

-Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Лянге Мария Викторовна

**Фазовые переходы и магнитные свойства сплавов Гейслера Ni-Mn-Al с добавками
Co и Si**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: Ховайло В.В.

Москва-2019

Содержание

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Литературный обзор.....	9
1.1 Структурные свойства системы Ni-Mn-Al.....	9
1.2 Мартенситное превращение в системе Ni-Mn-Al.....	13
1.2.1 Основные черты мартенситных превращений	13
1.2.2 Кристаллография мартенситных превращений.....	14
1.2.3 Термодинамика Мартенситного превращения	18
1.2.3 Термоупругие мартенситные превращения	21
1.3 Эффект памяти формы	22
1.4 Двойной эффект памяти формы	26
1.4 Магнитные и транспортные свойства системы Ni-Mn-Al	27
Глава 2 Методика исследования.....	33
2.1 Приготовление заготовок методом индукционной плавки	33
2.2 Изготовление ленточных образцов методом спиннингования	33
2.3 Исследование структуры и фазовый анализ методом электронной микроскопии	34
2.4 Исследование структуры образцов методом рентгеновской дифракции	35
2.5 Элементный анализ методом.....	35
2.6 Исследование фазовых переходов методом ДСК.....	36
2.7 Исследование сопротивления	38
2.8 Исследование магнитных свойств.....	41
2.9 Методика исследования термомеханических свойств быстрозакаленных лент с ЭПФ.....	41
2.10 Исследование двойного эффекта памяти формы	49
2.11 Теоретические расчёт при помощи VASP.....	51
2.11 Метод функционала плотности	52
2.11.1. Теоретическая база	52
2.11.2 Вычисление основного состояния.	54
2.11.3 Уравнения Кона-Шэма.....	56

2.11.4	Обменно-корреляционный потенциал.....	59
2.11.5	Выбор Псевдопотенциала (ПП).....	61
2.12	Метод Корринги-Кона-Ростокера (ККР).....	62
Глава 3	Исследование влияния Co на транспортные, магнитные и структурные свойства системы Ni-Mn-Al	64
3.1	Приготовление образцов и химический анализ сплавов Гейслера $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-x}$	64
3.2	Структура сплавов Гейслера системы $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-x}$	64
3.3	Транспортные свойства сплавов Гейслера $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$	67
3.4	Магнитные свойства сплавов Гейслера $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$	69
Глава 4	Результаты первопринципных расчетов	72
Глава 5	Исследование влияния легирования Si на структурные и упругие свойства Ni-Mn-Al.....	83
5.1	Приготовление образцов и химический анализ сплавов Гейслера системы $Ni_{57}Mn_{21}Al_{22-x}Si_x$	83
5.2	Исследование структуры быстрозакаленных лент сплавов Гейслера $Ni_{57}Mn_{21}Al_{22-x}Si_x$	84
5.2.1	Электронная микроскопия сплавов Гейслера $Ni_{57}Mn_{21}Al_{22-x}Si_x$	84
5.2.2	Рентгеноструктурный анализ сплавов Гейслера Ni-Mn-Al-Si	88
5.3	Исследования мартенситных превращений методом ДСК	89
5.4	Исследования транспортных свойств сплавов Гейслера $Ni_{57}Mn_{21}Al_{22-x}Si_x$	91
5.5	Исследования термомеханических свойств сплавов Гейслера $Ni_{57}Mn_{21}Al_{22-x}Si_x$	91
5.6	Изучение двухстороннего эффекта памяти формы в сплаве $Ni_{57}Mn_{21}Al_{21}Si_1$	95
5.7	Результаты первопринципных расчетов.....	98
Выводы:	100
Список использованных источников	102

Введение

Актуальность работы:

В последнее время, интерес научного общества привлекают, так называемые «интеллектуальные» материалы, обладающие многофункциональными свойствами. Такой термин применяется для сплавов, в которых изменение внешних условий (температуры, давления, электрического или магнитного полей) влечет контролируемое и воспроизводимое изменение одного и более физических свойств. К такому классу материалов относят магнитострикционные материалы, сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ), магнитокалорические материалы, мультиферроики, пьезоэлектрики и др. Интерес к функциональным материалам продиктован интенсивным развитием современных технологий, для которых требуется в частности расширение температурного диапазона работы устройств.

Сплавы Гейслера Ni_2MnX ($X = Al, Ga, In, Sn, Sb$), в которых наблюдается необычное сочетание ферромагнитных свойств и мартенситного превращение (МП) из высокотемпературной фазы (аустенит) в низкотемпературную фазу (мартенсит) [1-5], являются объектом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований. Они интересны тем, что при приложении магнитного поля к данным материалам, возникает обратимая деформация до 9,5 %, которая является следствием активизации «перестройки» двойников мартенсита; такой эффект называется ферромагнитным эффектом памяти формы (ФЭПФ). Необходимо отметить, что величина обратимых деформаций, достигаемых за счет ФЭПФ на 1-2 порядка выше тех, которые наблюдаются в пьезоэлектрических и магнитострикционных материалах. Помимо ФЭПФ интересен и ЭПФ, который востребован для практических применений в медицине и бытовой технике в качестве сенсоров, актюаторов, приводных элементов и т.д., проблема заключается в поиске материала, работающего при $T_{ком}$, обладающий воспроизводимым ЭПФ. Чувствительность данного семейства сплавов к малейшим изменениям химического состава и методу термообработки открывает возможность регулировать температурный диапазон МП.

Одним из представителей семейства сплавов Гейслера Ni_2MnX является система сплавов на основе Ni-Mn-Al, которая менее изучена относительно родственных систем с $X=Ga, In, Sn, Sb$. В данной диссертационной работе исследовалось влияние легирования Co на магнитные свойства. Такие попытки были предприняты в системах Ni-Mn-X ($X=In, Sn, Sb$), что привело к ряду необычных особенностей взаимосвязи магнитной и

структурной подсистем [6-8]. Помимо Co, исследовано влияние Si на температуры МП, ЭПФ.

Цель работы:

Целью работы является установление влияния легирования атомами Co и Si на структурные, магнитные, транспортные и термомеханические свойства сплавов Гейслера системы Ni-Mn-Al.

Задачи, решаемые в рамках поставленной цели:

1. Установить закономерности изменения структурных свойств сплавов Гейслера системы Ni-Mn-Al в виде массивных образцов и быстрозакаленных лент при легировании Co и Si.

2. Теоретически исследовать влияние атомов Co при их замещении позиций атомов никеля, марганца или алюминия на электронную структуру, тип и параметры кристаллической решетки сплавов $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$).

3. Экспериментально исследовать влияние легирования кобальтом на магнитные свойства, а также на особенности магнитного и мартенситного фазовых превращений в сплавах Гейслера системы $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$).

4. Провести теоретически расчеты магнитного упорядочения в сплавах $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$) при легировании Co.

5. Определить влияние замещения Al атомами Si на транспортные, термомеханические свойства, а также на особенности мартенситного превращения быстрозакаленных лент сплавов Гейслера системы $Ni_{57}Mn_{21}Al_{22-x}Si_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$).

Научная новизна:

1. Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что частично упорядоченная структура типа *B2* энергетически более выгодна для системы Ni-Co-Mn-Al в аустенитной фазе, чем упорядоченная структура типа *L2₁*.

2. Теоретические расчеты показали, что экспериментальное наблюдение подавления мартенситного превращения в сплавах Гейслера $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$ при $x > 9.5$ ат.% связано с увеличением полной энергии мартенситной фазы относительно энергии аустенитной фазы.

3. Экспериментально установлено, что легирование атомами Co сплавов Гейслера системы Ni-Co-Mn-Al приводит к смещению температуры Кюри и к возрастанию магнитного момента. Это объясняется тем, что при легировании Co возникает сильное

обменное взаимодействие между Co и соседними магнитными атомами. При этом в сплаве $Ni_{50}Mn_{31}Al_{19}$ (сплав без содержания Co) более выгодной является нескомпенсированное антиферромагнитное упорядочение, тогда как в сплавах, содержащих Co - ферромагнитное упорядочение в обоих структурных типах.

4. Обнаружены эффект памяти формы, а также двойной эффект памяти формы в системе сплавов Гейслера состава $Ni_{57}Mn_{21}Al_{22-x}Si_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$) не требующей предварительной «тренировки» образца.

Практическая значимость работы:

Результаты, полученные в диссертационной работе, вносят вклад в фундаментальные исследования магнитных, транспортных и структурных свойств семейства сплавов Гейслера и могут быть использованы для дальнейшего теоретического и экспериментального исследования фазовых переходов. Подробное и разностороннее изучение транспортных, магнитных свойств, а также особенностей мартенситных превращений послужит базой для дальнейшего получения новых сплавов с улучшенными свойствами для применения в качестве материалов с памятью формы, магнитной памятью формы и магнитоиндуцируемыми деформациями.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Легирование кобальтом сплавов Гейслера системы Ni-Mn-Al приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки, что теоретически объясняется преимущественным замещением позиций Mn в ячейке. В сплавах с содержанием кобальта 9,5 ат. % и выше мартенситное превращение подавляется, что, как установлено из результатов теоретических расчетов, связано с ростом полной энергии мартенситной фазы с увеличением содержания Co по сравнению с энергией аустенитной фазы. В сплавах с содержанием кобальта <9,5 ат. % температура мартенситного превращения смещается в сторону высоких температур и температурный гистерезис мартенситного превращения значительно увеличивается.

2. Легирование кобальтом приводит к смене магнитного упорядочения с более выгодного нескомпенсированного антиферромагнитного для сплава $Ni_{50}Mn_{31}Al_{19}$ к ферромагнитному в образцах системы Ni-Mn-Co-Al. Согласно теоретическому моделированию это объясняется тем, что при легировании кобальтом возникает сильное обменное взаимодействие между Co и соседними магнитными атомами. Последнее приводит к возрастанию намагниченности и смещению температуры Кюри.

3. Легирование кремнием сплавов Гейслера системы $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$) приводит к уменьшению равновесного параметра решетки a высокотемпературной фазы, соотношение c/a низкотемпературной фазы возрастает. Увеличение количества атомов Si в ячейке приводит к значительному увеличению величины обратимой деформации.

4. В образце $\text{Ni}_{18}\text{Mn}_7\text{Al}_6\text{Si}_1$ обнаружен двусторонний эффект памяти формы с циклическим повторением до 1000 раз, не требующий предварительной «тренировки».

Апробация работы:

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях и симпозиумах:

1. Международная Балтийская школа по физике твердого тела и магнетизму (11-18 августа, 2012г., Светлогорск, Россия).

2. 19th International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM'12) (June 18-22, 2012, Moscow, Russia).

3. International Conference "Functional Materials" (ICFM-2013) (September 29 – October 5, 2013, Partenit, Crimea, Ukraine).

4. XIII Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений" (12-21 сентября 2014г., Сочи, Россия).

5. International Conference "Phase transitions, critical and nonlinear phenomena in condensed matter" (August 24-28, 2015, Chelyabinsk, Russia).

Связь исследований с научными программами:

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по проекту No 11.2054.2017/4.6 в рамках государственного задания на 2017-2019 гг.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ, в том числе 6 статей, проиндексированных в базе данных Web of science и 1 монография.

Личный вклад автора

Синтез поликристаллических образцов сплавов Гейслера составов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31+y}\text{Al}_{19-y}$ ($x = 0 - 10, y = 0 - 3$) был выполнен совместно с Карпенковым Д.Ю. Измерения магнитных свойств были выполнены совместно с Богач А.В. и Карпенковым Д.Ю. Измерение термомеханических свойств и двойного эффекта памяти формы образцов

$\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 0.5, 1, 2, 3$) были выполнены Барминой Е.С.. Экспериментальное исследование кристаллической структуры обеих систем были проведены Щетининым И.С. и Железным М.В.. Теоретические расчеты проводились под руководством Соколовским В.В.. Проведение других экспериментов в рамках диссертационной работы, обсуждение полученных результатов, а также подготовка статей к публикации были выполнены лично автором.

Структура и объем диссертации:

Материалы диссертации изложены на 104 страницах машинного текста, содержат 55 рисунков, 13 таблиц, библиографический список содержит 74 наименований. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы.

Методология и методы диссертационного исследования

В работе были использованы следующие методы исследований и испытаний:

Электронномикроскопические исследования; измерение температурной зависимости удельного электросопротивления, намагниченности, теплового потока; исследование термомеханических свойств и эффекта памяти формы; теоретический расчет программным пакетом VASP при помощи теории функционала плотности, а также программным пакетом SPR-KKR при помощи функции Грина.

Благодарности

За проведение соответствующих совместных экспериментов, а также за участие в обсуждении некоторых результатов автор благодарит Ховайло Владимира Васильевича, Карпенкова Дмитрия Юрьевича, Никитина Никиту Юрьевича, Юсупова Хабиба Умаралиевича, Соколовского Владимира Владимировича, Богач Алексея Викторовича.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Структурные свойства системы Ni-Mn-Al

Сплавы Гейслера - это тройные интерметаллические системы с общей формулой X_2YZ , где X – это $3d$ переходные металлы (Fe, Co, Ni, Cu, Zn), $4d$ элементы (Ru, Rh, Pd, Ag, Cd) и $5d$ элементы (Ir, Pt, Au). Y – это $3d$ элементы (Ti, V, Cr, Mn), $4d$ (Y, Zr, Nb), $5d$ (Hf, La), а также лантаноиды (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и актиноиды (U). Место « Z » обычно занято элементами побочной подгруппы группы III, IV, V. На рисунке 1 представлена цветная таблица химических элементов с возможными комбинациями сплава Гейслера.

X_2YZ Heusler compounds

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

Рисунок 1 – Периодическая таблица химических элементов. Большое количество сплавов Гейслера можно составить путем комбинирования элементов по указанной цветовой схеме [9]

Структуры высокотемпературной фазы сплавов Гейслера, Аустенита (A), представлены на рисунке 2 (а, б). Сплавы системы Ni-Mn-Al в A могут обладать кристаллизоваться в структуру типа $L2_1$ объёмно-центрированной кубической решеткой (рисунок 2(б)) либо структурой $B2$ (рисунок 2(а)). Структура типа $L2_1$ называется полностью упорядоченной или сверхструктурой и известна как структура Гейслера, ее образование возможно из либо полностью разупорядоченной структуры $A2$, из частично упорядоченной структуры $B2$. Также сплавы могут кристаллизоваться в частично упорядоченную структуру типа $B2$. Рассмотрим данные структуры подробнее.

Прототипом структуры Гейслера является сплав Cu_2MnAl , большинство сплавов обладающих данной структурой в своем составе имеют марганец, в не больших количествах. Объемно-центрированная кубическая решетка (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), состоящая из трех типом атомов может быть представлена как 2 взаимопроникающие кубические подрешетки. На рисунке 2 (а) схематично представлены примеры: 1 подрешетка состоит из атомов Ni, а 2-ая подрешетка из атомов Mn и Al распределенных в шахматном порядке. Частично упорядоченную структуру типа B2 (рисунок 2 (б)) также можно представить в виде 2 подрешеток: 1 подрешетка состоит из атомов Ni, а вторая подрешетка из хаотично распределенных атомов Mn и Al. Такой тип встречается, как промежуточная фаза между разупорядоченной и упорядоченной фазами и как самостоятельная фаза.

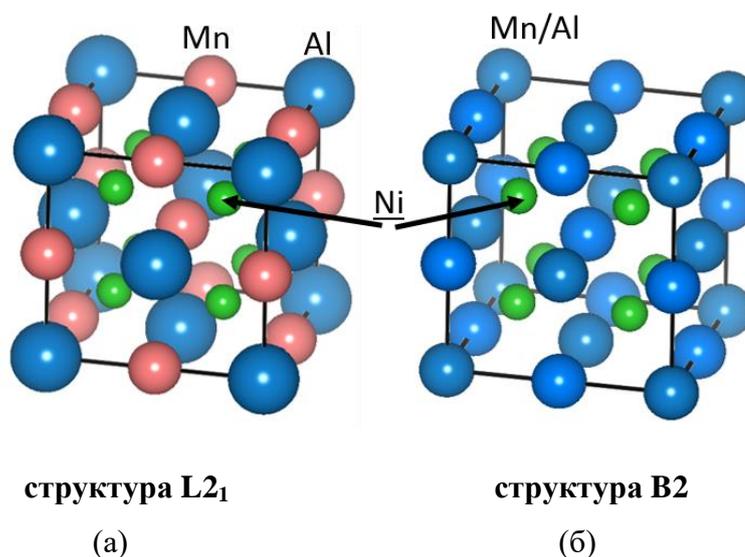


Рисунок 2 – Схематическое представление $L2_1$ (а), $B2$ (б) структур сплавов Гейслера Ni_2MnAl , где атомы X – отмечены зеленым в обоих случаях, атомы Mn в $L2_1$ отмечены красным, а Al – голубым. В $B2$ структуре 2 типа атомов Y и Z распределены хаотично и отмечены голубым

Наличие той или иной структуры сильно зависит от химического состава и термообработки. Помимо этого, наблюдается сильная взаимосвязь магнитной и структурной подсистем, это дает возможность влиять не только на структуру сплавов в аустените ($B2$ или $L2_1$) и мартенсите ($L1_0$, модулированные структуры), но и контролировать температурный интервал мартенситного превращения, и как следствие, проявления интересных с точки зрения применения эффектов. Подробное изучение влияния приведено в работах [10-12].

При охлаждении происходит Мартенситное превращение, при котором высокотемпературная кубическая фаза (аустенит) превращается в низкотемпературную тетрагональную фазу (мартенсит) с симметрией $L1_0$ (рисунок 2 (в)) по механизму Бейна, который будет рассмотрен далее.

Систематические и экспериментальные исследования сплавов Гейслера системы Ni-Mn-Al позволили построить фазовую диаграмму, по которой можно увидеть эволюцию структуры сплавов в зависимости содержания элементов. Так, например, разупорядоченная фаза δ (Mn), а также мартенситный переход β в β' наблюдается в широком интервале концентраций и температур [12]. По диаграмме видно, что температуры начала и конца мартенситного превращения можно изменять от 100 до 700 °C. Kainuma оценил, что закалка β фазы сплава системы Ni-Mn-Al от температуры выше 1000 °C приводит к упорядочению по типу $B2$ и к появлению фазового перехода параантиферро при 20°C, низкотемпературное старение при температурах 350-400 °C после закалки приводит к появлению упорядоченной структуры Гейслера $L2_1$ [13]. В работе [4] проведено подробное исследование типа получаемой структуры в мартенситной фазе от содержания Ni, Mn, Al.

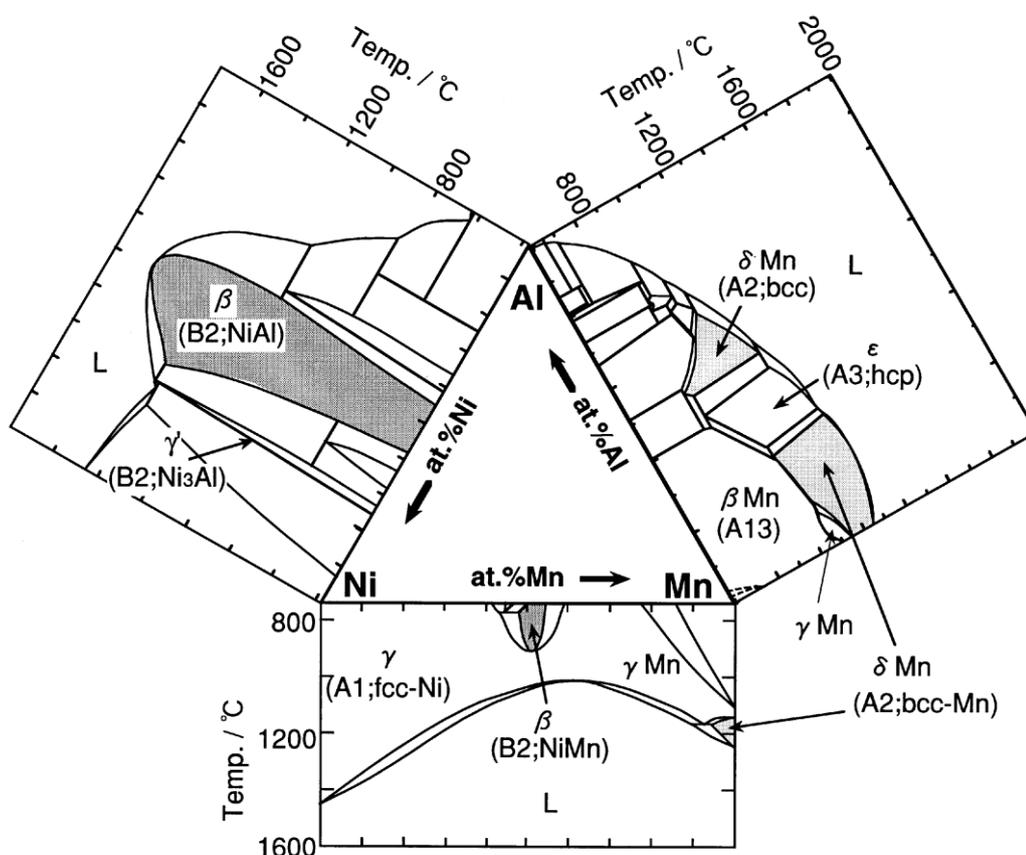


Рисунок 3 – Фазовые диаграммы двойных сплавов для системы Ni-Mn-Al [12]

На рисунке 4 приведена фазовая диаграмма системы Ni-Mn-Al в сравнении с хорошо изученной системой Ni-Mn-Ga в зависимости от концентрации свободных электронов. Очевидно, что стабильность структур системы Ni-Mn-Al сильно зависит концентрации валентных электронов e/a , как и в системе Ni-Mn-Ga [14]. Одним из сходств является стабильность $B2$ ($Pm\bar{3}m$) фазы при высоких температурах, и при охлаждении появление стабильной упорядоченной $L2_1$ ($Fm\bar{3}m$) структуры. В системе Ni-Mn-Al температуры перехода $B2$ фазу в $L2_1$ находятся ниже, чем в системе Ni-Mn-Ga, в результате чего кинетика превращения замедляется. Последние исследования показали, что отжиг при температуре существования упорядоченной фазы не стабилизирует ее, а приводит к сосуществованию 2 фаз $L2_1$ - $B2$ [15].

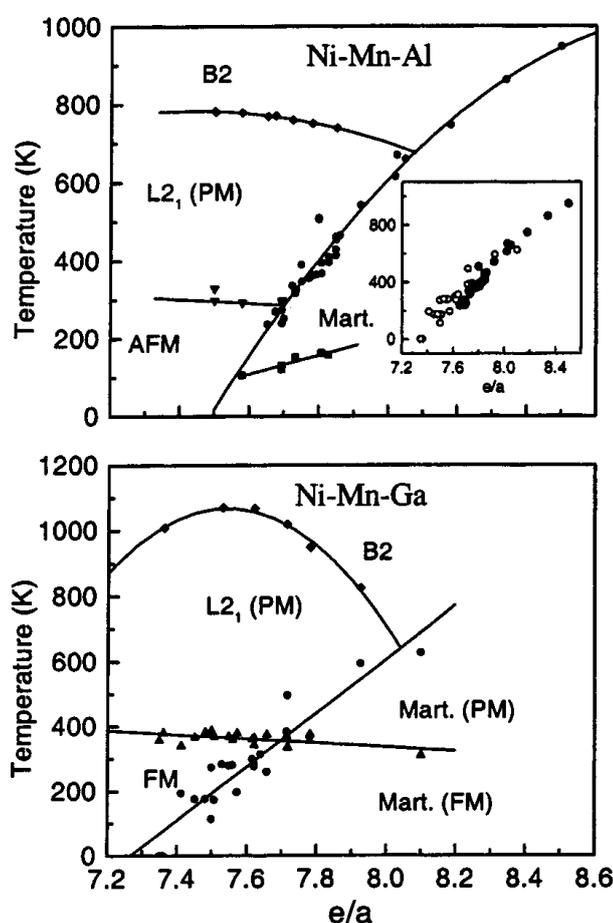


Рисунок 4 – Фазовая диаграмма Ni-Mn-Al, как функция, зависящая от концентрации свободных электронов на атом [14]

Так как мартенситное превращение протекает сдвиговым механизмом, и при этом объемные эффекты незначительны считается, что замещение элементов в тройной системе при неизменном соотношении e/a не приведет к значительным изменениям температур МП и структуры.

1.2 Мартенситное превращение в системе Ni-Mn-Al

Мартенситное превращение (МП) – одно из самых широко изучаемых явлений материаловедения, так как оно необычно и может сопровождаться дополнительными магнитными фазовыми переходами с появлением аномальных механических свойств. Данным превращениям посвящено много книг обзоров, среди которых необходимо отметить основополагающие работы Курдюмова [16-17], современную книгу Лободюк В.А. [18], а также работы иностранных коллег З. Нишиямы [19], и К. Отсука [20].

1.2.1 Основные черты мартенситных превращений

Мартенситное превращение – это бездиффузионное превращение сдвигового типа, при котором атомы в кристаллической решетке кооперативно перемещаются на расстояния меньше межатомных. Высокотемпературную фазу принято называть Аустенитом (*A*) или исходной фазой, низкотемпературную – мартенситом (*M*).

Межфазная граница может быть, как полностью когерентной, так и частично когерентной (рисунок 5), ее характер определяется процессом роста и спецификой материала. Например, в сплавах железа она когерентна только в локальной области превращения, в остальной массе материала наблюдается несовпадение кристаллических решеток. Сопряженность или когерентность двух решеток в общем случае требует упругой деформации в месте сопряжения, что обуславливает упругое поле когерентных напряжений. Энергия этих напряжений возрастает с увеличением площади этой границы, т.е. с ростом кристалла новой фазы. Если упругие когерентные напряжения превышают некоторое критическое значение, то происходит их частичная релаксация посредством образования дефектов решетки, дислокаций (рисунок 5 (б)). При большом количестве дислокаций они «сливаются» и граница представляет собой квазиаморфную прослойку (рисунок 5 (в)), атомы на границе с прослойкой подчинены кристаллическому порядку одной из фаз, причем искаженному. Квазиаморфная граница имеет место быть при высокотемпературных превращениях. Полный переход из аустенита в мартенсит происходит дополнительно с совпадением кристаллических решеток и идет через некоторое время и посредством дополнительной деформации.

При достаточно низких температурах термически активируемые процессы подавлены, и критическое значение напряжения становится достаточно высоким для сохранения границы когерентной в ходе роста новой фазы. Обычно при низких температурах происходит частичная релаксация когерентных напряжений, но плотность дислокаций низка и между ними сохраняются когерентные участки. При такой

расстоянию до инвариантной плоскости, но не больше межатомного. Если представить сдвиг как тензор напряжений, то нормальные напряжения будут пропорциональны расстоянию до инвариантной плоскости, а касательные напряжения равны нулю. Данные рассуждения касаются большинства мартенситных превращений, но не всех без исключения.

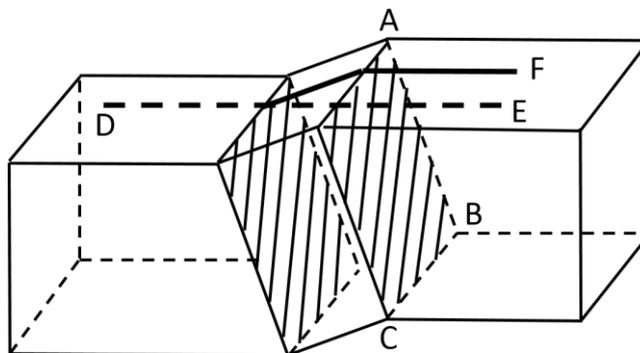


Рисунок 6 - Схематическое представление деформации формы с инвариантной плоскостью. ABC – плоскость Габитуса, которая остается инвариантной при превращении. DE - первоначальная риска, которая после превращения смещается в риску DF

Наиболее просто и наглядно можно описать кристаллогеометрию мартенситного превращения методом Бейна, он предложил математическую модель перестройки решетки из ГЦК в ОЦК или ОЦТ в сталях в 1924 году. Результаты модели совпали с экспериментальными данными на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). На рисунке 6 проиллюстрирован механизм деформации по Бейну для сталей, взяты 2 соседних элементарных гцк ячейки исходной фазы с периодом решетки a и выделена оцт ячейка с отношением $c/a = \sqrt{2}$. Для того, чтобы получить ячейку мартенсита надо сжать ячейку по оси z примерно на 20% и растянуть по осям x и y на 12%, тогда полученная элементарная ячейка будет иметь соотношение c/a близкое к 1. Точные значения деформации зависят от материала, от его тетрагональности, и наличия углерода, если говорить о сталях.

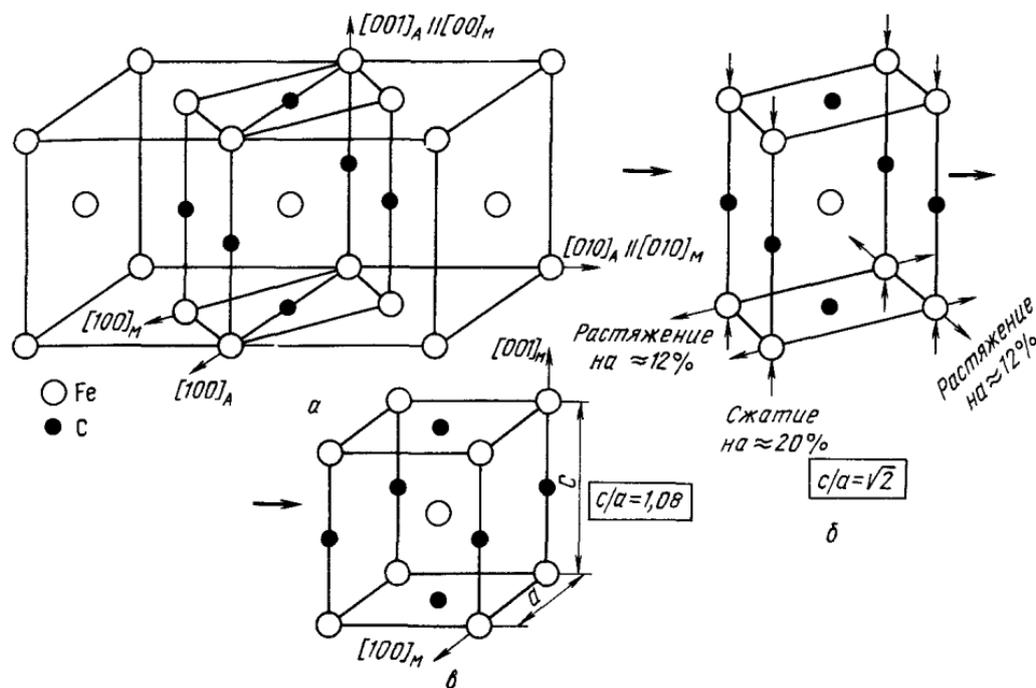


Рисунок 7 – Схема Бейна для мартенситного превращения ГЦК в ОЦК (ОЦТ) в сплавах железа. А- ГЦК решетка аустенита, б – решетка ГЦТ, в – ОЦТ решетка мартенсита [7]

Так как мартенситное превращение происходит бездиффузионным путем, то между родительской фазой (аустенитом) и продуктом перехода (мартенситом) выполняются ориентационные соотношения. Возможных путей перехода, обеспечивающих превращение одной решетки в другую, может быть множество. Определенные соответствия решеток следуют из построения Бейна, но реально оно может не согласовываться. В сталях встречаются ориентационные соотношения Курдюмова-Закса: $(111)_A \parallel (101)_M$; $[1\bar{1}0]_A \parallel [11\bar{1}]_M$ или Нишиямы $(111)_A \parallel (101)_M$; $[1\bar{2}\bar{1}]_A \parallel [10\bar{1}]_M$. Индексы «А» и «М» обозначают аустенитную и мартенситную фазы, соответственно. На рисунке 6 можно заметить, что направления $[\frac{1\bar{1}}{2\bar{2}}0]_A$ и $[\frac{1\bar{1}}{2\bar{2}}0]_A$ соответствуют направлениям $[100]_m$ и $[010]_m$ соответственно, индексы р и т обозначают аустенитную и мартенситную фазы. Однако четкого совпадения в реальной картине не наблюдается. Сложность представляет определение сопряжение направлений осей x, y, z и индексов плоскостей (hkl) в аустенитной и мартенситной фазах. На данный момент существует 2 феноменологические теории мартенситного превращения, созданные Wechsler-Lieberman-Read (WLR) and Bowles-Mackenzie (BM) независимо друг от друга [8, 9, 10].

При выполнении деформации Бейна, плоскость Габитуса искажается, для того чтобы эта плоскость осталась инвариантной необходимы еще 2 феноменологические составляющие: неоднородный сдвиг, такой как скольжение или двойникование и поворот

из своего начального положения. Таким образом, теоретическая картина описывает экспериментальную. Деформация позволяет снять напряжения, возникающие при зарождении новой кристаллической структуры в аустените.

Представление о когерентном росте кристаллов мартенсита лежит в основе термоупругого мартенситного превращения (эффект Курдюмова-Хандроса), наблюдаемого в ряде сплавов (Cu-Al; Fe-Pt; Au-Cd и др.): понижение температуры ведет к постепенному росту мартенситных кристаллов, а повышение к их исчезновению. Эффект объясняется возможностью при определенных условиях прекращения роста кристаллов до нарушения когерентности, когда быстро увеличивающаяся при образовании мартенситных кристаллов упругая энергия $\Delta F_{упр}$ становится больше выигрыша химической свободной энергии при охлаждении: $\Delta F_{упр} > \Delta F$. В этом случае рост кристаллов прекращается. Превращение возобновляется только при дальнейшем охлаждении, когда $\Delta F > \Delta F_{упр}$. При последующем отогреве ΔF уменьшается в размерах за счет сохранения когерентности решеток, далее он может полностью исчезнуть, то есть произойдет обратное превращение [17].

Во внутренне двойникованном мартенсите деформация Бейна происходит на 2-х пересекающихся осях и в 2-х областях. Такое расположение, создает картину зубьев, называемых двойниками превращения. Он мешает накоплению деформации на межфазной границе. В случае мартенсита скольжения деформация Бейна одинаковая во всех областях. Тип деформации скольжение или двойникование зависит от типа материала, для сплавов с памятью формы типична деформация двойникованием.

Морфология мартенситных кристаллов зависит от материала, так как форма кристаллов соответствует минимуму упругой энергии. Для сплавов с памятью формы характерен пластинчатый мартенсит. Рельеф поверхности регулярный, а угол наклона при сдвиге имеет определенное значение, которое зависит от ориентации кристалла. Таким же образом изгибается проведенная по поверхности риска и величина угла изгиба зависит от ориентации кристалла. Рельеф поверхности или изгиб риски отображают изменение формы в кристалле посредством мартенситного превращения.

При фазовом переходе происходит уменьшение объема решетки, таким образом внутри появляется вакантный объем, на который действует напряжение от вокруг окружающего каркаса. Эти напряжения ограничивают изменение формы материала. Для того, чтобы релаксировать появившиеся напряжения упругой деформации недостаточно, таким образом, кристаллическая решетка претерпевает и пластическую деформацию. Дополнительная пластическая деформация может реализовываться путем движения дислокаций. Движение стенки дислокации дает эффект скольжения, движение части

дислокаций образует дефекты упаковки или двойники. Этак картина иллюстрирует третий этап мартенситного превращения – это вращение. Одной из главных черт мартенсита является наличие решеточных несовершенств, т.е. дефектов. [19]

Как уже упоминалась, характеристиками мартенсита являются бездиффузионность, рельеф поверхности и наличие решеточных несовершенств. Ранее, когда мартенсит был известен только в сплавах железа с углеродом, твердость считалась одним из критериев, но на сегодняшний день, этот критерий не актуален. Также быстрота превращения мартенсита уже не является показателем, скорость превращения аустенита в мартенсит имеет порядок 10^{-7} секунды, но в некоторых сплавах процесс идет медленно, так что его можно наблюдать под микроскопом. Существование плоскости Габитуса и ориентационного соотношения являются следствием мартенситного превращения, но необязательным критерием, так как фазы, появившиеся другими фазовыми переходами могут обладать теми же характеристиками.

Между прямым и обратным (аустенитным) мартенситным превращением наблюдается гистерезис. Величина гистерезиса зависит от того, насколько сильно отличаются аустенитная и мартенситная фазы друг от друга и от того насколько велика собственная деформация при превращении [21, 18].

1.2.3 Термодинамика Мартенситного превращения

Мартенситное превращение описывается характеристическими температурами:

M_s – температура начала мартенситного превращения;

M_f – температура конца мартенситного превращения;

A_s – температура начала аустенитного (обратного) превращения;

A_f – температура конца аустенитного превращения;

T_m – температура, при которой мартенсит и аустенит находятся в термодинамическом равновесии.

Так как при мартенситном превращении химический состав не меняется, то превращение можно схематично представить, как на рисунке 8, где ΔG -это энергия Гиббса, или свободная химическая энергия. Для превращения исходной в мартенситную фазу необходимо, чтобы химическая свободная энергия мартенситной фазы была ниже, чем у аустенитной. Однако для протекания превращения нужна избыточная свободная энергия нехимической природы, например, энергия деформации превращения, энергия поверхности раздела, поэтому если разность химических энергий двух фаз не превышает указанной свободной энергии нехимической природы, то превращение не начинается.

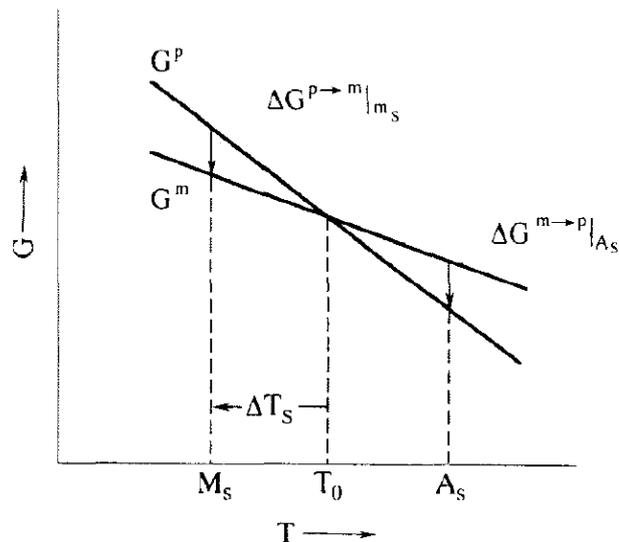


Рисунок 8 – Схематическая диаграмма изменения химической свободной энергии мартенситного превращения [20]

Изменение свободной энергии описывается выражением:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (1)$$

Где ΔG_c – это свободная энергия, связанная с превращением аустенита в мартенсит (пропорционально количеству образующегося мартенсита),

ΔG_s – это поверхностная энергия между аустенитом и мартенситом,

ΔG_e – это упругая энергия мартенсита, нехимическая энергия препятствующая превращению.

Поскольку в термоупругом превращении граница между мартенситом и исходной фазой почти когерентна, то член поверхностной энергии должен быть малым и будет преобладать член упругой энергии, быстрее увеличивающийся с размером мартенситной пластины.

При заданных условиях свободная энергия минимальна, понижение температуры приведет к понижению свободной энергии, и кристаллы мартенсита будут расти, пока энергия не достигнет нового минимума. Наоборот, при повышении температуры, свободная энергия повышается, и мартенсит будет сокращаться до тех пор, пока свободная энергия не достигнет нового уровня (если МФГ подвижны). Когда размер мартенситной пластины соответствует минимуму свободной энергии, то можно сказать, что система находится в термоупругом равновесии, отсюда и термин термоупругое превращение. Вследствие обратимости МФГ следует вывод кристаллографической

обратимости мартенситного превращения. Большинство термоупругих превращений идут из упорядоченной родительской фазы, что свидетельствует о высоком пределе упругости, этот факт благоприятствует обратимости мартенситного превращения, так как нет остатков пластической деформации неупругой решетки.

Olson и Cohen в 1975 году провели вычисления соотношения между упругой и свободной энергией, связанной с образованием мартенсита при термоупругом равновесии и получили соотношение [22]:

$$\Delta g_c + 2 \Delta g_e = 0 \quad (2)$$

$\Delta g_c = g^m - g^p$ это изменение свободной химической энергии между аустенитной и мартенситной фазами на единицу объема,

Δg_e – это упругая энергия пластинки мартенсита.

Это выражение означает, что половина свободной химической энергии хранится в упругой составляющей образца. Таким образом, температура A_s может быть ниже T_m . $T_m = 1/2(M_s + A_f)$ аппроксимация по T_{on} [23]. Таким образом, Δg определяет работу приложенных напряжений при их взаимодействии с деформацией превращения.

Условием движения МФГ является выражение:

$$\frac{dV}{A} \frac{1}{dx_1} = 1, \quad (3)$$

Где A – площадь МФГ,

V – превращенный объем

Проведенные экспериментальные исследования движения МФГ в монокристаллах γ -фазы сплавов Cu–Al–Ni показали, что после зарождения кристалла мартенсита и превращения с одной МФГ напряжения, вызывающие МП, немного падают и рост кристалла происходит при постоянной величине напряжений [24]. При обратном превращении границы начинают двигаться при меньших напряжениях. Следует отметить, что гистерезис превращения растет с увеличением скорости движения МФГ. Это наблюдение совпадает с экспериментальными результатами других авторов. Соппротивление трения движения МФГ (напряжения трения) растет с повышением скорости движения МФГ и уменьшается с ростом температуры (при температурах выше 210 К) для сплавов с Mn = 150–157 К, содержащих 14,2% Al и 3,5% Ni.

В сплаве с 13,9 %Al и 3,9%Ni ($M_H = 218$ К) напряжения трения минимальны при самых маленьких скоростях движения МФГ (около 10–6 м/с) и становятся постоянными при высоких температурах (выше 330 К). Такая зависимость соответствует атермическому вкладу в напряжения трения. Полученные результаты были проанализированы в рамках теории термически активированного движения МФГ для области температур выше 210 К, в которой температурная зависимость напряжений трения отрицательна [25]. Теорию нельзя использовать для температур ниже 210 К в связи с аномальным поведением напряжений трения при низких температурах

В последнее время все больший интерес уделяется теоретическому описанию образования и кинетики мартенсита в рамках теории Ландау [26-29]. В этом подходе разница между свободной энергией мартенсита и аустенита представляется как функция, зависящая от температуры и спонтанной деформации, которая равна нулю при высоких температурах и не равна нулю в низкотемпературной фазе. Это позволило изучить дефекты, вызванные гетерогенными мартенситными превращениями [30-31], динамику границ двойников [32, 33] и другие аспекты [34].

Многочисленные исследования показали, что мартенсит уже на ранних стадиях имеет определенную форму – иглы, пластины, копья. В сплавах Cu-Al-Ni мартенситные кристаллы возникают в форме пластин, толщиной несколько нанометров. Теоретические расчеты показали, что минимуму термодинамического потенциала и когерентному сопряжению кристалла новой фазы собственной деформацией ε_0 с исходной фазой соответствует возникновение пластины с малым отношением толщины к другим линейным размерам [35]. Межфазные границы такой пластины расположены в определенных, закономерных для данного материала кристаллографических плоскостях.

1.2.3 Термоупругие мартенситные превращения

Мартенситные превращения бывают термоупругими и нетермоупругими, в первом случае рост мартенситной фазы идет непрерывным образом при охлаждении, при остановке – останавливается рост кристаллов, но при продолжении охлаждения – рост кристаллов продолжается до тех пор, пока материал не будет состоять из кристаллов только мартенсита. Обратное превращение при нагреве происходит путем обратного движения границы мартенсит-аустенит, пластины мартенсита сокращаются и возвращаются к первоначальному виду – аустениту. Такое превращение наблюдается, если различие решеток фаз не велико и приспособление кристаллов новой фазы и матрицы не сопровождается необратимой пластической релаксацией, превращение может

иметь полностью обратимый характер. Обратимый характер превращения является необходимым условием появления обратимых эффектов при внешних воздействиях.

Если различие решеток фаз ε_0 велико и не может быть аккомодировано упругим образом, превращение сопровождается пластической деформацией, диссипацией энергии и возникновением структурных дефектов, препятствующих легкому движению межфазных границ (МФГ). Это затрудняет перестройку структуры. Обратное превращение в этом случае происходит со значительным гистерезисом и не столько путем постепенного уменьшения размеров кристаллов мартенсита вплоть до их исчезновения, сколько путем зарождения и роста кристаллов высокотемпературной фазы внутри кристаллов мартенсита. Этот процесс, в отличие от восстановления исходной ориентировки при термоупругом превращении, может сопровождаться увеличением числа ориентировок высокотемпературной фазы. Для нетермоупругих МП, помимо значительного гистерезиса, характерны появление упрочнения как после прямого, так и после обратного превращений (фазовый наклеп), а также пластичность, обусловленная превращением (трип-эффект) [18].

Резкой границы между термоупругим и нетермоупругими превращениями нет: все мартенситные превращения являются обратимыми, но вопрос заключается в степени обратимости, в величине гистерезиса между прямым и обратным превращением. В ряде случаев путем термообработки можно менять величину гистерезиса (Cu-Sn, Fe-Pt, Fe-Co-Ni-Ti).

1.3 Эффект памяти формы

В 1948 году академик Г.В. Курдюмов и д. ф.-м. н. Л.Г. Хандрос обнаружили в сплавах Cu-Al-Ni и Cu-Sn необычный эффект восстановления формы при мартенситном превращении, который позднее был официально назван эффектом Курдюмова. Они показали, что при остановке охлаждения кристаллы образующегося мартенсита прекращают рост, а при нагреве уменьшаются в размерах и превращаются в исходную аустенитную фазу. При этом последовательность исчезновения кристаллов мартенсита при нагреве и обратном превращении мартенсита в аустенит повторяет последовательность их возникновения в обратном порядке [36, 37].

Первое упоминание о сплаве с необычным свойством относится 1932 году, тогда Olander указал на наличие обратимого превращения в сплаве Au-Cd. В 1938 году Greninger и Mooradian наблюдали подобную картину в латуни (Cu-Zn). Позднее в 1951 году Chang и Read проанализировав данные ввели термин «Эффект памяти формы» для

описания обратимого мартенситного превращения в этих сплавах, их ее называют “умными материалами”. Крупным прорывом было открытие в 1960-х годах сплава никель-титан с термоупругим превращением при температуре вблизи комнатной [38-40], с этого момента началось активное исследование данного класса материалов: Ni-Ti-Co, Ni-Ti-Fe (температуры МП увеличивались), TiPd, TiPt и TiAu (высокотемпературные сплавы с ЭПФ при температурах выше 100 °С), Ni-Ti-Cu (температуры ЭПФ не изменились, но сузил гистерезис диаграммы напряжений и удешевил производство), Ni-Ti-Nb (уширение гистерезиса диаграммы напряжений), Ti-Ni-Hf, Ti-Ni-Zr, Ti-Ni-Pt, Fe-Ni-Co-Ti, Fe-Mn-Si. Кремний является одним из элементов, которые начали добавлять в сплавы для увеличения значения критического напряжения скольжения аустенита. В тройных системах Fe-Mn-Si при проведении термических «тренировок» наблюдается двойной эффект памяти формы.

Эффект памяти формы – это явление возврата материала, предварительно деформированного, при повышении температуры к первоначальной форме. Исследования показали, что сплавы с памятью формы обладают группой других интересных явлений, таких как сверхупругость, связанная с образованием обратимого мартенсита, индуцированного напряжением, резиноподобный эффект, «обучение», и обратимый или двойной эффект памяти формы (ДЭПФ), повышенная деформация, обусловленная превращением, необычные демпфирующие свойства и, наконец, высокий уровень напряжений, генерируемый во время обратного превращения мартенсита в исходную фазу.

Рассмотрим рисунок 9: при охлаждении монокристалла с фазой А до температуры M_f – то мартенсит начинает деформироваться с целью снижения внутренних напряжений, в данном случае рассмотрены только 2 варианта соответствия решеток, для понимания. В данном процессе форма образца не изменяется, пока кристаллическая решетка не начинает деформироваться для снятия накопившихся напряжений вследствие понижения температуры, на рисунке показана деформация двойникованием, данный вид деформации отличается своей легкостью движения. Таким образом, при прикладывании внешних напряжений, границы двойников начинают двигаться адаптируясь. Если внешние напряжения будут достаточно большими, то из всех решеточных соответствий останется одно единственное. Такая высокая подвижность границ двойников типична для сплава Cu-Al-Ni. Последний этап – это нагревание образца до температуры A_f , при которой оканчивается обратимое превращение и образец возвращает исходную форму, как на рисунке 9 (е).

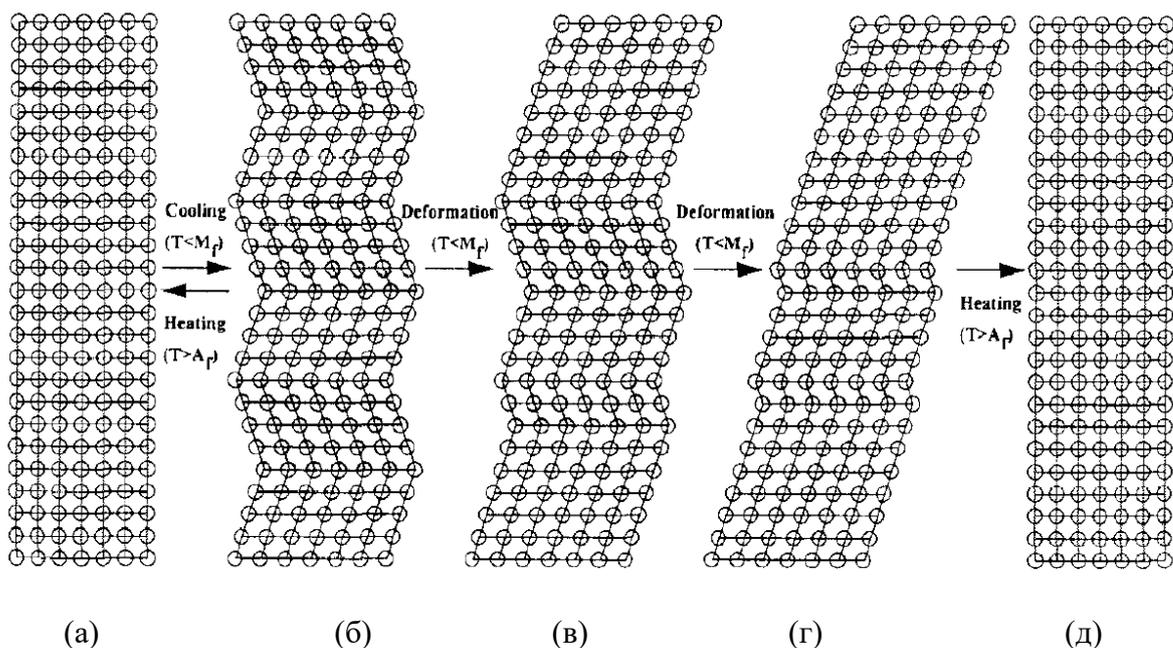


Рисунок 9 – Механизм ЭПФ, а- фаза аустенит, б-приспособление мартенсита, в-г – продолжение деформации мартенсита, рост мартенсита за счет аустенита, д – нагрев выше температуры A_f – возврат к исходной фазе с первоначальной ориентировкой [30]

Сверхупругость и односторонний эффект памяти представляют собой, по существу, одно и то же явление. Отличие состоит лишь в причинах обратного мартенситного превращения. В случае сверхупругости обратное мартенситное превращение происходит непосредственно после снятия нагрузки, при эффекте памяти формы для реализации обратного превращения необходим нагрев. Для систематизации проявлений памяти формы удобно использовать классификацию, в которой разделяются две группы явлений. В зависимости от того, какой параметр является главным для обратимого возврата деформации, проводится подразделение на термомеханический и механотермический возврат. К термомеханическому возврату относятся те процессы, в которых определяющим параметром восстановления формы является температура, а напряжение играет второстепенную роль; к механотермическому возврату - процессы, в которых определяющим параметром восстановления формы является напряжение. По этой классификации односторонний эффект памяти формы относится к термомеханическому возврату, а сверхупругость к механотермическому.

К термомеханическому возврату относится и обратимый (двухсторонний) эффект памяти, заключающийся в самопроизвольном обратимом изменении формы при термоциклировании через интервал мартенситных превращений. Способы наведения

обратимого эффекта памяти связаны с созданием текстурированных полей внутренних напряжений. Поскольку эти напряжения должны срабатывать многократно, они должны быть связаны с элементами структуры, наследуемыми при мартенситных превращениях, т.е. с дислокационной субструктурой или дисперсными когерентными частицами избыточных фаз. Например, для наведения самопроизвольного ОЭПФ используют пластическую деформацию скольжением мартенсита стабильного аустенита, наводя соответственно «мартенситный» или «аустенитный» обратимый эффект памяти формы.

Механизмом запоминания формы в мартенситном состоянии является создание дефектной структуры: в процессе сильной деформации в кристаллической решетке мартенсита наряду с присущими ему дефектами, такими как двойники и дефекты упаковки, возникает множество других структурных дефектов. Эти структурные дефекты, в отличие от двойников, не исчезают при обратном превращении, а наследуются решеткой аустенитной фазы. В результате в решетке аустенитной фазы содержатся структурные дефекты, присущие мартенситной макроструктуре с ярко выраженной текстурой. Эта макроструктура и реализуется при повторном охлаждении (теперь уже без нагрузки), вызывая связанное с текстурой формоизменение. Существует еще одна разновидность эффекта памяти – всесторонний, или круговой эффект памяти формы. Для его реализации необходимо провести отжиг под нагрузкой, в процессе которого в образце формируется текстурированная система частиц фазы выделения. Поля упругих напряжений, возникающие вокруг когерентных частиц, определяют, в свою очередь, текстуру мартенситной фазы, формирующейся при последующем охлаждении и порождающей изменение макроскопической формы.

По итогам рассмотрения механизмов неупругой деформации и эффектов памяти формы можно выделить четыре фактора, влияющих на обратимость неупругой деформации металлических сплавов: - термоупругость мартенситного превращения; - кристаллографическая обратимость мартенситного превращения; - обратимость движения дефектов решетки - носителей деформации; - формирование самоаккомодационных комплексов кристаллов мартенсита. Термоупругость мартенситного превращения обычно выполняется при сочетании малой величины движущей силы мартенситного превращения (малый температурный гистерезис превращения), предмартенситного размягчения решетки аустенита (резкое уменьшение модулей упругой жесткости) и относительно небольшой сдвиговой и объемной деформации превращения. Выполнение этих требований обеспечивает отсутствие пластической деформации скольжением и сохранение когерентной связи решеток аустенита и мартенсита, а также и между соседними кристаллами мартенсита в ходе превращения, наведенного напряжениями.

Материалы с ЭПФ очень скоро привлекли внимание инженеров и ученых со всего мира своей многофункциональностью и надежностью. В последние десятилетия ученые разрабатывают возможность преобразования тепловой энергии в механическую для применения. Известны применения в сфере космоса [39], военно-морской сфере [40], медицине [41, 42].

1.4 Двойной эффект памяти формы

Отличие двойного эффекта памяти формы (ДЭПФ) заключается в том, что изменение макроскопической формы образца начинается спонтанно, без внешних напряжений. В литературе природой спонтанного роста мартенситной фазы считают наличие некоторой анизотропии в аустените, так называемой субструктурной анизотропии. Для спонтанного появления мартенсита необходимо наличие сильной связи между энергией субструктурной анизотропии аустенита и энергией образования мартенсита. Упомянутую анизотропию можно получить предварительно произведя термомеханическую обработку, так называемую «тренировку» сплава.

При «тренировке» появляются дислокации, энергия которых минимальна при положении дислокаций в местах, где они скапливались в процессе. Таким образом, термодинамически выгоден рост числа дислокаций в определенных, уже появившихся местах их скопления [43]. Релаксация остаточных напряжений обычно сопровождается изменением формы. Типичный пример – это скручивание кусочка металла при отжиге. Аналогично происходит релаксация остаточных напряжений путем образования мартенсита при ДЭПФ. Неоднородная пластическая деформация мартенсита или аустенита приводит к появлению неоднородных остаточных макро напряжений. Макронапряжения, так же, как и внешние напряжения начинают релаксировать с образованием мартенсита и с изменением формы образца. С физической точки зрения, данный обратимый двойной эффект памяти формы сравним с ЭПФ, но отличается лишь субструктурной анизотропией, т.е. асимметрией на макроуровне.

На рисунке 10 представлена зависимость обратимой деформации от напряжения, которая показывает, что для снятия деформации необходимо приложение напряжения обратной величины при охлаждении величиной до 50 МПа. Данный факт указывает на стойкость эффекта к внешним напряжениям. А также вводит новый параметр для оценки материалов с ДЭПФ – стабильность ДЭПФ, способность материала с двойным эффектом памяти формы выдерживать напряжения противоположной величины без изменения упругих характеристик [44].

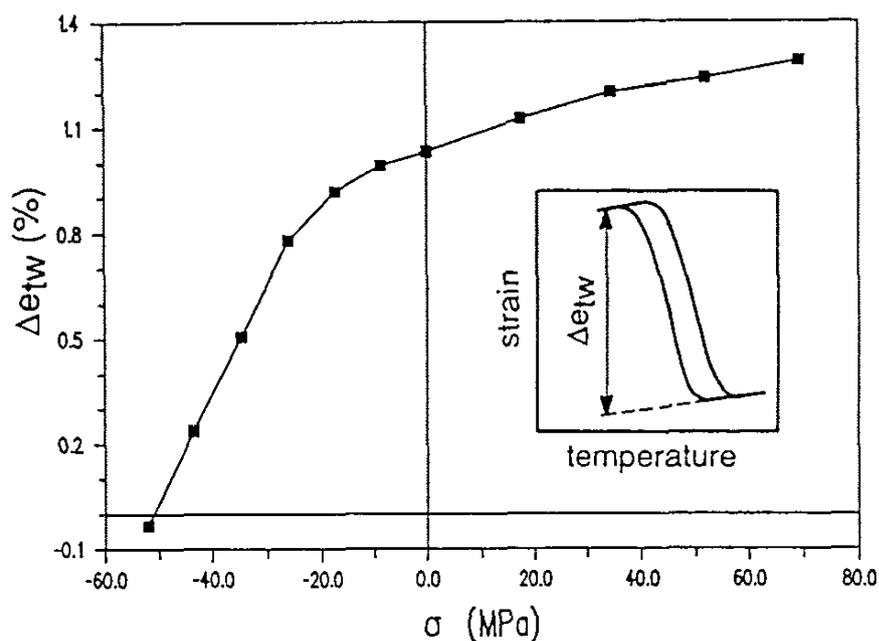


Рисунок 10 – Зависимость обратимой деформации ДЭПФ от напряжения при охлаждении [43]

Процесс «тренировки» сплава для получения ДЭПФ включает в себя термоциклирование сплава в интервале температур МП для запоминания формы при низких температурах. «Тренировка» образца смещает температурный интервал МП, меняет размер гистерезиса, а также влияет высокотемпературную форму. Автор работ [43, 44] и другие авторы замечают, что для стабилизации ЭПФ после циклирования необходимо выдержать сплав при температуре выше A_f .

1.4 Магнитные и транспортные свойства системы Ni-Mn-Al

Согласно литературным данным большинство магнитных превращений в системе сплавов Ni-Mn-Al представляют собой переход из антиферромагнитного состояния в парамагнитное, смешанное антиферромагнитное и ферромагнитное или в некомпенсированное антиферромагнитное [14, 15, 45, 46] в зависимости от химического состава и термообработки. Следовательно, изменение магнитуды намагниченности насыщения фаз несколько меньше, чем в сплавах системы Ni-Mn-X (X=In, Sn, Al или Sb) [2, 3, 8, 47, 48], что уменьшает возможности практического применения, данного семейства сплавов.

Р. Кайнума [49] исследовал магнитные и структурные свойства стехиометрического сплава Ni₂MnAl. Для сплава характерно наличие температуры упорядочения, при котором структура B2 переходит в структуру L2₁. При температурах в районе 100 С (в зависимости от содержания) находится температуры Кюри (T_c). Исследуя зависимость T_c от химического состава в стехиометрическом сплаве Ni₂MnAl обнаружил, что изменение содержания Алюминия оказывает большое влияние на положение T_c . На рисунке 11 представлены диаграммы изменения температур упорядочения, мартенситного и магнитного переходов в зависимости от химического состава. По зависимостям характеристических температур видно, что содержание Al сильнее сказывается на температуры, чем содержание Mn.

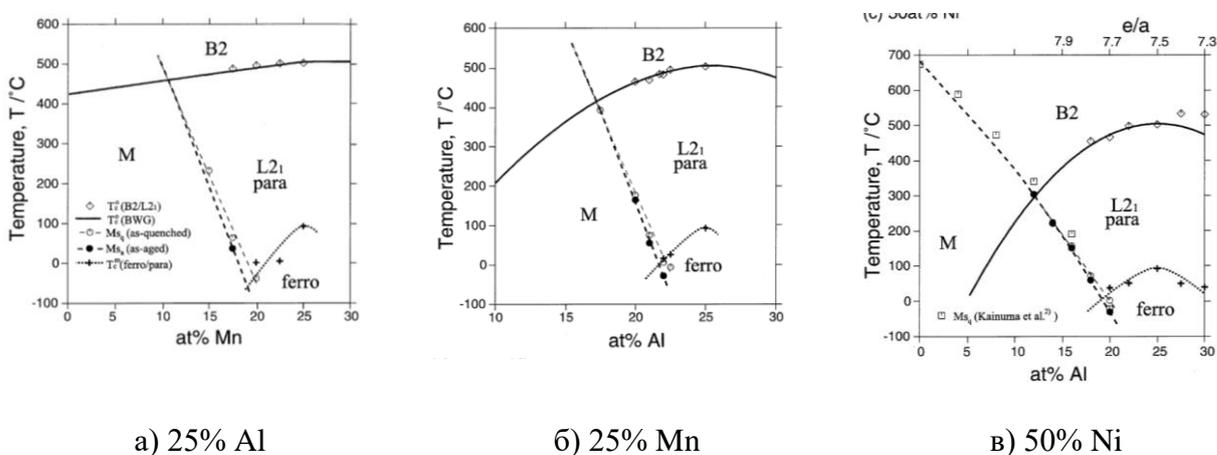


Рисунок 11 – Диаграмма температур упорядочения, мартенситного и магнитного переходов для а) Ni-25Al-Mn, б) Ni-Al-25Mn, в) 50Ni-Al-Mn, определённые методом ДСК [49]

Для более точной оценки было проведены теоретические расчеты энергий обменного взаимодействия по модели Брэгга-Вильямса-Горского, которые показали, что максимальное обменное взаимодействие наблюдается между парами атомов Ni-Al и Mn-Al. Между парой Mn-Al энергия мала.

К. Лиу в своей статье изучил поведение намагниченности и электросопротивления [48] для сплава Гейслера Ni₅₃Mn₂₅Al₂₂ в виде быстрозакаленных лент. Из рисунка 12 можно увидеть, что намагниченность при охлаждении возрастает, при этом наблюдается пик в районе 280 К и в районе температур близких к 0 К. На рисунке 12 (а) приведена зависимость $M(T)$ при магнитном поле с $H=500$ Э. Отсюда видно, что в районе 280 К наблюдается не только пик, но и гистерезис при нагревании и охлаждении. Данное

явление характерно для сплавов с фазовым превращением 1 рода, к которым относится мартенситное превращение.

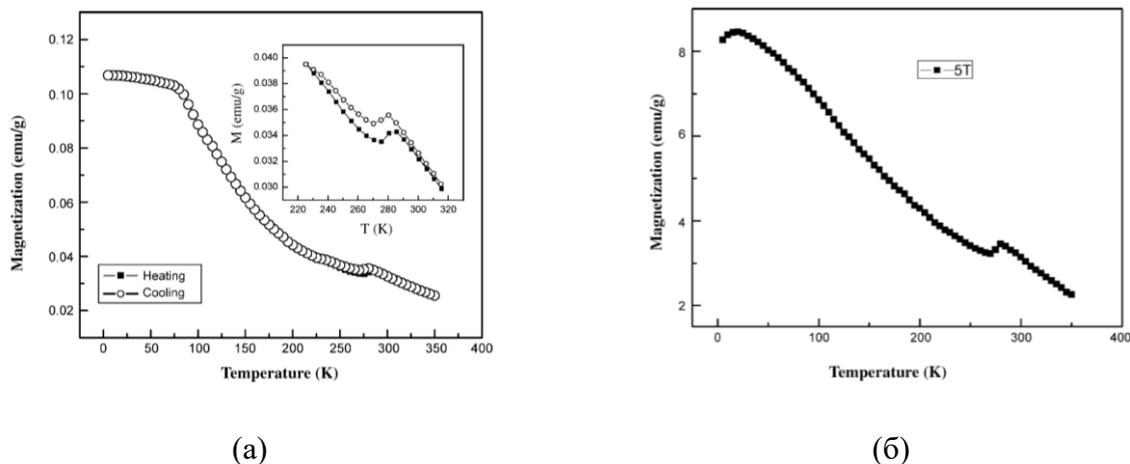


Рисунок 12 – Температурная зависимость намагниченности при магнитных полях: а) 500 Э, б) 5 Т для сплава $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{22}$ [48]

На рисунке 13 представлена температурная зависимость электросопротивления для того же образца, что и графики $M(T)$ были измерены. Электросопротивление возрастает при понижении температуры. В районе мартенситного превращения наблюдается смена наклона кривой и термический гистерезис. Электросопротивления мартенситной фазы носит полупроводниковый характер. При МП происходит резкое падение значения удельного электросопротивления. Гистерезис, соответствующий МП наблюдается, как на температурной зависимости намагниченности, так и на сопротивлении.

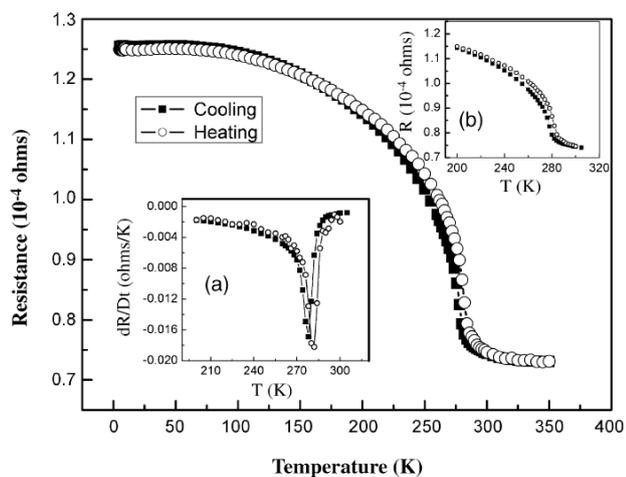


Рисунок 13 – Температурная зависимость сопротивления для сплава $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{22}$ [48]

На рисунке 14 представлена температурная зависимость электросопротивления для похожего с работой [48] сплава. Подтверждается полупроводниковый характер поведения электросопротивления в мартенситной фазе, и металлический характер в аустенитной за исключением образца с $x=5$. Предположительно в данном образце в связи с $T_N=300$ К происходит образование волн спиновой плотности. Данное явление на данный момент не изучено. Ширина запрещенной зоны, вычисленной по экспериментальным графикам составляет $E_g=0,1$ эВ. Необычное явление наблюдается при 45 К, при T_p . Автор связывает появление пика электросопротивления при низких температурах с состоянием подобным «спиновому стеклу» [46].

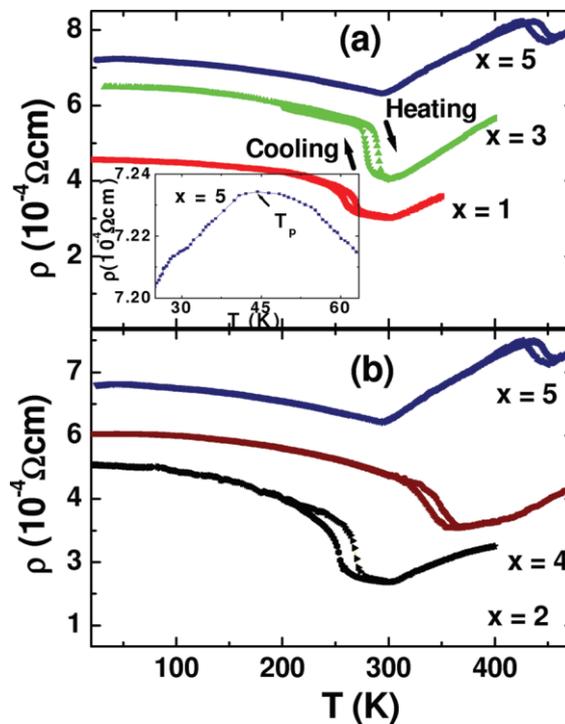


Рисунок 14 – Температурная зависимость электросопротивления для сплавов системы $Ni_{52+x}Mn_{26-x}Al_{22}$ в виде быстрозакаленных лент [46]

Во многих работах установлено, что магнитный момент сосредоточен на атомах марганца, благодаря $d-d$ косвенному взаимодействию свободных электронов. По данным температурной зависимости магнитной восприимчивости Лиу рассчитал эффективный магнитный момент сплава при температуре выше 290 К (температура юри), где выполняется закон Кюри-Вейсса:

$$\chi(T) = \frac{C}{T-\theta}, \quad (4)$$

Где χ – магнитная восприимчивость;

T – температура, К;

θ – температура Кюри, К.

$$C = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_B}. \quad (5)$$

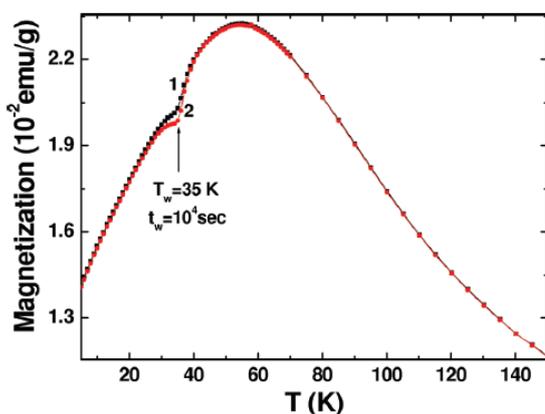
Где k_B – константа Больцмана;

μ_{eff} – эффективный магнитный момент формульной единицы, μ_B ;

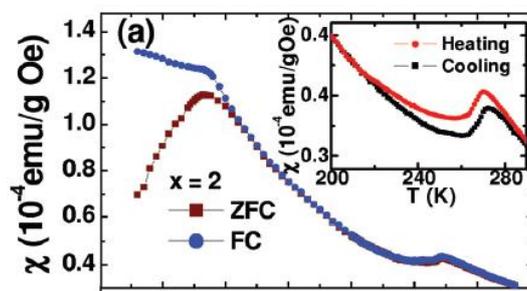
N_A – число Авогадро.

Эффективный момент сплава $\mu_{eff} \approx 4.47 \mu_B$, что близко к теоретически рассчитанному для Mn^{3+} равное $4,9 \mu_B$. Таким образом, атомы марганца доминирует в парамагнитной фазе сплава Гейслера $Ni_{53}Mn_{25}Al_{22}$.

Последующее изучение магнитных свойств сплавов Гейслера открыло еще одну особенность: расслоение между $ZFC-FC$ измерениями ниже температуры замерзания (freezing temperature - T_f). В литературе данное явление принято называть состоянием типа «*спинового стекла*» – с одной стороны, с другой стороны Фуджита [45] предложил называть эту точку – точку блокировки магнитных кластеров.



(a)



(б)

Рисунок 14 – а) Температурная зависимость намагниченности для образца $Ni_{57}Mn_{21}Al_{22}$. б) магнитная восприимчивость для того же образца [46]

Для более детального изучения данного вопроса Кайнума провел эксперимент (см. рисунок 14 (а)). Сперва образец был охлажден без магнитного поля (*Zero-field cooling - ZFC*) до 1.9 К, затем было проведено измерение при нагреве в поле 50 Э (график 1). Далее, образец был охлажден снова до промежуточной температуры 35 К ($<T_f$) и состарен 10^4 секунд. После данной процедуры было произведено охлаждение до 1,9 К и запись графика $M(T)$ в процессе нагревания (кривая 2). Результаты данного эксперимента показаны на рисунке 14. Наблюдаемый спад при $T_w=35$ К подтверждает наличие состояния типа спинового стекла при температуре ниже температуры замерзания. Современные исследования систем “спинового стекла” показывает взаимосвязь между замораживанием магнитных моментов с конкуренцией обменного взаимодействия, которая, свою очередь, может появиться вследствие атомного или химического беспорядка в ансамбле атомов.

Глава 2 Методика исследования

2.1 Приготовление заготовок методом индукционной плавки

Для получения заготовок брали смесь чистых элементов Al (99,99 массовых долей, %), Mn (99,9 массовых долей, %), и Ni (99,99 массовых долей, %), Co (99,9 массовых долей, %). Для исследования свойств определенных сплавов и определения динамики свойств при изменении концентрации легирующих элементов были проведены расчеты масс каждого из элементов, входящих в состав сплава. Взвешивание элементов проводилось на аналитических лабораторных весах с дискретностью 0,0001 г. Поскольку из всех химических элементов, используемых для приготовления образцов, Mn имеет наибольший коэффициент испарения, что говорит об его избыточных потерях в процессе плавки, по сравнению с другими составляющими, то в процессе компоновки Mn бралось на 0,1-0,05% больше. Взвешенные элементы перед плавкой размельчались до размеров не более 0,1 см³, во-первых, для достижения большей однородности сплава, во-вторых, во избежание растрескивания и разбрызгивания отдельных частей материала в процессе плавки.

Далее методом индукционной плавки в водоохлаждаемой медной чаше взвесь всех материалов сплавлялась в однородный слиток в атмосфере аргона. Для достижения однородного распределения химических элементов и однородного фазового состава слиток переплавлялся 5 раз.

2.2 Изготовление ленточных образцов методом спиннингования

Из полученных однородных заготовок получали быстрозакаленные ленты методом быстрой закалки из расплава (метод спиннингования). Методика состоит в следующем: струя расплава под избыточным давлением подается через отверстие в тигле на поверхность вращающегося водоохлаждаемого барабана Cu (Zr) диаметром 22 см с тангенциальной скоростью 25 см/сек. Вращение барабана обеспечивает уход готовой ленты из зоны формирования и теплоотвод через как бы постоянно сменяющуюся водоохлаждаемую подложку. Установка для получения аморфных и кристаллических металлических лент, и технологическая схема их получения показаны на рисунке 15 [50]. Спиннингование осуществляется в атмосфере аргона.

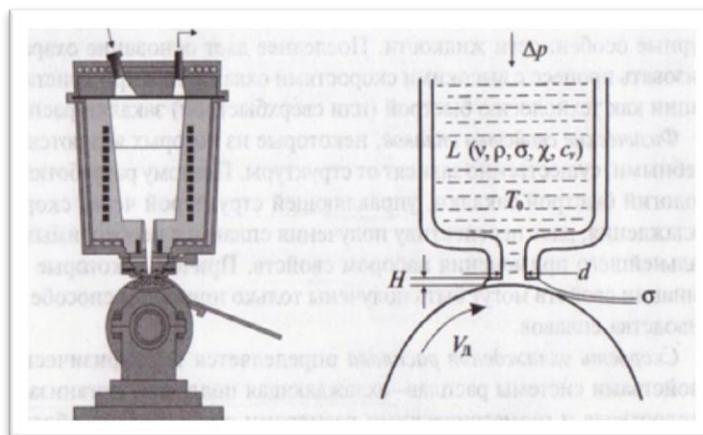


Рисунок 15 – Схема и принцип работы установки для получения методом спиннингования [50]

Структура и свойства получаемого сплава зависят от его состава, скорости охлаждения, характера теплоотвода, разнице температур в тигле и на поверхности барабана. При этом, чем выше скорость охлаждения, тем больше подавляется рост и зарождение кристаллов. В результате были получены быстрозакаленные ленты толщиной 20 мкм и шириной 4 мм (рисунок 16).

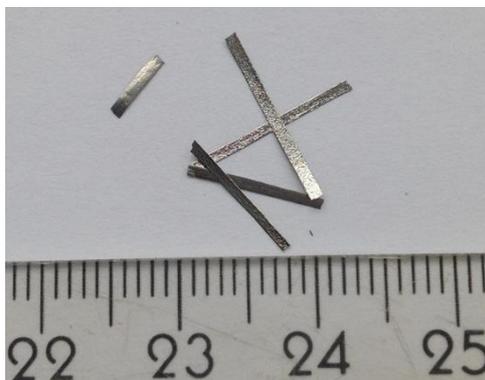


Рисунок 16 – Быстрозакаленные ленты системы Ni-Mn-Al

2.3 Исследование структуры и фазовый анализ методом электронной микроскопии

Исследование структуры образцов проводилось при помощи сканирующего просвечивающего электронного микроскопа модели «Jeol JEM-1400»). Электронный микроскоп JEM 1400 имеет разрешение по точкам 3.8 Å и по линиям 2 Å, максимальное ускоряющее напряжение 120 кВ и прямое увеличение составляет до 1,2 млн. раз. В качестве источника электронов использовался катод из W или гексаборида лантана (LaB₆) [51]. При помощи микроскопа были получены микроскопические изображения

поверхности образцов, которые позволяют изучить морфологию в нашем случае мартенситной фазы и оценить размеры ячеек. Инородные включения, дефекты на микроуровне и количество фаз можно идентифицировать на микроуровне меняя темнопольное и светлопольное изображения и контрастность.

Кроме фотографий при помощи ПЭМ можно получать картины дифракции электронов, электронограммы, по которым можно идентифицировать фазовый состав при известной кристаллической структуре, а также определить ориентировку зерен.

Образцы для структурного анализа проходили предварительную подготовку на аппарате JEOL Ion Slicer IS 9100. Для пробоподготовки использовали ионы аргона для травления образца ленты. Ускоряющее напряжение 6 кВ в начале процесса, до образования необходимого отверстия в ленте (около 2-х часов). После образования отверстия, для снятия аморфизованного поверхностного слоя, применялось утонение при ускоряющем напряжении 2 кВ в течение 15-30 минут. После этого приготовленный образец переносился и приклеивался на специальное молибденовое кольцо для исследования в просвечивающем электронном микроскопе.

2.4 Исследование структуры образцов методом рентгеновской дифракции

Для определения фазового состава и кристаллической структуры образцов использовался рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex 600. Съемка образцов проводилась с излучением Co-K_α и длиной волны $\lambda=0,179$ нм при комнатной температуре.

Параметры решетки для каждого из сплавов были рассчитаны при помощи программы Match, FullProf и Vesta. Высокотемпературный рентгеновский анализ проводился в специальной вставке.

Для определения эволюции фазового состава при изменении температуры использовался дифрактометр Rigaku Ultima IV с излучением Cu-K_α и длиной волны $\lambda=0,154$ нм.

Исследование структуры поверхности и излома ленточного образца проводилось на растровом электронном просвечивающем микроскопе JSM - 6610LV в режиме вторичных электронов, с напряжением 14 кВ, расстоянием до образца 12 – 13 мм.

2.5 Элементный анализ методом

Элементный анализ был проведен на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3 с микроанализатором (Oxford Instruments).

Метод основан на сборе и анализе спектра, полученного после возбуждения характеристического рентгеновского излучения, которое возникает при переходе атома из возбуждённого в основное состояние. Атомы разных элементов испускают фотоны со строго определёнными энергиями, измерив которые можно определить качественный элементный состав. Для измерения количества элемента регистрируется интенсивность излучения с определённой энергией.

2.6 Исследование фазовых переходов методом ДСК

Исследование характеристических температур мартенситного превращения, теплоты, поглощаемой/выделяемой в процессе фазового превращения 1 рода, наличия фазового перехода 2 рода проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при помощи установки фирмы Netsch Phoenix 204F1 с тау-сенсором высокого разрешения. Интервал рабочих температур составляет от -180 до 700 °С, при использовании жидкого азота для охлаждения. Чувствительность менее 0,1 мкВт. Принципиальная схема ДСК приведена на рисунке 17.

Принцип действия основан на создании однородного температурного поля в печи, где расположены образец и эталон. В калориметре распространяются равные тепловые потоки к образцу и к эталону. Если теплоемкость образца и эталона отличаются или в образце произошел фазовый переход, сопровождающийся выделением/поглощением тепла, то возникает градиент температур на сенсорах. Сенсор является хорошо проводящим материалом, который быстро регистрирует все изменения. Такие отклонения отображаются на горизонтальной базовой линии калориметра в виде экзотермических и эндотермических пиков.

Таким образом, ДСК – это метод, при котором разница между скоростью теплового потока в образце и скоростью теплового потока в эталоне (стандартном образце) регистрируется как функция температуры и/или времени, когда они подвергаются одной и той же температурной программе в одной и той же атмосфере при использовании симметричной (сдвоенной) измерительной системы.

Измеряемые величины - абсолютная температура образца и разница температур, возникающая между образцом и эталоном, пропорциональная разности теплового потока между ними. Это позволяет оценивать количественно тепловые эффекты.

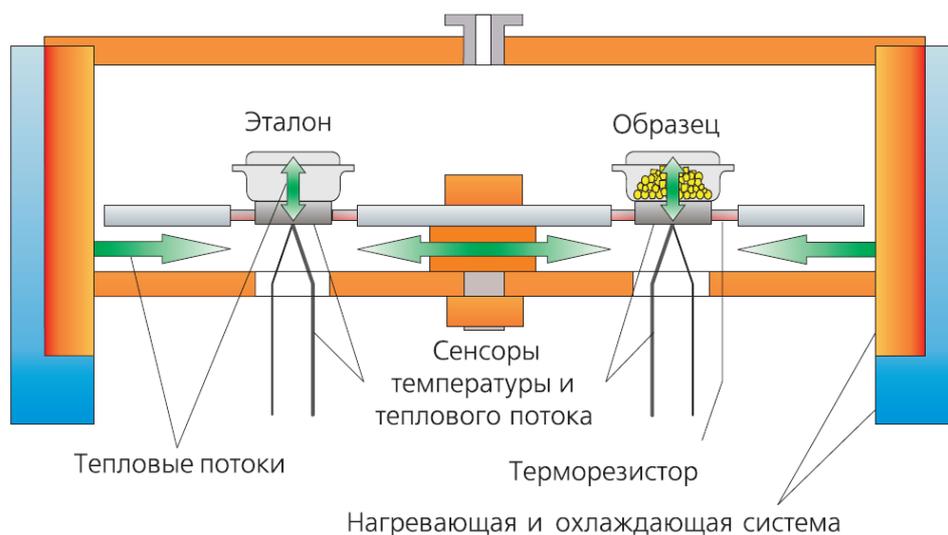


Рисунок 17 – Принципиальная схема Netzsch Phoenix 204F1 [52]

Процесс измерения и обработка результатов выполнялась при помощи специального программного обеспечения Proteus. Теплота перехода вычислялась, как площадь под измеренным пиком:

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} (\text{HeatFlow} - C_p \cdot \beta) dt \quad (6)$$

где ΔH – теплота перехода, Дж/кг ;

C_p – теплоемкость;

β – скорость нагрева, К/мин ;

t_1 – температура, К.

Характеристические температуры фазовых превращений вычислялись, как T_{onset} , T_{peak} и T_{end} (рисунок 18). Начальная и конечная температура соответствуют пересечению экстраполированной в область пика базовой линии и касательных, проведенных через точку перегиба. Базовой линией называется виртуальная линия, проведенная через интервал, в котором протекает реакция или фазовый переход в предположении, что теплота процесса равна нулю.

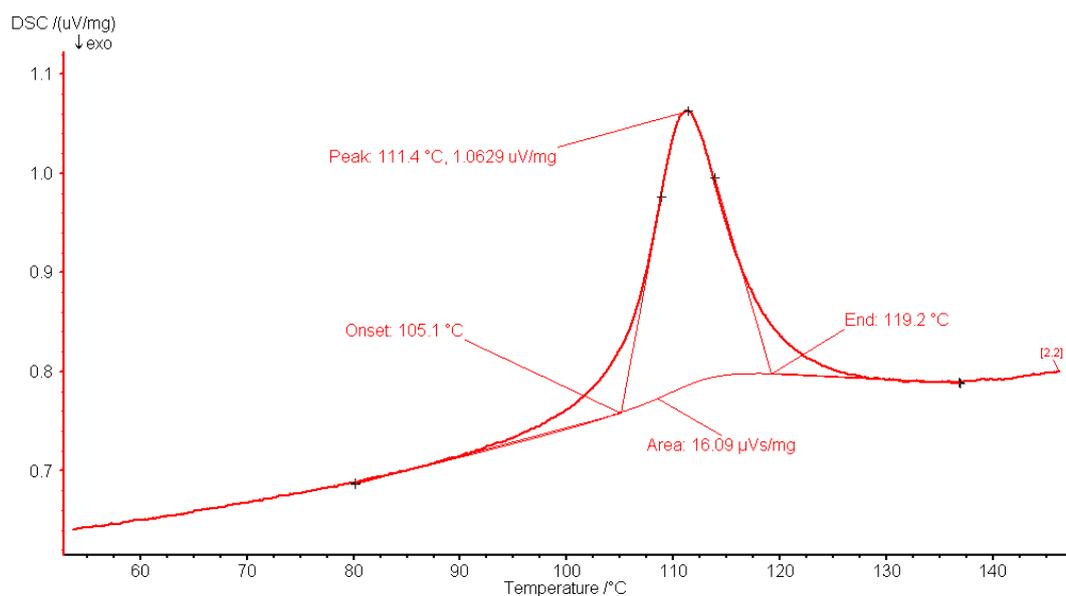


Рисунок 18 – Схема определения характеристических температур фазового превращения [52]

Энтальпия фазового превращения определялась, Дж*кг/К:

$$\Delta H = \frac{|\Delta Q_M| + |\Delta Q_A|}{2} \quad (7)$$

Температура термодинамического равновесия, К:

$$T_0 = \frac{M_s + A_s}{2} \quad (8)$$

Энтропия фазового превращения, Дж/кг*К²:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0} \quad (9)$$

2.7 Исследование сопротивления

Исследования сопротивления проводились на установке для измерения гальваномагнитных свойства и эффекта Холла. Установка включает в себя электромагнит, азотный криостат, измерительную вставку с ячейкой для монтажа образца и датчиками, позволяющими контролировать значения параметров (температуры, магнитного поля), источник тока электромагнита, температурный контроллер, блок управления вольтметрами, нановольтметр Keithley. Блок схема установки приведена на рисунке 19.

Образец монтировался в низкотемпературную измерительную ячейку, находящуюся на нижнем конце вставки в криостат. Для монтажа контактов к образцу в измерительной ячейке используются 4 основных ($I+$, $U1+$, $U1-$, $I-$) и 2 дополнительных ($U2+$, $U2-$) контактных площадки. Ток через образец обеспечивается источником тока и может варьироваться в диапазоне 1 мкА – 100 мА [53]. Измерения проводились в интервале температур в температурном интервале 80 – 420 К. Верхняя и нижняя планка ограничивалась техническими возможностями термопар и используемым охладителем (жидкий азот).

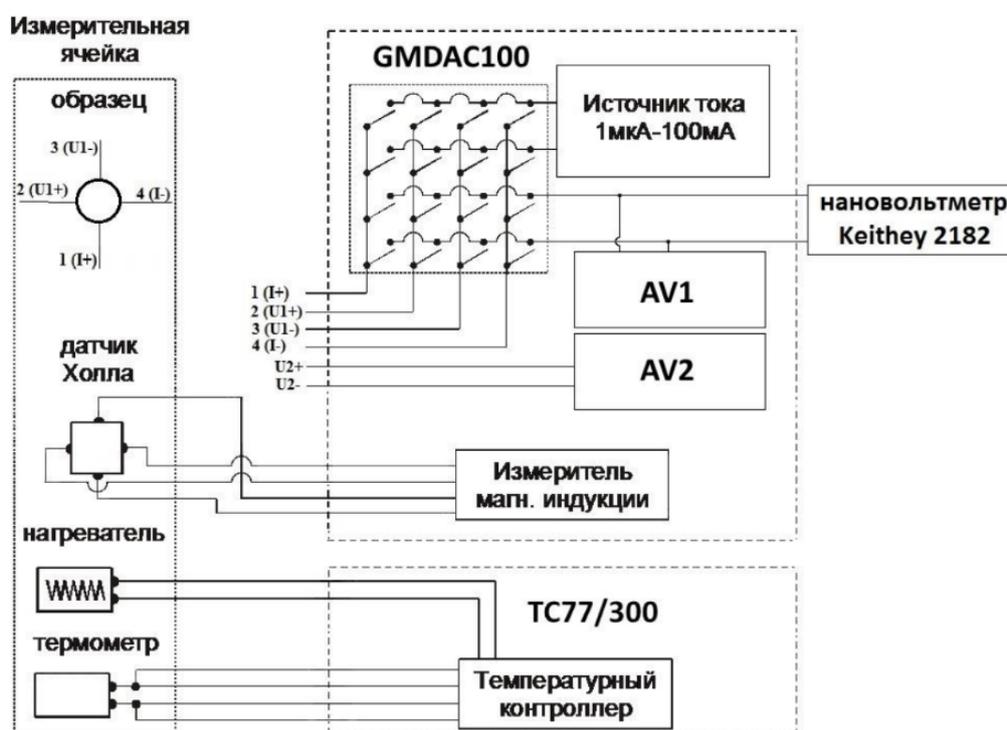


Рисунок 19– блок-схема установки для измерения гальваномагнитных свойств [53]

Монтаж образца на столик экспериментальной вставки (рисунок 20) проводился при помощи клея БФ на не проводящую, конденсаторную бумагу, так как сам столик выполнен из меди. Для контактов использовалась медная проволока, которая одним концом припаивалась к месту контакта платы, другим концом устанавливалась строго перпендикулярно поверхности для увеличения площади соприкосновения и лучшей проводимости.

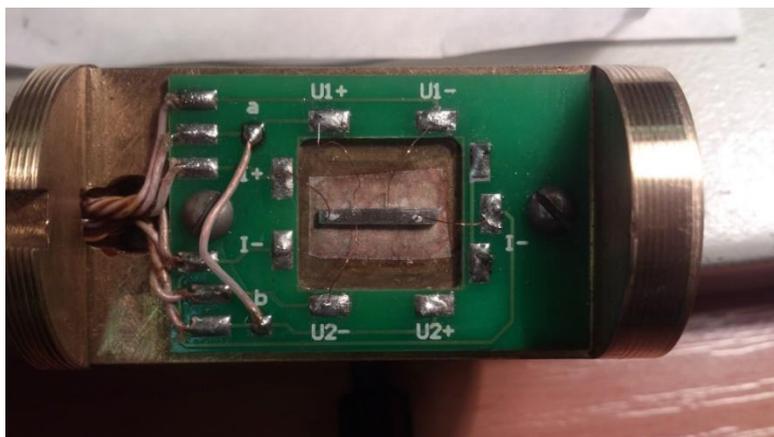


Рисунок 20 – Измерительная ячейка

Потенциальные и токовые провода крепились к образцу электроискровым методом. Для данной цели было собрано экспериментальное устройство, включающее: трансформатор ТАН 6-127/220-50, микросхему, набор емкостей от 0 до 95 мкФ, набор сопротивлений от 0 до 26 Ом, набор напряжений (17, 36, 65, 84 В), входа «+» и «-», кнопка «разряд», кнопка «сеть», переключатель тока с «+» на «-», предохранитель, два входа для проводов. Метод «пристрелки» представляет собой микросварку, с 1-им отличием- при сварке напряжение постоянно во времени и подается все время, а методе «пристрелки» подается 1 импульс, который успевает пройти за время пока кнопка «разряд» остается зажатой.

Описанный метод позволяет делать точечный контакт и устранить влияние внешних факторов на результаты измерений. Токковые контакты дополнительно покрывались серебряной пастой для улучшения проводимости.

Удельное сопротивление образца вычислялось по формуле:

$$\rho = \frac{U \cdot b \cdot d}{I \cdot l}, \quad (10)$$

Где l – расстояние между потенциальными контактами;

b и d – ширина и толщина образца;

U – напряжение;

I – электрический ток.

Напряжения с пар потенциальных контактов измерялись при помощи нановольметра Keithley 2182 (предельное разрешение по напряжению 1 нВ на шкале 10 мВ), величина тока через образец задавалась программой. Величина тока через образец подбиралась таким образом, чтобы исключить возможный перегрев образца и добиться

стабильного максимального сигнала вольтметра. В процессе измерения ток и шкалы вольтметром изменялись в зависимости от ситуации.

Уровень жидкого азота измерялся с помощью уровнемера. Описанная выше экспериментальная установка позволила выполнить измерения значений сопротивления исследуемых образцов с относительной погрешностью 0,01 - 0,1 %. Точность измерения встроенных вольтметром AV1/AV2 составляет $100 \text{ нВ} \pm 0,05\%$. Температура ячейки измерялась с точностью до 0,2 К. Абсолютная погрешность измерений величин удельного сопротивления определялась конечным размером потенциальных и холловских контактов, варьировавшимся в пределах от 100 до 200 мкм. Таким образом, суммарная ошибка в определении абсолютной величины измеренных гальваномагнитных характеристик составила 1 - 5 % в зависимости от конкретного образца.

2.8 Исследование магнитных свойств

Для измерения магнитных свойств в низкотемпературной области, для получения кривых намагничивания, а также для режимов ZFC и FC использовали установку для измерения физических свойств Physical Property Measurement System (PPMS).

Измерение начиналось с охлаждения образца в отсутствие магнитного поля от 300 до 5 К (Zero field cooling – ZFC – принятое обозначение в иностранных журналах), далее подавался ток на электромагнит и создавалось магнитное поле от 50 до 5000 Э, и образец в магнитном поле нагревался (Field heating - FH) и охлаждался (FC).

Для измерения полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ использовался вибрационный магнетометр (VSM). Точность измерения магнитного момента до 0,5%.

2.9 Методика исследования термомеханических свойств быстроокаленных лент с ЭПФ

Исследование зависимости изгибной деформации образца в виде ленты от температуры при различных нагрузках проводилось на экспериментальной установке, схема которой приведена на рисунке 21.

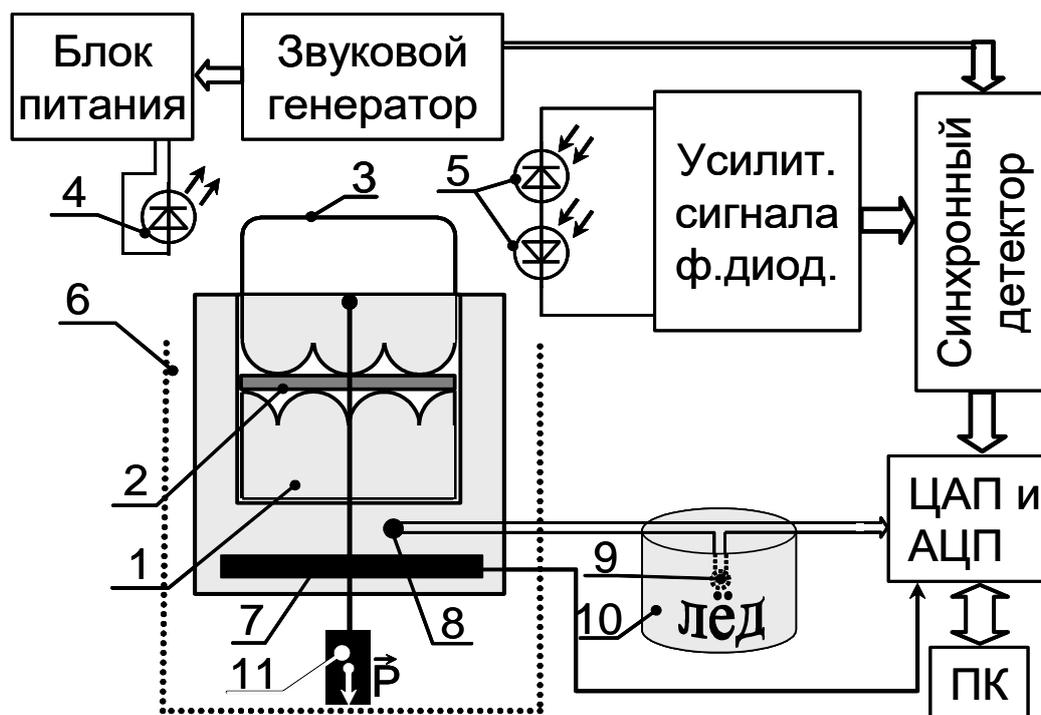


Рисунок 21 – Схема экспериментальной установки для исследования ЭПФ

- 1 – зубчатый пресс; 2 – исследуемый образец; 3 – проволочная рамка;
 4 – инфракрасный светодиод; 5 – дифференциальный датчик на двух фотодиодах; 6 – дьюар с жидким азотом; 7 – нагреватель; 8,9 - спаи термопары; 10 – сосуд с тающим льдом; 11 – груз на нити

Установка состоит из зубчатого пресса 1, к верхней части которого подвешен груз. Под пресс помещается исследуемый образец 2. Перемещение верхней части пресса определяется по положению прикрепленной к нему проволочной рамки 3 с помощью оптического датчика перемещения, состоящего из инфракрасного светодиода 4 и двух, включенных навстречу, фотодиодов 5

Часть установки с прессом помещается в дьюар 6 с жидким азотом для исследования образцов при низких температурах. В нижней части пресса расположен нагреватель 7, позволяющий изменять температуру образца в процессе измерения. Температура образца контролируется при помощи термопары, один спай 8 которой расположен вблизи образца, а второй 9 опущен в сосуд с тающим льдом.



Рисунок 22 – Фотография зубчатого пресса

Для устранения помех, приводящих к нежелательному искажению сигнала фотодатчика, регистрация ведётся на определенной частоте, которая задается звуковым генератором, и на которую настроены, как блок питания светодиода, так и синхронный детектор. Управление процессом измерения осуществляется автоматически, с помощью компьютера, в состав которого входит плата ЦАП – АЦП.

Исследуемый образец помещался под зубчатый пресс, фотография которого изображена на рисунке 22, и деформировался в мартенситном состоянии, путем прикладывания грузов. Далее производится нагрев, и при достижении образцом температуры A_S происходило мартенситное превращение. По завершении этого процесса образец переходит в аустенитное состояние, в котором он принимал исходную недеформированную форму. В результате распрямления лента поднимает верхнюю часть пресса, что фиксируется оптическим датчиком, и отображается в окне программы, управляющей процессом измерения. Кроме того, проводился циклический нагрев с последующим охлаждением (термоциклирование), что позволяло совершить несколько «проходов» в определенном диапазоне температур, содержащим интервал $M_F - A_F$. Экспериментально измерялись температура образца и напряжение в мВ с усилителя сигнала оптического датчика перемещения. Напряжение переводилось в деформацию путем умножения на коэффициент, полученный при градуировке оси.

В эксперименте под пресс были положены 3 кусочка ленты шириной 0,8 мм, толщиной около 20 мкм, длиной 8 - 9 мм. При первом проходе образец был нагружен массой 22 грамм; 2-ой проход - 45 грамм, соответственно, были рассчитаны нагрузки 44 МПа и 89 МПа.

Расчет относительной деформации по результатам измерения изгиба проводился следующим образом:

Лента, извлеченная из-под прессы, помещается под микроскоп и снимается на фотокамеру как показано на рисунке 23.

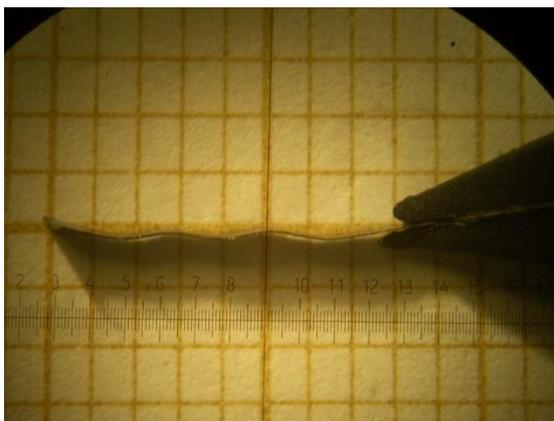


Рисунок 23 – Фотографии деформированного под прессом образца

Изгибная деформация образца вычисляется по теории упругости Ландау [54]:

$$\varepsilon = \frac{h}{2R}, \quad (11)$$

где ε – изгибная деформация, %;

h – толщина ленты, мм;

R – радиус кривизны ленты, мм.

Последний может быть найден по профилю изгиба образца следующим образом:

$$R = \frac{abc}{4S}, \quad (12)$$

где a , b , c – его стороны.

Площадь треугольника, изображенного на рисунке 24, построенного на профиле поверхности образца, определяется по формуле:

$$S = \sqrt{p(p-a)(p-b)(p-c)}, \quad (13)$$

Полупериметр этого треугольника:

$$p = \frac{a+b+c}{2}, \quad (14)$$

Для образца была измерена описанным способом изгибная деформация (ε) по нескольким различным треугольникам.

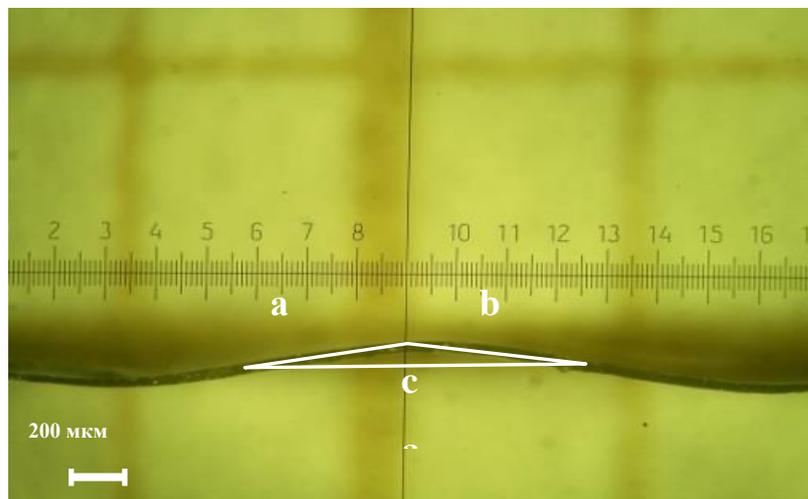


Рисунок 24 – Построение треугольника на фотографии профиля поверхности образца для определения радиуса кривизны и изгибной деформации

Таким образом, приняв условно деформацию в ненагруженном состоянии за ноль, можно проградуировать ось деформаций. Однако при исследовании других образцов, необходимо учитывать отличие их толщины от толщины образца, использованного при градуировке. Так из формулы (11) видно, что для двух разных образцов изгибные деформации пропорциональны толщинам этих образцов при одном и том же радиусе кривизны, который определяется положением пресса.

Расчет внутренних напряжений

Для расчета внутренних напряжений, возникающих в исследуемом образце, по заданной величине силы, приложенной к верхней части зубчатого пресса, решается задача теории упругости.

Пусть образец изогнут под зубчатым прессом (рисунок 23) с диаметром зубцов d . В силу симметричного изгиба образца под прессом можно рассмотреть только часть, изображенную на рисунке 25 (а), расположенную между точками касания соседних зубцов верхней и нижней части пресса.

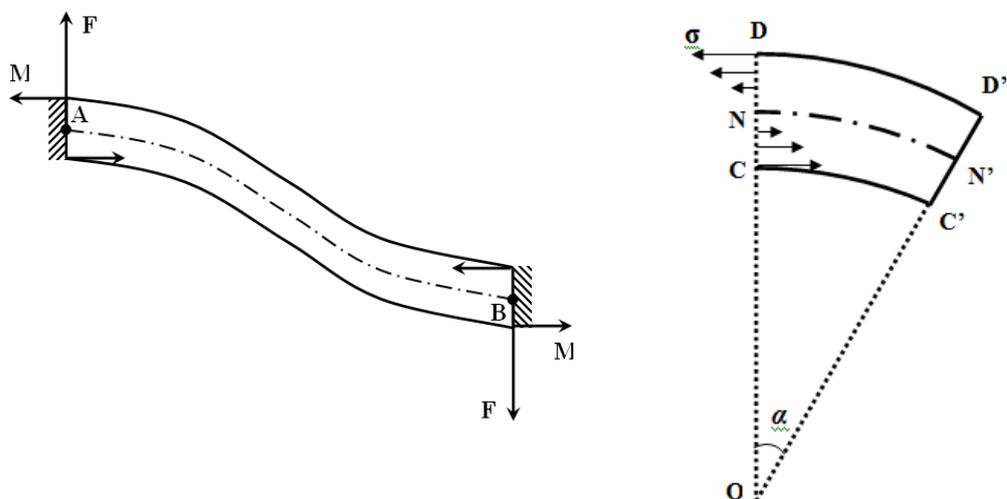


Рисунок 25 – Схематичное изображение (а) части образца, изогнутого под прессом, (б) Малый элемент деформированного образца вблизи точки касания с прессом

Пусть к верхней части пресса приложена сила P . Так как верхняя часть пресса имеет три зубца, то сила (F), с которой каждый зубец действует на образец, то сила с которой каждый зубец действует на образец, $F = P/3$.

Рассмотрим изгиб участка образца, в соответствии с рисунком 25 (б), вблизи точки А, длину которого обозначим l_0 .

Ввиду малости выделенного элемента можно считать, что в результате изгиба прямые CC' , NN' , DD' и все прямые, им параллельные, перейдут в окружности с центрами, лежащими на оси изгиб O , перпендикулярной плоскости рисунка. Наружные волокна, лежащие выше нейтральной линии NN' , при изгибе удлиняются, волокна, лежащие ниже линии NN' , – укорачиваются. Пусть R – радиус кривизны нейтральной линии NN' . Рассмотрим волокно образца, находящееся на расстоянии ζ от нейтрального сечения. (Величина ζ положительна, если волокно находится выше нейтрального сечения и отрицательна, если оно находится ниже). Длина (l) и удлинение (Δl) рассматриваемого волокна приближенно равны:

$$l = (R + \zeta) \alpha, \quad (15)$$

$$\Delta l = l - l_0 = \zeta \alpha. \quad (16)$$

Следовательно, напряжение, действующее вдоль рассматриваемого волокна,

$$\sigma = E \frac{\Delta l}{l_0} = E \zeta \frac{\alpha}{l_0}, \quad (17)$$

где E – модуль Юнга.

$$\sigma = E \frac{\xi}{R}. \quad (18)$$

Напряжение, таким образом, меняется линейно с расстоянием ξ . Максимальным напряжением будет на поверхности образца:

$$\sigma_{\max} = E \frac{h}{2R}, \quad (19)$$

где h – толщина, м.

Для вычисления момента сил натяжения M_σ , действующих на сечение CD, проще всего взять ось, перпендикулярную плоскости рисунка и проходящую через точку N. С учетом формулы (18) получим:

$$M_\sigma = \int_S \xi \sigma dS = \frac{E}{R} \int_S \xi^2 dS \quad (20)$$

$$M_\sigma = \frac{E}{R} \int_{-h/2}^{h/2} \xi^2 a d\xi = \frac{E}{R} a \frac{\xi^3}{3} \Big|_{-h/2}^{h/2} = \frac{Eah^3}{12R} \quad (21)$$

где a – ширина образца.

Запишем условие равновесия участка образца АВ (рисунок 25 (а)):

$$2M_\sigma = F \frac{d}{2}. \quad (22)$$

С учетом формул (14) и (22), получим

$$\frac{Eah^3}{6R} = \frac{Pd}{6}, \quad (23)$$

$$\frac{Eh}{2R} = \frac{Pd}{2ah^2}. \quad (24)$$

Подставляя в последнее равенство формулу (19) окончательно получаем формулу для вычисления механических напряжений в образце

$$\sigma_{\max} = \frac{Pd}{2ah^2} \quad (25)$$

В результате эксперимента для каждого образца получается серия графиков, иллюстрирующих зависимость изгибной деформации образца от температуры при разных внутренних напряжениях в соответствии с рисунком 26.

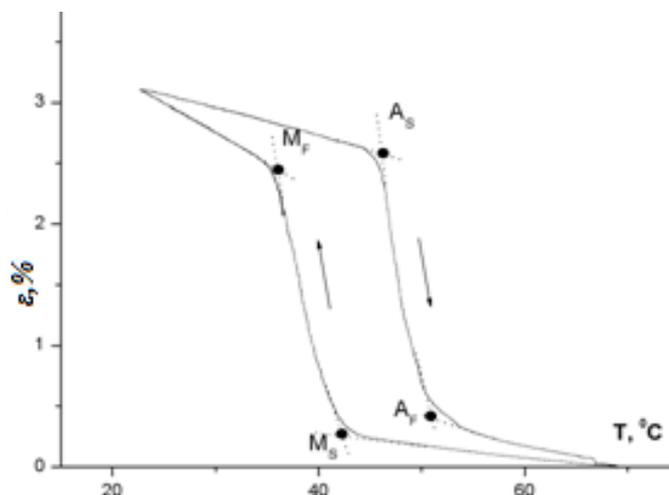


Рисунок 26 – Определение температур начала и конца прямого и обратного мартенситного превращения по графику зависимости изгибной деформации образца от температуры

По температурным зависимостям изгибной деформации от нагрузки были определялись температуры фазовых превращений M_S , M_F , A_F , A_S , обратимые деформации $\Delta\varepsilon$, величина общей (упругой, пластической и псевдопластической) деформации в аустените ε_A и в мартенсите ε_M в зависимости от нагрузки.

Рассчитана энергетическая насыщенность сплава – энергия, высвобождающаяся при реализации эффекта памяти формы:

$$W = \sigma \cdot \Delta\varepsilon, \quad (26)$$

где σ – приложенная нагрузка, МПа;

$\Delta\varepsilon$ – обратимая деформация, %

Определена функциональная жесткость – отношение напряжений к величине суммарной деформации при температуре ниже M_f :

$$E_f = \bar{\sigma} / \varepsilon_m, \quad (27)$$

где $\bar{\sigma}$ – приложенная нагрузка, МПа;

где ε_m – обратимая деформация.

Псевдопластическая (обратимая) деформация $\Delta\varepsilon$ определялась по графику температурной зависимости $\varepsilon=f(T)$ как разница деформаций образца в мартенситном и аустенитном состояниях.

Температуры начала и конца прямого и обратного мартенситного превращения определялись как абсциссы точек пересечения касательных, проведенных к полученным графикам в точках, не принадлежащих областям температур начала или конца фазового перехода.

2.10 Исследование двойного эффекта памяти формы

Исследование ДЭПФ на оптической установке проводилось методом термоциклирования изогнутого при комнатной температуре образца, т.е. от температуры ниже M_s и восстанавливающего свою форму после нагрева выше температуры A_f .

В настоящей работе использована самодельная установка, которая позволяет наблюдать в оптический микроскоп МБС-10 изменение формы образцов при изменении температуры от 278 К до 398 К. Общий вид установки показан на рисунке 27.



Рисунок 27 – Установка для оптического наблюдения

Нагревание и охлаждение образца осуществляется за счёт подачи напряжения от блока питания на элемент Пельтье, принцип действия которого основан на Эффекте Пельтье - возникновении разности температур при протекании электрического тока.

Установка работает следующим образом. В мартенситном состоянии ленте придается деформация определенного радиуса. Деформированный образец помещается на медную пластину, закрепленную на элементе Пельтье, и предназначенную для ускорения теплообмена. Элемент Пельтье лежит на столике микроскопа. Подается напряжение, элемент Пельтье нагревается, при достижении образцом температуры A_5 начинается фазовый переход, после протекания которого образец принимает исходную недеформированную форму. С помощью переключателя меняется напряжение, после чего медная пластина начинает остывать, а образец начинает «вспоминать» деформированную форму. С помощью видеокамеры, подключенной к микроскопу и выводящей изображение на персональный компьютер, происходит регистрация видеофильма и съемка фотографий в реальном масштабе времени синхронно с измерением температуры. Установка позволяет проводить нагрев и охлаждение циклически - термоциклирование, что позволяет совершить необходимое количество проходов в определенном диапазоне температур. Для измерения температуры применялась медь - константановая термопара (ТМК). Для ускорения охлаждения элемента Пельтье, а следовательно, для ускорения всего процесса, к установке была подведена система охлаждения, основанная на непрерывной циркуляции воды. Это позволило ускорить процесс в 5 раз. Блок схема установки приведена на рисунке 28.

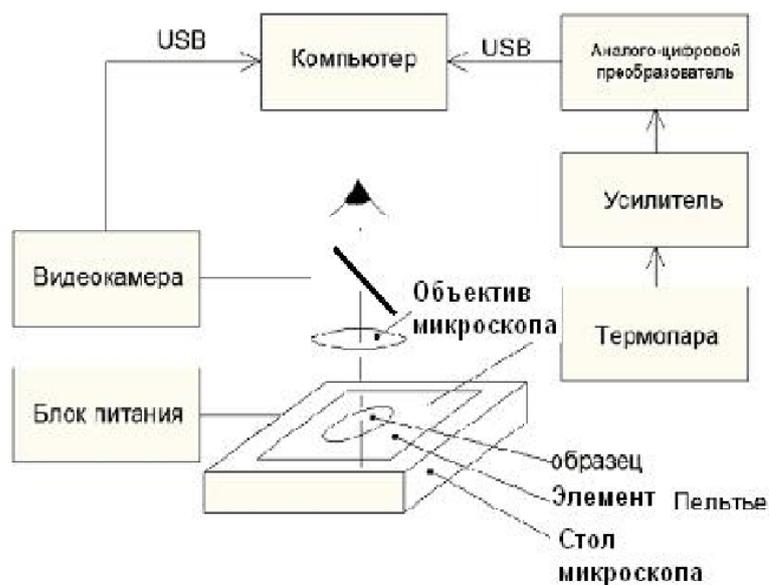


Рисунок 28 - Блок-схема оптической установки для наблюдения эволюций мартенситных двойников *in situ*

2.11 Теоретические расчёт при помощи VASP

VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) – это программное обеспечение для проведения квантово-механических расчетов твердых тел на основе Теории Функционала Плотности (DFT). «Из первых принципов» или, как в русскоязычной литературе называют, неэмпирические методы подразумевают прямой расчет уравнения квантовой механики без использования эмпирические предположений. Не смотря на название, упрощения и приближения зачастую делаются. Программный пакет приближенно вычисляет многоэлектронное уравнение Шредингера, либо в рамках теории функционала плотности (DFT-density functional theory) – путем решения уравнений Кона-Шэма, либо в рамках теории Хартри Фока (HF- Hartree-Fock) – путем решения уравнений Рутана. Также возможно решение уравнения гибридным методом, используя оба указанных. Помимо этого, решение уравнения возможно при помощи функции Грина или теории возмущений.

Основные величины, такие как одноэлектронные орбитали, плотность электронного заряда и локальные потенциалы математически описываются с помощью набора базисов плоских волн. Взаимодействия между электронами и ионами выражаются при помощи нормированных или ультрамягких потенциалов (ultrasoft pseudopotentials), либо методом проекционных соединительных волн (projector-augmented-wave method-PAW). Для определения основного электронного состояния используется рациональная техника итеративной диагонализации матриц (efficient iterative matrix diagonalisation techniques) вместе с алгоритмом Broyden и Pulay для ускорения цикла самосогласования.

Ниже описаны основные идеи, концепции и методы VASP, которые использовались для расчета в рамках данной работы.

2.11 Метод функционала плотности

Описание свойств материалов при помощи теоретического подхода основывается на решении фундаментального уравнения Шредингера. Но если расчет простых систем, таких как атома водорода, гелия, молекулы водорода удалось произвести путем точного или приближенного решения уравнения Шредингера, то описание многоэлектронных систем вызвало затруднения. Так как эти системы обладают большим числом степеней свободы, то в общем случае проинтегрировать уравнение Шредингера оказалось невозможным. Эта трудность была преодолена в работах Кона и Шэма [55, 56], в которых было впервые высказано предположение, что вместо волновой функции при расчетах основных характеристик системы можно предположить, что полная энергия есть функция плотности. Это означает, что нет необходимости знать сложную многоэлектронную функцию, достаточно решить одночастичное уравнение Кона-Шэма. Теория Кона-Шэма лежит в основе современных расчетов электронных свойств конденсированных систем.

2.11.1. Теоретическая база

Первой задачей является поиск основного состояния материала, т.е. состояния с минимальной энергией, путем решения уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = E\psi(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (28)$$

где \hat{H} – оператор Гамильтона, $\{r_i\}$ – радиус-вектора, описывающие пространственное положение электрона, $\{R_I\}$ – радиус-вектора, описывающие пространственное положение ядра, ψ – волновая функция электрона и ядра, E – оператор энергии.

Гамильтониан можно представить в виде суммы операторов кинетической энергии невзаимодействующих электронов \hat{T} и кулоновского взаимодействия \hat{V}_{columb} :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{columb} \quad (29)$$

Где, кулоновское взаимодействие кинетическая энергия равны:

$$\hat{V}_{columb} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}; \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (30)$$

Для простоты в квантовой механике мы рассматриваем одноэлектронные состояния. Так как в представленных уравнениях заключено большое количество атомов и электронов, то для расчетов необходимо сделать приближение. Как известно, ядра тяжелее электронов поэтому мы сначала считаем ядра неподвижными, а волновая функция представляется в виде произведения электронной (e-electron) функции и функции ядер (N-nuclear). Данное предположение носит имя *Борна-Оппенгеймера* и изложено в стандартных учебниках по теории твердого тела [57, 58]. Волновую функцию можно представить в виде:

$$\psi(\{r_i\}, \{R_I\}) \rightarrow \psi_N(\{R_I\}) * \psi_e(\{r_i\}) \quad (31)$$

Это позволяет сконцентрироваться на поиске волновой функции основного состояния электронов. Позиции атомов считаются фиксированными, уравнение Шредингера сводится к виду:

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2 \dots r_n) = E\psi(r_1, r_2 \dots r_n) \quad (32)$$

Оператор Гамильтона для неподвижных ядер можно записать в виде:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_i^{N_e} V_{ext}(r_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1} U(r_i, r_j) \quad (33)$$

Где первое слагаемое описывает кинетическую энергию N электронов, второе – движение электронов в поле ядер (внешний потенциал), и последнее – электрон-электронное взаимодействие.

Идея Кона-Шэма состоит в замене гамильтониана сложной системы на систему, в которой функционал плотности может быть вычислен в явном виде. Отметим, что этот пункт является слабым местом в теории, поскольку выполнить такие вычисления не всегда возможно.

2.11.2 Вычисление основного состояния.

Теория функционала плотности позволяет представить волновую функцию через плотность электронов, таким образом $3N$ размерность сокращается до 3.

$$n(r) = \psi^*(r, r_2 \dots r_n)\psi(r, r_2 \dots r_n) \quad (34)$$

Здесь электрон рассматривается, как точечный заряд в поле, созданном другими электронами. Таким образом многоэлектронная задача сводится к большому количеству одноэлектронных задач. Одноэлектронная волновая функция приводится в виде:

$$\psi(r_1, r_2, r_3 \dots r_n) = \psi_1(r_1) * \psi_2(r_2) * \psi_3(r_3) * \dots * \psi_N(r_N) \quad (35)$$

Вычисление основного состояния полагается на 2 теоремах Кона-Хюэнберга:

1. Энергия основного состояния – это функционал электронной плотности (рисунок 29):

$$E = E[n(r)] \quad (36)$$

Функционалом называют функцию от функции: $F(f) = \int_{-1}^1 f(x) d(x)$

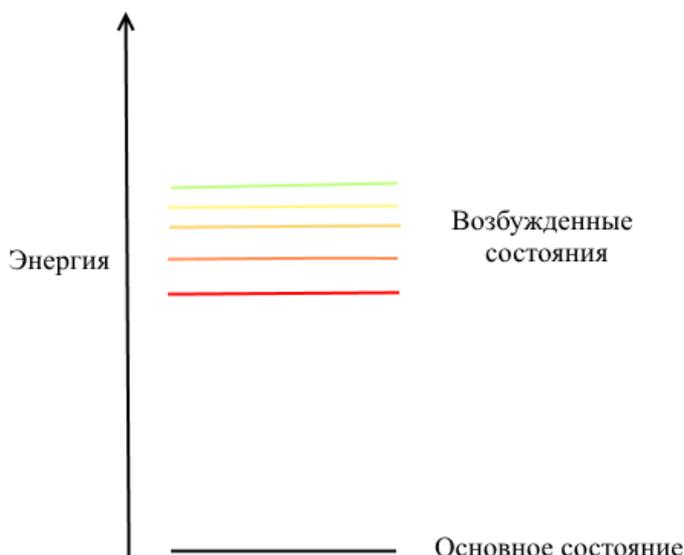


Рисунок 29 – Иллюстрация основного и возбужденных состояний

Функционал Кона-Хюэнберга:

$$E_{HK}[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + \int dr V_{ext}(r)n(r) \quad (37)$$

Где первое слагаемое $T_s(n)$ – кинетическая энергия свободных электронов с плотностью $n(r)$, соответствующей энергии основного состояния. Второе и третье слагаемое есть эффективные потенциалы. Варьируя по плотности уравнение (36), получим:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \int dr \frac{n(r')}{|r-r'|} + V_{ext}(r) - \varepsilon \quad (38)$$

Второе и третье слагаемое есть эффективные потенциалы. Таким образом, экстремум функционала Кона-Хюэнберга при соответствующем выборе кинетической энергии приводит к нахождению основного состояния.

2. Электронная плотность, при которой полная энергия обладает минимальным значением – является основным состоянием электронной плотности.

$$E = E[n_0(\bar{r})] = \min\{E[\bar{r}]\}$$

$$\frac{\delta E[n(\bar{r})]}{\delta n(\bar{r})} \Big|_{n(\bar{r}) = n_0(\bar{r})} = 0$$

Запишем функционал полной энергии:

$$E[n] = -\frac{\hbar}{m_e} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(r)n(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{r-r'} d^3r d^3r' r$$

$$+ E_{ion} + E_{xc}[n] \quad (39)$$

Первое слагаемое – кинетическая энергия электронов, Второе слагаемое – внешний потенциал, Третье слагаемое – электрон-электронное взаимодействие, Четвертое слагаемое – энергия взаимодействия ядер, пятый член-обменно-корреляционная энергия. Последнее слагаемое включает в себя все квантово-механические взаимодействия между электронами. Критическая проблема теории функционала плотности оказывается связанной с целесообразным выбором какого-либо приближения для обменно-корреляционной энергии, поскольку в явном виде ее значение остается неизвестным.

2.11.3 Уравнения Кона-Шэма

Для решения одноэлектронных уравнений Кона-Шэма необходимо определить обменно-корреляционный потенциал, вид которого заранее неизвестен. Уравнение Кона-Шэма позволяет найти электронную плотность и энергию основного состояния многоэлектронной системы в рамках одночастичного уравнения:

$$\left[\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (40)$$

ϵ_i - собственные значения функции, ψ_i – волновая функция электронного состояния I, и V_H – потенциал Хартри, представленный в виде:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (41)$$

$V_{xc}(r)$ – обменно-корреляционный потенциал, который находится по:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (42)$$

Электронная плотность находится по:

$$n(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (43)$$

Набор уравнений предполагает, что свойства неоднородного электронного газа в основном состоянии можно описать при помощи функционала электронной плотности. Необходимо найти минимум энергетического потенциала Кона-Шэма. Это можно сделать путем определения набора волновых функций, которые находятся методом самосогласования. Для удобства мы приведем схему для случая, когда электроны разбиты формально на 2 подгруппы, разделенные по спину:

- 1) Сначала задается некоторая плотность («затравочная» или «initial guess»): $n(r)$
- 2) На следующем шаге электронная плотность подставляется в уравнение Кона-Шэма и решается уравнение, в результате чего мы получаем набор волновых функций для электрона $\psi_i(r)$.
- 3) Затем находится волновая функция и энергия согласно (40)

4) После этого находится уточненное значение электронной плотности по (43)

После этого процедура выполняется, пока не выполнены условия сходимости (см. рисунок 30)

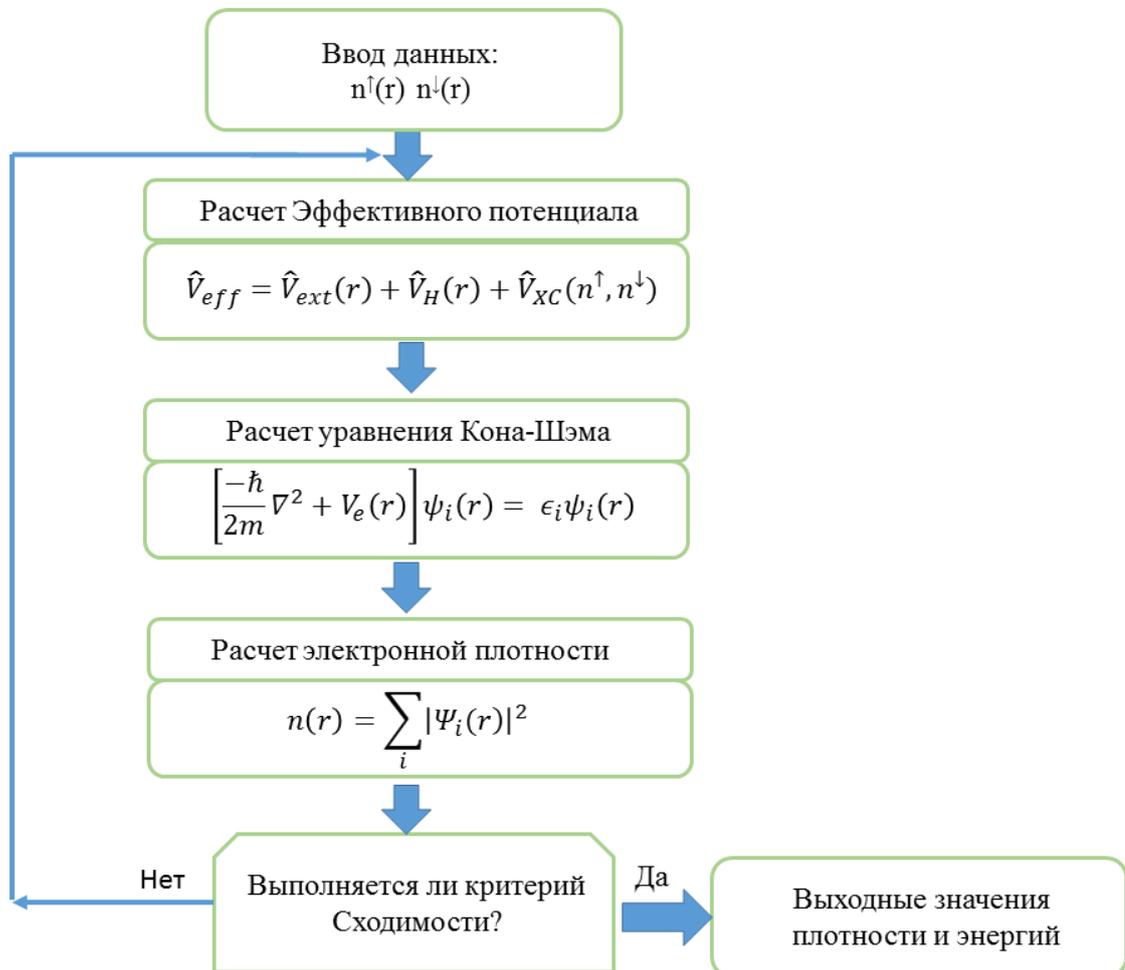


Рисунок 30 –Блок-схема интегрирования Кона-Шэма.

По вычисленным значениям плотности производится расчет наблюдаемых характеристик системы. Позиции ионов рассчитываются по внешнему полю, создаваемому электронной плотностью.

$$F_1 = -\frac{dF}{dr_1} = -\left\langle \psi_i \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial r_1} \right| \psi_i \right\rangle \quad (44)$$

Где dF – это разница сил, возникающая при смещении иона на расстояние dr_1 .

На рисунке 31 изображены различные виды потенциалов и описывающие их волновые функции в зависимости от вклада.

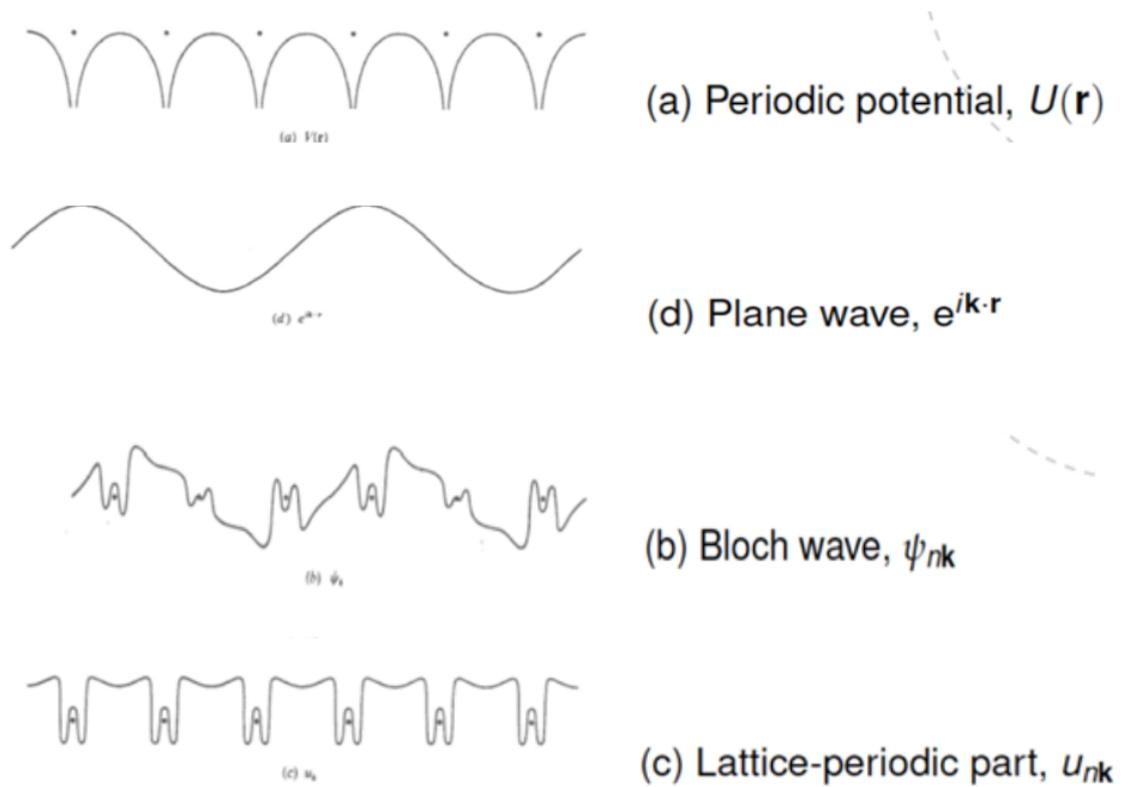


Рисунок 31 – Потенциалы

Электрон описывается простой плоской волной (рисунок 31 – д). Так как кристаллическая структура глазами электрона представляет собой периодически расположенные барьеры (ионы), каждый из которых обладает своим потенциалом. Так Ф. Блох при помощи произведения периодического потенциала (рисунок 31 с) и плоской волновой функции получил новую функцию – названную Блоховской волной. В таком виде можно представить все собственные функции периодической системы. Соответствующие им собственные значения энергии $E_n(\mathbf{k})=E_n(\mathbf{k}+\mathbf{K})$ периодичны по векторам обратной решетки \mathbf{K} . Так как, работать не ограниченным количеством волновых векторов невозможно, то был введен такой параметр как Энергия обрезания (Energy cutoff) – это максимальная кинетическая энергия плоской волны, которая будет входить в базисный набор волн:

1. Каждая плоская волновая функция обладает кинетической энергией:
- 2.

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (45)$$

Где \mathbf{G} – вектор обратной решетки

3. Необходимо определить энергию обрезания, которая будет ограничивать рассмотрением волновых функций с энергией, меньше энергии обрезания.
4. Значение энергии определяется экспериментально из условий сходимости.

Выбор к-точек:

В обратной решетке к-точки представляются в виде:

$$\vec{k} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3$$

Где b – базисные векторы обратной решетки,

В декартовых координатах к-точки представляются в виде:

$$\vec{k} = 2\pi a(x_1, x_2, x_3)$$

Например, для ГЦК решетки базисные вектора:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & a/2 & a/2 \\ a/2 & 0 & a/2 \\ a/2 & a/2 & 0 \end{pmatrix}$$

К-точки в декартовых координатах и в обратном пространстве:

Таблица 1- координаты к-точек

	Декартовы координаты	Обратное пространство
G	(0 0 0)	(0 0 0)
X	(0 1 0)	(1/2 1/2 0)
W	(1/2 0 1)	(1/2 3/4 1/4)
K	(3/4 3/4 0)	(3/8 3/8 3/4)
L	(1/2 1/2 1/2)	(1/2 1/2 1/2)

2.11.4 Обменно-корреляционный потенциал

Так как общий вид обменно-корреляционного функционала неизвестен, применяются различные приближения. Основные используемые приближения — приближение локальной плотности (LDA) и обобщённое градиентное приближение (GGA).

3.1.4.1 Приближение локальной плотности

Приближение локальной плотности (Local density approximation, LDA) было предложено Кононом и Шэмом [59] и является наиболее простым приближением: для LDA обменно-корреляционный функционал рассчитывается следующим образом:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[n(r)]n(r)d^3r \quad (46)$$

Где ε_{xc} -обменно-корреляционная плотность энергии в однородном электронном газе плотности $n(r)$.

Для атомов и молекул, LDA недооценивает обменное взаимодействие на 10% и переоценивает корреляцию на 200–300%. Для большинства систем, вклад от обменного взаимодействия в десятки раз больше, чем вклад от корреляций и поэтому результирующая обменно-корреляционная энергия получается меньше на 7% [60]. Приближение локальной плотности отлично подходит для изучения свойств твёрдых тел, за исключением запрещённых зон в полупроводниках, которые плохо воспроизводятся и иногда вообще пропадают. Одной из наиболее известных проблем с этим приближением является предсказание структуры основного состояния железа: LDA даёт немагнитную гранецентрированную кубическую решётку, в то время как настоящая стабильная структура — ферромагнитная объёмно-центрированная кубическая [61].

3.1.4.2 Приближение обобщенного градиента

Для разрешения части проблем, возникающих в приближении локальной плотности, можно включить в функционал зависимость от градиента плотности. Такое приближение (Generalized gradient approximation, GGA) В общем виде может быть записано так:

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int f[n(r), \nabla n(r)]n(r)d^3r \quad (47)$$

Так как нет однозначного выбора зависимости обменно-корреляционного функционала от градиента электронной плотности, существуют различные способы явного вида выражения. Тем не менее, в целом все они пытаются разрешить те или иные проблемы, возникающие при использовании приближения локальной плотности. Однако, в некоторых случаях включение зависимости от градиента плотности может приводить к дополнительным сложностям при подборе параметров вычислительного эксперимента, и в общем случае систем имеет смысл проводить предварительные тестирования, для того, чтобы определить, какое приближение даёт более близкий к желаемому результат.

2.11.5 Выбор Псевдопотенциала (ПП)

Основная часть свойств материалов можно описать при помощи валентных электронов. В расчетах VASP псевдопотенциал вместо электронов внутренней оболочки рассматривает плотность электронов. Валентные электроны в кристалле в большинстве своём ведут себя как почти свободные, так как внешних потенциал относительно гладкий. Для удобства использования вычислительных методов волновые функции раскладывают в плоские волны, количество которых сравнительно небольшое, что позволяет достичь высокой скорости вычислений и простоты реализации. Однако, вблизи ядра потенциал является быстроосцилирующим волновая функция сильно усложняется, а для её точного описания приходится использовать большое число плоских волн, что сильно замедляет вычисления и делает их более сложными. Один из методов ухода от этой проблемы состоит в использовании псевдопотенциалов: остовные электроны рассматриваются так же, как в изолированном атоме, а взаимодействие между валентными электронами и остовными описывается приближённо с помощью эффективного потенциала. Схематично идея изображена на рисунке 32. Таким образом, валентные электроны далеко от ядер находятся внутри гладкого потенциала, а вблизи ядер, за счёт подмены потенциала на псевдопотенциал, мы избегаем необходимости конструировать сложную волновую функцию. Очевидно, создание качественного псевдопотенциала это нетривиальная задача.

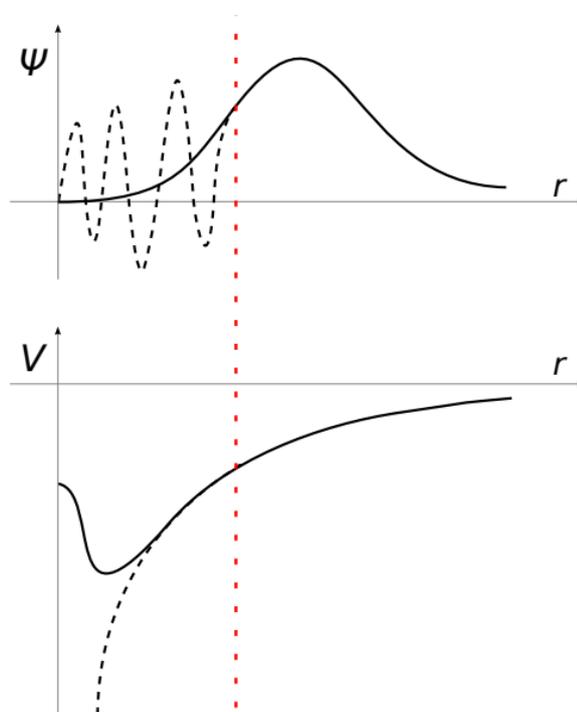


Рисунок 32 - Схематическое изображение метода псевдопотенциала.

Осцилирующая волновая функция вблизи ядра (верхний график) аппроксимируется гладкой функцией, совпадающей с исходной волновой функцией за пределами радиуса обрезания (красная пунктирная линия). Для этого реальный потенциал (нижний график, пунктирная чёрная линия) заменяется на специально сконструированный псевдопотенциал (чёрная сплошная линия, нижний график). Псевдопотенциалы для каждого из химических элементов содержатся в библиотеке ТФП.

2.12 Метод Корринги-Кона-Ростокера (ККР)

Метод ККР представляет собой решение волнового уравнения, используя функцию Грина [62]. В противоположность другим методам расчета электронной структуры, основанным на вариационном принципе, в методе ККР уравнение задается в интегральном виде, включая функцию Грина для свободных электронов. Задача расчета разделяется на однократное и многократное рассеяние. Дираковский гамильтониан:

$$\hat{H} = \frac{\hbar}{i} \alpha \nabla + \beta mc^2 + V(r) + \beta \sigma B_{eff}(r) \quad (48)$$

Где β – и компоненты вектора α являются стандартными дираковскими матрицами, σ – оператор матрицы Паули. Потенциал $V(r)$ – спин-независимая часть эффективного потенциала. Зависимая от спина часть потенциала представлена эффективным магнитным полем как вариация обменно-корреляционной энергии (n – зарядовая плотность, m – плотность спиновой намагниченности) по m . Делается допущение, что для потенциалов V и B предполагается сферическая симметрия внутри областей, ограниченных непересекающимися сферами, центр которых совпадает с положениями исследуемых атомов: $V(r) \rightarrow V'(r), B_{eff}(r) \rightarrow B'_{eff}(r)$. В промежуточных областях значения потенциалов принимаются равными нулю. В таком случае очень удобно воспользоваться результатами теории многократного рассеяния. Введем в рассмотрение так называемые электронные функции Грина, которые являются решениями уравнения:

$$(\hat{H} - E)G(r, r', E) = \delta(r - r') \quad (49)$$

где \hat{H} – гамильтониан системы, который используется для расчета собственных значений E_n и собственных функций ψ_n , которые связаны с функциями Грина следующим образом:

$$G(r, r', E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_n \frac{\psi_n(r) \psi'_n(r')}{E - E_n - i\varepsilon} \quad (50)$$

И наконец, с помощью электронной функции Грина мы можем найти значение любой физической величины $A(r)$, представленной оператором \hat{A} :

$$A(r) = -\frac{1}{\pi} \text{Trace} \int^{E_f} dE \hat{A} G(r, r', E) \quad (51)$$

Глава 3 Исследование влияния Co на транспортные, магнитные и структурные свойства системы Ni-Mn-Al

3.1 Приготовление образцов и химический анализ сплавов Гейслера $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-x}$

Сплавы Гейслера $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$), а именно $Ni_{50}Mn_{31}Al_{19}$, $Ni_{45}Co_5Mn_{32}Al_{18}$, $Ni_{40}Co_{10}Mn_{34}Al_{16}$, $Ni_{40}Co_{10}Mn_{33}Al_{17}$, $Ni_{40}Co_{10}Mn_{32}Al_{18}$ были приготовлены методом индукционной плавки в атмосфере аргона. После приготовления сплавы были запаяны в кварцевые трубки и подвергнуты изотермическому отжигу при температуре 1373 К в течении 75 часов, после чего закалены в воде. Для приготовления экспериментальных образцов сплавы разрезались. Анализ проведенный для образцов, вырезанных из боковой части сплава и из середины показал равномерность химического состава. Химический состав полученных сплавов представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав образцов сплавов Гейслера $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$) в ат. %

Сплавы	Ni	Mn	Al	Co
$Ni_{50}Mn_{31}Al_{19}$ (Co_0)	47,8	32,4	19,8	-
$Ni_{45}Co_5Mn_{32}Al_{18}$ (Co_5)	43,5	33,2	18,4	4,90
$Ni_{40}Co_{10}Mn_{34}Al_{16}$ ($Co_{9,2}$)	38,0	35,6	17,2	9,20
$Ni_{40}Co_{10}Mn_{33}Al_{17}$ ($Co_{9,5}$)	38,6	30,5	21,4	9,50
$Ni_{40}Co_{10}Mn_{32}Al_{18}$ ($Co_{9,7}$)	38,2	33,5	18,5	9,70

Для удобства восприятия в качестве обозначений сплавов будут использоваться Co с индексом - реальной концентрацией. В таблице 2 в скобках приведены принятые для каждого из сплавов сокращения.

3.2 Структура сплавов Гейслера системы $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-x}$

Рентгенограммы сплавов Гейслера системы $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$), полученные при комнатной температуре при излучении $Co-K_{\alpha}$ длиной волны $\lambda=0,179$ нм представлены на рисунке 33. Анализ рентгенограмм выявил рефлексы, соответствующие кубической структуре $B2$ ($Pm\bar{3}m$) для сплавов Co_0 , $Co_{9,5}$, $Co_{9,7}$, тогда как в сплавах Co_5 и $Co_{9,2}$ обнаружено наличие 2 фаз: $B2$ ($Pm\bar{3}m$) и $L1_0$ ($P4/mmm$). Это можно объяснить тем, что в образцах Co_5 и $Co_{9,2}$ при комнатной температуре одновременно

существуют 2 фазы: аустенитная (*A*) и мартенситная (*M*), то есть протекает мартенситное превращение (МП). Причем в сплаве $Co_{9,2}$ фазы с тетрагональной кристаллической решеткой больше, что указывает на завершение МП. Сплавы Co_0 , $Co_{9,5}$, $Co_{9,7}$ находятся в *A* фазе. Расчет спектров рентгенограмм показал следующие параметры решетки для сплавов: Co_0 , $a=5,861$; Co_5 , $a=5,86$; $Co_{9,2}$, $a=5,894$; $Co_{9,5}$, $a=5,89$; $Co_{9,7}$, $a=5,92$.

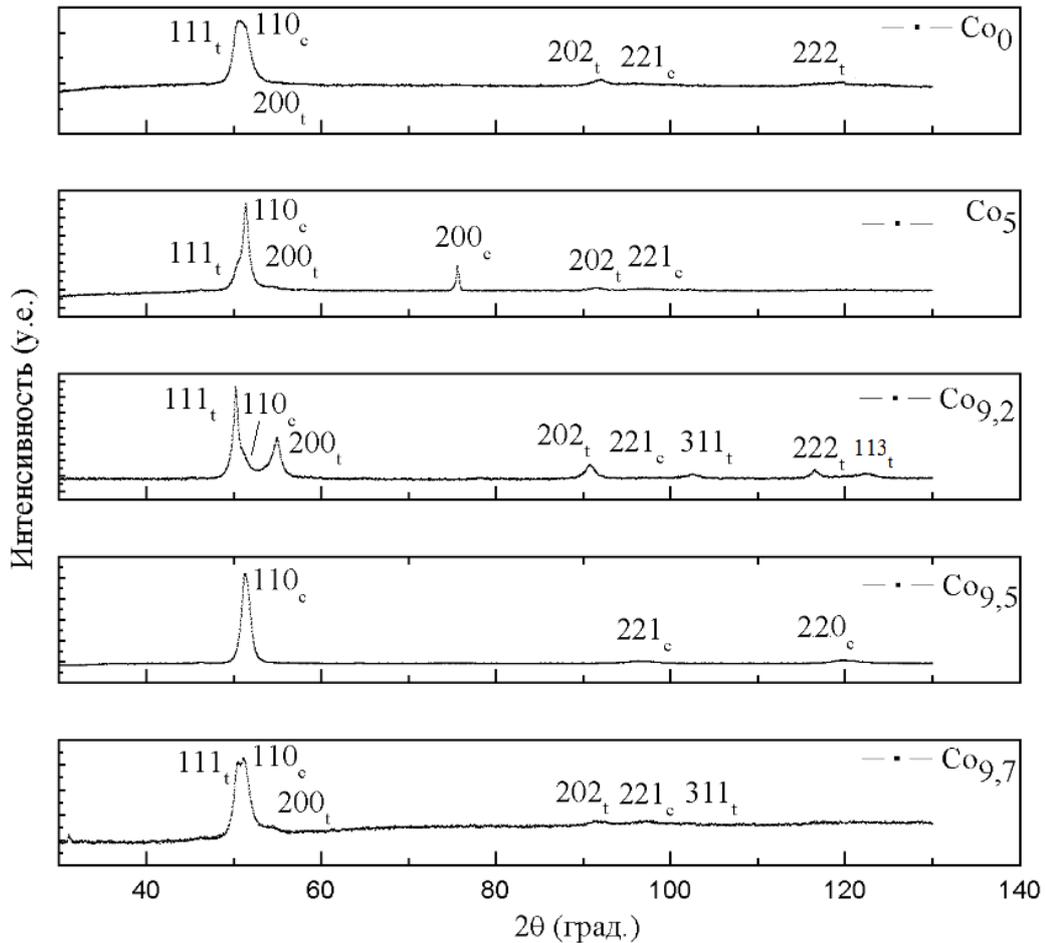


Рисунок 33 – Рентгенограммы сплавов Гейслера $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$) в ат. %

Наблюдаемое на рентгенограммах уширение пиков может быть вызвано наличием антифазных границ (АФГ), дислокаций, микродеформаций, а также наличием сверхструктуры [21]. Интенсивность рентгеновской линии: $I \sim F^2$, где F – структурный множитель. Структурный множитель обычной кубической фазы определяется, как:

$$F^2 \approx 16(x_1 + x_2)^2$$

Для сверхструктуры, как: $F^2 \approx 16(x_1 - x_2)^2$,

где 1, 2 – первый и второй элемент сплава.

По данным формулам видно, что сверхструктурные линии будут в несколько раз слабее. При существовании сверхструктуры одновременно с обычной кубической решеткой, происходит наложение линий, в результате чего, наблюдаемые пики будут иметь большую интегральную ширину.

Еще одной причиной уширения линий на данных рентгенограммах может быть наличие АФГ и дислокаций, что приводит к уменьшению области когерентного рассеяния, и как следствие, уширению линий.

Для исследования эволюции фазового состава был сделан рентгеноструктурный анализ при 5 температурах от 573 до 298 К на примере образца $Co_{9,2}$ (рисунок 34). Для удобства, синим цветом выделен пик, соответствующий мартенситу, красным цветом – аустениту; соотношение мартенситной (*M*) и аустенитной фаз (*A*) в сплаве при каждой температуре выражено в процентах (правый верхний угол рентгенограмм).

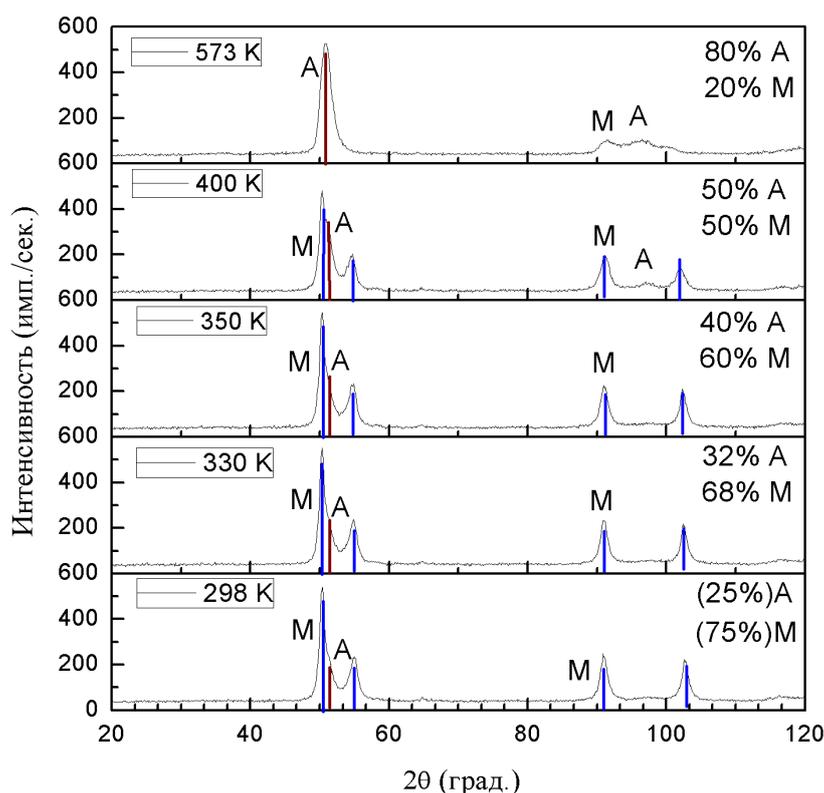


Рисунок 34 – Рентгенограммы образцов, снятые при температурах от 298 К до 573 К для образца $Co_{9,2}$. *M* – мартенситная фаза, *A* – аустенитная фаза. В правом верхнем углу обозначен процентное соотношение фаз при данной температуре.

При понижении температуры от 573 К до 298 К содержание аустенитной фазы уменьшается от 80 до 25 %, при этом содержание мартенситной фазы увеличивается с 20 до 75 %. Данная зависимость указывает на протекание структурного перехода при данных

температурах. Наличие при 298 К аустенитной фазы говорит о том, что МП не завершилось.

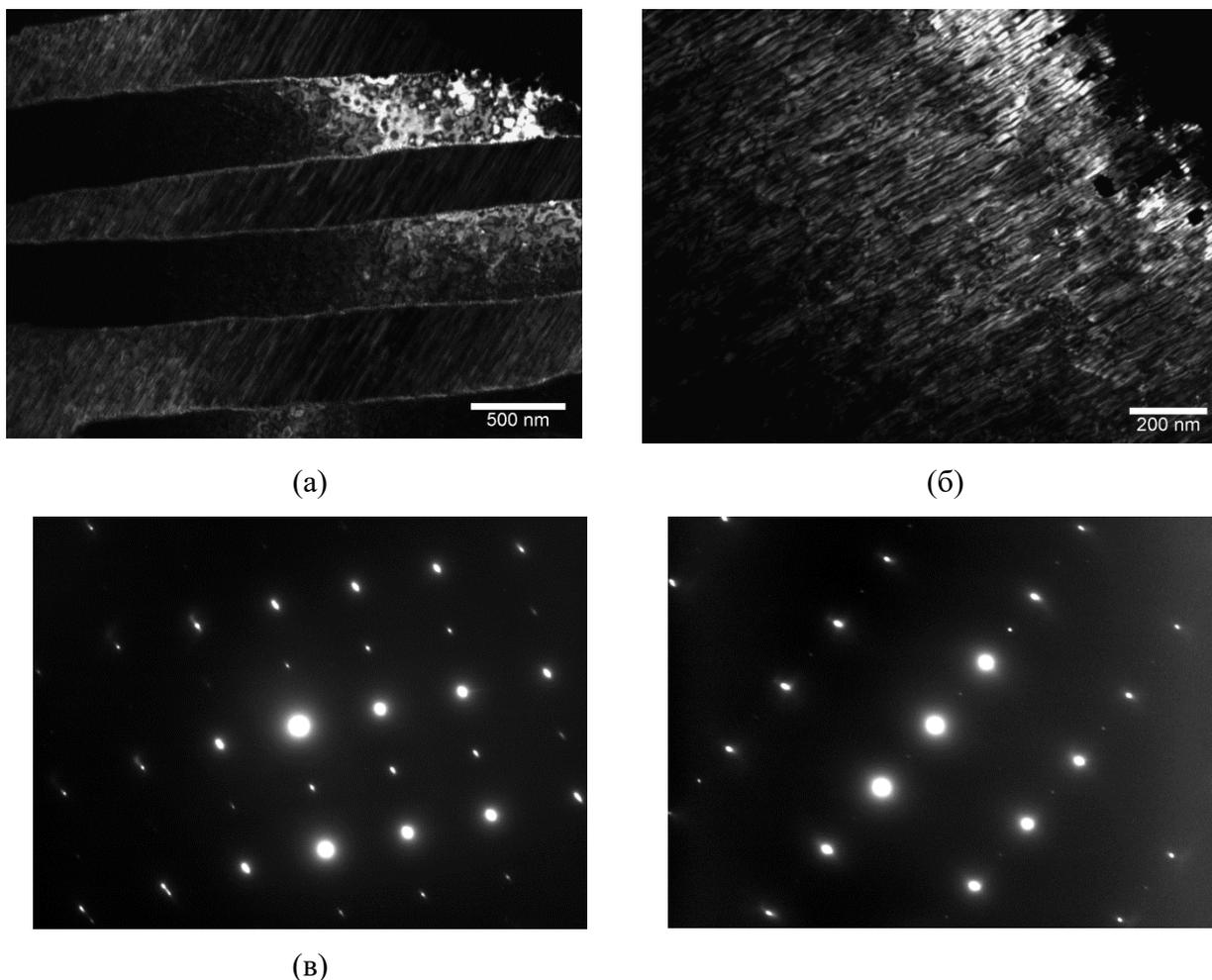


Рисунок 35 – Микрофотографии образца $\text{Co}_{9,2}$, снятые при разном увеличении (а, б), электронограммы (в, г)

На рисунке 35 изображены микрофотографии образца $\text{Co}_{9,2}$, снятые при разном увеличении при комнатной температуре, а также электронограммы. На микрофотографиях можно заметить существование 2 фаз: аустенита и мартенсита. Мартенсит представляет собой двойники. По данным электронограмм можно сделать вывод о сосуществовании упорядоченной фазы, о чем свидетельствуют яркие рефлекссы.

3.3 Транспортные свойства сплавов Гейслера $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31+y}\text{Al}_{19-y}$

На рисунке 36 изображены температурные зависимости электросопротивления в интервале температур $80 \leq T \leq 400$ К для образцов системы Ni-Co-Mn-Al. Гистерезис на температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ для образцов Co_0 , Co_5

и $Co_{9,2}$ говорит о наличии МП в указанных сплавах. Увеличение содержания кобальта смещает температуры МП в сторону высоких температур и увеличивает гистерезис. Стоит отметить, что согласно литературным данным стехиометрическое соединение Ni_2MnAl не претерпевает мартенситного превращения и обладает металлическим характером поведения электросопротивления [5, 46, 64].

Для образцов Co_0 , Co_5 , $Co_{9,2}$ электросопротивление в мартенситной фазе уменьшается с увеличением температуры, то есть удельное электросопротивление ρ обладает отрицательным температурным коэффициентом, такое поведение типично для полупроводников. При переходе в аустенитную фазу на температурных зависимостях $\rho(T)$ наблюдается резкое падение электросопротивления. Далее в аустенитной фазе электросопротивление увеличивается линейно, что характерно для металлов. В сплавах $Co_{9,5}$ и $Co_{9,7}$ мартенситного переход отсутствует, данные образцы во всем интервале температур показывают металлический характер проведения электросопротивления.

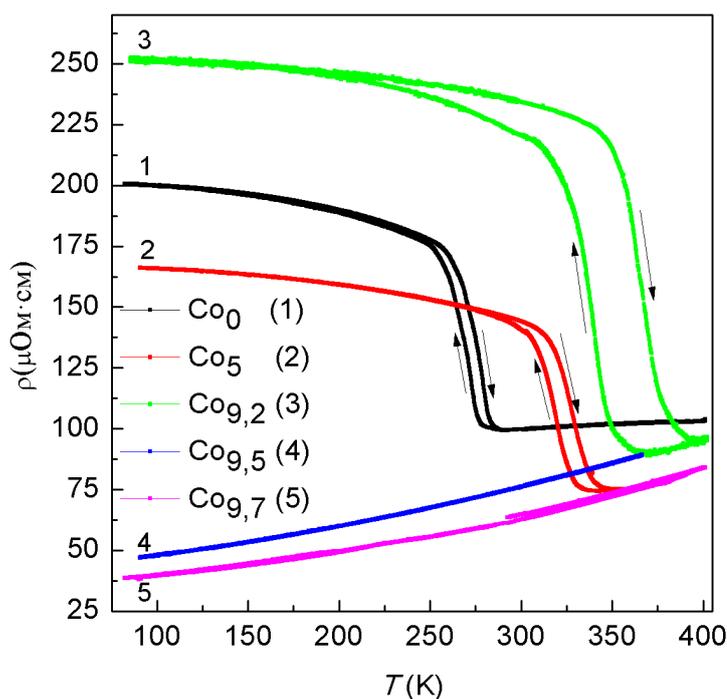


Рисунок 36 – Температурная зависимость электросопротивления для $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$).

Характеристические температуры фазовых превращений (A_s , A_f , M_s , M_f) определялись по температурной зависимости удельного электросопротивления, как точка пересечения базовой линии и линии наибольшего наклона графика экстраполированной до пересечения с базовой линией. Температура Кюри (T_c) определялась по второй производной от опытной кривой в программе origin. Число валентных электронов на

формульную единицу (e/a) и отношение содержания Co/Mn представлены в таблице 2. Введенные сокращения для обозначения сплавов указаны в скобках рядом с каждым сплавом. Температура Кюри определялась линейно аппроксимацией обратной магнитной восприимчивости при высоких температурах.

Таблица 3 – Характеристические температуры для сплавов $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$ ($x = 0 - 10, y = 0 - 3$)

Сплав	e/a	A_s	A_f	M_s	M_f	T_m	T_C
$Ni_{50}Mn_{31}Al_{19} (Co_0)$	6,68	270	284	276	261	280	-
$Ni_{45}Co_5Mn_{32}Al_{18} (Co_5)$	6,74	319	337	326	309	331,5	337
$Ni_{40}Co_{10}Mn_{34}Al_{16} (Co_{9.2})$	6,78	353	379	352	325	365,5	433
$Ni_{40}Co_{10}Mn_{33}Al_{17} (Co_{9.5})$	6,62	–	–	–	–	–	415
$Ni_{40}Co_{10}Mn_{32}Al_{18} (Co_{9.7})$	6,73	–	–	–	–	–	431

3.4 Магнитные свойства сплавов Гейслера $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$

На рисунке 37 представлены температурные зависимости намагниченности M , снятые при нагреве и охлаждении в магнитном поле $\mu_0 H = 0,05$ Тл. Образец без содержания Co (Co_0) демонстрирует сложный характер зависимости $M(T)$ с максимумом вблизи мартенситного фазового перехода и характерной для спинового стекла поведением в области низких температур [64]. Данный сплав обладает низкой намагниченностью во всем температурном интервале, а полевые зависимости намагниченности демонстрирует линейный характер (см. рисунок 37) в мартенситной фазе. Такое поведение, согласно литературным данным, объясняется наличием нескомпенсированного антиферромагнетизма (ферримагнетик) [46].

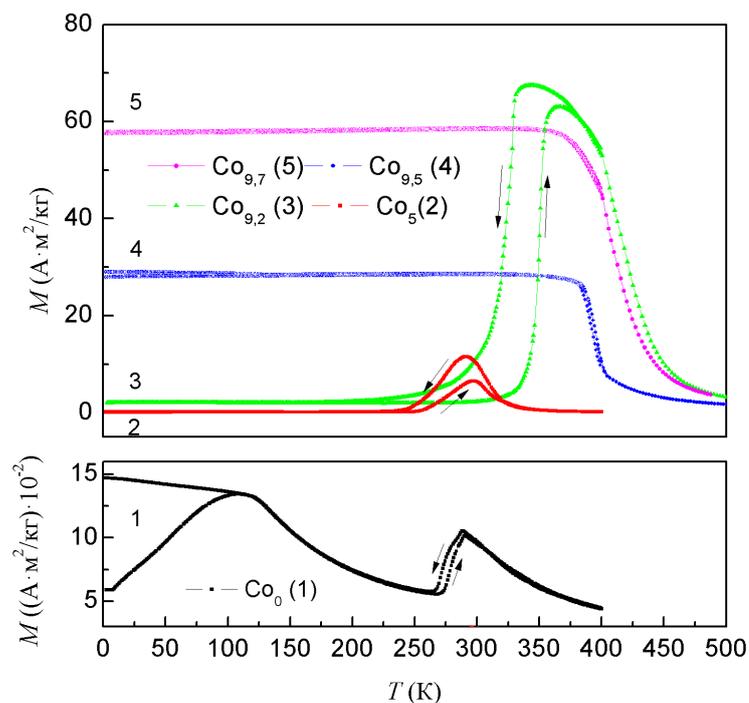


Рисунок 37 – Температурная зависимость намагниченности для $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31+y}\text{Al}_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$) в магнитном поле 0,05 Тл

Замещение атомов никеля атомами кобальта приводит к резкому увеличению намагниченности в аустенитной фазе (см. рисунок 38), что свидетельствует о ферромагнитном упорядочении выше температуры магнитного перехода в данных сплавах.

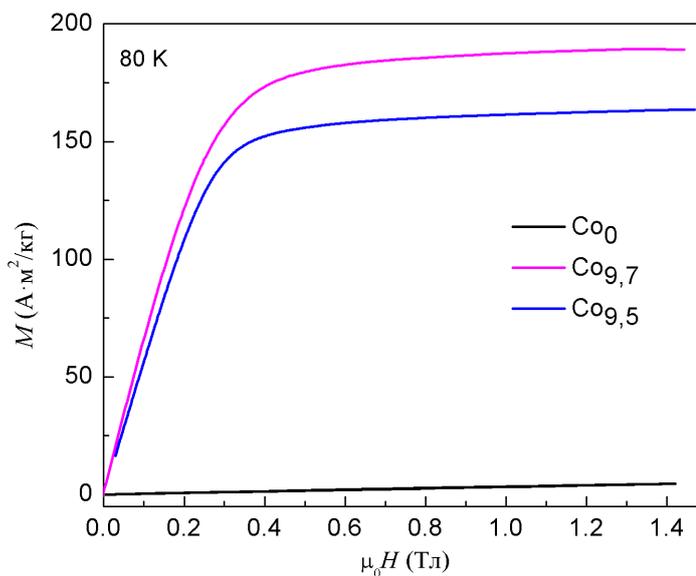


Рисунок 38 – Полевая зависимость намагниченности при 80 К.

Более того, увеличение содержания кобальта в интервале <9,5 ат. % приводит к смещению температуры мартенситного перехода в область более высоких значений. В

работах [65-66] авторы так же экспериментально подтвердили, что температуры мартенситного превращения находятся в прямой зависимости от соотношения e/a . В данной работе, число валентных электронов рассчитывалось, как число $3d$ и $4s$ электронов переходных металлов (Ni, Co, Mn) и число $3s$ и $3p$ электронов Al.

При дальнейшем замещении мартенситное превращение отсутствует, а образцы сплавов $Co_{9,5}$ и $Co_{9,7}$ обладают ферромагнитным упорядочением с точками Кюри 415 К и 431 К, соответственно.

Глава 4 Результаты первопринципных расчетов

Расчеты проводились для суперячейки, состоящей из 32 атомов, для реализации структуры Гейслера – Ni_2MnAl , состоящей из 4 атомов. Таким образом суперячейка состоит из 4 ячеек. Как известно, сплавы Гейслера стехиометрии X_2YZ кристаллизуются в ГЦК упорядоченную решетку по типу Cu_2MnAl ($L2_1$) с пространственной группой $225, Fm\bar{3}m$. Атомы X занимают 8с позиции Вайкофа ((1/4; 1/4; 1/4) и (3/4; 3/4; 3/4) места), тогда как атомы Y и Z расположены в 4b (0; 0; 0) и 4a (0,5; 0,5; 0,5) позициях соответственно. Приняты обозначения $\text{Mn}_1(\text{Mn}_2)$ соответствуют атомам марганца, расположенным в своих позициях (в позициях подрешетки алюминия) соответственно. Атомы марганца, расположенные в подрешетке алюминия, по-другому называют избыточными атомами марганца. Для упорядоченной структуры $L2_1$, 8 атомов Mn_1 расположены на своих местах, и 2 атома Mn_2 хаотично заполняют места в подрешетке алюминия. Для неупорядоченной структуры ($B2$) 5 атомов $\text{Mn}_{1,2}$ и три атома Al расположены в подрешетках марганца и алюминия.

Расчет электронной структуры и равновесного состояния, в программном коде VASP был осуществлен методом проекционной присоединенной волны (projector augmented wave – PAW), как в работах [67, 68]. Первопринципные вычисления были проведены в рамках аппроксимации обобщенного градиента (Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation PBE-GGA) для обменно-корреляционного потенциала. Так как системы являются магнитными, то расчет проводился с учетом спин-поляризованного эффекта [69].

В расчетах использовалось значение энергии обрезания плоских волн $E_{cut-off} = 450$ эВ и ограничение кинетической энергией обрезания присоединенных зарядов $E_{aug} = 800$ эВ. Для интегрирования зоны Брюллиена в обратном пространстве использовалась схема Монкхорста-Пака плотностью $8 \times 8 \times 8$ [70] для кубической и тетрагональной структур. PAW потенциалы использовались для Ni ($3p^6 3d^8 4s^2$), Co ($3p^6 3d^8 4s^1$), Mn ($3p^6 3d^6 4s^1$), и Al ($3s^2 3p^1$). Учитывались 2 магнитно-спиновые конфигурации, ферромагнитная (ФМ), и ферримагнитная (ФИМ). В случае ферримагнитного порядка, магнитные моменты избыточных атомов марганца располагались в подрешетке Al и были «перевернуты» по отношению к моментам Ni, Co и Mn, расположенных в своих узлах. В таком случае общий магнитный момент будет не равен 0, таким образом рассматривалась ФИМ конфигурация.

Замещение Ni атомами Co

В сплавах Гейслера системы $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31+y}\text{Al}_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$) происходит замещение никеля атомами кобальта, но в реальности неизвестно какой из элементов предпочтительнее займет никель. Для понимания данного явления был произведен расчет равновесного параметра решетки, магнитного момента, тетрагонального искажения, энергии Ферми, плотности электронных состояний (ПЭС) сплавов Гейслера при помощи программного пакета VASP при трёх случаях расположения атома кобальта.

Рассмотрим случай замещения атомов никеля атомами кобальта. Исходя из количества атомов, были подобраны максимально близкие к экспериментальным сплавам составы: $\text{Ni}_{16-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ ($x=0, 1, 2, \text{ и } 3$) с наиболее близким содержанием элементов к реальным составам, они соответствуют $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31.25}\text{Al}_{18.75}$ ($x=0; 3,125; 6,25 \text{ и } 9,375$ ат. %) (таблица 4).

Для понимания влияния упорядочения структуры (химического порядка) на магнитные и структурные свойства равновесного состояния был проведен расчёт зависимости полной энергии от параметра решетки для 2-х структурных типов $L2_1$ и $B2$ и для 2-х магнитных упорядочений ферромагнитного (ФМ) и ферримагнитного (ФИМ). На рисунке 39 представлены разница между полной энергией и энергией ферримагнитного состояния (энергия системы относительно ферримагнитного состояния) для сплавов $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$, $\text{Ni}_{15}\text{Co}_1\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$, $\text{Ni}_{14}\text{Co}_2\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$, $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ в зависимости от параметра решетки для $L2_1$ (красным цветом) и для $B2$ (синим цветом) в ФМ и ФИМ магнитных порядках.

Для состава $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ ФИМ порядок выгоднее, чем ФМ, как для структуры $B2$, так и для структуры $L2_1$. Более того, разница энергий ФМ и ФИМ состояний в $B2$ структуре больше, чем в структуре $L2_1$, где разница практически не заметна. Замещение никеля кобальтом приводит к сильному ФМ обменному взаимодействию между Co и соседними магнитными атомами, что влияет на основное состояние магнитных структур [71]. В отличие от него, все составы с Co находятся в выгодном ФМ состоянии в аустените в обоих структурных типах. Различие энергий между упорядоченной и неупорядоченной фазами максимально в составе $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$. Это говорит о том, что аустенитная фаза в данном составе вероятнее всего будет упорядоченной.

Оценка равновесного параметра решетки производилась путем аппроксимации зависимости полной энергии от параметра решетки по уравнению Бирча-Мурнагана. Параметр, при котором энергия системы достигает минимума принимался за равновесный параметр кристаллической решетки. Значения равновесных параметров для $B2$ и $L2_1$

структур при замещении никеля атомами кобальта незначительно уменьшается (таблица 4).

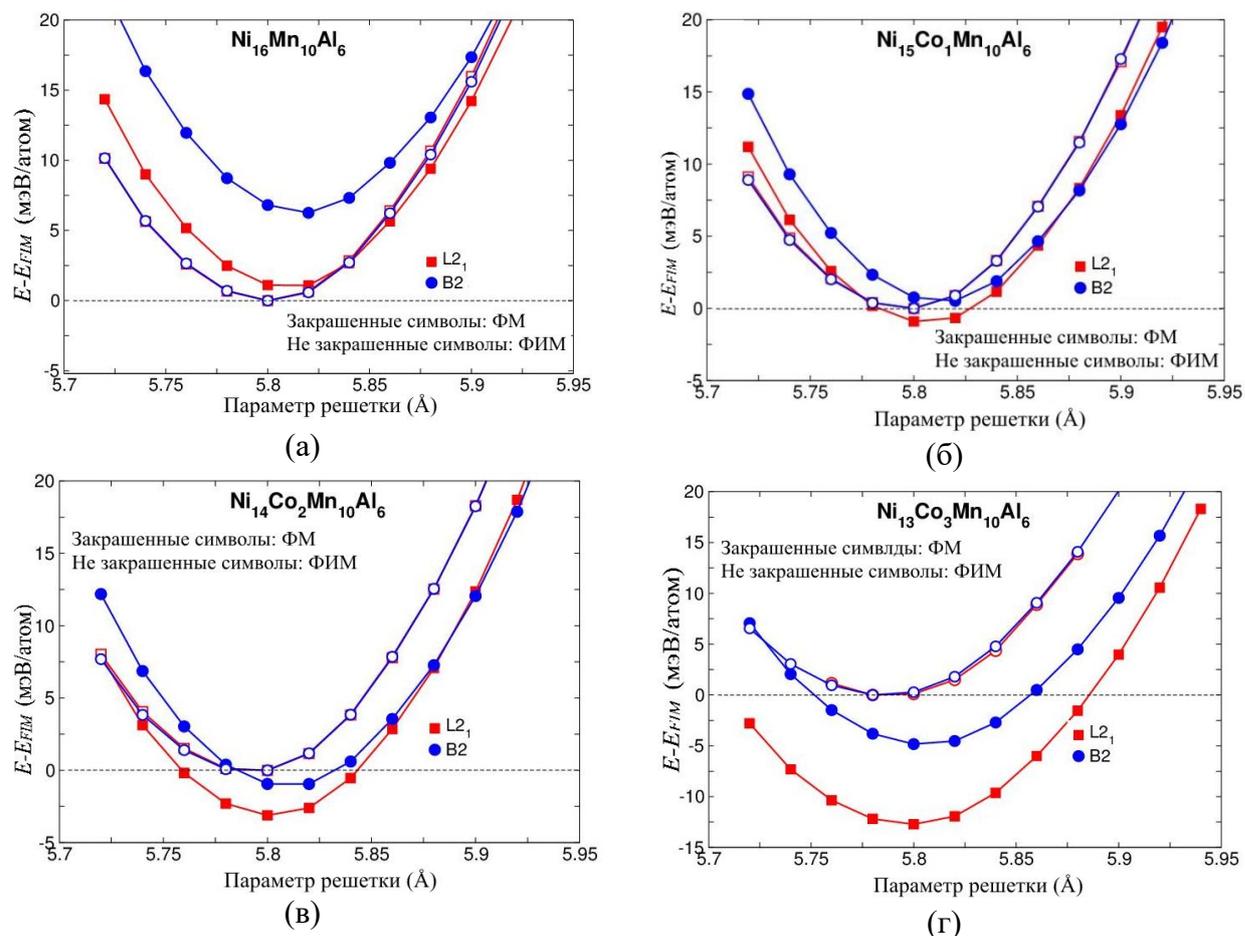


Рисунок 39 – Разница полной энергии и энергии ФИМ в зависимости от параметра решетки для $\text{Ni}_{16-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ ($x = 0, 1, 2, \text{ и } 3$) для $L2_1$ (красные линии), $B2$ (синие линии) структур (закрашенные символы относятся к ФМ структуре, не закрашенные символы к ФИМ структуре)

Беря во внимание наличие химического беспорядка (anti-site disorder) алюминий хаотично занимает 4a и 4b позиции Вайкоффа слабое изменение объема решетки может быть связано с размещением атомов алюминия между узлами решетки. Радиус атома алюминия больше радиуса атома марганца.

Таблица 4 – Значения равновесного параметра решетки (в Å) и соотношения c/a для $L2_1$, $B2$ и $L1_0$ структур сплавов $Ni_{16-x}Co_xMn_{10}Al_6$ ($x = 0, 1, 2,$ и 3) в ФМ и ФИМ состояниях

Сплав	Структура $L2_1$				
	a_0 (ФМ)	a_0 (ФИМ)	c/a	a_t (ФМ)	a_t (ФИМ)
$x = 0.0$	5.807	5.797	1.3	5.327	5.318
$x = 1.0$	5.804	5.793	1.25	5.389	5.378
$x = 2.0$	5.799	5.789	-		
$x = 3.0$	5.795	5.786	-		
	Структура $B2$				
	a_0 (ФМ)	a_0 (ФИМ)	c/a	a_t (ФМ)	a_t (ФИМ)
$x = 0.0$	5.797	5.807	1.3	5.318	5.327
$x = 1.0$	5.793	5.804	1.25	5.378	5.389
$x = 2.0$	5.789	5.799	1.25	5.375	5.384
$x = 3.0$	5.786	5.795	1.25	5.372	5.380

Расчет зависимости полной энергии системы от тетрагонального искажения проводился, беря объем решетки за постоянную величину при структурном переходе ($a_0^3 \sim a_t^2 c$, где a_t и c параметры решетки для тетрагонального мартенсита). Соотношение c/a - это соотношение стороны по оси z к стороне по оси x , называемое также тетрагональным искажением. На рисунке 40 показана разница полных энергий при определенных c/a для $L2_1$ (а) и $B2$ (б) структурах для ФМ и ФИМ. Для обеих структур ФИМ и ФМ магнитные порядки близки по величине энергии у первого минимума $c/a=1$, далее, далее у второго глубокого минимума разница увеличивается. Для сплава $Ni_{16}Mn_{10}Al_6$ ФИМ упорядочение в $B2$ структуре энергетически более выгодно, тогда как в структуре $L2_1$ различие энергий ФИМ и ФМ упорядочений незначительно. Тетрагональное искажение $L2_1$ и $B2$ кубических структур приводит к изменению энергий магнитного упорядочения от ФМ к более выгодному ФИМ. Это означает, что любое искажение аустенитной кристаллической решетки может повлечь за собой изменение магнитного порядка, в котором система претерпевает мартенситное превращение [72].

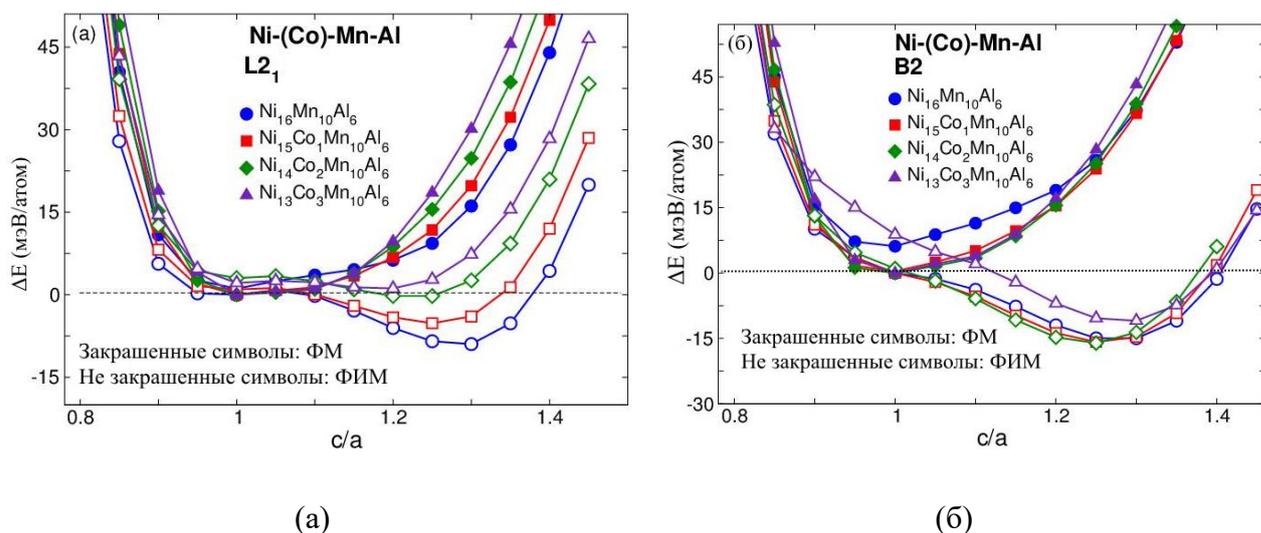


Рисунок 40 – Различие энергий в зависимости от c/a для $L2_1$ и $B2$ структур сплавов $Ni_{16-x}Co_xMn_{10}Al_6$ ($x = 0, 1, 2, \text{ и } 3$) в ФМ (закрашенные символы) и ФИМ (не закрашенные символы) состояниях

Полученные результаты показывают, что наличие неупорядоченности играет большую роль в образовании магнитного порядка. Перемешивание атомов Al и Mn в подрешетке Al ($B2$ структура) играет большую роль в мартенситном превращении [73, 74].

На рисунке 41 представлена зависимость разницы энергий между ФИМ и ФМ магнитной структурой и между аустенитной и мартенситной фазами для $L2_1$ (красная линия) и $B2$ (синяя линия) структур в зависимости от содержания Co. Как было замечено ранее, в составе без Co структура ФИМ наиболее энергетически выгодна, этот факт связан с уменьшением (увеличением) концентрации $Mn_2(Mn_1)$ атомов в Al (Mn) подрешетках структуры $B2$, т.е. с изменением доли беспорядка. В результате, появление дефектов в виде химического беспорядка, связанных с неупорядоченностью увеличивает число пар Mn_1-Mn_2 . Эти пары при взаимодействии образуют АФМ магнитную структуру. ΔE_{FIM-FM} увеличивается с добавлением кобальта, а также приводит к стабилизации ферромагнитной структуры. Это выражается в сближении энергии ФИМ и ФМ структур и в смене знака ΔE_{FIM-FM} . С критического значения содержания Co ФМ порядок становится энергетически выгоднее. Это происходит при $x = 0,5$ ($\approx 1,56$ ат. %) для структуры $L2_1$ и $1,5$ ($\approx 4,68$ ат. %) для $B2$ структуры.

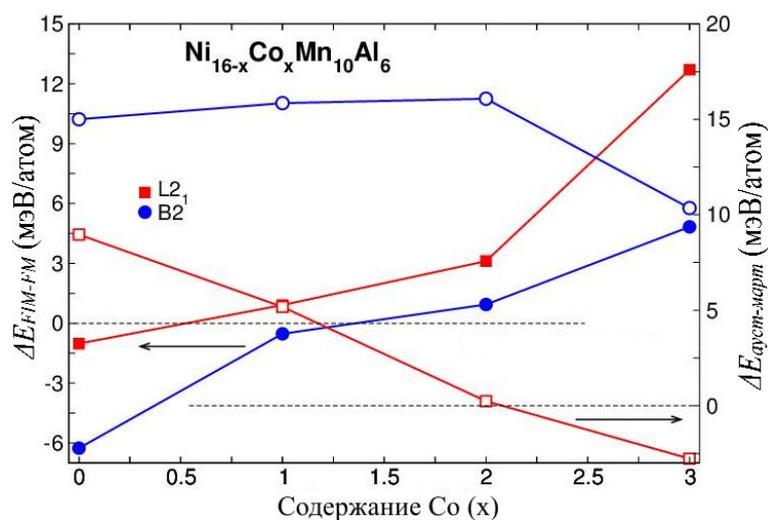


Рисунок 41 – Различия энергий в зависимости от содержания Co в $Ni_{16-x}Co_xMn_{10}Al_6$ ($x = 0, 1, 2, \text{ и } 3$)

Обращая внимание на разницу наклон функции для $B2$ и $L2_1$ структур, мы предположили, что дефекты, связанные с неупорядоченным расположением атомов Mn приводят к инициированию фазового перехода ФИМ-ФМ в аустените сплавов $Ni_{16-x}Co_xMn_{10}Al_6$. Таким образом, для получения кубической фазы с $L2_1$ структурой с ФМ порядком необходимо минимальное количество Co.

Как видно из рисунка 40 разница энергии аустенита и мартенсита $\Delta E_{aust-mart}$ уменьшается с увеличением кобальта, более того она становится отрицательной с $x=2$ (6,25 ат. %) для $L2_1$ структуры. Для $B2$ структуры увеличение кобальта приводит к небольшому увеличению ΔE , что говорит об увеличении температуры мартенситного превращения. Аустенитная фаза стабильна в структуре вплоть до $x=3$. По выше сказанному мы можем сделать вывод, что для подавления мартенситного превращения в $B2$ фазе требуется большее количество кобальта, чем $L2_1$ фазе.

Рассчитанные атомные и полные магнитные моменты для всех составов системы, для мартенситной и аустенитной фаз приведены в таблице 5. Полные магнитные моменты сплавов увеличиваются с содержанием кобальта, что было предсказуемо, так как увеличивается обменное взаимодействие за счет Co-Mn и Ni-Co. Сравнивая магнитные моменты упорядоченной и неупорядоченной фаз мартенсита можно заметить сильный контраст. Магнитный момент $B2$ структуры почти нулевой. Одной из причин такой разницы может быть увеличение пар Ni(Co)-Mn₂ и уменьшение пар Ni(Co)-Mn. Так как в суперячейке, состоящей из 32 атомов, упомянутых пар ровно 8 и 2 соответственно. Магнитные моменты Ni и Co небольшие, а магнитные моменты Mn (Mn₁ и Mn₂)

противоположны по знаку. Рассчитанные полные магнитные моменты для всех сплавов согласуются с магнитными моментами, полученными по данным зависимости $M(H)$.

Таблица 5 – Рассчитанные магнитные моменты атомов и полный магнитный момент сплава $Ni_{16-x}Co_xMn_{10}Al_6$ ($x = 0, 1, 2, \text{ и } 3$) для аустенитной и мартенситной фаз.

сплав	L2 ₁					B2				
	μ_{Ni}	μ_{Co}	μ_{Mn1}	μ_{Mn2}	μ_{tot}	μ_{Ni}	μ_{Co}	μ_{Mn1}	μ_{Mn2}	μ_{tot}
Аустенит										
x=0	0,33	-	3,2	-3,3	3,015	0,014	-	3,24	-3,22	0,004
x=1	0,51	1,25	3,23	3,35	5,15	0,02	-0,91	3,24	-3,19	-0,01
x=2	0,53	1,25	3,21	3,33	5,25	0,56	1,15	3,28	3,27	5,28
x=3	0,55	1,21	3,19	3,33	5,35	0,55	1,13	3,27	3,26	5,37
Мартенсит										
x=0	0,31	-	3,1	-3,15	2,91	0,008	-	3,12	-3,12	0,01
x=1	0,33	0,77	3,1	-3,18	2,99	0,02	-0,39	3,13	-3,11	0,02
x=2	-	-	-	-	-	0,01	-0,08	3,11	-3,10	0
x=3	-	-	-	-	-	0,01	0,03	3,09	-3,09	0

Для изучения влияния кобальта на электронную структуру аустенитной фазы были рассчитаны плотности электронных состояний для изучаемых структур для 2 сплавов: $Ni_{16}Mn_{10}Al_6$ и $Ni_{13}Co_3Mn_{10}Al_6$ (рисунок 42). Плотность состояний рассчитывалась для каждой из структур с учетом энергетически выгодной магнитной структуры. Рассмотрим рисунок 42 (а): общая плотность состояний сплавов отличается незначительно, за исключением пика в зоне проводимости у сплава без Co. Этот пик появляется от $3d$ состояний Mn_2 . Большой и узкий пик ассоциируется с $3d$ состояниями Mn_1 . Легирование кобальтом уширяет пики в зоне проводимости благодаря образованию $3d$ гибридизации $3d$ состояний Co и Mn_1 атомов. Рассмотрим рисунок 42 (б): по сравнению с предыдущим рисунком пик состояний со спином вверх (вниз) становится выше (ниже). Это вызвано с увеличением и уменьшением числа Mn_1 и Mn_2 атомов. Появление разупорядочения в аустените приводит к изменению плотности состояний на уровне Ферми. В таблице 6 представлены плотность состояний на уровне Ферми для обеих структур и энергия Ферми.

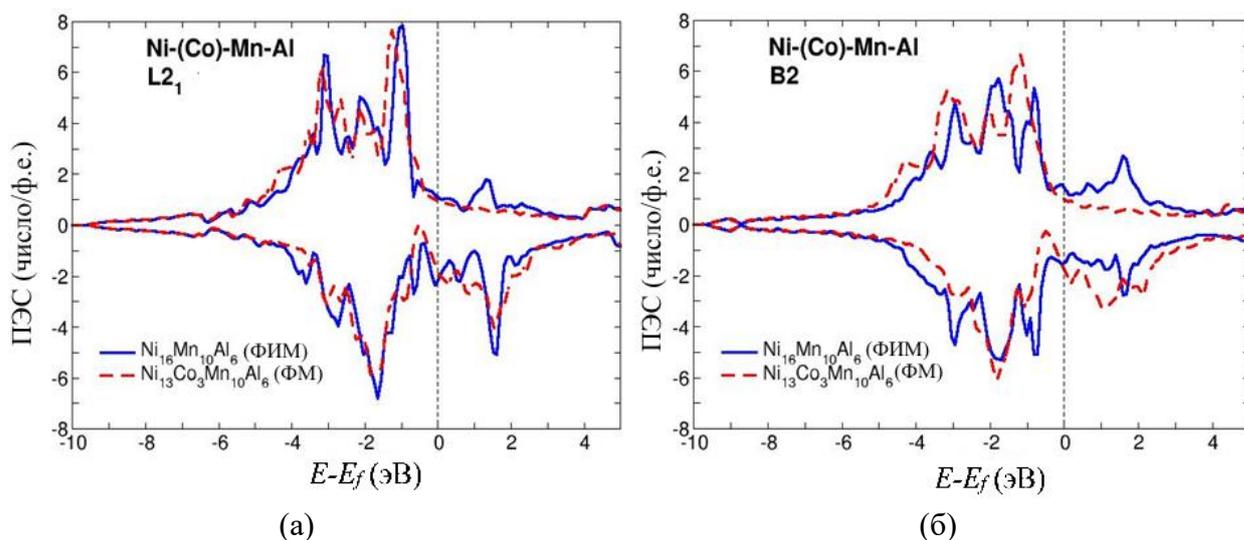


Рисунок 42 – Плотность электронных состояний (ПЭС) для $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ (ФИМ) и $\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ (ФМ).

Таблица 6 – Концентрации электронных состояний спин вверх и спин вниз на уровне Ферми

Сплав	$L2_1$			$B2$		
	$N \uparrow (E_F)$	$N \downarrow (E_F)$	$E_F, \text{эВ}$	$N \uparrow (E_F)$	$N \downarrow (E_F)$	$E_F, \text{эВ}$
$\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$	$\approx 1,092$	$\approx -2,128$	9,416	$\approx 1,428$	$\approx -1,541$	9,414
$\text{Ni}_{13}\text{Co}_3\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$	$\approx 0,953$	$\approx -1,848$	9,239	$\approx 0,952$	$\approx -1,708$	9,256

Теоретически рассчитаны полные магнитные сплава для описанных выше 3 групп сплавов. Экспериментальные магнитные моменты были рассчитаны методом линейной экстраполяции полевой зависимости намагниченности $M(H)$ до 0 Тл (ФМ области M). Как видно из таблицы магнитные моменты сплавов $\text{Co}_{9,5}$, $\text{Co}_{9,7}$, полученные экспериментально в ПМ и ФМ областях отличаются незначительно (4%). Значения ПМ экспериментальных магнитных моментов, более близки к значениям теоретических для случая замещения кобальтом атомов никеля, что говорит о том, что в сплавах системы Ni-Co-Mn-Al с большой вероятностью атомы кобальта находятся в позициях атомов никеля.

На рисунке 43 представлены энергии обменного взаимодействия, рассчитанные методом SPR-KKR (метод Корринги-Кона-Ростокера) с помощью функции Грина. Возрастание ферромагнитного обменного взаимодействия в сплавах с кобальтом подтверждает появление ферромагнитного упорядочения в аустенитной фазе. Основной вклад в энергию вносят пары атомов $\text{Mn}_2\text{-Ni}$, $\text{Mn}_2\text{-Co}$. Более того резкий скачок энергии, по литературным данным, приводит к возрастанию температуры Кюри.

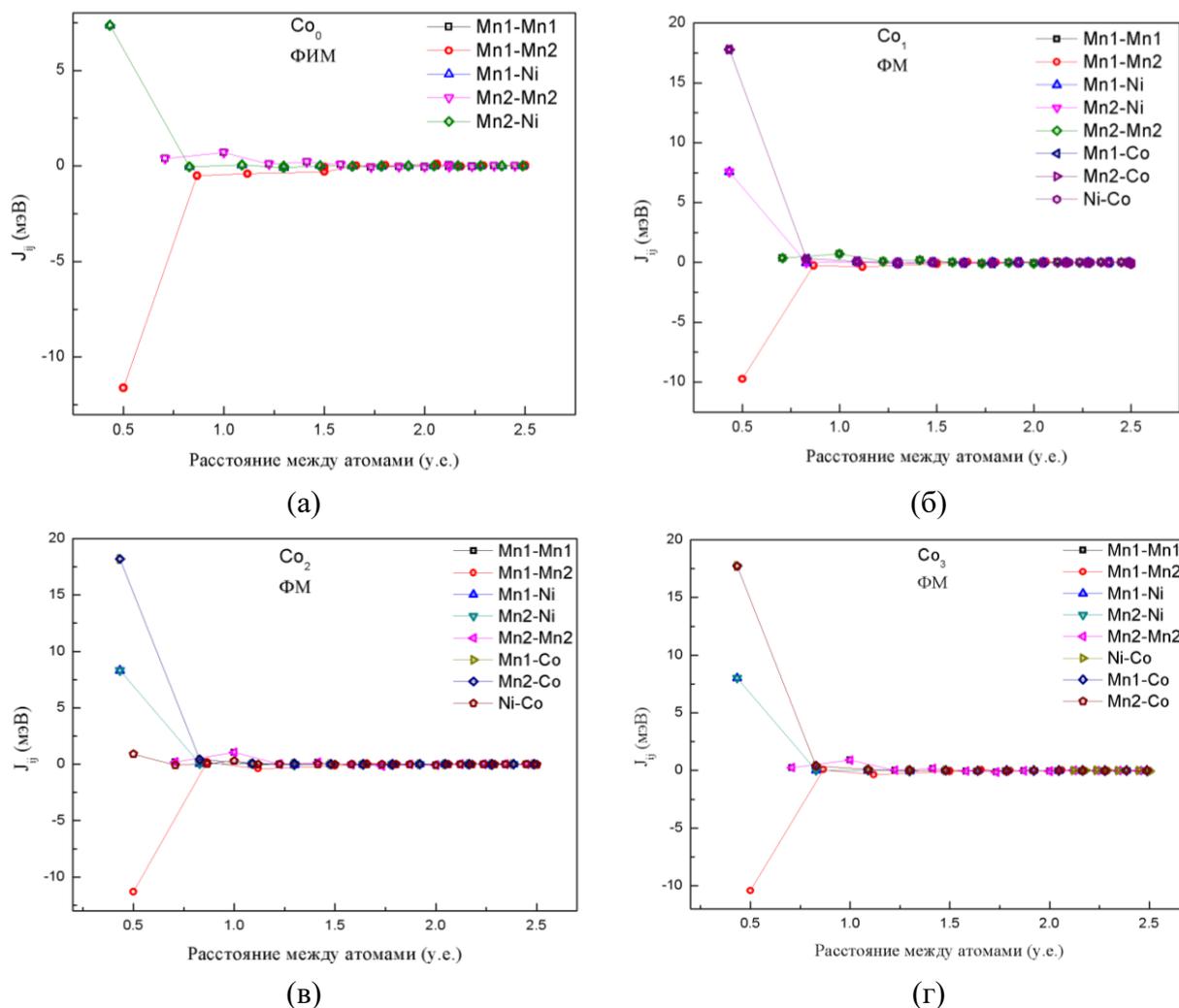
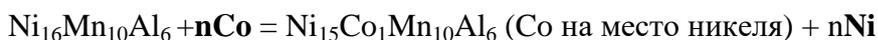


Рисунок 43 – Энергия обменного взаимодействия как функция расстояния между атомами для сплавов Гейслера $\text{Ni}_{16-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$ ($x = 0, 1, 2, \text{ и } 3$)

Для исследования влияния положения Co на позициях атомов Ni, Mn, Al на транспортные, магнитные и структурные свойства сплава Ni-Co-Mn-Al, система была разделена на 3 группы в зависимости от положения атома Co. Исходным составом был сплав $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_{10}\text{Al}_6$. Далее происходило замещение 1 из 3 элементов кобальтом. Сравнивались энергии соответствующие следующим реакциям:



Число атомов кобальта изменялось от 0 до 3. На рисунке 44 представлены зависимости, соответствующим записанным уравнениям. Квадратными точками обозначена энергия исходного сплава с энергией отдельного атома кобальта.

Треугольниками, направленными вверх – энергия сплава, в котором кобальт замещает атома никеля, Кружками - энергия сплава, в котором кобальт замещает атомы марганца, Треугольниками, направленными вверх - энергия сплава, в котором кобальт замещает атомы алюминия. По рисунку видно, что выгоднее образование сплава с кобальтом, где кобальт занимает позиции атома никеля.

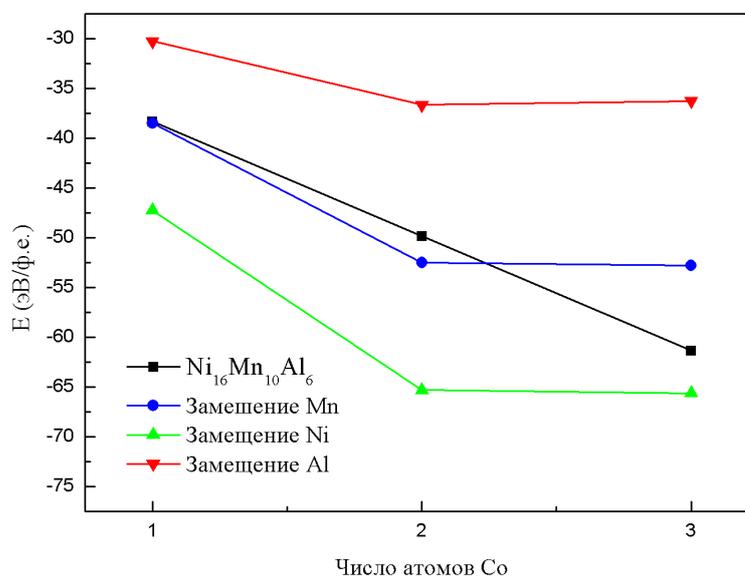


Рисунок 44 –Энергии сплавов в зависимости от числа атомов кобальта

Разница энергий есть ни что иное как энергия, которая требуется, чтобы атом кобальта сел на место атома марганца (никеля, алюминия).

В таблице 7 представлено сравнение полных магнитных моментов (в размерности $\mu_B/\text{ф.е.}$) для сплавов Гейслера системы Ni-Co-Mn-Al, полученное экспериментально и теоретически.

Таблица 7 – Рассчитанные полный магнитный момент сплава $Ni_{16-x}Co_xMn_{10}Al_6$ ($x = 0, 1, 2, \text{ и } 3$) для аустенитной фазы B2 в $\mu_B/\text{ф.е.}$, и экспериментальные результаты

Сплав	Теоретический расчет при замещении Co атомов:			Эксперимент	
	Ni	Mn	Al	Сплав	
x=0	0,004	0,038	0,518	Co ₀	-
x=1	5,16	4,91	4,80	Co _{9,5}	5,25
x=2	5,28	4,34	5,15	Co _{9,7}	5,35
x=3	5,37	5,15	5,41	-	-

Теоретически рассчитаны полные магнитные сплава для описанных выше 3 групп сплавов. Экспериментальные магнитные моменты были рассчитаны методом линейной экстраполяции полевой зависимости намагниченности $M(H)$ до 0 Тл (ФМ области M). Как видно из таблицы магнитные моменты сплавов Co_{9,5}, Co_{9,7}, полученные экспериментально

в ПМ и ФМ областях отличаются незначительно (4%). Значения ПМ экспериментальных магнитных моментов, более близки к значениям теоретических для случая замещения кобальтом атомов никеля, что говорит о том, что в сплавах системы Ni-Co-Mn-Al с большой вероятностью атомы кобальта находятся в позициях атомов никеля.

Глава 5 Исследование влияния легирования Si на структурные и упругие свойства Ni-Mn-Al

5.1 Приготовление образцов и химический анализ сплавов Гейслера системы $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$

Сплавы Гейслера системы $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$) в виде быстрозакаленных лент были получены быстрой закалки из расплава. Образцы сплавов представлены на рисунке 45, шириной $\sim 0,7 - 0,9$ мм и толщиной 15 - 20 мкм.

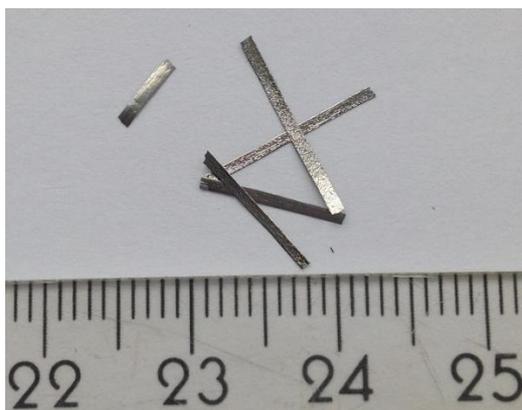


Рисунок 45 – Ленточные образцы сплавов Гейслера $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$)

Химический состав образцов сплавов Гейслера $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$) определялся на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре серии EDX и представлен в таблице 8. Концентрация номинальной и реальной концентрации Ni, Mn полученных образцов отличается от данных по навескам. Это объясняется испарением указанных элементов при индукционной плавке.

Таблица 8 – Концентрации элементов в образцах сплава Гейслера системы $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$)

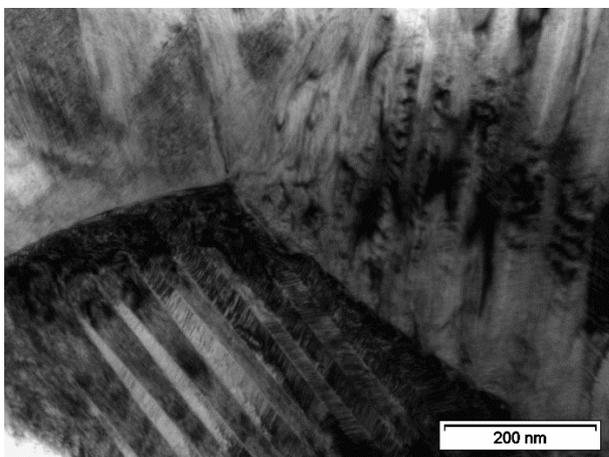
Сплав	Содержание элементов, ат. %			
	Ni	Mn	Al	Si
$\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22}$ (Si_0)	55,90	20,08	24,02	-
$\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21,5}\text{Si}_{0,5}$ ($\text{Si}_{0,5}$)	55,38	20,50	22,98	1,14
$\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$ (Si_1)	56,32	20,80	21,80	1,08
$\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{20}\text{Si}_2$ (Si_2)	54,95	18,52	24,39	2,15
$\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{19}\text{Si}_3$ (Si_3)	56,34	20,87	19,80	2,99

5.2 Исследование структуры быстрозакаленных лент сплавов Гейслера $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$

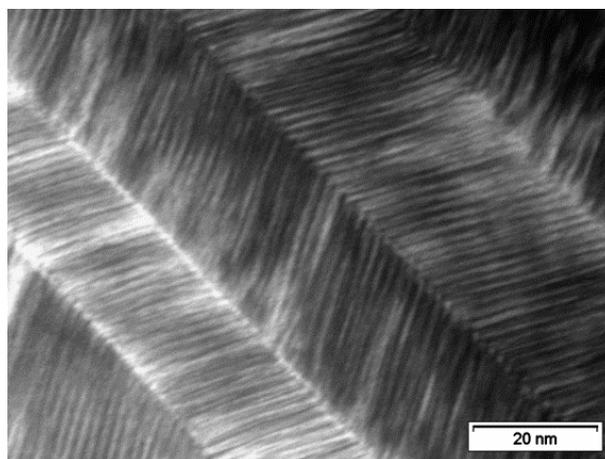
5.2.1 Электронная микроскопия сплавов Гейслера $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$

Структура быстрозакаленных лент была исследована на примере двух образцов лент составов $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$ и $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{19}\text{Si}_3$ на ПЭМ при 300 К. На рисунках 46, 47 показаны микрофотографии, снятые при различном увеличении в светлом поле.

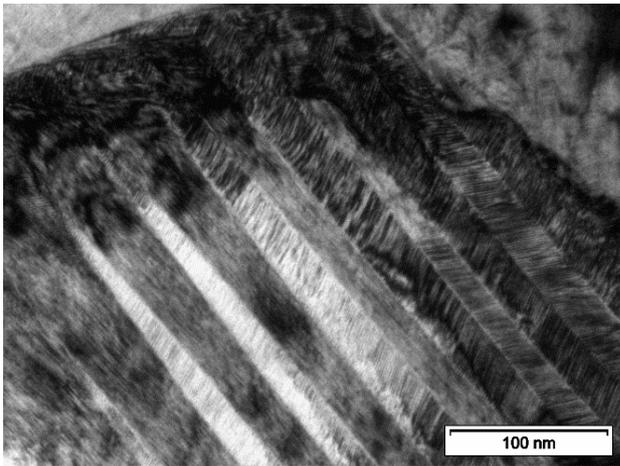
На микрофотографиях видна двойниковая структура мартенсита, размер зерен в образце составляет порядка 1 мкм, а размер двойников – 40 нм. В самих двойниках наблюдается некоторая полосчатость, что говорит о наличии антифазных границ, что характерно для мартенситной фазы. При сравнении микрофотографии рисунок 45 (в), (г), сделанных при одинаковом приближении можно заметить разный размер зерен. Это явление ранее наблюдалось в образцах состава NiAl [1, 2], и связано с неоднородностью химического состава по длине образца, что характерно для сплавов полученных методом быстрой закалки из расплава. Пластины растут преимущественно в длину, и плоская граница сохраняется, это свидетельствует о сдвиговом характере МП.



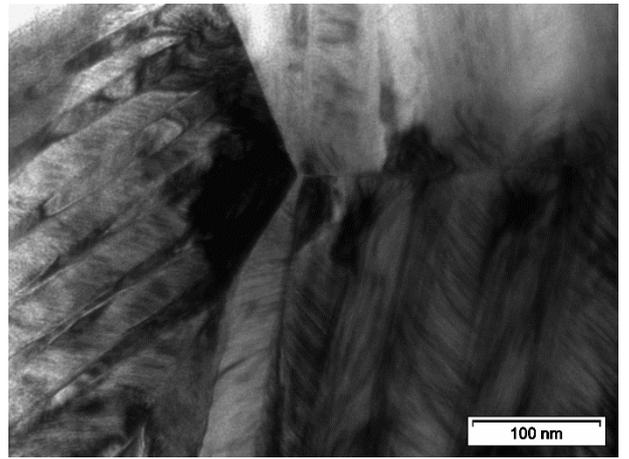
(a)



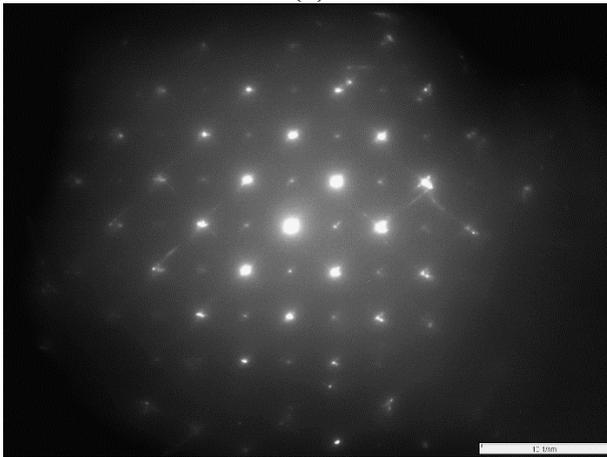
(б)



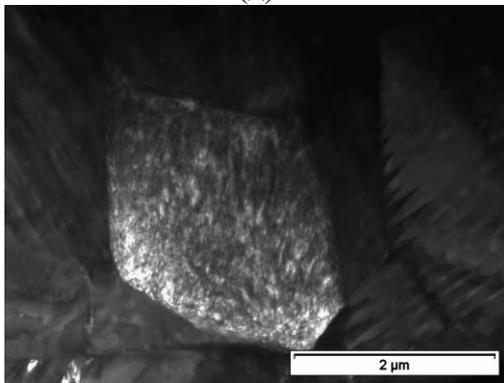
(В)



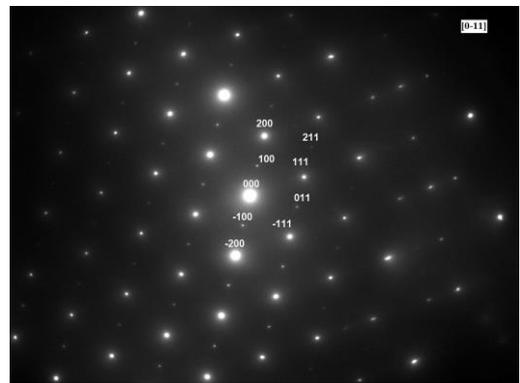
(Г)



(Д)



(е)



(ж)

Рисунок 46 – Микрофотографии ПЭМ ленты $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$, сделанные при разном приближении и электронограмма

На рисунке 46 (б) - (д) изображены микрофотография и электронограмма соответствующей области. На основании полученной рентгенограммы и анализа электронограммы образца $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$ сделан вывод о том, что образец в мартенситном состоянии обладает структурой, упорядоченной по типу $L1_0$ тетрагональной, с параметром решетки $a=0,384$ нм и $c=0,329$ нм.

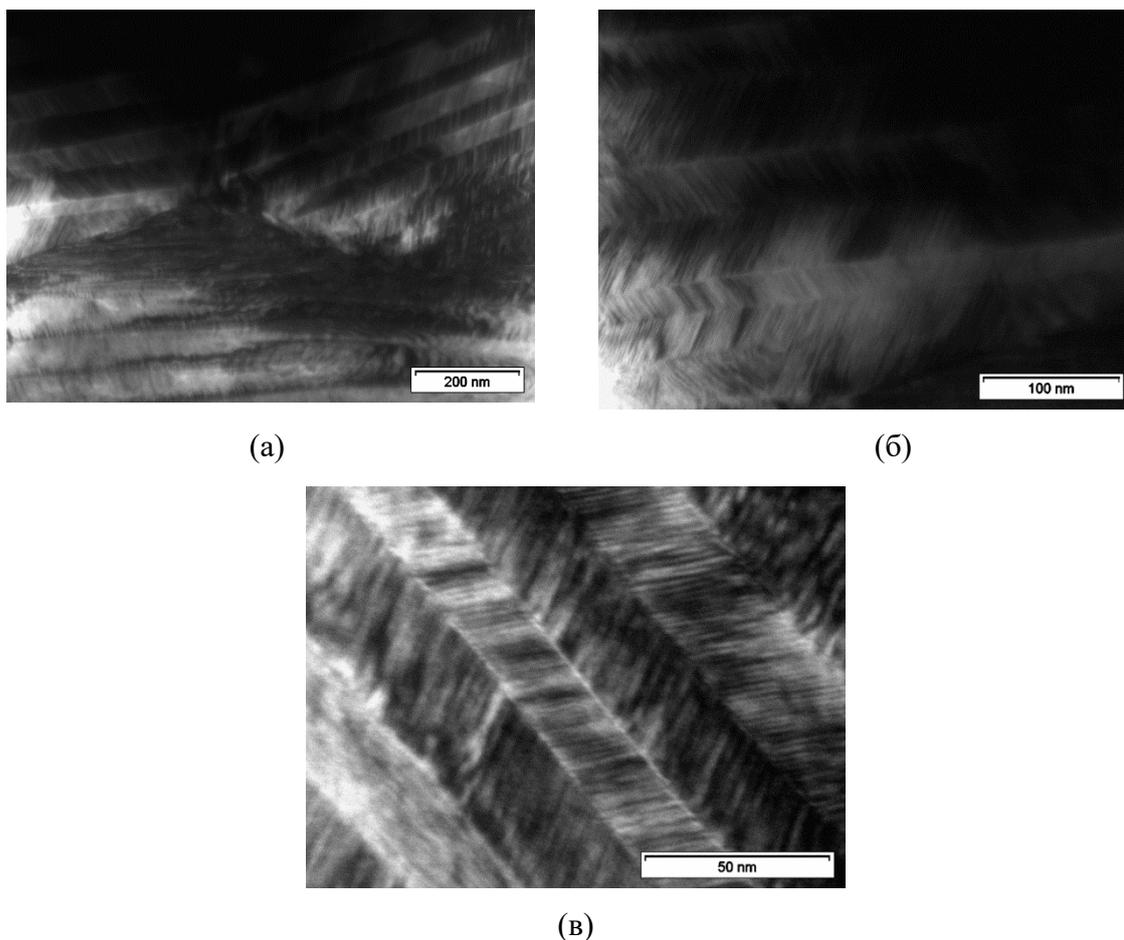
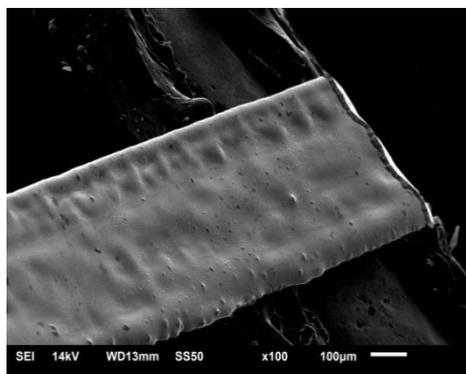


Рисунок 47 - Микрофотографии ПЭМ ленты $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{19}\text{Si}_3$, сделанные при разном приближении

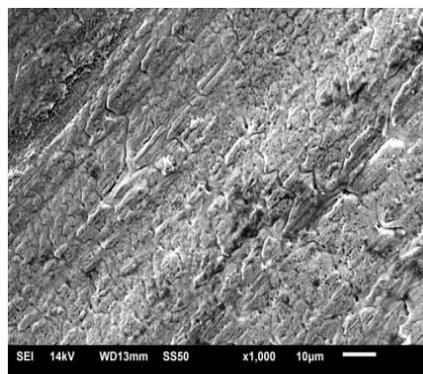
Ни рисунке 47 представлены фотографии образца состава $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{19}\text{Si}_3$ в светлом поле, на которых видна характерная структура двойникового мартенсита. Изменений типа кристаллической структуры, параметров решетки и морфологии мартенсита при увеличении содержания кремния не было выявлено.

Для сравнения структуры образца в толщине ленты и на поверхности было проведено исследование структуры на растровом электронном просвечивающем микроскопе JSM - 6610LV в режиме вторичных электронов, с напряжением 14 кВ, расстоянием до образца 12 – 13 мм. Образец был поломан на 2 части, так, чтобы в микроскопе отображалась контактная поверхность ленты на рисунке 47 (а), (б), которая непосредственно прилегала к барабану при спиннинговании и торцовая поверхность излома, как видно на рисунке 47 (в). По фотографии установлен размер зерен – около 12 мкм, толщина образца – 18 мкм. На снимке контактной поверхности видны «воздушные карманы», характерные для лент, полученных этим методом и значительно влияющие на их свойства. Фазовый состав контактной и свободной сторон $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22}$ одинаков.

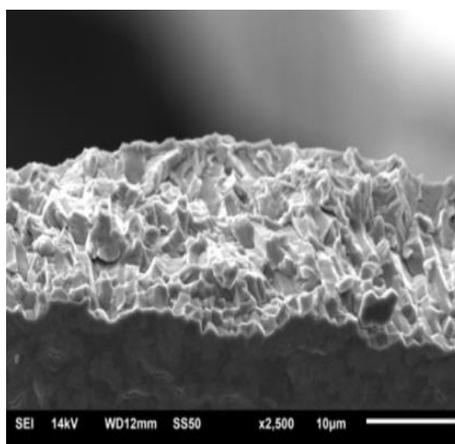
Текстура значительно более острая на контактной стороне, что характерно для быстрозакаленных лент.



а



б



в

Рисунок 48 – РЭМ ленты $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$ а), б) контактная поверхность ленты; в) поверхность излома

На рисунке 49 представлена микроструктура среза образца $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{20}\text{Si}_2$, полученная при помощи микроскопа Carl Zeiss при разном приближении и в псевдоцвете. В снятом микроскопом срезе можно увидеть, что структура быстрозакаленной ленты однородна и не содержит включений.

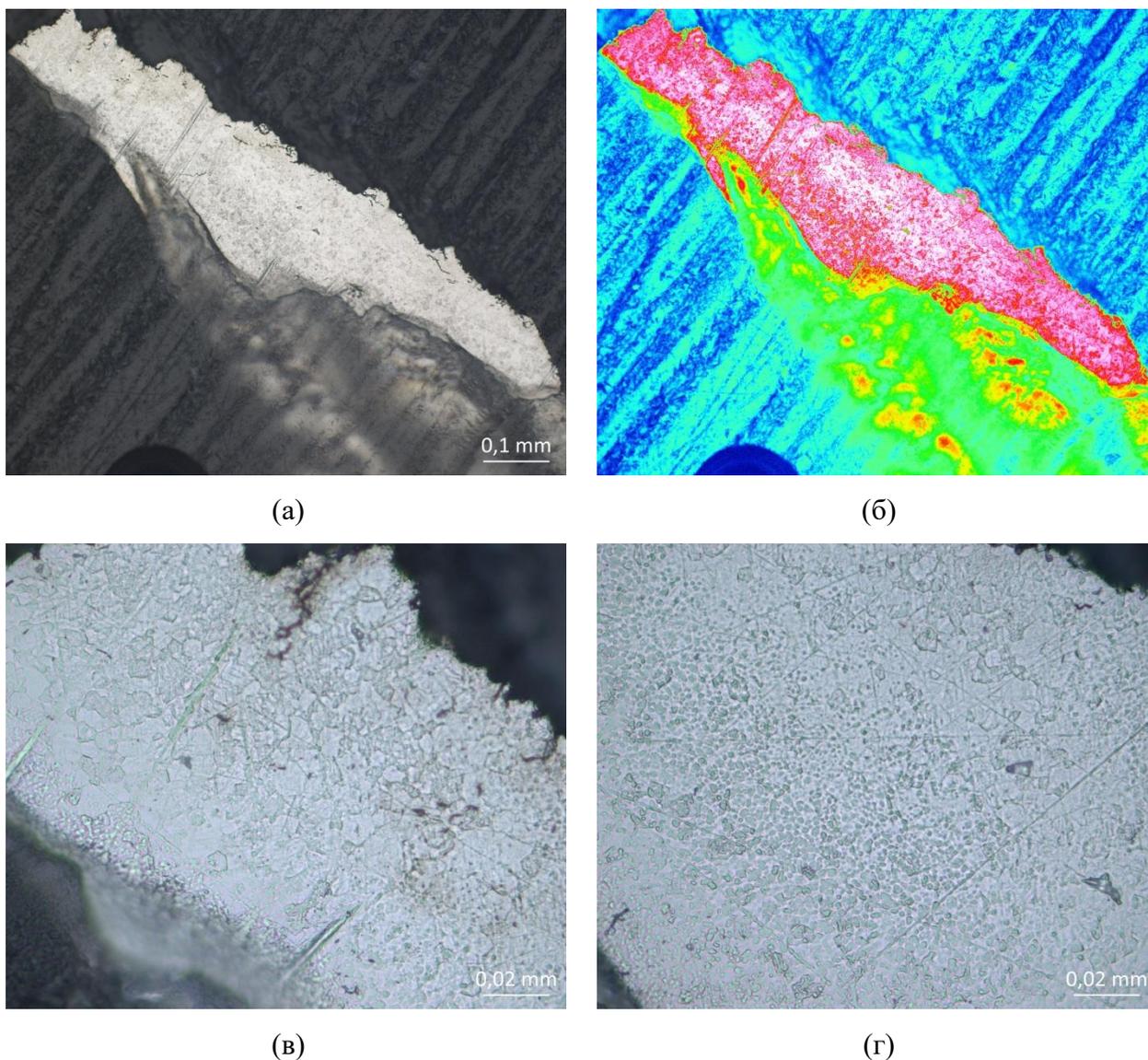


Рисунок 49 – Микроструктура образца $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{20}\text{Si}_2$, (а), (в), (г) – при разном приближении, (б) – в псевдоцвете.

5.2.2 Рентгеноструктурный анализ сплавов Гейслера Ni-Mn-Al-Si

Дифрактограммы для сплавов Гейслера системы Ni-Mn-Al-Si снимались с излучением $\text{Cu} - K\alpha$, с длиной волны $\lambda=0,1548$ нм при комнатной температуре. Отражения на дифрактограмме соответствуют тетрагональной мартенситной $L1_0$ фазе и кубической аустенитной $B2$ фазе. Анализ показал, что пространственная группа $L1_0$ фазы- $P4/mmm$, $a=0,384$ нм, $c=0,329$ нм, $c/a=0,865$.

При рассмотрении рентгенограмм (рисунок 50) других сплавов заметно, что чем ближе к комнатной температуре расположен мартенситный переход, тем больше интенсивность рефлексов, соответствующих кубической фазе наблюдается на дифрактограмме.

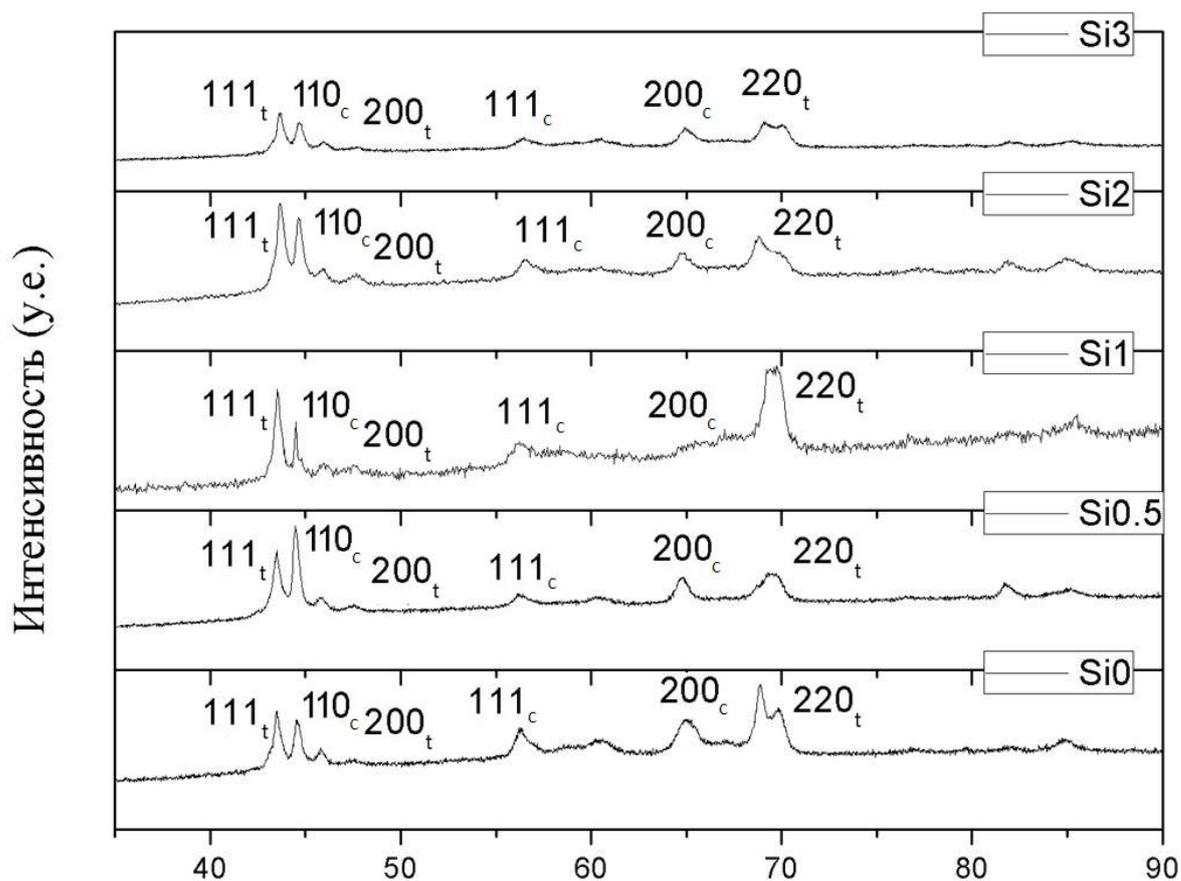


Рисунок 50 – Дифрактограммы быстрозакаленных сплавов Гейслера системы $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$)

5.3 Исследования мартенситных превращений методом ДСК

Результаты проведения экспериментов методом ДСК приведены на рисунке 51 в виде температурных зависимостей теплового потока для образцов $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$). Полученные экспериментальные графики подтверждают наличие мартенситного превращения в лентах каждого состава. Характеристические температуры для каждого из образцов для удобства приведены в таблице 9. Мартенситное превращение в сплавах $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$) протекает с выделением тепла, тогда как превращение, обратное мартенситному, с поглощением тепла. Немонотонная зависимость характеристических температур мартенситного превращения вызвана тем, что номинальный состав отличается от реального.

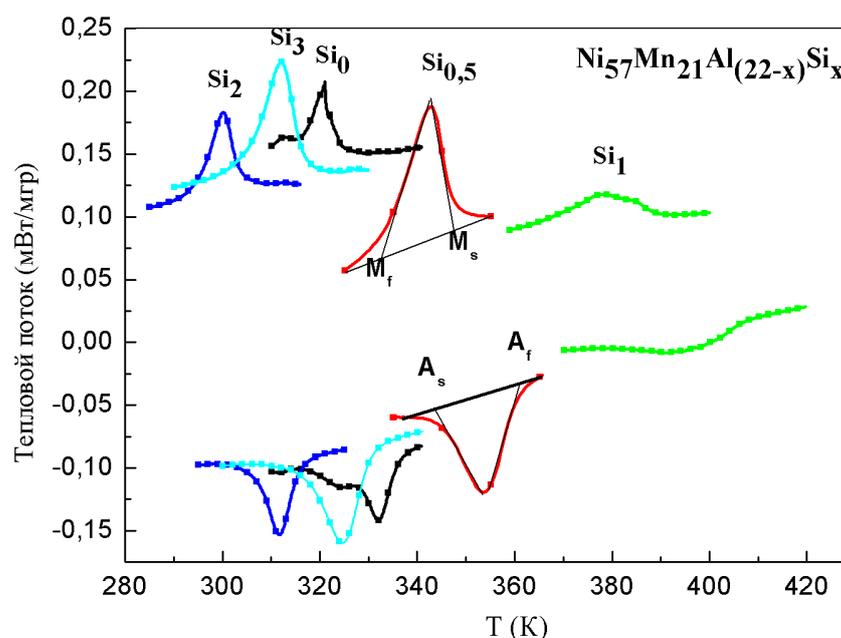


Рисунок 51– Температурная зависимость теплового потока сплавов $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$)

Таблица 9 – Характеристические температуры $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$, определенные по данным метода ДСК

Сплав	Температуры превращения, К				
	M_s	M_f	A_s	A_f	T_m
$\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22}(\text{Si}_0)$	348	333	343	360	354
$\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21,5}\text{Si}_{0,5}(\text{Si}_{0,5})$	327	313	324	341	334
$\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1(\text{Si}_1)$	391	359	376	408	400
$\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{20}\text{Si}_2(\text{Si}_2)$	310	294	307	318	314
$\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{19}\text{Si}_3(\text{Si}_3)$	318	303	310	331	325

В таблице 10 приведены расчеты энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) мартенситного превращения в образцах по данным измерения скрытой теплоты превращения аустенитного и мартенситного превращений ($\Delta Q_M, \Delta Q_A$).

Таблица 10 – Термодинамические характеристики мартенситных превращений

Сплав	Функции состояния			
	ΔQ_M , Дж/кг	ΔQ_A , Дж/кг	ΔH , Дж/кг	ΔS , Дж/(кг*К)
Si_0	4909	-4495	4702	13,282
$\text{Si}_{0,5}$	2682	-2986	2825	8,458
Si_1	1946	-1689	1517	3,793
Si_2	2069	-3477	2773	8,831
Si_3	4729	-4277	4503	13,855

5.4 Исследования транспортных свойств сплавов Гейслера $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$

Температурная зависимость электросопротивления сплавов $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ (0; 0,5; 1; 2; 3) представлена на рисунке 52. При температурах от 100 до 280 К электросопротивление убывает с возрастанием температуры, что говорит о полупроводниковой природе транспортных свойств мартенситной фазы. Аустенитная фаза обладает металлическим характером электросопротивления. Подобное поведение наблюдается также в других системах сплавов Гейслера. При определении характеристических температур МП по данным графикам и сравнении с данными ДСК анализа найдена прямая зависимость. Различия температур находятся в интервале 2-5 К. Для ДСК образцом служил набор кусочков ленты, тогда как для измерения электросопротивления 1 ленточка.

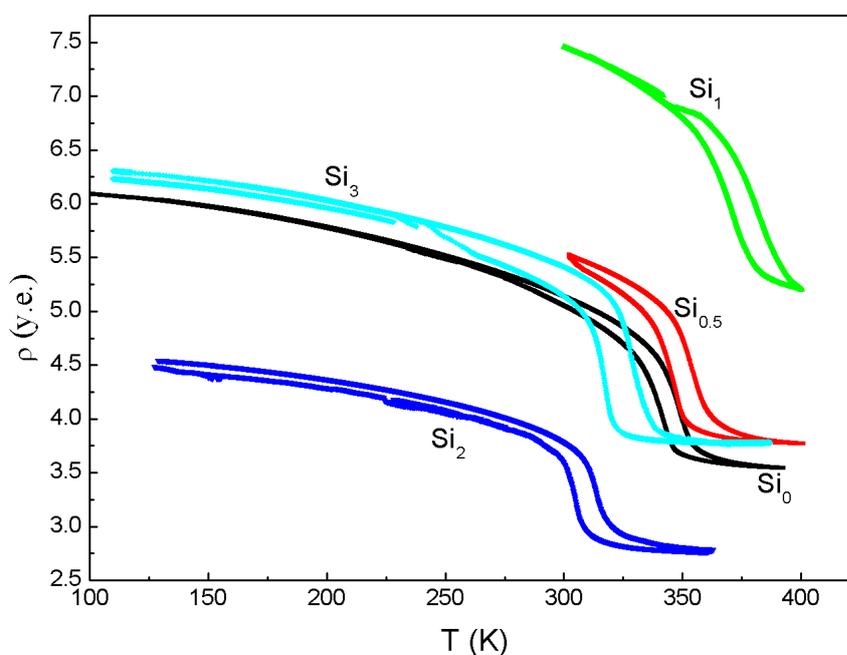


Рисунок 52 – Температурная зависимость электросопротивления сплавов $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ (0; 0,5; 1; 2;3)

5.5 Исследования термомеханических свойств сплавов Гейслера $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$

температурные зависимости изгибной деформации лент $\varepsilon=f(T)$ в диапазоне температур от 290 К до 430 К и нагрузках от 22 до 130 МПа для образцов $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 3$). представлены на рисунке 53 (а - г). Для каждого образца график температурной зависимости деформации обнаруживает гистерезис прямого и обратного фазового перехода, что свидетельствует о наличии мартенситного превращения.

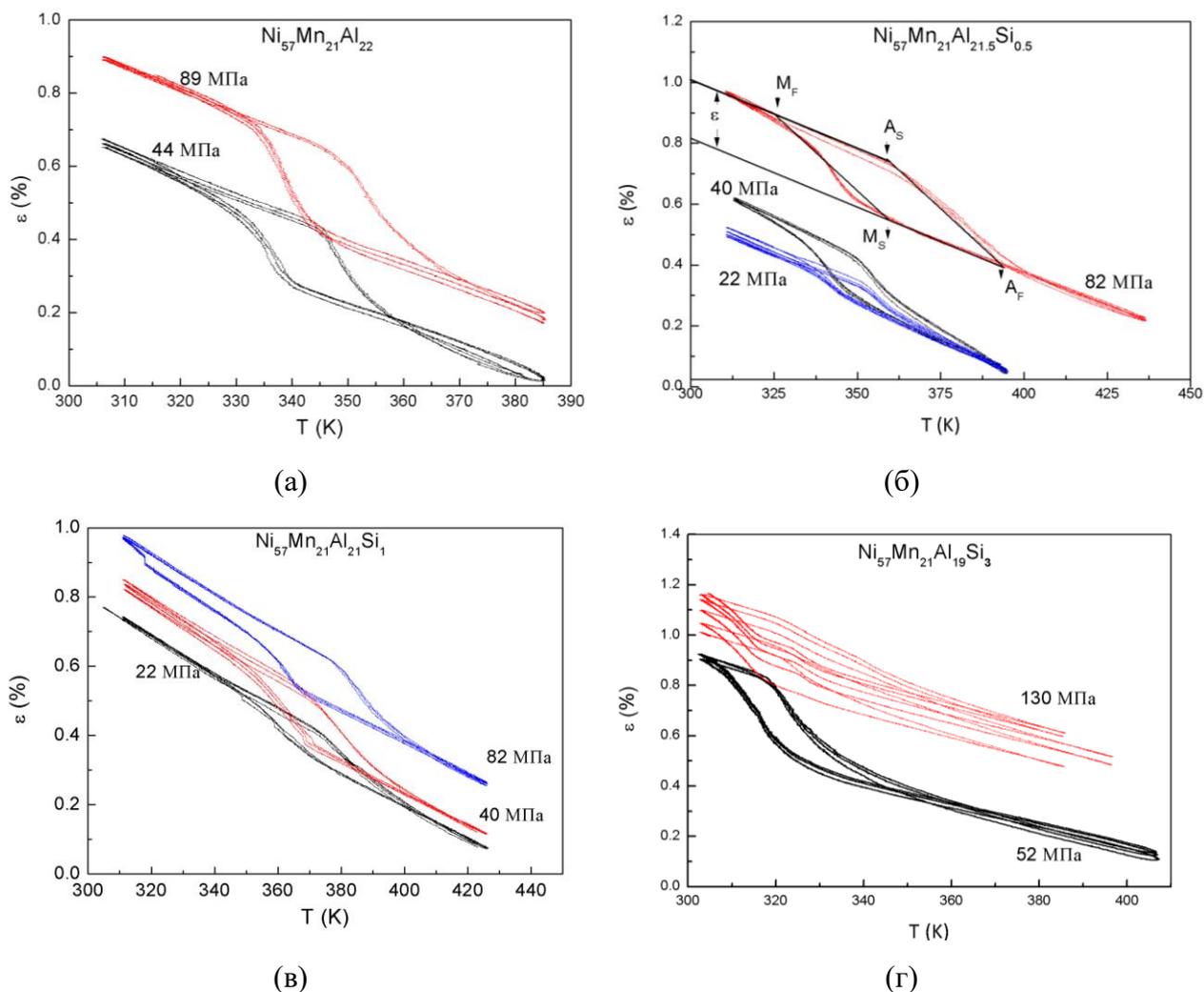


Рисунок 53 (а-г) – Температурная зависимость изгибной деформации для сплавов $Ni_{57}Mn_{21}Al_{22-x}Si_x$ ($x=0; 0,5; 1; 3$)

По температурным зависимостям изгибной деформации от нагрузки были определены температуры фазовых превращений M_S , M_F , A_F , A_S , обратимые деформации $\Delta\varepsilon$, величина общей (упругой, пластической и псевдопластической) деформации в аустените ε_A и в мартенсите ε_M в зависимости от нагрузки.

Рассчитана энергетическая насыщенность сплава – энергия, высвобождающаяся при реализации эффекта памяти формы:

$$W = \sigma * \Delta\varepsilon,$$

Где σ – приложенная нагрузка, МПа;

$\Delta\varepsilon$ – обратимая деформация, %.

Определена функциональная жесткость – отношение напряжений к величине суммарной деформации при температуре ниже M_f :

$$E_{\phi} = \sigma / \varepsilon_m$$

Где σ – приложенная нагрузка, МПа;

ε_m – обратимая деформация, %.

Таблица 11 – Характеристики сплавов Гейслера системы $Ni_{57}Mn_{21}Al_{22-x}Si_x$ ($x=0; 0,5; 1; 3$)

Сплав	σ , МПа	$\Delta\varepsilon$, %	ε_m , %	ε_A , %	M_s , К	M_f , К	A_s , К	A_f , К	W , МДж/м ³	E_{ϕ} , МПа
Si ₀	44	0,24	0,53	0,18	339	334	344	355	0,105	8301
	89	0,29	0,72	0,31	343	335	348	363	0,258	12361
Si _{0,5}	22	0,08	0,39	0,16	345	335	350	359	0,017	5641
	40	0,17	0,61	0,09	348	338	351	360	0,068	6557
	82	0,2	0,96	0,38	351	339	360	400	0,164	8541
Si ₁	29	0,13	0,16	0,58	368	353	372	393	0,037	5000
	52	0,19	0,19	0,71	368	357	373	395	0,098	7323
	108	0,19	0,35	0,97	368	361	383	398	0,205	11134
Si ₃	52	0,32	0,9	0,35	323	305	318	332	0,166	5777
	130	0,19	1,09	0,6	315	307	322	344	0,247	11926

По результатам исследований выявлено, что температуры фазовых превращений из мартенсита в аустенит имеют тенденцию повышаться при приложении нагрузки. Это связано с тем, что при приложении напряжений, у материала начинает исчерпываться ресурс возвратимой деформации, в результате обратное фазовое превращение осложняется. В соответствии с термодинамикой термоупругого превращения необходимо придать большую степень перегрева, чтобы перейти из аустенит, а мартенсит. На основании таких рассуждений, можно сделать вывод, что при переходе из аустенита в мартенсит ширина петли гистерезиса по температуре должна смещаться в область более высоких температур, но не расширяться по температуре, что и наблюдается в образцах.

В таблице 12 приведены характеристические температуры для всех быстрозакаленных лент $Ni_{57}Mn_{21}Al_{22-x}Si_x$ ($x=0; 0,5; 1; 3$), вычисленные по уравнению Клазиуса - Клапейрона, при нулевой нагрузке на образец:

$$dp/dT = \Delta H_{\text{фп}} / (T_{\text{фп}} \cdot \Delta v), \quad (28)$$

где $\Delta H_{\text{фп}}$ - изменение энтальпии при фазовом переходе;

$T_{\text{фп}}$ - температура фазового перехода;

$\Delta v_{\text{фп}}$ - изменение мольного объема при переходе.

Проинтегрируем $F(x)$, предварительно сделав замену $\Delta H_{\text{фп}}/\Delta v_{\text{фп}}$ через c .

$$\int dp = \int \frac{c}{T} dT$$

$$p = \ln T_{\text{фп}} + c. \quad (29)$$

На рисунке 54 изображено построение аппроксимированной функции $p=f(\ln T)$ по вычисленным значениям логарифмов температур конца прямого мартенситного превращения M_{fi} для сплава $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{21}\text{Si}_1$ под различными нагрузками, формула (29). Значение температуры конца мартенситного превращения без нагрузки M_{f0} определяется как пересечения функции $p=f(\ln T)$ с осью $\ln T$.

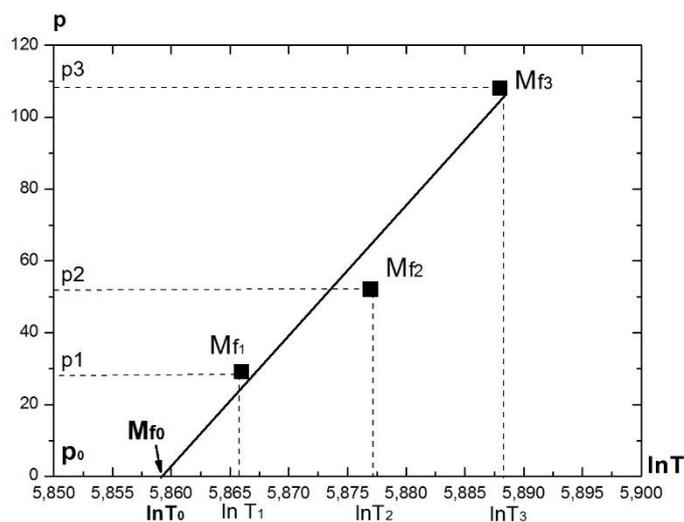


Рисунок 54 – Определение температуры при нулевых напряжениях

В таблице 12 приведены значения характеристических температур, определенные разными методиками: по термомеханическим графикам, по температурной зависимости теплового потока, по температурной зависимости электросопротивления. Общая зависимость изменения характеристических температур в зависимости от содержания

Кремния носит одинаковый немонотонный характер. Различие одних и тех же температур при разных подходах их определения связана с различием свойств образцов, используемых для экспериментального исследования.

Таблица 12 – Таблица характеристических температур, определенных разными методами

Сплав	σ , Мпа	M_s	M_f	A_s	A_f
Ni ₅₇ Mn ₂₁ Al ₂₂	44	339	334	344	355
	89	343	335	348	363
	0	335	332	339	347
	$\Delta H(T)$	348	333	343	360
	$\rho(T)$	350	335	334	347
Ni ₅₇ Mn ₂₁ Al _{21.5} Si _{0.5}	22	345	335	350	359
	40	348	338	351	360
	82	351	339	360	400
	0	342	333	344	353
	$\Delta H(T)$	327	313	324	341
Ni ₅₇ Mn ₂₁ Al _{21.5} Si ₁	$\rho(T)$	352	335	335	352
	29	368	353	372	393
	52	368	357	373	395
	108	368	361	383	398
	0	368	343	366	390
Ni ₅₇ Mn ₂₁ Al ₁₉ Si ₃	$\Delta H(T)$	391	359	376	408
	$\rho(T)$	394	364	360	390
	52	323	305	318	332
	130	315	307	322	344
	0	327	307	315	324
Ni ₅₇ Mn ₂₁ Al ₁₉ Si ₃	$\Delta H(T)$	318	303	310	331
	$\rho(T)$	330	315	308	321

5.6 Изучение двухстороннего эффекта памяти формы в сплаве Ni₅₇Mn₂₁Al₂₁Si₁

Для изучения ДЭПФ проводились «тренировки» образца деформацией. В данной работе проводилось исследование термоциклирования образца при начальной

деформации изгиба с радиусом изгиба 0,78 см при температуре ниже M_f и последующем нагреве выше температуры A_f . При прохождении 1 термоцикла радиус изгиба увеличивается в 2 раза и становится 1,43 см, это связано с влиянием остаточных деформаций. Изменение радиуса и протекание ДЭПФ при термоциклировании выше температуры A_f и ниже температуры M_f проиллюстрировано на рисунке 55.

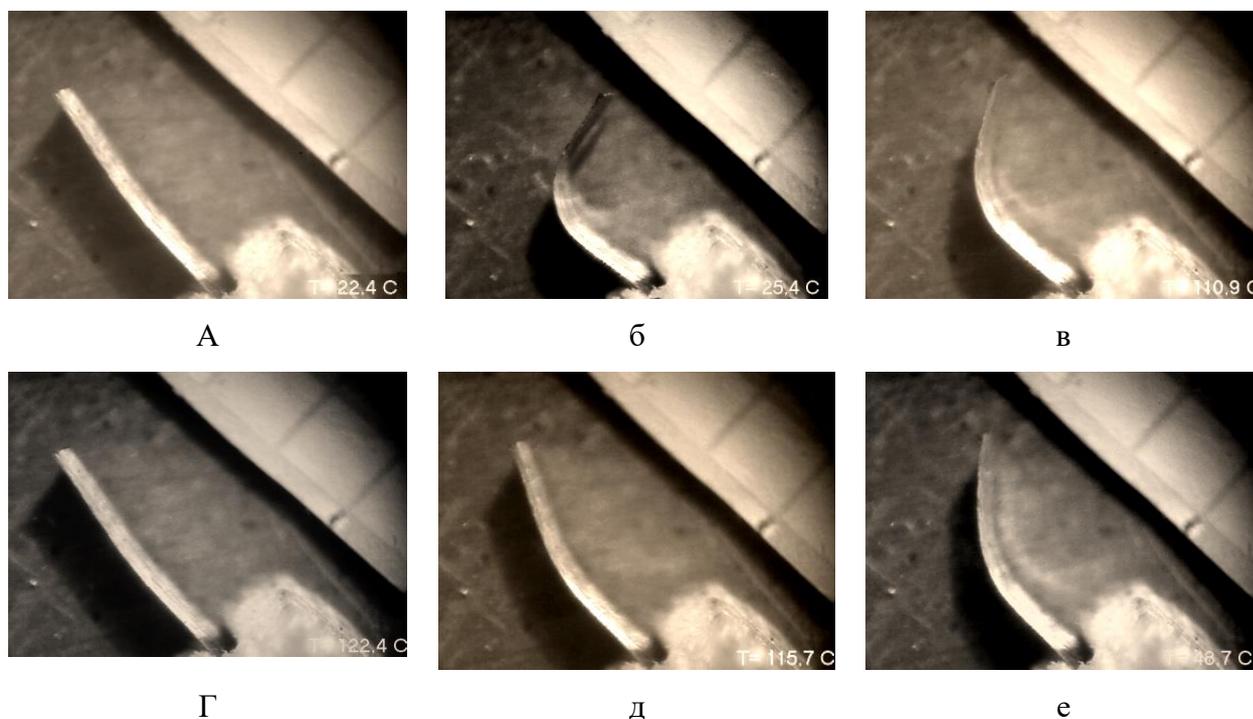


Рисунок 55 – Схема ЭПФ и ДЭПФ при 1 термоцикле сплава Гейслера $Ni_{57}Mn_{21}Al_{21}Si_1$

Лента одним концом закреплялась в держатель (а), ей придовалась деформация изгибом при комнатной температуре в мартенситном состоянии (б), при нагреве лента, засчет протекания обратного мартенситно превращения, лента начинала восстанавливать исходную форму (в) и выше температуры A_s полностью восстанавливала исходную форму (г). при последующем охлаждении образец стремился к восстановлению деформированной формы (д), что ему частично удалось сделать (е). Интересным фактом является то, что образец натренировался на двухсторонний эффект памяти всего за однократное деформирование.

Радиус изгиба на протяжении последующих термоциклов остается в районе 1,52 см с очень медленным увеличением, следовательно, уменьшением изгибной деформации. Относительная изгибная деформация ($\epsilon_{ДЭПФ}$) двустороннего эффекта памяти формы вычисляется по формуле:

$$\Delta\epsilon_{ДЭПФ} = \epsilon_M - \epsilon_A, \quad (30)$$

где ε_M – деформация ленты в мартенситном состоянии,
 ε_A – деформация в аустенитном состоянии.

Односторонний эффект памяти формы протекает полностью с восстановлением формы деформированного изначально в мартенситном состоянии и восстановленного при нагреве в аустенитном состоянии, поэтому $\varepsilon_A=0$.

Зависимость относительной изгибной деформации ДЭПФ от количества термоциклов показана на рисунке 56. Построена на основании экспериментально измеренных радиусов кривизны в программе AutoCAD по фотографиям, снятых на оптической установке.

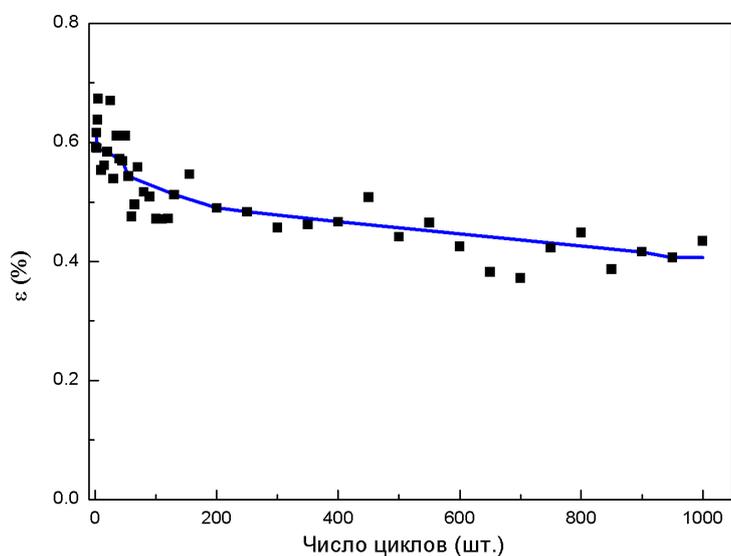


Рисунок 56 – Зависимость относительной изгибной деформации ДЭПФ от количества термоциклов сплава Гейслера $Ni_{57}Mn_{21}Al_{21}Si_1$

Причиной ЭПФ является ориентированный рост кристаллов мартенсита. В результате происходит накопление неупругих макроскопических деформаций. При нагреве возврат неупругой деформации происходит вследствие движения межфазных границ.

Вероятно, что причиной эффекта памяти формы в лентах $Ni_{57}Mn_{21}Al_{21}Si_1$ при протекании термоупругого мартенситного превращения является образование дефектов решетки, по-видимому дислокаций, которые создаются на некоторых участках образца при термоциклировании т.е. перестройке решетки из высокотемпературной кубической в низкотемпературную тетрагональную и обратно. В отличие от двойниковых границ, которые так же являются дефектами решетки и при мартенситном переходе зарождаются

и движутся, создавая, «обратимую» или «квазипластическую» деформацию, матрицы дислокаций не и исчезают при обратном превращении, а наследуются решеткой аустенитной фазы, создавая в объеме образца поле внутренних напряжений. Деформируясь в этом поле напряжений при структурном переходе, образец многократно обратимо меняет свою форму.

5.7 Результаты первопринципных расчетов

Для углубления понимания влияния Кремния на структурные и упругие свойства сплавов Гейслера состава $\text{Ni}_{18}\text{Mn}_7\text{Al}_{7-x}\text{Si}_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 6$) был выполнен расчет при помощи программного пакета VASP при входящих параметрах, описанных в главе 2.

Для оценки равновесного параметра решетки, мы произвели аппроксимацию данных $E(a)$ уравнением состояния Бирч-Мернагана:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}$$

Где E – полная энергия;

V_0 – первоначальное значение объема;

V – Значение объема после деформации;

B_0 – модуль всестороннего сжатия:

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{P=0}$$

B'_0 – производная модуля всестороннего сжатия:

$$B'_0 = \left(\frac{dB}{dP} \right)_{P=0}$$

В таблице 13 представлены значения равновесного параметра решетки аустенита (a_0), тетрагонального искажения кубической решетки c/a , а также коэффициента всестороннего сжатия (B_0).

Таблица 13 – Равновесный параметр решетки (a_0), коэффициент всестороннего сжатия (B_0) для сплавов $Ni_{18}Mn_7Al_{7-x}Si_x$ ($x=0, 1, 2, 3, 6$)

Сплав	$a_0, \text{Å}$	c/a	$B_0, \text{ГПа}$
Si ₀	5,768	1,25	165
Si _{0,5}	5,756	1,25	169,2
Si ₁	5,744	1,25	172,6
Si ₂	5,733	1,3	176,4
Si ₃	5,696	1,3	176,4

Равновесный параметр решетки a незначительно уменьшается при увеличении концентрации Si, что связано с меньшим атомным радиусом Si по отношению к Al, которого он замещает. В мартенсите соотношение c/a незначительно увеличивается, что находится в согласии с литературными данными для сплавов. Коэффициент всестороннего сжатия увеличивается при увеличении содержания кремния.

Выводы:

1. Теоретически показано и экспериментально подтверждено: при легировании сплавов Гейслера системы Ni-Mn-Al кобальтом, последние преимущественно замещают позиции Mn, что приводит к уменьшению параметров решетки и соотношения c/a в мартенситной фазе; тип кристаллической решетки в высокотемпературной фазе остается без изменений, при этом частично упорядоченная структура типа $B2$ энергетически более выгодна.

2. Результаты теоретических расчетов магнитных свойств показали, что в сплаве Co_0 более выгодным является некомпенсированное антиферромагнитное упорядочение. При легировании атомами Co сплавы системы Ni-Mn-Co-Al обладают энергетически выгодным ферромагнитным упорядочением в обоих структурных типах. Это объясняется тем, что при легировании кобальтом возникает сильное обменное взаимодействие между Co и соседними магнитными атомами. При этом увеличение содержания кобальта приводит к увеличению намагниченности и смещению температуры Кюри.

3. Теоретические исследования зависимости магнитных свойств от позиции Co при замещении показали, что во всем интервале концентраций кобальта для сплавов $Ni_{50-x}Co_xMn_{31+y}Al_{19-y}$ ($x = 0 - 10$, $y = 0 - 3$) характерен ферромагнитный тип упорядочения, более того положение атома Co не оказывает существенного влияния на электронную структуру.

4. Установлено, что при легировании сплавов Гейслера системы Ni-Mn-Al кобальтом в интервале концентраций $<9,5$ ат. % температура мартенситного превращения смещается в сторону более высоких температур и его температурный гистерезис значительно увеличивается. В сплавах с содержанием кобальта 9,5 ат. % и выше мартенситное превращение подавляется. Теоретический расчет показал рост полной энергии мартенситной фазы с увеличением содержания Co, что объясняет отсутствие мартенситного превращения.

5. Теоретические расчеты показали, что замещение алюминия кремнием не изменяет тип кристаллической структуры аустенитной и мартенситной фаз в сплавах Гейслера системы $Ni_{57}Mn_{21}Al_{22-x}Si_x$. Равновесный параметр решетки a высокотемпературной фазы уменьшается с увеличением числа атомов Si на ячейку, соотношение c/a низкотемпературной фазы возрастает. Установлено, что коэффициент всестороннего сжатия значительно возрастает при замещении Al атомами Si и достигает значений $B_0=176.4$ ГПа.

6. Экспериментальные исследования влияния легирования Si на транспортные и упругие свойства сплавов Гейслера системы $\text{Ni}_{57}\text{Mn}_{21}\text{Al}_{22-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$) показали: замещение Al атомами Si оказывает незначительное влияние на значения удельного электросопротивления; легирование Si увеличивает величину обратимой деформации; обнаружены эффект памяти формы, а также двойной эффект памяти формы, не требующие предварительной «тренировки» образца.

Список использованных источников

- [1] K. Ullakko *et al*, Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals // Appl. Phys. Lett. 1996 (1996) 69.
- [2] Y. Sutou *et al*, Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys // Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 4358.
- [3] R. Kainuma *et al*. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation // Nature 439 (2006) 957.
- [4] R. Kainuma, H. Nakano, K. Ishida, Martensitic transformations in NiMnAl β phase alloys // Metall. Mater. Trans. A27 (2001) 4153.
- [5] V. K. Srivastava *et al*, Structural and magnetic phenomena in Ni₅₃Mn₂₅Al₂₂ thin film prepared by rf magnetron sputtering // Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 114101.
- [6] J. Liu *et al*, Large magnetostrain in polycrystalline Ni–Mn–In–Co // Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 232515.
- [7] D.Y. Cong *et al*, Phase diagram and composition optimization for magnetic shape memory effect in Ni–Co–Mn–Sn alloys // Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 021908.
- [8] S.Y. Yu *et al*, Magnetic field-induced martensitic transformation and large magnetoresistance in NiCoMnSb alloys // Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 242501.
- [9] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler Compounds, Prog. In Solid St. Chem. vol. 39 (2011) 1-50.
- [10] Y. Sutou *et al*. Ordering and Martensitic Transformations of Ni₂AlMn Heusler Alloys // Metall. and mat. Trans. A Volume 29A (1998) 2225.
- [11] F. Gejima *et al*. Magnetic Transformation of Ni₂AlMn Heusler-Type Shape Memory Alloys // Metall. and mater. Trans. A 30A (1999) 2721.
- [12] R. Kainuma *et al*. Phase equilibria and stability of the B2 phase in the Ni-Mn-Al and Co-Mn-Al systems // J. of Al. and Comp. 269 (1998) pp. 173-180.
- [13] R. Kainuma *et al*. Ordering, Martensitic and Ferromagnetic transformations in Ni-Al-Mn Heusler shape memory alloys // Mat. Trans. 41 (2000) PP. 943.
- [14] L. Manosa, A. Planes, Magnetic properties and martensitic transition in annealed Ni₅₀Mn₃₀Al₂₀ // J. Appl. Phys. 93 (2003) 8498.
- [15] M. Acet *et al*, Coexisting ferro- and antiferromagnetism in Ni₂MnAl Heusler alloys // J. Appl. Phys. 92 (2002) 3867.
- [16] Курдюмов Г.В. Явления закалки и отпуска стали.–М: Metallurgizdat.–1960. –64 с.

- [17] Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали.–М.: Наука.–1977.–238 с.
- [18] Лободюк В.А., Эстрин Э.И. Мартенситные превращения.–М.:Физматлит.–2009.–352 с.–ISBN 978-5-9221-1018-1.
- [19] Nishiyama Z. Martensitic Transformations. – New York–London: Academic Press.–1978.– ISBN 0-12-519850-7.
- [20] Otsuka K., Wayman C. M. Shape memory materials.–Cambridge University Press.–1998.– ISBN 0-521-44487.
- [21] Уманский Я.С. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия.– М.: Металлургия.–1982.–632 с.
- [22] G. B. Olson, M. Cohen, Thermoelastic behavior in martensitic transformations // *Scr. Metall* 9 (1975) 1247.
- [23] H. C. Tong, C. M. Wayman, Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites // *Acta Metall.* 22 (1974) 887.
- [24] Grujicic M., Olson G.B., Owen W. S., Mobility of the β_1 - γ_1 martensitic interface in Cu-Al-Ni: Part I. Experimental measurements // *Met. Trans. A* 16 (1985) 1723.
- [25] Grujicic M., Olson G.B., Owen W. S. Mobility of the β_1 - γ_1 martensitic interface in Cu-Al-Ni: Part II // *Met. Trans. A*. *Met. Trans. A* 16 (1985) 1735.
- [26] F. Falk and P. Konopka, Three-dimensional Landau theory describing the martensitic phase transformation of shape-memory alloys // *J. Phys.: Condes. Matter* 61 (1990).
- [27] W. Cao, J. A. Krumhansl and R. J. Gooding, Defect-induced heterogeneous transformations and thermal growth in athermal martensite // *Phys. Rev. B* 41 (1990) 11319.
- [28] J. A. Krumhansl “Viewpoints on microscopic and mesoscopic transformation processes in martensite // *J. Phys. (Paris) IV C2* 5 (1995) 68.
- [29] K. O. Rasmussen *et al*, Three-dimensional elastic compatibility and varieties of twins in martensites // *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 055704.
- [30] D. A. Vul, B. N. Harmon, Fluctuationsless mechanism for martensitic transformations // *Phys. Rev. B* 48 (1993) 6880.
- [31] G. R. Barsch, B. Horovitz, J. A. Krumhansl, Dynamics of twin boundaries in martensities // *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1251.
- [32] G. S. Bales, R. J. Gooding, “Interfacial dynamics at a first-order phase transition involving strain: Dynamical twin formation // *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 3412.

- [33] M. A. Fradkin, External field in the Landau theory of a weakly discontinuous phase transition: Pressure effect in the martensitic transitions // *Phys. Rev. B* 50 (1994) 16326.
- [34] K. Otsuka, X. Ren, Martensitic transformations in non-ferrous shape memory alloys // *Mater. Sci. Eng. A* 273-275 (1999) 89.
- [35] Ройтбурд А. Л. // *Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения: Сб. / Под ред. Ю. А. Осипьяна, Р.И. Энтина. — М.: Наука, 1972. — С. 7.*
- [36] Курдюмов, Г. В. О природе бездиффузных мартенситных превращений / Г. В. Курдюмов // *ДАН СССР. — 1948. — Т. 60. — № 9. — С. 1543- 1546.*
- [37] Курдюмов, Г. В. О термоупругом равновесии при мартенситных превращениях / Г. В. Курдюмов, Л. Г. Хандрос // *ДАН СССР. — 1948. — Т. 60. — № 2. — С. 211-220*
- [38] Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука [и др.]; под ред. Х. Фунакубо. — М. : *Металлургия*, 1990. — 224 с.
- [39] C. Liang, F. Davidson, L. M. Schetky, F. K. Straub, Applications of torsional shape memory alloys actuators for active rotor blade control — opportunities and limitations // *Proceedings of SPIE, Smart Structures and Materials: Smart Structures and Integrated Systems* 2717 (1996) 91.
- [40] L. J. Garner *et al*, Development of a shape memory alloy actuated biomimetic vehicle // *Smart Materials and Structures* 9 (2000) 673–683.
- [41] A. A. Ilyin *et al*, The use of superelastic shape memory implants in temporo-mandibular joint surgery // *Proceedings of the First International Symposium on Advanced Biomaterials (ISAB)* (1997) 177.
- [42] V. Brailovski, F. Trochu, Review of shape memory alloys medical applications in Russia // *Bio-Medical Materials & Engineering* 6 (4) (1996) 291–298.
- [43] R. Stalmans *et al*, Effect in Copper-Based Shape Memory Alloys—Thermodynamics // *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 2921.
- [44] R. Stalmans, Doctorate Thesis, Catholic University of Leuven, Shape memory behaviour of Cu-base alloys, Department of Metallurgy and Materials Science, Heverlee (1993)
- [45] A. Fujita *et al*, Magnetic properties and large magnetic-field-induced strains in off-stoichiometric Ni–Mn–Al Heusler alloys // *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3054.
- [46] S. K. Srivastava *et al*, Systematic study of structural, transport, and magnetic properties of $Ni_{52+x}Mn_{26-x}Al_{22}$ ($1 < x < 5$) melt-spun ribbons // *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 083915.
- [47] S. Y. Yu *et al*, Large magnetoresistance in single-crystalline $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ alloys ($x=14-16$) upon martensitic transformation // *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 162503.

- [48] Liu C., Magnetic and structural transitions in the melt-spun Heusler alloy $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{22}$ // J. Alloys Compd. 433 (2007) 37-40.
- [49] R. Kainuma et al, Ordering, Martensitic and Ferromagnetic Transformations in Ni–Al–Mn Heusler Shape Memory Alloys // Mat. Trans. 41, no. 8 (2000) 943.
- [50] Филонов М.Р., Аникин Ю.А., Левин Ю.Б. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки.–М.: МИСИС.–2006.–328 с.–ISBN 5-87623-167-3.
- [51] JEM-1400Plus Electron Microscope // JEOL. – URL: <http://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-1400Plus.html>.
- [52] А. Л. Емелина Дифференциальная сканирующая калориметрия, лаборатория химического факультета МГУ.–2009.–42 с.
- [53] Техническое описание к установке для измерения гальваномагнитных свойства материалов.
- [54] Ландау Л.Д., Лившиц Е.М., Теоретическая физика: учеб. Пособ.: для вузов. В 10 т. VII– Теория упругости.–5-е изд.–М.: Физматлит.–2003.–264 с.–ISBN 5-9221-0122-6.
- [55] P. Hohnberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. A, 136 (1964) B864.
- [56] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. A, 140 (1965) 1133.
- [57] Ч. Киттель, Квантовая теория твердых тел.–М.: Физматлит.–1967.–696 с.
- [58] В. Г. Левич, Курс теоретической физики.–т. 2 т. 2т.– М.: Наука.–1971.–912 с.
- [59] Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. T. 140 № 4A. (1965) A1133–A1138.
- [60] Martin R.M. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods.–Cambridge University Press.–2004.
- [61] Wang C., Klein B., Krakauer H. Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron // Phys. Rev. Lett. 54 № 16 (1985) 1852.
- [62] Соколовский В.В. Моделирование магнитных и магнитокалорических свойства сплавов Гейслера вблизи фазовых переходов. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук.–М.:ЧелГУ.–2016.–332 с.
- [63] K.R.A. Ziebeck, P.J. Webster, Helical Magnetic Order in Ni_2MnAl // J. Phys. F: Metal Phys. 5 (1975).
- [64] T. Inoue *et al*, New martensite structures and composition dependence of martensitic transformations in $\text{Ni}_{50}\text{Al}_x\text{Mn}_{50-x}$ alloys // Mater. Lett. 19 (1994) 33.

- [65] X. Jin *et al.*, Empirical mapping of Ni–Mn–Ga properties with composition and valence electron concentration // *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8222.
- [66] V. Chernenko, Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys // *Scr. Mater.* 40 (1999) 523.
- [67] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [68] G. Kresse and D. Joubert D, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [69] J. P. Perdew, K. Burke and M. Enzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [70] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [71] B. Dutta, F. Körmann, T. Hickel, J. Neugebauer, Impact of Co and Fe doping on the martensitic transformation and the magnetic properties in Ni-Mn-Based Heusler Alloys // *Phys. Status Solidi B* 255 (2018) 1700455.
- [72] B. Weise *et al.*, Role of disorder when upscaling magnetocaloric Ni-Co-Mn-Al Heusler alloys from thin films to ribbons // *Scientific reports* 8 (2018) 9147.