

ІНСТИТУТ МАГНЕТИЗМУ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ
ТА МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КОСОГОР Анна Олексіївна

УДК 53.01, 536.77, 536.42, 537.638.5, 539.371

ДИСЕРТАЦІЯ

**ТЕОРІЯ ФЕРОЕЛАСТИЧНИХ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ У
КРИСТАЛАХ З ДЕФЕКТАМИ**

01.04.02 – «Теоретична фізика»

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

А.О. Косогор

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий консультант

Голуб Володимир Олегович

доктор фізико-математичних наук

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Косогор А. О. Теорія фероеластичних фазових переходів у кристалах з дефектами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 «Теоретична фізика». – Інститут магнетизму Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України, Київ, 2019.

У дисертаційній роботі побудовано термодинамічну теорію, яка дозволила розрахувати величину практично важливих фізичних ефектів, пов'язаних з фероеластичними фазовими переходами у кристалах з дефектами. Для розрахунку цих ефектів був визначений вигляд розкладу вільної енергії за степенями взаємопов'язаних параметрів порядку, один з яких характеризує спонтанну деформацію фероеластичного переходу, а другий – симетрію просторового розподілу дефектів кристалічної ґратки. Це дало змогу включити до теорії взаємодію атомів кристалічної ґратки з дефектами кристалу і *вперше розв'язати два фундаментальних завдання теорії твердого тіла*, а саме, врахувати в ході кількісних розрахунків: а) вплив спонтанної або спричиненої механічним навантаженням деформації кристалічної ґратки на просторовий розподіл кристалічних дефектів; б) деформацію кристалічної ґратки внаслідок просторового перерозподілу дефектів або спеціально введених до кристалічної ґратки атомів. Внаслідок розв'язання цих завдань було, по-перше, теоретично обґрунтовано концепцію внутрішніх механічних напружень, присутніх у реальних кристалах, і кількісно описано широкий спектр властивостей сплавів з ефектом пам'яті форми (СЕПФ), й по-друге, побудовано теоретичні криві розчинності водню в об'ємних зразках та плівках ванадію.

В дисертації розглянуто ті фізичні ефекти СЕПФ, що є найбільш важливими для різноманітних практичних застосувань цих сплавів, а саме, ефекти старіння і їх вплив на надпружну деформацію, модуль Юнга та магніострикцію; велетенську безгістерезисну деформацію; гігантський

магнітокалоричний ефект, тощо. Більшість отриманих у дисертації результатів підтвержені шляхом кількісного порівняння теорії з експериментом. У випадках, коли необхідних для порівняння з теорією експериментальних результатів немає, надані рекомендації для проведення подальших експериментальних досліджень.

Концентрація та просторовий розподіл дефектів цілеспрямовано змінюються на практиці шляхом належного вибору режимів термічної, механічної або термомеханічної обробки сплаву, а отже, проведені у дисертації теоретичні дослідження є важливими для визначення методів виготовлення матеріалів з наперед заданими фізичними властивостями.

Важливо, що розроблений в дисертації теоретичний апарат вивчення впливу дефектів на властивості кристалічної ґратки є застосовним не лише до СЕПФ. Це твердження доведене в дисертації шляхом теоретичного розгляду фазових переходів, спостережених у системі атомів водню, розчиненого в металі. Внаслідок цього розгляду було *вперше* теоретично розраховано залежність критичної температури фазового перетворення у підсистемі водню в металі від величини механічного напруження, утвореного різними чинниками. Цей результат є практично важливим з огляду на те, що, як показано в експериментах та теоретично пояснено в дисертації, такі напруження значно знижують (за певних умов) критичну температуру фазового перетворення і підвищують практично досяжну концентрацію водню в металі. Це є одним з ключових питань в проблемі збереження водню в металах.

У *першому розділі* дисертаційної роботи викладені основи кількісної теорії фероеластичних фазових перетворень на прикладі кубічно-тетрагональних та кубічно-ромбоєдричних мартенситних перетворень (МП) *ідеального (тобто без дефектів) кристалу*. Теорія базується на інваріантному (відносно дії операцій кубічної групи симетрії) виразі для потенціалу Гіббса, який представлений як розклад Ландау по компонентам параметру порядку. Параметром порядку МП є лінійні комбінації компонент тензора деформації, яка виникає під час МП. На прикладі сплаву Ti-Ni показано як з

експериментальної температурної залежності модуля пружності (або деформації МП) можна знайти величину коефіцієнтів розкладу потенціалу Гіббса. Показано, що ці коефіцієнти залежать від тиску, який може бути викликаний гідростатичним механічним навантаженням або "внутрішнім" тиском, спричиненим появою кристалографічних дефектів, хімічним або магнітним впорядкуванням сплаву, та будь яким іншим фізичним фактором, який змінює об'єм сплаву. Внаслідок цієї залежності гідростатичний тиск, прикладений до зразка сплаву Ti-Ni, спричиняє збільшення деформації МП, збільшення пружного модулю мартенситної фази, зменшення пружного модуля аустенітної фази та збільшення температури МП.

У другому розділі дисертації закладено основи теорії фероеластичних фазових переходів реального кристалу з дефектами. Введений в розгляд багатокомпонентний параметр порядку, який описує просторову реконфігурацію дефектів у кристалі та складається з ймовірностей знаходження дефекту у певних кристалографічних позиціях ґраток сплавів Гейслера, сплавів Ti-Ni, Au-Cd та кристалів ванадію. Показано, що рівноважні значення параметра порядку лінійно пов'язані з компонентами тензора внутрішніх механічних напружень. Зазначено, що внутрішні напруження можуть створюватися не лише дефектами, а й завдяки магнітному впорядкуванню та у плівках, внаслідок невідповідності параметрів ґратки плівки та підкладки.

У третьому розділі дисертації розроблено кількісну термодинамічну теорію старіння СЕПФ (на прикладі сплавів Cu-Al-Ni та Ni-Mn-Ga). Показано, що існує два фізичні механізми старіння мартенситу: анізотропний та ізотропний. Перший, відомий раніше, механізм пов'язаний зі зміною симетрії кристалічної ґратки внаслідок характерної для МП спонтанної деформації, яка спричиняє відповідну перебудову просторового розподілу кристалічних дефектів і появу аксіального внутрішнього напруження. Другий, вперше розглянутий у дисертації, механізм зумовлений зміною об'єму під час МП і утвореним дефектами ізотропним внутрішнім тиском. Визначено вплив реконфігурації дефектів на пружний модуль, деформацію МП, магнітокалоричні

піки та температури МП. Шляхом кількісного порівняння теорії з наявними експериментальними даними показано, що експериментально спостережене поступове збільшення пружного модулю Юнга під час старіння мартенситу може бути пояснене лише з урахуванням ізотропного механізму, вперше розглянутого у дисертації.

У *четвертому розділі* побудована термодинамічна теорія для опису фазових переходів водню в тонких плівках та об'ємних зразках металів. Побудована теорія *вперше* враховує взаємозв'язок між симетрією кристалічної ґратки металу та просторовим перерозподілом водню. Багатокомпонентний параметр порядку, який описує перерозподіл водню в металі, складається з двох компонент. Перша компонента пропорційна повній концентрації водню в металі, і викликає ізотропне розширення кристалічної ґратки. Друга компонента виникає за рахунок впорядкування водню вздовж одної кристалографічної вісі, і пропорційна до ймовірностей знаходження водню вздовж виділених осей кристалу; впорядкування водню вздовж певної вісі приводить до тетрагональної деформації кристалічної ґратки. В дисертації побудовано криві розчинності водню в об'ємних зразках, і що особливо важливо, тонких плівках металу. Продемонстровано кількісне узгодження між теоретичними ізотермами розчинності та експериментальними даними наявними для системи водень-ванадій. Теоретично передбачено, що критична температура фазового перетворення водню зменшується експоненціально при збільшенні механічного напруження. Це передбачення є актуальним для покращення технології збереження водню в металах.

У *п'ятому розділі* викладено результати теоретичного моделювання та кількісної оцінки гістерезису температурно- та стрес-індукованих мартенситних перетворень. Показано, що просторова реконфігурація дефектів дає помітний внесок до ширини гістерезису. Оскільки значний просторовий перерозподіл дефектів кристалу може бути викликаний не лише мартенситним перетворенням, але й великою ($\sim 1\% - 10\%$) деформацією сплаву, гістерезис можна спостерігати навіть за відсутності МП. Однак за наявності МП

гістерезис набагато більш виражений, ніж у його відсутність, тому деформацію не пов'язану з МП називають безгістерезисною. В дисертації показано, що існування критичної точки (σ^*, T^*) на фазовій діаграмі напруження–температура веде до того, що один і той самий СЕПФ може деформуватися як завдяки наявності МП, так і у безгістерезисному режимі. В області температур нижчих за критичну температуру T^* спостерігаються звичайні надпружні петлі гістерезису, притаманні стрес-індукованому МП, а безгістерезисна деформація відбувається за температур вище T^* . Для температурно-індукованих МП у механічно навантажених зразках СЕПФ перехід від гістерезисної до безгістерезисної деформації відбувається за величини прикладеного напруження більшого σ^* . Отриманий в дисертації аналітичний вираз для координат критичної точки на фазовій діаграмі показує, що критичне напруження приблизно пропорційне пружному модулю, і змінюється від 18 МПа до 350 МПа при збільшенні модуля зсуву від 1 ГПа до 20 ГПа. У багатьох випадках аксіальне напруження вище 300 МПа ламає випробувальний зразок, з огляду на це у дисертації зроблено висновок, що для спостереження великих безгістерезисних деформацій слід створювати СЕПФ з низькими значеннями пружного модуля.

У шостому розділі дисертації проаналізований вплив термомеханічної обробки на модуль Юнга, ефект магнітної пам'яті форми та звичайну магнітострикцію феромагнітних СЕПФ. Показано, що старіння мартенситу збільшує модуль Юнга та, як наслідок, зменшує звичайну магнітострикцію та пригнічує процес переорієнтації мартенситу під дією зовнішнього магнітного поля. На відміну від цього, магніто-термо-механічне циклування зменшує модуль Юнга, збільшує звичайну магнітострикцію і сприяє магнітоіндукованій переорієнтації мартенситу. У цьому розділі дисертації досліджено роль температурної залежності магнітострикції та модуля пружності у процесі переорієнтації мартенситу, який спричиняє ефект магнітної пам'яті форми. Суть ефекту полягає в тому, що коли зростаюче магнітне поле досягає

порогових значень, починається переорієнтація мартенситу та виникає гігантська (до 10%) магнітоіндукована деформація. Проведені нещодавно експерименти показали, що залежно від типу границь між доменами по-різному орієнтованої кристалічної ґратки, переорієнтація мартенситу Ni-Mn-Ga відбувається або лише за достатньо високих температур, або в усьому температурному інтервалі існування мартенситної фази. В дисертації показано, що внаслідок температурної залежності магнітострикційної деформації, для порогового значення магнітострикції $\sim 10^{-4}$, порогова величина поля критично залежить від температури та переорієнтацію мартенситу Ni-Mn-Ga можна спостерігати лише вище граничної температури (~ 220 K). А для порогової деформації $\sim 10^{-6}$ порогове поле практично не залежить від температури і переорієнтація мартенситу є можливою до гранично низьких температур (~ 1.7 K). Це пояснює задані вище експериментальні результати.

Теоретично передбачений у дисертації вплив термомеханічної обробки на звичайну магнітострикцію СЕПФ дозволяє спланувати подальші експериментальні дослідження.

У *своєму розділі* дисертаційної роботи досліджено зумовлену фазовим переходом зміну ентропії феромагнітних СЕПФ. Вперше відокремлені та порівняні між собою (для декількох сплавів системи Ni-Mn-Ga) магнітний та немагнітний внески до повної зміни ентропії, спричиненої мартенситним перетворенням феромагнітного СЕПФ. Отриманий аналітичний вираз, який показує, що повна зміна ентропії при мартенситному перетворенні прямо пропорційна до спонтанної деформації, яка є меншою за 10% для “низькотемпературних” Ni-Mn-Ga сплавів, яким притаманне мартенситне перетворення у феромагнітній фазі, та близька до 20% для “виськотемпературних” Ni-Mn-Ga сплавів з температурою мартенситного перетворення, вищою за температуру Кюрі. Завдяки цьому пояснено, чому експериментальні значення теплоти мартенситного перетворення виськотемпературних сплавів є набагато більшими, ніж низькотемпературних.

В даному розділі також розвинена термодинамічна теорія магнітокалоричного ефекту у СЕПФ з магнітоструктурним фазовим перетворенням. На відміну від традиційного підходу до опису цього ефекту за допомогою термодинамічного співвідношення Максвела, розвинена у дисертації теорія базується на виразі для обмінної енергії магнітної підсистеми СЕПФ. Виходячи з цього виразу розраховано зміни ентропії, які зумовлюють як звичайний магнітокалоричний ефект, найбільш виражений поблизу температури Кюрі, так і обернений магнітокалоричний ефект, що виникає в інтервалі температур магнітоструктурного фазового переходу. Кількісно описані температурні аномалії магнітної та немагнітної частини теплоємності, спричинені магнітоструктурним фазовим переходом. Отримані теоретичні результати кількісно узгоджуються з наявними експериментальними даними.

Ключові слова: дефекти, сплави з ефектом пам'яті форми, фероеластичні фазові перетворення, мартенситні перетворення, водень в металах, внутрішні механічні напруження, гістерезис, термомеханічна обробка, магнітокалоричний ефект.

Список публікацій:

1. **Kosogor, A.**, L'vov, V., Lázpita, P., Seguí, C., & Cesari, E. (2019). Magnetocaloric Effect Caused by Paramagnetic Austenite–Ferromagnetic Martensite Phase Transformation. *Metals*, 9(1), 11.
2. **Kosogor, A.** (2018). Influence of Ferroelastic Phase Transitions on the Spatial Distribution of Point Defects in Real Solids. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 10(3), 03031.
3. Gerstein, G., L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, & Maier, H. J. (2018). Internal pressure as a key thermodynamic factor to obtain high-temperature superelasticity of shape memory alloys. *Materials Letters*, 210, 252-254.

4. L'vov, V. A., Cesari, E., **Kosogor, A.**, Torrens-Serra, J., Recarte, V., & Pérez-Landazábal, J. I. (2017). Entropy Change Caused by Martensitic Transformations of Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Metals*, 7(11), 509.
5. **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., L'vov, V. A., Fernandez, J. R., & Chernenko, V. A. (2017). Magnetic and nonmagnetic contributions to the heat capacity of metamagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 121(18), 183901.
6. **Kosogor, A.** (2017). Role of the Temperature Dependence of Elastic Modulus in the Basic Characteristics of Giant Magnetically Induced Deformation of Ferromagnetic Martensite. *Journal of Nano- & Electronic Physics*, 9(1), 01026.
7. Barmina, E., **Kosogor, A.**, Khovaylo, V., Gorshenkov, M., Lyange, M., Kuchin, D., ... & Chatterjee, R. (2017). Thermomechanical properties and two-way shape memory effect in melt spun $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$ ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 310-314.
8. L'vov, V. A., & **Kosogor, A.** (2016). Temperature-dependent magnetostriction as the key factor for martensite reorientation in magnetic field. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(35), 355005.
9. **Kosogor, A.** (2016). Narrowing of hysteresis of cubic-tetragonal martensitic transformation by weak axial stressing of ferromagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 119(22), 224903.
10. L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2016). Theoretical description of magnetocaloric effect in the shape memory alloy exhibiting metamagnetic behavior. *Journal of Applied Physics*, 119(1), 013902.
11. Khovaylo, V. V., Rodionova, V., Taskaev, S. V., & **Kosogor, A.** (2016). Damping Properties of Magnetically Ordered Shape Memory Alloys. *Materials Science Forum*, 845, 77.
12. L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2015). Influence of aging and thermomechanical cycling on the magnetostriction and magnetic shape memory effect in martensitic alloy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(39), 395002.

13. **Kosogor, A.**, L'vov, V. A., & Cesari, E. (2015). Influence of volume magnetostriction on the thermodynamic properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Journal of Applied Physics*, 118(13), 133904.
14. **Kosogor, A.**, Lyange, M., Zadorozhnyy, M., Miki, H., Takagi, T., L'vov, V. A., & Khovaylo, V. (2015). Influence of different mechanisms of martensite aging on the features of martensitic transformations. *physica status solidi (b)*, 252(12), 2758-2761.
15. **Kosogor, A.**, Sokolovskiy, V. V., L'vov, V. A., & Khovaylo, V. V. (2015). Martensitic transformation in shape memory crystal with defects: Monte Carlo simulations and Landau theory. *physica status solidi (b)*, 252(10), 2309-2316.
16. **Kosogor, A.**, Hjörvarsson, B., L'vov, V. A., & Wolff, M. (2014). Landau theory for the phase transitions of interstitial hydrogen in strained vanadium. *Physical Review B*, 89(1), 014207.
17. **Kosogor, A.**, L'vov, V. A., Chernenko, V. A., Villa, E., Barandiaran, J. M., Fukuda, T., ... & Kakeshita, T. (2014). Hysteretic and anhysteretic tensile stress-strain behavior of Ni-Fe(Co)-Ga single crystal: Experiment and theory. *Acta Materialia*, 66, 79-85.
18. **Kosogor, A.**, Xue, D., Zhou, Y., Ding, X., Otsuka, K., L'vov, V. A., ... & Ren, X. (2013). Impact of the volume change on the ageing effects in Cu-Al-Ni martensite: experiment and theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(33), 335402.
19. Chernenko, V., L'vov, V., Cesari, E., **Kosogor, A.**, & Barandiaran, J. (2013). Transformation volume effects on shape memory alloys. *Metals*, 3(3), 237-282.
20. **Kosogor, A.**, Matsishin, N. J., & L'vov, V. A. (2013). Modelling of hysteresis loops taken during the stress-and temperature-induced martensitic transformations. *Phase Transitions*, 86(8), 796-810.
21. L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2012). Destabilization of Ni-Mn-Ga martensite: experiment and theory. *Acta Materialia*, 60(4), 1587-1593.
22. **Kosogor, A.**, Chernenko, V., Salyuk, O., Kakazei G., & Golub, V.O. (2015). Effect of film thickness on twin structure and functional properties of ferromagnetic

shape memory alloy epitaxial films. *International Workshop on Topological Structures in Ferroic Materials 2015, abstracts*, 36. Sydney, Australia.

23. **Kosogor, A.**, Lyange, M., Gorshenkov, M., Khovaylo, V., Ohtsuka, M., Miki, H., & Takagi, T. (2014). Structural and Transformational Properties of $\text{Ni}_{46.4}\text{Mn}_{38.8}\text{In}_{12.8}\text{Co}_2$ Thin Films. *Proceedings of 14th International Symposium on Advanced Fluid Information (AFI)*, 154-155. Sendai, Japan.

24. **Kosogor, A.**, Sokolovskiy, V.V., L'vov, V.A., & Khovaylo, V.V. (2014). Influence of crystal defects on the martensitic transformation in Ni-Mn-Ga alloy. *Proceedings of 8th International Conference of Energy Materials Nanotechnology*, 81-82. Cancun, Mexico.

25. **Kosogor, A.**, L'vov, V. A., & Khovaylo, V. (2014). Impact of preliminary treatment on ordinary magnetostriction and magnetic shape memory of martensitic alloy. *Proceedings of XXIII International Materials Research Congress*, 17. Orlando, USA.

26. **Косогор, А.**, Ховайло, В. В., & Львов, В.А. (2014). Влияние механического напряжения на упругий модуль сплава с эффектом памяти формы. *Материалы конференции «Сплавы с памятью формы: свойства, технологии, перспективы»*, 104-105. Витебск, Беларусь.

27. **Kosogor, A.**, Kholaylo, V., Miki, H., & Takagi, T. (2013). Modeling of Heat Flow and Entropy Change at Martensitic Transformations in the Framework of Landau Theory. *Proceedings of 13th International Conference on Flow Dynamics*, 166-167. Sendai, Japan.

28. Chernenko, V. A., Villa, E., L'vov, V. A., Barandiaran, J. M., Kakeshita, T., & **Kosogor, A.** (2014) Giant tensile superelastic behavior in ferromagnetic shape memory alloys. Experiment and theory. *Proceedings of International Conference on Martensitic Transformations*, 275. Bilbao, Spain.

29. **Kosogor, A.**, & L'vov, V. (2013). Elastic modulus variation in the course of stabilization/destabilization of crystal lattice. *International Conference "Functional Materials"*, 275. Gaspra, Ukraine.

30. **Kosogor, A., & L'vov, V.** (2013). Modeling of Hysteresis Characteristics of Shape Memory Alloys with Defects. *Proceedings of International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys*, 116-117. Boise, USA.

ABSTRACT

Kosogor A. O. Theory of ferroelastic phase transitions in crystals with defects. – The manuscript.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Science in Physics and Mathematics in specialty 01.04.02 – Theoretical physics. – Institute of Magnetism of National Academy of Sciences of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2019.

The thermodynamic theory that enabled the calculation of the value of practically important physical effects connected with ferroelastic phase transitions in crystals with defects was developed in the thesis. To this end the form of the free energy expansion as the series in the interrelating order parameters was established, the first parameter characterizes the spontaneous deformation of ferroelastic transition, the second one – symmetry of spatial distribution of crystal lattice defects. This enabled the introduction of interrelation of crystal lattice atoms and crystal defects, and *for the first time two fundamental tasks of solid state physics were solved*, i.e. the quantitative description of: a) the influence of spontaneous or mechanically-induced deformation of crystal lattice on the spatial distribution of crystal defects; b) the deformation of crystal lattice due to the spatial redistribution of defects or atoms specially introduced in the crystal lattice. As a result of these tasks solution, at first, the conception of internal mechanical stresses, omnipresent in real crystals, was theoretically substantiated and the wide spectrum of properties of shape memory alloys (SMAs) was quantitatively described, and at second, the theoretical solubility curves of hydrogen in bulk specimens and films of vanadium were computed.

The physical effects of SMAs, which are the most important for the practical applications of these alloys, are considered in the thesis, i.e. aging effects and their influence on the superelastic deformation, Young's modulus and magnetostriction; giant anhysteretic deformation; giant magnetocaloric effect, etc. The majority of

received in the thesis results are confirmed by the quantitative comparison between the theory and experiment. In the cases when there are not experimental results for the comparison with the theory the recommendations for the performance of further experiments are given.

The concentration and spatial distribution of defects are intentionally changed on practice by an appropriate choice of thermal, mechanical or thermomechanical alloy treatment, as so theoretical studies performed in the thesis are important for the determination of methods for the preparation of materials with targeted physical properties.

It is of importance that theoretical tool for the study of defect influence on the crystal lattice properties, developed in the thesis, is applicable not only to SMAs. This statement is confirmed in the thesis by the way of theoretical consideration of phase transitions observed in system of hydrogen atoms soluted in metal. Due to this consideration the dependence of critical temperature of phase transition in hydrogen subsystem in metal on the mechanical stress value caused by different factors was theoretically computed *for the first time*. This result is practically important as long as it has been shown experimentally and theoretically described in thesis these stresses noticeably decrease (at certain conditions) critical temperature of phase transition and increase practically achievable concentration of hydrogen in metal. This is one of the key issue of problem of hydrogen storage in metals.

In the first section of the thesis the basis of quantitative theory of ferroelastic phase transitions is stated on the example of cubic-tetragonal and cubic-rhombohedral martensitic transformations (MT) of the *ideal (it means without defects) crystal*. The theory is based on the invariant (with respect to the operation of cubic symmetry group) expression for the Gibbs potential, which is presented as Landau expansion on the order parameters component. The order parameters of MT are the linear combinations of tensor components of strain, which arises during MT. The computation of expansion coefficients for Gibbs potential from the experimental temperature dependence of shear modulus (or deformation of MT) was shown on the example of Ti-Ni alloy. It has been shown that these coefficients depend on the

pressure, which can be induced by the mechanical loading or by the "internal" pressure, caused crystal defects appearance, chemical or magnetic ordering of an alloy, and by any other physical factor, which changes the alloy volume. Because of this dependence the hydrostatic pressure, applied to the specimen of Ti-Ni alloy, causes the increase of MT strain, increase of shear modulus of martensitic phase, decrease of shear modulus of austenitic phase and increase of MT temperature.

In the second section the foundation of the theory of ferroelastic phase transitions in the *real crystal with defects* is substantiated. The multicomponent order parameter, which describes the reconfiguration of defects in crystal and is composed from the probabilities of defect occupation of certain crystallographic sites of lattices of Heusler alloys, Ti-Ni, Au-Cd alloys and vanadium crystals, is introduced. It has been shown that equilibrium values of order parameter is linearly interrelated with components of tensor of internal mechanical stresses. It is noted that internal stresses can be induced not only by defects, but due to the magnetic ordering and in films as a result of crystal lattice misfit between film and substrate.

In the third section the quantitative thermodynamic theory of aging of SMA (on the example of Cu–Al–Ni and Ni–Mn–Ga alloy) is elaborated. It has been shown that two different mechanisms of martensite aging exist: anisotropic and isotropic. First one mechanism is known before and is connected with the change of crystal lattice symmetry due to the spontaneous deformation, which is typical for MT and causes the appropriate reconfiguration of spatial distribution of crystal defects and appearance of axial internal stress. Second one mechanism is firstly considered in the thesis and is caused by the volume change during MT and internal pressure induced by defects. The influence of defect reconfiguration on the shear modulus, MT strain, magnetocaloric peaks and MT temperatures is determined. By means of the quantitative comparison of the theory with available experimental data it has been shown that experimentally observed gradual elevation of Young's shear modulus during martensite aging can be explained only with account of isotropic mechanism, firstly considered in the thesis.

In the fourth section the thermodynamic theory was constructed for the description of hydrogen phase transition in thin films and bulk specimens of metals. The constructed theory *firstly* accounts the interrelation between the metal crystal lattice and hydrogen spatial redistribution. The multicomponent order parameter, which describes the hydrogen redistribution in metal, is composed from the two components. The first component is proportional to the total hydrogen concentration in metal and induces isotropic expansion of metal crystal lattice. The second component arises due to the hydrogen ordering along the selected crystal axes and is proportional to the probability of hydrogen occupation along selected crystal axes; the hydrogen ordering along certain axis leads to the tetragonal deformation of crystal lattice. The solubility isotherms of hydrogen in bulk specimens and, that is most important, in thin films of metal was constructed in the thesis. The quantitative agreement between theoretical solubility isotherms and experimental data available for hydrogen-vanadium system is demonstrated. It is predicted theoretically that the critical temperature of hydrogen phase transition is exponentially decreased under increasing mechanical stress. This prediction is actual for the improvement of technology of hydrogen storage in metals.

In the fifth section the results of theoretical modeling and quantitative estimation of hysteresis of temperature- and stress-induced martensitic transformations are presented. It has been shown that spatial reconfiguration of defects gives the noticeable contribution in the hysteresis width. As long as significant spatial redistribution of crystal defects can be induced not only by the martensitic transformation, but by the large ($\sim 1\% - 10\%$) deformation of alloy, the hysteresis can be observed even in the absence of MT. However, in the presence of MT the hysteresis is much more pronounced than in its absence, as so the deformation, which is not connected with MT, is called anhyseretic. It is shown that the existence of the critical point (σ^*, T^*) on the stress–temperature phase diagram leads to that same SMA can be deformed both due to the MT, and in the anhyseretic regime. In the temperature interval lower then critical temperature T^* the usual

superelastic hysteretic loops, inherent to stress-induced MTs, are observed, while anhysteretic deformation occurs at the temperatures higher T^* . For temperature-induced MT in the mechanically loaded SMA samples the transition from hysteretic to anhysteretic deformation occurs at the applied stress value higher than σ^* . The received in the thesis analytical expression for the coordinates of critical point on the phase diagram shows that critical stress is roughly proportional to the shear modulus and changes from 18 MPa to 350 MPa with increasing shear modulus from 1 GPa to 20 GPa. In many cases the axial stress higher than 300 MPa breaks experimental sample, as so it is concluded in the thesis that for the observation of large anhysteretic deformations the SMAs with low values of shear modulus must be created.

In the sixth section the influence of thermomechanical treatment on the Young's modulus, magnetic shape memory effect and ordinary magnetostriction of ferromagnetic SMAs is analyzed. It is shown that martensite aging increases the Young's modulus and, as a consequence, decreases ordinary magnetostriction and suppresses process of martensite reorientation under the influence of magnetic field. In contrast to this magneto-thermo-mechanical cycling decreases Young's modulus, increases ordinary magnetostriction and promotes the magneto-induced martensite reorientation. In this section of thesis the role of temperature dependence of magnetostriction and shear modulus in the process of martensite reorientation, which causes the effect of magnetic shape memory, is investigated. The essence of the effect is when increasing magnetic field reaches threshold values, the martensite reorientation starts and giant (up to 10%) magneto-induced deformation arises. Recent experiments showed that depending on the type of boundaries between domains of differently oriented crystal lattice the reorientation of Ni-Mn-Ga martensite occurs or only for quite high temperatures, or in the all temperature interval of the existence of martensitic phase. It is shown in the thesis that due to the temperature dependence of magnetostrictive deformation, for the threshold value of magnetostriction $\sim 10^{-4}$, the threshold value of magnetic field critically depends on temperature and reorientation of Ni-Mn-Ga martensite can be observed only higher limiting temperature (~ 220 K). While for the threshold value of magnetostriction $\sim 10^{-6}$ the threshold field practically

doesn't depend on the temperature and martensite reorientation is possible to the limiting low temperatures (~ 1.7 K). This explains mentioned above experimental results.

Theoretically predicted in the thesis influence of thermomechanical treatment on the ordinary magnetostriction of SMA allows to plan further experimental research.

In the seventh section the entropy change of ferromagnetic SMAs induced by the phase transition was considered. For the first time the magnetic and non-magnetic contribution to the total entropy change caused by the martensitic transformation of ferromagnetic SMA were separated and compared with each other (for few Ni-Mn-Ga alloys). The received analytical expression shows that the total entropy change during martensitic transformation is directly proportional to the spontaneous deformation, which is less than 10% for the "low-temperature" Ni-Mn-Ga alloys, where martensitic transformation occurs in ferromagnetic phase, and is close to 20% for the "high-temperature" Ni-Mn-Ga alloys with MT temperature higher than Curie temperature. Due to this it was explained why experimental values of martensitic transformation heat for high-temperature alloys are much larger than for low-temperature alloys.

In this section the thermodynamic theory of magnetocaloric effect in SMAs with magnetostructural phase transformation was also developed. In contrast with traditional approach for the description of this effect with the help of thermodynamic Maxwell relation the developed in the thesis theory is based on the expression for exchange energy of magnetic subsystem of SMA. Starting from this expression the entropy changes, which causes the both conventional magnetocaloric effect, mostly pronounced near Curie temperature, and inverse magnetocaloric effect at magnetostructural phase transition temperature, were calculated. The anomalies of magnetic and non-magnetic parts of heat capacity, induced by the magnetostructural phase transition, were described quantitatively. Obtained theoretical results are in a quantitative agreement with available experimental data.

Keywords: defects, shape memory alloys, ferroelastic phase transitions, martensitic transformations, hydrogen in metals, internal mechanical stresses, hysteresis, thermomechanical treatment, magnetocaloric effect.

List of publications:

1. **Kosogor, A.**, L'vov, V., Lázpita, P., Seguí, C., & Cesari, E. (2019). Magnetocaloric Effect Caused by Paramagnetic Austenite–Ferromagnetic Martensite Phase Transformation. *Metals*, 9(1), 11.
2. **Kosogor, A.** (2018). Influence of Ferroelastic Phase Transitions on the Spatial Distribution of Point Defects in Real Solids. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 10(3), 03031.
3. Gerstein, G., L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, & Maier, H. J. (2018). Internal pressure as a key thermodynamic factor to obtain high-temperature superelasticity of shape memory alloys. *Materials Letters*, 210, 252-254.
4. L'vov, V. A., Cesari, E., **Kosogor, A.**, Torrens-Serra, J., Recarte, V., & Pérez-Landazábal, J. I. (2017). Entropy Change Caused by Martensitic Transformations of Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Metals*, 7(11), 509.
5. **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., L'vov, V. A., Fernandez, J. R., & Chernenko, V. A. (2017). Magnetic and nonmagnetic contributions to the heat capacity of metamagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 121(18), 183901.
6. **Kosogor, A.** (2017). Role of the Temperature Dependence of Elastic Modulus in the Basic Characteristics of Giant Magnetically Induced Deformation of Ferromagnetic Martensite. *Journal of Nano-& Electronic Physics*, 9(1), 01026.
7. Barmina, E., **Kosogor, A.**, Khovaylo, V., Gorshenkov, M., Lyange, M., Kuchin, D., ... & Chatterjee, R. (2017). Thermomechanical properties and two-way shape memory effect in melt spun Ni₅₇Mn₂₁Al₂₁Si₁ ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 310-314.
8. L'vov, V. A., & **Kosogor, A.** (2016). Temperature-dependent magnetostriction as the key factor for martensite reorientation in magnetic field. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(35), 355005.

9. **Kosogor, A.** (2016). Narrowing of hysteresis of cubic-tetragonal martensitic transformation by weak axial stressing of ferromagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 119(22), 224903.
10. L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2016). Theoretical description of magnetocaloric effect in the shape memory alloy exhibiting metamagnetic behavior. *Journal of Applied Physics*, 119(1), 013902.
11. Khovaylo, V. V., Rodionova, V., Taskaev, S. V., & **Kosogor, A.** (2016). Damping Properties of Magnetically Ordered Shape Memory Alloys. *Materials Science Forum*, 845, 77.
12. L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2015). Influence of aging and thermomechanical cycling on the magnetostriction and magnetic shape memory effect in martensitic alloy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(39), 395002.
13. **Kosogor, A.**, L'vov, V. A., & Cesari, E. (2015). Influence of volume magnetostriction on the thermodynamic properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Journal of Applied Physics*, 118(13), 133904.
14. **Kosogor, A.**, Lyange, M., Zadorozhnyy, M., Miki, H., Takagi, T., L'vov, V. A., & Khovaylo, V. (2015). Influence of different mechanisms of martensite aging on the features of martensitic transformations. *physica status solidi (b)*, 252(12), 2758-2761.
15. **Kosogor, A.**, Sokolovskiy, V. V., L'vov, V. A., & Khovaylo, V. V. (2015). Martensitic transformation in shape memory crystal with defects: Monte Carlo simulations and Landau theory. *physica status solidi (b)*, 252(10), 2309-2316.
16. **Kosogor, A.**, Hjörvarsson, B., L'vov, V. A., & Wolff, M. (2014). Landau theory for the phase transitions of interstitial hydrogen in strained vanadium. *Physical Review B*, 89(1), 014207.
17. **Kosogor, A.**, L'vov, V. A., Chernenko, V. A., Villa, E., Barandiaran, J. M., Fukuda, T., ... & Kakeshita, T. (2014). Hysteretic and anhysteretic tensile stress-strain behavior of Ni-Fe(Co)-Ga single crystal: Experiment and theory. *Acta Materialia*, 66, 79-85.

18. **Kosogor, A.**, Xue, D., Zhou, Y., Ding, X., Otsuka, K., L'vov, V. A., ... & Ren, X. (2013). Impact of the volume change on the ageing effects in Cu–Al–Ni martensite: experiment and theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(33), 335402.
19. Chernenko, V., L'vov, V., Cesari, E., **Kosogor, A.**, & Barandiaran, J. (2013). Transformation volume effects on shape memory alloys. *Metals*, 3(3), 237-282.
20. **Kosogor, A.**, Matsishin, N. J., & L'vov, V. A. (2013). Modelling of hysteresis loops taken during the stress-and temperature-induced martensitic transformations. *Phase Transitions*, 86(8), 796-810.
21. L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2012). Destabilization of Ni–Mn–Ga martensite: experiment and theory. *Acta Materialia*, 60(4), 1587-1593.
22. **Kosogor, A.**, Chernenko, V., Salyuk, O., Kakazei G., & Golub, V.O. (2015). Effect of film thickness on twin structure and functional properties of ferromagnetic shape memory alloy epitaxial films. *International Workshop on Topological Structures in Ferroic Materials 2015, abstracts*, 36. Sydney, Australia.
23. **Kosogor, A.**, Lyange, M., Gorshenkov, M., Khovaylo, V., Ohtsuka, M., Miki, H., & Takagi, T. (2014). Structural and Transformational Properties of Ni_{46.4}Mn_{38.8}In_{12.8}Co₂ Thin Films. *Proceedings of 14th International Symposium on Advanced Fluid Information (AFI)*, 154-155. Sendai, Japan.
24. **Kosogor, A.**, Sokolovskiy, V.V., L'vov, V.A., & Khovaylo, V.V. (2014). Influence of crystal defects on the martensitic transformation in Ni-Mn-Ga alloy. *Proceedings of 8th International Conference of Energy Materials Nanotechnology*, 81-82. Cancun, Mexico.
25. **Kosogor, A.**, L'vov, V. A., & Khovaylo, V. (2014). Impact of preliminary treatment on ordinary magnetostriction and magnetic shape memory of martensitic alloy. *Proceedings of XXIII International Materials Research Congress*, 17. Orlando, USA.
26. **Косогор, А.**, Ховайло, В. В., & Львов, В.А. (2014). Влияние механического напряжения на упругий модуль сплава с эффектом памяти формы. *Материалы*

конференции «Сплавы с памятью формы: свойства, технологии, перспективы», 104-105. Витебск, Беларусь.

27. **Kosogor, A.**, Kholaylo, V., Miki, H., & Takagi, T. (2013). Modeling of Heat Flow and Entropy Change at Martensitic Transformations in the Framework of Landau Theory. *Proceedings of 13th International Conference on Flow Dynamics*, 166-167. Sendai, Japan.

28. Chernenko, V. A., Villa, E., L'vov, V. A., Barandiaran, J. M., Kakeshita, T., & **Kosogor, A.** (2014) Giant tensile superelastic behavior in ferromagnetic shape memory alloys. Experiment and theory. *Proceedings of International Conference on Martensitic Transformations*, 275. Bilbao, Spain.

29. **Kosogor, A.**, & L'vov, V. (2013). Elastic modulus variation in the course of stabilization/destabilization of crystal lattice. *International Conference "Functional Materials"*, 275. Gaspra, Ukraine.

30. **Kosogor, A.**, & L'vov, V. (2013). Modeling of Hysteresis Characteristics of Shape Memory Alloys with Defects. *Proceedings of International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys*, 116-117. Boise, USA.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1 КІЛЬКІСНА ТЕОРІЯ ФЕРОЕЛАСТИЧНИХ ФАЗОВИХ	
ПЕРЕТВОРЕНЬ.....	15
1.1. Симетрійно-узгоджений підхід до задачі	18
1.2. Кубічно-тетрагональне МП.....	21
1.3. Кубічно-ромбоедричне МП.....	26
1.4. Приклад знаходження коефіцієнтів розкладу Ландау для сплаву Ti-Ni.	31
1.5. Вплив гідростатичного тиску на основні характеристики МП сплаву Ti-Ni	34
1.6. Висновки першого розділу	18
Список використаних джерел.....	39
РОЗДІЛ 2 ОСНОВИ ТЕОРІЇ ФЕРОЕЛАСТИЧНИХ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ	
У КРИСТАЛАХ З ДЕФЕКТАМИ.....	42
2.1. Можливі позиції для точкових дефектів сплавів з ефектом пам'яті форми та системи водень-ванадій та складання параметрів порядку з ймовірностей знаходження дефекту в кристалі	42
2.2. Розклад для вільної енергії з урахуванням складених параметрів порядку	52
2.3. Висновки другого розділу	55
Список використаних джерел.....	56
РОЗДІЛ 3 КІЛЬКІСНА ТЕОРІЯ ЕФЕКТІВ СТАРІННЯ МАРТЕНСИТНИХ	
СПЛАВІВ.....	58
3.1. Анізотропний та ізотропний фізичні механізми старіння мартенситу... 58	58
3.2. Вплив зміни об'єму на ефекти старіння в Cu-Al-Ni мартенситі.....	61
3.3. Вплив різних механізмів старіння мартенситу на властивості мартенситного перетворення сплаву Ni-Mn-Ga.....	76
3.4. Роль внутрішнього тиску у деформаційних властивостях СЕПФ	97

3. 5. Висновки третього розділу.....	103
Список використаних джерел.....	104
РОЗДІЛ 4 ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ПІДСИСТЕМИ ВОДНЮ, РОЗЧИНЕНОГО В МЕТАЛАХ.....	111
4.1. Загальні відомості про розчинення водню в металах	111
4.2. Теорія Ландау фазових переходів водню в металах	116
4.3. Внутрішній тиск як характеристика поглинання водню в металі.....	125
4.4. Побудова кривих розчинності водню в металі.....	129
4.5. Висновки четвертого розділу	145
Список використаних джерел.....	146
РОЗДІЛ 5 ЗАКРИТИЧНИЙ РЕЖИМ ДЕФОРМАЦІЇ МАРТЕНСИТНИХ СПЛАВІВ.....	150
5.1. Моделювання петель гістерезису під час температурно- та стрес- індукованих мартенситних перетворень.....	150
5.2. Гістерезисна та безгістерезисна напружено–деформаційна поведінка монокристалу Ni–Fe(Co)–Ga	165
5.3. Внутрішні механічні напруження як фактор впливу на ширину гістерезису мартенситних фазових перетворень.....	177
5.4. Висновки п'ятого розділу	193
Список використаних джерел.....	194
РОЗДІЛ 6 ВПЛИВ ТЕРМОМЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ НА МАГНІТОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ СПЛАВІВ З ЕФЕКТОМ ПАМ'ЯТІ ФОРМИ.....	199
6.1. Вплив термомеханічної обробки на звичайну магнітострикцію.....	199
6.2. Залежна від температури магнітострикція як ключовий фактор переорієнтації мартенситу в магнітному полі	214
6.3. Роль температурної залежності модуля пружності у магніто-індукованій деформації феромагнітного мартенситу	225
6.4. Висновки шостого розділу	229
Список використаних джерел.....	230

РОЗДІЛ 7 ТЕОРІЯ ГІГАНТСЬКОГО МАГНІТОКАЛОРИЧНОГО ЕФЕКТУ В СПЛАВАХ З МАГНІТОСТРУКТУРНИМ ФАЗОВИМ ПЕРЕТВОРЕННЯМ ..	235
7.1. Вплив магнітної підсистеми на параметри розкладу Ландау для вільної енергії та тепловиділення феромагнітного сплаву при фазовому перетворенні	235
7.2. Прямий та обернений магнітокалоричний ефект в сплаві Ni-Mn-Sn....	249
7.3. Магнітний та немагнітний внески до теплоємності метамагнітного сплаву з ефектом пам'яті форми.....	263
7.4. Магнітокалоричний ефект в сплавах з близькими температурами магнітного та структурного фазового переходів.....	275
7.5. Висновки сьомого розділу.....	293
Список використаних джерел.....	295
ВИСНОВКИ	303
Додаток 1 Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації	306

Перелік умовних позначень

АФМ	–	антиферомагнітний
ВТС	–	високотемпературні сплави
ДМА	–	динамічний механічний аналіз
ДСК	–	диференціальна скануюча калориметрія
МІП	–	магнітно-індукована переорієнтація
МКЕ	–	магнітокалоричний ефект
МП	–	мартенситне перетворення
МПФ	–	магнітна пам'ять форми
НТС	–	низькотемпературні сплави
ПМ	–	парамагнітний
СЕПФ	–	сплави з ефектом пам'яті форми
ФМ	–	феромагнітний
ФСЕПФ	–	феромагнітні сплави з ефектом пам'яті форми

ВСТУП

У багатьох металевих сплавах відбуваються мартенситні перетворення (МП) з високотемпературної кубічної фази (аустеніту) до низькотемпературної фази зі зниженою симетрією (мартенситу). Ці перетворення є фазовими переходами першого роду, основною характеристикою яких є стрибкоподібна зсувна деформація кристалічної ґратки [1-3]. Таки переходи відбуваються при охолодженні зразка нижче температури МП або внаслідок механічного навантаження. У феромагнітному сплаві МП можна ініціювати прикладенням зовнішнього магнітного поля. Оскільки МП супроводжується зниженням симетрії кристалічної ґратки та значною зміною її параметрів, воно викликає значні аномалії механічних, термодинамічних, електричних та магнітних властивостей сплаву. З іншого боку, МП є проявом нестабільності кристалічної ґратки, а тому невеликі зовнішні впливи (наприклад, механічні навантаження у 2 МПа) викликають значні (до 12%) деформації зразків мартенситних сплавів. Також мартенситним сплавам притаманний ефект пам'яті форми, через що їх часто називають сплавами з ефектом пам'яті форми (СЕПФ). З погляду практичних застосувань, дуже важливим є ефект надпружної (псевдопружної) деформації СЕПФ під впливом зовнішніх сил або магнітного поля. Цей ефект та ефект пам'яті форми зумовлюють широке використання СЕПФ в інженерії та медицині [4-7].

Для теоретичного вивчення цих сплавів вже багато років застосовується теорія фазових переходів Ландау [2, 3, 8-10]. Ця теорія була створена для опису фазових переходів другого роду, але за певних умов її також можна успішно використовувати і для опису фазових переходів першого роду. Перша з цих умов полягає у можливості введення поняття параметру порядку, тобто такої фізичної величини, яка дорівнює нулю у високосиметричній фазі та відмінна від нуля при переході до низькосиметричної фази. Друга умова полягає у можливості розкладення вільної енергії системи в ряд за ступенями параметра

порядку. Теорія Ландау раніше застосовувалася для опису фазових перетворень другого роду саме тому, що в них параметр порядку плавно збільшувався від нульового значення і був малим параметром розкладення у степеневий ряд. У випадку мартенситних фазових перетворень параметр порядку є багатокомпонентним і складається з лінійних комбінацій компонент тензора деформації, які набувають ненульових значень при МП, а можливість розкладення в ряд забезпечується тим, що параметр порядку є безрозмірною малою величиною, яка у мартенситній фазі набуває значень $\sim 10^{-2} - 10^{-1}$.

Традиційно теорія Ландау сприймається як теорія, яка описує фізичні явища *на якісному рівні*, але в дисертаційній роботі показано, як за допомогою теорії Ландау можна *кількісно* описати мартенситні перетворення в *реальних* сплавах (в тому числі магнітних), тобто сплавах з певним хімічним складом, за наявності магнітної структури та кристалографічних дефектів. У багатьох випадках стан підсистеми дефектів змінюється у часі завдяки процесам дифузії і врахування цих змін є дуже важливим з точки зору стабільності роботи інженерних пристроїв на основі сплавів з ефектом пам'яті форми. Вплив дефектів вивчається у багатьох експериментальних дослідженнях процесів старіння сплавів (витримування сплавів за постійних умов) та впливу термомеханічної обробки на їх магнітні, пружні та магнітопружні властивості. Встановлено, що властивості СЕПФ значно залежать від величин внутрішніх механічних напружень, які виникають у сплавах, завдяки кристалічним дефектам, термомеханічній обробці, старінню або перебудові магнітної структури. Перша спроба кількісного аналізу процесу старіння була здійснена в роботах [11, 12], де була розроблена спеціальна версія теорії Ландау. Визначальними рисами цієї версії були: 1) розгляд періодичної мартенситної структури, складеної з двох варіантів кристалічної ґратки; 2) уявлення про те, що ефекти старіння описуються повільною зміною *однокомпонентного скалярного* параметру порядку; 3) відмова від розгляду фізичної природи параметра порядку. З огляду на пункти 1) – 3), розроблена в роботах [11, 12] теорія заперечує можливість експериментально спостережених ефектів

старіння в одноваріантному стані. Також вона не описує симетрійний аспект процесу старіння, тобто, той факт, що рівноважні просторові розподіли точкових дефектів є різними для різних варіантів мартенситу, а рівноважна величина скалярного параметру порядку не залежить від просторової орієнтації кристалічних осей, і таким чином є однаковою для всіх варіантів. Ця теорія не дозволяє пов'язати ефекти старіння з реальними фізичними характеристиками сплаву (наприклад, пружними модулями сплаву та спонтанною деформацією), а отже, не дає можливості оцінити ефекти старіння за величиною. З огляду на вищезгадані фундаментальні недоліки теорії [11, 12], в даній дисертації розроблена та поширена на випадок реальних кристалів теорія фероеластичних фазових переходів зі взаємодіючими багатоконпонентними параметрами порядку. Ця теорія дозволила *кількісно* описати широке коло фізичних явищ, які спостерігаються у металах та металевих сплавах з дефектами.

Актуальність теми. За останнє десятиріччя значно підвищилася інтенсивність наукових досліджень у наступних напрямках:

По-перше, створення СЕПФ (як магнітних, так і не магнітних) з гранично малим або навпаки аномально великим гістерезисом мартенситних перетворень при зміні температури або під дією механічних напружень. У цьому контексті слід вказати на цикл робіт [13-18], в якому вивчався зв'язок між гістерезисом МП та співвідношенням параметрів кристалічних ґраток в аустенітній та мартенситній фазах. Результати іншого циклу робіт [19-21] увійшли до даної дисертації; в цих роботах встановлений зв'язок між гістерезисом МП та виглядом фазової діаграми МП на площині напруження–деформація. Розроблена у дисертації теорія фазових переходів зі взаємодіючими параметрами порядку дозволила пояснити отримані експериментальні результати та надати рекомендації для проведення нових експериментів. Більш того, деякі передбачені в теорії фізичні ефекти були вже підтверджені експериментально.

По-друге, проводиться цілеспрямоване експериментальне дослідження впливу кристалографічних дефектів на функціональні властивості СЕПФ.

Зокрема, велика кількість робіт спрямована на дослідження змін практично важливих характеристик СЕПФ, які пов'язані з перебудовою підсистеми дефектів під час старіння сплаву за сталих умов. Ці зміни пояснювалися на якісному рівні, виходячи з принципу симетрійно-узгодженого ближнього впорядкування [22]. Загальновідомо, що симетрійні міркування лежать також в основі теорії фазових переходів Ландау. З огляду на це, в дисертації розроблена симетрійно-узгоджена теорія фероеластичних фазових переходів в кристалах з дефектами, яка, так само як і теорія Ландау, виходить з розкладення термодинамічного потенціалу за ступенями параметру порядку фазового переходу. Важливою особливістю розробленої в дисертації теорії є її кількісний характер, завдяки чому вдалося врахувати індивідуальні фізичні характеристики різних за хімічним складом СЕПФ.

Останні роки особливий інтерес привертають дослідження магнітних властивостей СЕПФ з метамагнітно-подібним фазовим перетворенням. Причиною цього інтересу стало відкриття в таких СЕПФ оберненого магнітокалоричного ефекту значної величини. З огляду на наявну в сучасній літературі критику традиційних оцінок величини магнітокалоричного ефекту, оснований на термодинамічному співвідношенні Максвелла, в дисертації був запропонований новий підхід до опису магнітокалоричного ефекту. Цей підхід дозволив кількісно описати магнітокалоричний ефект та теплоємність метамагнітних СЕПФ виходячи з розкладення потенціалу Гіббса за складовими вектора намагніченості та багатокomпонентного параметру порядку. В дисертації було продемонстроване кількісне узгодження між теоретичними розрахунками та експериментальними даними.

Важливою особливістю розробленої в дисертації теорії є можливість її поширення на інші фізичні системи. Ця можливість докладна розглянута на прикладі фазових переходів водню в тонких плівках та об'ємних зразках наводнених металів. Розгляд цих фазових переходів має також самостійне значення, тому що воднева енергетика являється дуже перспективним напрямком у сучасній енергетиці через її дешевизну та екологічність. У зв'язку

з цим, важливою проблемою, яку треба вирішити у найближчому майбутньому, є збереження і транспортування водню. Здатність водню розчинятися у металах дозволяє розглядати систему водень-метал як перспективний об'єкт для вирішення цієї проблеми. На цей час у світі ведуться інтенсивні експериментальні дослідження процесу поглинання водню у надгратках, тонких плівках та об'ємних зразках різних металів. Запропоновано кілька теорій, які описують цей процес, але всі ці теорії не враховують наявності взаємодії між воднем та кристалічною граткою металу. Ця взаємодія врахована в дисертації і завдяки цьому описані основні особливості експериментальних кривих розчинності, отриманих для об'ємних зразків та тонких плівках ванадію.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана у відповідності з планами наукової діяльності відділу теорії магнітних явищ та магнітної динаміки конденсованих середовищ Інституту магнетизму НАН України та МОН України в рамках наступних тем:

1. "Теорія звукових та спінових хвиль в околі фазових перетворень в гратці" Національної академії наук України (номер держреєстрації 0112U001009).
2. "Спектри та затухання колективних хвиль в магнітних матеріалах при фазових переходах" Міністерства освіти і науки України (номер держреєстрації 0112U001912).
3. "Фазові переходи водню в тонких плівках та об'ємних зразках металів" Національної академії наук України (номер держреєстрації 0114U002688).
4. "Термодинамічні та магніторезонансні властивості функціональних матеріалів з магнітоструктурними фазовими перетвореннями" Національної академії наук України (номер держреєстрації 0117U000433).
5. "Кінетичні, термодинамічні та магніторезонансні властивості просторово неоднорідних магнітовпорядкованих наноматеріалів" Міністерства освіти і науки України (номер держреєстрації 0117U004340).

6. "Магнітопружня взаємодія в матеріалах з ефектом пам'яті форми", грант Президента України для молодих вчених (номер держреєстрації 0114U007080).

Мета роботи та завдання дослідження. *Метою* дисертаційної роботи є побудова теорії для пояснення та кількісного розрахунку фізичних ефектів, пов'язаних з фероеластичними фазовими переходами у сплавах з ефектом пам'яті форми та підсистемі водню в металах.

Перед автором дисертації були поставлені такі *завдання*:

- побудувати теорію, яка описує реконфігурацію кристалографічних дефектів для двох різних випадків: а) коли деформація кристалічної ґратки під час МП ініціює дифузію кристалічних дефектів, яка відбувається під час старіння мартенситу та узгоджує просторовий розподіл дефектів та симетрію кристалічної комірки; б) коли дифузія точкових дефектів спричиняє деформацію кристалічної ґратки, як це відбувається при впорядкуванні водню у метали;
- побудувати теорію фазового переходу водню в металі, яка описує основні особливості експериментальних кривих розчинності, отриманих для об'ємних зразків і тонких плівок металу;
- проаналізувати гістерезисні ефекти при температурно- та стрес-індукованих мартенситних перетвореннях, дослідити механізми зменшення гістерезису у сплавах з ефектом пам'яті форми;
- проаналізувати вплив термомеханічної обробки на модуль Юнга, ефект магнітної пам'яті форми та звичайну магнітострикцію в сплавах з ефектом пам'яті форми;
- дослідити вплив дефектів на основні характеристики мартенситного фазового перетворення, зокрема, на пружній модуль, деформацію МП, температури МП та тепловиділення;
- розробити теорію, придатну для кількісного опису гігантського магнітокалоричного ефекту та оберненого магнітокалоричного ефекту, що спостерігаються в метамагнітних сплавах з ефектом пам'яті форми;

- визначити чинники, що формують аномалію теплоємності метамагнітного сплаву з ефектом пам'яті форми при магнітних та магніто-структурних фазових переходах;
- кількісно порівняти отримані теоретичні результати з наявними експериментальними даними для сплавів Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Sn, Ni-Fe(Co)-Ga, та Ni-Mn-Ga-Cu.

Об'єктом дослідження є кристали з дефектами, у яких відбуваються фероеластичні фазові переходи, зокрема кубічно-тетрагональні, кубічно-ромбоедричні, кубічно-орторомбічні та кубічно-моноклінні мартенситні перетворення у сплавах з ефектом пам'яті форми та фазові переходи в системі водень-метал.

Предметом дослідження є експериментально спостережені фізичні ефекти та пов'язані з ними функціональні властивості сплавів з ефектом пам'яті форми та системи водень – метал.

Методи досліджень. Основні результати роботи отримані в рамках розробленої автором дисертації теорії, що базується на розкладенні термодинамічного потенціалу за ступенями багатоконпонентного параметру порядку. Всі основні результати були отримані з врахуванням експериментальних значень фізичних параметрів, притаманних досліджуваному СЕПФ, і продемонстровано кількісне узгодження цих результатів з відповідними експериментальними даними. У такий спосіб забезпечена достовірність результатів дисертації.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі проведені термодинамічні розрахунки, основані на розкладенні термодинамічного потенціалу за ступенями пов'язаних між собою багатоконпонентних параметрів порядку, що описують систему дефектів у деформованій кристалічній ґратці. В результаті цих розрахунків

- встановлено значний вплив малих змін об'єму, зумовлених реконфігурацією дефектів, на основні характеристики СЕПФ, а саме величину пружного модуля, температури МП, гістерезису МП та тепловиділення;

– вперше показано, що існування критичної точки на фазовій діаграмі напруження–температура призводить до двох різних режимів деформаційної поведінки, а саме режиму, притаманному фазовому переходу першого роду зі значним гістерезисом, та режиму нелінійної деформації з малим гістерезисом, зумовленим дифузією дефектів;

– отримано аналітичний вираз для координат критичної точки на фазовій діаграмі температура-напруження, що уможлиблює знаходження сплавів, які є кандидатами на спостереження великих деформацій з малим гістерезисом;

– вперше надана кількісна теоретична оцінка впливу термомеханічної обробки на модуль Юнга, ефект магнітної пам'яті форми та звичайну магнітострикцію сплавів з ефектом пам'яті форми;

– пояснено нещодавно отриманий експериментальний результат згідно з яким магнітно-індукована переорієнтація мартенситу є можливою до низьких температур близько 2К;

– отримано аналітичний вираз для зміни ентропії при мартенситному перетворенні з експериментальних величин параметрів ґратки та температурної похідної від критичного напруження, що вперше дозволило відокремити магнітний та немагнітний внесок до повної зміни ентропії;

– вперше враховано взаємозв'язок між атомами водню та кристалічною ґраткою при описі фазових переходів водню в тонких плівках та об'ємних зразках металів та розраховані криві розчинності водню в тонких плівках та об'ємних зразках металів, а також, визначено величину критичної температури фазового переходу водню в аксіально напруженій плівці ванадію;

– розроблено та апробовано на сплавах Ni-Mn-Sn та Ni-Mn-Ga-Cu метод розрахунку гігантського магнітокалоричного ефекту в сплавах з магнітоструктурним фазовим переходом першого роду;

– вперше відокремлено магнітний та деформаційний внески до аномалії температурної залежності теплоємності метамагнітного сплаву з ефектом пам'яті форми в околі температури магнітоструктурного фазового переходу мартенситного типу.

Практичне значення одержаних результатів. Практичне значення отриманих в дисертації результатів полягає в необхідності створення нових сплавів з ефектом пам'яті форми, яким були б притаманні довготермінова стабільність деформаційних властивостей та вузький гістерезис надпружної деформації. В дисертації визначений вплив дефектів кристалічної ґратки на довготривалу часову еволюцію деформаційних характеристик сплаву та ширину гістерезису при температурних та стрес-індукованих мартенситних перетвореннях; отриманий в дисертації аналітичний вираз для оцінки критичної точки на фазовій діаграмі допомагає знайти сплави, в яких можуть спостерігатися великі безгістерезисні деформації. Крім того, в останні десятиліття докладаються значні зусилля до синтезу та вивченню метамагнітних СЕПФ, які б можна було використовувати у твердотільних технологіях магнітного охолодження. В дисертації розроблений та апробований теоретичний метод кількісного розрахунку температурної залежності теплоємності, магніто-індукованої зміни ентропії та магнітокалоричного ефекту в метамагнітних СЕПФ.

Таким чином, проведені у дисертації теоретичні дослідження закладають основу для виготовлення матеріалів з наперед заданими фізичними властивостями.

Отримані у дисертації результати можуть бути використаними у експериментальних дослідженнях, що ведуться у Інституті магнетизму НАНУ (Україна), Інституті металофізики НАНУ (Україна), Університеті Балеарських островів, Університеті Країни Басків (Іспанія), Уппсальському університеті (Швеція), Національному інституті Матеріалознавства (Японія) та Тохокуському університеті (Японія).

Особистий внесок здобувача. Дослідження проводились у міжнародній співпраці з експериментаторами з: Університету Країни Басків (Іспанія), Університетом Балеарських островів (Іспанія), Уппсальським університетом (Швеція), Національним інститутом Матеріалознавства (Японія), Тохокуським університетом (Японія). Кожна публікація з результатами цих досліджень

складається з відокремлених одна від одної експериментальних та теоретичних частин. Всі результати теоретичних розрахунків, що увійшли до дисертації, виконані особисто її автором та опубліковані в теоретичних частинах статей. Автор дисертації брав безпосередню участь в постановці задач, поясненні отриманих результатів, формулюванні висновків проведеної роботи та написанні статей.

За матеріалами дисертації опубліковано 21 стаття у спеціалізованих міжнародних наукових журналах, з них 3 статті одноособові, ще у 9 статтях автор дисертації є першим автором, і у 18 статтях автор дисертації є автором, що листується з редакцією журналу.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи Косогор А. О. були представлені та обговорені на наступних міжнародних наукових конференціях:

1. International Workshop on Topological Structures, м. Сідней, Австралія, 2015.
2. Fourteenth International Symposium on Advanced Fluid Information, м. Сендай, Японія, 2014.
3. Energy Materials Nanotechnology, м. Орландо, США, 2014.
4. XXIII International Materials Research Congress, м. Канкун, Мексика, 2014.
5. 53я Международная научная конференция «Сплавы с памятью формы: свойства, технологии, перспективы», м. Вітебск, Білорусь, 2014.
6. Tenth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2013), м. Сендай, Японія, 2013.
7. International Conference on Martensitic Transformations, м. Більбао, Іспанія, 2014.
8. The International Conference “Functional Materials”, м. Гаспра, Крим, Україна, 2013.
9. International Conference on Ferromagnetic shape memory alloys, м. Бойсе, США, 2013.

На конференціях 1-6 автор дисертації робила доповіді особисто.

За матеріалами дисертаційної роботи зроблено доповіді на наукових спецсемінарах в Інституті магнетизму НАН України та МОН України (Київ, Україна), Інституті металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України (Київ, Україна), Уппсальському університеті (Уппсала, Швеція), Тохокуському університеті (Сендай, Японія) та Науковій Раді в Інституті магнетизму НАН України та МОН України.

Публікації. Результати дисертації опубліковано у 21 статті у провідних фахових наукових виданнях, що містяться в базі SCOPUS, в тому числі в міжнародних журналах з високим імпат-фактором, таких як: *Acta Materialia*, *Physical Review B*, *Journal of Alloys and Compounds*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, *Journal of Applied Physics* та інших, а також у 9 тезах доповідей до 9 міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, сімох розділів, загальних висновків та списку використаних літературних джерел, що налічує 303 посилань. Загальний обсяг дисертації складає 309 сторінок, 9 таблиць та 80 рисунків.

Список використаних джерел

- [1] Murakami, Y. (1975) Martensitic and superconducting transitions in In-Ti alloy, *J. Phys. Soc. Japan* 38, 404–407.
- [2] Barsch, G. R., & Krumhansl, J. A. (1984). Twin boundaries in ferroelastic media without interface dislocations. *Physical Review Letters*, 53(11), 1069.
- [3] Falk, F., & Konopka, P. (1990). Three-dimensional Landau theory describing the martensitic phase transformation of shape-memory alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(1), 61.
- [4] Otsuka, K., & Wayman, C. M. (Eds.). (1999). *Shape memory materials*. Cambridge university press.

- [5] Otsuka, K., & Ren, X. (1999). Recent developments in the research of shape memory alloys. *Intermetallics*, 7(5), 511-528.
- [6] Hannula, S. P., Söderberg, O., Jämsä, T., & Lindroos, V. K. (2006). Shape memory alloys for biomedical applications. In *Advances in Science and Technology* (Vol. 49, pp. 109-118). Trans Tech Publications.
- [7] Mertmann, M., & Vergani, G. (2008). Design and application of shape memory actuators. *The European Physical Journal Special Topics*, 158(1), 221-230.
- [8] Izyumov, Y.A., Laptev, V.M., & Syromyatnikov, V.N. (1988), The field of spontaneous strain of martensitic phase transition, *Fiz. Tverd. Tela*, 30, 1623–1631.
- [9] Gomonaj, E. V., & L'vov, V. A. (1994). Martensitic phase transition with two-component order parameter in a stressed cubic crystal. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 47(1-2), 9-21.
- [10] Koval, Y., & Likhachev, A. (1986). On the Alternative Possibilities of LGD-Theory Application for Description of Martensitic Transformation Proc. of the ICOMAT'86. *Japan Inst. of Metals, Tokio*, 61.
- [11] Ohta, T. (2001). Theory of rubber-like elasticity in shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 312(1-2), 57-65.
- [12] Okuzono, T., Yamazaki, Y., & Ohta, T. (2003). Theory of aging phenomena in shape-memory alloys. *Physical Review B*, 67(5), 054106.
- [13] Ball, J. M., James, R. D., & Smith, F. T. (1992). Proposed experimental tests of a theory of fine microstructure and the two-well problem. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 338(1650), 389-450.
- [14] Bhattacharya, K., Conti, S., Zanzotto, G., & Zimmer, J. (2004). Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations. *Nature*, 428(6978), 55.
- [15] James, R. D., & Zhang, Z. (2005). A way to search for multiferroic materials with “unlikely” combinations of physical properties. In *Magnetism and structure in functional materials* (pp. 159-175). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [16] Cui, J., Chu, Y. S., Famodu, O. O., Furuya, Y., Hattrick-Simpers, J., James, R. D., ... & Takeuchi, I. (2006). Combinatorial search of thermoelastic shape-memory alloys with extremely small hysteresis width. *Nature materials*, 5(4), 286.

- [17] Zhang, Z., James, R. D., & Müller, S. (2009). Energy barriers and hysteresis in martensitic phase transformations. *Acta Materialia*, 57(15), 4332-4352.
- [18] Zarnetta, R., Takahashi, R., Young, M. L., Savan, A., Furuya, Y., Thienhaus, S., ... & Chu, Y. S. (2010). Identification of quaternary shape memory alloys with near - zero thermal hysteresis and unprecedented functional stability. *Advanced Functional Materials*, 20(12), 1917-1923.
- [19] Kosogor, A., Matsishin, N. J., & L'vov, V. A. (2013). Modelling of hysteresis loops taken during the stress-and temperature-induced martensitic transformations. *Phase Transitions*, 86(8), 796-810.
- [20] Kosogor, A., L'vov, V. A., Chernenko, V. A., Villa, E., Barandiaran, J. M., Fukuda, T., ... & Kakeshita, T. (2014). Hysteretic and anhysteretic tensile stress-strain behavior of Ni-Fe(Co)-Ga single crystal: Experiment and theory. *Acta Materialia*, 66, 79-85.
- [21] Kosogor, A. (2016). Narrowing of hysteresis of cubic-tetragonal martensitic transformation by weak axial stressing of ferromagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 119(22), 224903.
- [22] Ren, X., & Otsuka, K. (1997). Origin of rubber-like behaviour in metal alloys. *Nature*, 389(6651), 579.

РОЗДІЛ 1

КІЛЬКІСНА ТЕОРІЯ ФЕРОЕЛАСТИЧНИХ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

1.1. Симетрійно-узгоджений підхід до задачі

Сплави з ефектом пам'яті форми (СЕПФ) проходять фазовий перехід з високосиметричної (аустенітної) фази до низькосиметричної (мартенситної) фази. Тенденція до мінімуму пружної енергії зазвичай розглядається як головний принцип трансформаційної поведінки СЕПФ. Для того щоб використати цей принцип для опису функціональних властивостей СЕПФ, розкладемо пружну енергію в ряд по компонентам тензора деформації ε_{ik} . Математична структура ряду задається симетрією кристалічної ґратки: ряд містить всі комбінації компонент тензора деформації, які є інваріантом по відношенню до групи симетрії кристалічної ґратки високосиметричної (кубічної) фази. Інваріантні ряди складені для різних груп симетрії представлений в роботі [1].

Пружна частина вільної енергії Гельмгольца кубічного кристалу може бути виражена через лінійні комбінації компонент тензора деформації, які є базовими функціями одновимірного, двовимірного та трьохвимірного незвідних зображень кубічної групи. Базова функція одновимірного зображення

$$u_1 = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) / 3 \quad (1.1)$$

є інваріантом по відношенню до кубічної групи симетрії, в той час як базові функції

$$u_2 = \sqrt{3}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}), \quad u_3 = 2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx}, \quad (1.2)$$

та

$$u_4 = \varepsilon_{yz}, \quad u_5 = \varepsilon_{xz}, \quad u_6 = \varepsilon_{xy} \quad (1.3)$$

двовимірному та трьохвимірному незвідних зображень перетворюються за допомогою квадратних матриць 2×2 та 3×3 , відповідно. (Вісі координат паралельні до $\langle 100 \rangle$ кристалографічних напрямків кубічного кристалу). Вільна енергія кристалу, який проходить МП, виражається як

$$\begin{aligned} F_{el} = & \frac{1}{2}c_1u_1^2 + \frac{1}{2}c_2(u_2^2 + u_3^2) + \frac{1}{2}c_3(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + \frac{1}{3}a_1u_1^3 + \frac{1}{2}a_2u_1(u_2^2 + u_3^2) \\ & + \frac{1}{2}a_3u_1(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + \frac{1}{3}a_4u_3(u_3^2 - 3u_2^2) + a_5u_4u_5u_6 \\ & + \frac{1}{2}a_6[u_3(2u_6^2 - u_5^2 - u_4^2) + \sqrt{3}u_2(u_5^2 - u_4^2)] + \frac{1}{4}b_1u_1^4 + \frac{1}{2}b_2u_1^2(u_2^2 + u_3^2) \\ & + \frac{1}{2}b_3u_1^2(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + \frac{1}{4}b_4(u_2^2 + u_3^2)^2 + \frac{1}{4}b_5(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2)^2 \\ & + \frac{1}{2}b_6(u_2^2 + u_3^2)(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + \frac{1}{2}b_7u_1u_3(u_3^2 - 3u_2^2) + b_8u_1u_4u_5u_6 \\ & + \frac{1}{2}b_9u_1[u_3(2u_6^2 - u_5^2 - u_4^2) + \sqrt{3}u_2(u_5^2 - u_4^2)] + \frac{1}{4}b_{10}(u_4^4 + u_5^4 + u_6^4), \end{aligned} \quad (1.4)$$

де коефіцієнти

$$c_1 = 3(C_{11} + 2C_{12}), \quad c_2 = (C_{11} - C_{12})/6 \equiv C'/3, \quad c_3 = 4C_{44} \quad (1.5)$$

виражені через пружні модулі $C_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, \dots, 6$) кристалу в кубічній фазі, коефіцієнти доданків енергії третього та четвертого порядків це лінійні комбінації пружних модулів третього та четвертого порядків в кубічній фазі [2, 3].

Потенціал Гіббса сплаву з ефектом пам'яті форми представлений рівнянням

$$G = F_{el} - 3\sigma_1u_1 - \frac{1}{6}(\sigma_2u_2 + \sigma_3u_3) - 2(\sigma_4u_4 + \sigma_5u_5 + \sigma_6u_6) \quad (1.6)$$

де

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= -P = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) / 3, & \sigma_2 &= \sqrt{3}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy}), \\ \sigma_3 &= 2\sigma_{zz} - \sigma_{yy} - \sigma_{xx}, & \sigma_4 &= \sigma_{yz}, & \sigma_5 &= \sigma_{xz}, & \sigma_6 &= \sigma_{xy},\end{aligned}\quad (1.7)$$

σ_{ik} компоненти тензора напруження, P це гідростатичний тиск.

Для того, щоб пояснити використання потенціалу Гіббса для опису МП потрібно зробити деякі зауваження про вільну енергію Рів. (1.4).

По-перше, величини рівноважної деформації задовольняють умови екстремуму $\partial G / \partial u_\alpha = 0$, які еквівалентні умовам $\partial F / \partial u_\alpha = 0$ якщо $\sigma_\alpha = 0$. Індекси $\alpha = 1, 2, 3$ та $\alpha = 4, 5, 6$ відповідають діагональним та недиагональним компонентам тензора деформації/напруження, відповідно. Також важливо, що доданки лінійні по u_α величинам з $\alpha = 4, 5, 6$ відсутні у рівнянні (1.4) для вільної енергії. Легко побачити, що рівноважні стани з $u_2, u_3 \neq 0$, $u_4 = u_5 = u_6 = 0$ можуть існувати у такому випадку. ці стани можуть мати тетрагональну симетрію та величини u_2, u_3 складають двохкомпонентний параметр порядку кубічно-тетрагонального МП [3, 4]. Доданки лінійні по u_α з індексами $\alpha = 2, 3$ присутні у Рів. (1.4), але вони зникають якщо $u_4 = u_5 = u_6$. Завдяки цьому ромбоедричний стан з $u_4 = u_5 = u_6 \neq 0$, $u_1 \neq 0$, $u_2 = u_3 = 0$ може існувати [2]. В присутності доданків типу $u_{2,3}u_{4-6}^n$ ($n = 1, 2, 3$) кубічно-тетрагональне МП не можливе, через те, що умови екстремуму для потенціалу Гіббса показують, що у ході фазового перетворення, яке характеризується двокомпонентним параметром порядку $u_{2,3}$, повинні з'являться супутні недиагональні деформації $u_{4-6} \sim u_{2,3}^n$. Поява цих деформацій приводить до відповідного пониження тетрагональної симетрії кінцевої фази. У присутності доданків енергії типу $u_{4-6}u_{2,3}^n$ фазове перетворення, яке характеризується трикомпонентним параметром порядку, супроводжується появою супутніх деформацій $u_{2,3} \sim u_{4-6}^n$ та відповідних пониженням ромбоедричної симетрії кінцевої фази.

По-друге, ряд Рів. (1.4) містить доданок $u_1 u_\alpha^n$ типу. А отже, кубічно-тетрагональне фазове перетворення характеризується появою супутньою компонентою $u_1 \sim u_2^2 + u_3^2$, в той час як супутня компонента $u_1 \sim u_4^2 + u_5^2 + u_6^2$ виникає в ході кубічно-ромбоедричного фазового перетворення. Роль супутніх компонент особливо важлива через те, що величина $3u_1$ є слідом матриці, а отже, пов'язана зі зміною об'єму сплаву як

$$3u_1 = v_{MT}(T) + v(P), \quad (1.8)$$

де $v_{MT}(T)$ зміна об'єму, яка супроводжує МП ненапруженого сплаву та $v(P)$ зміна об'єму під дією гідростатичного тиску. Відповідно до Рів. (1.6) – (1.8) математичний вираз для потенціалу Гіббса включає в собі доданок Pv , якій залежить лінійно і від зміни об'єму, і від тиску. Якщо вільна енергія Гельмгольца містить білінійну комбінацію kXv певної фізичної величини X та зміну об'єму v (тут k це безрозмірна константа), комбінація kX може вважатися "внутрішнім" тиском, що діє на ідеальну кубічну кристалічну ґратку. Кристалічні дефекти, домішки та просторово впорядковані спіни або дипольні моменти атомів являються найбільш важливими джерелами внутрішнього тиску.

На закінчення, також важливо, що Рів. (1.4) включає доданки третього порядку по компонентам параметра порядку (коефіцієнтами цих доданків являються a_4 та a_5). Отже, всі мартенситні перетворення є фазовими переходами першого роду (див. роботу [5] та посилання в ній).

1.2. Кубічно-тетрагональне МП

У випадку кубічно-тетрагонального третього порядку МП недиагональні компоненти тензора деформації u_4 , u_5 та u_6 рівні нулю як у початковій, так і у кінцевій фазах. Тенденція до збереження об'єму під час МП спостерігається для

всіх фазових переходів мартенситного типу. Ця тенденція виражена через сильну нерівність $u_1^2 \ll u_2^2 + u_3^2$ і таким чином, доданки енергії $b_1 u_1^4$, $b_2 u_1^2 (u_2^2 + u_3^2)$ та $a_1 u_1^3$ можна вважати малими в порівнянні з $b_4 (u_2^2 + u_3^2)^2$ та $a_2 u_1 (u_2^2 + u_3^2)$. В такому випадку рівняння для потенціалу Гіббса має наступну форму

$$G = \frac{1}{2} c_1 u_1^2 + \frac{1}{2} c_2 (u_2^2 + u_3^2) + \frac{1}{2} a_2 u_1 (u_2^2 + u_3^2) + \frac{1}{3} a_4 u_3 (u_3^2 - 3u_2^2) + \frac{1}{4} b_4 (u_2^2 + u_3^2)^2 + \frac{1}{2} b_7 u_1 u_3 (u_3^2 - 3u_2^2) + 3P u_1 - \frac{1}{6} (\sigma_2 u_2 + \sigma_3 u_3). \quad (1.9)$$

Недіагональні компоненти напруження не є термодинамічно зв'язаними з параметром порядку кубічно-тетрагонального МП, а отже опущені в Рів. (1.9). Коефіцієнт $c_2(T)$ змінює знак коли відбувається кубічно-тетрагональне МП. Завдяки цьому кубічно-тетрагональне МП супроводжується значним пом'якшенням пружного модулю C' , див. Рів. (1.5). Зміна об'єму, яка супроводжує кубічно-тетрагональне МП, може бути пов'язана з компонентами параметру порядку. Умова $\partial G / \partial u_1 = 0$ приводить до наступного співвідношення:

$$u_1 = -[a_2 (u_2^2 + u_3^2) + b_7 u_3 (u_3^2 - 3u_2^2)] / 2c_1 - (3P / c_1). \quad (1.10)$$

Використовуючи рівняння (1.10) величину u_1 можна виключити з Рів. (1.9) та потенціал Гіббса можна виразити через компоненти параметру порядку як

$$G = \frac{1}{2} c_2^*(T, P) (u_2^2 + u_3^2) + \frac{1}{3} a_4^*(P) u_3 (u_3^2 - 3u_2^2) + \frac{1}{4} b_4^* (u_2^2 + u_3^2)^2 - \frac{1}{6} (\sigma_2 u_2 + \sigma_3 u_3), \quad (1.11)$$

де

$$\begin{aligned}
c_2^*(T, P) &= c_2(T) - 3a_2P / c_1, \\
a_4^*(P) &= a_4 - 9\Omega a_2P / 2c_1, \\
b_4^* &= b_4 - a_2^2 / 2c_1,
\end{aligned}
\tag{1.12}$$

та введений безрозмірний параметр $\Omega = b_7 / a_2$.

Розклад потенціалу Гіббса по компонентам параметру порядку (Рів. (1.11)) дозволяє описати кубічно-тетрагональне МП в рамках теорії Ландау для фазових перетворень. Умови $\partial G / \partial u_2 = \partial G / \partial u_3 = 0$ впливають у рівняння, що описують залежності параметру порядку від температури та тиску. Нульове рішення цих рівнянь відповідає високотемпературній (кубічній) фазі. Не нульові рішення відповідають трьом еквівалентним варіантам тетрагональної ґратки, які зазвичай називаються x - y - та z -варіантами мартенситної фази. Головна вісь (c -вісь) x -варіанту паралельна кристалографічному напрямку $[100]$ кубічної фази, головна вісь y - та z -варіантів напрямлена вздовж $[010]$ та $[001]$ напрямків, відповідно (більш докладніше див. [3, 4]).

Заради чіткості, розглянемо перетворення кубічної фази в z -варіант тетрагональної фази, що відбувається у відсутності анізотропного напруження (тобто у випадку коли $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$). Для цього варіанту мартенситної фази $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$, а отже, $u_2(T, P) = 0$ в мартенситній та аустенітній фазах. Рішенням рівняння

$$\partial G / \partial u_3 = u_3 [c_2^*(T, P) + a_4^*(P)u_3 + b_4^*u_3^2] = 0
\tag{1.13}$$

є

$$u_3(T, P) = \begin{cases} 0, & \text{у кубічній фазі,} \\ u_0, & \text{у тетрагональній фазі,} \end{cases}
\tag{1.14}$$

де

$$u_0(T, P) = -\frac{a_4^*(P)}{2b_4^*} \left[1 + \sqrt{1 - c_2^*(T, P) / c_t(P)} \right], \quad (1.15)$$

$$c_t(P) = [a_4^*(P)]^2 / 4b_4^* > 0.$$

Оскільки зміна об'єму v_{MT} є значно меншою ніж рівноважна величина u_0 параметру порядку u_3 , справджується приблизна рівність $\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} \approx -2\varepsilon_{zz}$. Завдяки цьому рівноважну величину параметру порядку можна розрахувати з експериментальних величин параметрів ґратки кубічної та тетрагональної фаз (a_0 та a, c , відповідно) використовуючи рівняння

$$u_0 \approx 3\varepsilon_M = 3(c - a_0) / a_0 = 2(1 - c / a) \quad (1.16)$$

(див. Рів. (1.1) та (1.2)). Тут величина $\varepsilon_M \equiv \varepsilon_{[001]}$ є питомим видовженням/скороченням елементарної комірки кубічної кристалічної ґратки, зумовленим МП; ця величина називається деформацією мартенситного перетворення.

У відповідності з головними принципами теорії Ландау високотемпературна (аустенітна) фаза стабільна якщо коефіцієнт другого порядку в енергії позитивний, тобто $c_2^*(T, P) > 0$. Рішення, що описує низькотемпературну (мартенситну) фазу стабільне при $c_2^*(T, P) < c_t(P)$. Якщо відомі коефіцієнти рівняння (1.12), тоді вирази

$$c_2^*(T_2, P) = 0, \quad c_2^*(T_1, P) = c_t(P), \quad (1.17)$$

дозволяють визначити лінії лабільності $T = T_2(P)$ та $T = T_1(P)$ для аустенітної та мартенситних фаз, відповідно. З огляду на те, що перетворення з кубічної до тетрагональної фази (*прямі МП*) спостерігаються при охолодженні сплавів,

енергетичний коефіцієнт c_2^* є зростаючою функцією від температури, а отже, справджується нерівність $T_1 > T_2$.

Варто підкреслити, що Рів. (1.15) – (1.17) підходять для опису трансформаційних та деформаційних властивостей неідеальних зразків парамагнітних та магнітно впорядкованих сплавів з ефектом пам'яті форми. І виникнення та просторова реконфігурація дефектів, і магнітне впорядкування сплаву призводять до зміни об'єму, а отже, викликають "внутрішній" тиск. Тиск зумовлений появою та реконфігурацією дефектів пропорційний до їх концентрації; тиск спричинений магнітним впорядкуванням строго пов'язаний з об'ємною магнітострикцією сплаву.

Для кількісного опису кубічно-тетрагонального МП коефіцієнти розкладу Ландау для потенціалу Гіббса (Рів. (1.11)) потрібно виразити через основні вимірювальні характеристики СЕПФ. Для цієї мети можна використати співвідношення

$$\begin{aligned} u_0(T_2, P) &= -2[1 - c(T_2, P) / a(T_2, P)] = -a_4^*(P) / b_4^*, \\ c_2^*(T_1, P) &= C'(T_1, P) / 3 = [a_4^*(P)]^2 / 4b_4^* \end{aligned} \quad (1.18)$$

Ці співвідношення показують, що

$$\begin{aligned} a_4^*(P) &= -\frac{4c_2^*(T_1, P)}{u_0(T_2, P)} = \frac{2}{3} \cdot \frac{C'(T_1, P)}{1 - c(T_2, P) / a(T_2, P)}, \\ b_4^* &= -\frac{a_4^*(P)}{u_0(T_2, P)} = \frac{1}{3} \cdot \frac{C'(T_1, P)}{[1 - c(T_2, P) / a(T_2, P)]^2}, \end{aligned} \quad (1.19)$$

де $a(T_2, P)$, $c(T_2, P)$ параметри тетрагональної кристалічної ґратки.

Згідно з Рів. (1.12), величина b_4^* не залежить від тиску. Отже, рівняння (1.19) передбачає, що пружний модуль кубічної фази, виміряний одразу до початку МП залежить від тиску як другій ступінь деформації МП, виміряний одразу після кінця МП. Це передбачення можна перевірити експериментально.

$$v_{MT} = -\frac{9a_2\varepsilon_M^2(T_2, 0)[1 + 3\Omega\varepsilon_M(T_2, 0)]}{2(C_{11} + 2C_{12})}, \quad (1.20)$$

який впливає з Рів. (1.10), встановлює взаємозв'язок між деформацією МП та зміною об'єму під час МП. Однак, цей взаємозв'язок включає невизначені параметри a_2 та Ω . Можна припустити, що всі коефіцієнти енергії третього та четвертого порядків є приблизно в однаковому співвідношенні один до одного. Це припущення приводить до оцінки: $|\Omega| = |b_7 / a_2| \sim |b_4 / a_4| \sim |u_0^{-1}| = |3\varepsilon_M|^{-1}$. В такому випадку порядок величини коефіцієнта енергії a_2 можна визначити через приблизне співвідношення

$$|a_2| \sim -\frac{1}{9} \cdot \frac{v_{MT}(C_{11} + 2C_{12})}{\varepsilon_M^2(T_2, 0)}, \quad (1.21)$$

де величини C_{11} , C_{12} , ε_M , та $v_{MT} < 0$ легко визначаються з експериментів.

1.3. Кубічно-ромбоедричне МП

Кубічно-ромбоедричне МП супроводжується появою ненульових величин зсувних деформацій u_4 , u_5 , u_6 в той час як діагональні компоненти тензора деформації u_2 та u_3 рівні нулю в обох кубічній та ромбоедричній фазах. Тенденція до збереження об'єму під час МП виражається нерівністю $u_1^2 \ll u_4^2 + u_5^2 + u_6^2$. Завдяки цьому доданки енергії $b_1u_1^4$, $b_3u_1^2(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2)$ та $a_1u_1^3$ можна вважати дуже малими у порівнянні з доданками $b_5(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2)^2$ та $a_3u_1(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2)$, відповідно. У такому випадку вираз (1.4) для потенціалу Гіббса спрощується до вигляду

$$\begin{aligned}
G = & \frac{1}{2}c_1u_1^2 + \frac{1}{2}c_3(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + \frac{1}{2}a_3u_1(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + a_5u_4u_5u_6 \\
& + \frac{1}{4}b_5(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2)^2 + b_8u_1u_4u_5u_6 + \frac{1}{4}b_{10}(u_4^4 + u_5^4 + u_6^4) \\
& + 3Pu_1 - 2(\sigma_4u_4 + \sigma_5u_5 + \sigma_6u_6).
\end{aligned} \tag{1.22}$$

Коефіцієнт $c_3(T)$ змінює знак коли відбувається кубічно-ромбоедричне МП. Цей коефіцієнт пропорційний до пружного зсувного модулю C_{44} в кубічній фазі (Рів. (1.5)), а отже, кубічно-ромбоедричне МП супроводжується значним пом'якшенням цього модулю. Умови екстремуму для потенціалу Гіббса $\partial G / \partial u_1 = 0$ встановлюють наступний взаємозв'язок між зміною об'єму та параметром порядку:

$$v_{MT} / 3 \equiv u_1 = -a_3(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) / 2c_1 - (b_8u_4u_5u_6 + 3P) / c_1. \tag{23}$$

Підставляючи величину u_1 (Рів. (1.23)) у Рів. (1.22) можна отримати наступний розклад Ландау для потенціалу Гіббса

$$\begin{aligned}
G = & \frac{1}{2}c_3^*(T, P)(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + a_5^*(P)u_4u_5u_6 + \frac{1}{4}b_5^*(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2)^2 \\
& + \frac{1}{4}b_{10}(u_4^4 + u_5^4 + u_6^4) - 2(\sigma_4u_4 + \sigma_5u_5 + \sigma_6u_6),
\end{aligned} \tag{1.24}$$

де

$$\begin{aligned}
c_3^*(T, P) &= c_3(T) - 3a_3P / c_1, \\
a_5^*(P) &= a_5 - 3\Lambda a_3P / c_1, \\
b_5^* &= b_5 - a_3^2 / 2c_1,
\end{aligned} \tag{1.25}$$

та введений безрозмірний параметр порядку $\Lambda = b_8 / a_3$.

Залежності компонент параметра порядку від величин температури та тиску відповідають умовам рівняння $\partial G / \partial u_{4-6} = 0$. Нульове рішення цих рівнянь відповідає високотемпературній фазі. Ненульові рішення відповідають чотирьом еквівалентним варіантам ромбоєдричної ґратки з головними кристалографічними вісями паралельними $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$ та $[11\bar{1}]$ кристалографічним напрямкам (більш детально див., наприклад, [2]). Заради чіткості, розглянемо перетворення з кубічної фази до $[111]$ -варіанту ромбоєдричної ґратки, що відбувається у відсутності анізотропного напруження (тобто при $\sigma_{4-6} = 0$). Для $[111]$ -варіанту ромбоєдричної ґратки $u_4 = u_5 = u_6 \equiv u_R$. Рішенням рівняння

$$\partial G / \partial u_R = 3u_R [c_3^*(T, P) + a_5^*(P)u_R + (3b_5^* + b_{10})u_R^2] = 0 \quad (1.26)$$

є

$$u_R(T, P) = \begin{cases} 0, & \text{для кубічної фази,} \\ u_0, & \text{для ромбоєдричної фази,} \end{cases} \quad (1.27)$$

де

$$\begin{aligned} u_0(T, P) &= -\frac{a_5^*(P)}{2b^*} \left[1 + \sqrt{1 - c_3^*(T, P) / c_R(P)} \right], \\ c_R(P) &= [a_5^*(P)]^2 / 4b^* > 0, \\ b^* &= 3b_5^* + b_{10}. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Рівноважна величина параметру порядку пов'язана з питомим видовженням/скороченням кубічної елементарної комірки вздовж $[111]$ напрямку як

$$2u_0 = \varepsilon_{[111]} \equiv \varepsilon_M. \quad (1.29)$$

Високосиметрична фаза стабільна при $c_3^*(T, P) > 0$. Рішення, яке описує низькосиметричну фазу, стабільне при $c_3^*(T, P) < c_R(P)$. У випадку коли коефіцієнти розкладу Ландау визначаються з рівнянь (1.25), умови

$$c_3^*(T_2, P) = 0, \quad c_3^*(T_1, P) = c_R(P), \quad (1.30)$$

дозволяють встановити лінії лабільності $T = T_2(P)$ та $T = T_1(P)$ для аустенітної та мартенситної фаз, відповідно. Оскільки перетворення з кубічної до ромбоєдричної фази (*прямі МП*) спостерігаються при охолодженні сплавів, енергетичний коефіцієнт c_3^* є зростаючою функцією від температури і справджується нерівність $T_1 > T_2$.

Рівняння (1.27) – (1.30) підходять для опису трансформаційних та деформаційних властивостей неідеальних зразків парамагнітних та магнітно впорядкованих сплавів з ефектом пам'яті форми. Коефіцієнти Рів. (1.25) розкладу Ландау для потенціалу Гіббса залежать від ефективного напруження, яке може виникати через гідростатичне навантаження, появу та реконфігурацію дефектів, магнітне впорядкування СЕПФ, тощо. Для кількісного опису кубічно-ромбоєдричного МП ці коефіцієнти потрібно виразити через основні вимірювальні характеристики СЕПФ. Наступні співвідношення

$$\begin{aligned} u_0(T_2, P) &= \varepsilon_M(T_2, P) / 2 = -a_5^*(P) / b^*, \\ c_3^*(T_1, P) &= 4C_{44}(T_1, P) = [a_5^*(P)]^2 / 4b^* \end{aligned} \quad (1.31)$$

приводять до виразів

$$\begin{aligned} a_5^*(P) &= -\frac{4c_3^*(T_1, P)}{u_0(T_2, P)} = -32 \cdot \frac{C_{44}(T_1, P)}{\varepsilon_{[111]}(T_2, P)}, \\ b^* &= -\frac{a_5^*(P)}{u_0(T_2, P)} = 64 \cdot \frac{C_{44}(T_1, P)}{\varepsilon_{[111]}^2(T_2, P)}. \end{aligned} \quad (1.32)$$

У відповідності з Рів. (1.25), величина b^* не залежить від тиску, а отже Рів. (1.32) передбачає, що пружний модуль C_{44} кубічної фази, виміряний одразу

до початку МП залежить від тиску як другій ступінь деформації МП, вимірний одразу після кінця МП. Цей взаємозв'язок між пружним модулем та деформацією МП можна перевірити в експериментах з різними сплавами, що належать до одного сімейства сплавів.

Вираз

$$v_{MT} = -\frac{3a_3\varepsilon_{[111]}^2(T_2, P)[1 + \Lambda\varepsilon_{[111]}(T_2, P)/3]}{8(C_{11} + 2C_{12})}, \quad (1.33)$$

який впливає з Рів. (1.23), описує взаємозв'язок між параметром порядку та зміною об'єму мартенситного перетворення. Співвідношення Рів. (1.33) містить невідомі параметри a_3 та Λ . Якщо всі коефіцієнти енергії третього та четвертого порядку в однаковому співвідношенні один до одного, тоді справедлива оцінка $|\Lambda| \approx |b_8/a_3| \sim |b^*/a_5^*| \sim |u_0^{-1}| = 2|\varepsilon_{[111]}|^{-1}$. Тоді порядок величини коефіцієнта енергії a_3 можна визначити зі співвідношення

$$|a_3| \sim -\frac{v_{MT}(C_{11} + 2C_{12})}{\varepsilon_{[111]}^2(T_2, 0)}, \quad (1.34)$$

яке містить експериментально вимірювальні величини C_{11} , C_{12} , ε_M , та $v_{MT} < 0$.

Підсумовуючи основні моменти кількісної теорії фероеластичних фазових перетворень можна зробити висновок, що ця теорія починається з інваріантного (по відношенню до кубічної групи симетрії) виразу для потенціалу Гіббса. Цей вираз може бути представлений як розклад Ландау по компонентам параметру порядку (див. Рів. (1.11) та (1.24)). Коефіцієнти розкладу залежать від тиску, який може бути викликаний гідростатичним механічним навантаженням або "внутрішнім" тиском, спричиненим появою кристалографічних дефектів, хімічним або магнітним впорядкуванням сплаву, та будь яким іншим фізичним фактором, який змінює об'єм сплаву. Формально, вплив тиску приводить до перенормування коефіцієнтів розкладу Ландау.

Тобто кожний фізичний фактор, який змінює об'єм сплаву, змінює функціональні властивості сплавів з ефектом пам'яті форми. Для того, щоб продемонструвати цей факт розглянемо сплав системи Ti-Ni, знайдемо коефіцієнти розкладу Ландау для нього, та кількісно опишемо основні його характеристики.

1.4. Приклад знаходження коефіцієнтів розкладу Ландау для сплаву Ti-Ni

З огляду на широке використання в медицині [6] та інженерії [7-9], мартенситне перетворення сплаву Ti-Ni обрано як ілюстративний приклад застосування кількісної теорії фероеластичних фазових перетворень. Сплави системи Ti-Ni проходять кубічно-моноклінне (B2 \rightarrow B19) та кубічно-ромбоедричне (B2 \rightarrow R) мартенситне перетворення [10]. Опишемо кубічно-ромбоедричне МП у рамках розробленої теорії за допомогою рівнянь (1.26) – (1.30). Коефіцієнти розкладу Ландау Рів. (1.26) можна знайти з величини пружного модулю $C_{44}^{(A)}$, який описує пружній відгук сплаву в аустенітній фазі на механічне навантаження вздовж [111] кристалографічний напрямок. У присутності напруження $\sigma \equiv \sigma_{[111]}$ це рівняння змінюється на

$$u_R [c_3^*(T, P) + a_5^*(P)u_R + b^*u_R^2] - 2\sigma = 0. \quad (1.35)$$

Рішення Рів. (1.35) може бути представлено у вигляді суми спонтанної зсувної деформації u_0 (Рів. (1.27)) та пружної деформації u_R . Підстановка величин $u_R = u_0(T, P) + u_R$ та $c_3^*(T, P) = 4C_{44}^{(A)}$ у Рів. (1.35) приводить до формули, яка пов'язує деформацію МП та різницю пружних модулів, які характеризують мартенситний та аустенітний стани сплаву:

$$C_{44}^{(M)}(T, P) - C_{44}^{(A)}(T, P) = \frac{1}{2} a_5^*(P) u_0(T, P) + \frac{3}{4} b^* u_0^2(T, P). \quad (1.36)$$

Цілком природно, що різниця пружних модулів двох фаз прямує до нуля у граничному випадку $u_0 \rightarrow 0$, тому що у цьому випадку фази стають фізично еквівалентними. Використовуючи Рів. (1.26) можна виразити пружний модуль мартенситної фази як

$$C_{44}^{(M)}(T, P) = \frac{1}{4} a_5^*(P) u_0(T, P) + \frac{1}{2} b^* u_0^2(T, P). \quad (1.37)$$

Підставляючи $u_0(T_2, P) = -a_5^*(P) / b^*$ (див. Рів. (1.31)) у Рів. (1.37) можна отримати співвідношення

$$C_{44}^{(M)}(T_2, P) = 4C_{44}^{(A)}(T_1, P) \quad (1.38)$$

та

$$b^* = 4C_{44}^{(M)}(T_2, P) / u_0^2(T_2, P). \quad (1.39)$$

Вирази (1.28), (1.35), (1.38) та (1.39) дозволяють вирішити два різних завдання:

- (i) теоретичний розрахунок пружного модулю з експериментальної температурної залежності параметрів ґратки в мартенситній фазі;
- (ii) відновлення температурної залежності деформації МП з температурної залежності пружного модулю.

Знайдемо коефіцієнти розкладу Ландау та температурну залежність деформації МП з експериментальної температурної залежності пружного модулю. Розглянемо експериментально спостережене кубічно-ромбоєдричне МП сплаву $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ [11]. Температурна залежність модулю C_{44} сплаву $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ виміряна у роботі [11] показана на Рис. 1.1 точками.

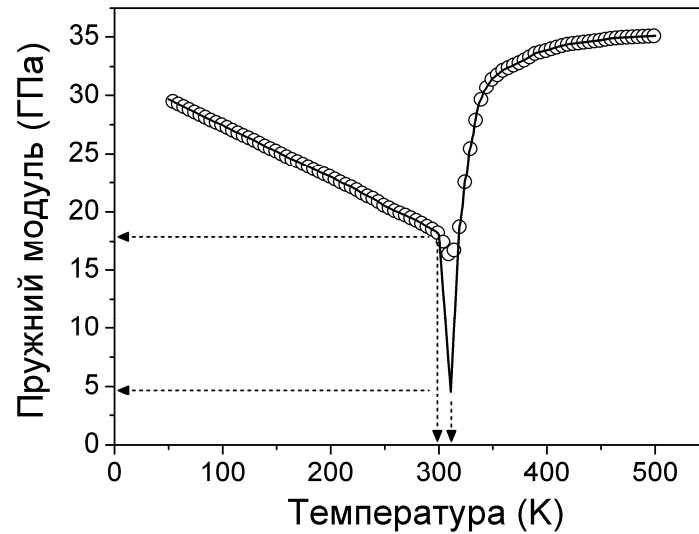


Рисунок 1.1. Експериментальні величини модуля зсуву сплаву $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{50.5}$ [11] (точки) та екстраполяція експериментальних даних (лінія), використана для розрахунку деформації МП. Стрілки вказують на характерні температури МП та відповідні значення пружного модуля.

Температури лабільності мартенситної та аустенітної фаз, отримані з експериментальних величин пружного модулю, рівні $T_1 = 311$ К та $T_2 = 300$ К, відповідно (див. стрілки на Рис. 1.1). Також експеримент показує, що $C_{44}(T_2) = 18$ ГПа. У такому випадку Рів. (1.38) дає величину $C_{44}(T_1) = 4.5$ ГПа. Коефіцієнти енергії $a_5^*(0) = 1.45 \times 10^4$ ГПа та $b^* = 2.9 \times 10^7$ ГПа можна знайти з Рів. (1.32) використовуючи експериментальну величину $\varepsilon_{[111]} = 2u_0(T_2) \approx -1\%$ [10] та оцінку $\nu_{MT} \approx -5 \times 10^{-4}$, отриману з рівняння Клаузіус-Клапейрона (більш детально див. [2]). Для опису впливу гідростатичного тиску потрібно знайти безрозмірний параметр Λ , який задіяний у перенормуванні коефіцієнтів енергії Рів. (1.25), він може бути оцінений як $|\Lambda| \sim 2 |\varepsilon_{[111]}^{-1}| \approx 200$ (див. попередній параграф). Отримані величини дозволяють розрахувати співвідношення a_3 / c_1 та коефіцієнти $c_3(T, P)$, $a_5^*(P)$ з Рів. (1.33) та (1.25). Завдяки цьому стає можливим кількісний опис трансформаційної поведінки монокристалічного

зразка під дією одноосьового механічного навантаження (відповідна теоретична процедура описана у роботі [12]).

1.5. Вплив гідростатичного тиску на основні характеристики МП сплаву Ti-Ni

Вирішуючи Рів. (1.37) по відношенню до величини u_0 дозволяє кількісно описати вплив гідростатичного тиску на деформацію МП $\varepsilon_{[111]}$ якщо відомі параметр Λ , коефіцієнти енергії a_5^* , b^* , та функції $C_{44}(T,0)$. Коефіцієнти енергії були отримані вище для сплаву $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$. Функція $C_{44}(T,0)$ повинна співпадати з експериментальною температурною залежністю, отриманою для аустенітної та мартенситної фаз цього сплаву, та задовольняти умову Рів. (1.38). Ця функція показана на Рис. 1.1 суцільною лінією. Рисунок показує, що експериментальна температурна залежність модуля зсуву не задовольняє умову Рів. (1.38). Розбіжність між теорією та експериментом очевидно зумовлена появою змішаного двохфазного стану у температурному інтервалі $T_2 < T < T_1$.

Рисунок 1.2(а) показує розв'язки Рів. (1.37) отримані для різних значень величини Λ , використовуючи функцію $C_{44}(T,0)$, показану на Рис. 1.1 суцільною лінією. З рисунку видно, що тиск у 1 ГПа значно змінює температурні залежності деформації МП якщо $\Lambda = -200$ або 400, але залишає її майже незмінною при $\Lambda = 200$. Це означає, що розрахунки показують немонотонну залежність деформації МП від величини Λ . Якщо $\Lambda = -200$ теорія прогнозує монотонну залежність деформації МП від тиску; тиск у 2 ГПа збільшує абсолютну величину деформації МП на 25 % (Рис. 1.2(б)).

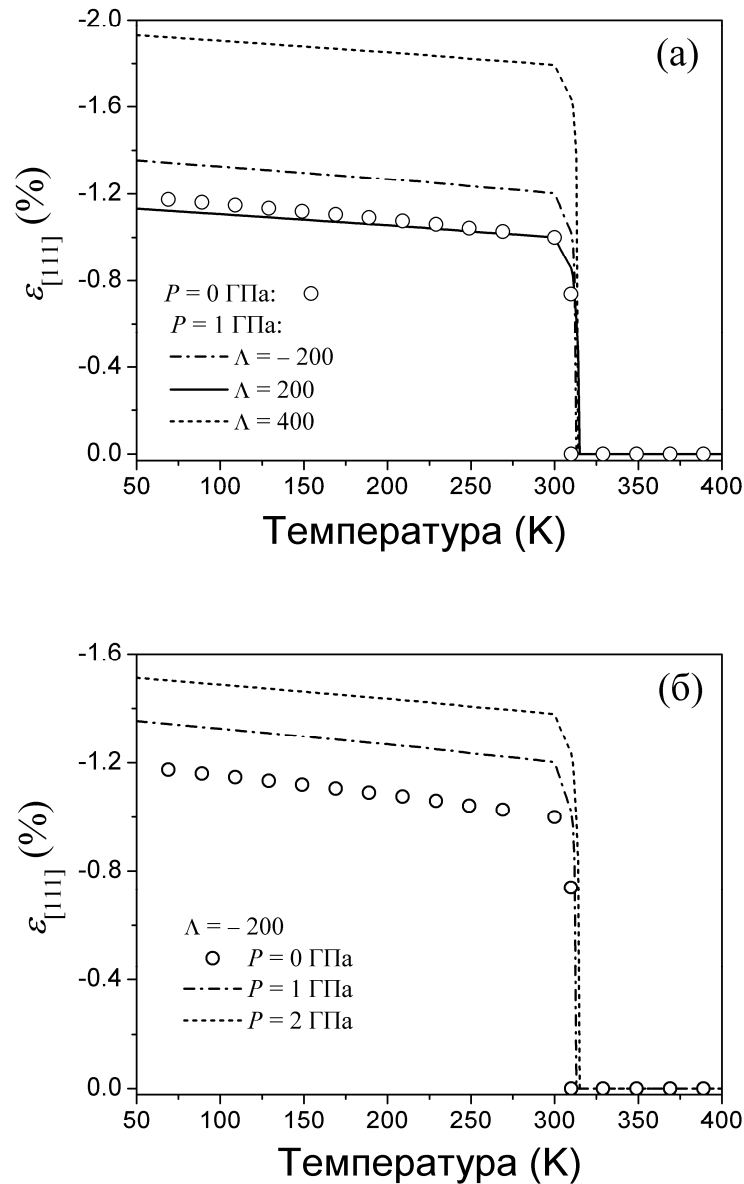


Рисунок 1.2. (а), (б) Температурна залежність деформації МП, розрахована для різних значень гідростатичного тиску.

Зсуви температур МП, спричинені гідростатичним тиском, вимірюються експериментально (див., наприклад, [2, 13, 14]). Спостерігається, що зсуви температур прямого та зворотного МП близькі по величині. Для того, щоб описати вплив тиску на температури МП, розрахуємо середню величину $T_0(P) = [T_1(P) + T_2(P)] / 2$ температур лабільності $T_1(P)$ та $T_2(P)$. Ця величина показана на Рис. 1.3(а). Видно, що зміна температури МП приблизно рівна 10 К/ГПа та 2 К/ГПа для величин $\Lambda = 200$ та $\Lambda = -200$, відповідно. Різниця

$\Delta T(P) = T_1(P) - T_2(P)$ (ширина двофазного інтервалу) також залежить від величини тиску (див Рис. 1.3(б)). Прикладання гідростатичного тиску зменшує ширину двофазного температурного інтервалу. Це зменшення особливо помітно якщо параметр Λ позитивний: у цьому випадку ширина двофазного інтервалу менша за 2 К для широкого інтервалу тисків.

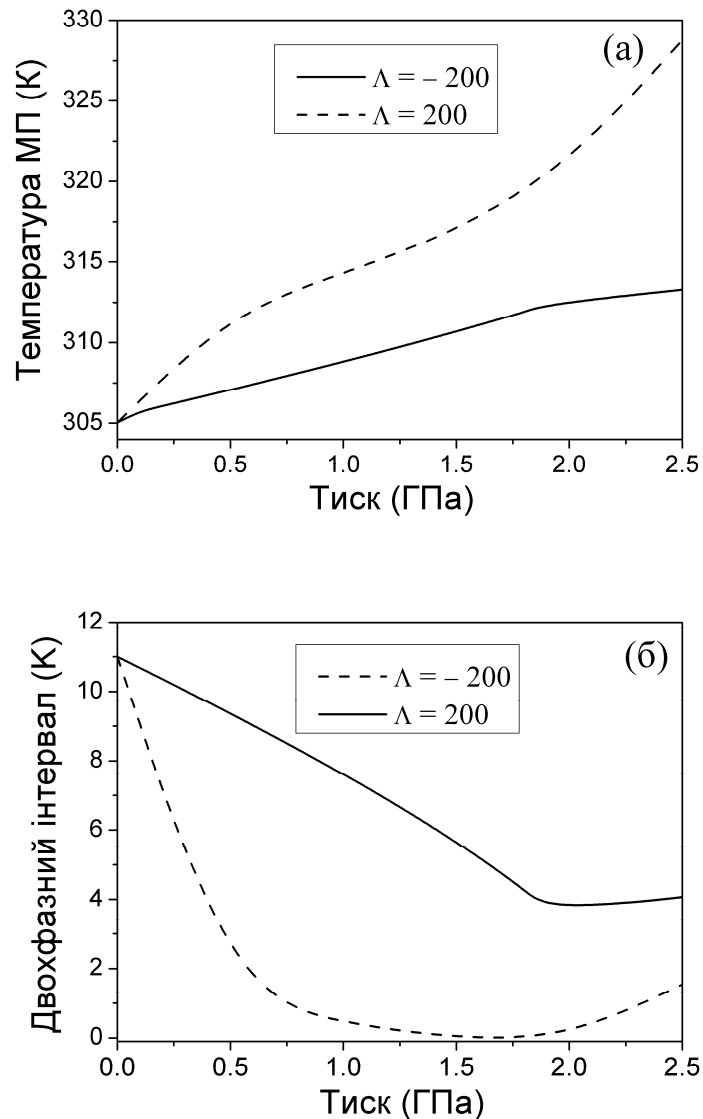


Рисунок 1.3. (а) Теоретична залежність температури МП T_0 від гідростатичного тиску. (б) Теоретична залежність двофазного температурного інтервалу від тиску.

Варто підкреслити, що висновки, отримані з рисунків 1.2, 1.3, справедливі для негативної величини деформації МП $\varepsilon_{[111]}$. Якщо деформація

МП буде позитивною, то для того щоб ці висновки залишались у силі, знак параметру Λ потрібно поміняти на протилежний.

Вимірювання пружного зсувного модулю C_{44} сплаву з ефектом пам'яті форми в мартенситній фазі є важкою задачею навіть у відсутності тиску. В той самий час величина цього модулю сильно впливає на температурну залежність теплоємності [16] та інші термодинамічні характеристики СЕПФ. Це обумовлює важливість розрахунку залежностей пружного модулю від температури та тиску. Результати розрахунків показані на рисунку 1.4.

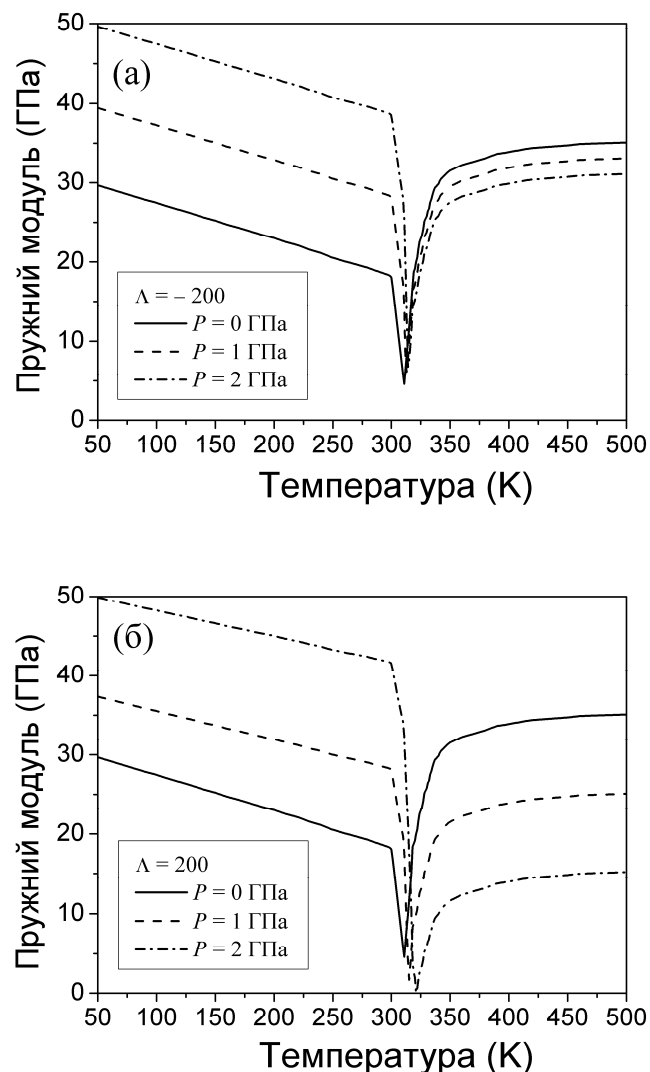


Рисунок 1.4. (а) Вплив тиску на температурну залежність пружного модулю при негативній величині Λ . (б) Вплив тиску на температурну залежність пружного модулю розрахований для позитивній величині Λ .

Розрахунки показують, що тиск порядку 1 ГПа значно збільшує пружній модуль мартенситної фази та зменшує його в аустенітній фазі. Цей результат явно демонструє стабілізацію мартенситної фази та відповідну дестабілізацію аустенітної фази під дією гідростатичного тиску. У випадку коли параметр Λ негативний, вплив тиску на пружній модуль менш виражений ніж при $\Lambda > 0$, але тим не менш, також помітний.

Слід відмітити, що з огляду на певну неоднозначність у величині Λ , виникає деяка невизначеність теоретичних результатів. Однак, ці результати якісно узгоджуються з експериментальними даними, представленими у роботі [16]. Отже, слід очікувати сильний вплив гідростатичного тиску на деформацію МП та м'який пружній модуль СЕПФ. Зокрема, цей вплив проявляє себе у зміні теплоємності сплаву у широкому температурному діапазоні (див. роботу [15]). Основні результати цього розділу були опубліковані в оглядовій статті [17].

1.6. Висновки першого розділу

Теорія фероеластичних фазових перетворень базується на розкладі термодинамічного потенціалу Гіббса за степенями багатокomпонентного параметру порядку, утвореного зі складових тензора деформацій. У випадку термопружного мартенситного перетворення сплаву з ефектом пам'яті форми коефіцієнти цього розкладу можна визначити з величин деформації, вимірної за температури завершення перетворення, пов'язаної з нею зміни об'єму, та величини пружного модуля, вимірної за температури початку мартенситного перетворення.

У даному розділі дисертації показано, що:

1. Коефіцієнти розкладу потенціалу Гіббса за степенями параметру порядку залежать від "ефективного тиску" який може бути як тиском, викликаним гідростатичним стисненням експериментального зразка, так і "внутрішнім

тиском", пов'язаним із локальним стисненням або розширенням кристалічної ґратки внаслідок утворення в ній кристалографічних дефектів, зміни хімічного або магнітного порядку, та будь-якого іншого чинника, який змінює об'єм сплаву.

2. У тих випадках коли внутрішній тиск залежить від температури, коефіцієнти розкладу потенціалу Гіббса за степенями параметру порядку також залежать від температури і цю залежність можна визначити з експериментальної залежності пружного модуля зсуву або деформації мартенситного перетворення. Більш того, температурну залежність деформації МП можна кількісно описати виходячи з температурної залежності пружного модулю, і навпаки.

3. Прикладення гідростатичного тиску у 2 ГПа до зразка сплаву Ti-Ni, має вести до збільшення деформації МП на 25%, збільшення пружного модулю мартенситної фази на величину до 60 відсотків, зменшення пружного модуля аустенітної фази на величину порядку 20%, збільшення температури МП на величину порядку 15 К та звуження ширини двофазного температурного інтервалу.

Список використаних джерел

- [1] Liakos, J. K., & Saunders, G. A. (1982). Application of the Landau theory to elastic phase transitions. *Philosophical Magazine A*, 46(2), 217-242.
- [2] Chernenko, V. A., & L'vov, V. A. (1996). Thermodynamics of martensitic transformations affected by hydrostatic pressure. *Philosophical Magazine A*, 73(4), 999-1008.
- [3] Gomonaj, E. V., & L'vov, V. A. (1994). Martensitic phase transition with two-component order parameter in a stressed cubic crystal. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 47(1-2), 9-21.

- [4] Barsch, G. R., & Krumhansl, J. A. (1984). Twin boundaries in ferroelastic media without interface dislocations. *Physical Review Letters*, 53(11), 1069.
- [5] Danilevich, A. G., & L'vov, V. A. (2013). Strong influence of ferromagnetic ordering and internal pressure on the elastic modulus of shape memory alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 333, 108-113.
- [6] Hannula, S. P., Söderberg, O., Jämsä, T., & Lindroos, V. K. (2006). Shape memory alloys for biomedical applications. In *Advances in Science and Technology* (Vol. 49, pp. 109-118). Trans Tech Publications.
- [7] Van Humbeeck, J. (1999). Non-medical applications of shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 273, 134-148.
- [8] Lagoudas, D. C. (Ed.). (2008). *Shape memory alloys: modeling and engineering applications*. Springer Science & Business Media.
- [9] Kohl, M. (2013). *Shape memory microactuators*. Springer Science & Business Media.
- [10] Otsuka, K., & Ren, X. (2005). Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in materials science*, 50(5), 511-678.
- [11] Brill, T. M., Mittelbach, S., Assmus, W., Mullner, M., & Luthi, B. (1991). Elastic properties of NiTi. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3(48), 9621.
- [12] L'vov, V. A., Glavatska, N., Aaltio, I., Söderberg, O., Glavatskyy, I., & Hannula, S. P. (2009). The role of anisotropic thermal expansion of shape memory alloys in their functional properties. *Acta Materialia*, 57(18), 5605-5612.
- [13] Kakeshita, T., Yoshimura, Y., Shimizu, K. I., Endo, S., Akahama, Y., & Fujita, F. E. (1988). Effect of hydrostatic pressure on martensitic transformations in Cu–Al–Ni shape memory alloys. *Transactions of the Japan institute of metals*, 29(10), 781-789.
- [14] Kakeshita, T., & Shimizu, K. (1997). Effects of hydrostatic pressure on martensitic transformations. *Materials Transactions, JIM*, 38(8), 668-681.
- [15] Chernenko, V. A., Homenko, D. V., L'vov, V. A., & Barandiaran, J. M. (2011). Specific heat of shape memory alloys with soft elastic moduli. *Journal of Applied Physics*, 109(1), 013526.

- [16] Lapshin, V. P., Grishkov, V. N., & Lotkov, A. I. (2000). On certain anharmonic characteristics of B2-Phase Ti (Ni, Fe) alloys under hydrostatic pressure. *Russian physics journal*, 43(12), 999-1002.
- [17] Chernenko, V., L'vov, V., Cesari, E., Kosogor, A., & Barandiaran, J. (2013). Transformation volume effects on shape memory alloys. *Metals*, 3(3), 237-282.

РОЗДІЛ 2

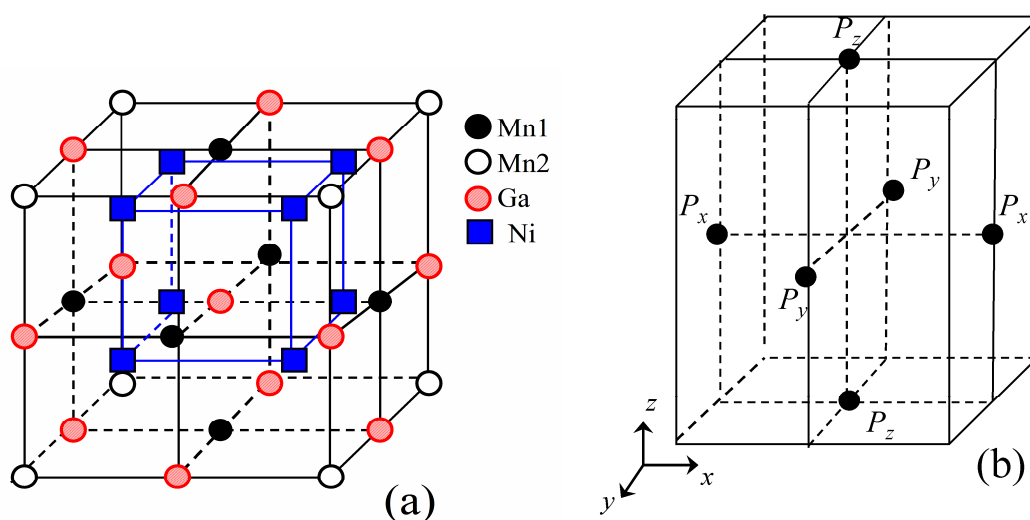
ОСНОВИ ТЕОРІЇ ФЕРОЕЛАСТИЧНИХ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У КРИСТАЛАХ З ДЕФЕКТАМИ

2.1. Можливі позиції для точкових дефектів сплавів з ефектом пам'яті форми та системи водень-ванадій та складання параметрів порядку з ймовірностей знаходження дефекту в кристалі

Загально відомо, що існування кристалічних дефектів та їх просторова реконфігурація через процес дифузії може значно змінювати фізичні характеристики кристалічних твердих тіл. Отже, теорія фазових переходів у реальних кристалічних твердих тілах повинна враховувати симетрію кристалічної комірки та позиції кристалічних дефектів в ній. Фізичні ефекти, спричинені реконфігурацією підсистеми дефектів, особливо виражені у випадку фероеластичних фазових перетворень, які є переходами першого роду, що супроводжуються "спонтанною" деформацією кристалічної ґратки та пониженням її симетрії. Мартенситні перетворення сплавів з ефектом пам'яті форми є найбільш вивченими фероеластичними фазовими перетвореннями [1, 2], а теорія фазових переходів Ландау вже давно використовується для теоретичного опису МП в ідеальних кристалах [3]. Як відомо, сплави з ефектом пам'яті форми проходять мартенситне перетворення з високосиметричної (аустенітної) фази до низькосиметричної (мартенситної) фази, яке характеризується спонтанною деформацією кубічної кристалічної ґратки. Просторовий розподіл кристалічних дефектів у високотемпературній фазі узгоджується з кубічною симетрією кристалічної ґратки [4], але деформація кристалічної ґратки під час МП приводить до просторової реконфігурації кристалографічних дефектів. Численні технічні та медичні застосування СЕПФ вимагають ретельного теоретичного аналізу впливу дефектів на характеристики цих сплавів.

Для того, щоб описати перерозподіл (дифузію) кристалічних дефектів між різними кристалографічними позиціями, потрібно ввести в розгляд конфігураційний параметр порядку. Багатокомпонентний конфігураційний параметр порядку η_{1-6} повинен бути трансформаційно еквівалентними до параметру порядку фероеластичних фазових перетворень. Це означає, що базові функції незвідних зображень кубічної групи симетрії можуть бути складеними з фізичних величин, які характеризують просторову реконфігурацію кристалічних дефектів. У частковому випадку точкових дефектів ці функції можуть бути складеними з ймовірностей заповнення симетричних кристалічних позицій цими дефектами. Процедура складення конфігураційних параметрів порядку показана нижче для твердих тіл, що наразі інтенсивно вивчаються.

Сплав системи Ni-Mn-Ga, який проходить кубічно-тетрагональне МП, мабуть є найбільш відомим сплавом Гейслера. Кристалографічна комірка сплаву Ni_2MnGa показана на Рисунку 2.1(a). У цій комірці є чотири типа симетричних кристалографічних позицій: Mn1, розташовані у центрах кубічних граней; Mn2, розташовані у кутах кубічної комірки; Ga, розташовані у центрах ребер куба; та позиції атомів Ni, які складають куб меншого розміру, з центром розташованим в центрі кристалографічної комірки.



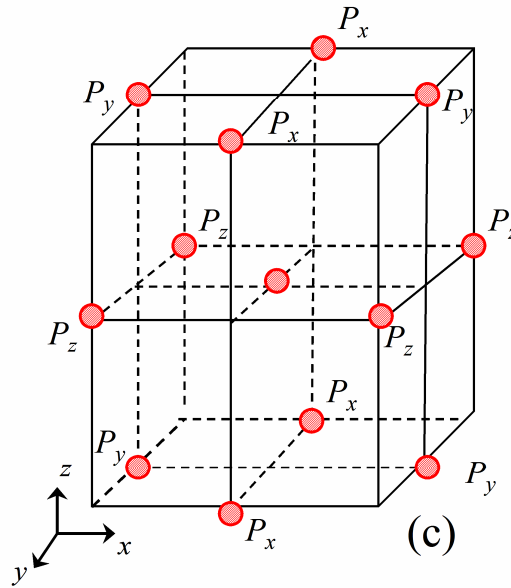


Рисунок 2.1. (а) Гратка Гейслера сплаву Ni_2MnGa . (б) Позиції Mn1 у тетрагональній кристалічній комірці, отриманої після МП. (в) Позиції Ga у тетрагональній кристалічній комірці.

Після МП кубічна гратка становиться тетрагональною, тому розглянемо як змінює тетрагональна деформація симетрію просторового розподілу дефектів (ймовірності їх розташування у певних кристалографічних позиціях). Для початку розглянемо точкові дефекти (вакансії, атоми заміщення чи антиструктурні дефекти), розташовані у кристалографічних позиціях одного типу, наприклад Mn1. Рисунок 2.1(б) показує симетричні позиції Mn1 та ймовірності P_x , P_y та P_z заповнення цих позицій точковими дефектами. Очевидно, що ненульові значення деформацій P_{iv} (1.2), що виникнули після МП, обов'язково викликають ненульові значення двохкомпонентного параметру порядку

$$\eta_2 = \sqrt{3}r_A(P_x - P_y), \quad \eta_3 = r_A(2P_z - P_y - P_x), \quad (2.1)$$

де r_A це концентрація дефектів, величина η_1 визначена як $\eta_1 = r_A(P_x + P_y + P_z) = r_A$. Цей висновок випливає з Таблиці 2.1, яка показує

перетворення ймовірностей та компонент тензора деформації під дією породжуючих елементів кубічної групи симетрії (\hat{I} це операція інверсії, 4_y та 4_z операції поворотів на 90° навколо осей y та z , відповідно). Породжуючі елементи кубічної групи симетрії змінюють позиції атомів, показаних на Рис. 2.1(б), і таким чином змінюють їх нумерацію, як показано у Таблиці 2.1. Як видно, трансформаційні властивості ймовірностей P_i такі самі що і для компонент тензора деформації ε_{ii} , а отже, не лише величини u_2, u_3 , але також і величини η_2, η_3 є базисними функціями двовимірного незвідного зображення кубічної групи симетрії. Згідно до принципу Кюрі, трансформаційно еквівалентні фізичні величини лінійно пов'язані між собою. У даному випадку це означає, що деформація, яка описується ненульовими значеннями u_2 або u_3 , відразу веде до появи ненульових компонент η_2 або η_3 (відповідно), та навпаки, просторова реконфігурація точкових дефектів, яка приводить до ненульових значень η_2 або η_3 , повинна супроводжуватись деформацією кристалічної ґратки, яка описується ненульовими величинами u_2 або u_3 (відповідно).

Таблиця 2.1.

Перетворення ймовірностей та діагональних компонент тензора деформації під дією породжуючих елементів кубічної групи

	P_x	P_y	P_z	ε_{xx}	ε_{yy}	ε_{zz}
\hat{I}	P_x	P_y	P_z	ε_{xx}	ε_{yy}	ε_{zz}
4_y	P_z	P_y	P_x	ε_{zz}	ε_{yy}	ε_{xx}
4_z	P_y	P_x	P_z	ε_{yy}	ε_{xx}	ε_{zz}

Формальний висновок про строгий взаємозв'язок між деформацією кристалічної ґратки та перерозподілом кристалічних дефектів можна пояснити фізично. Дійсно, очевидно, що всі грані кубічної комірки є фізично

еквівалентними, а отже, ймовірності P_x , P_y та P_z дорівнюють одна одній. Прямокутні бічні поверхні тетрагональної комірки не є фізично еквівалентними її квадратній основі, а отже, для тетрагональної кристалографічної комірки з головною віссю $\parallel Oz$ повинно справджуватись співвідношення $P_x = P_y \neq P_z$.

Легко помітити, що міркування, представлені вище для позицій Mn1 справедливі і для точкових дефектів, розташованих у позиціях Ga. Це твердження проілюстровано за допомогою Рисунку 2.1(в), який показує позиції Ga, розташовані у центрах ребер кубічної комірки. Після МП, кубічна комірка стає тетрагональною, а отже, ймовірності заповнення довгих та коротких ребер комірки точковими дефектами повинні бути різними, в той час як в кубічній фазі ці ймовірності були однаковими. В одному типі симетричних позицій знаходяться чотири атоми та P_x , P_y , P_z це ймовірності заповнення цих позицій (див. Рис. 2.1(в)). Так само як і у випадку з позиціями Mn1, конфігураційний параметр порядку складається із ймовірностей заповнення дефектами позицій Ga та описується Рів. (2.1). Таким чином можна зробити висновок, що кубічно-тетрагональне МП, яке характеризується тетрагональною деформацією кристалічної ґратки u_2 , u_3 , супроводжується просторовою реконфігурацією кристалічних дефектів, розташованих у позиціях Ga, та ця реконфігурація описується компонентами конфігураційного параметра порядку η_2 , η_3 .

Як було показано у роботі [5], реконфігурація точкових дефектів, розташованих у кутах кубічної кристалічної комірки, взаємопов'язана з кубічно-ромбоєдричним МП. Позиції Mn2 та Ni співпадають з кутами великого та малого кубів, позначених на Рис. 2.1(а), але кубічно-ромбоєдричне МП ніколи не спостерігалось для сплаву Ni₂MnGa alloy. Однак, цей тип мартенситних перетворень властивий сплавам Au-Cd та Ti-Ni, розглянутим нижче.

Кубічно-ромбоєдричне мартенситне перетворення у сплавах Au-Cd та Ti-Ni є дуже схожим з кристалографічної точки зору [6]. У обох сплавах кубічна (так звана B2 фаза) аустенітна фаза переходить у ромбоєдричну (так звану R

фазу) мартенситну фазу. Кристалічна гратка сплавів Au-Cd або Ti-Ni показана на Рисунку 2.2. Ця гратка схожа на об'ємноцентровану кубічну гратку, але атоми у кутах та атом у центрі не ідентичні. А отже, це так звана проста гратка.

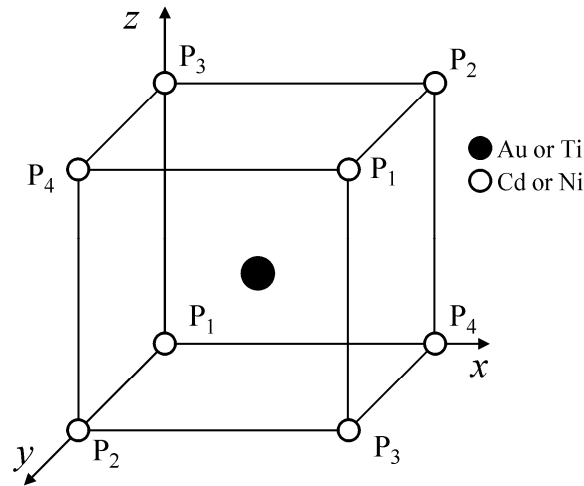


Рисунок 2.2. Симетричні кристалічні позиції у кубічній кристалографічній комірці сплавів Au-Cd або Ti-Ni.

Рисунок 2.2 показує симетричні кристалічні позиції у кутах кубічної комірки гратки Au-Cd або Ti-Ni (P_{1-4} це ймовірності заповнення цих позицій дефектами). Ці ймовірності утворюють базисні функції тривимірного незвідного зображення кубічної групи симетрії

$$\begin{aligned}\eta_4 &= r_A(P_1 - P_2 - P_3 + P_4), \\ \eta_5 &= r_A(P_1 - P_2 + P_3 - P_4), \\ \eta_6 &= r_A(P_1 + P_2 - P_3 - P_4).\end{aligned}\tag{2.2}$$

Таблиця 2.2 показує правила перетворення для ймовірностей P_{1-4} та недіагональних компонент тензора деформації ε_{ik} . Як випливає з Таблиці 2.2, та аналогією між рівняннями (1.3), та (1.2), правила перетворення для P_{1-4} та ε_{ik} однакові, а отже, параметри порядку $\eta_{4,5,6}$ та $u_{4,5,6}$ трансформаційно еквівалентні.

Таблиця 2.2.

Перетворення ймовірностей та недіагональних компонент тензора деформації під дією породжуючих елементів кубічної групи.

	P_1	P_2	P_3	P_4	ε_{yz}	ε_{xz}	ε_{xy}
\hat{I}	P_1	P_2	P_3	P_4	ε_{yz}	ε_{xz}	ε_{xy}
4_y	P_4	P_3	P_1	P_2	$-\varepsilon_{xz}$	ε_{yz}	$-\varepsilon_{yx}$
4_z	P_2	P_3	P_4	P_1	ε_{yx}	$-\varepsilon_{zx}$	$-\varepsilon_{zy}$

Можна зробити висновок, що конфігураційний параметр порядку, який характеризує просторовий розподіл кристалічних дефектів, може бути складений з ймовірностей заповнення кристалографічних позицій дефектами [5, 7]. Деформація кристалічної ґратки під час МП ініціює дифузію кристалічних дефектів, яка узгоджує просторовий розподіл дефектів та симетрію кристалічної комірки. Протилежна ситуація, де дифузія точкових дефектів спричиняє деформацію кристалічної ґратки, розглядається нижче для системи водень-метал.

Абсорбцію водню металами можна вважати чудовим прикладом міжвузлових точкових дефектів у кристалічній ґратці. Цікаво, що система водню проходить фазовий перехід порядок-безлад у кристалічній ґратці ванадію [8, 9]. У такому випадку атоми водню спочатку займають тетраедричні позиції у кристалічній ґратці ванадію, а після цього атоми водню починають впорядковуватись у октаедричних позиціях. Впорядкування водню у октаедричних позиціях приводить до тетрагональної деформації кристалічної ґратки [9]. Це означає, що фазовий перехід у системі абсорбованих атомів водню викликає деформацію кристалічної ґратки. Цей випадок протилежний до випадку сплавів з ефектом пам'яті форми, в яких деформація кристалічної ґратки призводить до просторової реконфігурації кристалічних дефектів.

Тетраедричні позиції, які може займати водень у об'ємноцентрованій кристалічній комірці металу, показані на Рисунку 2.3(a). Як видно з цього

рисунку повороти на 90° градусів навколо осей x , y та z (елементи 4_x , 4_y та 4_z кубічної групи симетрії, відповідно) залишають систему дефектів у стані, еквівалентному до початкового стану. Це означає, що атоми водню/дефектів, які з'явилися у тетраедричних позиціях, не понижують кристалічну симетрію. А отже, деформації, індуковані атомами водню, дорівнюють одна одній $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$. Таким чином, компоненти конфігураційного параметру порядку дорівнюють нулю, та виникає лише скалярна величина η_1 , яка відповідає тривіальному зображенню групи. Ця величина рівна концентрації водню/дефектів.

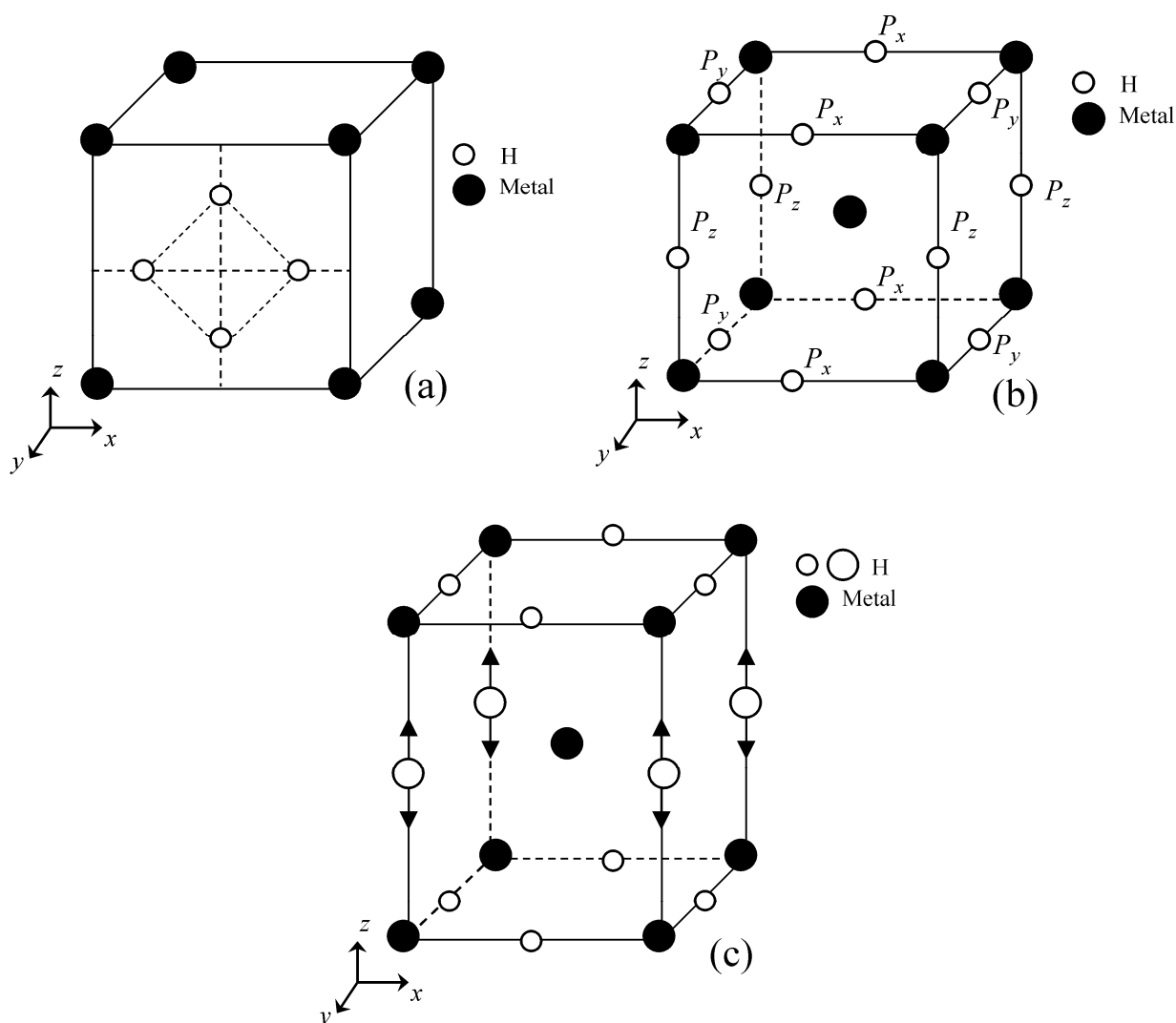


Рисунок 2.3. Елементарна комірка кубічної кристалічної ґратки (чорні круги) з тетраедричними, (а), та октаедричними, (б), міжвузловими позиціями. (в) Тетрагональна елементарна комірка з сприятливими

(великі незаштриховані круги) та несприятливими позиціями для атомів водню. Сприятливі позиції є “майже заповненими” атомами водню, в той час як несприятливі є “майже пустими”. Двосторонні стрілки вказують напрям аксіального видовження елементарної комірки, спричиненого абсорбованими атомами водню.

Симетричні октаедричні позиції, які може займати водень з ймовірностями P_x , P_y та P_z , показані на Рис. 2.3(б). Цей рисунок показує октаедричні позиції розташовані у центрах ребер кубічної комірки. Введення атому водню у якусь із цих позицій приводить до аксіальної деформації (ε_{xx} , ε_{yy} або ε_{zz}) кристалічної ґратки. Наприклад, Рисунок 2.3(в) показує випадок коли розташування водню на ребрах, паралельних до осі z є більш сприятливими, великі та малі незаштриховані круги показують “майже пусті” та “майже заповнені” позиції. Двосторонні стрілки показують напрямок аксіальної деформації кристалічної комірки, спричиненої абсорбцією атомами водню. У такому випадку конфігураційний параметр порядку описується функціями $\eta_{2,3}$ (див. Рів. (2.1)), подібно до випадку позицій Mn1 у сплаві Ni-Mn-Ga. Єдина різниця полягає в тому, що тут конфігураційний параметр порядку виражається через величину r_H , відносну кількість октаедричних позицій заповнених атомами водню, та повну концентрацію водню c_H

$$\eta_1 = c_H, \quad \eta_2 = \sqrt{3}r_H(P_x - P_y), \quad \eta_3 = r_H(2P_z - P_y - P_x). \quad (2.3)$$

Можна зробити висновок, що введення атомів водню у октаедричні позиції (Рис. 2.3(в)) приводить до пониження симетрії: операції симетрії 4_x , 4_y переходять у 2_x , 2_y , в той час як 4_z залишається у групі симетрії кристалічної комірки. Пониження симетрії приводить до появи компонент конфігураційного параметру порядку η_2 та η_3 , які створюють деформації u_2 та u_3 . (Як було показано у роботі [10], кожна деформація кристалу запускає реконфігурацію

точкових дефектів та, навпаки, реконфігурація дефектів приводить до деформації кристалічної ґратки.) Це означає, що дифузія водню з тетраедричних до октаедричних позицій приводить до зміни локального оточення атомів водню та взаємодіючих сил атомів водню з атомами металу.

Рисунок 2(б) та (в) також показують, що дифузія дефектів між позиціями, розташованими на фізично еквівалентних ребрах кристалічної комірки, не приводить до деформації кристалічної ґратки, в той час як дифузія дефектів між двома по-різному орієнтованими ребрами приводить до деформування кристалічної ґратки. Це твердження також справедливе і для дифузії дефектів між фізично еквівалентними/різними центрами граней.

Таким чином, розглянуті різні кристалографічні позиції наявні для 1) точкових дефектів у сплавах Гейслера, Ti-Ni та Au-Cd; 2) атомів водню в металі ванадію. Конфігураційний параметр порядку, який описує пониження просторової симетрії системи дефектів, був складений для всіх симетричних позицій точкових дефектів у кубічній кристалічній комірниці, використовуючи подібність між перетворенням компонент тензора деформації та перестановку кристалографічних позицій елементами симетрії кубічної групи. Описаний взаємозв'язок між фероеластичними фазовими переходами у сплавах Гейслера, Ti-Ni та Au-Cd та просторовою реконфігурацією точкових дефектів.

Введення конфігураційного параметру порядку, який описує просторову симетрію системи дефектів, відкриває шлях до загального теоретичного опису впливу кристалічних дефектів на фізичні властивості реальних (тобто тих, що містять дефекти) кристалічних твердих тіл. Для кількісного теоретичного опису цього впливу запишемо розклад для вільної енергії з урахуванням складених параметрів порядку.

2.2. Розклад для вільної енергії з урахуванням складених параметрів порядку

Правила перетворення під дією породжуючих елементів групи куба для ймовірностей схожі на правила перетворення для компонент тензора деформації. Це означає, що білінійні комбінації $\eta_2 u_2 + \eta_3 u_3$ та $\eta_4 u_4 + \eta_5 u_5 + \eta_6 u_6$ інваріантні по відношенню до групи симетрії кубічної фази, а отже, вони повинні бути включеними у математичний вираз для вільної енергії кристалу з дефектами. З огляду на те, що просторова реконфігурація дефектів кристалу змінює об'єм кристалу, також потрібно врахувати доданок $\eta_1 u_1$ для того, щоб описати взаємозв'язок між об'ємом кристалографічної комірки та концентрацією дефектів. Рівності $\eta_1 = u_1 = 0$ та $\eta_1 \propto u_1 = (V_M - V_A) / 3V_A$ справедливі для аустенітного та мартенситного станів (V_A та V_M це об'єми зразку сплаву у аустенітній та мартенситній фазах, відповідно). Поява величини η_1 після МП характеризує повільну зміну об'єму, спричинену появою та повільною реконфігурацією дефектів.

Білінійні комбінації $\eta_\alpha u_\alpha$ інваріантні по відношенню до групи симетрії кубічної фази, а отже, інваріантний розклад для вільної енергії кристалу з дефектами має вигляд

$$F = F_{el} + \frac{1}{2} \gamma_1 \eta_1^2 + \frac{1}{2} \gamma_2 (\eta_2^2 + \eta_3^2) + \frac{1}{2} \gamma_3 (\eta_4^2 + \eta_5^2 + \eta_6^2) - d_1 \eta_1 u_1 - d_2 (\eta_2 u_2 + \eta_3 u_3) - d_3 (\eta_4 u_4 + \eta_5 u_5 + \eta_6 u_6), \quad (2.4)$$

де $\gamma_{1,2}$ та $d_{1,2}$ феноменологічні константи, які характеризують зміну енергії, спричинену реконфігурацією кристалічних дефектів [10, 11], енергія ідеального кристалу без дефектів F_{el} описується рівнянням (1.4). Розклад Ландау для потенціалу Гіббса може бути виражений як

$$G = F - 3\sigma_1 u_1 - \frac{1}{6}(\sigma_2 u_2 + \sigma_3 u_3) - 2(\sigma_4 u_4 + \sigma_5 u_5 + \sigma_6 u_6), \quad (2.5)$$

де σ_α лінійні комбінації компонент тензора напруження (див. Рів. (1.7)). Фізична розмірність та трансформаційні властивості величин $d_1\eta_1, d_2\eta_2, \dots, d_3\eta_6$ схожі на ті, що справедливі для лінійних комбінацій напружень $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_6$ (відповідно). Таким чином, величини $\sigma_1^{(i)} = d_1\eta_1 / 3, \sigma_{2,3}^{(i)} = 6d_2\eta_{2,3}, \sigma_{4,5,6}^{(i)} = d_3\eta_{4,5,6} / 2$ можна інтерпретувати як “внутрішні” механічні напруження [10, 11]. Згрупувавши разом лінійні за деформаціями доданки у виразі (2.5) доходимо висновку, що систему, яка складається з кристалічної ґратки та дефектів можна описувати тензором ефективного напруження $\sigma_\alpha^{(eff)}$, означеного як

$$\sigma_\alpha^{(eff)} = \sigma_\alpha + \sigma_\alpha^{(i)}, \quad (2.6)$$

тобто, у вигляді суми напружень, утворених зовнішніми силами, та внутрішніх напружень $\sigma_\alpha^{(i)}$. Формально можна вважати, що зумовлена дефектами деформація кристалічної ґратки пов'язана саме зі внутрішніми напруженнями. Компоненти внутрішнього напруження пов'язані з компонентами конфігураційного параметру. Згідно до рівнянь (2.1) та (2.2) ці компоненти прямо пропорційні до концентрації дефектів r_A . Це значить, що дана теорія враховує і просторову реконфігурацію дефектів, і появу/зникнення кристалічних дефектів. Формально, внутрішні напруження це термодинамічні величини, спряжені з деформаціями, індукованими кристалічними дефектами. Це являється загальним термодинамічним визначенням концепції внутрішнього напруження. Згідно цьому визначенню внутрішні напруження виникають не лише завдяки точковим дефектам, а й усіма іншими типами дефектів, які деформують кристалічну ґратку.

Кількість змінних у рівнянні (2.5) можна зменшити виключивши змінну u_1 . Умови екстремуму $\partial G / \partial u_1 = 0$ та емпіричні умови $u_1 \ll u_3$, $b_2(u_1 / u_3) \ll b_7$, $b_3 u_1 \ll a_3$, $a_1 u_1 \ll c_1$, та $b_1 u_1^2 \ll c_1$ дають в результаті співвідношення

$$\begin{aligned} u_1 = & -\frac{a_2}{2c_1}(u_2^2 + u_3^2) - \frac{a_3}{2c_1}(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) - \frac{b_7}{2c_1}u_3(u_3^2 - 3u_2^2) \\ & - \frac{b_8}{c_1}u_4u_5u_6 - \frac{b_9}{2c_1}[u_3(2u_6^2 - u_5^2 - u_4^2) + \sqrt{3}u_2(u_5^2 - u_4^2)] + \frac{3\sigma_1 + d_1\eta_1}{c_1}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Тоді потенціал Гіббса кристалу з дефектами виражається формулою:

$$\begin{aligned} G^* = & \frac{1}{2}c_2^*(T)(u_2^2 + u_3^2) + \frac{1}{2}c_3^*(T)(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + \frac{1}{3}a_4^*u_3(u_3^2 - 3u_2^2) + a_5^*u_4u_5u_6 \\ & + \frac{1}{2}a_6^*[u_3(2u_6^2 - u_5^2 - u_4^2) + \sqrt{3}u_2(u_5^2 - u_4^2)] + \frac{1}{4}b_4^*(u_2^2 + u_3^2)^2 \\ & + \frac{1}{4}b_5^*(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2)^2 + \frac{1}{2}b_6^*(u_2^2 + u_3^2)(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + \frac{1}{4}b_{10}(u_4^4 + u_5^4 + u_6^4) \quad (2.8) \\ & + \frac{1}{2}\gamma_1\eta_1^2 + \frac{1}{2}\gamma_2(\eta_2^2 + \eta_3^2) + \frac{1}{2}\gamma_3(\eta_4^2 + \eta_5^2 + \eta_6^2) - \frac{1}{6}[\sigma_2^{(eff)}u_2 + \sigma_3^{(eff)}u_3] \\ & - 2[\sigma_4^{(eff)}u_4 + \sigma_5^{(eff)}u_5 + \sigma_6^{(eff)}u_6], \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} c_2^*(T) &= c_2(T) + 3a_2\sigma_1^{(eff)} / c_1, & c_3^*(T) &= c_3(T) + 3a_3\sigma_1^{(eff)} / c_1, \\ a_4^* &= a_4 + 9b_7\sigma_1^{(eff)} / 2c_1, & a_5^* &= a_5 + 3b_8\sigma_1^{(eff)} / c_1, \\ a_6^* &= a_6 + 3b_9\sigma_1^{(eff)} / c_1, & b_4^* &= b_4 - a_2^2 / 2c_1 \\ b_5^* &= b_5 - a_3^2 / 2c_1, & b_6^* &= b_6 - a_2a_3 / 2c_1. \end{aligned} \quad (2.9)$$

З рівнянь (2.8) та (2.9), видно, що врахування підсистеми дефектів формально зводиться до перенормування енергетичних коефіцієнтів у потенціалу Гіббса та до появи внутрішніх напружень. Внутрішнє механічне напруження можна розділити на *ізотропний внутрішній тиск* $p^{(i)} = -\sigma_1^{(i)}$ та

внутрішнє аксіальне напруження ($\sigma_\alpha^{(i)}$, $\alpha = 2, 3, \dots, 6$). Введення поняття ефективного механічного напруження дозволяє описувати широкий спектр різних фізичних явищ адже внутрішні напруження можуть виникати в кристалах через багато факторів. Зокрема, механічні напруження можуть створюватися магнітним впорядкуванням, зовнішніми силами або у плівках через невідповідність між параметрами ґратки плівки та підкладинки.

Рівняння (2.6), (2.8), (2.9) утворюють загальну основу теорії Ландау для опису фероеластичних фазових переходів у реальних кристалічних твердих тілах.

2.3. Висновки другого розділу

В даному розділі дисертації утворено двох- та трьохкомпонентні *конфігураційні* параметри порядку, які описують просторову реконфігурацію дефектів у кристалі та пов'язані з нею фазові переходи. Вказано на різні типи кристалографічних позицій точкових дефектів в елементарних комірках сплавів Гейслера, Ti-Ni, Au-Cd та кристалів ванадію; побудовано параметри порядку, якими описуються переходи точкових дефектів між позиціями однакового або різного типу. Завдяки цьому показано, що:

1. Конфігураційний параметр порядку, який описує зміну симетрії просторового розподілу (реконфігурацію) дефектів, складається з ймовірностей знаходження дефекту у певних кристалографічних позиціях.
2. У розкладі потенціалу Гіббса за степенями параметрів порядку існує білінійний доданок, і це зумовлює лінійний взаємозв'язок рівноважного значення фероеластичного параметру порядку з конфігураційним. Внаслідок цього дифузія дефектів між двома по-різному орієнтованими ребрами або центрами граней кристалографічних комірок не лише змінює конфігураційний параметр порядку, а й *обов'язково* деформує кристалічну ґратку. І навпаки,

будь-яка неізотропна деформація кристалічної ґратки веде до зміни рівноважної величини конфігураційного параметру порядку і просторового перерозподілу кристалографічних дефектів.

3. Деформація кристалічної ґратки під час МП ініціює дифузію кристалічних дефектів, яка узгоджує просторовий розподіл дефектів з симетрією кристалічної комірки. Протилежна ситуація, за якої дифузія точкових дефектів спричиняє деформацію кристалічної ґратки, відбувається при впорядкуванні водню у металі (зокрема, ванадію).

4. Вплив дифузії дефектів на фізичні властивості сплаву з ефектом пам'яті форми кількісно визначається величиною внутрішніх напружень, пов'язаних з викликаною такою дифузією деформацією кристалічної ґратки. Внутрішнє механічне напруження можна розділити на ізотропний внутрішній тиск та аксіальне внутрішнє напруження.

5. З огляду на загальновідомий ефект магнітострикції, концепція внутрішнього механічного напруження описує вплив на мартенситне перетворення не лише дефектів, а й магнітного впорядкування сплаву з ефектом пам'яті форми.

Список використаних джерел

[1] Wayman, C. M. (1964). Introduction to the crystallography of martensitic transformation. *Macmillan Series in Materials Science*.

[2] O'Handley, R. C., & Allen, S. M. (2002). Shape - Memory Alloys, Magnetically Activated Ferromagnetic Shape - Memory Materials. *Encyclopedia of Smart Materials*.

[3] Barsch, G. R., & Krumhansl, J. A. (1984). Twin boundaries in ferroelastic media without interface dislocations. *Physical Review Letters*, 53(11), 1069.

- [4] Ren, X., & Otsuka, K. (1997). Origin of rubber-like behaviour in metal alloys. *Nature*, 389(6651), 579.
- [5] Kosogor, A., Matsishin, N. J., & L'vov, V. A. (2013). Modelling of hysteresis loops taken during the stress-and temperature-induced martensitic transformations. *Phase Transitions*, 86(8), 796-810.
- [6] Otsuka, K., & Ren, X. (2005). Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in materials science*, 50(5), 511-678.
- [7] Kosogor, A. (2018). Influence of Ferroelastic Phase Transitions on the Spatial Distribution of Point Defects in Real Solids. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 10(3), 03031.
- [8] Schober, T. (1996). Hydrogen metal systems I.
- [9] Bloch, J., Hjörvarsson, B., Olsson, S., & Brukas, R. (2007). Reversible structural change and thermodynamic properties of hydrogen in thin vanadium films. *Physical Review B*, 75(16), 165418.
- [10] L'vov, V. A., Kosogor, A., Söderberg, O., & Hannula, S. P. (2010). The symmetry-conforming theory of martensite aging. In *Materials Science Forum* (Vol. 635, pp. 13-19). Trans Tech Publications.
- [11] Kosogor, A., L'vov, V. A., Söderberg, O., & Hannula, S. P. (2011). Stabilizing internal stress as the thermodynamic factor of martensite aging effects. *Acta Materialia*, 59(9), 3593-3601.

РОЗДІЛ 3

КІЛЬКІСНА ТЕОРІЯ ЕФЕКТІВ СТАРІННЯ МАРТЕНСИТНИХ СПЛАВІВ

3.1. Анізотропний та ізотропний фізичні механізми старіння мартенситу

Як зазначалось вище, функціональні властивості твердих тіл критично залежать від типу, концентрації, просторового розподілу та мобільності кристалічних дефектів. Дефекти викривляють кристалічну ґратку та створюють механічне напруження, яке можна назвати "внутрішнім напруженням", щоб підкреслити той факт, що воно може виникати навіть у відсутності зовнішніх сил, прикладених до моно- та полі-кристалічних зразків. Концепція внутрішнього напруження виявилась дуже корисною для опису різних фізичних феноменів, як то взаємодії атомів водню з кристалічною ґраткою металів [1], гігантської магнітоіндукованої деформації двійникованих феромагнітних кристалів [2-4] та багатьох інших. Напруження, викликане кристалічними дефектами, змінюється з часом через дифузію дефектів. Як правило, характерні часи дифузії значно перевищують часи пружного відклику твердого тіла на прикладання зовнішньої сили, а отже деформаційні та магнітні властивості твердих тіл повільно змінюються з часом навіть при постійних зовнішніх умовах (див. наприклад роботи [5, 6] та посилання в них). Фізичні ефекти, спричинені еволюцією системи дефектів, особливо помітні у сплавах з ефектом пам'яті форми через термодинамічну нестабільність їх кристалічної ґратки, яка проявляє себе як мартенситне перетворення термопружного типу [7, 8]. Сумісні (експериментальні та теоретичні) дослідження нестабільної кристалічної ґратки, яка взаємодіє з підсистемою дефектів, є складною науковою задачею. Ця задача має практичний інтерес з огляду на численні прикладні застосування сплавів з ефектом пам'яті форми.

МП сплавів з ефектом пам'яті форми це фазовий перехід першого роду з високосиметричної (кубічної) фази до низькосиметричної (тетрагональної, ромбоедричної, орторомбічної, тощо) фази. Отже, МП завжди супроводжується порушенням симетрії та зміною об'єму. Довготривале збереження сплаву у його мартенситному стані супроводжується поступовою зміною його фізичних властивостей з часом [9-16]. Така залежність від часу мартенситу називається старінням мартенситу. Оскільки старіння мартенситу сильно впливає на надійність приборів на СЕПФ, пов'язані дослідження мають велике практичне значення.

Практично важливі прояви старіння мартенситу включають в себе збільшення температури зворотного МП (стабілізацію мартенситу) [13, 16-18], появу гумоподібної поведінки [9-11] та значне збільшення величини пружного модуля [19] з часом. Декілька фізичних механізмів було запропоновано для розуміння старіння мартенситу та більшість з них вважають, що зміна властивостей під час старіння мартенситу зумовлена просторовою реконфігурацією атомів під час старіння мартенситу [20] та відповідною реконфігурацією підсистеми кристалічних дефектів (див. [21] та посилання в ній). У випадку точкових дефектів процес реконфігурації підпорядковується принципу Симетрично-Узгодженого Ближнього Впорядкування [22, 23]. Головна ідея цього принципу полягає в тому, що просторовий розподіл точкових дефектів у зістареному сплаві наслідує симетрію кристалічної ґратки. Після МП симетрія кристалу порушується. Тому згідно до цього принципу, просторовий розподіл точкових дефектів з високою симетрією повинен прийняти понижену симетрію після МП. Отже реконфігурація точкових дефектів під час старіння мартенситу керується невідповідністю симетрій між кристалічною ґраткою та просторовим розподілом точкових дефектів.

Для дослідження ефектів старіння мартенситу також потрібно врахувати те, що реконфігурація точкових дефектів спричиняє появу повільно змінного викривлення кристалічної ґратки [24] та відповідне внутрішнє напруження ґратки [25, 26]. Концепція внутрішнього напруження дозволяє узагальнити

принцип Симетрійно-Узгодженого Близнього Впорядкування [25, 26]: старіння мартенситу супроводжується повільною реконфігурацією різних мобільних дефектів (точкових дефектів, дислокацій, дефектів упаковки, некогерентних інтерфейсів, тощо) та ця реконфігурація приводить до повільного збільшення абсолютної величини деформації МП. Також процеси старіння супроводжуються зменшенням об'єму зразку сплаву, викликаним тенденцією до щільного упакування атомів [25].

Мартенситне перетворення характеризується головним чином зсувною деформацією кристалічної ґратки $|\varepsilon_M| \sim 1-10\%$. Відносна невелика зміна об'єму під час МП $|\Delta V / V| \sim 0.1-1\%$ часто розглядається як вторинний ефект, яким можна знехтувати при аналізі основних характеристик МП та трансформаційних властивостей СЕПФ. Такий погляд на роль зміни об'єму сплаву з ефектом пам'яті форми викликає питання як у експериментаторів, так і у теоретиків. Зокрема, гідростатичний тиск приблизно у 1 ГПа спричиняє малу зміну об'єму, але помітний зсув температури МП [27, 28]; об'ємна магнітострикція феромагнітного сплаву Ni-Mn-Ga ($\Delta V / V \sim -0.1\%$) призводить до появи зв'язаного магнітоструктурного перетворення [29]. Важлива роль зміни об'єму також була підкреслена нещодавніми дослідженнями термодинамічних та пружних властивостей сплаву з ефектом пам'яті форми з дефектами [25, 26, 30]. Було показано, що зміна об'єму, яка виникає через реконфігурацію дефектів значно змінює характерні температури МП [25, 26] та пружний модуль [30] сплавів.

Необхідність ретельного розгляду зміни об'єму СЕПФ можна проілюструвати простими фізичними міркуваннями. Зміна об'єму під час МП призводить до зміни щільності енергії у $|\Delta F_1| \sim |\Delta V / V| B \sim 0.1-1$ ГПа ($B \sim 100$ ГПа це модуль всебічного стиску). Спонтанний зсувна деформація кристалічної ґратки під час МП призводить до зміни щільності енергії у $|\Delta F_2| \sim |\varepsilon_M| C' \sim 0.1-1$ ГПа ($C' \sim 10$ ГПа це реалістичне значення зсувного пружного модулю СЕПФ у околі температури МП). Зміни енергій ΔF_1 та ΔF_2

величини одного порядку, а отже, зміну об'єму обов'язково потрібно враховувати для розуміння трансформаційних та пружних властивостей СЕПФ.

3.2. Вплив зміни об'єму на ефекти старіння в Cu–Al–Ni мартенситі

Ефекти старіння мартенситу на динамічні властивості (пружній модуль та внутрішнє тертя ($\tan \delta$)) часто вимірюються за допомогою динамічного механічного аналізу (ДМА). Під час ДМА вимірювань зразки сплаву спочатку охолоджуються до температури старіння, а потім старіють (утримуються при постійних умовах) при цій температурі. На рисунку 3.1 показаний пружній модуль та внутрішнє тертя полікристалічного зразку сплаву Cu-13.8Al-4.0Ni від температури, виміряні під час охолодження та нагрівання при різних частотах ДМА. Внутрішнє тертя є важливою характеристикою СЕПФ, зокрема в роботі [31] обговорюється, що для таких матеріалів, поєднання магнітопружного зв'язку та високої рухливості мартенситних варіантів може привести до нових особливостей внутрішнього тертя і дозволити контролювати потужність демпфування зовнішнім магнітним полем. Сплав Cu-13.8Al-4.0Ni зістарювався при різних температурах старіння (323/343/363K) та різних частотах (0.2/0.4/1/4/10/20Hz). З рисунку видно, що кубічно-орторомбічне МП, притаманне Cu-Al-Ni), характеризується пом'якшенням пружного модулю та піком внутрішнього тертя, які не залежать від частоти вимірювання ДМА. Температури прямого та зворотного МП (температури піків внутрішнього тертя при охолодженні та нагріванні) становлять приблизно 385 K та 420 K, відповідно.

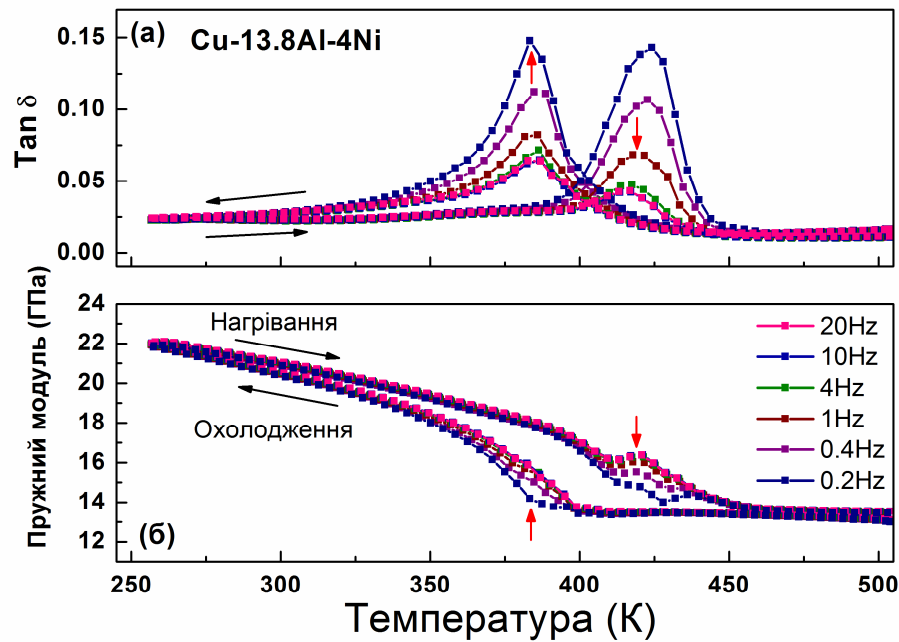


Рисунок 3.1. Мартенситне перетворення сплаву Cu–13.8Al–4.0Ni, яке характеризується (а) внутрішнім тертям та (б) пружним модулем, вимірними динамічно механічним аналізом.

Точки на рисунку 3.2 показують експериментальні величини пружного модулю зразку сплаву, охолодженого до температур 323 К, 343 К, 363 К, а потім зістареного при цих температурах протягом 6 годин. Часові залежності пружного модулю виміряні при цих температурах показані на рисунку 3.3. Як видно з експерименту, чим більша температура старіння, тим більш виражена зміна пружного модулю під час старіння мартенситу. Суцільні лінії на рисунках 3.2 та 3.3 розраховані за допомогою кількісної теорії для магнітоструктурних фазових перетворень кристалу з дефектами, деталі розрахунків представлені нижче.

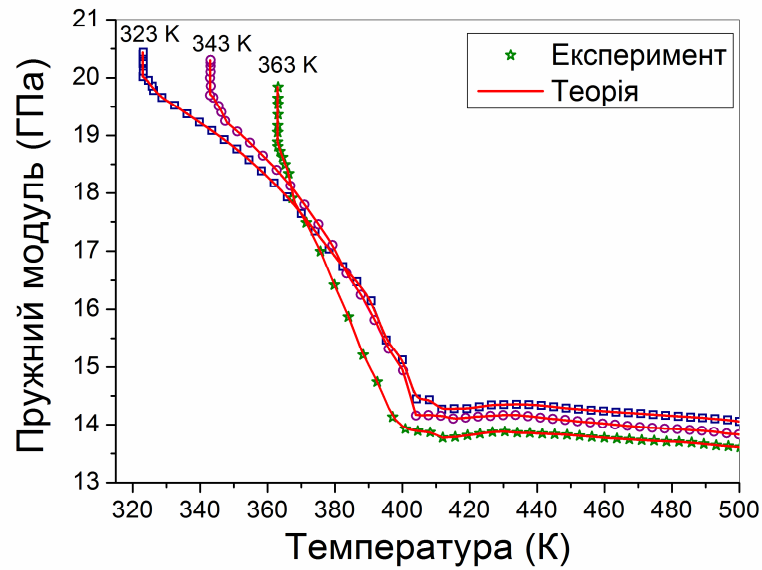


Рисунок 3.2. Експериментальні (точки) та теоретичні (лінії) температурні залежності пружного модулю сплаву Cu-13.8Al-4.0Ni , охолодженого до 363, 343 та 323 К та зістареного при цих температурах. Вплив старіння на пружний модуль показаний вертикальними експериментальними точками та вертикальними сегментами ліній.

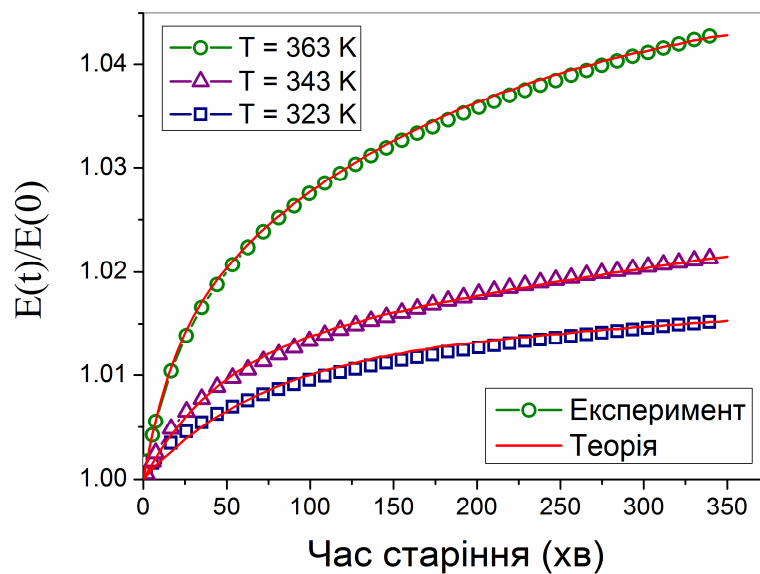


Рисунок 3.3. Експериментальні (точки) та теоретичні (лінії) часові залежності пружного модулю сплаву, зістареного при різних температурах.

Одновимірна теоретична модель для опису ефектів старіння мартенситу була сформульована у роботі [32]. Ця модель розглядає мартенситну структуру, утворену двома варіантами мартенситної фази. Трансформаційні властивості цієї структури були описані за допомогою двох пов'язаних скалярних параметрів порядку. Перший (названий "деформація") вважався пропорційним спонтанній деформації кристалічної ґратки під час МП та другий (названий "зсув") характеризує перестановки атомних шарів. Вважалося, що деформації миттєво відгукуються на механічне навантаження, в той час як зсуви "релаксують згідно певній повільній кінетиці" [32]. Тільки білінійні та доданки другого порядку по компонентам деформації та зсуву включені до математичного виразу для вільної енергії. Основні моменти одновимірної моделі були представлені пізніше у рамках теорії Ландау [33, 34] без зв'язування повільно релаксуючого параметру з механізмом перестановок.

Одновимірна модель та її представлення в рамках теорії Ландау забезпечують *кількісний* опис таких ефектів старіння мартенситу як гумоподібна поведінка СЕПФ та стабілізація мартенситу. Однак, ця модель не може пов'язати ефекти старіння мартенситу з компонентами тензора деформації, пружними модулями та зміною об'єму, оскільки вона не розглядає: 1) тривимірним характером спонтанної деформації сплаву та відповідною зміною симетрії; 2) доданками третього та четвертого порядків у рівнянні для вільної енергії; 3) зміну об'єму, яка супроводжує МП сплаву. По цим причинам часові залежності пружних модулів не розглядалися у роботах [32–34]. Нижче буде показано як враховуючи пункти 1)-3) можна описати експериментальні залежності пружного модуля від часу старіння.

Сформулюємо теоретичну модель в рамках теорії Ландау для опису ефекту старіння на пружній модуль. Як було показано вище, діагональні та недиагональні компоненти тензора деформації складають параметр порядку кубічно-тетрагонального та кубічно-ромбоедричного МП, відповідно. Для опису кубічно-орторомбічного МП, експериментально спостереженого у сплавах Cu–Al–Ni, зручно апроксимувати орторомбічну елементарну комірку

тетрагональною коміркою з тим самим об'ємом. Тоді рівняння (2.8) спрощується для кубічно-тетрагонального МП и описується наступним розкладом Ландау для потенціалу Гіббса

$$\begin{aligned}
 G(T, t) = & \frac{1}{2}c_1u_1^2 + \frac{1}{2}c_2(T)(u_2^2 + u_3^2) + \frac{1}{2}a_2u_1(u_2^2 + u_3^2) \\
 & + \frac{1}{3}a_4u_3(u_3^2 - 3u_2^2) + \frac{1}{4}b_4(u_2^2 + u_3^2)^2 + \frac{1}{2}b_7u_1u_3(u_3^2 - 3u_2^2) \\
 & + 3P^{(i)}(t)u_1 - \frac{1}{6}(\sigma_2^{(i)}(t)u_2 + \sigma_3^{(i)}(t)u_3),
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

де залежні від часу величини $P^{(i)}(t)$ та $\sigma_{2,3}^{(i)}(t)$ це ізотропна та анізотропна частини внутрішнього напруження, яке виникає під час реконфігурації кристалічних дефектів після МП.

Мінімізація енергії Рів. (3.1) дозволяє описувати МП, якщо мартенситний стан підкоряється принципу термопружної рівноваги (див., наприклад [7, 8]). Як відомо [8], тенденція до збереження об'єму спостерігається у сплавах з ефектом пам'яті форми, які показують термопружну рівновагу. У такому випадку зміна об'єму під час МП мала у порівнянні з деформацією зсуву та може бути виражена через компоненти параметра порядку, використовуючи умови екстремуму $\partial G / \partial u_1 = 0$, які призводять до рівняння

$$\Delta V / V = 3u_1 = -\frac{3a_2}{2c_1}(u_2^2 + u_3^2) - \frac{3b_7}{2c_1}u_3(u_3^2 - 3u_2^2) - \frac{9P^{(i)}}{c_1}. \tag{3.2}$$

Перший та другий доданки у правій стороні Рів. (3.2) виражають спонтанну зміну об'єму, яка виникає одразу після МП, третій доданок виражає залежні від часу частину зміни об'єму, яка виникає під час старіння мартенситу. Спонтанна зміна об'єму негативна для більшості СЕПФ, через те, що МП показує тенденцію до щільної упаковки атомів. Внутрішній тиск, що стабілізує

мартенситну фазу, повинен давати додатковий негативний внесок до зміни об'єму. У такому випадку в мартенситній фазі справджується нерівність $P^{(i)} > 0$.

Якщо просторовий розподіл кристалічних дефектів наслідую симетрію кубічної кристалічної ґратки, величини $P^{(i)}(t)$ та $\sigma_{2,3}^{(i)}(t)$ рівні нулю у повністю релаксованій кубічній фазі, в той час як в мартенситній фазі їх можна виразити як

$$P^{(i)}(t) = P^{(i)}(\infty)[1 - \exp(-t / \tau_1)], \quad \sigma_{2,3}^{(i)}(t) = \sigma_{2,3}^{(i)}(\infty)[1 - \exp(-t / \tau_{2,3})], \quad (3.3)$$

де $P^{(i)}(\infty)$ та $\sigma_{2,3}^{(i)}(\infty)$ величини насичення тиску та аксіального напруження, відповідно, величини τ_1 та $\tau_{2,3}$ це часи релаксації. Рівняння (3.3) були отримані у роботах [25, 26] з виразу для несклярного конфігураційного параметру порядку, який описує підлаштування просторової конфігурації підсистеми дефектів до симетрії кристалічної ґратки у мартенситній фазі. Слід відмітити, що рівняння схоже на Рів. (3.3), було отримано раніше для скалярного конфігураційного параметру, введеного у одновимірну теорію Ландау [33].

Поява анізотропної частини внутрішнього напруження обумовлено принципом Симетрійно-Узгодженого Близького Впорядкування [21, 23]. Її внесок до фізичних ефектів, які супроводжують старіння мартенситу, розглянуто у роботах [19, 25]. Ізотропна частина внутрішнього напруження вперше була розглянута у роботах [25, 26] та проілюстровано її роль на стабілізацію мартенситу.

Підстановка зміни об'єму (Рів. (3.2)) у рівняння (3.1) приводить до виразу для залежного від часу потенціалу Гіббса

$$G^*(T, t) = c_2^*(T, t)(u_2^2 + u_3^2) / 2 + a_4^*(t)u_3(u_3^2 - 3u_2^2) / 3 + b_4(u_2^2 + u_3^2)^2 / 4 - (\sigma_2^{(i)}(t)u_2 + \sigma_3^{(i)}(t)u_3) / 6, \quad (3.4)$$

де

$$c_2^*(T, t) = c_2(T) - 3a_2P^{(i)}(t) / c_1, \quad a_4^*(t) = a_4 - 9b_7P^{(i)}(t) / 2c_1, \quad (3.5)$$

це залежні від часу коефіцієнти енергії, які перенормовуються внутрішнім тиском. Перенормований коефіцієнт другого порядку в енергії пов'язаний з пружним модулем зсуву як $c_2^*(T, t) = C' / 3$ [36, 37].

Температурні та часові залежності деформації МП можна отримати мінімізуючи потенціал Рів. (3.4). У відсутності аксіального напруження ці залежності виражаються як [36]

$$u_2 = 0, \quad u_3 = u_0 \text{ у } z\text{-варіанті,}$$

$$u_3 = u_2 / \sqrt{3} = -u_0 / 2 \text{ у } y\text{-варіанті,}$$

$$u_3 = -u_2 / \sqrt{3} = -u_0 / 2 \text{ у } x\text{-варіанті,} \quad (3.6)$$

$$u_0(T, t) = -\frac{a_4^*(t)}{2b_4} \left(1 + \sqrt{1 - c_2^*(T, t) / c_t^*(t)} \right), \quad (3.7)$$

де $c_t^*(t) = [a_4^*(t)]^2 / 4b_4$. Аустенітна фаза стабільна при $c_2^*(T, t) > 0$, в той час як мартенситна фаза стабільна при $c_2^*(T, t) < c_t^*(t)$ [36]. Рівняння $c_2^*(T_{MS}, t) = c_t^*(t)$ та $c_2^*(T_{MF}, t) = 0$ описують температури початку та кінця МП $T_{MS}(t)$ та $T_{MF}(t)$, відповідно. З рів. (3.7) видно, що $u_0(T_{MF}, t) = -a_4^*(t) / b_4$.

Термодинамічна система, яку описують за допомогою потенціалу Гіббса, проходить кубічно-тетрагональне перетворення у монокристалічному зразку сплаву, в той час як експериментальні результати отримані для кубічно-орторомбічного перетворення полікристалічного зразку сплаву Cu-Al-Ni. Для того, щоб зробити пряме порівняння теоретичної моделі з експериментом, потрібно апроксимувати орторомбічну елементарну комірку тетрагональною з таким самим об'ємом та зробити наступні припущення:

- 1) монокристалічні зерна розділені межами з малими кутами;

2) кожне зерно є внутрішньо двійникованим у мартенситному стані та його двійникована структура, утворена двома перемінними варіантами тетрагональної ґратки;

3) x -, xz - та yz -двійники займають однакові фракційні об'єми (x , y та z позначають напрямки головних кристалографічних осей компонент двійника).

Орторомбічна елементарна комірка з параметрами ґратки $a_{\text{exp}} = 0.4382$ нм, $b_{\text{exp}} = 0.5356$ нм та $c_{\text{exp}} = 0.4222$ нм замінюється тетрагональною коміркою з середніми параметрами $a = c = (a_{\text{exp}} c_{\text{exp}})^{1/2}$, $b = b_{\text{exp}}$ та правильним об'ємом $a^2 b = a_{\text{exp}} b_{\text{exp}} c_{\text{exp}}$ тому що відносна різниця між a та a_{exp} (або c та c_{exp}) близька до 2%, в той час як відносна різниця між a_{exp} (або c_{exp}) та b_{exp} близька до 20%.

Ці три припущення, які пов'язують властивості полікристалів з властивостями монокристалів, зроблені з наступних міркувань. Завдяки припущенню 1) кристалографічні напрямки $\langle 100 \rangle$ майже однакові у всьому кристалі; пункт 2) забезпечує присутність когерентних інтерфейсів, які визначають специфічні властивості мартенситного стану; згідно до пункту 3) *макроскопічна* симетрія зразка є кубічною та модуль Юнга виражається як $E_M = 2\bar{C}'(\bar{C}_{11} + 2\bar{C}_{12}) / (\bar{C}_{11} + \bar{C}_{12})$ у мартенситній фазі. Величини \bar{C}_{11} , \bar{C}_{12} та $\bar{C}' = (\bar{C}_{11} - \bar{C}_{12}) / 2$ це *середні* пружні модулі зразку у мартенситному стані. Важливо, що середній модуль зсуву \bar{C}' значно менший за модулі \bar{C}_{11} та \bar{C}_{12} , тоді модуль Юнга приблизно рівний $3\bar{C}'$. Вираз для пружного модулю мартенситної структури, утвореною двома перемінними варіантами тетрагональної ґратки, був отриманий у роботі [36]. Використовуючи результати цієї роботи, можна виразити модуль Юнга двійикованого мартенситу як

$$E_M(T, t) = \frac{-54u_0(T, t)(a_4^*(t))^2 - 108a_4^*(t)b_4u_0^2(T, t)}{b_4u_0(T, t) - 4a_4^*(t)}. \quad (3.8)$$

(Об'ємні фракції компонент двійника вважаються рівними одна одній, більш детально див. [36]).

Параметр порядку пов'язаний з деформацією МП як $\varepsilon_M(T, t) = u_0(T, t) / 3$. Завдяки цьому вираз (3.8) дозволяє (а) визначення температурної та часової залежностей модуля Юнга з експериментальної величини $E_M(T_{MF}, 0)$ та експериментальної температурної залежності деформації МП; (б) визначення температурної та часової залежностей деформації МП з експериментальної величини $\varepsilon_M(T, t)$ та експериментальної температурної залежності модуля Юнга. Рішення задачі (а) представлено у роботі [38] для двох монокристалів сплаву Ni-Mn-Ga з істотно різними температурами МП. Рішення задачі (б) представлено нижче для полікристалічного зразку сплаву Cu-13.8Al-4.0Ni. Це рішення передбачає три кроки.

По-перше, потрібно визначити величину $E_M(T, 0)$ з експериментальної температурної залежності пружного модуля (див. Рис. 3.2).

По-друге, потрібно визначити величини $a_4^*(0)$, b_4 з рівнянь

$$a_4^*(0) = -E_M(T_{MF}, 0) / 10.8u_0(T_{MF}, 0), \quad b_4 = E_M(T_{MF}, 0) / 10.8u_0^2(T_{MF}, 0), \quad (3.9)$$

які були отримані підставляючи величину $u_0(T_{MF}, 0) = -a_4^*(0) / b_4$ у Рів. (3.8).

По-третє, температурну та часову залежність деформації МП можна відновити з експериментальної температурної залежності пружного модуля та Рів. (3.8). Температурна залежність деформації МП впливає з експериментальної температурної залежності пружного модуля, в той час як її часова залежність слідує з Рів. (3.3), (3.5) та (3.8).

Модуль Юнга аустенітної фази пов'язаний з модулем зсуву кубічної ґратки та коефіцієнтом розкладу Ландау як

$$E_A(T, t) = 3C' = 9c_2^*(T, t). \quad (3.10)$$

Експеримент і теорія показують, що не тільки внутрішнє аксіальне напруження, а й внутрішній тиск також дають внесок до ефектів старіння мартенситу. Внутрішнє напруження не понижує тетрагональну симетрію мартенситних доменів, а отже рівняння $u_2 = 0$, $u_3 = u_0$ та Рів. (3.6), (3.8), (3.9) справджуються навіть у присутності аксіального напруження. Тоді Рів. (3.7), яке було отримано для ненапруженого кристалу, потрібно замінити на рівняння

$$c_2^*(T,t)u_0 + a_4^*(t)u_0^2 + b_4u_0^3 - \sigma_3^{(i)}(t) / 6 = 0, \quad (3.11)$$

яке виражає умови екстремуму $\partial G^* / \partial u_3 = 0$ для потенціалу Гіббса Рів. (3.4) аксіально напруженого кристалу. Вираз (3.11) дозволяє розрахувати залежні від часу та температури величини параметра порядку u_0 .

Рівняння (3.3), (3.5) та (3.7) – (3.11) складають основу для теоретичного моделювання ефектів старіння на модуль Юнга. Ці рівняння дозволяють кількісно описувати часові та температурні залежності деформації МП та пружного модуля під час старіння. Для цього потрібно знати величини температур МП, зміни об'єму від час МП, $u_0(T_{MF}, 0)$ та температурну залежність пружного модуля. Як видно з рисунку 3.1(а) величини $T_{MS} \approx 405$ К та $T_{MF} \approx 375$ К справедливі для сплаву Cu-13.8Al-4.0Ni. Орторомбічна елементарна комірка мартенситної фази була апроксимована тетрагональною коміркою такого самого об'єму. Параметри ґратки тетрагональної комірки $b = b_{\text{exp}} = 0.5356$ nm, $a = c = (a_{\text{exp}}c_{\text{exp}})^{1/2} = 0.4301$ nm були розраховані, використовуючи експериментальні значення параметрів ґратки, виміряні для орторомбічної фази сплаву [39]. Ці параметри ґратки приводять до наступної зміни об'єму під час МП

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{2a_{\text{exp}} b_{\text{exp}} c_{\text{exp}} - a_0^3}{a_0^3} = \frac{2a^2 b - a_0^3}{a_0^3} \approx -3 \times 10^{-3} \quad (3.12)$$

та величини параметру порядку $u_0(T_{MF}, 0) = 3\varepsilon_M(T_{MF}, 0) = -0.25$. Ці вхідні дані дозволяють розрахувати коефіцієнти, що входять до Рів. (3.4), (3.5) та (3.11), див. Розділ 2.

Деформації МП $\varepsilon_M(T, t)$, розраховані з Рів. (3.11) для часів старіння $t = 0$ та $t = 360$ min показані на Рис. 3.4 суцільними та штрихованими лініями, відповідно.

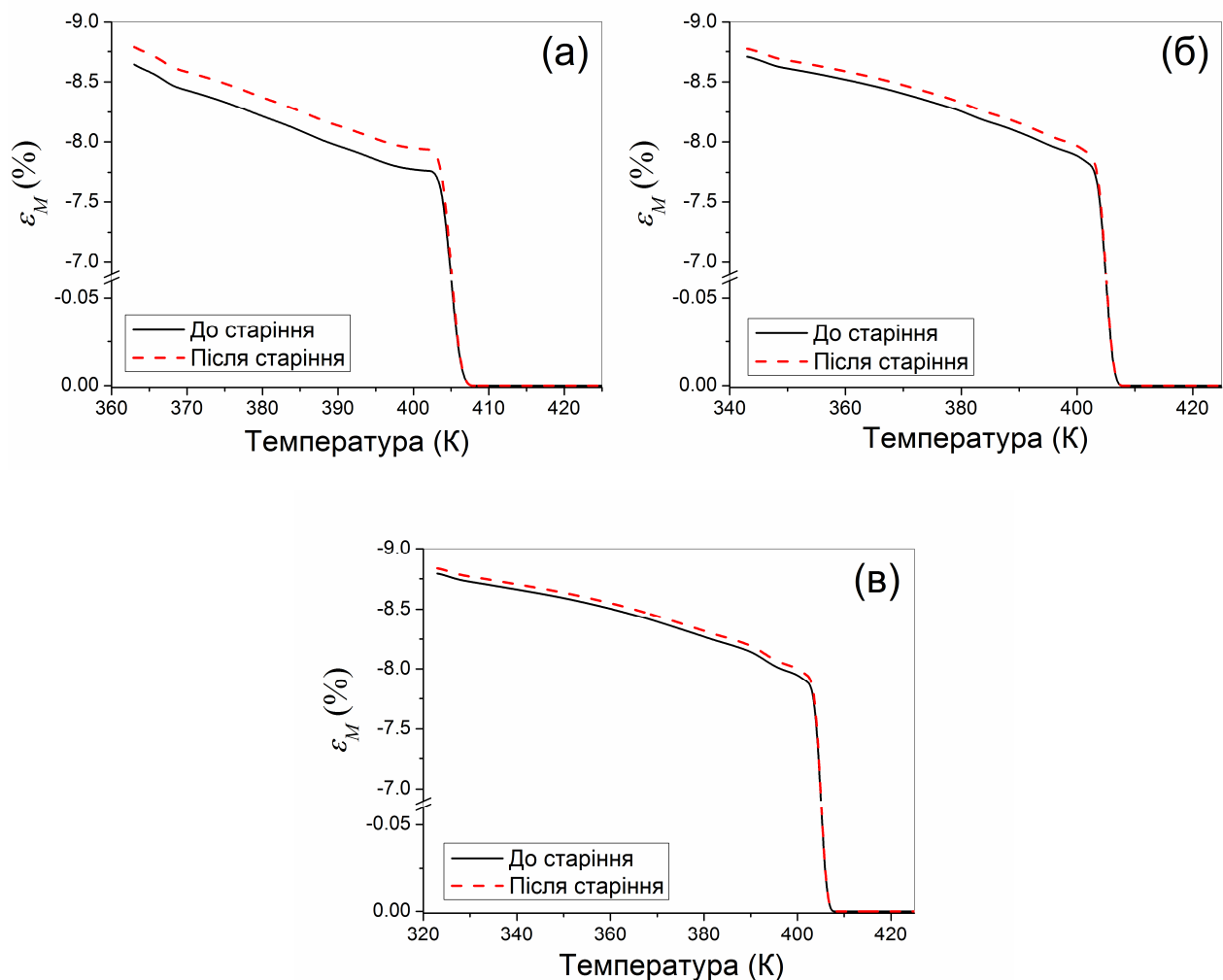


Рисунок 3.4. Теоретичні залежності деформації МП, розраховані для свіжого (суцільні лінії) та зістареного (штриховані лінії) мартенситу. Розрахунки проводились використовуючи експериментальні температурні залежності пружного модулю сплаву, зістареного при 363 (а), 343 (б) та 323 К (в).

Результати, представлені на Рис. 3.4 показують, що можна відновити температурну залежність деформації МП за допомогою температурної залежності пружного модуля, виміряного для просторово неоднорідного мартенситного стану. Отже, температурна залежність деформації МП для зістареного мартенситу була реконструйована з експериментальної температурної залежності пружного модуля свіжого мартенситу. Для того, щоб продемонструвати точність теоретичного розрахунку коефіцієнтів енергії та деформації МП, була вирішена зворотна задача, а саме модуль Юнга був розрахований з Рів. (3.8) – (3.10) використовуючи функції $\varepsilon_M(T)$, показані на Рис. 3.4. Отримані результати показані на Рис. 3.2 суцільними лініями. Відмінне співпадіння теоретичних ліній з експериментальними точками показує лише високу точність раніше розрахованої залежності $\varepsilon_M(T)$. Однак, вирішення зворотної задачі саме по собі важливе, адже воно показує, що температурна залежність модуля Юнга може бути визначена якщо відомі температурні залежності параметрів ґратки.

Теоретична часова залежність модуля Юнга для сплаву Cu-13.8Al-4.0Ni показана на Рис. 3.3. Лінії на цьому рисунку розраховані для трьох постійних температур при припущенні, що старіння супроводжується двома фізичними процесами: один характеризується внутрішнім тиском $P^{(i)}(\infty) = 0.4$ ГПа, а інший характеризується внутрішнім аксіальним напруженням $\sigma_3^{(i)}(\infty) = 2\sigma_{zz}^{(i)}(\infty) = -27$ МПа. Ці величини та характерні часи цих процесів були визначені шляхом підгонки теоретичних часових залежностей пружного модуля до експериментальних (див. Рис. 3.3 та Таблицю 3.1). Слід відмітити, що ці залежності не можна отримати з одновимірних теорій (роботи [32–34]), через те, що кожна з цих теорій включає лише один повільно змінний параметр, який характеризує реконфігурацію/релаксацію дефектів.

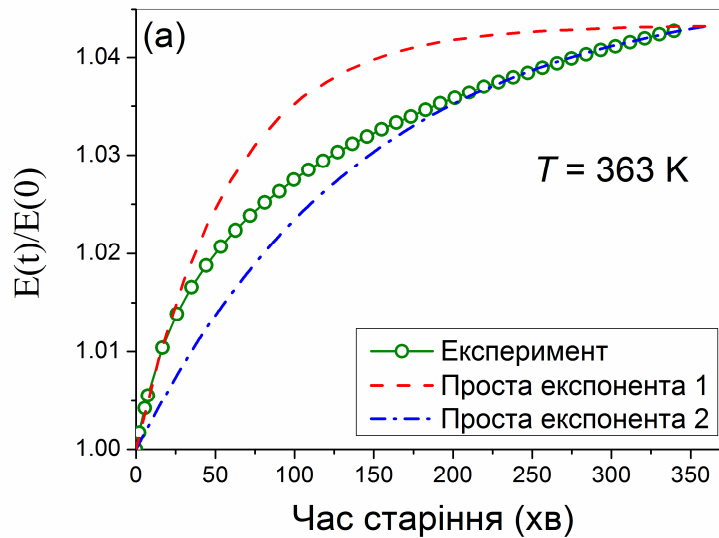
Таблиця 3.1. Характерні часи зміни внутрішнього тиску та аксіального напруження.

T (К)	363	343	323
τ_1 (хв.)	18	45	70
τ_3 (хв.)	180	1050	3000

Таблиця 3.1 показує залежність характерних часів від температури старіння, яка повідомлялась багатьма авторами (див. [15, 16, 19] та посилання в них). Окрім того, Таблиця 3.1 також показує, що ізотропна компонента внутрішнього напруження виникає значно скоріше ніж анізотропна. Ця властивість процесу стабілізації мартенситу можна пояснити значною різницею у величинах модуля всебічного стиску та зсувного пружного модулю сплаву з ефектом пам'яті форми. Дійсно, мартенситне перетворення супроводжується і зміною об'єму, і деформацією кристалічної ґратки. Дефекти затримують досягнення оптимального об'єму та форми кристалу. А отже, різниця енергій між оптимальним та поточним станами ґратки з дефектами виникає миттєво після МП. Завдяки великій величині модуля всебічного стиску, відхилення від оптимального об'єму індукує великі пружні сили, що діють на дефекти. Таким чином, характерні часи досягнення величини рівноважного об'єму досить малі. Модуль зсуву менший по величині на порядок ніж модуль всебічного стиску, а отже пружні сили які спричиняють реконфігурацію дефектів, також малі та потребують більше часу для досягнення кристалу з дефектами рівноважного стану.

Таким чином, у даному дослідженні був проведений теоретичний аналіз *in situ* ДМА вимірювань температурної та часової залежностей пружного модулю Cu-Al-Ni сплаву з ефектом пам'яті форми. Теоретичний аналіз показав, що експериментально спостережене поступове збільшення пружного модулю під час старіння мартенситу не може бути описано виключно залежним від часу аксіальним напруженням (як видно з Рис. 3.5(а)). Кількісне теоретичне

трактування експериментальних даних показало, що експериментальна часова залежність пружного модулю може бути успішно описана використовуючи дві експоненціальні функції з різними експонентами. Перша функція описує часову залежність аксіального внутрішнього напруження, яке явно присутнє у Рів. (3.11), що використовувалось для розрахунку модуля Юнга. На відміну від цього, друга функція описує часову залежність внутрішнього тиску через перенормування коефіцієнтів енергії (Рів. (3.5)), залучених у Рів. (3.11). Залежне від часу аксіальне напруження відповідає на порушення симетрії, викликане МП, в той час як внутрішній тиск відповідає на зміну об'єму під час МП. Як показано на Рис. 3.5(б), обидва механізми реконфігурації дефектів дають значний внесок у часову залежність пружного модулю. Комбінація двох механізмів реконфігурації дефектів з різними швидкостями обумовлює правильну залежну від часу поведінку сплаву (див. Рис. 3.3).



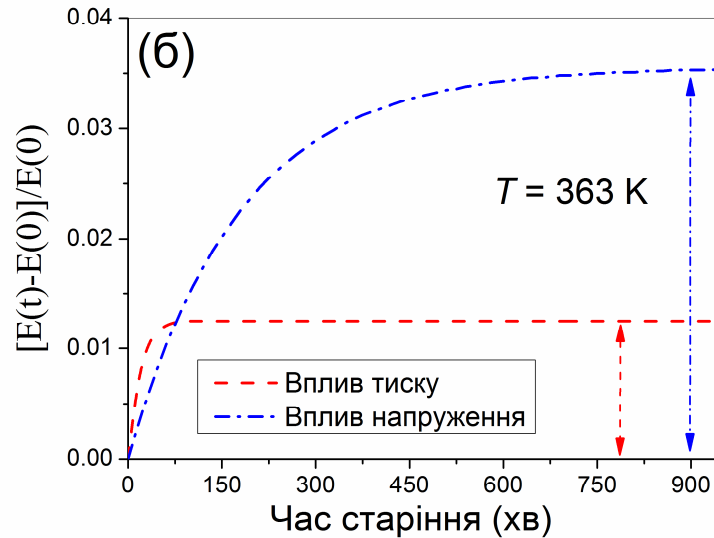


Рисунок 3.5. Експоненціальні підгони початкового та кінцевого фрагментів експериментальної залежності пружного модуля (а). Внесок ізотропного внутрішнього тиску та аксіального напруження у часову залежність модуля Юнга (б).

Порівнюючи внески ізотропного внутрішнього тиску та аксіального напруження у часову залежність модуля Юнга (Рис. 3.5(б)) можна перевірити ідею про вплив зміни об'єму під час МП на пружні властивості сплаву з ефектом пам'яті форми. Для цього потрібно порівняти добуток модуля всебічного стиску та зміною об'єму з добутком пружного модулю з деформацією МП, тому що ці добутки характеризують зміни енергії, оцінені вище. Для сплаву Cu-14Al-4.1Ni , досліджуваному у роботі [40] модуль всебічного стиску дорівнює $B \approx 130$ ГПа. Величини $E = 14$ ГПа (Рис. 3.2), та $\Delta V/V = -3 \times 10^{-3}$ (Рів. (3.12)) та $\varepsilon_M = -0.085$ (Рис. 3.4) впливають у зміни енергії $(\Delta V/V)B \approx -0.39$ ГПа та $E\varepsilon_M \approx -1.19$ ГПа. Відношення цих величин приблизно рівне 0.33. Рисунок 3.5(б) показує, що відношення величин $[E(900) - E(0)]/E(0)$, спричинених ізотропним внутрішнім тиском та аксіальним внутрішнім напруженням (див. двосторонні стрілки) приблизно рівне 0.35. Близькість цих двох розрахункових відношень вказує на те, що

часова залежність пружного модулю контролюється різницею пружної енергії поточного та оптимального станів кристалічної ґратки з дефектами. Це відкриває перспективу для визначення внутрішніх напружень за допомогою розрахунків з первинних принципів (див. [41] та посилання в ній).

З вищевказаного аналізу можна зробити висновок, що симетрійно-узгоджена теорія Ландау не повністю згоджується з основними моментами принципу Симетрійно-Узгодженого Близького Впорядкування [21, 22]. Останній пов'язує реконфігурацію підсистеми дефектів та супутні фізичні ефекти тільки зі зміною симетрії, викликаною МП. В той час як тут, теоретичне моделювання експериментальних результатів показало, що енергія підсистеми дефектів залежить також і від зміни об'єму зразку сплаву. Отже, обидва і зміна симетрії і зміна об'єму від час МП викликають реконфігурацію дефектів.

Також слід відмітити, що знання експериментальної температурної залежності модуля Юнга просторово неоднорідного мартенситного стану дозволяє розрахувати коефіцієнти симетрійно-узгодженого розкладу Ландау для потенціалу Гіббса. Завдяки цьому, симетрійно-узгоджена теорія Ландау може бути використана для кількісного опису температурних та часових залежностей пружного модулю, деформацій мартенситного перетворення та відповідних властивостей сплавів з ефектом пам'яті форми.

3.3. Вплив різних механізмів старіння мартенситу на властивості мартенситного перетворення сплаву Ni–Mn–Ga

3.3.1. Зміни калориметричного піку при старінні мартенситу

Як було показано вище, реконфігурація дефектів спричиняє два різних механізми старіння мартенситу: анізотропний механізм, який пов'язаний з пониженням симетрії після МП та анізотропний механізм, викликаний розширенням/скороченням ґратки через зміну об'єму під час МП. Реконфігурація дефектів, яка відбувається під час старіння спричиняє стабілізацію мартенситу, що проявляє себе як збільшення температури

зворотного МП [13, 16-18]. Більш того, експериментально спостерігалось, що форма калориметричного піку, який характеризує тепловиділення під час МП, при зворотному МП значно змінюється після старіння мартенситу [16, 42-45]. Виявилось, що старіння мартенситу може як звужити, так і розширити калориметричний пік, що супроводжується або збільшенням або зменшенням його величини [16, 42-45]. Незважаючи на той факт, що основні характеристики МП мають життєво важливе значення для практичного застосування СЕПФ, головний механізм, відповідальний за викликану старінням зміну піка, ще не був прояснений. Спробуємо пояснити експериментально спостережені зміни калориметричного піка при старінні в рамках теорії Ландау для кристалу з дефектами.

Оскільки сплав Ni–Mn–Ga є одним із найбільш широко досліджуваних сплавів з ефектом пам'яті форми, розглянемо досить типовий приклад дослідження ефектів старіння мартенситу на його властивості. В роботі [46] методом дугової плавки були виготовлені полікристалічні зразки сплавів Ni_{58.25}Mn_{16.75}Ga_{25.0} (Сплав 1) та Ni_{57.5}Mn_{17.5}Ga₂₅ (Сплав 2). Кристалічна структура та параметри ґратки мартенситної фази були отримані за допомогою рентгенівського аналізу. При кімнатній температурі, кристалічна структура обох зразків є немодульованою тетрагональною структурою з параметрами ґратки близькими до $a = 0.54$ нм та $c = 0.66$ нм. Температури Кюрі для цих сплавів близькі до 340 К. Диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) була використана для вимірювання температурних залежностей тепловиділення при прямому та зворотному мартенситних перетворень. Калориметричні вимірювання проводились при нагріві/охолодженні сплаву зі швидкістю 10 К/мін. Зразки Сплаву 1 та Сплаву 2 були зістарені в мартенситній фазі різний час та при різних температурах (Сплав 1 був зістарений при температурі 573 К протягом 10 годин, в той час як Сплав 2 був зістарений 53 години при 473 К). Після старіння ДСК термограми на нагрів та охолодження були виміряні знову. Динамічний механічний аналіз був використаний для вимірювання температурних залежностей пружного модулю.

ДСК термограми на нагрів та охолодження, виміряні до и після старіння Сплавів 1 та 2 показані на Рис. 3.6 (а,б). З рисунку видно, що після старіння обидва сплави показують ефект стабілізації мартенситу, який проявляє себе в збільшенні температури зворотного МП після старіння мартенситу. Зсув температури піку $\Delta T_A = T_A^{aged} - T_A$ рівний 7 К для Сплаву 1 та 5 К для Сплаву 2. Більш того, очевидно, що позиції та форми ДСК піків, виміряних при нагріві до та після старіння, різні, в той час як піки, отримані при охолодженні практично незмінні. Оскільки ефекти старіння мартенситу зникають після переходу в аустенітний стан, температурний гістерезис МП збільшується на 15% для зістарених сплавів. Температурна залежність модуля Юнга Сплаву 1 виміряна за допомогою динамічного механічного аналізу показана на рисунку 3.6(в).

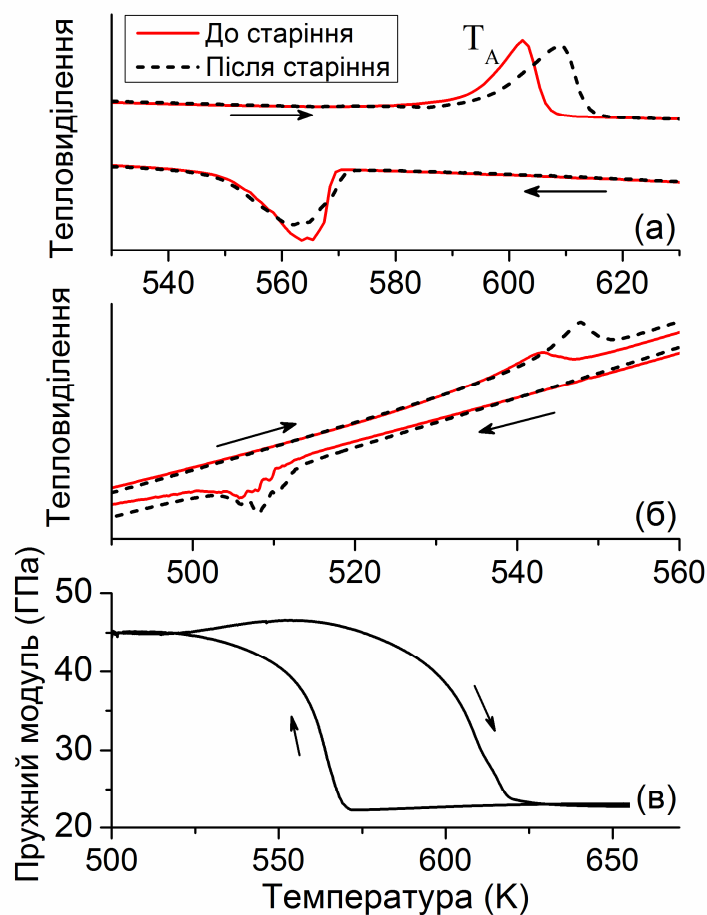


Рисунок 3.6. ДСК криві свіжих (суцільні лінії) та зістарених в мартенситній фазі (пунктирні лінії) зразків Сплаву 1 (а) та Сплаву (б). (в) Температурна залежність пружного модулю, виміряна при нагріві та охолодженні Сплаву 1.

Збільшення температури зворотного МП після старіння мартенситного стану сплаву Ni-Mn-Ga узгоджується з численними експериментальними результатами, отриманими для різних сплавів з ефектом пам'яті форми. Математичні вирази для теоретичного моделювання ефектів старіння мартенситу були описані в рамках теорії Ландау вище. У відповідності з цією теорією кубічно-тетрагональне МП кристалу з дефектами описується розкладом Ландау для вільної енергії (3.1). Останній доданок в рівнянні (3.1) описує вплив підсистеми дефектів на вільну енергію реального (з дефектами) кристалу. Важливо, що цей доданок лінійний по компонентам тензора деформації, а отже, цей коефіцієнт може бути інтерпретований як внутрішнє напруження, викликане в кристалічній ґратці дефектами. Як зазначалося вище, параметри $P^{(i)}$ та $\sigma_{zz}^{(i)}$ це ізотропний внутрішній тиск та аксіальне внутрішнє напруження, що виникають при просторовій реконфігурації підсистеми дефектів після МП. Величина $P^{(i)}$ описує розширення/скорочення кристалічної ґратки при реконфігурації дефектів, в той час як величина $\sigma_{zz}^{(i)}$ відповідає за пониження симетрії після МП.

Перенормований коефіцієнт другого порядку в енергії пов'язаний з модулем Юнга аустенітної фази як $c_2^*(T) = E(T) / 9$. Використовуючи температурну залежність модуля Юнга (Рис. 3.6(в)) можна знайти величини $E(T_{AF}) = 9c_2^*(T_{AF}) \approx 20$ ГПа та $(dE / dT)_{T > T_{AF}} \approx 10$ МПа/К, які визначають температурну залежність коефіцієнту $c_2^*(T)$. (Нагадаємо, що температури T_{AS} та T_{AF} відповідають початку та закінченню зворотного мартенситного перетворення.) Рисунок 3.6(в) показує, що експериментально поміряний пружний модуль (а отже і коефіцієнт $c_2^*(T)$) сильно залежить від температури в інтервалі біля температури МП та мало змінюється поза цим інтервалом. Нормована модельна функція $c_2^*(T) / c_t$, яка показує такий тип поведінки була використана для розрахунків і показана на рисунку 3.7. Пружні модулі третього

та четвертого порядків a_4^* та b_4 можуть бути виражені через $c_2^*(T_{AF})$ та тетрагональне викривлення мартенситної фази $c/a-1$ (див. Розділ 2). Параметри ґратки тетрагональної фази дають величину $c/a-1 = u(T_{AS})/2 \approx 0.21$. Ці параметри дозволяють розрахувати коефіцієнти розкладу Ландау $a_4^* = -20.6$ GPa, $b_4 = 47.9$ GPa та $\Omega = 4.6$ (деталі розрахунку цих параметрів дані в Розділі 2). В додаток, типова величина для термопружних МП $v_{MT} = 3 \times 10^{-3}$ використана в розрахунках.

Тепловий потік Φ зв'язаний з еволюцією тепла ΔQ як $\Phi = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} (\Delta Q / \Delta t)$ та може бути виражений у формі

$$\Phi = -\frac{\partial F}{\partial t} = -r \frac{\partial F}{\partial T}, \quad (3.13)$$

де r швидкість нагріву/охолодження. Беручи до уваги, що $\partial F / \partial u = 0$ в рівновазі, то з рівняння (3.13) можна отримати

$$\tilde{\Phi} \equiv \frac{1}{r} \Phi = \frac{1}{2} \frac{\partial c_2^*(T)}{\partial T} u^2(T), \quad (3.14)$$

де функцію $u(T)$ можна знайти з умови $\partial F / \partial u = 0$. Тепловий потік може бути розрахований з Рів. (3.14) як $q(T) = \Phi / m$, m це густина маси ($m \approx 8 \text{ g/cm}^3$ для Ni-Mn-Ga сплавів), і потім порівняний з експериментальною величиною виділення/поглинання енергії при прямому/зворотному МП. Порівняння теоретичних та експериментальних результатів було зроблено для безрозмірного потоку тепловиділення $q_{dl}(T) = q(T) / q_{\max}$, де q_{\max} це висота піку ДСК, отриманого для зразка сплаву до його старіння.

Безрозмірне тепловиділення $q_{dl}(T)$, виміряне при зворотному МП свіжого сплаву 1 показане на рисунку 3.7 в порівнянні з теоретичним, розрахованим

при нульових значеннях внутрішнього тиску та аксіального напруження. Як видно з рисунку 3.7, спостерігається добре узгодження між експериментальними та теоретичними результатами.

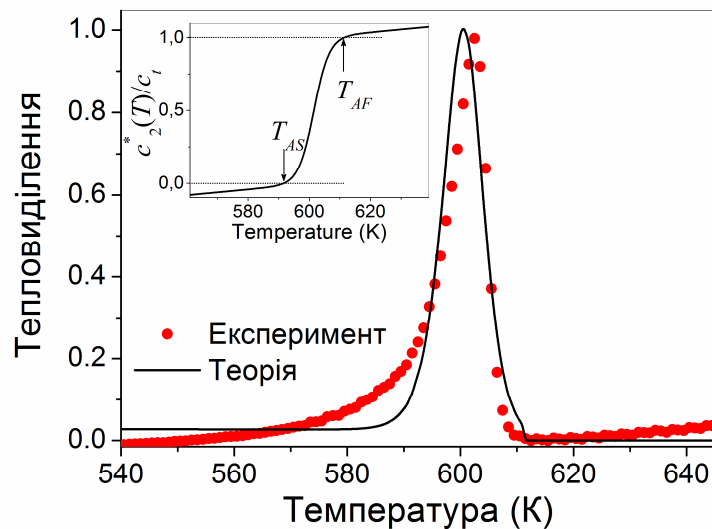


Рисунок 3.7. Експериментальні (точки) та теоретичні (лінія) температурні залежності нормованого тепловиділення, що відповідає зворотному МП Сплаву 1. Вставка показує температурну залежність нормованого енергетичного коефіцієнта c_2^*/c_1 .

Врахування внутрішніх напружень, які існують в реальних (з дефектами) сплавах, значно змінює базові характеристики МП та форму калориметричного піку. Вплив аксіальної частини внутрішнього напруження на теоретичну залежність $q_{dl}(T)$ показаний на рисунку 3.8. Видно, що аксіальне напруження приводить до: 1) збільшенню температури МП; 2) звуженню ДСК піку; 3) збільшенню висоти піку.

Всі ці властивості еволюції ДСК піку спостерігались при старінні Сплаву 2 (див. вставку в рисунок 3.8). На відміну від цього, старіння Сплаву 1 розширює ДСК пік та трошки зменшує його висоту (див. Рис. 3.7 та 3.9). Для того щоби проаналізувати вплив старіння, калориметричні піки були розраховані для нульового аксіального напруження та різного внутрішнього тиску (рисунок 3.9). Розрахунки показали, що внутрішній тиск приводить до:

1) збільшення температури МП; 2) розширення ДСК піку та 3) зменшення висоти піка. Таким чином, розрахунки показують, що ефекти старіння Сплаву 1 викликані внутрішнім тиском. Узгодження між експериментом та теорією спостерігається для підгоночного значення внутрішнього тиску $P^{(in)} = 1.1 \text{ GPa}$.

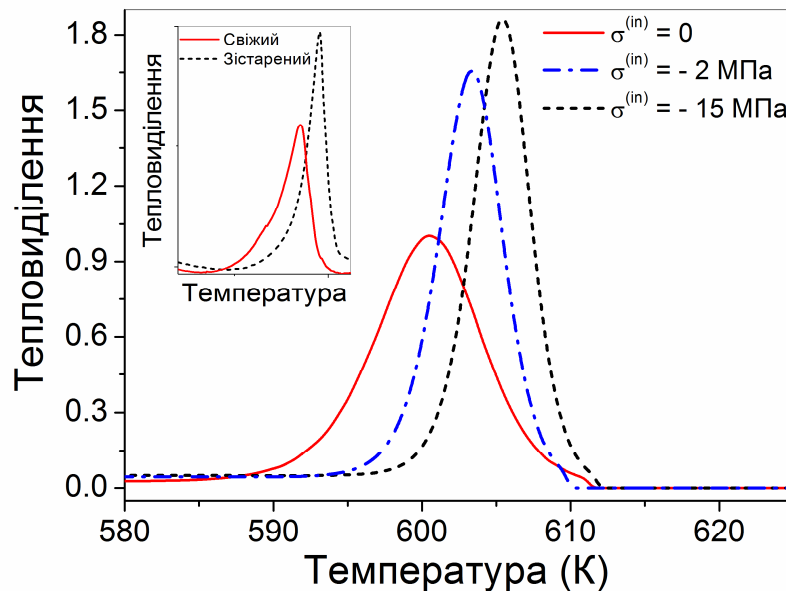


Рисунок 3.8. Вплив внутрішнього аксіального напруження на температурну залежність тепловиділення. Експериментальні ДСК піки, отримані для свіжого та зістареного Сплаву 2, показані на вставці.

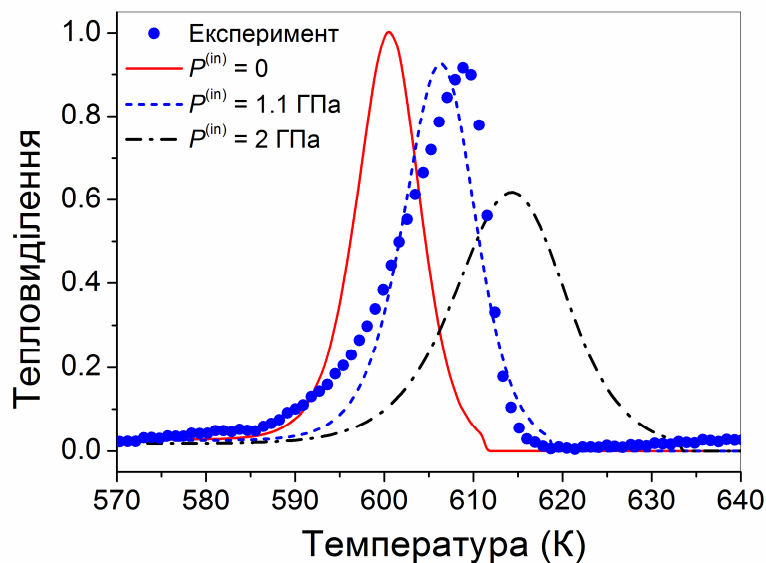


Рисунок 3.9. Вплив внутрішнього тиску на температурну залежність тепловиділення. Узгодження між експериментальною (точки) та теоретичною (пунктирна лінія) температурними залежностями

тепловиділення, отриманими при зворотному МП Сплаву 1, досягнуто при значенні внутрішнього тиску рівного 1.1 ГПа.

Таким чином, був проведений експериментальний та теоретичний аналіз тепловиділення, яке характеризує мартенситні перетворення свіжих та зістарених сплавів $\text{Ni}_{58.25}\text{Mn}_{16.75}\text{Ga}_{25.0}$ та $\text{Ni}_{57.5}\text{Mn}_{17.5}\text{Ga}_{25}$. Аналіз показав вплив двох різних механізмів стабілізації мартенситу на позицію, амплітуду та ширину калориметричного піку. Перший (анізотропний) механізм описується аксіальним внутрішнім напруженням, виникаючим при просторовій реконфігурації підсистеми дефектів в процесі старіння мартенситу. Другий (ізотропний) механізм описується внутрішнім тиском, виникаючим при цьому процесі. Показано, що як внутрішній тиск, так і аксіальне напруження значно сприяють стабілізації мартенситу, і таким чином приводять до зсуву температури калориметричного піку. Головний результат стосується амплітуди та ширини цього піку: розрахунки в рамках теорії Ландау показали, що аксіальне напруження звужує ДСК пік та збільшує його амплітуду, в той час як внутрішній тиск розширює пік та зменшує його амплітуду. Отже, амплітуда та ширина експериментальних ДСК піків визначається конкуренцією двох факторів (двох фізичних механізмів старіння), які дають вклад в стабілізацію мартенситу. Порівняння експериментальних та теоретичних результатів показало, що вклад анізотропного механізму домінує при старінні сплаву $\text{Ni}_{57.5}\text{Mn}_{17.5}\text{Ga}_{25}$, в той час як старіння сплаву $\text{Ni}_{58.25}\text{Mn}_{16.75}\text{Ga}_{25.0}$ підпорядковується ізотропному механізму. Проведені дослідження пояснюють експериментально спостережену неоднозначність впливу старіння на залежності тепловиділення, виміряні при мартенситних перетвореннях сплавів з ефектом пам'яті форми.

3.3.2. Поєднання макроскопічного (теорія Ландау) та мікроскопічного (метод Монте-Карло) підходів для опису старіння мартенситу

Термодинамічний підхід широко застосовується для опису трансформаційних властивостей сплавів з ефектом пам'яті форми. Зокрема, метод Монте-Карло (МК) та теорія Ландау є ефективними інструментами для теоретичного моделювання цих властивостей. Однак, слід підкреслити, що комбінація та порівняння макроскопічного та мікроскопічного підходів до опису ефектів старіння мартенситу не проводилось до цих пір. У цьому підрозділі дисертації метод Монте-Карло і теорія Ландау були застосовані для кількісного обчислення впливу дефектів на температуру МП, для цього метод Монте-Карло був адаптований для опису впливу точкових дефектів (зокрема, вакансій) на температури МП [47]. МК моделювання пов'язує зсув температури МП з концентрацією дефектів, в той час як теорія Ландау виражає цей зсув через механічні напруження, створені дефектами, але не може виразити цей зсув через тип та концентрацію дефектів. Комбінація теорії Ландау та МК моделювання дозволила визначити концентрацію точкових дефектів, яка приводить до експериментально спостережених зсувів температури МП у сплавах сімейства Ni-Mn-Ga. Таким чином, Монте-Карло моделювання застосовано для опису процесу стабілізації мартенситу, якій підпорядковується принципом Симетрійно-Узгодженого Ближнього Впорядкування. А теорія Ландау застосована для визначення залежних від часу внутрішніх напружень, викликаних реконфігурацією дефектів. Отже, МК моделювання скомбіновані з розрахунками, зробленими в рамках теорії Ландау, пов'язують концентрацію дефектів, процес реконфігурації дефектів та механічне напруження, викликане цим процесом.

Отже, розглянемо старіння мартенситу для випадку сплаву Ni-Mn-Ga в рамках методу Монте-Карло. Температури МП представників цього сімейства сплавів є дуже різними та контролюються малими змінами у складі сплаву. Старіння Ni₅₄Mn₂₅Ga₂₁ мартенситу було досліджено експериментально у роботі [48]. Мартенситне перетворення цього квазістехіометричного сплаву

відбувається у парамагнітній фазі (температура МП ~ 530 К, в той час як температура Кюрі рівна ~ 330 К [48, 49]). Отже, для спрощення чисельних розрахунків, можна знехтувати магнітним та магнітопружним внесками у повну енергію та врахувати лише взаємодію, яка дає внесок у пружну енергію кристалу з дефектами.

Рівняння для розрахунку вкладу пружної підсистеми в загальну енергію базується на моделі Блюме-Емері-Грифітса для кубічно-тетрагонального структурного переходу та має наступний вигляд

$$H_{el} = - \sum_{\langle i,j \rangle}^{nn} J_{ij} \alpha_i \alpha_j s_i s_j - \sum_{\langle i,j \rangle}^{nn} K_{ij} \alpha_i \alpha_j (1 - s_i^2)(1 - s_j^2) - k_B T \ln(p) \sum_i^N \alpha_i (1 - s_i^2), \quad (3.16)$$

де змінні s_i визначають деформаційний стан кожного місця в ґратці (i) та приймають три значення $s_i = 1, 0, -1$; стани $s_i = \pm 1$ та $s_i = 0$ відповідають тетрагональній та кубічній фазі, відповідно. Коефіцієнти J_{ij} та K_{ij} описують взаємодію між i та j місцями в тетрагональному мартенситі і кубічному аустеніті, відповідно. Параметр p це фактор виродження, який характеризує кількість фізично еквівалентних структурних варіантів. Підсумовування проводиться між найближчими сусідами (nn) в рамках другої (третьої) координаційних сфер кубічної (тетрагональної) ґратки, відповідно. N це повна кількість вузлів ґратки. Позиції, зайняті вакансіями, не дають вкладу у загальну суму. Таким чином, концентрація дефектів n представлена як відносна кількість позицій, які не дають вкладу в пружну енергію. Вибіркове підсумовування взаємодій між місцями в ґратці забезпечується введенням структурних змінних α_i , які рівні одиниці для зайнятих місць та нулю для вакансій. Коефіцієнти J_{ij} та K_{ij} вважаються незалежними від концентрації та конфігурації дефектів. У такому випадку вплив вакансій на пружні властивості кристалу пов'язаний зі зміною доданків у Рів. (3.16).

Слід відмітити, що кубічний аустеніт відповідає стану з нульовим зміщенням ($\delta x = \delta y = \delta z = 0$), в той час як тетрагональний мартенсит складається зі структурних варіантів з видовженням та скороченням вздовж x , y , та z осей, даючи початок шістьом структурним варіантам. У поточному Гамільтоніані ми розглядаємо лише два варіанта (це відповідає викривленню вздовж однієї з кубічних осей та відповідає двократно виродженій високосиметричній кубічній фазі). Отже, фактор виродження взятий рівним $p = 2$.

Структурний параметр e визначається в БЭГ моделі наступним чином:

$$e = \frac{1}{N} \sum_i s_i. \quad (3.17)$$

Як видно з рівняння, аустенітна фаза (з $s_i = 0$) стабільна у випадку $e = 0$, в той час як $e = 1$ відповідає мартенситній фазі з одним варіантом мартенситу (з $s_i = \pm 1$). Метод Монте-Карло використовується для чисельного моделювання температури зворотного мартенситного перетворення та температурної залежності структурного параметра порядку. Монте-Карло розрахунки були зроблені для досить великого домену ґратки Гейслера з періодичними граничними умовами за допомогою класичного алгоритму Метрополісу [50]. У цьому алгоритмі зміна незалежної змінної s_i приймається або відкидається згідно одномісної ймовірності переходу $W = \min\{1, \exp(-\Delta H_{el} / k_B T)\}$. Тут, ΔH_{el} це різниця між новим та старим s_i станами. Внутрішня енергія системи H та структурний параметр порядку e були проаналізовані з 1×10^5 кроками МК та 1×10^4 кроками термалізації МК для кожної температури. Моделювання почалось у мартенситній фазі, що складалась з одного варіанту з $s_i = 1$. Моделювання проводилось для $N = L^3$ кристалічних місць, де L це кількість елементарних комірок в кристалі (тут покладено $L = 6$).

Пружні взаємодії між різними парами атомів різні через залежність коефіцієнтів J_{ij} та K_{ij} від відстані між атомами. Параметри $J_{ij} \approx A_1 / r_{ij}^2$ та

$K_{ij} \approx A_2 / r_{ij}^2$ були використані в даній моделі, де r_{ij} це відстань між атомами. Константи $K_{11} = 0.7$ meV та $J_{11} = 6.7$ meV обрані параметрами підгону для того щоб відтворити експериментальну температуру мартенситного перетворення. Параметри взаємодії J_{ij} та K_{ij} в двох координаційних сферах були знайдені з їх залежності від відстані та параметрів ґратки. Ґратка Гейслера з відповідними координаційними сферами показана схематично на рисунку 3.10. Як видно з Рис. 3.10, є дві (для аустенітної фази, $c/a = 1$) та три (для мартенситної фази, $c/a > 1$) різних величини K_{ij} та J_{ij} .

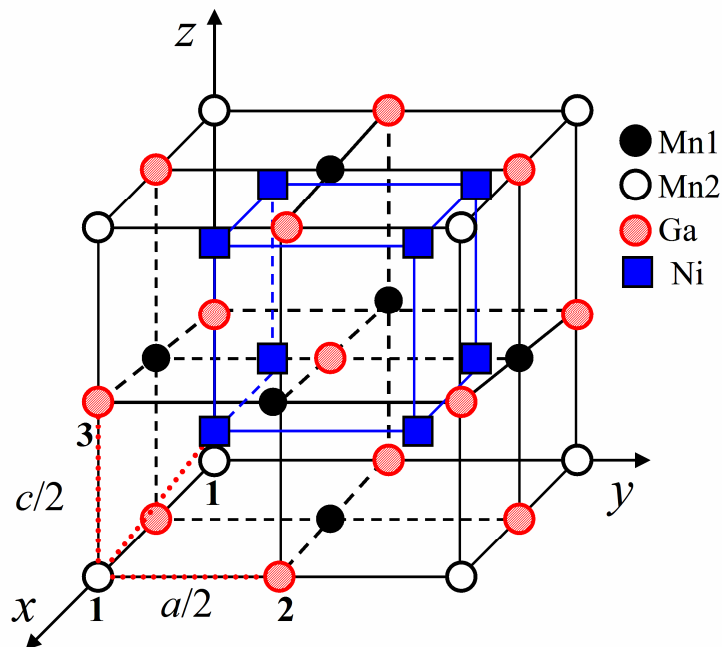


Рисунок 3.10. Ґратка Гейслера з $c/a > 1$. Відстані 11, 12, и 13 відповідають першій, другій та третій координаційним сферам, відповідно.

Для моделювання ефектів старіння потрібно розглянути реконфігурацію дефектів під час МП. Як відомо [21, 22], реконфігурація дефектів відбувається після МП, щоб відповідати новій симетрії кристалічної ґратки. У свіжому мартенситі симетрія розподілу дефектів наслідую симетрію аустенітної фази через бездифузійну природу мартенситного перетворення. Отже, для свіжого мартенситу симетрія дефектів не відповідає кристалічній симетрії мартенситу. Цей стан нестабільний і тому під час старіння дефекти повільно дифундують

для того щоб підстроїтися до нової кристалічної симетрії. У зістареному мартенситі симетрія дефектів вже відповідає симетрії мартенситу. Реконфігурація дефектів приводить до залежності температури зворотного МП від часу. У Монте-Карло моделюванні розглядалося два граничних випадки розподілу дефектів: 1) свіжий мартенсит, отриманий одразу після МП, з непідлаштованим розподілом дефектів та 2) зістарений мартенсит, отриманий після тривалого старіння мартенситу, з розподілом дефектів, якій відповідає новій симетрії кристалічної ґратки [47].

Згідно до розрахунків з перших принципів [51-53] у кубічній фазі сплаву Ni-Mn-Ga найнижчу енергію формування має вакансія розташована на місці Ni, в той час як вакансія на місці Ga має найвищу енергію формування. Енергія формування вакансії у позиції Ga у три рази вища за її формування у Ni. Отже, вважається, що всі вакансії розташовані на позиціях Ni, в той час як вакансіями у Ga можна знехтувати.

Мартенситне перетворення сплаву Ni-Mn-Ga це перетворення гранецентрованої кубічної кристалічної ґратки у об'ємноцентровану тетрагональну. Це перетворення приводить до зникнення елементарної трансляції t з групи симетрії кристалу (див. Рис. 3.11(а)). Зникнення цієї трансляції показує розрив фізичної еквівалентності між позиціями Mn, відміченими чорними та білими колами на Рис. 3.11(а). Більш того, кристалографічні місця {1} у квадратних ABCD гранях не еквівалентні місцям {2} на прямокутних CBEF гранях faces. На Рис. 3.11(б) показана тетрагональна кристалографічна комірка вписана у структуру $L2_1$ Гейслера сплаву Ni_2MnGa . Важливо, що кубічно-тетрагональне МП приводить до стиснення площини S_1 показаної на Рис. 3.11(б) та розширення площини S_2 . Як відомо, вакансії прямують до областей стиснення. А отже, міграція вакансій з позицій Ni, розташованих у площинах S_2 до позицій Mn, розташованих у площинах S_1 розглядалась під час МК розрахунків. З огляду на те, що всі вакансії вважалися розташованими у позиціях Ni коли $c = a$ (в аустенітній фазі), відношення $n_{Ni} / n_{Mn} = c / a$ вважається правильним для зістареного мартенситу (n_{Ni} та n_{Mn}

це кількість вакансій у позиціях Ni та Mn, $n_{Ni} + n_{Mn} = n$). Слід відмітити, що повна кількість вакансій n залишається однакою як для свіжого, так і для зістареного мартенситу. Міграція вакансій відбувається протягом певного часу після МП та викликає ефекти старіння мартенситу.

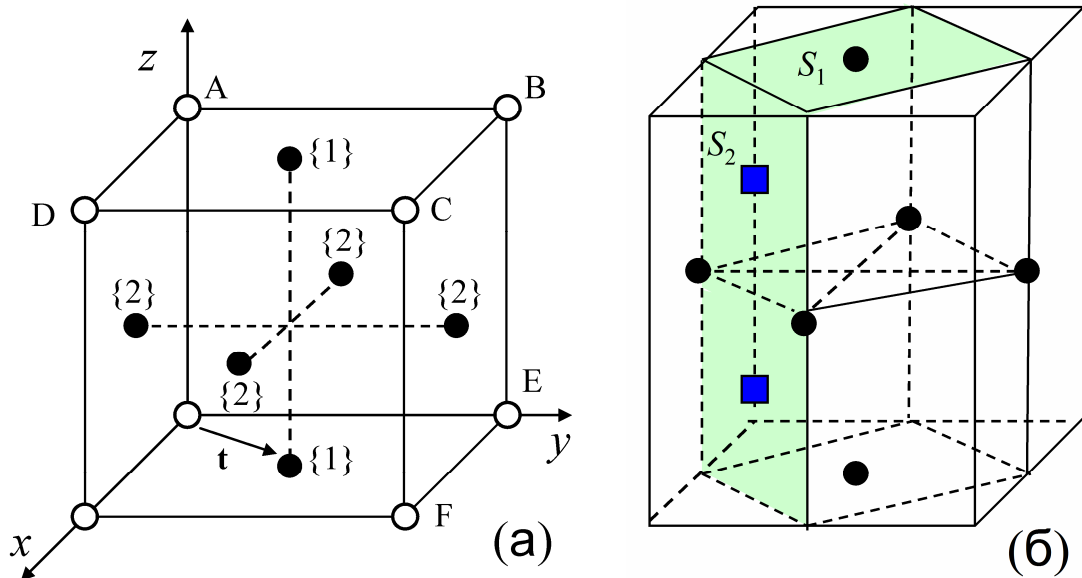


Рисунок 3.11. (а) Зникнення фізичної еквівалентності позицій Mn, позначених чорними та білими колами, після МП. (б) Тетрагональна кристалографічна комірка, вписана у структуру $L2_1$ Гейслера сплаву Ni_2MnGa . Кубічно-тетрагональне МП приводить до стиснення площини S_1 та розширення площини S_2 , що ініціює міграцію вакансій до площин стиснення.

Кубічно-тетрагональне МП, яке характерно для сплавів сімейства Ni–Mn–Ga, описується розкладом Ландау для потенціалу Гиббса вираженим рівнянням (3.4). Для z -варіанту мартенситу $u_2 = 0$, і це рівняння спрощується до вигляду

$$G = \frac{1}{2}c_2^*(T,t)u_3^2 + \frac{1}{3}a_4^*(t)u_3^3 + \frac{1}{4}b_4u_3^4 - \sigma_3^{(in)}(t)u_3 / 6, \quad (3.18)$$

де $\sigma_{2,3}^{(in)}(t)$ це залежні від часу внутрішні аксіальні напруження, створені в ході реконфігурації дефектів при старінні. Поява залежних від часу внутрішніх

напружень має просте фізичне пояснення: зсувні напруження з'являються одразу після МП, але не досягають своїх рівноважних значень через невідповідність симетрії кристалічної ґратки і симетрії розподілу дефектів в кристалі. Залежні від часу напруження є фізичними величинами термодинамічно зв'язаними з залежними від часу деформаціями. Коефіцієнти $c_2^*(T, t)$ та $a_4^*(t)$ виражаються в наступному вигляді

$$c_2^*(T, t) = c_2(T) + 2v_{MT}P^{(in)}(t) / u_3^2(T_2), \quad a_4^*(t) = a_4 + 3\Omega v_{MT}P^{(in)}(t) / u_3^2(T_2), \quad (3.19)$$

нагадаємо, що коефіцієнти c_2 , a_4 та b_4 це лінійні комбінації пружних модулів, залежна від часу величина $P^{(in)}(t)$ це ізотропна частина внутрішнього напруження, викликаного реконфігурацією дефектів, v_{MT} зміна об'єму при МП, Ω безрозмірний параметр. Оскільки наближення підсистеми дефектів до термодинамічної рівноваги є релаксаційним процесом, внутрішні напруження та тиск описуються рівняннями

$$\frac{dP^{(in)}}{dt} = \frac{P^{(in)}(\infty) - P^{(in)}(t)}{\tau_P}, \quad \frac{d\sigma_{zz}^{(in)}}{dt} = \frac{\sigma_{zz}^{(in)}(\infty) - \sigma_{zz}^{(in)}(t)}{\tau_\sigma}. \quad (3.20)$$

Внутрішній тиск та аксіальне напруження можна виразити як $P^{(in)}(t) = P^{(in)}(\infty)[1 - \exp(-t / \tau_P)]$, та $\sigma_3^{(in)} / 3 = \sigma_{zz}^{(in)}(t) = \sigma_{zz}^{(in)}(\infty)[1 - \exp(-t / \tau_\sigma)]$, де τ_P та τ_σ характерні часи релаксації внутрішніх напружень.

Внутрішнє напруження, яке відповідає зсувним деформаціям, що виникають в ході реконфігурації дефектів, впливають на кристалічну ґратку разом з ізотропним внутрішнім тиском. Для того щоб визначити кількість дефектів n , потрібно визначити вклад анізотропних напружень $\sigma_{2,3}^{(in)}$ в старіння від повного ефекту, викликаного двома механізмами старіння мартенситу.

Залежність від часу температур лабільності аустенітної та мартенситної фаз була визначена з умов стабільності аустенітної та мартенситної фаз, сформульованих у роботі [36]. Аустенітна фаза стабільна при

$$\sigma_{zz} > \sigma_{\min}(T, t) = -\frac{16c_t^2(t)}{9a_4^*(t)}[1 - R(T, t)][1 + 2R(T, t)] \quad (3.21)$$

де $R(T) = [1 - 3c_2(T) / 4c_t]^{1/2}$. Мартенситна фаза стабільна при

$$\sigma_{zz} < \sigma_{\max}(T, t) = -\frac{16c_t^2(t)}{9a_4^*(t)}[1 + R(T, t)][1 - 2R(T, t)]. \quad (3.22)$$

Інтервал напружень $\sigma_{\min} < \sigma_{zz} < \sigma_{\max}$ відповідає двофазному (змішаному аустенітно-мартенситному) стані [36]. Графіки функцій $\sigma_{\max}(T, t)$ та $\sigma_{\min}(T, t)$ представляють фазову діаграму на площині змінних температура-напруження [36], яка визначає границі стабільності аустенітної та мартенситної фаз у момент часу t .

Рисунок 3.12 показує температурні залежності структурного параметра порядку (Рів. (3.17)), розраховані використовуючи метод Монте-Карло для свіжого та зістареного сплаву Ni-Mn-Ga з різними концентраціями дефектів. Стрибок величини структурного параметра порядку характеризує мартенситне перетворення. Рисунок 3.12 показує два фізичних ефекти: збільшення температури зворотного МП після старіння мартенситу та дестабілізацію мартенситу (зменшення температури МП) при введенні вакансій.

Перший ефект, показаний на рисунку 3.12, є класичним випадком старіння мартенситу. Цей ефект моделювався за допомогою метода Монте-Карло заміною ізотропної конфігурації дефектів на анізотропну, у відповідності зі зміненою, тетрагональною симетрією кристалічної ґратки. Модель описує стабілізацію мартенситу через реконфігурацію дефектів, яка підпорядковується

принципу симетричного узгодження, введеного в роботах [21, 22]. Для концентрації дефектів $n = 5\%$ зсув температури дорівнює 3.5 К. Зсув температури для концентрації дефектів $n = 3\%$ дорівнює 2.5 К. Сильна залежність величини ефектів старіння від концентрації дефектів підтверджується експериментально для випалених та загартованих зразків сплавів [14, 54].

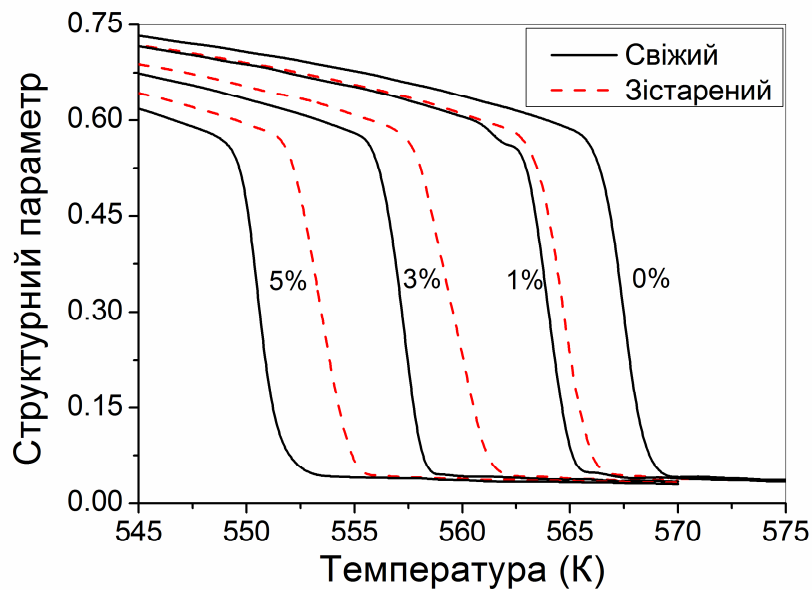


Рисунок 3.12. Температурні залежності структурного параметра порядку, розрахованого методом Монте-Карло для зворотного МП свіжого (суцільні лінії) та зістареного (штриховані лінії) сплаву Ni-Mn-Ga для різної концентрації дефектів [47].

Другий ефект є також очевидним з Рис. 3.12, який показує, що температура МП зменшується при збільшенні концентрації, тобто, вакансії дестабілізують мартенситну фазу. Максимальна концентрація дефектів, використана при розрахунках, рівна 5%. Ця величина достатньо реалістична, враховуючи, що концентрація вакансій в 4.5 % була експериментально виміряна для сплаву Гейслера Co_2MnSn після закалювання від температури $T = 1200$ К. Варто відмітити, що $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ сплав, обраний для модельного сплаву, було загартовано від температури $T = 1073$ К до старіння мартенситу.

Теоретична залежність температури МП від концентрації дефектів лінійна, а отже, постійне дестабілізуюче відношення $dT_A / dn = -6 \text{ K}/\%$ може бути визначено з рисунку 3.13. Лінійна залежність, отримана за допомогою методу Монте-Карло, показує, що вакансії не впливають на взаємодію між атомами, і тоді $T_A(n)$ залежність зумовлена зменшення повної пружної енергії зі збільшенням концентрації вакансій і відповідним зменшенням кількості взаємодіючих атомів. Теорія Ландау також приводить до лінійної залежності $T_A(n)$, викликаній внутрішнім тиском (див. лінію на рисунку 3.13). Слід відмітити, що теорія Ландау також не враховує вплив дефектів на міжатомну взаємодію оскільки пружні модулі c_2 , a_4 та b_4 вважаються незалежними від концентрації дефектів n .

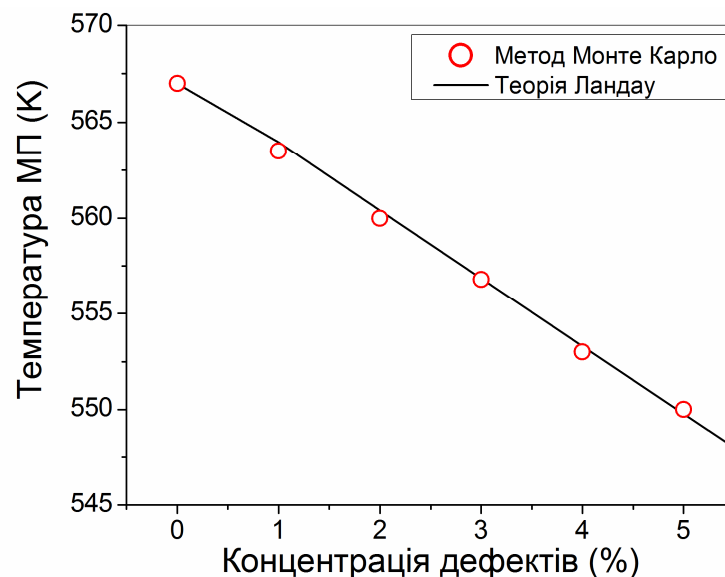


Рисунок 3.13. Залежність температури зворотного МП свіжого сплаву від концентрації вакансій. МК результати показані точками. Суцільна лінія показує результати теорії Ландау.

Перейдемо до результатів теорії Ландау для опису старіння мартенситу. Пружна енергія ідеального кристалу характеризується функцією $c_2(T)$, коефіцієнтами енергії a_4 , b_4 та безрозмірним параметром Ω . Реальний кристал характеризується перенормованими коефіцієнтами (Рів. (3.19)). Ці коефіцієнти були розраховані з експериментальних даних для сплаву Ni-Mn-Ga, що

проходить МП до немодульованої тетрагональної фази, та враховуючи, що $v_{MT} = -0.3\%$ [39, 48], $u_3(T_2) = 2(c/a - 1) = 0.45$, $\Omega = -0.05$. Коефіцієнти розкладу Ландау також залежать від величини внутрішнього тиску та визначають зсув температури МП, викликаний кристалічними дефектами. МК моделювання показало, що концентрація вакансій у 3% спричиняє зміну температури МП близько 10 К (див. Рис. 3.13). Цей зсув температури МП можна отримати з теорії Ландау якщо $P^{(in)} = -2.1$ ГПа, тобто $dP^{(in)} / dn = -0.7$ ГПа/%. Більш того, величина $|dT_A / dP^{(in)}| = 4.8$ К/ГПа також отримана з теорії Ландау, що є дуже близьким до величини $dT_A / dP \sim 5 - 6$ К/ГПа, визначеної з експериментів по гідростатичному стисканню, докладених у роботах [55, 56] для різних сплавів, які належать до системи Ni-Mn-Ga. Зокрема, величина 5.5 К/ГПа повідомляється для сплаву $Ni_{54}Mn_{24}Ga_{22}$ [55], чий склад є досить близьким до складу сплаву, обраного для теоретичного моделювання.

Визначення внутрішнього тиску з результатів моделювання Монте-Карло можна вважати принциповою справою. З одного боку, теорія Ландау описує ефекти старіння в термінах внутрішніх напруження та тиску, але нічого не говорить про тип та концентрацію дефектів; МК моделювання заповнює цей недолік. З іншого боку, теорія Ландау дозволяє визначити час старіння, якій забезпечує дійсність МК моделювання: температура МП мартенситно-аустенітного МП повільно змінюється якщо час старіння перевищує 300 кс (див. Рис. 3.14), а отже, цей час старіння є достатнім для досягнення зсувів температур МП, які були розраховані вище у ході МК моделювання. Слід відмітити, що МК моделювання також було проведено у роботі [57] для бінарної системи сплаву та залежність температури МП від кількості кроків МК була отримана. Комбінація такого роду МК моделювання з результатами теорії Ландау може бути використана для визначення часового інтервалу, який відповідає кожному кроку МК.

Вплив внутрішнього тиску на температуру зворотного МП була досліджена у роботі [26] за допомогою теоретичного трактування експериментальних результатів по старінню мартенситу. Було показано експериментально, що старіння сплаву Au-Cd викликає зсув температури МП приблизно на 20 К. Теорія показала, що внутрішній тиск у -3.4 ГПа потрібен для забезпечення такого температурного зсуву.

Зміна об'єму викликана внутрішнім тиском заслуговує окремого розгляду. Отримана вище величина $P^{(in)} = -2.1$ ГПа та модуль всебічного стискання $B = 146$ ГПа [58] приводять до макроскопічної оцінки $\Delta V / V = P / B \approx -1.44\%$. В той самий час мікроскопічна оцінка дає таку зміну об'єму $\Delta V / V \sim n = -3\%$. Різниця між макроскопічною та мікроскопічною оцінками може бути пояснена наступним чином: величина n описує різницю об'ємів між ідеальним кристалом та кристалом з дефектами. Зміна об'єму оцінена мікроскопічно це по суті об'єм атомів, які "вилучили" з кристалу для створення вакансій. Цей об'єм перевищує різницю об'ємів між ідеальним кристалом та кристалом з узгодженою конфігурацією дефектів оскільки "порожнини", які виникають після вилучення атомів, не повністю закриті іншими атомами.

Оскільки стабілізація мартенситу проявляє себе в експериментах по старінню мартенситу, варто проаналізувати це явище в деталях. Монте-Карло розрахунки показують, що процес старіння викликає зсув температури зворотного МП рівний 2.5 К, коли концентрація вакансій рівна приблизно 3%. Цей результат можна пов'язати з експериментальними даними доповіденими у роботі [48] для сплаву $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ та з результатами теорії Ландау. Експериментальні величини зсуву температури зворотного МП, поміряні для різних часів старіння, показані на рисунку 3.14 точками.

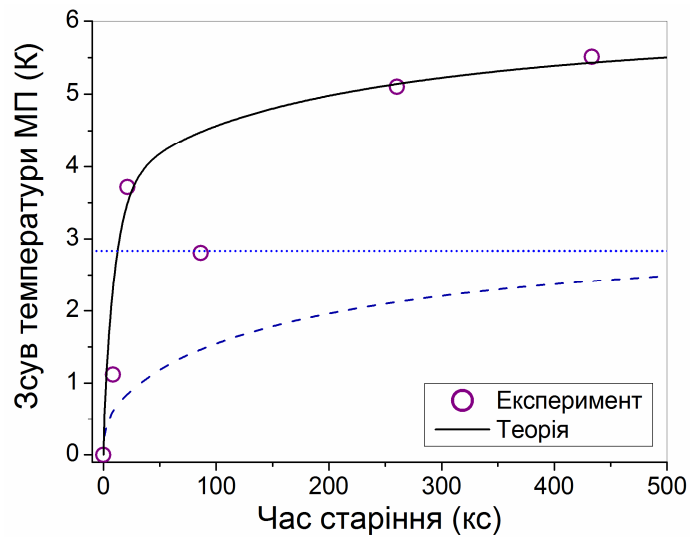


Рисунок 3.14. Експериментальна (точки) та теоретична часові залежності зсуву температури зворотного МП. Штрих-пунктирна лінія показує вклад анізотропного механізму в старіння мартенситу, в той час як суцільна лінія показує повний вклад. Величина насичення вкладу анізотропного механізму показана горизонтальною лінією.

Як видно з експериментальних точок, температура зворотного МП збільшується швидко на першому етапі старіння мартенситу і потім повільно змінюється на другому етапі старіння. Такій ефект можна пояснити сумісною дією ізотропного та анізотропного механізмів старіння мартенситу, які характеризуються двома різними часами релаксації. Вклад цих двох механізмів в повний ефект старіння був розділений в Розділі 3.2. Анізотропний механізм викликаний підлаштуванням дефектів під нову симетрію кристалічної ґратки після МП. Ізотропний механізм з'являється тому, що внутрішній тиск не є постійним (концентрація вакансій та/або їх кристалографічні позиції змінюються з часом завдяки дифузійним процесам). Залежність від часу зсуву температури зворотного МП можна визначити за допомогою рівнянь (3.21), (3.22), температура зворотного перетворення прийнята рівною $T_A = (T_{AS} + T_{AF}) / 2$. Узгодження між теорією та експериментом досягається при підгонюваних величинах внутрішнього напруження і тиску рівних $\sigma_{zz}^{(in)}(\infty) = -1$ МПа, $P^{(in)}(\infty) = 1$ ГПа та характерних часах релаксації $\tau_p = 10$ ks,

$\tau_{\sigma} = 400$ ks (див. Рис. 3.14). Таким чином, припасовуючи теоретичну криву до експериментальної залежності зсуву температури зворотного МП від часу, можна розділити вклад двох механізмів в старіння мартенситу. Як видно з рисунку 3.14, величина насичення зсуву температури, зумовленого принципом узгодження симетрії, дорівнює 2.8 К. Монте-Карло розрахунки показують, що цей температурний зсув можна отримати при реконфігурації вакансій, якщо їх концентрація близька до 3%.

Таким чином, теорія Ландау та Монте-Карло моделювання були застосовані для теоретичного аналізу впливу кристалічних дефектів на трансформаційні властивості сплавів з ефектом пам'яті форми. Чисельне моделювання Монте-Карло було застосовано для мікроскопічного моделювання впливу вакансій на мартенситне перетворення сплаву Ni-Mn-Ga, а теорія Ландау МП в реальних (з дефектами) зразків сплавів з ефектом пам'яті форми була застосована для макроскопічного опису МП. З огляду на те, що метод Монте-Карло працює з концентрацією та типами дефектів, розташованих у певних кристалографічних позиціях, а теорія Ландау має справу з внутрішніми тиском та напруженням, комбінація цих методів пов'язує концентрацію дефектів та реконфігурацію дефектів з внутрішніми тиском та напруженням, створеними цими дефектами. Комбінуючи метод Монте-Карло з аналізом стабілізації мартенситу у рамках теорії Ландау, визначено концентрацію вакансій, яка приводить до експериментально спостереженого зсуву температури зворотного МП, викликаного старінням мартенситу.

3. 4. Роль внутрішнього тиску у деформаційних властивостях СЕПФ

Зазвичай пряме МП супроводжується ізотропним стисненням ґратки, тому слід очікувати, що ізотропне розширення кристалічної ґратки, зумовлене дефектами, приведе до дестабілізації мартенситної фази, тобто до зменшення температури оберненого МП. Це передбачення було перевірено теоретичними розрахунками, проведеними для сплаву Ni_{57.5}Mn_{22.5}Ga_{20.0} [59]. Для цього сплаву

було встановлено, що циклічні мартенситні перетворення призводять до помітного збільшення критичного напруження, необхідного для індукованого механічним напруженням МП, від 150 МПа до 220 МПа. Нижче буде показано, що ізотропне розширення кристалічної ґратки може бути ключовим фактором для здійснення високотемпературної надпружної деформації.

Застосування СЕПФ базуються в основному на ефекті пам'яті форми та надпружності. У цьому контексті важливим завданням [18, 60-64] вважається синтез СЕПФ, які демонструють велику надпружну деформацію у широкому температурному інтервалі вище кімнатної температури. Як правило, надпружна деформація зменшується при підвищених температурах для більшості сплавів, розроблених до цих пір (див., наприклад, роботу [65] та посилання в ній).

У даному підрозділі теоретично показано, що можлива і зворотна ситуація, тобто підвищення температури може призвести до збільшення надпружної деформації СЕПФ за умови, що об'єм СЕПФ помітно зростає при нагріванні. Цей випадок цікавий як з прикладної, так і фундаментальної точки зору, оскільки надпружна деформація виникає в процесі стрес-індукованого мартенситного перетворення. Традиційно МП характеризується зсувною деформацією, тоді як зміни об'єму, які виникають в ході і після МП, вважаються такими, що мають незначний ефект. Проведені в дисертації дослідження показали, що ці зміни об'єму не можна не враховувати в багатьох випадках [30, 46, 47, 66]. Як показано в роботі [59] зміна об'єму не тільки впливає на стрес-індуковане МП, але в деяких особливих випадках навіть різко змінює трансформаційні властивості СЕПФ [65-67].

Ідея даного дослідження була спричинена експериментами на сплавах Co-Ni-Ga (див. [18, 61-64] і посилання в них). У деяких з цих експериментів спостерігалася майже постійна надпружна деформація $\approx 5\%$ у широкому діапазоні температур від 300 К до 570 К [62]. Іншими словами, підвищення температури в деяких випадках не призвело до помітного зниження деформації МП [62, 64]. Крім того, було показано, що утворення малих частинок [61, 62] та дефектів кристала [63, 64], а також зміни хімічного порядку [18, 64] відіграють

важливу роль у трансформаційній поведінці сплавів Co-Ni-Ga. В даному контексті важливо зазначити, що всі ці процеси призводять до зміни об'єму сплаву. У деяких випадках збільшення об'єму починається в районі кімнатної температури і стає більш вираженим при підвищених температурах. Така зміна об'єму може бути описана термодинамічно за допомогою негативного внутрішнього тиску [59]. Обчислення, проведені в рамках теорії фероеластичних фазових переходів, показують, що вищезгадані процеси можуть призвести до високотемпературної надпружності СЕПФ.

Теоретичні залежності напруження–деформація можна отримати шляхом мінімізації потенціалу Гіббса

$$F_e = c_1 u_1^2 / 2 + c_2(T) u_3^2 / 2 + a_2 u_1 u_3^2 / 2 + a_4 u_3^2 / 3 + b_4 u_3^4 / 4 + b_7 u_1 u_3^3 / 2 - \sigma u_3 / 3 + 3P_{in} u_1, \quad (3.23)$$

тут $3u_1 \equiv v > 0$ це зміна об'єму, викликана негативним тиском $P^{(in)}$. В даному випадку розрахунки були проведені вважаючи, що негативний внутрішній тиск виникає при певній температурі T_0 , збільшується по величині для $T > T_0$, та прямує до величини насичення η при високих температурах. Відповідно, функція

$$P_{in}(T) = \begin{cases} \eta \tanh[(T_0 - T) / \Delta T], & T > T_0 \\ 0, & T \leq T_0, \end{cases} \quad (3.24)$$

була використана у моделюванні. Петлі напруження–деформація, отримані використовуючи Рів. (3.23) та (3.24) показані на Рис. 3.15(а) та порівняні з петлями, обчисленими для нульової величини $P^{(in)}$ без зміни параметрів, що входять до Рів. (3.23) (див. Таблицю 3.2).

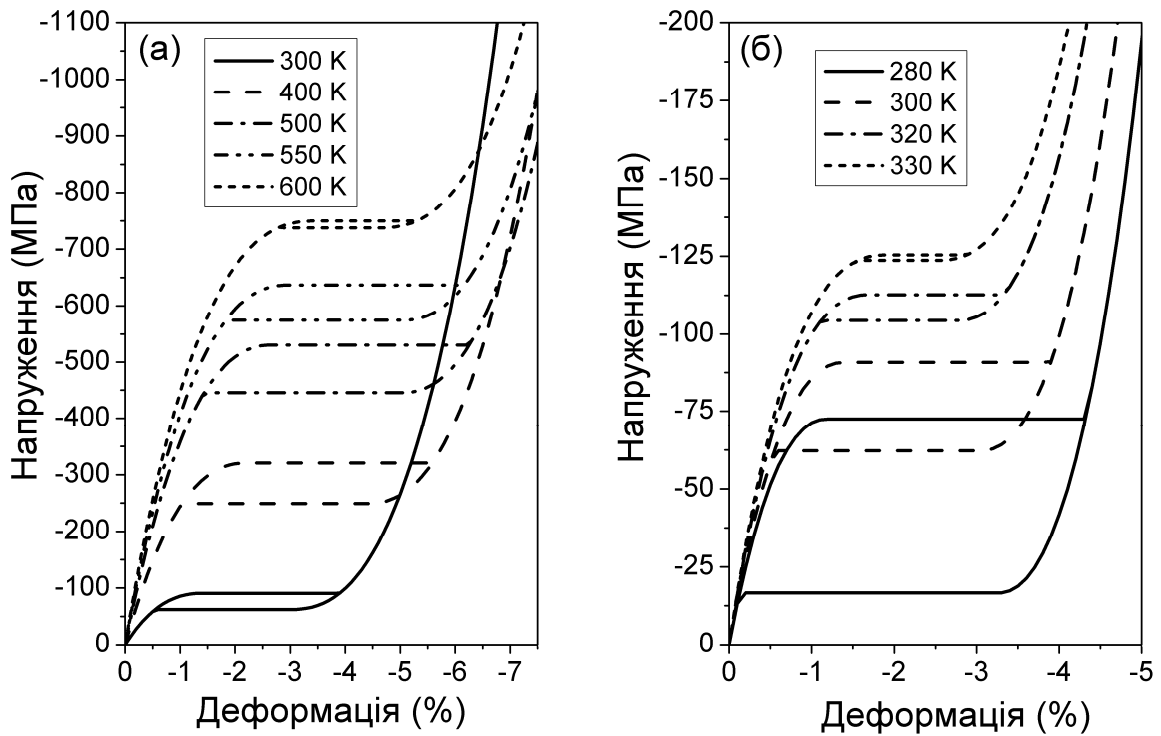


Рисунок 3.15. Теоретичні петлі напруження-деформація, що характеризують надпружню поведінку монокристалічного сплаву Co-Ni-Ga, стиснутого в напрямку [001] у присутності (а) та у відсутності (б) внутрішнього тиску; зверніть увагу на суттєві відмінності в масштабі осей напруження та деформації.

Таблиця 3.2:

Параметри використані для розрахунку петель напруження–деформація СЕПФ.

T_{MS} (К)	ζ (ГПа/К)	$u(T_{MF})/3$	a_4 (ГПа)	b_4 (ГПа)	a_2/c_1	b_7/a_2	η (ГПа)	T_0 (К)	ΔT (К)
273*	8×10^{-3}	-0.05^{**}	30	$a_4 \times u_3(T_{MF})^{***}$	5^{****}	7^{****}	4	273	150

* Величина отримана для $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$ у роботі [68].

** Ця величина близька до надпружної деформації у -0.045 вимірної у роботі [61] при температурі кінця МП.

*** Впливає з умов мінімуму для потенціалу Гіббса.

**** Ці величини повинні бути порядку $u_3^{-1}(T_{MF})$ [59]. Надані величини забезпечують розширення гістерезису при нагріванні з 400 К до 500 К; більш того, вони приводять до реалістичної величини зміни об'єму під час МП $\Delta V/V = 1.7 \times 10^{-3}$.

У розрахунках температура T_0 була встановлена рівною T_{MS} , а значення для η та ΔT , що характеризують температурну залежність внутрішнього тиску, були обрані для представлення параметрів експериментальних петель, показаних у [61] для сплаву $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$, стиснутого в [001] напрямку.

Порівнюючи Рис. 3.15(а) та Рис. 3.15(б), можна побачити, що негативний внутрішній тиск (тобто розширення кристалічної ґратки, викликане малими частинками, дефектами кристала або зміною хімічного порядку у СЕПФ) може індукувати (1) розширення діапазону температур, де спостерігається надпружність, у 6 разів; (2) збільшення напруження, необхідного для досягнення надпружного плато; (3) розширення гістерезису стрес-індукованого МП та (4) збільшення величини надпружної деформації. Тут слід зробити декілька відповідних зауважень. По-перше, особливості (1) - (3) експериментально спостерігались для сплавів Co-Ni-Ga внаслідок осадження малих частинок γ' фази в монокристалічних зразках [61, 62, 69]. По-друге, підвищення температури СЕПФ веде, як правило, до зменшення надпружної деформації (як показано на Рис. 3.15(б)); проте, для монокристалів Co-Ni-Ga, орієнтованих у напрямку [001], в широкому температурному діапазоні від 300 К до 600 К [61, 64] була зареєстрована майже постійна (або навіть зростаюча від температури) надпружна деформація. У випадку нульового тиску звуження гістерезису МП при більш високих температурах (див. Рис. 3.15(б)) обумовлено наявністю критичної точки на теоретичній фазовій діаграмі напруження-температура. Немонотонна варіація ширини гістерезису, показана на Рис. 3.15(а), обумовлена конкуренцією двох протилежних факторів, а саме: наявності критичної точки на фазовій діаграмі [65] та температурної залежності

внутрішнього тиску. Слід зазначити, що ефекти (1) - (4) проявляються у обчисленнях лише для певних значень фізичних параметрів, таких як ті, що показані в Таблиці 3.2. Для інших значень параметрів з'являються лише деякі з цих ефектів.

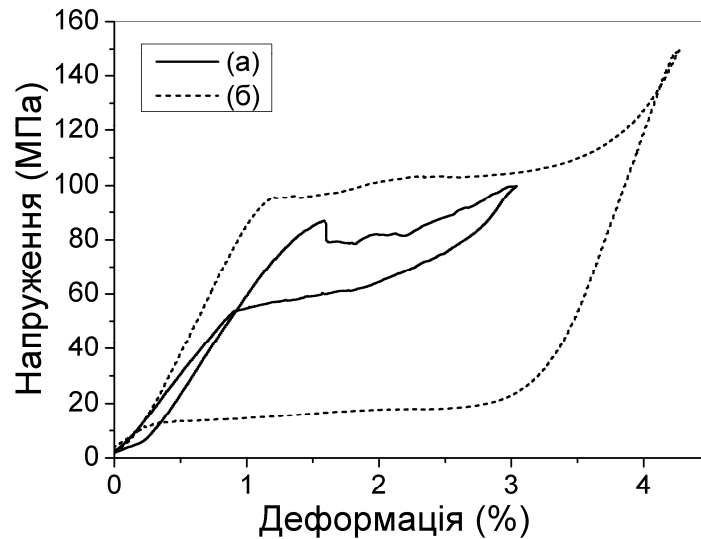


Рисунок 3.16. Експериментально отримані петлі гістерезису напруження деформація для монокристалічного сплаву $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ без осаду (а) та з γ' -частинками (б).

Теоретичні результати призводять до висновку, що вплив малих частинок, дефектів кристалу та хімічного впорядкування/безладдя на об'єм СЕПФ заслуговує спеціальних експериментальних та теоретичних досліджень, оскільки він може відігравати важливу роль у деформаційній поведінці СЕПФ. Перші експерименти, проведені з термообробленими монокристалічними зразками Co-Ni-Ga , підтримують теоретичні результати. Як показано на Рис. 3.16, утворення γ' -частинок при термообробці $370^\circ\text{C}/15\text{ хв}$ призводило до того, що ефекти (2) - (4) були показані петлями гістерезису, отриманими при кімнатній температурі. Ведеться робота для перевірки цих ефектів у високотемпературному діапазоні.

3. 5. Висновки третього розділу

1. Існує два термодинамічні механізми ефектів старіння мартенситу: анізотропний та ізотропний. Анізотропний механізм пов'язаний зі зміною симетрії кристалічної ґратки в ході МП і зумовленою цією зміною конфігурації системи дефектів, яка утворює аксіальну деформацію і внутрішнє аксіальне напруження ґратки. Ізотропний механізм зумовлений зміною об'єму ґратки під час старіння і ізотропним внутрішнім тиском, термодинамічно спряженим з цією зміною.
2. Внески ізотропного внутрішнього тиску та аксіального напруження до ефектів старіння мартенситу є величинами одного порядку, а отже, їх обох потрібно враховувати для розуміння трансформаційних та пружних властивостей СЕПФ.
3. Кількісний теоретичний аналіз температурної та часової залежностей пружного модулю сплаву Cu-Al-Ni показав, що експериментально спостережене поступове збільшення пружного модулю під час старіння мартенситу з високою точністю описується теорією з двома різними часовими параметрами, а саме, часами релаксації зсувної деформації та об'ємного ефекту МП до значень, що відповідають мінімуму потенціалу Гіббса.
4. Внутрішнє аксіальне напруження, спричинене старінням мартенситу, звужує калориметричний ДСК пік та збільшує його амплітуду, в той час як внутрішній тиск розширює пік та зменшує його амплітуду. Отже, амплітуда та ширина експериментальних ДСК піків визначається конкуренцією двох факторів, які дають внесок в стабілізацію мартенситу.

Список використаних джерел

- [1] Pálsson, G. K., Wälde, M., Amft, M., Wu, Y., Ahlberg, M., Wolff, M., ... & Hjörvarsson, B. (2012). Hydrogen site occupancy and strength of forces in nanosized metal hydrides. *Physical Review B*, 85(19), 195407.
- [2] Jiles, D. C. (2003). Recent advances and future directions in magnetic materials. *Acta Materialia*, 51(19), 5907-5939.
- [3] Murray, S. J., Marioni, M. I. G. U. E. L., Allen, S. M., O'handley, R. C., & Lograsso, T. A. (2000). 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni–Mn–Ga. *Applied Physics Letters*, 77(6), 886-888.
- [4] Likhachev, A. A., Sozinov, A., & Ullakko, K. (2004). Different modeling concepts of magnetic shape memory and their comparison with some experimental results obtained in Ni–Mn–Ga. *Materials Science and Engineering: A*, 378(1-2), 513-518.
- [5] Nix, W. D., Gibeling, J. C., & Hughes, D. A. (1985). Time-dependent deformation of metals. *Metallurgical Transactions A*, 16(12), 2215-2226.
- [6] Hardy, V., Maignan, A., Hébert, S., Yaicle, C., Martin, C., Hervieu, M., ... & Raveau, B. (2003). Observation of spontaneous magnetization jumps in manganites. *Physical Review B*, 68(22), 220402.
- [7] Wayman, C. M. (1964). Introduction to the crystallography of martensitic transformation. *Macmillan Series in Materials Science*.
- [8] Warlimont, H., & Delaey, L. (1974). Martensitic Transformations in Cu-, Ag- and Au-Based Alloys. *Prog. Mater. Sci.*, 1974, 18, 160 p.
- [9] Ölander, A. (1932). An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10), 3819-3833.
- [10] Miura, S., Maeda, S., & Nakanishi, N. (1974). Pseudoelasticity in Au-Cu-Zn thermoelastic martensite. *Philosophical Magazine*, 30(3), 565-581.
- [11] Sakamoto, H., Otsuka, K., & Shimizu, K. (1977). Rubber-like behavior in a Cu-Al-Ni alloy. *Scripta Metallurgica*, 11(7), 607-611.

- [12] Barcelo, G., Rapacioli, R., & Ahlers, M. (1978). The rubber effect in Cu-Zn-Al martensite. *Scripta Metallurgica*, 12(12), 1069-1074.
- [13] Arab, A. A., & Ahlers, M. (1988). The stabilization of martensite in Cu-Zn-Al alloys. *Acta Metallurgica*, 36(9), 2627-2638.
- [14] Murakami, Y., Nakajima, Y., Otsuka, K., Ohba, T., Matsuo, R., & Ohshima, K. (1997). Characteristics and mechanism of martensite ageing effect in Au–Cd alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 237(1), 87-101.
- [15] Santamarta, R., Segui, C., Pons, J., & Cesari, E. (1999). Martensite stabilisation in Ni₅₀Ti₃₂.₂Hf₁₇.₇. *Scripta materialia*, 41(8), 867-872.
- [16] Segui, C., Cesari, E., Font, J., Muntasell, J., & Chernenko, V. A. (2005). Martensite stabilization in a high temperature Ni–Mn–Ga alloy. *Scripta materialia*, 53(3), 315-318.
- [17] Saule, F., & Ahlers, M. (1995). Stability, stabilization and lattice parameters in Cu-Zn-Al martensites. *Acta metallurgica et materialia*, 43(6), 2373-2384.
- [18] Picornell, C., Pons, J., Cesari, E., Chumlyakov, Y. I., & Dutkiewicz, J. (2009). Effect of aging under compressive stress along [100] in Co–Ni–Ga single crystals. *Functional Materials Letters*, 2(02), 83-86.
- [19] Xue, D., Zhou, Y., Ding, X., Otsuka, K., Sun, J., & Ren, X. (2011). Martensite aging effects on the dynamic properties of Au–Cd shape memory alloys: Characteristics and modeling. *Acta Materialia*, 59(12), 4999-5011.
- [20] Marukawa, K., & Tsuchiya, K. (1995). Short-range ordering as the cause of the rubber-like behavior in alloy martensites. *Scripta metallurgica et materialia*, 32(1), 77-82.
- [21] Ren, X., & Otsuka, K. (1997). Origin of rubber-like behaviour in metal alloys. *Nature*, 389(6651), 579.
- [22] Ren, X., & Otsuka, K. (2000). Universal symmetry property of point defects in crystals. *Physical Review Letters*, 85(5), 1016.
- [23] Otsuka, K., & Ren, X. (2001). Mechanism of martensite aging effects and new aspects. *Materials Science and Engineering: A*, 312(1-2), 207-218.

- [24] Ishibashi, H., Kogachi, M., Ohba, T., Ren, X., & Otsuka, K. (2002). Vacancy migration and long-range ordering due to ageing in AuCd shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 329, 568-572.
- [25] L'vov, V. A., Kosogor, A., Söderberg, O., & Hannula, S. P. (2010). The symmetry-conforming theory of martensite aging. In *Materials Science Forum* (Vol. 635, pp. 13-19). Trans Tech Publications.
- [26] Kosogor, A., L'vov, V. A., Söderberg, O., & Hannula, S. P. (2011). Stabilizing internal stress as the thermodynamic factor of martensite aging effects. *Acta Materialia*, 59(9), 3593-3601.
- [27] Gefen, Y., Halwany, A., & Rosen, M. (1973). Effect of hydrostatic pressure on the cubic-orthorhombic phase transformation in Au-47.5 at% Cd alloy. *Philosophical Magazine*, 28(1), 1-9.
- [28] Kakeshita, T., Yoshimura, Y., Shimizu, K. I., Endo, S., Akahama, Y., & Fujita, F. E. (1988). Effect of hydrostatic pressure on martensitic transformations in Cu–Al–Ni shape memory alloys. *Transactions of the Japan institute of metals*, 29(10), 781-789.
- [29] Buchelnikov, V. D., Khovailo, V. V., & Takagi, T. (2006). The thermal expansion coefficient and volume magnetostriction of Heusler Ni₂MnGa alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300(1), e459-e461.
- [30] Kosogor, A., Xue, D., Zhou, Y., Ding, X., Otsuka, K., L'vov, V. A., ... & Ren, X. (2013). Impact of the volume change on the ageing effects in Cu–Al–Ni martensite: experiment and theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(33), 335402.
- [31] Khovaylo, V. V., Rodionova, V., Taskaev, S. V., & Kosogor, A. (2016). Damping Properties of Magnetically Ordered Shape Memory Alloys. *Materials Science Forum*, 845, 77.
- [32] Bhattacharya, K., James, R. D., & Swart, P. J. (1997). Relaxation in shape-memory alloys—Part I. Mechanical model. *Acta Materialia*, 45(11), 4547-4560.
- [33] Ohta, T. (2001). Theory of rubber-like elasticity in shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 312(1-2), 57-65.

- [34] Okuzono, T., Yamazaki, Y., & Ohta, T. (2003). Theory of aging phenomena in shape-memory alloys. *Physical Review B*, 67(5), 054106.
- [35] Barsch, G. R., & Krumhansl, J. A. (1984). Twin boundaries in ferroelastic media without interface dislocations. *Physical Review Letters*, 53(11), 1069.
- [36] Gomonaj, E. V., & L'vov, V. A. (1996). Elastic properties of crystals below the point of ferroelastic phase transition with a multicomponent order parameter. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 56(1), 43-60.
- [37] Chernenko, V. A., & L'vov, V. A. (1996). Thermodynamics of martensitic transformations affected by hydrostatic pressure. *Philosophical Magazine A*, 73(4), 999-1008.
- [38] L'vov, V. A., Glavatska, N., Aaltio, I., Söderberg, O., Glavatskyy, I., & Hannula, S. P. (2009). The role of anisotropic thermal expansion of shape memory alloys in their functional properties. *Acta Materialia*, 57(18), 5605-5612.
- [39] Otsuka, K., & Shimizu, K. I. (1974). Morphology and crystallography of thermoelastic Cu–Al–Ni martensite analyzed by the phenomenological theory. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 15(2), 103-108.
- [40] Sedlák, P., Seiner, H., Landa, M., Novák, V., Šittner, P., & Mañosa, L. (2005). Elastic constants of bcc austenite and 2H orthorhombic martensite in CuAlNi shape memory alloy. *Acta Materialia*, 53(13), 3643-3661.
- [41] Gruner, M. E., & Entel, P. (2011). Impact of local lattice distortions on the structural stability of Fe-Pd magnetic shape-memory alloys. *Physical Review B*, 83(21), 214415.
- [42] Nakata, Y., Yamamoto, O., & Shimizu, K. I. (1993). Effect of aging in Cu–Zn–Al shape memory alloys. *Materials Transactions, JIM*, 34(5), 429-437.
- [43] Kustov, S., Pons, J., Cesari, E., & Van Humbeeck, J. (2004). Pinning-induced stabilization of martensite: Part II. Kinetic stabilization in Cu–Zn–Al alloy due to pinning of moving interfaces. *Acta materialia*, 52(10), 3083-3096.
- [44] Khovailo, V. V., Kainuma, R., Abe, T., Oikawa, K., & Takagi, T. (2004). Aging-induced complex transformation behavior of martensite in Ni₅₇.₅Mn₁₇.₅Ga₂₅ shape memory alloy. *Scripta materialia*, 51(1), 13-17.

- [45] Khovaylo, V., Kainuma, R., Ishida, K., Omori, T., Miki, H., Takagi, T., & Datesman, A. (2008). New aspects of martensite stabilization in Ni–Mn–Ga high-temperature shape memory alloy. *Philosophical Magazine*, 88(6), 865-882.
- [46] Kosogor, A., Lyange, M., Zadorozhnyy, M., Miki, H., Takagi, T., L'vov, V. A., & Khovaylo, V. (2015). Influence of different mechanisms of martensite aging on the features of martensitic transformations. *physica status solidi (b)*, 252(12), 2758-2761.
- [47] Kosogor, A., Sokolovskiy, V. V., L'vov, V. A., & Khovaylo, V. V. (2015). Martensitic transformation in shape memory crystal with defects: Monte Carlo simulations and Landau theory. *physica status solidi (b)*, 252(10), 2309-2316.
- [48] Xin, Y., Li, Y., Chai, L., & Xu, H. (2006). The effect of aging on the Ni–Mn–Ga high-temperature shape memory alloys. *Scripta materialia*, 54(6), 1139-1143.
- [49] Lanska, N., Söderberg, O., Sozinov, A., Ge, Y., Ullakko, K., & Lindroos, V. K. (2004). Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni–Mn–Ga alloys. *Journal of Applied Physics*, 95(12), 8074-8078.
- [50] Landau, D. P., & Binder, K. (2014). *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. Cambridge university press.
- [51] Kulkova, S., Ereemeev, S., Hu, Q. M., Li, C. M., & Yang, R. (2009). The influence of defects and composition on the electronic structure and magnetic properties of shape memory Heusler alloys. In *European Symposium on Martensitic Transformations* (p. 02017). EDP Sciences.
- [52] Bai, J., Raulot, J. M., Zhang, Y. D., Esling, C., Zhao, X., & Zuo, L. (2010). Defect formation energy and magnetic structure of shape memory alloys Ni–X–Ga (X= Mn, Fe, Co) by first principle calculation. *Journal of Applied Physics*, 108(6), 064904.
- [53] Bai, J., Xu, N., Raulot, J. M., Esling, C., Zhao, X., & Zuo, L. (2013). First - principles investigation of magnetic property and defect formation energy in Ni - Mn - Ga ferromagnetic shape memory alloy. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(6), 847-851.

- [54] Nakajima, Y., Aoki, S., Otsuka, K., & Ohba, T. (1994). The rubber-like behavior of ζ' (trigonal) martensite in Au-49.5 to 50.0 at% Cd alloys. *Materials Letters*, 21(3-4), 271-274.
- [55] Polyakov, P. I., Slyusarev, V. V., Konoplyuk, S. M., Kokorin, V. V., & Semenova, Y. S. (2012). Hydrostatic pressure effect on the structural phase transitions in Ni–Mn–Ga alloy. *Materials Letters*, 67(1), 263-265.
- [56] Kamarád, J., Albertini, F., Arnold, Z., Casoli, F., Pareti, L., & Paoluzi, A. (2005). Effect of hydrostatic pressure on magnetization of $\text{Ni}_2^{+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ alloys. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 290, 669-672.
- [57] Deng, J., Ding, X., Lookman, T., Suzuki, T., Otsuka, K., Sun, J., ... & Ren, X. (2010). Microscopic mechanism of martensitic stabilization in shape-memory alloys: Atomic-level processes. *Physical Review B*, 81(22), 220101.
- [58] Worgull, J., Petti, E., & Trivisonno, J. (1996). Behavior of the elastic properties near an intermediate phase transition in Ni_2MnGa . *Physical Review B*, 54(22), 15695.
- [59] L'vov, V. A., Kosogor, A., Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2012). Destabilization of Ni–Mn–Ga martensite: experiment and theory. *Acta Materialia*, 60(4), 1587-1593.
- [60] Omori, T., Ando, K., Okano, M., Xu, X., Tanaka, Y., Ohnuma, I., ... & Ishida, K. (2011). Superelastic effect in polycrystalline ferrous alloys. *Science*, 333(6038), 68-71.
- [61] Chumlyakov, Y. I., Kireeva, I. V., Panchenko, E. Y., Timofeeva, E. E., Pobedennaya, Z. V., Chusov, S. V., ... & Kirillov, V. A. (2008). High-temperature superelasticity in CoNiGa, CoNiAl, NiFeGa, and TiNi monocrystals. *Russian Physics Journal*, 51(10), 1016-1036.
- [62] Kireeva, I. V., Picornell, C., Pons, J., Kretinina, I. V., Chumlyakov, Y. I., & Cesari, E. (2014). Effect of oriented γ' precipitates on shape memory effect and superelasticity in Co–Ni–Ga single crystals. *Acta Materialia*, 68, 127-139.
- [63] Krooß, P., Niendorf, T., Kadletz, P. M., Somsen, C., Gutmann, M. J., Chumlyakov, Y. I., ... & Maier, H. J. (2015). Functional Fatigue and Tension–

Compression Asymmetry in [001]-Oriented $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ High-Temperature Shape Memory Alloy Single Crystals. *Shape Memory and Superelasticity*, 1(1), 6-17.

[64] Krooß, P., Kadletz, P. M., Somsen, C., Gutmann, M. J., Chumlyakov, Y. I., Schmahl, W. W., ... & Niendorf, T. (2016). Cyclic Degradation of $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ High-Temperature Shape Memory Alloy: On the Roles of Dislocation Activity and Chemical Order. *Shape Memory and Superelasticity*, 2(1), 37-49.

[65] Kosogor, A. (2016). Narrowing of hysteresis of cubic-tetragonal martensitic transformation by weak axial stressing of ferromagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 119(22), 224903.

[66] Gerstein, G., L'vov, V. A., Kosogor, A., & Maier, H. J. (2018). Internal pressure as a key thermodynamic factor to obtain high-temperature superelasticity of shape memory alloys. *Materials Letters*, 210, 252-254.

[67] Wu, P. P., Ma, X. Q., Zhang, J. X., & Chen, L. Q. (2011). Phase-field simulations of magnetic field-induced strain in Ni_2MnGa ferromagnetic shape memory alloy. *Philosophical Magazine*, 91(16), 2102-2116.

[68] Gerstein, G., L'vov, V., Chumlyakov, Y., Niendorf, T., Krooß, P., Dalinger, A., ... & Maier, H. J. (2017). Pulsed magnetic field-induced changes in the meso- and nanostructure of $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ martensite. *Functional Materials Letters*, 10(04), 1750044.

[69] Kretinina, I. V., Kuts, O. A., Kuksgauzen, D. A., Poklonov, V. V., Pobedennaya, Z. V., & Platonova, Y. N. (2015). Influence of particles on the functional properties of single crystals of high-strength ferromagnetic alloys. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 71, No. 1, p. 012061). IOP Publishing.

РОЗДІЛ 4

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ПІДСИСТЕМИ ВОДНЮ, РОЗЧИНЕНОГО В МЕТАЛАХ

4.1. Загальні відомості про розчинення водню в металах

Як було показано у Розділі 3, розроблена теорія Ландау для фазових перетворень кристалу з дефектами добре описує вплив дефектів на фазові перетворення у сплавах з ефектом пам'яті форми. У даному Розділі розглянемо як за допомогою теорії Ландау можна описати фізичні ефекти, спричинені фазовим перетворенням підсистеми дефектів (в даному випадку, водню) у металах. Як зазначалося у Розділі 2, абсорбція водню металами можна вважати чудовим прикладом міжвузлових точкових дефектів у кристалічній ґратці. Зокрема, розчинені у металі ванадію атоми водню проходять фазовий перехід порядок-безлад у кристалічній ґратці ванадію. Впорядкування водню викликає тетрагональну деформацію кристалічної ґратки, на відміну від сплавів з ефектом пам'яті форми, в яких деформація кристалічної ґратки призводить до просторової реконфігурації кристалічних дефектів.

Воднева енергетика являється дуже перспективним напрямком у сучасній енергетиці з огляду на її дешевизну та екологічність. Однак, найбільш важливою проблемою, яку треба вирішити у найближчому майбутньому є збереження і транспортування водню. Томасом Грахамом було відкрито, що метал паладій добре адсорбує водень (у одному об'ємі паладію розчиняється 850 об'ємів водню), також водень добре розчиняється у багатьох інших металах. Здатність водню розчинятися у металах дозволяє розглядати систему водень-метал як перспективний об'єкт для зберігання та транспортування водню. Водень можна зберігати та транспортувати у вигляді твердих металевих гідридів (сполук водень-метал), здатних поглинати та віддавати при нагрівання декілька сотень об'ємів водню на одиницю маси. Таким чином, гідриди металів можуть накопичувати велику кількість водню при помірних значеннях тиску

газу водню та температури [1-5], а отже очікуються, що гідриди металів в майбутньому будуть відігравати ключову роль у енергетиці.

Фізична причина доброї розчинності водню в металах полягає в тому, що адсорбуючись у металі водень проходить низку фазових перетворень, які можна класифікувати наступним чином [6].

1. Фазове перетворення типу газ-рідина ($\alpha \rightarrow \alpha'$ перехід). У такому випадку концентрація водню збільшується локально завдяки притягальній взаємодії атомів. Параметри кристалічної ґратки металу збільшуються, але симетрія ґратки не змінюється та нові Брегівські піки не з'являються.

2. Періодичне впорядкування. З'являються нові Брегівські піки, але система залишається кубічною. Такий випадок можна порівняти з фазовим перетворення рідина – тверде тіло, якщо вважати появу Брегівських піків характеристикою фазового переходу.

3. Впорядкування (фазове перетворення ізотропна рідина – анізотропна рідина). У металах з об'ємноцентрованою кубічною кристалічною ґраткою водень створює деформаційне поле, яке понижує симетрію кристалічної ґратки металу (наприклад, до тетрагональної). Такий перехід також називається $\alpha \rightarrow \beta$ фазовим перетворенням. При такому фазовому перетворенні водень може займати два типи кристалографічних позицій, як то тетраедричні і октаедричні позиції. Для об'ємноцентрованої кубічної кристалічної ґратки металу тетраедричні і октаедричні позиції показані на рисунку 3.3.

4. Періодичне улаштування впорядкованого водню. Цей випадок схожий на випадок фазового перетворення ізотропна рідина – анізотропна рідина, з тією умовою, що тут водень може займати лише один тип кристалографічних позицій, і формується нова β фаза водню.

Як видно з характеристик фазових перетворень водню, взаємозв'язок між симетрією кристалічної ґратки металу та між термодинамічними фазами адсорбованого водню дуже важливий. На цей час у світі ведуться інтенсивні експериментальні дослідження процесу поглинання водню у різних металах. Також створено кілька теорій, які описують цей процес, але всі ці теорії мають

певну властивість – вони не враховують вплив пружної взаємодії між воднем та кристалічною граткою металу на властивості системи водень-метал. Таким чином, потребується теоретична модель для опису поглинання водню різними металами, яка враховує пружну взаємодію між воднем та металом. Декілька теоретичних досліджень систем водень-метал підкреслюють важливість пружних взаємодій на формування гідридів [6-11]. Наприклад, Алефелд показав, що температура впорядкування водню (T_c) сильно залежить від пружних границь [6], форма фазової діаграми перетворень водню в металі, в свою чергу, сильно залежить від співвідношення між критичною температурою та температурою трикритичної точки фазового перетворення газ-рідина-тверде тіло. Поглинання водню в перехідних металах, таких як V, Nb, Ta в цьому контексті викликає особу зацікавленість. Ці елементи можна розглядати як прототип міжвузлових гідридів завдяки наявності великої кількості даних про поглинання, дифузію та зміну фізичних властивостей [9]. Водень займає міжвузлові позиції та проходить фазове перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ порядок-безлад (так зване фазове перетворення ізотропна рідина – анізотропна рідина) при температурах нижчих за критичну температуру [11, 12]. В металі ванадії це фазове перетворення супроводжується зміною кристалографічних позицій з тетраедричний на октаедричні. Впорядкування сприяє процесу адсорбції, і таким чином, фазове перетворення впливає у появу плато на кривій розчинності, яка показує взаємозв'язок між зовнішнім тиском газу водню, p , та рівноважною концентрацією, c_H , поглинутих атомів водню в металі. Типова крива розчинності водню в металі показана на рисунку 4.1, Плато АВ відповідає $\alpha \rightarrow \beta$ фазовому перетворенню водню, температури зразків відповідають умові $T_3 > T_2 > T_1$.

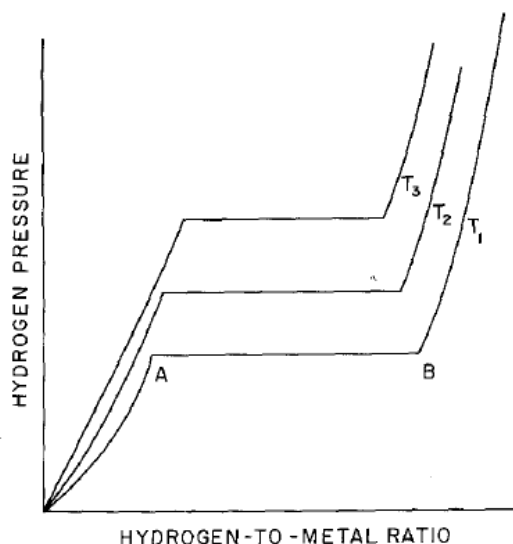


Рисунок 4.1. Крива розчинності водню в металі. Плато АВ відповідає фазовому перетворенню водню.

Багато експериментальних досліджень об'ємних зразків та тонких плівок систем метал-водень показують значну різницю у їх кривих розчинності [13, 14]. Вважається, що ця різниця викликана наявністю у тонких плівках внутрішніх механічних напружень, створених, наприклад, через невідповідність параметрів кристалічної ґратки плівки і підкладки [15].

Для теоретичного опису різниці у поглинанні водню об'ємними зразками та тонкими плівками металу, тонкі плівки можна вважати модельним інструментом для дослідження впливу механічного напруження та деформації на поглинання водню в металах. Наприклад, було показано експериментально, що у плівках (001) ванадію, вирощених на підкладках MgO(001), заповнення O_z кристалографічних позицій більш вигідно навіть при низьких концентраціях. Невідповідність кристалічних ґраток між MgO підкладкою та V(001) плівкою викликає двохосьову деформацію, яка веде до тетрагонального викривлення кристалічної ґратки. Таке тетрагональне викривлення робить заповнення октаєдричних O_z кристалографічних позицій більш енергетично вигідним для водню навіть для фази з низькою концентрацією (α фази) [11, 16], як показано на рисунку 4.2.

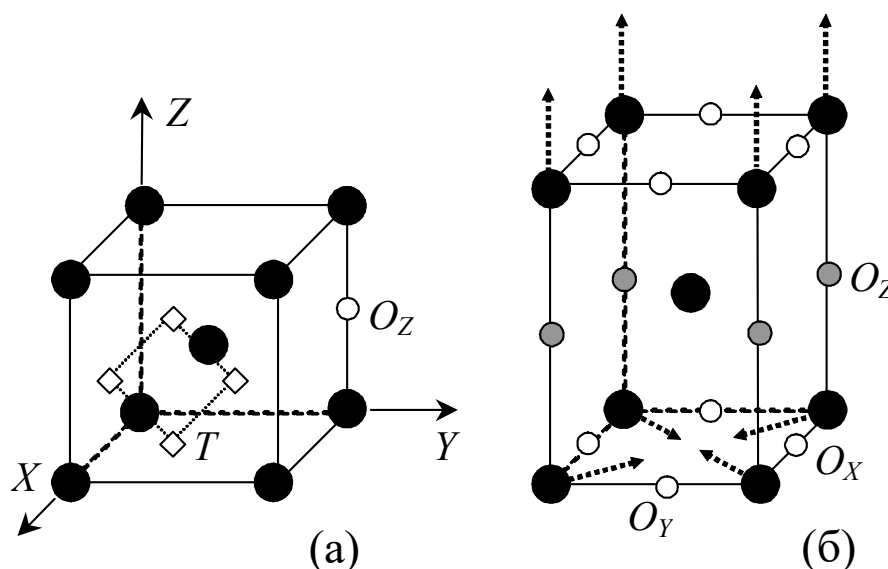


Рисунок 4.2 (а): Елементарна комірка кубічної кристалічної ґратки (заштриховані кола) з октаедричними (не заштриховані кола) та тетраедричними (квадрати) міжвузловими позиціями. (б): Тетрагональна елементарна комірка, в якій затемненими колами показані октаедричні O_z , які більш енергетично вигідні для заповнення воднем при високих концентраціях.

Цей ефект ще більш посилюється через те, що ґратка ванадію може розширяться лише у (001) напрямку через ефект прилипання до підкладки. Таким чином заповнення воднем кристалографічних позицій можна контролювати змінюючи деформаційний стан абсорбуючого матеріалу. Для того, щоб в теоретичному описі кривих розчинності врахувати ефект анізотропного розширення, в термодинамічний потенціал системи водень-метал потрібно включити компоненти деформаційного тензора. В такому контексті атом водню можна розглядати як точковий дефект в кристалічній ґратці металу. Таким чином, для визначення рівноважних станів системи метал-водень можна використовувати термодинамічний потенціал реконфігурації дефектів, описаний у Розділах 2, 3.

В даному Розділі теорія Ландау була адаптована для опису $\alpha \rightarrow \beta$ фазового переходу водню в об'ємних зразках та тонких плівках металу.

Система ванадій-водень була розглянута в якості модельної системи міжвузлового гідриду, що охоплює всі характерні риси поглинання водню в об'ємних та напружених матеріалах. Основні результати цього розділу були опубліковані в роботах [17, 18].

4.2. Теорія Ландау фазових переходів водню в металах

У відповідності до базових принципів теорії фазових перетворень Ландау, термодинамічний потенціал системи можна розкласти по степенях параметру порядку, мінімізуючи потенціал по параметру порядку знаходять послідовність квазі-рівноважних станів, які проходить система при фазовому перетворенні. Параметром порядку повинна бути фізична величина, яка задовольняє наступним умовам:

1) параметр порядку дорівнює нулю в високосиметричній фазі та відмінний від нуля в низькосиметричній фазі;

2) розклад у ряд термодинамічного потенціалу по степенях параметра порядку повинен сходитися.

Запишемо розклад Ландау для вільної енергії Гельмгольца системи водень-метал, який складається з енергії системи водню, F_H , енергії пружних деформацій, викликаних воднем у кристалічній ґратці, F_e , та енергії взаємодії між підсистемою водню та кристалічною ґраткою, F_{e-H} :

$$F = F_H + F_e + F_{e-H}. \quad (4.1)$$

Параметр порядку описує фазові переходи в кубічних кристалах і він відповідає незвідним зображенням групи симетрії куба [19, 20], а також повинен задовольняти умовам 1) та 2). Як видно із рисунку 4.2, ймовірності заповнення водню у кубічній і у тетрагональній кристалічній ґратці металу різні і з них можна скласти параметр порядку таким чином, щоб він дорівнював

нулю у кубічній гратці і відрізнявся від нуля у тетрагональній гратці. Нагадаємо, що при $\alpha \rightarrow \beta$ фазовому перетворенні у об'ємноцентрованій кубічній кристалічній гратці металу водень займає два типи кристалографічних позицій: октаедричні та тетраедричні (див. Рис. 4.2). Тоді, як було показано у Розділі 2 компоненти параметру порядку можна скласти наступним чином

$$\eta_1 = c_H, \quad \eta_2 = \sqrt{3}r_H(P_{Ox} - P_{Oy}), \quad \eta_3 = r_H(2P_{Oz} - P_{Oy} - P_{Ox}), \quad (4.2)$$

де P_{Ox} , P_{Oy} , P_{Oz} представляють собою ймовірності заповнення воднем октаедричних x , y , z -позицій, r_H це відносна кількість октаедричних позицій, зайнятих атомами водню та $c_H = N_H / N_{metal}$ це концентрація водню (атомне співвідношення). Скалярний параметр порядку η_1 відповідає тривіальному зображенню групи, в той час як компоненти $\eta_{2,3}$ двухкомпонентного параметру порядку відповідають двовимірному незвідному зображенню. Таким чином, η_1 інваріант по відношенню до групи симетрії куба, в той час як функції η_2 та η_3 трансформуються елементами цієї групи симетрії за допомогою квадратних матриць розмірністю 2×2 .

Тетрагональне викривлення кристалічної гратки стимулює фазове перетворення водню і навпаки, фазове перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ водню впливає у тетрагональне викривлення кубічної кристалічної гратки. Сутність цього узагальнення проілюстрована на рисунку 4.2 (б), який показує тетрагональну комірку стиснуту у площині xu і відповідно розтягнену у z -напрямку; такий тип викривлення кристалічної гратки стимулює заповнення O_z позицій воднем, що повністю узгоджується з експериментальними даними, отриманими у роботах [11, 16].

Розклад Ландау для вільної енергії системи водень-ванадій повинен бути інваріантним по відношенню до всіх операцій групи симетрії об'ємноцентрованої кристалічної гратки металу ванадію [21]. Конструкція всіх

інваріантних комбінацій компонент параметру порядку являється складною математичною задачею, в основі якої лежить розгляд квадратних матриць розмірністю 2×2 , які відповідають двовимірними незвідними зображенням кубічної групи симетрії [21]. У випадку фазового перетворення з двокомпонентним параметром порядку потрібно розглядати доданки у розкладі Ландау другого, третього та четвертого порядків [20]. Для послідовного опису $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення, енергія підсистеми водню повинна біти виражена у наступній формі

$$F_H = \frac{1}{2}\gamma_1\eta_1^2 + \frac{1}{2}\gamma_2(T)(\eta_2^2 + \eta_3^2) + \frac{1}{3}\alpha_1\eta_3(\eta_3^2 - 3\eta_2^2) + \frac{1}{2}\alpha_2\eta_1(\eta_2^2 + \eta_3^2) + \frac{1}{4}\beta_1(\eta_2^2 + \eta_3^2)^2 + \frac{1}{2}\beta_2\eta_1\eta_3(\eta_3^2 - 3\eta_2^2), \quad (4.3)$$

де $\gamma_{1,2}$, $\alpha_{1,2}$ та $\beta_{1,2}$ енергетичні параметри, які описують розклад вільної енергії по степеням параметру порядку [20, 22]. Ці параметри являються коефіцієнтами розкладу ряду Тейлора для функції F_H . Ці коефіцієнти пов'язані з мікроскопічними взаємодіями між атомами водню, адсорбованими ґраткою металу. Дослідження цих взаємодій з першо-принципних методів являється окремою задачею, що виходить за межі даного дослідження.

Відповідно до основного припущення теорії Ландау, $\alpha \rightarrow \beta$ фазове перетворення водню в кристалічній ґратці пов'язано з температурною залежністю коефіцієнту $\gamma_2(T)$, в той час як усі інші коефіцієнти вважаються незалежними від температури. Згідно класичної теорії Ландау [21] коефіцієнт $\gamma_2(T)$ залежить лінійно від температури та змінює знак при температурі фазового перетворення T_0 , тобто $\gamma_2 = \zeta(T - T_0)$, де ζ та T_0 константи. Базисні функції одновимірного та двовимірного незвідних зображень групи симетрії куба можна пов'язати не лише з ймовірностями P_{Ox} , P_{Oy} , P_{Oz} але також з компонентами тензора деформації ε_{ik} :

$$u_1 = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}, \quad u_2 = \sqrt{3}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}), \quad u_3 = 2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy} \quad (4.4)$$

Таблиця 4.1 показує перетворення ймовірностей заповнення воднем певних позицій та діагональних компонент тензора деформації під дією породжуючих елементів кубічної групи. Як видно з Таблиці 4.1, рівнянь (4.2) та (4.4), трансформаційні правила для параметрів порядків пружної системи ($u_{2,3}$) та системи водню ($\eta_{2,3}$) однакові. Таким, чином ці параметри порядків трансформаційно еквівалентні, а отже їх добуток є інваріантом.

Таблиця 4.1.

Перетворення ймовірностей заповнення воднем певних позицій та компонент тензора деформації під дією породжуючих елементів кубічної групи

	P_{0x}	P_{0y}	P_{0z}	ε_{xx}	ε_{yy}	ε_{zz}
$\hat{1}$	P_{0x}	P_{0y}	P_{0z}	ε_{xx}	ε_{yy}	ε_{zz}
4_y	P_{0z}	P_{0y}	P_{0x}	ε_{zz}	ε_{yy}	ε_{xx}
4_z	P_{0y}	P_{0x}	P_{0z}	ε_{yy}	ε_{xx}	ε_{zz}

Вираз для пружної вільної енергії має наступний вигляд

$$F_e = \frac{1}{2}Bu_1^2 + \frac{1}{6}C'(T)(u_2^2 + u_3^2) \quad (4.5)$$

де модуль всебічного стиску $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ та зсувний модуль $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ є лінійними комбінаціями пружних модулів C_{11} та C_{12} кристалічної ґратки металу. Модуль всебічного стиску та зсувний модуль визначають зміни в енергії викликані гідростатичним стисканням та аксіальною

деформацією кристалічної ґратки, відповідно. Спонтанна деформація кристалічної ґратки через реконструктивне фазове перетворення не розглядається тут, тому доданками третього та четвертого порядків по $u_{1,2,3}$ можна знехтувати.

Енергія взаємодії атомів водню та кристалічної ґратки металу описується наступним виразом

$$F_{e-H} = -d_1 \eta_1 u_1 - d_2 (\eta_2 u_2 + \eta_3 u_3), \quad (4.6)$$

де $d_{1,2}$ це феноменологічні константи [17].

Для моделювання кривих розчинності потрібно врахувати розширення кристалічної ґратки через поглинання водню. Чим більший тиск водню p ззовні металу, тим більша концентрація водню і тому збільшується відносна зміна об'єму $u_1(p) = [V(p) - V(0)] / V(0)$. Тиск та зміна об'єму є термодинамічно зв'язаними величинами, і тому взаємодію між поглинутим воднем та кристалічною ґраткою можна описати в рамках негативного внутрішнього тиску $p^{(in)} \equiv -\partial F_e / \partial u_1 = -B u_1$. Таким чином, вільна енергія системи водень-метал виражається формулою

$$F = F_H + F_e - d_2 (\eta_2 u_2 + \eta_3 u_3) + d_1 B^{-1} p^{(in)} \eta_1. \quad (4.7)$$

Умова локальної рівноваги $\partial F / \partial \eta_1 = 0$ задає співвідношення між внутрішнім тиском та рівноважною концентрацією, що впливає у рівняння:

$$\eta_1 = -\frac{p^{(in)}}{\gamma'} - \frac{1}{2\gamma_1} [\alpha_2 (\eta_2^2 + \eta_3^2) + \beta_2 \eta_3 (\eta_3^2 - 3\eta_2^2)], \quad (4.8)$$

де $\gamma' = \gamma_1 B / d_1$. Підставляючи Рів. (4.8) у Рів. (4.7), можна знайти спрощений вираз для вільної енергії системи метал-водень

$$F = F_e + \frac{1}{2} \gamma_2^*(T, p)(\eta_2^2 + \eta_3^2) + \frac{1}{3} \alpha_1^*(p) \eta_3 (\eta_3^2 - 3\eta_2^2) + \frac{1}{4} \beta_1^* (\eta_2^2 + \eta_3^2)^2 - d_2 (\eta_2 u_2 + \eta_3 u_3) - \frac{1}{2\gamma'} (p^{(in)})^2, \quad (4.9)$$

де

$$\gamma_2^*(T, p) = \gamma_2(T) - \frac{\alpha_2}{\gamma_1} p^{(in)}, \quad \alpha_1^*(p) = \alpha_1 - \frac{3\beta_2}{2\gamma_1} p^{(in)}, \quad \beta_1^* = \beta_1 - \frac{\alpha_2^2}{2\gamma_1}. \quad (4.10)$$

Енергія, F , у Рів. (4.9) залежить від вимірюваного тиску газу водню p через внутрішній тиск $p^{(in)}$. Взаємозв'язок між тиском водню p та внутрішнім тиском $p^{(in)}$ буде показаний нижче.

Як видно з умови мінімуму для вільної енергії ($\partial F / \partial \eta_{2,3} = 0$), неупорядкована α фаза з компонентами $\eta_2 = \eta_3 = 0$, $u_2 = u_3 = 0$ стабільна при умові $\gamma_2^*(T, p) > 0$. Впорядкована β фаза може формувати три еквівалентні домени з октаедричними позиціями заповненими вздовж x -, y - або z -напрямків, у відповідності з трьома можливими напрямками вісі симетрії четвертого порядку. Впорядкована β фаза з компонентами

$$\begin{aligned} \eta_3 &= -\eta_2 / \sqrt{3} = -\eta_0 / 2 && \text{для } x\text{-варіанту} \\ \eta_3 &= \eta_2 / \sqrt{3} = -\eta_0 / 2 && \text{для } y\text{-варіанту,} \\ \eta_2 &= 0, \eta_3 = \eta_0 && \text{для } z\text{-варіанту,} \end{aligned} \quad (4.11)$$

стабільна коли виконується умова $\gamma_2^*(T, p) < 0$. Рівноважна величина параметру порядку виражається через умови мінімуму для потенціалу Гіббса наступним чином

$$\eta_0(T, p) = -\frac{\alpha_1^*(p)}{2\beta_1^*} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\gamma_2^*(T, p)}{\gamma_t(p)}} \right), \quad (4.12)$$

де $\gamma_t(p) = [\alpha_1^*(p)]^2 / 4\beta_1^*$.

Як видно з рівняння (4.12) параметр $\gamma_2^*(T, p)$ є ключовим параметром теорії. З критичних умов

$$1 - \frac{\gamma_2^*(T, p)}{\gamma_t(p)} = 0, \quad \frac{\gamma_2^*(T, p)}{\gamma_t(p)} = 0 \quad (4.13)$$

можна знайти рівняння для ліній лабільності (ліній втрати стабільності) впорядкованої та неупорядкованої фаз. Лінії лабільності будуть показувати залежності від внутрішнього тиску температур початку ($T_s(p)$) та кінця ($T_F(p)$) $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення водню. При $\gamma_2^*(T_s, 0) = \gamma_2(T_s) = \gamma_t$ параметр порядку дорівнює $\eta_0(T_s) = -\alpha_1 / 2\beta_1$, при $\gamma_2(T_F) = 0$ параметр порядку рівний $\eta_0(T_F) = -\alpha_1 / \beta_1$. Ці рівняння дозволяють знайти вирази для енергетичних коефіцієнтів

$$\alpha_1 = \frac{4\gamma_2(T_s)}{\eta_0(T_F)}, \quad \beta_1 = \frac{4\gamma_2(T_s)}{\eta_0^2(T_F)}. \quad (4.14)$$

Залежність критичних температур від внутрішнього тиску формують фазову діаграму $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення водню на площині змінних температура–тиск. Умови мінімуми потенціалу Гіббса по пружному параметру порядку $\partial F / \partial u_2 = \partial F / \partial u_3 = 0$ означають, що впорядкування водню супроводжується ненульовими компонентами тензора деформації $u_2 = 3d_2\eta_2 / C'$, $u_3 = 3d_2\eta_3 / C'$. Деформація викликає кубічно-тетрагональне

пониження симетрії кристалічної ґратки металу, зумовлене $\alpha \rightarrow \beta$ фазовим перетворенням.

Теоретичну модель легко адаптувати для опису поглинання водню не лише об'ємними матеріалами, але й тонкими плівками. Для цього потрібно врахувати пружне сполучення плівки з підкладинкою. Тонку плівку на товстій підкладинці можна розглядати механічно зафіксованою у двох вимірах, але вільною розширяться у третьому вимірі. Тому потрібно врахувати механічне аксіальне напруження/деформацію, які виникають, наприклад, через невідповідність параметрів кристалічної ґратки металу, що поглинає водень, та жорсткою підкладинкою.

Три домени упорядкованої β фази еквівалентні і тому можна записати лише енергію z -домени β фази:

$$F = F_e + \frac{1}{2} \gamma_2^*(T, p) \eta_0^2 + \frac{1}{3} \alpha_1^*(p) \eta_0^3 + \frac{1}{4} \beta_1^* \eta_0^4 - d_2 \tilde{u}_3 \eta_0 - \frac{1}{2\gamma'} (p^{(in)})^2, \quad (4.15)$$

де величина u_3 це лінійна комбінація компонент тензора деформації (Рів. (4)), яка описує аксіальне механічне напруження зумовлене підкладинкою.

Рівноважні величини параметру порядку $\eta_0(T, p)$ в аксіально деформованій плівці можна визначити розрахувавши локальний мінімум вільної енергії

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_0} = \gamma_2^*(T, p) \eta_0 + \alpha_1^*(p) \eta_0^2 + \beta_1^* \eta_0^3 - d_2 \tilde{u}_3 = 0. \quad (4.16)$$

Фазова діаграма $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення водню показана на рисунку 4.3 для об'ємного зразка металу та для тонкої плівки. Перетин ліній лабільності (T^*, p^*) являється критичною точкою на фазовій діаграмі. Фазове

перетворення можливо лише у температурному інтервалі $T < T^*$. Вище критичної температури T^* $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення не відбувається.

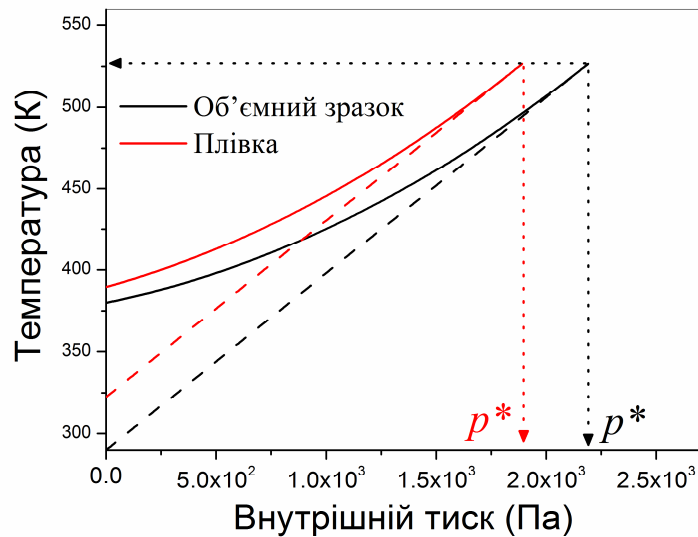


Рисунок 4.3. Фазова діаграма на площині змінних температура–тиск для об'ємного зразка металу та для тонкої плівки. Суцільна та штрихована лінії відповідають початку та кінцю $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення. Стрілки позначають координати критичної точки, вище якої фазового перетворення не відбувається.

Як видно з рисунку 4.3 існує значна різниця між поглинанням водню у об'ємному зразку металу та для тонкої плівки. Для тонкої плівки характерно:

а) зменшення величини критичного тиску, при якому не відбувається фазового перетворення.

б) зменшення двохфазного інтервалу $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення водню, розташованого між лініями лабільності впорядкованої і неупорядкованої фаз.

Концентрацію водню можна визначити через внутрішній тиск та рівноважну величину параметру порядку, що описує $\alpha \rightarrow \beta$ фазове перетворення, використовуючи Рів. (4.8):

$$c_H(T, p) = -\frac{p^{(in)}}{\gamma'} + \Delta c_H[T, \eta_0(T, p)], \quad (4.17)$$

де перший доданок це крива розчинності неупорядкованої фази, α , а другий доданок

$$\Delta c_H[T, \eta_0(p)] = -\frac{1}{2\gamma_1} [\alpha_2 \eta_0^2(T, p) + \beta_2 \eta_0^3(T, p)] \quad (4.18)$$

виникає при впорядкуванні водню при $\alpha \rightarrow \beta$ фазовому перетворенні. Рівняння (4.17), (4.18) описують фазові перетворення водню у термінах внутрішнього тиску, $p^{(in)}$, яке створюється в кристалічній ґратці металу при поглинанні водню. Величина внутрішнього тиску являється характерною величиною процесу адсорбції водню в металі, і тому розглянута окремо в наступному підрозділі.

4.3. Внутрішній тиск як характеристика поглинання водню в металі

Залежність параметру порядку фазового перетворення водню в металі від величини внутрішнього тиску та температури може бути знайдена з рівняння (4.12). Рисунок 4.4(а) показує залежність параметру порядку від температури, розраховану для різних значень внутрішнього тиску, в той час як рисунок 4.4(б) показує залежність параметру порядку від величини внутрішнього тиску, розраховану для різних значень температури. Як видно за рисунку 4.4(а) параметр порядку змінюється стрибкоподібно в діапазоні внутрішніх тисків $p < p^*$: чим ближчий тиск до критичного тиску p^* тим меншим стає стрибок параметру порядку. При тиску $p = p^*$ стрибок параметру порядку зникає. Рисунок 4.4(б) показує, що параметр порядку фазового перетворення водню

дорівнює нулю у області низьких тисків та змінюється стрибкоподібно, коли тиск досягає певного порогового значення; чим вища температура, тим більша величина порогового тиску.

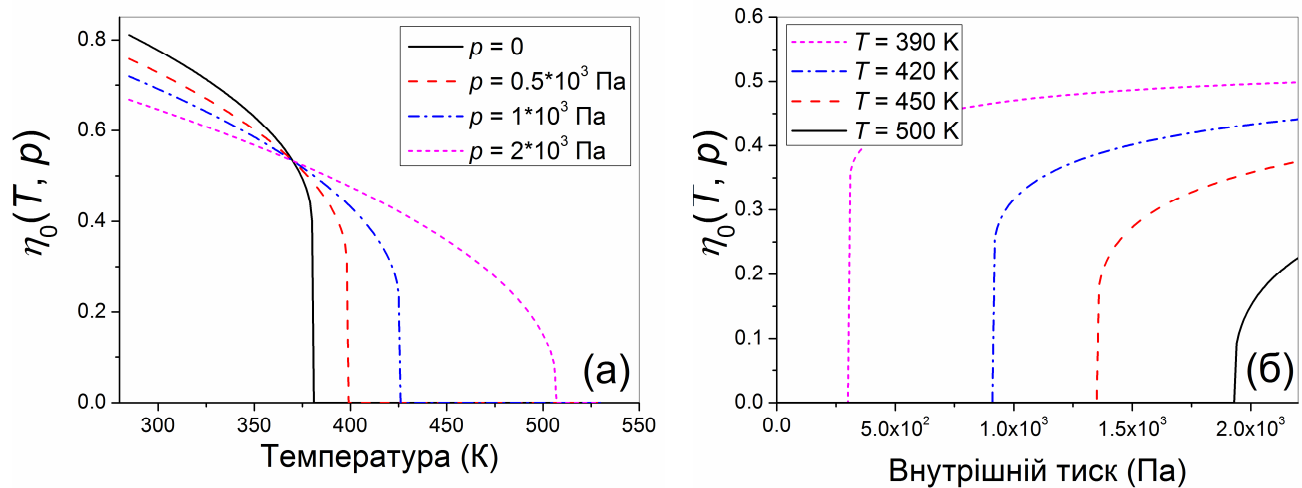


Рисунок 4.4. Температурна залежність параметру порядку (а). Залежність параметру порядку від внутрішнього тиску (б).

Якщо відома залежність параметру порядку фазового перетворення від температури та внутрішнього тиску, то можна намалювати аналог кривої розчинності водню в металі – залежність концентрації водню від величини внутрішнього тиску, використовуючи рівняння (4.17) та (4.18). Залежність концентрації водню від внутрішнього тиску, розрахована для різних значень температури для об'ємного зразку металу (тобто за нульового значення внутрішнього механічного аксіального напруження, створеного підкладинкою, $u_{1,3} = 0$) показана на рисунку 4.5. Як видно з рисунку 4.5 збільшення температури приводить до:

- а) підвищення платоподібного сегменту, який відповідає $\alpha \rightarrow \beta$ фазовому перетворенню водню;
- б) звуження плато на залежності концентрації водню від величини внутрішнього тиску;
- в) зникнення плато при температурах вище за критичну температуру $T \geq T^*$.

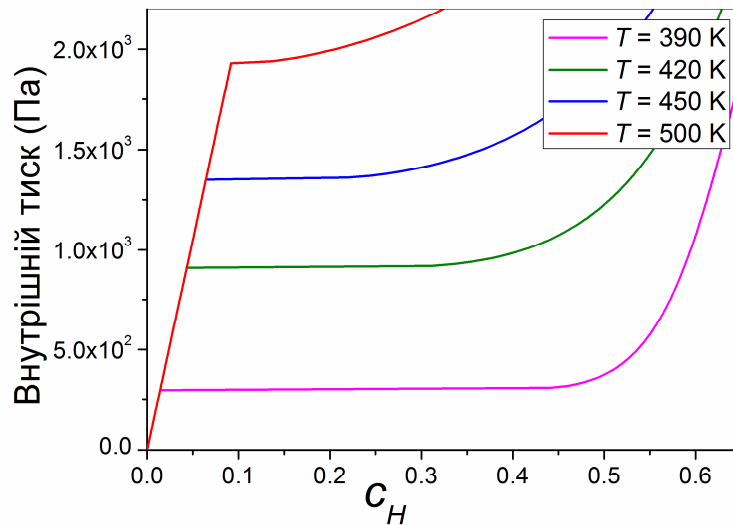


Рисунок 4.5. Залежність концентрації водню від внутрішнього тиску, розрахована для різних температур об'ємного зразку металу.

Властивість а) залежності концентрації від тиску відповідає підвищенню порогової величини внутрішнього тиску при збільшенні температури, а отже збільшення температури приводить до того, що тепловий рух атомів водню заважає їх впорядкуванню в кристалічній ґратці металу. Таким чином, збільшена концентрація водню потрібна для створення фазового перетворення при підвищенні температури.

Звуження плато на залежності концентрації від тиску (властивість б)) показує, що ефективність поглинання водню зменшується при підвищенні температури, тому менші об'єми водню можна поглинути при збільшеній температурі. Ця характеристика спостерігається експериментально для поглинання водню у багатьох металах.

Зникнення плато при температурах вище за критичну температуру (властивість в)) показує, що при певній температурі (T^*) $\alpha \rightarrow \beta$ фазове перетворення водню зникає і при температурі вище за критичну відбувається якийсь інший фізичний процес. Експерименти та емпірична фазова діаграма перетворень водню [6] в металах показують, що при високих температурах відбувається фазове перетворення типу газ-рідина ($\alpha \rightarrow \alpha'$ перехід), коли

концентрація водню збільшується локально завдяки притягальній взаємодії атомів. При $\alpha \rightarrow \alpha'$ фазовому перетворенні водню параметри кристалічної ґратки металу збільшуються, але симетрія ґратки не змінюється, а отже розроблена теорія не застосовна для опису таких фазових переходів, оскільки вона вимагає зміни симетрії при переході від однієї термодинамічної фази до іншої.

У присутності аксіальних механічних напружень, які створюються, наприклад, у тонких плівках підкладкою через невідповідність параметрів кристалічної ґратки плівки та підкладки, вигляд залежності концентрації водню від внутрішнього тиску змінюється суттєво. На рисунку 4.6 показані залежності концентрації водню від тиску, розраховані для ненульового аксіального напруження.

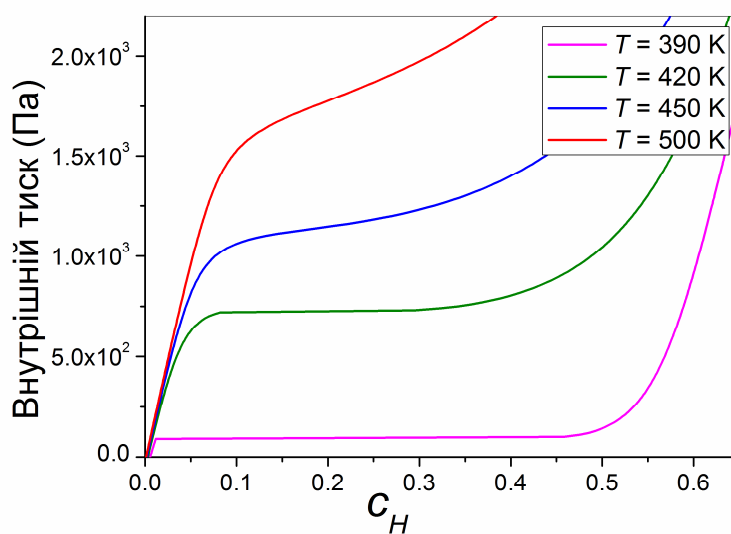


Рисунок 4.6. Залежність концентрації водню від внутрішнього тиску, розрахована для різних значень температур та за наявності аксіальних механічних напружень.

Як видно з рисунку 4.6, врахування аксіальних напружень приводить до згладжування залежностей концентрації водню від внутрішнього тиску та до появи нахилу на цих залежностях, що означає зменшення критичної

температури, яка відповідає $\alpha \rightarrow \beta$ фазовому перетворенню водню оскільки у такий спосіб платоподібний сегмент зникає раніше.

Розраховані залежності описують фазове перетворення водню у термінах теоретичної термодинамічної характеристики – внутрішнього тиску. Але у реальних експериментах вимірюються криві розчинності водню – залежності концентрації водню від величини тиску газу водню. Для того, щоб розрахувати реальну криву розчинності потрібно пов'язати теоретичну змінну (внутрішній тиск $p^{(in)}$) з експериментальною характеристикою (тиском газу водню p), що зроблено у наступному підрозділі.

4.4. Побудова кривих розчинності водню в металі

Концентрація водню у неупорядкованій фазі виражається рівністю $c_H(T, p) = -p^{(in)} / \gamma'$, отриманою з рівняння (4.17). В той час як при низьких концентраціях концентрація поглинутого водню виражається через закон Сівертса [23] наступним чином:

$$c_H(T, p) = K \sqrt{\frac{p}{p_0}} \exp(-\mu / k_B T). \quad (4.19)$$

Тут μ означає хімічний потенціал, k_B це константа Больцмана, p_0 та K константи матеріалу. Використовуючи рівняння (4.17) та (4.19) можна отримати наступне співвідношення:

$$\frac{p^{(in)}}{\gamma'} = -K \sqrt{\frac{p}{p_0}} \exp(-\mu / k_B T), \quad (4.20)$$

яке справджується при низьких концентраціях водню. Рівняння (4.16), (4.20) та (4.17), (4.18) дозволяють розраховувати рівноважні значення параметру порядку, внутрішній тиск та криві розчинності, відповідно.

Дослідження системи водень-метал базується на аналізі функції вільної енергії, вираженою рівняннями (4.3) та (4.6). Ці рівняння містять в собі велику кількість невідомих параметрів α_n , β_n , γ_n , d_n ($n=1,2$). Слід зауважити, що повний набір енергетичних коефіцієнтів можна визначити лише з експериментальних результатів. Комбінації коефіцієнтів γ_i та η_0 визначають порогову величину тиску газу водню та концентрацію Δc_H , а отже, вони можуть бути знайденими з експериментально вимірних кривих розчинності водню в металі. Криві розчинності, отримані у роботі [14] приводять до наступних значень енергетичних коефіцієнтів $\gamma_i(0) = 162$ ГПа та $\eta_0(T_0) = -0.8$ для зафіксованої на підкладинці плівці ванадію V(001). Підставляючи ці величини у рівняння (4.12) можна отримати наступні значення параметрів розкладу $\alpha_1^*(0) = -810$ ГПа та $\beta_1^* = 101$ ГПа. Як зазначалося вище, фазове перетворення пов'язано з температурною залежністю енергетичного коефіцієнту γ_2 . Функція $\gamma_2^*(T, p) = \gamma_2(T) - \alpha_2 p^{(in)} / \gamma_1$ (див. Рів. (4.10)) була знайдена з припасування експериментальних кривих розчинності [14], помірних при різних температурах, і таким чином були знайдені наступні значення коефіцієнтів розкладу $\zeta = 1$ ГПа, $T_0 = 155$ К та $\alpha_2 / \gamma_1 = -13$. Величини $\beta_2 = 490$ ГПа та $\gamma' = \gamma_1 = 270$ ГПа були обрані для правдоподібного моделювання основних характеристик кривих розчинності водню в ванадії. Можливість розгляду поглинання водню в тонких плівках є основною перевагою теоретичного підходу, розвинутого в цій роботі. Механічне напруження, зумовлене підкладинкою, може бути розраховане з загально відомого співвідношення

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -E\varepsilon_{zz} / 2\nu, \quad (4.21)$$

де E це модуль Юнга, ν співвідношення Пуассона. Компонента тензора деформації ε_{zz} , яка виникає через підкладинку MgO(001) товщиною 0.1 мм у плівці ванадію товщиною 10 нм була поміряна за допомогою рентгеноструктурного аналізу у роботі [24] та становить 1.0 %. Така деформація впливає у значення механічного напруження рівне $\sigma_{xx} = -1.8$ ГПа, що і буде надалі використовуватися для теоретичного моделювання кривих розчинності для 10 нм плівок ванадію на підкладинці MgO. Температурна залежність хімічного потенціалу, потрібна для моделювання кривих розчинності при різних температурах, була визначена із загального термодинамічного співвідношення і рівна

$$\mu = \Delta H - T\Delta S, \quad (4.22)$$

де ΔH та ΔS це зміна ентальпії та ентропії під час $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення, відповідно. Величини $\Delta H = -0.37$ eV/H atom та $\Delta S = -0.46$ meVK⁻¹/H atom були використані для розрахунків тому що така температурна залежність хімічного потенціалу близька до експериментальної лінійної температурної залежності, отриманої в роботі [15]. Таким чином, було отримано повний набір параметрів, необхідних для теоретичного моделювання поглинання водню в металі ванадію.

Параметр порядку являється головною величиною теорії фазових перетворень Ландау, саме він характеризує фазове перетворення водню в металі, тому розглянемо цю величину окремо. Рівняння (4.12) дозволяє розрахувати залежність параметру порядку фазового перетворення η_0 від температури та тиску газу водню для випадку об'ємного зразку матеріалу у відсутності зовнішніх сил ($u_3 = 0$). Залежність параметру порядку $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення від тиску газу водню, розрахована для температури $T = 393$ К та різних величин внутрішнього механічного напруження показана

на рисунку 4.7. У відсутності напруження впорядкування водню відбувається коли зовнішній тиск газу водню досягає критичної величини $p \approx 5$ Па. При такому тиску відбувається стрибкоподібна зміна параметру порядку, яка впливає у збільшення концентрації адсорбованого водню. Аксиальне механічне напруження змінює цю залежність: у напруженій плівці параметр порядку не рівний нулю у обох α та β фазах через те, що кристалічна ґратка витягнута у z -напрямку і тому заповнення воднем октаедричних O_z позицій стає більш енергетично вигідним навіть у фазі з низькою концентрацією (α фази). Тут можна провести аналогію з температурною залежністю намагніченості феромагнітного монокристалу. У відсутності магнітного поля, намагніченість M рівна нулю у парамагнітній фазі та відрізняється від нуля у феромагнітній фазі. Якщо прикласти зовнішнє магнітне поле, то намагніченість не дорівнює нулю як у феромагнітній, так і у парамагнітній фазі, через те, що магнітне поле створює сприятливий напрямок для магнітних доменів.

Рисунок 4.7 показує, що стрибкоподібна зміна параметру порядку в залежності від тиску газу водню сильно зменшується при збільшенні напруження і зникає при значенні аксіального напруження $\sigma_{xx} = -3$ ГПа. При такому напруженні, параметр порядку змінюється безперервно і $\alpha \rightarrow \beta$ фазове перетворення зникає, що спостерігається експериментально, наприклад, для надґраток залізо-ванадій.

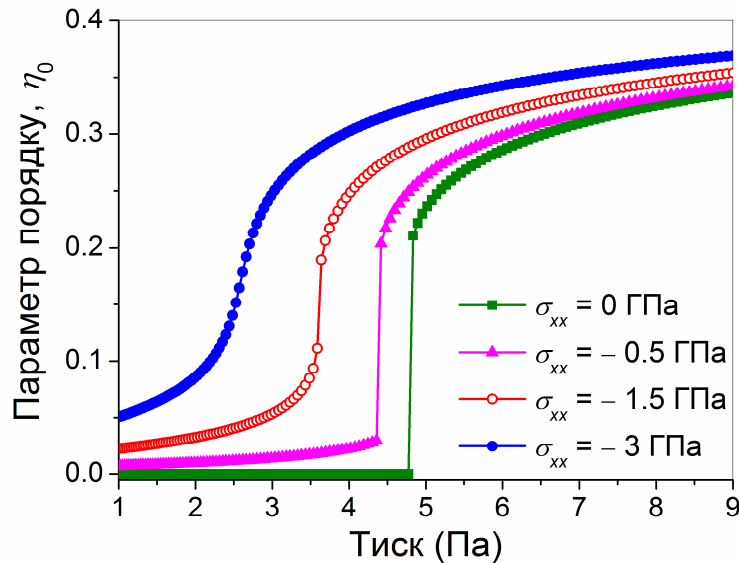


Рисунок 4.7. Залежність параметру порядку від тиску газу водню, розрахована для різних значеннях аксіального механічного напруження.

З рисунку видно, що стрибок параметру порядку, який характеризує фазове перетворення першого роду, швидко змінюється при збільшенні локального напруження та зникає при його певній величині $\sigma = \sigma^*$. У випадку коли $\sigma > \sigma^*$ параметра порядку: а) змінюється плавно; б) не дорівнює нулю у всьому температурному інтервалі. Згідно з теорією фазових перетворень, це означає, що: а) фазове перетворення першого роду відсутнє; б) фазове перетворення другого роду також відсутнє. (За означенням фазове перетворення другого роду відбувається коли фізичний стан з нульовим параметром порядку перетворюється на фізичний стан з ненульовим параметром порядку.) Якщо величина механічного напруження близька до критичної σ^* , фазове перетворення "квазі-другого роду" може спостерігатися для напружень $\sigma < \sigma^*$ та промовна плавна зміна величини параметру порядку, яка виглядає як фазове перетворення другого роду, може спостерігатися при напруженнях $\sigma > \sigma^*$. Отже, показана можливість теоретичного опису експериментальних даних, отриманих для тонких плівок: горизонтальні сегменти кривих розчинності стають нахиленими при збільшенні температури. Наразі така властивість кривих розчинності інтерпретується як зміна роду

$\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення при певному значенні температури: фазове перетворення першого роду відповідає низькотемпературному інтервалу, в той час як вважається, що фазове перетворення другого роду спостерігається при підвищених температурах. Теоретичні розрахунки показують, що підвищення температури веде до наступних змін трансформаційної поведінки водню в тонких плівках: фазове перетворення першого роду; фазове перетворення квазі-другого роду; плавна, але промовна нелінійна залежність тиску від концентрації, яка вже не пов'язана з фазовим перетворенням.

Аксіальне механічне напруження завжди присутнє у тонких плівках та надгратках і воно викривлює елементарну комірку кристалічної ґратки металу. Аксіальне напруження понижує симетрію кристалічної ґратки і завдяки цьому сприяє $\alpha \rightarrow \beta$ фазовому переходу водню. Завдяки цьому, аксіальне механічне напруження помітно змінює результати розрахунків, отримані для об'ємних зразків матеріалів, і тому його впливом неможливо знехтувати при теоретичному моделюванні експериментальних кривих розчинності, виміряних при $\alpha \rightarrow \beta$ фазовому перетворенні.

Адекватна теорія $\alpha \rightarrow \beta$ фазових перетворень водню повинна описувати основні характеристики експериментально спостережених кривих розчинності. Загальні властивості кривих розчинності, отримуваних для об'ємних зразків та тонких плівок системи водень-ванадій наступні [25-34]:

- а) підвищення горизонтальних платоподібних сегментів на кривих розчинності при нагріванні зразків металу;
- б) звуження платоподібних сегментів на кривих розчинності при нагріванні зразків металу;
- в) зникнення $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення при критичній температурі T_c .

Особливі характеристики кривих розчинності для тонких плівок, які аксіально напружені/деформовані жорсткою підкладкою, наступні:

- (1) зменшення аксіальним напруженням порогової величини тиску газу

водню, яка зумовлює $\alpha \rightarrow \beta$ фазове перетворення;

(2) сильна залежність критичної температури T_c від величини деформації/напруження;

(3) звуження інтервалу концентрацій водню, де застосовується закон Сівертса, по відношенню до притаманного об'ємним зразкам або ненапруженим плівкам (плівкам без підкладки).

Теоретичні криві розчинності, розраховані за допомогою рівнянь (4.14) та (4.15) показані на рисунку 4.8. Штриховані та суцільні лінії показують ізотерми, які відповідають об'ємному зразку ($\sigma_{xx} = 0$) та напруженій тонкій плівці ($\sigma_{xx} \neq 0$), відповідно.

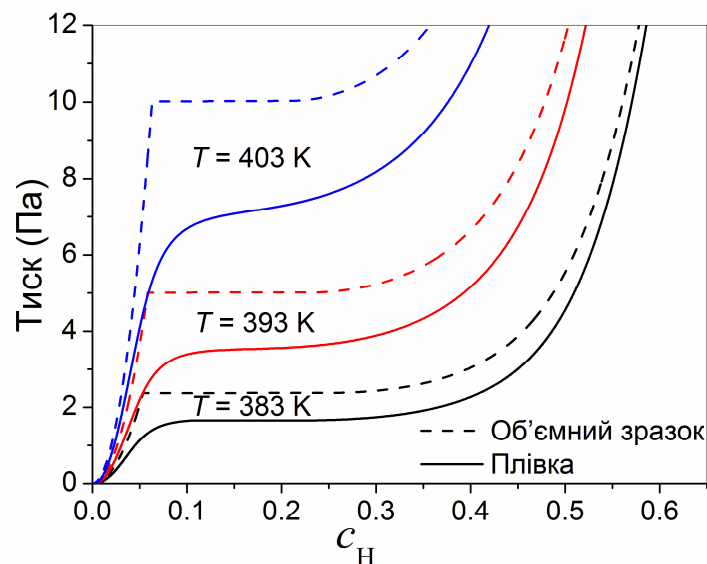


Рисунок 4.8. Розраховані криві розчинності для ненапруженого (штриховані лінії) та біаксіально напруженого (суцільні лінії) зразку металу. Результати як об'ємного, так і стиснутого підкладкою зразку ванадію показують температурну залежність, характерну для спостереженої на експерименті.

Суцільні лінії на рисунку 4.8 були розраховані використовуючи величину аксіального напруження, отриманого вище як притаманного тонкій плівці металу ванадію (001) на підкладці MgO(001). Як видно з рисунку, нагрівання біаксіально стиснутої плівки приводить до збільшення порогової величини

тиску газу водню та звуження платоподібного сегменту на кривих розчинності. Горизонтальне плато кривої розчинності, розрахованої для температури у 383 К пов'язано з областю співіснування α та β фаз. Нахилені платоподібні сегменти не пов'язані з фазовим перетворенням, оскільки вони відповідають температурі вище за критичну T_c . Теорія показує, що негативне аксіальне напруження, тобто стискання плівці у горизонтальній площині, сприяє фазовому перетворенню з неупорядкованого у впорядкований стан: для одного і того самого тиску газу водню та температури зразку металу, концентрація водню у тонкій плівці ванадію є більшою аніж у об'ємному зразку (як видно з рисунку 4.8 та у відповідності до властивості (1)).

Для того, щоб забезпечити теоретичне описання властивості (2) $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення у напруженій плівці, були проведені наступні розрахунки. Для фіксованої величини деформації/напруження були розраховані криві розчинності для різних температур; для кожного значення деформації/напруження визначалася критична температура, яка відповідає «колапсу» горизонтальних сегментів кривих розчинності. Величини критичних значень температури, визначені у такий спосіб, показані на рисунку 4.9.

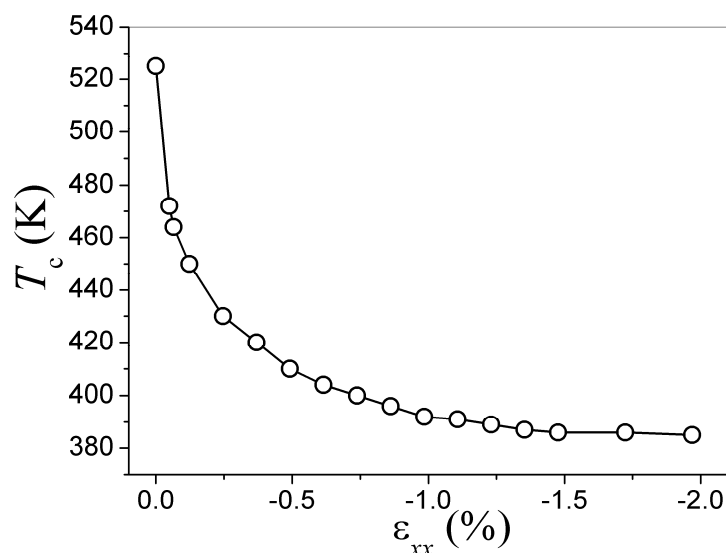


Рисунок 4.9. Залежність критичної температури від деформації.

Як видно з рисунку 4.9, спочатку навіть невелика деформація сильно зменшує критичну температуру по відношенню до об'ємного недеформованого зразка ($\varepsilon_{xx} = 0$), для помірних значень деформацій критична температура змінюється на незначну величину, і потім ефект зменшення температури виходить на насичення, як часто спостерігається на експерименті для надграток залізо-ванадій [35].

Також цікаво розглянути залежність критичної температури від деформації в логарифмічному масштабі (див. рисунок 4.10). Рисунок 4.10 показує, що у інтервалі деформацій $0.05\% < |\varepsilon_{xx}| < 1.5\%$, теоретична залежність критичної температури від величини деформації/напруження експоненціальна, у відповідності до експоненціальної температурної залежності внутрішнього тиску (див. Рів. (4.18)).

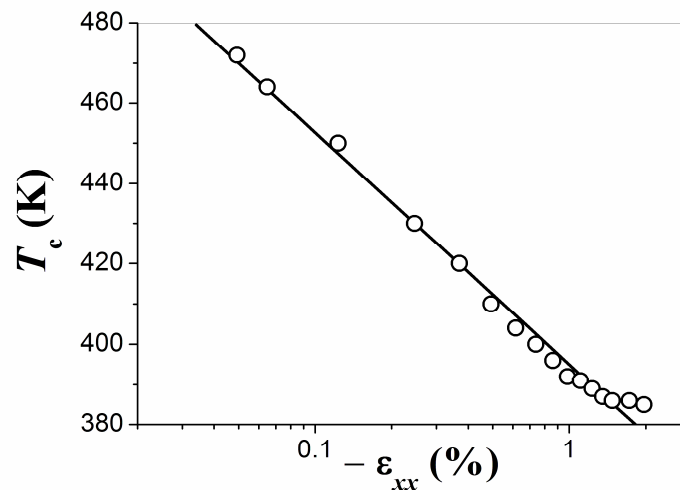


Рисунок 4.10. Теоретичні величини критичної температури для $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення в залежності від деформації зразка металу, намальовані у логарифмічному масштабі. Пряма лінія показує лінійну апроксимацію теоретичних результатів.

Теорія показує, що на поглинання водню впливає той ефект, що у аксіально напруженій плівці водень буде займати краще октаедричні O_2 позиції. Цей висновок також застосовний для емпіричного закону Сівертса, який виражається першим доданком у рівнянні (4.17). Те, що водень краще займає

октаедричні O_z позиції в математичному сенсі впливає у ненульові значення параметру порядку η_0 (як показано на рисунку 4.7 для ненульового значення механічного напруження), який входить до другого доданку у рівняння (4.17), Δc_H . Зміна у величині концентрації водню (Δc_H) залежить від величини механічного напруження, що у такий спосіб зумовлює значне відхилення початкового фрагменту кривої розчинності від закону Сівертса. Результати розрахунків кривих розчинності показані на рисунку 4.11, який ілюструє залежність квадратного кореня від тиску газу водню \sqrt{p} від величини концентрації водню c_H , розраховану для невеликої величини механічного напруження. Штрихована лінія на рисунку 4.11 показує лише закон Сівертса, який відповідає початковому сегменту кривої розчинності, в той час як суцільна лінія показує всю криву розчинності. Теоретичні розрахунки показують, що саме наявність механічного напруження зумовлює відхилення кривої розчинності від закону Сівертса, що спостерігається при наближенні величини тиску газу водню до критичної величини тиску, яка ініціює фазове перетворення. При нульовому значенні аксіального напруження крива розчинності співпадає із законом Сівертса до самого плато на кривій розчинності.

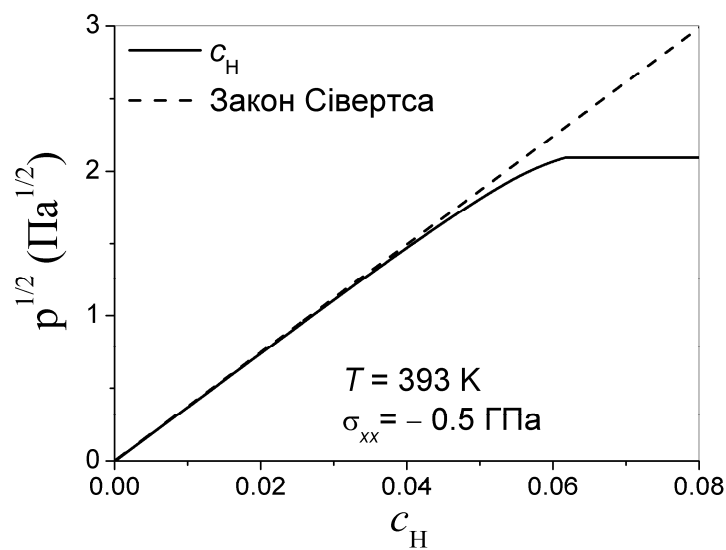


Рисунок 4.11. Вплив аксіального напруження на область низької концентрації кривої розчинності.

На рисунку 4.12 показано залежність квадратного кореня від тиску газу водню \sqrt{p} від величини концентрації водню c_H , розраховану для великої величини механічного напруження. Суцільна лінія на рисунку 4.12 показує теоретичну залежність тиску водню від його концентрації. Експериментальні величини показані точками. Штриховані лінії на рисунку 4.12 показують закон Сівертса, виражений першим доданком у рівнянні (4.15). Пунктирна лінія на рисунку відповідає емпіричному закону Сівертса, який традиційно визначається як лінійна апроксимація експериментальних величин, отриманих у області низьких концентрацій водню. З рисунків 4.11 та 4.12 видно, що аксіальне напруження збільшує емпірично визначаємо величину K , яка входить до закону Сівертса (Рів. (4.18)).

Порівняння рисунків 4.11 та 4.12 показує, що чим більше аксіальне напруження, тим більше відхилення початкового фрагменту кривої розчинності від лінійності. Більш того, рисунок 4.12 доводить, що аксіальне механічне напруження спричиняє відхилення кривої розчинності від закону Сівертса при достатньо низьких концентраціях водню, а перехідна область залежить від стану напруженості абсорбуючого шару.

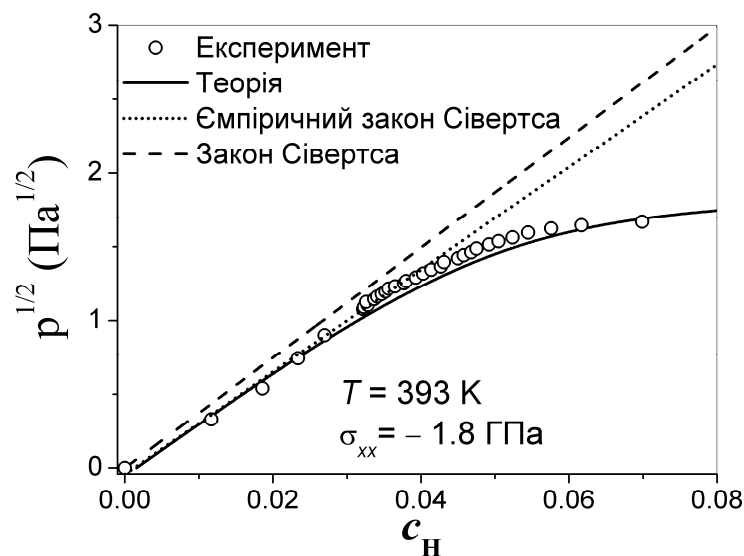


Рисунок 4.12. Початковий сегмент кривої розчинності, розрахований для аксіального напруження, характерного для тонкої плівки ванадію. Штрихована лінія показує реальний закон Сівертса, в той час як точки

показують емпіричний закон Сівертса. Кружки відповідають експериментальним точкам, суцільна лінія ілюструє теоретичну залежність.

На рисунку 4.13 показані експериментальні та теоретичні криві розчинності, виміряні та розраховані для різних температур зразка металу. Експериментальні криві розчинності були отримані в роботі [14] для плівок ванадію товщиною 10 та 50 нанометрів. На рисунку 4.13 (а) та (б) показані результати, отримані для плівки товщиною 10 та 50 нанометрів, відповідно. Як видно з Рис. 4.13, добре узгодження між експериментальними та теоретичними кривими досягнуто для області концентрацій водню у металі $0 < c_H < 0.4$. Відхилення теорії від експериментальних даних при високих концентраціях пов'язано з тим фактом, що закон Сівертса, який використовувався у теоретичних розрахунках для конвертації теоретичної змінної (внутрішнього тиску) з експериментальною (тиск газу водню), при високих концентраціях вже не застосовний.

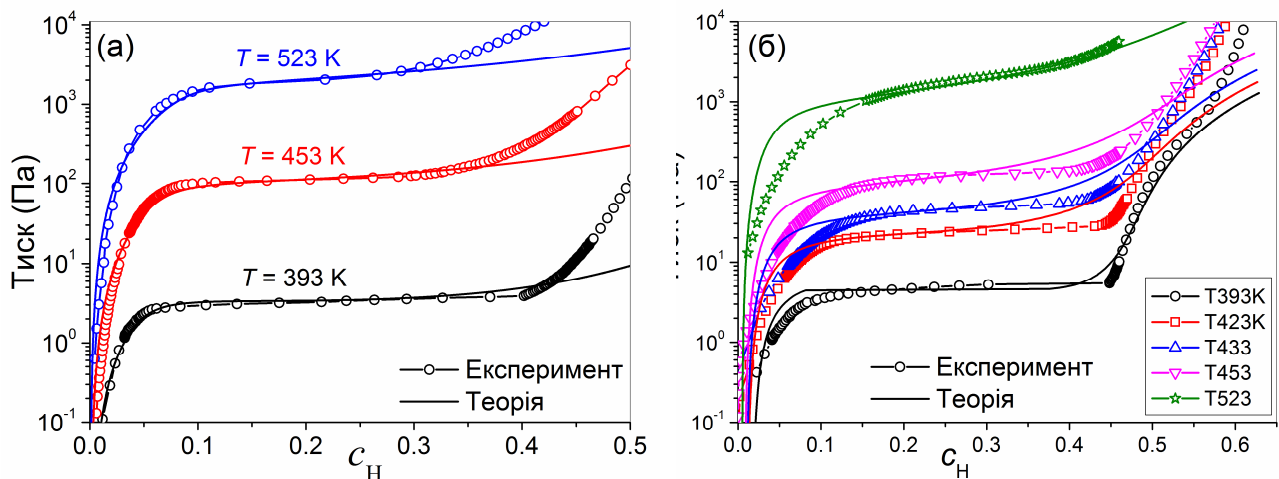


Рисунок 4.13. Експериментальні (точки) та теоретичні (лінії) криві розчинності, виміряні у роботі [14] та розраховані за допомогою теорії Ландау для різних температур зразка металу ванадій. Товщина тонкої плівки рівна 10 (а) та 50 (б) нанометрам.

На рисунку 4.14 показані експериментальні та теоретичні початкові сегменти кривих розчинності, які відповідають закону Сівертса. Як видно з рисунку, закон Сівертса добре описує початкові сегменти кривих розчинності. При збільшенні концентрації водню в зразку металу, закон Сівертса вже не може застосовуватися для опису розчинності водню в кристалі, адже він описує концентрацію водню у неупорядкованій фазі, а саме фазове перетворення водню, яке відповідає впорядкуванню водню в металі, виходить поза меж його застосовності.

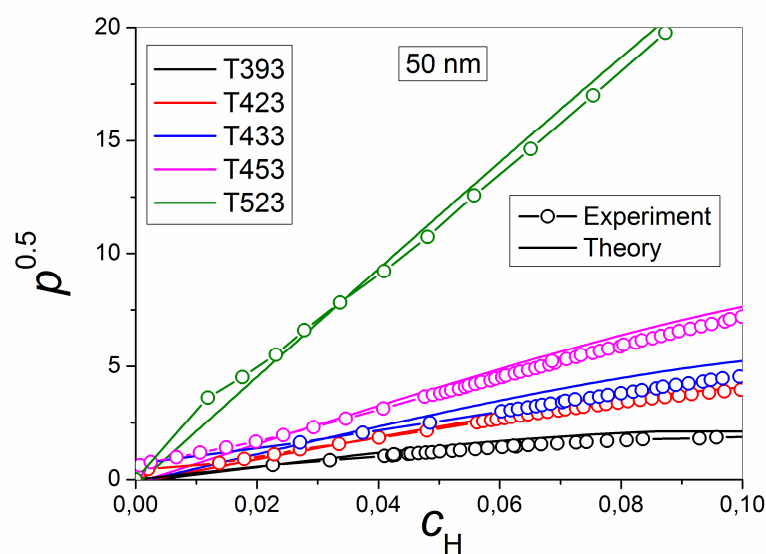


Рисунок 4.14. Експериментальні (точки) та теоретичні (лінії) початкові сегменти кривих розчинності, виміряні та розраховані для різних температур тонкої плівки ванадію (товщина плівки 50 нанометрів).

Варто зазначити, що теорія не використовувала ніяких параметрів підгону для моделювання кривих розчинності та їх температурної залежності – спочатку визначалися енергетичні коефіцієнти з рівнянь (4.14) для однієї кривою розчинності, а решта кривих розчинності, отримані для вищих температур зразка металу, визначалася вже з температурної залежності хімічного потенціалу (див. Рів. (4.22)). На рисунку 4.15 показані температурні залежності хімічного потенціалу, отримані для тонких плівок ванадію різної товщини у 10 та 50 нанометрів. Отримані теоретично лінійні температурні

залежності хімічного потенціалу близькі до експериментальної лінійної температурної залежності, отриманої в роботі [15].

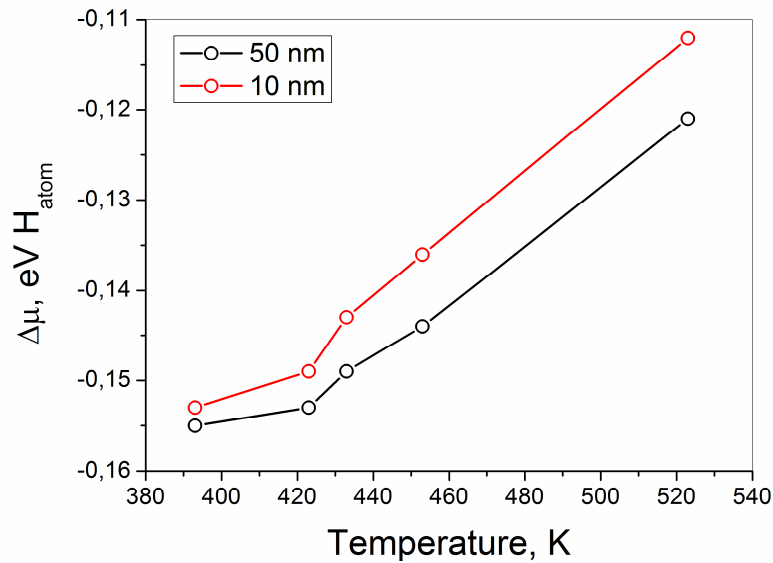


Рисунок 4.15. Температурні залежності хімічного потенціалу, отримані для плівок ванадію товщиною в 10 та 50 нанометрів.

Отже врахування аксіального напруження, яке виникає у тонких плівках через невідповідність параметрів кристалічної ґратки плівки та підкладки, дозволяє кількісно описувати експериментальні криві розчинності та досягати доброго узгодження між теоретичними розрахунками та експериментальними результатами.

Фізична причина впливу тетрагонального викривлення кристалічної ґратки на криві розчинності може бути пояснена у термінах пружних диполів, введених у роботі [11]. Сам по собі ізотропний внутрішній тиск, $p^{(in)}$, не понижує симетрію кристалічної ґратки, але наближує елементарні пружні диполі, створені атомами водню в кристалічній ґратці металу, один до одного. Макроскопічний дипольний момент виникає коли внутрішній тиск перевищує порогову величину і концентрація (або взаємодія між атомами) водню становиться достатньо високою (сильною) для спричинення впорядкування атомів вздовж одного з кристалографічних напрямків $\langle 001 \rangle$. Поява поля дипольної деформації понижує симетрію кристалічної ґратки металу і

впливає у кубічно-тетрагональне ($\alpha \rightarrow \beta$) фазове перетворення водню. На відміну від внутрішнього тиску, аксіальне напруження деформує кубічну гратку металу і понижує кубічну симетрію кристалу. Це провокує $\alpha \rightarrow \beta$ фазове перетворення водню, яке не супроводжується зміною симетрії, але проявляє себе як різке збільшення концентрації адсорбованого водню при постійному тиску газу водню, що спостерігається на кривих розчинності у вигляді платоподібних сегментів.

Отже, порівняння експериментальних та теоретичних результатів показує, що теорія Ландау являється відмінним інструментом для опису $\alpha \rightarrow \beta$ фазових перетворень водню у гідридах транзитних металів, таких як ванадій. У теоретичному базисі враховувалася лише пружна частина енергії, в той час як зміни в електронній щільності ігнорувалися. Було побудовано теоретичну модель на основі теорії фазових переходів Ландау, яка враховує взаємозв'язок між симетрією кристалічної гратки металу та просторовим перерозподілом водню. Теоретична модель описує фазові перетворення водню в об'ємних зразках та тонких плівках металів. Був складений багатокомпонентний параметр порядку, який описує перерозподіл водню в металі. Параметр порядку складався з двох компонент. Перша компонента – це ізотропна компонента, яка пропорційна повній концентрації водню в металі, і яка викликає ізотропне розширення кристалічної гратки. Друга компонента – це анізотропна компонента, яка виникає за рахунок впорядкування водню вздовж одної кристалографічної вісі, і яка пропорційна до ймовірностей знаходження водню вздовж виділених осей кристалу, впорядкування водню вздовж певної вісі приводить до тетрагональної деформації кристалічної гратки. Врахування зв'язку цього параметру порядку з симетрією кристалічної гратки металу дозволяє теоретично моделювати розчинність водню в тонких плівках та об'ємних зразках металів. Було отримано вираз для потенціалу Гіббса системи водень-метал, в якому врахована пружна взаємодія між воднем та кристалічною граткою металу. Мінімізуючи потенціал Гіббса по параметру порядку знаходяться квазі-рівноважні стани, які проходить система при фазовому

перетворенні. Було показано, що тиск водню не пов'язаний напряму з параметром порядку фазового перетворення водню, а впливає на характеристики фазового перетворення через перенормування енергетичних коефіцієнтів. Було отримано вирази для ліній лабільності фаз водню в металі та отримано теоретичні залежності концентрації водню у металі від тиску газу водню для побудови кривих розчинності водню в металах.

Також, в були побудовані теоретичні криві розчинності водню в металі (на площині змінних тиск водню-концентрація водню в металі) для тонких плівок та об'ємних зразків металу ванадію. Порівняння теоретичних кривих розчинності з експериментальними показує, що за допомогою теорії Ландау можна теоретично моделювати основні характеристики експериментальних кривих розчинності, як то: підвищення горизонтальних платоподібних сегментів (які відповідають фазовому перетворенню водню) на кривих розчинності при збільшенні температури; звуження платоподібних сегментів при нагріванні зразку металу та зникнення фазового перетворення водню при температурі вище критичної. При врахуванні аксіального механічного напруження, яке присутнє у тонких плівках та надгратках на відміну від об'ємних зразків металу, було показано, що аксіальне напруження понижує симетрію кристалічної ґратки металу і у такий спосіб сприяє фазовому перетворенню водню. Таким чином, аксіальне напруження значно змінює результати теоретичних розрахунків і забезпечує кількісне узгодження між експериментальними та теоретичними кривими розчинності. Розрахунки показують, що:

- 1) критична температура фазового перетворення водню зменшується експоненціально при збільшенні механічного напруження;
- 2) аксіальне напруження звужує інтервал застосовності закону Сівертса;
- 3) аксіальне напруження збільшує емпірично визначаєму величину K , яка входить до закону Сівертса.

4.5. Висновки четвертого розділу

У даному розділі роботи теорія фазових переходів у кристалах з дефектами пристосована до опису фазових переходів водню в об'ємних зразках та, що найбільш важливо, у тонких плівках металів. Це стало можливим завдяки аналогії між двома фізичними ефектами – зміною симетрії просторового розподілу точкових дефектів кристала, спричиненою фероеластичним фазовим переходом, та зміною симетрії просторового розподілу адсорбованих металом атомів водню внаслідок підвищення їх концентрації. Побудована теорія описала експериментально спостережені відмінності у процесах розчинення водню в об'ємних зразках та тонких плівках. Це дозволило зробити наступні висновки:

1. З ймовірностей розташування атомів водню у певних позиціях кристалічної ґратки ванадію можна утворити однокомпонентний та двокомпонентний параметри порядку. Однокомпонентний параметр порядку є пропорційним до концентрації водню в металі і описує ізотропне розширення кристалічної ґратки атомами водню. Двокомпонентний параметр порядку описує переважне розташування водню вздовж однієї з кристалографічних осей $\langle 100 \rangle$, внаслідок дифузії з тетраєдричних до октаєдричних позицій, що має характер фазового переходу, індукованого збільшенням концентрації водню.
2. Розвинена теорія описала експериментальний факт, згідно з яким присутнє у тонких плівках аксіальне механічне напруження зменшує пороговий тиск (згідно теорії, на 25-30% у порівнянні з об'ємними зразками).
3. Вперше показано, що критична температура фазового перетворення водню зменшується експоненціально при збільшенні механічного напруження, передбачене теорією зменшення критичної температури сягає 110 К для напруження -0.9 ГПа, яке відповідає деформації в -0.5% завбільшки.

4. Теоретичні криві розчинності водню кількісно узгоджуються з експериментальними, отриманими для тонких плівок ванадію, в інтервалі концентрацій водню від 0 до 0.4.

5. Аксіальне напруження, яке присутнє у тонких плівках та надгратках металів, звужує інтервал застосовності закону Сівертса та збільшує емпірично визначаєму величину K , яка входить до цього закону.

Список використаних джерел

- [1] Schober, T. (1996). Hydrogen metal systems I.
- [2] Bloch, J., Hjörvarsson, B., Olsson, S., & Brukas, R. (2007). Reversible structural change and thermodynamic properties of hydrogen in thin vanadium films. *Physical Review B*, 75(16), 165418.
- [3] Machida, A., Watanuki, T., Kawana, D., & Aoki, K. (2011). Phase separation of lanthanum hydride under high pressure. *Physical Review B*, 83(5), 054103.
- [4] Machida, A., Watanuki, T., Ohmura, A., Ikeda, T., Aoki, K., Nakano, S., & Takemura, K. (2011). Site dependent hardening of the lanthanum metal lattice by hydrogen absorption. *Solid State Communications*, 151(5), 341-345.
- [5] Schöllhammer, G., Herzig, P., Wolf, W., Vajda, P., & Yvon, K. (2011). First-principles study of the solid solution of hydrogen in lanthanum. *Physical Review B*, 84(9), 094122.
- [6] Alefeld, G. (1972). Phase transitions of hydrogen in metals due to elastic interaction. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 76(8), 746-755.
- [7] Buck, H., & Alefeld, G. (1972). Hydrogen in palladium–silver in the neighbourhood of the critical point. *physica status solidi (b)*, 49(1), 317-327.
- [8] Fukai, Y. (1983). State of hydrogen in BCC metals: Its quantum-mechanical character. *Japanese Journal of Applied Physics*, 22(2R), 207.

- [9] Alefeld, G., & Völkl, J. (1978). Hydrogen in Metals II (Topics in Applied Physics vol 29).
- [10] Horner, H., & Wagner, H. (1974). A model calculation for the α - α' phase transition in metal-hydrogen systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 7(18), 3305.
- [11] Bloch, J., Hjörvarsson, B., Olsson, S., & Brukas, R. (2007). Reversible structural change and thermodynamic properties of hydrogen in thin vanadium films. *Physical Review B*, 75(16), 165418.
- [12] Schober, T. (1996). Hydrogen metal systems I. (Scitec Publ., Zuerich, 1996), Vol. 49-50, Chap. 9.
- [13] Andersson, G., Aits, K., & Hjörvarsson, B. (2002). Hydrogen uptake of thin epitaxial vanadium (001) films. *Journal of alloys and compounds*, 334(1-2), 14-19.
- [14] Prinz, J., Pálsson, G. K., Korelis, P. T., & Hjörvarsson, B. (2010). Combined light and electron scattering for exploring hydrogen in thin metallic films. *Applied Physics Letters*, 97(25), 251910.
- [15] Bloch, J., Pejova, B., Jacob, J., & Hjörvarsson, B. (2010). Hydrogen-vanadium system in thin films: Effect of film thickness. *Physical Review B*, 82(24), 245428.
- [16] Andersson, G., Hjörvarsson, B., & Zabel, H. (1997). Hydrogen-induced lattice expansion of vanadium in a Fe/V (001) single-crystal superlattice. *Physical Review B*, 55(23), 15905.
- [17] Kosogor, A., Hjörvarsson, B., L'vov, V. A., & Wolff, M. (2014). Landau theory for the phase transitions of interstitial hydrogen in strained vanadium. *Physical Review B*, 89(1), 014207.
- [18] Kosogor, A. (2018). Influence of Ferroelastic Phase Transitions on the Spatial Distribution of Point Defects in Real Solids. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 10(3), 03031.
- [19] Barsch, G. R., & Krumhansl, J. A. (1984). Twin boundaries in ferroelastic media without interface dislocations. *Physical Review Letters*, 53(11), 1069.
- [20] Liakos, J. K., & Saunders, G. A. (1982). Application of the Landau theory to elastic phase transitions. *Philosophical Magazine A*, 46(2), 217-242.

- [21] Landau, L. D., & Lifshitz, E. M. (1980). *Course of Theoretical Physics* (Pergamon Press, New York, 1980), Vol. 5.
- [22] Gomonaj, E. V., & L'vov, V. A. (1994). Martensitic phase transition with two-component order parameter in a stressed cubic crystal. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 47(1-2), 9-21.
- [23] Sieverts, A. (1929). Absorption of gases by metals. *Zeitschrift für Metallkunde*, 21, 37-46.
- [24] Prinz, J. (2010). Hydrogen in thin metal films as seen by electron and light scattering. MSc. thesis, Uppsala University.
- [25] Andersson, G., Andersson, P. H., & Hjörvarsson, B. (1999). Effects of varying compressive biaxial strain on the hydrogen uptake of thin vanadium (001) layers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(35), 6669.
- [26] Olsson, S., & Hjörvarsson, B. (2005). Effect of biaxial elastic constraints on H-H interactions in ultrathin vanadium. *Physical Review B*, 71(3), 035414.
- [27] Olsson, S., Blixt, A. M., & Hjörvarsson, B. (2005). Mean-field-like structural phase transition of H in Fe/V (001) superlattices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(13), 2073.
- [28] Olsson, S., Blomquist, P., & Hjörvarsson, B. (2001). Phase transitions of hydrogen in quasi-two-dimensional vanadium lattices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(8), 1685.
- [29] Leiner, V., Zabel, H., Birch, J., & Hjörvarsson, B. (2002). Deuterium in 001-oriented Mo 0.5 V 0.5/V: Density profile on the atomic level. *Physical Review B*, 66(23), 235413.
- [30] Hjörvarsson, B., Andersson, G., & Karlsson, E. (1997). Metallic superlattices: Quasi two-dimensional playground for hydrogen. *Journal of alloys and compounds*, 253, 51-57.
- [31] Wicke, E., Brodowsky, H., & Züchner, H. (1978). *Hydrogen in Metals II*, edited by G. Alefeld and J. Völkl, (Springer-Verlag, Berlin, 1978), Vol. 29, p. 73.
- [32] Andersson, G., Aits, K., & Hjörvarsson, B. (2002). Hydrogen uptake of thin epitaxial vanadium (001) films. *Journal of alloys and compounds*, 334(1-2), 14-19.

- [33] Bloch, J., Pejova, B., Jacob, J., & Hjörvarsson, B. (2010). Hydrogen-vanadium system in thin films: Effect of film thickness. *Physical Review B*, 82(24), 245428.
- [34] Olsson, S., Blomquist, P., & Hjörvarsson, B. (2001). Phase transitions of hydrogen in quasi-two-dimensional vanadium lattices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(8), 1685.
- [35] Pálsson, G. K., Wälde, M., Amft, M., Wu, Y., Ahlberg, M., Wolff, M., ... & Hjörvarsson, B. (2012). Hydrogen site occupancy and strength of forces in nanosized metal hydrides. *Physical Review B*, 85(19), 195407.

РОЗДІЛ 5

ЗАКРИТИЧНИЙ РЕЖИМ ДЕФОРМАЦІЇ МАРТЕНСИТНИХ СПЛАВІВ

5.1. Моделювання петель гістерезису під час температурно- та стрес-індукованих мартенситних перетворень

Як відомо, гістерезис є однією з основних властивостей фероеластичних фазових перетворень. Виробництво та наукове дослідження сплавів з надзвичайно малим гістерезисом є однією з сучасних тенденцій технології сплавів з ефектом пам'яті форми [1–6]. Зокрема, було сформульовано дві головні умови, які забезпечують спостереження безгістерезисних фероеластичних фазових перетворень:

- 1) відсутність зміни об'єму під час МП;
- 2) ідеальна відповідність між кристалічними ґратками аустенітної та мартенситної фаз, яка призводить до існування недеформованої площини габітуса (площина розділу між просторовими доменами аустенітної та мартенситної фаз) [1–3].

Ці умови були успішно використані як керівництво для синтезу сплавів з ефектом пам'яті форми, які показують знижений ефект гістерезису [4–6]. Однак, виявилось, що МП у потрійних сплавах Ti–Ni–Cu та Ti–Ni–Pd показують помітний термічний гістерезис (≥ 20 K) навіть у випадку коли задовольняються умови 1) та 2) [4, 6]. Цей факт буде пояснений у цьому підрозділі за допомогою теорії Ландау для кристалів з дефектами. Згідно цієї теорії деформація МП є рушійною силою для просторової реконфігурації кристалічних дефектів під час та після МП. Реконфігурація дефектів сильно змінює температури МП, порогове напруження, яке ініціює стрес-індуковане МП, та пружні властивості сплаву. Розроблена теорія була сформульована для того, щоб представити процес реконфігурації дефектів у рамках рівноважної термодинаміки. Як було показано у Розділі 3, дана теорія добре описує вплив старіння мартенситу на температурно- та стрес-індуковані МП у випадку коли

час старіння значно перевищує тривалість циклу; реконфігурація дефектів під час МП не розглядалась.

До сих пір петлі гістерезису, отримані під час температурно- та стрес-індукованих МП, ще не розглядались у рамках теорії Ландау. У даному підрозділі теорія Ландау для кристалу з дефектами застосована для моделювання петель гістерезису, отриманих під час температурно- та стрес-індукованих МП. Показано, що реконфігурація дефектів, яка відбувається під час мартенситних перетворень, може спричиняти помітний гістерезис, навіть при надзвичайно малій ($\sim 0.1\%$) зміні об'єму під час МП та ідеальній відповідності між кристалічними ґратками аустенітної та мартенситної фаз, тобто коли умови 1) та 2) справджуються. Важливо, що змодельовані криві напруження–деформація мають усі істотні ознаки експериментальних кривих. Більш того, моделювання в режимі реального часу розкриває можливість помітної залежності гістерезису від тривалості замкнутого циклу перетворення.

Важливий результат даного розділу полягає в наступному. В роботі [7] було показано, що: а) зміна аксіального механічного напруження індукує фазовий перехід першого роду із фероеластичного типу лише тоді, коли температура сплаву нижче, ніж певна критична температура T^* ; б) зміна температури призводить до фазового переходу першого роду у аксіально напруженому сплаві лише тоді, коли напруження нижче, ніж критичне напруження σ^* . В іншому випадку зміна напруження або температури призводить до поступової деформації кристалічної ґратки. В даному розділі буде показано, що а) гістерезис стрес-індукованого МП не зникає, навіть якщо температура сплаву суттєво перевищує T^* ; б) гістерезис температурно-індукованого МП не зникає, навіть якщо напруження сплаву суттєво перевищує σ^* . Це означає, що ефект гістерезису можна спостерігати навіть за відсутності МП.

Основи теорії Ландау для магнітоструктурних фазових перетворень кристалу з дефектами викладені у Розділі 2. Розроблена теорія базується на очевидному принципі: деформація кристалічної ґратки завжди викликає

просторову реконфігурацію підсистеми дефектів і навпаки, реконфігурація підсистеми дефектів завжди супроводжується викривленням кристалічної ґратки. Відповідно до цього, теорія передбачає існування багатокomпонентного параметру порядку. Компоненти η_{1-6} цього параметру трансформаційно еквівалентні до лінійних комбінацій компонент тензора деформацій. Повільна реконфігурація дефектів після та під час МП призводить до появи внутрішнього напруження.

Конфігураційний параметр та внутрішнє напруження рівні нулю у аустенітній фазі. Деформація параметрів кристалічної ґратки під час МП приводить до просторової реконфігурації точкових дефектів та викликає внутрішнє напруження. Важливо, що величина напруження, яка відповідає рівноважній величині деформації МП, не може бути досягнута одразу після МП, тому що реконфігурація дефектів пов'язана з процесами дифузії, які відбуваються у кристалі. Завдяки цьому величини компонент конфігураційного параметру порядку $\eta_\alpha(t)$ та відповідні термодинамічні властивості сплаву змінюються з часом після МП. Характерні часи зміни термодинамічних властивостей перевищують тривалість МП у реальних експериментах, але як буде показано нижче ці зміни не можна не враховувати. Для того, щоб врахувати цей аспект термодинамічної поведінки сплавів з ефектом пам'яті форми, повинно розглянути часові залежності конфігураційного параметру порядку та внутрішнього напруження.

Потенціал Гіббса кристала з дефектами, що проходить кубічно-тетрагональне МП описується рівнянням (3.4), а компоненти параметра порядку *у відсутності аксіального напруження* виражаються рівняннями (3.6) – (3.7).

Розглянемо трансформаційну поведінку *z*-варіанту мартенситної фази *під дією аксіального напруження* $\sigma(t) \equiv \sigma_{zz}(t)$. Як відомо, при мартенситному перетворенні справджується тенденція до збереження об'єму. В такому випадку $v_{MT} \ll \varepsilon_{zz}$, а отже справедливе співвідношення $\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} \approx -\varepsilon_{zz}$. Таким чином,

ненульові компоненти напруження та параметру порядку, пов'язані з величинами напруження і деформації наступним чином

$$\sigma_3 = 2\sigma_{zz}, \quad u_3 \approx 3\varepsilon_{zz}. \quad (5.1)$$

Оскільки всі інші компоненти напруження дорівнюють нулю, величина u_2 залишається рівною нулю. Ненульова компонента $u_3 = u_0 \approx 3\varepsilon_{zz}$ задовольняє рівняння

$$3c_2^*(T, t)\varepsilon_{zz} + 9a_4^*(t)\varepsilon_{zz}^2 + 27b_4\varepsilon_{zz}^3 - \sigma_{zz}^{(eff)}(t)/3 = 0, \quad (5.2)$$

яке є результатом умов мінімуму для потенціалу Гіббса (3.4), нагадаємо, що "ефективне" напруження $\sigma_\alpha^{(eff)}(t) = \sigma_\alpha + \sigma_\alpha^{(i)}(t)$ є сумою напруження, викликаного механічним навантаженням зразка сплаву, та внутрішнього напруження. Рівняння (5.2) має два рішення $\varepsilon_{zz} \equiv \varepsilon_A$ та $\varepsilon_{zz} \equiv \varepsilon_M$, які відповідають напруженим аустенітній та мартенситній фазам, відповідно. У змішаному двофазному стані, який виникає в ході фазового перетворення першого роду, деформація виражається як

$$\varepsilon = f_M \varepsilon_M + (1 - f_M) \varepsilon_A, \quad (5.3)$$

де f_M це об'ємна частка мартенситної фази в двофазному стані.

Рівняння (5.2), (5.3) дозволяють моделювання в реальному часі петель гістерезису, які характеризують МП сплавів з ефектом пам'яті форми. Для цього потрібно намалювати фазову діаграму на площині змінних напруження–температура. Для кубічно-тетрагонального МП, лінії лабільності для мартенситної та аустенітної фаз були отримані у роботі [8] та виражаються як

$$\begin{aligned}\sigma_{\max}^{(eff)}(T,t) &= -\frac{16c_t^*(t)}{9a_4^*(t)} \left[1 + \left(1 - \frac{3\theta(T,t)}{4} \right)^{1/2} \right]^2 \left[1 - 2 \left(1 - \frac{3\theta(T,t)}{4} \right)^{1/2} \right], \\ \sigma_{\min}^{(eff)}(T,t) &= -\frac{16c_t^*(t)}{9a_4^*(t)} \left[1 - \left(1 - \frac{3\theta(T,t)}{4} \right)^{1/2} \right]^2 \left[1 + 2 \left(1 - \frac{3\theta(T,t)}{4} \right)^{1/2} \right],\end{aligned}\quad (5.4)$$

де $\theta(T,t) = c_2^*(T,t) / c_t^*(t)$ це безрозмірна температура.

Рівняння (5.4) показує, що часова залежність коефіцієнтів енергії спричиняє часову залежність критичних величин $\sigma_{\max}^{(eff)}(T,t)$ та $\sigma_{\min}^{(eff)}(T,t)$ прикладеного напруження $\sigma(t)$.

Спочатку розглянемо стрес-індуковане МП. Цикл напруження–деформація характеризується наступними моментами часу: t_1 та t_2 це моменти початку та кінця прямого МП, відповідно; t_3 та t_4 це моменти часу початку та кінця зворотного МП, відповідно. Якщо величини часу $t=0$ та $t=t_0$ відповідають початку та кінцю замкнутого циклу напруження–деформація, моменти $t=t_0/4$ та $t=3t_0/4$ можна вважати середніми точками прямого та зворотного півциклів деформації, відповідно. Рівняння

$$\sigma(t_0/4) = \sigma_{\max}^{(eff)}(T, t_0/4) - \sigma_{zz}^{(i)}(t_0/4), \quad \sigma(3t_0/4) = \sigma_{\max}^{(eff)}(T, 3t_0/4) - \sigma_{zz}^{(i)}(3t_0/4) \quad (5.5)$$

показують, що у даній теорії гістерезис залежності напруження–деформація виникає тому що $\sigma_{zz}^{(i)}(t_0/4) \neq \sigma_{zz}^{(i)}(3t_0/4)$ та $p^{(i)}(t_0/4) \neq p^{(i)}(3t_0/4)$ (внутрішній тиск перенормовує коефіцієнти енергії (5.2), а внутрішнє аксіальне напруження входить до потенціалу Гіббса явно).

У найпростішому наближенні узагальнені сили, що обумовлюють часові зміни компонентів внутрішнього напруження, можна вважати пропорційними різниці $\sigma^{(i)}(\infty) - \sigma^{(i)}(t)$, де $\sigma^{(i)}(\infty)$ це величина насичення внутрішнього

напруження. У такому випадку внутрішні напруження задовольняють рівняння релаксаційного типу

$$\frac{d\sigma_{\alpha}^{(i)}}{dt} = \frac{\sigma_{\alpha}^{(i)}(\infty) - \sigma_{\alpha}^{(i)}(t)}{\tau_{\alpha}}, \quad (5.6)$$

де $\tau_1 \propto 1/\gamma_1$ та $\tau_{2,3} \propto 1/\gamma_2$ характерні часи зміни компонент напруження, які можна визначити з експериментів по старінню мартенситу [9]. Початкову умову для Рів. (5.6) можна легко сформулювати в тому випадку, коли криві напруження–деформація мають майже горизонтальні плато-подібні сегменти. У такому випадку різниці $|\sigma(t_1) - \sigma(t_2)|$ та $|\sigma(t_3) - \sigma(t_4)|$ є значно меншими аніж величини $|\sigma(t_1)|$ та $|\sigma(t_4)|$, відповідно. (Тут $\sigma(t_{1-4})$ це прикладене напруження, Рів. (5.4).) Таким чином, можна вважати, що мартенситна фаза з'являється та зникає при середніх величинах прикладеного напруження $\sigma(t_f) = \sigma_c^f(T) = |\sigma(t_1) + \sigma(t_2)|/2$ та $\sigma(t_r) = \sigma_c^r(T) = |\sigma(t_3) + \sigma(t_4)|/2$ для прямого та зворотного МП, відповідно. Отже, Рів. (5.6) повинно вирішуватись з початковою умовою $\sigma_{\alpha}^{(i)}(t_s) = 0$. Відповідне рішення

$$\sigma_{\alpha}^{(i)}(t) = \sigma_{\alpha}^{(i)}(\infty) \left[1 - \exp\left(-\frac{t - t_f}{\tau_{\alpha}}\right) \right] \quad (5.7)$$

описує часову залежність внутрішнього напруження у моменти $t_f < t < t_r$, тобто у мартенситній фазі. Для часового інтервалу $t_r < t < t_0$ часова залежність внутрішнього напруження описується рішенням Рів. (5.7) з умовою $\sigma_{\alpha}^{(i)}(t_r) = \sigma_{\alpha}^{(i)}(\infty) \{1 - \exp[(t_f - t_r)/\tau_{\alpha}]\}$, яка відповідає моменту зникнення мартенситної фази. Це рішення виражається як

$$\sigma_{\alpha}^{(i)}(t) = \sigma_{\alpha}^{(i)}(t_r) \exp\left(-\frac{t-t_r}{\tau_{\alpha}}\right). \quad (5.8)$$

Рівняння (5.8) описує релаксацію внутрішнього напруження в аустенітній фазі.

На практиці проводяться вимірювання з "контролем напруження" та "контролем деформації". Розгляд циклів, керованих напруженням, є більш логічним з точки зору концепції ефективного напруження. Згідно з реальною експериментальною ситуацією для обчислень можна використати лінійну залежність прикладеного напруження від часу. Залежності, що відповідають тривалості циклу 5, 10 та 20 хвилин, схематично показані на Рис. 5.1. Характерні значення напруження показані на рисунку горизонтальними лініями.

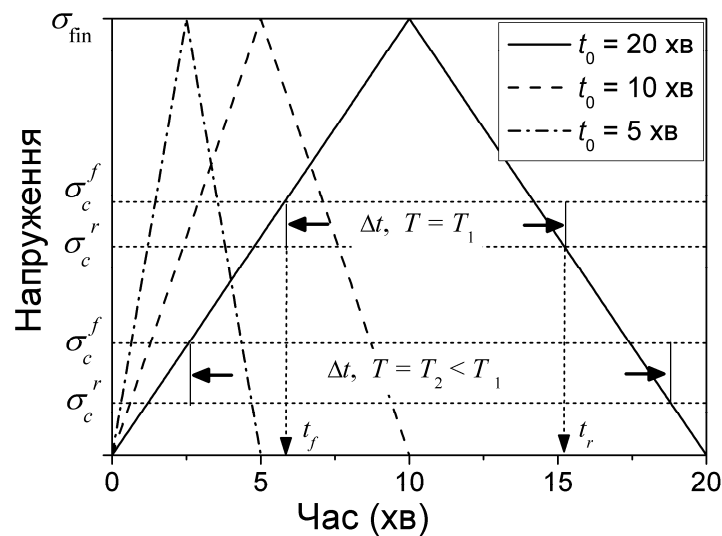


Рисунок 5.1. Схематичне представлення замкненого циклу напруження–деформація, зробленого за 5, 10 та 20 хвилин. Інтервали часу показані стрілками приблизно рівні часам існування мартенситної фази, яка виникла у ході 20-хвилинного циклу, зробленого при різних температурах.

Рисунок 5.1 показує, що: 1) максимальна величина напруження (що досягається в кінці циклу стискання) вважається однаковою для всіх циклів; 2)

чим вища температура тим коротший період часу $\Delta t \equiv t_r - t_f$ існування мартенситної фази. Рівняння (5.7), (5.8) приводять до висновку, що $\sigma_\alpha^{(i)}(t_f) = 0$, $\sigma_\alpha^{(i)}(t_r) \approx \sigma_\alpha^{(i)}(\infty)\Delta t / \tau_\alpha$ якщо $\Delta t / \tau_\alpha \ll 1$, тобто пряме та зворотне МП відбувається за різних значеннях напруження. З огляду на те, що різниця напружень приблизно пропорційна величині Δt , чим довший Δt (тобто чим довший замкнений цикл напруження–деформація або чим нижча температура), тим більш помітний гістерезис залежності напруження–деформація.

Об'ємна доля мартенситу залежить від прикладеного напруження та виражається як

$$f_M(T, t) = \int_{\sigma_{\max}^{(eff)}(T, t)}^{\sigma(t)} P_f(\xi) d\xi \quad (5.9)$$

для прямого МП та

$$f_M(T, t) = 1 - \int_{\sigma(t)}^{\sigma_{\min}^{(eff)}(T, t)} P_r(\xi) d\xi \quad (5.10)$$

для зворотного МП. Тут розподіл ймовірності $P(\sigma)$ прописує інтенсивність процесу появи/зникнення мартенситу під час прямого/зворотного циклу перетворення. Для того, щоб розрахувати криві напруження–деформація будуть використані найпростіші розподіли ймовірності: функція $P_f(\sigma)$ лінійно зростає у інтервалі напружень $\sigma_{\min}^{(eff)}(T, t_1) < \sigma < [\sigma_{\min}^{(eff)}(T, t_f) + \sigma_{\max}^{(eff)}(T, t_f)] / 2$ та лінійно спадає коли $[\sigma_{\min}^{(eff)}(T, t_f) + \sigma_{\max}^{(eff)}(T, t_f)] / 2 < \sigma < \sigma_{\max}^{(eff)}(T, t_2)$; функція $P_r(\sigma)$ лінійно зростає у інтервалі напружень $\sigma_{\max}^{(eff)}(T, t_3) < \sigma < [\sigma_{\min}^{(eff)}(T, t_r) + \sigma_{\max}^{(eff)}(T, t_r)] / 2$ та лінійно спадає коли $[\sigma_{\min}^{(eff)}(T, t_r) + \sigma_{\max}^{(eff)}(T, t_r)] / 2 < \sigma < \sigma_{\min}^{(eff)}(T, t_4)$. Розрахунки показують, що використання інших обґрунтованих розподілів ймовірності значно не змінює результати розрахунків.

Слід відмітити, що Рів. (5.2), (5.4) дозволяють розрахувати температурну залежність деформації $\varepsilon_{zz}(T)$ якщо відома часова залежність температури сплаву.

Розглянемо репрезентативний сплав, що проходить кубічно-тетрагональне фазове перетворення. Часто зустрічаються плави з температурами початку та кінця МП близькими до $T_{MS} = 280$ К та $T_{MF} = 275$ К. Типові величини відносної зміни об'єму $\Delta V / V = 3 \times 10^{-3}$ [10], деформації МП $\varepsilon_{zz} = -6\%$ [11], модуля Юнга $E(T_{MS}) = 10$ ГПа [12, 13], та похідної $d\sigma(t_1) / dT \approx -3$ МПа/К [11] можна вибрати для розрахунків. Ці характеристики дозволяють визначення коефіцієнтів розкладу Ландау $a_4^*(0) = 24.67$ ГПа, $b_4^* = 137$ ГПа та відношень $a_2 / c_1 = 0.062$, $b_7 / c_1 = -0.343$ (розрахунки коефіцієнтів показані у Розділі 1). Фазова діаграма на площині змінних напруження–температура, розрахована для цих величин коефіцієнтів енергії, показана на Рис. 5.2. Діаграма складається з ліній лабільності аустенітної та мартенситної фаз. Точка перетину цих ліній (T^*, σ^*) це критична точка на фазовій діаграмі. Індуковані механічним напруженням (стрес-індуковані) МП можливі лише в температурному інтервалі $T < T^*$. Вище критичної температури T^* процес деформації не являється фазовим переходом, тобто деформація змінюється поступово, без стрибків у своїй величині.

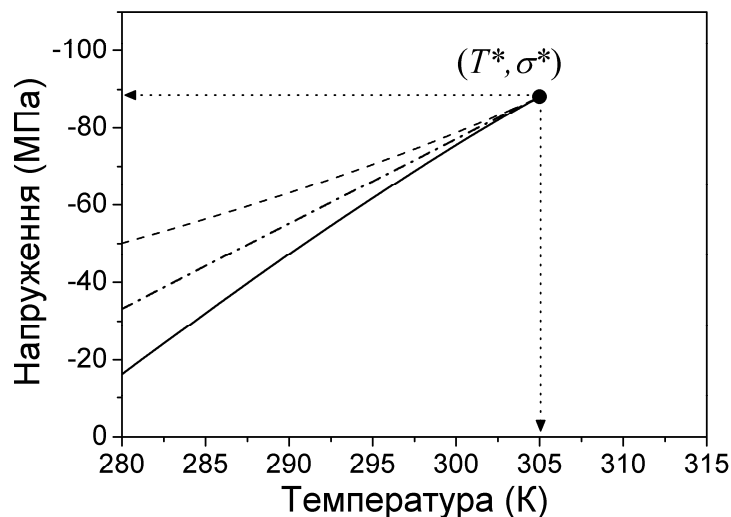


Рисунок 5.2. Фазова діаграма, розрахована для нульового внутрішнього напруження. Суцільні та пунктирні лінії відповідають початку та кінцю кубічно-тетрагонального МП. Штрих-пунктирна лінія показує середні величини напружень, які відповідають початку та кінцю МП. Стрілки

показують координати критичної точки, яка є кінцевою точкою ліній лабільності.

Експериментальні та теоретичні дослідження ефекту старіння мартенситу показують, що величини насичення внутрішніх тиску та аксіального напруження є порядку $P^{(i)}(\infty) = 1$ ГПа, $\sigma_{zz}^{(i)}(\infty) = 10$ МПа, та характерні часи $\tau_1 = 40$ хв., $\tau_3 = 270$ хв. можуть бути використані для розрахунків [9, 14].

Рисунок 5.3 показує петлі гістерезису напруження–деформація розраховані для температур $T < T^*$, $T = T^*$ та $T > T^*$. Петлі напруження–деформація розраховані для температур $T = 290$ К та $T = 305$ К адекватно відображають головні властивості деформаційної поведінки сплавів з ефектом пам'яті форми під час стрес-індукованих МП. Експерименти, проведені для різних сплавів (див. наприклад, [11, 15]), показують, що підвищення температури сплаву приводить до:

- 1) підвищення плато-подібних сегментів на кривих напруження–деформація;
- 2) зменшення деформації МП;
- 3) звуження петель гістерезису.

Всі ці особливості властиві теоретичним петлям напруження–деформація, показаним на Рис. 5.3. Але найбільш помітний теоретичний результат показаний циклом, обчисленим при температурі $T = 315$ К, яка значно перевищує критичну температуру $T^* = 305$ К. Фазовий перехід не може спостерігатися при цій температурі, але, тим не менш, криві напруження–деформація розраховані для $T = 315$ К мають плато-подібні сегменти і показують істотний гістерезис. Це означає, що спостереження ефекту гістерезису не є достатньою умовою наявності фазового переходу першого роду мартенситного типу: гістерезис процесу деформації може бути викликаний реконфігурацією дефектів кристалу навіть у випадку поступової деформації кристалічної ґратки.

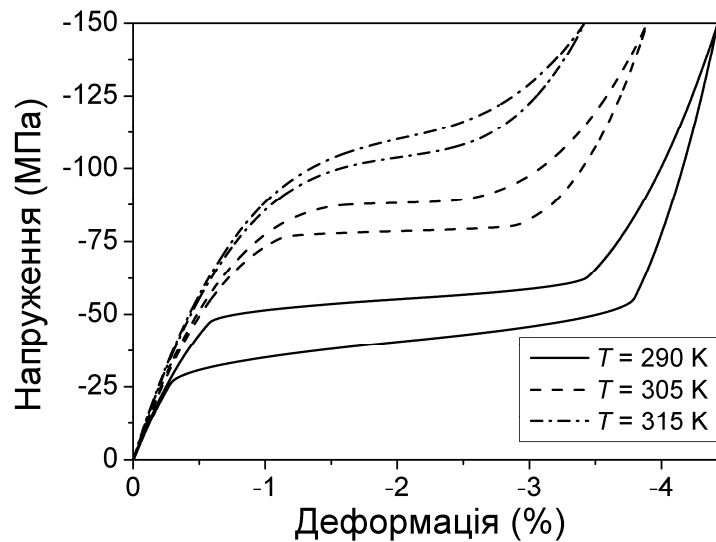


Рисунок 5.3. Петлі гістерезису напруження–деформація. Величина критичної температури, T^* , приблизно рівна 305 К.

Розгляд петель напруження–деформація був здійснений вище для "трикутних профілів напруження" (Рис. 5.1), які найчастіше використовуються в експериментах. Інші реалістичні профілі також можна розглянути. Наприклад, трапецієподібний профіль відповідає експериментальній ситуації, коли сплав стискають, витримують під постійним навантаженням протягом певного інтервалу часу, а потім знімають навантаження. На рисунку 5.4 показана петля напруження–деформація, яка відповідає трапецієподібному профілю. У такому випадку старіння приводить до появи горизонтального сегменту на кривій напруження–деформація, який показаний стрілкою.

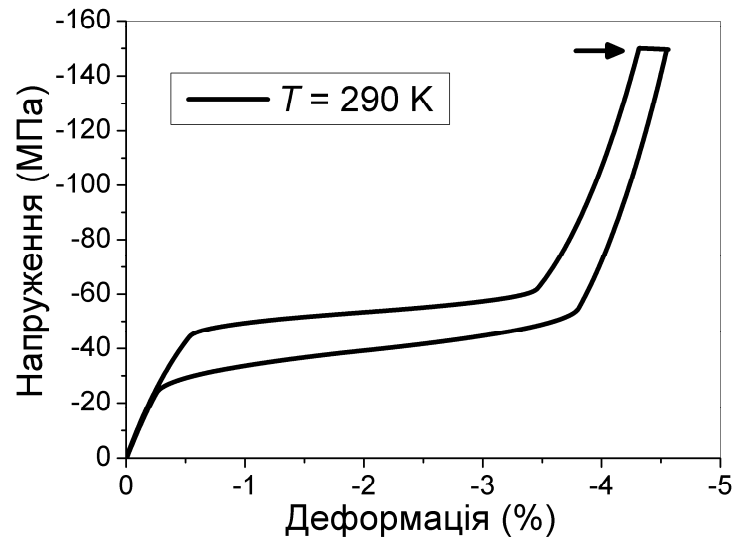


Рисунок 5.4. Петля гістерезису напруження–деформація, яка відповідає трапецієподібному профілю напруження.

Також теорія дозволяє моделювання петель гістерезису деформація–температура. Температурні залежності тетрагонального викривлення аксіально стиснутої кристалічної ґратки, розраховані для величин напруження $\sigma < \sigma^*$, $\sigma = \sigma^*$ та $\sigma > \sigma^*$, показані на Рис. 5.5. Розрахунки проводились для постійних швидкостях зміни температури $dT / dt = \pm 6$ К/хв. під час прямого/зворотного температурного циклу. Даний рисунок ілюструє, що при напруженні $\sigma < \sigma^*$ викривлення ґратки змінюється стрибкоподібно коли температура охолоджуваного сплаву досягає величини $T(\sigma_{\min}^{(eff)})$. Така температурна поведінка є типовою для фазових переходів першого роду. Стрибок викривлення ґратки зникає коли напруження досягає критичної величини σ^* , а отже, плавна температурна залежність викривлення ґратки не вказує на фазовий перехід першого роду при $\sigma \geq \sigma^*$. У такому випадку фазовий перехід другого роду також відсутній, тому що кристалічна ґратка аксіально стиснутого сплаву має тетрагональну симетрію, яка не змінюється на всьому температурному інтервалі.

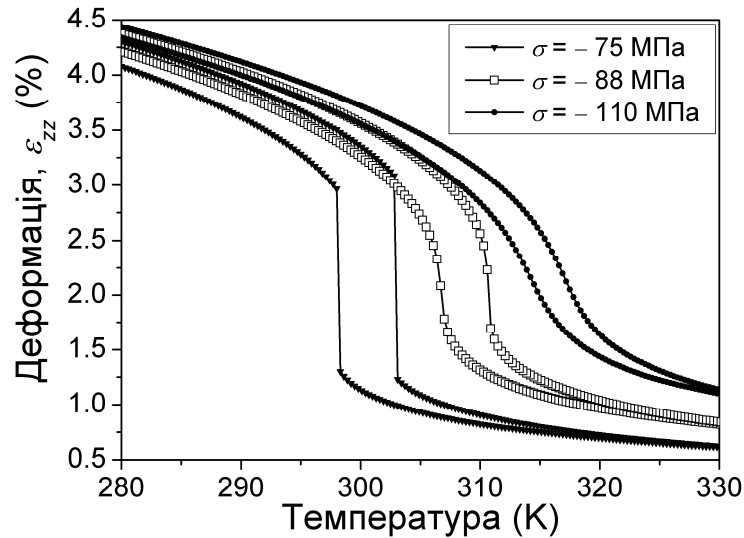


Рисунок 5.5. Петлі гістерезису деформація–температура. Величина критичного напруження, σ^* , приблизно рівна 88 МПа.

Головний момент, показаний на Рис. 5.3 та 5.5, полягає в тому, що ефект гістерезису можна спостерігати, навіть якщо деформаційний процес не має характер фазового переходу.

Необхідними умовами спостереження "реконфігураційного" механізму гістерезису є: 1) наявність мобільних дефектів кристала в зразку сплаву; 2) достатньо довга тривалість циклу перетворення; 3) досить велике значення деформації. Якщо характерні часи реконфігурації дефектів суттєво перевищують тривалість циклу деформації, а температура сплаву перевищує критичну температуру T^* , то спостерігається надзвичайно вузькі петлі напруження–деформації (див. Рис. 5.6(a)).

На рисунку 5.6 явним чином продемонстровано залежність ширини петлі гістерезису напруження–деформація від температури сплаву та тривалості деформаційного циклу. На практиці звуження петлі гістерезису при підвищенні температури сплаву може бути менш вираженим через посилення процесів реконфігурації дефектів. Значну залежність гістерезису від тривалості циклу напруження–деформація можна спостерігати для сплавів, що мають виражений ефект старіння мартенситу.

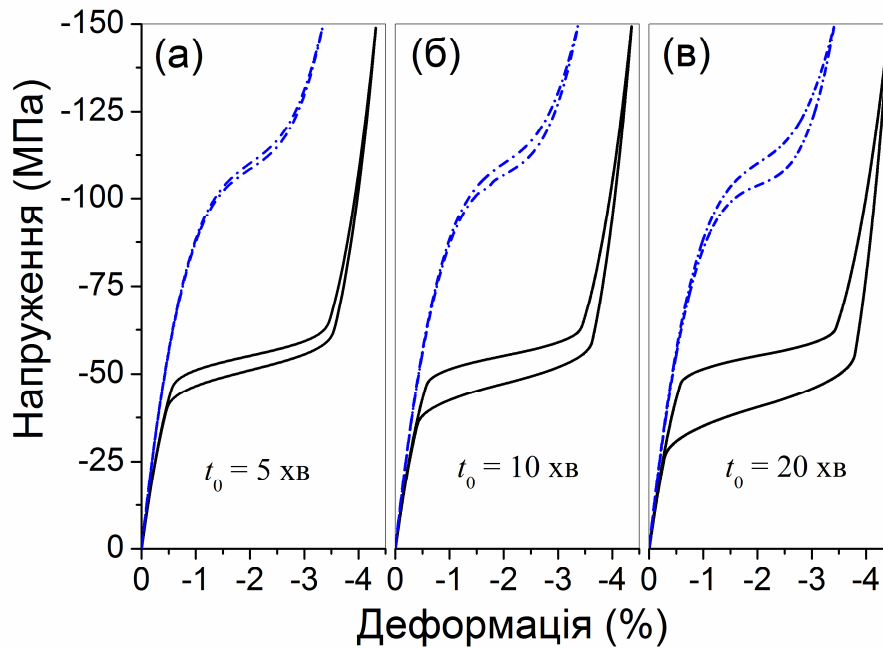


Рисунок 5.6. Цикли напруження–деформація, розраховані для різних температур та тривалостей циклу. Суцільні та пунктирні лінії розраховані для температур сплаву 290 К та 315 К, відповідно.

Гістерезис мартенситних перетворень сильно пов'язаний з функціональними властивостями СЕПФ. В даному підрозділі був досліджений вплив кристалічних дефектів на ширину гістерезису. Фізичний механізм цього впливу можна пояснити простим способом. МП призводить до появи та просторового перерозподілу дефектів кристалу. Ці фізичні процеси можна назвати реконфігурацією підсистеми дефектів. Реконфігурація дефектів призводить до появи залежного від часу внутрішнього напруження. Було показано, що внутрішні напруження, що виникають при прямому та зворотному МП, різні, а ширина гістерезису є приблизно пропорційною різниці напружень.

Таким чином, можна зробити висновок, що концепція залежного від часу внутрішнього напруження дозволяє моделювати у реальному часу петель гістерезису напруження–деформація та деформація–температура. Моделювання показало, що:

1) Величини внутрішніх напружень, оцінені з експериментів по старінню мартенситів, досить великі, щоб зробити помітний внесок у ширину петлі гістерезису, і цей внесок залежить від тривалості циклу деформації. Ширина петлі напруження–деформація також залежить від температури сплаву.

2) Реконфігураційний механізм гістерезису обумовлений наявністю мобільних дефектів кристалу в зразку сплаву. Вплив цього механізму на ширину гістерезису виражений у випадку довгої тривалості циклу деформації та великого значення деформації. Реконфігураційний механізм може бути посилений процесом генерації дефектів кристалу під час деформування кристалічної ґратки.

3) Просторовий перерозподіл дефектів кристалу може бути викликаний не тільки мартенситним перетворенням, але й також поступовою деформацією сплаву. Через це гістерезисний ефект можна спостерігати навіть за відсутності МП. Однак у випадку МП гістерезисний ефект більш виражений, ніж у випадку поступової деформації кристалічної ґратки.

4) Вклад реконфігураційного механізму в загальну ширину гістерезису приблизно пропорційний тривалості циклу деформації. Завдяки цьому реконфігураційний внесок у ширину гістерезису можна оцінити, використовуючи експериментальні цикли гістерезису, що спостерігаються для різної тривалості циклу.

На закінчення слід зазначити, що моделювання розкриває можливість сильного звуження петлі напруження–деформація при підвищеній температурі (див. Рис. 5.6(a)). Цей результат можна вважати кроком вперед у розумінні мартенситних перетворень, подібних до другого роду, що спостерігаються в деяких сплавах з ефектом пам'яті форми (див., наприклад, [15]).

5.2. Гістерезисна та безгістерезисна напружено–деформаційна поведінка монокристалу Ni–Fe(Co)–Ga

Велика деформація сплавів з ефектом пам'яті форми при помірному механічному навантаженні дає можливість численних практичних застосувань цих матеріалів [16, 17]. Особливо багатообіцяючими для практичних застосувань є матеріали, що демонструють велику деформацію МП у поєднанні з вузьким гістерезисом стрес-індукованого МП. Тому синтез та всебічне вивчення таких матеріалів є актуальною задачею [2-5].

В даному підрозділі представлені теоретичні та експериментальні результати дослідження монокристалічного феромагнітного сплаву з ефектом пам'яті форми Ni-Fe(Co)-Ga, який проходить кубічно-тетрагональне МП та демонструє незвичайну трансформаційну поведінку в ході розтяжних напружено–деформаційних тестів. Мартенситне перетворення відбувається за температури $T = 200$ К. Оборотна деформація монокристалу порядку 14% досягається під напружено–деформаційних тестів у широкому інтервалі температур від 143 К до 343 К. В такому температурному інтервалі були виявлені два різних режими поведінки деформації. У першому режимі, при температурі нижче 320 К, петлі напруження–деформація показують гістерезис більш ніж 10 МПа для стрес-індукованих МП. У другому режимі, при температурі вищій за 320 К, були отримані дуже вузькі (близько 1 МПа) петлі напруження–деформація, що вказує на квазіпружний недисипативний характер процесу деформації. Різка зміна деформаційної поведінки СЕПФ в околі критичної температури була передбачена теоретично в попередньому підрозділі за допомогою теорії Ландау для магнітоструктурних фазових перетворень кристалу з дефектами, а потім підтверджена експериментально для монокристалу сплаву Ni-Fe(Co)-Ga. Як буде показано нижче, дана теорія описує основні властивості експериментальних петель напруження–деформація, отриманих для сплаву Ni-Fe(Co)-Ga, в обох вищезгаданих режимах.

Кубічно-тетрагональне МП монокристалічного зразка сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{19}\text{Co}_4\text{Ga}_{27}$ досліджувалось у роботі [18]. Параметри гратки кристалічної структури L_{10} рівні $c_{L_{10}} \approx 0.326$ нм та $a_{L_{10}} \approx 0.380$ нм ($c \approx 0.652$ нм та $a \approx 0.536$ нм в значенні об'ємноцентрованої тетрагональної елементарної комірки). Трансформаційна поведінка сплаву досліджувалась за допомогою диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), вимірювання намагніченості та динамічного механічного аналізу (ДМА). ДСК тести проводились зі швидкістю нагрівання/охолодження рівною 5 К/хв. Крива ДСК (Рис. 5.7(а)) показує типові екзотермічні та ендотермічні піки в процесі охолодження та нагрівання, які характеризують пряме та зворотне МП, що відбуваються при 214 К та 218 К, відповідно.

Залежності намагніченості від температури, отримані в магнітному полі 5 мТ при охолодженні та нагріванні зразка, показані на Рис. 5.7(б). Через велику магнітну анізотропію мартенситу порівнянні до кубічної фази, МП добре виражене через різку аномалію на кривій намагніченості. З даних, наведених на Рис. 5.7(б), можна визначити температури прямого та зворотного МП рівні, 213 К та 216 К, відповідно. Спостерігається добре узгодження між результатами випробувань ДСК та магнітними вимірами. Незважаючи на інструментальні обмеження, які не дозволяли записувати повне падіння намагніченості, викликане переходом в парамагнітну фазу, значення температури Кюрі рівне у 360 К, оцінювалось шляхом екстраполяції.

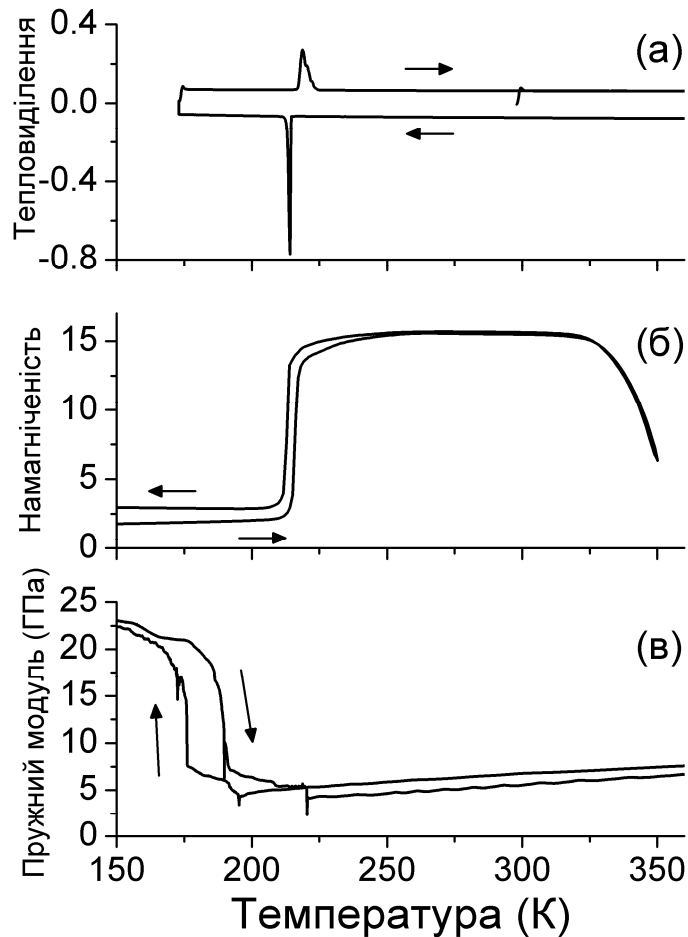
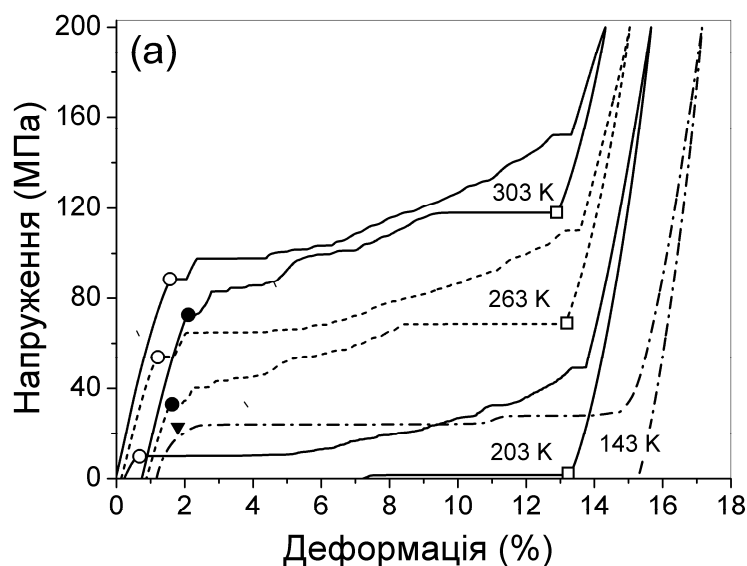


Рисунок 5.7. ДСК крива нагрівання–охолодження (а), залежність намагніченості, виміряна у полі 5 мТ (б) та температурна залежність пружного модулю (в), які показують мартенситне перетворення.

Температурна залежність пружного модуля, виміряна зі швидкістю охолодження/нагрівання рівною 2 К/хв, показана на Рис. 5.7(в). Пряме та зворотне МП відповідають різким стрибкам на цій залежності. Аномалії МП, виявлені в ДМА тестах, систематично зміщені вздовж осі температури у порівнянні з результатами ДСК та магнітних вимірювань, це обумовлено інструментальним обмеженням, пов'язаним з безконтактним положенням теропари зі зразком, але цей ефект зменшується і стає незначним в ізотермічних умовах випробувань. Вимірювання ДМА забезпечують експериментальні докази аномально низького значення пружного модуля ($E \sim 5$ ГПа) у широкому діапазоні температур, вищих температури МП. У цьому діапазоні пом'якшення модуля характеризується постійною величиною

dE/dT . Аналогічні особливості спостерігались у випадку сплавів Ni-Mn-Ga [12]. В статичних вимірюваннях, після зняття кожної залежності напруження–деформація, зразок завжди нагрівався до 473 К із швидкістю 10 К/хв і витримувався при цій температурі протягом 10 хвилин, щоб відновити залишкову деформацію.

На рисунку 5.8 показані експериментальні залежності напруження–деформація, отримані зі швидкістю навантаження-розвантаження 2.5 МПа/хв. Рисунок 5.8(а) показує ці залежності, виміряні нижче або трохи вище кімнатної температури, в той час як Рис. 5.8(б) зображає петлі напруження–деформація, виміряні при підвищених температурах. Видно, що криві напруження–деформація показують нелінійну залежність в обох діапазонах температур, але виражений гістерезис напруження спостерігається лише нижче або трохи вище кімнатної температури. Також цікаво, що спостерігається безгістерезисна нелінійна поведінка дуже великої деформації (до 14%). Зокрема, в роботі [19] доповідалось про спостереження майже лінійної стискаючої пружної деформації у 4.5% з незначним гістерезисом, зареєстрованим для монокристалу Fe₃Pt при температурі 90 К та напруженні 200 МПа [19].



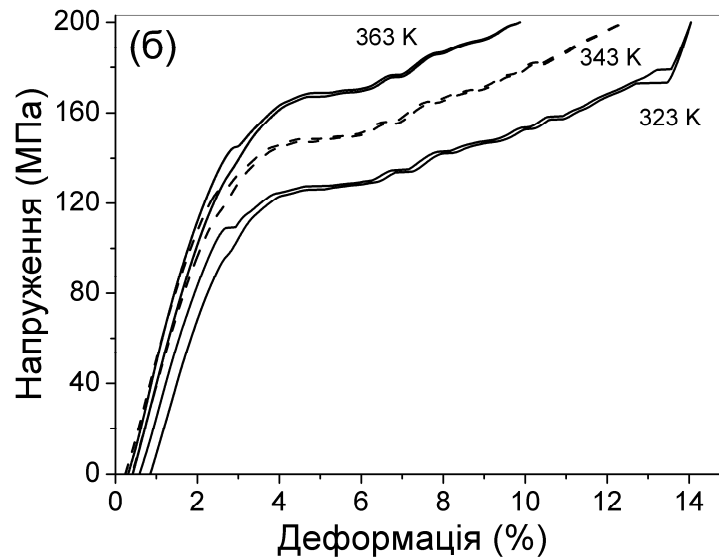


Рисунок 5.8. Експериментальні розтяжні залежності напруження–деформація, виміряні у низькотемпературному діапазоні (а) та високотемпературному діапазоні (б).

Пусті круги та квадрати на Рис. 5.8(а) позначають початкові точки прямого та зворотного МП, відповідно, тоді як суцільні круги відповідають кінцевим точкам зворотних МП. Координати цих точок були використані для визначення експериментальних температурних залежностей напружень мартенсит старт, аустеніт старт та аустеніт фініш. Ці характерні напруження показані на Рис. 5.9. Двосторонні стрілки ілюструють звуження гістерезису стрес-індукованого МП при підвищенні температури. Характерні напруження двійникування-роздвійникування, які відповідають початку переорієнтації мартенситних варіантів, що спостерігаються нижче температури кінця мартенситного перетворення, представлені на рисунках 5.8(а) та 5.9 трикутниками.

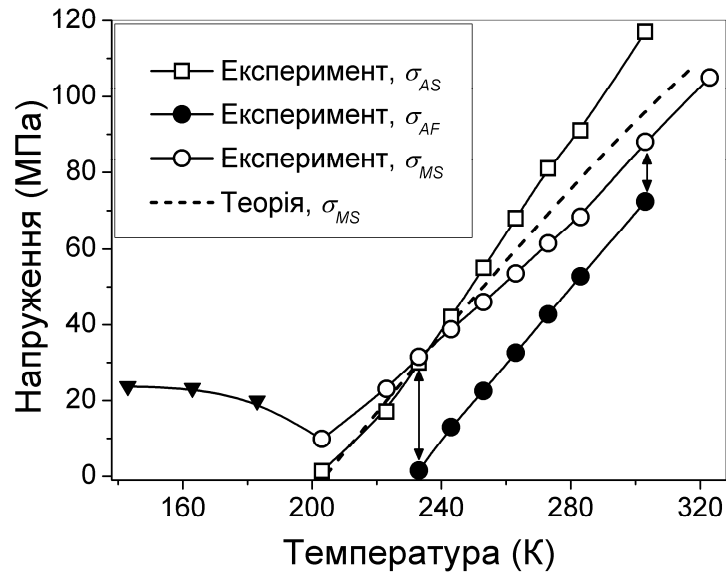


Рисунок 5.9. Експериментальні величини напружень аустеніт старт (пусті квадрати), аустеніт фініш (суцільні круги) та мартенсит старт (пусті круги), отримані за різних температур. Трикутники показують величини порогового напруження, потрібного для початку переорієнтації мартенситу. Штрихована лінія показує теоретичну температурну залежність напруження мартенсит старт.

Повільне підлаштування дефектів кристала до деформованого стану кристалічної ґратки супроводжує цикл деформації. Для визначення впливу реконфігурації дефектів на процес деформації були виконані швидкі та повільні цикли компресії-декомпресії. Суцільні та пунктирні лінії на рисунку 5.10 показують фрагменти залежностей напруження–деформація, отриманих під час двох циклів зворотного перетворення, що виконуються при однаковій температурі, але з різною швидкістю. "Вертикальна відстань" між суцільними та пунктирними лініями (позначена вертикальними стрілками) є приблизно постійною і порівняною за величиною з шириною петлі гістерезису, виміряною при 323 К (див. Рис. 5.7(б)). Будучи пов'язаним зі впливом дефектів, це означало б, що в ідеальній кристалічній ґратці цикл деформації повинен бути безгістерезисним. Теоретичний аналіз цього висновку буде представлений нижче.

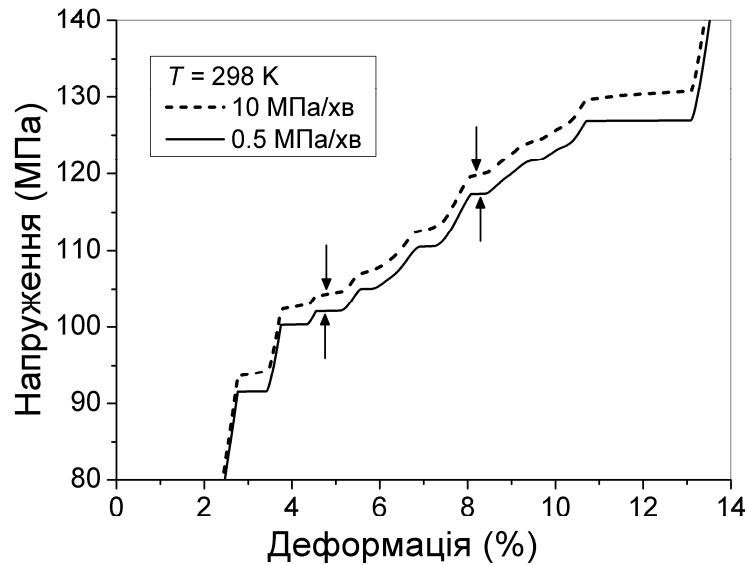


Рисунок 5.10. Порівняння "повільного" та "швидкого" циклів деформації (експеримент).

Математичні рівняння для опису надпружної поведінки сплавів з ефектом пам'яті форми в рамках теорії Ландау для кристалу с дефектами були представлені у Розділі 3 та Розділі 5.1. Експериментальні криві напруження–деформація, показані на Рис. 5.8 були отримані при розтягненні вздовж $[001]$ кристалографічного напрямку монокристалу $\text{NiFe}(\text{Co})\text{Ga}$. А отже потрібно розглядати перетворення кубічної кристалічної ґратки у тетрагональну з головною віссю напрямленою вздовж $[001] \parallel z$ напрямку. Можна нагадати, що трансформаційна поведінка z -варіанту мартенситної фази під дією аксіального напруження описується рівнянням (5.2), яке має два рішення $\varepsilon_{zz} \equiv \varepsilon_A$ та $\varepsilon_{zz} \equiv \varepsilon_M$, які відповідають аксіально розтягненій аустенітній та мартенситній фазам, відповідно; у змішаному двохфазному стані деформація виражається рівнянням (5.3), в яке входить f_M це об'ємна доля мартенситної фази. Об'ємна доля залежить від часу та температури через часову та температурну залежності ліній лабільності. Лінії лабільності аустенітної та мартенситної фаз задовольняють умовам Рів. (5.4) та складають фазову діаграму на площині змінних напруження–температура, перетин цих ліній відповідає критичній

точці на фазовій діаграмі. Відповідно до основних принципів теорії фазових переходів, наявність критичної точки на фазовій діаграмі напруження–температура обумовлює важливу особливість МП: аксіальне механічне навантаження, прикладене до сплаву при $T < T^*$, призводить до стрес-індукованого мартенситного перетворення, тоді як прикладене навантаження при $T > T^*$ викликає лише поступову деформацію, яка, однак, може бути великою та істотно нелінійною. Фактично, експериментальне спостереження та теоретичний опис радикальної різниці в деформаційній поведінці СЕПФ нижче і вище критичної температури є однією із найважливіших знахідок даної роботи.

Як видно з експериментальних петель напруження–деформація (Рис. 5.8), стрес-індуковане МП проходить у 2 етапи: значення деформації різко зростає на початку прямого/зворотного МП, а потім змінюється поступово до кінця МП. Стрибкоподібні зміни вказують на вибухоподібне МП в деякій просторовій області зразка сплаву, а поступова зміна об'ємної частки мартенситу відповідає термопружній рівновазі між аустенітною та мартенситною фазами. Поєднання термопружної поведінки з вибухоподібним є цілком природним для СЕПФ з великими деформаціями МП. Ця трансформаційна поведінка не може бути описана в рамках рівноважної термодинаміки, але її можна моделювати за допомогою об'ємних часток мартенситу $f_M(T, t)$, показаних на Рис. 5.11. Функції $f_M(T, t)$ побудовані феноменологічно, щоб забезпечити якісне узгодження експериментальних та теоретичних петель напруження–деформація. Кожна функція описує поєднання поступових (лінійних у часі та напруженні) та стрибкоподібних змін об'ємної частки.

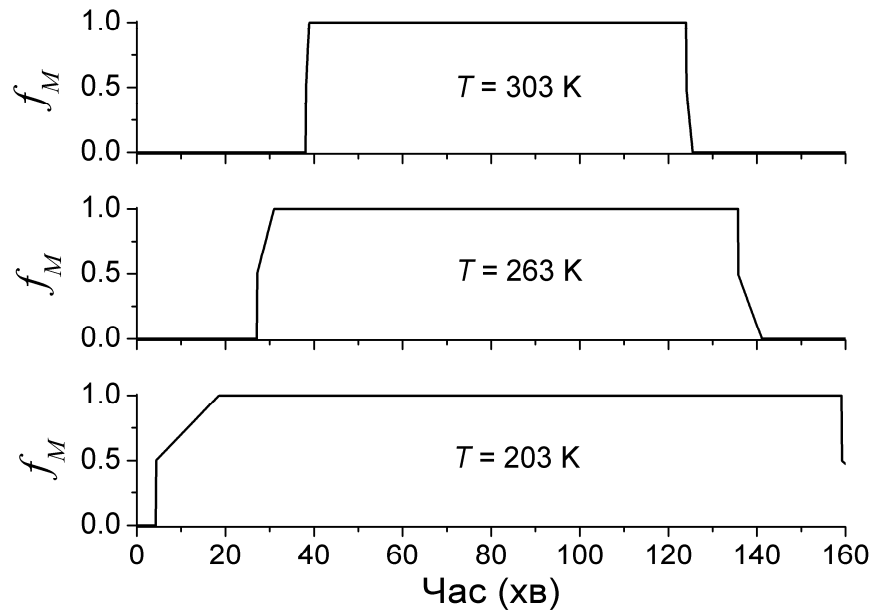


Рисунок 5.11. Феноменологічні залежності об'ємної долі мартенситу, використані для моделювання петель напруження–деформація, знятих при різних температурах.

Часові залежності внутрішніх напружень описуються рівняннями (5.7) у тетрагональній (мартенситній) фазі та рівняннями (5.8) у кубічній (аустенітній) фазі. Таким чином, рівняння (5.1) – (5.8) дозволяють моделювати петлі напруження–деформація, отримані при кубічно-тетрагональних МП. Експериментальна лінія $\sigma_{MS}(T)$ закінчується при температурі мартенсит старт $T_{MS} \approx 204$ К (Рис. 5.9). Експериментальна температурна залежність пружного модулю (Рис. 5.7(в)) дозволяє установити величини $E(T_{MS}) = 3c_2(T_{MS}) \approx 5$ ГПа та $(dE/dT)_{T>T_{MS}} \approx 18$ МПа/К, які визначають температурні залежності критичних напружень (більш детально див. роботу [20]). Дані рентгенівської дифракції дають величину $c/a - 1 = u_3(T_{MF})/2 \approx 0.22$. У відсутності експериментальних даних про зміну об'єму під час МП сплаву NiFe(Co)Ga, типова величина $\nu_{MT} = 3 \times 10^{-3}$ отримана у роботі [10] може бути використана для розрахунків. Ці параметри дозволяють обчислити коефіцієнти розкладу Ландау $a_4^*(0) = -5.05$ ГПа, $b_4 = 11.48$ ГПа та $\Omega = (c/a - 1)^{-1}/2$ (деталі розрахунків

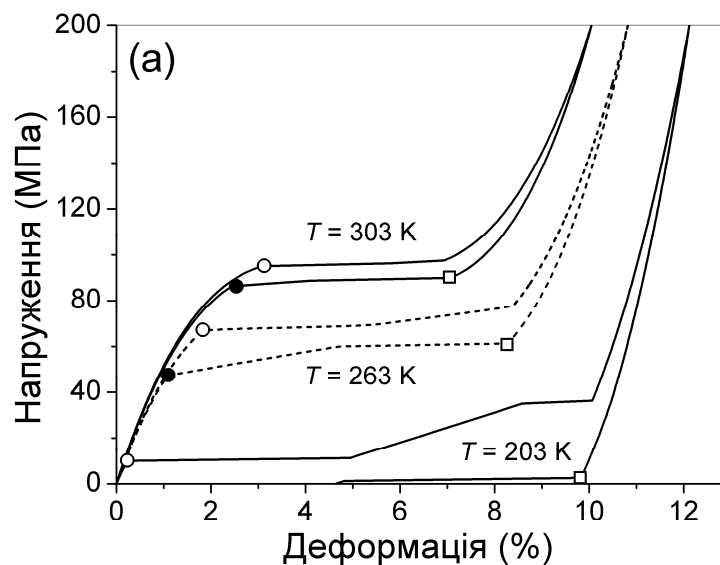
описані у Розділі 1). Функція $\sigma_{\min}(T, 0)$, визначена використовуючи розраховані параметри теорії, показана на Рис. 5.9 пунктирною лінією. Ця лінія відповідає величинам напруження $\sigma_{MS}(T)$, потрібним для початку стрес-індукованого МП. Як видно з рисунку, ця функція добре описує експериментальну температурну залежність напруження мартенсит старт. Кінцева точка пунктирної лінії є точкою перетину (T^*, σ^*) двох ліній лабільності на фазовій діаграмі. Рівняння (5.7) та (5.8) дозволяють визначити величину $\sigma^* = -a_4^3 / 9b_4^2 \approx 109$ МПа [21]. Відповідну температуру, $T^* \approx 318$ К, можна знайти графічно використовуючи пунктирну лінію на Рис. 5.9.

Експериментальні та теоретичні дослідження ефектів старіння мартенситу показують, що добре узгодження може бути досягнуто для величини насичення внутрішнього тиску $P(\infty)$ та характерного часу τ взятих порядку 1 ГПа та 100 хв., відповідно. Однак, ці параметри сильно залежать від виготовлення сплаву, його складу та температури. Величини $P(\infty) = 1$ ГПа та $\tau = 250$ хв. використані нижче для моделювання ефекту гістерезису. Завдяки просторовій реконфігурації дефектів у кристалі створюються і внутрішній тиск, і внутрішнє аксіальне напруження. Однак, чисельні розрахунки, проведені використовуючи реалістичні величини фізичних параметрів, показують, що впливом аксіального напруження на деформаційні криві можна знехтувати, тому що внутрішній тиск справляє головний внесок на стрес-індуковані МП [20, 9].

Рисунок 5.12(а) показує теоретичні залежності напруження–деформація, розраховані за допомогою рівнянь (5.1) – (5.8), феноменологічних функцій $f_M(T_n, t)$ та експериментальної величини $\varepsilon(T_{MF}) = (1 - c/a)/3$. Ці залежності ілюструють помітний ефект гістерезису, що спостерігається нижче критичної температури. Рисунок 5.12(б) показує теоретичні петлі напруження–деформація, розраховані за температур вищих критичної температури. Ці петлі були розраховані з Рів. (5.2), (5.7) та (5.8) без залучення об'ємної доля мартенситу. Це стало можливим тому що аксіальне навантаження зразку сплаву

вище критичної температури не приводить до фазового переходу: у такому випадку відбувається сильно нелінійна деформація кубічної ґратки з дуже малим ефектом гістерезису, якій викликаний реконфігурацією підсистеми дефектів, яка супроводжує зміну напруження/деформації.

Порівняння даних показаних на Рис. 5.8(а) та 5.12(а) демонструє сильну подібність експериментальних петель напруження–деформація до теоретичних. Але головний висновок експериментальних вимірювань та теоретичних розрахунків впливає з порівняння залежностей на Рис. 5.8(б) та 5.12(б). Ці рисунки розкривають явну схожість надзвичайно вузьких петель напруження–деформація, виміряних вище температури 318 К, з теоретичними петлями, розрахованими для температур $T \geq T^* = 318$ К. Це означає, що якісна різниця у формах петель напруження–деформація показаних на Рис. 5.8(а) та (б) забезпечує експериментальне підтвердження теоретично передбаченої критичної точки на фазовій діаграмі напруження–температура. Наскільки автору відомо, таке однозначне перетворення від нормального гістерезисного ефекту надпружності до пост-критичного безгістерезисного процесу напруження–деформація раніше не спостерігалось у сплавах з ефектом пам'яті форми. Це ефекти певною мірою нагадують критичну поведінку на фазовій діаграмі рідина-пара [22].



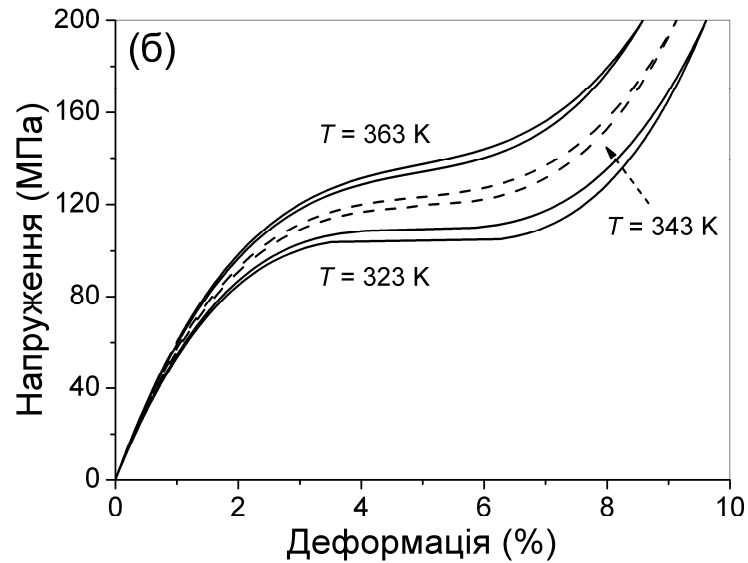


Рисунок 5.12. Теоретичні залежності напруження–деформація, розраховані при різних температурах.

Ще одне підтвердження адекватності реконфігураційного механізму гістерезису до пояснення експериментальних даних видно із залежностей напруження–деформація, представлених на Рис. 5.10: ширина петлі гістерезису порівнянна за величиною з "вертикальною відстанню" між кривими, що відповідають повільному та швидкому півциклу деформації. Ця риса може бути пояснена наступним чином. Різниця в тривалості повільних та швидких півциклів (суцільна ті пунктирна лінії на Рис. 5.10) має такий самий порядок, як і тривалість замкнутого циклу (суцільна лінія на Рис. 5.8(б)). Це означає, що обидві "вертикальні відстані" між кривими та шириною замкненої петлі можуть бути викликані процесом реконфігурації дефектів.

Таким чином, у даному підрозділі була проаналізована трансформаційна поведінка монокристалу $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{19}\text{Co}_4\text{Ga}_{27}$. Мартенситне перетворення спостерігалось у вузькому інтервалі температур вище 200 К. ДМА вимірювання виявили дуже низькі (< 8 ГПа) величини пружного модулю у температурному інтервалі між 200 К та 500 К. Велика надпружна деформація (до 14%) спостерігалась у ході розтяжних напружено–деформаційних тестів у широкому інтервалі температур з 223 К до 363 К (верхня межа цього діапазону пов'язана з

інструментальними обмеженнями). Спостерігалися два істотно різні режими деформаційної поведінки: звичайні надпружні петлі, які показують помітний гістерезис стрес-індукованого МП, були отримані при температурах нижчих за 318 К, в той час як гігантська майже безгістерезисна деформація спостерігалась у температурному діапазоні $323 \text{ K} \leq T \leq 363 \text{ K}$.

Послідовне теоретичне обґрунтування експериментальних результатів показало, що різка зміна трансформаційної поведінки експериментально вивченого сплаву пов'язана з наявністю критичної точки (σ^*, T^*) на фазовій діаграмі напруження–температура. Критична температура $T^* = 318 \text{ K}$ є верхньою межею температурного діапазону, де можуть виникати стрес-індуковані МП. Вище зазначеної температури спостерігається поступовий процес деформації, який характеризується сильно нелінійною залежністю напруження від деформації, що відображає посткритичний стан сплаву та аномально низькі значення модуля пружності (див. також [19]). Теоретичний аналіз також показав, що невеликий залишковий гістерезис процесу поступової деформації в посткритичному режимі може бути спричинений реконфігурацією дефектів кристалу під час циклу напруження–деформація. Цей висновок підтверджується порівнянням кривих напруження–деформація, отриманих в ході швидких та повільних деформаційних циклів. Недисипативний характер великих деформацій, отриманих в даній роботі, може мати технологічне значення для майбутнього проектування надпружних височастотних пристроїв.

5.3. Внутрішні механічні напруження як фактор впливу на ширину гістерезису мартенситних фазових перетворень

Як було показано вище, теорія передбачає, що існування критичної точки на фазовій діаграмі МП дозволяє перейти від гістерезисного режиму деформації до безгістерезисного при збільшенні температури сплаву вище критичної T^* .

Така поведінка була спостережена експериментально для сплаву Ni-Fe(Co)-Ga, в якому при низьких температурах спостерігався помітний гістерезис, а при високих температурах – гігантська (більше 12%) сильно лінійна безгістерезисна деформація. Також у нещодавній роботі [23] було показано експериментально, що температурний гістерезис МП у сплаві Fe-Pd зменшується на один порядок величини при збільшенні абсолютної величини напруження від 5 МПа до 40 МПа. Більше того, спостерігалось зникнення деформації МП, яка є стрибком величини деформації, при прикладенні до охолоджуваного/нагріваемого зразку напруження, більшого за критичне напруження на критичній точці фазової діаграми [23]. Слід відмітити, що існування критичної точки МП було передбачено набагато раніше за допомогою теорії фазових переходів Ландау [8], а закритичний режим деформації при перевищенні даної точки був передбачений в роботі [7], але експериментальні підтвердження цього факту були отримані тільки недавно для сплавів Ni-Fe(Co)-Ga та Fe-Pd [18, 23].

В даному підрозділі теорія Ландау для кристалу з дефектами буде використана для демонстрації можливості зменшення та зникнення температурного гістерезису при прикладанні малого аксіального напруження до репрезентативного феромагнітного сплаву з ефектом пам'яті форми (ФСЕПФ), з фізичними властивостями властивими сплавам сімейства Ni-Mn-Ga. Оцінені викликані напруженням зміни у температурах МП, деформації МП, модуля Юнга та звичайної магнітострикції ФСЕПФ, разом з координатами критичної точки на фазовій діаграмі. Також сформульовані умови, які забезпечують спостереження безгістерезисних деформацій СЕПФ.

Теорія фазових переходів Ландау забезпечує послідовний теоретичний опис кубічно-тетрагональних та кубічно-ромбоєдричних МП. Основні властивості сплавів, що проходять кубічно-орторомбічні МП, задовільно описуються цією теорією, якщо форма орторомбічної елементної комірки кристалічної ґратки досить близька до тетрагональної. Вплив напруження на основні властивості СЕПФ, що демонструють кубічно-тетрагональні та

кубічно-ромбоедричні МП, є досить подібним, тому для спрощення розглянемо лише кубічно-тетрагональне МП.

Потенціал Гіббса феромагнітного сплаву з ефектом пам'яті форми, який проходить кубічно-тетрагональне МП, описується наступним розкладом Ландау

$$G = c_2(u_2^2 + u_3^2) / 2 + a_4 u_3 (u_3^2 - 3u_2^2) / 3 + b_4 (u_2^2 + u_3^2)^2 / 4 - (\sigma_2^{(eff)} u_2 + \sigma_3^{(eff)} u_3) / 6, \quad (5.11)$$

де ефективне напруження є сумою механічного напруження, прикладеного до зразка сплаву, та магнітопружного напруження

$$\sigma_{ik}^{(eff)} = \sigma_{ik}^{(me)} + \sigma_{ik}. \quad (5.12)$$

Магнітно-індуковане (магнітопружне) напруження $\sigma_{ik}^{(me)}$ строго пов'язане зі звичайною магнітострикцією та виникає під час феромагнітного впорядкування зразка сплаву (див. роботи [24, 25] та посилання в них). Розв'язок Рів. (5.11) для z-варіанту мартенситу має наступний вигляд

$$u_3 [c_2(T) + a_4 u_3 + b_4 u_3^2] - \sigma_3^{(eff)} / 6 = 0, \quad (5.13)$$

де параметр порядку кубічно-тетрагонального МП пов'язаний з параметрами тетрагональної ґратки, $c(T)$ та $a(T)$, та з деформацією МП, ε_M , як $u_3(T) = 2[c(T) / a(T) - 1] \equiv 3\varepsilon_M$.

Як зазначалося вище, дослідження умов екстремуму потенціалу Гіббса (Рів. (5.11)) дозволяє побудувати фазову діаграму на площині змінних напруження–температура для СЕПФ, які проходять температурно-індуковані та стрес-індуковані МП. Ця фазова діаграма була побудована у роботі [8].

Показано, що аксіально стиснута високотемпературна (аустенітна) фаза стабільна при

$$\sigma_{zz}^{(eff)} > \sigma_{LA}(T) = -16c_t^2[1 - R(T)]^2[1 + 2R(T)] / 9a_4, \quad (5.14)$$

де $R(T) = [1 - 3c_2(T) / 4c_t]^{1/2}$ та $\sigma_{zz}^{(eff)} = \sigma_{zz} + \sigma_{zz}^{(me)}$. Низькотемпературна (мартенситна) фаза стабільна при

$$\sigma_{zz}^{(eff)} < \sigma_{LM}(T) = -16c_t^2[1 + R(T)]^2[1 - 2R(T)] / 9a_4. \quad (5.15)$$

(Слід зауважити, що стискаюче напруження негативне.) Нерівності (5.14) та (5.15) означають, що графіки функцій $\sigma_{LA}(T)$ та $\sigma_{LM}(T)$ представляють лінії лабільності аустенітної та мартенситної фаз на фазовій діаграмі. Температури $T_2(\sigma_{zz}^{(eff)})$ та $T_1(\sigma_{zz}^{(eff)})$ є рішеннями рівнянь $\sigma_{zz}^{(eff)} = \sigma_{LA}(T)$ та $\sigma_{zz}^{(eff)} = \sigma_{LM}(T)$, відповідно.

Рівняння (5.14), (5.15) показують, що лінії лабільності перетинаються якщо виконується умова $R(T) = 0$. Критичне напруження, визначене з цієї умови, виражається через модуль зсуву, $C'(T_1)$, та параметри гратки:

$$\sigma^* = (8 / 27)C'(T_1)[c(T_2) / a(T_2) - 1]. \quad (10)$$

Величина критичного напруження σ^* та температура T^* , яка відповідає цьому напруженню, є координатами критичної точки на фазовій діаграмі напруження–температура.

Для фазового переходу другого роду температури лабільності дорівнюють одна одній та температурі фазового переходу. Через це фазовий перехід другого роду характеризується безгістерезисною безперервною зміною параметра порядку нижче температури фазового переходу. Отже, гістерезис

температур фазового переходу є відмінною рисою фазових переходів першого роду у порівнянні з переходами другого роду.

Монокристали ФСЕПФ, як правило, демонструють стрибкоподібну трансформаційну поведінку: у цих сплавах при певному значенні температури виникає термічно індукована деформація (див., наприклад, роботу [26]). У випадку, коли відбувається фазовий перехід від термодинамічно стабільної до метастабільної фази, максимальний стрибок значення деформації може спостерігатися, якщо весь зразок перетворюється з аустенітної на мартенситну фазу при $T = T_2$ та з мартенситної до аустенітної фази при $T = T_1$. У цьому випадку ширина гістерезису максимальна і дорівнює $\Delta T_{\max} \equiv T_1 - T_2$. Значення ΔT_{\max} прямує до нуля при наближенні до критичної точки фазової діаграми.

У багатьох випадках МП відбувається поступово, через змішаний аустенітно-мартенситний стан, який спостерігається в інтервалі температур $T_2 < T < T_1$. Нещодавно було доведено, що в таких випадках основною фізичною властивістю, яка визначає ширину гістерезису, є взаємозв'язок між кристалічними ґратками мартенситної та аустенітної фаз [3, 5]. Ідеальна відповідність кристалічних ґраток початкової та кінцевої фаз забезпечує умови для спостереження низького температурного гістерезису. Гістерезис, який спостерігається для прямих і зворотних МП, що проходять через змішаний двофазний стан, є вужчим, ніж максимальний гістерезис ΔT_{\max} , і тому зникає коли ΔT_{\max} прямує до нуля. Придатність даного опису гістерезису вже була підтверджена в недавній експериментальній роботі [23].

Сплави Ni-Mn-Ga є одними з найбільш широко вивчених ФСЕПФ, тому варто розглянути репрезентативний сплав з фізичними характеристиками, близькими до сплавів Ni-Mn-Ga. Хоча існує широкий розкид повідомлених експериментальних значень модуля Юнга E ($E \approx 3C'$, C' це модуль зсуву) [25] від кількох десятків ГПа [27] до значно менших значень, від 3 ГПа до 15 ГПа, [12, 20, 28-30], загалом кажучи, ці сплави дуже м'які біля МП, особливо в ретельно вирощеній монокристалічній формі. Для вираження цієї властивості,

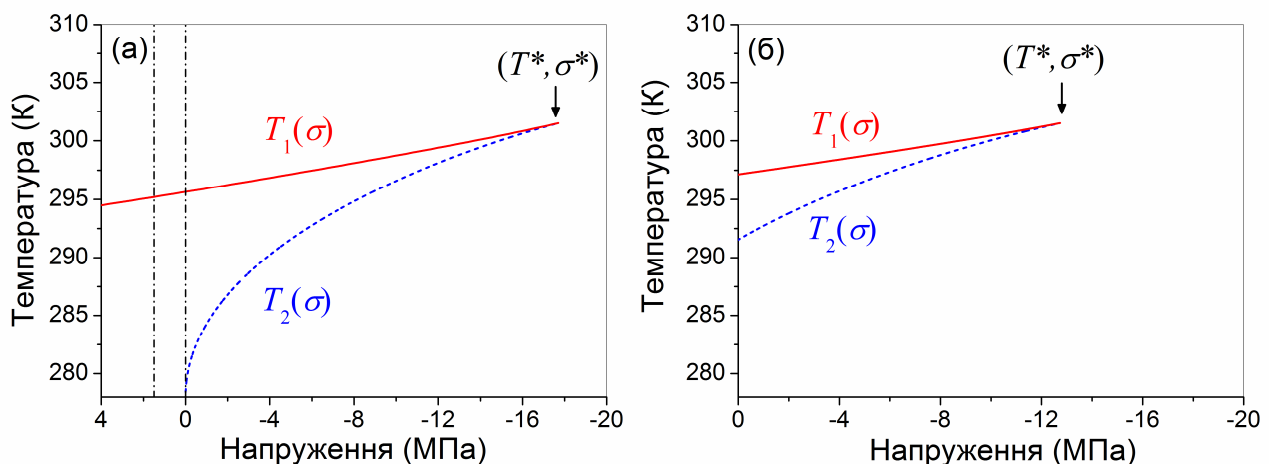
значення для модуля Юнга, що дорівнює $E(T_1) = 3$ ГПа, використовується нижче для обчислень. Крім того, типові експериментальні значення температури зворотного МП $T_1(0) = 296$ К та тетрагонального викривлення кубічної ґратки $c(T_2)/a(T_2) - 1 = -0.06$ прийняті для розрахунків [31]. Для вибраних значень були оцінені параметри енергії $a_4 = 11$ ГПа, $b_4 = 92$ ГПа та температура зворотного МП $T_2(0) = 278$ К як пояснювалось у Розділі 1.

Іншою важливою вимірюваною характеристикою ФСЕПФ є магнітопружне напруження [24, 25]. Це напруження викликає спонтанну та індуквану полем магнітострикційну деформацію ФСЕПФ. У двійникованому мартенситному стані магнітопружне напруження може запускати перебудову двійникової структури, що спричиняє ефект гігантської магнітоіндукованої деформації [31, 32]. Зокрема, для двійникового сплаву Ni-Mn-Ga, що показує магнітоіндуковану деформацію, вивченого у роботі [31], теоретично оцінене магнітопружне напруження є негативним і приблизно дорівнює -5 МПа [24, 25].

Лінії лабільності $T_1(\sigma)$ та $T_2(\sigma)$ мартенситної та аустенітної фаз на фазовій діаграмі напруження–температура розраховані з Рів. (5.14) та (5.15) та показані на Рис. 5.13 як функції напруження $\sigma \equiv \sigma^{(eff)} - \sigma^{(me)} < 0$, яке викликано механічним навантаженням. Максимальна ширина гістерезису рівна $\Delta T_{\max}(\sigma) = T_1(\sigma) - T_2(\sigma)$. Магнітопружне напруження $\sigma^{(me)}$ дорівнює нулю у парамагнітній фазі та приблизно рівне -5 МПа у феромагнітній фазі [24, 25]. Строго кажучи, магнітопружне напруження залежить від величини намагніченості, яка у свою чергу залежить від температури. Проте температурна залежність намагніченості тут не враховується, тому що для вибраних значень фізичних параметрів лінії лабільності Рів. (5.14), (5.15) лежать в діапазоні температур МП (від 280 до 300 К), тоді як температури Кюрі квазістехіометричних сплавів Ni-Mn-Ga значно вищі (близько 370 К). З цієї причини відносна зміна намагніченості в діапазоні температур МП менша або дорівнює 0.1. Обидві температури T_1 та T_2 збільшуються, якщо ефективно

напруження негативне і зменшуються в іншому випадку. Збільшення або зменшення температур МП відображає стабілізацію або дестабілізацію мартенситу при аксіальному навантаженні, відповідно.

Рисунок 5.13(a) показує, що як аустенітна, так і мартенситна фази стабільні в широкому температурному інтервалі (близько 20 К), якщо ефективне напруження дорівнює нулю, тобто $\sigma = \sigma^{(me)} = 0$. Це випадок МП, що відбувається у ненавантаженому парамагнітному кристалі. Позитивне напруження дестабілізує мартенситну фазу, і, отже, затримує пряме (аустенітно-мартенситне) перетворення сплаву. Дестабілізуюче напруження виникає, зокрема, під час термомеханічного циклування [20] та обертання/відхилення магнітних моментів від рівноважного напрямку. Слід зазначити, що лінія лабільності парамагнітної аустенітної фази є дотичною до вертикальної лінії $\sigma = 0$, показаної на Рис. 5.13(a) (докладніше див. роботу [8]). Це означає, що пряме температурно-індуковане МП не може бути завершене, і вертикальна лінія $\sigma = const > 0$ (яка також показана на Рис. 5.13(a)) не перетинає лінію лабільності аустенітної фази. Тому об'ємна доля цієї фази не дорівнює нулю. Слід підкреслити, що ця особливість теоретичної фазової діаграми створює сприятливі термодинамічні умови для «кінетичного аресту» МП, що спостерігається в сплавах Ni-Co-Mn-(Ga,Sn,In) [33-35], тому що навіть невеликі локальні напруження, що виникають під час МП можуть стабілізувати аустенітну фазу.



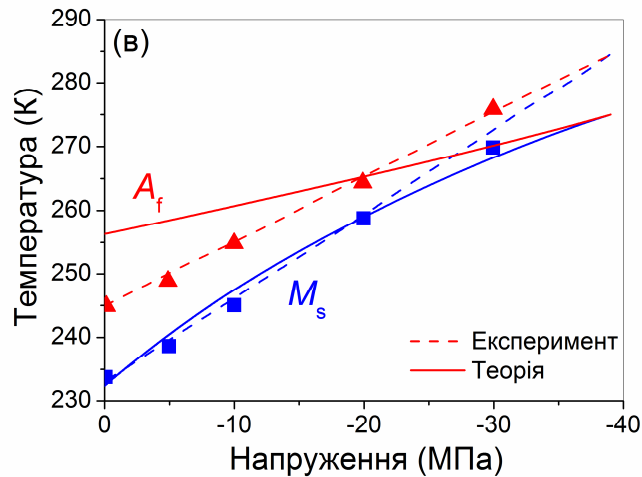


Рисунок 5.13. Фазова діаграма напруження–температура ультра-м'якого сплаву Ni-Mn-Ga, що проходить мартенситне перетворення в парамагнітних, (а) та феромагнітних (б) фазах. Область стійкості аустеніту лежить над пунктирною лінією, тоді як область стабільності мартенситної фази знаходиться під суцільною лінією. (в) Експериментальна [23] (пунктирні лінії) та теоретична (суцільні лінії), фазова діаграма, отримана для феромагнітного сплаву Fe-Pd.

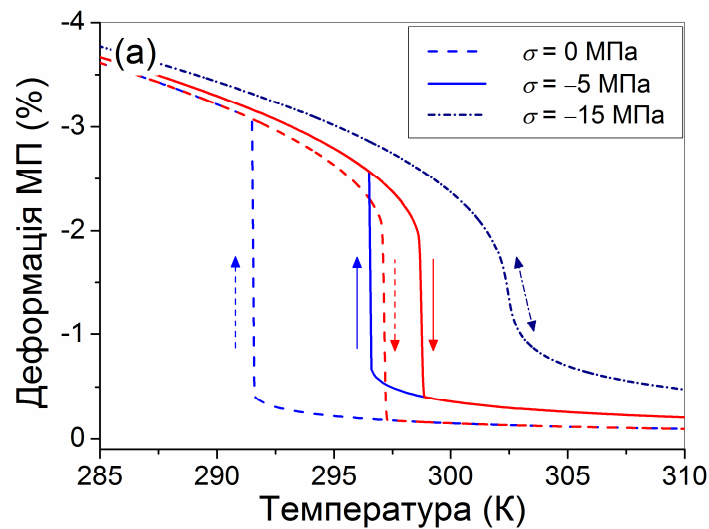
Магнітопружне напруження зменшує гістерезис МП в сплаві Ni-Mn-Ga до значення у 6 К (див. Рис. 5.13(б)). Гістерезис температурного інтервалу МП стає рівним нулю, коли додаткове стискаюче напруження σ досягає значення -12.5 МПа, що відповідає критичному ефективному напруженню σ^* , Рів. (5.16). Фізичний зміст цього теоретичного результату пояснюється в наступному підрозділі 5.3.2. Експериментальна фазова діаграма, виміряна для сплаву Fe-Pd [23], наведена на Рис. 5.13(в), M_s це температура початку прямого перетворення, A_f це температура закінчення зворотного перетворення. На жаль, набір параметрів, необхідних для кількісного порівняння теоретичних та експериментальних результатів, поки ще не був виміряний для сплаву Fe-Pd. Проте обчислення максимальної ширини гістерезису та її порівняння з експериментальною можна зробити з використанням резонних значень теоретичних параметрів $\varepsilon_M = 3\%$, $\sigma^{(eff)} = -15$ МПа, $E(T_1) = 12.2$ ГПа.

(Теоретичне значення ε_M , що використовується для обчислень, близьке до значення, яке виникає на експериментальних петлях температура–деформація, представлених на Рис. 5.14(б).) Параметри були обрані таким чином, щоб теоретичне критичне напруження дорівнювало експериментальному. Теоретичні та експериментальні залежності M_s та A_f від величини напруження представлені на Рис. 5.13(в). На рисунку показано, що реальний гістерезис МП значно нижчий, ніж теоретичний для невеликих величин напруження, але різниця між теоретичними та експериментальними значеннями гістерезису зменшується, коли абсолютна величина напруження зростає з нуля до 20 МПа. Слід підкреслити, що теоретична критична температура $T^* = 275$ К виявилась досить близькою до експериментального значення 285 К.

Спонтанна деформація кристалічної ґратки (деформація МП) є однією з основних характеристик МП. Теоретична температурна залежність деформація МП аксіально напруженого сплаву Ni-Mn-Ga показана на рисунку 5.14(а). Ця залежність була обчислена за допомогою рівняння (5.13). Обчислення показують, що чим більше стискаюче напруження, тим менші стрибки значення деформації МП як при прямому, так і при зворотному МП. Стрибки зникають при значенні напруження $\sigma^* = \sigma - \sigma^{(me)} \approx -12.5$ МПа та відбувається безперервна безгістерезисна деформація. Це означає, що фазовий перехід першого роду не відбувається, якщо напруження перевищує критичне значення. Це твердження також впливає з фазової діаграми, показаної на Рис. 5.13(б): процес охолодження при фіксованому значенні напруження $\sigma = const$ (де $\sigma < \sigma^* \approx -12.5$ МПа) може бути представлений на цій фазовій діаграмі як вертикальна лінія, яка не перетинає лінії лабільності. Це означає, що цей процес не призводить до фазового переходу. Замість цього відбувається нелінійна неперервна деформація.

Рисунок 5.14(а) показує, що прикладання механічного напруження знижує температурний гістерезис та після критичного напруження σ^* гістерезис зникає. Більше того, при температурі $T = 290$ К, деформації МП,

обчислені для напружень $\sigma = 0$ МПа та $\sigma = -5$ МПа, приблизно рівні, в той час як ширина гістерезису, що відповідає $\sigma = -5$ МПа, зменшується на коефіцієнт 0.5. Також видно, що механічне напруження збільшує температуру перетворення. Аналогічна трансформаційна поведінка спостерігалася експериментально в роботі [23] для сплаву Fe-Pd. Експериментальні петлі температура–деформація, що спостерігаються для сплаву Fe-Pd, показані на рисунку 5.14(б), для загального порівняння з теоретичними петлями, розрахованими для сплаву Ni-Mn-Ga (Рис. 5.14(а)). Рисунок 5.14 показує, що відбувається якісне узгодження теоретично описаної та експериментально спостережуваної трансформаційної поведінки аксіально напружених СЕПФ. Також, викладені вище теоретичні розрахунки дозволили пояснити деформаційну поведінку плівок $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$ [36].



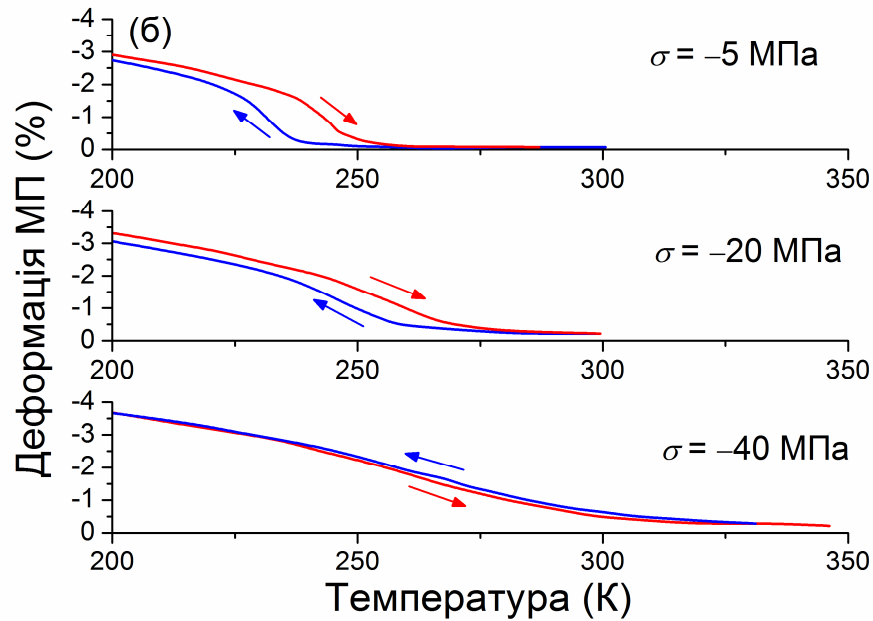


Рисунок 5.14. (а) Петлі гістерезису, розраховані для прямого та зворотного МП в сплавi Ni-Mn-Ga; гістерезис відсутній, якщо напруження перевищує критичну величину. (б) Експериментальні залежності температура–деформація для сплаву Fe-Pd [23], показані для порівняння з теоретичними.

Критичне напруження, яке забезпечує експериментальне спостереження безгістерезисної деформації сплаву, описано у Рів. (5.16). Згідно з цим рівнянням абсолютне значення критичного напруження дорівнює $|\sigma^*| \approx 17.5$ МПа для розглянутого тут ультра-м'якого сплаву з $C'(T_1) = 1$ ГПа. Якщо модуль зсуву $C'(T_1)$ перевищує значення 20 ГПа, що є досить типовим для феромагнітних та немагнітних СЕПФ, критичне напруження є більшим, ніж 350 МПа. У багатьох випадках аксіальне напруження, що перевищує 300 МПа, ламає експериментальний зразок. Тому ультра-м'які СЕПФ заслуговують на особливу увагу дослідників.

Пружний модуль зсуву деформованого феромагнітного кристалу відрізняється від ненапруженого парамагнітного кристалу і може бути визначений як

$$C'(T, \sigma) = -[\partial u_3(T) / \partial \sigma]^{-1}. \quad (5.17)$$

Залежне від температури викривлення ґратки входить у Рів. (5.17) через функцію $u_3(T) = 2[c(T) / a(T) - 1]$, яка характеризує тетрагональне викривлення ґратки та зумовлює різницю у величинах модулів зсуву аустенітної та мартенситної фаз. Більше того, значення параметрів ґратки та деформації МП аксіально напруженого зразка сплаву помітно відрізняються від тих, що спостерігаються при нульовому напруженні (Рис. 5.14(a)). Таким чином, пружний модуль зсуву залежить від величини механічного навантаження.

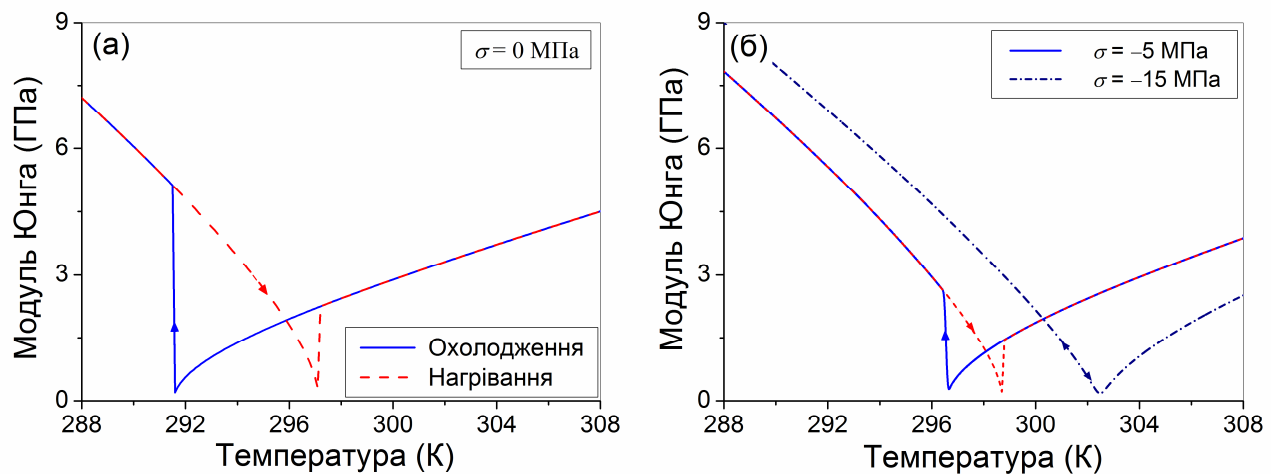


Рисунок 5.15. (а) Температурна зміна модуля Юнга при нагріванні (пунктирна лінія) та охолодження (суцільна лінія) ненавантаженого феромагнітного монокристалу Ni-Mn-Ga. (б) Вплив аксіального навантаження на зміну температури модуля Юнга феромагнітного монокристалу Ni-Mn-Ga.

На рисунку 5.15(a) показані температурні залежності модуля Юнга ($E \approx 3C'$) феромагнітного кристала, який проходить прямі та зворотні МП. Згідно з припущенням, сформульованим раніше, охолоджуваний зразок знаходиться в аустенітній фазі вище температури $T_2(\sigma^{(me)}) = 291.5 \text{ K}$ і в мартенситній фазі нижче цієї температури. В аустенітній фазі справджується рівність $E(T) = 9c_2(T)$. Коефіцієнт $c_2(T)$ розкладу Ландау для потенціалу

Гіббса (5.11) зникає при $T = T_2$, а модуль Юнга аустенітної фази стає рівним нулю при цій температурі. Розрахований модуль Юнга мартенситної фази має кінцеве значення 5 ГПа при $T = T_2(\sigma^{(me)}) = 292$ К. Це значення близьке до експериментальних значень модуля Юнга, виміряних для феромагнітних СЕПФ при температурі МП [12, 20, 28-30]. Очікується, що при нагріванні зразок знаходиться в мартенситній фазі при температурі нижче $T_1(\sigma^{(me)}) = 297$ К і в аустенітній фазі вище цієї температури. Отже, відстань між мінімальними значеннями модуля Юнга нагріваємого та охолоджуваного зразка дорівнює максимальній величині гістерезису.

Залежності, показані на Рис. 5.15(а), мають незвичайну особливість: вони практично збігаються всюди, крім вузького температурного інтервалу $\Delta T \approx 5$ К, який відповідає температурному гістерезису МП. Ця особливість експериментально спостерігалася, зокрема, для кубічно-ромбоедричного ($B2 \rightarrow R$) фазового перетворення сплаву Ti-Ni [37].

Вплив аксіального стискаючого напруження на модуль Юнга нагріваємого та охолоджуваного ФСЕПФ показаний на Рис. 5.15(б). Видно, що прикладання стискаючого напруження збільшує значення модуля зсуву мартенситної фази і зсуває температуру перетворення до високотемпературного діапазону. Більш того, на рисунку 5.15 показано, що відносна зміна модуля Юнга при стискаючому напруженні значно зростає при підході до температурного інтервалу МП: напруження у -15 МПа призводить до зміни модуля Юнга $\Delta E(T, \sigma) / E(T, 0) \sim 1$ при кімнатній температурі. Подібна поведінка була експериментально виявлена в роботі [27] для сплаву Ni-Mn-Ga при стискаючому напруженні. У цій роботі спостерігається відносна зміна модуля зсуву $\Delta C'(\sigma) / C'(0) \sim 0.7$ при стискаючому напруженні у -10 МПа.

Нехай магнітне поле буде прикладене у $[110]||z$ напрямку до z -варіанту Ni-Mn-Ga мартенситу з $c/a < 1$. У цьому випадку, x - та y -напрямки фізично еквівалентні, а отже, $\sigma_2^{(eff)} = 0$. Завдяки цьому, рівняння (5.13) та (5.17) справджуються.

Величина магнітопружного напруження залежить від температури як

$$\sigma_{zz}^{(me)}(T, H_S) = \sigma_3^{(me)}(T, H_S) / 2 = -6\delta M_S^2(T), \quad (5.18)$$

де H_S та M_S насичуючі магнітне поле та намагніченість, відповідно, $\delta = -23$ безрозмірна магнітопружна константа (більш детально див. роботу [25]).

У випадку, якщо зразок сплаву піддається аксіальному навантаженню, модуль пружності залежить від значення напруження σ . Поперечна (по відношенню до поля) магнітострикція мартенситу може бути оцінена з очевидного співвідношення

$$\varepsilon_{zz}^{(ms)}(T, H_S, \sigma) = [\sigma_{zz}^{(me)}(T, H_S) - \sigma_{zz}^{(me)}(T, 0)] / E(T, \sigma), \quad (5.19)$$

отриманого з Рів. (5.13), (5.17) ТА (5.18), де $E(T, \sigma)$ залежності показані на Рис. 5.15 були використані для розрахунків. Нерівності $\sigma_{zz}^{(me)}(T, 0) < 0$, $\sigma_{zz}^{(me)}(T, H_S) > 0$ справджуються, і тому деформація Рів. (5.19) є позитивною. Графіки величини насичення магнітопружних деформацій (магнітострикції) ФСЕПФ показані на Рис. 5.16 для прямих та зворотних МП. Наведені на Рис. 5.16 теоретичні криві були отримані з використанням постійного значення намагніченості насичення $M_S = 600$ G, що близьке до значення, притаманного сплавам Ni-Mn-Ga при кімнатній температурі. Постійне значення намагніченості може бути прийнято, оскільки обчислення проводились для температур значно нижчих точки Кюрі сплавів Ni-Mn-Ga, $T_C \approx 375$ K [25].

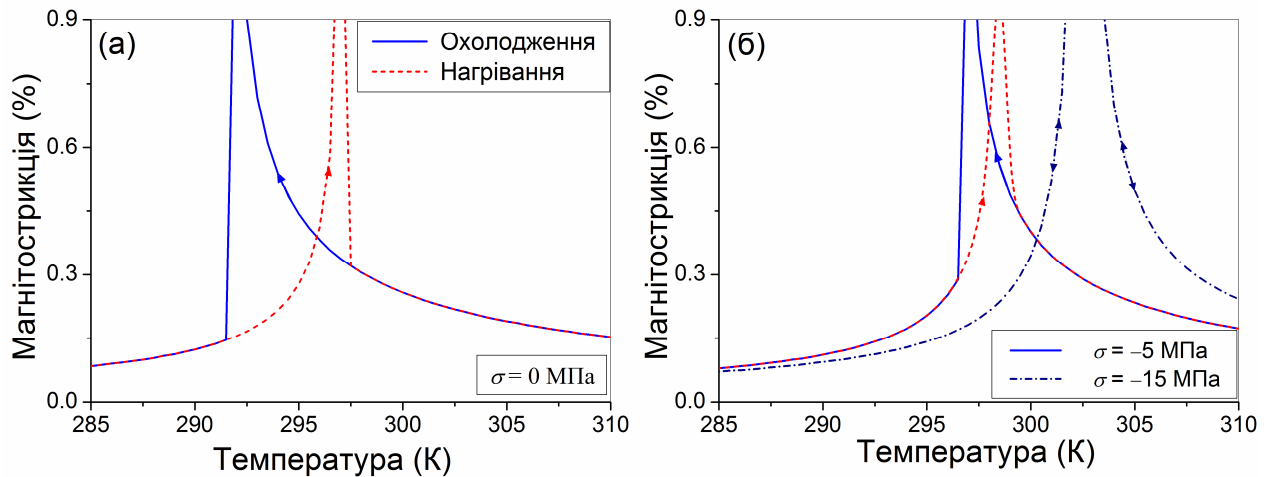


Рисунок 5.16. Температурна залежність магнітострикції насичення, розрахована при охолодженні та нагріванні сплаву Ni-Mn-Ga при відсутності прикладеного напруження. (б) Поведінка магнітострикції при різних значеннях аксіального напруження в тому ж сплаві.

На Рис. 5.16(a) показані теоретичні температурні залежності магнітострикції монокристалу Ni-Mn-Ga, який проходить пряме (суцільна лінія) та зворотне (пунктирна лінія) фазові переходи між кубічною фазою та одноваріантним тетрагональним станом у насичуючому магнітному полі. Суцільна лінія показує, що можна досягнути магнітопружну деформацію приблизно у 1% в аустенітній фазі при наближенні температури сплаву до температури прямого МП. Пряме МП супроводжується різким зменшенням магнітострикції до значення близько 0.2%. Цей теоретичний результат якісно узгоджується з експериментальними даними, наведеними в роботі [25] для низькотемпературного Ni-Mn-Ga, а також з даними роботи [38], де вивчали сплав Ni-Mn-Ga з температурою початку мартенситу близької до 271 К. У роботі [38], при наближенні до температури МП спостерігалось виражене збільшення магнітострикції кристала в кубічній фазі від середнього значення $\leq 0.01\%$ до великого значення $\geq 0.1\%$. Розрахунки показують, що магнітострикція у 0.1% відповідає відносно великим значенням пружного модуля зсуву (~ 20 ГПа), отриманого для зразків сплаву Ni-Mn-Ga у ранніх

експериментах [27]. Підвищені значення магнітострикції, показані на Рис. 5.16, були обчислені для величини $C'(T_1) = 1$ ГПа, близької до значень, вимірених у ультра-м'яких сплавах [12, 20, 28-30].

Рисунок 5.16(б) ілюструє зменшення і зникнення гістерезису магнітострикції при прикладеному стискуючому напруженні. Також видно, що напруження зсуває температурний інтервал, де спостерігаються підвищені значення магнітострикції.

Таким чином, низькі значення пружного модуля зсуву притаманні феромагнітним сплавам з ефектом пам'яті форми [12, 20, 28-30]. Обчислення, проведені для репрезентативного ФСЕПФ, показали, що слабе аксіальне напруження, що становить близько декількох мегапаскалів, різко знижує ширину гістерезису температурно-індукованого МП. Описано безгістерезисну деформаційну поведінку ФСЕПФ при напруженні, яке перевищує критичне значення. Критичне значення напруження було виражено через пружний модуль зсуву аустенітної фази, C' , та параметри ґратки мартенситної фази (Рів. (5.16)). Оцінки, проведені для репрезентативного ФСЕПФ, показали, що критичне напруження приблизно пропорційне $C'(T_1)$, де T_1 це температура зворотного МП, і змінюється від 17.5 МПа до 350 МПа при збільшенні $C'(T_1)$ від 1 ГПа до 20 ГПа. Тому СЕПФ з низькими значеннями м'якого пружного модуля є кандидатами на спостереження великих безгістерезисних деформацій, і заслуговують на особливу увагу як об'єкти для фундаментальних досліджень та практичних застосувань.

Проаналізовані недавні експериментальні результати, отримані у роботі [23] для сплаву Fe-Pd. Показане добре узгодження теоретичних та експериментальних залежностей ширини гістерезису від величини аксіального напруження.

Вивчено гістерезис температурної залежності модуля зсуву для оцінки температурних залежностей звичайної аксіальної магнітострикції під час

прямого та зворотного МП. Описано різке збільшення магнітострикції в температурних діапазонах цих МТ.

5.4. Висновки п'ятого розділу

Теоретичний аналіз деформаційних кривих магнітних сплавів з ефектом пам'яті форми дозволив зробити наступні висновки:

1. Існування критичної точки (σ^*, T^*) на фазовій діаграмі напруження–температура приводить до двох різних режимів деформаційної поведінки СЕПФ, а саме: а) надпружної деформації внаслідок індукованого механічним напруженням мартенситного перетворення; б) нелінійної деформації сплаву у відсутності мартенситного перетворення – закритичного режиму деформації. Перехід до закритичного режиму деформації супроводжується кількарізним звуженням деформаційної петлі на площині напруження–деформація. Це теоретичне передбачення підтверджено нещодавніми експериментами з монокристалами Ni-Fe(Co)-Ga та Fe-Pd.

2. Оцінки, проведені для репрезентативного ФСЕПФ, показали, що критичне напруження приблизно пропорційне пружному модулю, і змінюється від 18 МПа до 350 МПа при збільшенні модуля зсуву від 1 ГПа до 20 ГПа. Тому СЕПФ з низькими значеннями пружного модуля є кандидатами на спостереження великих (до 10%) деформацій з вузьким ($\sim 1 - 5$ МПа) гістерезисом.

3. Зумовлена деформацією мартенситного сплаву реконфігурація системи мобільних дефектів веде до наявності гістерезису деформації навіть у закритичному режимі та залежності ширини гістерезисних петель на площині деформація–температура та напруження–деформація від тривалості

деформаційного циклу. З огляду на нелінійний характер закритичної деформації та наявність гістерезису, спостереження «плато» на деформаційній кривій напруження – деформація не є достатньою ознакою мартенситного фазового перетворення, тому для експериментального підтвердження такого перетворення необхідно наводити додаткові експериментальні дані, наприклад, про наявність у певному інтервалі температур двох рентгенівських піків.

Список використаних джерел

- [1] Ball, J. M., James, R. D., & Smith, F. T. (1992). Proposed experimental tests of a theory of fine microstructure and the two-well problem. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 338(1650), 389-450.
- [2] Bhattacharya, K., Conti, S., Zanzotto, G., & Zimmer, J. (2004). Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations. *Nature*, 428(6978), 55.
- [3] James, R. D., & Zhang, Z. (2005). A way to search for multiferroic materials with “unlikely” combinations of physical properties. In *Magnetism and structure in functional materials* (pp. 159-175). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [4] Cui, J., Chu, Y. S., Famodu, O. O., Furuya, Y., Hattrick-Simpers, J., James, R. D., ... & Takeuchi, I. (2006). Combinatorial search of thermoelastic shape-memory alloys with extremely small hysteresis width. *Nature materials*, 5(4), 286.
- [5] Zhang, Z., James, R. D., & Müller, S. (2009). Energy barriers and hysteresis in martensitic phase transformations. *Acta Materialia*, 57(15), 4332-4352.
- [6] Zarnetta, R., Takahashi, R., Young, M. L., Savan, A., Furuya, Y., Thienhaus, S., ... & Chu, Y. S. (2010). Identification of quaternary shape memory alloys with near - zero thermal hysteresis and unprecedented functional stability. *Advanced Functional Materials*, 20(12), 1917-1923.
- [7] Kosogor, A., Matsishin, N. J., & L’vov, V. A. (2013). Modelling of hysteresis loops taken during the stress-and temperature-induced martensitic transformations. *Phase Transitions*, 86(8), 796-810.

- [8] Gomonaj, E. V., & L'vov, V. A. (1994). Martensitic phase transition with two-component order parameter in a stressed cubic crystal. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 47(1-2), 9-21.
- [9] Kosogor, A., L'vov, V. A., Söderberg, O., & Hannula, S. P. (2011). Stabilizing internal stress as the thermodynamic factor of martensite aging effects. *Acta Materialia*, 59(9), 3593-3601.
- [10] Otsuka, K., & Shimizu, K. I. (1974). Morphology and crystallography of thermoelastic Cu–Al–Ni martensite analyzed by the phenomenological theory. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 15(2), 103-108.
- [11] Chernenko, V. A., Pons, J., Cesari, E., & Ishikawa, K. (2005). Stress–temperature phase diagram of a ferromagnetic Ni–Mn–Ga shape memory alloy. *Acta materialia*, 53(19), 5071-5077.
- [12] Chernenko, V. A., Pons, J., Segui, C., & Cesari, E. (2002). Premartensitic phenomena and other phase transformations in Ni–Mn–Ga alloys studied by dynamical mechanical analysis and electron diffraction. *Acta Materialia*, 50(1), 53-60.
- [13] Heczko, O., Seiner, H., Sedlák, P., Kopeček, J., & Landa, M. (2012). Anomalous lattice softening of Ni₂MnGa austenite due to magnetoelastic coupling. *Journal of Applied Physics*, 111(7), 07A929.
- [14] Otsuka, K., Ren, X., Murakami, Y., Kawano, T., Ishii, T., & Ohba, T. (1999). Composition dependence of the rubber-like behavior in ζ_2' -martensite of AuCd alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 273, 558-563.
- [15] Otsuka, K., & Ren, X. (2005). Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in materials science*, 50(5), 511-678.
- [16] Lagoudas, D. C. (Ed.). (2008). *Shape memory alloys: modeling and engineering applications*. Springer Science & Business Media.
- [17] Hannula, S. P., Söderberg, O., Jämsä, T., & Lindroos, V. K. (2006). Shape memory alloys for biomedical applications. In *Advances in Science and Technology* (Vol. 49, pp. 109-118). Trans Tech Publications.

- [18] Kosogor, A., L'vov, V. A., Chernenko, V. A., Villa, E., Barandiaran, J. M., Fukuda, T., ... & Kakeshita, T. (2014). Hysteretic and anhysteretic tensile stress-strain behavior of Ni-Fe(Co)-Ga single crystal: Experiment and theory. *Acta Materialia*, 66, 79-85.
- [19] Fukuda, T., & Kakeshita, T. (2013). More than 6% elastic strain realized in a bulk single crystal of an Fe₃Pt alloy. *Scripta Materialia*, 69(1), 89-91.
- [20] L'vov, V. A., Kosogor, A., Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2012). Destabilization of Ni-Mn-Ga martensite: experiment and theory. *Acta Materialia*, 60(4), 1587-1593.
- [21] Kosogor, A. (2016). Narrowing of hysteresis of cubic-tetragonal martensitic transformation by weak axial stressing of ferromagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 119(22), 224903.
- [22] Rock, P.A. (1969). *Chemical Thermodynamics: Principles and Applications*, London: MacMillan.
- [23] Xiao, F., Fukuda, T., & Kakeshita, T. (2015). Critical point of martensitic transformation under stress in an Fe-31.2 Pd (at.%) shape memory alloy. *Philosophical Magazine*, 95(12), 1390-1398.
- [24] Chernenko, V. A., L'vov, V. A., Müllner, P., Kostorz, G., & Takagi, T. (2004). Magnetic-field-induced superelasticity of ferromagnetic thermoelastic martensites: experiment and modeling. *Physical Review B*, 69(13), 134410.
- [25] Chernenko, V. A., & L'vov, V. A. (2008). Magnetoelastic nature of ferromagnetic shape memory effect. In *Materials Science Forum*(Vol. 583, pp. 1-20). Trans Tech Publications.
- [26] Chernenko, V. A., Villa, E., Besseghini, S., & Barandiaran, J. M. (2010). Giant two-way shape memory effect in high-temperature Ni-Mn-Ga single crystal. *Physics Procedia*, 10, 94-98.
- [27] Gonzalez-Comas, A., Obradó, E., Manosa, L., Planes, A., Chernenko, V. A., Hattink, B. J., & Labarta, A. (1999). Premartensitic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni₂MnGa. *Physical Review B*, 60(10), 7085.

- [28] Worgull, J., Petti, E., & Trivisonno, J. (1996). Behavior of the elastic properties near an intermediate phase transition in Ni₂MnGa. *Physical Review B*, 54(22), 15695.
- [29] Dai, L., Cullen, J., & Wuttig, M. (2004). Intermartensitic transformation in a NiMnGa alloy. *Journal of applied physics*, 95(11), 6957-6959.
- [30] Chernenko, V. A., Villa, E., Salazar, D., & Barandiaran, J. M. (2016). Large tensile superelasticity from intermartensitic transformations in Ni₄₉Mn₂₈Ga₂₃ single crystal. *Applied Physics Letters*, 108(7), 071903.
- [31] Heczko, O., Sozinov, A., & Ullakko, K. (2000). Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory NiMnGa alloy. *IEEE Transactions on Magnetics*, 36(5), 3266-3268.
- [32] O'Handley, R. C., Murray, S. J., Marioni, M., Nembach, H., & Allen, S. M. (2000). Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape-memory materials. *Journal of Applied Physics*, 87(9), 4712-4717.
- [33] Xu, X., Ito, W., Umetsu, R. Y., Koyama, K., Kainuma, R., & Ishida, K. (2010). Kinetic arrest of martensitic transformation in Ni₃₃.₀Co₁₃.₄Mn₃₉.₇Ga₁₃.₉ metamagnetic shape memory alloy. *Materials transactions*, 51(3), 469-471.
- [34] Ito, W., Umetsu, R. Y., Kainuma, R., Kakeshita, T., & Ishida, K. (2010). Heat-induced and isothermal martensitic transformations from kinetically arrested parent phase in NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy. *Scripta Materialia*, 63(1), 73-76.
- [35] Lakhani, A., Dash, S., Banerjee, A., Chaddah, P., Chen, X., & Ramanujan, R. V. (2011). Tuning the austenite and martensite phase fraction in ferromagnetic shape memory alloy ribbons of Ni₄₅Co₅Mn₃₈Sn₁₂. *Applied Physics Letters*, 99(24), 242503.
- [36] Barmina, E., Kosogor, A., Khovaylo, V., Gorshenkov, M., Lyange, M., Kuchin, D., ... & Chatterjee, R. (2017). Thermomechanical properties and two-way shape memory effect in melt spun Ni₅₇Mn₂₁Al₂₁Si₁ ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 310-314.
- [37] Brill, T. M., Mittelbach, S., Assmus, W., Mullner, M., & Luthi, B. (1991). Elastic properties of NiTi. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3(48), 9621.

[38] Kokorin, V. V., & Wuttig, M. (2001). Magnetostriction in ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 234(1), 25-30.

РОЗДІЛ 6

ВПЛИВ ТЕРМОМЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ НА МАГНІТОМЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ СПЛАВІВ З ЕФЕКТОМ ПАМ'ЯТІ ФОРМИ

6.1. Вплив термомеханічної обробки на звичайну магнітострикцію

Феромагнітні сплави з ефектом пам'яті форми (ФСЕПФ) утворюють спеціальний клас матеріалів, які піддаються як феромагнітному упорядкуванню, так і мартенситному перетворенню при їх охолодженні (див., наприклад, роботу [1] та посилання в ній). Ці сплави володіють комбінацією незвичайних властивостей, які є перспективними для застосування, зокрема, особливий інтерес представляють гігантські (до 12%) деформації ФСЕПФ при малих механічних напруженнях або середньому магнітному полі [2-4].

Гігантська деформація ФСЕПФ під магнітним полем умовно називається ефектом магнітної пам'яті форми (МПФ). Ефект МПФ обумовлений перегрупуванням двійникової структури зразка монокристалічного сплаву, що знаходиться в мартенситному стані. Цю перебудову називають магнітно-індукованою переорієнтацією (МІП) мартенситу. У більшості випадків МІП починається, коли магнітне поле перевищує певну критичну величину, що становить близько кількох кілоерстедів [1-4]. Це значення суттєво залежить від рухливості меж двійників і може бути зменшено шляхом циклічного механічного або магнітного тренування зразка сплаву [5, 6]. Зниження значення критичного поля є однією з найважливіших завдань для застосування ефекту МПМ.

Властивості втоми ФСЕПФ, які піддаються багаторазовому термічному, механічному, термомеханічному чи магнітомеханічному циклуванню, також зараз інтенсивно досліджуються (див., наприклад, [7-9]). У ході цих досліджень спостерігалось поступова зміна деформаційних властивостей ФСЕПФ при багаторазовому циклуванні [7-9] та продемонстровано тісний зв'язок між цією

зміною та супутніми змінами у структурі дефектів зразка деформованого сплаву [7]. Зміни у структурі дефектів також виявляються під час/після старіння ФСЕПФ при постійних фізичних умовах. У багатьох випадках старіння призводить до суттєвих змін деформаційних властивостей сплаву пам'яті форми, і ці зміни більш виражені, якщо сплав витримується в мартенситному стані [10, 11]. Всебічне вивчення ефектів старіння мартенситу є важливим напрямком дослідження фізики сплавів з ефектом пам'яті форми (див. роботи [10-12] та посилання в них).

Експерименти показують, що старіння мартенситу призводить до стабілізації мартенситної фази [11], в той час як багаторазове циклування (зокрема, циклічні прямі та зворотні стрес-індуковані МП) можуть дестабілізувати цю фазу [13]. Стабілізація мартенситу призводить до підвищення температури МП [11] та збільшення модулів пружності сплаву в мартенситній фазі [12, 14], а дестабілізація мартенситу супроводжується зворотними змінами цих фізичних величин [13]. Як було зазначено вище, ефекти стабілізації/дестабілізації мартенситу обумовлені реконфігурацією системи дефектів кристалу. Процес реконфігурації призводить до локального викривлення кристалічної ґратки сплаву, яке описується в термінах залежних від часу внутрішніх напружень [14, 15].

Як відомо, звичайна вимушена магнітострикція прямо пропорційна значенню прикладеного магнітного поля і обернено пропорційна модулю пружності феромагнітного твердого тіла (див., наприклад, [16]). З цього можна зробити припущення, що, по-перше, велика магнітострикція повинна бути притаманна сплавам з м'яким модулем зсуву. Це припущення було підтверджено експериментом: магнітострикційна деформація $\varepsilon_{ms} \approx 4.7 \times 10^{-3}$ була виміряна в магнітному полі, паралельному до кристалографічного напрямку [100], у монокристалі Fe_2TiO_4 [16]. Було показано, що велика магнітострикція обумовлена низьким значенням пружним модулем зсуву $C' \approx 13$ ГПа. По-друге, обернена пропорційність між магнітострикційною деформацією та модулем пружності дозволяє припустити, що величина

магнітострикції може бути змінене термомеханічною обробкою сплаву, якщо ця обробка впливає на модулі пружності. Слід зауважити, що після відпалу металевого скла Fe-Cu-Nb-Si-B спостерігалось різке (на один порядок) зниження магнітострикції; було зроблено висновок, що цей ефект пов'язаний із змінами ближнього хімічного впорядкування та внутрішнього напруження [17]. У зв'язку з цим слід згадати класичні роботи по старінню мартенситу [10, 11], в них була виявлена ключова роль ближнього впорядкування точкових дефектів в ефектах старіння. Слід підкреслити, що вплив впорядкування дефектів на пружні та трансформаційні властивості СЕПФ був кількісно описаний, використовуючи концепцію внутрішнього напруження у Розділі 4 та у роботах [13-15].

У даному підрозділі аналізується вплив старіння мартенситу та багаторазового термомеханічного циклування на звичайну магнітострикцію та ефект МПФ, використовуючи концепцію внутрішнього напруження, викликаного дефектами в кристалічній ґратці сплаву. Таким чином широкі дослідження старіння/циклування мартенситу пов'язані з численними експериментальними та теоретичними роботами, що стосуються МП та МПФ. Буде показано, що вплив процесів стабілізації або дестабілізації мартенситу на звичайну магнітострикцію може пригнічувати або сприяти МП та МПФ, відповідно.

Сплави з ефектом пам'яті форми Ni-Mn-Ga проходять МП від кубічної (аустенітної) фази до мартенситних фаз, що мають мікроскопічно модульовану тетрагональну ґратку з $c/a < 1$, немодульовану тетрагональну ґратку з $c/a > 1$, орторомбічну ґратку з параметрами ґратки $a \neq b \neq c$ або моноклінну ґратку, що представляє собою трохи викривлену тетрагональну ґратку з $c/a < 1$. Модульована тетрагональна фаза (10 М мартенсит) показує двійниковану структуру, яка утворюється з доменів (варіантів мартенситу) тетрагональної ґратки з $c \parallel [010] \parallel y$ та $c \parallel [001] \parallel z$, які чергуються. Ця уз-структура схематично зображена на рисунку 6.1. Компоненти кожного двійника розділені двійниковою межею (ДМ), яка є атомним шаром, паралельним (011)

кристалографічним площинам. Ця ДМ називається межею Типу 1 [18]. У моноклінній мартенситній фазі були виявлені межі Типу 1 та 2; межа Типу 2 має складну структуру, утворену атомами, зміщеними з регулярних кристалографічних позицій (докладніше див. [18]). Головним є те, що для активації руху межі Типу 1 потрібне магнітне поле близько кількох кілоерстед, тоді як критичне значення магнітного поля, що активізує межу Типу 2, становить менше 0.5 кОе [18].

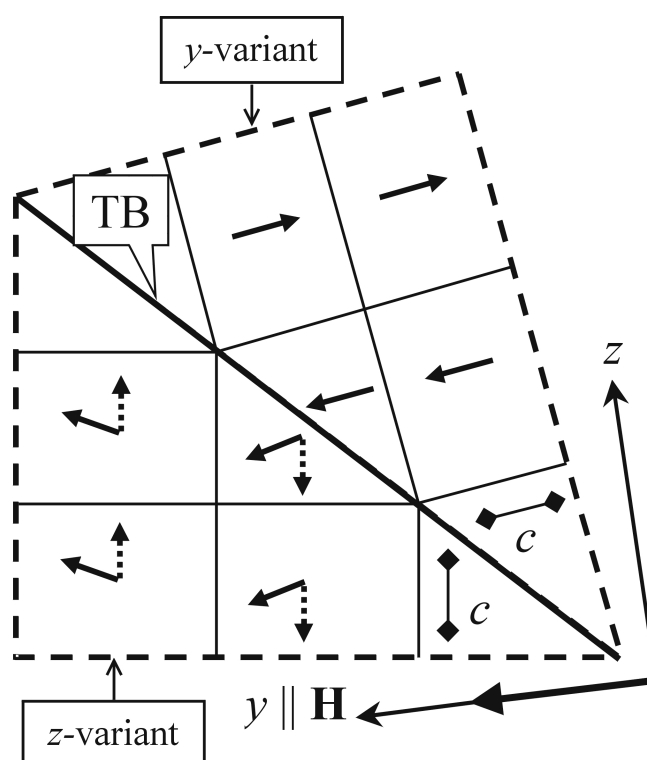


Рисунок 6.1. Фрагмент двійникової тетрагональної ґратки ФСЕПФ (схематично). Короткі стрілки зображують магнітні моменти тетрагональних елементарних комірок з $c \parallel y$ та $c \parallel z$. Магнітне поле, прикладене паралельно осі y , обертає магнітні моменти в z -компоненті двійника з осі z на ось y , тоді як напрямок магнітних моментів у y -компоненті залишається вирівняним з вісью y .

У тетрагональній мартенситній фазі магнітні моменти елементарних комірок паралельні коротким c -ребрам комірок (див. Рис. 6.1). Таким чином, магнітне поле H_y , прикладене до yz -структури, обертає магнітні моменти

тільки в z -варіанті мартенситу. Через це, в цьому варіанті виникає магнітострикційна деформація, в той час як вимушена магнітострикція не з'являється в y -варіанті. Інакше кажучи, звичайна магнітострикція викликає невідповідність ґраток в площині ДМ.

Згідно з магнітопружною моделлю ФСЕПФ, невідповідність ґраток "запускає" МП (див. роботу [19] та посилання в ній). У цьому випадку критичне значення магнітного поля відповідає певному критичному значенню звичайної магнітострикції, що викликає МП. А отже, необхідно аналізувати вплив дефектів кристалу на звичайну магнітострикцію для опису впливу старіння мартенситу або магнітомеханічної обробки на МП та МПФ.

Поперечна (по відношенню до магнітного поля $\mathbf{H} \parallel y$) магнітострикція z -варіанту тетрагональної ґратки виражається рівнянням

$$\varepsilon_{zz}^{(ms)}(T, H, \sigma_{in}) = [\sigma_{zz}^{(me)}(T, H) - \sigma_{zz}^{(me)}(T, 0)] / E_{zz}^{(z)}(T, \sigma_{in}), \quad (6.1)$$

де $\sigma_{zz}^{(me)}(T, H)$ це магнітопружне напруження (Рів. (5.18)), $E_{zz}^{(z)}$ модуль Юнга z -варіанту мартенситу, внутрішнє напруження σ_{in} викликане просторовою реконфігурацією кристалічних дефектів після МП або під час магнітомеханічного циклування. Внутрішнє напруження може бути оцінено з експериментів по старінню мартенситу. Оцінені величини є різними для різних сплавів та експериментальних умов, але типово лежать в інтервалі від десяти до сотні мегапаскаль [11, 20].

Рівняння (6.1) пов'язує звичайну магнітострикцію з внутрішнім напруженням через модуль Юнга. Недавні експериментальні дослідження ясно показали, що старіння мартенситу призводить до вираженого збільшення модуля Юнга [12, 14], і цей ефект можна описати в термінах внутрішнього напруження. Магнітострикція зворотно пропорційна модулю Юнга. Це говорить про те, що стабілізація мартенситу при старінні зменшує магнітострикцію і пригнічує МП. З іншого боку, експерименти показали, що

циклічні стрес-індуковані МП в Ni-Mn-Ga призводять до вираженого зменшення модуля Юнга [13]. Отже, можна припустити, що дестабілізація мартенситу, викликана багаторазовими стрес- або температурно-індукованими МП, повинна збільшити величину магнітострикції та сприяти МП.

Слід нагадати, що пружний модуль зсуву можна знайти, якщо відома з експериментальна температурна залежність параметрів ґратки в мартенситній фазі і навпаки (див., Розділ 1 і 3). Параметр порядку МП залежить від параметрів ґратки $u \approx 3\varepsilon_{zz} \approx 2(c/a - 1)$ і залежить від величини внутрішнього напруження як

$$c_2(T)u + a_4u^2 + b_4u^3 - \sigma_{in} / 3 = 0. \quad (6.2)$$

Рівняння (6.2) показує, що у граничному випадку лінійної пружності справджуються рівності $\sigma = 9c_2\varepsilon_{zz} \equiv E\varepsilon_{zz}$. Модуль Юнга аустенітної фази E характеризується пружним відгуком на механічне навантаження у [001] кристалографічному напрямку. Цей модуль пов'язаний з модулем всебічного стиску B та модулем зсуву C' як $1/E = 1/B + 1/3C'$, а отже, приблизна рівність

$$E \approx 3C' \approx 9c_2 \quad (6.3)$$

справедлива у кубічній фазі якщо $C' \ll B$. Однак, Рів. (6.2) встановлює нелінійну залежність напруження від деформації, властиву СЕПФ в околі температури МП. У такому випадку модуль зсуву задовольняє рівняння

$$C'(T, \sigma) = -[\partial u(T) / \partial \sigma]^{-1}, \quad (6.4)$$

отримане у роботі [21]. Змінна u пов'язана з параметрами ґратки, а отже коефіцієнт $c_2(T)$ та модуль зсуву недеформованої тетрагональної може бути розрахований з рівняння

$$c_2(T) = -a_4 u(T) - b_4 u^2(T) \quad (6.5)$$

якщо відома температурна залежність параметрів ґратки в мартенситній фазі. На доданок, лінійна температурна залежність $c_2(T)$ може бути прийнята у вузькому температурному діапазоні вище температури початку МП. Вплив внутрішнього напруження на модуль зсуву та модуль Юнга можна описати, використовуючи рівняння. (6.2) - (6.4). Розрахунки були виконані для репрезентативного сплаву Ni-Mn-Ga, який проходить МП до тетрагональної фази, і показує ефект МПФ.

Функція $u(T)$, отримана в роботі [21] для репрезентативного сплаву Ni-Mn-Ga показана на вставці на Рис. 6.2(а). Для цього сплаву указані температури початку і кінця МП, T_{MS} та T_{MF} , рівні 295 К та 278 К, відповідно, та $a_4 = 11$ ГПа та $b_4 = 92$ ГПа. Підстановка цих значень в Рів. (6.3) - (6.5) дає змогу обчислити модуль Юнга ФСЕПФ, що проходить перетворення з аустенітної фази на z -варіант мартенситної фази. Температурна залежність модуля Юнга недеформованого сплаву показана на Рис. 6.2(а) для широкого діапазону температур. Цей модуль дорівнює $E_{zz}^{(z)}$ нижче температури початку МП і рівний E вище цієї температури. Це означає, що модуль Юнга змішаного аустенітно-мартенситного стану вважається рівним модулю Юнга мартенситної фази в інтервалі між температурами початку МП і кінцем МП. Це спрощення є прийнятним, оскільки спрощена теорія дає правильні значення модуля Юнга при $T = T_{MS}$ та $T = T_{MF}$.

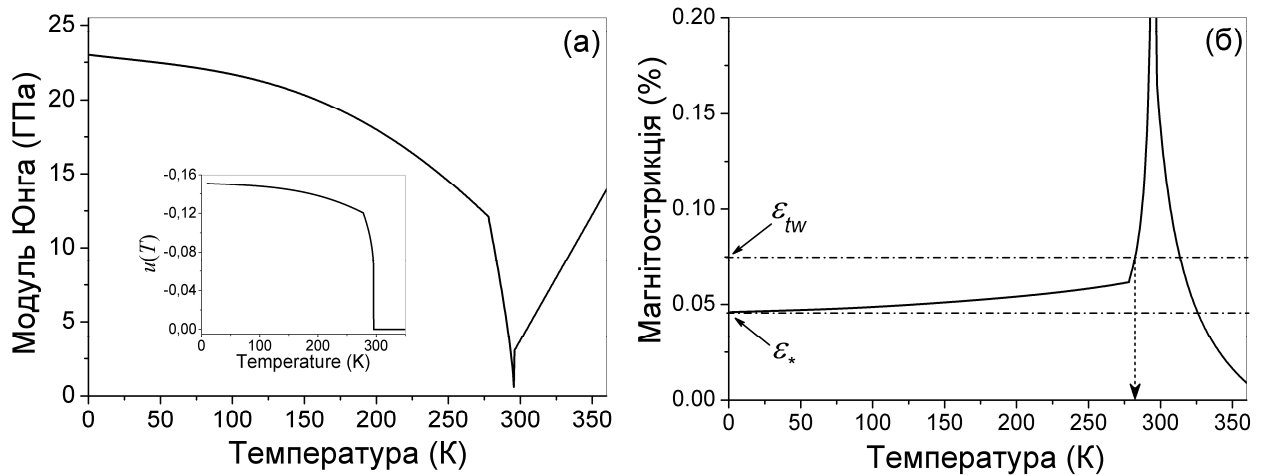


Рисунок 6.2. Температурні залежності модуля Юнга, (а) та магнітострикції (б), обчислені для монокристалу репрезентативного сплаву Ni-Mn-Ga. (Вставка: функція $u(T)$, що використовується для обчислень.)

Відповідно до рівнянь (6.1) та (5.18), температурна залежність магнітострикції обумовлена суперпозицією температурних залежностей модуля Юнга та намагніченості. Температурна залежність намагніченості для квазістехіометричного сплаву Ni-Mn-Ga з $c/a < 1$ задовільно описується рівнянням

$$M_S(T) = M_S(0) \tanh[T_C M_S(T) / T M_S(0)] \quad (6.6)$$

з температурою Кюрі $T_C = 375$ К та $M_S(0) = 715$ G [19]. (Невеликий стрибок намагніченості при температурі МП не враховується.)

Рисунок 6.2(б) показує температурну залежність магнітострикції, обчислену для $\sigma^{(me)} = -5$ МПа і $\sigma_{in} = 0$. Значення магнітострикції швидко зростає, коли температура охолоджувального сплаву підходить до температури початку МП. Цей ефект спостерігався експериментально в роботі [22]. Аномально великі ($> 0.1\%$) теоретичні значення магнітострикції відповідають дуже малими (< 5 GPa) величинами модуля Юнга в діапазоні температур МП.

(Такі значення модуля Юнга були виміряні для сплаву $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.9}$ [23]). Встановлено, що внутрішнє напруження сплаву дефектами є одним із чинників, що пригнічують збільшення модуля Юнга реального кристала в діапазоні температур МП. Магнітострикція швидко зменшується при охолодженні ФСЕПФ нижче температури початку МП і стає майже постійною. Слабка температурна залежність магнітострикції в мартенситній фазі обумовлена взаємною компенсацією двох залежностей: магнітострикція прямо пропорційна квадрату намагніченості $M^2(T)$, обернено пропорційна модулю Юнга, а обидві фізичні величини є функціями, які повільно зменшуються від температури. В околі температури МП різке зменшення модуля не компенсується температурною залежністю намагніченості, оскільки останнє досить слабе, так як температура МП лежить досить далеко від точки Кюрі.

У низькотемпературній межі теоретичне значення магнітострикції прямує до кінцевого значення ε^* . Висока величина ε^* , $\varepsilon^* \approx 5 \times 10^{-4}$, яка виникає внаслідок низького значення $E(0) \approx 23$ ГПа та магнітопружного напруження у -5 МПа, набагато менша, ніж величина, вказана для сплаву з модулем Юнга у 13 ГПа [16], і вона має порядок величин, притаманних комерційним магнітострикційним матеріалам. Підвищення величини $E(0)$ призводить до відповідного зменшення ε^* . Щоб запустити МП, магнітострикція повинна перевищувати певну критичну величину $\varepsilon_{tw} = \sigma_{tw} / E_{zz}^{(z)}$.

- 1) МП може спостерігатися лише за певної граничної температури, якщо $\varepsilon_{tw} > \varepsilon^*$. Як приклад взаємозв'язку між критичною величиною магнітострикції та граничною температурою, гранична температура, що відповідає $\varepsilon_{tw} = 7.5 \times 10^{-4}$, показана на рисунку 6.2(б) вертикальною стрілкою.
- 2) МП може спостерігатися у всій температурній області стабільності мартенситної фази, якщо $\varepsilon_{tw} \leq \varepsilon^*$.

Ці теоретичні висновки можуть бути співвіднесені з експериментальними даними, наведеними у статті [24]. У роботі вивчали МП в моноклінній

мартенситній фазі сплаву Ni-Mn-Ga. Форма елементарних комірок моноклінної ґратки виявилася близькою до тетрагональної. У двійникованому моноклінному мартенситі спостерігались двійникові межі типу 1 і 2. У випадку з межами типу 1 залежне від температури напруження двійникування σ_{tw} лежало у інтервалі від одного до двох мегапаскалів, а МП обмежувалась температурою близько 220 К. У випадку з межами типу 2 величина σ_{tw} приблизно дорівнювала 0.2 МПа, а МП спостерігалася до 1.7 К. Приймаючи значення напруження двійникування у 2 МПа та 0.2 МПа для двійників з двійниковими межами типу 1 та 2, відповідно [24], і використовуючи приблизне значення модуля Юнга мартенситної фази $E \sim 20$ ГПа, можна оцінити деформацію двійникування $\varepsilon_{tw}^{(1)} \sim 10^{-4}$ та $\varepsilon_{tw}^{(2)} = 10^{-5}$ для двійникових меж типу 1 і 2, відповідно. У випадку, коли деформація $\varepsilon_{tw}^{(1)}$ є більшою за ε^* , то згідно з пунктом (1) магнітострикція може активувати рух двійникової межі типу 1 у обмеженому діапазоні температур. Якщо деформація $\varepsilon_{tw}^{(2)}$ менша за ε^* , відповідно до пункту (2), рух межі типу 2 може бути активований магнітним полем у всьому діапазоні температур стабільності мартенситної фази.

Вплив внутрішнього напруження на властивості сплаву найбільш виражений в околі температурного діапазону МП. На Рис. 6.3(а) показані температурні залежності модуля Юнга, обчислені для різних значень внутрішнього напруження. Для розрахунків використовувались негативні значення напруження, які можуть виникати під час старіння мартенситу в різних фізичних умовах [14]. Ці значення відповідають стисканню кристалічної ґратки уздовж коротких ребер тетрагональних елементарних комірок з $c/a < 1$. Стискання призводить до стабілізації тетрагональної фази, що, у свою чергу, призводить до збільшення як температури МП, так і модуля Юнга. Обидва ефекти спостерігаються в експериментах по старінню мартенситу (див., наприклад, [14, 25]). Рисунок 6.3(а) показує, що відносна зміна модуля Юнга при старінні мартенситу, $\Delta E(T, \sigma) / E(T, 0)$, значно зростає при наближенні до температурного діапазону МП: напруження у -15 МПа призводить до зміни

модуля Юнга $\Delta E(T, \sigma) / E(T, 0) \sim 1$ при кімнатній температурі. Цей теоретичний результат узгоджується з експериментальною величиною $\Delta C'(\sigma) / C'(0) \sim 0.7$, отриманою для стискаючого напруження у -10 МПа [26]. Дуже низькі значення модуля Юнга можуть бути однією з причин, що ускладнює точне експериментальне вивчення пружних властивостей ФСЕПФ в околицях МП.

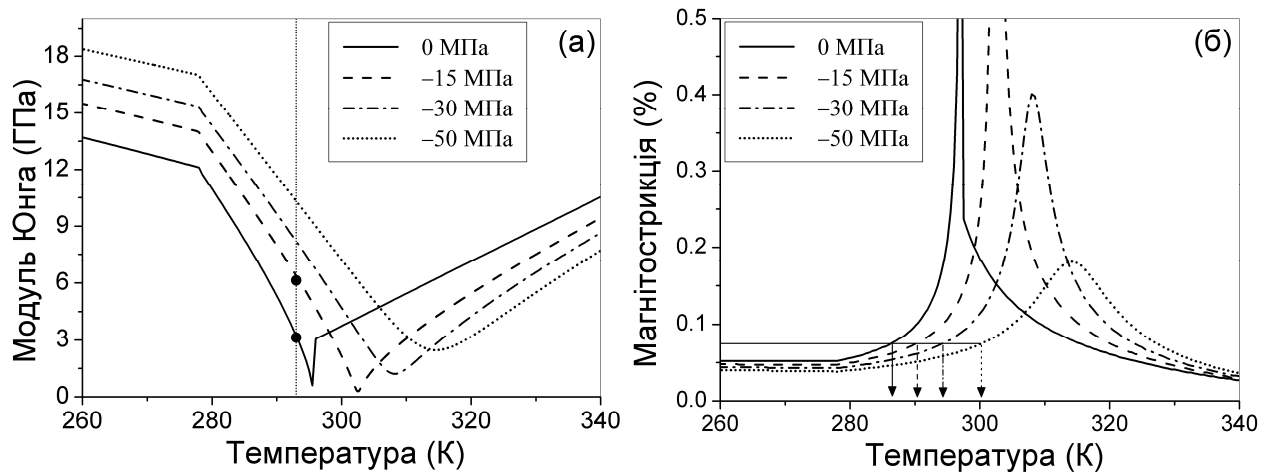


Рисунок 6.3. Вплив внутрішнього напруження на температурні залежності модуля Юнга, (а) та магнітострикції, (б), обчислений для монокристалу репрезентативного сплаву Ni-Mn-Ga. Точки в (а) ілюструють, що значення модуля Юнга подвоєне напруженням у -15 МПа. Суцільні, штриховані, штрих-пунктирні та пунктирні стрілки в (б) вказують на низькотемпературні межі МП для внутрішніх напружень, показаних на вставці.

Рисунок 6.3(б) показує зменшення звичайної магнітострикції ФСЕПФ, спричинене стабілізацією мартенситу та відповідним збільшенням модуля Юнга згідно до Рів. (6.1), (6.2) та (6.4). Видно, що стабілізуюче напруження не тільки зменшує значення магнітострикції в мартенситній фазі (тобто нижче 295 К), але також зсуває температурний інтервал, коли спостерігаються підвищені значення магнітострикції. Цей зсув обумовлений стабілізацією мартенситу та відповідним збільшенням температур початку та кінця МП.

Щоб проілюструвати вплив стабілізації мартенситу на МП, давайте припустимо для певності, що МП ненапруженого сплаву можлива, якщо магнітострикція перевищує критичну величину $\varepsilon_{tw} = 7.5 \times 10^{-4}$. У цьому випадку низькотемпературні межі МП дорівнюють 286 К, 290 К, 294 К і 300 К для значень напружень у 0 МПа, -15 МПа, -30 МПа та -50 МПа, відповідно (див. стрілки на Рис. 6.3(б)). При кімнатній температурі, 293 К, МП буде ледь помітною якщо $\sigma_{in} = -15$ МПа, і не може бути спостерігана, якщо σ_{in} дорівнює -30 МПа або -50 МПа. Таким чином, теорія передбачає, що стабілізуюче внутрішнє напруження, яке виникає при старінні мартенситу, пригнічує ефект магнітної пам'яті форми.

ФСЕПФ, які демонструють МПФ при кімнатній температурі, зазвичай протягом тривалого часу зберігаються у мартенситній фазі. За цей час відбувається старіння мартенситу. Для практичних застосувань важливо, як старіння мартенситу змінює напруження двійникування та температурні межі МП та МПФ. Зважаючи на те, що старіння мартенситу стабілізує мартенситний стан, термомеханічна обробка може знадобитися для активації ефекту МПФ у зістареному сплаві та/або для збільшення його низькотемпературної межі. Наскільки автору відомо, теоретичний аналіз впливу тренування на МПФ у зістареному сплаві поки що не проводився. Концепція внутрішнього напруження дозволяє зробити такий аналіз наступним чином.

Щоб розширити низькотемпературну межу МПФ, зістарену мартенситну фазу потрібно дестабілізувати належним чином. Дестабілізація мартенситу проявляється як зниження температури МП та зменшення модуля пружності у мартенситному стані. Ці ефекти описуються збільшенням негативного внутрішнього напруження, яке притаманне зістареному мартенситу (тобто зменшення абсолютного значення напруження). Мартенситний стан може бути дестабілізований, наприклад, за допомогою термомеханічного циклування сплаву [13]. Вплив циклування на магнітострикцію ФСЕПФ наведений на

рисунку 6.4. Температурна залежність звичайної магніострикції побудована на рисунку 6.4, якщо врахувати, що внутрішнє напруження у -30 МПа з'явилося через старіння мартенситу, а циклування потім збільшило цю величину до 5 МПа. Рисунок 6.4 показує, що циклічна деформація ФСЕПФ може до 4-х разів збільшити магніострикцію зістареного феромагнітного мартенситу внаслідок зменшення пружного модулю зсуву (при температурі $T = T_1 = 295$ К). Значення модуля Юнга, обчисленого для зістареного та циклованого мартенситних станів, становить приблизно 7.2 ГПа та 1.5 ГПа, відповідно. Згідно до рівняння (6.1), магнітопружне напруження, яке відповідає за магніострикцію як циклованого, так і зістареного сплаву, близьке до 5 МПа. Магнітопружне напруження виникає лише в одній компоненті двійника, і тому вплив цього напруження на двійникований мартенсит еквівалентний впливу аксіального стискання сплаву з напруженням, що дорівнює половині магнітопружного напруження [27], тобто 2.5 МПа. Якщо критична деформація, ε_{tw} , дорівнює 7.5×10^{-4} (як було прийнято вище), магнітопружне напруження не може викликати переорієнтацію зістареного мартенситу, але викликає її після циклування під магнітним полем $H \sim (7.5 / 18)^{1/2} H_s \sim 0.6 H_s$, оскільки магніострикційна деформація пропорційна квадрату магнітного поля. Цей теоретичний результат добре узгоджується з експериментальними даними [5, 6].

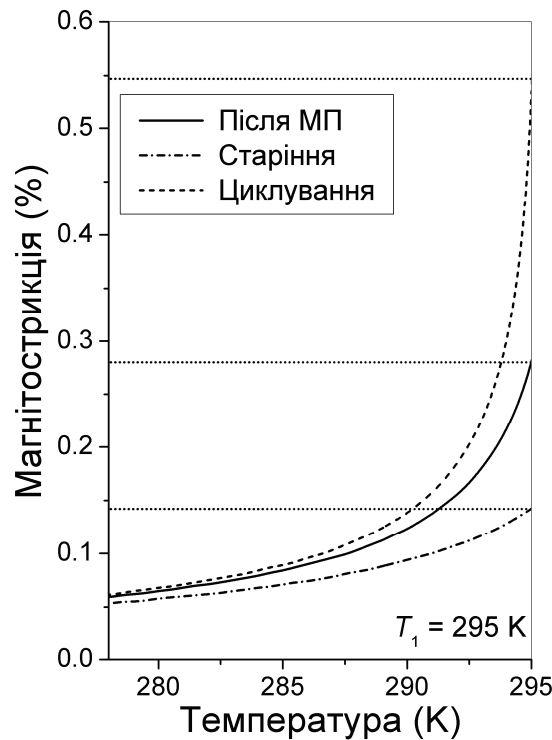


Рисунок 6.4. Вплив старіння та термомеханічного циклування на магнітострикцію насичення репрезентативного сплаву Ni-Mn-Ga.

Звичайна магнітострикція, що виникає в двійникованому ФСЕПФ під зовнішнім магнітним полем, є різною для різних компонент двійника (варіантів мартенситу). Згідно з магнітопружною моделлю феромагнітного мартенситу, різниця в магнітострикційних деформацій компонентів двійника призводить до невідповідності ґратки, що викликає просторово неоднорідні напруження та "запускає" переорієнтацію мартенситу та гігантську деформацію сплаву. Справа в тому, що переорієнтація мартенситу починається, коли різниця деформацій перевищує певну критичну величину ε_{tw} , пропорційну магнітно-індукованому напруженню і обернено пропорційну модулю Юнга одного варіанту мартенситу.

У даному підрозділі був проаналізований вплив старіння мартенситу та магніто-термо-механічного циклування на модуль Юнга, звичайну магнітострикцію і ε_{tw} . Результати аналізу дали наступні висновки:

(1) старіння мартенситу стабілізує мартенситну фазу. Стабілізація мартенситу проявляється як збільшення модуля Юнга, що призводить до зменшення звичайної магнітострикції та пригнічення переорієнтації мартенситу;

(2) магніто-термо-механічне циклування може дестабілізувати мартенситний стан. Дестабілізація мартенситу проявляється як зменшення модуля Юнга. Зменшення модуля призводить до збільшення звичайної магнітострикції і сприяє переорієнтації мартенситу, викликаній полем.

Крім того, аналіз теоретичної температурної залежності звичайної магнітострикції показав, що температурний інтервал магнітоіндукованої переорієнтації двійникового мартенситу обмежений знизу якщо ε_{tw} перевищує низькотемпературну межу магнітострикції в насичуючому магнітному полі, $\varepsilon^{(ms)}(0, H_S)$. У випадку коли $\varepsilon_{tw} < \varepsilon^{(ms)}(0, H_S)$, МПФ можна спостерігати у всьому діапазоні температур мартенситної фази. Ці висновки узгоджуються з результатами недавніх експериментальних досліджень переорієнтації мартенситів [24].

Активація ефекту МПФ за допомогою попереднього механічного циклування експериментально спостерігалася у роботах [5, 6]. Одно-варіантний мартенситний стан був виготовлений до першого механічного циклу. Потім було показано, що протягом першого механічного циклу переорієнтація мартенситу відбувається за допомогою зародження нового мартенситного варіанта в одно-варіантному стані. Цей процес починається при високому напруженні двійникування, яке не може бути створене магнітним полем. Подальші цикли створюють двійниковану структуру в зразку сплаву і таким чином роблять можливим індукований полем рух двійникових меж. Цей процес призводить до зменшення напруження двійникування та активації ефекту МПФ. Проте було чітко підкреслено, що в деяких випадках створення двійникової структури недостатньо для запуску ефекту МПФ, і потрібне подальше циклування двійникового зразка [5]. Припускалося, що сприяння

МПФ шляхом багаторазового циклування може бути викликане внутрішнім напруженням [5]. Наведені вище теоретичні результати підтверджують це припущення.

6.2. Залежна від температури магніострикція як ключовий фактор переорієнтації мартенситу в магнітному полі

Як зазначалося вище, феромагнітна мартенситна фаза сплавів з ефектом пам'яті форми внутрішньо двійникова в мікроскопічних та/або мезоскопічних просторових діапазонах. Інтенсивні дослідження ФСЕПФ почалися, коли був відкритий процес магнітно-індукованої переорієнтації (МП) двійникового мартенситу [2, 3, 28, 29]. Цей фізичний ефект привертає увагу дослідників, оскільки супроводжується великою (до 10%) магнітно-індукованою деформацією, що спостерігається в умовах помірного (≤ 5 kOe) магнітного поля. МП відбувається за допомогою руху двійникових меж [28].

МП мартенситу починається, коли магнітне поле досягає певного порогового значення H_{th} [2, 3]. Теоретично було показано, що зовнішнє магнітне поле індукує магніто-механічне напруження [3, 30, 31]. Коли магнітне поле перевищує порогове значення, магнітострес ініціює МП мартенситу. Значення порогового магнітного поля відповідає певному значенню магнітостресу σ_{th} . Відповідно до загальних поглядів на МП, магнітострес діє на двійникований мартенсит як механічне напруження, яке викликається аксіальним механічним навантаженням, і тому магнітострес, що ініціює МП мартенситу, приблизно дорівнює значенню механічного напруження, яке починає переорієнтацію мартенситу під час напружено-деформаційних тестів (див., наприклад, [3, 30, 31]).

Нагадаємо, на прикладі Рис. 6.1, що прикладання магнітного поля у y -напрямку обертає вектор намагніченості та викликає магніострикцію у z -компоненті двійника. На відміну від цього, поле не обертає вектор намагніченості у y -компоненті двійника, а вимушена магніострикція цієї

компоненти дорівнює нулю. Отже, виникає невідповідність ґратки в площині двійникової межі. Невідповідність ґратки спричиняє рух двійникових меж та переорієнтацію мартенситу, коли вимушена магнітострикція у-компоненти двійника перевищує порогове значення ε_{th} , пропорційне σ_{th} (див. оглядову статтю [19] та посилання в ній).

Також слід нагадати, що разом з когерентними двійниковими межами атомної ширини Типу 1 (ДМ1) у сплавах Ni-Mn-Ga спостерігались широкі двійникові межі зі складною просторовою структурою (ДМ2) [32]. Найважливішою відмінністю фізичних властивостей ДМ1 і ДМ2 є різниця у їх рухливості у зовнішньому магнітному полі. Рух ДМ1 починається, коли зростаюче магнітне поле досягає порогового значення близько кількох сотень кА/м, а порогове поле, що ініціює рух ДМ2, на порядок нижче. Фізичні міркування, що пояснюють високу рухливість ДМ2, представлені в роботі [18]. Ще дві особливості властивостей ДМ1 та ДМ2 були чітко продемонстровані в роботах [18, 24], де було зазначено, що

(1) магнітно-індукований рух ДМ1 можливий лише у тому випадку, якщо температура сплаву перевищує певне граничне значення, тоді як ДМ2 може переміщатись магнітним полем у всьому температурному діапазоні мартенситної фази;

(2) значення порогового магнітного поля сильно залежить від температури сплаву для ДМ1 і слабо залежить від температури для ДМ2.

У цьому підрозділі роботи буде показано, що обидві особливості властивостей ДМ1 та ДМ2 впливають із температурної залежності звичайної магнітострикції сплаву.

Концепція порогової магнітострикційної деформації має вирішальне значення для розрахунку температурних границь МПП, а отже потрібно розглянути вимушену магнітострикцію z-компоненти двійника. Вона описується рівнянням (6.1), куди входить модуль Юнга та магнітопружне напруження $\sigma_{zz}^{(me)}(T, H)$. Магнітопружне напруження відрізняється від

магнітостресу, введеного у роботах [3, 31] на фактор 2 (більш детально див. роботу [27]). Вимірювання намагніченості та тести напруження–деформація для сплаву Ni-Mn-Ga у зовнішньому магнітному полі показали, що магнітопружне напруження пропорційне квадрату намагніченості [27], і, отже, залежить від температури як

$$\sigma_{zz}^{(me)}(T, H) - \sigma_{zz}^{(me)}(T, 0) = -6\delta M^2(T)H^2 / H_S^2. \quad (6.7)$$

Максимальне напруження $\sigma_{zz}^{(me)}(T, H_S) = -6\delta M^2(T)$ не залежить від величини H_S . Температурна залежність намагніченості для сплаву Ni-Mn-Ga описується рівнянням (6.6).

Три особливі риси характерні для модулів Юнга сплавів з ефектом пам'яті форми. По-перше, температурна залежність модуля Юнга СЕПФ зазвичай показує яскраво виражене пом'якшення при температурі мартенситного фазового переходу (див., наприклад, [23]). По-друге, низькі значення (близько десяти гігапаскалів або навіть менше) цього модуля експериментально спостерігаються у широкому діапазоні температур нижче і вище температури МП. По-третє, модуль Юнга помітно змінюється в цьому діапазоні температур. Цей тип температурної поведінки властивий двом модельним функціям, показаним графічно на Рис. 6.5, і тому ці функції будуть використані нижче для обчислення температурної залежності магнітострикції.

Експериментальні значення модуля Юнга, виміряні для різних сплавів, що відносяться до системи Ni-Mn-Ga, дуже різні, проте температурна залежність цього модуля завжди демонструє особливі риси, згадані вище, і проілюстровані модельними функціями, показаними на Рис. 6.5 (див. [23]). Температурні залежності модуля Юнга, які можна проілюструвати функціями {1} та {2}, були виміряні в роботах [13], відповідно. Для обчислень використовуватимуться дві різні модельні функції, які показують, що ті самі теоретичні висновки щодо граничної температури МП можна зробити за

допомогою їх обох, і тому різниця у експериментальних значеннях модуля Юнга, що повідомляється для різних СЕПФ, не має вирішального значення для теорії.

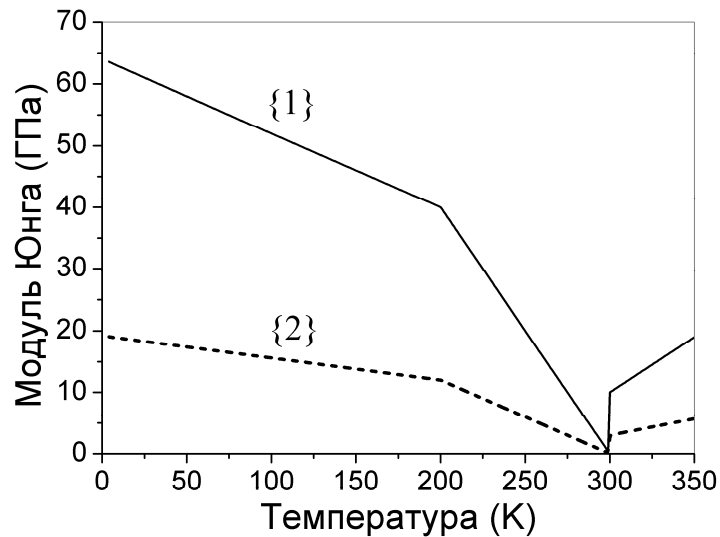


Рисунок 6.5. Модельні функції, які відтворюють типові температурні залежності модуля Юнга СЕПФ.

На рисунку 6.6 показані температурні залежності магнітострикції, обчислені за допомогою рівнянь (6.1), (6.6), (6.7) та двох модельних функцій {1}, {2}, представлених на Рис. 6.5. Функції розходяться при температурі МП, оскільки значення модулів Юнга падають до нуля при цій температурі. На практиці ця величина невелика, але ненульова, і тому магнітострикція велика, але кінцева. Проте мінімальне значення модуля Юнга в діапазоні температур МП сильно залежить від складу та термічної обробки СЕПФ; з'ясування всіх фізичних факторів, що впливають на це значення, є особливим завданням.

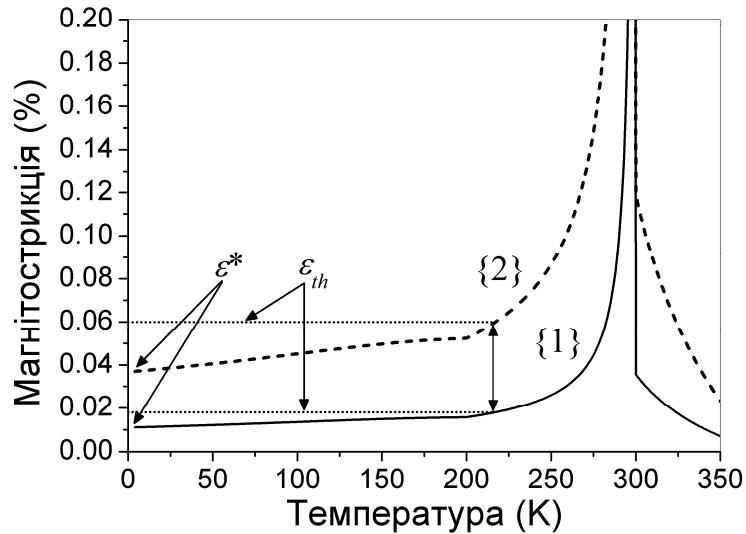


Рисунок 6.6. Температурна залежність магнітострикції, $\varepsilon_{zz}^{(ms)}(T, H_S)$, обчисленої за допомогою функцій {1} та {2}, які ілюструють модулі Юнга СЕПФ. Горизонтальні пунктирні лінії перетинають графіки функцій при граничній температурі МП, тому що порогові деформації $\varepsilon_{th} = 0.018\%$ та $\varepsilon_{th} = 0.06\%$ є вищими, ніж низькотемпературні межі $\varepsilon^* = 0.011\%$ та $\varepsilon^* = 0.037\%$ функцій {1} і {2}, відповідно. Значення порогових деформацій вибрані таким чином, щоб забезпечити однакову температурну межу МП для обох функцій (див. двосторонню стрілку).

Як показує Рис. 6.6, теоретичне значення магнітострикції повільно зменшується і прямує до кінцевого значення ε^* в низькотемпературній межі. Це значення дорівнює 0.011% для функції {1} і 0.037% для функції {2}. Значення величин деформації, наведених горизонтальними лініями на Рис. 6.6, пояснюються нижче.

Нагадаємо, що для активації МП (руху ДМ) магнітострикція повинна перевищувати певне порогове значення $\varepsilon_{th} = const$, яке характеризує рухливість ДМ в зразку сплаву. Температурна межа МП це точка перетину кривої $\varepsilon_{zz}^{(ms)}(T, H_S)$ та горизонтальної лінії $\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{th}$. Графіки, зображені на Рис. 6.6, показують, що а) якщо $\varepsilon_{th} > \varepsilon^*$, МП мартенситу можна спостерігати лише

вище певної граничної температури; це являє собою випадок МПП викликаний рухом ДМ1; б) якщо $\varepsilon_{th} \leq \varepsilon^*$, МПП мартенситу можна спостерігати у всьому температурному діапазоні стабільності мартенситної фази; це випадок МПП, викликаний рухом ДМ2.

Щоб отримати теоретичну взаємозалежність між граничною температурою МПП та пороговою деформацією, $T_{lim}(\varepsilon_{th})$, потрібно вирішити рівняння

$$\varepsilon_{zz}^{(ms)}(T, H_S) = \varepsilon_{th}, \quad (6.8)$$

для змінної температури T з постійним полем насичення H_S та для фіксованої деформації ε_{th} . На рисунку 6.7 представлені рішення цього рівняння $T = T_{lim}(\varepsilon_{th})$, отримані за допомогою двох температурних залежностей модуля Юнга та великої кількості фіксованих значень ε_{th} . Кожна точка кожної кривої $T_{lim}(\varepsilon_{th})$ відповідає деякому зразку сплаву. Видно, що зразки з малими значеннями порогової деформації характеризуються низькою граничною температурою МПП. Обидві функції $T_{lim}(\varepsilon_{th})$, показані на Рис. 6.7, дорівнюють нулю при $\varepsilon_{th} = \varepsilon^*$; ця особливість ясно показує, що МПП мартенситу можлива навіть за надзвичайно низьких температур, якщо $\varepsilon_{th} \leq \varepsilon^*$. Цей теоретичний висновок пояснює згадану на початку підрозділу особливість (1), яка спостерігалась експериментально для ДМ1 та ДМ2. Щоб описати особливість (2), слід детально розглянути експериментальні результати щодо руху ДМ1 та ДМ2.

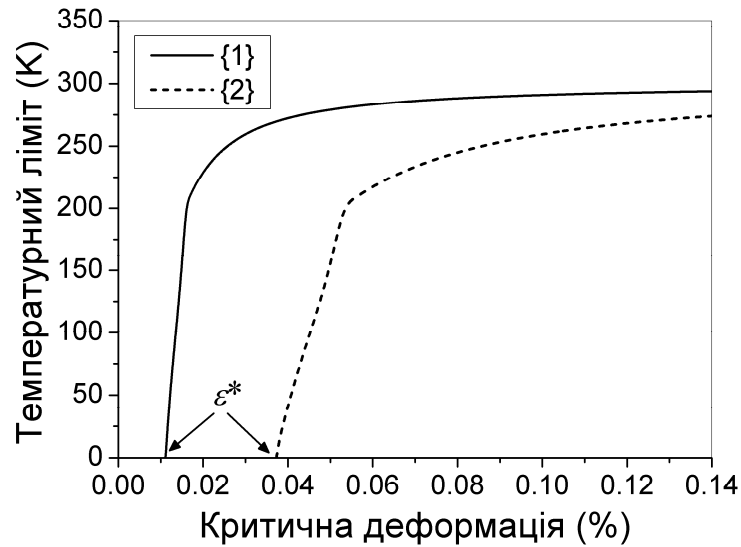


Рисунок 6.7. Залежність граничної температури МП від порогової величини магнітострикції у насичуючому магнітному полі.

У роботі [24] досліджено МП в моноклінній мартенситній фазі сплаву Ni-Mn-Ga. Температура МП доповідалася близькою до 300 К. У двійникованому мартенситі спостерігалися як двійникові межі ДМ1, так і ДМ2. У випадку ДМ1 МП була обмежена температурою близько 220 К, а порогове магнітне поле збільшувалось від низького значення (< 100 кА/м) до високого значення (≈ 800 кА/м) при охолодженні зразка сплаву від температури МП до граничної температури. На відміну від цього, рух ДМ2 спостерігався в діапазоні температур $1.7 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$, а порогове поле виявилось низьким (< 100 кА/м) і слабо залежало від температури.

Температурна залежність порогових полів може бути знайдена для ДМ1 і ДМ2 вирішуючи рівняння

$$\varepsilon_{zz}^{(ms)}(T, H) = \varepsilon_{th} \quad (6.9)$$

для величини поля вважаючи постійними значеннями порогової деформації, $\varepsilon_{th} > \varepsilon^*$ (для ДМ1) і $\varepsilon_{th} < \varepsilon^*$ (для ДМ2). Рішення цього рівняння $H = H_{th}(T)$ представлені графічно на рисунку 6.8. Ці рішення були обчислені для модулів

Юнга {1} і {2}. В ході обчислень значення порогових деформацій (позначених горизонтальними лініями на Рис. 6.6) були обрані належним чином, щоб забезпечити збіг теоретичних кривих, які відповідають модулям Юнга {1} і {2}. Насичуюче магнітне поле $H_s = 800$ кА/м було взято з експериментальних даних [24], показаних на вставці на Рис. 6.8. Теоретична температурна межа магніто-індукованого руху ДМ1 $T_{lim} = 218$ К близька до експериментального значення ~ 220 К [24]. Теоретичне значення порогового поля, обчисленого для ДМ1, коливається від 120 кА/м до 800 кА/м; значення порогового поля, обчислене для ДМ2, становить приблизно 75 кА/м при температурах нижче 200 К. Ці значення поля близькі до експериментальних, наскільки це видно зі вставки, представленої на Рис. 6.8. Форма теоретичної кривої порогове поле–температура, обчисленої для ДМ1 за допомогою модельних функцій {1}, {2}, відрізняється від експериментальної. Розрахунки показують, що ця різниця може бути зменшена шляхом розгляду увігнутого фрагменту на температурній залежності модуля Юнга замість прямої, представленої на Рис. 6.5, для інтервалу температур від 200 К до 300 К. Як було зазначено вище, температурна залежність модуля Юнга є індивідуальною особливістю зразка сплаву. Ця залежність не була описана в роботі [24], і тому було б корисно визначити його з експериментальної температурної залежності порогового магнітного поля, що буде зроблено нижче. Проте для вирішення цього завдання потрібен спеціальний кількісний аналіз, який буде стосуватися тільки сплаву, дослідженого експериментально в роботі [24], і не впливає на загальні висновки роботи, яка обґрунтовує ключову роль магнітострикції при переорієнтації мартенситу в магнітному полі.

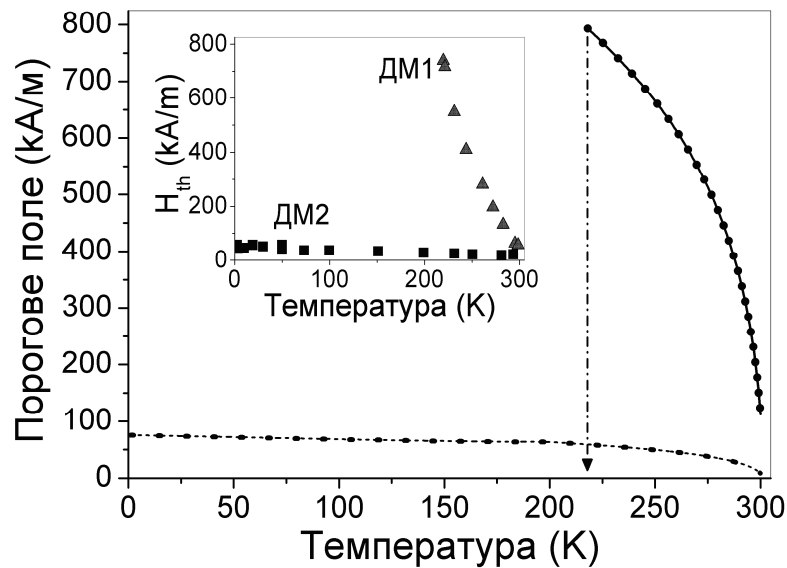


Рисунок 6.8. Температурна залежність порогового магнітного поля, обчисленого для ДМ1: функція {1}, $\varepsilon_{th} = 0.018\%$ (суцільна лінія); функція {2}, $\varepsilon_{th} = 0.006\%$ (жирні точки). Така ж залежність обчислена для ДМ2: функція {1}, $\varepsilon_{th} = 0.0001\%$ (пунктирна лінія); функція {2}, $\varepsilon_{th} = 0.00033\%$ (точки). Магнітне поле насичення обрано рівним 800 кА/м, у відповідності з експериментальними даними, наведеними у статті [24] і представлені у вставці. Вертикальна стрілка вказує на температурну межу магнітно-індукованого руху ДМ1.

Слід підкреслити, що теоретична межа МП виявилася практично однаковою для пар фізичних величин, модуля Юнга {1}, $\varepsilon_{th} = 0.018\%$ та модуля Юнга {1}, $\varepsilon_{th} = 0.006\%$. (Вертикальна двостороння стрілка на Рис. 6.6 ілюструє цей обчислювальний результат). Крім того, ці пари значень привели до майже однакових температурних залежностей порогових полів, які узгоджуються з експериментальними. Тому узгодження між теорією та експериментом може бути досягнуто при різних температурних залежностях модуля Юнга. Якщо вимірюється температурна залежність модуля Юнга та гранична температура МП, то деформацію, яка ініціює рух ДМ, можна оцінити з теорії. Оцінка може

бути корисною для розуміння мікроскопічних фізичних механізмів руху двійникових меж.

Можна підсумувати, що магніострикція властива всім магнітними твердим тілам. Магніострикція феромагнітних СЕПФ залежить від температури через сильну температурну залежність модуля пружності. Магніострикційна деформація має підвищені значення в околі температури МП, зменшується нижче цієї температури та прямує до певного значення ε^* в нижчих температурних межах (див. Рис. 6.6 і роботи [33, 34]). Експерименти показують, що МП в феромагнітних СЕПФ призводить до появи двійникового мартенситного стану [2, 3, 28, 29]. Прикладання магнітного поля спричиняє просторово неоднорідну магніострикцію двійникового мартенситу та невідповідність кристалічної ґратки між компонентами двійника. Коли зростаюче магнітне поле та магніострикційна деформація досягають порогових значень H_{th} [2, 3] та ε_{th} [19, 35], відповідно, починається переорієнтація двійникового мартенситу.

Як наголошувалося вище, порогова деформація може вважатися незалежною від температури. Прирівнюючи постійну порогову деформацію до температурно-залежної магніострикції сплаву, можна зробити висновок, по-перше, що якщо $\varepsilon_{th} > \varepsilon^*$ МП мартенситу може спостерігатися лише вище певної граничної температури, тоді як, якщо $\varepsilon_{th} \leq \varepsilon^*$ МП може бути індукована при будь-якій температурі нижче МП. По-друге, обчислення порогового магнітного поля з урахуванням температурної залежності магніострикційної деформації показало, що величина порогового поля різко залежить від температури, якщо $\varepsilon_{th} > \varepsilon^*$ і слабо від неї залежить, якщо $\varepsilon_{th} \leq \varepsilon^*$.

Теоретичні результати узгоджуються з експериментальними даними, наведеними в роботах [18, 24] для моноклінного мартенситу Ni-Mn-Ga. У цих роботах рух когерентних двійникових меж атомної ширини був ініційований досить високими пороговими полями. Порогове поле, як виявилось, дорівнює

100 кА/м при температурі 300 К і до 800 кА/м при температурі 220 К. Ці значення температури та поля відповідають теоретичним значенням для реалістичної (для твердого тіла з м'яким модулем пружності) порогової деформації ($\varepsilon_{th} \sim 10^{-4}$). Більше того, експеримент показує, що широкі двійникові межі зі складною просторовою структурою легко рухаються навіть при низькій температурі (~ 1.7 К). Згідно до цього, теорія показує, що висока рухливість ДМ призводить до низького значення порогової деформації ($\varepsilon_{th} \sim 10^{-6}$), що менше, ніж ε^* через низьке значення модуля Юнга. У цьому випадку рух ДМ може ініціюватися магнітним полем навіть при надзвичайно низьких температурах.

Відповідно до загальних поглядів, проводиться аналогія між тестами напруження–деформація та поле–деформація (див., наприклад, [2, 19, 24, 30, 31]). Переорієнтація аксіально напруженого мартенситу починається за певного порогового значення σ_{th} . Магнітно-індукована переорієнтація мартенситу може характеризуватися магнітно-індукованим напруженням $\sigma(H)$, і процес переорієнтації починається, коли це напруження досягає порогового значення σ_{th} . Відповідно до закону Гука, порогове напруження пропорційно певному значенню деформації, $\sigma_{th} = E(T)\varepsilon_{th}$. Для витягнутого зразка сплаву СЕПФ, $E(T)$ це модуль Юнга, який сильно залежить від температури. Як було показано вище, незалежні від температури значення ε_{th} приводять до доброго узгодження між теоретичними та експериментальними значеннями граничної температури МП та порогового магнітного поля. Отже, можна зробити висновок, що температурна залежність порогового напруження зумовлена в основному зменшенням модуля пружності сплаву в температурному діапазоні мартенситної фази (Рис. 6.5). У цьому випадку, функція $\sigma_{th}(T)$ має зменшуватись від температури. Цей висновок узгоджується з експериментальними даними, отриманими в ході тестів напруження–деформація, виконаних у мартенситних фазах різних СЕПФ [36-38].

Встановлення взаємозв'язку температурних залежностей порогового напруження та модуля пружності буде зроблене у наступному підрозділі.

6.3. Роль температурної залежності модуля пружності у магнітоіндукованій деформації феромагнітного мартенситу

У попередньому розділі були розраховані температурні межі магнітоіндукованої переорієнтації мартенситу Ni-Mn-Ga та продемонстровано добре узгодження між теоретичними та експериментальними результатами. Однак, температурна залежність порогового поля, розрахована для модельних функцій модуля Юнга, значно відрізнялась від експериментальної. У даному підрозділі буде показано, що кількісне узгодження між теоретичними та експериментальними температурними залежностями порогового магнітного поля досягається при використанні реалістичної (якісно аналогічної до експериментальної) температурної залежності модуля пружності. Крім того, буде доведено, що ретельне кількісне порівняння експериментальних та теоретичних залежностей порогового поля може бути ефективним інструментом для визначення магнітострикції та модуля пружності в мартенситній фазі. Визначення цих величин за допомогою різних експериментальних методів є складною задачею, оскільки під час експерименту з'являється двійникована мартенситна фаза, і малі магнітострикційні/пружні деформації ледь помітні при наявності великої деформації, викликані магнітною та/або механічною індукованою переорієнтацією мартенситу.

Експериментальна температурна залежність порогового магнітного поля була виміряна для сплаву Ni-Mn-Ga у роботі [24]. Ця експериментальна залежність (трикутники) показана на рисунку 6.9 разом з теоретичною (суцільна лінія), розрахованою у попередньому підрозділі. Як видно з рисунку, форма теоретичної кривої порогове поле–температура відрізняється від експериментальної. Ця різниця спричинена модельною функцією, яка визначає температурну залежність пружного модуля Юнга, що використовується при

розрахунках. Для досягнення кількісного узгодження між теорією та експериментом слід провести точний теоретичний аналіз експериментальних результатів. Для цього основні характеристики МПІ були розраховані, використовуючи аналітичну підгонку до експериментальної температурної залежності порогового поля (пунктирна лінія на рисунку 6.9).

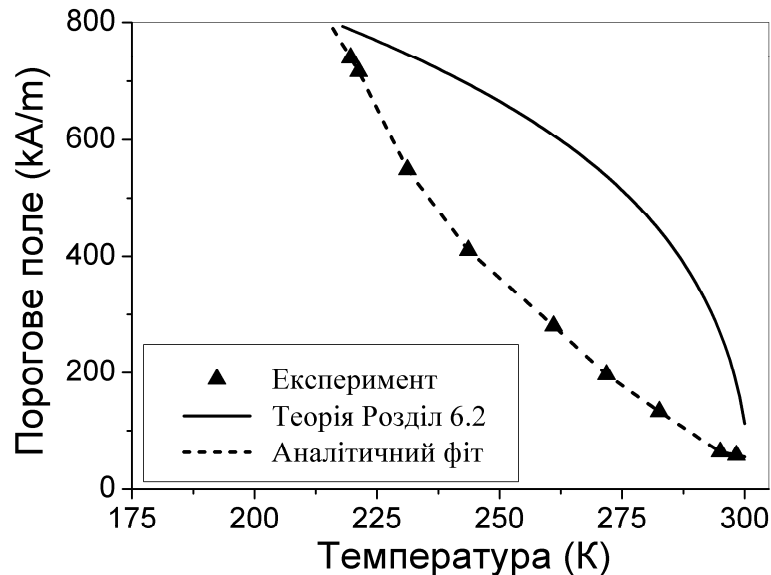


Рисунок 6.9. Експериментальна температурна залежність порогового магнітного поля, виміряна у роботі [24] для Ni-Mn-Ga мартенситу (трикутники). Теоретична температурна залежність порогового магнітного поля, розрахована у Розділі 6.2 (суцільна лінія). Аналітичний фіт до експериментальних даних (пунктирна лінія).

Використовуючи експериментальну температурну залежність порогового поля, виміряну у роботі [24] (Рис. 6.9), та рівняння (6.1), (6.6), (6.7), (6.9), можна знайти температурну залежність модуля Юнга $E_{zz}^{(z)}(T)$ та магнітострикції $\varepsilon_{zz}^{(ms)}(T, H)$. Для цього було використано значення порогової деформації $\varepsilon_{th} = 0.018\%$, визначене в вище. Насичуюче магнітне поле $H_S = 800$ кА/м було взято з експериментальних даних [24] (Рис. 6.9). Прирівнюючи співвідношення (6.1) та (6.7) можна виключити температурну залежність магнітострикції і знайти температурну залежність модуля Юнга

$$E_{zz}^{(z)}(T) = -\frac{6\delta M^2(T)H_{th}^2(T)}{H_S^2 \epsilon_{th}}. \quad (6.10)$$

На рисунку 6.10 зображена температурна залежність модуля Юнга, обчислена з експериментальної температурної залежності порогового поля (пунктирна лінія). Суцільна лінія на Рис. 6.10 представляє модельну функцію, яка встановлює температурну залежність модуля Юнга, що використовується в Розділі 6.2. Як видно з рисунку, модельна функція та модуль пружності, визначений з експерименту, істотно відрізняються. Модуль Юнга показаний в обмеженому інтервалі, оскільки температурна залежність порогового поля вимірюється в цьому інтервалі.

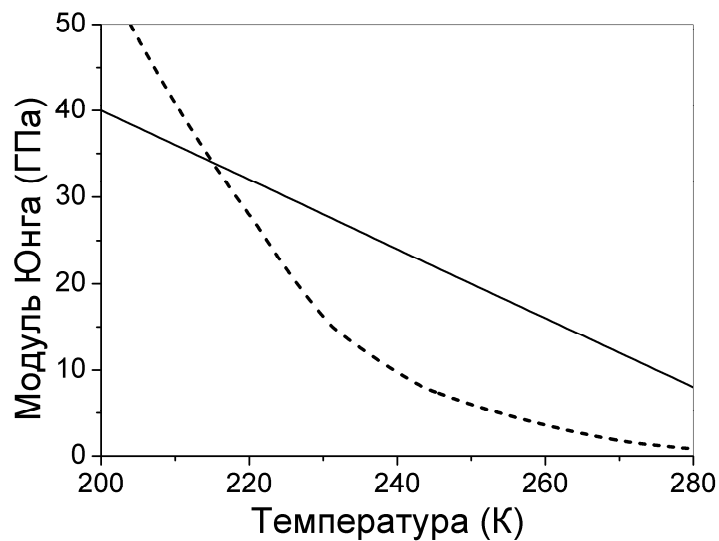


Рисунок 6.10. Теоретична температурна залежність модуля Юнга, визначена з експериментальних даних (пунктирна лінія). Модельна функція, що описує температурну залежність модуля Юнга, яка використовується в Розділі 6.2 (суцільна лінія).

Експериментальне визначення температурної залежності модуля Юнга є складною задачею завдяки нестабільності кристалічної ґратки в діапазоні температур МП. Тому оцінка цієї залежності з експериментальної

температурної залежності порогового магнітного поля може бути досить корисною.

На рисунку 6.11 показано температурну залежність магнітострикції, обчислену за допомогою розрахованого модуля Юнга та рівнянь (6.1), (6.6), (6.7). Як зазначалося вище, при температурі МП модуль Юнга прямує до нуля, і тому функція $\varepsilon_{zz}^{(ms)}(T, H_S)$ розходиться при цій температурі, у реальних експериментах магнітострикція велика, але кінцева. Експериментальна температурна залежність магнітострикції, виміряна при охолодженні сплаву Ni-Mn-Ga, показана на вставці [22]. Вимірювання магнітострикції в мартенситній фазі є складним завданням, в той час як магнітострикція в аустенітній фазі визначається просто. Тим не менш, експериментальна температурна залежність магнітострикції досягає тих самих значень, що й розрахована, і відбувається прийнятне узгодження між теоретичними та експериментальними результатами.

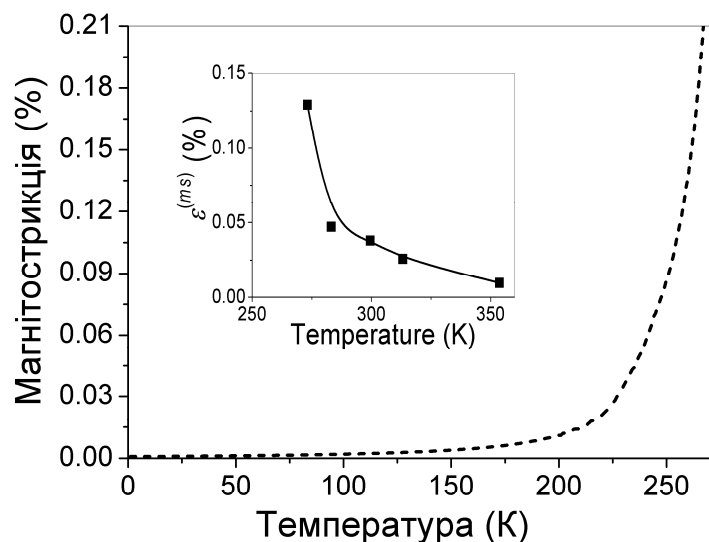


Рисунок 6.11. Теоретична температурна залежність магнітострикції, розрахована за допомогою модуля Юнга, визначеного у мартенситній фазі (пунктирна лінія). Експериментальна температурна залежність магнітострикції, виміряна в аустенітній фазі в роботі [22], показана на вставці.

Знаючи температурну залежність модуля Юнга (Рис. 6.10) та магніострикцію (Рис. 6.11), можна вирішити зворотну задачу – знайти температурну залежність порогового магнітного поля за допомогою рівнянь (6.9), (6.10). Рішення цих рівнянь $H = H_{th}(T)$ представлені графічно на Рис. 6.9 пунктирною лінією, і вона співпадає з аналітичним фітом до експериментальних даних. Цей відмінний збіг ілюструє лише високу точність раніше обчислених значень модуля Юнга. Проте рішення зворотної задачі має значення само по собі, оскільки воно показує, що температурна залежність порогового магнітного поля може бути визначена, якщо відома температурна залежність модуля Юнга.

Магніострикція ФСЕПФ залежить від температури внаслідок сильної температурної залежності модуля пружності. МПП починається, коли магніострикційна деформація досягає певного порогового значення, яке можна вважати незалежним від температури. У той же час виявилось, що порогове магнітне поле залежить від температури, і форма теоретичної $H_{th}(T)$ кривої строго пов'язана з температурною залежністю пружного модуля зсуву. Таким чином, можна зробити висновок, що ретельне припасування теоретичної $H_{th}(T)$ кривої до експериментальної дозволяє охарактеризувати важко вимірювані фізичні величини мартенситної фази, такі як температурні залежності модуля пружності та магніострикції. Основні результати цього розділу були опубліковані в роботах [35, 39, 40].

6.4. Висновки шостого розділу

У даному розділі був проаналізований вплив старіння мартенситу та магніто-термо-механічного циклування на модуль Юнга, магніто-індуковану переорієнтацію (МПП) мартенситу та звичайну магніострикцію сплавів з ефектом пам'яті форми. Були зроблені наступні висновки:

1. Старіння мартенситу збільшує модуль Юнга, що призводить до зменшення звичайної магнітострикції та утруднює переорієнтацію мартенситу.
2. Магніто-термо-механічне циклування зменшує модуль Юнга, й завдяки цьому збільшує звичайну магнітострикцію і сприяє магніто-індукованій переорієнтації мартенситу.
3. Відмінність у процесі переорієнтації мартенситу магнітним полем пояснюється температурною залежністю звичайної магнітострикції. Проведений розрахунок цієї залежності показав, що коли порогова деформація є порядку 10^{-4} , тоді порогове поле сильно залежить від температури та МПП можна спостерігати тільки вище граничної температури (~ 220 К). Коли порогова деформація є порядку 10^{-6} , тоді порогове поле слабо залежить від температури та МПП спостерігається до надзвичайно низьких температур (~ 1.7 К). Отримані теоретичні результати добре узгоджуються з експериментальними, отриманими для сплаву Ni-Mn-Ga.
4. Ретельне кількісне порівняння експериментальних та теоретичних залежностей порогового поля дозволило охарактеризувати важко вимірювані фізичні величини мартенситної фази, такі як температурні залежності модуля пружності та магнітострикції.

Список використаних джерел

- [1] O'Handley, R. C., & Allen, S. M. (2002). Shape - Memory Alloys, Magnetically Activated Ferromagnetic Shape - Memory Materials. *Encyclopedia of Smart Materials*.
- [2] Heczko, O., Sozinov, A., & Ullakko, K. (2000). Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory NiMnGa alloy. *IEEE Transactions on Magnetism*, 36(5), 3266-3268.

- [3] Murray, S. J., Marioni, M. I. G. U. E. L., Allen, S. M., O'handley, R. C., & Lograsso, T. A. (2000). 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni–Mn–Ga. *Applied Physics Letters*, *77*(6), 886-888.
- [4] Sozinov, A., Lanska, N., Soroka, A., & Zou, W. (2013). 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite. *Applied Physics Letters*, *102*(2), 021902.
- [5] Molnar, P., Sittner, P., Novak, V., Prokleska, J., Sechovsky, V., Ouladdiaf, B., ... & Heczko, O. (2008). In situ neutron diffraction study of magnetic field induced martensite reorientation in Ni–Mn–Ga under constant stress. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *20*(10), 104224.
- [6] Straka, L., Heczko, O., & Hänninen, H. (2008). Activation of magnetic shape memory effect in Ni–Mn–Ga alloys by mechanical and magnetic treatment. *Acta Materialia*, *56*(19), 5492-5499.
- [7] Aaltio, I., Soroka, A., Ge, Y., Söderberg, O., & Hannula, S. P. (2010). High-cycle fatigue of 10M Ni–Mn–Ga magnetic shape memory alloy in reversed mechanical loading. *Smart Materials and Structures*, *19*(7), 075014.
- [8] Zarnetta, R., Takahashi, R., Young, M. L., Savan, A., Furuya, Y., Thienhaus, S., ... & Chu, Y. S. (2010). Identification of quaternary shape memory alloys with near - zero thermal hysteresis and unprecedented functional stability. *Advanced Functional Materials*, *20*(12), 1917-1923.
- [9] Eggeler, G., Hornbogen, E., Yawny, A., Heckmann, A., & Wagner, M. (2004). Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, *378*(1-2), 24-33. [10] Ren X, Otsuka K 1997 *Nature* **389** 579
- [11] Otsuka, K., & Ren, X. (2001). Mechanism of martensite aging effects and new aspects. *Materials Science and Engineering: A*, *312*(1-2), 207-218.
- [12] Xue, D., Zhou, Y., Ding, X., Otsuka, K., Sun, J., & Ren, X. (2011). Martensite aging effects on the dynamic properties of Au–Cd shape memory alloys: Characteristics and modeling. *Acta Materialia*, *59*(12), 4999-5011.

- [13] L'vov, V. A., Kosogor, A., Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2012). Destabilization of Ni–Mn–Ga martensite: experiment and theory. *Acta Materialia*, 60(4), 1587-1593.
- [14] Kosogor, A., Xue, D., Zhou, Y., Ding, X., Otsuka, K., L'vov, V. A., ... & Ren, X. (2013). Impact of the volume change on the ageing effects in Cu–Al–Ni martensite: experiment and theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(33), 335402.
- [15] Kosogor, A., L'vov, V. A., Söderberg, O., & Hannula, S. P. (2011). Stabilizing internal stress as the thermodynamic factor of martensite aging effects. *Acta Materialia*, 59(9), 3593-3601.
- [16] Ishikawa, Y., & Syono, Y. (1971). Giant Magnetostriction and Magnetic Anisotropy of Fe₂TiO₄. *Journal of the Physical Society of Japan*, 31(2), 461-470.
- [17] Vlasak, G., Kaczkowski, Z., Švec, P., & Duhaj, P. (1997). Influence of heat treatment on magnetostrictions of Finemet Fe₇₃.₅Cu₁Nb₃Si₃.₅B₉. *Materials Science and Engineering: A*, 226, 749-752. [18] Heczko, O. (2014). Understanding motion of twin boundary—A key to magnetic shape memory effect. *IEEE Transactions on magnetics*, 50(11), 1-7.
- [19] Chernenko, V. A., & L'vov, V. A. (2008). Magnetoelastic nature of ferromagnetic shape memory effect. In *Materials Science Forum*(Vol. 583, pp. 1-20). Trans Tech Publications.
- [20] Otsuka, K., Ren, X., Murakami, Y., Kawano, T., Ishii, T., & Ohba, T. (1999). Composition dependence of the rubber-like behavior in $\zeta 2'$ -martensite of AuCd alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 273, 558-563.
- [21] L'vov, V. A., Glavatska, N., Aaltio, I., Söderberg, O., Glavatskyy, I., & Hannula, S. P. (2009). The role of anisotropic thermal expansion of shape memory alloys in their functional properties. *Acta Materialia*, 57(18), 5605-5612.
- [22] Kokorin, V. V., & Wuttig, M. (2001). Magnetostriction in ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 234(1), 25-30.
- [23] Chernenko, V. A., Pons, J., Seguí, C., & Cesari, E. (2002). Premartensitic phenomena and other phase transformations in Ni–Mn–Ga alloys studied by

dynamical mechanical analysis and electron diffraction. *Acta Materialia*, 50(1), 53-60.

[24] Heczko, O., Kopecký, V., Sozinov, A., & Straka, L. (2013). Magnetic shape memory effect at 1.7 K. *Applied Physics Letters*, 103(7), 072405.

[25] Xin, Y., Li, Y., Chai, L., & Xu, H. (2006). The effect of aging on the Ni–Mn–Ga high-temperature shape memory alloys. *Scripta materialia*, 54(6), 1139-1143.

[26] Gonzalez-Comas, A., Obradó, E., Manosa, L., Planes, A., Chernenko, V. A., Hattink, B. J., & Labarta, A. (1999). Premartensitic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni₂MnGa. *Physical Review B*, 60(10), 7085.

[27] Chernenko, V. A., L'vov, V. A., Müllner, P., Kostorz, G., & Takagi, T. (2004). Magnetic-field-induced superelasticity of ferromagnetic thermoelastic martensites: experiment and modeling. *Physical Review B*, 69(13), 134410.

[28] Ullakko, K., Huang, J. K., Kantner, C., O'handley, R. C., & Kokorin, V. V. (1996). Large magnetic - field - induced strains in Ni₂MnGa single crystals. *Applied Physics Letters*, 69(13), 1966-1968.

[29] Ullakko, K., Huang, J. K., Kokorin, V. V., & O'handley, R. C. (1997). Magnetically controlled shape memory effect in Ni₂MnGa intermetallics. *Scripta Materialia*, 36(10), 1133-1138.

[30] Chernenko, V. A., L'vov, V. A., & Cesari, E. (1999). Martensitic transformation in ferromagnets: experiment and theory. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 196, 859-860.

[31] Likhachev, A. A., & Ullakko, K. A. R. I. (2000). Quantitative model of large magnetostrain effect in ferromagnetic shape memory alloys. *EPJ direct*, 1(1), 1-9.

[32] Straka, L., Heczko, O., Seiner, H., Lanska, N., Drahokoupil, J., Soroka, A., ... & Sozinov, A. (2011). Highly mobile twinned interface in 10 M modulated Ni–Mn–Ga martensite: Analysis beyond the tetragonal approximation of lattice. *Acta Materialia*, 59(20), 7450-7463.

[33] Chernenko, V. A., L'vov, V. A., Zagorodnyuk, S. P., & Takagi, T. (2003). Ferromagnetism of thermoelastic martensites: Theory and experiment. *Physical Review B*, 67(6), 064407.

- [34] L'vov, V. A., Glavatsky, I., & Glavatska, N. (2010). Evaluation of Magnetostriction of the Single-Variant Ni-Mn-Ga Martensite. In *Materials Science Forum* (Vol. 635, pp. 131-136). Trans Tech Publications.
- [35] L'vov, V. A., Kosogor, A., Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2015). Influence of aging and thermomechanical cycling on the magnetostriction and magnetic shape memory effect in martensitic alloy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(39), 395002.
- [36] Heczko, O., & Straka, L. (2003). Temperature dependence and temperature limits of magnetic shape memory effect. *Journal of Applied Physics*, 94(11), 7139-7143.
- [37] Panchenko, E., Chumlyakov, Y., Maier, H. J., Timofeeva, E., & Karaman, I. (2010). Tension/compression asymmetry of functional properties in [001]-oriented ferromagnetic NiFeGaCo single crystals. *Intermetallics*, 18(12), 2458-2463.
- [38] Kosogor, A., L'vov, V. A., Chernenko, V. A., Villa, E., Barandiaran, J. M., Fukuda, T., ... & Kakeshita, T. (2014). Hysteretic and anhysteretic tensile stress-strain behavior of Ni-Fe(Co)-Ga single crystal: Experiment and theory. *Acta Materialia*, 66, 79-85.
- [39] L'vov, V. A., & Kosogor, A. (2016). Temperature-dependent magnetostriction as the key factor for martensite reorientation in magnetic field. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(35), 355005.
- [40] Kosogor, A. (2017). Role of the Temperature Dependence of Elastic Modulus in the Basic Characteristics of Giant Magnetically Induced Deformation of Ferromagnetic Martensite. *Journal of Nano- & Electronic Physics*, 9(1), 01026.

РОЗДІЛ 7

ТЕОРІЯ ГІГАНТСЬКОГО МАГНІТОКАЛОРИЧНОГО ЕФЕКТУ В СПЛАВАХ З МАГНІТОСТРУКТУРНИМ ФАЗОВИМ ПЕРЕТВОРЕННЯМ

7.1. Вплив магнітної підсистеми на параметри розкладу Ландау для вільної енергії та тепловиділення феромагнітного сплаву при фазовому перетворенні

В даному підрозділі буде розглянута система сплавів Ni-Mn-Ga, яка є однією з найбільш вивчених представників феромагнітних сплавів з ефектом пам'яті форми (див., наприклад, роботи [1-3] та посилання в них). Температура Кюрі T_C більшості сплавів Ni-Mn-Ga лежить у досить вузькому температурному діапазоні $330 \text{ K} < T_C < 375 \text{ K}$, тоді як залежно від хімічного складу та способу виготовлення сплаву, температура мартенситного перетворення може бути значно нижчою, близькою або набагато вище, ніж T_C . Зручно розділити сплави Ni-Mn-Ga на "низькотемпературні" та "високотемпературні"; низькотемпературні сплави (НТС) проходять мартенситні перетворення в феромагнітному стані, а високотемпературні сплави (ВТС) демонструють МП в парамагнітному стані.

Численні експерименти демонструють значні відмінності в структурних, термомеханічних, пружних та магнітних властивостях між низькотемпературними та високотемпературними сплавами Ni-Mn-Ga. Модульована тетрагональна фаза з $c/a < 1$ виникає при охолодженні НТС, тоді як мартенситне перетворення до немодульованої тетрагональної фази з $c/a > 1$ спостерігається у ВТС. Більш того, абсолютні значення теплоти перетворення, виміряні для НТС, помітно нижчі, ніж ті, що зазначені для ВТС [1, 4]. Ці факти явно демонструють сильний вплив феромагнітного впорядкування на трансформаційні властивості сплавів Ni-Mn-Ga. Характеристики МП, пов'язані з феромагнітним упорядкуванням, а також супутні ефекти, що спостерігаються

у феромагнітному мартенситі (такі як великі магніто-індуковані деформації та магнітокалоричне охолодження), привертають пильну увагу дослідників. У випадку коли температура МП нижче температури Кюрі робляться особливі зусилля для оцінки "магнітних вкладів" до найважливіших фізичних параметрів, які пов'язані з феромагнітним впорядкуванням сплаву.

У даному розділі показано, що розділення магнітних та немагнітних частин з вимірюваних пружних та термодинамічних параметрів ФСЕПФ є складною науковою проблемою, і її вирішення потребує спільного експериментального та теоретичного дослідження. Як приклад, магнітні та немагнітні частини прихованої теплоти МП оцінюються нижче для ряду сплавів Ni-Mn-Ga.

Мартенситне перетворення низькотемпературного сплаву Ni-Mn-Ga супроводжується стрибкоподібною зміною намагніченості [5]. Цей фізичний ефект пов'язаний із зміною об'єму при МП та магнітопружним зв'язком, що існує у всіх магнітних твердих тілах [6]. Як експеримент, так і теорія показують, що зміна намагніченості має значний вплив на теплоту, що виділяється під час МП, і тим більше, що магнітна підсистема дає основний внесок у теплоту перетворення МП, якщо температура МП близька до точки Кюрі сплаву [7]. На відміну від НТС, спонтанна намагніченість ВТС дорівнює нулю протягом всього температурного інтервалу МП, і, отже, не дає внесок до теплообміну під час МП. Проте, значення теплоти перетворення, виміряні для ВТС, є більшими, ніж ті, що вказані для НТС. Цей факт потребує особливого роз'яснення. Роз'яснення наведено нижче на основі термодинамічних співвідношень, отриманих в роботах [7-9].

Як вже зазначалося вище, тенденція до збереження об'єму властива МП сплавів з ефектом пам'яті форми. Завдяки цьому, спонтанні деформації ε_{ii} , що виникають під час кубічно-тетрагонального МП задовільняють приблизні рівності $\varepsilon_{xx} / 2 = \varepsilon_{yy} / 2 \approx -\varepsilon_{zz}$. Тоді лінійна комбінація компонент тензора деформації

$$u = 2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx} \approx 3\varepsilon_{zz} \quad (7.1)$$

часто використовується як параметр порядку МП. Цей параметр порядку є зручним, оскільки він пов'язаний з параметрами ґратки тетрагональної фази (a , c) як $u = 2(c/a - 1)$ та його величина близька до -0.1 для сплавів Ni-Mn-Ga з $c/a < 1$. Розклад Ландау для потенціалу Гіббса має наступний вигляд

$$G = \frac{1}{2}c_1 u_v^2 + \frac{1}{2}c_2(T)u^2 + \frac{1}{2}a_2 u_v u^2 + \frac{1}{3}a_4 u^3 + \frac{1}{4}b_4 u^4 + \frac{1}{2}b_7 u_v u^3 - \delta_{ex} M^2(T)u_v - \frac{1}{6}\sigma u, \quad (7.2)$$

де

$$u_v = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})/3, \quad (7.3)$$

$$\sigma = 2\sigma_{zz} - \sigma_{yy} - \sigma_{xx},$$

коефіцієнти розкладу Ландау були введені у Розділі 2, δ_{ex} безрозмірна магнітопружна константа, $M(T)$ величина намагніченості насичення та $3u_v$ приблизно рівне відносній зміні об'єму деформованого сплаву.

Магнітопружний доданок $\delta_{ex} M^2(T)u_v$ у рівнянні (7.2) описує спонтанну об'ємну магнітострикцію, яка виникає нижче температури Кюрі за рахунок феромагнітного впорядкування сплаву. Як відомо, об'ємна магнітострикція пов'язана з обмінною спіновою взаємодією, яка набагато сильніше, ніж спін-орбітальна. Отже, лінійний по параметру порядку магнітопружний доданок $\propto M_z^2 u$, який відповідає за анізотропну частину магнітострикційної деформації кристалічної ґратки, опускається в рівнянні (7.2). Квадратичний доданок $\propto M_z^2 u^2$ також не враховується, як це робиться в більшості статей, що стосуються магнітопружності твердих тіл. Можна показати, що в розглянутому випадку незначність цього доданку впливає з лінійного взаємозв'язку між

постійною магнітною анізотропією та деформацією МП, повідомленим для сплавів Ni-Mn-Ga та Fe₃Pt [10, 11]. Слід зазначити, що спеціальна феноменологічна модель, яка враховує квадратичні магнітопружні доданки, нещодавно була запропонована Катакою та іншими для сплавів Ni-Mn-In, що демонструють метамагнітну поведінку [12]. Зважаючи на те, що ці сплави привертають значну увагу дослідників, було б цікаво дослідити взаємозалежність між деформаціями МП та константою магнітною анізотропією сплаву Ni-Mn-In.

Використовуючи умову екстремуму $\partial G / \partial u_v = 0$ можна виразити магнітострикційну (позначення "ms") зміну об'єму як $3u_v^{(ms)} = \delta_{ex} M^2(T) / B$, де $B = c_1 / 3$ це модуль всебічного стиску. Після цього Рів. (7.2) можна привести до вигляду

$$G = \frac{1}{2} c_2^{fm}(T) u^2 + \frac{1}{3} a_4^{fm} u^3 + \frac{1}{4} b_4^{fm} u^4 - \frac{1}{6} \sigma u, \quad (7.4)$$

де коефіцієнти

$$\begin{aligned} c_2^{fm}(T) &= c_2(T) + (a_2 / c_1) \delta_{ex} M^2(T), \\ a_4^{fm}(T) &= a_4 + (3b_7 / 2c_1) \delta_{ex} M^2(T), \\ b_4^{fm} &= b_4 - a_2^2 / 2c_1 \end{aligned} \quad (7.5)$$

відповідають феромагнітному стану сплаву, в той час як $c_2(T)$, $a_{2,4}$, та $b_{4,7}$ відповідають парамагнітному стану. Умови мінімуму для потенціалу Гіббса $\partial G / \partial u = 0$, $\partial^2 G / \partial u^2 > 0$ призводять до співвідношення

$$u = -\frac{a_4^{fm}}{2b_4^{fm}} (1 \pm \sqrt{1 - c_2(T) / c_1}), \quad (7.6)$$

де $c_1 = a_4^2 / 4b_4$.

Кубічно-тетрагональне МП починається за температури T_{MS} та закінчується при температурі T_{MF} . Ці температури задовольняють рівнянням $c_2(T_{MS}) = c_t$ і $c_2(T_{MF}) = 0$. Рівняння (7.6) показує, що співвідношення $a_4^{fm} / b_4^{fm} = -u(T_{MF})$ становить приблизно 0.1 для сплавів Ni-Mn-Ga з $c/a < 1$. Більш того, відомо, що пружні модулі третього порядку металів та сплавів зазвичай перевищують модулі другого порядку по величині на один порядок (див., наприклад, [13]). А отже, внесок магнітної підсистеми у величину c_2^{fm} можна приблизно оцінити як $c_2^{fm} - c_2 = (a_2 / c_1) \delta_{ex} M^2 \sim 10 \delta_{ex} M^2$. Коефіцієнт c_2^{fm} пов'язаний з модулем зсуву C' аустенітної фази феромагнітного сплаву як $c_2^{fm} = C' / 3$. З одного боку, оцінка $\delta_{ex} M^2 \approx 0.4$ ГПа отримана для Ni-Mn-Ga [6], і тому різниця $c_2^{fm} - c_2$ становить близько декількох мегапаскалів. З іншого боку, значення модуля зсуву становить близько 10 ГПа в околицях МП. Тому магнітна підсистема має помітний вплив на пружні модулі ФСЕПФ. Крім того, ця підсистема впливає на трансформаційні властивості ФСЕПФ, оскільки деформація МП пов'язана з коефіцієнтами c_2^{fm} та a_4^{fm} , перенормованими значенням намагніченості у випадку, коли сплав проходить МП в феромагнітному стані (див. Рів. (7.6)).

Таким чином, можна зробити висновок, що важко відокремити магнітні внески до основних властивостей ФСЕПФ, оскільки перенормування коефіцієнтів не змінює форми математичних співвідношень, які випливають з виразу для потенціалу Гіббса (7.4). Це означає, що феромагнітний порядок у більшості випадків не призводить до появи *якісно нових* властивостей МП, але дає внесок до їх основних характеристик. Отже, *кількісний* теоретичний аналіз фізичних характеристик МП необхідний для оцінки їх магнітних та немагнітних частин. Магнітний та немагнітний внески у теплоту мартенситного перетворення можна оцінити, щоб проілюструвати це загальне твердження.

Пряме МП є екзотермічним, а отже ентропія аустенітної фази, S_A , є більшою ніж мартенситної фази, S_M . Розглянемо позитивну зміну ентропії

$\Delta S = |S_M - S_A|$ та позитивну теплоту перетворення $Q \leq T\Delta S$, отриману під час МП. Рівність $Q = T\Delta S$ справедлива в ідеальному випадку МП між рівноважними фазами. На практиці нерівноважні мартенситні стани виникають в реальних процесах, та різниця $T\Delta S - Q$ характеризує відхилення МП від рівноважного шляху. Повна зміна ентропії при МП в ФСЕПФ може бути представлена як сума магнітної та немагнітної частин, остання зазвичай називається пружною або вібраційною частиною зміни ентропії [7, 14]. Однак, як зазначалося вище, пружні властивості, що спостерігаються у феромагнітній фазі сплаву, формуються під дією феромагнітного впорядкування. Таким чином, варто розглянути, що магнітна зміна ентропії ΔS_{mag} є частиною повної зміни ентропії ΔS , яка залежить від спонтанної намагніченості, яка виникає нижче температури Кюрі, а пружна/вібраційна частина є різницею $\Delta S - \Delta S_{mag}$ [14].

Повна та магнітна зміна ентропії при МП були виражені в роботі [7] як

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{1}{2} u^2(T_{MF}) \left(\frac{dc_2^{fm}}{dT} \right)_{T=T_{MF}}, \\ \Delta S_{mag} &= -\frac{2}{3} \delta_{ex} v_{MT} M(T_{MF}) \left(\frac{dM}{dT} \right)_{T=T_{MF}}, \end{aligned} \quad (7.7)$$

де $v_{MT} = (V_M - V_A) / V_A$ відносна зміна об'єму при МП. Усі величини в рівнянні (7.7) окрім похідної dc_2^{fm} / dT можуть бути визначені з експериментів, а сама похідна може бути виражена через експериментально визначаєме критичне напруження $\sigma_{MS}(T)$, яке запускає індуковане механічним напруженням МП. Вираз для dc_2^{fm} / dT має вигляд

$$\left(\frac{dc_2^{fm}}{dT} \right)_{T=T_{MS}} = \frac{1}{3gu(T_{MF})} \frac{d\sigma_{MS}}{dT}, \quad (7.8)$$

де g є безрозмірним коефіцієнтом [9, 15]. Коефіцієнт g залежить від 1) знаку величини $1 - c/a$ в мартенситній фазі; ii) напрямлення та моди аксіального механічного навантаження. Нижче буде проаналізовано 5 видів викликаних механічним напруженням МП, а саме:

- a) поява z -варіанту тетрагональної фази з $c/a < 1$ стисканням у [001] кристалографічному напрямку;
- b) поява суміші x - та y -варіантів з $c/a < 1$ стисканням у [110] напрямку;
- c) поява суміші x - та y -варіантів з $c/a > 1$ стисканням у [001] напрямку;
- d) поява z -варіанту з $c/a > 1$ стисканням у [110] напрямку;
- e) поява z -варіанту з $c/a > 1$ розтягом у [001] напрямку.

Коефіцієнт g був розрахований раніше для випадків стискання СЕПФ з $c/a < 1$ у [001] та [110] кристалографічних напрямках [9, 15]; розтяг та стискання СЕПФ з $c/a > 1$ у цих напрямках просто розглядається таким же способом, та дає наступні результати: $g \equiv g^{a),e)} = 1/2$ у випадках а) та е); $g \equiv g^{b)} = 2$ в випадку b); та $g \equiv g^{c),d)} = -1$ в випадках c) та d).

У відповідності з теорією Ландау коефіцієнт $c_2^{fm}(T)$ в розкладі Ландау (7.4) лінійно залежить від температури в околі МП. Вважаючи, що нахил лінії $c_2^{fm}(T)$ не змінюється значно між температурами $T = T_{MF}$ та $T = T_{MS}$, можна підставити вираз (7.8) для dc_2^{fm}/dT в рівняння для повної зміни ентропії (7.7) та отримати співвідношення

$$\Delta S = \frac{1}{6g} u(T_{MF}) \frac{d\sigma_{MS}}{dT} = \frac{1}{3g} \left(\frac{c}{a} - 1 \right) \frac{d\sigma_{MS}}{dT}. \quad (7.9)$$

Варто відмітити, що ці співвідношення дозволяють визначення температурної похідної критичного напруження σ_{MS} з експериментальних величин теплоти

перетворення та параметрів ґратки. Корисність такої оцінки показана у роботі [16].

Максимальна величина теплоти МП, нормована на одиницю маси, має такий вигляд

$$q_{\max} = T_0 \Delta S / m, \quad (7.10)$$

де T_0 рівноважна температура переходу, яка приблизно рівна температурі МП $T_M = (T_{MS} + T_{MF}) / 2$, величина $m \approx 8 \text{ g/cm}^3$ є густиною маси сплаву Ni-Mn-Ga. Строго кажучи, теплота перетворення, що вимірюється, не досягає максимального значення, яке відповідає ідеальному рівноважному МП, таким чином, зміна ентропії пов'язана з теплотою перетворення q , визначеного з диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), має вигляд

$$\Delta S / m \geq q / T_0. \quad (7.11)$$

Для різних сплавів Ni-Mn-Ga (позначених як Сплави 1 – 9) Таблиця 7.1 показує значення теплоти перетворення q , виміряні ДСК [17-22], разом з величинами теплоти q_{calc} , розрахованими зі зміни ентропії ΔS_{calc} , які в свою чергу розраховані з експериментальних значень $d\sigma_{MS} / dT$ та рівняння (7.9). Величини зміни ентропії, отримані з Рів. (7.11) також показані в Таблиці 7.1. Фізичні величини, використані для розрахунків, дані в Таблиці 7.3.

Таблиця 7.1. Значення теплоти перетворення та зміни ентропії для сплавів системи Ni-Mn-Ga. Величини теплоти перетворення q були виміряні за допомогою ДСК, значення теплоти q_{calc} розраховані з Рів. (7.9) та (7.10), використовуючи експериментальні значення $d\sigma_{MS} / dT$. Величини q розташовані у зростаючому порядку. Зміни

ентропії, які відповідають величинам q та q_{calc} , представлені в п'ятій та шостій колонках, відповідно.

	Сплав	q (Дж/гр) ДСК	q_{calc} (Дж/гр) Рів. (7.10)	$\Delta S/m$ (Дж/кгК) Рів. (7.11)	$\Delta S_{calc}/m$ (Дж/кгК) Рів. (7.9)
1	Ni ₅₁ Mn ₂₄ Ga ₂₅ а) випадок	2.6 [17]	2.6	≥ 10.7	10.7
2	Ni _{49.4} Mn _{27.7} Ga _{22.9} б) випадок	3.6 [18]	4.6	≥ 13.14	16.6
	Ni _{49.4} Mn _{27.7} Ga _{22.9} а) випадок	3.6 [18]	4.8	≥ 13.14	17.7
3	Ni _{23.6} Mn _{24.9} Ga _{51.5} б) випадок	3.8 [9]	4.2	≥ 13.1	14.6
4	Ni _{52.6} Mn _{23.6} Ga _{23.8} б) випадок	4.0 [19]	5.3	≥ 14.3	18.8
5	Ni _{23.5} Mn _{23.9} Ga _{52.6} б) випадок	4.2 [9]	4.9	≥ 14.4	16.8
	Ni _{52.0} Mn _{24.4} Ga _{23.6} б) випадок	5.0 [20]	5.1	≥ 16.1	16.3
6	Ni _{52.0} Mn _{24.4} Ga _{23.6} а) випадок	5.0 [20]	8.1	≥ 16.1	26.3
	Ni _{57.5} Mn _{22.5} Ga ₂₀ е) випадок	10 [21]	15.9	≥ 16.5	26.2
8	Ni _{53.1} Mn _{26.6} Ga _{20.3} д) випадок	11 [22]	11.8	≥ 29.3	31.5
9	Ni _{51.2} Mn _{31.1} Ga _{17.7} д) випадок	13 [22]	20.3	≥ 30.2	47

Сплави 1 – 6: $c/a < 1$

Сплави 7 – 9: $c/a > 1$

По-перше, варто відмітити, що спостерігається добре узгодження між величинами ΔS та ΔS_{calc} для всіх сплавів, тобто величини, показані у останній колонці Таблиці 7.1 задовольняють нерівності, представлені у попередній колонці. По-друге різницю між величинами q та q_{calc} треба проаналізувати маючи на увазі, що суміш x -, y - та z -варіантів тетрагональної ґратки виникає при охолодженні сплаву нижче T_M без механічного напруження, в той час як індукована механічним напруженням суміш x - та y -варіантів виникає в випадках b) та c), та одно-варіантний мартенситний стан виникає в випадках a), d) та e). Більш того, з фізичних міркувань очевидно, що чим більша теплота переходу, тим нижча енергія мартенситного стану, що виникає в ході прямого МП.

Для Сплаву 1 величини q та q_{calc} рівні друг другу, таким чином, енергія трьох-варіантного мартенситного стану дуже близька до енергії одно-варіантного стану. Варто відмітити, що рівність енергій досягнуто завдяки відносно малій величині $1 - c/a$, яка забезпечує маленьку невідповідність ґраток між варіантами мартенситу, та періодичній модуляції тетрагональної ґратки. Обидва ці фактори зменшують пружну енергію мартенситної фази.

Сплав 2 є особливо важливим, оскільки для нього відомі експериментальні дані, отримані стисканням в $[001]$ та $[110]$ кристалографічних напрямках. Завдяки цьому, можна розрахувати величини різної теплоти перетворення, q_{calc} , які відповідають вільним енергіям $F^{a)}$, $F^{b)}$ та F одно-варіантного, двох-варіантного та трьох-варіантного станів. Таблиця 7.1 показує нерівність $q < q_{calc}^{b)} < q_{calc}^{a)}$, з чого можна зробити висновок, що енергії одно-варіантного, двох-варіантного та трьох-варіантного станів Сплаву 2 задовольняють нерівностям $F > F^{b)} > F^{a)}$. Нерівності показують, що невідповідність ґраток між трьома варіантами мартенситу заважає досягненню стану з мінімальною енергією більш ефективно, ніж невідповідність ґраток між двома варіантами. Варто відмітити, що величина $q_{calc}^{a)}$ близька до $q_{calc}^{b)}$.

Формально це впливає з того факту, що співвідношення експериментально визначених похідних $d\sigma_{[110]}/dT$ та $d\sigma_{[001]}/dT$ приблизно рівне 3.8 (див. Таблицю 7.3) та достатньо близько до співвідношення $g^b/g^a = 4$ для теоретичних параметрів, включених у Рів. (7.9).

Дані показані в Таблиці 7.1 для Сплавів 3 – 6 узгоджуються з даними показаними для Сплаву 2, але слід відмітити одну особливість Сплаву 6: величини q_{calc}^a та q_{calc}^b значно відрізняються, тому що співвідношення експериментальних похідних $d\sigma_{[001]}/dT$ та $d\sigma_{[110]}/dT$ приблизно рівне 2.5 (див. Таблиця 7.3), що значно відрізняється від теоретичного значення $g^b/g^a = 4$.

Нарешті, розрахунки показали, що у випадку мартенситних переходів кубічної ґратки в тетрагональну з $c/a > 1$, теплота перетворення q_{calc} значно перевищує величини, отримані для перетворень в фазу з $c/a < 1$. Це слідує з прямої пропорційності між ΔS_{calc} та параметром $1 - c/a$, див. Рів. (7.9), яке менше ніж 0.1 якщо $c/a < 1$ та близько до -0.2 в протилежному випадку. Таким чином, більші величини теплоти перетворення q , виміряні для сплавів з $c/a > 1$, спостерігаються через більші значення деформацій МП.

Магнітна частина q_{mag} повної теплоти перетворення була розрахована в роботі [7] як функція різниці температур $T_C - T_M$. Розрахунки були проведені, використовуючи другий вираз в Рів. (7.7), експериментальну температурну залежність намагніченості $M(T)$, виміряну для сплаву $Ni_{52.6}Mn_{23.5}Ga_{23.9}$, та рівняння

$$M(T) = \begin{cases} \tanh \left[\frac{T_C M(T)}{TM_0} \right], & \text{if } T > T_{MS}, \\ \tanh \left[\frac{T^* M(T)}{TM_0} \right], & \text{if } T < T_{MF}, \end{cases} \quad (7.12)$$

яке добре описує експериментальну $M(T)$ залежність в аустенітній та мартенситній фазах якщо $T_C = 375$ К, $T^* = 405$ К. Безрозмірний коефіцієнт $2\delta_{ex} v_{MT} / 3 \approx 150$ був розрахований зі стрибка величини намагніченості при $T = T_M$. Використовуючи функцію $q_{mag}(T_C - T_M)$, розраховану в роботі [7], величини q_{mag} були отримані для сплавів, показаних у першій колонці Таблиці 7.1. (Величини T_C та T_M указані в Таблиці 7.3.) Оцінені величини q_{mag} показані в другій колонці Таблиці 7.2.

Таблиця 7.2. Магнітна частина теплоти перетворення та різниця між повною теплотою та її магнітною частиною.

Сплав	q_{mag} (Дж/гр)	$q - q_{mag}$ (Дж/гр)	$q_{calc} - q_{mag}$ (Дж/гр)
1	2.5	0.1	0.1
2	3.5	0.1	1.1
	3.5	0.1	1.3
3	5.3	-1.5	-1.1
4	5.1	-1.1	0.2
5	5.4	-1.2	-0.5
6	6.3	-1.3	-1.2
	6.3	-1.3	1.8

Теоретичний вираз для ΔS_{mag} був отриманий у роботі [7] з умов мінімуму для магнітопружної частини вільної енергії, яка залежить як від намагніченості, так і від деформації. Негативні величини $q - q_{mag}$ та $q_{calc} - q_{mag}$ виникають тому, що величина $M(T)$, використана для розрахунків, відповідає мінімуму

магнітопружної енергії та призводить до максимальних значеннях q_{mag} , в той час як мінімум пружної енергії та максимальні значення теплоти перетворення не досяжні ані при охолодженні сплаву, ані при його механічному навантаженні. Важливо, що для Сплавів 1 – 6 величини q_{mag} перевищують різниці $q - q_{mag}$ та $q_{calc} - q_{mag}$, які відповідають вібраційній частині зміни ентропії, на фактор 3, як мінімум. Таким чином, теоретичні розрахунки підтверджують, що магнітне впорядкування відповідає за головну частину зміни ентропії при МП, якщо МП відбувається в феромагнітній фазі сплаву Ni-Mn-Ga. Варто відмітити, що розділення теплоти перетворення на магнітну та пружну є чисто теоретичною процедурою, оскільки як показано вище, реальні властивості ФСЕПФ формуються під сильним впливом магнітної підсистеми сплавів.

Таблиця 3 показує експериментальні дані [1, 9, 17-26], використані для розрахунку теплоти перетворення з рівнянь (7.7) – (7.9). Величини температур Кюрі T_C та температури МП T_M були використані для оцінки магнітної частини теплоти перетворення.

Таблиця 7.3. Експериментальні величини, використані в Рів. (7.7) – (7.9), для розрахунку теплоти перетворення та зміни ентропії.

Сплав	$1 - c/a$	T_M (К)	T_C (К)	$d\sigma_{[001]}/dT$ (МПа/К)	$d\sigma_{[110]}/dT$ (МПа/К)
1	0.053 ^{*)} [23]	240 [17]	370 [24]	2.5 [23]	–
2	0.085 ^{*)} [18]	274 [18]	383 [1]	–	9.4 [18]
	0.085 ^{*)} [18]	274 [18]	383 [1]	2.5 [18]	–
3	0.062 ^{*)} [9]	290 [9]	360	–	11.3 [9]
4	0.09 ^{**)} [19]	281 [19]	354 [19]	–	10 [25]
5	0.062 ^{*)} [9]	292 [9]	360	–	13.0 [9]

6	0.09 ^{**}) [20]	310 [20]	361 [20]	–	8.7 [20]
	0.09 ^{**}) [20]	310 [20]	361 [20]	3.5 [20]	–
7	–0.225 [*]) [26]	605 [26]	370	1.4 [26]	–
8	–0.22 [*]) [22]	376 [22]	370 [22]	–	3.4 [22]
9	–0.217 [*]) [22]	431 [22]	370 [22]	–	5.2 [22]

^{*)} Визначені з рентгенівського аналізу.

^{**}) Визначені з кривих напруження-деформація.

Як було показано вище, спонтанна об'ємна магнітострикція, яка виникає при охолодженні феромагнітного сплаву з ефектом пам'яті форми нижче точки Кюрі, змінює величини другого та третього коефіцієнтів в розкладі Ландау для вільної енергії, але не змінює математичну форму цього розкладу. Таким чином, якщо мартенситне перетворення відбувається в феромагнітному стані сплаву, магнітострикція не проявляє себе в специфічних фізичних ефектах, але змінює величини основних трансформаційних характеристик сплаву, таких як спонтанна зсувна деформація, виникаюча нижче температури МП, і теплота перетворення. Отже, кількісний теоретичний аналіз експериментальних результатів потрібен для визначення впливу феромагнітного впорядкування на трансформаційні властивості сплавів. Для того, щоби проілюструвати процедуру такого визначення були розглянуті дев'ять сплавів системи Ni-Mn-Ga. Репрезентативна група сплавів включає до себе низькотемпературні та високотемпературні сплави, мартенситні перетворення яких відбуваються як нижче, так і вище точки Кюрі, відповідно. Зміна ентропії при мартенситному перетворенні та тепловиділення були розраховані для цих сплавів, використовуючи розклад Ландау для потенціалу Гіббса, та отримані величини були порівняні з результатами ДСК. Розраховані величини виявились близькими по величині до експериментальних для всіх сплавів. Для низькотемпературних сплавів були розраховані магнітна та немагнітна частини повної зміни теплоти, та виявилось, що магнітна частина значно перевищує

немагнітну для всіх розглянутих сплавів. Цей результат вважалось би суперечить даним ДСК, які показують, що значення тепловиділення отримані для високотемпературних сплавів більше, ніж для низькотемпературних, незважаючи на той факт, що магнітна частина тепловиділення рівна нулю, якщо мартенситне перетворення відбувається в парамагнітному стані сплаву. Для того щоби зняти це протиріччя, було отримане рівняння (7.9). У відповідності з цим рівнянням, *повна* зміна ентропії при мартенситному перетворенні прямо пропорційна тетрагональному викривленню кристалічної ґратки, $|1 - c/a|$, яке менше 10% для низькотемпературних сплавів та близьке до 20% для високотемпературних сплавів з ефектом пам'яті форми. Таким чином, тепловиділення $q = T_0 \Delta S / m$, прямо зв'язане зі зміною ентропії, буде набагато вище для високотемпературних сплавів з ефектом пам'яті форми Ni-Mn-Ga, ніж для низькотемпературних сплавів.

7.2. Прямий та обернений магнітокалоричний ефект в сплаві Ni-Mn-Sn

Глобальний попит на енергозберігаючі та екологічні прилади потребує розробки нових матеріалів для магнітного охолодження при навколишніх умовах як одну з перспективних альтернатив звичайної компресійної холодильної технології [27, 28]. Деякі магнітні тверді тіла здатні поглинати або випромінювати тепло під впливом зовнішнього магнітного поля. Поглинання або випромінювання тепла в зростаючому магнітному полі називається звичайним або оберненим магнітокалоричним ефектом (МКЕ), відповідно. Оскільки магнітокалоричний ефект в першу чергу пов'язаний з температурною поведінкою намагніченості, матеріали, що демонструють різні типи магнітних фазових переходів, є кращими кандидатами для магнітного охолодження. Огляд найбільш перспективних магнітних холодоагентів щодо їх адіабатичної зміни температури або холодильної потужності, викликані магнітним полем, наведено в роботах [29, 30]. Поряд з розробкою твердих тіл, що показують

велику магніто-індуковану зміну ентропії в околі магнітних переходів другого роду [31-34], в останні десятиліття були здійснені величезні зусилля в дослідженні матеріалів, що проходять магнітоструктурні фазові перетворення першого роду [27-29]. Серед останніх - так звані метамагнітні сплави з ефектом пам'яті форми, такі як Mn-насичені нестехіометричні Ni_2MnX ($X = Ga, In, Sn, Sb$) сплави Гейслера, що демонструють магнітоструктурне перетворення з феромагнітного аустеніту в слабوماгнітний або немагнітний мартенсит [35]. Ці сплави представляють особливий інтерес, оскільки вони є рентабельними, рідкоземельними, нетоксичними та дозволяють легко налаштовувати параметри гігантського магнітокалоричного ефекту [36-38].

У метамагнітних СЕПФ зміна ентропії, обумовлена магніто-індукованим мартенситним перетворенням, приводить до оберненого МКЕ, тоді як звичайний МКЕ спостерігається поблизу температури Кюрі аустеніту [29, 36, 37]. На відміну від успішного теоретичного трактування МКЕ при феромагнітних переходах другого роду (див., наприклад, у роботах [31, 32, 34]), теоретичний опис оберненого МКЕ до недавнього часу був складним завданням через складну магнітну структуру, що виникла внаслідок конкуренції між Mn-Mn феро- та антиферомагнітних взаємодій в різних позиціях кристалічної ґратки [39]. А отже, зміна ентропії зазвичай розраховується зі співвідношення Максвелла. Для цього використовуються експериментальні криві намагніченості $M(H)$, записані при різних температурах і перетворені в температурні залежності намагніченості $M(T)$ при різних значеннях зовнішнього магнітного поля H (див., наприклад, [36]). Слід підкреслити, що функція $M(T)$ є єдиною фізичною характеристикою матеріалу, яка задіяна у співвідношенні Максвелла. Це співвідношення нічого не говорить про магнітні взаємодії, властиві матеріалу та його мікроструктурі.

Основне розуміння фізичних взаємодій, що регулюють термодинамічні властивості метамагнітних СЕПФ, було досягнуто нещодавно за допомогою перших принципів та Монте Карло моделювання [39, 40]. Цей *ab initio* підхід

дозволив розрахувати функції $M(T)$ для різних значень зовнішнього магнітного поля. Потім ці розраховані функції та співвідношення Клаузіуса – Клапейрона були використані для отримання кількісного опису оберненого МКЕ, що експериментально спостерігався в сплаву $Ni_{45}Co_5Mn_{37}In_{13}$. Було показано, що складне магнітне впорядкування є причиною магнітоструктурної нестабільності, а розраховані параметри магнітного обміну приводять до падіння намагніченості при температурі фазового переходу [39]. Падіння намагніченості визначає величину магнітокалоричного ефекту.

У даному підрозділі, дотримуючись цих уявлень про природу магнітоструктурних перетворень та конкуренції між феро/антиферомагнітною взаємодією в метамагнітних СЕПФ, був розроблений термодинамічний підхід на основі теорії Ландау для забезпечення кількісного опису як оберненого, так і звичайного МКЕ в метамагнітних сплавах. Підхід ґрунтується на фундаментальному термодинамічному взаємозв'язку між вільною енергією магнітного обміну матеріалу та функцією ентропії. Отримані результати демонструють добре узгодження з експериментом та розрахунками з перших принципів. Перевага розробленого термодинамічного підходу полягає у його простоті та розкритті ймовірної ролі просторової неоднорідності в термодинамічних властивостях сплаву.

Отже, як відомо магнітний внесок в ентропію метамагнітного сплаву з ефектом пам'яті форми походить від температурної та польової залежності намагніченості $M(T, H)$ (див., наприклад, роботу [7]). Рисунок 7.1 показує основні властивості такої залежності, а саме:

- 1) значна залежність намагніченості від магнітного поля як в феромагнітному аустеніті, так і в слабомагнітному мартенситі;
- 3) виразний хвіст кривої намагніченості в парамагнітному стані сплаву;
- 2) падіння намагніченості при температурі магнітоструктурного фазового переходу, яка також змінюється в залежності від поля.

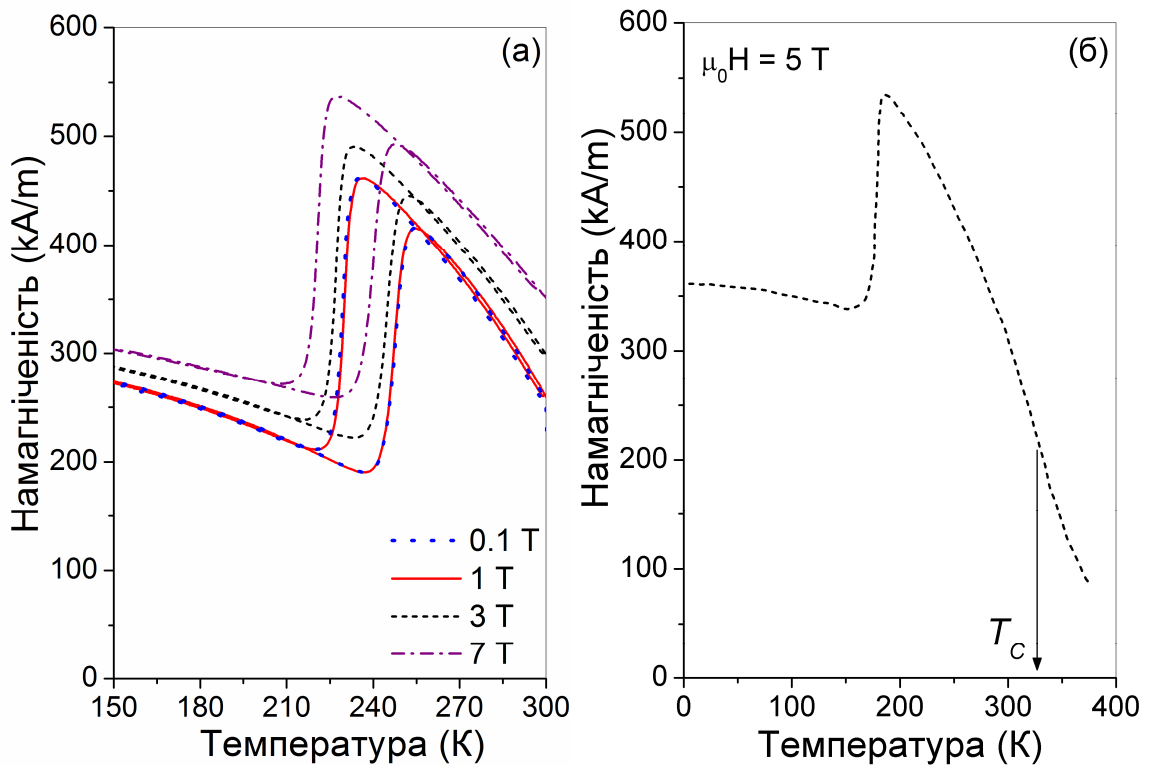


Рисунок. 7.1. (а) Експериментальна температурна залежність намагніченості сплаву Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₅ [41]. (б) Експериментальна температурна залежність намагніченості сплаву Ni-Mn-Sn з температурою Кюрі 325 К [42].

Нижче показано, що особливості (1) - (3) визначають значення та температурні діапазони звичайного та оберненого магнітокалоричних ефектів, експериментально спостережуваних поблизу температури Кюрі та температури магнітоструктурного фазового переходу, відповідно. Також показано, що характеристики (1) - (3) можна моделювати, розглядаючи фазовий перехід з феромагнітної (ФМ) мартенситної фази з статистично розподіленими "локальними" температурами Кюрі до антиферомагнітної (АФМ) мартенситної фази. Домінуючий антиферомагнітний характер так званої слабомагнітної мартенситної фази підтверджується нейтронними дослідженнями (див., наприклад, [38]), але слід підкреслити, що прийняте антиферомагнітне впорядкування мартенситної фази не має вирішального значення для опису оберненого магнітокалоричного ефекту, представленого нижче. Фазовий

перехід до будь-якої іншої слабомагнітної фази, що забезпечує подібну поведінку намагніченості, буде супроводжуватися подібним магнітокалоричним ефектом.

Густина вільної енергії твердого тіла з двома магнітними підгратками \mathbf{M}_1 та \mathbf{M}_2 має вигляд

$$F_m = J_0(\mathbf{M}_1^2 + \mathbf{M}_2^2) / 2 + J\mathbf{M}_1\mathbf{M}_2 + A(M_{1z}^2 + M_{2z}^2) - (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)\mathbf{H}, (7.13)$$

де безрозмірні параметри J_0 та J характеризують спіновий обмін всередині та між підгратками, відповідно, A це константа магнітної анізотропії. Обмінний параметр J_0 , який описує обмінну взаємодію між атомами, що належать одній підгратці, позитивний в парамагнітній фазі, і негативний в феромагнітній фазі та дорівнює нулю в температурі Кюрі T_C . В класичній теорії Ландау для фазових переходів другого роду температурна залежність J_0 виражається функцією $J_0(T) = J_{s0}(T - T_C) / T_C$. Метамагнітна поведінка сплавів з ефектом пам'яті форми викликана магнітоструктурним фазовим перетворенням, яке супроводжується малою зміною об'єму. Зміна об'єму приводить до перенормування параметрів J_0 та J за рахунок магнітопружного зв'язку. Як буде показано нижче, в даному випадку цей ефект є малим та доданками магнітопружної енергії у вільній енергії можна знехтувати.

Для фазового переходу ФМ-АФМ при нульовому магнітному полі обмінний параметр J є негативним при $T > T_0$ та позитивним при $T < T_0$ (T_0 це температура фазового переходу при відсутності зовнішнього магнітного поля). Згідно до теорії фазових переходів Ландау, J також лінійно залежить від температури в околі T_0 . Припускаючи, що J прямує до кінцевих значень з обох сторін температури фазового переходу, можна апроксимувати його за допомогою модельної функції

$$J(T) = J_s \tanh\left(\frac{T_0 - T}{\Delta}\right), \quad (7.14)$$

яка є квазі лінійною якщо $|T - T_0| \ll \Delta$ та прямує до постійної величини J_s при $|T - T_0| \gg \Delta$. Чим більший параметр Δ , тим ширший температурний інтервал зміни фізичних величин, пов'язаних з ФМ-АФМ фазовим перетворенням. Рівноважне значення намагніченості у антиферомагнітному стані $M(T, H) = |\mathbf{M}_1(T, H) + \mathbf{M}_2(T, H)|$ отримано мінімізуючи енергію Рів. (7.13) з $|\mathbf{M}_1| = |\mathbf{M}_2|$ (див., наприклад, [43]). Якщо енергія магнітної анізотропії набагато менша ніж енергія обмінної взаємодії між магнітними підгратками, то мінімізація енергії Рів. (7.13) призводить до наступного виразу для намагніченості:

$$M(T, H) = \begin{cases} HM_s(T, H) / H_s(T) & \text{if } H < H_s(T), \\ M_s(T, H) & \text{if } H \geq H_s(T), \end{cases} \quad (7.15)$$

де $H_s(T) = J(T)M_s(T, 0)$ магнітне поле насичення, в цьому полі вектора намагніченості \mathbf{M}_1 та \mathbf{M}_2 паралельні один одному та тоді намагніченість дорівнює $M_s(T, H) = 2|\mathbf{M}_1(T, H)| = 2|\mathbf{M}_2(T, H)|$. Це значення - намагніченість насичення феромагнітного стану сплаву. Якщо енергія магнітної анізотропії набагато менша, ніж енергія обмінної взаємодії між магнітними підгратками, намагніченість ФМ стану досягає насичення в полі, що значно нижче ніж поле насичення АФМ фази і становить приблизно 0.1 Т або навіть менше. Це означає, що намагніченість аустенітної фази можна вважати рівною M_s , якщо $\mu_0 H > 0.1$ Т. Рівняння

$$M_s(T, H) = M_s(0, 0) \tanh [T_c(H)M_s(T, H) / TM_s(0, 0)] \quad (7.16)$$

вважається справедливим для функції $M_s(T, H)$. Це рівняння відрізняється від стандартного рівняння для намагніченості ферромагнітної фази (див., наприклад, [7]) через залежність характерної температури $T_c(H)$ від магнітного поля. Величина $T_c(0)$ це температура Кюрі сплаву. Характерні температури $T_c(H)$ були отримані для сплаву $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ з піків теплоємності при постійних зовнішніх магнітних полях [7]. Експериментальна залежність $T_c(H)$ задовільно описується рівнянням

$$T_c(H) = T_c(0) + H^{2/3} \Delta T, \quad (7.17)$$

де $\Delta T = 10$ К/Т (Рис. 7.2).

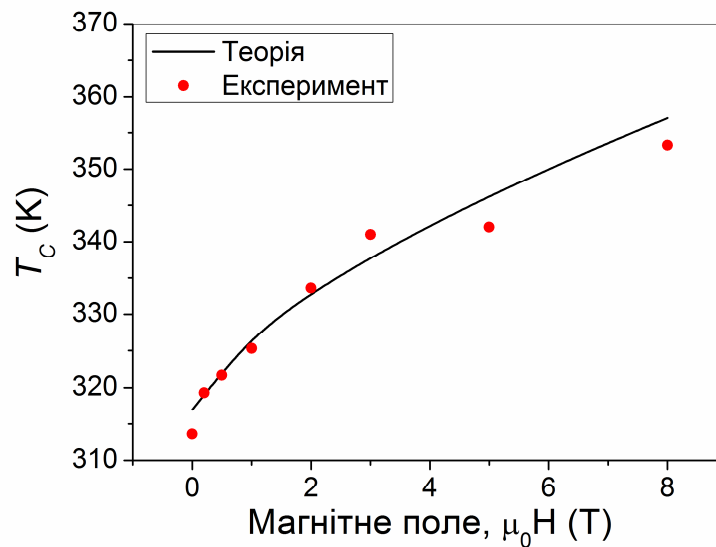


Рисунок 7.2. Характерні температури від магнітного поля: експериментальні величини (точки) та розв'язки рівняння (7.17) (лінія).

У нульовому магнітному полі вектори \mathbf{M}_1 та \mathbf{M}_2 антиферромагнітної фази антипаралельні один одному. Зростаюче магнітне поле повертає вектори \mathbf{M}_1 та \mathbf{M}_2 один до одного. Кут θ між цими векторами задається як: $\theta = \pi$ при $H = 0$, $\cos(\theta / 2) = H / H_s$ при $0 < H < H_s$ та $\theta = 0$ при $H \geq H_s$. Тут $H_s(T) = J(T)M_s(T, 0)$ це поле насичення задане вище.

Хвіст намагніченості, що спостерігається вище температури Кюрі, можна описати використовуючи статистичну модель феромагнітного кристалу [44, 45]. У відповідності з цією моделлю, різні просторові домени матеріалу характеризуються різними температурами Кюрі $T_C(n)$. Ці температури розподілені по Гауссовському розподілу ймовірності

$$p_n = \frac{\exp[-(T_C(n) - T_{C0})^2 / 2T_G^2]}{\sum_n \exp[-(T_C(n) - T_{C0})^2 / 2T_G^2]}, \quad (7.18)$$

де T_{C0} це найбільш ймовірна температура Кюрі, а T_G описує розкид локальних температур Кюрі. Статистичний розкид температур Кюрі у неоднорідному сплаві спричинений різницею у інтенсивності обмінної взаємодії у різних просторових доменах, пронумерованих цілим числом n . В такому випадку середня намагніченість має вигляд

$$\bar{M}_S(T, H) = \sum_n p_n M_S(T, H, n), \quad (7.19)$$

де $M_S(T, H, n)$ задовольняє рівняння (7.16) з $T_C(H)$ заміненою на $T_C(H, n) = T_C(n) + H^{2/3} \Delta T$ та $T_C(n)$ лінійно залежить від n .

Експерименти показують, що МП у метамагнітних сплавах не завжди є повними, та деякий залишковий феромагнітний аустеніт присутній нижче температури переходу T_0 . Намагніченість змішаної феромагнітної та антиферомагнітної фаз описується очевидним рівнянням

$$\bar{M}(T, H) = \begin{cases} \alpha [H \bar{M}_S(T, H) / H_S(T)] + (1 - \alpha) \bar{M}_S(T, H), & H < H_S(T), \\ \bar{M}_S(T, H), & H \geq H_S(T), \end{cases} \quad (7.20)$$

де α це об'ємна доля феромагнітної фази. Для простоти, рівності $\alpha = \text{const}$ і $\alpha = 0$ будуть використовуватися для низькотемпературної і високотемпературної фази, відповідно. Функції намагніченості $\bar{M}(T, H)$ побудовані на рисунку 7.3 для значення $\alpha = 0.6$, оціненої за допомогою експериментальної низькотемпературної межі намагніченості (див. Рис. 7.1(a)). Підвищення магнітного поля від 0.1 Т до 7 Т призводить до невеликої (близько 10%) відносної зміни значення намагніченості, виміряної при 150 К. Це свідчить про велике значення поля насичення $\mu_0 H_S \sim 70$ Т та обмінний параметр $J_S \sim 2 \times 10^3$. Слід зазначити, що магнітопружна взаємодія призводить до перенормування обмінного параметра, але його зміна в ході МП порядку 10^2 або навіть менше (докладніше див. роботу [46]). Ось чому магнітопружні доданки опущені в рівнянні (7.13).

Функції намагніченості $\bar{M}(T, H)$, показані на Рис. 7.3(a), явно відтворюють експериментальні особливості (1) - (3), зазначені вище. Ці функції обчислені для $J_S = 2.2 \times 10^3$. Значення інших параметрів моделі та магнітного поля, що використовуються для обчислень, показані на вставках. Рисунок 7.3(б) показує, що параметр Гаусса T_G має сильний вплив на намагніченість та її похідну від температури в околі температури Кюрі. Рисунок 7.3(в) ілюструє поведінку намагніченості в змішаному феромагнітно-антиферомагнітному стані. Як видно, температура фазового переходу ФМ-АФМ залежить від параметра Δ (див. Рів. (7.14)), оскільки температура фазового переходу $T_r(H)$ задовольняє рівнянню $H_S(T_r) = J(T_r)M_S(T_r, 0)$, де функція $J(T)$ залежить від параметра Δ і зникає при $T = T_0$. Таким чином, рівняння показує, що $T_r(0) = T_0$ і навіть нескінченно мале магнітне поле індукує фазовий перехід ФМ-АФМ при температурі T_0 , оскільки при цій температурі енергія обмінної взаємодії між магнітними підґратками стає рівною нулю. Слід підкреслити, що значення Δ має помітний вплив лише на намагніченість низькотемпературної фази.

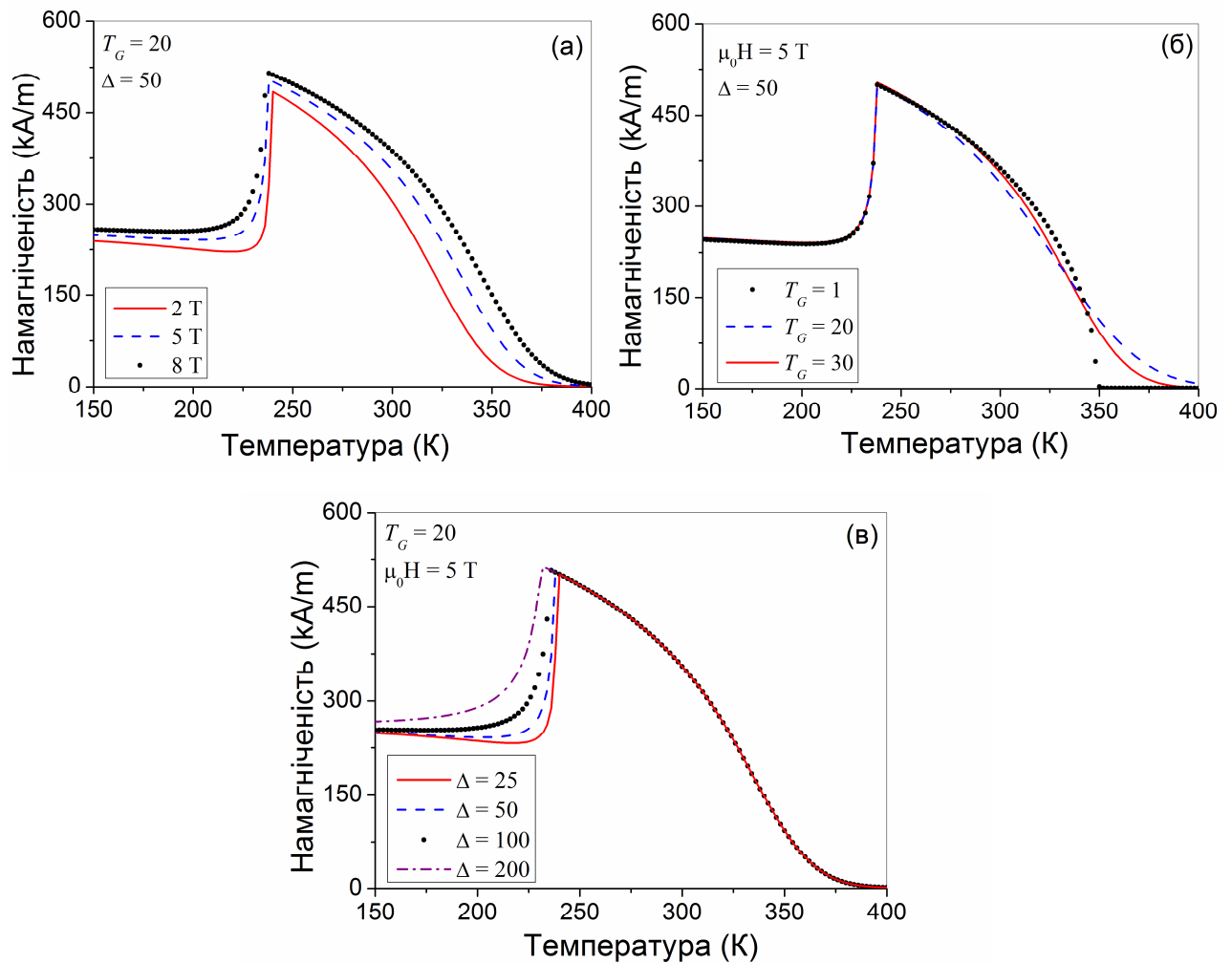


Рисунок 7.3. Теоретичні температурні залежності намагніченості, розраховані для різних значень магнітного поля та параметрів моделі. Величини магнітного поля, T_G та Δ , що використовуються для розрахунків показані на вставках.

Енергії феромагнітної та парамагнітної фаз можна виразити через середнє значення намагніченості, Рів. (7.19) та (7.20), наступним чином

$$\begin{aligned}
 F_{AFM} &= \frac{1}{4}(J_0 - J)\bar{M}_S^2 - \frac{1}{2}J\bar{M}^2, \\
 F_{FM} &= \frac{1}{4}(J_0 + J)\bar{M}_S^2 - \bar{M}_S H.
 \end{aligned}
 \tag{7.21}$$

Рівняння

$$F = \begin{cases} \alpha F_{AFM} + (1 - \alpha)F_{FM}, & H < H_S(T), \\ F_{FM}, & H \geq H_S(T) \end{cases} \quad (7.22)$$

описує магнітну вільну енергію у всьому температурному інтервалі $T < T_C$. Ентропія може бути визначена з фундаментального термодинамічного співвідношення

$$S = -(\partial F / \partial T)_H. \quad (7.23)$$

Використовуючи це співвідношення, різниця ентропії при різних магнітних полях

$$\Delta S_H = S(T, H) - S(T, 0) \quad (7.24)$$

може бути розрахована та порівняна з експериментальними результатами.

Термічні властивості сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ під дією магнітного поля були досліджені експериментально у роботі [47]. Температурна залежність ΔS_H показана на рисунку 7.4, у формі, зручній для порівняння з моделюванням. Широкий високотемпературний пік відповідає звичайному магнітокалоричному ефекту при T_C . Вузкий низькотемпературний пік показує обернений магнітокалоричний ефект, що супроводжує магнітоструктурний фазовий перехід.

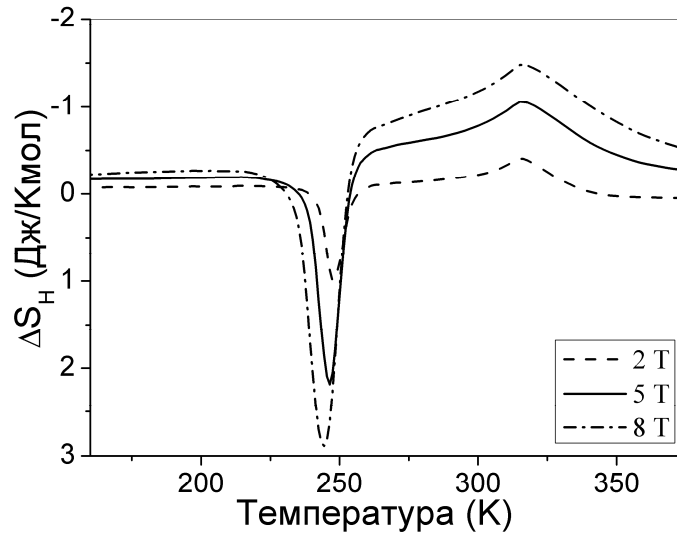


Рисунок 7.4. Експериментальні залежності зміни ентропії для сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ в різних магнітних полях [47].

Рисунок 7.5 показує теоретичну температурну залежність ΔS_H в різних магнітних полях, нарисовану за допомогою характерних температур, апроксимованих кривою $T_C(H)$ з Рис. 7.2. Параметри $T_G = 20$ та $\Delta = 50$ забезпечують добре узгодження з експериментальними ΔS_H кривими. Величина T_G змінює форму високотемпературного піку на Рис. 7.5, але не впливає на низькотемпературний пік. Чим більше T_G тим ширший високотемпературний пік та тим менша його амплітуда. Величина Δ впливає як на звичайний, так і на обернений магнітокалоричний ефект: розрахунки показують, що збільшення Δ приводить до зменшенню амплітуди обох піків, показаних на Рис. 7.5. Слід відмітити, що амплітуда піку $\Delta S_H(T)$ корелює зі швидкістю зміни намагніченості в околі точки Кюрі та температури магнітоструктурного фазового переходу (див. Рис. 7.3).

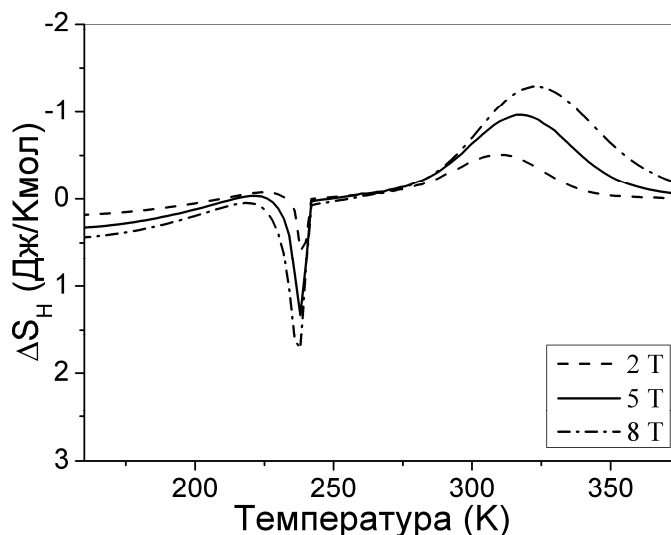


Рисунок 7.5. Теоретичні криві магнітно-індукованої зміни ентропії.

Єдина відмінність між теорією та експериментом (Рис. 7.5 та Рис. 7.4, відповідно) це те, що теоретичні високотемпературні піки зсуваються до високих температур магнітним полем у відповідності зі спостереженим експериментально зсувом характерної температури $T_c(H)$, в той час як на експериментальній кривій зміни ентропії цей зсув слабо спостерігається. "Стабільність" експериментальних піків ентропії від магнітного поля суперечить експериментальному зсуву піків теплоємності та не може бути пояснена теоретично.

Теоретичні криві $\Delta S_H(T)$ розраховані зі різних величин ΔT (див. рівняння (7.17)) показані на рисунку 7.6. Цей рисунок показує, що залежність T_c від поля, $T_c(H)$, є основним фактором, який визначає звичайний магнітокалоричний ефект. Цей теоретичний висновок є фізично зрозумілим, оскільки ця залежність забезпечує сильний вплив прикладеного магнітного поля на намагніченість феромагнітної фази (тобто велику магнітну сприйнятливості феромагнітної фази). Великі значення магнітної сприйнятливості феромагнітної фази також отримані в розрахунках з перших принципів, проведених у роботі [39].

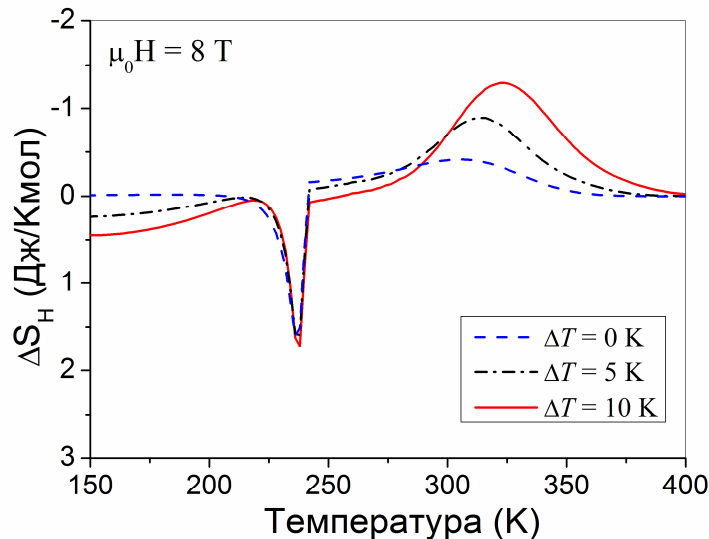


Рисунок 7.6. Теоретичні криві, які ілюструють вирішальну роль великої магнітної сприйнятливості ФМ фази на магнітне поле у звичайному магнітокалоричному ефекті. Магнітна сприйнятливість взаємопов'язана з параметром ΔT , як пояснено в тексті.

Значення магнітокалоричного ефекту в метамагнітних СЕПФ були оцінені раніше з співвідношення Максвелла [36] та перших принципів [39, 40]. Співвідношення Максвелла не включає жодних фізичних параметрів, що характеризують магнітну енергію сплаву. Розрахунки з перших принципів включають фізичні параметри, але є складними і трудомісткими. У даному підрозділі була розвинена проста термодинамічна теорія, яка описує зміну намагніченості та магнітокалоричний ефект, що супроводжує фазовий перехід у метамагнітних сплавах. Магнітокалоричний ефект оцінюється при різних температурах і полях з виразу для вільної енергії, пов'язаної з процесами спінового обміну. Результати досягають доброго узгодження з розрахунками з перших принципів для сплаву Ni-Mn-In-Co та експериментальними даними для сплавів Ni-Mn-Sn.

Варто зробити три вирішальні зауваження стосовно розрахунків з перших принципів [39] і розробленої термодинамічної теорії.

1. Як показано в роботі [39], конкуренція між феро- та антиферомагнітними взаємодіями має вирішальне значення для

магнітоструктурного фазового переходу та температурної залежності намагніченості сплаву. Найпростішою магнітною системою з комбінацією цих взаємодій є тверде тіло з двома еквівалентними магнітними підгратками, розглянутими вище. Термодинамічна теорія показує, що магнітокалоричний ефект при фазовому переході ФМ-АФМ узгоджується з спостережуваним в сплавах Ni-Mn-In-Co та Ni-Mn-Sn. Теорія типу теорії Ландау також здатна описати феромагнітно-феримагнітні та феромагнітно-парамагнітні фазові переходи. Тому запропонований підхід застосовний також для обчислення магнітокалоричного ефекту при цих фазових переходах.

2. Як прокоментовано в роботі [39], вільну енергію важко оцінити за розрахунками з перших принципів, тому в роботі [39] магнітокалоричний ефект був оцінений за допомогою рівняння Клаузіуса–Клапейрона. На відміну від цього, в теорії Ландау вільна енергія легко виражається за допомогою обмінних параметрів, тому магнітокалоричний ефект оцінюється як похідна по температурі від цієї енергії.

3. Пояснення великих значень магнітної сприйнятливості метамагнітних сплавів у феромагнітному стані все ще залишається відкритою проблемою. Ця проблема має практичне значення, оскільки магнітна сприйнятливість феромагнітної фази пов'язана зі зміною намагніченості під дією магнітного поля та гігантським магнітокалоричним ефектом. Показано, що зміну намагніченості під магнітним полем можна описати феноменологічно шляхом впровадження залежної від магнітного поля критичної температури в рівнянні для намагніченості. Критична температура співпадає з температурою Кюрі сплаву в нульовому полі.

7.3. Магнітний та немагнітний внески до теплоємності метамагнітного сплаву з ефектом пам'яті форми

Як зазначалося вище, перспективні застосування гігантського магнітокалоричного ефекту дали початок інтенсивному вивченню

термодинамічних властивостей метамагнітних сплавів з ефектом пам'яті форми (ММСЕПФ). Розуміння механізмів, відповідальних за магнітокалоричний ефект, виявилось складною науковою проблемою, оскільки цей ефект тісно пов'язаний зі складними магнітоструктурними фазовими перетвореннями, які проходять ММСЕПФ під дією магнітного поля, температури або механічного навантаження. Розділення магнітних та немагнітних вкладів до термодинамічних параметрів, що характеризують сплави з ефектом пам'яті форми, є однією з головних завдань на шляху до вирішення проблеми [47-49]. Щоб виконати це завдання, необхідно *кількісно* аналізувати наявні експериментальні дані використовуючи відповідний теоретичний підхід. Теорія типу теорії Ландау, яка дає можливість кількісного аналізу термодинамічних властивостей феромагнітних та метамагнітних СЕПФ, представлена у попередньому підрозділі, є відповідним інструментом для вирішення цієї проблеми.

Теплоємність є ключовим параметром, що характеризує термодинамічні властивості ММСЕПФ та їх магнітокалоричний ефект [47-50]. У даному підрозділі дисертації показано, що температурна залежність теплоємності ММСЕПФ може бути обчислена за допомогою кількісної теорії типу Ландау. Як приклад, було проаналізовано експериментальну температурну залежність теплоємності сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ та окремо оцінено магнітний та немагнітний внесок у теплоємність цього сплаву. Магнітні та немагнітні внески виявились порівнянними за величиною, тому жодним з них не можна нехтувати *a priori* і для інших ММСЕПФ.

Експериментальні температурні залежності теплоємності ММСЕПФ $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ наведені на рисунку 7.7 [47]. Залежність, виміряна в нульовому полі, показує аномалії двох різних типів: стрибкоподібну зміну при $T_C \approx 320$ К, що пов'язано з температурою Кюрі аустеніту, і високий гострий пік при $T_0 \approx 250$ К, розташований в температурному інтервалі магнітоструктурного фазового переходу мартенситного типу (Рис. 7.7).

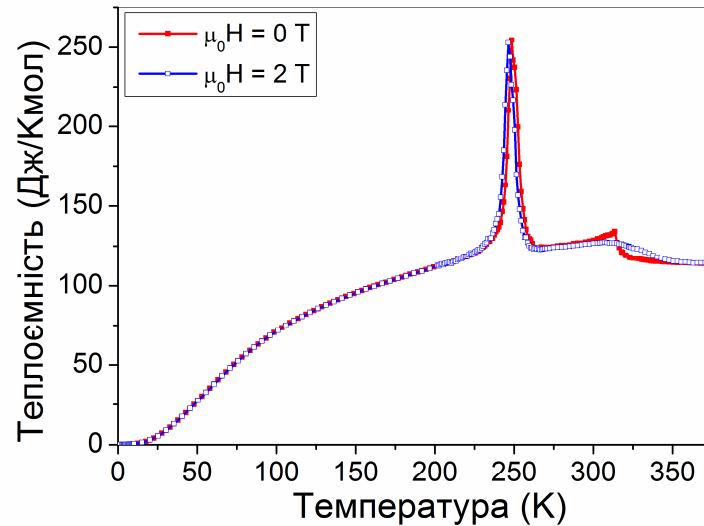


Рисунок 7.7. Експериментальні температурні залежності теплоємності, виміряні для сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ у нульовому та ненульовому магнітному полі [47].

Різка зміна $C_p(T)$ при температурі Кюрі підтверджує наявність вираженого фазового переходу в нульовому магнітному полі з парамагнітної (ПМ) фази з нульовою намагніченістю до феромагнітної (ФМ) фази. Цей експериментальний результат заслуговує на особливу увагу, тому що прикладання магнітного поля до ММСЕПФ призводить до великих "хвостів" намагніченості, що спостерігаються вище температури Кюрі. Таким чином, фазовий перехід ПМ-ФМ не може бути спостережений з кривих намагніченості, виміряних під дією магнітного поля. Зникнення фазового переходу ілюструється $C_p(T)$ залежністю, виміряною під магнітним полем $\mu_0 H = 2 \text{ T}$: прикладання магнітного поля приводить до зникнення стрибка теплоємності (див. Рис. 7.7). Цей результат відповідає загальним принципам теорії фазових переходів [51]. Більш того, загальновідомо, що дефекти кристала, просторова неоднорідність зразка сплаву та термічні флуктуації можуть також викликати появу помітних "хвостів" намагніченості та зникнення фазового переходу. Стрибок теплоємності біля 320 К у нульовому магнітному

полі (Рис. 7.7) показує, що вплив цих факторів на температурну залежність намагніченості нехтовно малий.

Фазовий перехід ПМ-ФМ у нульовому магнітному полі показує, що теплоємність ММСЕПФ може бути теоретично описана за допомогою теорії Ландау, яка є відповідним інструментом для опису магнітних фазових переходів.

Необхідність використання теорії Ландау стає ще чіткішою з урахуванням того, що пік теплоємності при мартенситних перетвореннях набагато виражений у сплаві $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ ніж у інших СЕПФ. Це дозволяє припустити, що при мартенситних перетвореннях теплоємність забезпечується як магнітною, так і пружною підсистемами сплаву. При цьому слід врахувати, що МП в магнітних та немагнітних сплавах з ефектом пам'яті форми супроводжується сильною нелінійністю гілки TA_2 фононного спектру [52, 53]. З іншого боку, добре відомо, що лінійність фононного спектру є основною умовою для застосовності формули Дебая для теплоємності кристалічної ґратки [54]. Тому слід зробити висновок, що формула Дебая застосовна лише значно нижче і значно вище температурного діапазону МП. Таким чином, слід розробляти альтернативні підходи до теоретичного опису температурної поведінки теплоємності в діапазоні температур МП. У випадку ММСЕПФ підхід, заснований на теорії фазових переходів Ландау, є кращим, оскільки ця теорія описує трансформаційні властивості як магнітних, так і пружних підсистем СЕПФ.

Магнітоструктурний фазовий перехід в ММСЕПФ зазвичай розглядається як поєднання магнітного та мартенситного фазових переходів [47-50]. Сформулюємо рівняння, необхідні для обчислення теплоємності ММСЕПФ, що проходить такі фазові переходи в нульовому магнітному полі. Для цього почнемо з теорії Ландау, що описує магнітні та мартенситні фазові переходи в ММСЕПФ, деталі викладені в роботі [55].

Вільна енергія сплаву є сумою пружної F_e та магнітної F_m частин, тобто

$$F = F_m + F_e. \quad (7.25)$$

Вплив магнітної підсистеми на теплові властивості сплаву визначається температурною залежністю величини намагніченості. У випадку сплавів Ni-Mn-In та Ni-Mn-Sn намагніченість, виміряна при різних значеннях зовнішнього поля, добре описується теоретичною моделлю сплаву, який проходить фазове перетворення від парамагнітного (ПМ) до феромагнітного (ФМ), а потім до антиферомагнітного (АФМ) стану при охолодженні [55]. Отже, як зазначалося вище, магнітна частина вільної енергії береться у вигляді енергії магнітного обміну антиферомагнетика з двома еквівалентними магнітними підгратками:

$$F_m = J_0(\mathbf{M}_1^2 + \mathbf{M}_2^2) / 2 + \mathcal{J}\mathbf{M}_1\mathbf{M}_2. \quad (7.26)$$

В даному випадку розглядається лише теплоємність в нульовому магнітному полі. Беручи до уваги, що у випадку еквівалентних магнітних підграток $\mathbf{M}_1\mathbf{M}_2 = M^2(T) / 4$ для ФМ фази, $\mathbf{M}_1\mathbf{M}_2 = -M^2(T) / 4$ для АФМ фази, та $\mathbf{M}_1^2 = \mathbf{M}_2^2 = M^2(T) / 4$ для обох фаз, можна виразити енергії ФМ та АФМ фаз як

$$F_{fm} = J_{fm}(T)M^2(T) / 2, \quad (7.27)$$

$$F_{afm} = J_{afm}(T)M^2(T) / 2, \quad (7.28)$$

де

$$J_{fm}(T) = [J_0(T) + J(T)] / 2, \quad J_{afm}(T) = J_{fm} - J(T).$$

В теорії Ландау параметр J_{fm} позитивний для ПМ фази, негативний для ФМ фази, та лінійно залежить від температури в околі температури Кюрі, тобто $J_{fm}(T) = j_{fm}(T - T_C) / T_C$, де $j_{fm} = const$. Більш того, рівняння

$$M(T) = \begin{cases} M(0) \tanh \left[\frac{T_c M(T)}{TM(0)} \right], & T < T_c, \\ 0, & T > T_c. \end{cases} \quad (7.29)$$

відповідає апроксимації Брега-Вільямса та забезпечує задовільний опис магнітокалоричного ефекту у сплаві Ni-Mn-Sn. АФМ фаза стабільна при $J_{afm} < J_{fm}$, тобто $J(T) > 0$. А отже $J(T) = j_{afm}(T_0 - T) / T_0$.

Як вже згадувалося, АФМ фаза розглядається для моделювання поведінки намагніченості при магнітоструктурному фазовому переході в сплаві $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$. Зі структурної точки зору цей фазовий перехід є кубічно-орторомбічним МП. Форма орторомбічної елементарної комірки близька до тетрагональної, і тому розглядається кубічно-тетрагональний фазовий перехід в рамках теорії Ландау. Це МП можна описати, використовуючи простий вираз для пружної частини вільної енергії

$$F_e = \frac{1}{2}c_2(T)u^2 + \frac{1}{3}a_4u^3 + \frac{1}{4}b_4u^4, \quad (7.30)$$

де $c_2(T) = c_t(T - T_2) / (T_1 - T_2)$.

Таким чином, температурні залежності всіх фізичних характеристик, що входять до виразу вільної енергії ФМ аустенітної і АФМ мартенситної фаз описані. Щоб врахувати наявність двофазного стану, вираз

$$F = \alpha(T)(F_{afm} + F_e) + [1 - \alpha(T)]F_{fm}, \quad (7.31)$$

використовується для розрахунків. Функція $\alpha(T)$ це об'ємна частка мартенситної АФМ фази, яка дорівнює одиниці в АФМ мартенситі АФМ і нулю в ПМ аустеніті. (Враховується, що тетрагональне викривлення u та пружна енергія Рів. (7.30) дорівнюють нулю в кубічній фазі.) Отже, рівняння (7.31)

справедливо в чистому мартенситному, змішаному та чистому аустенітному станах. Ця $\alpha(T)$ функція пов'язана з кінетикою фазового переходу першого роду і залежить не тільки від властивостей сплаву, але і від умов експерименту. З огляду на те, що ця функція не може бути виведена з термодинамічних співвідношень, будуть порівняні результати, отримані за допомогою двох різних модельних функцій

$$\alpha_1(T) = \frac{\alpha_0}{2} \left[1 - \tanh\left(\frac{T - T_0}{\Delta}\right) \right], \quad (7.32)$$

та

$$\alpha_2(T) = \begin{cases} 0, & T > T_1, \\ (\alpha_0 / 2)(T_1 - T) / \Delta, & T_2 < T < T_1, \\ \alpha_0, & T < T_2. \end{cases} \quad (7.33)$$

Параметр α_0 вводиться зі врахуванням того, що в деяких випадках спостерігається лише часткове мартенситне перетворення: цей параметр дорівнює максимальній об'ємній частці мартенситу, що досягається в таких випадках. Параметр Δ це напівширина температурного інтервалу магнітоструктурного фазового переходу.

Теплоємність сплаву може бути розрахована зі стандартних термодинамічних співвідношень

$$S = -(dG / dT)_p, \quad C_p = T(dS / dT)_p, \quad (7.34)$$

пам'ятаючи, що потенціал Гіббса G ненавантаженого сплаву дорівнює вільній енергії F .

Щоб описати температурну залежність теплоємності сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$, значення фізичних параметрів, що беруть участь у рівняннях (7.26), (7.29) - (7.33) були отримані з доступних експериментальних даних. Більш того, раніше

розраховані магнітні параметри, які дали задовільний кількісний опис індукованої магнітним полем зміни ентропії, були прийняті для обчислень.

1) Параметри, що характеризують пружну енергію.

Орторомбічна елементарна комірка мартенситної фази сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ була апроксимована тетрагональною коміркою з таким самим об'ємом. Параметри ґратки тетрагональної елементарної комірки $c = c_{\text{exp}} = 5.67$ нм та $a = b = (a_{\text{exp}} b_{\text{exp}})^{1/2} = 6.08$ нм були розраховані, використовуючи експериментальні значення параметрів ґратки, виміряних при 220 К для орторомбічної фази сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ [55]. Ці параметри ґратки забезпечують величину $u(T_2) = 2(c/a - 1) = -0.13$, яка пов'язана з коефіцієнтами Рів. (7.30) як $a_4 = -4E(T_1)/9u(T_2)$, $b_4 = -4E(T_1)/9u^2(T_2)$, де $E(T_1)$ це модуль Юнга. Значення $E(T_1) = 13.8$ ГПа було взято з експериментальної температурної залежності модуля Юнга сплаву Ni-Mn-Sn [41]. Коефіцієнти a_4 , b_4 разом з характеристичними температурами $T_1 = 258$ К та $T_2 = 238$ К визначають температурну залежність коефіцієнта $c_2(T)$ та дозволяють моделювати пружний внесок у теплоємність (Рис. 7.8(a)). З експериментальної $M(T)$ кривої були оцінені температура фазового переходу $T_0 = (T_1 + T_2)/2$ та напівширина температурного інтервалу магнітоструктурного фазового переходу $\Delta = 10$ К.

2) Параметри, використані раніше для оцінки магнітокалоричного ефекту (Розділ 7.2).

Максимальне значення теплоємності в температурному діапазоні магнітоструктурного фазового переходу пропорційно до об'ємної долі утвореної мартенситної фази, α_0 . Це значення оцінювалось за допомогою магнітних вимірювань. Магнітні вимірювання, виконані для сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$, показують, що в районі температурного діапазону МП підвищення значення магнітного поля від 1 кОе до 70 кОе індукує зміну намагніченості лише у $\Delta M \sim 50$ Г [54], тобто індукована магнітним полем зміна намагніченості менша 1 Г/кОе. Ця особливість притаманна

парамагнітному стану або антиферомагнітному стану з сильним обміном між еквівалентними магнітними підгратками. Значення намагніченості при нульовому полі таких станів дорівнює нулю, і, отже, відносна зміна величини намагніченості $\Delta M / M$, що спостерігається під час МП в магнітному полі 1 кОе, приблизно дорівнює об'ємній частці мартенситу α_0 , утвореного в результаті МП. Експериментальна крива $M(T)$, отримана в полі 1 кОе, показує, що $\alpha_0 = 0.6$ [55]. Слід підкреслити, що наявність залишкової аустенітної фази в низькотемпературному діапазоні є типовою для ММСЕПФ.

Для моделювання магнітного вкладу в теплоємність, функція намагніченості була обчислена з рівняння (7.29) з параметрами $T_C = 320$ К та $M(0) = 600$ Г, що задовільно описують магнітокалоричний ефект у сплаві Ni-Mn-Sn [51]. Параметри, що входять до енергії магнітного обміну, вважаються рівними $j_{fm} = 5.6 \times 10^3$ та $j_{afm} = 1.1 \times 10^4$. (У Розділі 7.2 параметр $J_S = j_{afm} \Delta / T_0$ використовувався під час обчислень, де величини $\Delta = 50$ К та $J_S = 2.2 \times 10^3$ привели до резонної величини індукованої магнітним полем зміни ентропії в діапазоні температур магнітоструктурного перетворення.)

3) Параметри для обчислення коливальної та електронної частин теплоємності.

"Колівальна" теплоємність парамагнітної фази кристалічної ґратки була обчислена за формулою Дебая з температурою Дебая $\Theta_d = 310$ К. Лінійний доданок γT з $\gamma = 16.6$ мДж/К²mol був доданий до цієї формули для врахування теплоємності електронної підсистеми (докладніше див. роботу [47]). Сума коливальних і електронних доданків виявилася в гарному узгодженні з експериментальними значеннями теплоємності. Наведені вище значення помітно відрізняються від $\Theta_d = 255$ К та $\gamma = 10.48$ мДж/К²mol, повідомлених для зразка з сплаву Ni₂MnSn, який не демонструє метамагнітне фазове перетворення [56]. На відміну від цього, величина $\gamma = 15.6$ мДж/К²mol, яка впливає з коефіцієнта $\gamma = 0.054$ мДж/К²g, визначеного для сплаву Ni₅₀Mn₃₄In_{16.3}

у роботі [50], близька до значення, визначеного з поточних вимірювань. У роботі [50] було встановлено, що відношення температур Дебая аустенітної та мартенситної фаз дорівнює 0.97. Цей результат підтверджує адекватність формули Дебая з лише однією температурою Дебая для опису коливальної частини теплоємності ММСЕПФ.

Використовуючи ці величини, температурна залежність теплоємності була розрахована з Рів. (7.31) та (7.34).

Рисунок 7.8(а) показує внесок пружної підсистеми в теплоємність сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$, що розраховується за допомогою об'ємних часток мартенситу $\alpha_1(T)$ і $\alpha_2(T)$, які зображені на вставці. Обидві функції $\alpha_1(T)$ та $\alpha_2(T)$ досягають максимального значення $\alpha_0 = 0.6$, отриманого з магнітних вимірювань. Теплоємність помітно залежить від температурної поведінки об'ємної частки мартенситу, а отже, від кінетики магнітоструктурного фазового переходу. Порівнюючи Рис. 7.8(а) з Рис. 7.7, можна побачити, що функція $\alpha_1(T)$ краще відтворює форму експериментального піку теплоємності. Таким чином, ця функція була використана для обчислення магнітної частини теплоємності. Результат обчислення показаний на Рис. 7.8(б).

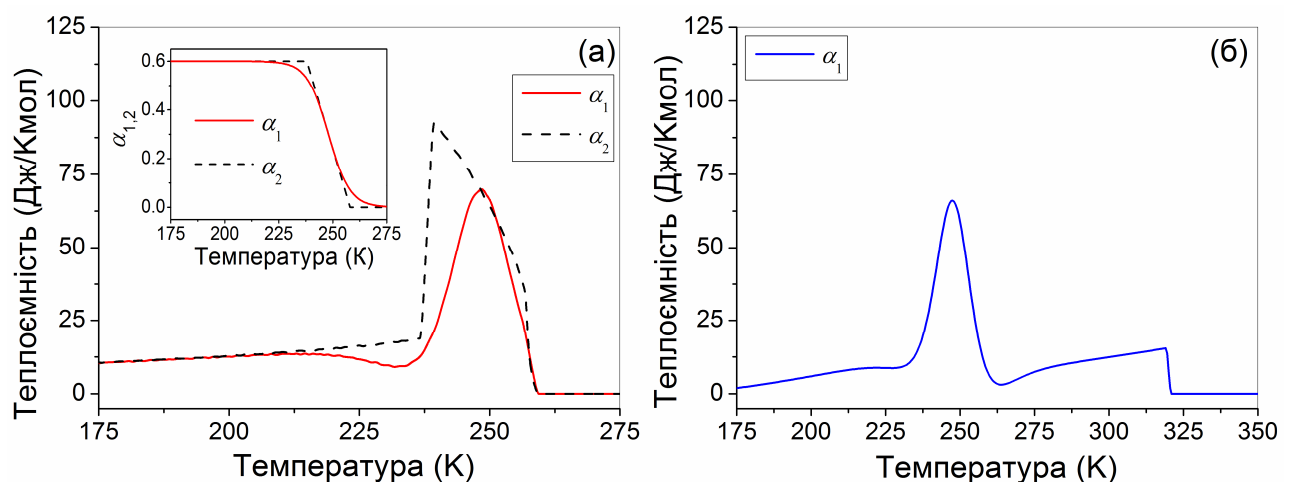


Рисунок 7.8. Еластичні, (а) та магнітні (б), внески у теплоємність сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$. Еластичний внесок був розрахований для двох модельних функцій для об'ємної частки мартенситу, Рів. (7.32) та (7.33), показані на вставці. Потім був розрахований магнітний внесок для модельної функції,

Рів. (7.32), яка приводить до реалістичної форми піку, зумовленого магнітоструктурним фазовим переходом.

Магнітна частина теплоємності на Рис. 7.8(б) показує дві різні аномалії, а саме, пік в інтервалі температур магнітоструктурного фазового переходу та стрибкоподібна зміна температури Кюрі. Порівнюючи залежності, зображені на Рис. 7.8(а,б) можна зробити дуже важливий висновок про те, що внески пружної та магнітної підсистем в загальну зміну ентропії близькі за величиною в температурному інтервалі магнітоструктурного фазового переходу.

Природно прийняти, що теплоємність парамагнітної кристалічної ґратки сплаву задовільно описується формулою Дебая, якщо температура сплаву не близька до температурного інтервалу фазового переходу. Це твердження було підтверджено для сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ та сплавів Ni-Mn-In у роботах [47] і [49]. А отже, загальна теплоємність феромагнітної тетрагональної (мартенситної) фази повинна бути сумою доданку Дебая, пружного доданку, що виникає в результаті спонтанної деформації кристалічної ґратки, та магнітного доданку. Теоретична крива, що показує загальну теплоємність сплаву, що проходить послідовність фазових переходів ПМ аустеніт - ФМ аустеніт - АФМ мартенсит, показана на рисунку 7.9(а) у порівнянні з експериментальними значеннями, отриманими для сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$. Доданок Дебая показаний пунктирною лінією для очевидності. Слід зауважити, що лінійна температурна залежність $c_2(T)$ сумнівна при температурах значно нижчих/вищих температурного діапазону МП, але тим не менш, теоретична крива, обчислена за допомогою цієї залежності, близька до експериментальної навіть при низьких температурах, оскільки "пружний" внесок у теплоємність невеликий в низькотемпературному діапазоні.

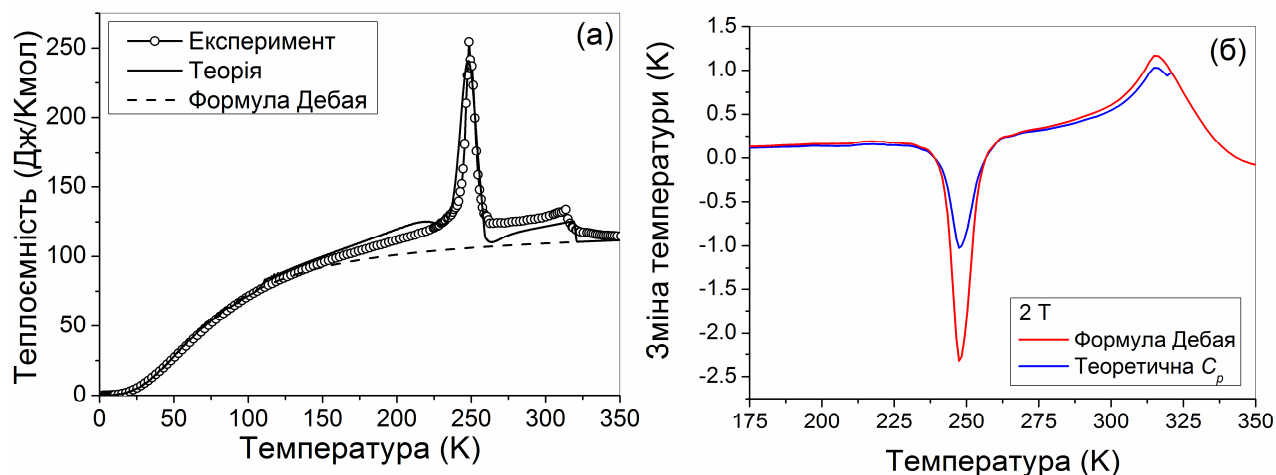


Рисунок 7.9. (а) Теоретична температурна залежність загальної теплоємності сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ (суцільна лінія) представлена у порівнянні з експериментальними значеннями (точки). Крива, отримана з теорії Дебая, показана пунктирною лінією. (б) Зміна температури при прямому та оберненому МКЕ, розрахована використовуючи теоретичну теплоємність та формулу Дебая.

Температурна поведінка теплоємності, представлена на Рис. 7.9(а), досить подібна до тих, що спостерігаються для сплавів Ni-Mn-In-Co та Ni-Mn-In у роботах [48] та [49], відповідно. Цей факт може бути пов'язаний з якісною подібністю температурних залежностей функцій $M(T)$, притаманних різним ММСЕПФ.

На Рис. 7.9(б) показана зміна температури при прямому та оберненому МКЕ, розрахована з рівняння $\Delta T \approx T\Delta S / C_p(T)$. Показано дві функції, перша отримана використовуючи теоретичну температурну залежність теплоємності, друга розрахована за допомогою формули Дебая. Як видно з рисунку, формула Дебая призводить до завищених оцінок зміни температури більше ніж у 2 рази в порівнянні з реальною (тобто розрахованою за допомогою теоретичної теплоємності, дуже близької до експериментальної).

У відсутності зовнішнього магнітного поля експериментальна температурна залежність теплоємності сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ свідчить про стрибкоподібну зміну температури Кюрі. Така зміна вказує на те, що спонтанна

намагніченість незначно мала вище температури Кюрі. Тому, у випадку сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$, будь-які можливі дефекти кристала та теплові коливання не призводять до "хвостів намагніченості", які, як правило, спостерігаються вище T_C для деяких інших мартенситних сплавів. Цей висновок не може бути отриманий з експериментальних температурних залежностей намагніченості ММСЕПФ, тому що великі значення поля намагніченості (~ 50 G) індукуються вище T_C , навіть за рахунок досить слабкого (~ 0.05 T) магнітного поля, що використовується в вимірюваннях (див., наприклад, посилання [35]).

Теплоємність ММСЕПФ складається з трьох частин: 1) коливальна частина, яка властива як аустенітній, так і мартенситній фазам сплаву і описується формулою Дебая; 2) пружно/деформаційно частина, яка походить від деформацій МП та 3) магнітна частина, яка пов'язана зі спонтанною залежною від температури намагніченістю. Як пружна, так і магнітна підсистеми сплаву дають внесок у теплоємність, виміряну в діапазоні температур магнітоструктурного фазового переходу.

У даному підрозділі роботи показано, що пружний та магнітний внески в теплоємність сплаву $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ близькі за величиною, і тому жодним з них не можна знехтувати *a priori* і для інших ММСЕПФ. Також продемонстровано, що форма піку теплоємності помітно залежить від об'ємної частки мартенситної фази, пов'язаної з кінетикою магнітоструктурного фазового переходу.

7.4. Магнітокалоричний ефект в сплавах з близькими температурами магнітного та структурного фазового переходів

Для опису магнітокалоричного ефекту, зміна ентропії, індукована зовнішнім магнітним полем, яке збільшується від H_1 до H_2 , зазвичай оцінюється з рівняння

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2}(T) = \int_{H_1}^{H_2} \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} dH. \quad (7.35)$$

Рівняння (7.35) є наслідком термодинамічних співвідношень Максвелла; воно показує, що велику зміну ентропії та найбільш виражений МКЕ слід очікувати в діапазоні температур, який відповідає різкій зміні значення намагніченості. Ця особливість поведінки намагніченості привертає увагу дослідників до МП з феромагнітного аустеніту до парамагнітного мартенситу, що спостерігається в метамагнітних СЕПФ [57, 58]. Проте різка зміна намагніченості також виникає в діапазоні температур фазового перетворення першого роду СЕПФ з парамагнітного аустеніту до феромагнітного мартенситу [59-61]. Отже, теоретична оцінка індукованої магнітним полем зміни ентропії СЕПФ, що зазнає такого фазового перетворення, може бути керівництвом для експериментів, спрямованих на вдосконалення технології магнітної охолодження. Проте були представлені резонні аргументи проти застосовності термодинамічних співвідношень Максвелла до змішаних двофазних термодинамічних станів, що виникають у діапазоні температур фазових переходів першого роду (див. роботи [57, 62, 63] та посилання в них). У зв'язку з цим, інші способи оцінки МКЕ заслуговують на особливу увагу.

В даному підрозділі проаналізована можливість обчислення МКЕ з фундаментального термодинамічного співвідношення

$$S(T, H) = -\frac{\partial F(T, H)}{\partial T}, \quad (7.36)$$

яке пов'язує функцію ентропії S з температурною похідною вільної енергії Гельмгольца F . Вільна енергія залежить від температури через залежну від температури величину намагніченості. Тому для детального аналізу МКЕ були використані експериментальні температурні залежності намагніченості сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{17.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{7.5}$, який проходить фазове перетворення від парамагнітного

аустеніту до феромагнітного мартенситу. Ці залежності дозволили оцінити значення МКЕ не тільки з рівняння (7.36), але й з рівняння (7.35). Функція, отримана за допомогою Рів. (7.36) якісно і кількісно відрізняється від того, що розраховано з Рів. (7.35).

Температурні залежності намагніченості сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{17.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{7.5}$, які були виміряні при різних значеннях зовнішнього магнітного поля, показані на Рис. 7.10. Вертикальні пунктирні лінії вказують на початок мартенситу та температуру мартенситу, що використовуються для теоретичного моделювання експериментальних залежностей.

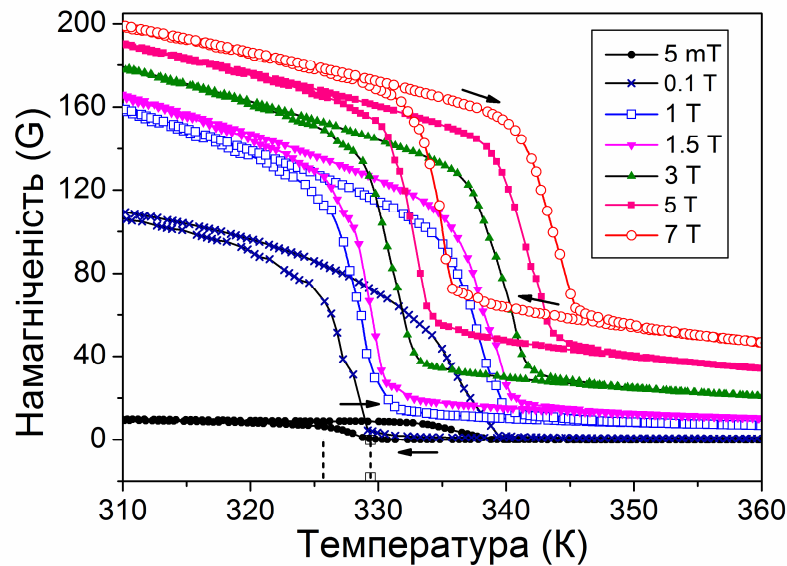


Рисунок 7.10. Температурні залежності намагніченості сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{17.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{7.5}$ при різних значеннях зовнішнього магнітного поля. Вертикальні пунктирні лінії вказують на температури початку та кінця мартенситного перетворення, які використовуються для теоретичного моделювання експериментальних залежностей.

Експериментально виміряна намагніченість СЕПФ, $M_{\text{exp}}(T, H)$, відповідає намагніченості аустенітної фази при $T > T_{MS}$ і мартенситної фази при $T < T_{MF}$. В діапазоні температур $T_{MF} < T < T_{MS}$ експериментально виміряна намагніченість є середньою величиною намагніченості співіснуючих мікроскопічних доменів аустенітної і мартенситної фаз. Експериментальне

значення намагніченості використовується в макроскопічній моделі МКЕ, запропонованій нижче. У цій моделі густина вільної енергії СЕПФ виражається як

$$F(T, H) = \frac{1}{2} J_{av}(T, H) M_{exp}^2(T, H) - M_{exp}(T, H) H, \quad (7.37)$$

де

$$J_{av}(T, H) = [1 - \alpha(T, H)] J_{aust}(T) + \alpha(H, T) J_{mart}(T) \quad (7.38)$$

це середнє значення параметру спінового обміну, виражене через магнітні обмінні параметри аустенітної, $J_{aust}(T)$, а також мартенситної, $J_{mart}(T)$, фаз та об'ємної частки мартенситу, $\alpha(T, H)$, що, як відомо, дорівнює нулю в аустенітній фазі та одиниці в мартенситній фазі. Параметри $J_{aust}(T)$ та $J_{mart}(T)$ не дорівнюють один одному, тому що перетворення ПМ аустеніт – ФМ мартенсит супроводжується зміною об'єму ФСЕПФ, а інтенсивність процесу спінового обміну сильно залежить від відстаней між магнітними атомами. Магнітні обмінні параметри взаємопов'язані як

$$J_{mart}(T) = J_{aust}(T) - 2\delta_0 v_{MT} / 3M_0^2, \quad (7.39)$$

де v_{MT} це відносна зміна об'єму під час МП, δ_0 магнітопружна константа, що описує об'ємну магнітострикцію, M_0^2 це сума магнітних моментів атомів, що містяться в одиниці об'єму СЕПФ [64]. Об'ємну частку мартенситу можна змоделювати функцією

$$\alpha(T, H) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \tanh \left[\frac{T_0(H) - T}{\Delta(H) / 2} \right] \right\} \quad (7.40)$$

де $\Delta(H) = T_{MS}(H) - T_{MF}(H)$ це температурний інтервал МП, $T_0(H) = [T_{MS}(H) + T_{MF}(H)] / 2$. Функція α прямує до нуля у високотемпературному інтервалі і близька до одиниці при $T_0(H) - T > \Delta(H)$. Отже, Рів. (7.37), (7.38) описують вільну енергію СЕПФ при будь-якій температурі, що досягається на експерименті.

Рівняння (7.37), (7.38), (7.40) ілюструють дуже важливу особливість перетворення ПМ аустеніт – ФМ мартенсит: середнє значення енергії магнітного обміну залежить від магнітного поля не тільки через значення намагніченості, але і через об'ємну частку мартенситу, яка входить у Рів. (7.38) для середнього значення обмінного параметру. Крім того, слід підкреслити, що залежність обмінного параметра від магнітного поля зникає в граничному випадку $\delta_0 v_{MT} \rightarrow 0$, оскільки у цьому випадку $J_{\text{mart}} \rightarrow J_{\text{aust}}$ та $J_{\text{av}}(T, H) \rightarrow J_{\text{aust}}(T)$.

Індукована магнітним полем зміна ентропії виражається через вільну енергію як

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} \equiv S(T, H_2) - S(T, H_1) = \frac{\partial F(T, H_1)}{\partial T} - \frac{\partial F(T, H_2)}{\partial T}. \quad (7.41)$$

(Не треба плутати зміну ентропії, викликану полем, зі зміною ентропії, що супроводжує мартенситне перетворення). Відповідно до рівняння (7.37), вираз для зміни ентропії Рів. (7.41) містить доданки, пропорційні $\partial M(T, H_1) / \partial T$ і $-\partial M(T, H_2) / \partial T$. Можна очікувати, що ці доданки надають основний внесок у зміну ентропії, викликану полем, у діапазоні температур фазового переходу через різку зміну значення намагніченості (див. Рис. 7.10).

Індукована магнітним полем зміна ентропії, обчислена з Рів. (7.36) – (7.41), використовуючи експериментальні значення $M_{\text{exp}}(T, H)$, виміряні в полях $\mu_0 H_1 = 1 \text{ Т}$ та $\mu_0 H_2 = 7 \text{ Т}$, представлені пунктирною лінією на рисунку 7.11. Хвиляста форма цієї лінії є артефактом, викликаним інтерполяцією

експериментальних точок, яка виконана програмним забезпеченням. Значення суцільної лінії та спосіб оцінки обмінних параметрів пояснені нижче.

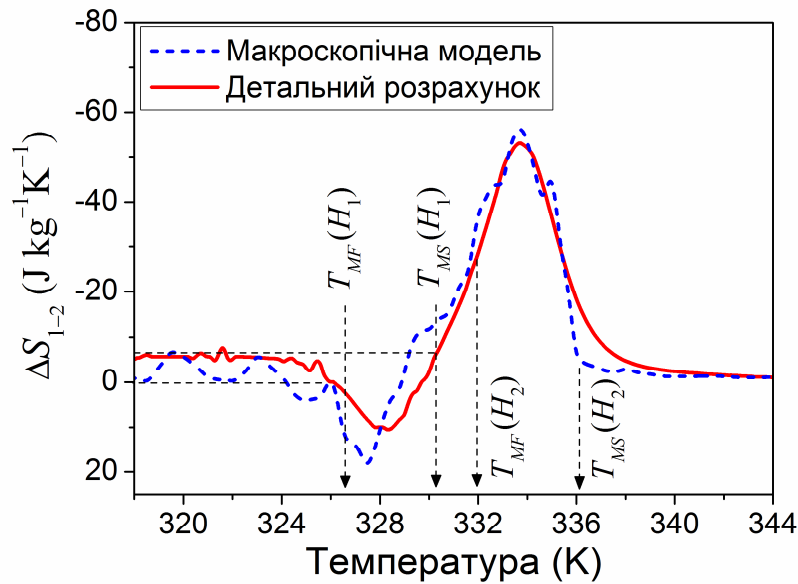


Рисунок 7.11. МКЕ, обчислений в рамках макроскопічної моделі (пунктирна лінія) та детального розрахунку (суцільна лінія).

На рисунку 7.11 видно, що індукована магнітним полем зміна ентропії може досягати негативних значень приблизно у $-50 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ внаслідок швидкої зміни намагніченості $M(T, H_2)$ в діапазоні температур МП в магнітному полі 7 Т, тобто між температурами $T_{MS}(H_2) = 335.7 \text{ K}$ і $T_{MF}(H_2) = 332.0 \text{ K}$ (див. також Рис. 7.10). Зміна ентропії також може бути позитивною, внаслідок швидкої зміни намагніченості $M(T, H_1)$ в інтервалі температур МП в магнітному полі 1 Т, тобто між температурами $T_{MS}(H_1) = 330.3 \text{ K}$ і $T_{MF}(H_1) = 328.5 \text{ K}$. Справа в тому, що температурні діапазони МП в полях H_1 і H_2 не перекривають один одного ($T_{MF}(H_2) > T_{MS}(H_1)$), і тому позитивна зміна ентропії не компенсується негативною в температурному інтервалі $T_{MF}(H_1) < T < T_{MS}(H_1)$. Ця ситуація буде більш конкретно проаналізована нижче в рамках послідовної термодинамічної теорії.

Висока абсолютна величина негативної зміни ентропії, яка відповідає сильному звичайному МКЕ, робить сплави, що демонструють фазовий перехід ПМ аустеніт – ФМ мартенсит, перспективними для застосування в магнітному охолодженні. Негативні значення зміни ентропії цікаві тому, що вони вказують на можливість оберненого МКЕ.

Для детального термодинамічного аналізу МКЕ, що спостерігається під час МП, потрібно враховувати, що МП є фазовим переходом першого роду, яке проходить через змішаний аустенітно-мартенситний стан, і обчислити індуковану полем зміну ентропії ΔS_{1-2} з вільних енергій F_{aust} та F_{mart} аустенітної та мартенситної фази, відповідно. Для цього теоретичні функції намагніченості $M_{\text{aust}}(T, H)$ та $M_{\text{mart}}(T, H)$ повинні бути виведені з певних фізичних міркувань і підставлені у вирази

$$\begin{aligned} F_{\text{aust}} &= \frac{1}{2} J_{\text{aust}}(T) M_{\text{aust}}^2(T, H) - M_{\text{aust}}(T, H) H, \\ F_{\text{mart}} &= \frac{1}{2} J_{\text{mart}}(T) M_{\text{aust}}^2(T, H) - M_{\text{mart}}(T, H) H. \end{aligned} \quad (7.42)$$

Вільна енергія сплаву

$$F(T, H) = \alpha(T, H) F_{\text{mart}}(T, H) + [1 - \alpha(T, H)] F_{\text{aust}}(T, H), \quad (7.43)$$

використовується для розрахунку зміни ентропії.

Функція $\alpha(T, H)$, яка моделює об'ємну частку мартенситу, залежить від температур початку і кінця мартенситного перетворення. Експерименти показують, що ці температури практично лінійно залежать від магнітного поля, тобто

$$\begin{aligned} T_{MS}(H) &= T_{MS}(0) + (dT_{MS} / dH) H, \\ T_{MF}(H) &= T_{MF}(0) + (dT_{MF} / dH) H, \end{aligned} \quad (7.44)$$

де $dT_{MS,MF} / dH$ константи.

На відміну від рівнянь макроскопічної моделі, середні значення намагніченості та обмінних параметрів не входять до Рів. (7.43) для вільної енергії сплаву. Це суттєва різниця між макроскопічною моделлю та теорією, що розглядається. Отже, для оцінки індукованої полем зміни ентропії необхідно використовувати рівняння, що описують функції намагніченості $M_{\text{aust}}(T, H)$ та $M_{\text{mart}}(T, H)$ аустенітної та мартенситної фази. Як було показано в роботах [6, 64], можна досягти кількісного узгодження між теоретичною та експериментальною температурними залежностями намагніченості в насичуючому магнітному полі ~ 1 Т, використовуючи концепцію локальних температур Кюрі $T_C(n)$, що відносяться до малих просторових доменів ФСЕПФ. (Ціле число $n = 1, 2, \dots, N$ перераховує просторові домени.) Приймається, що різниця між локальними температурами обумовлена різницею значень магнітних обмінних параметрів, притаманних різним доменам. Емпірично було встановлено, що температурні залежності намагніченості, виміряні у сильних магнітних полях ($\sim 2 - 10$ Т), можна описати шляхом впровадження залежних від поля параметрів

$$\begin{aligned} T_{CA}(H, n) &= T_{CA}(n) + (\mu_0 H)^{2/3} \Delta_T, \\ T_{CM}(H, n) &= T_{CM}(n) + (\mu_0 H)^{2/3} \Delta_T, \end{aligned} \quad (7.45)$$

які входять до рівнянь для величини намагніченості $M(T, H, n)$ в n -ому просторовому домені, що перебувають у аустенітному або мартенситному станах, відповідно. Постійне значення Δ_T слід правильно відрегулювати, підганяючи теоретичні значення намагніченості до експериментальних. Значення намагніченості в n -ому просторовому домені сплаву, що піддається фазовому перетворенню, виражаються стандартним рівнянням

$$M(T, H, n) = M(0, 0) \tanh [T_C(H, n)M(T, H, n) / TM(0, 0)], \quad (7.46)$$

з $T_C(H, n) = T_{CA}(H, n)$ для аустенітної фази, або $T_C(H, n) = T_{CM}(H, n)$ для мартенситної фази. Малі просторові домени сплаву дають внесок до значення намагніченості, що входить до Рів. (7.43) для вільної енергії з різною статистичною вагою $p(n)$. Різниця в статистичній вазі обумовлена різницею в об'ємних частках просторових доменів з різними температурами Кюрі. Розрахунки, проведені раніше для сплавів Ni-Mn-Ga, показали, що теоретична температурна залежність намагніченості могла бути підігнана до експериментальної, використовуючи розподіли Гаусса

$$p(n) = \frac{\exp[-[T_C(n) - T_C(N/2)]^2 / 2T_G^2]}{\sum_n \exp[-[T_C(n) - T_A(N/2)]^2 / 2T_G^2]}, \quad (7.47)$$

де $T_C(n) = T_{CA}(n)$, $T_G = T_{GA}$ для аустенітної фази, $T_C(n) = T_{CM}(n)$, $T_G = T_{GM}$ для мартенситної фази, T_{GA} та T_{GM} постійні параметри розподілів Гаусса, притаманні аустенітній та мартенситній фазам, відповідно. Величини намагніченості, яка входить до рівняння для вільної енергії рівні

$$\begin{aligned} M_{\text{aust}}(T, H) &= \sum_n p_{\text{aust}} M(T, H, n) + \chi_{\text{aust}}(T)H, \\ M_{\text{mart}}(T, H) &= \sum_n p_{\text{mart}} M(T, H, n) + \chi_{\text{mart}}(T)H. \end{aligned} \quad (7.48)$$

Доданки, які залежать від "звичайної" магнітної сприйнятливості аустенітної та мартенситної фаз, $\chi(T)$, включені до Рів. (7.48). Ці доданки не мають принципового значення, але вони підвищують точність відповідності теоретичних кривих намагніченості до експериментальних.

Рівняння (7.37) – (7.47) дозволяють вивчати МКЕ, викликані мартенситними перетвореннями ФСЕПФ з різними температурами МП та

точками Кюрі. Формально магнітоструктурне фазове перетворення з парамагнітного аустеніту до феромагнітного мартенситу відповідає випадку точки Кюрі мартенситу, розташованого вище температури МП.

Експериментальні температурні залежності намагніченості, зображені на Рис. 7.12, показують, що точка Кюрі сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{17.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{7.5}$ знаходиться недалеко від температурного діапазону МП.

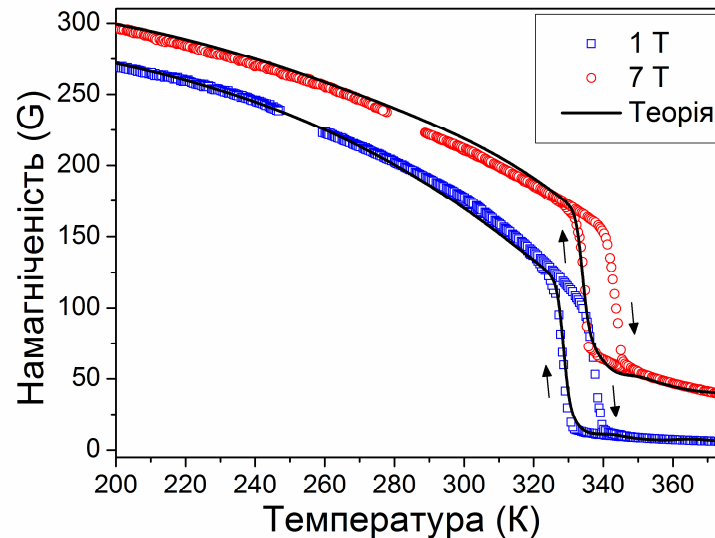


Рисунок 7.12. Теоретичні температурні залежності намагніченості сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{17.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{7.5}$ (лінії) підігнані до експериментальних (символи) для значень поля у 1 Т та 7 Т.

Для того, щоб зрозуміти результат, отриманий в рамках макроскопічної моделі МКЕ та порівняти його з результатами детального опису, розглянемо, по-перше, теоретичні криві намагніченості, підігнані до експериментальних значень. Теоретичні криві намагніченості $\bar{M}(T, H)$ були обчислені за формулою

$$\bar{M}(T, H) = \alpha(T, H)M_{\text{mart}}(T, H) + [1 - \alpha(T, H)]M_{\text{aust}}(T, H). \quad (7.49)$$

Рисунок 7.12 показує гарну відповідність теоретичних кривих, обчислених для $\mu_0 H_1 = 1 \text{ Т}$ і $\mu_0 H_2 = 7 \text{ Т}$, до експериментальних. Значення фізичних параметрів,

які забезпечують цю відповідність, наведені нижче у Додатку з відповідними поясненнями та посиланнями. Ці значення дають функції $M_{\text{mart}}(T, H)$ та $M_{\text{aust}}(T, H)$, що дозволяють обчислити вільну енергію двох фаз (Рів. (7.42)) та вільну енергію сплаву, що проходить МП через змішаний аустенітно-мартенситний стан (Рів. (7.43)). Слід підкреслити, що функція $\bar{M}(T, H)$ необхідна лише для визначення фізичних величин, що беруть участь у Рів. (7.46) - (7.48). Проте значення $\bar{M}(T, H)$ побудовані як функції від температури на Рис. 7.12, щоб проілюструвати точність теоретичного опису МКЕ, представлену нижче.

На рисунку 7.13(a) показані значення магнітної ентропії та індукованої полем зміни ентропії, обчислені з Рів. (7.41) - (7.43) для двох значень поля, $\mu_0 H_1 = 1 \text{ Т}$, $\mu_0 H_2 = 7 \text{ Т}$, та різних температур. Розрахунки проводились з використанням теоретичних температурних залежностей намагніченості, $M_{\text{mart}}(T, H_{1,2})$, $M_{\text{aust}}(T, H_{1,2})$, вираженої рівняннями (7.48).

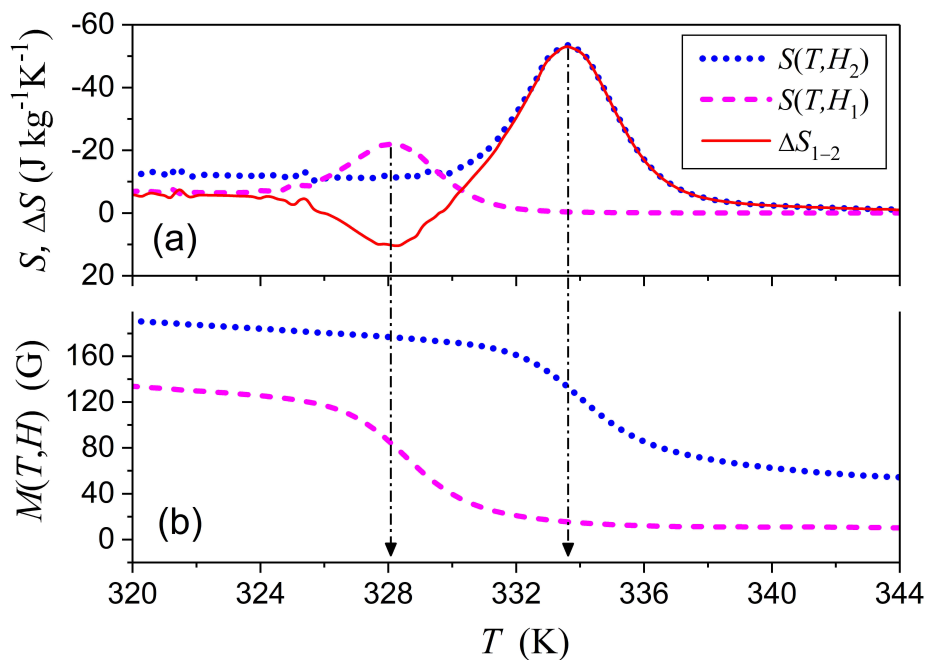


Рисунок 7.13. Теоретичні функції ентропії, обчислені для двох значень магнітного поля та різниця цих функцій (а); фрагменти теоретичних кривих намагніченості, показаних на Рис. 7.12, (б).

Поведінка функції магнітної ентропії узгоджується з фундаментальними принципами термодинаміки, а саме:

1) Значення $S(0,0)$ дорівнює нулю, оскільки в цілому, функція ентропії є унікальною з точністю до константи, і тому її можна покласти $S(0,0) = 0$ (згідно з третім законом термодинаміки).

2) Абсолютні значення функцій $S(T, H_1)$ та $S(T, H_2)$ максимальні при температурах, близьких до точок найшвидшого зменшення значень намагніченості (див. Рис. 7.13(б)), тобто найшвидшого збільшення ступеня магнітного розупорядкування. Піки функцій ентропії зміщені відносно точок найшвидшого зменшення значень намагніченості, оскільки ці функції пропорційні добутку $M \times (\partial M / \partial T)$, а максимум цього добутку зсунутий до великих значень намагніченості, тобто до низьких температур.

Можливість зміни знаку функції $\Delta S_{1 \rightarrow 2}(T)$, показаної на Рис. 7.11 і 7.13(а) є непередбачуваним прогнозом теорії, який вказує на можливість як звичайного, так і оберненого МКЕ в різних діапазонах температур. (Спостереження "сусідніх" звичайних та обернених магнітокалоричних ефектів у метамагнітних СЕПФ відбувається через немонотонну зміну $M(T)$ нижче температури Кюрі [65-67].) Цей результат впливає з двох особливостей сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{17.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{7.5}$, по-перше, помітного індукованого полем зсуву температури МП (~ 5 К), і, по-друге, різкої зміни значення намагніченості $M(T, H_1)$ під час МП. Ці особливості призводять до позитивного внеску $-S(T, H_1)$ у індуковану полем зміну ентропії, який не компенсується негативним доданком $S(T, H_2)$.

Індукована магнітним полем зміна ентропії $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$, отримана з Рів. (7.42) - (7.48), показана на Рис. 7.13(а) і представлена суцільною лінією на Рис. 7.11, щоб проілюструвати кількісне узгодження між прогнозами макроскопічної моделі та детальним описом МКЕ. У цьому відношенні слід підкреслити, що як макроскопічна модель, так і детальний опис базуються лише на трьох основних моментах: 1) експериментально спостережуваному зсуві температури МП в магнітному полі, 2) співвідношенні між ентропією та вільною енергією

(Рів. (7.11)), та 3) виразі магнітної вільної енергії феромагнітного твердого тіла (Рів. (7.37), (7.42)). Слід підкреслити, що рівняння (7.36) є одним з фундаментальних співвідношень термодинаміки; рівняння (7.37), (7.42) отримані з квантово-механічного виразу Гейзенберга для гамільтоніана, що описує спін-обмінну взаємодію та з фундаментального рівняння електродинаміки для енергії магнітного моменту у зовнішньому магнітному полі. Тому прогнозована можливість спостереження звичайного та оберненого МКЕ в двох сусідніх температурних інтервалах є обґрунтованою і може розглядатися як керівництво для експериментів. Одна з перешкод на шляху спостереження оберненого МКЕ може бути пов'язана з вузьким ($\sim 2-5$ К) температурним інтервалом негативної зміни ентропії (див. Рис. 7.11).

Детальне експериментальне дослідження трансформаційної поведінки та магнітних властивостей стрічки $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_7$ було виконано у роботі [60], і повідомлено максимальне значення $\Delta S_{1 \rightarrow 2}^{\max} = 17.8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Експериментальні дані, представлені в цій роботі, дозволяють додатково перевірити теорію, розроблену вище. Значення намагніченості, визначені в роботі [60] для $\mu_0 H = 5 \text{ T}$, забезпечують набір фізичних параметрів, необхідних для детального опису МКЕ (див. Додаток). Ці параметри приводять до гарної відповідності теоретичної кривої намагніченості до експериментальних значень, отриманих у полі $\mu_0 H_2 = 5 \text{ T}$, і дозволяють обчислити температурні залежності намагніченості для інших значень поля, зокрема $\mu_0 H_1 = 1 \text{ T}$. На рисунку 7.14 показані функції ентропії $S(T, H_1)$, $S(T, H_2)$, а також індукована полем зміна ентропії $\Delta S_{1 \rightarrow 2}(T)$, обчислені за допомогою кривих намагніченості, показаних на вставці. Функції ентропії помітно залежать від температури в діапазоні температур, наведеному на Рис. 7.14, але стають майже постійними в низькотемпературному діапазоні (нижче 200 К), де значення намагніченості близьке до низькотемпературної межі $M(0,0) = 400 \text{ G}$.

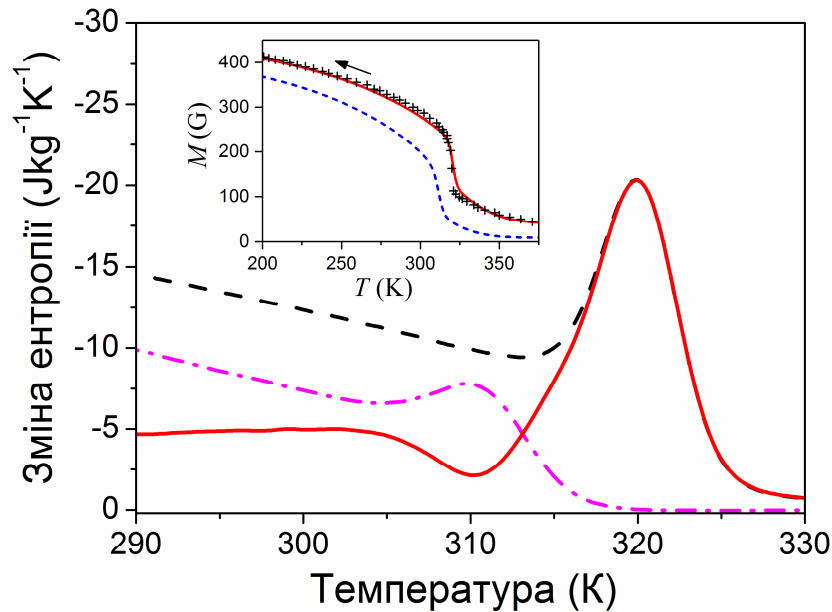


Рисунок 7.14. Функції ентропії, обчислені для значень поля 5 Т (пунктирна лінія) та 1 Т (штрих-пунктирна лінія). Суцільна лінія зображує різницю цих функцій, тобто зміну ентропії, викликану магнітним полем. Вставка: експериментальні значення намагніченості стрічки $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18}\text{Cu}_7$ у магнітному полі 5 Т (точки, витягнуті з [60]) та теоретичні криві, обчислені для значень поля 5 Т та 1 Т (суцільні та пунктирні лінії, відповідно).

Потрібно підкреслити, по-перше, що отримана з розрахунків максимальна зміна ентропії ($19.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, див. Рис. 7.14) близька до експериментального значення $17.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, повідомленого в роботі [60]. (Цей факт можна розглядати як перевірку результатів, отриманих з термодинамічного співвідношення для вільної енергії, Рів. (7.36)). По-друге, важливо, що обчислення, виконані для стрічки $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_7$, не вказують на можливість оберненого МКЕ через плавну зміну функції $M(T, H_1)$ і, відповідно, слабо вираженого мінімуму ентропії.

Добра пригонка теоретичних $M(T, H_1)$ та $M(T, H_2)$ кривих до експериментальних значень намагніченості, отриманих для сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{17.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{7.5}$, дозволяє використати *теоретичні* значення намагніченості,

$\bar{M}(T_n, H)$, для оцінки магнітокалоричного ефекту з рівняння (7.35), яке впливає зі співвідношень Максвелла. Ці функції були обчислені з Рів. (7.46) - (7.49) для дискретних значень температури T_n з кроком $T_n - T_{n-1} = 1$ К і підставлені у Рів. (7.35). Таким чином, дискретні значення індукованої полем зміни ентропії $\Delta S_{1 \rightarrow 2}(T_n)$ були обчислені з цього рівняння шляхом інтегрування теоретичних функцій $\bar{M}(T_n, H)$ від $\mu_0 H_1 = 1$ Т до $\mu_0 H_2 = 7$ Т з шагом інтегрування 0.01 Т. Ці значення показані на рисунку 7.15 колами, лінія, що їх з'єднує, додана для зручності. Збільшення кроку інтегрування у 10 разів помітно не змінює результат інтегрування. Функція, отримана вище з Рів. (7.36), (7.41), також наведена на Рис. 7.15, а отже проілюстрована різка різниця між значеннями МКЕ, отриманими з цих рівнянь, з одного боку, та рівнянням (7.35), з іншого боку.

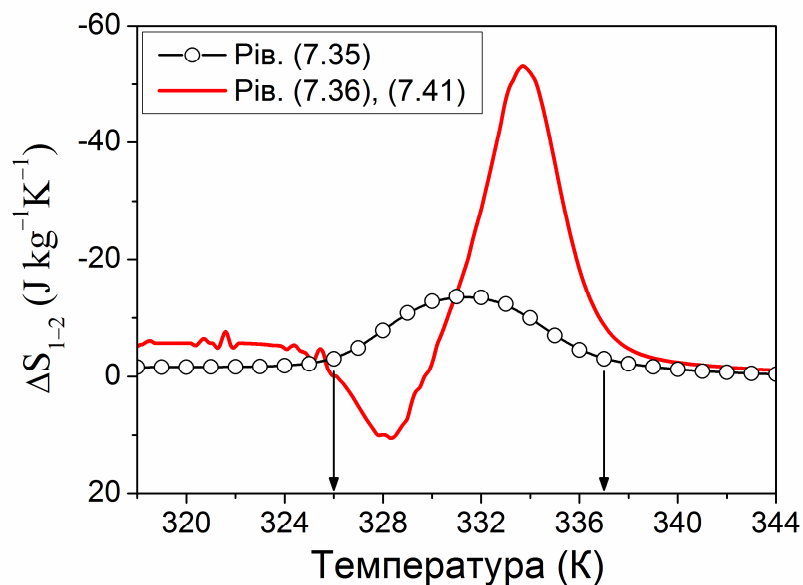


Рисунок 7.15. Зміни ентропії, обчислені з Рів. (7.35) та Рів. (7.36), (7.41). Вертикальні стрілки вказують на температури, використовувані для оцінки холодильної потужності (див. Рів. (7.50)).

Практично важливим параметром МКЕ є холодильна потужність, яка найчастіше визначається як

$$RC = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_{1 \rightarrow 2}(T) dT, \quad (7.50)$$

де температури T_1 та T_2 відповідають половині максимуму значень функції $\Delta S_{1 \rightarrow 2}(T)$ [68]. Проте для порівняння двох способів оцінки МКЕ є більш інформативним, щоб ці температури були рівними $T_1 = 326 \text{ K}$ та $T_2 = 337 \text{ K}$, оскільки ці температури обмежують температурний інтервал великих абсолютних значень зміни ентропії, обчисленої двома різними способами, тобто зі співвідношення Максвелла та із вільної енергії (як показано на Рис. 7.15 вертикальними стрілками). У цьому випадку холодильна потужність, розрахована з кривої $\Delta S(T)$, оціненої зі співвідношення Максвелла, дорівнює $RC \approx -100 \pm 5 \text{ J/kg}$, в той час як макроскопічна модель та детальний аналіз дають $RC \approx -160 \pm 5 \text{ J/kg}$. Отже, відносна різниця в значеннях холодильної потужності набагато менша, ніж відносна різниця максимальних значень функцій $\Delta S_{1 \rightarrow 2}(T)$, показаних на Рис. 6.15, оскільки в розробленій теорії позитивний внесок у холодильну потужність частково компенсує негативний.

Розбіжність між результатами, отриманими з рівнянь (7.35) та (7.36) не повністю зрозуміла з фізичної точки зору. Щоб зрозуміти формальні причини різниці між двома підходами до оцінки МКЕ, слід нагадати, що результати макроскопічної моделі, яка використовує вільну енергію з *середніми значеннями* намагніченості та магнітним обмінним параметром, виявились у доброму узгодженні з висновками детального аналізу, який використовує значення вільної енергії та намагніченості двох фаз. Отже, різниця між кривими $\Delta S_{1 \rightarrow 2}(T)$ та $\Delta S_{1 \rightarrow 2}(T_n)$, показаними на Рис. 7.15, виникає не з усереднення фізичних величин по доменах двох фаз. Вона виникає, по-перше, тому що інтегрування між кінцевими границями H_1 та H_2 , зумовлене рівнянням (7.35), згладжує вплив двох функцій $M(T, H_1)$ та $M(T, H_2)$ на зміну ентропії і, завдяки цьому, згладжує два окремих піка функції $\Delta S_{1 \rightarrow 2}(T)$. По-друге, різниця між

двома підходами до опису МКЕ обумовлена тим фактом, що похідна від значення намагніченості сильно відрізняється від похідної від вільної енергії, оскільки остання пропорційна значенню величини намагніченості і включає температурно-залежний параметр магнітного обміну, який відсутній в Рів. (7.35).

Треба підкреслити ще один факт: індукована полем зміна ентропії може бути розрахована з Рів. (7.35) слідуючи двома різними процедурами, по-перше, використовуючи експериментальні магнітні ізотерми та по-друге, використовуючи експериментальні залежності намагніченості при постійному полі (як було зроблено вище). Обидві процедури були реалізовані в роботі [62] для сполуки $Gd_5Ge_2Si_2$, яка демонструє фазовий перехід першого роду від високотемпературної парамагнітної фази до низькотемпературної феромагнітної, і отримані $\Delta S_{0 \rightarrow H}(T)$ функції були побудовані; форми $\Delta S_{0 \rightarrow H}(T)$ піків і максимальних $\Delta S_{0 \rightarrow H}(T)$ значень виявились помітно різними коли розраховувались з експериментальних $M(T)$ або $M(H)$ кривих.

Проведені розрахунки дозволяють зробити наступні висновки:

1) сплави, які проходять фазові переходи першого роду з парамагнітної аустенітної фази у феромагнітну мартенситну фазу є багатообіцяючими для застосування в технології магнітної охолодження;

2) результати розрахунків узгоджуються із сумнівами інших вчених щодо застосовності співвідношень Максвелла до фазових переходів першого роду;

3) в цих сплавах не тільки індукована полем зміна значення намагніченості, але й також "спонтанна" намагніченість впливає на МКЕ: чим більше значення намагніченості, тим більш виражений МКЕ, оскільки функція магнітної ентропії пропорційна добутку $M \times (\partial M / \partial T)$.

Додаток: фізичні параметри, що використовуються для обчислень

Величина магнітокалоричного ефекту зумовлена фізичними параметрами, що входять до: а) функції намагніченості $M(H, T)$; б) об'ємної частки мартенситу $\alpha(H, T)$; в) магнітних обмінних параметрів $J_{\text{aust}}(T)$ та $J_{\text{mart}}(T)$.

а) Функція $M(H, T)$ залежить від декількох фізичних параметрів. Температура початку та кінця МП визначається з експериментальної кривої $M(T)$, виміряною при $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$. Теоретичні $M(T, H)$ залежності при постійному полі були підігнані до експериментальних, отриманих для об'ємного зразка $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{17.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{7.5}$ (Сплав 1) та стрічки $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_7$ (Сплав 2) (див. Рис. 7.12, 7.14), використовуючи набори параметрів, наведені в Таблиці 7.4. Ці параметри забезпечують правильний нахил різких фрагментів $M(T, H)$ кривих, підігнаних до експериментальних значень. Не можна стверджувати, що тільки ці набори забезпечують задовільну підгонку, але це не має суттєвого значення для вивчення МКЕ, тому що всі параметри, що приводять до подібних кривих намагніченості, також приводять до аналогічних значень зміни ентропії.

Таблиця 7.4. Фізичні параметри, використані для моделювання МКЕ.

Сплав	T_C (К)	$M(0,0)$ (G)	T_{MS} (К)	T_{MF} (К)	$dT_{MS,MF}/d(\mu_0 H)$ (К/Т)	T_{GA} (К)	T_{GM} (К)	Δ_T (К/Т ^{2/3})	χ (G/Т)
Сплав 1	323	292	329.4	325.7	0.9	3	40	14	6
Сплав 2	294**)	400	313*)	306*)	2 *) , 2.4 *)	9.4	23.5	46.4	8

*) Експериментальні значення, наведені в роботі [60]

***) Лінійна залежність температури Кюрі від вмісту міді x була описана в роботі [60] для x , що змінюється від 0 до 6 атомних відсотків; значення, показане для 7 атомних відсотків, є результатом екстраполяції експериментальної лінії.

б) Об'ємна частка мартенситу, Рів. (7.40), залежить лише від характеристичних температур, наведених у Таблиці 7.4.

в) Обмінні параметри були взяті у формі, постульованою теорією фазових переходів Ландау та обгрунтованою для сплавів Ni-Mn-Ga у роботах [6, 64]:

$$\begin{aligned} J_{\text{aust}}(T) &= \zeta [T - T_{CA}(N/2)] / T_{CA}(N/2) M^2(0,0), \\ J_{\text{mart}}(T) &= J_{\text{aust}}(T) - 2\delta_0 v_{MT} / 3 M^2(0,0), \end{aligned} \quad (7.51)$$

де параметр $\zeta = nk_B T_{CA}(N/2) = 0.1 \text{ GPa} = 10^9 \text{ erg/cm}^3$ та комбінація параметрів $\delta_0 v_{MT} / 3 = 0.04 \text{ GPa} = 4 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3$ були визначені в роботах [6, 64] для сплаву Ni-Mn-Ga з температурою Кюрі 375 К. Температури Кюрі аустенітної та мартенситної фаз пов'язані одна з одною як

$$T_{CM}(N/2) = T_{CA}(N/2)(1 + 2\delta_0 v_{MT} / 3). \quad (7.52)$$

Величина $T_{CA}(N/2)$ відповідає експериментальній температурі Кюрі. Основні результати цього розділу були опібліковані в роботах [55, 69, 70].

7.5. Висновки сьомого розділу

1. Побудована в даному розділі дисертації теорія описує якісні та кількісні особливості:

- а) зміни ентропії в ході мартенситного перетворення ФСЕПФ;
- б) звичайного магнітокалоричного ефекту, найбільш вираженого поблизу температури Кюрі та температури мартенситного перетворення ФСЕПФ;
- в) звичайного та оберненого магнітокалоричний ефекту, спостереженого, відповідно, поблизу температури Кюрі та в температурному інтервалі магнітоструктурного фазового перетворення метамагнітного СЕПФ;
- г) температурної залежності теплоємності метамагнітного СЕПФ.

2. Якщо МП сплаву системи Ni-Mn-Ga відбувається в феромагнітному стані *поблизу температури Кюрі*, то магнітна частина зміни ентропії, а отже, і тепловиділення, значно (на порядок величини) перевищує немагнітну частину.
3. Підвищені (~ 15 Дж/гр) значення теплоти мартенситного перетворення сплавів Ni-Mn-Ga, яким притаманне МП в парамагнітному стані, зумовлені надзвичайно великою ($\sim 20\%$) деформацією МП.
4. Теоретичні температурні залежності теплоємності та індукованої магнітним полем зміни ентропії метамагнітного СЕПФ $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ кількісно узгоджуються з експериментальними.
5. Теплоємність метамагнітного СЕПФ складається з трьох частин: а) немагнітної частини, яка приблизно дорівнює теплоємності кристалічної ґратки, за температур значно нижче температури магнітоструктурного переходу або вище температури Кюрі (формула Дебая); б) немагнітної частини, спричиненої деформацією ґратки в ході магнітоструктурного перетворення; в) магнітного доданку, зумовленого магнітним впорядкуванням сплаву. Для сплаву Ni-Mn-Sn всі ці доданки виявилися одного порядку величини, а тому і для інших метамагнітних СЕПФ жодним з них не можна знехтувати *a priori*.
6. Теоретична величина індукованої магнітним полем $\mu_0 H = 5$ Т зміни ентропії, $-20.2 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, одержана для стрічки, виробленої зі сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_7$, якому притаманний перехід з парамагнітного аустенітного стану до феромагнітного мартенситного, виявилася близькою до експериментального значення, рівного $-17.8 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Це підтверджує достовірність теоретичної величини $-50 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, отриманої для об'ємного зразка $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{17.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{7.5}$ в полі $\mu_0 H = 7$ Т, і дозволяє зробити висновок про доцільність

експериментального вивчення магнітокалоричного ефекту у сплавах, що їм притаманне фазове перетворення парамагнітного аустеніту в феромагнітний мартенсит.

Список використаних джерел

- [1] Cherenko, V. A., Cesari, E., Kokorin, V. V., & Vitenko, I. N. (1995). The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni–Mn–Ga system. *Scr. Metall. Mater*, 33, 1239.
- [2] Ullakko, K., Huang, J. K., Kantner, C., O’handley, R. C., & Kokorin, V. V. (1996). Large magnetic - field - induced strains in Ni₂MnGa single crystals. *Applied Physics Letters*, 69(13), 1966-1968.
- [3] Fabbri, S., Kamarad, J., Arnold, Z., Casoli, F., Paoluzi, A., Bolzoni, F., ... & Albertini, F. (2011). From direct to inverse giant magnetocaloric effect in Co-doped NiMnGa multifunctional alloys. *Acta Materialia*, 59(1), 412-419.
- [4] Chernenko, V. A., Cesari, E., Pons, J., & Segui, C. (2000). Phase transformations in rapidly quenched Ni–Mn–Ga alloys. *Journal of Materials Research*, 15(7), 1496-1504.
- [5] Webster, P. J., Ziebeck, K. R. A., Town, S. L., & Peak, M. S. (1984). Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa. *Philosophical Magazine B*, 49(3), 295-310.
- [6] Chernenko, V. A., L’vov, V. A., Zagorodnyuk, S. P., & Takagi, T. (2003). Ferromagnetism of thermoelastic martensites: Theory and experiment. *Physical Review B*, 67(6), 064407.
- [7] L’vov, V. A., Cesari, E., Recarte, V., & Pérez-Landazábal, J. I. (2013). Entropy change of martensitic transformation in ferromagnetic shape memory alloys. *Acta Materialia*, 61(5), 1764-1772.
- [8] Gomonaj, E. V., & L'vov, V. A. (1994). Martensitic phase transition with two-component order parameter in a stressed cubic crystal. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 47(1-2), 9-21.

- [9] L'vov, V. A., & Chernenko, V. A. (1999). Thermodynamics of stress induced martensitic transformation: Application to Ni–Mn–Ga alloys. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 8(1), 25-28.
- [10] Enkovaara, J., Ayuela, A., Nordström, L., & Nieminen, R. M. (2002). Magnetic anisotropy in Ni₂MnGa. *Physical Review B*, 65(13), 134422.
- [11] Fukuda, T., Yamamoto, M., Yamaguchi, T., & Kakeshita, T. (2014). Magnetocrystalline anisotropy and magnetic field-induced strain of three martensites in Fe₃Pt ferromagnetic shape memory alloys. *Acta Materialia*, 62, 182-187.
- [12] Kataoka, M., Kanomata, T., Umetsu, R. Y., & Kainuma, R. (2014). Normal and inverse magnetocaloric effects in the ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 361, 34-43.
- [13] Havner, K. S. (1992). *Finite plastic deformation of crystalline solids*. Cambridge University Press.
- [14] Recarte, V., Pérez-Landazábal, J. I., Gómez-Polo, C., Sánchez-Alarcos, V., Cesari, E., & Pons, J. (2010). Vibrational and magnetic contributions to the entropy change associated with the martensitic transformation of Ni–Fe–Ga ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(41), 416001.
- [15] L'vov, V. A., Chernenko, V. A., Cesari, E., & Pons, J., (2002). Thermodynamics of thermoelastic transformations: Experiment and theory. *Recent Res. Devel. Mat. Sci. Eng.*, 1, 673.
- [16] Omori, T., Ando, K., Okano, M., Xu, X., Tanaka, Y., Ohnuma, I., ... & Ishida, K. (2011). Superelastic effect in polycrystalline ferrous alloys. *Science*, 333(6038), 68-71.
- [17] Khovailo, V. V., Oikawa, K., Abe, T., & Takagi, T. (2003). Entropy change at the martensitic transformation in ferromagnetic shape memory alloys Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga. *Journal of applied physics*, 93(10), 8483-8485.
- [18] Pons, J., Chernenko, V. A., Cesari, E., & L'vov, V. A. (2003, October). Stress-strain–Temperature behaviour for martensitic transformation in Ni-Mn-Ga single crystal compressed along <001> and <110> axes. In *Journal de Physique IV (Proceedings)* (Vol. 112, pp. 939-942). EDP sciences.

- [19] Segui, C., Chernenko, V. A., Pons, J., Cesari, E., Khovailo, V., & Takagi, T. (2005). Low temperature-induced intermartensitic phase transformations in Ni–Mn–Ga single crystal. *Acta Materialia*, 53(1), 111-120.
- [20] Chernenko, V. A., Pons, J., Cesari, E., & Ishikawa, K. (2005). Stress–temperature phase diagram of a ferromagnetic Ni–Mn–Ga shape memory alloy. *Acta materialia*, 53(19), 5071-5077.
- [21] Chernenko, V. A., Villa, E., Besseghini, S., & Barandiaran, J. M. (2010). Giant two-way shape memory effect in high-temperature Ni–Mn–Ga single crystal. *Physics Procedia*, 10, 94-98.
- [22] Chernenko, V. A., L’vov, V., Pons, J., & Cesari, E. (2003). Superelasticity in high-temperature Ni–Mn–Ga alloys. *Journal of Applied Physics*, 93(5), 2394-2399.
- [23] Martynov, V. V. (1995). X-ray diffraction study of thermally and stress-induced phase transformations in single crystalline Ni-Mn-Ga alloys. *Le Journal de Physique IV*, 5(C8), C8-91.
- [24] Khovailo, V. V., Takagi, T., Bozhko, A. D., Matsumoto, M., Tani, J., & Shavrov, V. G. (2001). Premartensitic transition in Ni₂₊ xMn_{1-x}Ga Heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(42), 9655.
- [25] Chernenko, V. A., Kokorin, V. V., Babii, O. M., & Zasimchuk, I. K. (1998). Phase diagrams in the Ni · Mn · Ga system under compression. *Intermetallics*, 6(1), 29-34.
- [26] L’vov, V. A., Kosogor, A., Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2012). Destabilization of Ni–Mn–Ga martensite: experiment and theory. *Acta Materialia*, 60(4), 1587-1593.
- [27] Tegus, O., Brück, E., Buschow, K. H. J., & De Boer, F. R. (2002). Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 415(6868), 150.
- [28] Gschneidner Jr, K. A., Pecharsky, V. K., & Tsokol, A. O. (2005). Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on progress in physics*, 68(6), 1479.

- [29] Liu, J., Gottschall, T., Skokov, K. P., Moore, J. D., & Gutfleisch, O. (2012). Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nature materials*, *11*(7), 620.
- [30] Huang, L., Cong, D. Y., Suo, H. L., & Wang, Y. D. (2014). Giant magnetic refrigeration capacity near room temperature in Ni₄₀Co₁₀Mn₄₀Sn₁₀ multifunctional alloy. *Applied Physics Letters*, *104*(13), 132407.
- [31] Lyubina, J., Kuz'min, M. D., Nenkov, K., Gutfleisch, O., Richter, M., Schlagel, D. L., ... & Gschneidner Jr, K. A. (2011). Magnetic field dependence of the maximum magnetic entropy change. *Physical Review B*, *83*(1), 012403.
- [32] Franco, V., Conde, A., Romero-Enrique, J. M., & Blázquez, J. S. (2008). A universal curve for the magnetocaloric effect: an analysis based on scaling relations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *20*(28), 285207.
- [33] Sandeman, K. G. (2012). Magnetocaloric materials: The search for new systems. *Scripta Materialia*, *67*(6), 566-571.
- [34] Amaral, J. S., & Amaral, V. S. (2014). Disorder effects in giant magnetocaloric materials. *physica status solidi (a)*, *211*(5), 971-974.
- [35] Kainuma, R., Imano, Y., Ito, W., Sutou, Y., Morito, H., Okamoto, S., ... & Ishida, K. (2006). Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, *439*(7079), 957.
- [36] Krenke, T., Duman, E., Acet, M., Wassermann, E. F., Moya, X., Mañosa, L., & Planes, A. (2005). Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys. *Nature materials*, *4*(6), 450.
- [37] Planes, A., Mañosa, L., & Acet, M. (2009). Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *21*(23), 233201.
- [38] Acet, M., Manosa, Ll., & Planes, A. Handbook of Magnetic Materials, edited by K. H. J. Buschow (Elsevier, Amsterdam, 2011), Vol. 19, p. 231.
- [39] Comtesse, D., Gruner, M. E., Ogura, M., Sokolovskiy, V. V., Buchelnikov, V. D., Grünebohm, A., ... & Chernenko, V. A. (2014). First-principles calculation of the

instability leading to giant inverse magnetocaloric effects. *Physical Review B*, 89(18), 184403.

[40] Sokolovskiy, V. V., Entel, P., Buchelnikov, V. D., & Gruner, M. E. (2015). Achieving large magnetocaloric effects in Co-and Cr-substituted Heusler alloys: Predictions from first-principles and Monte Carlo studies. *Physical Review B*, 91(22), 220409.

[41] Lázpita, P., Chernenko, V. A., Barandiarán, J. M., Orue, I., Gutiérrez, J., Feuchtwanger, J., & Rodriguez-Velamazán, J. A. (2010). Influence of magnetic field on magnetostructural transition in Ni₄₆.₄Mn₃₂.₈Sn₂₀.₈ Heusler alloy. In *Materials Science Forum* (Vol. 635, pp. 89-95). Trans Tech Publications.

[42] Krenke, T., Acet, M., Wassermann, E. F., Moya, X., Mañosa, L., & Planes, A. (2005). Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni– Mn– Sn alloys. *Physical Review B*, 72(1), 014412.

[43] Vonsovskii, S. V. *Magnetism* (Wiley & Sons, New York, 1974).

[44] Glavatska, N. I., Rudenko, A. A., Glavatskiy, I. N., & L'vov, V. A. (2003). Statistical model of magnetostrain effect in martensite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 265(2), 142-151.

[45] L'vov, V., Rudenko, O., & Glavatska, N. (2005). Fluctuating stress as the origin of the time-dependent magnetostrain effect in Ni– Mn– Ga martensites. *Physical Review B*, 71(2), 024421.

[46] Danilevich, A. G., & L'vov, V. A. (2016). Elastically driven metamagnetic-like phase transformations of shape memory alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(10), 105001.

[47] Chernenko, V. A., Barandiarán, J. M., Fernández, J. R., Rojas, D. P., Gutiérrez, J., Lázpita, P., & Orue, I. (2012). Magnetic and magnetocaloric properties of martensitic Ni₂Mn₁.₄Sn₀.₆ Heusler alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(21), 3519-3523.

[48] Kihara, T., Xu, X., Ito, W., Kainuma, R., & Tokunaga, M. (2014). Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy NiCoMnIn. *Physical Review B*, 90(21), 214409.

- [49] Chen, J. H., Bruno, N. M., Karaman, I., Huang, Y., Li, J., & Ross Jr, J. H. (2016). Direct measure of giant magnetocaloric entropy contributions in Ni–Mn–In. *Acta Materialia*, *105*, 176-181.
- [50] Zhang, B., Zhang, X. X., Yu, S. Y., Chen, J. L., Cao, Z. X., & Wu, G. H. (2007). Giant magnetothermal conductivity in the Ni–Mn–In ferromagnetic shape memory alloys. *Applied physics letters*, *91*(1), 012510.
- [51] Landau, L. D., & Lifshitz, E. M. (1980). *Course of Theoretical Physics* (Pergamon Press, New York, 1980), Vol. 5.
- [52] Zheludev, A., Shapiro, S. M., Wochner, P., Schwartz, A., Wall, M., & Tanner, L. E. (1995). Phonon anomaly, central peak, and microstructures in Ni₂MnGa. *Physical Review B*, *51*(17), 11310.
- [53] Stuhr, U., Vorderwisch, P., Kokorin, V. V., & Lindgård, P. A. (1997). Premartensitic phenomena in the ferro-and paramagnetic phases of Ni₂MnGa. *Physical Review B*, *56*(22), 14360.
- [54] Ziman, J. M. *Principles of the Theory of Solids* 2-nd ed. (Cambridge University Press, 1972).
- [55] L'vov, V. A., Kosogor, A., Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2016). Theoretical description of magnetocaloric effect in the shape memory alloy exhibiting metamagnetic behavior. *Journal of Applied Physics*, *119*(1), 013902.
- [56] Podgornykh, S. M., Streltsov, S. V., Kazantsev, V. A., & Shreder, E. I. *Proceedings of the Third Moscow International Symposium on Magnetism*, P. 194 (2005); *JMMM*, *311*, 530 (2007).
- [57] Khovaylo, V. (2013). Inconvenient magnetocaloric effect in ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, *577*, S362-S366.
- [58] Franco, V., Blázquez, J. S., Ipus, J. J., Law, J. Y., Moreno-Ramírez, L. M., & Conde, A. (2018). Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Progress in Materials Science*, *93*, 112-232.
- [59] Jiang, C., Wang, J., Li, P., Jia, A., & Xu, H. (2009). Search for transformation from paramagnetic martensite to ferromagnetic austenite: NiMnGaCu alloys. *Applied Physics Letters*, *95*(1), 012501.

- [60] Li, Z., Zou, N., Sánchez-Valdés, C. F., Llamazares, J. S., Yang, B., Hu, Y., ... & Zuo, L. (2015). Thermal and magnetic field-induced martensitic transformation in Ni₅₀Mn_{25-*x*}Ga₂₅Cu_{*x*} (0 ≤ *x* ≤ 7) melt-spun ribbons. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(2), 025002.
- [61] Devarajan, U., Kannan, M., Thiyagarajan, R., Raja, M. M., Rao, N. R., Singh, S., ... & Arumugam, S. (2015). Coupled magnetostructural transition in Ni-Mn-V-Ga Heusler alloys and its effect on the magnetocaloric and transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(6), 065001.
- [62] Carvalho, A. M. G., Coelho, A. A., Von Ranke, P. J., & Alves, C. S. (2011). The isothermal variation of the entropy (ΔS_T) may be miscalculated from magnetization isotherms in some cases: MnAs and Gd₅Ge₂Si₂ compounds as examples. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(8), 3452-3456.
- [63] Caron, L., Ou, Z. Q., Nguyen, T. T., Thanh, D. C., Tegus, O., & Brück, E. (2009). On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(21), 3559-3566.
- [64] Chernenko, V. A., L'vov, V. A., Pasquale, M., Besseghini, S., Sasso, C., & Polenur, D. A. (2000). Magnetoelastic behavior of Ni-Mn-Ga martensitic alloys. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 12(1, 2), 3-8.
- [65] Quetz, A., Koshkid'ko, Y. S., Titov, I., Rodionov, I., Pandey, S., Aryal, A., ... & Samanta, T. (2016). Giant reversible inverse magnetocaloric effects in Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ Heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 139-142.
- [66] Koshkid'ko, Y., Pandey, S., Quetz, A., Aryal, A., Dubenko, I., Cwik, J., ... & Stadler, S. (2017). Inverse magnetocaloric effects in metamagnetic Ni-Mn-In-based alloys in high magnetic fields. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 3348-3352.
- [67] Wójcik, A., Maziarz, W., Szczerba, M., Kowalczyk, M., Cesari, E., & Dutkiewicz, J. (2018). Structure and inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Sn (Si) Heusler alloys. *Intermetallics*, 100, 88-94.

- [68] Gschneidner Jr, K. A., Pecharsky, V. K., & Tsokol, A. O. (2005). Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on progress in physics*, 68(6), 1479.
- [69] Kosogor, A., L'vov, V. A., & Cesari, E. (2015). Influence of volume magnetostriction on the thermodynamic properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Journal of Applied Physics*, 118(13), 133904.
- [70] L'vov, V. A., Cesari, E., Kosogor, A., Torrens-Serra, J., Recarte, V., & Pérez-Landazábal, J. I. (2017). Entropy Change Caused by Martensitic Transformations of Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Metals*, 7(11), 509.
- [71] Kosogor, A., Barandiaran, J. M., L'vov, V. A., Fernandez, J. R., & Chernenko, V. A. (2017). Magnetic and nonmagnetic contributions to the heat capacity of metamagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 121(18), 183901.
- [72] Kosogor, A., L'vov, V., Lázpita, P., Seguí, C., & Cesari, E. (2019). Magnetocaloric Effect Caused by Paramagnetic Austenite–Ferromagnetic Martensite Phase Transformation. *Metals*, 9(1), 11.

ВИСНОВКИ

В результаті проведених у дисертації досліджень була розвинена теорія фазових переходів, яка уможливила кількісний опис деформаційної поведінки та термодинамічних властивостей *реальних* сплавів з ефектом пам'яті форми, тобто, таких сплавів, що досліджуються в сучасних експериментах і мають дефекти кристалічної ґратки. Крім того, ця теорія дала змогу кількісно описати процес розчинення водню в об'ємних зразках та тонких плівках металів. В рамках розвиненої теорії були отримані вказані нижче *нові результати*.

1. Виходячи з експериментальних температурних залежностей деформації, що виникає внаслідок фероеластичного фазового переходу, та пружного модуля зсуву зразків сплавів Ni-Mn-Ga, Ti-Ni, Cu-Al-Ni та Ni-Fe(Co)-Ga визначено величину всіх коефіцієнтів розкладення потенціалу Гіббса.

2. Виявлено та кількісно досліджено два різних режими деформації СЕПФ, а саме: а) надпружну деформацію внаслідок індукованого механічним напруженням мартенситного перетворення; б) нелінійну деформацію сплаву у відсутності мартенситного перетворення, що спостерігається при перевищенні критичних значень температури або напруження, які відповідають критичній точці на фазовій діаграмі. Показано, що перехід до закритичного режиму деформації супроводжується кількарізним звуженням гістерезису деформаційних петель. Передбачено, що СЕПФ з низькими значеннями пружного модуля є кандидатами на спостереження великих (до 10%) деформацій з вузьким ($\sim 1 - 5$ МПа) гістерезисом. (Це теоретичне передбачення було потім підтверджено експериментами з монокристаллами Ni-Fe(Co)-Ga та Fe-Pd.)

3. Кількісний теоретичний аналіз температурної та часової залежностей пружного модулю сплаву Cu-Al-Ni показав, що експериментально

спостережене поступове збільшення пружного модулю під час старіння мартенситу з точністю до 1% описується теорією з двома різними часовими параметрами, а саме, часами релаксації внутрішніх аксіальних напружень та тиску до значень, що відповідають мінімуму потенціалу Гіббса кристала з дефектами.

4. Показано, що циклічна деформація ФСЕПФ може до 4-х разів збільшити магнітострикцію зістареного феромагнітного мартенситу внаслідок зменшення пружного модулю зсуву. Розраховано теоретичну залежність магнітострикції від температури, яка дозволила пояснити нещодавні експерименти зі сплавом Ni-Mn-Ga, згідно яких порогове магнітне поле, що викликає рух двійникових меж з високою рухомістю практично не залежить від температури, а для меж з більш низькою рухомістю порогове поле критично залежить від температури сплаву. Як з'ясувалося, якщо магнітострикційна деформація, необхідна для початку руху двійникованих меж, дорівнює за порядком величини 10^{-6} , то порогове поле слабо залежить від температури і рух двійникових меж спостерігається до надзвичайно низьких температур (~ 1.7 К). Якщо ж порогова деформація є порядку 10^{-4} , то порогове поле сильно залежить від температури та рух двійникових меж можна спостерігати лише в інтервалі температур ~ 70 К нижче температури мартенситного перетворення.

5. Використовуючи розкладення потенціалу Гіббса за ступенями складових тензора деформації та вектора намагніченості показано, що а) магнітна підсистема ФСЕПФ дає основний внесок до теплоти мартенситного перетворення, яке проходить у феромагнітному стані поблизу температури Кюрі; б) підвищені (~ 15 Дж/гр) значення теплоти мартенситного перетворення сплавів Ni-Mn-Ga, яке відбувається в парамагнітному стані, зумовлені великими ($\sim 20\%$) деформаціями МП; в) магнітна та немагнітна частини теплоємності метамагнітних СЕПФ мають однаковий порядок величини; г) отримання правильної величини оберненого магнітокалоричного ефекту у

метамагнітних СЕПФ потребує врахування обох вказаних вище частин теплоємності.

6. Показано, що аксіальне напруження, яке присутнє у тонких плівках та надгратках металів, звужує інтервал застосовності закону Сівертса, який описує лінійну ділянку кривої розчинності водню в металі та збільшує кутовий коефіцієнт цієї ділянки. Встановлено, що критична температура фазового перетворення водню зменшується експоненціально при збільшенні механічного напруження.

Додаток 1

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

1. **Kosogor, A.**, L'vov, V., Lázpita, P., Seguí, C., & Cesari, E. (2019). Magnetocaloric Effect Caused by Paramagnetic Austenite–Ferromagnetic Martensite Phase Transformation. *Metals*, 9(1), 11.
2. **Kosogor, A.** (2018). Influence of Ferroelastic Phase Transitions on the Spatial Distribution of Point Defects in Real Solids. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 10(3), 03031.
3. Gerstein, G., L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, & Maier, H. J. (2018). Internal pressure as a key thermodynamic factor to obtain high-temperature superelasticity of shape memory alloys. *Materials Letters*, 210, 252-254.
4. L'vov, V. A., Cesari, E., **Kosogor, A.**, Torrens-Serra, J., Recarte, V., & Pérez-Landazábal, J. I. (2017). Entropy Change Caused by Martensitic Transformations of Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Metals*, 7(11), 509.
5. **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., L'vov, V. A., Fernandez, J. R., & Chernenko, V. A. (2017). Magnetic and nonmagnetic contributions to the heat capacity of metamagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 121(18), 183901.
6. **Kosogor, A.** (2017). Role of the Temperature Dependence of Elastic Modulus in the Basic Characteristics of Giant Magnetically Induced Deformation of Ferromagnetic Martensite. *Journal of Nano-& Electronic Physics*, 9(1), 01026.
7. Barmina, E., **Kosogor, A.**, Khovaylo, V., Gorshenkov, M., Lyange, M., Kuchin, D., ... & Chatterjee, R. (2017). Thermomechanical properties and two-way shape memory effect in melt spun $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$ ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 310-314.
8. L'vov, V. A., & **Kosogor, A.** (2016). Temperature-dependent magnetostriction as the key factor for martensite reorientation in magnetic field. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(35), 355005.

9. **Kosogor, A.** (2016). Narrowing of hysteresis of cubic-tetragonal martensitic transformation by weak axial stressing of ferromagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 119(22), 224903.
10. L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2016). Theoretical description of magnetocaloric effect in the shape memory alloy exhibiting metamagnetic behavior. *Journal of Applied Physics*, 119(1), 013902.
11. Khovaylo, V. V., Rodionova, V., Taskaev, S. V., & **Kosogor, A.** (2016). Damping Properties of Magnetically Ordered Shape Memory Alloys. *Materials Science Forum*, 845, 77.
12. L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2015). Influence of aging and thermomechanical cycling on the magnetostriction and magnetic shape memory effect in martensitic alloy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(39), 395002.
13. **Kosogor, A.**, L'vov, V. A., & Cesari, E. (2015). Influence of volume magnetostriction on the thermodynamic properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Journal of Applied Physics*, 118(13), 133904.
14. **Kosogor, A.**, Lyange, M., Zadorozhnyy, M., Miki, H., Takagi, T., L'vov, V. A., & Khovaylo, V. (2015). Influence of different mechanisms of martensite aging on the features of martensitic transformations. *physica status solidi (b)*, 252(12), 2758-2761.
15. **Kosogor, A.**, Sokolovskiy, V. V., L'vov, V. A., & Khovaylo, V. V. (2015). Martensitic transformation in shape memory crystal with defects: Monte Carlo simulations and Landau theory. *physica status solidi (b)*, 252(10), 2309-2316.
16. **Kosogor, A.**, Hjörvarsson, B., L'vov, V. A., & Wolff, M. (2014). Landau theory for the phase transitions of interstitial hydrogen in strained vanadium. *Physical Review B*, 89(1), 014207.
17. **Kosogor, A.**, L'vov, V. A., Chernenko, V. A., Villa, E., Barandiaran, J. M., Fukuda, T., ... & Kakeshita, T. (2014). Hysteretic and anhysteretic tensile stress-strain behavior of Ni-Fe(Co)-Ga single crystal: Experiment and theory. *Acta Materialia*, 66, 79-85.

18. **Kosogor, A.**, Xue, D., Zhou, Y., Ding, X., Otsuka, K., L'vov, V. A., ... & Ren, X. (2013). Impact of the volume change on the ageing effects in Cu–Al–Ni martensite: experiment and theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(33), 335402.
19. Chernenko, V., L'vov, V., Cesari, E., **Kosogor, A.**, & Barandiaran, J. (2013). Transformation volume effects on shape memory alloys. *Metals*, 3(3), 237-282.
20. **Kosogor, A.**, Matsishin, N. J., & L'vov, V. A. (2013). Modelling of hysteresis loops taken during the stress-and temperature-induced martensitic transformations. *Phase Transitions*, 86(8), 796-810.
21. L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2012). Destabilization of Ni–Mn–Ga martensite: experiment and theory. *Acta Materialia*, 60(4), 1587-1593.
22. **Kosogor, A.**, Chernenko, V., Salyuk, O., Kakazei G., & Golub, V.O. (2015). Effect of film thickness on twin structure and functional properties of ferromagnetic shape memory alloy epitaxial films. *International Workshop on Topological Structures in Ferroic Materials 2015, abstracts*, 36. Sydney, Australia.
23. **Kosogor, A.**, Lyange, M., Gorshenkov, M., Khovaylo, V., Ohtsuka, M., Miki, H., & Takagi, T. (2014). Structural and Transformational Properties of Ni_{46.4}Mn_{38.8}In_{12.8}Co₂ Thin Films. *Proceedings of 14th International Symposium on Advanced Fluid Information (AFI)*, 154-155. Sendai, Japan.
24. **Kosogor, A.**, Sokolovskiy, V.V., L'vov, V.A., & Khovaylo, V.V. (2014). Influence of crystal defects on the martensitic transformation in Ni-Mn-Ga alloy. *Proceedings of 8th International Conference of Energy Materials Nanotechnology*, 81-82. Cancun, Mexico.
25. **Kosogor, A.**, L'vov, V. A., & Khovaylo, V. (2014). Impact of preliminary treatment on ordinary magnetostriction and magnetic shape memory of martensitic alloy. *Proceedings of XXIII International Materials Research Congress*, 17. Orlando, USA.
26. **Косогор, А.**, Ховайло, В. В., & Львов, В.А. (2014). Влияние механического напряжения на упругий модуль сплава с эффектом памяти формы. *Материалы*

конференции «Сплавы с памятью формы: свойства, технологии, перспективы», 104-105. Витебск, Беларусь.

27. **Kosogor, A.**, Kholaylo, V., Miki, H., & Takagi, T. (2013). Modeling of Heat Flow and Entropy Change at Martensitic Transformations in the Framework of Landau Theory. *Proceedings of 13th International Conference on Flow Dynamics*, 166-167. Sendai, Japan.

28. Chernenko, V. A., Villa, E., L'vov, V. A., Barandiaran, J. M., Kakeshita, T., & **Kosogor, A.** (2014) Giant tensile superelastic behavior in ferromagnetic shape memory alloys. Experiment and theory. *Proceedings of International Conference on Martensitic Transformations*, 275. Bilbao, Spain.

29. **Kosogor, A.**, & L'vov, V. (2013). Elastic modulus variation in the course of stabilization/destabilization of crystal lattice. *International Conference "Functional Materials"*, 275. Gaspra, Ukraine.

30. **Kosogor, A.**, & L'vov, V. (2013). Modeling of Hysteresis Characteristics of Shape Memory Alloys with Defects. *Proceedings of International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys*, 116-117. Boise, USA.