

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Kiều Xuân Hậu

**NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT HỢP KIM
NHỚ HÌNH NỀN Ni-Ti và Ni-Mn CHẾ TẠO BẰNG
PHƯƠNG PHÁP NGUỘI NHANH**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9 44 01 23

Hà Nội - 2025

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn 1: GS. TS. Nguyễn Huy Dân, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
2. Người hướng dẫn 2: TS. Nguyễn Hải Yến, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

L luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ, ngày tháng ... năm

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Hợp kim nhớ hình (Shape Memory Alloy - SMA) đã thu hút được sự quan tâm từ các nhà nghiên cứu nhờ vào những tính năng đặc biệt và tiềm năng ứng dụng đa dạng của chúng. SMA là hợp kim có khả năng quay trở lại hình dạng ban đầu dưới tác dụng của nhiệt độ hoặc từ trường. Khả năng nhớ hình của hợp kim xảy ra là do có sự chuyển pha cấu trúc từ martensite (ở nhiệt độ thấp hơn) sang austenite (ở nhiệt độ cao hơn). SMA được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực như y sinh, hàng không vũ trụ, vi điện cơ, tự động hóa: niềng răng, ống nong động mạch, neo xương, nhịp nano, rô bốt... Hiệu ứng nhớ hình (Shape Memory Effect - SME) trong hợp kim được phát hiện lần đầu tiên vào năm 1932 bởi Ölander trên hợp kim Au-Cd. Về sau, một loạt các SMA khác được chế tạo như hợp kim nền Cu (Cu-Zn, Cu-Sn), nền Ni (Ni-Ti, Ni-Mn), nền Fe (Fe-Pd, Fe-Pt)...

Trong số các SMA, hợp kim Ni-Ti được ứng dụng nhiều nhất do chúng không chỉ sở hữu các đặc tính nhớ hình, cơ tính và khả năng chống ăn mòn tốt mà còn có tính tương thích sinh học cao. Vì vậy, chúng đã được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và y-sinh trong vài thập kỷ qua. Mặc dù vậy, hợp kim Ni-Ti vẫn còn một số nhược điểm cản trở việc mở rộng các ứng dụng của chúng trong thực tế. Đó là độ biến dạng ở nhiệt độ thấp kém, phản ứng chậm với sự thay đổi nhiệt độ, dải nhiệt độ hoạt động nhỏ và khả năng lặp lại kém. Chính vì vậy, một số tác giả đã thêm các nguyên tố khác (Cu, Fe, Zr, Hf...) vào hợp kim Ni-Ti và thay đổi các điều kiện công nghệ chế tạo để khắc phục được các nhược điểm của hợp kim này. Việc pha thêm Cu có thể làm giảm độ trễ nhiệt và tăng cường cơ tính của hợp kim. Khi pha thêm nhiều các nguyên tố (lớn hơn 3 nguyên tố trở lên), hợp kim có thể tạo thành hợp kim nhớ hình entropy cao (High Entropy Shape Memory Alloy - HESMA). Sự kết hợp các đặc tính ưu việt của vật liệu nhớ hình và hợp kim entropy cao (độ bền cao, chịu nhiệt tốt...) sẽ mang đến các ứng dụng hữu ích trong thực tế.

Đối với các SMA chịu tác động của từ trường ngoài hay còn gọi là hợp kim nhớ hình từ tính (Magnetic Shape Memory Alloy - MSMA), chúng không chỉ bị kích thích bởi nhiệt độ mà còn bởi từ trường. Với sự tác động của từ trường, thời gian phản hồi của MSMA rất nhanh và chính xác hơn so với trường hợp tác động bằng nhiệt độ. Thông thường, hiệu ứng nhớ hình từ tính (Magnetic Shape Memory Effect - MSME) xảy ra trong các vật liệu có sự chuyển đổi trật tự từ từ pha thuận từ hoặc sắt từ yếu sang pha sắt từ. Những chuyển pha từ này trải qua sự thay đổi cấu trúc hoặc chuyển pha bậc một. Trong hợp kim Heusler nền Ni-Mn (Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-Sb, Ni-Mn-Al...), MSME xảy ra thông qua sự chuyển pha cấu trúc martensite-austenite (M-A) trong vật liệu. Biến dạng lớn do từ trường gây ra lần đầu tiên được quan sát thấy trong MSMA Heusler nền Ni-Mn (Ni_2MnGa) vào năm 1996. Sau đó, nhiều MSMA Heusler ngoài Ni_2MnGa đã được nghiên cứu như Ni-Mn-Z (Z = In, Sn, Sb, Al). Các MSMA này có ưu nhược điểm khác nhau. Hợp kim Ni-Mn-Ga có độ biến dạng lớn (lên đến 10%) gây ra bởi từ trường ngoài. Tuy nhiên, hợp kim này giòn, chi phí cao nên ít được ứng dụng trong thực tế. Hợp kim Ni-Mn-Al có nhiệt độ chuyển pha cấu trúc gần với nhiệt độ phòng, cơ tính tốt và giá thành tương đối rẻ. Tuy nhiên, độ trễ nhiệt của hợp kim Ni-Mn-Al lớn. Với việc pha thêm Co vào hợp kim Ni-Mn-(Ga,Al) cho thấy sự thay đổi mạnh các tương tác trao đổi trong các pha sắt từ của hợp kim dẫn đến sự tăng cường quá trình chuyển pha M-A do từ trường gây ra cho các hợp kim. Hợp phần và điều kiện chế tạo cũng ảnh hưởng rất nhiều đến cấu trúc và tính chất của hợp kim. Các nghiên cứu trước đây thường tập trung nhiều vào hợp kim dạng khối. Đối với các MSMA nền Ni-Mn, các hợp kim khối cần một chế độ xử lý nhiệt phức tạp, thời gian ủ dài (có thể lên đến vài ngày). Với việc chế tạo các hợp kim này bằng sử dụng phương pháp phun băng nguội nhanh, sự hình thành pha và các tính chất từ của hợp kim có thể được điều chỉnh theo mong muốn. Ngoài ra, hình dạng và kích thước của các băng hợp kim nguội nhanh phù hợp để sử dụng chúng trong một số ứng dụng thực tế như bộ truyền động hoặc cảm biến.

Ở trong nước, cũng đã có một số nhóm nghiên cứu quan tâm đến hợp kim nhớ hình như Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS) - Đại học Bách khoa Hà Nội, Trường Vật liệu - Đại học Bách khoa Hà Nội, Khoa Cơ học kỹ thuật và Tự động hóa, trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội và Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Tuy nhiên, các kết quả nghiên cứu cả về mặt cơ bản cũng như ứng dụng chưa được công bố nhiều. Do vậy, việc nghiên cứu cấu trúc, tính chất của các hợp kim nhớ hình để có thể đưa chúng vào ứng dụng khác nhau trong thực tế vẫn là một vấn đề cần được quan tâm.

Từ những lý do trên chúng tôi đã chọn đề tài nghiên cứu của luận án là: ***“Nghiên cứu cấu trúc và tính chất hợp kim nhớ hình nền Ni-Ti và Ni-Mn chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh”***.

Đối tượng nghiên cứu của luận án:

- Hệ băng hợp kim nhớ hình nền Ni-Ti: (Ni,Cu)-Ti, Ni-Cu-Ti-Zr-(Hf,Nb,Co,Cr,Ga).

- Hệ băng hợp kim nhớ hình nền Ni-Mn: (Ni,Co)-Mn-(Ga,Al).

Mục tiêu của của luận án:

Chế tạo được các hợp kim nhớ hình nền Ni-Ti và Ni-Mn có cấu trúc và tính chất đáp ứng yêu cầu cho các ứng dụng trong y sinh, vi cơ, hàng không vũ trụ, cảm biến, tự động hóa.

Nội dung nghiên cứu của luận án:

- Chế tạo các băng hợp kim nhớ hình (Ni,Cu)-Ti, Ni-Cu-Ti-Zr-(Hf,Nb,Co,Cr,Ga), (Ni,Co)-Mn-(Ga,Al) bằng phương pháp nguội nhanh.

- Khảo sát cấu trúc và tính chất của các băng hợp kim nhớ hình chế tạo được.

- Tìm ra quy luật ảnh hưởng của hợp phần lên cấu trúc và tính chất của các hợp kim.

Phương pháp nghiên cứu của luận án:

Luận án được tiến hành bằng phương pháp thực nghiệm. Các mẫu nghiên cứu được chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh. Cấu trúc, thành phần hóa học và tính chất từ được nghiên cứu bằng nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), phân tích nhiệt

vi sai (DTA), nhiệt dung quét vi sai (DSC), từ nhiệt M(T) và từ trễ M(H). Cơ tính được kiểm tra bằng phép đo độ cứng và ứng suất - biến dạng kéo. Khả năng chống ăn mòn được nghiên cứu phương phép đo ăn mòn điện hóa.

Ý nghĩa khoa học của luận án:

Kết quả nghiên cứu không chỉ góp phần làm sáng tỏ về cơ chế SME trong các SMA mà còn thúc đẩy phát triển công nghệ vật liệu thông minh, phục vụ cho nhu cầu ngày càng cao trong công nghiệp và đời sống. Việc làm rõ ảnh hưởng của các nguyên tố pha thêm lên cấu trúc và tính chất của hợp kim nhớ hình nền Ni-Ti và Ni-Mn sẽ đóng góp thêm những thông tin mới vào các nghiên cứu về loại vật liệu này.

Bố cục của luận án:

Luận án gồm có 137 trang với 31 bảng và 106 hình. Ngoài phần mở đầu, kết luận và tài liệu tham khảo, luận án được trình bày trong 4 chương như sau:

Chương 1. Tổng quan về hợp kim nhớ hình nền Ni-Ti và Ni-Mn

Chương 2. Các kỹ thuật thực nghiệm

Chương 3. Cấu trúc và tính chất của hợp kim nhớ hình nền Ni-Ti

Chương 4. Cấu trúc và tính chất của hợp kim nhớ hình nền Ni-Mn

Kết quả chính của luận án:

- Đã chế tạo thành công các hợp kim nhớ hình nguội nhanh nền Ni-Ti và Ni-Mn.

- Đã khảo sát cấu trúc và tính chất của các mẫu hợp kim chế tạo được.

- Đã quan sát thấy sự chuyển pha cấu trúc M-A liên quan đến hiệu ứng nhớ hình trên hầu hết các mẫu thu được.

- Với hệ hợp kim nền Ni-Ti, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc, độ bền kéo, biến dạng kéo và khả năng chống ăn mòn đã được tăng cường bằng cách pha tạp các nguyên tố Cu, Zr, Hf, Co, Nb, Cr và Ga. Độ bền kéo và biến dạng kéo cao nhất đạt được tương ứng là ~180 MPa và ~2,3% trên hệ hợp kim ba thành phần Ni-Ti-Cu. Với hệ HESMA Ni-Cu-Ti-Zr-(Hf,Nb,Co,Cr,Ga), nhiệt

độ chuyển pha cấu trúc M - A đã đạt trên 500°C, độ bền kéo, biến dạng kéo cao nhất đạt được là ~669 MPa, ~0,9% trên băng hợp kim có chứa Hf, tốc độ ăn mòn thấp nhất đạt được trên mẫu có chứa Ga là $\sim 0,09 \times 10^{-2}$ mm/năm.

- Với hệ MSMA nền Ni-Mn, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc M-A của hợp kim (Ni,Co)-Mn-Ga xuất hiện trong dải nhiệt độ từ 180 đến 360°C trong khi đó nhiệt độ chuyển pha cấu trúc M-A của hợp kim Ni-Co-Mn-Al xảy ra từ 150 đến 430°C. Từ trường ngoài ảnh hưởng rất mạnh đến chuyển pha cấu trúc M-A và quá trình chuyển pha từ của hợp kim.

Công việc thực nghiệm của luận án này được thực hiện chủ yếu trên các thiết bị đặt tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Một phần công việc được thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Trường Vật liệu - Đại học Bách khoa Hà Nội, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ HỢP KIM NHỚ HÌNH NỀN Ni-Ti VÀ Ni-Mn

1.1. Các khái niệm và các tính chất cơ bản của hợp kim nhớ hình

Hợp kim nhớ hình (SMA) là vật liệu có khả năng khôi phục lại hình dạng ban đầu khi chịu tác động của nhiệt độ hoặc từ trường. SMA có thể tồn tại trong hai pha cấu trúc khác nhau gồm pha martensite (ổn định ở nhiệt độ thấp) và pha austenite (ổn định ở nhiệt độ cao hơn).

Các hợp kim có khả năng khôi phục lại hình dạng ban đầu khi chịu tác động của từ trường được gọi là hợp kim nhớ hình từ tính (MSMA). Ưu điểm của các hợp kim này là khi được kích thích bởi từ trường, thời gian phản hồi của hiệu ứng nhớ hình rất nhanh và chính xác hơn so với trường hợp kích thích bằng nhiệt độ.

Có bốn nhiệt độ đặc trưng liên quan đến quá trình chuyển pha M-A trong SMA: nhiệt độ bắt đầu hình thành pha martensite (T_s^M), nhiệt độ kết thúc

pha martensite (T_f^M), nhiệt độ bắt đầu hình thành pha austenite (T_s^A) và nhiệt độ kết thúc pha austenite (T_f^A).

Các nhiệt độ chuyển pha có thể được đo trực tiếp bằng các phương pháp khác nhau như đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC), đo điện trở suất theo nhiệt độ. Đối với các MSMA, các nhiệt độ chuyển pha này có thể được xác định bằng cách khảo sát sự phụ thuộc của từ độ theo nhiệt độ hay các đường cong từ nhiệt $M(T)$.

Về cơ tính, SMA có một số đại lượng đặc trưng như độ biến dạng phục hồi (ϵ_r), độ bền (σ), độ cứng (HV). Độ biến dạng phục hồi rất quan trọng cho các SMA vì nó quyết định khả năng ứng dụng của vật liệu. Ngoài các đại lượng trên, tốc độ ăn mòn (CR) cũng rất được chú trọng cho các ứng dụng của hợp kim nhớ hình.

1.2. Các phương pháp chế tạo hợp kim nhớ hình

Một số phương pháp để chế tạo hợp kim nhớ hình thông dụng bao gồm: Phương pháp luyện kim nóng chảy, phương pháp luyện kim bột, phương pháp phun băng nguội nhanh, phương pháp phun xạ... Tùy thuộc vào mục đích nghiên cứu, phương pháp chế tạo được lựa chọn phù hợp.

1.3. Quá trình phát triển và ứng dụng của hợp kim nhớ hình

Năm 1932, Ölande, nhà vật lý người Thụy Điển, đã phát hiện ra SME trên hợp kim Au-Cd.

Năm 1963, Buehler và Wang đã tìm ra SME trong hợp kim Ni-Ti.

Năm 1996, SMA nền Heusler Cu-Al-Mn có thành phần Mn tương đối cao được công bố.

Năm 2014, Firstov đã nghiên cứu SME trên HEA Ti-Zr-Hf-Ni-Co-Cu.

Ngày nay, nhu cầu ứng dụng của vật liệu nhớ hình ngày càng nhiều nên các nghiên cứu về SMA đã tăng lên đáng kể.

1.4. Hợp kim nhớ hình nền Ni-Ti

Khi thay đổi tỷ phần của Ni hoặc Ti hoặc pha thêm các nguyên tố Cu, Zr, Hf, Fe... vào hợp kim với nồng độ thích hợp có thể điều chỉnh được

nhệt độ chuyển pha cấu trúc, nâng cao cơ tính và cải thiện khả năng chống ăn mòn của hợp kim.

1.5. Hợp kim nhớ hình nền Ni-Mn

MSMA Heusler nền Ni-Mn như Ni-Mn-Z (Z = Ga, Sn, In, Al...) có sự đồng tồn tại của chuyển pha từ và chuyển pha cấu trúc. Bằng cách thay đổi hợp phần có thể điều chỉnh được cấu trúc, tính chất từ và cơ của hợp kim.

1.6. Nghiên cứu về vật liệu nhớ hình ở Việt Nam

Ở Việt Nam, có một số cơ sở nghiên cứu về vật liệu nhớ hình, điển hình là: Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS) - Đại học Bách khoa Hà Nội, Trường Vật liệu - Đại học Bách khoa Hà Nội, Khoa Cơ học kỹ thuật, Tự động hóa - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội và Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các kết quả công bố cũng như việc đưa vào ứng dụng thực tế các SMA ở trong nước chưa nhiều.

CHƯƠNG 2. CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo mẫu hợp kim nhớ hình bằng phương pháp phun băng nguội nhanh

Các hợp kim nền Ni-Ti: $Ni_{50-x}Ti_{50-x}Cu_x$ ($x = 0 - 20$), $Ni_{25}Cu_{25}Ti_{16,667}Zr_{16,667}A_{16,667}$ (A = Hf, Nb, Co, Cr và Ga) và nền Ni-Mn: $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17 - 21$), $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0 - 8$), $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ ($x = 5 - 13$ và $y = 15 - 19$) được chế tạo từ các nguyên tố với độ sạch trên 99,9%. Phương pháp hồ quang được dùng để chế tạo các mẫu hợp kim khối để tạo sự đồng nhất. Sau đó, các mẫu băng hợp kim được chế tạo từ các mẫu khối bằng phương pháp phun băng nguội nhanh.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc và tính chất

Cấu trúc và thành phần hóa học của các mẫu được nghiên cứu bằng XRD, SEM và EDX. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc được xác định bằng DTA và DSC. Tính chất từ của các băng hợp kim được khảo sát bằng các phép đo $M(H)$ và $M(T)$. Các tính chất cơ và khả năng chống ăn mòn của vật liệu được

thể hiện qua các phép đo độ cứng Vickers, ứng suất-biến dạng và các phép đo điện hóa.

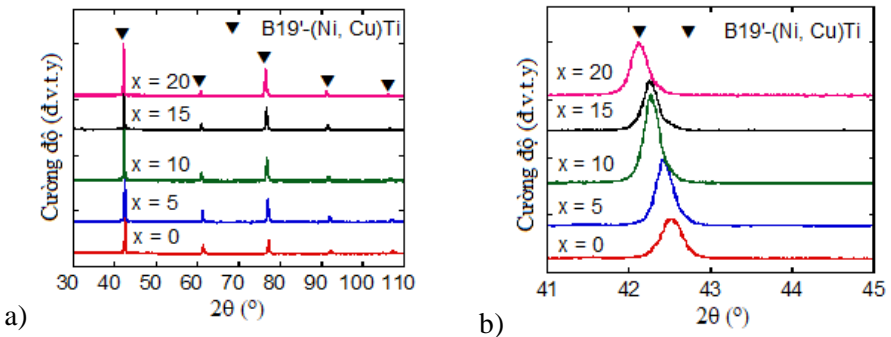
CHƯƠNG 3. CẤU TRÚC VÀ TÍNH NHẤT CỦA HỢP KIM NHỚ HÌNH NGUỘI NHANH NỀN Ni-Ti

3.1. Cấu trúc và tính chất của hợp kim nguội nhanh Ni-Ti-Cu

Các nghiên cứu chỉ ra rằng, khi pha thêm Cu vào hợp kim Ni-Ti có thể làm giảm độ trễ nhiệt, tăng cơ tính cho hợp kim. Do vậy, chúng tôi nghiên cứu cấu trúc và tính chất của các băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).

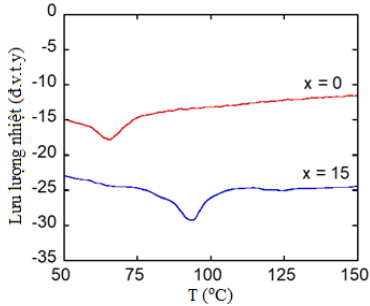
Để kiểm tra xem tỷ lệ các nguyên tố trong mẫu sau khi chế tạo có hao hụt hay không, chúng tôi sử dụng phương pháp phân tích phổ EDX. Kết quả phân tích cho thấy quy luật thay đổi phần trăm nguyên tử của các nguyên tố được xác định bằng phổ EDX gần như phù hợp với thành phần nguyên tử của hợp phần danh định ban đầu.

Giản đồ XRD của băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) được thể hiện trên hình 3.4a. Tất cả các mẫu đều chứa pha tinh thể (Ni,Cu)Ti tương ứng với cấu trúc martensite-B19' (trục thoi). Bên cạnh đó, các đỉnh nhiễu xạ của pha tinh thể (Ni,Cu)Ti có xu hướng dịch về phía giá trị góc 2θ thấp hơn khi nồng độ Cu tăng (xem hình 3.4b).

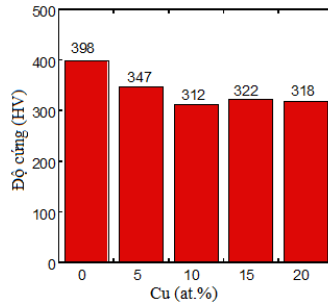


Hình 3.4. Giản đồ XRD của băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) (a) và phần mở rộng của chúng với góc 2θ trong khoảng $41-45^\circ$ (b).

Đường cong DSC của băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ với $x = 0$ và 15 khi tăng nhiệt được biểu diễn trên hình 3.8. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ với $x = 0$ và 15 đều nhỏ hơn $100^\circ C$. Hình 3.9 cho thấy các giá trị độ cứng Vickers khi nồng độ Cu tăng dần của băng hợp kim Ni-Ti-Cu. Rõ ràng là việc bổ sung Cu làm giảm nhẹ độ cứng của băng hợp kim Ni-Ti từ 398 HV (đối với $x = 0$) xuống 318 HV (đối với $x = 20$).

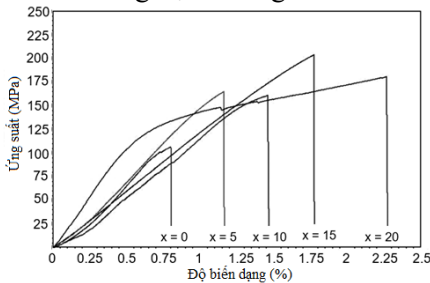


Hình 3.8. Đường cong DSC của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ với $x = 0$ và 15 khi nung nóng.

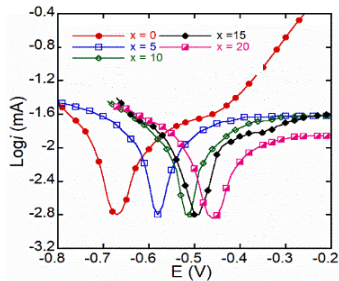


Hình 3.9. Độ cứng Vickers (HV) của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).

Hình 3.10 là các đường cong ứng suất - biến dạng của băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ở nhiệt độ phòng. Độ bền kéo của băng hợp kim $Ni_{35}Ti_{50}Cu_{15}$ có thể lên tới 203,9 MPa, tăng khoảng 88% so với băng hợp kim $Ni_{50}Ti_{50}$. Độ biến dạng kéo và mô đun đàn hồi tăng từ 0,8 đến 2,27% và 5,64 đến 29,17 GPa khi nồng độ Cu tăng từ 0 đến 20 at.%.



Hình 3.10. Đường cong ứng suất - biến dạng của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).



Hình 3.12. Đường cong phân cực anot của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).

Đường cong phân cực anot của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) được thể hiện trên hình 3.12. Tốc độ ăn mòn (CR) của SMA $Ni_{50}Ti_{50}$ là $0,27 \times 10^{-2}$ mm/năm trong khi đó CR của SMA $Ni_{45}Ti_{50}Cu_5$ là $1,82 \times 10^{-2}$ mm/năm. Do vậy, việc thay thế Cu cho Ni đã làm giảm khả năng chống ăn mòn của hợp kim. Tuy nhiên, sự suy giảm này là rất nhỏ không ảnh hưởng nhiều đến khả năng ứng dụng của hợp kim.

3.2. Cấu trúc và tính chất của hợp kim nhớ hình entropy cao nguội nhanh Ni-Cu-Ti-Zr-A (A = Hf, Nb, Co, Cr và Ga)

Để nâng cao được khả năng ứng dụng của hợp kim này, chúng tôi tiến hành pha thêm nhiều các nguyên tố vào hợp kim Ni-Ti để chế tạo thành các HESMA. Các băng hợp kim $Ni_{25}Cu_{25}Ti_{16,667}Zr_{16,667}A_{16,667}$ (A = Hf, Nb, Co, Cr và Ga) được ký hiệu theo bảng 3.6.

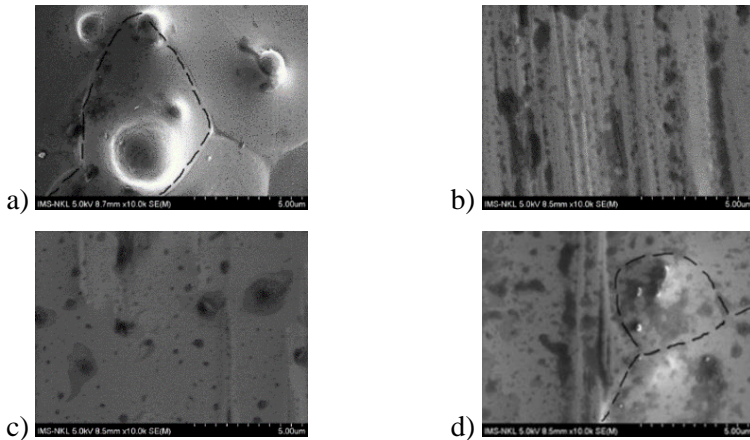
Bảng 3.6. Ký hiệu và phần trăm nồng độ mol của các nguyên tố trong băng hợp kim $Ni_{25}Cu_{25}Ti_{16,667}Zr_{16,667}A_{16,667}$ (A = Hf, Nb, Co, Cr và Ga)

Ký hiệu mẫu	Ni (at.%)	Cu (at.%)	Ti (at.%)	Zr (at.%)	A (at.%)
S1	50	0	50	0	0
S2	25	25	50/3	50/3	50/3 (Hf)
S3	25	25	50/3	50/3	50/3 (Nb)
S4	25	25	50/3	50/3	50/3 (Co)
S5	25	25	50/3	50/3	50/3 (Cr)
S6	25	25	50/3	50/3	50/3 (Ga)

Hình 3.14 là ảnh SEM bề mặt của các băng hợp kim S1, S2, S4 và S5. Đối với băng hợp kim S1, ta có thể quan sát thấy biên hạt rõ ràng. Trong khi đó, ta không quan sát được biên hạt trong các băng hợp kim S2 và S4. Băng hợp kim S5 có các đường biên hạt tương đối mờ, không sắc nét.

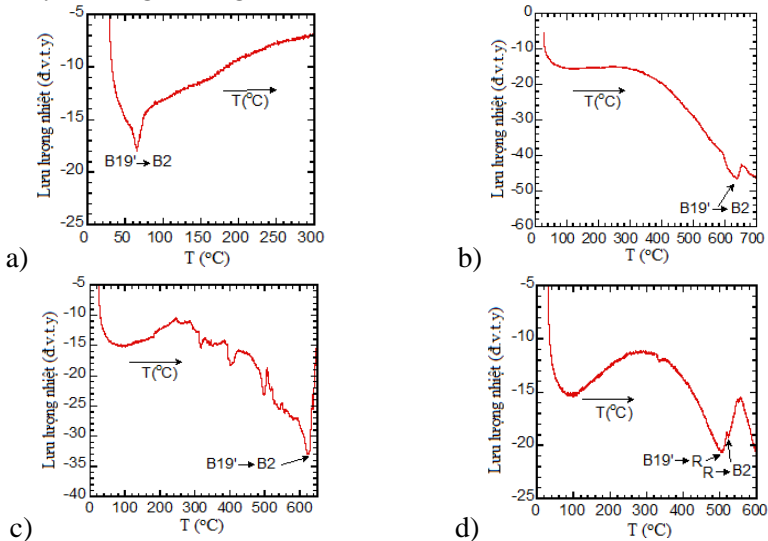
Giản đồ XRD đo tại nhiệt độ phòng trên các băng hợp kim S2, S3, S4, S5 và S6 cho thấy các băng hợp kim S2, S3, S4 và S6 tồn tại pha cấu trúc

martensite-B19' (trục thoi). Các băng hợp S5 có sự đồng tồn tại cả hai pha austenite-B2 và martensite-B19'.



Hình 3.14. Ảnh SEM của băng hợp kim S1 (a), S2 (b), S4 (c) và S5 (d). (Các đường đứt nét trong hình là để dễ hình dung các hạt tinh thể).

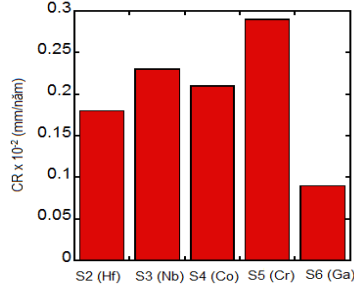
Đường cong DTA của các băng hợp kim S1, S3, S4 và S5 được trình bày trên hình 3.16. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của các băng hợp kim S3, S4 và S5 xảy ra trong khoảng 500-650°C.



Hình 3.16. Đường cong DTA của hợp kim S1 (a), S3 (b), S4 (c) và S5 (d).

Đường cong ứng suất - biến dạng của băng hợp kim chỉ ra rằng các mẫu S2, S3 và S4 có độ bền kéo cao hơn mẫu S1. Giá trị độ bền kéo của băng hợp kim của băng hợp kim S1, S2, S3 và S4 được sắp xếp theo thứ tự sau $S1 < S3 < S4 < S2$. Tuy nhiên, độ biến dạng của mẫu tăng nhẹ.

Hình 3.22 cho thấy tốc độ ăn mòn của các mẫu S2, S3, S4, S5 và S6. Băng hợp kim S6 có tốc độ ăn mòn thấp nhất là $0,09 \times 10^{-2}$ mm/năm trong khi đó băng hợp kim S5 lại có tốc độ ăn mòn cao nhất là $0,29 \times 10^{-2}$ mm/năm.



Hình 3.22. Tốc độ ăn mòn (CR) của các băng hợp kim S2, S3, S4, S5 và S6.

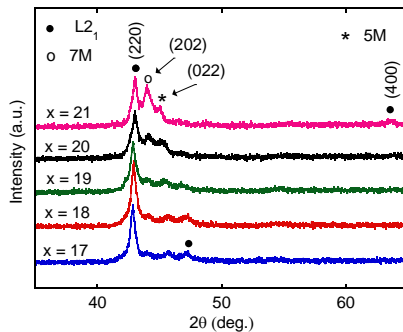
Chương 4: CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA HỢP KIM NHỚ HÌNH NỀN Ni-Mn

4.1. Cấu trúc và tính chất của các hợp kim nguội nhanh (Ni,Co)-Mn-Ga

4.1.1. Cấu trúc và tính chất của hệ $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17 - 21$)

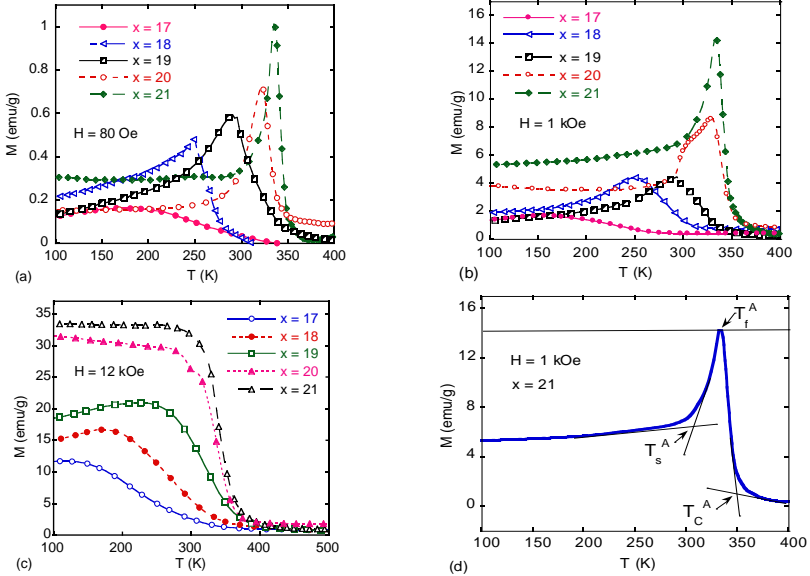
Hợp kim Ni-Mn-Ga có độ biến dạng lớn gây ra bởi từ trường và đang được nghiên cứu rất nhiều. Tuy nhiên, còn một số khía cạnh chưa được làm rõ nên chúng tôi tiến hành nghiên cứu cấu trúc và tính chất của hợp kim $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17 - 21$).

Giản đồ XRD của các băng hợp kim được biểu thị trên hình 4.1. Khi nồng độ Ga tăng, cường độ của các đỉnh nhiễu xạ của pha austenite $L2_1$ giảm dần, trong khi cường độ của các đỉnh của pha martensite 5 M và 7 M tăng lên.



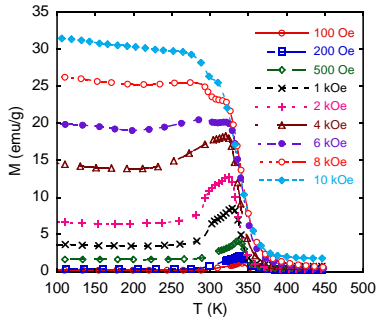
Hình 4.1. Giản đồ XRD của các MSMA $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17-21$).

Từ hình 4.2 ta có thể nhận thấy rằng ngoại trừ mẫu $x = 17$, tất cả các mẫu đều có chuyển pha cấu trúc martensite-austenite (M-A). Khi từ trường đạt tới 12 kOe, chuyển pha cấu trúc M-A gần như không được quan sát thấy trong tất cả các mẫu (hình 4.2c). Ta thấy, cả T_s^A , T_f^A và T_C^A đều tăng trong cả từ trường thấp và từ trường cao khi tăng nồng độ Ga.



Hình 4.2. Đường $M(T)$ của MSMA $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17 - 21$) trong từ trường: 80 Oe (a), 1 kOe (b), 10 kOe (c) và mô tả cách xác định các nhiệt độ chuyển pha cấu trúc (d).

Để thấy rõ ảnh hưởng của từ trường lên chuyển pha cấu trúc của băng hợp kim, các đường $M(T)$ được đo trong từ trường từ 0,1-10 kOe của mẫu có nồng độ Ga là 20 at.% (hình 4.3). Chuyển pha cấu trúc M-A xuất hiện rõ ràng trong dải từ trường từ 0,1 đến 6 kOe.



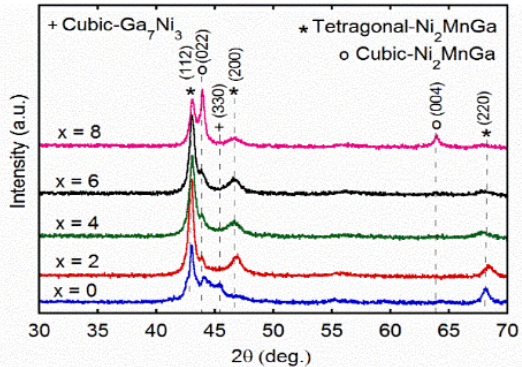
Hình 4.3. Đường $M(T)$ của MSMA $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ ở các từ trường 0,1-10 kOe.

4.1.2. Cấu trúc và tính chất của hệ $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$)

Kết quả nghiên cứu trước cho thấy MSMA $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$ có sự chuyển pha cấu trúc martensite-austenite hay hiệu ứng nhớ hình xảy ra rõ nét. Việc thay thế Co cho Ni trong hợp kim Ni-Mn-Ga đã tạo ra những thay đổi trong cấu trúc và tính chất từ của hợp kim. Do vậy, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của Co đến cấu trúc, tính chất từ của các MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ và 8).

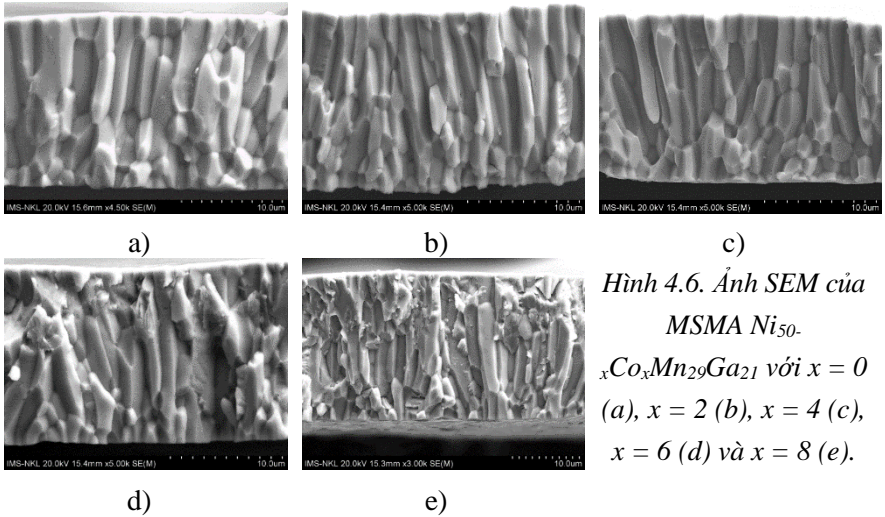
Tương tự như mẫu khác chúng tôi cũng kiểm tra xem thành phần hợp kim sau khi nấu có đảm bảo không. Do Mn dễ bị bay hơi trong quá trình nấu chảy. Kết quả thu được cho thấy phần trăm nguyên tử của các nguyên tố được xác định bằng phổ EDX gần như phù hợp với thành phần nguyên tử của hợp phần danh định ban đầu.

Giản đồ XRD của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ và 8) biểu diễn trên hình 4.5. Khi nồng độ Co tăng lên, pha austenite tương ứng với cấu trúc lập phương Ni_2MnGa tăng lên, trong khi pha martensite với cấu trúc tứ giác Ni_2MnGa giảm dần.



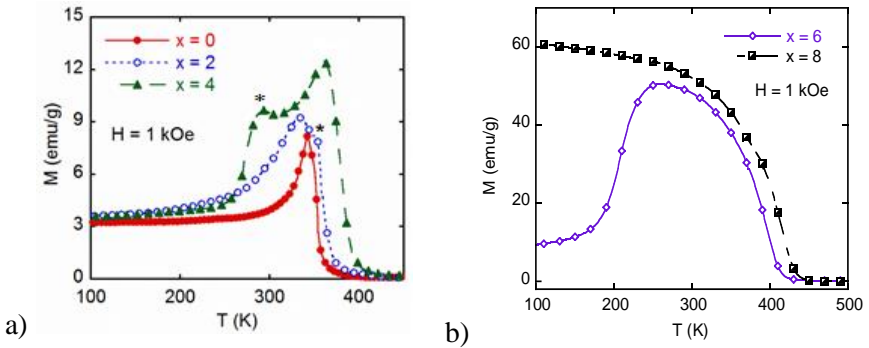
Hình 4.5. Giản đồ XRD của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ và 8).

Hình 4.6 cho thấy ảnh SEM của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ và 8). Tất cả các mẫu đều có sự kết tinh định hướng tốt. Các hạt kết tinh có dạng hình que gần như song song với nhau và vuông góc với bề mặt của băng. Sự kết tinh định hướng của hạt giảm khi tăng nồng độ Co.



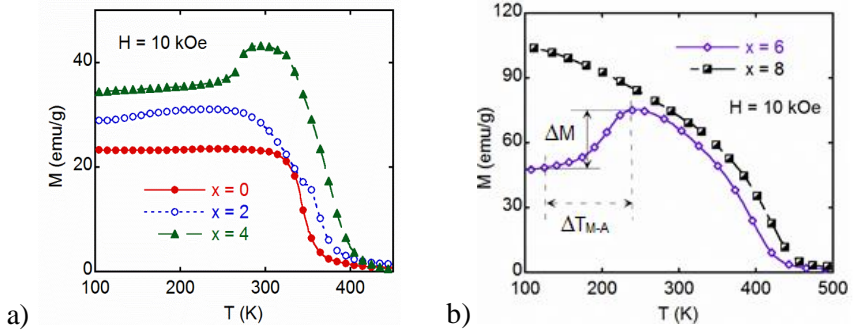
Hình 4.6. Ảnh SEM của $MSMA Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với $x = 0$ (a), $x = 2$ (b), $x = 4$ (c), $x = 6$ (d) và $x = 8$ (e).

Đường $M(T)$ của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ và 8) trong từ trường 1 kOe được thể hiện trên hình 4.8. Chuyển pha cấu trúc M-A xuất hiện trong các mẫu với nồng độ Co tăng từ 0 đến $6 \text{ at.}\%$.



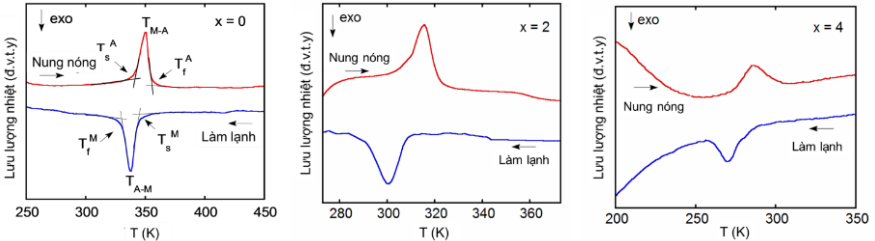
Hình 4.8. Đường $M(T)$ của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với $x = 0, 2, 4$ (a) và $x = 6, 8$ (b) trong từ trường 1 kOe .

Bên cạnh đó, các mẫu băng có nồng độ Co bằng 2 và $4 \text{ at.}\%$, quá trình chuyển pha M-A không quan sát được trên đường $M(T)$ đo trong từ trường $H = 10 \text{ kOe}$ (hình 4.9). Như vậy, quá trình chuyển pha M-A phụ thuộc vào cả nhiệt độ và từ trường.



Hình 4.9. Đường $M(T)$ của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với $x = 0, 2, 4$ (a) và $x = 6, 8$ (b) trong từ trường 10 kOe.

Hình 4.11 là đường cong DSC của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2$ và 4) trong các quá trình tăng nhiệt và giảm nhiệt. Các nhiệt độ chuyển pha cấu trúc $T_s^A, T_f^A, T_s^M, T_f^M$ tăng khi tăng nồng độ Co. Độ trễ nhiệt ($\Delta T = T_{M-A} - T_{A-M}$) tăng từ 13 đến 16 K khi nồng độ Co tăng từ 0 đến 4 at.%.



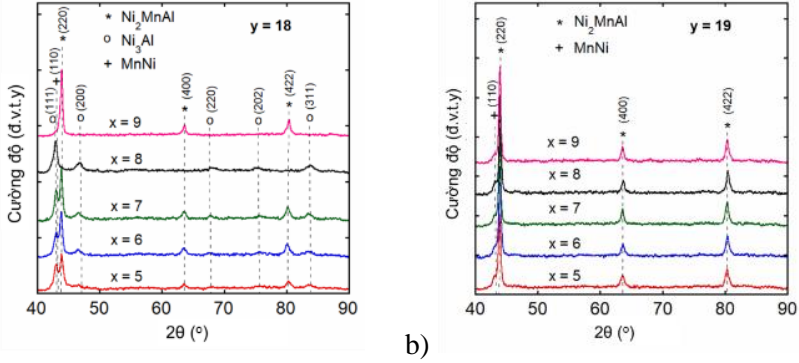
Hình 4.11. Đường cong DSC của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2$ và 4).

4.2. Cấu trúc và tính chất của các hợp kim nguội nhanh Ni-Co-Mn-Al

4.2.1. Cấu trúc và tính chất của hệ $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ ($x = 5 - 9$ và $y = 18, 19$).

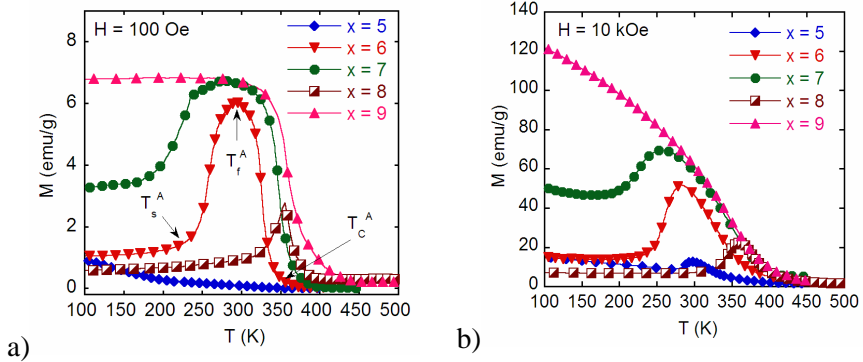
Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, MSMA Ni-Mn-Al có tính chất cơ học tốt hơn so với các MSMA Ni-Mn-Ga. Các nghiên cứu trước cho thấy với nồng độ Al trong khoảng 18 -19%, hợp kim có thể tồn tại chuyển pha cấu trúc M-A hay hiệu ứng nhớ hình. Chính vì vậy, trong phần này chúng tôi nghiên cứu cấu trúc và tính chất của các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ ($x = 5 - 9$ và $y = 18, 19$).

Giản đồ XRD của băng hợp kim được trình bày trên hình 4.13. Với nồng độ Al là 18 at.%, tỷ phần pha NiMn giảm dần, trong khi đó tỷ phần pha Ni_2MnAl tăng lên khi nồng độ Co tăng. Với nồng độ Al là 19 at.%, tỷ phần các pha tinh thể này không thay đổi nhiều với các nồng độ Co khác nhau ngoại trừ sự tăng nhẹ của pha NiMn trong mẫu có nồng độ Co là 5 at.%.



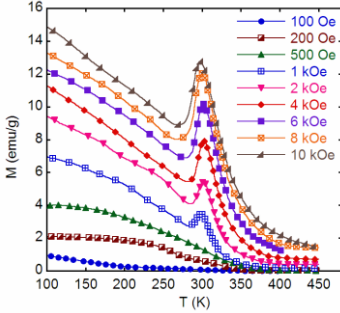
Hình 4.13. Giản đồ XRD của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$: $y = 18$ (a) và $y = 19$ (b).

Đường $M(T)$ của các băng hợp kim với nồng độ Al là 18 at.% trong các từ trường 100 Oe và 10 kOe được biểu diễn trên hình 4.16. Có thể thấy chuyển pha cấu trúc M-A được quan sát thấy trên tất cả các mẫu băng có nồng độ Co từ 5 đến 8 at.%. Đáng chú ý, mẫu có nồng độ Co là 5 at.% chỉ quan sát thấy ở từ trường 10 kOe.

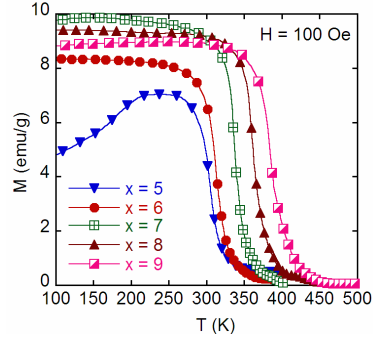


Hình 4.16. Các đường $M(T)$ của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $y = 18$ trong từ trường: 0,1 kOe (a) và 10 kOe (b).

Để thấy rõ hơn sự phụ thuộc từ trường đến chuyển pha M-A, các đường $M(T)$ của mẫu có nồng độ Co là 5 at.% được đo ở các từ trường ngoài khác nhau (hình 4.18). Chuyển pha cấu trúc M-A chỉ xảy ra khi từ trường ngoài lớn hơn 500 Oe.



Hình 4.18. Đường $M(T)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_x$ với $x = 5$, $y = 18$ trong từ trường khác nhau.



Hình 4.17. Đường $M(T)$ của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_x$ với $y = 19$.

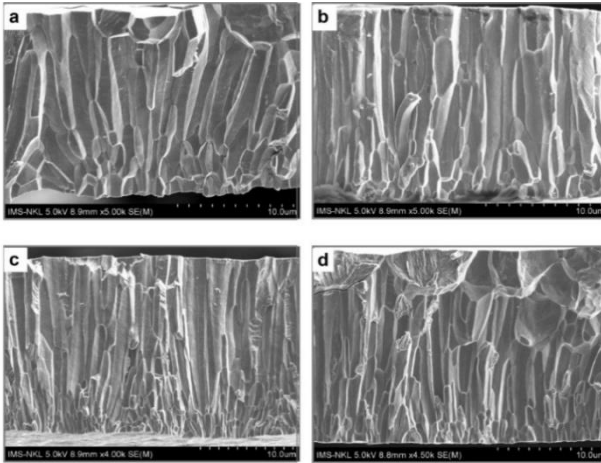
Đối với mẫu có nồng độ Al là 19 at.%, sự chuyển pha cấu trúc M-A chỉ được quan sát thấy khi nồng độ Co là 5 at.% (hình 4.17).

Các đường $M(H)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_x$ ($x = 5, 6, 7, 8$ và 9 ; $y = 18$ và 19) chỉ ra rằng các mẫu băng đều có lực kháng từ nhỏ ($H_c < 30$ Oe).

4.2.2. Cấu trúc và tính chất của hệ $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_x$ ($x = 5 - 10$ và $y = 16, 17$).

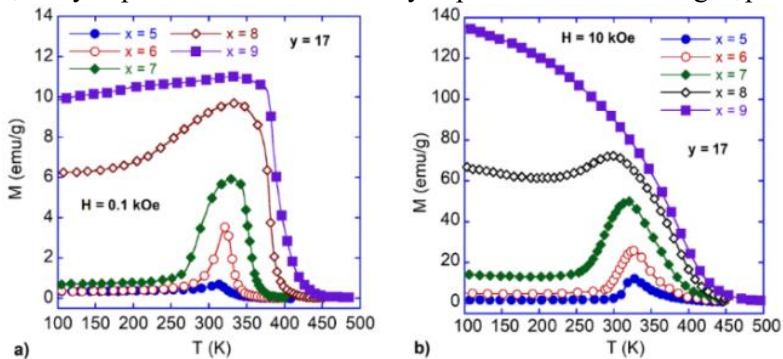
Với nồng độ Co ($x = 5 - 10$) và Al ($y = 18 - 19$) được nghiên cứu, nhiệt độ chuyển M-A của hầu hết các băng hợp kim đều thấp hơn nhiệt độ phòng (T_R). Đối với SMA, nhiều ứng dụng thực tế yêu cầu nhiệt độ của chuyển pha cấu trúc M-A cao hơn T_R . Do vậy, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_x$ với $x = 5 - 10$ và $y = 16 - 17$.

Ảnh SEM tại mặt cắt ngang của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_x$ với $y = 17$ được thể hiện như trên hình 4.21. Khi nồng độ Co tăng, tỷ phần pha austenite tăng, dẫn đến sự hình thành các hạt có chiều rộng lớn hơn. Sự nổi trội của pha austenite cũng được thể hiện thông qua các phép đo $M(T)$.



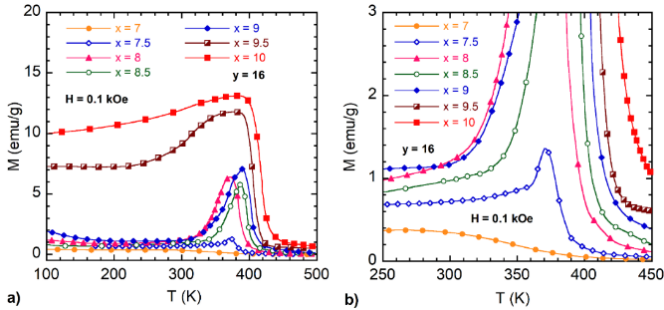
Hình 4.21. Ảnh SEM của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $y = 17$ và x thay đổi: $x = 5$ (a), $x = 6$ (b), $x = 7$ (c), $x = 8$ (d).

Đường $M(T)$ của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 5 - 9$ và $y = 17$ và 16 trong từ trường $0,1$ kOe và 10 kOe được thể hiện trong hình 4.23 và 4.28. Với mẫu nồng độ Al là 17% , ngoại trừ mẫu có $x = 9$, đều có sự chuyển pha cấu trúc martensite-austenite. Ngoài ra, từ trường ngoài còn ảnh hưởng đến sự chuyển pha cấu trúc M-A và chuyển pha FM-PM của băng hợp kim.



Hình 4.23. Đường $M(T)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ có $x = 5-9$ và $y = 17$ trong từ trường: (a) $0,1$ kOe và (b) 10 kOe.

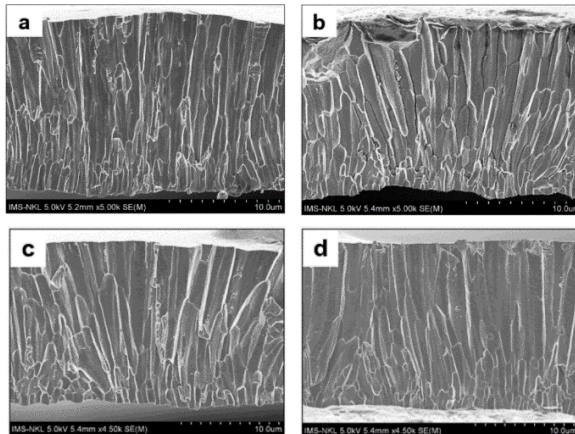
Với mẫu có nồng độ Al là 16% , ngoại trừ mẫu có $x = 7$, tất cả các mẫu trải qua quá trình chuyển pha cấu trúc M-A. Đáng chú ý, trong khi T_C^A có xu hướng tăng theo nồng độ Co thì T_S^A và T_I^A lại thay đổi không theo quy luật.



Hình 4.28. Đường $M(T)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 7 - 10$ và $y = 16$ trong từ trường 0,1 kOe (a) và vùng mở rộng xung quanh nhiệt độ chuyển pha (b).

4.2.3. Cấu trúc và tính chất của hệ $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_y$ ($x = 7 - 13$, $y = 15$)

Với nồng độ Al trong khoảng 16 - 19 at.% cho thấy rằng sự chuyển pha cấu trúc M-A có xu hướng dịch chuyển đến nhiệt độ cao hơn khi nồng độ Al giảm và nồng độ Al thấp hơn, nồng độ tới hạn của Co cao. Do đó, chúng tôi tiếp tục giảm nồng độ Al và nghiên cứu cấu trúc và tính chất của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_y$ ($x = 7 - 13$, $y = 15$).

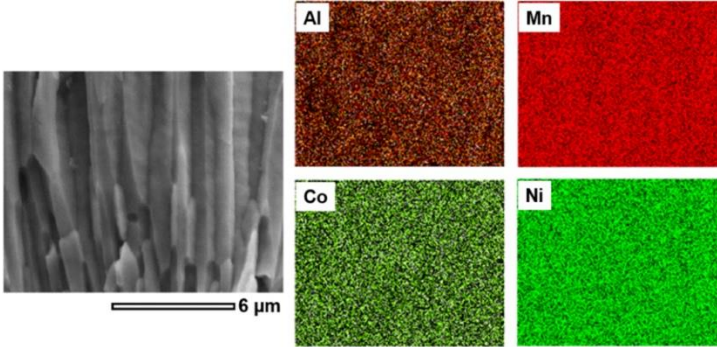


Hình 4.32. Ảnh SEM mặt cắt ngang của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$: $x = 8$ (a), $x = 9$ (b), $x = 10$ (c) và $x = 11$ (d).

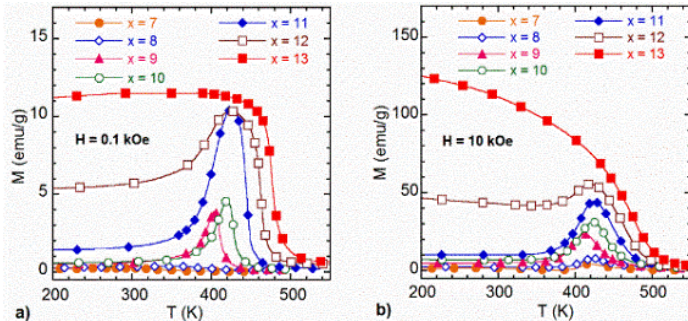
Ảnh SEM của mặt cắt ngang của một số băng hợp kim điển hình ($x = 8, 9, 10$ và 11) được trình bày trong hình 4.32. Có thể thấy rằng tất cả các

băng hợp kim có sự kết tinh định hướng cao của các hạt hình cột vuông góc với bề mặt băng.

Sự phân bố các nguyên tố trong băng hợp kim cho một mẫu điển hình với $x = 11$ được thể hiện trên hình 4.34. Có thể thấy rằng, tất cả các nguyên tố Al, Mn, Co và Ni phân bố gần như đều trong băng hợp kim.



Hình 4.34. Sự phân bố nguyên tố của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 11$).

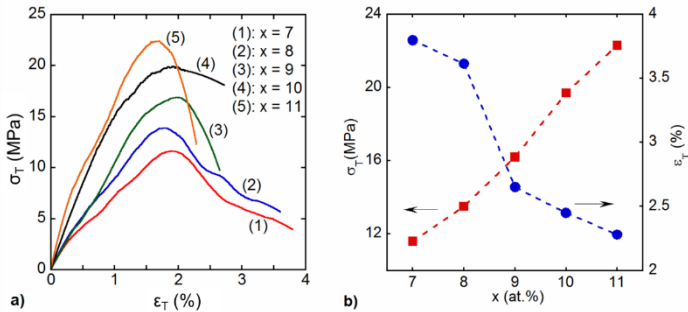


Hình 4.35. Đường cong từ nhiệt của các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ trong từ trường: 0,1 kOe (a) và 10 kOe (b).

Với các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7-13$), chuyển pha cấu trúc M-A được quan sát thấy trong các mẫu có nồng độ Co trong dải từ 7 đến 12 at.% (hình 4.35). Đáng chú ý, trong các mẫu có nồng độ Co là 7 và 8 at.%, sự chuyển pha M-A chỉ được quan sát thấy trên các đường cong $M(T)$ được đo trong từ trường ngoài cao là 10 kOe. Chuyển pha cấu trúc M-A (từ T_s^A

sang T_f^A) diễn ra hoàn toàn ở nhiệt độ phòng trong khoảng 360-430 K, đối với tất cả các nồng độ Co trong khoảng 7 - 12 at. %.

Các tính chất cơ học của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7-11$) được đặc trưng bằng các phép đo ứng suất - biến dạng kéo (hình 4.39). Khi nồng độ Co tăng từ 7 đến 11 at. %, độ bền kéo tăng từ 11,6 MPa đến 22,3 MPa, trong khi độ biến dạng kéo của hợp kim giảm từ 3,8 đến 2,3%.



Hình 4.39. Đường cong ứng suất - biến dạng (a) và sự phụ thuộc nồng độ Co vào độ bền kéo và biến dạng (b) của các MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7-11$).

Khả năng chống ăn mòn của hợp kim đã được nghiên cứu trên một số mẫu điển hình ($x = 7, 10$ và 13). Tốc độ ăn mòn (CR) là $0,82 \times 10^{-2}$, $0,93 \times 10^{-2}$ và $0,85 \times 10^{-2}$ mm/năm tương ứng với nồng độ Co lần lượt là 7, 10 và 13 at. %. So với CR của các SMA Ni-Ti và Ni-Ti-Cu được chế tạo và đo trong cùng điều kiện, CR của hợp kim Ni-Co-Mn-Al gần như tương đương.

KẾT LUẬN CHUNG

1. Đã nghiên cứu công nghệ và chế tạo thành công các hệ mẫu hợp kim nhớ hình (SMA) nền Ni-Ti và Ni-Mn bằng phương pháp phun băng nguội nhanh:

- + $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0 - 20$)
- + $Ni_{25}Cu_{25}Ti_{16,667}Zr_{16,667}A_{16,667}$ ($A = Hf, Nb, Co, Cr$ và Ga)
- + $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17 - 21$)
- + $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0 - 8$)
- + $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ ($x = 5 - 13$; $y = 15 - 19$)

2. Đã khảo sát cấu trúc và tính chất của các băng hợp kim nhớ hình nền Ni-Ti:

- Các hợp kim nền Ni-Ti đều tồn tại sự chuyển pha cấu trúc martensite (B19') - austenite (B2) liên quan đến hiệu ứng nhớ hình (SME). Ngoài ra, sự chuyển pha trung gian B19'-R-B2 cũng được quan sát thấy trên hợp kim chứa Cr.

- Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc, độ biến dạng kéo và độ bền kéo tăng, trong khi đó độ cứng và khả năng chống ăn mòn giảm khi nồng độ Cu tăng từ 0 lên 20 at.%. SMA Ni₃₀Ti₅₀Cu₂₀ có cơ tính tốt nhất với độ biến dạng kéo và độ bền kéo tương ứng là ~2,3% và ~180 MPa.

- Việc pha thêm nhiều các nguyên tố Cu, Zr, Hf, Nb, Co, Cr and Ga vào hợp kim nền Ni-Ti đã nâng được nhiệt độ chuyển pha cấu trúc lên trên 500°C. Các băng hợp kim chứa Hf có độ bền kéo và độ biến dạng kéo cao nhất lần lượt là ~669 MPa và ~0,9%. Mặc dù, các hợp kim nhớ hình entropy cao (HESMA) Ni₂₅Cu₂₅Ti_{16,667}Zr_{16,667}A_{16,667} có độ biến dạng thấp hơn so với các SMA Ni_{50-x}Ti₅₀Cu_x nhưng chúng có độ cứng và khả năng chống ăn mòn nổi trội hơn.

3. Đã khảo sát cấu trúc và tính chất của các băng hợp kim nhớ hình từ tính Heusler nền Ni-Mn:

- Hầu hết, các mẫu thu được tồn tại sự chuyển pha cấu trúc martensite (B19', 5M, 7M, L1₀) - austenite (B2, L2₁) liên quan đến SME.

- Một số mẫu thể hiện sự kết tinh định hướng tốt có lợi cho khả năng ứng dụng

- Các mẫu đều thể hiện tính từ mềm với lực kháng từ nhỏ ($H_c < 100$ Oe).

- Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc dịch về phía nhiệt độ thấp hơn khi từ trường tăng.

- Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc và chuyển pha từ có thể điều chỉnh theo mong muốn bằng cách thay đổi nồng độ Co, Ga và Al thích hợp.

- Với hệ hợp kim Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x, nhiệt độ bắt đầu hình thành pha martensite (T_s^M), nhiệt độ kết thúc pha martensite (T_f^M) và nhiệt độ Curie của pha austenite (T_C^A) của hợp kim tăng lên khi tăng nồng độ Ga. Khi pha thêm

Co, T_s^M và T_f^M của hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ giảm, trong khi đó T_C^A tăng lên. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc martensite-austenite của hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ xuất hiện trong dải nhiệt độ từ 180 đến 340°C.

- Với hệ hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$, T_s^A giảm trong khi đó T_f^A và T_C^A tăng lên khi tăng nồng độ Co và giảm nồng độ Al. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc martensite-austenite nằm trong khoảng từ 150 đến 430°C.

Từ những kết quả nghiên cứu đã thu được, chúng tôi thấy cần tiếp tục nghiên cứu theo các hướng sau:

- Nghiên cứu để làm tăng độ biến dạng phục hồi của các hợp kim nhớ hình entropy cao nền Ni-Ti.

- Nghiên cứu để làm tăng cơ tính tốt của các băng hợp kim nhớ hình từ tính nền Ni-Mn.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. Nguyen Huy Dan, Kieu Xuan Hau, Nguyen Hai Yen, Pham Thi Thanh, Nguyen Huy Ngoc, Truong Viet Anh, Nguyen Thi Nguyet Nga, Do Thi Kim Anh, 2022, Structure and magnetic properties of $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ ($x = 5 - 9$, $y = 18 - 19$) shape memory alloy ribbons, *Journal of Alloys and Compounds*, 916, pp. 165470.
2. Kieu Xuan Hau, Nguyen Hai Yen, Nguyen Huy Ngoc, Truong Viet Anh, Pham Thi Thanh, Nguyen Van Toan and Nguyen Huy Dan, 2023, Influence of Cu concentration on structure, mechanical properties and corrosion resistance of TiNiCu shape memory Alloy ribbons, *Materials Transactions*, 64, pp. 849- 854.
3. Nguyen Hai Yen, Kieu Xuan Hau, Nguyen Huy Ngoc, Pham Thi Thanh, Truong Viet Anh and Nguyen Huy Dan, 2023, Influence of Co on structure and magnetic properties of $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ shape memory alloy ribbons, *Materials Transactions*, 64 pp. 2560-2567.
4. Nguyen Huy Dan, Kieu Xuan Hau, Nguyen Hai Yen, Pham Thi Thanh, Nguyen Huy Ngoc, Truong Viet Anh, 2024, Highly oriented crystallization, and tunable structural transformation and magnetic transition in Ni-Co-Mn-Al shape memory alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 589, pp. 171576.

5. Hai Yen Nguyen, Xuan Hau Kieu, Huy Ngoc Nguyen, Thi Thanh Pham, Tran Dang Thanh, Quang Nhat Le and Huy Dan Nguyen, 2022, Structure and magnetic properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloys, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 13, pp. 015014.
6. Nguyen Huy Dan, Kieu Xuan Hau, Nguyen Hai Yen, Pham Thi Thanh, Nguyen Huy Ngoc, Dang Doan Nuoï, Tran Dang Thanh, 2021, Investigation of shape memory effect in Ni-Ti based alloys, *Communications in Physics*, 31, pp. 343-352.
7. Kieu Xuan Hau, Nguyen Hai Yen, Nguyen Huy Ngoc, Truong Viet Anh, Pham Thi Thanh, Nguyen Van Toan, Tran Dang Thanh, Nguyen Huy Dan, 2022, Investigation of structure and properties of melt-spun NiTi based shape memory alloys, *Vietnam Journal of Science and Technology*, 60, pp. 1023-1031.
8. Kieu Xuan Hau, Nguyen Hai Yen, Nguyen Huy Ngoc, Truong Viet Anh, Pham Thi Thanh, Nguyen Huy Dan, 2021, Influence of Cu on structure and properties of Ti-Ni-Cu shape memory alloys, *The 10th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN)*, pp. 203-208.
9. Nguyen Huy Dan, Kieu Xuan Hau, Nguyen Hai Yen., Nguyen Huy Ngoc, Truong Viet Anh, Pham Thi Thanh, Nguyen Thi Nguyet Nga, Do Thi Kim Anh, 2021, Tuning structural transformation and magnetic transition in Ni-Co-Mn-Al shape memory alloy, *The 10th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN)*, pp. 214-218.
10. Kiều Xuân Hậu, Nguyễn Hải Yến, Phạm Thị Thanh, Nguyễn Văn Toàn, Nguyễn Huy Ngọc, Trương Việt Anh, Đinh Chí Linh, Nguyễn Huy Dân, 2023, Nghiên cứu cấu trúc, tính chất từ và cơ của các băng hợp kim nhớ hình $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ ($x = 7 - 13$, $y = 15$), *Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc (SPMS)*, pp. 76-81.