

# STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor č. 2: Fyzika

## **Energetická bilance magneticky indukované reorientace $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ a konstrukce mikropumpy**

Šimon Sukup

Zlínský kraj

Kroměříž 2020

# STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor č. 2: Fyzika

**Energetická bilance magneticky indukované reorientace  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  a konstrukce mikropumpy**

**Energetic balance of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  magnetically induced reorientation and micropump construction**

**Autor:** Šimon Sukup

**Škola:** Arcibiskupské gymnázium v Kroměříži, Pilařova 3/3, 767 01  
Kroměříž

**Kraj:** Zlínský kraj

**Konzultant:** Mgr. Ing. Oleg Heczko, PhD.

Kroměříž 2020

# Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval samostatně a použil jsem pouze prameny a literaturu uvedené v seznamu bibliografických záznamů.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších předpisů.

V .....dne .....

## **Poděkování**

Tímto bych chtěl především poděkovat panu Mgr. Ing. Olegu Heczkovi, PhD. za veškerou pomoc, trpělivost, čas strávený konzultacemi a také za možnost pracovat ve skupině Materiálů s magnetickou tvarovou pamětí FZU AV ČR. Poděkování patří také Ing. Ladislavu Strakovi, D.Sc. za jeho odbornou pomoc a možnost ubytování během letní pracovní činnosti.

Dále bych chtěl poděkovat členům Oddělení funkčních materiálů za odbornou pomoc a školení.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat Bc. Kristýně Onderkové za seznámení s 3D tiskem a Ing. Vítu Kopeckému za odborné rady.

Tato práce byla podpořena projektem Otevřená věda AV ČR, který je spolufinancován Evropským sociálním fondem a ze státního rozpočtu České republiky.

## Anotace

Tato práce se zabývá studiem pseudoplastické deformace slitiny  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  při mechanicky a magneticky indukované krystalové reorientaci (MIR), jevu poprvé pozorovaném v roce 1996. Práce nově zohledňuje počáteční stav krystalů s jedinou variantou a nukleaci jiné orientace. V rámci práce byla navíc zkonstruována první peristaltická mikropumpa na bázi MIR ve střední Evropě.

Pozorování z optického mikroskopu a mikroskopu atomárních sil byla nejprve korelována s měřeními ze zátěžového zařízení pro charakterizaci přechodů mezi krystalovými variantami. Pozorování byla následně využita pro objasnění výsledků měření mechanické deformace vzorků. Magnetizací vzorků ve VSM se poté docílilo magnetického analogu mechanických měření. Oba typy měření byly srovnány z energetického hlediska. Nalezený nesoulad s modelem souhlasí s předchozími studii. V diskuzi byly rozebrány některé experimentální faktory a možné chyby, které mohou ovlivňovat měření. Přesto pozorované rozdíly zůstávají nevyřešenou otázkou.

Nakonec je popsána konstrukce mikropumpy a proces testování aktivního elementu včetně jeho fixace. Po testování funkčnosti pumpy jsou také diskutována možná vylepšení.

**Klíčová slova:** Efekt magnetické tvarové paměti, dvojčatění, magneticky indukovaná reorientace, mikrofluidika, mikropumpa

## Annotation

This work deals with pseudoplastic deformation of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  alloy exhibiting mechanically and magnetically induced crystal reorientation (MIR), which was first observed in 1996. The new approach was introduced, taking into account crystals with single initial variant and nucleation of different orientation. In addition, the first peristaltic micropump utilizing MIR in Central Europe was constructed.

Initially, observations from optical microscope and atomic force microscope were correlated with the mechanical measurements from stress-strain machine to characterize boundaries between crystal variants. These observations were subsequently used to clarify results of the mechanical deformation tests. Analogous magnetic measurements to mechanical tests were performed by magnetizing samples in VSM. The two types of measurements were then compared with respect to energy. The discrepancy found with the model is in agreement with previous studies. Some experimental factors and possible errors that may affect measurement have been discussed. Nevertheless, the observed differences remain an unresolved question.

Finally, the construction of micropump was described, including the active element and fixation testing. After performance testing the possible improvements were discussed.

**Key words:** Magnetic shape memory effect, twinning, magnetically induced reorientation, microfluidics, micropump

# Obsah

1	Úvod .....	9
2	Teoretická část .....	10
2.1	Heuslerovy slitiny .....	10
2.2	Martensitická transformace a struktura martensitu .....	11
2.3	Tvarová paměť a krystalová reorientace .....	14
2.4	Experimentální zařízení a metodika .....	16
2.4.1	Zátěžové zařízení .....	16
2.4.2	Optický mikroskop .....	17
2.4.3	Vibrační magnetometr .....	18
2.4.4	Mikroskop atomárních a magnetických sil .....	19
2.4.5	Rastrovací elektronový mikroskop .....	19
2.4.6	3D tiskárna .....	19
2.4.7	Zpracování dat .....	19
3	Praktická část .....	21
3.1	Struktura zdvojitěného martensitu .....	21
3.1.1	Krystalografické roviny .....	21
3.1.2	Martensitická transformace .....	22
3.1.3	Typ I .....	23
3.1.4	Typ II .....	24
3.1.5	Monoklinické dvojitění .....	24
3.1.6	Rozlišení typů dvojitění .....	25
3.1.7	Povrchový úhel náklonu variant krystalu .....	26
3.2	Složení vzorků .....	27
3.3	Mechanická měření .....	28
3.3.1	Určení energie pro krystalovou reorientaci .....	33
3.4	Magnetická měření .....	35
3.4.1	Struktura magnetických domén .....	35
3.4.2	Magnetizace Ni-Mn-Ga .....	36

3.4.3	Určení energie pro krystalovou reorientaci .....	40
3.5	Srovnání magnetizace a mechanické deformace.....	44
4	Mikropumpa založená na jevu MIR .....	46
4.1.1	Vývoj .....	46
4.1.2	Princip aktuace.....	47
4.1.3	Příprava aktivního elementu .....	48
4.1.4	Těsnění.....	50
4.1.5	Konstrukce a charakteristika.....	51
4.1.6	Test pumpování.....	54
5	Závěr.....	55
6	Použitá literatura.....	56
7	Seznam obrázků.....	63
8	Seznam tabulek.....	64
9	Přílohy .....	65
9.1	Videa – vývoj pumpy .....	65
9.2	Obrázky – vývoj pumpy .....	65
9.3	Grafy mechanických měření .....	66
9.4	Grafy magnetických měření.....	66
9.5	Data mechanických měření jemných dvojčat .....	66
9.6	Měření průtoku pumpou.....	66
9.7	Program řídicí Raspberry Pi.....	66
9.8	Magnetismus v pevných látkách .....	67
9.9	Konferenční abstrakty .....	72
10	Legenda .....	75



# 1 ÚVOD

V posledních dvou dekáдах se ve studiu intermetalických fází dostalo značné pozornosti slitině  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  a jejím dopovaným variantám disponujícím magnetickou tvarovou pamětí. Se svým enormním pseudoplastickým prodloužením v martensitické fázi přesahujícím 10 % i za pokojové teploty [1, 2, 3, 4] se slitina Ni-Mn-Ga ukázala jako potenciální magneticky aktivní alternativa za konvenční slitinu Ni-Ti. Tento materiál je však unikátní především díky extrémně nízkému napětí nutnému pro vznik a růst krystalových variant s preferenční orientací, které je oproti Ni-Ti až o tři řády nižší [5]. V porovnání s konvenčními slitinami disponujícími tvarovou pamětí, kdy je fázová transformace indukována teplem, navíc Ni-Mn-Ga umožňuje rychlejší externí aktuaci magnetickým polem [6].

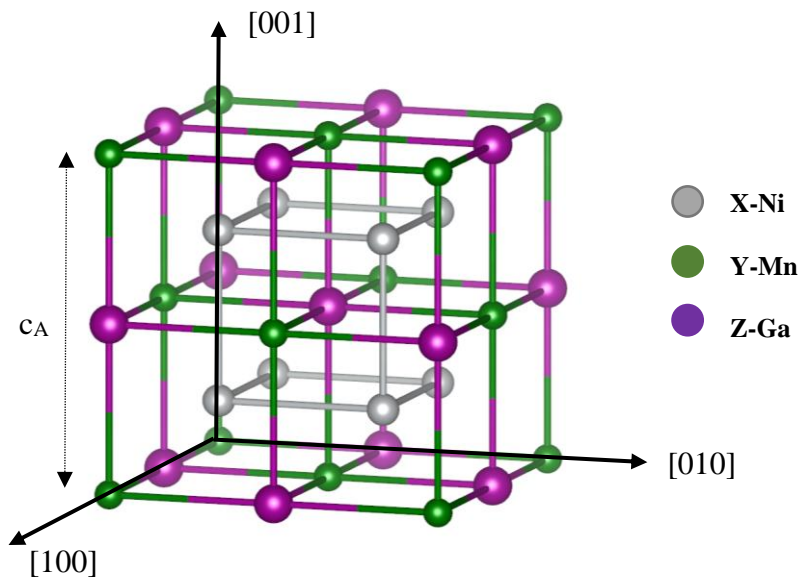
Vlastnosti slitin Ni-Mn-Ga tak vedly k výzkumu jejich aplikací pro elektroinženýrství, medicínu a kosmonautiku. Jmenovitě díky MIR představuje slitina alternativu oproti standardním magneto-mechanickým aktuacním zařízením a byla již využita například v haptických zařízeních jako zdroj vibrací s rychlou odezvou [7, 8, 9] v širokém spektru frekvencí nebo pro jejich aktivní i pasivní tlumení. Může sloužit také k přímému sběru energie [10] využitím magnetoelasticity. V posledních letech nacházejí tyto slitiny potenciální využití v mikroelektro-mechanických systmech (MEMs), ať už jako aktivní prvek v obvodech nebo senzorech [11], především díky snazší výrobě jejich krystalů menších rozměrů. Zajímavé a perspektivní využití se objevilo také v mikrofluidice jako aktivní prvek v mikropumpách [12, 13, 14]. Nemluvím přitom o rozsáhlých uplatněních martensitické transformace slitiny jako magneto-kalorického materiálu [15].

V průmyslu však navržená řešení zatím nebyla rozsáhleji implementována. Snahou stávajícího výzkumu je proto blíže charakterizovat a vysvětlit magneto-mechanické vlastnosti při aktuaci a vhodným šetřením uzpůsobit parametry slitiny pro danou aplikaci.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Heuslerovy slitiny

Studovaný materiál  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  patří do rodiny Heuslerových slitin. Jedná se o ternární slitiny se stechiometrickou kompozicí  $\text{X}_2\text{YZ}$  pojmenované po německém chemikovi a inženýrovi Friedrichu Heuslerovi [16, 17, 18]. Slitina  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , kterou objevil již v roce 1903, byla feromagnetická, přestože prvky, ze kterých se skládala, feromagnetické vlastnosti nevykazovaly, což ve své době bylo považováno za kuriózní. Až studium H. Pottera rentgenovou difrakcí v roce 1929 a práce Bredleyho a Rogerse z roku 1934 ukázaly, že slitina  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  má kubickou mřížku složenou ze čtyř do sebe vložených plošně centrovaných kubických podmřížek jednotlivých druhů atomů s B2 strukturou označovanou jako Heuslerova krystalická mřížka  $L2_1$  (Strukturbericht) [16, 17, 19, 20], viz obr. 1. V následujících letech též vyplynulo, že se jedná o takové slitiny, jejichž složky X, Y, Z mají schopnost formovat krystaly s XY a XZ stechiometrií a B2 krystalickou strukturou [17, 18]. Tyto sloučeniny jsou označovány jako Heuslerovy slitiny.



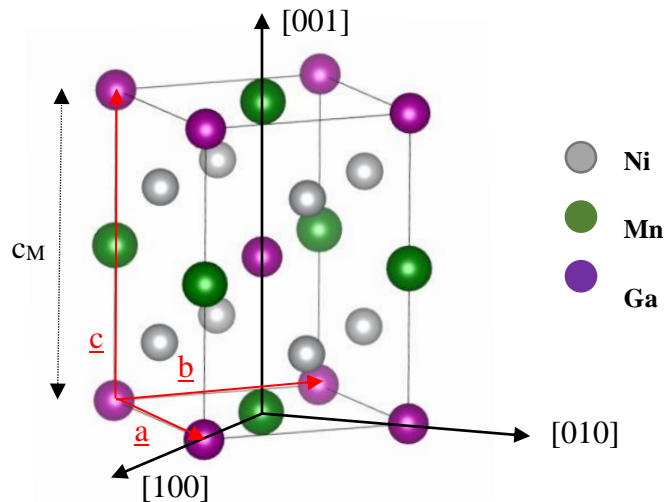
Obr. 1 Heuslerova  $L2_1$  krystalová buňka (austenit), kde  $c_A$  je její rozměr. Jedná se o prostorovou skupinu  $Fm\bar{3}m$ . Model jsem vytvořil s pomocí programu Vesta [19].

Ke značnému zájmu o výzkum těchto nezvyklých materiálů v posledních dvou dekadách též přispělo objevení nového jevu magnetické tvarové paměti a také rozvoj přípravy kovových krystalů a tenkých, epitaxiálních tedy monokrystalických filmů, jejichž kvalita silně ovlivňuje funkčnost materiálu [16, 18].

Řada Heuslerových slitin je feromagnetických. Jedná se o slitiny jako například  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  nebo právě  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . Tyto slitiny též vykazují lokalizovaný magnetismus. Jinými slovy magnetický moment lze přisoudit elektronům určitých atomů. V případě slitin s manganem v Y pozici je potom mangan hlavním nositelem magnetického momentu velikosti přibližně  $4 \mu_B$  (pokud zanedbáme malý příspěvek momentu z Ni) [20, 21].

## 2.2 Martensitická transformace a struktura martensitu

V řadě Heuslerových slitin a v případě  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  se setkáváme se dvěma základními krystalickými strukturami. Již zmiňovanou vysoce symetrickou kubickou fází společnou pro většinu Heuslerových slitin je kubická plošně centrovaná krystalická mřížka  $L2_1$  zvaná austenit (obr. 1). V případě naší slitiny je mřížkový parametr  $a \approx 0.582 \text{ nm}$  (a, b, c zde vyjadřují krystalové parametry mřížky) [22]. Při snížení teploty, jmenovitě u  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  přibližně při 320 K v závislosti na přesném složení slitiny [22], se však tato vysokoteplotní fáze transformuje do nové nízko-symetrické struktury zvané martensit (obr. 2). Pokud nebereme v potaz modulace mřížky, o kterých se zmiňují v dalších odstavcích tohoto oddílu, má základní buňka martensitu  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  monoklinickou strukturu [4]. Jinak řečeno lze její základní buňku popsat třemi různými vektory  $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$ ,  $\underline{c}$ , z nichž  $\underline{a}$  a  $\underline{b}$  nesvírají pravý úhel. Obě struktury jsou pojmenovány po svých objevitelích Robertu Austenovi (1843–1902) a Adolfu Martensovi (1850-1914), kteří objevili zmiňované fáze ve slitinách železa (jmenovitě oceli) [16, 17].



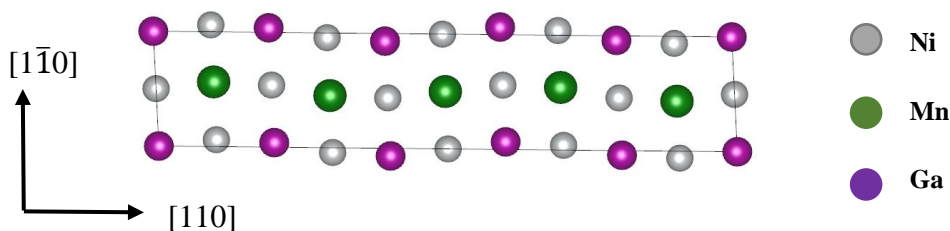
Obr. 2 Jedna z možných orientací základní buňky martensitu. Prostorová skupina je  $P2/m$  v případě 5M modulovaného martensitu. Na obrázku je aproximována na  $I4/mmm$ , kvůli malé odchylce od  $90^\circ$ . Vytvořeno v programu Vesta [19]. Krystalografické směry se váží k původní mřížce austenitu (obr. 1).

Martensitická transformace je nedifúzní transformací prvního řádu, při které dochází pouze k zanedbatelným změnám objemu krystalu a která je termálně vratná [2, 3]. Protože neprobíhá difúze atomů, tyto dvě fáze mají stejné chemické uspořádání a musí být geometricky kompatibilní.

Protože základní buňky obou krystalických struktur mají srovnatelné vzdálenosti a uspořádání atomů, dochází při transformaci ke kooperativnímu posunu celých vrstev atomů, aniž by došlo k mechanickému porušení krystalu. Přesuny atomů jsou navíc v porovnání s meziatomovými vzdálenostmi poměrně malé (pouhé desetiny ångströmu) [2, 3].

Při transformaci v  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  dochází ke vzniku nejen monoklinické fáze, ale navíc modulované krystalické mřížky. Jedná se o periodickou dislokaci atomů ze svých základních pozic či zvlnění na atomární úrovni. Přesná struktura modulovaných struktur je však stále otázkou diskuze [16]. Znázornění modulace je na obr. 3. Ve slitině  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  jsou známy tři formy modulace mřížky, [2, 3, 4] pokud uvažujeme tetragonální nebo orthorhombickou aproximaci martensitu a zanedbáme malou odchylku úhlu mezi  $a$  a  $b$  od 90 stupňů:

- 5M neboli s modulací přes 5 atomových vrstev  $a \approx b$  a  $c/a \sim 0.94$
- 7M neboli s modulací přes 7 atomových vrstev s  $a > b > c$  a  $c/a \sim 0.89$
- NM tedy nemodulovaný martensit s  $a = b$  a  $c/a \sim 1.2$



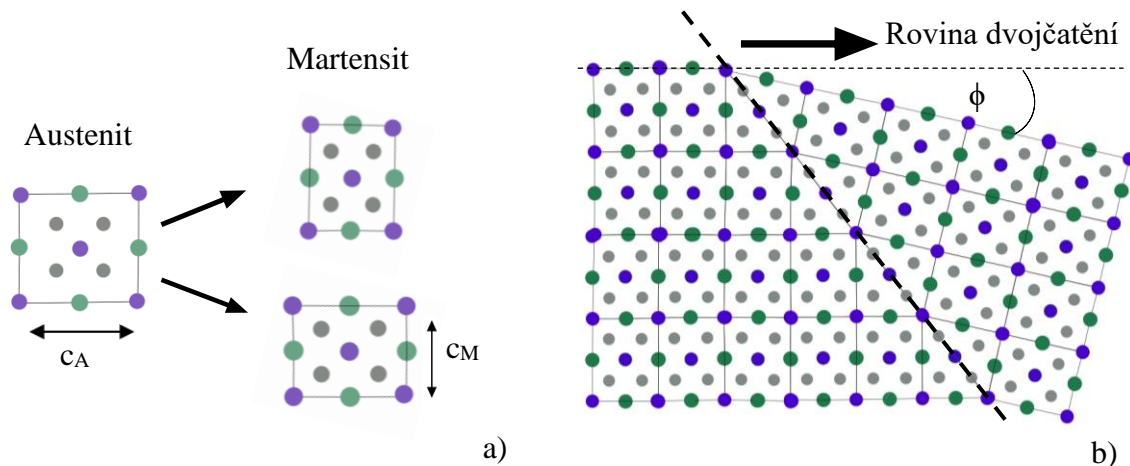
Obr. 3 Modulace 5M ve směru  $[1\bar{1}0]$ . Vytvořeno v programu Vesta [19].

5M bývá též často nazýván 10M. Důvodem názvu je, že teprve po deseti vrstvách se periodicky zopakuje pořadí atomů v mřížce s ohledem na krystalové uspořádání martensitu. Tyto formy martensitu jsou modulované ve směru  $[1\bar{1}0]$ .

Jednotlivým typům modulace odpovídá rozdílný počet možných orientací krystalické mřížky martensitu díky rozdílným interpretacím základních buněk. Pokud zanedbáme úhel mezi  $a$  a  $b$ , chápeme martensit 10M jako monoklinickou krystalickou strukturu, ve které existuje 12 možných orientací základní buňky [23].

Když martensitická fáze roste, dochází za účelem uvolnění napětí materiálu a udržení kompatibility mezi oběma fázemi k takzvanému dvojčatění. Tento proces nahrazuje běžnější plastickou deformaci materiálu. Díky dvojčatění je studovaná martensitická transformace vratná [2, 3]. Dvojčatěním označujeme tvorbu bezprostředně sousedících variant martensitické fáze s rozdílnou

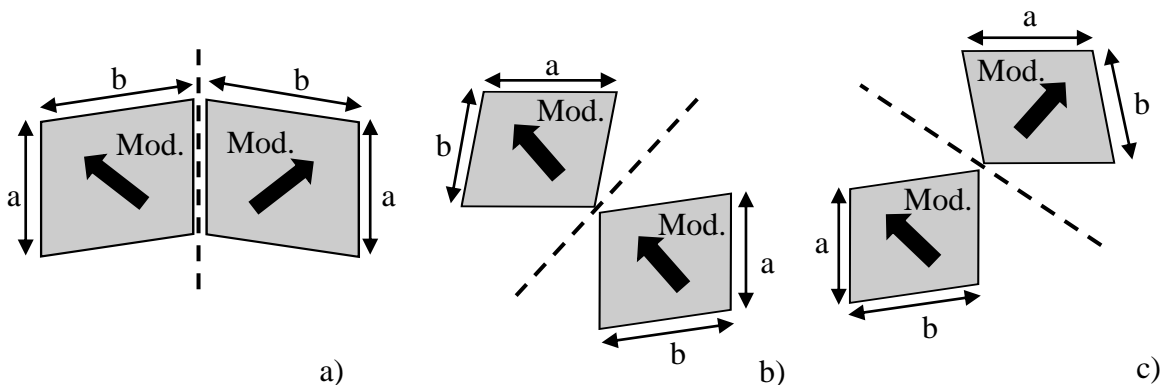
orientací. Přejít mezi jednotlivými orientacemi se obdobně nazývá hranice dvojčatění [2]. Její schématické znázornění je na obr. 4.

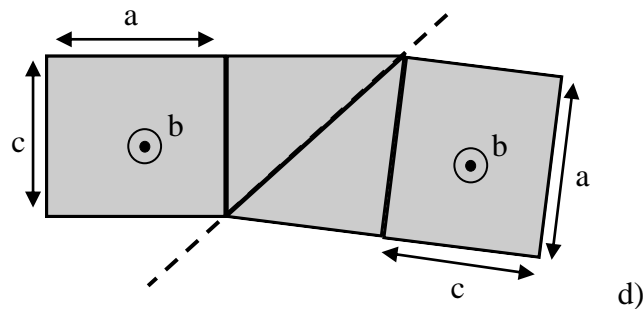


Obr. 4 Dvě varianty krystalu po transformaci z austenitu v a). Schéma roviny dvojčatění těchto dvou variant v b). Povrchový úhel náklonu krystalu je  $\phi$ .  $c_A$  je větší než odpovídající krátký rozměr mřížky martensitu  $c_M$ . Obrázek jsem vytvořil v programu Inkscape [24].

Existence dvanácti orientací krystalické mřížky v 10M martensitu umožňuje tvorbu různě orientovaných hranic dvojčatění. Dochází k tvorbě laminátů s různě orientovanými dvojčaty, které se liší v orientaci krystalické mřížky. Studium těchto systémů dvojčatění a jejich charakteristikou se zabýval Straka et al [25], Heczko et al [26]. Bylo definováno 5 základních struktur dvojčatění, které jsou schématicky ukázány na obr. 5:

- monoklinické dvojčatění
- a/b dvojčatění
- nekonvenční dvojčatění
- dvojčatění typu I
- dvojčatění typu II



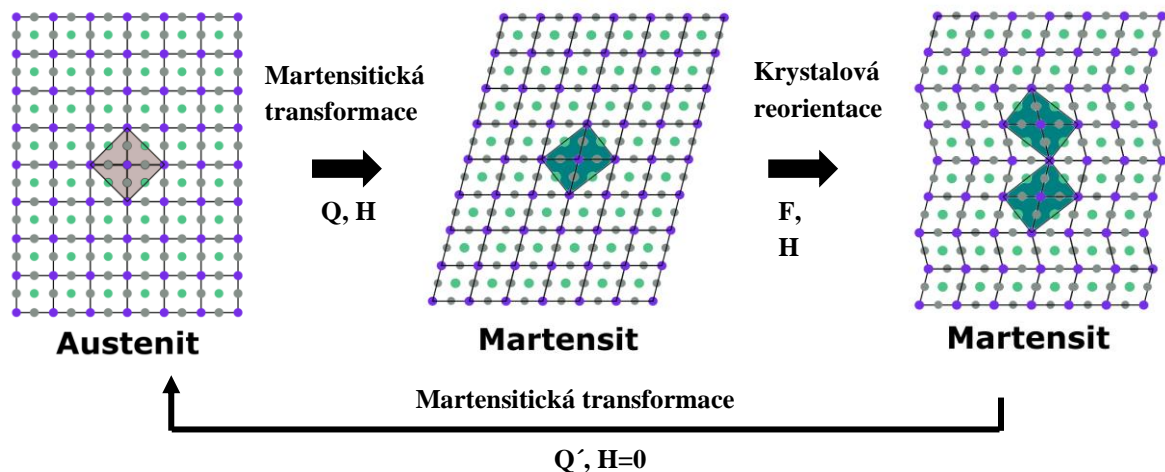


Obr. 5 Příklady jednotlivých typů dvojčatění. Monoklinická dvojčata jsou v a), a/b dvojčatění v b) nekonvenční v c) a typ I a II v d). Tučná černá šipka značí směr modulace. V a), b), c) je osa  $c$  buněk martensitu kolmá na obrázek. Rovina dvojčatění je čárkovaná.

Jednotlivé typy dvojčatění se liší v orientaci roviny dvojčatění, parametrech a symetrii. Je nutno podotknout, že jevu tvarové paměti, potažmo krystalové reorientace, kterou jsem studoval, se účastní pouze dvojčatění typu I a typu II. Dvojčatění typu I a II se liší prvky symetrie. Dvojčatění typu I je zrcadlením dle roviny dvojčatění, zatímco dvojčatění typu II je rotací okolo osy procházející rovinou dvojčatění [3].

## 2.3 Tvarová paměť a krystalová reorientace

Jak již název tvarová paměť napovídá, jedná se o schopnost materiálu měnit tvar a následně se navrátit do původní podoby. Materiály disponující tímto efektem potom označujeme za paměťové slitiny. Jev tvarové paměti může být popsán jako kombinace dvou jevů, a to martensitické transformace a krystalové reorientace [2, 3]. V aplikacích paměťových slitin se většinou setkáváme s tvarovou pamětí indukovanou změnou teploty. V takovém případě po zchlazení, a tedy po přechodu do martensitu, vytvoří martensitická transformace dvojčatění. Materiál v takovou chvíli může být snadno deformován pohybem hranic dvojčatění a v tomto deformovaném stavu díky krystalové reorientaci zůstává. Po opětovném zvýšení teploty se materiál navrácí do austenitu, a tedy do původní geometrie [2, 3, 6, 27]. Tento jev je znázorněn na obr. 6.



Obr. 6 Schéma tvarové paměti. F značí sílu, H magnetické pole, Q dodané teplo a  $Q'$  teplo odevzdané. Vytvořeno v Inkscape [24].

Paměťových slitin se hojně využívá například ve formě stentů z nitinolu (NiTi) v medicíně již od roku 1986 [28].

V případě krystalové reorientace dochází v martensitické fázi k přechodu mezi variantami krystalické struktury. Tyto varianty se mohou poměrně volně reorientovat [26]. Při vystavení vnějšímu poli či mechanickému napětí dochází k reorientaci struktury a pohybu hranice. Důvodem pohybu jednotlivých hranic dvojčatění je rozdíl v energiích dvou orientací mřížky [3, 29]. Dochází potom k reorientaci do doby, kdy se celý vzorek zorientuje do jedné varianty, nebo dokud strukturní poruchy vzorku nezabrání v pohybu hranice dvojčatění.

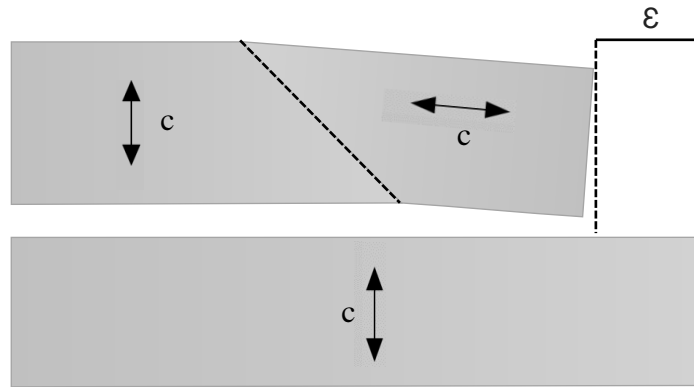
Na rozdíl od řady jiných paměťových slitin (Ni-Ti, Cu-Al-Mn) a polymerů (polyurethan) však Ni<sub>2</sub>MnGa navíc disponuje vysokou saturovanou magnetizací. Slitina je feromagnetická s vysokou magnetokrystalickou anizotropií. Martensit Ni-Mn-Ga slitiny vykazuje unaxiální (jednoosou) anizotropii ve směru osy symetrie  $c$  (snadné osy magnetizace – SOM) a těžkou osu (TOM) na ni kolmou [2, 3]. Proto krystalová reorientace může být vyvolána magnetickým polem. Mluvíme o magneticky vyvolané krystalové reorientaci (MIR). Navíc díky rozdílu magnetizace v austenitu a martensitu lze vyvolat transformaci magnetickým polem, pak mluvíme o jevu magneticky vyvolané martensitické transformace (MIM), která je přímým analogem jevu tvarové paměti [2, 29].

Souhrnně se mluví o jevech magnetické tvarové paměti (MSM). Tyto jevy lze v případě Ni<sub>2</sub>MnGa pozorovat při teplotách nižších než Curieova teplota přechodu, která při stechiometrického kompozici slitiny činí přibližně 365 K [22].

MIR se uskutečňuje v poli s magnetickou indukcí menší než 1 T (ve vakuu), k MIM je zapotřebí pole v řádu jednotek Tesla [15, 17]. Pro přechod austenitu do martensitu je totiž zapotřebí značného množství energie, kterou lze dodat v podobě tepla. V případě MIR/MIM je zdrojem energie pro přechod mezi jednotlivými variantami/fázemi martensitu rozdíl v magnetických energiích jednotlivých variantů v magnetickém poli [13].

Jak martensitická transformace, tak krystalová reorientace jsou doprovázeny geometrickými změnami. Ty vedou k prodloužení, či zkrácení krystalů v daném rozměru. Tato schopnost se potom označuje pseudoelasticitou v případě mechanické deformace nebo magnetoelasticitou v případě MIR/MIM [3].

Příčinou geometrických změn krystalu je v případě krystalové reorientace pohyb hranic dvojčatění typu I a II, kde se jednotlivá dvojčata liší v orientaci osy  $a$ ,  $c$  [2, 3]. Výrazný rozdíl v rozměrech základní buňky v těchto osách potom způsobí prodloužení takto reorientované části vzorku, jak je vidět na obr. 7.



Obr. 7 Krystal tvaru hranolu při pohledu z boku. Osa  $c$  je krátkou osou krystalu martensitu. Relativní prodloužení je  $\varepsilon$ .

Změny rozměrů kovových krystalů Ni-Mn-Ga během MIR byly dříve mylně zaměňovány s Joulovou magnetostrikcí. Odpovídající deformace magnetostrikce však dosahuje maximálně 0,2 %, a u slitin Ni-Mn-Ga je tomu ještě méně. Naproti tomu v případě slitiny Ni-Mn-Ga umožňuje krystalová reorientace prodloužení vzorku až o dva řády vyšší. Výzkum těchto geometrických změn Ni-Mn-Ga od objevu na přelomu tisíciletí ohromně pokročil. První deformaci krystalů  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  popsal Ullakko et al. v roce 1996. Pozorování prodloužení vzorku o 0,2 % následně připisoval krystalové reorientaci vyvolané magnetickým polem [29]. Následovaly další rekordy jako 12 % prodloužení Ni-Mn-Ga s příměsí v roce 2013 [1]. Geometrické maximum prodloužení krystalů slitiny Ni-Mn-Ga je až 25 % [2, 31]. Díky všem jejím zmiňovaným vlastnostem se slitina Ni-Mn-Ga stala nejslibnějším materiálem s magnetickou tvarovou pamětí.

## 2.4 Experimentální zařízení a metodika

### 2.4.1 Zátěžové zařízení

Pro zatěžování vzorků a měření křivek závislosti tlaku a prodloužení jsem používal v laboratoři vyrobené zátěžové zařízení takzvaný stress – strain device. Jedná se o sensor síly a prodloužení s možností vzorky stlačovat s přesností na mikrometry. Musím zdůraznit, že mi toto zařízení neumožnilo měření tlaku při pseudoelastickém prodlužování vzorku, ale pouze při jeho zatěžování. Vzorek se stlačuje posuvníkem se závitem. Sensor na zadní části skenuje otočení rukojetě posuvníku. Vzorek je při zatěžování přitlačován k ocelové desce, na které je umístěn sensor síly. Celé měření je potom zaznamenáno s pomocí Raspberry Pi. Největší výhodou je možnost využít libovolný jazyk pro ovládání daného sensoru či měření. V mém případě se jednalo o Python. Pro jednodušší zpracování dat bylo zapotřebí provést několik úprav v podobě funkcí v okenní aplikaci v Raspberry Pi. Abych měl možnost určit, kde v průběhu měření byla fotografie vzorku pořízena, přidal jsem do okenní aplikace tlačítko foto pro vytvoření barevně odlišeného bodu v grafu. Navíc bylo zapotřebí ukládat společně s daty také grafy měření, k čemuž jsem využil vědecké knihovny PyQtGraph sloužící ke tvorbě grafů a interaktivního prostředí. Další úpravy (viz přílohy), jako přidání možnosti vyvolání grafu v průběhu měření či odstranění dat, než tlak

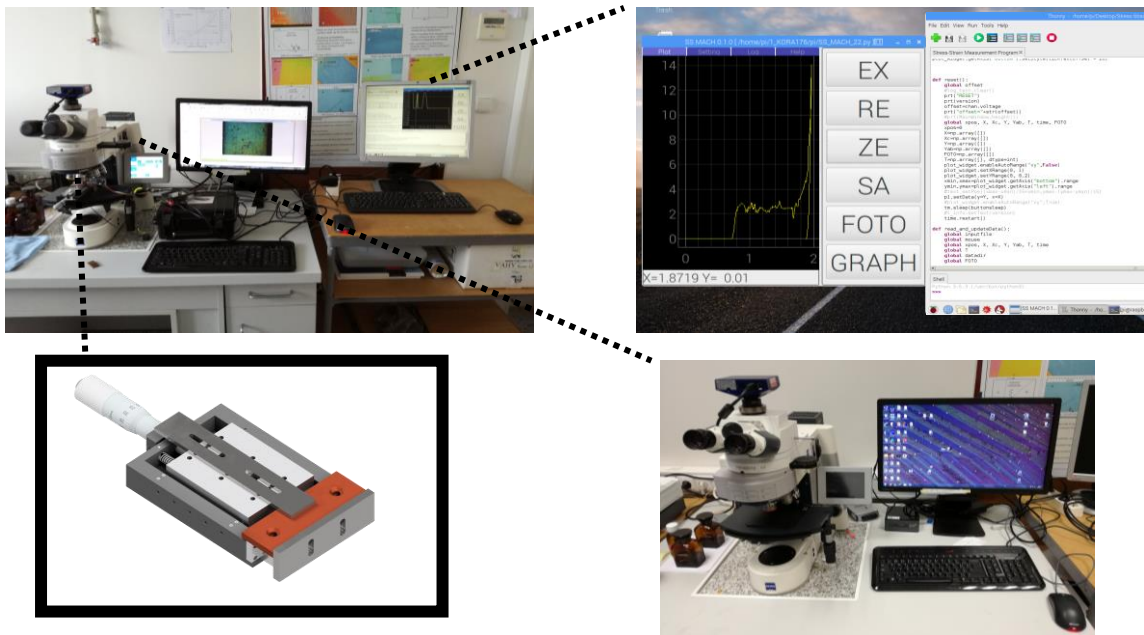


dosáhne stanovené hodnoty, také usnadnily práci při určování energie. Jak se po několika prvních měřeních ukázalo, bylo oba senzory nutné zkalibrovat. Největší problém potom způsobilo zjištění vady na senzoru síly a nutnost sensor vyměnit za sensor Honeywell FSG010WNPB a poté znovu zkalibrovat a přeměřit všechna dosavadní data.

Se vzorky bylo zacházeno pouze pro účel těchto měření. Změnu magneto-mechanických vlastností vzorku vlivem mechanického trénování proto nebylo nutno brát v potaz. Po zlomení vzorku Eto byl nakonec zlomen také vzorek B1. Poslední měření bezprostředně před zlomením, která mohla být ovlivněna šířením strukturních vad, byla odstraněna.

## 2.4.2 Optický mikroskop

Axio Imager 2 firmy Zeiss je optický mikroskop uzpůsobený pro studium a analýzu materiálů. Dosahuje maximálně stonásobného zvětšení a obsahuje integrovanou kameru. Nejdůležitější vlastností jsou jeho kontrastní zobrazovací techniky kromě běžných metod světlého pole (brightfield BF), a temného pole (darkfield DF), kruhového diferenciálního kontrastu (circular differential contrast, C-DIC) a polarizačního kontrastu (polarization contrast POL). Nutným předpokladem pro studium zdvojitělé struktury martensitu je právě C-DIC, nazývaný též Nomarského kontrast. Tento kontrast potom umožňuje rozlišení částí vzorku s odlišným náklonem povrchu díky vysokému barevnému kontrastu. Kontrast je tvořen optickou cestou. Při desetinásobném zvětšení lze potom okulárem pozorovat část vzorku v oblasti o poloměru 8 mm, avšak u kamery je tomu z technických důvodů zřetelně méně.



Zátěžové zařízení. Autor: Dr. Denis Musiienko.

Optický mikroskop Zeiss

*Obr. 8* Aparatura pro mechanická měření. Na obrázku v pravém horním rohu lze vidět prostředí aplikace v Raspberry Pi.

### 2.4.3 Vibrační magnetometr

Jedná se o zařízení, zkratkou VSM, široce využívané pro charakterizaci magnetických vlastností pevných látek formou měření magnetizace vzorku. Funguje na jednoduchém principu elektromagnetické indukce. Zmagnetizovaný vzorek umístěný do vhodného držáku vibruje ve vertikálním směru mezi čtyřmi sensorickými cívkami, ve kterých se indukují napětí. Cívky jsou propojeny antiparalelně, aby kompenzovaly parazitní signál (například změna pole) a přitom sčítaly signál pocházející z vibrace vzorku. Při měření zajišťují externí magnetické pole v rozsahu 2T elektromagnety. Oscilátor v hlavici magnetometru je zdrojem vibrací s proměnlivou frekvencí, kterou společně se signálem z cívek snímá synchronní detektor za účelem odstínění rušivých vlivů z okolí a komunikuje s řídicím programem napsaným v Labview.

Nevýhodu měření s magnetometrem představovala především příprava vzorku. Při měření vzorku v jedné krystalové variantě bylo vždy vzorek nutno zbavit dvojčat, umístit do držáku a zafixovat teflonovou páskou tak, aby přílišný tlak během manipulace a tlak páskou nezpůsobil nukleaci dvojčat. Se vzorky bylo přitom zacházeno vhodnou pinzetou v laboratorních rukavicích, aby nedošlo k narušení povrchu. Po umístění do magnetometru následovalo manuální centrování vzorku pomocí otočné hlavičky a nastavení paralelní orientace vzorku a pole. S ohledem na časovou náročnost měření a přípravy bylo nejdůležitější zvolit správné nastavení. Kromě rozsahu a kroku měření bylo potřeba nastavit dobu stabilizace pole. Citlivost měření potom ovlivňovala také nastavení časové konstanty. Pokud byla příliš nízká, projevila se mírnými fluktuacemi v naměřených datech, avšak snížila dobu nutnou pro stabilizaci pole. Bylo tedy nutné najít vhodný kompromis pro dané měření, aby bylo množství dat vzhledem k časové náročnosti co nejvyšší.



Obr. 9 Vibrační magnetometr použitý pro magnetická měření.

## **2.4.4 Mikroskop atomárních a magnetických sil**

Skenování povrchu zdvojitěného martensitu mi umožnil mikroskop atomárních sil Icon Dimension firmy Bruker. Jedná se o vysoce citlivé zařízení, které představuje rozšíření pro konvenční optickou mikroskopii. Zkratkou se toto zařízení označuje AFM nebo MFM dle užití funkce.

V klasickém kontaktním módu je povrch snímán hrotem na ohebném nosníku vibrujícím při frekvenci 2 kHz, kdy tlumení kmitů dává informaci o vzdálenosti od povrchu vzorku. Kromě klasické topografie však v režimu Peakforce umožňuje rozlišit také mechanické vlastnosti vzorku jako modul pružnosti či deformaci.

Magnetická měření se provádějí feromagnetickým magnetickým hrotem, který nejprve naskenuje povrch a pak stejný sken provede jistou vzdáleností nad povrchem (30-100 nm). Vibrující feromagnetický hrot je ovlivněn magnetickým rozptylovým polem vzorku a lze tedy určit rozdělení magnetizace ve vzorku.

## **2.4.5 Rastrovací elektronový mikroskop**

Mnou užitý SEM FERA 3 firmy Tescan poskytuje řadu nezbytných funkcí pro studium topologických i prostorových struktur povrchů materiálů za rozlišení dostačujícího pro účely této práce. Navíc však disponuje celou řadou analyzátorů, jako například detektor EDAX Octane pro energiově disperzní spektroskopii (EDS) s aktivní oblastí 60 mm<sup>2</sup>. Měření přitom probíhá ve vakuové komoře.

## **2.4.6 3D tiskárna**

Za účelem vývoje mikropumpy jsem pracoval s 3D tiskárnou I3 MK3 firmy Prusa. Ta poskytla dostačující přesnost pro tvorbu rámu pro elektromotor a držák vzorku, a především pro tvorbu prototypů a testování fixace vzorku. Díly jsem přitom vytvářel ve volně dostupném programu Freecad 3D [32]. Jelikož 3D tisk byl i pro malé díly časově náročný, bylo vždy nutné po designu daného dílu také v programu PrusaSlicer nastavit vhodnou rychlost trysky, teplotu podložky a tavicí teplotu filamentu v závislosti na zvoleném materiálu. Bylo též nutné volit kompromis mezi pevností konstrukce a časem tisku změnou vnitřní struktury a hustoty vrstev v jednotlivých částech dílu.

## **2.4.7 Zpracování dat**

Data z magnetometru a ze zátěžového zařízení jsem zpracovával v programu Excel. Objemovou energii vykonanou během děje při obou typech měření jsem vypočítal integrací lichoběžníkovou

metodou. Pro výpočet energií při magnetizaci však bylo zapotřebí nejprve provést korekci na demagnetizační pole. Pro výsledné pole působící na vzorek  $\mathbf{H}'$  a pole vnějšího zdroje  $\mathbf{H}_{ext}$  platí:

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H}_{ext} + \mathbf{H}_d \quad (2.1)$$

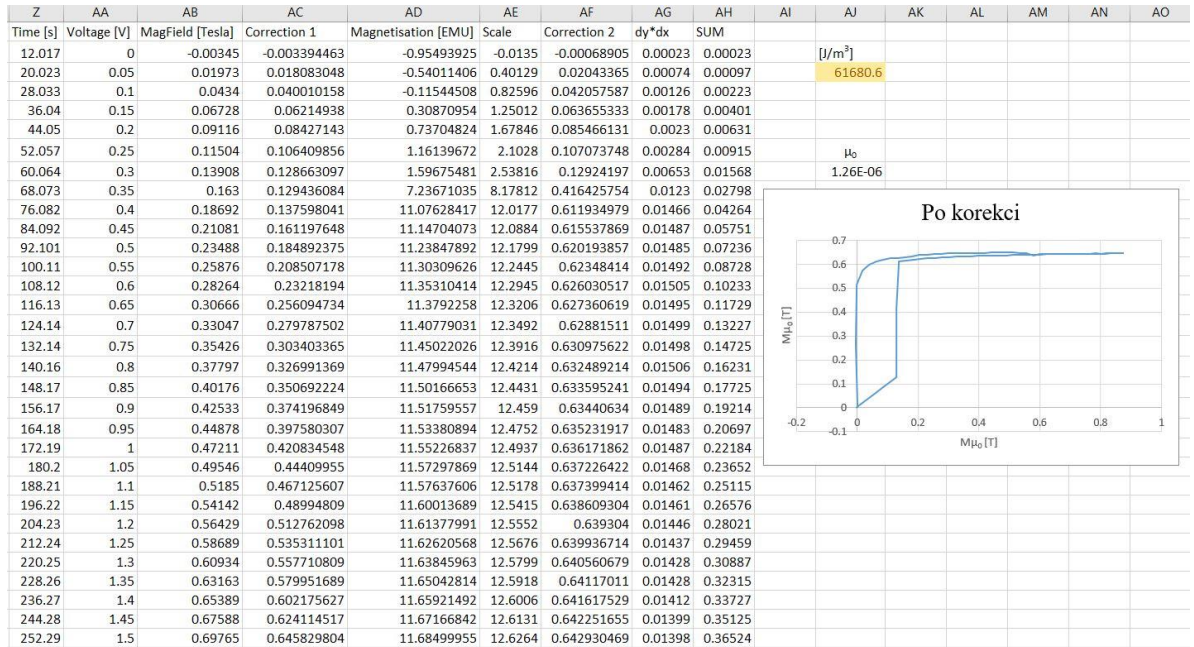
Kde  $\mathbf{H}_d$  je demagnetizační pole vzorku, pro které platí:

$$\mathbf{H}_d = -\hat{\mathbf{N}}\mathbf{M} \quad (2.2)$$

Jedná se o maticový součin, kde  $\hat{\mathbf{N}}$  je demagnetizační tenzor. Velikost některé diagonální složky potom označujeme jako demagnetizační faktor N. Faktory jsem vypočítal podle vztahu 2) v publikaci [33]. Zanedbávám přitom energii hystereze, která je v porovnání s hledanou energií zanedbatelná. Jelikož naměřená magnetizace v [emu] je absolutní hodnota, která závisí na mnoha parametrech (především pozice a velikost vzorku), bylo pro určení energie nejprve nutné naškálovat osu magnetizace tak, aby nejvyšší hodnota magnetizace odpovídala známé hodnotě saturace Ni-Mn-Ga, která činí 0.65 T [2]. Pokud pro obě osy použijeme jednotky T, pak platí:

$$M[T] \cdot H[T]/\mu_0 = E_V[J/m^3] \quad (2.3)$$

a určovaná energie je přímo vypočtená plocha. Zpracování dat magnetických měření lze vidět na obr. 10.



Obr. 10 Zpracování dat magnetických měření v programu Excel.

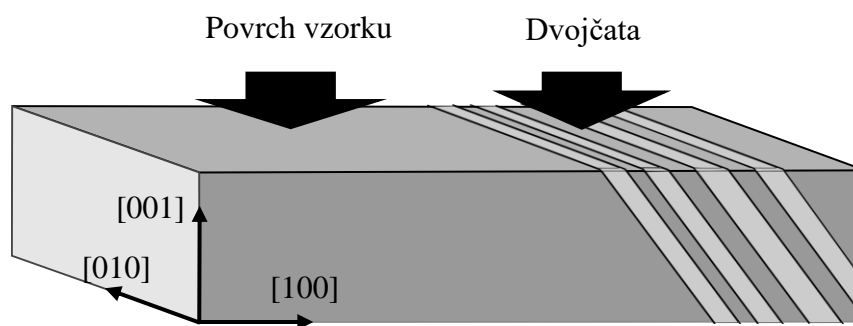
Obdobně jsem zpracoval také mechanická měření. Pro vytvoření průměru grafů mechanických měření jsem použil program Origin. Grafy magnetických a mechanických měření jsem zpracoval v programu SciDavis [34] a data z AFM/MFM v programu Gwyddion [35].

## 3 PRAKTICKÁ ČÁST

### 3.1 Struktura zdvojitěného martensitu

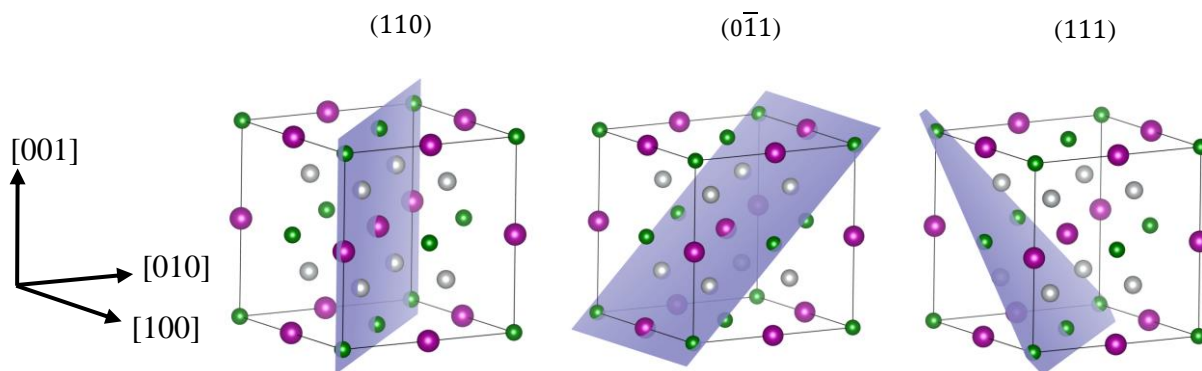
#### 3.1.1 Krystalografické roviny

Jelikož mnou použité vzorky byly řezány tak, aby jejich osa  $c$  v protaženém stavu byla orientovaná kolmo na jejich povrch (pozorovanou stranu), souřadnice vzorku vztahují znovu k fázi austenitu (obr. 1), jak je vidět na následujícím obrázku.



Obr. 11 Souřadnicový systém krystalu vztahovaný k fázi austenitu.

Pro popis rovin dvojčatění potom využívám Millerův index ve stejných souřadnicích. Příklad rovin takto popsanych je na obr. 12. Dále budu danou rovinou popisovat všechny roviny s ní rovnoběžné.



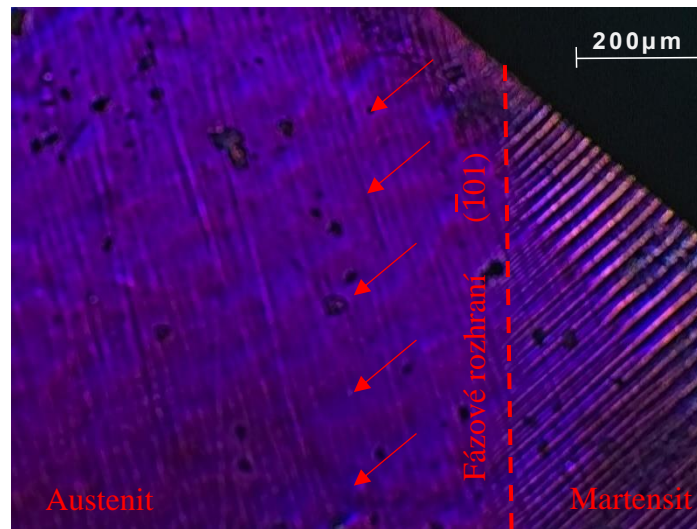
Obr. 12 Krystalografické roviny. Millerův index je v kulatých závorkách. Vytvořeno v programu Vesta [4].

### 3.1.2 Martensitická transformace

Pro ilustraci popsaných jevů jsem uskutečnil martensitickou transformaci na vzorku SI190219 firmy Adaptamat o rozměrech 21 x 2.4 x 1.28 mm se složením  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ . Využil jsem k tomu laboratorní Peltierův článek, kterým jsem vzorek zahřál a provedl tak transformaci při teplotě 30 °C. Mohl jsem tedy pozorovat přechod do austenitu, kdy došlo k zániku zdvojitěné struktury. Článek jsem ovládal potenciometrem a teplotu jsem kontroloval pomocí integrovaného tepelného senzoru.

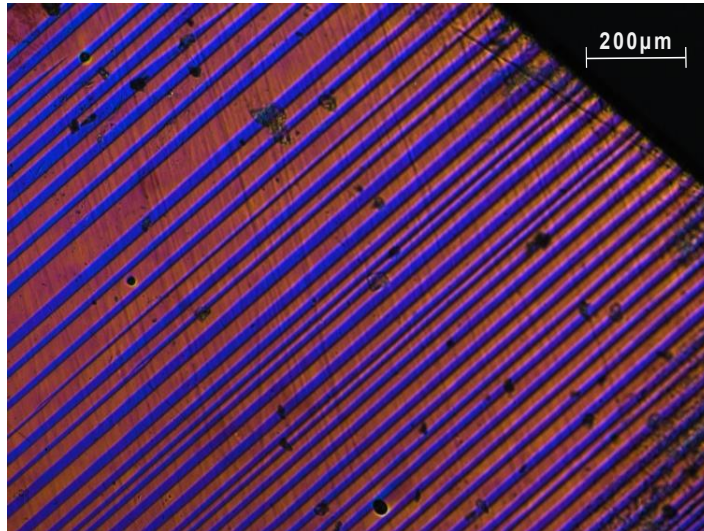
Slitina Ni-Mn-Ga se vyznačuje svou křehkostí a značným šířením strukturních vad během transformace. Tato vlastnost materiálu se projevila zanedlouho po testované transformaci na Peltierově článku, kdy po pár desítkách cyklů mnou užitý vzorek praskl, pravděpodobně kvůli nahromadění strukturních vad.

Během zpětného zchlazení vzorku při transformaci jsem mohl pozorovat samotnou tvorbu laminátu dvojčat. Dochází při ní k takzvanému větvení, které lze vidět na obrázku 13. Jejich charakteristikou se zabývala například [36]. Probíhá směrem od pohybující se hranice mezi austenitem a martensitem tak, že nejvyšší hustota dvojčat je právě na přechodu fází.



Obr. 13 Dvojčatění při transformaci. Byl pořízen optickým mikroskopem Zeiss při Nomarskeho kontrastu za transformace vzorku SI190219. Koncentrace hranic dvojčatění je nejvyšší u fázového přechodu.

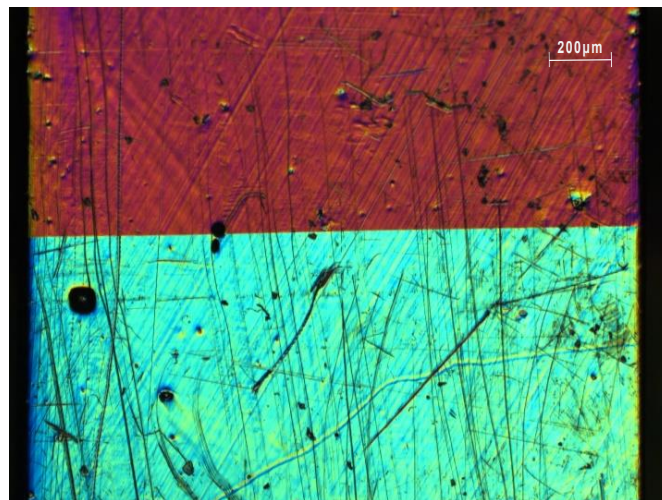
Při dalším pohybu přechodu austenitu a martensitu se rozměry všech dvojčat prakticky srovnají a dojde k vytvoření takzvané jemně zdvojitěné struktury, kterou můžeme vidět na obr. 14.



*Obr. 14* Jemně zdvojitělá struktura po transformaci. Pozorujeme stranu vzorku vyznačenou na obr. 12.

### 3.1.3 Typ I

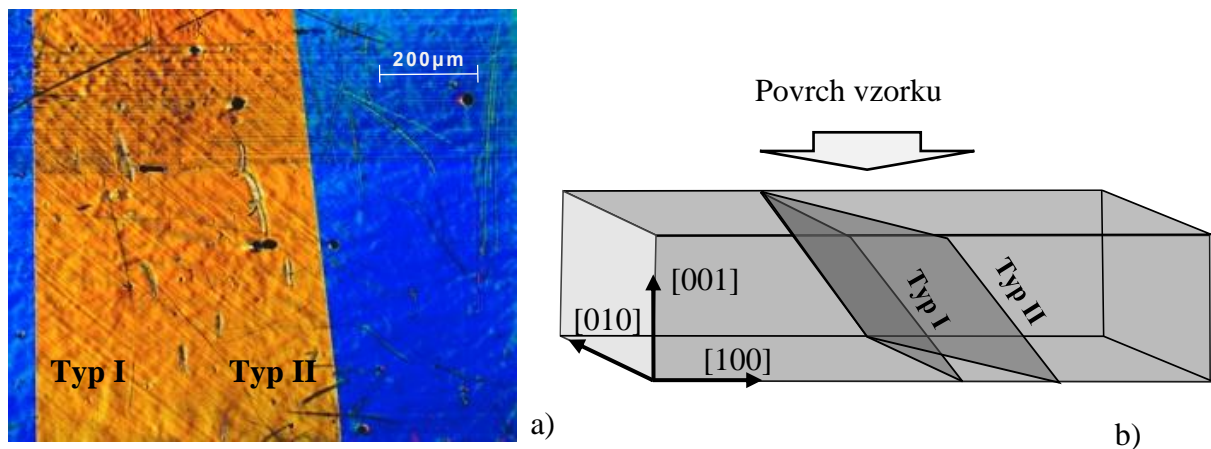
Vzhledem k zavedenému značení je hranice typu I rovnoběžná s rovinou (101). Mírný odklon hranice na obrázku 15 od roviny (101) je pravděpodobně způsoben jak nepřesností řezu vzorku, tak faktem, že hranice II a I se mohou kombinovat. Obrázek 15 této hranice byl pořízen tentokrát již na vzorku SC.



*Obr. 15* Hranice typu I na vzorku SC, pozorovaného v rovině (101) při Nomarského kontrastu.

### 3.1.4 Typ II

Tento typ hranice překvapivě vzniká kombinací stejných základních buněk martensitu jako hranice typu I. Neleží totiž v žádné atomové rovině, jelikož je při pozorování roviny (001) povrchu vzorku od hranice typu I odkloněna o  $6^\circ$ . To je však pouze průmět úhlu, který svírá rovina (101) a rovina dvojčatění typu II, do (001). Ve skutečnosti činí úhel mezi rovinami dvojčatění typu II a typu I zhruba  $4^\circ$ , jak ukázala teorie [23]. Výsledná rovina dvojčatění typu II má iracionální indexy a je přibližně rovna (10 1 10). Oba typy jsem mohl zároveň pozorovat na vzorku S600S04. Trojrozměrné znázornění obou rovin typu I a II můžeme vidět na obrázku 16.



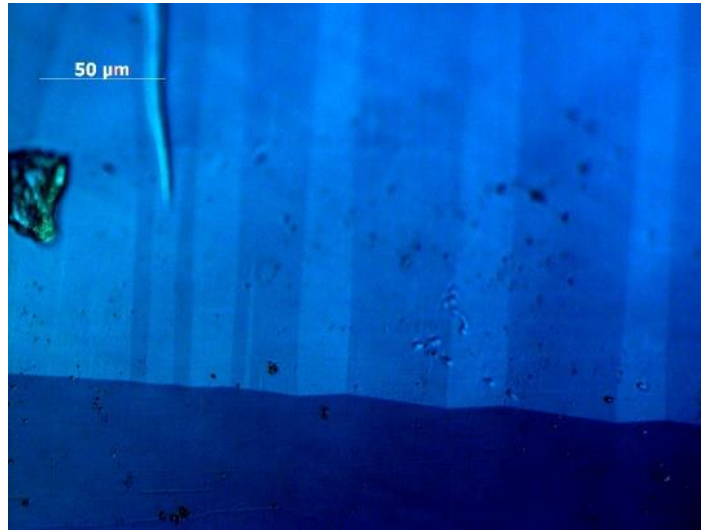
Obr. 16 Hranice typu I a II na vzorku S600S04 v a) a odpovídající roviny v b). Nomarského kontrast.

Ilustrované roviny dvojčatění typu I a II samozřejmě nejsou jediné a jsou možné další tři orientace rovin každého typu. Ty však nehrají v mém případě podstatnou roli, jelikož vzorek mechanicky a magneticky zatěžuji pouze pro deformaci v nejdelším rozměru. Hranici druhého typu můžeme také vidět názorně v souvislosti s dalšími typy hranic na obr. 18.

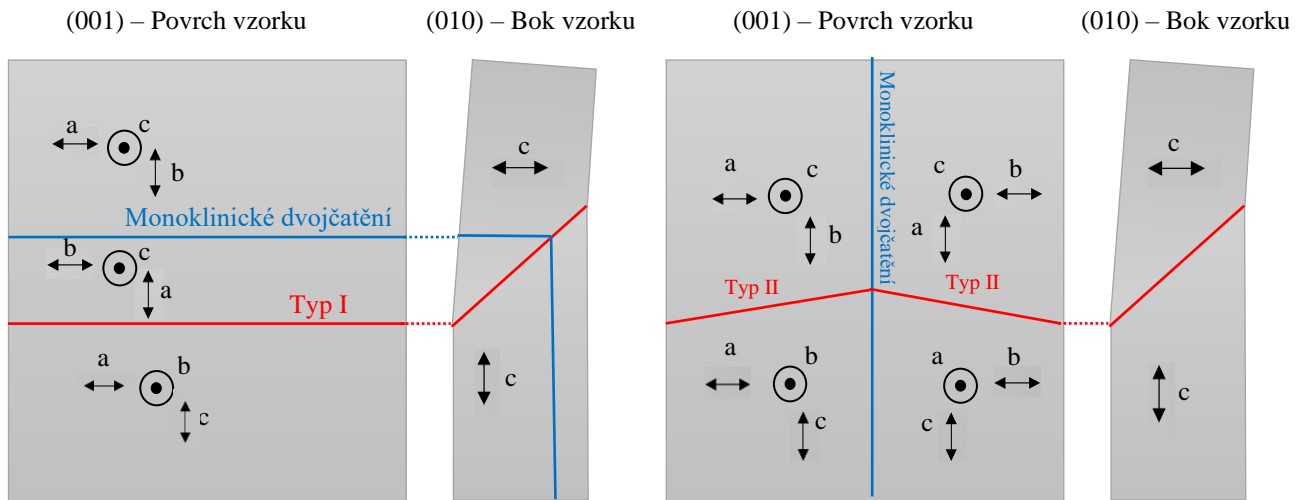
### 3.1.5 Monoklinické dvojčatění

Při zanedbání malé odchylky úhlu mezi  $\underline{a}$  a  $\underline{b}$  se varianty krystalů, souměrné podle dané hranice, liší v orientaci směru modulace. Ve skutečnosti se však také mírně odlišují v orientaci  $\underline{a}$ . Jejich struktura je vyobrazena na obr. 17 pořízeném po martensitické transformaci provedené na vzorku SI190219. Tmavá část obrázku nevyobrazuje hranu vzorku, ale pouze vyšší náklon povrchu.





Obr. 17 Vertikální linie jsou monoklinickými hranicemi a zakřivená horizontální linie je hranice typu II. Byl použit Nomarského kontrast.

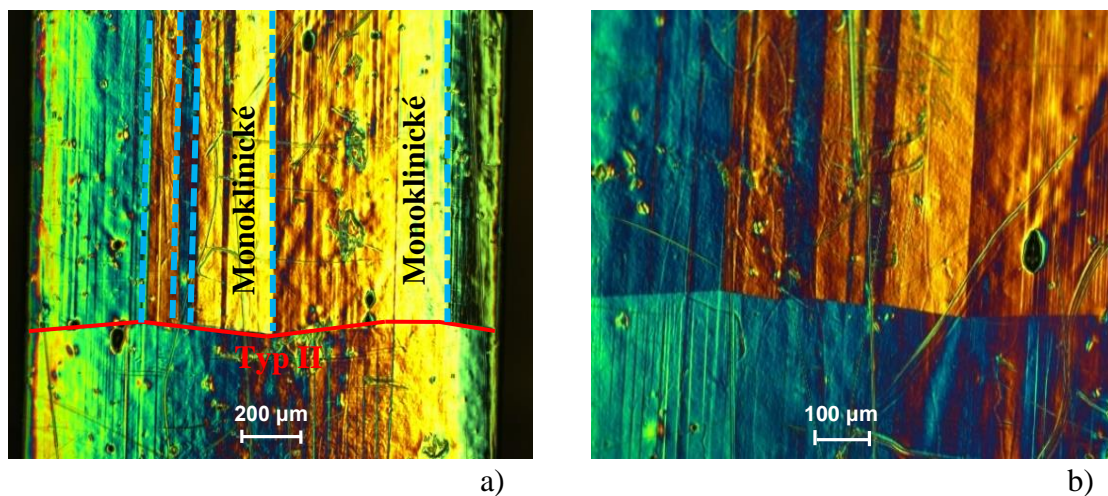


Obr. 18 Dvojčatění typu I v a) a dvojčatění typu II v b) v souvislosti s orientací rozměrů krystalické mřížky a monoklinickými dvojčaty.

### 3.1.6 Rozlišení typů dvojčatění

V mechanických měřeních potom byla pro mou práci zásadní schopnost odlišit zmiňované typy I a II hranice dvojčatění, jelikož ostatní typy se při zatěžování vzorku nepohybují. Ne vždy je rozdíl tak jasný, jako je tomu na obrázku 16, jelikož ne vždy máme pro srovnání dvě čisté hranice obou typů. Vzorek navíc může být špatně řezaný a schopnost orientace vůči hranám vzorku tak přichází vniveč. Potíž potom působí také kombinování typů hranic. Na rozdíl od typu I má však typ II tendenci k tvorbě monoklinických dvojčat, které procházejí vzorkem napříč hranicí II. To lze vidět na obrázku 17 a 19. Jelikož taková orientace monoklinických dvojčat umožňuje dvě možné hranice typu II v rovinách blízkých se  $(10\ 1\ 10)$  a  $(10\ \bar{1}\ 10)$ , dochází v některých případech k „lámání“ hranice. Pokud chceme určit typ dvojčatění bez deformování vzorku, je v takových

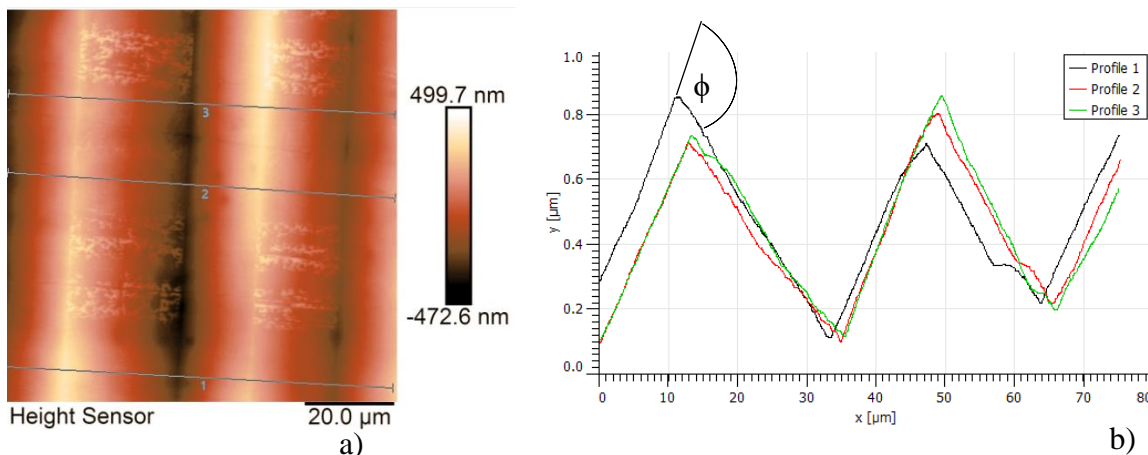
případech nejjednodušší rozlišení pomocí povrchového reliéfu. Jelikož k tomuto lámání dochází někdy až na mikroúrovni a hranice typu II se zdá být rovnoběžná s (101), je v některých případech těžké oba typy odlišit.



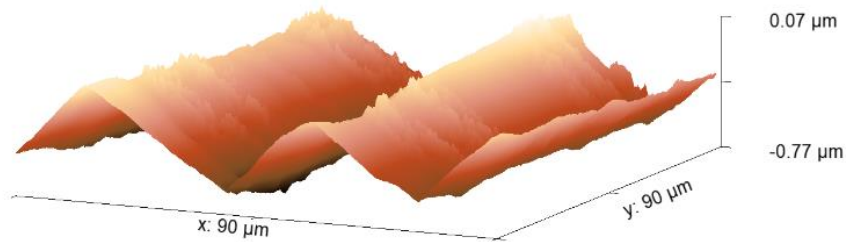
Obr. 19 Prostup monoklinické hranice hranic typu II v a) a přiblížení hranice v b). V nižší části obrázku monoklinická dvojčata pokračují, přestože náklon povrchu a následný nižší kontrast znemožňuje jejich jasné rozlišení.

### 3.1.7 Povrchový úhel náklonu variant krystalu

Kvůli nemožnosti změřit povrchový úhel vzorku optickým mikroskopem jsem zvolil mikroskop atomárních sil Icon Dimension firmy Bruker. Hrotem byl MESP-HM Bruker. Při měření jsem využil maximálního rozsahu 90 x 90 μm možné snímané plochy. Zvoleným vzorkem byl SC s jemně zdvojitěnou strukturou. Výsledná data jsem zpracoval v programu Gwyddion [35], který mi také umožnil výpočet samotného náklonu krystalových variant a také 3D vizualizaci samotného povrchu, které lze vidět na obr. 20 a 21. Výsledný průměrný úhel  $\phi$  náklonu potom vychází 3.4°(±0.07°). Jeho teoretická hodnota je 3.6 ° [23]. Úhel  $\phi$  v souvislosti se vzorkem lze vidět na obr. 4.



Obr. 20 Reliéf jemně zdvojitěného vzorku v a) a jeho profil v b). Data jsem zpracoval v programu Gwyddion.

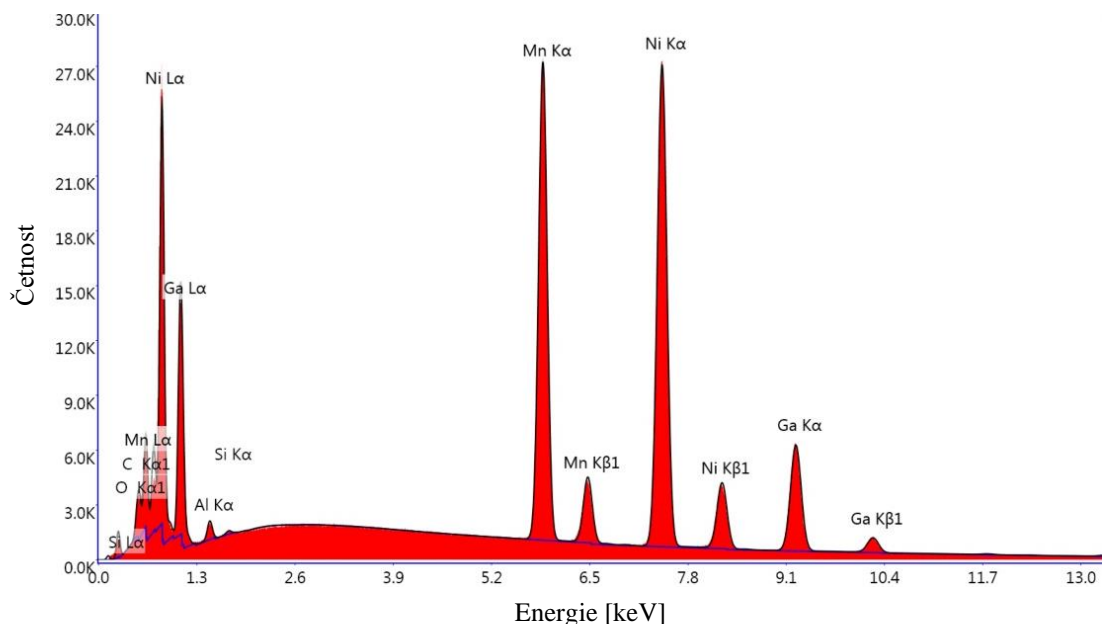


Obr. 21 Vizualizace reliéfu v programu Gwyddion.

Ve vizualizaci i skenu povrchu vystupují zřetelně fluktuace. Nejedná se však o skutečné struktury. Zvolený hrot s nízkou citlivostí určený pro snímání reliéfu totiž přesto zaznamenal relativně silné pole magnetických domén feromagnetické slitiny, které se projevilo v podobě těchto jemných výchylek. Měřítko vizualizace a grafu jsem přizpůsobil vzhledem k malému úhlu, aby byl náklon variant krystalu dobře znatelný.

### 3.2 Složení vzorků

Abych ukázal, že všechny tři vzorky použité v následujících měřeních za pokojové teploty tak skutečně nabývají 10M martensitu, rozhodl jsem se je změřit s využitím elektronového rastrovacího mikroskopu. Elektronový mikroskop v modu EDS (viz 2.4.5) s primárním svazkem o proudu  $2 \mu A$  umožnil zaznamenání rentgenového spektra. Software potom naměřeným maximům ve vyzařovacím spektru (obr. 22) z databáze přiřadil nejpravděpodobnější prvek. V datech se projevovala také vysoká koncentrace C a O. Ta však pochází z kontaminace povrchu, a proto jsem je do celkového složení nezapočítal.



Obr. 22 Vyzařovací spektrum vzorku SC. Při metodě EDS a odpovídající přechod mezi elektronovými vrstvami přiřazené k prvkům.

Přesné složení včetně stopových příměsí z okolního složení je v tab. 1 a v odpovídajícím složení vzorků včetně v tab. 2.

Tab. 1 Složení vzorků ETO a SC vycházející z měření metodou EDS.

Prvek	Hmot. [%]	Atom. [%]		Prvek	Hmot. [%]	Atom. [%]
C	3.56	15.09	a)	C	4.03	16.69
O	0.89	2.84		O	1.16	3.62
Al	0.66	1.25		Al	0.66	1.22
Si	0.05	0.09		Si	0.11	0.19
Mn	26.74	24.76		Mn	26.26	23.78
Ni	45.96	39.83		Ni	45.89	38.88
Ga	22.13	16.15		Ga	21.88	15.61

Tab. 2 Složení vzorků vycházející z EDS při zanedbání kontaminantů.

ETO	SC
Ni <sub>48.8</sub> Mn <sub>27.9</sub> Ga <sub>23.3</sub>	Ni <sub>48.5</sub> Mn <sub>28.2</sub> Ga <sub>23.3</sub>

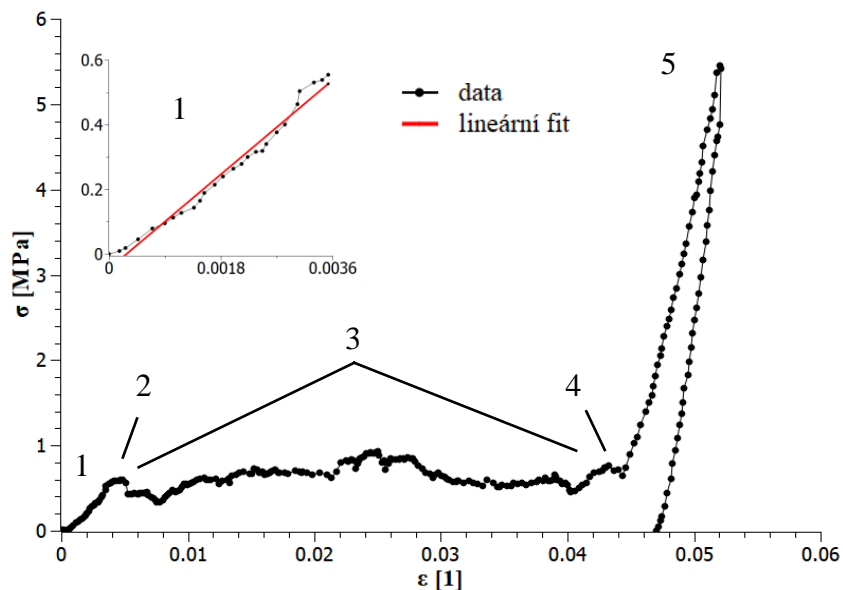
Složení třetího vzorku B1 bylo již dříve stanoveno na Ni<sub>50</sub>Mn<sub>28</sub>Ga<sub>22</sub>. Vzorky tedy za pokojové teploty nabývají struktury martensitu 10M. Vzorky ETO-velké a ETO-malé vznikly zlomením vzorku ETO.

### 3.3 Mechanická měření

Vzorky, se kterými jsem pracoval, se svým složením blížily Ni<sub>50</sub>Mn<sub>28</sub>Ga<sub>22</sub>, byly tedy bez příměsí, a vykazují tak menší prodloužení okolo 6 %. Byly to vzorky s označením SC, B1, ETO, ETO-velké a ETO-malé. Tyto vzorky jsem podrobil mechanickým měřením, která jsem prováděl s pomocí zařízení pro mechanické zatěžování za trvale udržované laboratorní teploty 22°C.

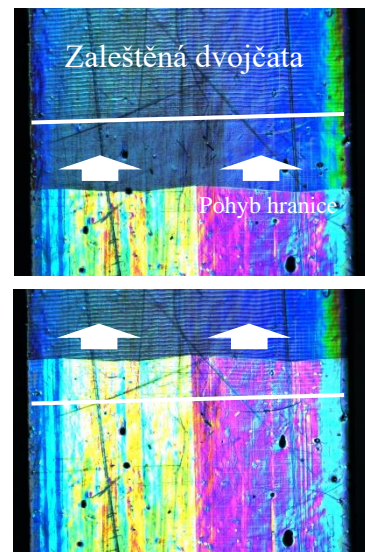
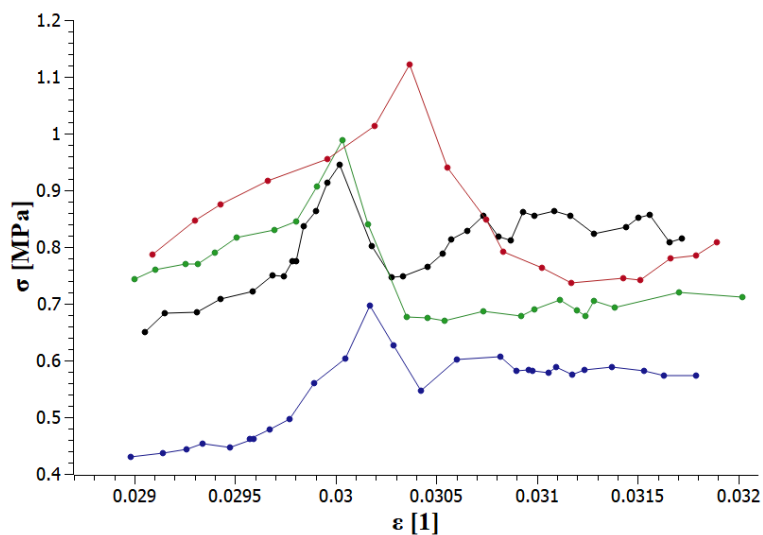
Nejprve jsem uskutečnil měření vzorků, které byly před počátkem testu v nataženém stavu a jejich krystalická struktura zaujímal v celém objemu pouze jednu variantu martensitu. Jedná se o variantu s krátkou osou  $c$  krystalické mřížky ve směru [001]. Při zvyšování tlaku na vzorek došlo k nukleaci hranic dvojčatění s krátkou osou  $c$  orientovanou ve směru působení tlaku. Tato nukleace dvojčat je stochastický jev, který v případě dokonale hladkého vzorku bez ostrých hran a krystalických vad probíhá náhodně napříč jeho objemem. Při měřeních jsem se však setkal s opakovanou tvorbou hranice stejného typu, či charakteru na stejném místě vzorku, často povrchově poškozeném.

Na grafu obrázku 23 tlaku  $\sigma$  a relativního prodloužení  $\varepsilon$  můžeme vidět celý proces nukleace a následného šíření hranic dvojčatění uskutečněném na vzorku B1. V první fázi grafu dochází k téměř lineárnímu nárůstu tlaku, který lze přisoudit elastické deformaci a prakticky nulové tvorbě hranic dvojčatění. K nukleaci hranic dvojčatění dochází totiž až za určitého nukleačního tlaku, označovaném  $\sigma_n$ . Ten představuje z pohledu grafu energetickou bariéru, kterou hranice musí překonat, aby mohla nukleovat a následně se pohybovat.



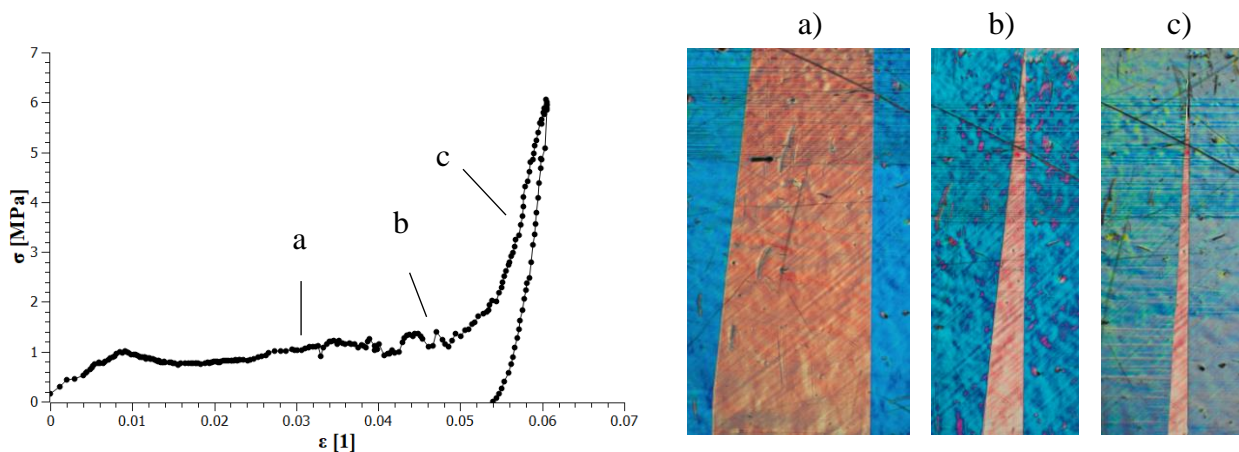
Obr. 23 Měření tlaku a prodloužení vzorku B1 s číselným popisem fází. První fáze, s takřka lineárním nárůstem tlaku podle lineární regrese, je přiblížena v podokně grafu.

Tato prvotní výchylka označená číslem 2 je často doprovázena následným rychlým snížením tlaku. Ne vždy je však tento skok zřetelný, jelikož ve vzorku dochází průběžně k nukleaci nových hranic, které zvyšují tlak a srovnávají úroveň grafu. V následující části 3 se vzniklé hranice pohybují napříč vzorkem a přitom překonávají překážky v podobě zmiňovaných krystalických a strukturních vad. Povrchové vady srovnatelné svým rozměrem s rozměry přechodu hranice dvojčatění ve směru pohybu hranice se značně projeví výchylkami úrovně tlaku v grafu. Naopak rozsáhlé povrchové vady s charakterem postupně se rozšiřující bariéry se na grafu prakticky neprojeví. Zřejmě tedy rozměr vad do značné míry ovlivňuje také náročnost na překročení hranicí dvojčatění. Na grafu obrázku 24 můžeme vidět výchylku, která se opakovala pro téměř všechna příslušná měření právě při přechodu přes hranici zaleštěných dvojčat. Zaleštěná dvojčata vznikají obroušením povrchového reliéfu dvojčat.



Obr. 24 Pro přehlednost uvádím čtyři měření vzorku SC s viditelným maximem při přechodu. Jejich posun v ose x odpovídá chybě sensoru. Hranice jsou různou kombinací typu I a II, vždy se pohybují za mírně odlišného tlaku, proto je posun také v ose y. Vpravo – typický tvar smíšené hranice, viditelné díky Nomarského kontrastu v optickém mikroskopu. Zaleštěná dvojčata jsou dobře patrná jako horizontální jemné čáry. Šířka obrázku odpovídá přibližně 2,2 mm.

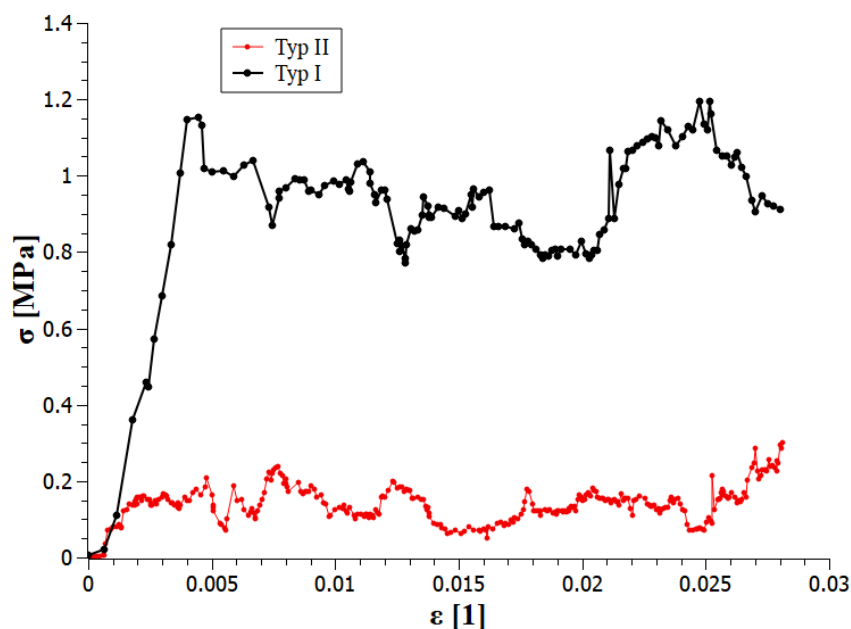
Ve zmiňované části 3 grafu na obr. 23 tlak při pohybu hranice vždy mírně narůstá. V průběhu měření se totiž nukleuje jak typ I, tak II a jejich rovinné kombinace. Pokud se však rozdílné typy hranic střetnou, je tlak nutný k anihilaci značně vyšší, jak je vidět na grafu obrázku 25.



Obr. 25 Vlevo – napěťová křivka ukazující vzrůst napětí při anihilaci hranic typu I a II za vysokého tlaku v a) nezávislé šíření hranic, v b) dotyk hranic a v c) vzájemná anihilace. Vpravo – obrázky hranice z optického mikroskopu odpovídající měření. Výška obrázků je přibližně 2 mm.

Navíc se vytvářejí útvary, které bychom mohli nazvat smyčkami okolo krystalických vad. Tyto smyčky a střety typu I a II zvyšují zmiňovaný tlak pohybu hranic až do bodu 4 (obr. 23), kdy již všechny individuální hranice zanikly a takřka celý vzorek se reorientoval do jedné varianty. Některé hranice ve vzorku zůstávají v podobě popsaných smyček či střetů hranic obou typů. Nakonec dochází k nárůstu tlaku kvůli elastické deformaci. Po bodu 5 při manuálním uvolňování tlaku dochází k výraznějšímu poklesu než mezi body 4 a 5, jelikož za vysokého tlaku anihilovaly také střety typu I a II. Ve fázi po bodu 5 se potom zmiňované střety obou typů a smyčky, které se neanihovaly, znovu uvolní, aniž by došlo k nukleaci.

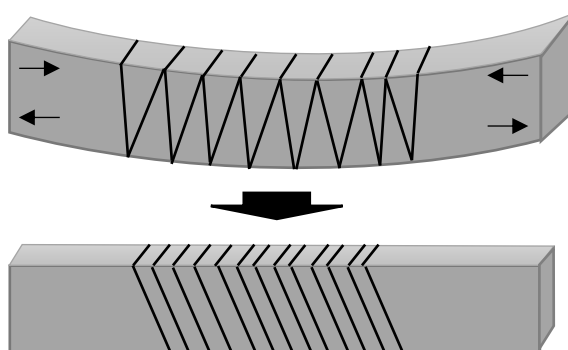
Rozhodl jsem se naměřit tlak jednotlivých typů samostatně, aniž by došlo k vytvoření kombinované hranice. Je přitom řada metod, jak toho dosáhnout, a nejjednodušší z nich je mechanické namáhání vzorku. Zohýbáním vzorku a jeho natahováním jsem vytvářel lamináty hranic v rovině (101). Pod optickým mikroskopem jsem potom určil, které hranice z nich se blíží hranici kýženého typu. Ostatní hranice jsem potom tlakem ve směru [001] jejich pohybem ze vzorku vyvedl, až zbyla jedna zvolená hranice. Abych vzorek nekontaminoval potem a dalšími nečistotami, které by zkreslily pozorování mikroskopem, používal jsem vhodných laboratorních rukavic a vzorek pravidelně čistil ethanolem a chloroformem. Každý vzorek se ukázal být specifický svou tvorbou hranic a náchylností k upřednostňování určitého typu dvojčatění v určitých částech svého objemu. Samotné pozorování obou typů dvojčatění se mi tak povedlo až na vzorku, který pro přehlednost označuji S408 ( $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ ). Vybrané grafy obou typů můžeme vidět na obrázku 26. Nejnáročnější bylo naměřit čistý typ I, jelikož typ II je kvůli nízké hodnotě  $\sigma_n$  preferován.



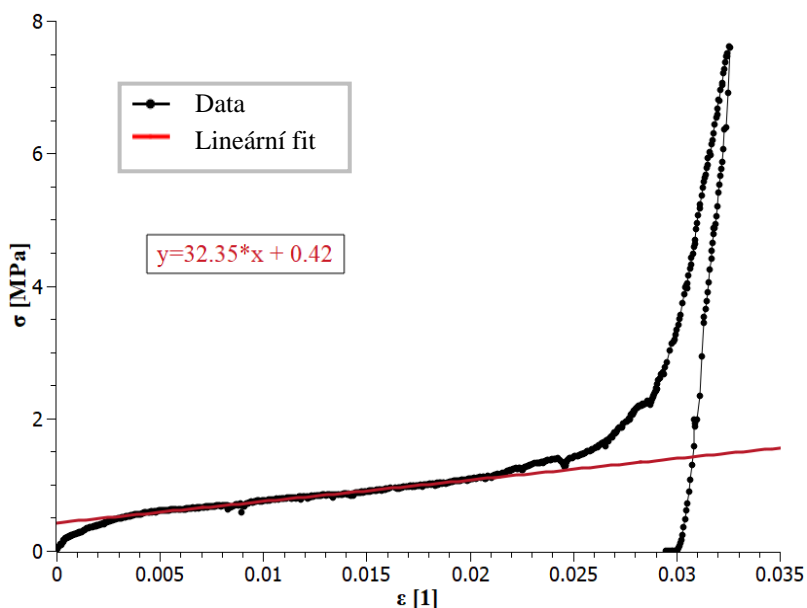
Obr. 26 Mechanické měření hranice typu I a II.

V případě typu II jsem naměřil tlak blížící se 0,1 MPa. U typu I se tlak pohyboval blízko 1 MPa. Tato pozorování tak souhlasí s ostatními publikacemi [2, 23]. Důvodem, proč tlak někdy přesahuje zmiňovanou hranici 1 MPa jsou potom znovu strukturní vady. Při svém měření jsem si mohl povšimnout rozdílné úrovně výchylek hodnot tlaku v grafech obou typů. U typu I byly tyto výchylky v absolutním měřítku mnohem výraznější než u typu II. Relativní velikost výchylek je pak srovnatelná. Výsledný tlak pohybu hranice je potom superpozicí tlaků jednotlivých čistých typů. Zastoupení jednotlivých typů ve viditelné hranici na povrchu vzorku se navíc v průběhu pohybu mění, a tím se samozřejmě mění tlak nutný pro pohyb hranice, což přispívá k výchylkám v části 3 grafu obrázku 23.

Pro aplikace je však zásadní jiná struktura hranic dvojčatění. Je to laminát jemných dvojčat, který lze vidět na obrázku 14. Mimo tvorbu po martenzitické transformaci (viz začátek kapitoly), kde však vznikají náhodně a s náhodnou orientací, lze uspořádaná jemná dvojčata vytvořit manuálně, jak je ilustrováno na obr. 27.



Obr. 27 Tvorba laminátu jemných dvojčat opakovaným prohýbáním vzorku. Černé linie jsou hranice dvojčatění typu I a II a šipky značí směr působící síly.



Obr. 28 Vybrané mechanické měření vzorku SC s jemnými dvojčaty. Fit byl proveden v intervalu (0.005; 0.02).



Tlak nutný pro prodloužení jemně zdvojitělého vzorku je prakticky nezávislý na strukturních vadách a křivka je tak hladká. S využitím programu Scidavis a analytických doplňků programu Excel jsem statisticky zpracoval data a hledal maximální interval pro lineární regresi s koeficientem spolehlivosti vyšším než 98,5 %. Při blízkých hodnotách koeficientu jsem volil intervaly s nižšími hodnotami reziduí tlaku v ose y tak, aby nepřesahovaly 5% předpovězené hodnoty tlaku. Z dat jsem vypočítal průměrnou hodnotu krajních bodů intervalu v procentech maximálního pseudoplastického prodloužení daného měření. Výsledný interval (22%; 81%) tedy udává oblast prodloužení, kdy byl během většiny měření nárůst tlaku takřka lineární (viz obr.28). Znalost tohoto intervalu představuje jasnou výhodu pro předvídaní chování slitiny při deformaci a tedy při použití k aktuaci především v případě vzorků s povrchovou úpravou pro stabilizaci laminátu (viz kapitola 4).

### 3.3.1 Určení energie pro krystalovou reorientaci

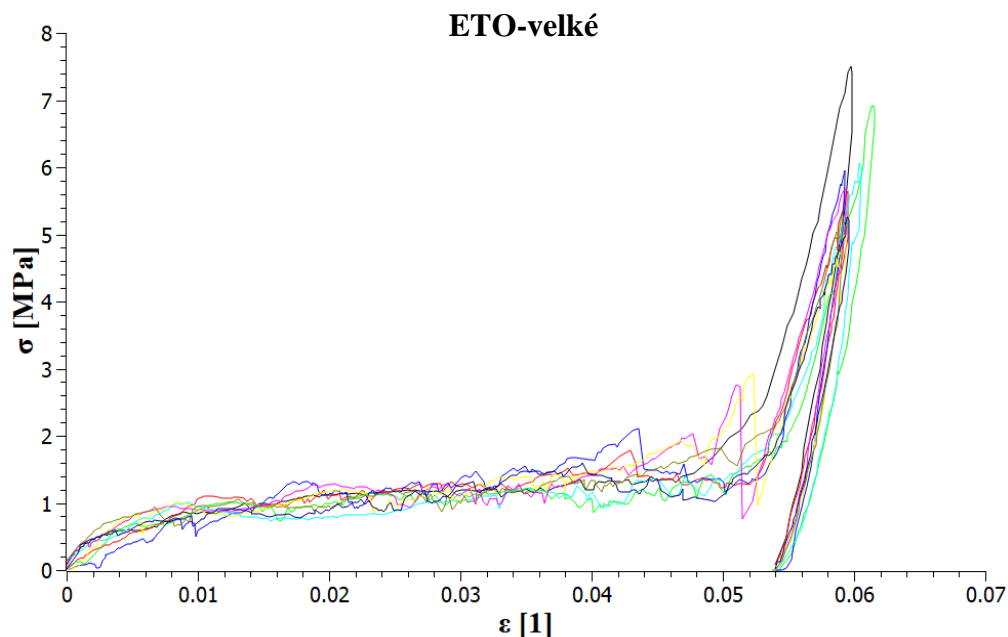
Měření mechanické deformace jsem prováděl za účelem výpočtu energie. Celková energie při stlačování vypovídá o kvalitě daného monokrystalu a zaznamenal jsem tak výrazné rozdíly mezi jednotlivými vzorky. Vzorky zprvu natažené, s osou  $c$  ve směru [001], jsem stlačoval ve směru [100]. Výsledná vypočtená objemová energie měření vzorků SC, ETO, ETO-velké, ETO-malé a B1 jsou zaznamenána v následující tabulce. Zpracovaná data všech vzorků jsou na obr. 30.

Tab. 3 Objemové energie potřebné pro krystalovou reorientaci vzorků při mechanické deformaci.

Měření	Objemová energie[J/m <sup>3</sup> ]				
	B1	ETO	ETO-velké	ETO-malé	SC
1	32395	57541	95373	65802	48778
2	38009	69526	74362	53363	46125
3	36652	58925	55546	56200	45146
4	37191	60948	66572	48823	43887
5	50647	61977	71638	51222	32606
6	35446	58933	65074	47232	52164
7	34836	58827	74358	48856	49533
8	34967	57759	74191	50746	46070
9	37457	74966	71498	49022	58085
10	-	-	64451	-	-
<b>Průměr:</b>	<b>37518</b>	<b>62156</b>	<b>72068</b>	<b>52363</b>	<b>46933</b>
<b>Dev.</b>	3405	4485	6669	4256	4359
<b>Dev. [%]:</b>	9	7	9	8	9

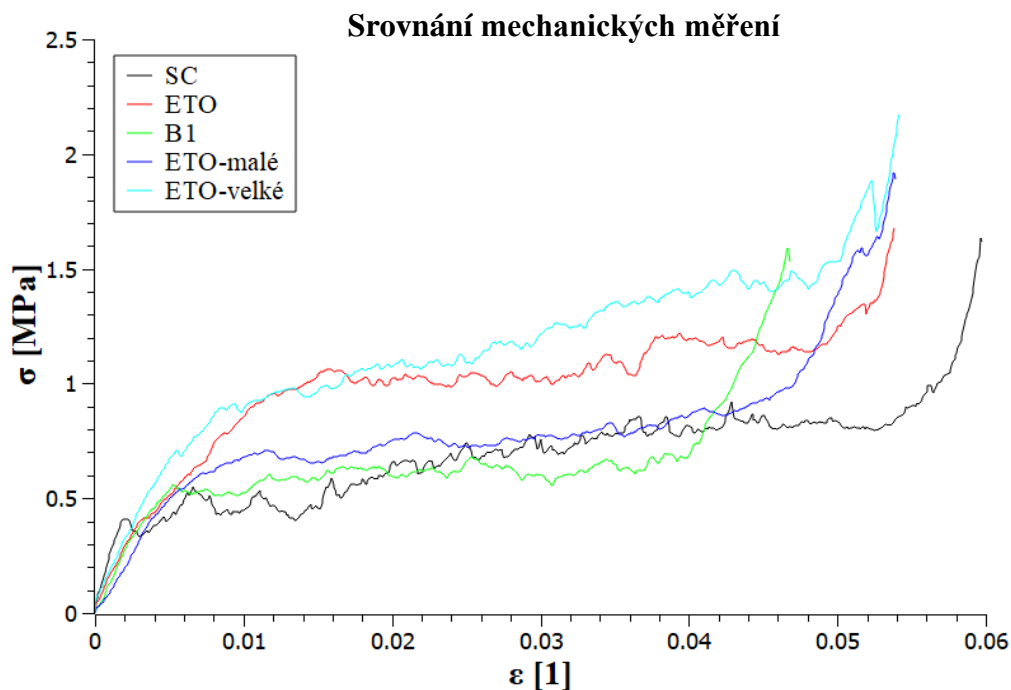
Podle výrobce je chyba sensoru síly 0,5 % a chyba opakovatelnosti 0,2 %. Vzhledem ke stochastickému charakteru měření je tato chyba zanedbatelná. Testoval jsem též relaxaci vzorků při měření, avšak tlak se i po několika minutách u žádného vzorku nesnížil o více než 3 %.

Ukázkové zpracování měření vzorku ETO-velké je na obr. 29 a zpracovaná měření zbylých vzorků můžete nalézt v příloze.



Obr. 29 Mechanická měření vzorku ETO-velké v jednom grafu.

Průměry přes všechna měření jednotlivých vzorků jsou na obr. 30. Každý graf byl vytvořen funkcí average v programu Scidavis [34] tak, že bylo nejprve interpolováno každé měření na 1000 bodů a poté byl vytvořen průměr přes všechna měření daného vzorku. Měření byla interpolována do maximálního pseudoplastického prodloužení daného vzorku.



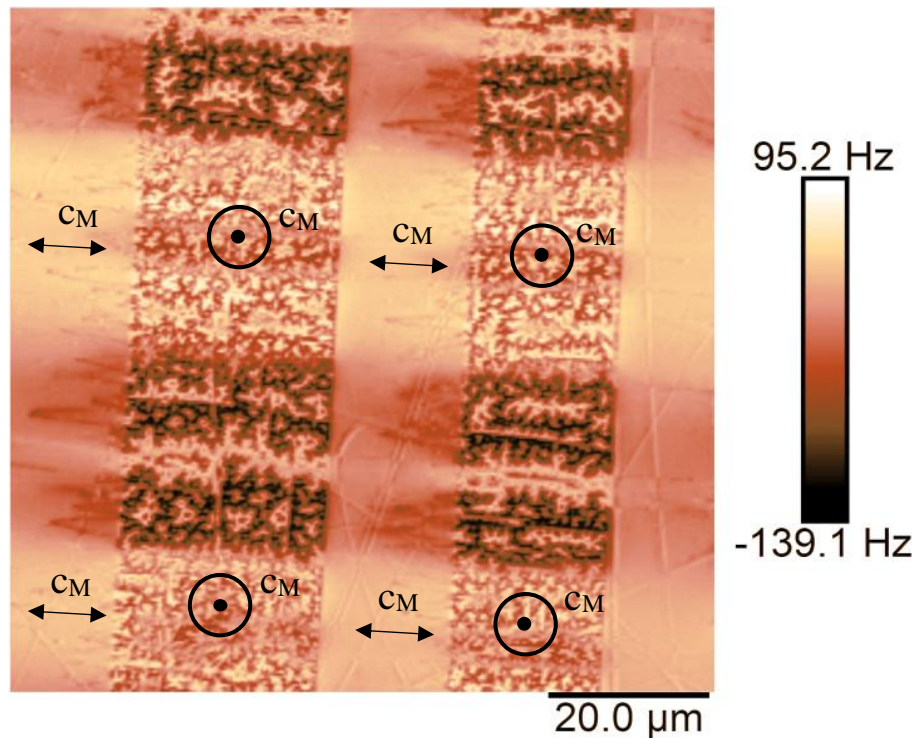
Obr. 30 Srovnání měření jednotlivých vzorků. ETO-velké a ETO-malé vznikly zlomením vzorku ETO, ale neobsahovaly poškození mimo oblast zlomu. Přesto se svým charakterem lišily po celý interval prodloužení.

## 3.4 Magnetická měření

### 3.4.1 Struktura magnetických domén

Vysoký rozdíl v energiích variant a snadné dosažení MIR v relativně nízkých polích jsou možné pouze díky feromagnetickému charakteru slitiny, a tedy vysokým hodnotám susceptibility a vysoké anizotropii  $K_u$  dosahující  $1.6 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  [2, 22]. Magnetické domény, které jsem mohl pozorovat, jsou přitom oblasti materiálu s magnetickými momenty orientovanými ve směru SOM vázané na krátkou osu  $c$  martensitu díky spontánní magnetizaci. Jejich tvorba vyplývá už z existence demagnetizačního pole, které se podílí na magnetostatické energii vzorku [37, 38] a jejich tvorbou [37] dochází ke snížení energie magnetostatické (v případě zájmu viz příloha 9.8).

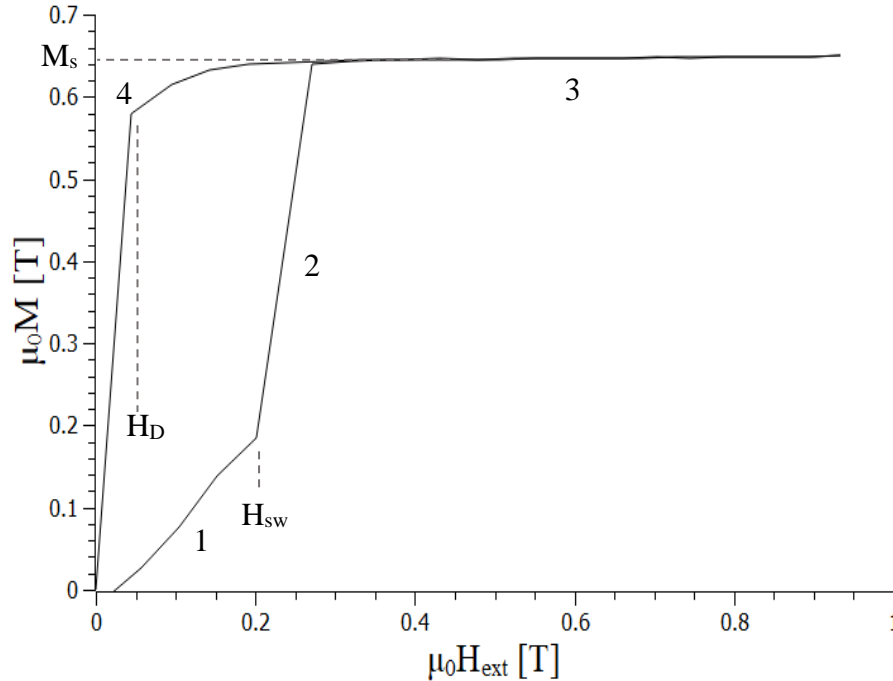
Znovu jsem využil AFM a jeho funkce MFM, který v modu Peakforce umožnil zobrazit povrchové rozložení magnetických domén v oblasti  $90 \times 90 \mu\text{m}$ . Pozoroval jsem struktury jemných dvojčat, které jsem mechanicky vytvořil na vzorku SC.



Obr. 31 Struktura magnetických domén na vzorku SC s laminátem jemných dvojčat. Odstín značí zápornou frekvenci hrotu určuje opačnou orientaci magnetického momentu.

### 3.4.2 Magnetizace Ni-Mn-Ga

Stejně jako při mechanických měřeních vzorky obsahovaly pouze jednu variantu s osou  $c$  ve směru [001] vzorku, přičemž vnější pole je orientované ve směru TOM [100], aby došlo k reorientaci a vzorek byl zkracován, obdobně jako při mechanických měřeních. Magnetizační křivka vzorku SC je na obr.32.



Obr. 32 Magnetizace vzorku ve směru [001] v počátečním nataženém stavu.  $H_D$  je demagnetizační pole a  $H_{sw}$  je switching field.

Uniaxiální anizotropie se projevuje zpočátku (část 1) takřka lineárním nárůstem magnetizace vzorku. Vzorek se tak chová podle Stoner-Wohlfarthova modelu (v případě zájmu viz příloha 9.8). Přitom se zvyšuje rozdíl energií  $\Delta E_{mag}$  (viz níže) mezi existující variantou a potenciální variantou, na kterou se krystal může reorientovat. Jak jsem již zmiňoval (kapitola 2.2), pokud tento rozdíl energií odlišných krystalových variant v magnetickém poli přesáhne energii nutnou pro krystalovou reorientaci, dojde k nukleaci a pohybu hranice. Proběhne tak skok v druhé části grafu. Při popisu MIR se zanedbává energie magnetostatická. Ke změně celkové energie  $E_{mag}$  navíc nepřispívá ani energie výměnná, jelikož ta je dána objemem vzorku. Podle modelu prvně popsaného skupinou Ullakko et al. [39, 40] lze psát:

$$|\Delta E_{mag,v}| > \sigma_{tw} \cdot \varepsilon_{max} \quad 3.1)$$

Kde  $\sigma_{tw}$  je tlak nutný pro dvojčatění a při tetragonální aproximaci s  $a \cong b$  je  $\epsilon_{max} = 1 - c/a$  a jedná se tak o teoretické maximum prodloužení vzorku.  $E_{mag,V}$  je součet Zeemanovy energie  $E_{Z,V}$  společně s anizotropní energií  $E_{A,V}$  ve vnějším poli na jednotku objemu  $V$ , o který se zvětšila varianta s vyšší magnetizací. Tato podmínka však zanedbává vliv interakce magnetických domén, tvar vzorku a další faktory, které mohou mít na MIR neopominutelný vliv.

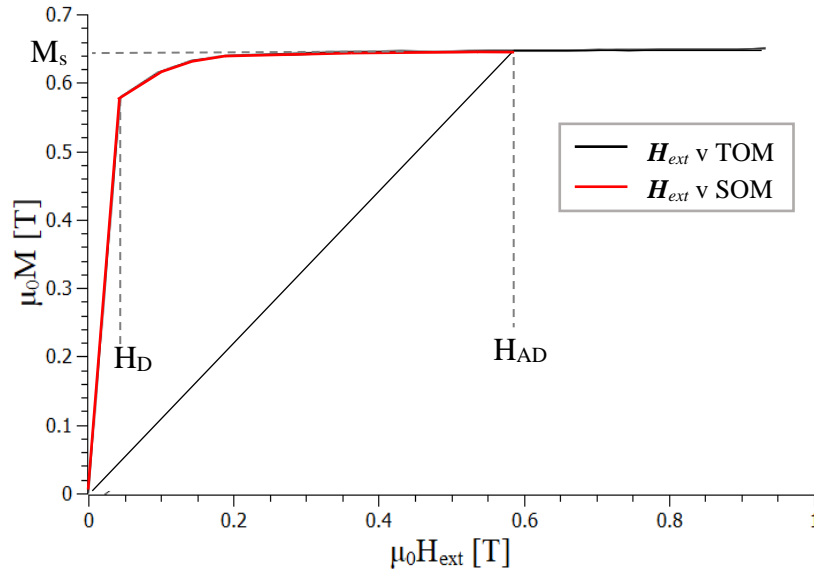
Jelikož derivace potenciální energie je záporně vzatá síla, můžeme díky formulaci vidět, že pole funguje jako alternativní zdroj tlaku  $\sigma_{mag}$  oproti mechanickým měřením. Platí pro něj:

$$\sigma_{mag} = \frac{\Delta E_{mag,V}}{\epsilon_{max}} \quad (3.2)$$

Rozdíl energií  $\Delta E_{mag,V}$  můžeme psát také ve vztahu ke grafu, tedy ve formě práce vykonané při magnetizaci. Jelikož magnetizace  $\mathbf{M}$  je zřejmě funkcí vnějšího pole  $\mathbf{H}_{ext}$ , můžeme formálně psát [2, 3]:

$$\Delta E_{mag,V} = \int_0^H \mathbf{M}_{SOM} d\mathbf{H}_{ext} - \int_0^H \mathbf{M}_{TOM} d\mathbf{H}_{ext} \quad (3.3)$$

Kde je v našem případě  $\mathbf{M}_{SOM}$  vektor magnetizace snadné varianty se SOM ve směru vektoru pole  $\mathbf{H}_{ext}$  a  $\mathbf{M}_{TOM}$  je vektor magnetizace těžké varianty tedy s TOM ve směru  $\mathbf{H}_{ext}$ . V první fázi grafu přitom varianta s SOM ve směru  $\mathbf{H}_{ext}$  až do nukleace neexistuje a  $\Delta E_{mag,V}$  tak můžeme brát jako potenciální energii mezi variantami. Pro přehlednost jsem vyobrazil magnetizaci varianty s  $\mathbf{M}_{SOM}$  a varianty s  $\mathbf{M}_{TOM}$  na obr. 33.



Obr. 33 Srovnání magnetizace při  $\mathbf{H}_{ext}$  ve směru TOM a SOM, pokud nedochází ke krystalové reorientaci.  $H_D$  je demagnetizační pole a  $H_{AD}$  je anizotropní pole navýšené o  $H_D$ .

Při magnetizaci snadné varianty (červený graf na obr. 33) dochází k téměř okamžitému nárůstu magnetizace téměř na  $M_S$  za nízkého pole, jelikož k pohybu doménových stěn je potřeba zanedbatelné množství energie. Podle Stonerova-Wohlfarthova modelu by měl být nárůst okamžitý, avšak svou roli hraje demagnetizační pole, které křivku posunuje kladným směrem osy  $x$  (osy pole  $H_{ext}$ ). Jelikož se magnetizace domén napříč vzorkem zpočátku kompenzují, snaží si vzorek i nadále zachovat nulovou hodnotu průměru pole ve svém objemu, a přizpůsobuje se tak vnějšímu poli pohybem doménových stěn. Pro průměrnou hodnotu magnetizace snadné varianty platí [37, 38]:

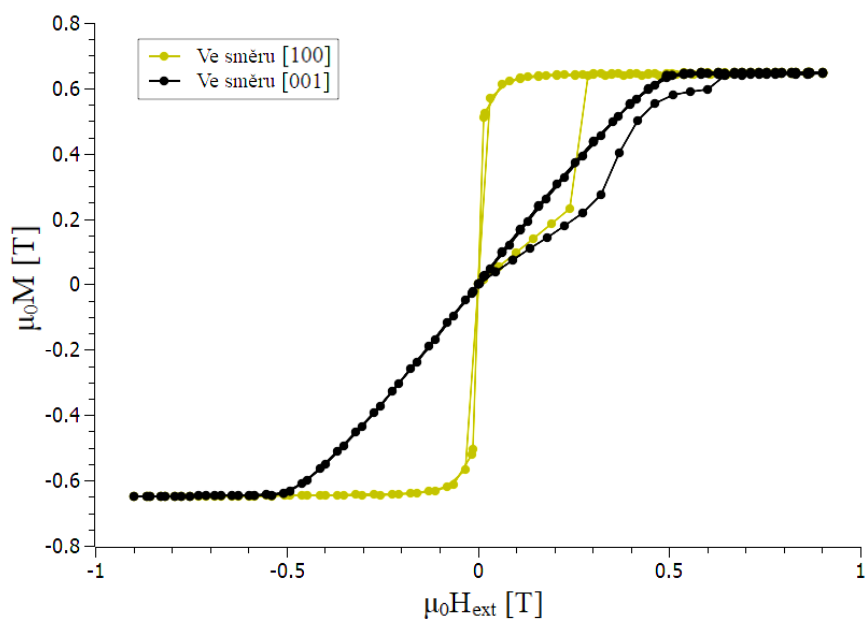
$$H_{ext} - NM_{SOM} = 0, \text{ tedy } \frac{H_{ext}}{N} = M_{SOM} \quad 3.4)$$

Kde  $N$  je demagnetizační faktor.

Po dosažení určitého pole, které označuji  $H_D$  (obr. 33), již magnetizace vzorku dosahuje hodnot blízkým  $M_S$ .  $H_D$  je nazýváno demagnetizační pole. Při snižování pole je potom zřejmé, že hystereze je nízká, jelikož slitina Ni-Mn-Ga je materiál magneticky měkký.

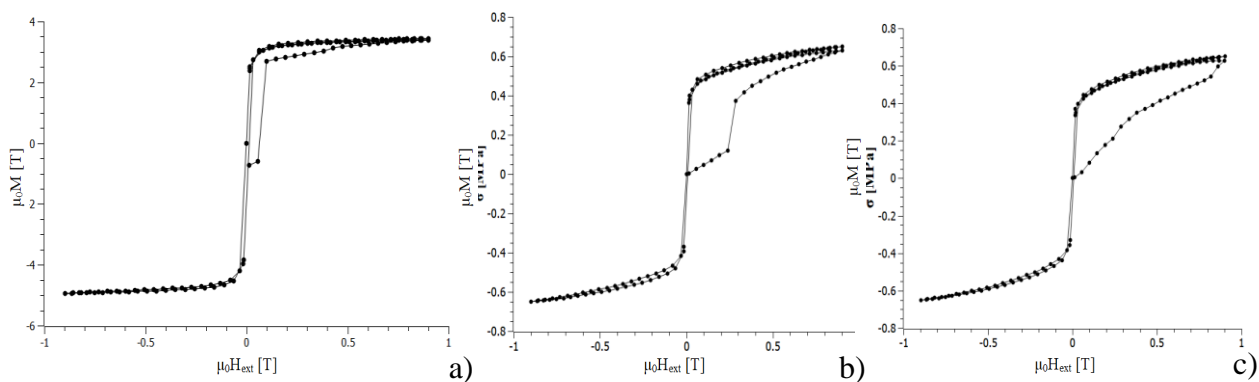
V případě těžké varianty (černý graf na obr. 33) je proces odlišný a dochází k již zmiňovanému lineárnímu nárůstu magnetizace kvůli rotaci magnetických momentů. Pokud by nedošlo k MIR, magnetizace by podle modelu narůstala až do dosažení anizotropního pole  $H_A$ , kdy je materiál saturován. Ve skutečnosti je samozřejmě i  $H_A$  navýšeno demagnetizačním polem na hodnotu  $H_{AD} = H_A + H_D$ .

V případě magnetizace našich vzorků (obr. 32) tedy dochází při určité hodnotě, označované  $H_{sw}$  (switching field), k nárůstu  $\Delta E_{mag,V}$  až na hodnotu nutnou pro nukleaci. Následný pohyb hranice, viditelný v podobě skoku na grafu, je přitom zpomalen vadami vzorku, zvyšujícími potřebný  $\sigma_{mag}$  podobně jako při mechanických měřeních. Při pohybu se přitom spotřebovává energie  $\Delta E_{mag,V}$ . Po orientaci celého vzorku do snadné varianty dochází ve třetí části grafu (obr. 32) pouze k mírnému nárůstu magnetizace. Stejně jako těžká varianta i snadná varianta přitom dosahuje saturované magnetizace ve zmiňovaném poli  $H_{AD}$ . Vliv rozdílného demagnetizačního pole lze potom vidět na následujícím obrázku.



Obr. 34 Magnetizační křivka vzorku SC při rozdílných demagnetizačních faktorech při vnějším poli ve směru [100] a [001]. Vzorek je před magnetizací natažen.

Popsaný proces magnetizace (obr. 32) je však pouze ideální případ a ve skutečnosti jsem dosáhl podobně přesného měření magnetizace jedné varianty v méně než polovině měření. Setkal jsem se tak s několika typy magnetizace, které lze vidět na obr. 35. Ne vždy se totiž podařilo anihilovat všechny hranice dvojčatění, nebo došlo k nukleaci během fixace vzorku na držák magnetometru. Srovnání těchto měření s mechanickými měřeními by nebylo relevantní, a proto nebyla do dat zahrnuta.



Obr. 35 Chybná měření magnetizace. V a) hranice nukleovala již před měřením. V b) nedošlo k reorientaci celého vzorku a v c) se hranice zastavila příliš brzy.

### 3.4.3 Určení energie pro krystalovou reorientaci

Měření magnetizačních křivek k určení energie nutné pro MIR byla provedena na zmiňovaných vzorcích SC, B1, ETO, ETO-velké a ETO-malé.

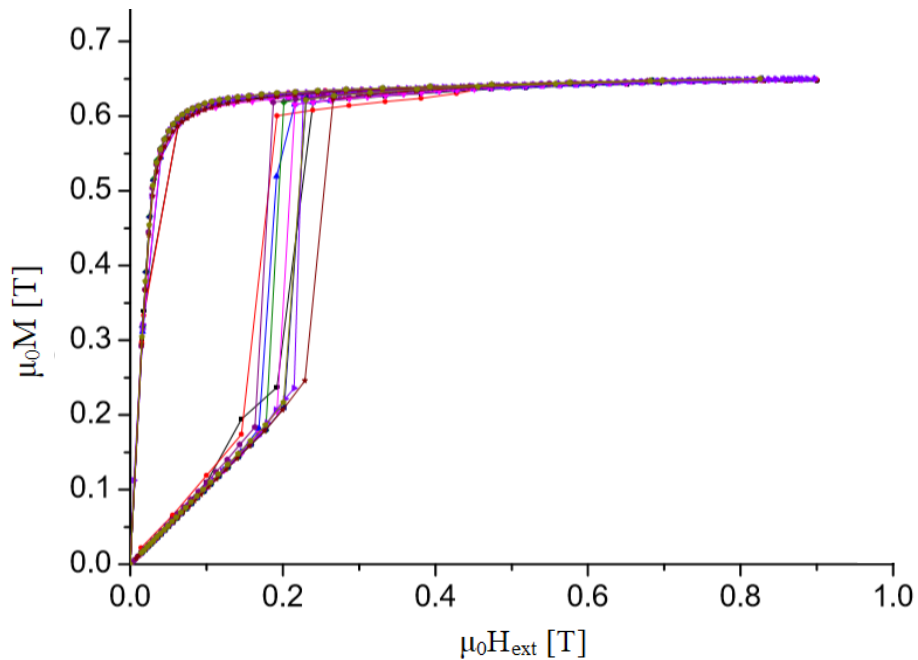
Práce spotřebovaná magnetickou reorientací se vypočítá jako uzavřená plocha smyčky magnetizační křivky v prvním kvadrantu. Tato práce, neboli spotřebovaná energie magnetického pole, je nutná pro nukleaci či vznik zárodků krystalové varianty s SOM ve směru pole a růst těchto zárodků pohybem hranic dvojčatění. Skládá se tedy ze dvou složek, které však v tomto uspořádání (quazistatické měření) není možné odlišit. Proto referuji o jediné hodnotě energie pro MIR. Data jsou v tab. 4.

Tab. 4 Objemové energie potřebné pro MIR krystalů v jedné variantě. Dev. značí výslednou průměrnou odchylku.

	Objemová energie [J/m <sup>3</sup> ]				
	B1	ETO	ETO-velké	ETO-malé	SC
<b>1</b>	74087	81960	139313	66086	86573
<b>2</b>	63751	74704	116516	100002	100344
<b>3</b>	67645	108132	126972	95796	96210
<b>4</b>	73663	-	119090	85651	84347
<b>5</b>	70868	-	107425	99741	95255
<b>6</b>	79270	-	113788	96768	138001
<b>7</b>	79569	-	95636	96106	116861
<b>8</b>	64926	-	76008	61681	110342
<b>9</b>	88386	-	69333	61374	96279
<b>10</b>	79201	-	-	-	-
<b>Průměr</b>	<b>74137</b>	<b>88265</b>	<b>107120</b>	<b>84801</b>	<b>102690</b>
<b>Dev.</b>	5976	13244	17863	14502	12696
<b>Dev. [%]</b>	8	15	17	17	12

Ukázka zpracovaných grafů měření je na obr. 35 a zbylá jsou v přílohách.





Obr. 36 Zpracování grafů magnetických měření vzorku B1.

Narozdíl od mechanických měření, kdy se řídilo prodloužení, nyní je nezávislá proměnná vnější pole, které je obdobou tlaku. Kvůli tomuto faktu neurčuji při pohybu hranice nejnižší hodnotu pole nutnou pro reorientaci, ale hodnotu, která je nutná pro vznik varianty s orientací ve směru pole. Protože nelze pole okamžitě snížit, nelze tímto způsobem určit, zda po nukleaci není pro pohyb hranice dostatečné menší pole. Skutečná energie nutná pro reorientaci v poli potom může být nižší. Abych toto prošetřil, naměřil jsem také hodnotu pole nutného pro pohyb již existující, předem vytvořené hranice označované  $H_{tw}$ .

Hranice byly vytvářeny tak, aby zastoupení nukleované varianty nepřesahovalo 5 % vzorku a byly nukleovány náhodně v celém objemu, abych se co nejvíce přiblížil situaci měření krystalů jedné varianty. Mechanickou energii spotřebovanou na nukleaci neberu v potaz. Relativní chybu měření magnetometru vzhledem k rozdílům v jednotlivých měřeních také zanedbávám. Odchylku (Od.) způsobuje nastavená velikost kroku napětí magnetometru.

Měření jsem prováděl několikrát do doby zaznamenání strukturních změn optickým mikroskopem nebo dokud nedošlo ke zlomení vzorku. Z naměřených dat jsem vyčetl hodnotu  $H_{sw}$  vzorků s jednou variantou (tab. 5) a  $H_{tw}$  vzorků po nukleaci (tab. 6). Vzorek ETO nebyl kvůli nedostatku měření započítán.

Tab. 5 Pole nukleace vzorků s jednou variantou. Průměrná odchylka (Od.) v řádku průměr není uvedena v procentech, ale v absolutním měřítku.

Měření	B1		Eto-velké		Eto-malé		SC	
	H <sub>sw</sub> [T]	Od. [%]	H <sub>sw</sub> [T]	Od. [%]	H <sub>sw</sub> [T]	Od. [%]	H <sub>sw</sub> [T]	Od. [%]
1	0.18	4.1	0.19	6.0	0.13	6.5	0.20	7.7
2	0.17	13.9	0.14	14.7	0.24	1.7	0.25	6.5
3	0.16	0.6	0.21	4.8	0.22	4.8	0.25	6.7
4	0.18	0.9	0.19	5.3	0.23	2.6	0.20	7.6
5	0.16	1.5	0.20	9.8	0.25	1.4	0.25	6.9
6	0.19	0.8	0.33	5.3	0.24	1.7	0.40	8.9
7	0.20	0.3	0.29	3.3	0.24	2.1	0.33	9.2
8	0.15	1.3	0.13	3.8	0.13	0.4	0.28	6.6
9	0.22	3.4	0.13	3.8	0.14	7.2	0.29	11.1
10	0.19	0.8	-	-	-	-	-	-
<b>Průměr</b>	<b>0.18</b>	<b>±0.01</b>	<b>0.20</b>	<b>±0.01</b>	<b>0.20</b>	<b>±0.01</b>	<b>0.27</b>	<b>±0.02</b>
<b>Dev.</b>	0.02	-	0.05	-	0.05	-	0.05	-
<b>Dev. [%]</b>	9	-	25	-	23	-	17	-

Tab. 6 Pole pohybu hranice vzorků po nukleaci. Od. V řádku průměr je znovu v absolutní hodnotě.

Měření	B1		Eto-velké		Eto-malé		SC	
	H <sub>tw</sub> [T]	Od. [%]	H <sub>tw</sub> [T]	Od. [%]	H <sub>tw</sub> [T]	Od. [%]	H <sub>tw</sub> [T]	Od. [%]
1	0.096	3.7	0.09	15.0	0.14	5.0	0.11	11.9
2	0.099	6.5	0.10	6.1	0.15	2.9	0.10	14.7
<b>Průměr</b>	<b>0.095</b>	<b>±0.01</b>	<b>0.15</b>	<b>±0.004</b>	<b>0.1</b>	<b>±0.01</b>	<b>2.34</b>	<b>±0.004</b>
<b>Dev.</b>	0.007	-	0.001	-	0.005	-	0.002	-
<b>Dev. [%]</b>	8	-	0.74	-	5	-	0.06	-

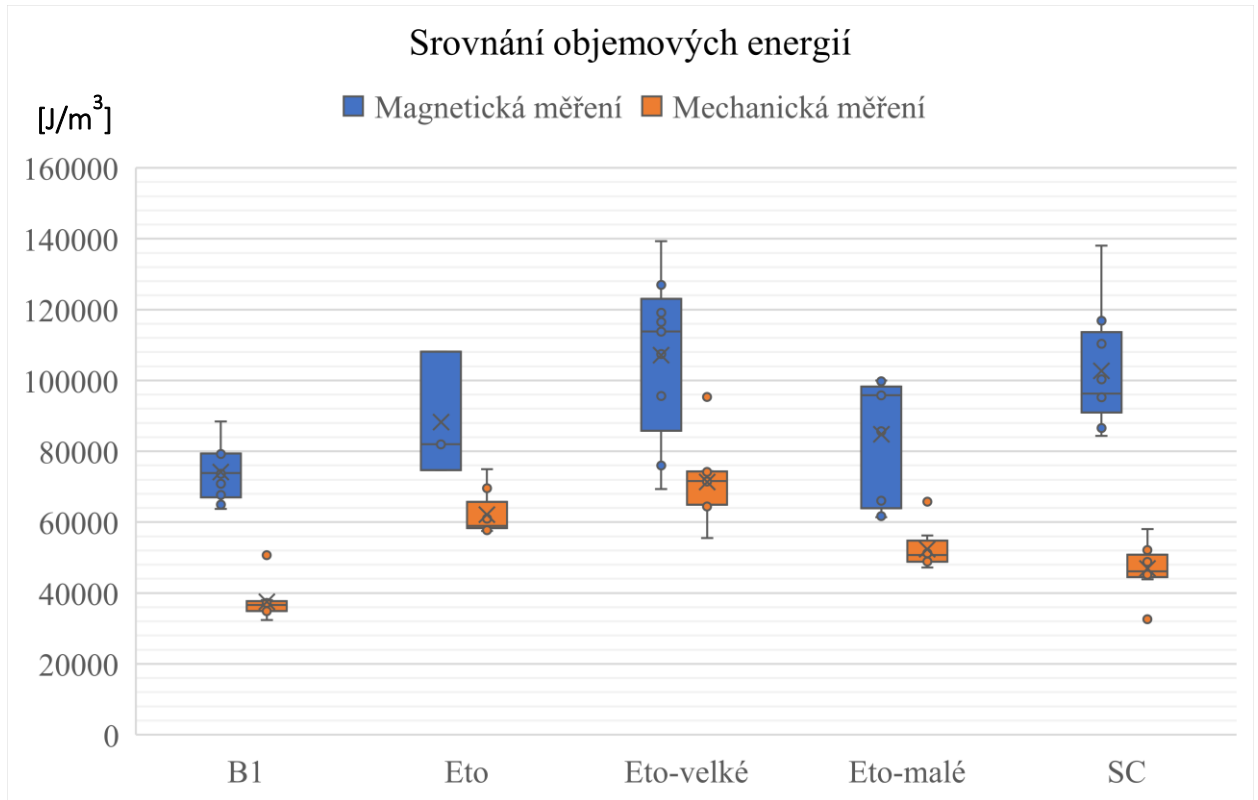
Ačkoliv je  $H_{tw}$  spojené s energií, ke srovnání se základním parametrem slouží výpočet objemové energie. Objemová energie pro reorientaci v přítomnosti hranice jsou uvedené v tab. 7.

Tab. 7 Objemové energie potřebné pro MIR po nukleaci.

Měření	Objemová energie [J/m <sup>3</sup> ]			
	B1	ETO-velké	ETO-malé	SC
1	41560	71932	47394	67765
2	49338	60015	42623	54290
<b>Průměr</b>	<b>45449</b>	<b>65974</b>	<b>45009</b>	<b>61028</b>
<b>Dev.</b>	3889	5959	2385	6738
<b>Dev. [%]</b>	9	9	5	11

U všech vzorků byla energie magnetizace již nukleované hranice vždy nižší než energie vzorků s jednou počáteční variantou. S výjimkou vzorku ETO-velké bylo také pole  $H_{tw}$  menší než  $H_{sw}$ . U vzorku ETO-velké nejspíše zůstávala dvojčata přítomna i po snaze vytvořit jednu variantu. Průměrná hodnota  $H_{tw}$  byla nižší u všech vzorků. Strukturální vady vzniklé zlomením mohly fungovat jako nukleační jádra snižující  $H_{sw}$ . To se projevilo také v měřeních objemové energie v tab. 7.

### 3.5 Srovnání magnetizace a mechanické deformace



Obr. 37 Srovnání mechanických a magnetických měření krabicovými diagramy. Výrazné odchylky z normálního rozdělení jsou pravděpodobně způsobeny redistribucí napětí.

Přes rozdíly v energiích pro MIR jednotlivých vzorků (viz obr. 36) vyplynul jasný trend, že průměrná energie magnetizace všech vzorků je jednoznačně vyšší než průměrná energie mechanických měření. Jelikož měření ukázala, že až na vzorek ETO - velké je vždy  $H_{tw} < H_{sw}$ , dá se očekávat, že při určování energie z magnetizačních křivek jedné varianty dochází k výraznému poklesu tlaku nutného pro pohyb hranice ve srovnání s tlakem nutným k nukleaci. Toto je jeden z důvodů větší energie ve srovnání s mechanickou reorientací.

Druhým důvodem je nutnost překonání demagnetizační bariéry, kde vznikající varianta má větší demagnetizační energii než celý vzorek.

Jak ukázala studie [41], započtení magnetostatické energie variant a jejich vzájemné magnetické interakce se skutečně projevuje zvýšením  $H_{tw}$  při malém zastoupení nukleované varianty díky zvětšení demagnetizačního faktoru. Model docela přesně odpovídá měřením v případě hranice dvojčatění typu II, ale jeho platnost pro typ I a kombinované hranice nebyla prakticky ukázána. Tento přístup však může být jen částečně vysvětlením zmiňovaných rozdílů energií při MIR.

Nižší energii nutnou k mechanické reorientaci lze také zčásti vysvětlit redistribucí napěťového stavu během deformace. Zatímco v magnetickém poli na každou část hranice působí stejné pole a je tedy homogenní, pro mechanickou sílu toto neplatí. Pokud dojde na části hranice k relaxaci, mechanické napětí se redistribuuje a zvýší v nerelaxované části. To pak způsobí snadnější překonání místní bariéry. Tento mechanismus však můj experiment měřící celkovou energii nemůže postihnout.

Ačkoliv diskutované vlivy mohou vysvětlit většinu rozdílů, získané výsledky naznačují, že celkově se mechanismus reorientace způsobené mechanickým napětím a magnetickým polem liší. To je v souladu s předchozími měřeními. Výsledky měření tlaku pohybu již nukleovaných hranic z roku 2015 [42] ukázaly podobný rozdíl v mechanických a magnetických měřeních u většiny vzorků.

Maximální tlak pro reorientaci je navíc dán velikostí anizotropní konstanty  $K_u$ . Při magnetizaci tedy nedosáhneme tak vysokého tlaku pro pohyb hranice jako při mechanickém zatěžování, což částečně snižuje objemovou energii při MIR oproti mechanickým měřením. Za absence tohoto efektu by skutečná objemová energie pro MIR byla ještě vyšší.

Můžeme tak jen spekulovat, že skutečná energie potřebná pro MIR je vyšší než energie mechanických měření. Pro důkaz tohoto tvrzení bychom však museli být schopni skutečně měřit vždy nejnižší nutné pole pro pohyb hranice, což je vzhledem k rychlosti procesu MIR a vysoké induktanci elektromagnetů VSM neproveditelné.

Tato měření zahrnující celkovou energii otvírají nový směr výzkumu detailního charakteru MIR a magnetických sil, například pomocí rentgenovské tomografie či akustické emise.

## 4 MIKROPUMPA ZALOŽENÁ NA JEVU MIR

V posledních letech došlo v mikrofluidice k výraznému pokroku. Práce s kapalinami v malém měřítku totiž umožnila menší spotřebu roztoku, urychlila měření, zvýšila jejich přesnost a umožnila konstrukci takzvaných laboratoří na čipu, uplatňujících se v biochemii a medicíně. Chemická analýza v těchto čípech probíhá přímo v integrovaném mikrofluidním obvodu, se všemi potřebnými sensory. Již od počátku však v této oblasti představovalo problém především řízení průtoku. Pozornost ve výzkumu metod řízení se tak věnovala především mikropumpám pizelektrickým, elektro-osmotickým, kapilárním, či peristaltickým.

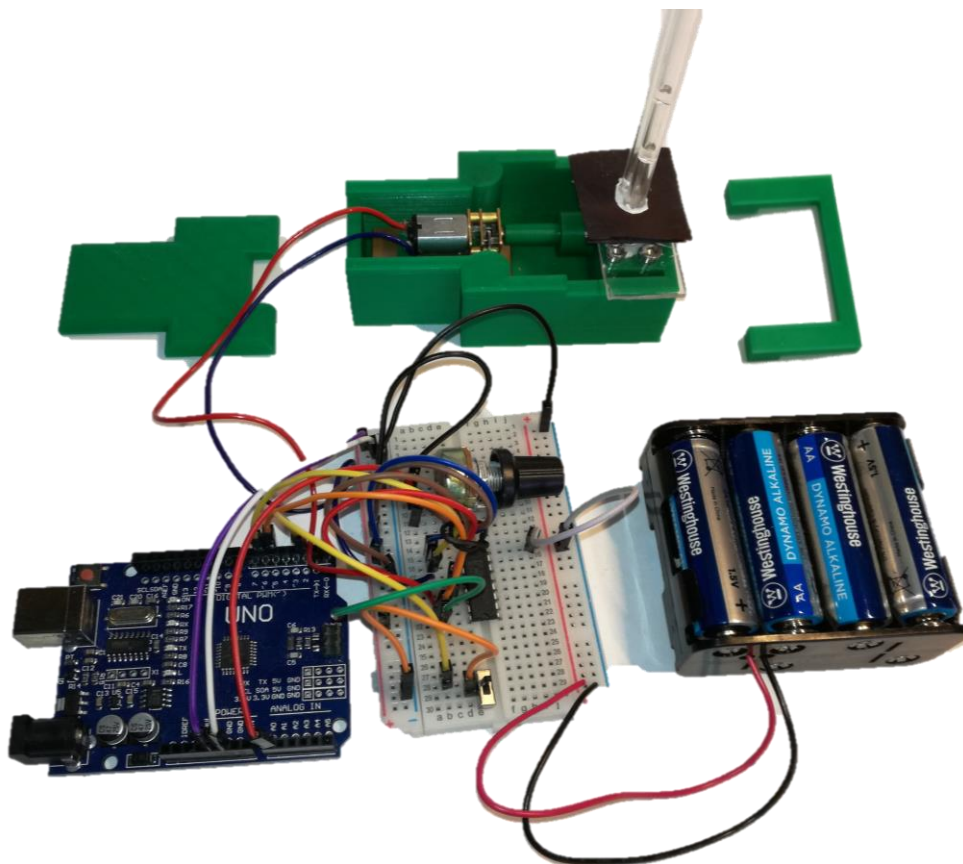
V případě nutnosti přesné analýzy roztoku, například při biodetekci, je kromě přesnosti zásadní také vysoká sterilita. Za tímto účelem byla vyvinuta peristaltická mikropumpa využívající právě slitinu Ni-Mn-Ga. První zprávu o mikropumpě využívající principu MIR slitiny podal Ullakko et al. v roce 2012 [12]. Silné rotující magnetické pole v řádu jednoho Tesla v blízkosti vzorku umožnilo pumpování kapaliny mezi dvěma vývody. Největším přínosem tohoto nového typu mikropumpy se stala především její bezkontaktnost, jednoduchost a možnost integrace, přímo do mikrofluidního čipu. Na rozdíl od konvenčních pump lze navíc díky jednoduché konstrukci při kontaminaci vzorek jednoduše očistit a všechny zbývající levné komponenty snadno nahradit.

### 4.1.1 Vývoj

Veškeré testování vzorků, jejich fixace a těsnění trvala půl roku. Všechny plastové části pumpy jsem sám navrhoval a tiskl na 3D tiskárně. Filamentem byl PLA. Pro demonstraci jsem jako horní část pumpy použil průhledné plexisklo. Vzorky byly vždy před testy ošetřeny ethanolem a chloroformem. Pumpa je založena na principu popsaném v článku K. Ullakka et al [13]. Výsledná konstrukce je na obrázku.



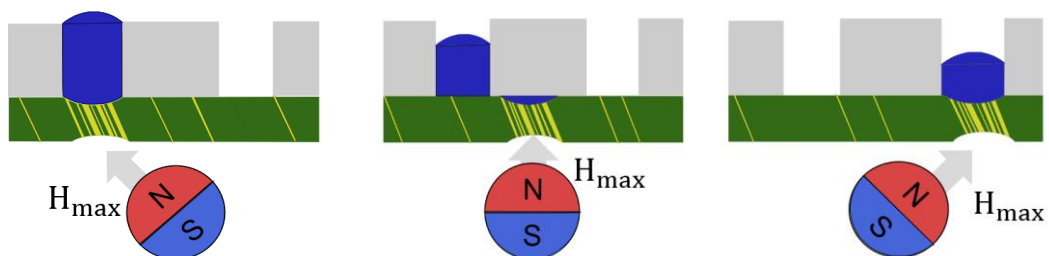
Obr. 38 Pohled na aktivní element shora a z boku při pumpování kapky inkoustu.



Obr. 39 Celá konstrukce mikropumpy a Arduina.

#### 4.1.2 Princip aktuace

Při rotaci permanentním magnetem se oblast vzorku s nejvyšší intenzitou pole zkrátí a vytvoří se prohlubeň. Ta se pohybuje společně s rotací magnetu a vede tak kapalinu. Jelikož je hloubka prohlubně klesající funkcí vzdálenosti od magnetu, je kapalina vytlačována do výtoku.

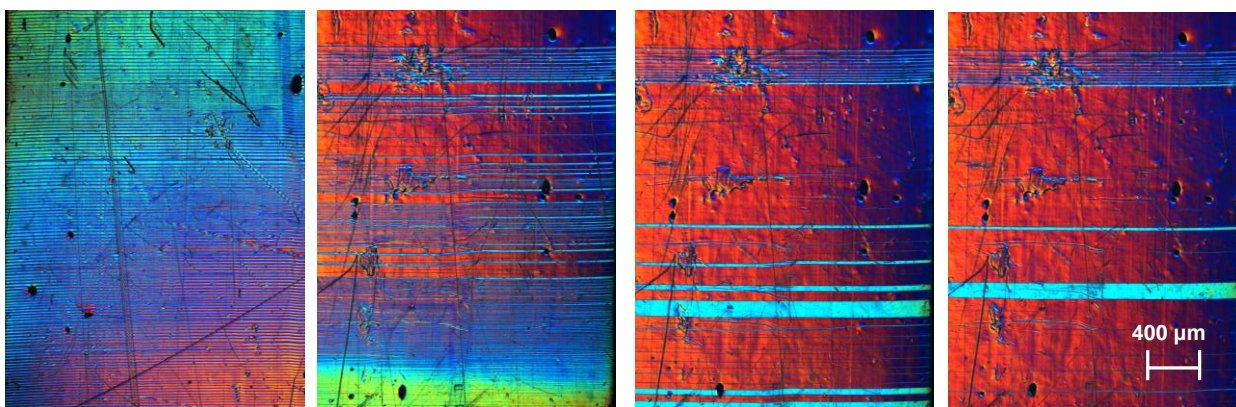


Obr. 40 Schéma pumpování kapky z levého do pravé výtoku.

### 4.1.3 Příprava aktivního elementu

V první fázi vývoje jsem testoval, zda by pro stabilizaci jemných dvojčat, která je nutná pro funkčnost pumpy [12, 13, 14] vzorků  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , stačila vhodná fixace.

Vybraný vzorek S408 jsem umisťoval do komůrky plastového úchyty pro válcový neodymový magnet N38 s poloměrem 5 mm a vzorky jsem po vytvoření jemných dvojčat upevňoval epoxidem. Jemná dvojčata se však po jednom až dvou cyklech vždy anihilovala.

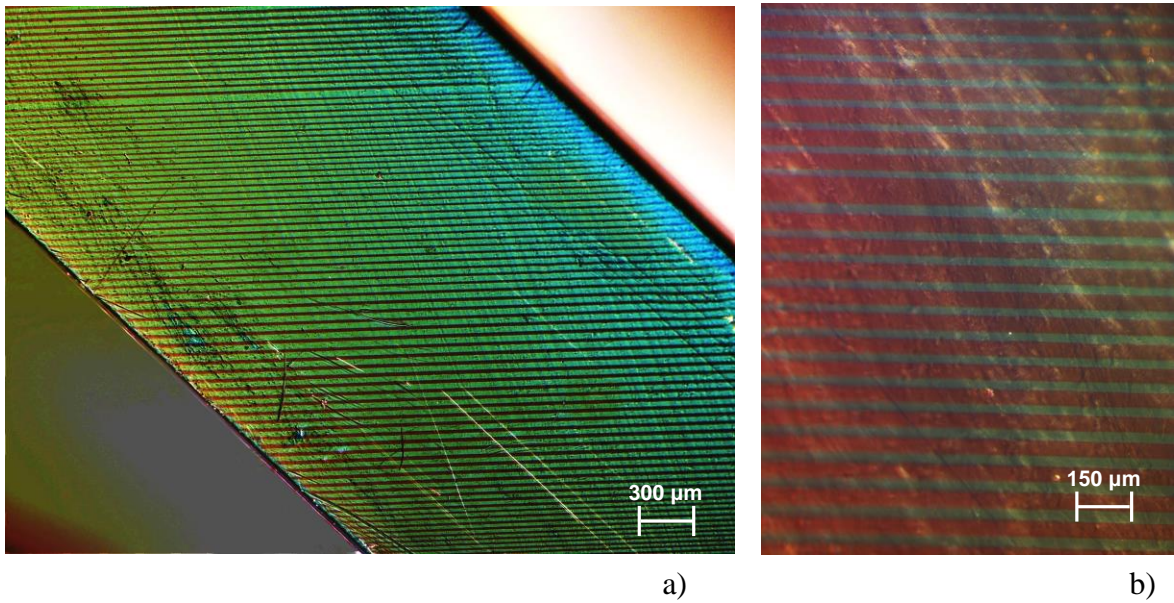


*Obr. 41* Anihilace jemných dvojčat při C-DIC. Každý snímek byl pořízen po půl otáčce počínaje levým obrázkem. Různé barvy povrchu odpovídají jinému náklonu vzorku a jsou způsobené pohybem magnetu.

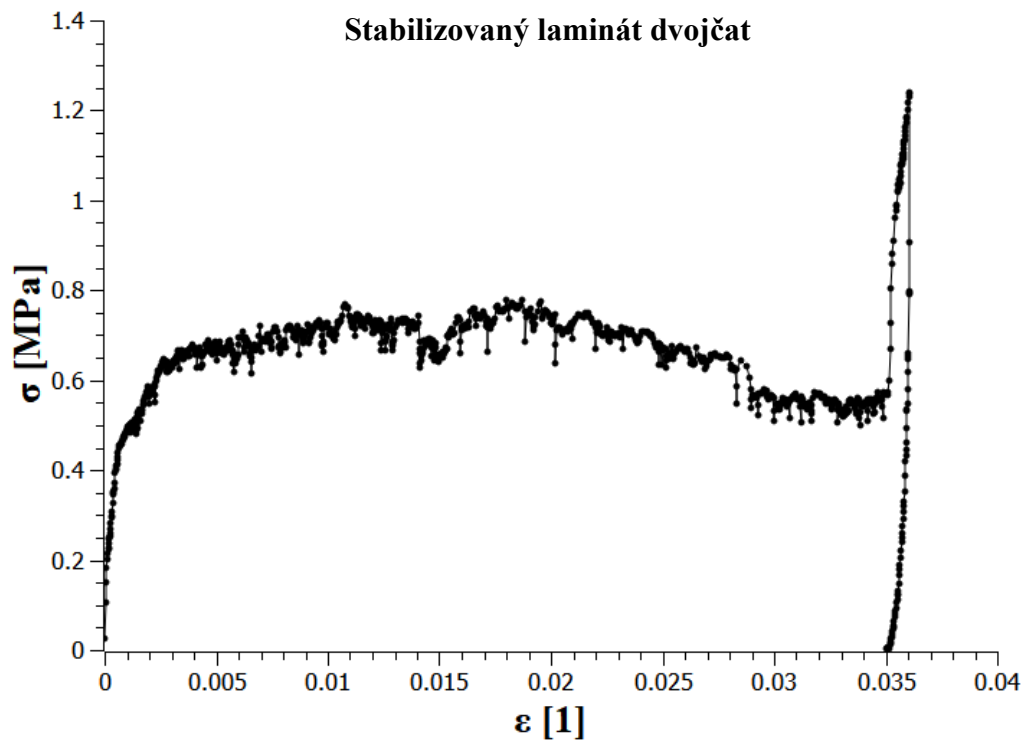
Jak ukázala například studie [43], stabilizace dvojčat je vedlejším účinkem bolotinování (shot peening), které je užíváno pro zpomalení opotřebení materiálu. Započal jsem tak s testy vzorků firmy Adaptamat, na kterých bylo bolotinování testováno.

Vzorky jsem otestoval ručně a následně v zátěžovém zařízení. Vzorky jsem testoval také na prodloužení, jelikož by příliš vysoká fixace hranic zamezila funkčnosti pumpovacího principu. Nakonec byl nalezen pouze jediný vhodný vzorek s danými parametry, který lze vidět na obr. 42 a jeho měření na obr. 43.



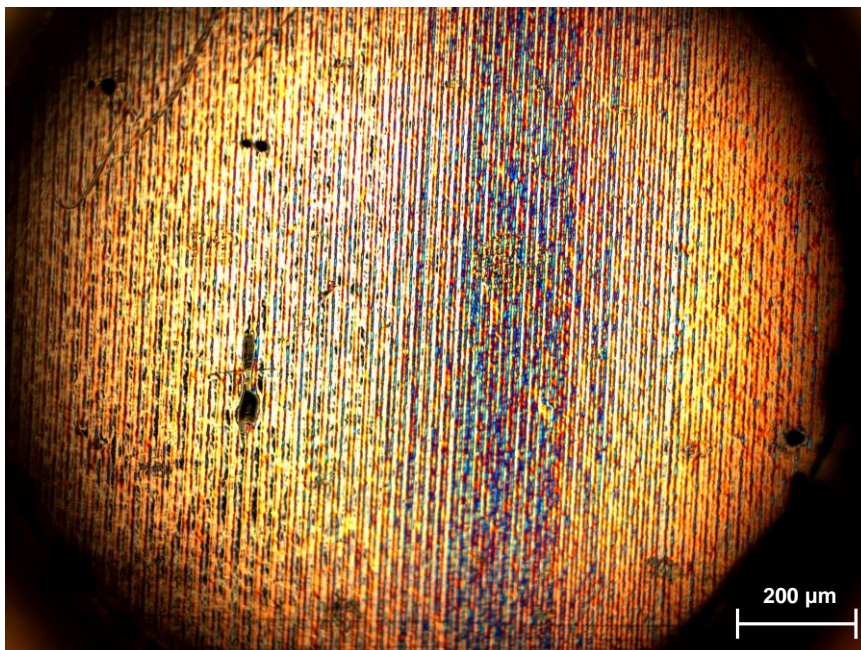


Obr. 42 Stabilizovaný laminát jemných dvojčat v a) a přiblížení v b). V b) lze v odrazu povrchu vidět útvary, které vznikly bolotinováním.



Obr. 43 Graf tlaku a prodloužení vzorku se stabilizovanými dvojčaty. Podobně jako u jemných dvojčat na křivce nejsou přílišné výchytky. Lokální skoky v grafu jsou pravděpodobně způsobeny úpravou povrchu.

Prohlubeň na povrchu vzorku lze vidět na obr. 44 nebo na videích v přílohách.

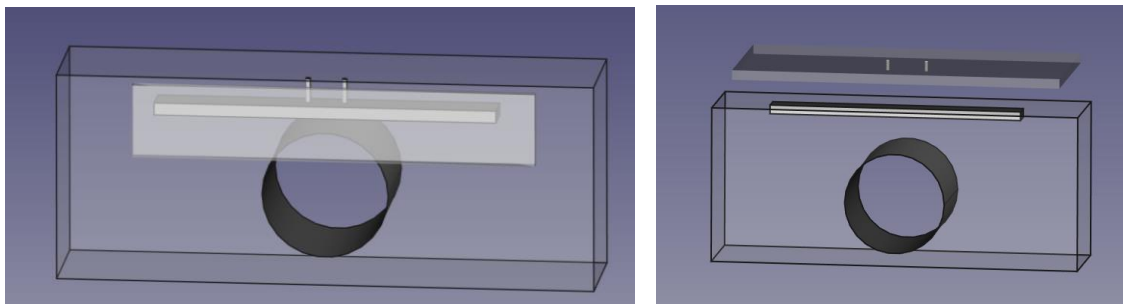


Obr. 44 Prohlubeň viditelná skrz výtok optickým mikroskopem za Nomarského kontrastu.

#### 4.1.4 Těsnění

Ve druhé fázi jsem se zabýval možnostmi těsnění vzorku a hledáním správných rozměrů komory, abych nezabraňoval pohybu hranic dvojčatění (proto jsem ponechal vůli), ale ani aby pumpovaná kapalina při tlaku na ni vyvíjeném neprotékala.

Jak se ukázalo, vzorek v komoře držáku z druhé strany utěsněný plexisklem nezabránil protékání kvůli nerovnostem v povrchu plastu.



Obr. 45 Dvě testované varianty modelu držáku s komorou a plexisklem. Malé dírky (s poloměrem 0.5mm) slouží k průtoku kapaliny.

Začal jsem tedy testovat různé způsoby těsnění. Nejprve jsem použil vazelínu, kterou jsem natřel do komory (umístěnou shora), aby kapalina byla z boku utěsněna. Po několika cyklech otáčení magnetem se však vazelína dostala mezi plexisklo a vzorek.

Dále jsem tak testoval tuhnoucí silikonové tmely s nízkou pevností v tahu. Jednalo se o následující:

- Univerzální silikon Den Braven
- Neutrální silikon Silver Line
- Univerzální silikon Vukosil

pro 3 vzdálenosti 3, 5, 7 mm výtokových děr o průměru 1.1 mm.

Okraje děr jsem zbrousil vrtákem o větším poloměru, jinak by se kapalina ke vzorku nedostala.

Aby nerovnosti komory neměly vliv na přilnavost vzorku k plexisklu, vytiskl jsem si nejprve plastový hranol s rozměry o něco menšími než vzorek. Poté jsem komoru zalepil silikonem a do silikonu vtláčil plastový hranol. Po zaschnutí a umístění samotného vzorku a přitlačení plexiskla se však pumpování stále nedařilo a kapalina místy protékala. Zkoušel jsem upevnit plexisklo šrouby, které jsem zavrtal do držáku, či zatěsnit plexisklo tenkou oboustrannou lepicí páskou.

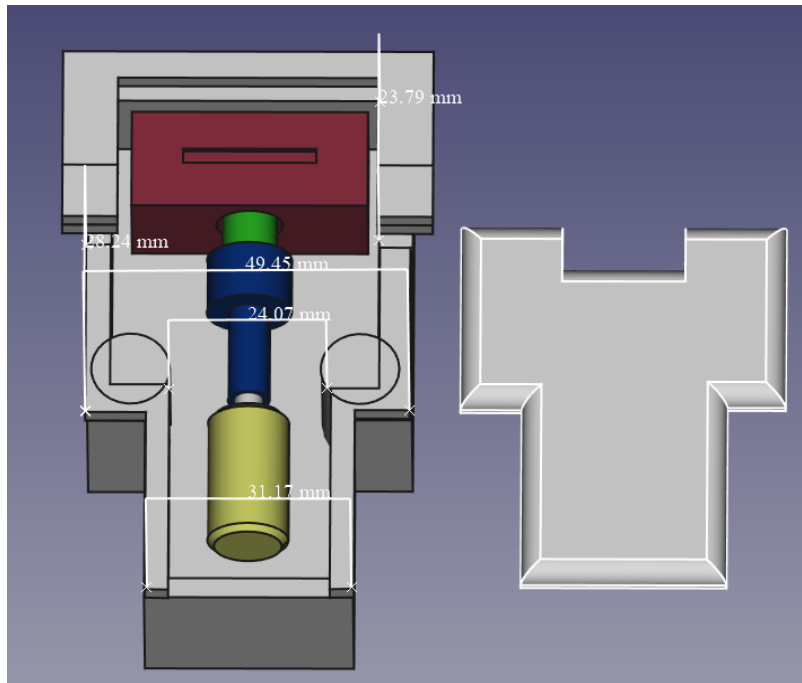
Nakonec jsem postupoval rozdílně a na plexisklo jsem z jedné strany umístil permanentní magnet, který držel přesně pod dírkami vzorek umístěný z druhé strany, do kterých se tak silikon nedostal. Vzorek jsem zalil silikonem a přitiskl na držák (již bez komory). Tento postup jsem opakoval pro oba silikonové tmely a pro vzdálenost 3 mm děr a pro dva neodymové magnety značky Magsy:

- N40 s poloměrem 3 mm
- N38 s poloměrem 5 mm

Pumpa začala pumpovat až pro magnet poloměru 5 mm a Neutrální silikon Silver Line (pevnost v tahu 1 MPa) při určitém utáhnutí šroubů držících plexisklo. Vnější poloměr magnetu byl od vzorku vzdálen 1 mm. Roztok mýdla a vody se nasával oproti vodě rychleji, pravděpodobně díky nižšímu povrchovému napětí.

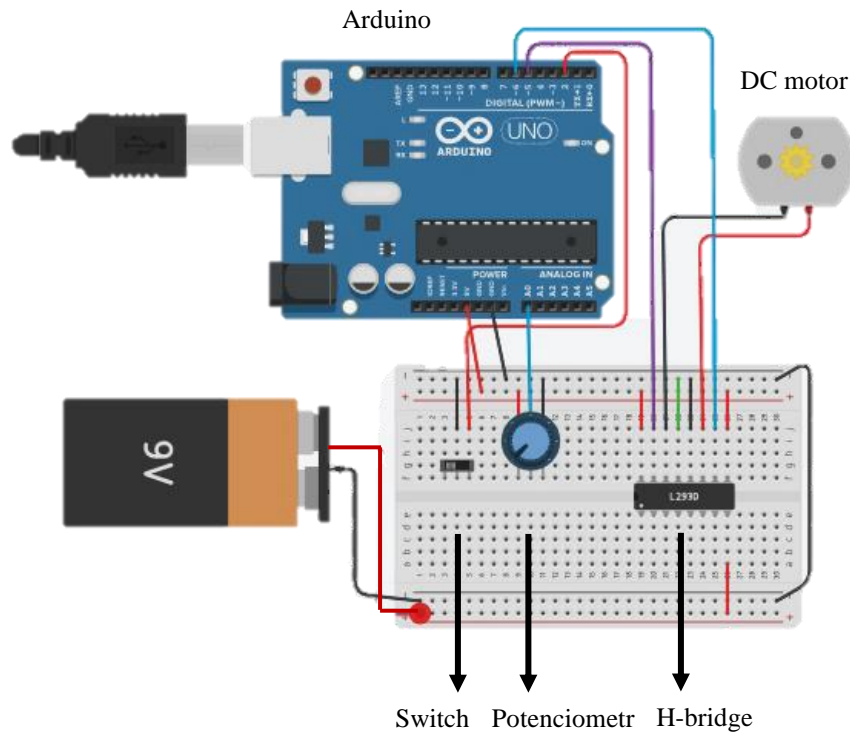
#### **4.1.5 Konstrukce a charakteristika**

Následovala tvorba krytu pro umístění celé konstrukce, tedy DC motoru (12 V, max 300 RPM, N20), permanentního magnetu na hřídeli a držáku vzorku (viz obr. 46).



Obr. 46 Kryt s DC motorem (žlutě), hřídelí (modře), magnetem (zeleně) a držákem se vzorkem a plexisklem (červeně).

Pro řízení DC motoru a kontrolu směru rotace jsem používám Arduino. Zapojení potenciometru a přepínače je na obr. 47.



Obr. 47 Zapojení Arduina pro ovládání směru rotace a otáček DC motoru s pomocí H-bridge. Ilustraci jsem vytvořil v online editoru: <https://www.tinkercad.com>.

```

int switchPinFwd = 2;
int potentiometerIn;

int fwdPin = 5;
int revPin = 6;

void setup() {
  pinMode(switchPinFwd, INPUT_PULLUP);
  pinMode(fwdPin, OUTPUT);
  pinMode(revPin, OUTPUT);
}
void loop() {
  potentiometerIn = analogRead(A0);
  int output = potentiometerIn / 4;
  if(digitalRead(switchPinFwd) == HIGH)
  {
    analogWrite(fwdPin, output);
  }
  else
  {
    analogWrite(revPin, output);
  }
  delay(25);
}

```

*Obr. 48* Řídící program Arduina.

Jednoduchá konstrukce tak umožňuje budoucí rozšíření o sensor tlaku, přesný průtokoměr či sensor otáček.

#### 4.1.6 Test pumpování

Jelikož přesný průtokoměr nebyl na našem ústavu dostupný, využil jsem pro měření metrové trubice z plexiskla (značky Project Holoubek) o vnitřním průměru 3 mm. K pumpě byly přitěsněny tmelem. Do druhého sloupce byl přilít stejný objem vody pro vyrovnání tlaků. Při nárůstu vodního sloupce jsem za stálých otáček motoru (100 RPM) mikrometrem naměřil nárůst vodního sloupce a poté vypočítal průměrnou hodnotu objemu za cyklus. Při minimálním utažení plexiskla, při kterém ještě pumpa pracovala, pumpovala přibližně 0.08  $\mu\text{L}$ /cyklus a při maximálním utažení 0.013  $\mu\text{L}$ /cyklus za atmosférického tlaku. Jak se ukázalo, pumpa je schopna pumpovat také vzduch, jehož pumpovaný objem se pohyboval ve stejných mezích. Pumpa tedy dosahuje přesnosti předchozích studií [12, 13]. Popsaná měření jsou dokumentována v přílohách.

Pro přesnější měření by však bylo zapotřebí průtokoměru.



*Obr. 49* Trubičky pro měření průtoku a maximálního přípustného diferenciálního tlaku.

Pro naměření maximálního pracovního diferenciálního tlaku pumpy jsem plnil jednu trubici po 10 cm. Pumpování ustalo (po započítání kapilarity) při 70cm vodním sloupci kvůli protékání. Odpovídající diferenciální tlak činí 6,87 kPa. Pro zlepšení by bylo potřeba pevnějšího tmelu.

Nelineární průtok pumpou by šlo jednoduše odstranit zapojením více vzorků do mikrofluidního obvodu, které by posunem fází v cyklech budícího pole vyrovnaly fluktuace průtoku.

## 5 ZÁVĚR

V této práci bylo využito optických pozorování ve spojení s mechanickými měřeními pseudoplastické deformace slitiny  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$  pro charakterizaci dvojčatění typu I a II. Ty sloužily k vysvětlení grafů mechanických měření vzorků s jednou krystalovou variantou. Z měření vyplynul nezanedbatelný vliv povrchových vad vzorku na tlak pohybu hranic.

Byla také uskutečněna mechanická měření na jemně zdvojčatělých vzorcích, při nichž byl nalezen lineární nárůst tlaku nutného pro pohyb hranic. Tato znalost byla využita pro pozdější nalezení vzorku vhodného pro mikropumpu.

Byl vypočten povrchový úhel náklonu mezi krystalovými variantami, který stojí za kontrastem při pozorování optickým mikroskopem. Odchylku od teoretické hodnoty lze přisoudit lokálním fluktuacím povrchového reliéfu. Pro přesnější hodnotu by byla zapotřebí měření na rozsáhlejší oblasti povrchu.

Tato práce však především ukázala, že průměrná objemová energie neboli práce nutná pro MIR je vyšší než mechanická práce vykonaná při reorientaci neboli pseudoplastické deformaci. Tento rozdíl přitom nelze přisoudit jen demagnetizačnímu poli. Výsledky práce tak přispívají k myšlence, že původní model [39, 40] MIR je nutno rozšířit o přesnější teoretické výpočty za absence aproximací. Žádná studie navíc zatím nezapočítala vliv interakce magnetických domén na přechodu mezi variantami, která také může stát za nesrovnalostmi s pozorováním. K jasným závěrům by však bylo zapotřebí dalších rozsáhlých měření.

Klíčovou část práce představuje konstrukce mikropumpy, jejímž cílem bylo nalézt nejjednodušší možnou fixaci vzorku za co nejrychlejší možné výměny. Předcházelo jí rozsáhlé testování vzorků, rozdílných permanentních magnetů, výtokových děr odlišných vzdáleností a rozdílných těsnících tmelů. Byla tak zkonstruována první mikropumpa na bázi peristaltického pohybu využívající principu magneticky indukované reorientace v krystalu slitiny Ni-Mn-Ga ve střední Evropě. Na rozdíl od předchozích studií [12, 13, 14] byla ukázána možnost použití slabšího magnetu s větším poloměrem a také cenově dostupnějšího těsnícího tmelu, který je trvale elastický a lze jej tak bez nutnosti leptání odstranit.

Samotný mechanismus stabilizace dvojčat bolotinováním doposud není vysvětlen. Za tímto účelem byla na oddělení pořízena pískovačka Renfert Basic Classic. Cílem dalšího výzkumu bude hledání vhodných parametrů pro docílení stabilizace jemného laminátu dvojčat.

Výsledky práce budou použity ve vědeckých publikacích a na nadcházejících konferencích jako je například ISPMA 15, která se bude konat v Praze.

## 6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] SOZINOV, A., N. LANSKA, A. SOROKA, W. ZOU, V. V. KOKORIN a O. HECZKO. 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite. *Applied Physics Letters* [online]. 2013, **102**(2), 1966-1968 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.1063/1.4775677. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4775677>
- [2] HECZKO, Oleg, Nils SCHEERBAUM, Oliver GUTFLEISCH a Vladimir P. ANTROPOV. Magnetic Shape Memory Phenomena. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications* [online]. Boston, MA: Springer US, 2009, 2009-6-17, **71**(1), 399-439 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.1007/978-0-387-85600-1\_14. ISSN 1098-0121. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-85600-1\\_14](http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-85600-1_14)
- [3] HECZKO, O. Magnetic shape memory effect and highly mobile twinboundaries. *Material Science and Technology* [online]. 2014, **30**(13), 1559-1578 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.1179/1743284714Y.0000000599. ISSN 0267-0836. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284714Y.0000000599>
- [4] HECZKO, Oleg, Vit KOPECKY, Ladislav FEKETE, Karel JUREK, Jaromir KOPECEK, Ladislav STRAKA a Hanus SEINER. Magnetic Domains and Twin Microstructure of Single Crystal Ni–Mn–Ga Exhibiting Magnetic Shape Memory Effect. *IEEE Transactions on Magnetics* [online]. 2015, **51**(11), 1-4 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.1109/TMAG.2015.2453054. ISSN 0018-9464. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7150406/>
- [5] WANG, J. a H. SEHITOGLU. Twinning stress in shape memory alloys: Theory and experiments. *Acta Materialia* [online]. 2013, **61**(18), 6790-6801 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.07.053. ISSN 13596454. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645413005739>
- [6] CHOPRA, Inderjit. Development of a Quasi-static Model of NiMnGa Magnetic Shape Memory Alloy: Theory and experiments. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* [online]. 2007, **18**(6), 611-622 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.1177/1045389X06067930. ISSN 1045-389X. Dostupné z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1045389X06067930>



- [7] A. Saren et al. Highly Perceivable Tactile Feedback by Magnetic Shape Memory Technology ACTUATOR 2018. *16th International Conference on New Actuators* [online]. 2018, Bremen, Germany: VDE, 1-4 [cit. 2019-10-12]. ISBN: 978-3-8007-4675-0. Dostupné z: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8470817>
- [8] J. Tellinen et al. Basic properties of magnetic shape memory actuators. *8th International Conference ACTUATOR* [online]. 2002, Bremen, Germany, 1-4 [cit. 2019-10 12]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/52b9/44628d34c00fcfd4842be530ec77a381efde.pdf>
- [9] OONISHI, Atsurou, Katsuhiko HIRATA, Byungjin YOO a Noboru NIGUCHI. Frequency response characteristics for linear actuator made by NiMnGa shape memory alloy. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics* [online]. 2012, **39**(1-4), 913-918 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.3233/JAE-2012-1559. ISSN 18758800. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/278057011>
- [10] KARAMAN, I., B. BASARAN, H. E. KARACA, A. I. KARSILAYAN a Y. I. CHUMLYAKOV. Energy harvesting using martensite variant reorientation mechanism in a NiMnGa magnetic shape memory alloy. *Applied Physics Letters* [online]. 2007, 90(17) [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1063/1.2721143. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2721143>
- [11] STEPHAN, Jochen M., Emmanouel PAGOUNIS, Markus LAUFENBERG, Oliver PAUL a Patrick RUTHER. A Novel Concept for Strain Sensing Based on the Ferromagnetic Shape Memory Alloy NiMnGa. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2011, 11(11), 2683-2689 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1109/JSEN.2011.2157489. ISSN 1530-437X. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5772903/>
- [12] ULLAKKO, K, L WENDELL, A SMITH, P MÜLLNER a G HAMPIKIAN. A magnetic shape memory micropump: contact-free, and compatible with PCR and human DNA profiling. *Smart Materials and Structures* [online]. 2012, **21**(11), 1-4 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1088/0964-1726/21/11/115020. ISSN 0964-1726. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0964-726/21/i=11/a=115020?key=crossref.36dc747bf3ea91d1cc10adc61f9dd804>

- [13] SMITH, Aaron R., Andrey SAREN, Jari JÄRVINEN a Kari ULLAKKO. Characterization of a high-resolution solid-state micropump that can be integrated into microfluidic systems. *Microfluidics and Nanofluidics* [online]. 2015, **18**(5-6), 1255-1263 [cit. 2020-03-05]. DOI: 10.1007/s10404-014-1524-6. ISSN 1613-4982. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10404-014-1524-6>
- [14] BARKER, Samuel, Eric RHOADS, Paul LINDQUIST, Martin VREUGDENHIL a Peter MÜLLNER. Magnetic Shape Memory Micropump for Submicroliter Intracranial Drug Delivery in Rats. *Journal of Medical Devices* [online]. 2016, **10**(4), 1255-1263 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1115/1.4034576. ISSN 1932-6181. Dostupné z: <https://asmedigitalcollection.asme.org/medicaldevices/article/doi/10.1115/1.4034576/383872/Magnetic-Shape-Memory-Micropump-for-Submicroliter>
- [15] PLANES, A., LI. MAÑOSA, X. MOYA, T. KRENKE, M. ACET a E.F. WASSERMANN. Magnetocaloric effect in Heusler shape-memory alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2007, 310(2), 2767-2769 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.10.1041. ISSN 03048853. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885306022694>
- [16] COLEMAN, Julia. *Heusler alloys: structure, properties and applications* [online]. Hauppauge, New York: Nova Science Publishers, [2017] [cit. 2019-09-21]. ISBN: 978-3-319-21449-8. Dostupné z: [https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-21449-8\\_1](https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-21449-8_1)
- [17] BERAN, Lukáš. *Studium fyzikálních vlastností Heuslerových slitin* [online]. Praha: Univerzita Karlova. Matematicko-fyzikální fakulta, 2015. [cit. 2019-09-21]. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/download/120184150>. Diplomová práce. Vedoucí práce RNDr. Martin Veis, Ph.D.
- [18] GRAF, Tanja, Jürgen WINTERLIK, Lukas MÜCHLER, Gerhard H. FECHER, Claudia FELSER a Stuart S.P. PARKIN. Magnetic Heusler Compounds. *Handbook of Magnetic Materials* [online]. 2013, **21**, 1-75 [cit. 2019-09-21]. DOI: 10.1016/B978-0-444-59593-5.00001-5. ISBN 9780444595935. Dostupné z: [https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444595935000015\\_3](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444595935000015_3)
- [19] K. Momma, F. Izumi. Vesta [software]. Version 3.4.7 for Windows. 2011 [cit. 2019-10-11]. Dostupný z <https://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>

- [20] SRIVASTAVA, Vijay a Kanwal Preet BHATTI. Ferromagnetic Shape Memory Heusler Alloys. *Solid State Phenomena* [online]. 2012, **189**, 189-208 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.189.189. ISSN 1662-9779. Dostupné z: <https://www.scientific.net/SSP.189.189>
- [21] KURTULUS, Yasemin, Richard DRONSKOWSKI, German D. SAMOLYUK a Vladimir P. ANTROPOV. Electronic structure and magnetic exchange coupling in ferromagnetic full Heusler alloys. *Physical Review B* [online]. 2005, **71**(1) [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.014425. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.014425>
- [22] SAKON, TAKUO & ADACHI, YOSHYIA & KANOMATA, TAKESHI. Magneto-Structural Properties of Ni<sub>2</sub>MnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy in Magnetic Fields. *Metals* [online]. 2013, 3, 202-224 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.3390/met3020202. ISSN 2075-4701. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/272661247>
- [23] STRAKA, L., O. HECZKO, H. SEINER, et al. Highly mobile twinned interface in 10M modulated Ni–Mn–Ga martensite: Analysis beyond the tetragonal approximation of lattice. *Acta Materialia* [online]. 2011, **59**(20), 7450-7463 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.09.020. ISSN 13596454. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645411006574> 23
- [24] Harrington, B. et al. Inkscape [software]. Version 0.92.3 2019 [cit. 2019-10-11]. Dostupný z <https://inkscape.org/release/0.92.4/windows/>
- [25] STRAKA, L., A. SOZINOV, J. DRAHOKOUPIL, V. KOPECKÝ, H. HÄNNINEN a O. HECZKO. Effect of intermartensite transformation on twinning stress in Ni-Mn-Ga 10 M martensite. *Journal of Applied Physics* [online]. 2013, **114**(6), 1559-1578 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.1063/1.4817717. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4817717>
- [26] HECZKO, O., L. STRAKA, H. SEINER, V. KOPECKÝ, H. HÄNNINEN a O. HECZKO. Different microstructures of mobile twin boundaries in 10M modulated Ni–Mn–Ga martensite. *Acta Materialia* [online]. 2013, **61**(2), 622-631 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.10.007. ISSN 13596454. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964541200732X>

- [27] GRAF, Tanja, Claudia FELSER a Stuart S.P. PARKIN. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry* [online]. 2011, **39**(1), 1-50 [cit. 2020-01-05]. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001. ISSN 00796786. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678611000021>
- [28] BORHANI, S., HASSANAJILI, S., AHMADI TAIFTI, S.H. et al. Cardiovascular stents: overview, evolution, and next generation. *Prog Biomater* [online]. 2018, **7**, 175–205 [cit. 2019-10-11]. DOI: [10.1007/s40204-018-0097-y](https://doi.org/10.1007/s40204-018-0097-y). Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40204-018-0097-y>
- [29] ULLAKKO, K., J. K. HUANG, C. KANTNER, R. C. O’HANDLEY, V. V. KOKORIN a O. HECZKO. Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals. *Applied Physics Letters* [online]. 1996, **69**(13), 1966-1968 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.1063/1.117637. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.117637>
- [30] HECZKO, O., VEŘTÁT, P., VRONKA, M. et al. Ni–Mn–Ga Single Crystal Exhibiting Multiple Magnetic Shape Memory Effects. *Shap. Mem. Superelasticity* [online]. 2016, **2**, 272–280 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.1007/s40830-016-0077-9 Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40830-016-0077-9>
- [31] HECZKO, Oleg. Understanding Motion of Twin Boundary—A Key to Magnetic Shape Memory Effect. *IEEE Transactions on Magnetics* [online]. 2014, **50**(11), 1-7 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.1109/TMAG.2014.2325712. ISSN 0018-9464. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6971350/>
- [32] Jürgen Riegel, Werner Mayer, Yorik van Havre. Freecad3D [software]. Version 0.18.4. 2019 [cit. 2019-10-11]. Dostupný z <https://www.freecadweb.org/downloads.php>
- [33] AHARONI, Amikam, Ladislav PUST a Mark KIEF. Comparing theoretical demagnetizing factors with the observed saturation process in rectangular shields: Properties, applications and toxicities. *Journal of Applied Physics* [online]. 2000, **87**(9), 6564-6566 [cit. 2019-10-11]. DOI: 10.1063/1.372771. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.372771>
- [34] Tilman Benkert, Knut Franke. SciDavis [software]. Version 1.25. 2019 [cit. 2019-11-07]. Dostupný z <http://scidavis.sourceforge.net/>

- [35] David Nečas, Petr Klapetek. Gwyddion [software]. Version 2.54. 2019 [cit. 2020-02-15]. Dostupný z <http://gwyddion.net/download.php>
- [36] BRONSTEIN, Emil, Eilon FARAN a Doron SHILO. Analysis of austenite-martensite phase boundary and twinned microstructure in shape memory alloys: The role of twinning disconnections. *Acta Materialia* [online]. 2019, **164**, 520-529 [cit. 2020-02-15]. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.11.003. ISSN 13596454. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645418308784>
- [37] COEY, J. M. D. *Magnetism and magnetic materials* [online]. 2010, Cambridge: Cambridge University Press. 40-75, 250-277 [cit. 2019-10-15]. ISBN 9780511845000. DOI: 10.1017/CBO9780511845000.012
- [38] CULLITY, B. D., C. D. GRAHAM a Takeshi KANOMATA. *Introduction to Magnetic Materials* [online]. 2009, Second edition. Hoboken: IEEE Press. 5-18, 48-52, 115-133 [cit. 2019-10-15]. DOI: 10.1002/9780470386323. ISBN 978-0-471-47741-9.
- [39] LIKHACHEV, A.A. a K. ULLAKKO. Magnetic-field-controlled twin boundaries motion and giant magneto-mechanical effects in Ni–Mn–Ga shape memory alloy. *Physics Letters A* [online]. 2000, 2008-11-19, **275**(1-2), 142-151 [cit. 2020-02-15]. DOI: 10.1016/S0375-9601(00)00561-2. ISSN 03759601. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0375960100005612>
- [40] LIKHACHEV, A.A. a K. ULLAKKO. Quantitative model of large magnetostrain effect in ferromagnetic shapell memory alloys. *The European Physical Journal B* [online]. 2000, **14**(2), 263-267 [cit. 2019-11-07]. DOI: 10.1007/s100510050128. ISSN 1434-6028. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s100510050128>
- [41] KOPECKÝ, V., O. PEREVERTOV, L. STRAKA, M. ŠEVČÍK a O. HECZKO. Equivalence of Mechanical and Magnetic Force in Magnetic Shape Memory Effect. *Acta Physica Polonica A* [online]. 2015, **128**(4), 754-758 [cit. 2020-02-15]. DOI: 10.12693/APhysPolA.128.754. ISSN 0587-4246. Dostupné z: <http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/128/a128z4p68.pdf>
- [42] HECZKO, Oleg, David VOKOUN, Vit KOPECKY a Marco BELEGGIA. Effect of Magnetostatic Interactions on Twin Boundary Motion in NiMnGa Magnetic Shape Memory Alloy. *IEEE Magnetics Letters* [online]. 2015, **6**(4), 1-4 [cit. 2020-03-05]. DOI: 10.1109/LMAG.2015.2449252. ISSN 1949-307X. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7132713/>

- [43] LAWRENCE, T., P. LINDQUIST, K. ULLAKKO a P. MÜLLNER. Fatigue life and fracture mechanics of unconstrained Ni–Mn–Ga single crystals in a rotating magnetic field. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2016, **654**(4), 221-227 [cit. 2020-03-05]. DOI: 10.1016/j.msea.2015.12.045. ISSN 09215093. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509315307358>
- [44] AHARONI, Amikam. *Introduction to the theory of ferromagnetism* [online]. 2007, 2nd ed. Oxford: Oxford University Press. 83-90, 109-128 [cit. 2019-11-07]. International series of monographs on physics (Oxford, England). ISBN 978-0-19-850809-0.
- [45] SKOMSKI, Ralph. *Simple models of magnetism* [online]. 2008, 1nd ed. Oxford: Oxford University Press. 73-80, 110-115 [cit. 2019-11-07]. International series of monographs on physics (Oxford, England). ISBN 978-0-19-857075-2.
- [46] SUESS, Dieter, Josef FIDLER a Thomas SCHREFL. Chapter 2 Micromagnetic Simulation of Magnetic Materials. *Handbook of Magnetic Materials Volume 16* [online]. Elsevier, 2006, 41-125 [cit. 2019-11-07]. Handbook of Magnetic Materials. DOI: 10.1016/S1567-2719(05)16002-8. ISBN 9780444518507. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1567271905160028>

## 7 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Heuslerova $L2_1$ krystalová buňka (austenit).....	10
Obr. 2 Jedna z možných orientací základní buňky martensitu .....	11
Obr. 3 Modulace 5M.....	12
Obr. 4 Schéma roviny dvojčatění těchto dvou variant v.....	13
Obr. 5 Příklady jednotlivých typů dvojčatění.....	14
Obr. 6 Schéma tvarové paměti.....	14
Obr. 7 Schéma prodloužení vzorku tvaru hranolu.....	16
Obr. 8 Aparatura pro mechanická měření.....	17
Obr. 9 Magnetometr použitý pro magnetická měření.....	18
Obr. 10 Zpracování dat magnetických měření v programu excel.....	20
Obr. 11 Souřadnicový systém krystalu vztahovaný k fázi austenitu. ....	21
Obr. 12 Krystalografické roviny.....	21
Obr. 13 Dvojčatění při transformaci .....	22
Obr. 14 Jemně zdvojitělá struktura po transformaci . ....	23
Obr. 15 Hranice typu I na vzorku SC, pozorovaného v rovině (101).....	23
Obr. 16 Hranice typu I a II na vzorku S600S04. ....	24
Obr. 17 Monoklinická hranice. ....	25
Obr. 18 Dvojčatění typu I a d II v souvislosti s monoklinickými dvojčaty.....	25
Obr. 19 Prostup monoklinické hranice hranicí typu II .....	26
Obr. 20 Reliéf jemně zdvojitělého vzorku a jeho profil.....	26
Obr. 21 Vizualizace reliéfu v programu Gwyddion. ....	27
Obr. 22 Vyzařovací spektrum vzorku SC při metodě EDS.....	27
Obr. 23 Měření tlaku a prodloužení vzorku B1 s číselným popisem fází. ....	29
Obr. 24 Vliv zaleštěných dvojčat na pohyb hranice .....	30
Obr. 25 Anihilace hranice typu I a typu II.....	30
Obr. 26 Mechanické měření hranice typu I a II.....	31
Obr. 27 Tvorba laminátu jemných dvojčat opakovaným prohýbáním vzorku.....	32
Obr. 28 Vybrané mechanické měření vzorku SC s jemnými dvojčaty.....	32
Obr. 29 Všechna mechanická měření vzorku ETO-velké v jednom grafu.....	34
Obr. 30 Srovnání měření jednotlivých vzorků.....	34
Obr. 31 Struktura magnetických domén na vzorku SC s laminátem jemných dvojčat .....	35
Obr. 32 Magnetizace vzorku ve směru [001] v počátečním nataženém stavu. ....	36
Obr. 33 Srovnání magnetizace při poli ve směru TOM a SOM .....	37
Obr. 34 Chybná měření magnetizace.....	39
Obr. 35 Zpracování grafů magnetických měření vzorku B1 .....	41
Obr. 36 Srovnání mechanických a magnetických měření krabicovými diagramy. ....	44

Obr. 37 Pohled shora při pumpování kapky inkoustu .....	46
Obr. 38 Celá konstrukce mikropumpy.....	47
Obr. 39 Schéma pumpování kapky z levého do pravé výtoku. ....	47
Obr. 40 Anihilace jemných dvojčat při C-DIC.....	48
Obr. 41 Stabilizovaný laminát jemných dvojčat.....	49
Obr. 42 Graf tlaku a prodloužení vzorku se stabilizovanými dvojčaty .....	49
Obr. 43 Prohlubeň viditelná skrz výtok optickým mikroskopem za Nomarského kontrastu .....	50
Obr. 44 Dvě varianty modelu držáku s komorou a plexisklem .....	50
Obr. 45 Kryt s DC motorem, hřídelí, magnetem a držákem se vzorek.....	52
Obr. 46 Zapojení Arduina pro ovládání směru rotace a otáček DC motoru .....	52
Obr. 47 Řídící program Arduina.....	53
Obr. 48 Trubičky pro měření průtoku a maximálního přípustného tlaku.....	54

## 8 SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Složení vzorků ETO a SC vycházející z měření metodou EDS.....	28
Tab. 2 Složení vzorků vycházející z EDS při zanedbání kontaminantů.....	28
Tab. 3 Objemové energie potřebné pro krystalovou reorientaci při mechanické deformaci.....	33
Tab. 4 Objemové energie potřebné pro MIR krystalů v jedné variantě. ....	40
Tab. 5 Pole nukleace vzorků s jednou variantou. ....	42
Tab. 6 Pole pohybu hranice vzorků po nukleaci.....	42
Tab. 7 Objemové energie potřebné pro MIR po nukleaci .....	43



## 9 PŘÍLOHY

### 9.1 Video – vývoj pumpy

Videa jsou s volitelnou kvalitou rozlišení na uvedených odkazech (Google Drive).

1. Názorná ukázka principu pumpování na prototypu pumpy  
[https://drive.google.com/file/d/188IIwDwKJ\\_8mnJMuge6d0MFMKXgTSCvO/view?usp=sharing](https://drive.google.com/file/d/188IIwDwKJ_8mnJMuge6d0MFMKXgTSCvO/view?usp=sharing)
2. Testování elektromotoru a pumpování  
[https://drive.google.com/file/d/1OYVb\\_o\\_jfV0ErYGoPQf8Eu4Y0WckbN56/view?usp=sharing](https://drive.google.com/file/d/1OYVb_o_jfV0ErYGoPQf8Eu4Y0WckbN56/view?usp=sharing)
3. Pumpování kapky trubicí  
<https://drive.google.com/file/d/1HUj8v6egRETo36My0lAzhUBWiXMSxUDq/view?usp=sharing>
4. Pumpování kapky a vzduchu  
<https://drive.google.com/file/d/1Ku8OAtjAoGnREkSJEoNpkxNv6toSijWR/view?usp=sharing>

### 9.2 Obrázky – vývoj pumpy

Obrázky jsou součástí souboru „obrázky – vývoj pumpy.pdf“, který je součástí přihlášky. Jsou v následujícím pořadí.

1. Tisk na 3D tiskárně
2. Test rozdílných velikostí komory a tmelů
3. Komora se silikonem
4. Ruční prototyp pumpy.
5. Protékající inkoust při špatném těsnění
6. Pumpování vzduchu – indikátorem je kapka
7. Testování vhodného utažení plexiskla

### **9.3 Grafy mechanických měření**

Grafy jsou v souboru „mechanická měření.pdf“ přiloženém v přihlášce a jsou v následujícím pořadí. Data jsou ve formátu txt vždy ve stejně pojmenovaných dokumentech.

1. B1
2. ETO
3. ETO-velké
4. ETO-malé
5. SC

### **9.4 Grafy magnetických měření**

Grafy jsou v souboru „magnetická měření.pdf“ přiloženém v přihlášce a jsou v následujícím pořadí. Data jsou ve formátu txt ve stejně pojmenovaných dokumentech.

1. B1
2. ETO
3. ETO-velké
4. ETO-malé
5. SC

### **9.5 Data mechanických měření jemných dvojčat**

Vybraná data mechanického zatěžování na jemně zdvojitěném vzorku SC. Ve složce “Data - jemně-zdvojitěný vzorek SC”

### **9.6 Měření průtoku pumpou**

Data naměřená na pumpě jsou zpracována ve složce “Měření pumpy” v souborech maximální\_utažení.txt a minimální\_utažení.txt.

### **9.7 Program řídicí Raspberry Pi**

Do programu v jazyce python byla přidána funkce FOTO, možnost vyvolání grafu a jeho uložení během měření a také trashhold pro odstranění nízkých hodnot. Jedná se o soubor přiložený k přihlášce s názvem „Program-Raspberry.txt“.

## 9.8 Magnetismus v pevných látkách

Při psaní této kapitoly jsem vycházel z následující literatury [37, 38, 44, 45, 46].

Magnetizace vzorku je definovaná jako objemový a časový průměr hustoty magnetického momentu  $\mathbf{m}$  [ $\text{Am}^2$ ], tedy lokální hodnoty magnetizace v bodě a čase  $\mathbf{M}_i(x, t)$ . Časový průměr proto, že díky tepelným fluktuacím dochází k místním změnám magnetizace, měříme tedy magnetometrem pouze její efektivní hodnotu přes určitý časový interval [37, 38]. Jinak řečeno:

$$\mathbf{M}_i = \frac{\delta \mathbf{m}}{\delta V} \quad 9.1)$$

$$\mathbf{M} = \frac{\sum \mathbf{M}_i V_i}{\sum V_i} \quad 9.2)$$

Kde  $\mathbf{m}$  bereme jako časový průměr magnetického momentu a  $\mathbf{M}$  má rozměr v jednotkách SI [ $\text{A/m}$ ]. Energie  $E$  nutná k magnetizaci vzorku o objemu  $V$  z hodnoty  $M_1$  na  $M_2$  při působení výsledným polem  $\mathbf{H}'$  v objemu vzorku je:

$$E = V \int_{M_1}^{M_2} \mu_0 \mathbf{H}' \cdot d\mathbf{M} \quad 9.3)$$

Jak ukáží, pole  $\mathbf{H}'$  není rovno velikosti pole externího zdroje  $\mathbf{H}_{ext}$ .

Pro celkovou magnetickou indukci  $\mathbf{B}$  [T] v materiálu v určitém bodě s vnějším polem intenzity  $\mathbf{H}$  a s magnetizací  $\mathbf{M}$  platí:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 \mathbf{H}(1 + \chi_v) = \mu \mathbf{H} \quad 9.4)$$

Kde bezrozměrná veličina  $\chi_v$  je magnetická susceptibilita a  $\mu_0$  [H/m] je permeabilita vakua. Člen  $\mu$  (permeabilita) je potom skalár, pokud je materiál izotropní nebo tenzor druhého řádu v případě anizotropního tělesa. Vektory  $\mathbf{B}$  a  $\mathbf{H}$  totiž v anizotropním materiálu vyžadují operaci maticového součinu pro vyjádření vzájemné změny orientace [37].

U pevných látek, kde pracujeme se vzorky konečných rozměrů, potom hraje roli takzvané demagnetizační pole, které nezanedbatelně ovlivňuje výsledky měření. Ukáží tedy, že existence magnetizace vzorku demagnetizační pole vyžaduje. V magnetostatice nabývají druhá a čtvrtá Maxwellova rovnice tvaru:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad 9.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} \quad 9.6)$$

Kde  $\mathbf{B}$  a  $\mathbf{H}$  jsou v daném čase funkcí souřadnic. Operátor v prvním případě značí divergenci vektorového  $\mathbf{B}$  a ve druhém případě rotaci pole  $\mathbf{H}$ . Vektor  $\mathbf{J}$  [A/m<sup>2</sup>] potom značí hustotu vířivých proudů, které jsou v kovech při proměnlivém poli vždy přítomny, avšak ty v případě statického pole zanedbáváme a  $\mathbf{J} = \mathbf{0}$ .

$\mathbf{M}$  má smysl pouze uvnitř vzorku a při absenci vnějšího pole jiného zdroje vzorek na okolí působí polem  $\mathbf{H}$ . Aby na hranici vzorku platily uvedené vztahy (pole  $\mathbf{B}$  bylo nedivergentní), zavádí se pole  $\mathbf{H}_d$  působící jak vně, tak také uvnitř vzorku ( $\mathbf{H} = \mathbf{H}_d$ ):

$$\mathbf{H}_d = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \quad 9.7)$$

Uvnitř objemu vzorku ze vztahů 2.4) a 2.5) dostáváme:

$$\nabla \cdot \mathbf{H}_d = -\nabla \cdot \mathbf{M} \quad 9.8)$$

$\mathbf{H}_d$  tedy uvnitř vzorku působí proti magnetizaci, proto se nazývá demagnetizační. K soustavě dvou rovnic 9.5) a 9.6) můžeme přistupovat jako k rovnicím intenzity elektrického pole v elektrostatice a  $-\nabla \cdot \mathbf{M}$  můžeme obdobně chápat jako efektivní hodnotu hustoty magnetostatického náboje vzorku [46]. Ve skutečnosti ovšem díky 9.5) magnetické monopóly (magnetické náboje) neexistují a jedná se pouze o přístup k řešení problému navrhnutého ve své době Paulem Diracem [37]. Hustota náboje na povrchu vzorku  $\sigma_m$  je potom:

$$\sigma_m = \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{n} \quad 9.9)$$

Pole  $\mathbf{H}$  vyvolané bodovým zdrojem magnetického náboje o hodnotě  $q_m$  je potom obdobně jako v elektrostatice:

$$\mathbf{H} = \mathbf{r} \frac{q_m}{4\pi r^3} \quad 9.10)$$

Kde  $\mathbf{n}$  je normálový vektor k povrchu a  $\mathbf{M}_i$  vektor lokálních hodnot magnetizace. V případě vzorků s tvarem dokonalého elipsoidu pro  $\mathbf{H}_d$  potom vyplývá užitečný vztah:

$$\mathbf{H}_d = -\hat{\mathbf{N}}\mathbf{M} \quad 9.11)$$

Jedná se o maticový součin, kde demagnetizační tenzor  $\hat{\mathbf{N}}$  je dán tvarem vzorku. Velikost některé diagonální složky potom označujeme jako demagnetizační faktor  $N$ . Ten je roven 1 pro vzorek zanedbatelné tloušťky v daném směru a nulový pro nekonečně dlouhý vzorek. Díky podmínce

vztahu 9.11) zřejmě platí, že pouze vzorky tvaru dokonalého elipsoidu mají rovnoměrnou magnetizaci v celém svém objemu. [37, 38]

Pro výsledné pole působící na vzorek  $\mathbf{H}'$  a pole vnějšího zdroje  $\mathbf{H}_{ext}$  v konečném důsledku platí:

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H}_{ext} + \mathbf{H}_d \quad 9.12)$$

Demagnetizační pole se navíc podílí na změnách volné energie vzorku. Jak dále ukáží, řada chování feromagnetik vychází ze snahy minimalizovat svou celkovou volnou mikromagnetickou energii  $E_{mag}$ , která je v podstatě z termodynamického hlediska celkovou volnou Gibbsovou energií [46]. Dále se rozlišují specifické složky mikromagnetických systémů [37, 38, 44, 45, 46], jejichž součtem je zřejmě  $E_{mag}$ :

$$E_{mag} = E_{ex} + E_A + E_D + E_Z + E_\sigma + E_{ms} \quad 9.13)$$

Hystereze při magnetizaci je potom v podstatě způsobena změnami v energiích jednotlivých příspěvků a ztrátami při změnách potenciálu, v podobě uvolněného tepla [37, 38, 46].

$E_{ex}$  značí výměnnou energii. Jak ukázal Heisenberg, zmiňovaná výměnná interakce mezi atomy, stojící za spontánní magnetizací, se navíc podílí také na energii dvou atomů energií  $E_{ex,ij}$ , popsané Hamiltoniánem  $H$ :

$$H = E_{ex,ij} = -2J_{ij} \cdot S_i S_j \cos \theta_{ij} \quad 9.14)$$

Kde  $J_{ij}$  je konstanta zvaná výměnný integrál (závislá na vlnové funkci elektronů interagujících atomů),  $S_{i,j}$  celkový elektronový spin atomů v jednotkách  $[\hbar]$ , které považujeme za totožné, a  $\theta_{ij}$  úhel mezi jejich momenty.  $J_{ij}$  je kladné pro feromagnetika a záporné pro antiferomagnetika. Celková výměnná energie  $E_{ex}$  je potom dána součtem energií všech dvojic interagujících atomů.

$$E_{ex} = \sum_{i,j} -2J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad 9.15)$$

Kde  $i > j$ . V případě Heulserových slitin je však situace podstatně složitější, interakce probíhají napříč atomovými vrstvami, především potom výpočet konstanty  $J_{ij}$ .

$E_A$  značí energii magnetokrystalické anizotropie. Mimo ni však existují další typy anizotropního chování, jako například tvarová (magnetostatická) anizotropie způsobená právě demagnetizačním polem. Při tvarové anizotropii nehomogenita v magnetizaci materiálu potom vede k preferenci určitého směru a k vytvoření energetického příspěvku v podobě složky energie anizotropie. Ta se však společně s dalšími tzv. indukovanými typy anizotropie (např. magnetoelastická) zanedbává [37]. Lze ukázat, že  $E_A$  v obecném případě nabývá tvaru následujícího rozvoje:

$$E_A = b_0 + \sum_{i=1,2,3} b_i a_i + \sum_{i,j=1,2,3} b_{ij} a_i a_j + \sum_{i,j,k=1,2,3} b_{ijk} a_i a_j a_k + \dots \quad 9.16)$$

Kde  $b_{0,i..}$  je konstanta energie a členy jsou směroví součinitelé magnetizace (směrové kosiny) ve sférických souřadnicích, tedy jmenovitě  $(a_1, a_2, a_3) = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \phi)$  a  $\theta, \phi$  jsou polární a azimutální úhel náklonu vektoru magnetizace  $\mathbf{M}$  od některé anizotropní osy.

V případě uniaxiální anizotropie našeho vzorku přechází vztah do jednoduchého tvaru integrálu [38]:

$$E_A = \int_V (K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots) dV \quad 9.17)$$

Kde konstanty  $K_{1,2...}$  jsou anizotropní konstanty objemové energie. Vzhledem k stále se snižující hodnotě  $K$  vyšších indexů a malému úhlu  $\theta$  se potom členy vyšších řádů zanedbávají. Do značné míry se také podílí na hysterezním chování materiálu při magnetizaci [37, 38]. Konstanta  $K_1$  (též  $K_u$ ) se často v případě aproximací označuje za anizotropní energii.

Další je dipolární energie  $E_D$  neboli energie magnetostatická, charakterizující vzájemnou dipol-dipólovou interakci mezi nositeli magnetického momentu ve vzorku. Ta je dána jako:

$$E_{D,ij} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}_{ij} \quad 9.18)$$

Kde  $\mathbf{m}_i$  je vektor momentu  $i$ -tého nositele magnetického momentu, na který  $j$ -tý nositel ( $j \neq i$ ) momentu působí magnetickou indukcí  $\mathbf{B}_{ij}$  a zřejmě  $\mathbf{B}_{ij} = \mu_0 \mathbf{H}_d$ . Výraz tak lze přepsat jako:

$$E_D = -\frac{1}{2} \int_V \mu_0 \mathbf{H}_d \cdot \mathbf{M} dV \quad 9.19)$$

Kde pro demagnetizační pole  $\mathbf{H}_d$  a magnetizaci  $\mathbf{M}$  platí v ideálním případě vztah 9.11). Jak je vidět, jedná se tak v podstatě o energii magnetizace ve vlastním demagnetizačním poli vzorku. V případě rovnoměrné magnetizace elipsoidu nabývá energie jednoduchého tvaru:

$$E_D = \frac{1}{2} V \mu_0 N M^2 \quad 9.20)$$

Kde  $N$  je demagnetizační faktor a  $M$  velikost magnetizace ve směru vnějšího pole.

Zato Zeemanova energie  $E_Z$  značí energii magnetizace ve vnějším poli, tedy energii nutnou pro přenesení vzorku do pole o dané intenzitě:

$$E_Z = - \int_V \mu_0 \mathbf{H}_{ext} \cdot \mathbf{M} dV \quad 9.21)$$

Kde  $\mu_0$  je permeabilita vakua,  $\mathbf{M}$  vektor magnetizace a  $\mathbf{H}_{ext}$  vektor intenzity vnějšího pole. V obou posledních případech potom integrujeme přes celý objem vzorku  $V$ .

Poslední dva členy  $E_{mag}$ , tedy energie vyvolaná napětím vzorku  $E_\sigma$  a energie magnetostrikce  $E_{ms}$  (vyvolaná napětím při magnetostrikci) se zanedbávají, jelikož u feromagnetik je  $E_\sigma$  v rozsahu  $1-10^2 \text{ kJ/m}^3$  a  $E_{ms}$  pouze  $0-1 \text{ kJ/m}^3$ , tedy o dva řády méně než u Zeemanovy energie [37].

Pokud bych se vrátil k magnetizaci mého vzorku Ni-Mn-Ga, počáteční lineární nárůst magnetizace se dá vysvětlit Stoner-Wohlfarthovým modelem, podle kterého lze vzorek aproximovat na elipsoid s jednou magnetickou doménou. Do celkové energie se potom započítává pouze energie anizotropní, Zeemanova a dipolární a ostatní se zanedbávají. Pro minimalizaci celkové energie se její derivace podle úhlu náklonu vektoru magnetizace pokládá rovna nule. Výsledná rovnice popisuje lineární nárůst magnetizace [37, 38, 44]:

$$M = \frac{\mu_0 M_s^2 \cdot H_{ext}}{2K_1} = \frac{M_s}{H_A} H_{ext} \quad 9.22)$$

kde  $H_A$  je anizotropní pole,  $M_s$  saturovaná magnetizace a  $H_{ext}$  vnější pole.

## 9.9 Konferenční abstrakty

ISPMA 15 – 15<sup>th</sup> International Symposium on Physics of Material, Prague

### Comparison of magnetic and mechanical energy needed for twin reorientation in Ni-Mn-Ga modulated martensite

Šimon Sukup<sup>1,2</sup>, Samuel Heczko<sup>3</sup>, Martin Heczko<sup>4</sup>, and Oleg Heczko<sup>1,5\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Magnetic Measurements and Materials, Institute of Physics CAS, 18121 Prague 8, Czech Republic

<sup>2</sup> Archbishop Lyceum, Kroměříž, Czech Republic

<sup>3</sup> King's College London, Faculty of Natural & Mathematical Sciences, UK

<sup>4</sup> Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Materials Science and Engineering, Brno University of Technology, Technická 2896/2, Brno, CZ-61669, Czech Republic

<sup>5</sup> Faculty of Mathematics and Physics, Institute of Physics of Charles University, Ke Karlovu 5, Prague, CZ-12116, Czech Republic

**Keywords:** Ni-Mn-Ga, magnetic shape memory effect, ferromagnetism, ferroelasticity

Giant pseudoelastic deformation up to 12% observed in martensite of Ni-Mn-Ga is caused by structure reorientation mediated by highly mobile twin boundaries. The reorientation can be induced by mechanical stress or by a magnetic field. In the latter case, it is called magnetic shape memory effect [1]. As the mechanism of the reorientation is considered to be the same for both generalized fields the magnetic or mechanical energy needed for reorientation should be equivalent [2]. Here, we measure and compare the energy needed for twin boundary nucleation and structure reorientation in a magnetic field and under stress for 10M martensite. The mechanical energy was determined from the stress-strain curves and magnetic energy from the magnetization curves. To obtain relevant statistics we used four different single crystals of different origin and growth methods and repeated the measurement many times. Moreover, we considered two types of twin boundaries (Type I and II) operational in reorientation having sharply different twinning stress [3]. Observed energy differences may be explained by the different mode of loading for magnetic field and mechanical stress and possible by different mechanism active in the reorientation.

[1] O. Heczko, Magnetic shape memory effect and highly mobile twin boundaries, *Materials Science and Technology* 30 (2014) 1559-1577.

[2] V. Kopecký et al., Equivalence of Mechanical and Magnetic Force in Magnetic Shape Memory Effect, *Acta Physica Polonica A* 128 (2015) 753-756.

[3] L. Straka et al., Highly mobile twinned interface in 10 M modulated Ni-Mn-Ga martensite: Analysis beyond the tetragonal approximation of lattice, *Acta Materialia* 59 (2011) 7450-7463.

\*corresponding author: <heczko@fzu.cz>



**Current development in the study of magnetically induced crystal reorientation of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy**

**Šimon Sukup<sup>1,2\*</sup>, Samuel Heczko<sup>3</sup> and Oleg Heczko<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Department of Magnetic Measurements and Materials, Institute of Physics CAS, 18121 Prague 8, Czech Republic*

<sup>2</sup> *Archbishop Lyceum, Kroměříž, Czech Republic*

<sup>3</sup> *King's College London, Faculty of Natural & Mathematical Sciences, UK*

Keywords: Magnetic shape memory effect, ferroelasticity, twinning, magnetically induced crystal reorientation

In the past two decades Ni-Mn-Ga Heusler alloys have received great attention as these exhibit magnetic shape memory effects, first described in 1999. Modulated Ni<sub>2</sub>MnGa martensite has exceptionally low stress for pseudoplastic deformation or structural reorientation by twinning mediated by highly mobile twinning boundaries [1]. Owing to large magnetic anisotropy and low twinning stress the large pseudoplastic deformation can be induced by a magnetic field. Thus, these materials can replace giant magnetostrictive materials with fast external actuation control and strain exceeding 10 % [1].

In this study, the energy needed for the deformation by a magnetic field and by mechanical force was measured and compared in monocrystalline Ni<sub>50</sub>Mn<sub>28</sub>Ga<sub>22</sub> modulated martensite. Measurements were conducted on five samples by vibration sample magnetometer and stress-strain device to compare directly different modes of loading. In contrast with the phenomenological model [2] the calculated energy of magnetically induced reorientation or pseudoplastic deformation were considerably higher compared to the energy needed using mechanical force. The switching field of samples with nucleated twinning boundaries was also measured and compared to single variant crystals. Results only partly support modelling of the twinning stress and switching field [1-3]. The model-data discrepancies are an unresolved issue suggesting a need for modification of the model.

[1] O. Heczko, Magnetic shape memory effect and highly mobile twin boundaries, *Materials Science and Technology* 30 (2014) 1559-1577.

[2] Likhachev, A.A. a K. Ullakko, Quantitative model of large magnetostrain effect in ferromagnetic shapell memory alloys, *The European Physical Journal* 275 (2000) 263-267.

[3] O. Heczko, D. Vokoun, V. Kopecky a M. Beleggia, Effect of Magnetostatic Interactions on Twin Boundary Motion in NiMnGa Magnetic Shape Memory Alloy, *IEEE Magnetics Letters* 6 (2015) 1-4.

\*corresponding author: < simon.sukup@seznam.cz

### **Systematic Transition Metals Doping of Ni-Mn-Ga and Comparison of Single Crystals Grown by Different Technique**

**Oleg Heczko<sup>1</sup>, Vít Kopecký<sup>1</sup>, Denys Musiienko<sup>1</sup>, Frans Nilsen<sup>1</sup>, Michal Rameš<sup>1</sup>, Petr Veřtát<sup>1</sup>, Šimon Sukup<sup>1</sup>, Samuel Heczko<sup>1</sup>, Ladislav Straka<sup>1</sup>, Ross Colman<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*FZU - Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Na Slovance 2, 182 21 Prague 8, Czech Republic*

<sup>2</sup>*Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Ke Karlovu 5, 121 16 Prague 2, Czech Republic*

**Keywords:** Ni-Mn-Ga, doping, single crystal growth, martensitic transformation

There are numerous attempts to increase Curie temperature  $T_C$  and particularly martensitic transformation temperature  $T_M$  of Ni-Mn-Ga exhibiting magnetically induced reorientation (MIR) by various doping. However, the results are somehow confusing, the alloys are often prepared hap-hazardously and poorly analysed and the systematic approach is missing. Here we report on properties of systematically doped stoichiometric  $Ni_2MnGa$  by constant amount (5atom%) of ferromagnetic transition metals on all three possible positions, i.e. instead of Ni, Mn, Ga. We found that the largest increase of  $T_C$  is for Co on Ni sites and the largest increase of  $T_M$  for Co or Ni on Ga sites while doping of Fe on Ni sites totally suppressed the transformation.

In addition, in our presentation we will compare the behaviour of various available single crystals including our own preparation by optical zonal melting from the point of view of magnetically induced reorientation (MIR) in order to evaluate various approaches to single crystal growth. We found significant variation of switching field, the energy needed for reorientation and temperature dependence of MIR in the crystals from different sources although the composition and structure of the martensite were quite the same.

## 10 LEGENDA

MIR – Magneticky indukovaná krystalová reorientace

MIM – Magneticky indukovaná martensitická transformace

MSM – Magnetická tvarová paměť

SOM – Snadná osa magnetizace

TOM – Těžká (obtížná) osa magnetizace

$\hat{N}$  – Demagnetizační tenzor

N – Demagnetizační faktor

$E_{\text{mag}}$  – Celková energie vzorku v poli

$H_d$  – Intenzita demagnetizačního pole vzorku

$H'$  – Intenzita výsledného pole v objemu vzorku

$\sigma_n$  – Tlak nutný pro nukleaci hranice při krystalové reorientaci

$\sigma_{\text{tw}}$  – Tlak nutný pro pohyb již nukleované hranice při krystalové reorientaci

$H_D$  – Hodnota demagnetizačního pole při magnetické saturaci

$H_A$  – Anizotropní pole

$H_{\text{ext}}$  – Intenzita pole generovaného vnějším zdrojem

$H_{\text{sw}}$  – Pole, při kterém dochází k nukleaci a následném pohybu hranice při MIR

$H_{\text{tw}}$  – Pole nutné pro započetí pohybu již nukleované hranice při MIR

$\chi_v$  – Magnetická susceptibilita

$\mu_0$  – Permeabilita vakua

$J$  – Vektor hustoty vířivých proudů

$\sigma_m$  – Hustota náboje

$q_m$  – Náboj

$\mathbf{n}$  – Normálový vektor k povrchu

$E_{ex}$  – Energie výměnné interakce

$S_{i,j}$  – Celkový spin atomů

$\hbar$  – Redukovaná Planckova konstanta

$\theta_{ij}$  – Úhel mezi magnetickými momenty

$J_{ij}$  – Výměnný integrál

$E_A$  – Energie magnetokrystalické anisotropie

$b_{0,i..}$  – Konstanta energie

$K_{1,2,..}$  – Anizotropní konstanty objemové energie

$\mathbf{B}_{ij}$  – Vektor magnetické indukce působení jedné částice na druhou

$E_D$  – Dipolární energie

$E_Z$  – Zeemanova energie