priestorovou grupou $P2_13$. Podľa týchto XDR snímok však nie je možné rozoznať fázy $\text{Mn}_{66}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{14}$, s priestorovou grupou $P2_13$, a $\beta\text{-Mn}$, s priestorovou grupou $P4_132$, vzhľadom k chemizmu bude štruktúra pravdepodobne od $\text{Mn}_{66}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{14}$. Štruktúra $\text{Mn}_{66}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{14}$ je necentrosymetrický ekvivalent $\beta\text{-Mn}$, obe štruktúry sa líšia iba v prítomnosti stredy symetrie. Z výsledkov je teda zrejmé, že zliatiny Mn_2FeAl nemajú Heuslerovu štruktúru.

Vo vzorke Mn_2FeSi boli pozorované fázy tri, kde Heuslerova fáza Mn_2FeSi s grupou $Fm3m$ dominuje. V menšom podieli sa vyskytuje fáza $\beta\text{-Mn}$ resp. $\text{Mn}_{66}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{14}$ (Fe substituuje Ni). Tiež je pozorovaná oxidačná fáza Mn_2SiO_4 , tá ale v metalografických výbrusoch pozorovaná nebola.



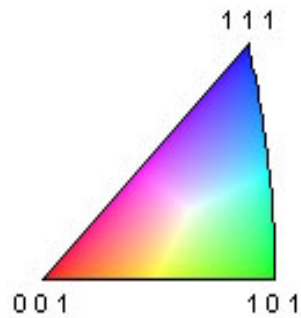
Obr. 4.3: Výsledok z röntgenového difraktometra pre vzorku Mn₂FeSi



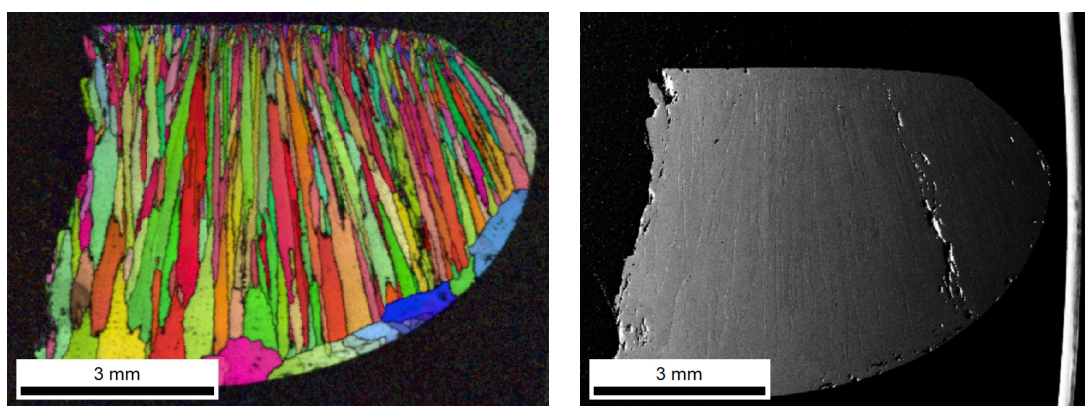
Obr. 4.4: Výsledok z röntgenového difraktometra pre vzorku Mn₂FeAl

4.3 Mikroštruktúra

Výsledky analýzy povrchov merané skenovacím elektrónovým mikroskopom (SEM) sú vyobrazené nižšie. Skenovanie prebiehalo pri rôznych priblíženiach a taktiež obsahujú rôzne parametre, za ktorých meranie prebiehalo, ako napätie (HV), pracovná vzdialenosť (WD), zväčšenie (MAG), zorné pole (view field) alebo typ detektoru, ktorý sa používal. Odliata vzorka Mn_2FeSi na **Obr. 4.6** má typický tvar pre materiál pripravený oblúkovým tavením. Štruktúra palisádových zŕn je dôsledkom rýchleho tuhnutia od chladenej podložky v peci smerom k voľnému povrchu materiálu. Pomocou EBSD bolo potvrdené, že dominantná fáza je Heuslerova fáza Mn_2FeSi , ničmenej medzi zrnami bola objavená aj minoritná fáza $\beta\text{-Mn}$, **Obr. 4.7**.



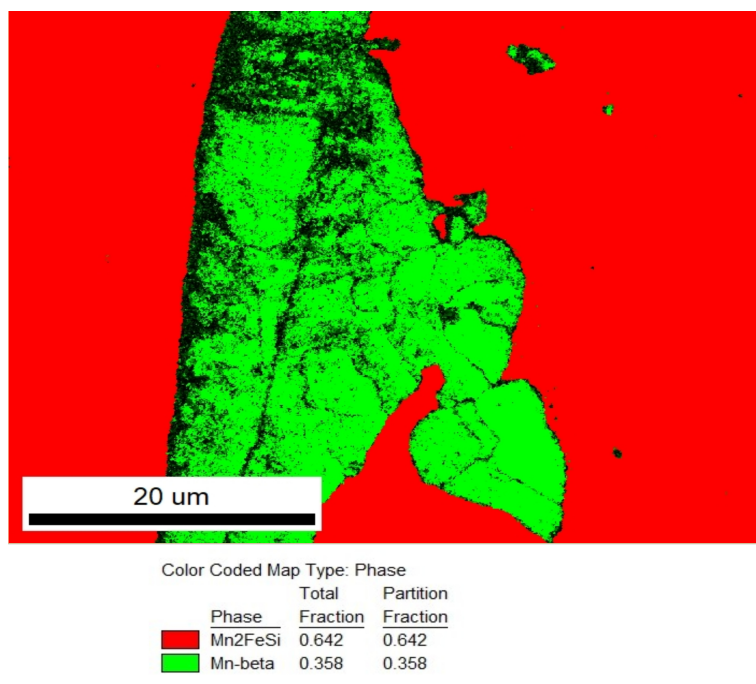
Obr. 4.5: Orientačná škála kubickej štruktúry pre EBSD výsledky



(a) IPF mapa prekrývajúca IQ mapu

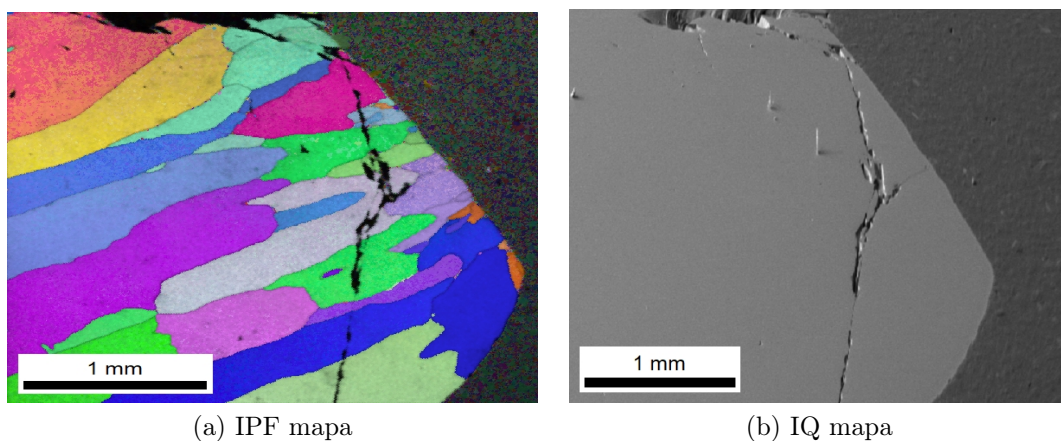
(b) IQ mapa

Obr. 4.6: Orientácia zŕn, v odliatej vzorke Mn_2FeSi

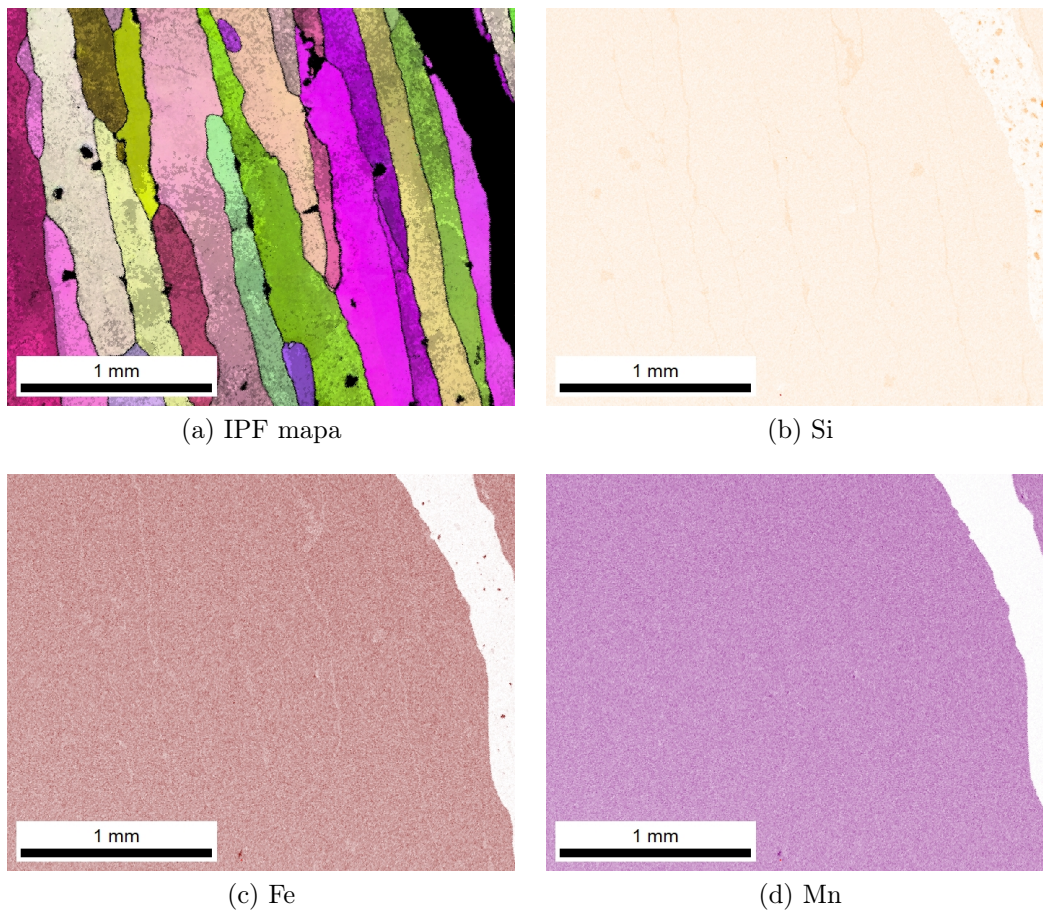


Obr. 4.7: Detailné zobrazenie fáz v odliatej vzorke Mn_2FeSi

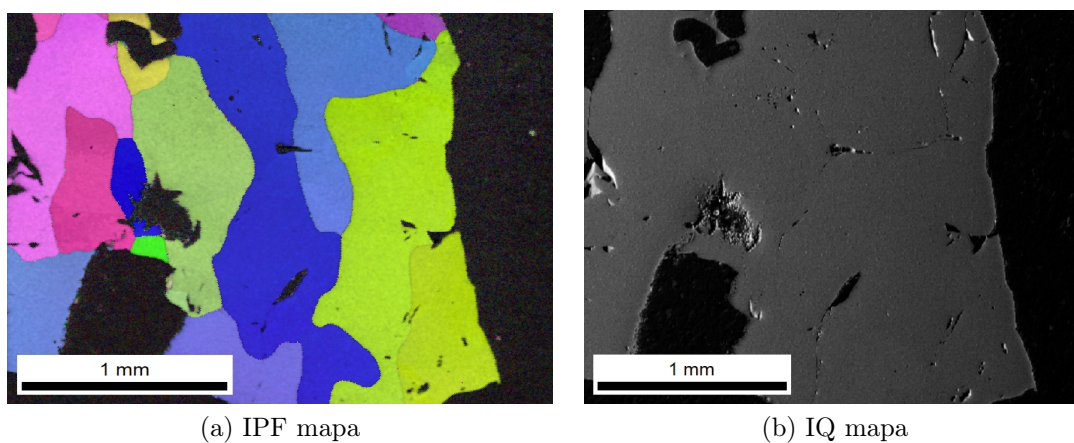
V odliatej vzorke Mn_2FeAl na **Obr. 4.8** nebola okrem fázy β -Mn pozorovaná iná fáza. Prvková distribúcia v žihanej zliatine Mn_2FeSi je vyobrazená na **Obr. 4.9**. Štruktúra je homogénna, obsahuje len Heuslerovu fázu.



Obr. 4.8: Orientácia zŕn, v odliatej vzorke Mn_2FeAl



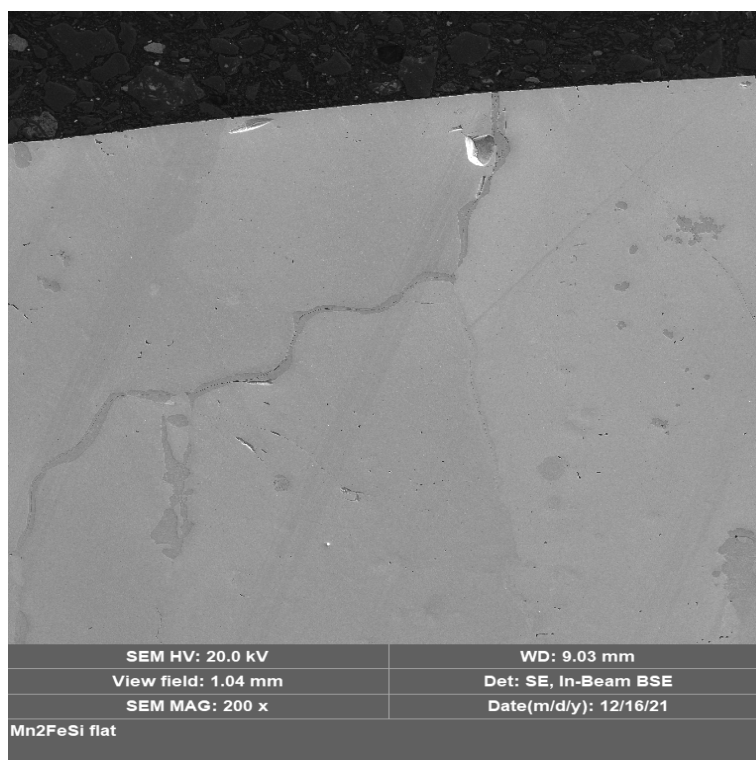
Obr. 4.9: Mapa distribúcie prvkov v žihanej vzorke Mn_2FeSi



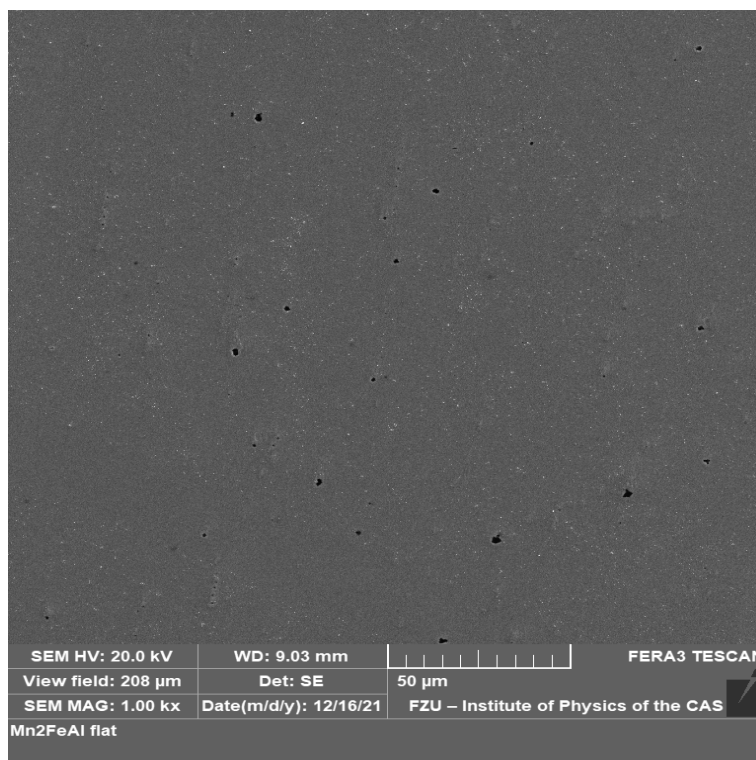
Obr. 4.10: Orientácia zŕn, v žihanej vzorke Mn_2FeAl

V materiáli so stechiometriou Mn_2FeAl bola pomocou XRD a EBSD pozorovaná iba fáza $\beta\text{-Mn}$, **Obr. 4.8**. Rovnako žihaná vzorka Mn_2FeAl pri 1000°C na **Obr. 4.10** zostáva v stave $\beta\text{-Mn}$, čo môže znamenať, že Heuslerova fáza je v tomto energeticky

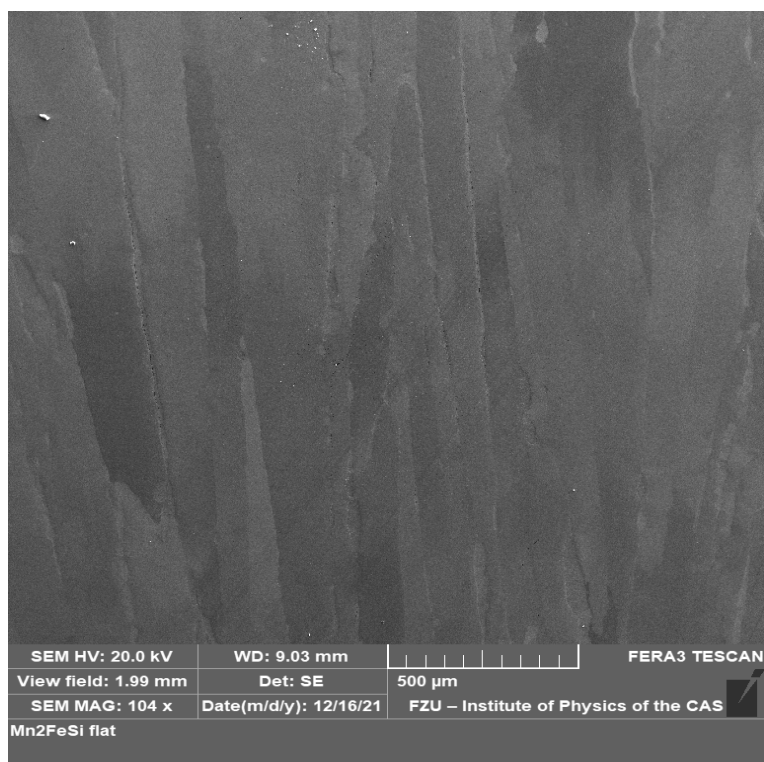
náročnejšia a materiál v nej bez ďalších podmienok nepretrváva.



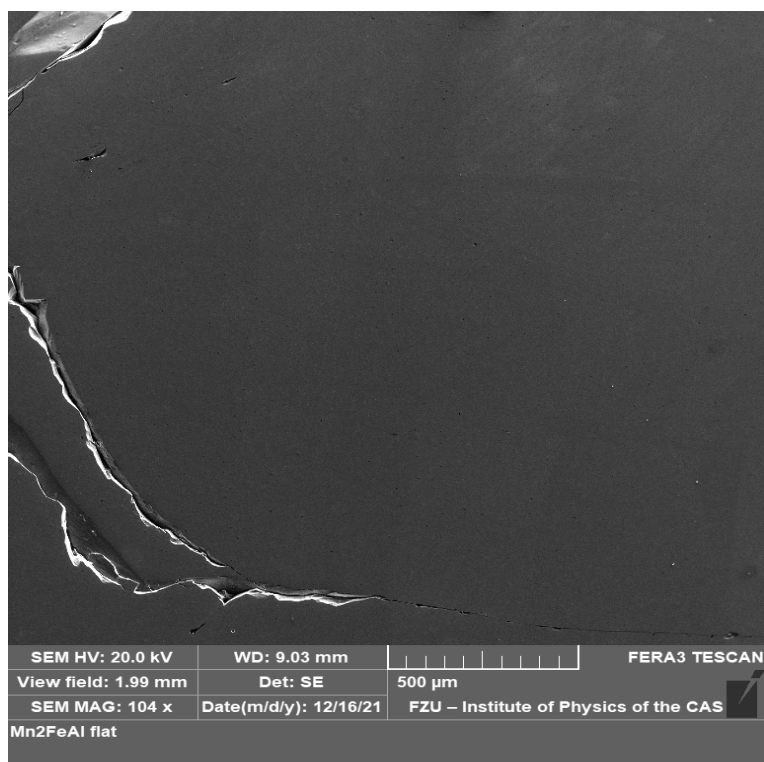
Obr. 4.11: Mikroštruktúra Mn_2FeSi s rozlíšením $200\mu m$



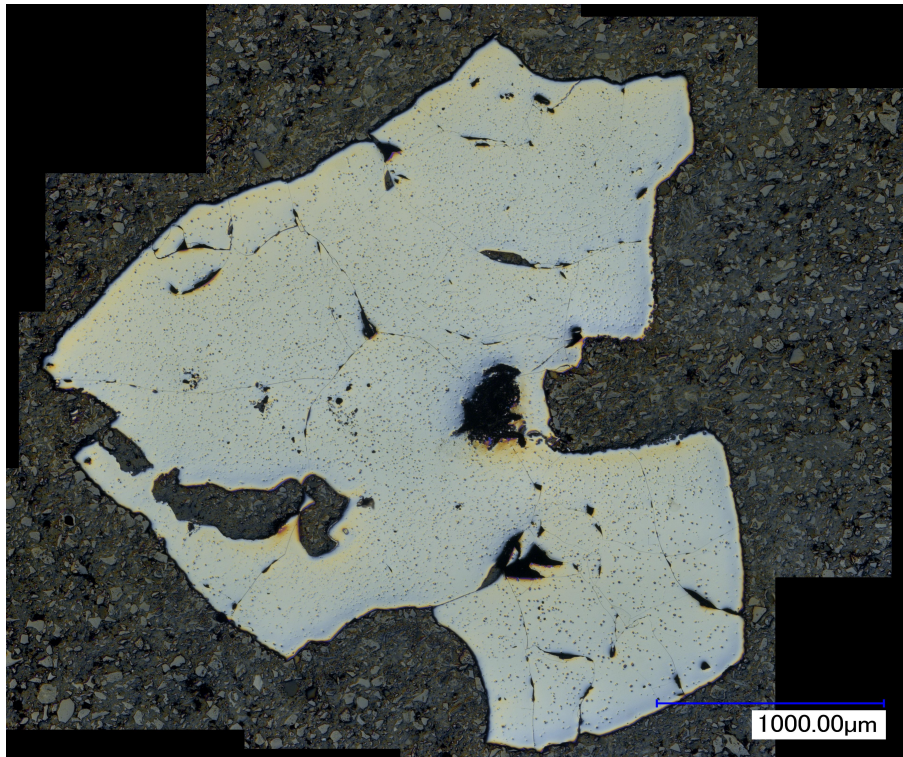
Obr. 4.12: Mikroštruktúra Mn_2FeAl s rozlíšením $50\mu m$



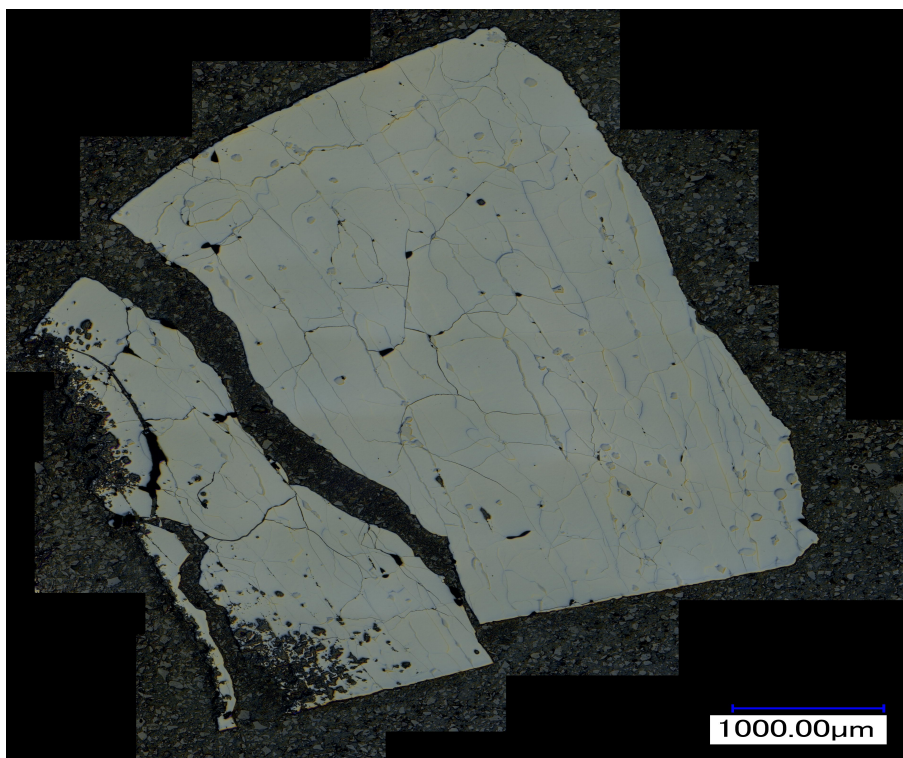
Obr. 4.13: Snímka Mn₂FeSi so zvětšením 104x



Obr. 4.14: Snímka Mn₂FeAl so zvětšením 104x



Obr. 4.15: Vzorka Mn₂FeAl, žíhaná pri teplote 1000 °C



Obr. 4.16: Vzorka Mn₂FeSi, žíhaná pri teplote 1000 °C

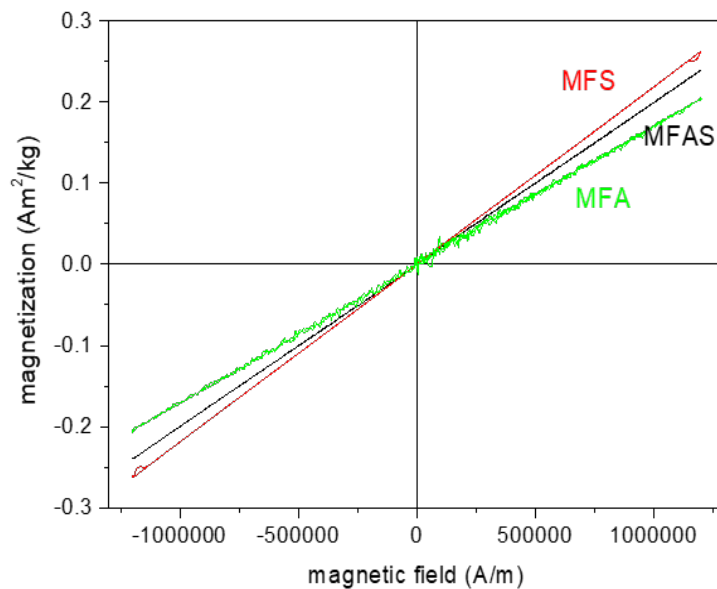
Na **Obr. 4.11** až na **Obr. 4.14** sú zobrazené snímky povrchov meraných vzoriek s rôznym zväčšením. Na prvý pohľad je viditeľné, že povrch u vzorky Mn_2FeSi je omnoho viac členitý než u vzorky Mn_2FeAl , ktorý je viac homogénny. Viacfázové štruktúry sú viditeľné na základe rozdielneho kontrastu sivej farby. O vzorke Mn_2FeAl môžeme povedať, že nejde o viacfázovú štruktúru. Prehľadové snímky zíschaných vzoriek pozorovaných optickým mikroskopom sú na **Obr. 4.15** pre Mn_2FeAl a na **Obr. 4.16** pre Mn_2FeSi .

4.4 Magnetické vlastnosti

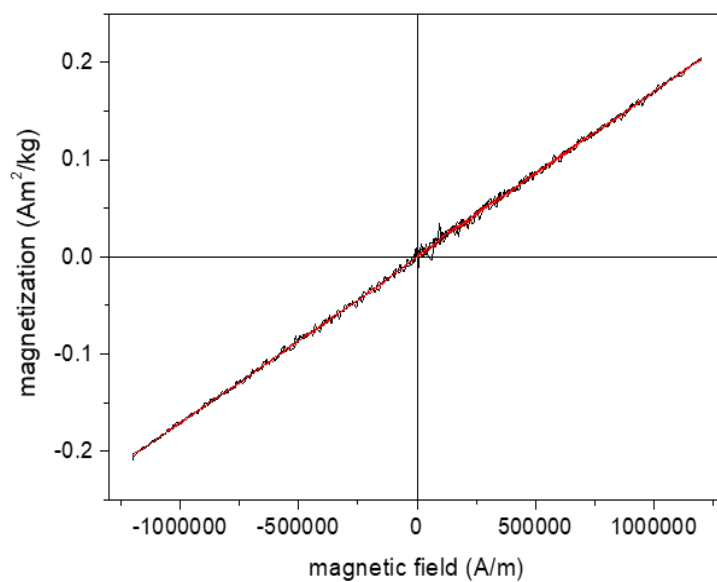
Magnetizačné krivky materiálov boli merané pomocou vibračného magnetometra Microsense v rozpätí do 1.5 T, resp. $1.2 \times 10^6 \text{ Am}^{-1}$. Poskytli nám informácie o rôznych teplotných závislostiach magnetizácie. Magnetizačná krivka, ktoré vyobrazujú magnetizáciu, je grafom závislosti magnetizácie na intenzite externého magnetického poľa. Tvar krivky dáva tiež informácie o type magnetizmu, podľa reakcie vzorky na pôsobiace externé magnetické pole. Grafy majú prevažne lineárny priebeh, čo je známkou paramagnetizmu a antiferomagnetizmu.

Výsledky meraní z vibračného magnetometra ukázali, že pri pokojovej teplote sú všetky materiály paramagnetické alebo antiferomagnetické. Z týchto meraní však nemôžeme jednoznačne rozhodnúť, či ide o antiferomagnetický prechod. Na potvrdenie alebo vyvrátenie antiferomagnetického prechodu by bol potrebný širší teplotný interval. Avšak, najpravdepodobnejšie je, že obe vzorky sú paramagnetické. Rôzne porovnania magnetizačných kriviek a metód sú uvedené na obrázkoch nižšie. Na **Obr. 4.17** sú zobrazené magnetizačné krivky pre všetky vzorky. Je očividné, že najvyššia hodnota magnetizácie bola nameraná pre vzorku Mn_2FeSi a najnižšia hodnota bola nameraná pre Mn_2FeAl . Uprostred sa nachádza hodnota pre vzorku Mn_2FeAlSi . Nameraná krivka na **Obr. 4.18** je síce zašumelá, no červeno vyznačená priamka nepreukazuje hysterézu. **Obr. 4.19** ukazuje teplotnú závislosť magnetizácie pre dve vyznačené teploty. Snímka ukazuje, že teplotná závislosť magnetizácie je slabá. Magnetický moment je zobrazený na **Obr. 4.20**. Porovnáva magnetizačné slučky obyčajného feromagnetického materiálu, čistý Ni, a paramagnetického

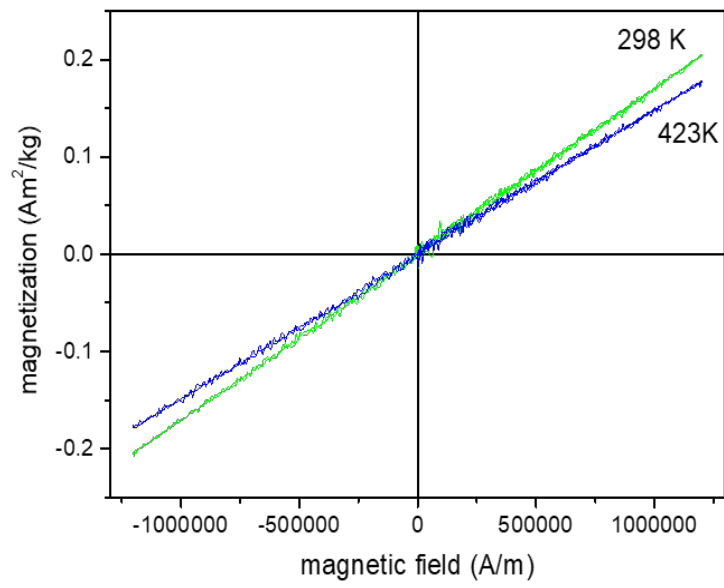
Mn₂FeAl. Teplotná závislosť magnetizácie na **Obr. 4.21** a **Obr. 4.22** ukazuje obrátenú hodnotu, ktorá naznačuje antiferomagnetické usporiadanie pri nízkych teplotách. Nami použitý magnetometer neumožňuje meranie pri nízkych teplotách.



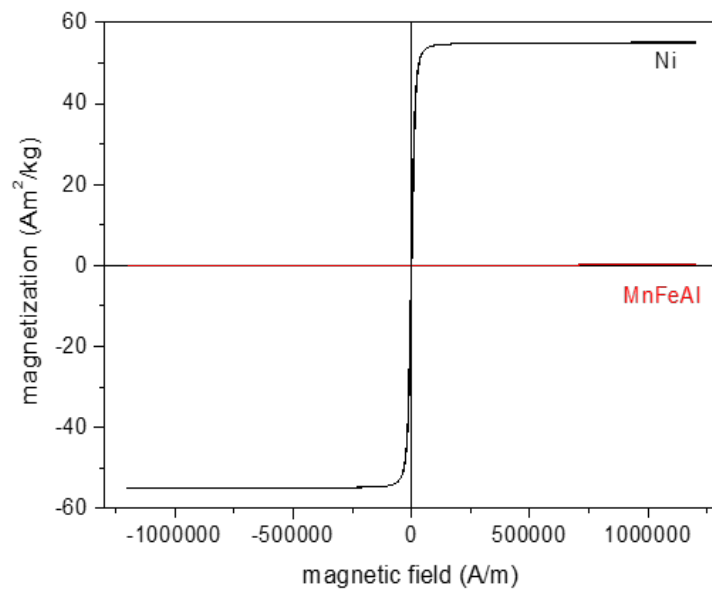
Obr. 4.17: Magnetické krivky pre Mn₂FeAl (MFA), Mn₂FeSi (MFS) a Mn₂FeAlSi (MFAS)



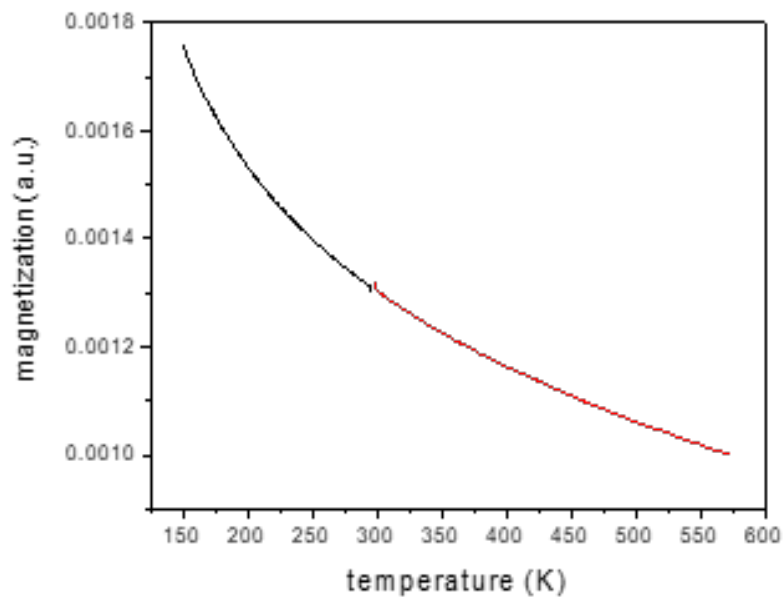
Obr. 4.18



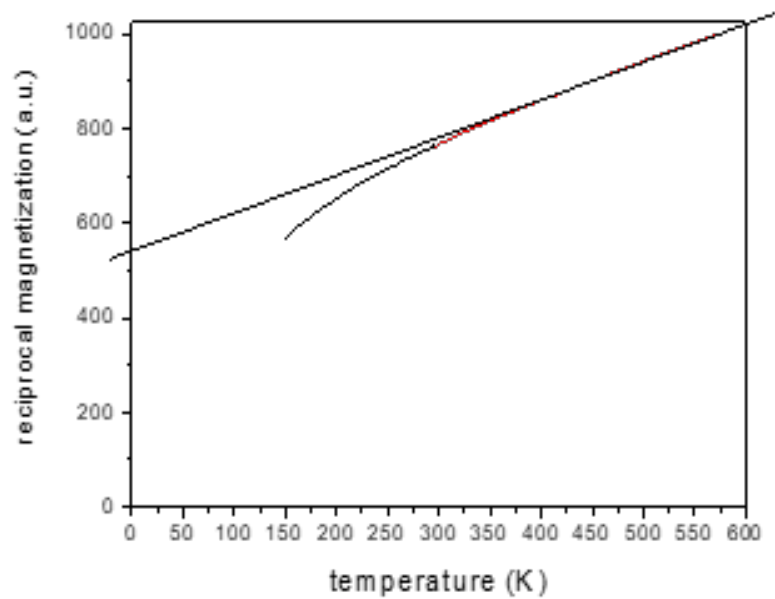
Obr. 4.19: Magnetizačné krivky Mn₂FeAl pre teplotu 25°C a 150°C



Obr. 4.20: Magnetizačné krivky feromagnetického Ni a Mn₂FeAl



Obr. 4.21: Teplotná závislosť magnetizácie meraná pri 1T



Obr. 4.22: Teplotná závislosť magnetizácie meraná pri 1T

Kapitola 5

Diskusia

Heuslerove zliatiny môžu vzniknúť len z určitých prvkov a za stanovených podmienok, kvôli ich špecifickej zložitej štruktúre. Bolo potrebné overiť pomocou meraní, či sa naozaj jedná o Heuslerove zliatiny, teda aby sme overili, či pripravené vzorky dosiahli požadovanú štruktúru. Analýza mikroštruktúry, prvkové a fázové zloženie boli študované pomocou röntgenového difraktometra a skenovacieho elektrónového mikroskopu.

V systéme Mn-Fe-Si Heuslerova fáza Mn_2FeSi vzniká jednoducho. Aj v odliatej vzorke aj po žíhaní je vzorka dokonca jednofázová obsahujúca iba Heuslerovu fázu. Ničmenej v odliatej vzorke pozorujeme minoritnú fázu $\beta\text{-Mn}$.

V systéme Mn-Fe-Al, naopak stabilnejšia štruktúra $\beta\text{-Mn}$ a je jedinou fázou v odliatej vzorke Mn_2FeAl aj vo vzorke žihanej 1000°C . Vzhľadom k tomu, že v komplexných vzorcoch pripravených redukciou hlbokomorských konkrécií boli fázy Mn_2FeSi a Mn_2FeAl pozorované spoločne, musí byť Heuslerova fáza Mn_2FeAl stabilizovaná nejakým ďalším prvkom, ktorý v ternárnej zliatine nie je prítomný.

Záver

Bakalárska práca bola zameraná na štúdium fyzikálnych vlastností, analýzu mikroštruktúry a charakterizáciu prvkového a fázového zloženia Heuslerových zliatin Mn_2FeSi a Mn_2FeAl , pripravených oblúkovým tavením z čistých prvkov.

Teoretická časť práce sa zaoberá jednotlivými prvkami, z ktorých boli zliatiny pripravené, všeobecne základnými vlastnosťami intermetalík, princípom, formovaním a delením Heuslerových zliatin. Ďalej obsahuje popis pamäťovej štruktúry na základe martenzitickej symetrie a výskytom magnetizmu v Heuslerových zliatinách. Teoretická časť taktiež zahrňuje experimentálne metódy, ktoré boli neskôr využité pri analyzovaní štruktúry vyššie zmienených zliatin.

Experimentálna časť práce sa venuje dvom konkrétnym Heuslerovým zliatinám, Mn_2FeSi a Mn_2FeAl . Obe študované zlúčeniny sú úplné Heuslerove zlúčeniny, vykazujú štruktúru, ktorá je charakteristická pre Heuslerove zliatiny. Príprava zliatin prebehla pomocou aluminotermickej redukcie odlievaním a metalografickou prípravou. Cieľom experimentu bolo dokázať prítomnosť Heuslerových fáz v zliatinách Mn_2FeSi a Mn_2FeAl .

Analýzou skenovacím elektrónovým mikroskopom a röntgenovým difraktometrom sme dostali poznatky o štruktúre vzoriek, ako prvková distribúcia, rast a orientácia zŕn alebo fázové zloženie. Zo snímok je viditeľné, že povrch u zliatiny Mn_2FeAl je takmer homogénny, čo pravdepodobne zodpovedá rovnomernému rozloženiu prvkov počas prípravy. Dominantnou fázou je $\beta\text{-Mn}$ a Heuslerove fázy sa ani v odlievaných, ani v žíhaných vzorkách nevyskytujú. Naopak výsledky žihanej zliatiny Mn_2FeSi vykazujú lepšie výsledky, Heuslerova fáza je dominantná v odlievanej vzorke Mn_2FeSi i v žihanej. V odlievanej vzorke bola pozorovaná fáza $\beta\text{-Mn}$ iba v malom množstve.

Pre zistenie magnetických vlastností bol použitý vibračný magnetometer. Magnetické krivky nám dali informácie o type magnetizácie, ktorá sa vo vzorkách vyskytuje. Výsledky ukázali, že pri izbovej teplote sú obe vzorky paramagnetické. K výskytu antiferomagnetizmu pri nižšej teplote, ktorý je zväčša spôsobený prítomnosťou Mn, mohlo dôjsť prítomnosťou rôznych fáz v Mn_2FeSi . Antiferomagnetizmus však nebol stopercentne potvrdený, kvôli teplotným obmedzeniam vibračného magnetometra.

Reference

- [1] J. R. Davis. *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*. 1999. URL: <https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06787G-Sample.pdf/c4151917-99fc-46e8-a310-d5578d0af160>.
- [2] J. R. Kissell a Robert L. Ferry. *Aluminum structures: a guide to their specifications and design*. English. 2nd. New York: Wiley, 2002. ISBN: 9780471019657.
- [3] Pricila Maria Batista Chagas et al. „Rare earth metal as a dopant element: Cerium ion as an articulator in hexavalent chromium removal by magnetic iron oxides“. In: *Journal of Rare Earths* (2022). ISSN: 1002-0721. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.08.019>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002072122002460>.
- [4] Šárka Msallamová et al. „Corrosion Properties of Mn-Based Alloys Obtained by Aluminothermic Reduction of Deep-Sea Nodules“. In: *Materials* 14.18 (2021). ISSN: 1996-1944. DOI: [10.3390/ma14185211](https://doi.org/10.3390/ma14185211). URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/18/5211>.
- [5] Gerhard Sauthoff. *Intermetallics*. English. Weinheim: VCH, 1995, s. 1–157. ISBN: 9783527293209.
- [6] Muhammad Zubair et al. „Laves phases in Mg-Al-Ca alloys and their effect on mechanical properties“. In: *Materials & Design* 225 (2023), s. 111470. ISSN: 0264-1275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111470>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127522010930>.
- [7] Tanja Graf, Claudia Felser a Stuart S.P. Parkin. „Simple rules for the understanding of Heusler compounds“. In: *Progress in Solid State Chemistry*

- 39.1 (2011), s. 1–50. ISSN: 0079-6786. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678611000021>.
- [8] I. Gavrikov et al. „Magnetic and transport properties of Mn₂FeAl“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 478 (2019), s. 55–58. ISSN: 0304-8853. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.088>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318327951>.
- [9] Ondřej Životský et al. „Microstructural and magnetic properties of Mn₂FeSi and Mn₂FeAl alloys prepared in bulk form“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 947 (2023), s. 169672. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169672>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838823009751>.
- [10] Sheron Tavares, Kesong Yang a Marc A. Meyers. „Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects“. In: *Progress in Materials Science* 132 (2023), s. 101017. ISSN: 0079-6425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101017>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642522000986>.
- [11] A.R. Khalikov et al. „Structure and energy of planar superstructure defects in X₂YZ Heusler alloys“. In: *Intermetallics* 137 (2021), s. 107276. ISSN: 0966-9795. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107276>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979521001928>.
- [12] Francisco Javier Romero et al. „Thermo-magnetic characterization of phase transitions in a Ni-Mn-In metamagnetic shape memory alloy“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 887 (2021), s. 161395. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161395>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838821028048>.
- [13] M. Sofronie et al. „Magnetoelastic properties in polycrystalline ferromagnetic shape memory Heusler alloys“. In: *Procedia Structural Integrity* 2 (2016). 21st European Conference on Fracture, ECF21, 20-24 June 2016, Catania, Italy, s. 1530–1537. ISSN: 2452-3216. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.prostr.>

2016.06.194. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452321616302049>.

- [14] Y.J. Zhang et al. „Atomic site occupation determined by magnetism in the Heusler alloy Mn₂CoGa doped with Cr“. In: *Physica B: Condensed Matter* 454 (2014), s. 1–7. ISSN: 0921-4526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.07.028>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452614005705>.
- [15] H.M. Huang, S.J. Luo a K.L. Yao. „First-principles investigation of the electronic structure and magnetism of Heusler alloys CoMnSb and Co₂MnSb“. In: *Physica B: Condensed Matter* 406.8 (2011), s. 1368–1373. ISSN: 0921-4526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.01.031>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452611000561>.
- [16] Sylvie Roke, Mischa Bonn a Andrei V. Petukhov. „Nonlinear optical scattering: The concept of effective susceptibility“. In: *Phys. Rev. B* 70 (11 2004), s. 115106. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.115106. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.115106>.
- [17] Qiwei Shi et al. „Improved high-resolution EBSD analyses by correcting radial distortion of electron diffraction patterns“. In: *Materials Characterization* 194 (2022), s. 112458. ISSN: 1044-5803. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112458>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580322007409>.
- [18] B. Zeimetz C. Henrist. *Scanning electron microscopy*. 2022. URL: <https://www.emmi-materials.cnrs.fr/index.php/tutorials/12-scanning-electron-microscopy-sem-and-related-techniques-esem-eds-edx-ebsd-bkd>.
- [19] Vlastimil Vodárek. *Metoda EBSD v řádkovací elektronové mikroskopii*. 2010. URL: https://csacg.fzu.cz/func/viewpdf.php?file=2010_39Vodarek.pdf.
- [20] Ivo Kraus. *Úvod do strukturní rentgenografie*. Czech. Vyd. 1. Praha: Academia, 1985.

- [21] Václav Valvoda. *Rentgenová strukturní analýza*. Czech. 1. vyd. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1982.
- [22] Václav Vávra, Zdeněk, Losos. *Metody výzkumu struktur minerálu*. [Online; accessed September 01, 2011]. 2011. URL: https://mineralogie.sci.muni.cz/kap_5_2_metody_strukt/obrazek52_6.htm.
- [23] Yang Ze-Jin et al. „Pressure-induced magnetic moment abnormal increase in Mn₂FeAl and non-continuing decrease in Fe₂MnAl via first principles“. In: *Scientific Reports* 7 (nov. 2017). DOI: 10.1038/s41598-017-16735-1.
- [24] J. Liu et al. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. Jan. 2009, s. 1–719. ISBN: 978-0-387-85598-1. DOI: 10.1007/978-0-387-85600-1.
- [25] Geels Kay. *Metallographic and Materialographic Specimen Preparation, Light Microscopy, Image Analysis and Hardness Testing*. 100 Barr Harbor Drive PO Box C700 West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 2007, s. 1–155.
- [26] Ondřej Životský et al. „Microstructural and magnetic properties of Mn₂FeSi and Mn₂FeAl alloys prepared in bulk form“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 947 (2023), s. 169672. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169672>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838823009751>.
- [27] Nikolay A. Belov, Dmitry G. Eskin a Andrey A. Aksenov. „Chapter 1 - Alloys of the Al–Fe–Mn–Si System“. In: *Multicomponent Phase Diagrams*. Ed. Nikolay A. Belov, Dmitry G. Eskin a Andrey A. Aksenov. Oxford: Elsevier, 2005, s. 1–46. ISBN: 978-0-08-044537-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-008044537-3/50001-9>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080445373500019>.
- [28] Čižmárová Elena a Sobotová Jana. *Nauka o materiálu I. a II.* Czech. České vysoké učení technické, 2014. ISBN: 978-80-01-05550-2.