

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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2025

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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật liệu điện tử

Mã số: 9440123

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ



Nguyễn Thị Trung

Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)


GS.TS. Nguyễn Huy Dân

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)


TS. Nguyễn Hải Yến

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi. Các số liệu, kết quả nêu trong luận án được trích dẫn lại từ các bài báo đã được xuất bản của tôi và các cộng sự. Các số liệu, kết quả này là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tác giả luận án



Kiều Xuân Hậu

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc nhất đến GS.TS. Nguyễn Huy Dân và TS. Nguyễn Hải Yến - những người Thầy Cô đã trực tiếp tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo những điều kiện thuận lợi nhất cho tôi trong suốt thời gian thực hiện luận án. Ngoài việc hướng dẫn tận tâm về mặt khoa học, sự quan tâm, cảm thông, động viên và khích lệ của các Thầy Cô đã giúp tôi vượt qua được muôn vàn khó khăn.

Tôi xin trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu của cơ sở đào tạo là Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam cùng cơ quan mà tôi công tác là Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tôi xin được cảm ơn sự cộng tác và giúp đỡ đầy hiệu quả về kiến thức chuyên môn cũng như thực nghiệm của TS. Phạm Thị Thanh, TS. Đào Sơn Lâm, TS. Lương Văn Dương, TS. Trần Bảo Trung, ThS. Nguyễn Huy Ngọc, ThS. Nguyễn Văn Toàn, KS. Trương Việt Anh và các cán bộ, đồng nghiệp khác trong Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, nơi tôi hoàn thành luận án.

Luận án này được hỗ trợ kinh phí của đề tài Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED), mã số 103.02-2019.344; Chương trình hỗ trợ nghiên cứu viên cao cấp của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số: NVCC04.06/21-22, NVCC04.06/22-23, NVCC04.06/23-24 và Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số VINIF.2022.TS038. 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, Trường Vật liệu - Đại học Bách khoa Hà Nội và Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn tất cả những người thân trong gia đình và bạn bè đã là chỗ dựa vững chắc và là nguồn lực to lớn cho tôi thực hiện thành công luận án này.

Tác giả luận án



Kiều Xuân Hậu

MỤC LỤC

	Trang
Lời cam đoan	i
Lời cảm ơn	ii
Danh mục các ký hiệu và chữ viết tắt	vi
Danh mục các hình vẽ và đồ thị	ix
Danh mục các bảng	xviii
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN VỀ HỢP KIM NHỚ HÌNH NỀN Ni-Ti và Ni-Mn	5
1.1. Các khái niệm và các tính chất cơ bản của hợp kim nhớ hình.....	5
1.2. Các phương pháp chế tạo hợp kim nhớ hình.....	10
1.2.1. Phương pháp tạo mẫu khối.....	10
1.2.1.1. Phương pháp nóng chảy hồ quang.....	10
1.2.1.2. Phương pháp nóng chảy cảm ứng chân không.....	10
1.2.1.3. Phương pháp luyện kim bột.....	11
1.2.2. Phương pháp chế tạo mẫu băng và lá mỏng.....	11
1.2.2.1. Phương pháp phun băng nguội nhanh.....	11
1.2.2.2. Phương pháp cán nóng.....	11
1.2.2.3. Phương pháp cán nguội.....	12
1.2.3. Phương pháp tạo mẫu màng.....	12
1.2.3.1. Phương pháp phún xạ.....	12
1.2.3.2. Phương pháp bốc bay nhiệt.....	12
1.3. Quá trình phát triển và ứng dụng của hợp kim nhớ hình	13
1.4. Hợp kim nhớ hình nền Ni-Ti.....	15
1.4.1. Hợp kim nhớ hình hai thành phần Ni-Ti.....	15
1.4.1.1. Cấu trúc tinh thể.....	15

1.4.1.2. Tính chất của hợp kim.....	17
1.4.2. Ảnh hưởng của nguyên tố pha thêm	19
1.4.2.1. Ảnh hưởng của Cu.....	19
1.4.2.2. Ảnh hưởng của Fe.....	20
1.4.2.3. Ảnh hưởng của Zr.....	21
1.4.2.4. Ảnh hưởng của Hf.....	22
1.4.2.5. Ảnh hưởng của nguyên tố khác.....	23
1.4.3. Hợp kim nhớ hình entropy cao nền Ni-Ti.....	24
1.4.3.1. Nguyên tắc lựa chọn thành phần hợp kim.....	24
1.4.3.2. Một số hợp kim nhớ hình entropy cao.....	25
1.5. Hợp kim nhớ hình nền Ni-Mn.....	28
1.5.1. Cấu trúc và tính chất từ của hợp kim Heusler nền Ni-Mn	28
1.5.1.1. Cấu trúc của hợp kim Heusler.....	28
1.5.1.2. Tính chất từ của hợp kim Heusler.....	29
1.5.2. Một số hệ hợp kim nhớ hình từ tính Heusler nền Ni-Mn.....	30
1.5.2.1. Hệ hợp kim (Ni,Co)-Mn-Ga.....	30
1.5.2.2. Hệ hợp kim (Ni,Co)-Mn-Sn.....	34
1.5.2.3. Hệ hợp kim (Ni,Co)-Mn-Sb.....	37
1.5.2.4. Hệ hợp kim (Ni,Co)-Mn-Al.....	39
1.6. Nghiên cứu về vật liệu nhớ hình ở Việt Nam.....	43
Kết luận chương 1.....	44
Chương 2. CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM.....	46
2.1. Chế tạo mẫu hợp kim nhớ hình bằng phương pháp phun băng nguội nhanh.....	46
2.2. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc và tính chất	48
2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	48
2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét.....	49
2.2.3. Phương pháp phân tích nhiệt vi sai.....	50

2.2.4. Phương pháp đo từ nhiệt và từ trở.....	51
2.2.5. Phương pháp đo độ cứng Vickers.....	53
2.2.6. Phương pháp đo ứng suất - biến dạng.....	54
2.2.7. Phương pháp ăn mòn điện hóa.....	55
Kết luận chương 2.....	57
Chương 3. CẤU TRÚC VÀ TÍNH NHẤT CỦA HỢP KIM NHỚ HÌNH	58
NGUỘI NHANH NỀN Ni-Ti.....	58
3.1. Cấu trúc và tính chất của hợp kim nguội nhanh Ni-Ti-Cu.....	58
3.1.1. Cấu trúc của hợp kim nguội nhanh Ni-Ti-Cu.....	58
3.1.2. Tính chất của hợp kim nguội nhanh Ni-Ti-Cu.....	66
3.2. Cấu trúc và tính chất của hợp kim nhớ hình entropy cao nguội nhanh	70
Ni-Cu-Ti-Zr-A (A = Hf, Nb, Co, Cr và Ga).....	
3.2.1. Cấu trúc của hợp kim nhớ hình entropy cao nguội nhanh Ni-Cu-	70
Ti-Zr-A (A = Hf, Nb, Co, Cr và Ga).....	
3.2.2. Tính chất của hợp kim nhớ hình entropy cao nguội nhanh Ni-Cu-	76
Ti-Zr-A (A = Hf, Nb, Co, Cr và Ga).....	
Kết luận chương 3.....	81
Chương 4. CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA HỢP KIM NHỚ HÌNH	82
NGUỘI NHANH NỀN Ni-Mn	82
4.1. Cấu trúc và tính chất của các hợp kim nguội nhanh (Ni,Co)-Mn-Ga	82
4.1.1. Cấu trúc và tính chất của hệ $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17 - 21$).....	82
4.1.2. Cấu trúc và tính chất của hệ $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0 - 8$).....	86
4.2. Cấu trúc và tính chất của hợp kim nguội nhanh Ni-Co-Mn-Al.....	94
4.2.1. Cấu trúc và tính chất của hệ $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ ($x = 5 - 9$, $y = 18$	94
và 19).....	
4.2.2. Cấu trúc và tính chất của hệ $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ ($x = 5 - 10$, $y =$	102
16 và 17).....	
4.2.3. Cấu trúc và tính chất của hệ $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_y$ ($x = 7 - 13$, $y = 15$)	112
Kết luận chương 4.....	120
KẾT LUẬN CHUNG.....	121

KIẾN NGHỊ.....	123
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN....	124
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	126

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

I. DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU

CR	: Tốc độ ăn mòn
d	: kích thước hạt tinh thể
E	: Môđun đàn hồi
E_{corr}	: Điện thế ăn mòn
e/a	: Tỷ số điện tử hóa trị trung bình trên mỗi nguyên tử
H	: Từ trường
H_c	: Lực kháng từ
i_{corr}	: Mật độ dòng ăn mòn
M^d	: Martensite khử song tinh
M^t	: Martensite song tinh
M_s	: Từ độ bão hòa
$M_{10\text{kOe}}$	: Từ độ xác định trong từ trường 10 kOe
$\bar{r}$	: Bán kính nguyên tử
T	: Nhiệt độ
T_s^A	: Nhiệt độ bắt đầu pha austenite
T_f^A	: Nhiệt độ kết thúc pha austenite
T_s^M	: Nhiệt độ bắt đầu pha martensite
T_f^M	: Nhiệt độ kết thúc pha martensite
T_C^A	: Nhiệt độ Curie của pha austenite
T_C	: Nhiệt độ chuyển pha Curie
T_{M-A}	: Nhiệt độ chuyển pha từ austenite sang martensite
T_{A-M}	: Nhiệt độ chuyển pha từ martensite sang austenite
T_0	: Nhiệt độ cân bằng động học
VEC	: Nồng độ điện tử hóa trị trung bình
β	: Độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ
λ	: Bước sóng của tia X
ρ_d	: Mật độ lệch
ρ	: Khối lượng riêng
σ_T	: Độ bền kéo

σ_s	: Ứng suất bắt đầu khử martensite song tinh
σ_f	: Ứng suất kết thúc martensite khử song tinh
ε_{irr}	: Biến dạng không thể phục hồi
ε_r	: Biến dạng phục hồi
ε_T	: Biến dạng kéo
δ	: Sự chênh lệch kích thước nguyên tử
δT	: Khoảng nhiệt độ biến đổi hình dạng của vật liệu
ΔH_{mix}	: Entanpy hỗn hợp
ΔS_{mix}	: Entropy hỗn hợp
ΔT	: Độ trễ nhiệt
ΔT_{M-A}	: Độ rộng chuyển pha martensite-austenite

II. DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

AFM	: Phản sắt từ
DSC	: Quét nhiệt vi sai
DTA	: Phân tích nhiệt vi sai
EDX	: Phổ tán xạ năng lượng tia X
FOPT	: Chuyển pha bậc một
FM	: Sắt từ
HEA	: Hợp kim entropy cao
HESMA	: Hợp kim nhớ hình entropy cao
MSMA	: Hợp kim nhớ hình từ tính
MCE	: Hiệu ứng từ nhiệt
M-A	: Martensite-Austenite
MFIS	: Sự biến dạng gây ra bởi từ trường
PM	: Thuận từ
PPMS	: Thiết bị đo các thông số vật lý
SMA	: Hợp kim nhớ hình
SME	: Hiệu ứng nhớ hình
SOPT	: Chuyển pha bậc hai
SEM	: Kính hiển vi điện tử quét
VSM	: Từ kế mẫu rung
XRD	: Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

	Trang
Hình 1.1. Hiệu ứng nhớ hình trong hợp kim (twinned martensite: martensite song tinh, detwinned martensite: martensite khử song tinh, cooling: làm lạnh, heating: nung nóng, loading: tải trọng).	5
Hình 1.2. Sự định hướng lại của các biên thể dưới tác dụng của từ trường (twin boundary: ranh giới song tinh, increasing: tăng).	7
Hình 1.3. Chuyển pha theo nhiệt độ trong SMA (cooling: làm lạnh, heating: nung nóng, temperature: nhiệt độ).	8
Hình 1.4. Đường cong DSC đặc trưng của hợp kim nhớ hình (heat flow: lưu lượng nhiệt, cooling: làm lạnh, heating: nung nóng).	8
Hình 1.5. Đường cong ứng suất - biến dạng của hợp kim (a) và đường cong ứng suất - biến dạng của thép không gỉ và SMA Ni-Ti (b) (stress: ứng suất, strain: biến dạng, permanent set: giới hạn dư, elastic behavior: biểu hiện đàn hồi, plastic behavior: biểu hiện biến dạng dẻo, fracture point: điểm đứt gãy, proportional limit: giới hạn tỷ lệ thuận, elastic limit or yield point: giới hạn đàn hồi hay điểm chảy, pseudoelastic: giả đàn hồi, stainless steel: thép không gỉ, unloading: dỡ tải).	9
Hình 1.6. Dự báo thị trường toàn cầu SMA từ 2018 đến 2027 và số bài báo nghiên cứu SMA từ 1960 đến 2019 (a) và thị phần SMA toàn cầu năm 2018 theo ứng dụng (b) (market worth: giá trị thị trường, billion USA: tỉ đô, year: năm, number: số lượng, year group: nhóm năm, articles: bài báo, global SMA market share: thị phần SMA toàn cầu, biomedical: y sinh, automotive: ô tô, aerospace & defense: hàng không vũ trụ & quốc phòng, consumer: người tiêu dùng, electronics: điện tử, others: khác).	14
Hình 1.7. Ứng dụng của hợp kim nhớ hình (SMAs in bio-medical devices: SMA trong thiết bị y sinh, space applications: ứng	15

dụng trong vũ trụ, miniaturized walking robot: robot đi bộ thu nhỏ, nanotweezers: nhíp nano.

- Hình 1.8. Giản đồ ứng suất - biến dạng - nhiệt độ biểu thị sự chuyển pha trong SMA Ni-Ti (shape memory effect: hiệu ứng nhớ hình, stress: ứng suất, strain: biến dạng, deforming: biến dạng, thermal shape memory: nhớ hình nhiệt, cooling: làm lạnh, heating: nung nóng, unloading: dỡ tải, loading: tải trọng, superelasticity: siêu đàn hồi, temperature: nhiệt độ). 16
- Hình 1.9. Giản đồ pha của hợp kim Ni-Ti (weight percent nickel: phần trăm khối lượng Ni, atomic percent nickel: phần trăm nguyên tử Ni, temperature: nhiệt độ). 17
- Hình 1.10. Ảnh hưởng của nồng độ Ni đến nhiệt độ chuyển pha martensite (a) và đường cong DSC của SMA Ni-Ti với nồng độ Ni là 49,6 và 50,7 at.% (b) (calculated: đã tính toán, experimentals: thực nghiệm). 18
- Hình 1.11. Độ cứng Vickers (a) và đường cong ứng suất - biến dạng nén của SMA Ni_xTi_{100-x} ($x = 50,73; 50,93$ và $51,27$ at%) (b) (Vickers hardness: độ cứng Vickers, compressive stress: ứng suất nén, compressive strain: biến dạng nén). 18
- Hình 1.12. Đường cong ứng suất - biến dạng của SMA $Ni_{50}Ti_{50}$ và Ni-Ti-Fe (stress: ứng suất, strain: biến dạng). 21
- Hình 1.13 Các nguyên tố tương đương của 5 nguyên tố hóa học chính của HESMA. 25
- Hình 1.14. HESMA $(TiZrHf)_{50}Ni_{25}Co_{10}Cu_{15}$: a) Ảnh BSE của mẫu đúc (a) và cấu trúc dendrite/interdendrite (b). 26
- Hình 1.15. Ảnh electron tán xạ ngược (BSE) (a) và giản đồ nhiễu xạ XRD của $(TiZrHf)_{50}Ni_{25}Co_{10}Cu_{15}$ sau khi xử lý nhiệt (b). 26
- Hình 1.16. Hiệu ứng nhớ hình của SMA $Ti_{50}Ni_{50}$ (a), HESMA $(TiZrHf)_{50}Ni_{25}Co_{10}Cu_{15}$ (b) dưới các ứng suất khác nhau (strain: biến dạng, stress: ứng suất, temperature: nhiệt độ, reversible: có thể đảo ngược, irreversible: không thể đảo ngược). 27

Hình 1.17.	Cấu trúc tinh thể của hợp kim Heusler dạng: X_2YZ (a) và XYZ (b).	28
Hình 1.18.	Giản đồ pha của hợp kim $Ni_{50+x}Mn_{27-x}Ga_{23}$ ($-25 \leq x \leq 6$) (temperature: nhiệt độ, para: thuận từ, ferro: sắt từ, A: austenite, M: martensite).	30
Hình 1.19.	Đường cong $M(H)$ (a), $M(T)$ (b) các mẫu khối, $M(H)$ (c) và $M(T)$ (d) các mẫu băng của các MSMA $Ni_{50}Mn_{25-x}Co_xGa_{25}$ ($x = 6$ và 10) đã ủ nhiệt.	31
Hình 1.20.	Đường cong DSC của hợp kim $Ni_{49}Mn_{25}Ga_{22}Co_4$ (a) và sự phụ thuộc của nhiệt độ chuyển pha cấu trúc vào nồng độ Co trong hợp kim $Ni_{53-x}Mn_{25}Ga_{22}Co_x$ (b) (heat flow: lưu lượng nhiệt, temperature: nhiệt độ, heating: nung nóng, cooling: làm lạnh, exo: tỏa nhiệt, content: nồng độ).	33
Hình 1.21.	Các đường $M(T)$ ở từ trường 0,5 kOe và 20 kOe của các hợp kim: $Ni_{48}Co_2Mn_{39}Sn_{11}$ (a), $Ni_{43}Co_7Mn_{39}Sn_{11}$ (b) và $Ni_{40}Co_{10}Mn_{39}Sn_{11}$ (c). Hình lồng trong (c) thể hiện đường $M(T)$ trong phạm vi nhiệt độ thấp của hợp kim $Ni_{40}Co_{10}Mn_{39}Sn_{11}$.	36
Hình 1.22.	Đường $M(T)$ của hợp kim $Ni_{43}Co_7Mn_{39}Sn_{11}$ trong từ trường 40 kOe (4 T) và 0,5 kOe (0,05 T) và sự phụ thuộc của nhiệt độ chuyển pha cấu trúc vào từ trường (b).	36
Hình 1.23.	Các đường $M(T)$ của các hợp kim $Ni_{50}Mn_{25+x}Sb_{25-x}$: $x = 7$ (a), $x = 10$ (b) và $12 \leq x \leq 18$ (c).	37
Hình 1.24.	Giản đồ XRD của các hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{38}Sb_{12}$ với $x = 0, 3, 4, 5$ (intensity: cường độ, arb.unit: đơn vị tùy ý).	38
Hình 1.25.	Từ độ phụ thuộc nhiệt độ của hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{38}Sb_{12}$ có $x = 2, 3, 4, 5$ trong trường 1 kOe.	38
Hình 1.26.	Giản đồ pha của các hợp kim $Ni_{50}Al_xMn_{50-x}$ (transformation temperature: nhiệt độ chuyển pha cấu trúc, content: nồng độ).	39
Hình 1.27.	Sự phụ thuộc của T_s^M vào tỷ số e/a của hợp kim $Ni_{52+x}Mn_{26-x}Al_{22}$ (b).	40
Hình 1.28.	Đường $M(T)$ của hợp kim $Ni_{40}Co_xMn_{44-x}Al_{16}$ ($x = 5, 7$) ở từ	40

	trường 1 kOe, 10 kOe và 30 kOe (temperature: nhiệt độ).	
Hình 1.29.	Đường M(H) của hợp kim $\text{Ni}_{40}\text{Co}_x\text{Mn}_{44-x}\text{Al}_{16}$ với $x = 5$ (a) và $x = 7$ (b).	41
Hình 1.30.	Giản đồ XRD của hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ ($x = 5, 6$ và 7) ở nhiệt độ phòng (intensity: cường độ, deg: độ).	42
Hình 2.1.	Sơ đồ khối của hệ nấu hồ quang.	46
Hình 2.2.	Ảnh thực của hệ lò hồ quang.	47
Hình 2.3.	Sơ đồ khối của hệ phun băng nguội nhanh.	48
Hình 2.4.	Ảnh thực của thiết bị phun băng nguội nhanh ZGK-1.	48
Hình 2.5.	Hình ảnh các thiết bị đo nhiễu xạ tia X: Equinox-5000 (a), Advance Brucker-D8 (b).	49
Hình 2.6.	Kính hiển vi điện tử quét Hitachi S-4800.	50
Hình 2.7.	Thiết bị phân tích nhiệt vi sai DSC: LABSYS evo STA-1150 (a), Phoenix DSC-204F1 (b) và JinHaiHu DSC-1150B (c).	51
Hình 2.8.	Hệ đo từ kế mẫu rung (VSM).	52
Hình 2.9.	Thiết bị đo các thông số vật lý (PPMS).	53
Hình 2.10.	Hình dạng vết đâm của mẫu sau khi đo độ cứng.	53
Hình 2.11.	Thiết bị đo độ cứng Vickers.	54
Hình 2.12.	Thiết bị thử kéo: Gotech AI-7000 (a) và Shimadzu AGX-50kNV (b).	55
Hình 2.13.	Đường cong phân cực anốt (potential: điện thế, current density: mật độ dòng, anodic polarization curve: đường cong phân cực anốt, cathodic polarization curve: đường cong phân cực catốt).	56
Hình 2.14.	Thiết bị đo ăn mòn điện hóa.	56
Hình 3.1.	Phổ EDX của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$: $x = 0$ (a), $x = 5$ (b), $x = 10$ (c), $x = 15$ (d) và $x = 20$ (e).	58

Hình 3.2.	Ảnh SEM mặt cắt ngang của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ với thang đo 20 μm : $x = 0$ (a), $x = 5$ (b), $x = 10$ (c), $x = 15$ (d) và $x = 20$ (e).	59
Hình 3.3.	Ảnh SEM mặt cắt ngang của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ với độ phóng đại 2 μm : $x = 0$ (a), $x = 5$ (b), $x = 10$ (c), $x = 15$ (d) và $x = 20$ (e).	60
Hình 3.4.	Đường cong DSC của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ với $x = 0$ và 15 khi nung nóng.	61
Hình 3.5.	Giản đồ XRD của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) (a) và phần mở rộng của chúng với góc 2θ trong khoảng $41-45^\circ$ (b).	62
Hình 3.6.	Giản đồ phân tích Rietveld của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$: $x = 0$ (a), $x = 5$ (b) và $x = 15$ (c).	63
Hình 3.7.	Sự phụ thuộc của hằng số mạng a , b , c và thể tích ô mạng (V) vào nồng độ Cu của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).	64
Hình 3.8.	Sự phụ thuộc của kích thước hạt và mật độ lệch vào nồng độ Cu của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).	65
Hình 3.9.	Độ cứng Vickers (HV) của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).	66
Hình 3.10.	Đường cong ứng suất - biến dạng của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).	67
Hình 3.11.	Sự phụ thuộc của σ_T và ε_T vào nồng độ Cu của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).	67
Hình 3.12.	Đường cong phân cực anốt của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) trong dung dịch NaCl 3,5%.	69
Hình 3.13.	Sự phụ thuộc của i_{corr} và E_{corr} vào nồng độ Cu của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).	70
Hình 3.14.	Ảnh SEM của băng hợp kim S1 (a), S2 (b), S4 (c) và S5 (d).	73
Hình 3.15.	Giản đồ XRD của các băng hợp kim: S1 (a), S2 (b), S3 (c), S4 (d), S5 (e) và S6 (f).	74

Hình 3.16.	Đường cong DTA của các băng hợp kim S1 (a), S3 (b), S4 (c) và S5 (d).	75
Hình 3.17.	Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của các băng hợp kim S1, S3, S4 và S5.	76
Hình 3.18.	Độ cứng Vickers (HV) của các băng hợp kim S1, S3, S4, S5 và S6.	76
Hình 3.19.	Đường cong ứng suất - biến dạng của băng hợp kim S1, S2, S3 và S4.	78
Hình. 3.20.	Sự phụ thuộc của σ_T vào δ (a) và E vào δ (b) của các băng hợp kim S1, S2, S3 và S4.	79
Hình 3.21.	Đường cong phân cực anot của các băng hợp kim S2, S3, S4, S5 và S6 trong dung dịch NaCl 3,5%.	80
Hình 3.22.	Tốc độ ăn mòn (CR) của các băng hợp kim S2, S3, S4, S5 và S6.	81
Hình 4.1.	Giản đồ XRD của các MSMA $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17, 18, 19, 20$ và 21).	82
Hình 4.2.	Đường $M(T)$ của các 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).	83
Hình 4.3.	Đường $M(T)$ của các MSMA $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ ở các trường từ khác nhau trong khoảng 0,1 - 10 kOe.	85
Hình 4.4.	Đường $M(H)$ ở nhiệt độ phòng của MSMA $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17, 18, 19, 20$ và 21).	85
Hình 4.5.	Giản đồ XRD của các MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ và 8).	86
Hình 4.6.	Ảnh SEM mặt cắt ngang 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).	88
Hình 4.7.	Phổ EDX của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với $x = 0$ (a), $x = 4$ (b) và $x = 8$ (c).	89
Hình 4.8.	Đường $M(T)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với $x = 0, 2, 4$ (a) và $x = 6, 8$ (b) trong từ trường 1 kOe.	90

Hình 4.9.	Đường $M(T)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với $x = 0, 2, 4$ (a) và $x = 6, 8$ (b) trong từ trường 10 kOe.	90
Hình 4.10.	Đường $M(T)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với $x = 2$ trong từ trường khác nhau 0,1 - 4 kOe (a) và 6 - 10 kOe (b).	92
Hình 4.11.	Đường cong DSC của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2$ và 4).	92
Hình 4.12.	Đường $M(H)$ toàn bộ (a) và đường $M(H)$ mở rộng trong khoảng từ trường từ 0 đến 6 kOe (b) của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0 - 8$) ở nhiệt độ phòng.	93
Hình 4.13.	Giản đồ XRD của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$: $y = 18$ (a) và $y = 19$ (b).	95
Hình 4.14.	Ảnh SEM của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $y = 18$ và nồng độ x khác nhau: $x = 5$ (a), $x = 6$ (b), $x = 7$ (c), $x = 8$ (d) và $x = 9$ (e).	96
Hình 4.15.	Phổ EDX của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $y = 18$ và nồng độ x tương ứng: $x = 5$ (a) và $x = 9$ (b).	97
Hình 4.16.	Các đường $M(T)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $y = 18$ trong từ trường: 0,1 kOe (a) và 10 kOe (b).	98
Hình 4.17.	Đường $M(T)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $y = 19$ trong từ trường: 0,1 kOe (a) và 10 kOe (b).	98
Hình 4.18.	Đường cong từ nhiệt của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 5$, $y = 18$ trong từ trường khác nhau.	99
Hình 4.19.	Đường $M(H)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $y = 18$ (a) và $y = 19$ (b).	100
Hình 4.20.	Các đường từ độ phụ thuộc vào từ trường của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 6$ và $y = 18$ tại các vùng nhiệt độ khác nhau: 100 K - 200 K (a) và 250 K - 300 K (b).	101
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) và $x = 9$ (e).	103
Hình 4.22.	Giản đồ XRD của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 5 - 9$ và $y = 17$.	104

Hình 4.23.	Đường M(T) của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ có $x = 5 - 9$ và $y = 17$ trong từ trường: (a) 0,1 kOe và (b) 10 kOe.	105
Hình 4.24.	Đường M(T) trong từ trường 0,1 kOe và 10 kOe đối với băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ có $y = 17$, $x = 5$ (a) và $x = 6$ (b).	106
Hình 4.25.	Đường M(H) ở nhiệt độ phòng của băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $x = 5 - 9$ và $y = 17$. Hình lồng vào cho thấy từ độ ở từ trường 10 kOe theo nồng độ Co.	106
Hình 4.26.	Ảnh SEM của băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $y = 16$ và x thay đổi: $x = 6$ (a), $x = 7$ (b), $x = 7,5$ (c), $x = 8$ (d), $x = 8,5$ (e), $x = 9$ (f), $x = 9,5$ (g) và $x = 10$ (h).	107
Hình 4.27.	Giản đồ XRD ở nhiệt độ phòng của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $x = 6 - 10$ và $y = 16$.	108
Hình 4.28.	Các đường M(T) của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $x = 7 - 10$ và $y = 16$ trong từ trường 0,1 kOe (a) và vùng mở rộng của chúng xung quanh nhiệt độ chuyển pha (b).	109
Hình 4.29.	Đường M(T) của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ có $x = 6 - 10$ và $y = 16$ trong từ trường 10 kOe (a) và vùng mở rộng của chúng xung quanh nhiệt độ chuyển pha (b).	109
Hình 4.30.	Các đường M(T) ở nhiệt độ phòng của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $x = 6 - 10$ và $y = 16$. Hình lồng trong cho thấy từ độ ở $H = 10$ kOe của băng với nồng độ Co khác nhau.	111
Hình 4.31.	Giản đồ XRD của các MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ ($x = 7 - 13$, $y = 15$).	112
Hình 4.32.	Ảnh SEM mặt cắt ngang của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$: $x = 8$ (a), $x = 9$ (b), $x = 10$ (c) và $x = 11$ (d).	113
Hình 4.33.	Phổ EDX của các MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$: $x = 8$ (a), $x = 9$ (b), $x = 10$ (c) và $x = 11$ (d).	114
Hình 4.34.	Sự phân bố các nguyên tố của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ ($x = 11$).	114
Hình 4.35.	Đường M(T) của các MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ trong từ trường: 0,1 kOe (a) và 10 kOe (b).	115

Hình 4.36.	Đường $M(T)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7 - 13$) trong từ trường khác nhau.	115
Hình 4.37	Sự phụ thuộc nồng độ Co vào T_s^A , T_f^A và T_C^A của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ trong từ trường: 0,1 kOe (a) và 10 kOe (b).	117
Hình 4.38.	Đường $M(H)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7 - 13$).	117
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 băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7 - 11$).	118
Hình 4.40.	Đường cong phân cực anốt của các MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7, 10$ và 13) trong dung dịch NaCl 3,5%.	118

DANH MỤC CÁC BẢNG

	Trang
Bảng 1.1. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc và độ trễ nhiệt của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$.	19
Bảng 1.2. Bảng thông số điện hóa của các mẫu hợp kim trong dung dịch NaCl 0,9%.	20
Bảng 1.3. Giá trị độ cứng, tốc độ ăn mòn của các SMA $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Zr}_5$, $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{10}$.	22
Bảng 1.4. Độ bền kéo, độ giãn dài của SMA $\text{Ni}_{50,6}\text{Ti}_{49,4-x}\text{Zr}_x$ ($x = 0, 1, 2$ và 3).	22
Bảng 1.5. Sự phụ thuộc của trật tự từ và cấu trúc tinh thể vào thành phần của hợp kim Heusler.	29
Bảng 1.6. Các đại lượng M_s (emu/g), H_c (Oe) và T_C (K) của hợp kim $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{25}$ ($x = 6$ và 10) và Ni_2MnGa .	32
Bảng 1.7. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc, tỷ số e/a và độ cứng Vicker của hợp kim $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40-x}\text{Sn}_{10+x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$).	34
Bảng 1.8. T_M , T_C^A , tỷ lệ e/a của hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$.	35
Bảng 1.9. Các nhiệt độ chuyển pha cấu trúc T_s^M , T_f^M , T_s^A và T_f^A của hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ ($x = 5, 6$ và 7).	42
Bảng 2.1. Hợp phần danh định của mẫu hợp kim nền Ni-Ti và Ni-Mn	46
Bảng 3.1. Nồng độ nguyên tố được xác định bằng phép đo EDX đối với các băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).	59
Bảng 3.2. Hằng số mạng (a, b, c), thể tích ô mạng (V) của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20)	64
Bảng 3.3. Kích thước tinh thể (d) và mật độ lệch (ρ_d) của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20)	65
Bảng 3.4. σ_T , ε_T , E và độ cứng Vickers của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20)	68
Bảng 3.5. E_{corr} , i_{corr} và CR của các SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) trong dung dịch NaCl 3,5%.	70

Bảng 3.6	Ký hiệu và phần trăm nồng độ mol của các nguyên tố trong băng hợp kim $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{A}_{16,667}\text{Cu}_{25}$ ($\text{A} = \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Co}, \text{Cr}$ và Ga)	71
Bảng 3.7	Entanpy hỗn hợp (ΔH_{mix}) của các cặp nguyên tử hai thành phần.	72
Bảng 3.8	Bán kính nguyên tử và VEC của các nguyên tố được sử dụng trong nghiên cứu này.	72
Bảng 3.9	ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , δ , VEC và Ω của HESMA $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{A}_{16,667}\text{Cu}_{25}$ ($\text{A} = \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Co}, \text{Cr}$ và Ga).	73
Bảng 3.10	So sánh độ cứng Vickers của hợp kim được nghiên cứu trong công trình này với độ cứng của HESMA được báo cáo trước đây.	77
Bảng 3.11	Giá trị độ bền kéo (σ_T), độ biến dạng kéo (ϵ_T) và mô đun đàn hồi (E) của băng hợp kim $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ và $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{A}_{16,667}\text{Cu}_{25}$ ($\text{A} = \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Co}, \text{Cr}$ và Ga).	79
Bảng 3.12	E_{corr} , i_{corr} và CR (mm/năm) của các băng hợp kim S2, S3, S4, S5 và S6 trong dung dịch nước NaCl 3,5%.	80
Bảng 4.1	T_s^A , T_f^A , T_C^A , ΔT_{M-A} và ΔT_C^A của MSMA $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ ($x = 17 - 21$) trong từ trường 80 Oe, 1 kOe và 12 kOe.	84
Bảng 4.2	Tỷ lệ phần trăm của các pha riêng lẻ được tính bằng phương pháp Rietveld.	87
Bảng 4.3	Nồng độ các nguyên tố của các băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ và 8) được xác định bằng phân tích EDX và tỷ số điện tử hóa trị trung bình trên mỗi nguyên tử (e/a).	89
Bảng 4.4	T_s^A , T_f^A , T_C^A , ΔT_{M-A} và ΔT_C^A của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ với $x = 0 - 8$ trong từ trường 0,1 kOe và 10 kOe.	91
Bảng 4.5	Các nhiệt độ T_s^A , T_f^A , T_{M-A} , T_s^M , T_f^M , T_{A-M} của các MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ ($x = 0, 2$ và 4).	93
Bảng 4.6	Nồng độ các nguyên tố của các MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $y = 18$ được xác định bằng phân tích EDX.	97

Bảng 4.7	T_s^A , T_f^A , T_C^A , ΔT_{M-A} và ΔT_C^A của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 5 - 9$ và $y = 17$ trong từ trường 0,1 kOe và 10 kOe.	105
Bảng 4.8	T_s^A , T_f^A , T_C^A , ΔT_{M-A} và ΔT_C^A của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ có $x = 6 - 10$ và $y = 16$ trong từ trường 0,1 kOe và 10 kOe.	110
Bảng 4.9	T_s^A , T_f^A và T_C^A của các MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7 - 13$) trong từ trường 0,1 và 10 kOe.	116

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 độc đáo 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) [1-3]. SMA được ứng dụng rất nhiều trong thực tế như y sinh, hàng không vũ trụ, vi điện cơ, tự động hóa: ống nong động mạch, neo xương, nhíp nano, rô bốt...[2-4]. 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 [5]. 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)... [6-9].

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 [10, 11]. Mặc dù được ứng dụng rộng rãi trong vài thập kỷ qua, hợp kim Ni-Ti đã thể hiện 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 [12]. 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 [13-16]. Việc pha thêm Cu làm giảm độ trễ nhiệt và tăng cường cơ tính của hợp kim [13]. 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) [17]. 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 [7]. 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. Bên cạnh đó, MSMA có tuổi thọ dài hơn và khả năng tạo biến dạng, ứng suất cũng lớn hơn rất nhiều so với các vật liệu tương tự khác như vật liệu từ giao hoặc áp điện. 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 [18-20]. Để đưa vào ứng dụng, loại vật liệu này còn phải được kiểm soát sự chuyển pha cấu trúc và chuyển pha từ của chúng, nghĩa là phải tạo ra các vật liệu có nhiệt độ, biên độ và độ rộng chuyển pha như mong muốn [21]. Trật tự từ và chuyển pha từ trong hợp kim Heusler rất phức tạp, tùy thuộc vào pha tinh thể và nồng độ nguyên tử của các thành phần. Các trật tự từ như sắt từ (FM), phản sắt từ (AFM) và thuận từ (PM) có thể cùng tồn tại trong hợp kim. Sự chuyển pha bậc nhất và giả bền từ cũng được quan sát thấy trong các hợp kim Heusler. 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 [7]. Sau đó, nhiều MSMA Heusler ngoài Ni_2MnGa đã được nghiên cứu như Ni-Mn-Z (Z = In, Sn, Sb, Al) [22-25]. Các MSMA này có ưu nhược điểm khác nhau. Các hợp kim Ni-Mn-Ga có độ biến dạng lớn (lên đến 10%) gây ra bởi từ trường ngoài [26]. 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 [27]. 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 từ và các pha sắt từ của hợp kim dẫn đến sự tăng cường quá trình chuyển pha martensite-austenite do từ trường gây ra cho các hợp kim [28-30].

Hợp phần và điều kiện chế tạo 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, việc xử lý nhiệt trong các hợp kim dạng khối khá phức tạp cần thời gian ủ dài (có thể lên đến vài ngày) [31, 32]. 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 [33, 34]. 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 [35-38]. 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 và thành phần hóa học của các băng hợp kim được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Quá trình chuyển pha cấu trúc của băng hợp kim được khảo sát bằng phép đo phân tích nhiệt vi sai (DTA), phân tích nhiệt quét vi sai (DSC) và phép đo từ nhiệt M(T). Tính chất từ của các băng hợp kim được khảo sát bằng các phép đo từ trễ và từ nhiệt. Cơ tính của các băng hợp kim được kiểm tra bằng phép đo độ cứng và ứng suất - biến dạng kéo. Khả năng chống ăn mòn của các băng hợp kim được nghiên cứu phương pháp 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 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 martensite-austenite (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.

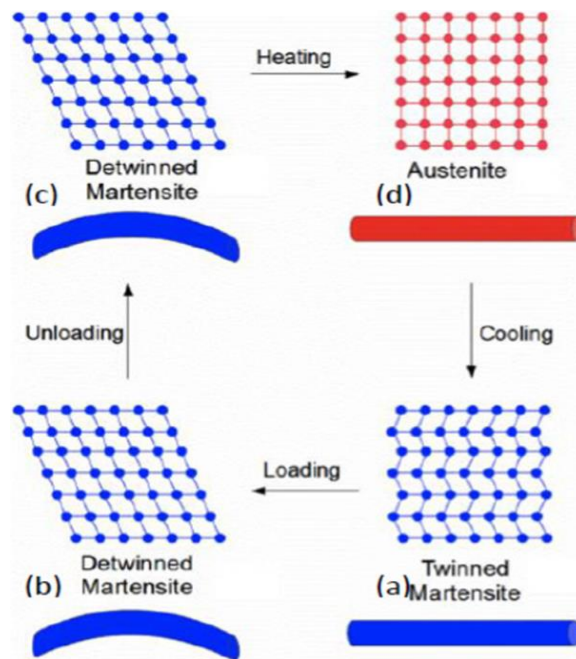
Công việc thực nghiệm của luận án này được thực hiện chủ yếu trên các thiết bị đặt tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Một phần công việc được thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Trường Vật liệu - Đại học Bách khoa Hà Nội và 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 (Shape Memory Alloy - SMA) là vật liệu có khả năng khôi phục lại hình dạng ban đầu khi chịu tác động của nhiệt độ hoặc từ trường. Hiện tượng khôi phục hình dạng này được gọi là hiệu ứng nhớ hình (Shape Memory Effect - SME). SME được gây ra nhờ sự thay đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu từ pha martensite sang austenite [1]. Cấu trúc austenite tồn tại ở nhiệt độ cao. Còn cấu trúc martensite tồn tại ở nhiệt độ thấp hơn. Pha martensite thường có cấu trúc kiểu mạng tứ giác hoặc trực thoi còn pha austenite thường có cấu trúc kiểu mạng lập phương. Mỗi tinh thể martensite khi được tạo thành có sự sắp xếp khác nhau, sự sắp xếp đó được gọi là biến thể. Sự sắp xếp của các biến thể có thể xuất hiện hai dạng cấu trúc martensite: (1) martensite song tinh (twinned martensite - M^t) và (2) martensite khử song tinh (detwinned martensite - M^d). Sự chuyển pha cấu trúc từ pha martensite sang austenite là một đặc tính thú vị của SMA. Sự chuyển pha cấu trúc này được mô tả như trên hình 1.1 [39].



Hình 1.1. Hiệu ứng nhớ hình trong hợp kim (twinned martensite: martensite song tinh, detwinned martensite: martensite khử song tinh, cooling: làm lạnh, heating: nung nóng, loading: tải trọng) [39].

Khi tải trọng cơ học tác dụng lên vật liệu ở pha cấu trúc martensite song tinh (pha tồn tại ở nhiệt độ thấp), nó có thể khử martensite song tinh bởi sự định hướng của một số biến thể. Quá trình khử martensite song tinh dẫn đến thay đổi hình dạng

của SMA. Hình dạng sau biến dạng được giữ nguyên khi dỡ tải trọng. Khi nung nóng vật liệu sẽ chuyển pha từ cấu trúc martensite khử song tinh sang cấu trúc austenite và hình dạng của vật liệu sẽ phục hồi lại như ban đầu. Khi làm lạnh sẽ dẫn đến sự hình thành của martensite song tinh một lần nữa mà không có thay đổi hình dạng của vật liệu. Quá trình được mô tả ở trên được gọi là hiệu ứng nhớ hình (SME).

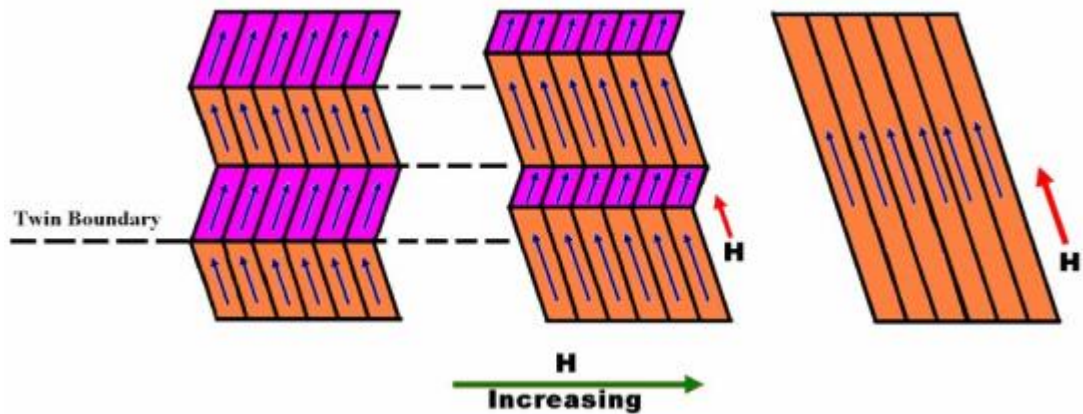
Tải trọng cơ học tác dụng lên vật liệu phải đủ lớn để bắt đầu quá trình khử martensite song tinh. Ứng suất tối thiểu cần thiết để bắt đầu biến dạng được gọi là ứng suất bắt đầu martensite khử song tinh (σ_s). Mức tải trọng đủ lớn sẽ gây nên biến dạng martensite khử song tinh hoàn toàn. Ứng suất tương ứng này được gọi là ứng suất kết thúc khử martensite song tinh (σ_f). Khi vật liệu được làm lạnh với tải trọng cơ học lớn hơn σ_s tác dụng từ pha austenite, quá trình chuyển pha sẽ dẫn đến sự hình thành martensite khử song tinh, gây ra sự thay đổi hình dạng của vật liệu. Do vậy, quá trình nung nóng lại sẽ phục hồi hình dạng ban đầu của vật liệu trong khi vẫn có tải trọng tác dụng.

Ngoài ra, các hợp kim còn có khả năng khôi phục lại hình dạng ban đầu khi chịu tác động của từ trường. Các hợp kim này được gọi là hợp kim nhớ hình từ tính (Magnetic Shape Memory Alloy - MSMA). Các hợp kim này có ưu điểm là khi được tác động bởi từ trường, thời gian phản hồi của hiệu ứng nhớ hình rất nhanh và chính xác hơn so với trường hợp tác động bằng nhiệt độ [18, 19].

Mỗi biến thể martensite được từ hóa dọc theo một hướng tinh thể ưu tiên, được gọi là trục từ hóa dễ. Thông thường, từ trường nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2 kOe. Năng lượng dị hướng từ tinh thể (K_u) là một trong những thông số quan trọng quyết định sự xuất hiện của hiệu ứng nhớ hình từ tính (Magnetic Shape Memory Effect - MSME). Giá trị K_u càng cao thể hiện sự kết hợp chặt chẽ giữa trật tự từ và cấu trúc. Điều này tạo ra sự tương tác giữa các cặp song tinh và từ trường. Các hằng số dị hướng có thể thu được bằng cách đo các đường cong từ hóa theo các hướng khác nhau của từ trường đối với các trục tinh thể của vật liệu [40]. Trong MSMA Ni-Mn-Ga, trục dễ của quá trình từ hóa theo hướng (100) hoặc (001).

Mômen từ trong pha martensite được định hướng theo trục dễ từ hóa nhờ tính dị hướng từ cao và sự thay đổi hướng từ hóa qua ranh giới song tinh. Khi một từ trường được đặt song song với trục dễ từ hóa của một trong các biến thể, năng lượng của biến thể có trục dễ song song với từ trường sẽ khác với năng lượng của các biến thể khác. Sự chênh lệch năng lượng này tạo ra một ứng suất σ_{mag} lên ranh giới song tinh và cung cấp động lực cho chuyển động của ranh giới song tinh. Nếu ứng suất do từ trường gây ra σ_{mag} này lớn hơn ứng suất song tinh σ_o cần thiết cho sự sắp xếp lại của các biến thể song tinh, thì ranh giới song tinh sẽ di chuyển và biến thể có trục từ

hóa dễ song song với hướng từ trường sẽ tăng lên dẫn đến sự thay đổi hình dạng của mẫu được gọi là sự biến dạng gây ra bởi từ trường (Magnetic Field Induced Strain - MFIS). Khi từ trường tăng đến một giá trị tới hạn nhất định, tất cả các biến thể martensite tự sắp xếp theo hướng từ trường và MFIS đạt giá trị tối đa. Sơ đồ minh họa sự sắp xếp lại các biến thể martensite trong từ trường được thể hiện trong hình 1.2 [41].



Hình 1.2. Sự định hướng lại của các biến thể dưới tác dụng của từ trường (twin boundary: ranh giới song tinh, increasing: tăng) [41].

Như vậy, điều kiện cần thiết để vật liệu thể hiện MSME là

- Các hợp kim phải ở trạng thái martensite sắt từ trong phạm vi nhiệt độ làm việc. Điều này có nghĩa là MSME chỉ có thể thực hiện được ở nhiệt độ dưới nhiệt độ Curie (T_C) và dưới nhiệt độ bắt chuyển pha austenite (T_s^A).
- Năng lượng dị hướng từ (K_u) phải lớn hơn năng lượng cần thiết để dịch chuyển ranh giới song tinh. Điều kiện này có thể được tóm tắt bằng các mối quan hệ sau:

$$K_u > M_s H > \sigma_{\text{mag}} \epsilon_0 > \sigma_0 \epsilon_0 \quad (1.1)$$

Trong đó:

K_u : Năng lượng dị hướng từ được định nghĩa là năng lượng cần thiết để quay mômen từ từ trục khó sang hướng của trục dễ.

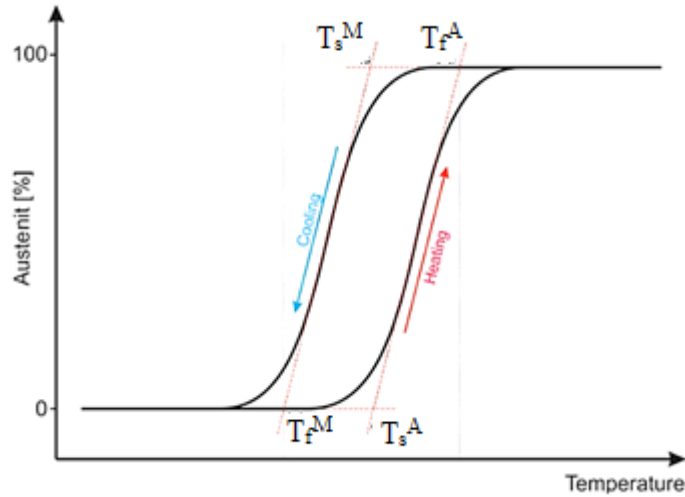
M_s : Từ độ bão hòa

H : Từ trường đặt vào

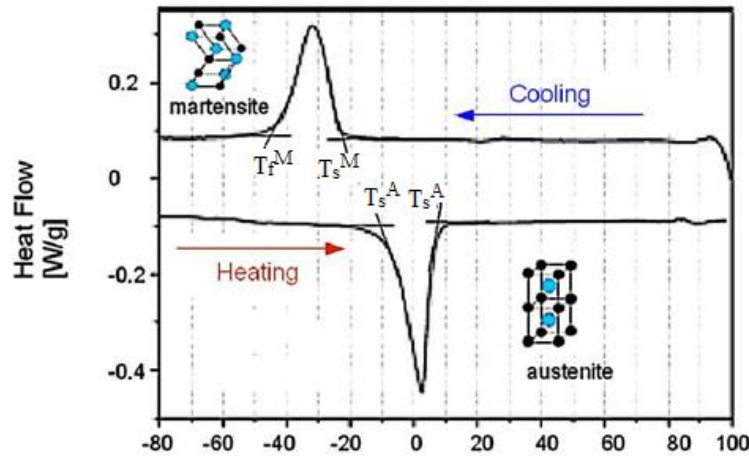
$\sigma_{\text{mag}} \epsilon_0$: Năng lượng cần thiết để di chuyển các ranh giới song tinh (ϵ_{mag} là ứng suất do từ trường tác dụng, σ_0 là ứng suất song tinh và ϵ_0 là độ biến dạng song tinh). σ_0 và ϵ_0 được xác định qua đường cong ứng suất - biến dạng [41].

Có bốn nhiệt độ đặc trưng liên quan đến quá trình chuyển pha M-A trong SMA. Khi nhiệt độ giảm, pha austenite sẽ chuyển thành martensite song tinh ở nhiệt độ bắt

đầu martensite (T_s^M) và hoàn thành quá trình chuyển pha thành martensite ở nhiệt độ kết thúc martensite (T_f^M). Tương tự, khi nung nóng vật liệu, quá trình chuyển pha bắt đầu ở nhiệt độ bắt đầu austenite (T_s^A) và quá trình chuyển pha được hoàn toàn ở nhiệt độ kết thúc austenite (T_f^A). Khoảng nhiệt độ từ T_s^A đến T_f^A được gọi là khoảng nhiệt độ biến đổi hình dạng của vật liệu (δT).



Hình 1.3. Chuyển pha theo nhiệt độ trong SMA (cooling: làm lạnh, heating: nung nóng, temperature: nhiệt độ) [42].

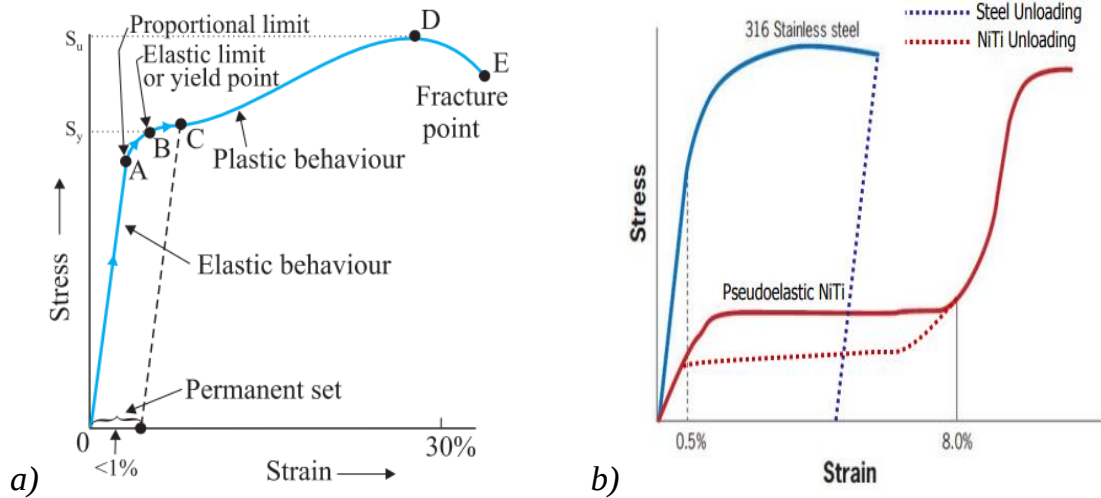


Hình 1.4. Đường cong DSC đặc trưng của hợp kim nhớ hình (heat flow: lưu lượng nhiệt, cooling: làm lạnh, heating: nung nóng) [43].

Có một số phương pháp đo nhiệt độ chuyển pha cấu trúc như phương pháp đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC), đo điện trở suất theo nhiệt độ. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc cũng có thể được xác định gián tiếp thông qua phép ngoại suy của nhiệt độ chuyển pha theo ứng suất. Đối với các MSMA, các nhiệt độ chuyển pha cấu trúc này có thể được xác định bằng cách đo đường từ nhiệt $M(T)$. Hình 1.4 biểu diễn đường cong DSC của SMA [43]. Định thu nhiệt và tỏa nhiệt tương ứng với quá trình chuyển pha thuận (từ pha austenite sang pha martensite) và chuyển pha ngược (từ pha

martensite sang pha austenite). Nhiệt độ tại các đỉnh của quá trình chuyển thuận và ngược được gọi lần lượt là nhiệt độ đỉnh martensite (T_{M-A}) và nhiệt độ đỉnh austenite (T_{A-M}).

Độ trễ nhiệt là sự chênh lệch về nhiệt độ chuyển pha giữa hai quá trình đốt nóng và làm lạnh (tức là $\Delta T = T_{M-A} - T_{A-M}$) [44]. Tính chất này có ý nghĩa khi lựa chọn SMA cho các ứng dụng. Ví dụ: cần có độ trễ nhỏ cho các ứng dụng đòi hỏi sự phản ứng nhanh (như stent, thiết bị chỉnh hình và rô bốt), độ trễ lớn hơn được yêu cầu trong các ứng dụng mà sự thay đổi từ hình dạng này sang hình dạng khác cần diễn ra từ từ và ổn định (như ứng dụng nối ống).



Hình 1.5. Đường cong ứng suất - biến dạng của hợp kim (a) và đường cong ứng suất - biến dạng của thép không gỉ và SMA Ni-Ti (b) (stress: ứng suất, strain: biến dạng, permanent set: giới hạn dư, elastic behavior: biểu hiện đàn hồi, plastic behavior: biểu hiện biến dạng dẻo, fracture point: điểm đứt gãy, proportional limit: giới hạn tỷ lệ thuận, elastic limit or yield point: giới hạn đàn hồi hay điểm chảy, pseudoelastic: giả đàn hồi, stainless steel: thép không gỉ, unloading: dỡ tải) [45, 46].

Hiệu ứng nhớ hình được đặc trưng bởi đường cong ứng suất - biến dạng. Hình 1.5a mô tả đường cong ứng suất - biến dạng của các hợp kim:

- Vùng giữa O và A: đồ thị là vùng đàn hồi, do vậy định luật Hooke được áp dụng trong vùng này.
- Vùng từ A đến B: ứng suất và biến dạng không theo quy luật, tuy nhiên nếu bỏ tải trọng, vật liệu sẽ trở lại hình dạng ban đầu của nó.
- Điểm B: điểm B trên đồ thị là điểm rão hay giới hạn đàn hồi. Khi tăng thêm tải trọng, ứng suất bắt đầu vượt quá giới hạn đàn hồi, có nghĩa độ biến dạng tăng nhanh thậm chí với sự thay đổi nhỏ trong ứng suất.

- Vùng B đến D: Trong vùng này biến dạng tăng nhanh thậm chí với sự thay đổi nhỏ trong ứng suất. Nếu loại bỏ tải trọng tại điểm C nằm giữa B và D thì vật không thể lấy lại được kích thước ban đầu. Do đó, ngay cả khi ứng suất bằng không, biến dạng không bằng không, biến dạng được gọi là biến dạng dẻo.

- Điểm D và E: Điểm D là độ bền kéo lớn nhất của vật liệu. Do đó, nếu có bất kỳ biến dạng bổ sung được tạo ra vượt qua điểm này, sự phá hủy (đứt gãy) có thể xảy ra (điểm E). Nếu điểm D và E gần nhau vật liệu giòn (dễ đứt gãy). Điểm D và E cách xa nhau vật liệu có tính dẻo. Đối với vật liệu nhớ hình sẽ tập trung nghiên cứu vùng trạng thái biến dạng dẻo.

Hình 1.5b biểu diễn đường cong ứng suất - biến dạng của thép không gỉ và SMA Ni-Ti khi dỡ tải trọng. Một trong những lợi thế của việc sử dụng SMA là có thể tạo ra mức độ biến dạng dẻo có thể phục hồi cao. Biến dạng có thể phục hồi mà các vật liệu SMA có thể đạt được mà không bị hư hại đến vật liệu lên tới 8% đối với một số hợp kim.

1.2. Các phương pháp chế tạo hợp kim nhớ hình

1.2.1. Phương pháp tạo mẫu khối

1.2.1.1. Phương pháp nóng chảy hồ quang

Phương pháp nấu chảy hồ quang là phương pháp sử dụng năng lượng nhiệt để nấu nóng chảy các nguyên tố kim loại đầu vào, dòng các kim loại lỏng khuếch tán vào nhau tạo ra hợp kim. Phương pháp này cho phép kiểm soát chính xác thành phần của hợp kim, rất quan trọng trong ứng dụng cho các ngành: y tế, hàng không vũ trụ...

Ưu điểm: Thiết bị đơn giản, dễ sử dụng và vận hành, thời gian nấu chảy nhanh, nhiệt độ nấu chảy cao.

Nhược điểm: Chi phí cao, khó điều khiển trong quá trình nấu luyện.

1.2.1.2. Phương pháp nóng chảy cảm ứng chân không

Phương pháp nóng chảy cảm ứng chân không là một kỹ thuật luyện kim tiên tiến được sử dụng để nấu chảy kim loại trong môi trường chân không bằng cách sử dụng cảm ứng điện từ. Phương pháp này rất phù hợp cho việc sản xuất hợp kim nhớ hình có độ tinh khiết cao, đặc biệt là hợp kim Ni-Ti.

Ưu điểm: Ngăn ngừa quá trình oxy hóa và tạp chất trong kim loại, lò cảm ứng có khả năng tạo ra nhiệt độ cao giúp đảm bảo chất lượng và tính đồng nhất của hợp kim.

Nhược điểm: Không thích hợp cho các kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao.

1.2.1.3. Phương pháp luyện kim bột

Phương pháp luyện kim bột là một trong những phương pháp phổ biến được sử dụng để chế tạo hợp kim nhớ hình. Bột kim loại hoặc hợp kim được nén chặt và sau đó thiêu kết ở nhiệt độ cao để tạo ra các sản phẩm có hình dạng và tính chất mong muốn. Phương pháp này được sử dụng rộng rãi để sản xuất các chi tiết nhỏ và có hình dạng phức tạp từ hợp kim nhớ hình, đặc biệt trong ngành công nghệ vi cơ điện tử (MEMS), y tế, hàng không...

Ưu điểm: Đảm bảo độ đồng nhất của hợp kim, thực hiện trong môi trường chân không giúp tránh sự oxy hóa cho hợp kim.

Nhược điểm: Quá trình thiêu kết có thể dẫn đến sự xuất hiện của các lỗ rỗng, ảnh hưởng đến độ bền và khả năng nhớ hình của hợp kim.

1.2.2. Phương pháp chế tạo mẫu băng và lá mỏng

1.2.2.1. Phương pháp phun băng nguội nhanh

Phương pháp phun băng nguội nhanh là một kỹ thuật tiên tiến trong việc chế tạo SMA trong đó kim loại nóng chảy được làm nguội nhanh chóng trên bề mặt trống quay để tạo ra các băng hợp kim mỏng. Phương pháp phun băng nguội nhanh được sử dụng để sản xuất các băng mỏng SMA. Vật liệu kim loại hoặc hợp kim được nung chảy trong một nồi nấu đặc biệt theo phương pháp nóng chảy cảm ứng bằng dòng điện cao tần. Nồi nấu thường là một ống thạch anh và được đặt gần sát bề mặt trống đồng. Kim loại nóng chảy được phun ra từ một vòi nhỏ dưới dạng một dòng mỏng lên bề mặt của một trống đồng và quay với tốc độ rất lớn (khoảng 1000-3000 vòng/phút). Khi kim loại nóng chảy tiếp xúc với bề mặt của trống đồng đang quay, nó bị làm nguội nhanh chóng với tốc độ nguội rất cao (thường đạt tới khoảng 10^5 - 10^6 K/s). Tốc độ làm nguội này có thể khiến kim loại không có đủ thời gian để kết tinh, dẫn đến việc hình thành cấu trúc vô định hình hoặc các hạt tinh thể siêu nhỏ. Kim loại sau khi làm nguội sẽ đông đặc lại thành các băng hợp kim có độ dày từ vài micromet đến vài chục micromet.

Ưu điểm: Tạo ra các băng có cấu trúc đồng nhất, hình dạng băng phù hợp cho các ứng dụng mà không cần phải gia công.

Nhược điểm: Đòi hỏi kỹ thuật cao, không phù hợp với việc sản xuất các sản phẩm có kích thước lớn.

1.2.2.2. Phương pháp cán nóng

Phương pháp cán nóng là một quy trình biến dạng kim loại, trong đó các tấm, thỏi, hoặc phôi kim loại được nung nóng đến nhiệt độ cao và sau đó được đưa qua các trục cán để tạo thành các sản phẩm mỏng hơn như tấm, băng hoặc lá mỏng. Đây

là một phương pháp quan trọng trong công nghiệp chế tạo kim loại, giúp tạo ra các sản phẩm có kích thước lớn và tính chất cơ học tốt hơn.

Ưu điểm: Cho phép sản xuất các băng SMA có kích thước lớn, đồng thời cải thiện tính chất cơ học và vi cấu trúc của vật liệu.

Nhược điểm: Đòi hỏi kiểm soát nhiệt độ chính xác và kỹ thuật cán nóng để đảm bảo sản phẩm không bị nứt hoặc biến dạng không mong muốn.

1.2.2.3. Phương pháp cán nguội

Phương pháp cán nguội là một quá trình gia công kim loại trong đó kim loại được cán, kéo hoặc ép ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ kết tinh lại của nó (thường là ở nhiệt độ phòng). Đây là một phương pháp phổ biến trong ngành luyện kim để tạo ra các sản phẩm kim loại mỏng hơn, chính xác hơn và có bề mặt nhẵn mịn hơn so với phương pháp cán nóng. Phương pháp cán nguội được sử dụng phổ biến trong việc sản xuất các sản phẩm hợp kim nhớ hình có độ chính xác cao, được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghệ tiên tiến như y tế, điện tử...

Ưu điểm: Phương pháp này có thể cải thiện độ cứng của hợp kim nhớ hình.

Nhược điểm: Gây ra khuyết tật và giảm độ dẻo dai của vật liệu.

1.2.3. Phương pháp tạo mẫu màng

1.2.3.1. Phương pháp phun xạ

Phương pháp phun xạ là một kỹ thuật phổ biến để chế tạo màng mỏng SMA. Phương pháp này sử dụng các ion năng lượng cao để bắn phá bề mặt của một bia kim loại, khiến các nguyên tử từ bia bay ra và lắng đọng lên bề mặt nền tạo thành lớp màng mỏng. Đây là một trong những phương pháp lắng đọng vật lý từ pha hơi được sử dụng rộng rãi trong công nghệ vi điện tử, cảm biến và các thiết bị vi cơ...

Ưu điểm: Phun xạ cho phép kiểm soát độ dày của màng mỏng một cách chính xác, có thể chế tạo màng trên nhiều loại bề mặt khác nhau tạo ra các màng hợp kim có cấu trúc đồng nhất.

Nhược điểm: Tốc độ lắng đọng có thể chậm dẫn đến thời gian chế tạo kéo dài, cần thiết bị chân không cao và phức tạp làm tăng chi phí sản xuất.

1.2.3.2. Phương pháp bốc bay nhiệt

Phương pháp bốc bay nhiệt là một trong những kỹ thuật lắng đọng vật liệu để chế tạo màng mỏng SMA. Phương pháp này sử dụng nhiệt độ cao để bốc hơi kim loại hoặc hợp kim trong buồng chân không, sau đó hơi kim loại lắng đọng lên bề mặt đế để tạo thành màng mỏng. Đây là một phương pháp đơn giản và hiệu quả để tạo màng mỏng cho nhiều ứng dụng như cảm biến, bộ truyền động, thiết bị y tế...

Ưu điểm: Có thể tạo màng mỏng trên diện tích lớn, thích hợp cho các vật liệu dễ bay hơi, như hợp kim chứa Ni và Ti.

Nhược điểm: Khó kiểm soát độ dày chính xác so với phương pháp phun xạ, một số nguyên tố có nhiệt độ bay hơi khác nhau làm khó khăn trong việc duy trì thành phần hợp kim chính xác.

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 [5]. Hợp kim này có thể biến dạng dẻo khi gặp lạnh và trở lại hình dạng ban đầu khi bị đốt nóng. Với nồng độ của Cd trong khoảng 46,5-50%, hợp kim Au-Cd có dải nhiệt độ chuyển pha cấu trúc từ 30 tới 100°C.

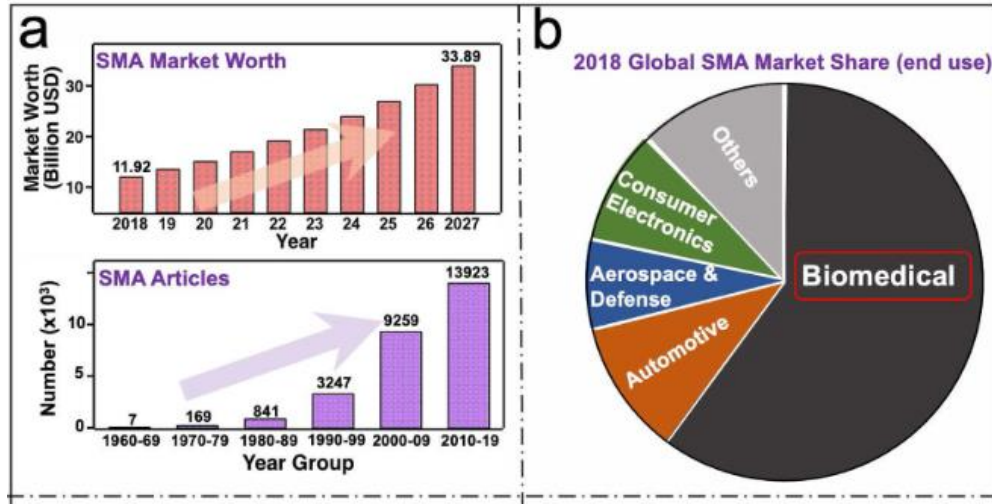
Năm 1963, Buehler và Wang đã tìm ra SME trong hợp kim Ni-Ti [47, 48]. Hợp kim Ni-Ti được sản xuất rẻ, an toàn và có tính chất cơ học tốt hơn so với các SMA khác vào thời điểm đó. Đến năm 1986, ứng dụng thương mại của hợp kim Ni-Ti đã phát triển trong nhiều lĩnh vực do nhu cầu ngày càng lớn về các bộ truyền động nhẹ hơn và nhỏ gọn hơn, đặc biệt là trong lĩnh vực y sinh [49].

Năm 1996, SMA nền Heusler Cu-Al-Mn có thành phần Mn tương đối cao (cấu trúc bcc - L_{21}) được công bố lần đầu tiên [50]. Tính siêu đàn hồi của hợp kim này được cải thiện thông qua điều khiển cấu trúc và kích thước hạt. Cho đến nay, các thuộc tính siêu đàn hồi của hợp kim Cu-Al-Mn đã đạt đến cấp độ của hợp kim Ni-Ti. Độ dẻo cao của hợp kim Cu-Al-Mn là do mức độ trật tự nguyên tử thấp, cho phép nó biến dạng thành các hình dạng phức tạp thông qua cán, cắt và đục lỗ. Trong cùng năm này, Ullakko và các cộng sự đã phát triển một loại SMA mới là hệ Ni-Mn-Ga [51]. Họ nhận ra rằng hợp kim này không chỉ có khả năng thay đổi hình dạng dưới tác động của nhiệt độ mà còn có thể thay đổi khi tác động của từ trường. Độ biến dạng lớn hơn 10% đã thu được khi có sự tác động từ trường ngoài. Điều này tạo nên bước đột phá mới đánh dấu sự ra đời của MSMA. Từ đó, các nghiên cứu về cấu trúc, tính chất của các MSMA nền Ni-Mn ngày càng đã được phát triển.

Năm 2010, Y. Tanaka đã báo cáo hệ SMA nền Fe là Fe-Ni-Co-Al-Ta-B có đặc tính siêu đàn hồi lớn nhất [52]. Hợp kim Fe-Ni-Co-Al-Ta-B thể hiện sự biến dạng siêu đàn hồi khoảng 13% và độ trễ ứng suất lớn. Tuy nhiên, độ dẻo và tính siêu đàn hồi của hợp kim bị suy giảm mạnh trong quá trình gia công mẫu. Khi bị cán thành các tấm mỏng, tính siêu đàn hồi của hợp kim giảm hơn 95%. Vì vậy, rất khó để chế tạo các hợp kim này thành dạng dây mà vẫn giữ nguyên được tính đàn hồi của chúng. Điều đó đã làm hạn chế các ứng dụng thực tế của hợp kim Fe-Ni-Co-Al-Ta-B. Năm 2011, T. Omori đã cho thấy SMA Fe-Mn-Al-Ni có tính năng quan trọng nhất của nó

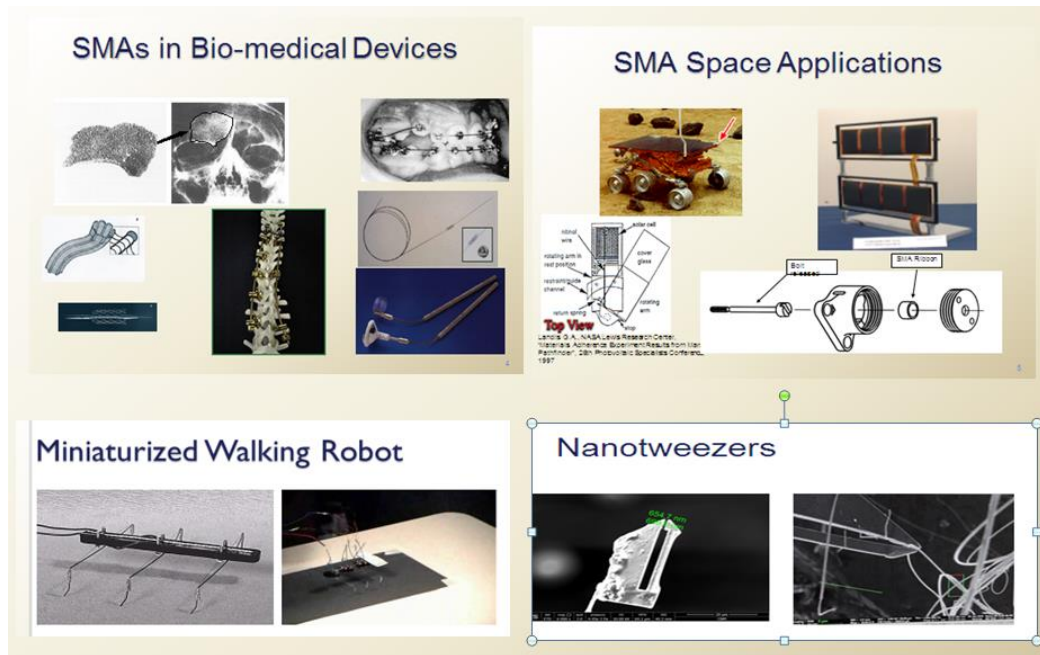
là sự phụ thuộc vào nhiệt độ của ứng suất tới hạn rất nhỏ [53]. Dải nhiệt độ cho tính siêu đàn hồi trong SMA Fe-Mn-Al-Ni lớn hơn 10 lần so với SMA Ni-Ti. Đặc tính này làm nó trở nên hữu ích cho ứng dụng trong ngành công nghiệp ô tô và hàng không-vũ trụ bởi sự thay đổi nhiệt độ trong các ứng dụng đó rất lớn.

Năm 2014, Firstov đã nghiên cứu SME trên HEA Ti-Zr-Hf-Ni-Co-Cu, trong đó Ti được thay thế một phần bởi Zr và Hf, và Ni được thay thế một phần bởi Co và Cu [17]. Đây là lần đầu tiên các khái niệm HEA và SMA được kết hợp. Sau đó, Firstov đề xuất rằng hợp kim nhớ hình entropy cao (High Entropy Shape Memory Alloy - HESMA) có thể là một cách khả thi để giải quyết vấn đề biến dạng dẻo ở SMA nhiệt độ cao. HESMA $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ có khả năng phục hồi biến dạng lớn gần 4,9% và nhiệt độ chuyển đổi độ pha khoảng 337°C [54].



Hình 1.6. Dự báo thị trường toàn cầu SMA từ 2018 đến 2027 và số bài báo nghiên cứu SMA từ 1960 đến 2019 (a) và thị phần SMA toàn cầu năm 2018 theo ứng dụng (b) (market worth: giá trị thị trường, billion USA: tỉ đô, year: năm, number: số lượng, year group: nhóm năm, articles: bài báo, global SMA market share: thị phần SMA toàn cầu, biomedical: y sinh, automotive: ô tô, aerospace & defense: hàng không vũ trụ & quốc phòng, consumer: người tiêu dùng, electronics: điện tử) [55].

Ngày nay, với sự hiểu biết hơn về các đặc tính và phương pháp chế tạo vật liệu nhớ hình, các nghiên cứu về SMA đã tăng lên đáng kể. Hình 1.6a trình bày xu hướng tăng trưởng của SMA từ năm 2018 đến năm 2027 [55]. Trong đó, giá trị thị trường được dự đoán là 33,89 tỷ đô la Mỹ vào năm 2027. Triển vọng thị trường sáng lạn như vậy phù hợp với số lượng nghiên cứu về các vật liệu này trong những năm trước (1960-2019). Trong số các ứng dụng SMA khác nhau, lĩnh vực y sinh dường như là lĩnh vực chiếm ưu thế, như trong hình 1.6b.



Hình 1.7. Ứng dụng của hợp kim nhớ hình (SMAs in bio-medical devices: SMA trong thiết bị y sinh, space applications: ứng dụng trong vũ trụ, miniaturized walking robot: robot đi bộ thu nhỏ, nanotweezers: nhíp nano [2-4].

SMA có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như y sinh, quân sự, tự động hóa: ống nong động mạch, neo xương, robot... Đặc biệt, SMA ở dạng màng mỏng có triển vọng ứng dụng lớn trong các hệ vi điện cơ, chẳng hạn như nhíp nano, bộ gói micro, màng truyền động micro... (hình 1.7) [2-4].

1.4. Hợp kim nhớ hình nền Ni-Ti

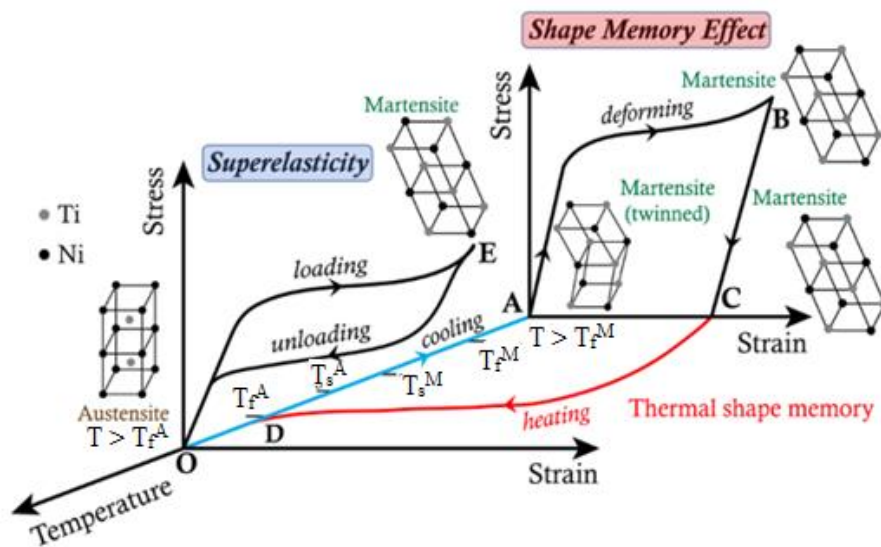
1.4.1. Hợp kim nhớ hình hai thành phần Ni-Ti

1.4.1.1. Cấu trúc tinh thể

Hợp kim Ni-Ti có thể tồn tại ở hai pha cấu trúc là austenite và martensite [56]. Thông thường, pha austenite hình thành ở nhiệt độ cao và có cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối (B2). Hằng số mạng của cấu trúc B2 trong hợp kim Ni-Ti là $a = 3,01 \text{ \AA}$ [57]. Trong khi đó, pha martensite hình thành ở nhiệt độ thấp và có cấu trúc đơn tà (B19'). Hằng số mạng của hợp kim Ni-Ti trong cấu trúc B19' tương ứng là $a = 2,89 \text{ \AA}$; $b = 4,11 \text{ \AA}$ và $c = 4,62 \text{ \AA}$ [57]. Khi ở pha martensite, hợp kim Ni-Ti dễ dàng biến dạng dẻo và có cấu trúc song tinh.

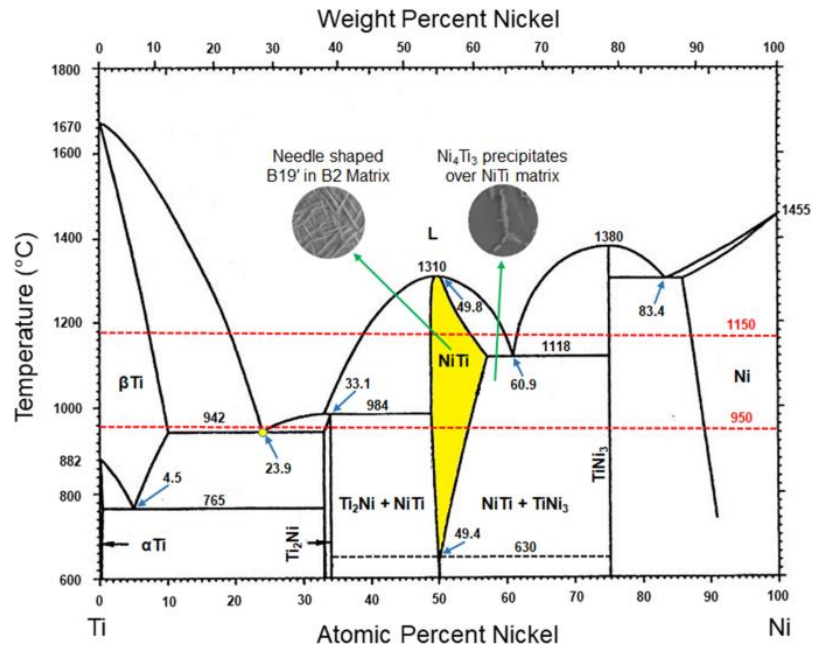
Khi SMA Ni-Ti được nung nóng và nhiệt độ vượt quá nhiệt độ chuyển pha, cấu trúc martensite sẽ chuyển thành austenite và khôi phục lại hình dạng ban đầu. Do đó, SME này trong hợp kim còn được gọi là “hiệu ứng nhớ nhiệt”. Để giải thích chi tiết hơn, đồ thị ứng suất - biến dạng - nhiệt độ đã được đưa ra dựa trên các nhiệt độ chuyển pha đặc trưng liên quan đến sự hình thành pha (hình 1.8) [58]. Ở nhiệt độ phòng, vật

liệu sẽ tồn tại ở pha martensite song tinh (A). Dưới tác dụng của lực, pha martensite song tinh sẽ chuyển thành martensite khử song tinh (B) bằng cách định hướng lại cấu trúc mạng tinh thể. Các ranh giới song sinh trong pha martensite dịch chuyển sao cho chúng định hướng theo một hướng ưu tiên để đáp ứng tải trọng tốt hơn. Hiện tượng này được gọi là "sự khử song tinh". Khi martensite khử song tinh (C) được nung nóng đến nhiệt độ vượt quá nhiệt độ bắt đầu austenite (T_s^A), pha austenite bắt đầu hình thành (D) và một khi nó vượt qua nhiệt độ kết thúc austenite (T_f^A), quá trình hình thành austenite sẽ hoàn tất (O). Ngược lại, khi vật liệu tiếp tục được làm nguội đến nhiệt độ bắt đầu martensite (T_s^M), pha martensite bắt đầu hình thành. Quá trình chuyển pha cấu trúc austenite sang martensite sẽ được hoàn thành sau khi nó nguội xuống dưới nhiệt độ kết thúc martensite (T_f^M).



Hình 1.8. Biểu đồ ứng suất - biến dạng - nhiệt độ biểu thị sự chuyển pha trong SMA Ni-Ti (shape memory effect: hiệu ứng nhớ hình, stress: ứng suất, strain: biến dạng, deforming: biến dạng, thermal shape memory: nhớ hình nhiệt, cooling: làm lạnh, heating: nung nóng, unloading: dỡ tải, loading: tải trọng, superelasticity: siêu đàn hồi, temperature: nhiệt độ) [58].

Hình 1.9 thể hiện giản đồ pha của SMA Ni-Ti hai thành phần. SMA Ni-Ti có cấu trúc tinh thể B2 như được biểu thị trong sơ đồ pha [60]. Vùng pha B2 có ranh giới gần như thẳng đứng ở phía Ti, nghĩa là Ti không hòa tan quá 50 at.% trong pha NiTi-B2 và lượng Ti dư tạo thành hợp chất Ti_2Ni trong hợp kim. Mặt khác, Ni có thể thay thế Ti trong pha NiTi-B2 lên tới ~ 57 % ở nhiệt độ 1118°C. Độ hòa tan Ni trong pha B2 giảm khi nhiệt độ giảm xuống gần như 50 at.% ở nhiệt độ dưới 630°C. Lượng Ni dư tạo thành hợp chất $TiNi_3$ giàu Ni, như được thấy trong sơ đồ pha cân bằng hai thành phần.



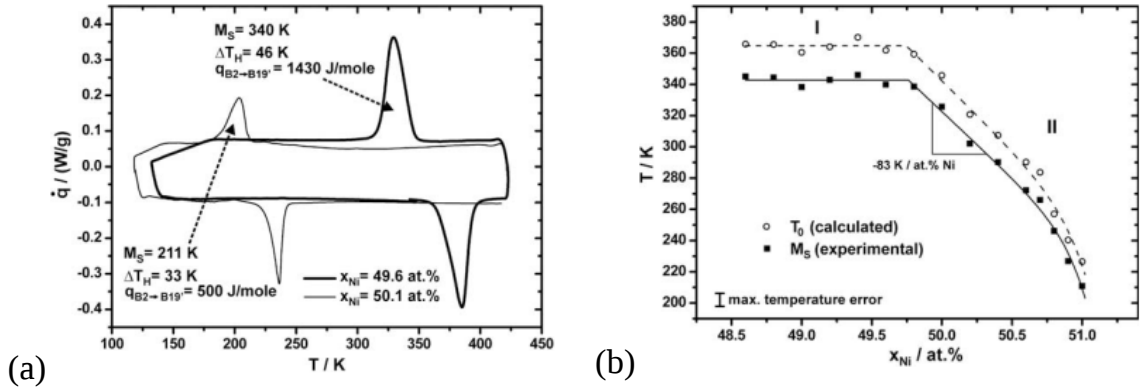
Hình 1.9. Giản đồ pha của hợp kim Ni-Ti (weight percent nickel: phần trăm khối lượng Ni, atomic percent nickel: phần trăm nguyên tử Ni, temperature: nhiệt độ) [59].

1.4.1.2. Tính chất của hợp kim

Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của SMA Ni-Ti chủ yếu bị ảnh hưởng bởi nồng độ Ni và Ti. Khi tăng nồng độ Ni thêm 0,1 at.%, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc giảm khoảng 20°C [60]. Độ hòa tan của Ni trong nền Ni-Ti ở trạng thái cân bằng với kết tủa giàu Ni của Ni₄Ti₃ tăng khi nhiệt độ tăng. Kết quả là, T_f^A giảm khi nồng độ Ni tăng trong nền NiTi do sự có mặt của kết tủa giàu Ni. Do đó, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc rất nhạy với thành phần hóa học của hợp kim Ni-Ti. Ngoài ảnh hưởng đến nhiệt độ chuyển pha cấu trúc, việc tăng nồng độ Ni trong nền Ni-Ti còn làm giảm độ trễ nhiệt.

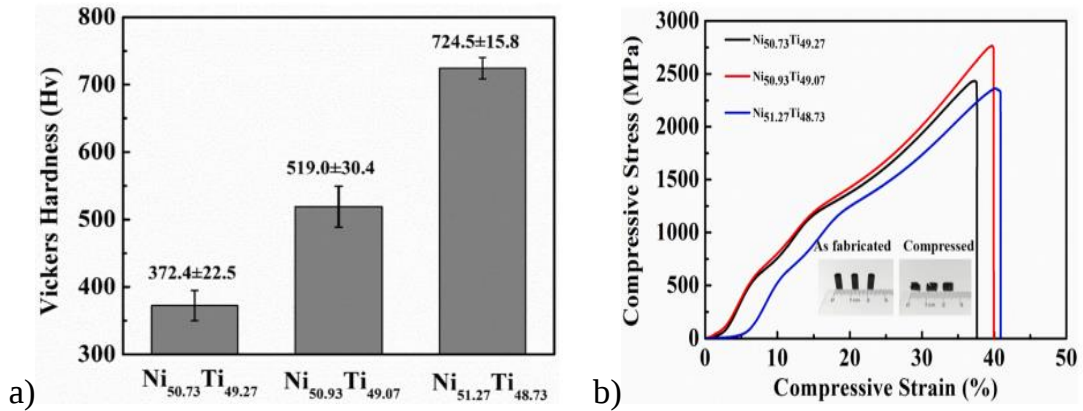
Năm 2010, J. Frenzel và các cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của Ni lên chuyển pha martensite của SMA Ni-Ti được chế tạo bằng phương pháp nấu chảy hồ quang [61]. Đường cong DSC của các SMA Ni-Ti với nồng độ Ni lần lượt là 49,6 và 50,7 at.% được thể hiện trên hình 1.10a. Khi nồng độ Ni tăng từ 49,6 lên 50,7 at.%, T_s^M và độ trễ nhiệt giảm lần lượt từ 340 xuống 211 K và từ 46 xuống 33 K. Từ các đường cong DSC như trong hình 1.10a, người ta đã thu được sự phụ thuộc của T_s^M vào nồng độ Ni và kết quả được biểu thị như trong hình 1.10b. Cũng thể hiện trong hình này là sự phụ thuộc của nhiệt độ cân bằng động học (T_0) vào nồng độ Ni. T_0 đặc trưng cho trạng thái cân bằng nhiệt động giữa pha martensite (B19') và austenite (B2) trong SMA Ni-Ti. Nhiệt độ này không thể thu được bằng thực nghiệm mà có thể sử dụng ước tính của Tong và Wayman [62]. T_0 có thể được tính bằng mối quan hệ sau (1.1):

$$T_0(x_{Ni}) = (T_s^M(x_{Ni}) + T_f^A(x_{Ni})) / 2 \quad (1.1)$$



Hình 1.10. Đường cong DSC của SMA Ni-Ti với nồng độ Ni là 49,6 và 50,7 at.% (a) và ảnh hưởng của nồng độ Ni đến nhiệt độ chuyển pha martensite (b) (calculated: đã tính toán, experimentals: thực nghiệm [61]).

Có thể phân biệt rõ ràng hai vùng, ký hiệu là I và II như trong hình 1.10b. Trong vùng I, T_s^M và T_0 không đổi. Ở vùng II, T_s^M và T_0 giảm từ 340 xuống 211K và từ 365 xuống 227K khi nồng độ Ni tăng từ 50 đến 51 at.%. Nhiệt độ chuyển pha không thay đổi trong khoảng nồng độ Ni thấp hơn 49,6 at.%.



Hình 1.11. Độ cứng Vickers (a) và đường cong ứng suất - biến dạng nén của SMA Ni_xTi_{100-x} ($x = 50,73$; $50,93$ và $51,27$ at%) (b) (Vickers hardness: độ cứng Vickers, compressive stress: ứng suất nén, compressive strain: biến dạng nén) [63].

S. Wen và các cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Ni lên tính chất cơ học của các SMA Ni_xTi_{100-x} ($x = 50,73$; $50,93$ và $51,27$ at%) [63]. Hình 1.11a biểu diễn ảnh hưởng của hợp phần đến độ cứng Vickers. Độ cứng Vickers tăng mạnh từ 372,4 HV lên 724,5 HV khi nồng độ Ni tăng. SMA Ni_{51,27}Ti_{48,73} có giá trị độ cứng gấp đôi so với SMA Ni_{50,73}Ti_{49,27}. Có thể thấy rằng tỷ lệ phần trăm nguyên tử có ảnh hưởng đáng kể đến độ cứng Vickers của SMA Ni-Ti. Sự tăng nồng độ Ni dẫn đến giảm khoảng cách giữa kết tủa và các hạt của nó trong quá trình tạo hợp kim. Ngoài ra, quá trình chuyển pha cấu trúc từ B2 sang B19' do ứng suất gây ra hoặc sự định

hướng lại các biến thể có thể xảy ra trong quá trình kiểm tra độ cứng, đồng thời cũng tăng cường độ cứng. Hình 1.11b thể hiện đường cong ứng suất - biến dạng nén của ba mẫu. Khi nồng độ Ni tăng từ 50,73 đến 51,27 at.%, độ biến dạng nén tăng từ 37,24 lên 40,16% trong khi đó độ bền nén tăng lên sau đó lại giảm xuống. Do đó, tỷ lệ phần trăm nguyên tử Ni càng cao thì hiệu suất nén càng tốt.

1.4.2. Ảnh hưởng của nguyên tố pha thêm

1.4.2.1. Ảnh hưởng của Cu

R. Radhamani và các cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của Cu lên cấu trúc và tính chất cơ của các SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 2, 5, 10$ và 15 at.%) được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy hồ quang [64]. Kết quả XRD chỉ ra rằng sự có mặt của các pha martensite (B19') và austenite (B2) cùng với sự tiết pha của Ti_2Ni trong tất cả các mẫu. Với nồng độ Cu từ 2 đến 10 at.%, toàn bộ cường độ đỉnh của pha austenite (B2) đều lớn hơn cường độ đỉnh của pha martensite (B19'). Khi nồng độ Cu tăng lên 15 at.%, có sự tăng cường độ đỉnh của pha martensite (B19') trong khi đó cường độ đỉnh của pha austenite (B2) giảm. Từ số liệu XRD, nhóm nghiên cứu cũng tính toán được kích thước tinh thể dựa vào phương trình Scherrer và chỉ ra rằng kích thước tinh thể tăng từ 42 đến 75 nm khi nồng độ Cu tăng từ 2 đến 15 at.%.

Bảng 1.1. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc và độ trễ nhiệt của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ [64].

Nồng độ Cu (at.%)	T_s^M	T_f^M	T_s^A	T_f^A	Độ trễ nhiệt ($T_f^A - T_s^M$)
$x = 2$	4	-13	9	27	23
$x = 5$	8	-11	13	30	22
$x = 10$	14	-5	17	34	20
$x = 15$	6	-11	6	25	17

Với nồng độ Cu tăng từ 2 đến 10 at.%, quá trình chuyển pha của các mẫu đều theo một giai đoạn từ austenite (B2) sang martensite (B19'). Mẫu có nồng độ Cu là 15%, quá trình chuyển pha theo hai giai đoạn từ austenite (B2) sang pha trung gian (B19) và từ pha trung gian (B19) sang martensite (B19'). Các nhiệt độ chuyển pha đặc trưng được liệt kê trong bảng 1.1. Ta thấy nhiệt độ chuyển pha tăng khi nồng độ Cu tăng từ 2 đến 10 at.% sau đó giảm với nồng độ Cu là 15 at.%. Trong khi đó, độ trễ nhiệt của các hợp kim giảm đơn điệu từ 23 đến 17 K khi nồng độ Cu tăng từ 2 đến 15 at.%.

Araújo C.J. và các cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của Cu lên độ cứng của các hợp kim Ni₅₀Ti₅₀ và Ni₄₅Ti₅₀Cu₅₀ [65]. Họ chỉ ra rằng sự có mặt của Cu làm độ cứng của hợp kim giảm từ 231 xuống 199 HV khi nồng độ Cu tăng từ 0 đến 5% at.%. Khi pha thêm Cu vào hợp kim Ni-Ti làm tăng tính dẻo của hợp kim làm cho nó dễ uốn cong hơn.

M. Lethanbane và các cộng sự đã nghiên cứu khả năng chống ăn mòn của các SMA Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x (x = 0, 5, 10 và 15) được chế tạo bằng phương pháp nấu chảy hồ quang [66]. Điện thế ăn mòn E_{corr} và mật độ dòng ăn mòn i_{corr} thu được từ các đường cong phân cực anot bằng phương pháp ngoại suy độ dốc Tafel và được liệt kê trong bảng 1.2. Có thể thấy rằng, giá trị điện thế ăn mòn E_{corr} tăng từ -0,25 đến -0,015 V khi nồng độ Cu tăng từ 0 đến 15 at.%. Mật độ dòng ăn mòn i_{corr} của các mẫu tăng lên khi pha thêm Cu tuy nhiên chúng không tuân theo quy tăng lên khi pha thêm Cu. Mẫu hợp kim Ti₅₀Ni₄₀Cu₁₀ có i_{corr} cao nhất. Do vậy, tốc độ ăn mòn của các hợp kim tăng lên khi pha thêm Cu. Hợp kim Ni₅₀Ti₅₀ có tốc độ ăn mòn thấp nhất là $3,53 \times 10^{-3}$ (mm/năm), trong khi đó hợp kim Ni₄₀Ti₅₀Cu₁₀ có tốc độ ăn mòn cao nhất là $9,1 \times 10^{-3}$ mm/năm. Khi thêm Cu vào hợp kim Ni-Ti sẽ hình thành lớp oxit bảo vệ kém trên bề mặt làm cho hợp kim dễ bị ăn mòn.

Bảng 1.2. Bảng thông số điện hóa của các mẫu hợp kim trong dung dịch NaCl 0,9%.

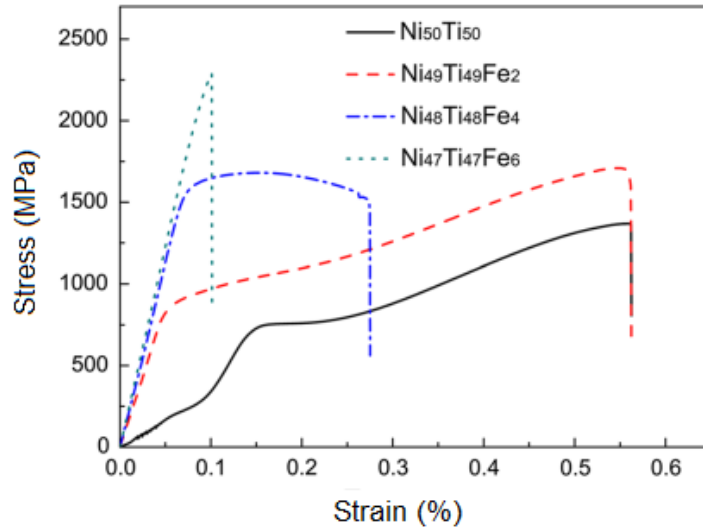
Hợp phần	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Tốc độ ăn mòn (mm/năm)
Ti ₅₀ Ni ₅₀	-0,25	$1,08 \times 10^{-4}$	$3,53 \times 10^{-3}$
Ti ₅₀ Ni ₄₅ Cu ₅	-0,087	$5,14 \times 10^{-4}$	$8,3 \times 10^{-3}$
Ni ₅₀ Ni ₄₀ Cu ₁₀	-0,15	$5,82 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-3}$
Ti ₅₀ Ni ₃₅ Cu ₁₅	-0,015	$1,41 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-3}$

1.4.2.2. Ảnh hưởng của Fe

Thông thường, việc pha thêm Fe vào SMA Ni-Ti sẽ giảm nhiệt độ chuyển pha cấu trúc và độ trễ nhiệt của hợp kim. Y. Zhang và các cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của Fe lên sự chuyển pha cấu trúc của SMA Ni-Ti [67]. Nhiệt độ chuyển pha của SMA Ni₅₀Ti₅₀ được xác định là $T_s^M = 37,4^\circ\text{C}$, $T_f^M = 13,4^\circ\text{C}$, $T_s^A = 46,2^\circ\text{C}$ và $T_f^A = 68,3^\circ\text{C}$. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của SMA Ni₄₅Ti_{51,8}Fe_{3,2} thấp hơn nhiều so với nhiệt độ chuyển pha của SMA Ni₅₀Ti₅₀. Hơn nữa, với sự pha thêm của Fe vào SMA Ni-Ti, quá trình chuyển pha diễn ra theo 3 giai đoạn. Trong đó, đỉnh tỏa nhiệt trong quá trình làm lạnh tương ứng với sự chuyển pha cấu trúc từ austenite sang martensite (A→M) và hai đỉnh thu nhiệt trong quá trình gia nhiệt tương ứng với sự

chuyển pha cấu trúc từ martensite sang pha trung gian ($M \rightarrow R$) và từ pha trung gian sang austenite ($R \rightarrow A$).

Nồng độ Fe đã ảnh hưởng lên cấu trúc và độ cứng của SMA Ni-Ti [68]. Các SMA $Ni_{50}Ti_{50}$ có cấu trúc nhánh cây chiếm ưu thế, trong khi đó các SMA Ni-Ti-Fe được đặc trưng bởi các hạt đẳng trục. Đặc biệt, các SMA Ni-Ti-Fe còn xuất hiện một số kết tủa được phân bố ở bên trong hạt và ở biên hạt. Do đó, sự có mặt của các kết tủa này làm tăng cường tính chất cơ tính của hợp kim. Hình 1.12 minh họa đường cong ứng suất - biến dạng của hợp kim $Ni_{50}Ti_{50}$, $Ni_{49}Ti_{49}Fe_2$, $Ni_{48}Ti_{48}Fe_4$, $Ni_{47}Ti_{47}Fe_6$. SMA Ni-Ti-Fe thể hiện tính gãy giòn rõ ràng hơn khi nồng độ Fe tăng. Khi nồng độ Fe tăng từ 2 đến 6 at.% độ bền tăng từ 1250 đến 2250 MPa nhưng độ biến dạng giảm khi nồng độ Fe tăng.



Hình 1.12. Đường cong ứng suất - biến dạng của SMA $Ni_{50}Ti_{50}$ và Ni-Ti-Fe (stress: ứng suất, strain: biến dạng) [68].

1.4.2.3. Ảnh hưởng của Zr

Các nghiên cứu trước đã chỉ ra rằng việc pha thêm nồng độ Zr dưới 10 at.% sẽ làm giảm nhiệt độ chuyển pha cấu trúc. Tuy nhiên, nếu nồng độ Zr vượt quá 10 at.% thì nhiệt độ chuyển pha sẽ tăng nhanh [69]. A.N. Khan và các cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của Zr lên cấu trúc, độ cứng, khả năng chống ăn mòn và hiệu ứng nhớ hình của các SMA $Ni_{50}Ti_{50}$, $Ni_{50}Ti_{45}Zr_5$ và $Ni_{40}Ti_{50}Zr_{10}$ [15]. Họ thấy rằng các SMA $Ni_{50}Ti_{50}$ có cấu trúc đơn pha trong khi đó khi pha thêm Zr và SMA Ni-Ti, có sự xuất hiện cấu trúc đa pha. Bên cạnh đó, đường cong DSC của các SMA $Ni_{50}Ti_{50}$, $Ni_{50}Ti_{45}Zr_5$ và $Ni_{40}Ti_{50}Zr_{10}$ cũng được nghiên cứu. Kết quả cho thấy khi thay thế 5 at.% Zr cho Ti, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc giảm đáng kể. Tuy nhiên, khi thay thế 10 at.% Zr cho Ni, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc tăng rõ rệt từ 70 đến 130°C. Nghiên

cứu cho thấy rằng bằng cách giảm nồng độ Ni và thay thế bằng Zr, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc tăng lên nhanh chóng.

Bảng 1.3. Giá trị độ cứng, tốc độ ăn mòn trong dung dịch NaCl 3,5% của các SMA $Ni_{50}Ti_{50}$, $Ni_{50}Ti_{45}Zr_5$, $Ni_{40}Ti_{50}Zr_{10}$ [33].

Hợp phần	Độ cứng (HV)	Tốc độ ăn mòn (mm/năm)
$Ni_{50}Ti_{50}$	194	$3,4 \times 10^{-2}$
$Ni_{50}Ti_{45}Zr_5$	359	$1,89 \times 10^{-2}$
$Ni_{40}Ti_{50}Zr_{10}$	535	$1,83 \times 10^{-2}$

Bảng 1.3 cho thấy các giá trị độ cứng và tốc độ ăn mòn của SMA $Ni_{50}Ti_{50}$, $Ni_{50}Ti_{45}Zr_5$, $Ni_{40}Ti_{50}Zr_{10}$. Ta thấy rằng khi nồng độ Zr tăng từ 0 đến 10 at.% thì giá trị độ cứng tăng từ 194 đến 535 HV. Nguyên nhân là do Zr có bán kính nguyên tử lớn hơn Ti và Ni nên gây biến dạng mạng tinh thể và dẫn đến tăng độ cứng của hợp kim. Độ cứng tăng cũng cho thấy khả năng gia công của hợp kim bị giảm. Có thể thấy rằng tốc độ ăn mòn giảm khi pha thêm Zr vào SMA Ni-Ti. Hợp kim $Ni_{40}Ti_{50}Zr_{10}$ có tốc độ ăn mòn thấp nhất là $1,83 \times 10^{-2}$ mm/năm.

Z. Feng đã nghiên cứu ảnh hưởng của Zr lên cơ tính của SMA $Ni_{50,6}Ti_{49,4-x}Zr_x$ ($x = 0, 1, 2$ và 3) [70]. Độ bền kéo, độ biến dạng của các băng hợp kim được trình bày trong bảng 1.4. Độ bền kéo tăng lên khi pha thêm Zr. So với hợp kim $Ni_{50,6}Ti_{49,4}$, độ bền kéo của hợp kim $Ni_{50,6}Ti_{47,4}Zr_2$ tăng 80 MPa. Độ giãn dài của hợp kim $Ni_{50,6}Ti_{48,4}Zr_1$, $Ni_{50,6}Ti_{47,4}Zr_2$ cũng tăng nhẹ so với hợp kim $Ni_{50,6}Ti_{49,4}$. Do Zr có bán kính nguyên tử lớn hơn Ni và Ti nên khi Zr thay thế cho Ti, nó gây biến dạng mạng tinh thể của hợp kim. Điều này cản trở sự chuyển động của các lệch do vậy tăng cường độ bền cho hợp kim.

Bảng 1.4. Độ bền kéo, độ giãn dài của SMA $Ni_{50,6}Ti_{49,4-x}Zr_x$ ($x = 0, 1, 2$ và 3) [71].

Hợp phần	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài (%)
$Ni_{50,6}Ti_{49,4}$	819,8	51
$Ni_{50,6}Ti_{48,4}Zr_1$	863,7	65,4
$Ni_{50,6}Ti_{47,4}Zr_2$	900,5	57,3

1.4.2.4. Ảnh hưởng của Hf

Nhìn chung, SMA Ni-Ti-Hf có cấu trúc tinh thể của các pha austenite và martensite lần lượt là B2 (lập phương) và B19' (đơn tà), tương tự như cấu trúc trong SMA Ni-Ti hai thành phần. Ảnh hưởng của Hf lên các tham số mạng của pha

martensite (B19') trong SMA Ni-Ti-Hf đã được nghiên cứu [16]. Khi pha thêm, Hf đã làm tăng tất cả các tham số mạng cho SMA $\text{Ni}_{(100-x)/2}\text{Ti}_{(100-x)/2}\text{Hf}_x$, $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Hf}_x$. Mặt khác, với nồng độ Ni không đổi thì khi tăng nồng độ Hf trong SMA $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Hf}_x$, tham số a, c và β tăng nhưng b lại giảm. Potapov và cộng sự cũng quan sát thấy sự phụ thuộc tương tự của các tham số mạng vào nồng độ Hf đối với hợp kim $\text{Ni}_{49,8}\text{Ti}_{50,2-x}\text{Hf}_x$ ($x = 8 - 25$ at.%) [71]. Họ chỉ ra rằng trong pha martensite (B19') tham số mạng b giảm trong khi đó a, c và β tăng. Việc pha thêm Hf đã làm tăng tham số mạng của pha austenite (B2). Sự thay đổi thể tích trong quá trình chuyển pha cấu trúc nhỏ hơn 0,5%, tương tự như trong SMA Ni-Ti hai thành phần. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng, với nồng độ Hf lớn hơn 15 at.% trong SMA $\text{Ni}_{48,5}\text{Ti}_{51,5-x}\text{Hf}_x$ và nồng độ Hf trong khoảng từ 20 đến 30 at.% trong SMA $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Hf}_x$ đã xuất hiện pha martensite (B19) trực thời [72, 73]. SMA Ni-Ti-Hf là hợp kim hứa hẹn nhất cho nhiều ứng dụng trong phạm vi nhiệt độ cao có nhiệt độ chuyển pha trong khoảng từ 100 đến 300°C [74]. Nhiệt độ chuyển pha của SMA Ni-Ti-Hf không tăng nhiều trong khoảng nồng độ Hf nhỏ hơn 10 at.%. Tuy nhiên, nồng độ Hf cao hơn 10 at.%, chúng có xu hướng tăng tuyến tính và lên tới 400°C với nồng độ Hf là 25 at.% khi thay thế Hf cho Ti. Việc thay thế Hf cho Ti cũng ảnh hưởng lên tính chất cơ tính của SMA $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0, 3, 5$ và 7 at.%) [75]. Khi tăng nồng độ Hf từ 0 đến 7 at.%, giá trị độ cứng tăng từ 683 đến 711 HV. Độ bền kéo của SMA $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$ là 1575 MPa, trong khi SMA $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{42}\text{Hf}_3$ là 2250 MPa. Việc bổ sung 3 at.% Hf mang lại độ bền kéo cao hơn 43%. Độ bền kéo của SMA $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{42}\text{Hf}_3$ tương đương với thép chịu lực GCr15 (~2200 MPa). Việc thay thế 5% Hf làm giảm độ bền kéo một chút, là 2130 MPa. Trong khi đó, SMA $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{38}\text{Hf}_7$ quá giòn để chế tạo thành mẫu kéo.

1.4.2.5. Ảnh hưởng của nguyên tố khác

S.K. Way và các cộng sự đã nghiên cứu chuyển pha cấu trúc của các hợp kim $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Au}_{40}$ và $\text{Ti}_{50}\text{Au}_{50}$ [76]. Họ đã chỉ ra rằng các hợp kim này đều xảy ra sự chuyển pha từ martensite (B19) sang austenite (B2) như được tìm thấy trong hợp kim $\text{AuCd}_{47,5}$. T_s^M của các SMA $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Au}_{40}$ và $\text{Ti}_{50}\text{Au}_{50}$ lần lượt là 440 và 610°C.

Khi pha thêm Pt vào SMA Ni-Ti, T_s^M tăng lên tới 1000°C và độ biến dạng phục hồi trong khoảng từ 3 đến 4% [77]. Trong hệ SMA Ni-Ti-Pt, với nồng độ Pt nhỏ hơn 10 at.% nhiệt độ chuyển pha xảy ra theo hai giai đoạn từ martensite (B19') sang pha trung gian (R), và từ pha trung gian (R) sang pha austenite (B2). Đối với nồng độ Pt lớn hơn 16 at.%, quá trình chuyển pha xảy ra theo một giai đoạn từ martensite (B19) sang austenite (B2). Với nồng độ Pt lớn hơn 30 at.%, SMA Ni-Ti-Pt có nhược điểm là độ trễ nhiệt lớn và độ dẻo kém. O. Rios và cộng sự đã nghiên cứu cấu trúc, nhiệt độ chuyển pha, tính chất cơ học của các SMA $\text{Ni}_{30}\text{Pt}_{20}\text{Ti}_{50}$ và $\text{Ni}_{30}\text{Pt}_{30}\text{Ti}_{50}$ [78]. Kết

quả chỉ ra rằng SMA $\text{Ni}_{30}\text{Pt}_{20}\text{Ti}_{50}$ nhiệt độ chuyển pha cấu trúc và độ trễ nhiệt tăng từ 230 đến 530°C và từ 31 đến 55°C khi nồng độ Pt tăng từ 20 đến 30 at.%. Cả hai vật liệu đều thể hiện khả năng nhớ hình và độ biến dạng phục hồi là 100%.

SMA Ni-Ti-Pd đã được nghiên cứu như một SMA đầy hứa hẹn cho ứng dụng nhiệt độ cao [74]. T_s^M có thể tăng lên trên 500°C với nồng độ Pd là 50 at.% [79]. Tương tự như SMA Ni-Ti, nhiệt độ chuyển pha giảm nhanh khi tăng nồng độ (Ni+Pd) lên hơn 50 at.% trong khi khả năng nhớ hình được cải thiện do có sự xuất hiện của kết tủa. Goldberg và cộng sự đã báo cáo rằng khả năng nhớ hình của SMA $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Pd}_{30}$ được cải thiện đáng kể sau khi xử lý nhiệt ở 400°C trong 1 giờ [80]. Sau khi xử lý nhiệt, độ bền của hợp kim tăng từ ~ 200 lên 400 MPa ở 170°C. Ngoài ra, độ biến dạng phục hồi được cải thiện đáng kể. Độ biến dạng phục hồi của các mẫu sau khi xử lý nhiệt là 5,3% trong khi độ biến dạng phục hồi của các mẫu trước khi xử lý nhiệt chỉ đạt 2,5%.

1.4.3. Hợp kim nhớ hình entropy cao nền Ni-Ti

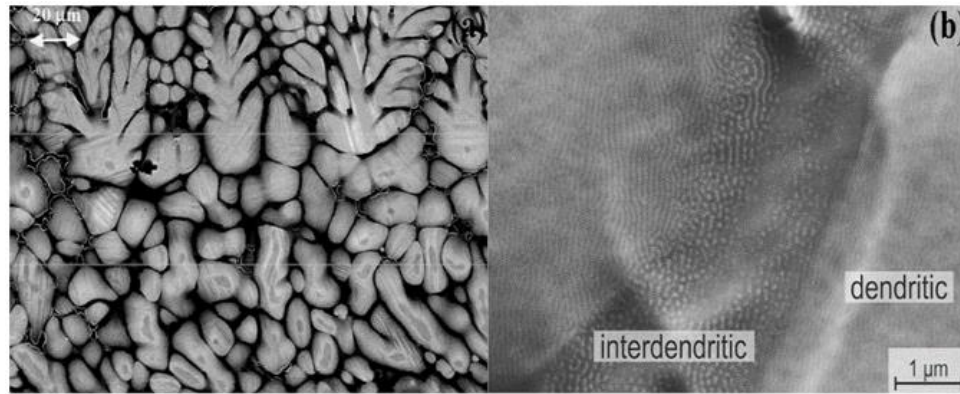
1.4.3.1. Nguyên tắc lựa chọn thành phần hợp kim

Hợp kim entropy cao (HEA) được yêu cầu phải chứa ít nhất năm loại nguyên tố khác nhau. Hơn nữa, nồng độ của mỗi nguyên tố nằm trong khoảng từ 5 đến 35% [81]. Đối với HESMA, hai hoặc nhiều phần tử thay thế khác được đưa vào để thay thế một phần thành phần SMA ban đầu. Do đó, điều cần thiết là chọn các nguyên tố thay thế có độ hòa tan tốt và cấu hình điện tử tương tự với các nguyên tố chính [82]. Hình 1.13 cho thấy các nguyên tố tương đương cho năm nguyên tố hóa học chính trong SMA. Hơn nữa, quá trình chuyển pha của SMA bị ảnh hưởng mạnh bởi thành phần hóa học của chúng. Ví dụ, Chang và cộng sự nhận thấy rằng nhiệt độ chuyển pha martensite giảm khi nồng độ Cu tăng trong HESMA $(\text{HfTiZr})_{50}(\text{CuNi})_{50}$ [83]. Để hiểu rõ hơn về mối quan hệ giữa thành phần hóa học và nhiệt độ chuyển pha, Peltier đã thiết lập mối quan hệ giữa T_s^M của HESMA và thành phần hóa học của chúng, như thể hiện trong công thức (1.2) [84].

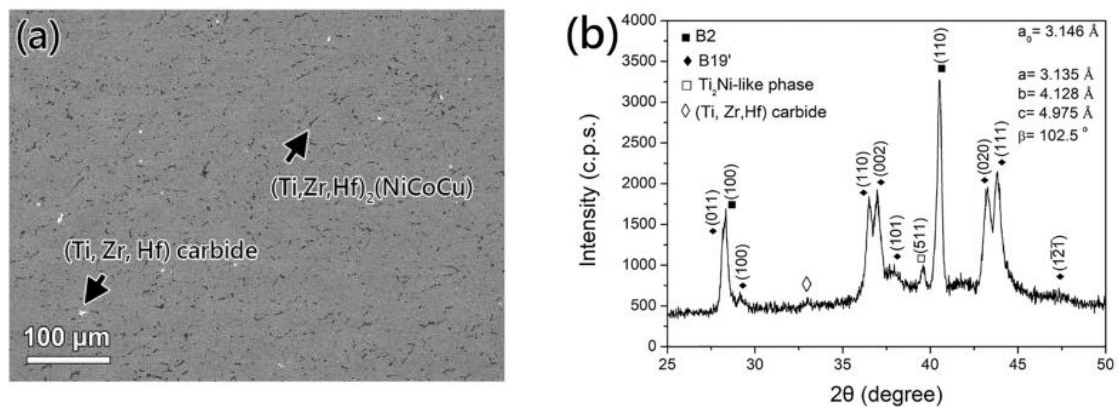
$$(M_s^{calc})_i(^{\circ}\text{C}) = -4,634(\text{Ti})_i + 16,146(\text{Hf})_i + 18,480(\text{Zr})_i - 46,399(\text{Nb})_i - 16,120(\text{Ta})_i + 15,775(\text{Fe})_i - 27,146(\text{Co})_i + 35,265(\text{Al})_i - 24,485(\text{Cu})_i - 0,904(\text{Pb})_i - 13,966(\text{Ni})_i(\text{wt.}\%) \quad (1.2)$$

Có thể thấy từ công thức (1.2) rằng sự pha thêm của các nguyên tố Hf, Zr, Fe và Al có thể dẫn đến tăng T_s^M , trong khi Ti, Co, Cu và Ni sẽ làm giảm T_s^M . Mối quan hệ giữa thành phần hóa học và T_s^M có thể đưa ra dự đoán chính xác để thiết kế các SMA ở nhiệt độ cao. Cuối cùng, chi phí của vật liệu ban đầu cũng là một yếu tố quan trọng cần được xem xét trong quá trình thiết kế HESMA. Ví dụ, các nguyên tố thay

đuôi gai. Hơn nữa, mật độ cao của pha thứ hai xuất hiện giữa các sợi nhánh. Hinte và cộng sự cũng cho thấy rằng các kết tủa có cấu trúc nano trong HESMA $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ như trong hình 1.14b [87]. Các kết tủa nano này phân bố đồng đều trong các vùng liên nhánh. Điều đó gây ảnh hưởng đáng kể đến sự chuyển pha martensite và tính chất cơ học của hợp kim.



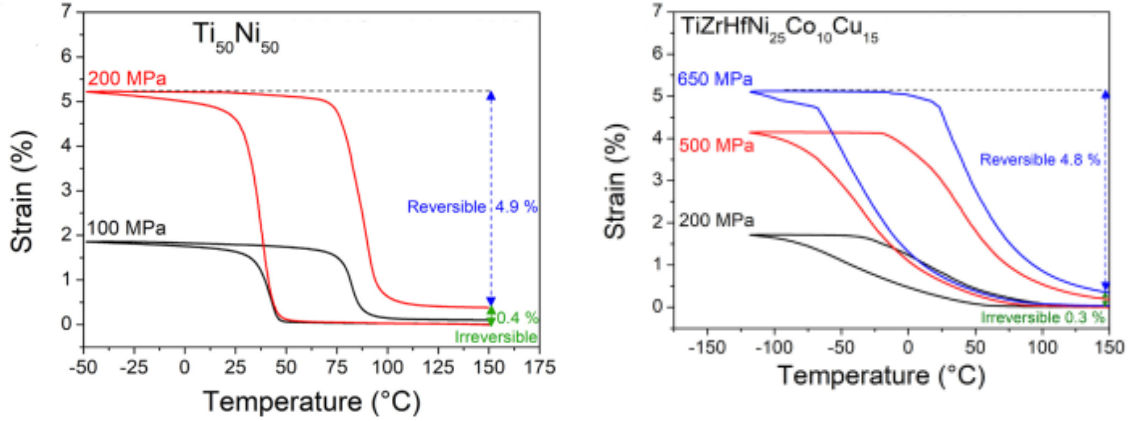
Hình 1.14. HESMA $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$: a) Ảnh BSE của mẫu đúc (a) và cấu trúc dendrite/interdendrite (b) [85].



Hình 1.15. a) Ảnh electron tán xạ ngược (BSE) (a) và giản đồ nhiễu xạ XRD của $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ sau khi xử lý nhiệt (b) [87].

Sau đó, C. Chen và cộng sự đã nghiên cứu cấu trúc vi mô, tính chất cơ của HESMA $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ sau khi xử lý nhiệt ở 1000°C trong 2 giờ [88]. Hình 1.15a thể hiện ảnh electron tán xạ ngược (BSE) của $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ sau khi xử lý nhiệt. Ta thấy cấu trúc vi mô đuôi gai biến mất trong HESMA $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ sau khi được xử lý nhiệt. Thay vào đó, cấu trúc vi mô bao gồm một ma trận màu xám, pha giống Ti_2Ni màu đen và cacbua trắng (Ti, Zr, Hf) . Giản đồ XRD cho thấy sự tồn tại của cả pha austenite B2 và martensite B19' ở nhiệt độ phòng. Hằng số mạng (a) của pha B2 là $3,144 \text{ \AA}$, lớn hơn $3,015 \text{ \AA}$ của SMA $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ thông thường vì các nguyên tố như Zr và Hf có bán kính nguyên tử lớn đã được pha thêm vào SMA Ni-Ti. Các hằng số mạng của pha B19' là $a = 3,135 \text{ \AA}$, $b = 4,128 \text{ \AA}$, $c = 4,975 \text{ \AA}$ và $\beta = 102,5^{\circ}$. Ngoài ra, các đỉnh nhiễu xạ từ các kết tủa giống

Ti_2Ni và cacbua (Ti, Zr, Hf) cũng được xác định trong hình 1.15b. Các đường cong DSC của các HESMA $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ sau khi xử lý nhiệt ở 1000°C trong 2 giờ cho thấy T_s^M , T_f^M lần lượt là 36°C và $-80,4^\circ\text{C}$ và thấp hơn rất nhiều so với các mẫu trước xử lý nhiệt.



Hình 1.16. Hiệu ứng nhớ hình của SMA $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ (a), HESMA $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ (b) dưới các ứng suất khác nhau (strain: biến dạng, stress: ứng suất, temperature: nhiệt độ, reversible: có thể đảo ngược, irreversible: không thể đảo ngược) [88].

Hình 1.16a và 1.16b trình bày SME của SMA $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ hai thành phần và HESMA $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ HESMA dưới các ứng suất khác nhau. Đối với mẫu $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ được thể hiện trong hình 1.16a, biến dạng phục hồi (ϵ_r) và biến dạng không thể phục hồi (ϵ_{irr}) lần lượt là 4,9% và 0,4% dưới ứng suất 200 MPa. Tương tự, HESMA $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ cho thấy ϵ_r và ϵ_{irr} lần lượt là 4,8% và 0,34% dưới ứng suất 650 MPa, như được chỉ ra trong hình 1.16b. Đặc điểm này cho thấy HESMA $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ có độ bền cao hơn các SMA $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$. Kết quả là, HESMA $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ có đặc tính của cả HEA và SMA, thể hiện độ bền cao và SME tốt.

Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc và độ biến dạng phục hồi của HESMA $\text{Ti}_{20}\text{Hf}_{15}\text{Zr}_{15}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{25}$ bằng phương pháp nấu chảy hồ quang đã được nghiên cứu bởi Li và cộng sự [89]. Các HESMA $\text{Ti}_{20}\text{Hf}_{15}\text{Zr}_{15}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{25}$ có T_s^M và T_f^A lần lượt là 101°C và 179°C . HESMA này có độ trễ nhiệt tương đối lớn ($T_f^A - T_s^M = 78^\circ\text{C}$). Điều đáng chú ý là HESMA $\text{Ti}_{20}\text{Hf}_{15}\text{Zr}_{15}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{25}$ thể hiện tính siêu đàn hồi ở nhiệt độ cao hoàn hảo với độ biến dạng phục hồi lớn 4% và độ bền 1,65 GPa. Nhiệt độ tối đa mà tại đó xảy ra tính siêu đàn hồi hoàn hảo lớn có thể lên tới 285°C . Điều này khẳng định rằng HESMA $\text{Ti}_{20}\text{Hf}_{15}\text{Zr}_{15}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{25}$ có độ bền cao hơn so với các SMA Ni-Ti hai thành phần (0,85 GPa).

Như vậy, SMA Ni-Ti là hợp kim thành công nhất về mặt thương mại do chúng có độ bền tốt, độ biến dạng đàn hồi lớn, khả năng chống ăn mòn tốt và khả năng tương

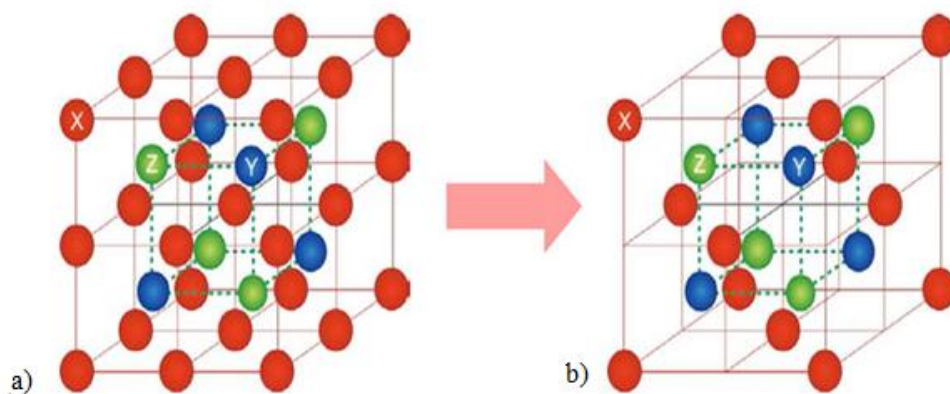
thích sinh học cao. Tuy nhiên, hệ hợp kim này còn có một số nhược điểm như nhiệt độ hoạt động thấp, trong khoảng từ -30 đến 100°C , độ trễ nhiệt lớn. Do vậy, chúng có hạn chế trong một số ứng dụng như cho ngành hàng không vũ trụ và ô tô có nhiệt độ hoạt động cao. Nhiều nghiên cứu chỉ ra rằng với việc pha thêm nguyên tố thứ ba như Cu, Fe, Zr, Hf, Pb, Pt... vào SMA Ni-Ti có thể điều chỉnh được dải nhiệt độ chuyển pha cấu trúc, kiểm soát độ trễ nhiệt, cải thiện tính chất cơ và tăng cường khả năng chống ăn mòn của hợp kim. Khi pha thêm Cu, SMA Ni-Ti-Cu có ưu điểm là độ trễ nhiệt nhỏ, cơ tính tốt do vậy chúng được ứng dụng cho một số thiết bị truyền động và y sinh. Đáng chú ý, khi pha thêm nhiều các nguyên tố (từ 3 nguyên tố trở lên) vào SMA Ni-Ti có thể tạo ra được các HESMA có tính chất mới và đặc biệt. HESMA có thể cho nhiệt độ chuyển pha cấu trúc trên 100°C và độ biến dạng phục hồi lớn khoảng 4,8% và độ bền 1,65 GPa. Việc sử dụng phương pháp phun băng nguội nhanh có thể tạo được vật liệu có cấu trúc và tính chất mong muốn, không mất thời gian ủ nhiệt và cho phép chế tạo được các băng hợp kim gần như sẵn sàng sử dụng. Chính vì vậy, trong luận án này, chúng tôi nghiên cứu cấu trúc, tính chất của các băng hợp kim nhớ hình (Ni,Cu)-Ti, Ni-Cu-Ti-Zr-(Hf,Nb,Co,Cr,Ga) được chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh.

1.5. Hợp kim nhớ hình nền Ni-Mn

1.5.1. Cấu trúc và tính chất từ của hợp kim Heusler

1.5.1.1. Cấu trúc của hợp kim Heusler

Hợp kim Heusler chia thành hai nhóm chính: hợp kim Heusler đầy đủ với công thức X_2YZ và bán hợp kim Heusler với công thức XYZ [90].



Hình 1.17. Cấu trúc tinh thể của hợp kim Heusler dạng: X_2YZ (a) và XYZ (b) [89].

Trong đó, X thường là các nguyên tố nhóm 3d (Fe, Co, Ni, Cu, Zn), 4d (Ru, Rh, Pd, Ag, Cd) hoặc 5d (Ir, Pt, Au). Nguyên tố Y thường là các nguyên tố 3d (Ti, V, Cr, Mn), 4d (Y, Zr, Nb), 5d (Hf, Ta) hoặc họ đất hiếm (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Nguyên tố Z thường là các nguyên tố nhóm IIIB và IVB [90]. Nhìn chung, hợp kim

Heusler đầy đủ có cấu trúc $L2_1$ và bán hợp kim Heusler có cấu trúc $C1_b$ (hình 1.17) [90]. Với hợp kim Heusler nền Ni-Mn cấu trúc chủ yếu ở dạng lập phương ($L2_1$) và tứ giác (5M, 7M). Một số hợp kim tồn tại pha trung gian B2 [91, 92].

1.5.1.2. Tính chất từ của hợp kim Heusler

Hợp kim Heusler là vật liệu nổi bật với những hiện tượng từ lý thú bao gồm AFM, FM, và PM. Trong hợp kim Heusler tồn tại mômen từ cục bộ liên quan đến các kim loại chuyển tiếp. Tính toán lý thuyết đã chỉ ra rằng tổng mômen từ spin M phụ thuộc tuyến tính với số điện tử hóa trị trung bình trong hợp kim. Kết quả nghiên cứu khác cho thấy các mômen từ giữa các nguyên tử trong hợp kim Heusler không tương tác trực tiếp mà thông qua các lỗ trống hoặc điện tử tự do. Tương tác này bị ảnh hưởng mạnh bởi hằng số mạng tinh thể cũng như bản chất của các nguyên tử thành phần [93].

Bảng 1.5. Sự phụ thuộc của trật tự từ và cấu trúc tinh thể vào thành phần của hợp kim Heusler [94].

X	Y	Z	Trật tự từ	Cấu trúc tinh thể
Mn	V	Al, Ga	FM	$L2_1$
Fe		Al, Ga	FM	$L2_1$
Fe		Si	PM	$L2_1$
Co		Al, Ga, Sn	FM	$L2_1$
Co	Cr	Al, Ga	FM	$L2_1$
Fe		Al, Ga	FM	$L2_1$
Cu	Mn	Al, In, Sn	FM	$L2_1$
Cu		Sb	AFM	$C1_b$
Ni		Al	AFM	B2
Ni		Sb	FM	$C1_b$
Ni		Al, Ga, In, Sn, Sb	FM	$L2_1$
Co		Al, Si, Ga, Ge, Sn	FM	$L2_1$
Co		Sb	FM	$L2_1$
Fe		Al, Si	FM	$L2_1$
Pd		Al	AFM	B2
Pd		In	AFM	$L2_1$ -B2
Pd		Sb	FM	$C1_b$
Rh		Al, Ga, In	FM	B2
Au		Zn, Cu	AFM	B2
Co	Fe	Al, Si, Ga	FM	$L2_1$

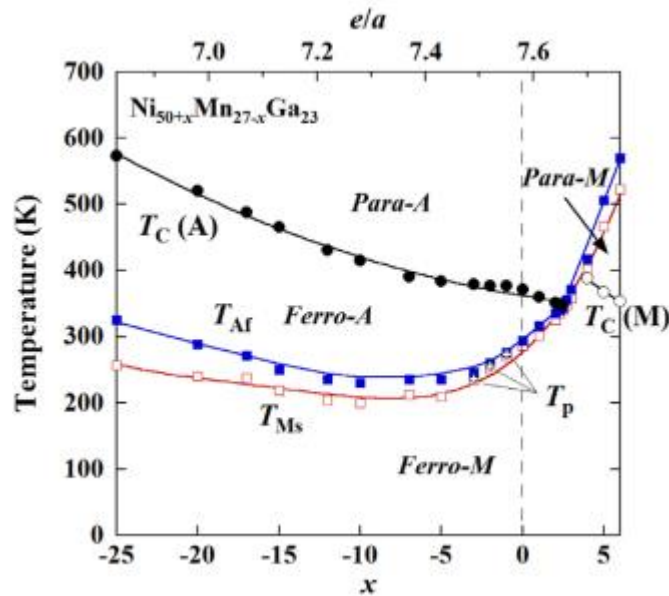
Phần lớn hợp kim Heusler có tính chất sắt từ mềm và có từ độ bão hòa lớn. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng sự hình thành mômen từ và kiểu trật tự từ có liên quan mật thiết đến sự tập trung điện tử sp có một vai trò trong việc thiết lập các tính chất từ. Bảng 1.5 liệt kê một số trật tự từ và cấu trúc tính thể của một số hợp kim Heusler [94].

Một số hợp kim Heusler có trật tự AFM, đặc biệt những hợp kim có chứa nguyên tố 3d. Trong các hợp kim bán Heusler, trạng thái AFM có những đặc điểm khác biệt. Do khoảng cách lớn giữa hai nguyên Mn-Mn, tương tác AFM giữa các nguyên tử Mn chủ yếu là tương tác gián tiếp thông qua các nguyên tử trung gian. Trong các hợp kim Heusler, trật tự feri từ hiếm gặp hơn so với trật tự FM và AFM [95, 96].

1.5.2. Một số hệ hợp kim nhớ hình từ tính Heusler nền Ni-Mn

1.5.2.1. Hệ hợp kim (Ni,Co)-Mn-Ga

Cấu trúc và tính chất từ của các hợp kim $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{27-x}\text{Ga}_{23}$ đã được báo cáo lần đầu tiên bởi R.Y. Umetsu cùng cộng sự [97]. Kết quả nghiên cứu cho thấy mẫu với $x = -2$ có cấu trúc L_{21} và hằng số mạng $a_{L_{21}} \sim 0,5836$ nm. Khi $-15 \leq x \leq 0$, các mẫu kết tinh theo cấu trúc kiểu L_{21} . Mẫu $x = 1$ có cấu trúc kiểu 4O ở nhiệt độ phòng. Trong hệ hợp kim này, nhiệt độ T_f^M và T_C^A thay đổi theo hợp phần. Trong dải nồng độ $0,02 \leq x \leq 0,09$, T_C^A giảm trong khi đó T_f^M tăng đơn điệu khi x tăng.

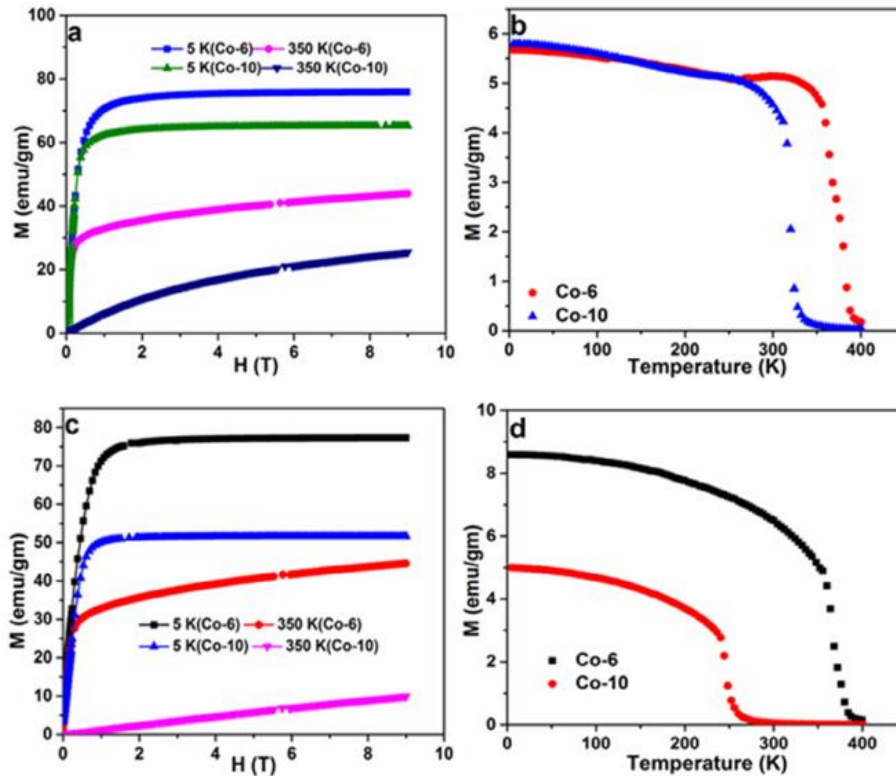


Hình 1.18. Giản đồ pha của hợp kim $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{27-x}\text{Ga}_{23}$ ($-25 \leq x \leq 6$) (temperature: nhiệt độ, para: thuận từ, ferro: sắt từ, A: austenite, M: martensite [97]).

Giản đồ pha của hợp kim $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{27-x}\text{Ga}_{23}$ ($-25 \leq x \leq 6$) được biểu diễn trên hình 1.18. Giản đồ pha được chia thành bốn vùng, pha austenite thuận từ A (Para-A), pha martensite thuận từ B (Para-M), pha austenite sắt từ A (Ferro-A) và pha martensite

sắt từ M (Ferro-M). Nhiệt độ chuyển pha martensite và nhiệt độ Curie giao nhau ở khoảng $x = 2,5$. Quá trình chuyển pha martensite được quan sát thấy trên một vùng giàu Mn. Ngoài ra, nhiệt độ chuyển pha martensite tăng khi tăng tỷ số điện tử hóa trị trên mỗi nguyên tử (e/a).

K. Meghana và các cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của việc pha thêm Co lên cấu trúc và tính chất từ của hệ hợp kim $Ni_{50}Mn_{25-x}Co_xGa_{25}$ ($x = 6$ và 10) [99]. Các hợp kim $Ni_{50}Mn_{25-x}Co_xGa_{25}$ ($x = 6$ và 10) được chế tạo ở dạng khối và băng. Sau đó, các mẫu này được ủ nhiệt ở 900°C trong 5h. Các mẫu khối tồn tại các pha martensite và austenite trong khi đó các mẫu băng tồn tại các pha martensite và γ . Cường độ của đỉnh austenite (220) đã tăng lên trong khi các đỉnh của pha $\gamma(002)$ và (022) xuất hiện rõ rệt hơn khi nồng độ Co tăng từ 6 lên 10 at.%.



Hình 1.19. Đường cong $M(H)$ (a), $M(T)$ (b) các mẫu khối, $M(H)$ (c) và $M(T)$ (d) các mẫu băng của các MSMA $Ni_{50}Mn_{25-x}Co_xGa_{25}$ ($x = 6$ và 10) đã ủ nhiệt [98].

Tính chất từ của mẫu khối và băng đã ủ nhiệt được đo ở hai nhiệt độ khác nhau (5 K và 350 K). Các giá trị tuyệt đối của từ độ (M_s), lực kháng từ (H_c) và nhiệt độ Curie của pha austenite (T_C^A) đã được liệt kê trong bảng 1.6. Có thể thấy từ hình 1.19a và 1.19c, M_s đạt được của mẫu $x = 6$ cao hơn so với mẫu $x = 10$ ở cả dạng mẫu khối và băng. Hình 1.19d cho thấy mômen tại trường 200 Oe của mẫu băng $x = 6$ cao hơn mômen đối với mẫu băng $x = 10$. Trong khi đó, hình 1.19b chỉ ra rằng các mômen của mẫu khối $x = 6$ và $x = 10$ gần như giống nhau cho đến khi T_C^A cao hơn đối với

mẫu $x = 6$. Bảng 1.6 cho thấy các giá trị M_s của mẫu khối và băng của hợp kim Ni_2MnGa không pha tạp (cả hai đều được ủ) đã được trình bày để so sánh. M_s và H_c cao hơn đáng kể mẫu Ni_2MnGa đối với cả mẫu khối và băng. Mẫu $x = 10$ là thuận từ ở 350 K đối với cả mẫu khối và mẫu băng vì T_C^A của chúng lần lượt là 331 K và 263 K (1.19a và 1.19c). T_C^A cao nhất đối với mẫu $x = 6$ và thấp nhất đối với mẫu $x = 10$ trong tất cả các loại mẫu. Các mẫu băng trước khi ủ nhiệt cho thấy T_C^A cao hơn so với các mẫu băng sau khi ủ nhiệt ngoại trừ mẫu $x = 10$. Mẫu băng $x = 10$ cho thấy T_C^A (trước và sau ủ nhiệt) tương tự nhau. Việc tăng nồng độ Co làm tăng tỷ số e/a dẫn đến sự thay đổi tính chất trong hợp kim Heusler.

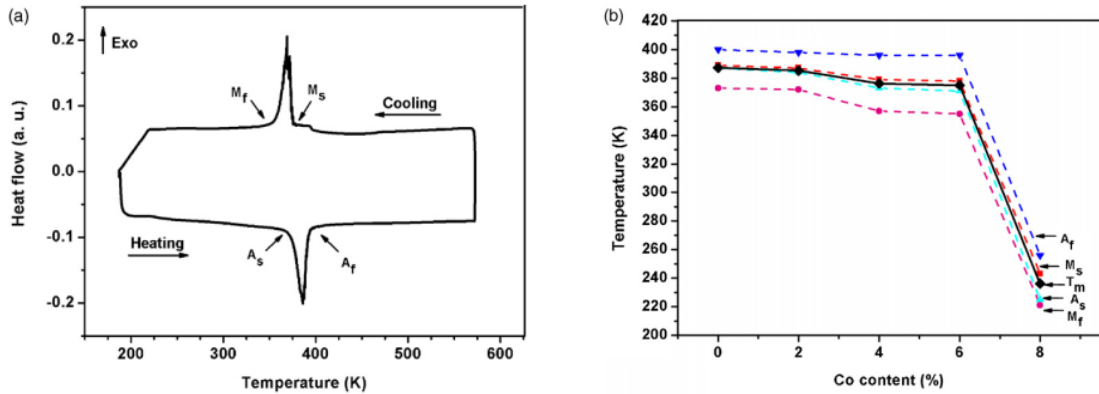
Bảng 1.6. Các đại lượng M_s (emu/g), H_c (Oe) và T_C^A (K) của hợp kim $Ni_{50}Mn_{25-x}Co_xGa_{25}$ ($x = 6$ và 10) và Ni_2MnGa [98].

Tên mẫu	Nhiệt độ ủ (K)	Ni_2MnGa			$x = 6$			$x = 10$		
		M_s	H_c	T_C^A	M_s	H_c	T_C	M_s	H_c	T_C^A
Mẫu khối ủ nhiệt	5	93,4	610	382	75,9	230	393	65,3	135	331
	350	54,9			43,9			25,5		
Mẫu băng ủ nhiệt	5	103,6	660	365	78,4	235	386	52,8	220	263
	350	52,7			44,6			9,9		
Mẫu băng trước ủ	5	83,2	330	375	72,8	470	392	49,2	340	264
	350	41,2			41,2			9,6		

Ảnh hưởng của việc pha thêm Co đến cấu trúc, tính chất cơ của hợp kim $Ni_{53-x}Mn_{25}Ga_{22}Co_x$ với nồng độ Co lên tới 14 at.% đã được nghiên cứu [99]. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha martensite có thể thấy rõ ở các hợp kim có $x \leq 6$. Giải đồ XRD của các hợp kim này được chỉ ra tồn tại cấu trúc tứ giác với nhóm không gian $I4/mmm$. Sự thay thế của Co bằng Ni với nồng độ $x \leq 6$ at.% không gây ra sự thay đổi trong cấu trúc tinh thể. Khi nồng độ $x \geq 8$ at.%, hợp kim có cấu trúc austenite ở nhiệt độ phòng.

Đường cong DSC điển hình của hợp kim $Ni_{49}Mn_{25}Ga_{22}Co_4$ được minh họa trong hình 1.20a. Các giá trị T_s^M , T_f^M , T_s^A và T_f^A lần lượt là 379, 357, 373 và 396 K. Nhiệt độ chuyển pha martensite (T_M), được tính bằng công thức $T_M = (T_s^M + T_f^M + T_s^A + T_f^A)/4$ là 376 K. Sự phụ thuộc của nồng độ Co lên T_M , T_s^M , T_f^M , T_s^A và T_f^A trong hợp

kim $\text{Ni}_{53-x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Co}_x$ được thể hiện trong hình 1.20b. Có thể thấy, với $x \leq 6$, T_M chỉ giảm nhẹ khi nồng độ Co tăng ($T_M = 387 \text{ K}$ với $x = 0$ và $T_M = 375 \text{ K}$ với $x = 6$). Tuy nhiên, khi nồng độ Co vượt quá 6 at.%, T_M giảm đột ngột. T_M giảm mạnh từ 375 K đối với $x = 6$ xuống 236 K đối với $x = 8$. Trong các hợp kim có $x \geq 10$, không quan sát thấy sự chuyển pha cấu trúc martensite trong khoảng nhiệt độ 188 - 573 K khi đo DSC. Có thể kết luận rằng nếu có sự chuyển pha cấu trúc martensite trong hợp kim có $x \geq 10$ thì nó phải xảy ra ở nhiệt độ dưới 188 K.



Hình 1.20. Đường cong DSC của hợp kim $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Co}_4$ (a) và sự phụ thuộc của nhiệt độ chuyển pha cấu trúc vào nồng độ Co trong hợp kim $\text{Ni}_{53-x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Co}_x$ (b) (heat flow: lưu lượng nhiệt, temperature: nhiệt độ, heating: nung nóng, cooling: làm lạnh, exo: tỏa nhiệt, content: nồng độ) [99].

T_C tăng đơn điệu trong vùng nồng độ Co rộng từ $x = 0$ đến $x = 14$ ($T_C = 377 \text{ K}$ với $x = 0$ và $T_C = 519 \text{ K}$ cho $x = 14$). Việc thay thế Co cho Ni làm nâng cao nhiệt độ Curie của hợp kim Ni-Mn-Ga-Co. T_C tăng nhanh trong dải nồng độ với $x \geq 8$ so với trong dải nồng độ với $x \leq 6$. Sự tăng T_C trong hợp kim $\text{Ni}_{53-x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Co}_x$ chủ yếu là do tương tác trao đổi Co-Mn mạnh hơn so với tương tác giữa cặp Ni-Mn. Sự tăng nhanh của T_C đối với $x \geq 8$ có thể là do sự mất trật tự nguyên tử trong các hợp kim này.

Ứng suất chảy, độ bền nén và biến dạng đứt gãy của hợp kim $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ lần lượt là 122 MPa, 594 MPa và 17,4%. Đối với hợp kim $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Co}_4$, ứng suất chảy, độ bền nén và biến dạng đứt gãy lần lượt là 81 MPa, 640 MPa và 17,3%. Khi thay thế 4 at.% Co cho Ni không làm thay đổi biến dạng gãy nhưng tăng độ bền nén thêm 46 MPa và giảm ứng suất chảy 41 MPa. Ứng suất chảy thấp hơn trong MSMA thực sự có lợi cho việc sắp xếp lại các biến thể martensite và chuyển động của ranh giới song tinh dưới ứng suất hoặc từ trường.

1.5.2.2. Hệ hợp kim (Ni,Co)-Mn-Sn

Yiwen và cộng sự đã nghiên cứu sự thay đổi cấu trúc trong hợp kim $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Sn}_x$ ($x = 7 - 10$) bằng phương pháp phun băng nguội nhanh [100]. Các băng hợp kim

có nồng độ Sn là 7% và 8% tồn tại ở pha martensite có cấu trúc đơn tà (6M) ở nhiệt độ phòng. Khi nồng độ Sn tăng lên 9%, hợp kim tồn tại cả cấu trúc martensite và austenite. Với nồng độ Sn lên tới 10%, các băng hợp kim tồn tại ở pha austenite có cấu trúc lập phương ($L2_1$). Vì vậy, việc tăng nồng độ Sn có xu hướng nâng cao tính ổn định của pha austenite.

Ảnh hưởng của nồng độ Sn đến tính chất từ và cơ trong hợp kim Ni-Mn-Sn được nghiên cứu bởi Aydogdu và các cộng sự [101]. Các nhiệt độ chuyển pha cấu trúc, tỷ số e/a , độ cứng vicker được đưa ra trong bảng 1.7. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc giảm khi tăng nồng độ Sn. T_s^M và T_f^A giảm tương ứng từ 216 xuống 45°C và 227 xuống 66°C khi x tăng từ 0 đến 3 at.%. Để xác định ảnh hưởng của nồng độ Sn đến tính chất cơ, các phép đo độ cứng Vickers đã được thực hiện. Hợp kim $Ni_{50}Mn_{39}Sn_{11}$ có độ cứng thấp nhất và $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ có độ cứng cao nhất ở nhiệt độ phòng. Độ bền giảm khi nồng độ Sn tăng. Hợp kim $Ni_{50}Mn_{39}Sn_{11}$ có ứng suất và độ biến dạng cao nhất trong số các hợp kim được thử nghiệm. Giá trị ứng suất và độ biến dạng lần lượt là 650 MPa và 7%.

Bảng 1.7. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc, tỷ số e/a và độ cứng Vicker của hợp kim $Ni_{50}Mn_{40-x}Sn_{10+x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) [101].

Hợp phần	T_s^M (°C)	T_p^M (°C)	T_f^M (°C)	T_s^A (°C)	T_p^A (°C)	T_f^A (°C)	e/a	Độ cứng (HV)
$Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$	216	195	181	195	209	227	8,2	451
$Ni_{50}Mn_{39}Sn_{11}$	146	127	108	120	139	154	8,17	309
$Ni_{50}Mn_{38}Sn_{12}$	83	72	60	73	93	103	8,14	397
$Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$	45	26	3	23	49	66	8,11	351

Ngoài ra, các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng việc thay thế một phần Ni bằng Co làm dịch chuyển nhiệt độ chuyển pha martensite sang nhiệt độ thấp hơn trong hợp kim Ni-Mn-Sn-Co. Tính chất từ và sự chuyển pha cấu trúc do nhiệt độ và từ trường gây ra đã được báo cáo trong các hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{39}Sn_{11}$ ($0 \leq x \leq 10$) [102]. Nhiệt độ chuyển pha của các hợp kim được liệt kê trong bảng 1.8.

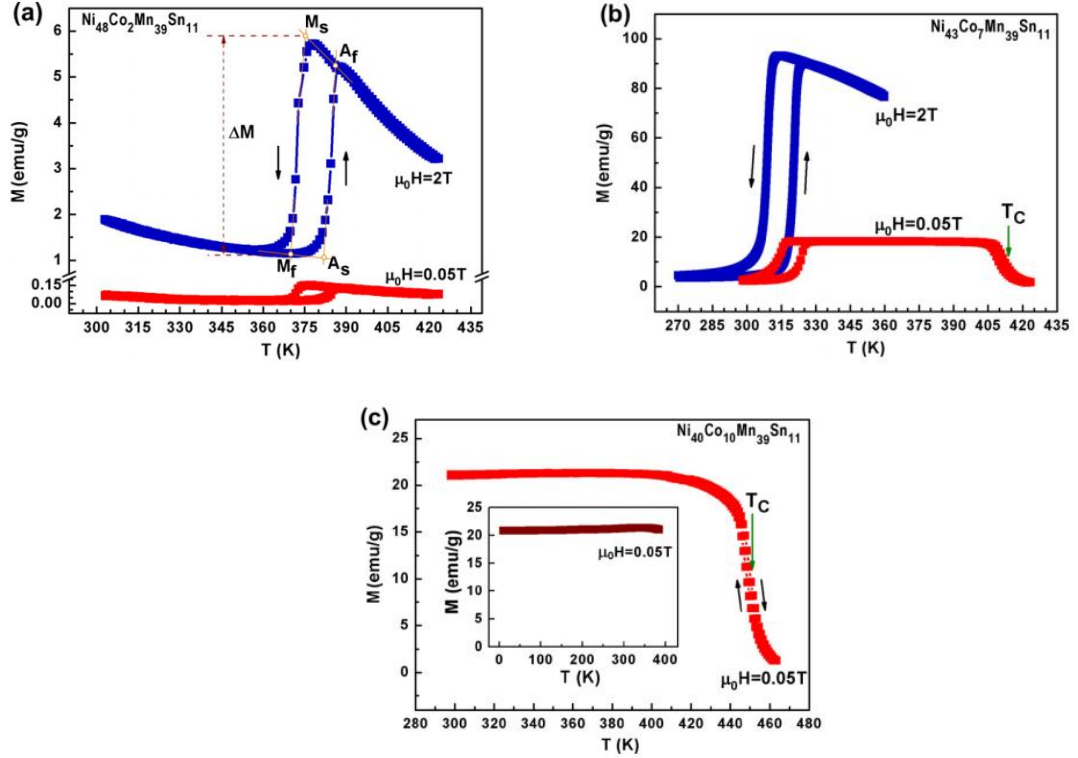
Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc martensite T_M được xác định là: $T_M = (T_s^M + T_f^M + T_s^A + T_f^A)/4$. Rõ ràng là T_M giảm khi nồng độ Co tăng. Khi $x \leq 4$, T_M giảm chậm khi x tăng. Tuy nhiên, khi $x \geq 5$, T_M giảm nhanh khi x tăng và giảm 41 K khi x tăng từ 7 lên 8. Đối với các hợp kim có $x = 9$ và $x = 10$, không quan sát thấy quá trình chuyển pha martensite trong phạm vi nhiệt độ (200 - 500 K) của phép đo DSC.

Bảng 1.8. T_M , T_C^A , tỷ số e/a của hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{39}Sn_{11}$ [102].

x	T_M	T_C^A	e/a
0	400	-	8,17
1	388	-	8,16
2	378	-	8,15
3	372	-	8,14
4	368	-	8,13
5	358	376	8,12
6	342	396	8,11
7	317	411	8,1
8	276	425	8,09
9	-	436	8,08
10	-	449	8,07

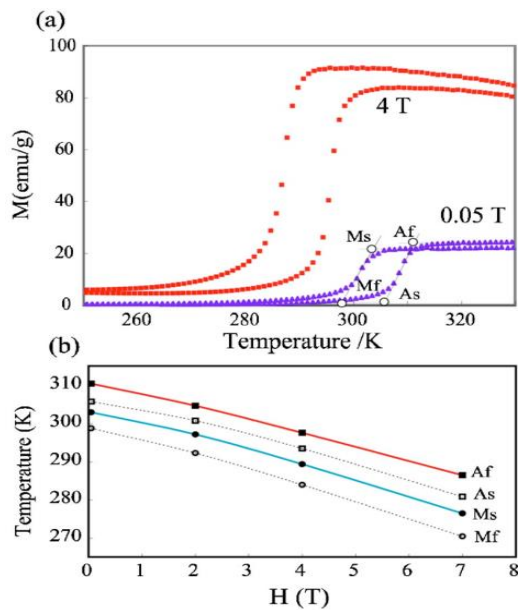
Tính chất từ của hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{39}Sn_{11}$ phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hóa học của chúng. Theo các đặc tính từ tính khác nhau, các hợp kim này có thể được phân thành ba nhóm: Nhóm A với $0 \leq x \leq 4$, nhóm B với $5 \leq x \leq 8$ và nhóm C với $9 \leq x \leq 10$. Đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ của hợp kim đại diện cho mỗi nhóm được thể hiện trong hình 1.21. Đối với các hợp kim trong nhóm A, cả pha austenite và martensite đều có từ độ rất thấp. Do đó chênh lệch từ độ (ΔM) khá nhỏ (hình 1.21a). Kết quả là, không có sự giảm nhiệt độ chuyển pha cấu trúc do từ trường gây ra rõ ràng. Đối với các hợp kim thuộc nhóm B, pha austenite có từ độ cao dưới T_C^A và pha martensite có từ độ thấp, dẫn đến ΔM lớn (hình 1.21b). Do đó, từ trường ngoài 20 kOe làm giảm đáng kể nhiệt độ chuyển pha cấu trúc so với từ trường ngoài 0,5 kOe. Đối với các hợp kim trong nhóm C, ở dưới T_C , pha austenite của các hợp kim này có từ độ rất cao (hình 1.21c).

Nhiệt độ T_C trong các hợp kim này được xác định từ đường cong $M(T)$ ở từ trường 0,5 kOe, tại dM/dT đạt cực tiểu trong khoảng nhiệt độ $T > T_f^A$. Bảng 1.8 biểu diễn T_C của hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{39}Sn_{11}$ ($5 \leq x \leq 10$, nhóm B và nhóm C). Có thể thấy T_C tăng gần như tuyến tính khi x tăng trong khoảng nồng độ $5 \leq x \leq 10$. Điều này cho thấy việc thay thế Co bằng Ni rất hiệu quả trong việc tăng T_C của hợp kim Ni-Co-Mn-Sn. T_C tăng được cho là do tương tác trao đổi được tăng cường do sự thay thế Co bằng Ni.



Hình 1.21. Các đường $M(T)$ ở từ trường 0,5 kOe và 20 kOe của các hợp kim: $Ni_{48}Co_2Mn_{39}Sn_{11}$ (a), $Ni_{43}Co_7Mn_{39}Sn_{11}$ (b) và $Ni_{40}Co_{10}Mn_{39}Sn_{11}$ (c). Hình lồng trong hình 1.30c thể hiện đường $M(T)$ trong phạm vi nhiệt độ thấp của hợp kim $Ni_{40}Co_{10}Mn_{39}Sn_{11}$ [102].

Bên cạnh đó, từ trường cũng ảnh hưởng lên nhiệt độ chuyển pha cấu trúc martensite-austenite của các hợp kim [103]. Hình 1.22a thể hiện đường cong từ nhiệt của hợp kim Ni-Co-Mn-Sn ở từ trường $H = 0, 5$ kOe (0,05 T) và 40 kOe (4 T).



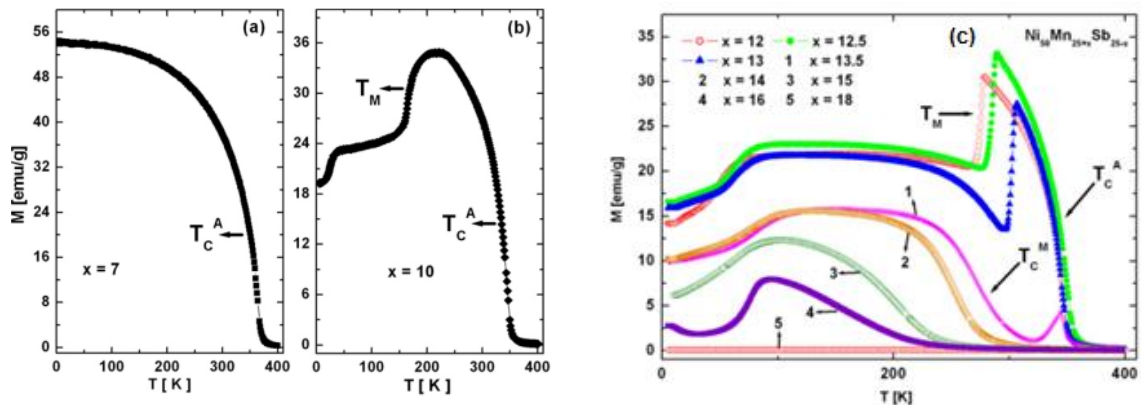
Hình 1.22. Đường $M(T)$ của hợp kim $Ni_{43}Co_7Mn_{39}Sn_{11}$ trong từ trường 40 kOe (4 T) và 0,5 kOe (0,05 T) và sự phụ thuộc của nhiệt độ chuyển pha cấu trúc vào từ trường (b) [103].

Trong từ trường 0, 5kOe (0,05 T), từ độ của pha martensite gần như bằng không. Tuy nhiên, ở từ trường 4 kOe (4 T), từ độ của pha martensite tăng nhẹ. Các nhiệt độ chuyển pha cấu trúc được xác định như thể hiện trên đường cong từ trễ trong từ trường 0,5 kOe (hình 1.22b). Tất cả các nhiệt độ chuyển pha cấu trúc, thu được từ phép đo từ độ phụ thuộc nhiệt độ được thực hiện trong từ trường 0, 1; 20; 40 và 70 kOe (0; 0,1; 2; 4 và 7 T). Độ trễ nhiệt $T_f^A - T_s^M$ và $T_s^A - T_f^M$ rất nhỏ cũng như các khoảng biến đổi $T_s^M - T_f^M$ và $T_f^A - T_s^A$ đều nhỏ hơn 10 K. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc giảm khi từ trường tăng. Với sự thay đổi từ trường $\Delta H = 70$ kOe (7 T), T_s^M và T_f^A giảm lần lượt khoảng 28 K và 23 K.

Theo kết quả nghiên cứu của F. Chen và các cộng sự, tính chất cơ của hợp kim $Ni_{43-x}Ti_xCo_7Mn_{43}Sn_7$ ($x = 0; 0,5; 1; 2$ và 4) được cải thiện khi có sự pha tạp của nồng độ Ti hợp lý [104]. Các đường cong ứng suất - biến dạng được đặc trưng bởi ba giai đoạn khác nhau là biến dạng đàn hồi, biến dạng dẻo và sau đó là đứt gãy. Độ biến dạng tăng nhanh khi tăng nồng độ Ti và đạt giá trị cực đại trong hợp kim pha tạp 0,5 at.% Ti. Ứng suất và biến dạng của hợp kim $Ni_{42,5}Ti_{0,5}Co_7Mn_{43}Sn_7$ đạt giá trị cực đại lần lượt là 1,760 MPa và 23%. Do vậy, việc bổ sung nồng độ Ti thích hợp có thể cải thiện độ dẻo của hợp kim.

1.5.2.3. Hệ hợp kim (Ni,Co)-Mn-Sb

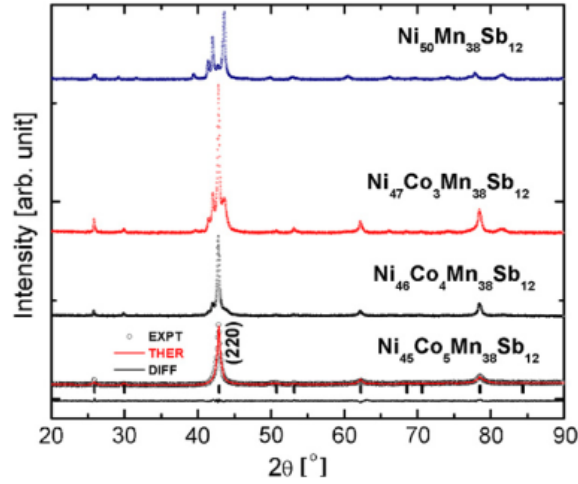
Cấu trúc và tính chất từ của hợp kim $Ni_{50}Mn_{25+x}Sb_{25-x}$ ($0 \leq x \leq 18$) đã được nghiên cứu bởi M. Khan và các cộng sự [25]. Kết quả XRD chỉ ra rằng, các hợp kim với nồng độ $13 \leq x \leq 14$ tồn tại ở pha martensite có cấu trúc trực thoi (nhóm không gian Pmm2), trong khi đó, với nồng độ $0 \leq x \leq 12,5$ tồn tại ở pha austenite có cấu trúc lập phương $L2_1$ (nhóm không gian Fm3m).



Hình 1.23. Các đường $M(T)$ của các hợp kim $Ni_{50}Mn_{25+x}Sb_{25-x}$: $x = 7$ (a), $x = 10$ (b) và $12 \leq x \leq 18$ (c) [25].

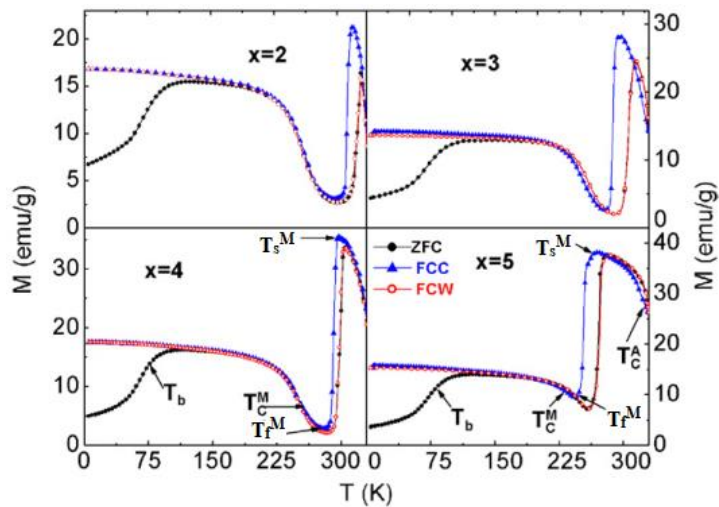
Hình 1.23 biểu diễn các đường từ độ phụ thuộc nhiệt độ của các hợp kim $Ni_{50}Mn_{25+x}Sb_{25-x}$ ($0 \leq x \leq 18$) trong từ trường 100 kOe. Với $x < 10$ và $14 \leq x \leq 16$, ta

không quan sát thấy sự chuyển pha cấu trúc M-A trong hợp kim $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sb}_{25-x}$. Sự chuyển pha cấu trúc M-A bắt đầu xuất hiện ở các mẫu có nồng độ trong khoảng $10 \leq x \leq 13,5$. Khi nồng độ Mn tăng, T_M tăng nhanh trong khi T_C^A giảm từ 370 K ($x = 0$) xuống 340 K ($x = 12,5$).



Hình 1.24. Giảm đồ XRD của các hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}$ với $x = 0, 3, 4, 5$ (intensity: cường độ, arb.unit: đơn vị tùy [27]).

Ảnh hưởng của nồng độ Co lên cấu trúc, tính chất từ của hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}$ với $x = 0, 2, 3, 4$ và 5 đã được nghiên cứu bởi Nayak và cộng sự [32]. Hình 1.24 biểu diễn giảm đồ XRD của hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}$ được đo ở nhiệt độ phòng. Ta thấy các mẫu có nồng độ $x \leq 3$ thể hiện cấu trúc martensite (trực thoi), trong khi đó các mẫu có $x = 4$ và 5 có cấu trúc austenite (lập phương). Nhưng trong trường hợp mẫu $x = 4$, có sự tồn tại của một đỉnh nhỏ gần đỉnh austenite (220). Điều này cho thấy sự xuất hiện của một lượng rất nhỏ pha martensite, vì pha này bắt đầu ngay dưới nhiệt độ phòng.



Hình 1.25. Từ độ phụ thuộc nhiệt độ của hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}$ có $x = 2, 3, 4, 5$ trong trường 1 kOe [27].

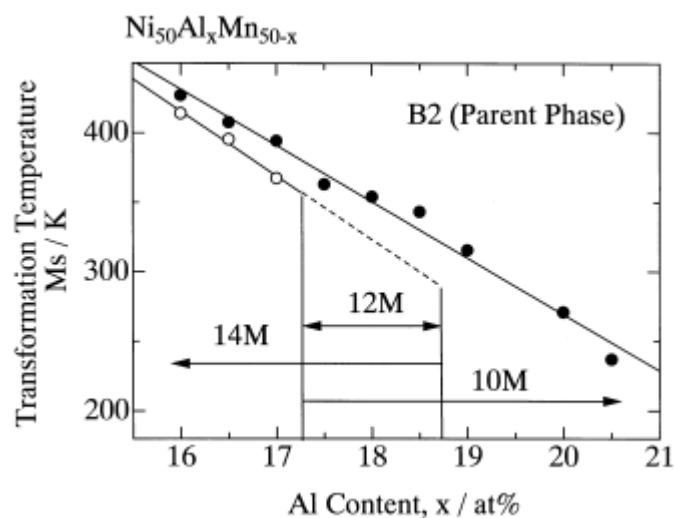
Hình 1.25 cho thấy sự phụ thuộc của từ độ vào nhiệt độ của hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}$ với $x = 2, 3, 4$ và 5 . Đối với cả bốn mẫu, T_C^A xảy ra gần như ở khoảng 330 K. Dưới T_C^A , từ độ tăng đến giá trị tối đa ở T_s^M và sau đó giảm đến T_f^M . Dưới T_f^M , từ độ tăng lên, tương ứng với nhiệt độ Curie của pha martensite (T_C^M). Có thể thấy nhiệt độ chuyển pha martensite (T_s^M hoặc T_f^M) giảm khi nồng độ Co tăng. T_C^M giảm từ 280 xuống 235 K khi nồng độ Co tăng từ 0 đến 5 at. %.

Sahoo và cộng sự đã so sánh cấu trúc và tính chất từ của các băng hợp kim trước ủ nhiệt, sau ủ nhiệt và mẫu khối của hợp kim $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}$ [32]. Kết quả chỉ ra rằng, nhiệt độ chuyển pha martensite của băng hợp kim trước ủ nhiệt cao hơn so với mẫu khối, trong khi độ từ hóa của băng hợp kim thấp hơn.

1.5.2.4. Hệ hợp kim (Ni,Co)-Mn-Al

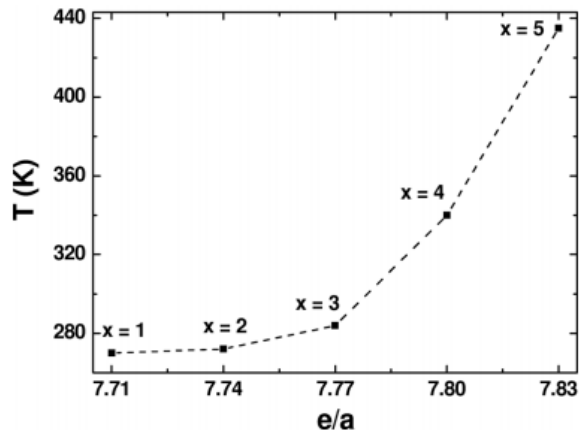
Hệ hợp kim (Ni,Co)-Mn-Al được quan tâm nghiên cứu vì chúng có tính chất cơ học tốt, chuyển pha từ và chuyển pha cấu trúc rất nhạy với sự thay đổi của hợp phần và giá thành rẻ... [27-29]. Tuy nhiên, vùng nhiệt độ làm việc của một số hợp kim (Ni,Co)-Mn-Al còn nằm ngoài vùng nhiệt độ phòng. Điều này đòi hỏi cần tìm ra hợp phần và cách chế tạo thích hợp để thay đổi cấu trúc và tính chất từ của vật liệu như mong muốn.

Morito và cộng sự đã tóm tắt sơ đồ pha của hợp kim $\text{Ni}_{50}\text{Al}_x\text{Mn}_{50-x}$ (hình 1.26) [105]. Hợp kim $\text{Ni}_{50}\text{Al}_x\text{Mn}_{50-x}$ thể hiện một số loại cấu trúc martensite tùy thuộc vào nồng độ Mn. Đối với $x \leq 17$, hợp kim tồn tại cấu trúc 14M. Với $x \geq 19$, cấu trúc 5M đã được tìm thấy. Trong phạm vi nồng độ $17 < x < 19$, ba loại martensite được quan sát đồng thời ở nhiệt độ phòng là 14M, 10M và 12M.



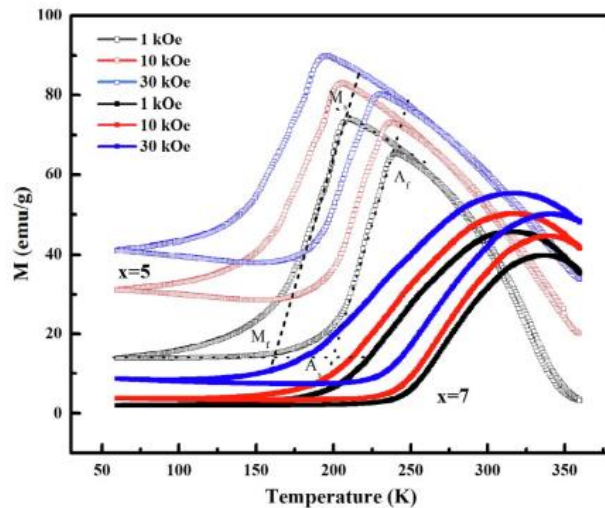
Hình 1.26. Sơ đồ pha của các hợp kim $\text{Ni}_{50}\text{Al}_x\text{Mn}_{50-x}$ (transformation temperature: nhiệt độ chuyển pha cấu trúc, content: nồng độ) [105].

S.K. Srivastava và các cộng sự đã nghiên cứu cấu trúc và tính chất từ của các hợp kim $\text{Ni}_{52} + x\text{Mn}_{26-x}\text{Al}_{22}$ được chế tạo bằng phương pháp phun bằng nguội nhanh [106]. Trong hợp kim $\text{Ni}_{52} + x\text{Mn}_{26-x}\text{Al}_{22}$, các mẫu với $x = 1, 2, 3$ có cấu trúc B2 (lập phương), các mẫu có $x = 5$ có cấu trúc $L1_0$ (tứ giác), mẫu $x = 4$ có cả cấu trúc B2 và $L1_0$. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc hợp kim tăng khi x tăng. Đối với $1 \leq x \leq 3$, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc thấp hơn nhiệt độ phòng. Với $x = 4$, quá trình chuyển pha cấu trúc diễn ra xung quanh nhiệt độ phòng. Và với $x = 5$, quá trình chuyển pha cấu trúc được quan sát rõ ràng ở trên nhiệt độ phòng.



Hình 1.27. Sự phụ thuộc của T_s^M vào tỷ số e/a của hợp kim $\text{Ni}_{52} + x\text{Mn}_{26-x}\text{Al}_{22}$ (b) [106].

Sự phụ thuộc của T_s^M vào tỷ số e/a được biểu diễn trong hình 1.27. Sự tăng của T_s^M quan sát được khi thay thế Ni thay cho Mn có thể được cho là liên quan đến sự tăng lên của tỷ số e/a , điều này phổ biến đối với các hợp kim nền Ni-Mn khác.



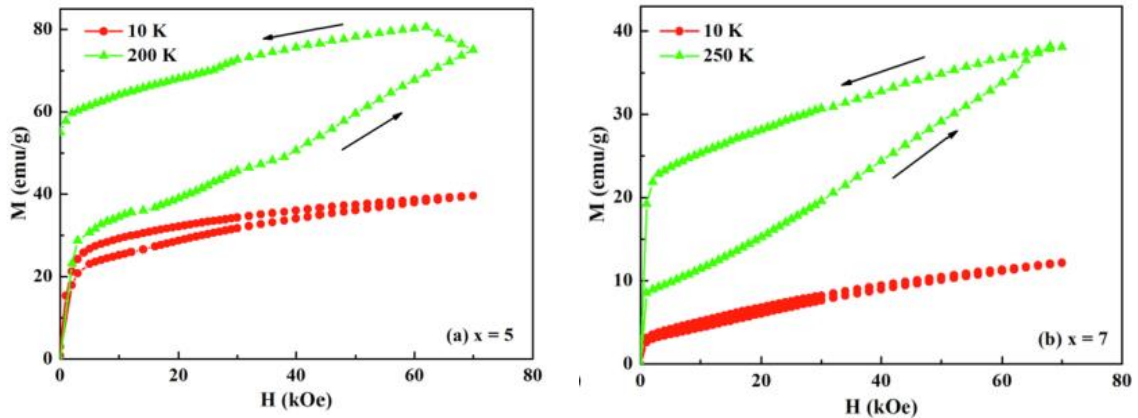
Hình 1.28. Đường $M(T)$ của hợp kim $\text{Ni}_{40}\text{Co}_x\text{Mn}_{44-x}\text{Al}_{16}$ ($x = 5, 7$) ở từ trường 1 kOe, 10 kOe và 30 kOe (temperature: nhiệt độ) [29].

H.C. Xuan và các cộng sự đã nghiên cứu cấu trúc và tính chất từ trên hệ hợp kim $\text{Ni}_{40}\text{Co}_x\text{Mn}_{44-x}\text{Al}_{16}$ ($x = 5, 7$) [29]. Kết quả chỉ ra các mẫu đều có cấu trúc lập phương tâm khối B2 và trục thoi 10M. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc M-A của các

hợp kim xảy ra xung quanh nhiệt độ phòng. Hình 1.28 thể hiện sự phụ thuộc của từ độ vào nhiệt độ của các băng hợp kim $\text{Ni}_{40}\text{Co}_x\text{Mn}_{44-x}\text{Al}_{16}$ ($x = 5, 7$) trong từ trường 1, 10 và 30 kOe. Khi nhiệt độ tăng, có thể quan sát thấy từ độ giảm đột ngột ở cả hai mẫu $x = 5$ và 7. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc M-A tăng khi tăng nồng độ Co.

Ngoài ra, nhiệt độ T_C^A cũng tăng khi tăng nồng độ Co. Tương tác trao đổi sắt từ giữa các nguyên tử Mn-Mn có thể được tăng cường đáng kể nhờ pha tạp nguyên tố Co trong pha austenite. Hơn nữa, các nguyên tử Mn lân cận với các nguyên tử Co sẽ được liên kết sắt từ với nhau nhờ nguyên tử trung gian Co và liên kết lai hóa của Mn-Co-Mn được hình thành, giúp cải thiện tính chất từ. Sự pha tạp nguyên tử Co có thể thay đổi tham số mạng, do đó có thể nhiệt độ chuyển pha cấu trúc M-A và tính chất từ cũng bị ảnh hưởng trong các hợp kim này.

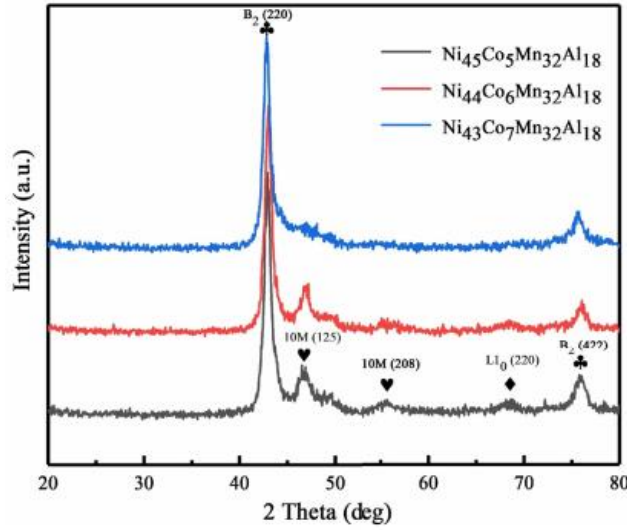
Đường cong từ trễ $M(H)$ của các mẫu $\text{Ni}_{40}\text{Co}_x\text{Mn}_{44-x}\text{Al}_{16}$ được đo ở các nhiệt độ khác nhau trong trường 0 - 70 kOe, như trong hình 1.29. Hình 1.29a thể hiện đường cong $M(H)$ cho hợp kim $x = 5$. Ở 10 K, mẫu thể hiện tính từ tính yếu với từ độ cực đại là 40 emu/g trong trường 70 kOe. Khi nhiệt độ tăng lên 200 K, mẫu thể hiện tính giả bền từ và từ độ cực đại của nó đạt tới 81 emu/g trong từ trường 70 kOe. Tính giả bền từ rõ ràng được quan sát thấy với hiện tượng trễ từ lớn giữa các đường đốt nóng và làm lạnh. Đối với hợp kim $x = 7$, các đường cong $M(H)$ thu được trong hình 1.29b với từ độ tương đối thấp trong trường 70 kOe.



Hình 1.29. Đường $M(H)$ của hợp kim $\text{Ni}_{40}\text{Co}_x\text{Mn}_{44-x}\text{Al}_{16}$ với $x = 5$ (a) và $x = 7$ (b)[29].

Ảnh hưởng của sự thay thế Co cho Ni đến cấu trúc, tính chất từ và tính chất học của hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ ($x = 5, 6$ và 7) đã được nghiên cứu [30]. Giảm độ nhiễu xạ tia X được đo ở nhiệt độ phòng (hình 1.30) cho thấy cả ba mẫu đều tồn tại các pha B2 (austenite) và 10 M (martensite). Do vậy, nhiệt độ chuyển pha martensite xảy ra ở nhiệt độ phòng. Ngoài ra, một lượng nhỏ martensite L1₀ được xuất hiện trong

hợp kim $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$. Hơn nữa, cường độ đỉnh của pha martensite giảm, trong khi đó pha austenite tăng lên khi tăng nồng độ Co.



Hình 1.30. Giản đồ XRD của hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ ($x = 5, 6$ và 7) ở nhiệt độ phòng (intensity: cường độ, deg: độ) [30].

Các giá trị nhiệt độ chuyển pha cấu trúc T_s^M , T_f^M , T_s^A và T_f^A của hợp kim được liệt kê trong bảng 1.9. T_s^M giảm từ 330 xuống 295 khi nồng độ Co tăng từ 5 đến 7 at.%. Các nghiên cứu đã cho thấy tỷ số e/a đóng vai trò quan trọng trong quá trình chuyển pha martensite đối với các hợp kim nền Ni-Mn, và T_s^M giảm khi tỷ số e/a giảm. Các electron hóa trị của Ni, Co, Mn và Al lần lượt là 10, 9, 7 và 3. Việc thay thế Co cho Ni làm giảm tỷ số e/a, do vậy nhiệt độ chuyển pha martensite giảm. Mối quan hệ này rất hữu ích trong việc điều chỉnh nhiệt độ chuyển pha trong các hợp kim này. Bên cạnh lý do chính dẫn đến sự thay đổi nhiệt độ chuyển pha của tỷ số e/a, việc pha thêm nguyên tố Co có bán kính nguyên tử lớn hơn sẽ ảnh hưởng đến khoảng cách nguyên tử và thể tích ô mạng. Khoảng cách liên kết Ni-Mn dài hơn sẽ dẫn đến sự lai hóa yếu hơn giữa các băng Ni 3d và Mn 3d dẫn đến sẽ ảnh hưởng đến nhiệt độ chuyển pha martensite của hợp kim.

Bảng 1.9. Các nhiệt độ chuyển pha cấu trúc T_s^M , T_f^M , T_s^A và T_f^A của hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ ($x = 5, 6$ và 7) [30].

x	T_s^M	T_f^M	T_s^A	T_f^A
5	331	290	330	356
6	310	265	305	348
7	295	252	295	340

Đường cong ứng suất - biến dạng nén của hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ ($x = 5, 6$ và 7) với tốc độ biến dạng $5 \times 10^{-4}/\text{s}$ đã được đo ở nhiệt độ phòng. Độ bền nén tăng từ 825 đến 1228 MPa khi nồng độ Co tăng từ 5 đến 7 at.%. Rõ ràng, độ bền nén được tăng cường đáng kể khi pha thêm Co vào các hợp kim. Độ biến dạng của hợp kim $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ nhỏ hơn hợp kim $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$. Điều này là do sự hình thành pha thứ hai làm tăng độ bền nhưng cũng làm cho hợp kim trở nên giòn hơn.

Như vậy, các hợp kim Ni-Co-Mn-Al được xem là vật liệu nhớ hình đầy triển vọng. Thành phần của chúng gồm các nguyên tố tương đối rẻ, không gây hại cho sức khỏe con người và thân thiện với môi trường. Việc pha thêm đồng thời Co và Al vào hệ hợp kim nền Ni-Mn tạo ra sự thay đổi về cấu trúc và tính chất từ. Vì vậy, việc nghiên cứu sâu hơn để xác định thành phần tối ưu và phát triển công nghệ chế tạo hiệu quả, ổn định là rất cần thiết. Xuất phát từ những lý do trên, chúng tôi đã chọn các mẫu băng hợp kim Heusler nền Ni-Mn có chứa Co và Al làm đối tượng nghiên cứu.

Tóm lại, các hợp kim nhớ hình từ tính Heusler nền Ni-Mn được quan tâm nghiên cứu do hiệu ứng nhớ hình của chúng không chỉ gây ra bởi nhiệt độ mà còn bởi từ trường. Hợp kim Ni-Mn-Ga có độ biến dạng lớn hơn 10% được gây ra bởi từ trường ngoài. Tuy nhiên, hợp kim Ni-Mn-Ga ít được sử dụng thực tế vì độ giòn, chi phí cao và ứng suất đầu ra (gây bởi SME) thấp. Hợp kim Ni-Mn-Al có cơ tính tốt và giá thành tương đối rẻ hơn so với các hợp kim Ni-Mn-Ga. Tuy nhiên, độ trễ nhiệt của chúng vẫn còn lớn. Việc bổ sung Co vào hợp kim Ni-Mn-(Ga,Al) giúp tăng cường tương tác trao đổi từ và các pha sắt từ của hợp kim, làm ảnh hưởng đến chuyển pha cấu trúc martensite-austenite do từ trường gây ra cho hợp kim. Vì vậy, việc thay thế Co bằng Ni với nồng độ thích vào hợp kim Ni-Mn-(Ga,Al) có thể điều chỉnh nhiệt độ làm việc của hợp kim phù hợp nhất cho các ứng dụng. Trong luận án này, chúng tôi đã nghiên cứu cấu trúc, tính chất của các hợp kim nhớ hình từ tính Heusler (Ni,Co)-Mn-(Ga,Al) bằng phương pháp phun băng nguội nhanh.

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: Khoa Vật lý kỹ thuật - 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.

Nhóm Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS) - Đại học Bách khoa Hà Nội đã nghiên cứu trên hai hệ hợp kim nhớ hình là $\text{Ni}_{50,16}\text{Ti}_{49,84}$ và $\text{Ni}_2\text{MnGa}_x\text{Al}_{1-x}$.

x [35, 36]. Họ đã chế tạo được các màng $\text{Ni}_{50,16}\text{Ti}_{49,84}$ khá đồng đều. Tùy theo thành phần và điều kiện chế tạo, màng $\text{Ni}_{50,16}\text{Ti}_{49,84}$ ngay sau khi chế tạo có thể tồn tại ở pha austenite, pha trung gian hoặc martensite. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của màng $\text{Ni}_{50,16}\text{Ti}_{49,84}$ thu được là 60°C . Với hệ hợp kim $\text{Ni}_2\text{MnGa}_x\text{Al}_{1-x}$ ($x = 0 - 1$), các mẫu được xác định là tồn tại pha austenite có cấu trúc $L2_1$ và B2 trong khi đó $\text{Ni}_{53,1}\text{Mn}_{26,6}\text{Ga}_{20,3}$ tồn tại pha martensite ở nhiệt độ phòng. Hợp kim Ni_2MnGa có nhiệt độ chuyển pha martensite khoảng 200 K. Khi pha thêm Al với nồng độ $x < 0,3$, T_C của hợp kim giảm 10 K trong khi đó T_f^M và T_f^A tăng lên đáng kể khoảng 120 K. Bên cạnh đó, họ cũng chỉ ra có sự đồng tồn tại của pha sắt từ và phản sắt từ khi thay thế 50% Al cho Ga. Nồng độ Al càng cao thì tỷ phần pha sắt từ càng nhiều.

Nhóm Trường Vật liệu - Đại học Bách khoa Hà Nội đã chế tạo và nghiên cứu hợp kim siêu đàn hồi Ni-Ti xoắn [37]. Mẫu vật liệu qua xử lý nhiệt ở nhiệt độ $400 - 500^\circ\text{C}$ trong 4 - 5h có cơ tính tốt hơn so với mẫu chưa xử lý nhiệt. Độ biến dạng tăng từ 3 lên 4%, khả năng phục hồi biến dạng tăng từ 1,2 lên 2,5%, giới hạn bền nén đạt được khoảng 150 MPa. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc martensite-austenite xảy ra trong khoảng $37,5^\circ\text{C}$. Các kết quả nghiên cứu đã chế tạo thử thành công hai dạng sản phẩm miếng đệm đốt sống nhân tạo.

Nhóm Khoa Cơ học kỹ thuật và Tự động hóa - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội đã mô phỏng biểu hiện của SMA khi chịu tác dụng của tải trọng và ứng dụng vào giảm dao động cấp cầu dây văng [38]. Nghiên cứu mô phỏng cho thấy việc sử dụng SMA làm giảm dao động cho kết cấu hiệu quả hơn so các hợp kim thông thường khác.

Nhóm nghiên cứu của Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam tập trung nghiên cứu trên hệ hợp kim nền Ni-Ti (Nitinol) và Ni-Mn (hợp kim Heusler). Các nghiên cứu trên cả các mẫu khối, băng, màng mỏng và đã thu được một số kết quả có ý nghĩa khoa học và ứng dụng tốt.

Kết luận luận chương 1

Hợp kim nhớ hình xảy ra là do có sự chuyển pha cấu trúc từ martensite sang austenite dưới tác động của nhiệt độ hoặc từ trường. SMA đã được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như y sinh, quân sự, tự động hóa...

Hệ SMA 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 nhiệt độ chuyển pha cấu trúc, nâng cao cơ tính và cải thiện khả năng chống ăn mòn của hợp kim. Khi tăng nồng độ Ni, T_s^M giảm trong khi đó độ cứng và độ biến

dạng tăng. Việc pha thêm nguyên tố Fe vào SMA Ni-Ti làm giảm nhiệt độ chuyển pha cấu trúc trong khi đó Zr, Hf, Au, Pb và Pt có thể tăng nhiệt độ chuyển pha cấu trúc. Độ trễ nhiệt của hợp kim giảm khi pha thêm Cu. Sự thay thế của Hf cho Ti làm tăng độ biến dạng, độ bền và độ cứng của hợp kim. Khả năng chống ăn mòn của hợp kim tăng lên khi có sự pha thêm của Cu, Zn. Một số HESMA nền Ni-Ti có nhiệt độ chuyển pha cấu trúc, độ biến dạng và độ bền cao hơn so với các SMA Ni-Ti. HESMA có nhiệt độ chuyển pha cấu trúc lên tới 700°C. Độ biến dạng và độ bền nén cao có thể đạt được lần lượt là 9,4% và 2100 MPa.

MSMA Heusler nền Ni-Mn 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. Trong hợp kim Ni-Co-Mn-Ga, T_M giảm trong khi đó T_C tăng khi tăng nồng độ Ga. Hợp kim Ni-Mn-Sb cho thấy rằng chuyển pha cấu trúc M-A chỉ được quan sát thấy trong hợp kim đối với một số phạm vi nồng độ Sb nhất định. Khi tăng nồng độ Co, T_M giảm trong khi đó T_C^A tăng. Các hợp kim Ni-Mn-Co-Sn có độ trễ nhiệt thấp. Với sự thay thế Co cho Ni trong hợp kim Ni-Co-Mn-Al, T_s^M giảm do tỷ số e/a giảm. Độ bền của hợp kim Ni-Co-Mn-Al cao hơn so với các hợp kim Ni-Mn-Ga-Co.

CHƯƠNG 2

CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

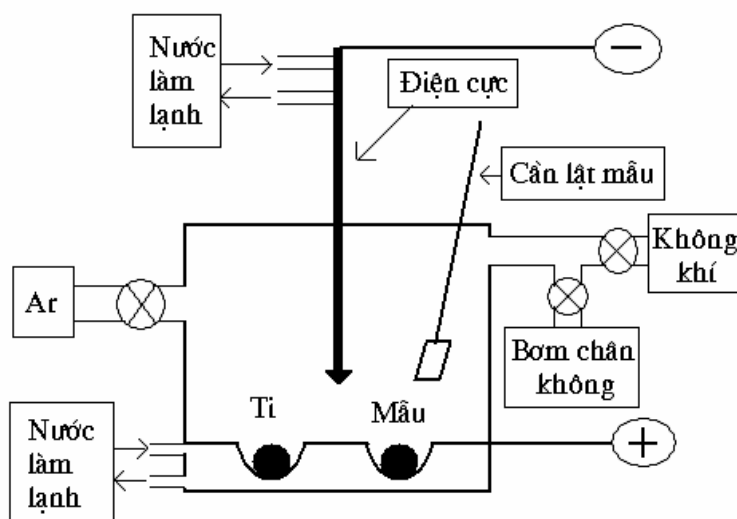
2.1. Chế tạo mẫu hợp kim nhớ hình bằng phương pháp phun băng nguội nhanh

Trong luận án này, chúng tôi sử dụng phương pháp phun băng nguội nhanh để chế tạo các mẫu hợp kim nền Ni-Ti và Ni-Mn với hợp phần danh định như được liệt kê trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Hợp phần danh định của mẫu hợp kim nền Ni-Ti và Ni-Mn.

STT	Hợp phần
1	$\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0 - 20$)
2	$\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{A}_{16,667}$ ($A = \text{Hf, Nb, Co, Cr}$ và Ga)
3	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ ($x = 17 - 21$)
4	$\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ ($x = 0 - 8$)
5	$\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ ($x = 5 - 13$ và $y = 15 - 19$)

Các hợp kim được chế tạo từ các nguyên tố Ti, Ni, Cu, Hf, Nb, Co, Cr, Ga, Mn, Co và Al với độ sạch cao (trên 99,9%). Các nguyên tố sau khi làm sạch được cân với khối lượng $m = 15 - 20$ g theo đúng hợp phần danh định. Theo như các nghiên cứu trước đây, nguyên tố Mn bị bay hơi trong quá trình nấu chảy. Do vậy, với các hệ mẫu chứa Mn đã được tiến hành bù thêm 15 at.% Mn để hợp kim được tạo ra theo đúng yêu cầu. Để bảo đảm hợp kim đồng nhất, các nguyên tố được nấu luyện trong lò hồ quang trước khi phun băng nguội nhanh. Sơ đồ khối và ảnh thực của hệ nấu hồ quang được mô tả trên hình 2.1 và hình 2.2.



Hình 2.1. Sơ đồ khối của hệ nấu hồ quang.



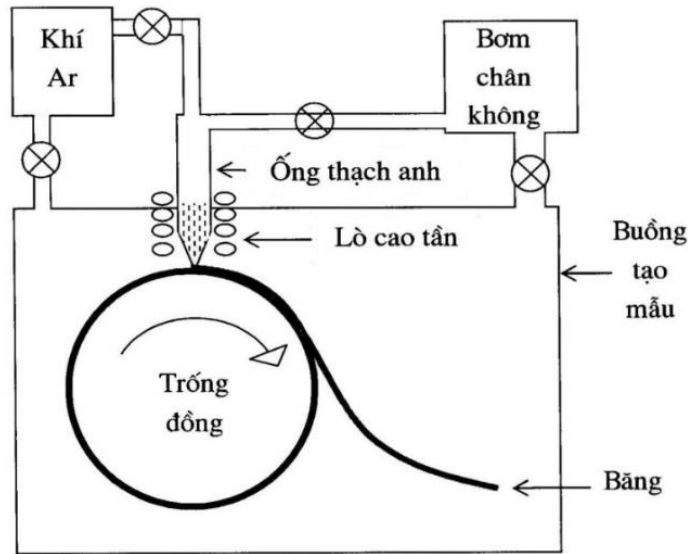
Hình 2.2. Ảnh thực của hệ lò hồ quang.

Toàn bộ quá trình nấu hợp kim được thực hiện trong khí Ar để tránh sự oxy hoá mẫu. Buồng mẫu được hút chân không sơ cấp và nạp xả khí Ar vài lần để loại bỏ tạp chất. Khí Ar được nạp vào buồng mẫu đến áp suất khoảng 0,12 MPa để tránh sự thẩm thấu không khí từ bên ngoài. Viên Ti được nấu vài lần để khử những chất khí gây ra oxy hóa còn sót lại trước khi nấu mẫu. Sau đó, các mẫu sẽ được nấu khoảng 5 - 6 lần để được hợp kim đồng nhất. Các mẫu sau khi nấu luyện sẽ được cân khối lượng để đánh giá sự hao hụt của mẫu. Các tiền hợp kim này được dùng để tạo các mẫu băng bằng phương pháp phun băng nguội nhanh.

Sơ đồ khối của hệ phun băng nguội nhanh đơn trục được thể hiện trên hình 2.3. Trong luận án này, băng hợp kim được chế tạo bằng thiết bị ZKG-1 (hình 2.4) đặt tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các băng đã được chế tạo với tốc độ dài của trống là 40 m/s. Buồng mẫu được hút chân không và nạp xả khí vài lần để loại bỏ tạp chất. Khí Ar được nạp vào buồng mẫu đến áp suất 0,05 MPa. Tiền hợp kim được đặt vào trong một ống thạch anh có đường kính đầu vôi khoảng 0,5 mm và được đặt sát bề mặt trống đồng. Hợp kim được nung nóng chảy trong lò cảm ứng cao tần. Sau khi nóng chảy, hợp kim lỏng được nén cho chảy qua khe vôi phun lên mặt trống đồng đang quay bởi áp suất đẩy của dòng khí Ar. Lúc này, sự chênh lệch giữa áp suất trong buồng mẫu và áp suất của khí khi phun là 0,05 MPa. Giọt hợp kim lỏng được giãn mỏng và bám lên mặt trống đồng trong thời gian $\Delta t \approx 10^{-3}$ s, trong thời gian này nhiệt độ hợp kim giảm từ nhiệt độ nóng chảy (≈ 2000 K) xuống nhiệt độ phòng, tức là $\Delta T \approx 10^3$ K. Tốc độ nguội R được tính theo công thức:

$$R = \Delta T / \Delta t \quad (2.1)$$

Tức là tốc độ làm nguội R khoảng 10^6 K.s⁻¹. Các băng hợp kim thu được có chiều dày cỡ 20 - 30 μ m.



Hình 2.3. Sơ đồ khối của hệ phun băng nguội nhanh.



Hình 2.4. Ảnh thực của thiết bị phun băng nguội nhanh ZGK-1.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc, tính chất từ, cơ và khả năng chống ăn mòn

2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XRD) là một kỹ thuật phân tích dùng để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu. Khi tia X chiếu vào một mẫu vật liệu tinh thể, chúng tương tác với các điện tử trong các nguyên tử của mẫu. Nếu khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể (d) thích hợp với bước sóng của tia X, tia X sẽ bị phản xạ và tạo ra các đỉnh nhiễu xạ.

Dựa vào giản đồ nhiễu xạ tia X có thể tính được các thông số cấu trúc:

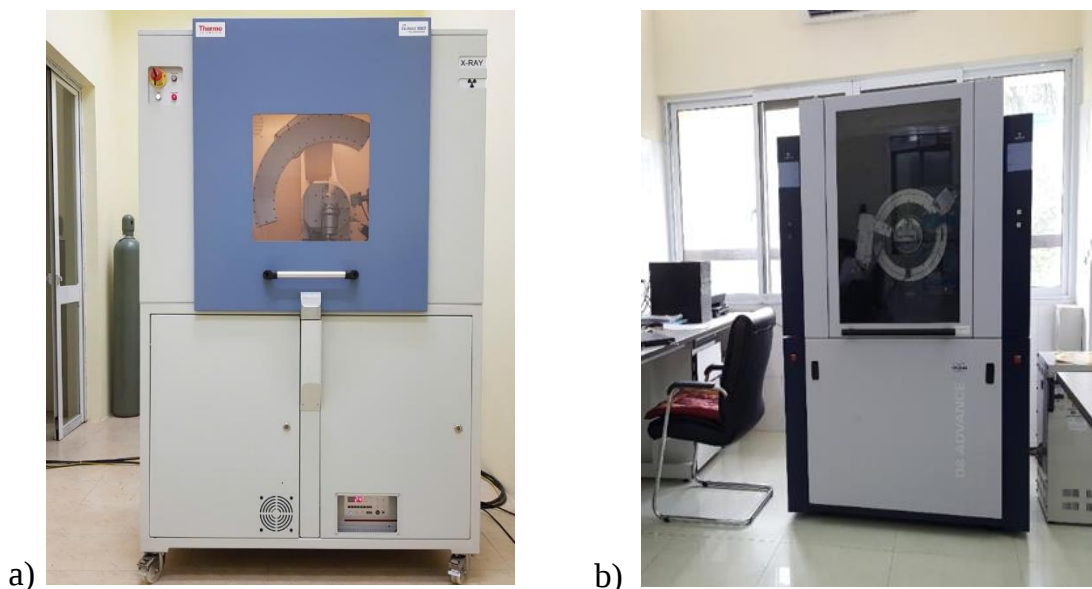
- Khoảng cách d giữa các mặt tinh thể:

$$d = \frac{n \times \lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.3)$$

- Hằng số ô mạng cơ sở cấu trúc lập phương đơn giản:

$$a = \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{d^2}} \quad (2.4)$$

Trong đó: d là khoảng cách giữa các mặt tinh thể, a là hằng số ô mạng cơ sở, λ là bước sóng tia X (hiện nay đang sử dụng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), θ là góc nhiễu xạ.



Hình 2.5. Hình ảnh các thiết bị đo nhiễu xạ tia X: Equinox-5000 (a), Advance Brucker-D8 (b).

Trong luận án này, thiết bị thực hiện phép đo được sử dụng là máy Equinox-5000 (hình 2.5a) thuộc Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và máy Advance Brucker-D8 (hình 2.5b) thuộc Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Nguồn bức xạ được dùng là Cu-K_α với bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ và tốc độ quét là $0,03^\circ/\text{s}$.

2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử

Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope - SEM) là một thiết bị phân tích sử dụng chùm điện tử để quan sát bề mặt của mẫu vật liệu với độ phân giải cao. Khi chùm điện tử chiếu vào bề mặt mẫu, nó tương tác với các nguyên tử trên bề mặt, gây ra sự phát xạ của nhiều loại tín hiệu, bao gồm điện tử thứ cấp, điện tử phản xạ, photon X-ray và thế năng điện tử. Các điện tử thứ cấp được thu thập để tạo ra hình ảnh với độ tương phản cao, cho phép phân tích chi tiết về bề mặt của mẫu. Máy tính xử lý dữ liệu nhận được và tái tạo hình ảnh ba chiều của bề mặt mẫu.

Ngoài ra, chúng tôi cũng phân tích thành phần hóa học của hợp kim bằng phổ tán sắc năng lượng (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDX). Nguyên lý phép phân tích EDX là khi chùm điện tử có mức năng lượng cao được chiếu vào bề mặt của mẫu, nó sẽ tương tác với các nguyên tử của mẫu. Phổ tia X đặc trưng với nguyên

tử của mỗi chất sẽ được ghi nhận cho ta các thông tin về thành phần hóa học của mẫu dựa trên vị trí và cường độ của các đỉnh trong phổ. Trong luận án này, các phép phân tích SEM, EDX được thực hiện trên thiết bị kính hiển vi điện tử quét HITACHI S-4800 (hình 2.6) thuộc Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Hình 2.6. Kính hiển vi điện tử quét Hitachi S-4800.

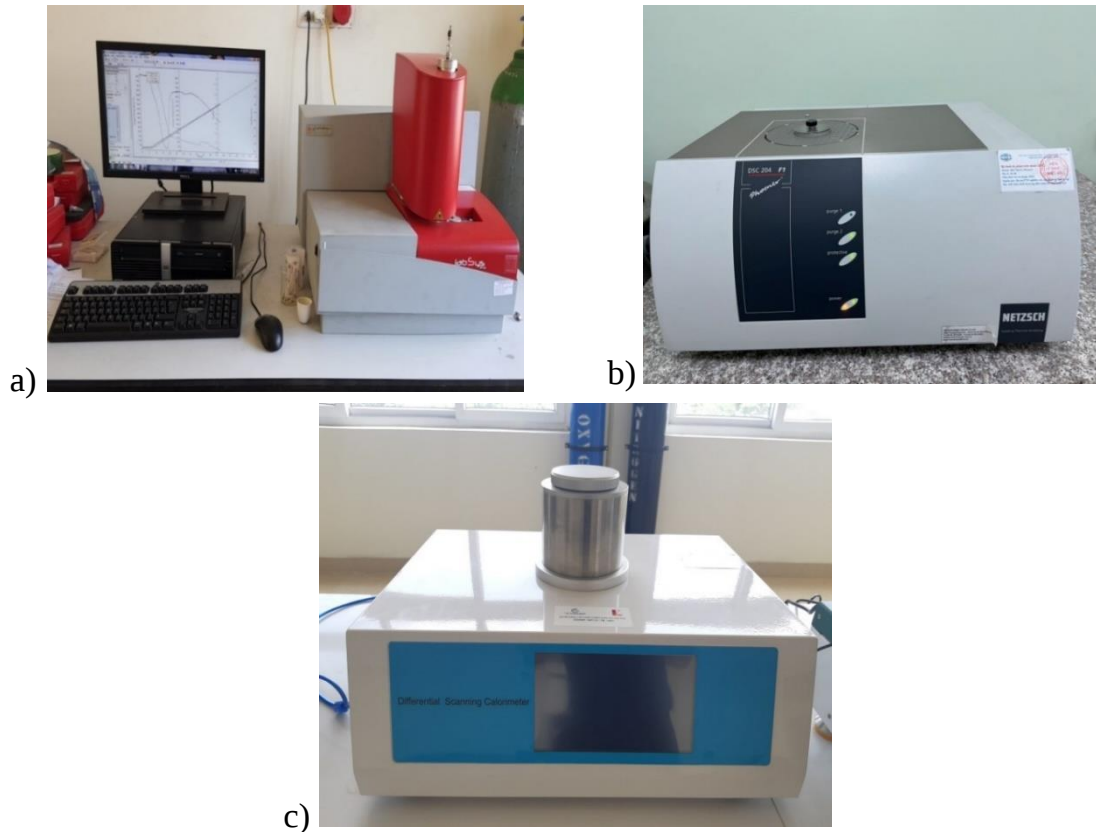
2.2.3. Phương pháp phân tích nhiệt vi sai

Phương pháp phân tích nhiệt là kỹ thuật phân tích dùng để nghiên cứu các thay đổi về nhiệt động học và cấu trúc của vật liệu khi chúng được nung nóng hoặc làm lạnh. Để phân tích quá trình chuyển pha cấu trúc của các mẫu hợp kim, chúng tôi đã sử dụng phương pháp phân tích nhiệt vi sai (Differential Thermal Analysis - DTA) và quét nhiệt vi sai (Differential Scanning Calorimetry - DSC).

DTA là phương pháp phân tích nhiệt dựa trên sự thay đổi nhiệt độ giữa mẫu đo và mẫu chuẩn để xác định các biến đổi nhiệt bên trong mẫu khi chúng được nung nóng hoặc làm lạnh cùng nhau. Để mang mẫu được đặt bên trên của một tấm kim loại và cặp nhiệt độ được gắn ở mặt sau của tấm kim loại. Cả mẫu đo và mẫu chuẩn được nung nóng hoặc làm lạnh với cùng tốc độ nhiệt độ theo thời gian. Khi mẫu vật liệu trải qua các quá trình như chuyển pha hoặc phản ứng hóa học nhiệt độ của mẫu đo sẽ khác với nhiệt độ của mẫu chuẩn. Sự chênh lệch nhiệt độ của mẫu đo và mẫu chuẩn $\Delta T = T_S - T_R$ (trong đó T_S là nhiệt độ của mẫu đo, T_R là nhiệt độ của mẫu chuẩn) được ghi lại bởi cặp nhiệt độ.

Trong khi đó, DSC là phương pháp phân tích nhiệt mà ở đó ta xác định sự chênh lệch lưu lượng nhiệt tỏa ra của mẫu đo và mẫu chuẩn khi chúng được nung nóng hoặc làm lạnh. Mẫu vật liệu cần phân tích (thường có khối lượng rất nhỏ, khoảng 5-20 mg) được đặt vào một chén mẫu, thường làm từ nhôm hoặc các vật liệu chịu nhiệt cao. Một chén đối chứng không chứa mẫu được đặt bên cạnh mẫu vật liệu nghiên cứu.

Đây là mẫu dùng để so sánh trong quá trình đo. Mẫu vật liệu và mẫu đối chứng được gia nhiệt hoặc làm lạnh đồng thời theo một tốc độ thay đổi nhiệt độ xác định (thường từ 1°C đến 20°C mỗi phút). Khi mẫu trải qua các quá trình chuyển pha (như nóng chảy, kết tinh hoặc quá trình hóa rắn), nó sẽ thu nhiệt hoặc tỏa nhiệt. Máy DSC đo lượng nhiệt cần thiết để duy trì nhiệt độ mẫu bằng với mẫu đối chứng.



Hình 2.7. Thiết bị phân tích nhiệt vi sai DSC: LABSYS evo STA-1150 (a), Phoenix DSC-204F1 (b) và JinHaiHu DSC-1150B (c).

Trong luận án này, chúng tôi thực hiện phép đo phân tích nhiệt trên các hệ đo: LABSYS evo STA-1150 thuộc Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (hình 2.7a) với tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút, hệ Phoenix DSC-204F1 thuộc Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (hình 2.7b) với tốc độ gia nhiệt là 20°C/phút và hệ JinHaiHu DSC-1150B thuộc Viện Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Bách Khoa Hà Nội (hình 2.7c) với tốc độ gia nhiệt là 5°C/phút.

2.2.4. Phương pháp đo từ nhiệt và từ trễ

Trong luận án này, các phép đo từ nhiệt và từ trễ được thực hiện trên hệ từ kế mẫu rung (Vibrating Sample Magnetometer - VSM) đặt tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (hình 2.8). Hệ đo hoạt động

trong khoảng từ trường từ -12 đến 12 kOe, độ nhạy cỡ 10^{-3} emu/g. Nhiệt độ của mẫu có thể thay đổi trong khoảng từ 77 đến 1000 K.



Hình 2.8. Hệ đo từ kế mẫu rung (VSM).

Nguyên lý hoạt động của hệ VSM là dựa vào việc đo cảm ứng điện từ khi một vật liệu từ tính dao động trong một từ trường ngoài. Mẫu vật liệu được đặt trong từ trường đồng nhất thường được tạo ra bởi một cặp nam châm điện. Mẫu vật liệu được gắn trên một đầu dò dao động. Mẫu được làm dao động với tần số cố định (thường trong khoảng 60-100 Hz) theo phương vuông góc với hướng từ trường ngoài. Khi mẫu dao động trong từ trường ngoài, từ trường tại các vị trí xung quanh mẫu thay đổi theo thời gian. Sự thay đổi từ trường này tạo ra dòng cảm ứng điện từ trong các cuộn dây cảm biến được đặt xung quanh mẫu. Các cuộn dây cảm biến sẽ ghi nhận dòng cảm ứng điện từ này và chuyển đổi thành tín hiệu điện áp. Tín hiệu điện áp được phân tích để xác định từ độ của mẫu. Bằng cách thay đổi cường độ từ trường ngoài, hệ thống có thể tạo ra đường cong từ hóa của vật liệu, từ đó xác định các thông số từ tính quan trọng như: từ độ bão hòa, lực kháng từ...

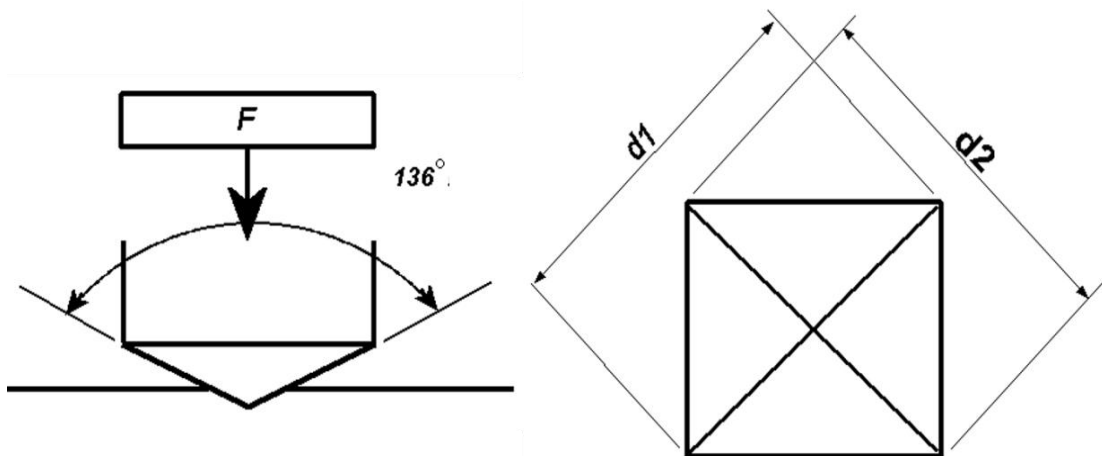
Ngoài ra, chúng tôi đo còn thực hiện phép đo từ trên thiết bị đo các thông số vật lý (Physical Property Measurement System - PPMS) Evercool II thuộc Trung tâm Nano và Năng lượng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (hình 2.9). Thiết bị PPMS thực hiện các phép đo tính chất từ dựa trên nguyên lý của hệ từ kế mẫu rung (VSM). Hệ đo hoạt động trong khoảng từ trường từ -90 đến 90 kOe, độ nhạy 10^{-6} emu. Nhiệt độ của mẫu có thể thay đổi trong khoảng từ 1,9 đến 1000 K.



Hình 2.9. Thiết bị đo các thông số vật lý (PPMS).

2.2.5. Phương pháp đo độ cứng Vickers

Đo độ cứng là phương pháp xác định cơ tính đơn giản, nhanh chóng được sử dụng phổ biến để đánh giá cơ tính vật liệu. Độ cứng là khả năng chống lại biến dạng cục bộ của vật liệu dưới tác dụng của tải trọng tĩnh, thông qua mũi đâm được làm bằng vật liệu cứng hầu như không biến dạng dẻo như thép tôi cứng, hợp kim cứng, kim cương. Mũi đâm sẽ để lại trên bề mặt một vết lõm giống hình dạng của mũi đâm, vết lõm càng to hoặc càng sâu thì độ cứng càng thấp và ngược lại. Có rất nhiều các phương pháp đo độ cứng thường được sử dụng là phương pháp Brinell, Rockwell và Vickers. Chúng tôi sử dụng phương pháp đo độ cứng Vickers để đo độ cứng của các băng hợp kim chế tạo được. Nguyên lý của phương pháp này là sử dụng tải trọng tĩnh F lên bề mặt phẳng vật liệu thông qua mũi đâm được làm bằng kim cương hình tháp bốn mặt đều với góc ở đỉnh giữa hai mặt đối diện là 136° . Sau khi dỡ bỏ tải trọng thu được vết đâm có hình dạng của mũi đâm như được thể hiện trên hình 2.10.



Hình 2.10. Hình dạng vết đâm của mẫu sau khi đo độ cứng.

Từ đó, ta tính toán được độ cứng Vickers dựa vào công thức:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{2F \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1,854F}{\left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)^2} \text{ (kg/mm}^2\text{)} \quad (2.5)$$

Trong đó: F là tải trọng đặt vào mẫu (kg), S là tiết diện vết đâm (mm²), α là góc ở đỉnh giữa hai mặt đối diện bằng 136° và d1, d2 là giá trị hai đường chéo của vết đâm (mm).

Trong luận án này, độ cứng của băng hợp kim được đánh giá bằng máy thử độ cứng Vickers Indentamet-1106 dưới tải trọng 0,01 kg (hình 2.12). Thiết bị được thực hiện tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Hình 2.11. Thiết bị đo độ cứng Vickers.

2.2.6. Phương pháp đo ứng suất - biến dạng

Dưới tác dụng của ngoại lực, hình dạng và cấu trúc của vật liệu thay đổi phụ thuộc vào cơ tính của chúng. Cơ tính của vật liệu được xác định thông qua các phép thử cơ tính. Cách thử đơn giản và thông dụng là thử kéo hay nén bằng máy kéo nén nhiệt độ cao.

Trong luận án này, phương pháp thử kéo được sử dụng để xác định ứng suất - biến dạng của băng hợp kim. Thiết bị được thực hiện là Gotech AI-7000 và Shimadzu AGX-50kNV đặt tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (hình 2.12).

Dưới tác dụng của lực F theo chiều trùng với trục một băng hợp kim có tiết diện ban đầu A₀, độ dài ban đầu l₀ mẫu sẽ bị biến dạng, dài ra theo phương kéo và tiết diện co lại. Tăng dần lực F cho đến khi mẫu bị kéo đến đứt và ghi lại độ biến dạng của mẫu khi lực thay đổi ta được giản đồ ứng suất - biến dạng. Độ bền kéo, biến dạng kéo

và mô đun đàn hồi được xác định thông qua đường cong ứng suất - biến dạng.

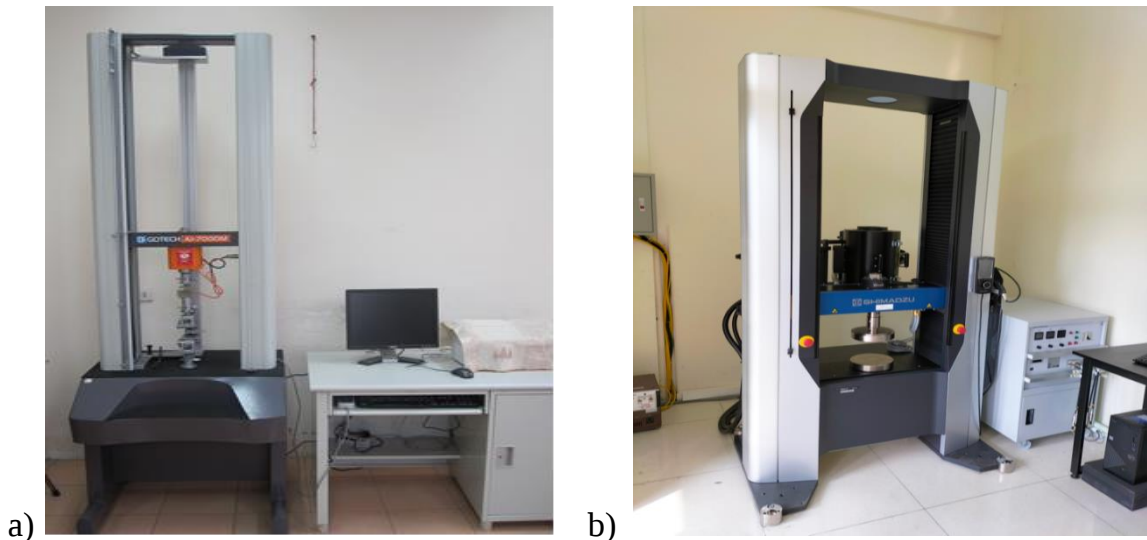
Ứng suất σ (MPa) là lực tác dụng lên một đơn vị diện tích và được xác định là tỷ số giữa tải trọng tác dụng F và tiết diện mẫu A :

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.6)$$

Độ biến dạng ε (%) được xác định theo công thức:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} 100\% \quad (2.7)$$

Trong đó, l_0 là độ dài ban đầu của mẫu, l là độ dài tức thời của mẫu khi bị lực F tác dụng gây ra ứng suất σ , Δl là độ dẫn dài tuyệt đối của mẫu, giá trị này phụ thuộc vào kích thước ban đầu l_0 . Độ biến dạng ε là bản chất của vật liệu không phụ thuộc vào kích thước ban đầu, chỉ phụ thuộc vào ứng suất tác dụng.



Hình 2.12. Thiết bị thử kéo: Gotech AI-7000 (a) và Shimadzu AGX-50kNV (b).

2.2.7. Phương pháp ăn mòn điện hóa

Phương pháp ăn mòn điện hóa là một kỹ thuật được sử dụng để nghiên cứu và đánh giá các quá trình ăn mòn của kim loại và hợp kim khi tiếp xúc với môi trường điện hóa (như nước biển, axit, kiềm, hoặc các dung dịch chứa ion). Phương pháp này dựa trên việc đo lường các thông số điện hóa như thế điện cực, mật độ dòng ăn mòn, và trở kháng điện hóa để hiểu rõ cơ chế ăn mòn, tốc độ ăn mòn. Đường cong phân cực anốt hay đường cong Tafel, là một phương pháp đo điện hóa thể hiện mối quan hệ dòng điện - thế điện cực, đại diện cho các phản ứng anốt và catốt trong phép đo điện hóa. Đường cong phân cực anốt được đo bằng cách thay đổi điện thế đặt lên kim loại (đóng vai trò là cực anốt) và ghi lại mật độ dòng điện tương ứng

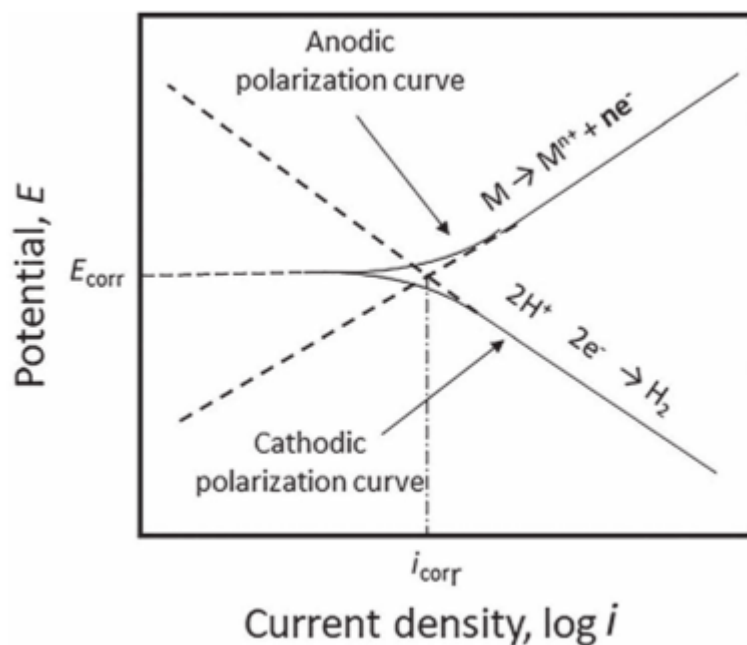
- Quá trình oxi hóa tại cực anốt

Tại anốt, kim loại bị oxi hóa, chuyển từ trạng thái nguyên tử sang ion:



Khi điện thế tăng, tốc độ oxi hóa tăng dẫn đến sự gia tăng mật độ dòng.

Khi vẽ đồ thị mật độ dòng theo điện thế, ta thu được đường cong phân cực anốt (hình 2.13). Qua đồ thị đường cong phân cực, bằng cách ngoại suy Tafel xác định được các giá trị mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}) và điện thế ăn mòn (E_{corr}).



Hình 2.13. Đường cong phân cực anốt (potential: điện thế, current density: mật độ dòng, anodic polarization curve: đường cong phân cực anốt, cathodic polarization curve: đường cong phân cực catốt).



Hình 2.14. Thiết bị đo ăn mòn điện hóa.

Trong luận án này, phép đo ăn mòn điện hóa được thực hiện trên máy PCPA

ioc HH5 (hình 2.14) đặt tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Thiết bị đo điện hóa sử dụng hệ ba điện cực: Điện cực làm việc (W): mẫu hợp kim; Điện cực so sánh (R): điện cực Ag/AgCl/Cl⁻ bão hòa ($E_{SHE} = 0,197\text{ V}$) và Điện cực đối (C): điện cực Pt. Các phép đo điện hoá được tiến hành trong dung dịch NaCl 3,5% với độ pH là 7,14 ở nhiệt độ $36,5 \pm 1^\circ\text{C}$. Điện thế mạch hở (E_{ocp}) được đo trong 30 phút. Các đường cong phân cực được đo từ -0,25 V đến +0,5 V so với điện thế mạch hở (E_{ocp}) với tốc độ quét 1 mV/s.

Kết luận chương 2

Các hệ mẫu được chế tạo bằng phun băng nguội nhanh. Cấu trúc vi mô và thành phần hóa học của tất cả các băng hợp kim được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Cấu trúc pha tinh thể được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của băng hợp kim được xác định bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC). Các phép đo $M(T)$ trên hệ VSM cho biết thông tin về một số đại lượng đặc trưng cho tính chất từ của các băng hợp kim. Tính chất cơ tính của các băng hợp kim được kiểm tra bằng phép đo độ cứng và ứng suất - biến dạng. Khả năng chống ăn mòn của các băng hợp kim được nghiên cứu bằng cách đo đường cong phân cực anốt.

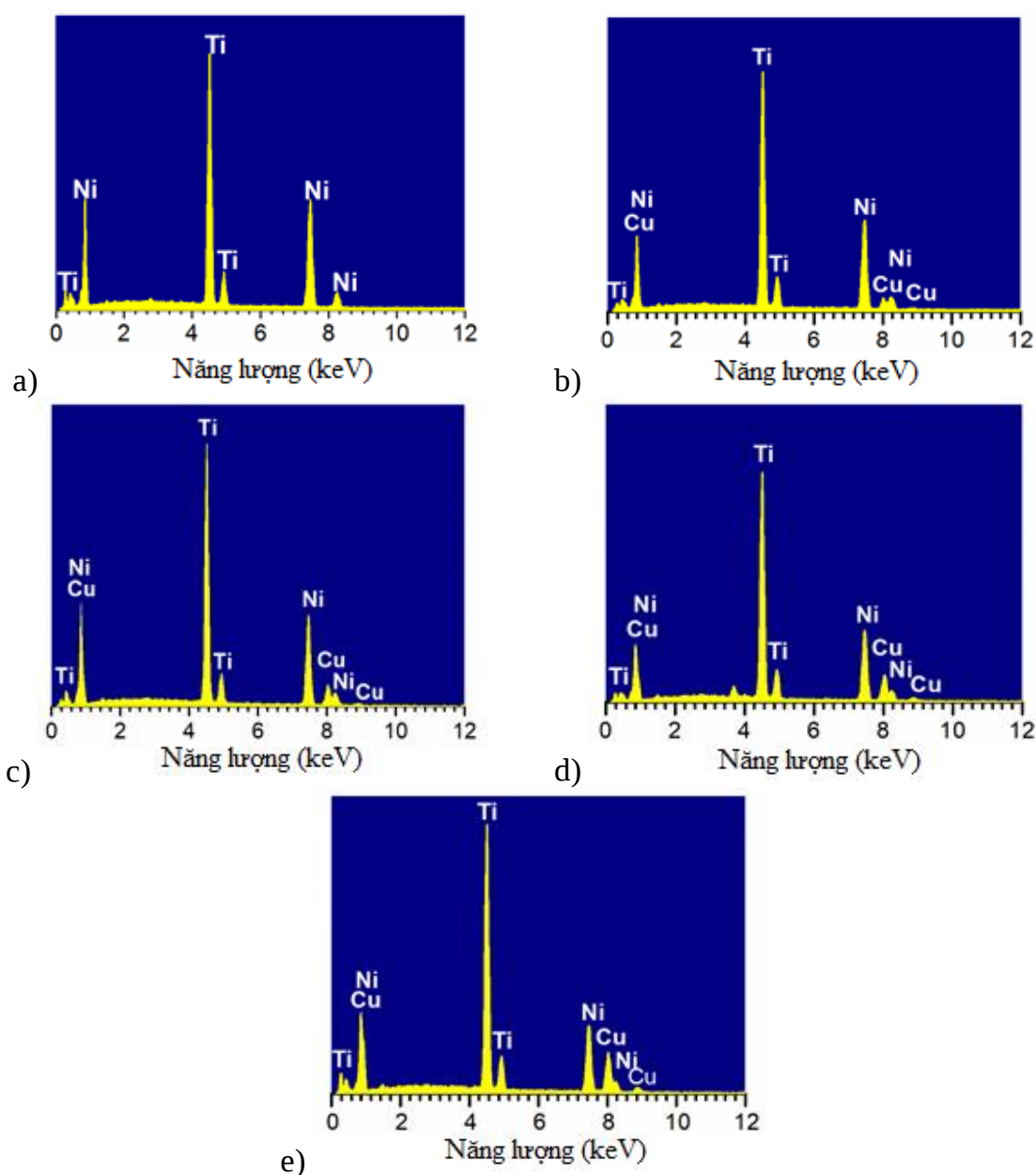
Chương 3

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

3.1.1. Cấu trúc của hợp kim nguội nhanh Ni-Ti-Cu

Hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) được phun băng với tốc độ trống quay $v = 40$ m/s. Với tốc độ phun băng này, có thể tạo được các mẫu băng mỏng có cơ tính tốt có thể sử dụng ngay cho các ứng dụng vi cơ. Để kiểm tra xem tỷ lệ các nguyên tố trong mẫu sau khi chế tạo có hao hụt đáng kể so với hợp phần danh định hay không, chúng tôi sử dụng phương pháp phân tích phổ EDX.

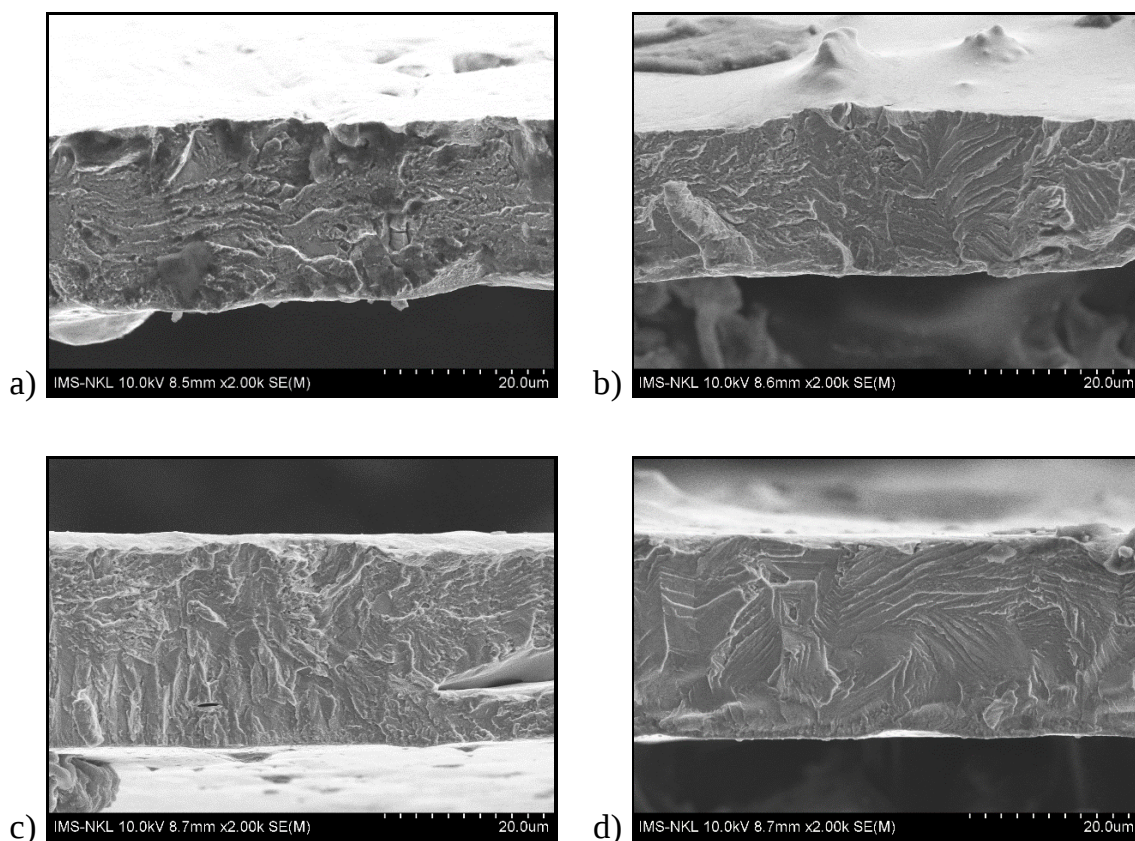


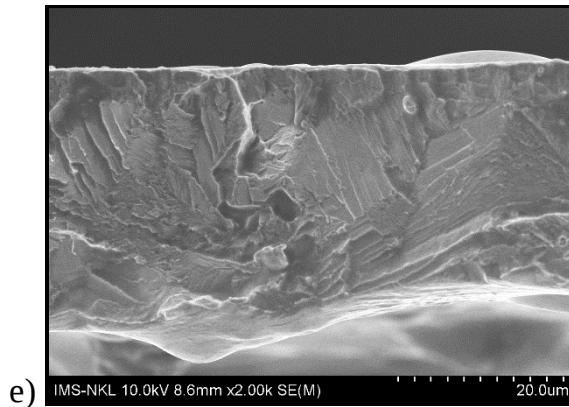
Hình 3.1. Phổ EDX của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$: $x = 0$ (a), $x = 5$ (b), $x = 10$ (c), $x = 15$ (d) và $x = 20$ (e).

Hình 3.1 thể hiện phổ EDX cho các băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20). Thành phần hóa học được xác định từ các phổ EDX này được liệt kê trong bảng 3.1. Các đỉnh trong phổ EDX tương ứng với các nguyên tố Ti, Ni và Cu. Những nguyên tố này có mặt trong hợp phần danh định của băng hợp kim. Không có nguyên tố tạp chất nào được phát hiện bằng phổ EDX. Kết quả chỉ ra rằng quy luật thay đổi phần trăm nguyên tử của các nguyên tố xác định bằng phổ EDX gần như tương đương với hợp phần định ban đầu. Điều này có nghĩa là quá trình chế tạo mẫu không bị nhiễm tạp chất và không bị cháy hao.

Bảng 3.1. Nồng độ nguyên tố được xác định bằng phép đo EDX đối với các băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).

Nồng độ Cu (at.%)	Ti (at.%)	Ni (at.%)	Cu (at.%)
$x = 0$	54,26	45,74	-
$x = 5$	54,5	40,63	4,87
$x = 10$	54,47	36,73	8,81
$x = 15$	54,46	32,78	12,77
$x = 20$	55,45	27,56	16,98

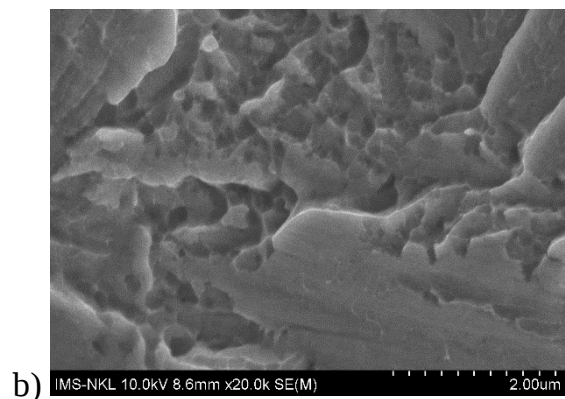
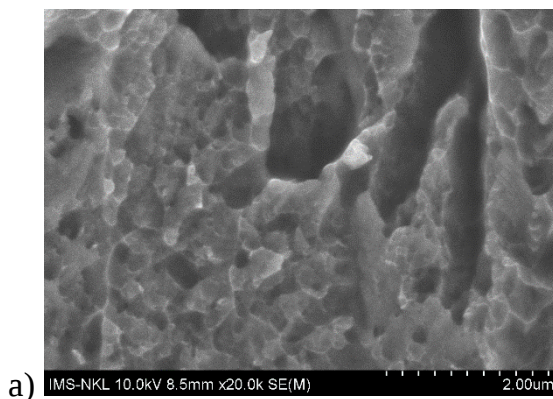


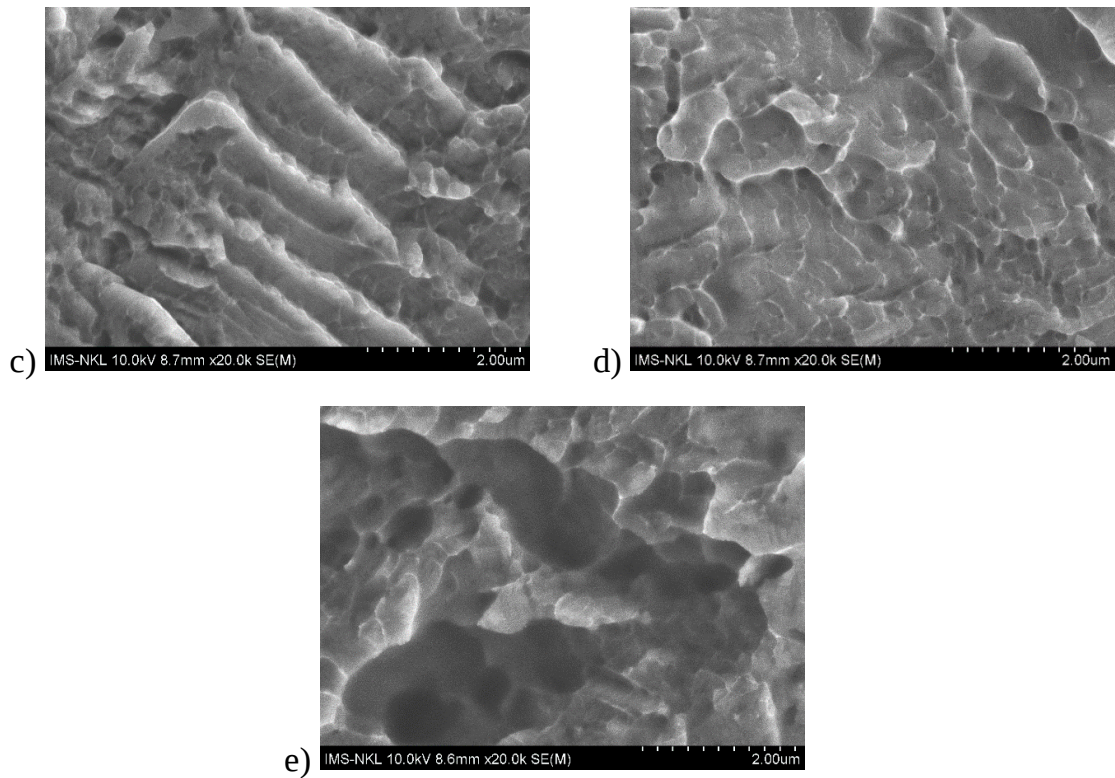


Hình 3.2. Ảnh SEM mặt cắt ngang của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ với thang đo $20\ \mu m$: $x = 0$ (a), $x = 5$ (b), $x = 10$ (c), $x = 15$ (d) và $x = 20$ (e).

Để nghiên cứu cấu trúc vi mô, mặt cắt ngang của tất cả các băng hợp kim được quan sát bằng phương pháp SEM. Hình 3.2 là ảnh SEM của băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) với thang đo $20\ \mu m$. Các băng hợp kim thu được có chiều dày khoảng $20\ \mu m$. Ta không quan sát được các biên hạt tinh thể mà chỉ thấy các vết (thớ) đứt gãy trong mẫu.

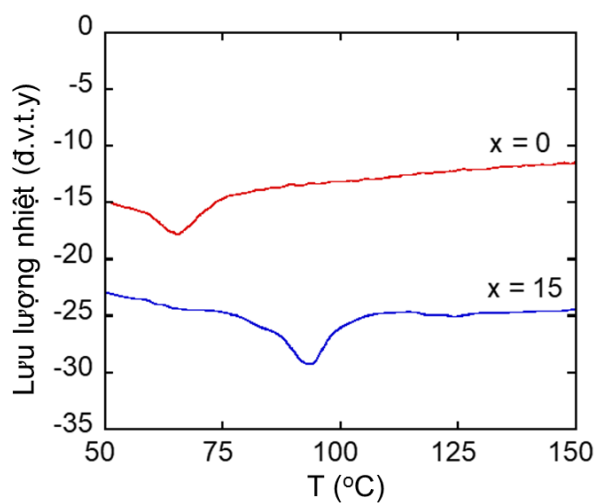
Hình 3.3 là ảnh SEM mặt cắt ngang của các băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) với thang đo $2\ \mu m$. Có thể thấy, các băng hợp kim chứa các hạt có kích thước cỡ vài trăm nano mét (nm) tuy nhiên các hạt có ranh giới không rõ ràng. Điều này có thể là do tốc độ làm nguội nhanh khiến cho các băng hợp kim không kết tinh hoàn toàn mà một phần vô định hình. Mặt khác, các hạt kết tinh không có đủ thời gian để phát triển thành hạt lớn trong quá trình làm nguội nhanh khiến việc quan sát các tinh thể trên ảnh SEM trở nên khó khăn. Kích thước tinh thể được kiểm tra lại bằng cách sử dụng dữ liệu đo XRD và được trình bày trong phần bên dưới. Kích thước của các hạt tinh thể có ảnh hưởng đến các tính chất cơ học và khả năng chống ăn mòn của băng hợp kim.





Hình 3.3. Ảnh SEM mặt cắt ngang của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ với độ phóng đại $2\ \mu m$: $x = 0$ (a), $x = 5$ (b), $x = 10$ (c), $x = 15$ (d) và $x = 20$ (e).

Để xác định được nhiệt độ chuyển pha cấu trúc hay SME của các băng hợp kim, chúng tôi sử dụng phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DSC). Do khả năng hạn chế của thiết bị đo nên chúng tôi mới chỉ thực hiện ghi lại các kết quả phân tích của quá trình nung nóng mẫu vật liệu mà không thực hiện được các phân tích với quá trình làm lạnh. Nhiệt độ phân tích được lựa chọn từ 25 đến $200^\circ C$ với tốc độ nâng nhiệt là $10^\circ C/phút$.

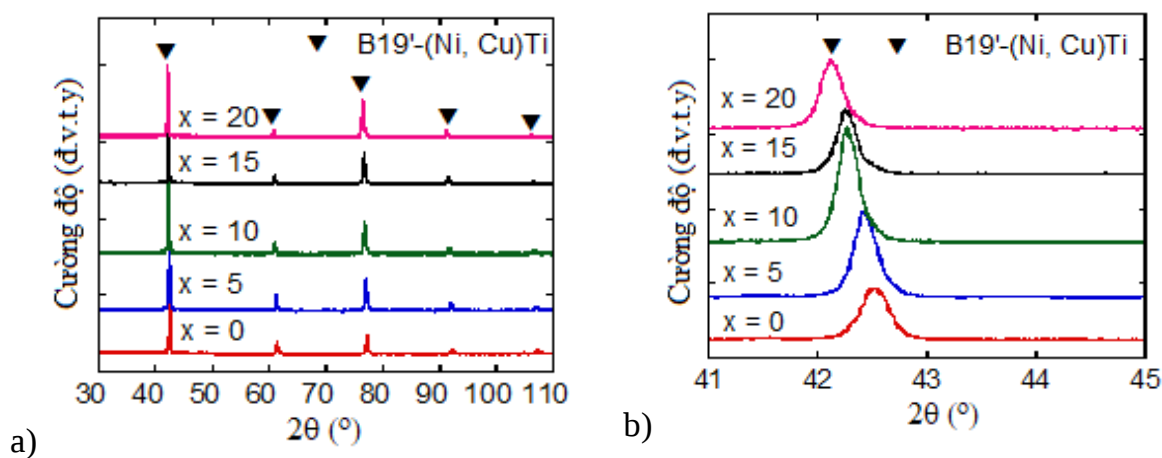


Hình 3.4. Đường cong DSC của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ với $x = 0$ và 15 khi nung nóng.

Hình 3.4 biểu diễn đường cong DSC của băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ với $x = 0$ và 15 khi nung nóng. Có thể thấy, đường cong DSC của các mẫu này thể hiện các

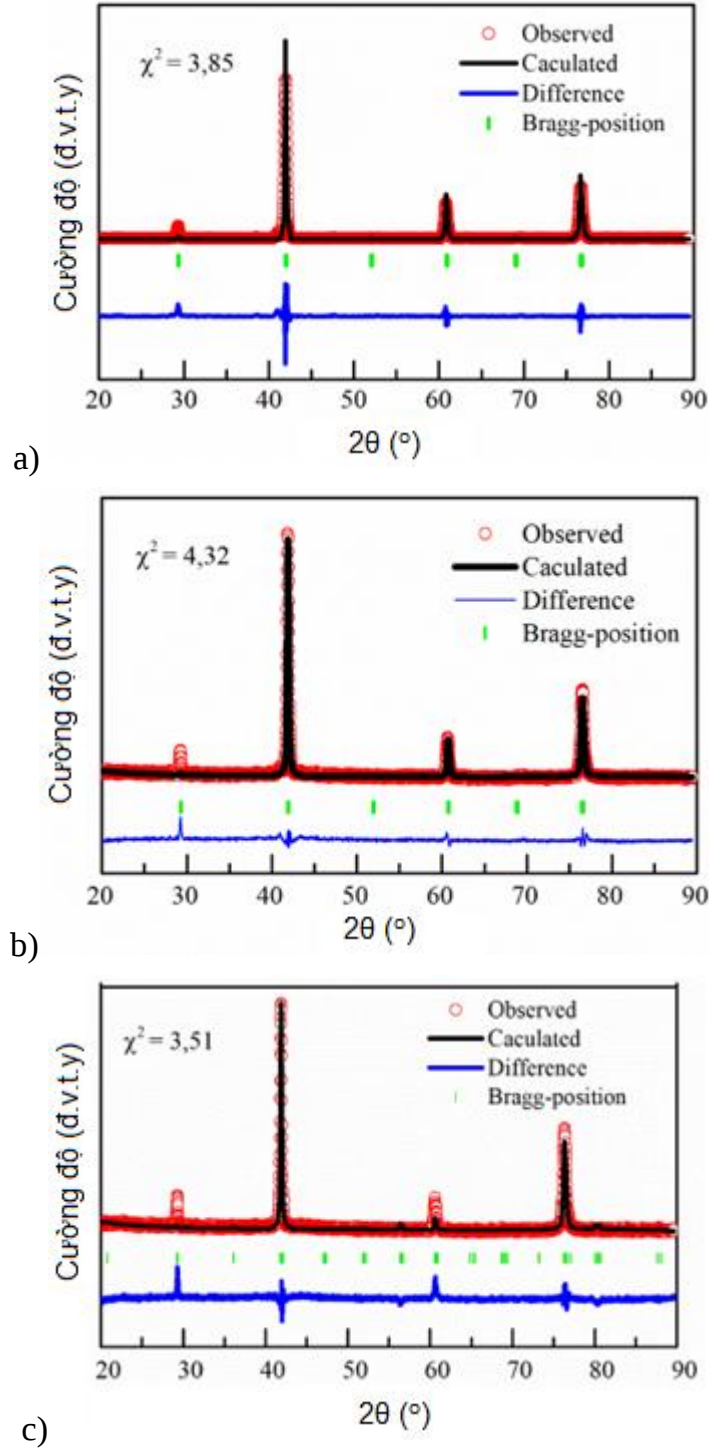
đỉnh tỏa nhiệt. Các đỉnh tỏa nhiệt này xảy ra ở khoảng 68°C và 92°C tương ứng với 0 và 15 at.% Cu. Sự xuất hiện của các đỉnh tỏa nhiệt trên đường cong DSC là do sự chuyển pha cấu trúc martensite sang austenite trong các băng hợp kim. Khi nồng độ Cu tăng lên, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc tăng lên. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ với $x = 0$ và 15 đều nhỏ hơn 100°C do đó các băng hợp kim này được phân loại là hợp kim nhớ hình ở nhiệt độ thấp và nó có thể được sử dụng trong các ứng dụng nhiệt độ thấp như y sinh, vi cơ.

Hình 3.5a thể hiện giản đồ XRD của băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20). Chúng ta nhận thấy các vạch nhiễu xạ đều sắc nét và có cường độ khá lớn. Tất cả các mẫu đều chứa pha tinh thể $(\text{Ni,Cu})\text{Ti}$ ở nhiệt độ phòng tương ứng với cấu trúc martensite-B19' (trực thoi) thuộc nhóm không gian Pm-3m. Bên cạnh đó, chúng ta cũng nhận thấy các đỉnh nhiễu xạ của pha tinh thể $(\text{Ni,Cu})\text{Ti}$ có xu hướng dịch về phía giá trị góc 2θ thấp hơn khi nồng độ Cu tăng (xem hình 3.4b). Điều này có nghĩa là các nguyên tử Cu nằm ở vị trí của Ni trong mạng tinh thể của băng hợp kim dẫn đến sự thay đổi hằng số mạng. Sự thay đổi hằng số mạng gây ra sự dịch chuyển vị trí của các đỉnh nhiễu xạ.



Hình 3.5. Giản đồ XRD của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) (a) và phần mở rộng của chúng với góc 2θ trong khoảng 41-45° (b).

Trên cơ sở số liệu XRD tại nhiệt độ phòng của các mẫu, giá trị hằng số mạng của chúng đã được tính toán bằng phương pháp phân tích Rietveld (Rietveld refinement). Hình 3.6 trình bày kết quả phân tích Rietveld của các mẫu đại diện $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5$ và 15). Trên hình vẽ cho thấy sai số tính toán (màu xanh lam) giữa kết quả đo thực nghiệm (màu đỏ) và đường làm khớp lý thuyết (màu đen) là khá nhỏ. Giá trị χ^2 (goodness of fit) là 3,85; 4,45; 4,32, 3,51 và 4,05 tương ứng với các mẫu có nồng độ Cu lần lượt là 0, 5, 10, 15 và 20 at.%. Các tham số mạng a, b, c và thể tích ô mạng V của cấu trúc trực thoi-B19' trong các băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) được tính toán từ các giản đồ XRD và liệt kê trong bảng 3.2.



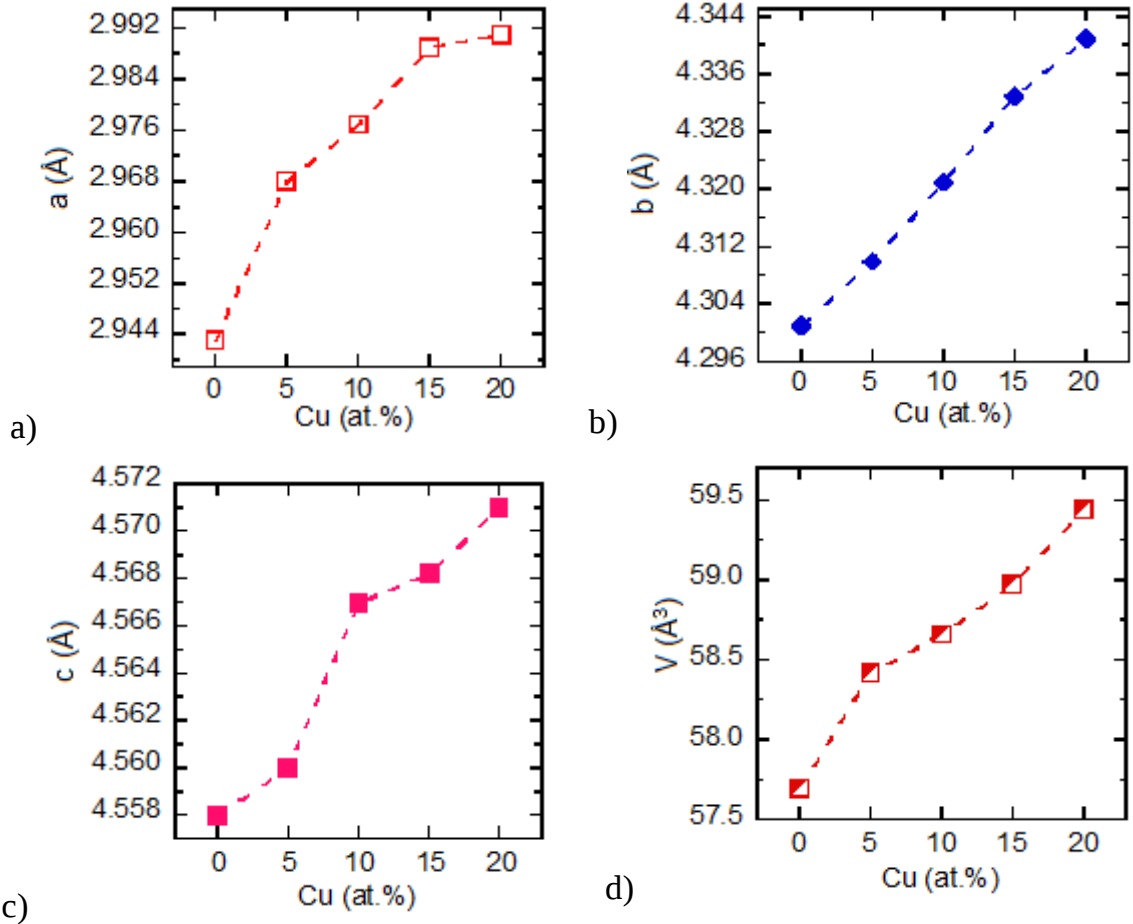
Hình 3.6. Giảm đồ phân tích Rietveld của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$: $x = 0$ (a), $x = 5$ (b) và $x = 15$ (c).

Sự phụ thuộc của hằng số mạng a, b, c và thể tích ô mạng V vào nồng độ Cu của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) được biểu diễn như trên hình 3.7. Hằng số mạng a, b và c của các mẫu tăng lần lượt từ 2,943 lên 2,991, từ 4,301 lên 4,341 và từ 4,558 lên 4,671 Å khi tăng nồng độ Cu tăng từ 0 lên 20 at.%. Tham số mạng của băng hợp kim tăng lên là do bán kính nguyên tử của Ni ($r_{Ni} = 1,246$ Å) nhỏ hơn bán kính nguyên tử của Cu ($r_{Cu} = 1,278$ Å). Kết quả là thể tích ô mạng của băng hợp kim tăng

lên từ 57,694 đến 59,440 Å³. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả của một số công bố trước đây trên vật liệu này [107-109].

Bảng 3.2. Hằng số mạng (a , b , c), thể tích ô mạng (V) của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20)

Nồng độ Cu (at.%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	2,943	4,301	4,558	57,694
5	2,968	4,310	4,560	58,415
10	2,977	4,321	4,567	58,659
15	2,989	4,333	4,568	58,970
20	2,991	4,341	4,571	59,440



Hình 3.7. Sự phụ thuộc của hằng số mạng a , b , c và thể tích ô mạng (V) vào nồng độ Cu của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20)

Để nghiên cứu ảnh hưởng của Cu đến kích thước tinh thể và mật độ lệch của băng hợp kim, hai đại lượng này được xác định như dưới đây. Kích thước hạt tinh thể của các mẫu được xác định bằng cách sử dụng công thức Scherrer-Debye [110]:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Trong đó, d : kích thước hạt tinh thể, k : hệ số hình dạng và bằng 0,9; λ : bước sóng của tia X, β : độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (độ rộng xác định tại nửa chiều cao của đỉnh nhiễu xạ), θ : góc Bragg.

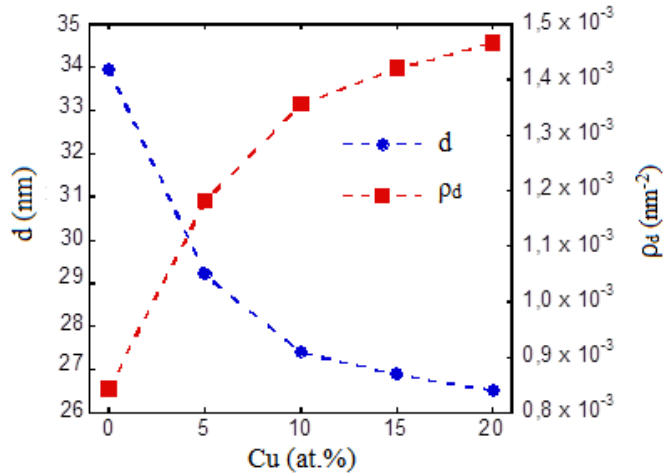
Mật độ lệch (ρ_d) được định nghĩa là độ dài của các đường lệch trên một đơn vị thể tích của tinh thể cho biết số lượng khuyết tật trong tinh thể. Mật độ lệch được ước tính bằng cách sử dụng công thức [111]:

$$\rho_d = \frac{1}{d^2} \quad (3.2)$$

Trong đó: d là kích thước tinh thể được tính theo công thức 3.1

Bảng 3.3. Kích thước tinh thể (d) và mật độ lệch (ρ_d) của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20)

Nồng độ Cu (at.%)	d (nm)	ρ_d (nm ⁻²)
0	26,56	$1,42 \times 10^{-3}$
5	30,91	$1,05 \times 10^{-3}$
10	33,15	$0,91 \times 10^{-3}$
15	33,99	$0,87 \times 10^{-3}$
20	34,58	$0,84 \times 10^{-3}$



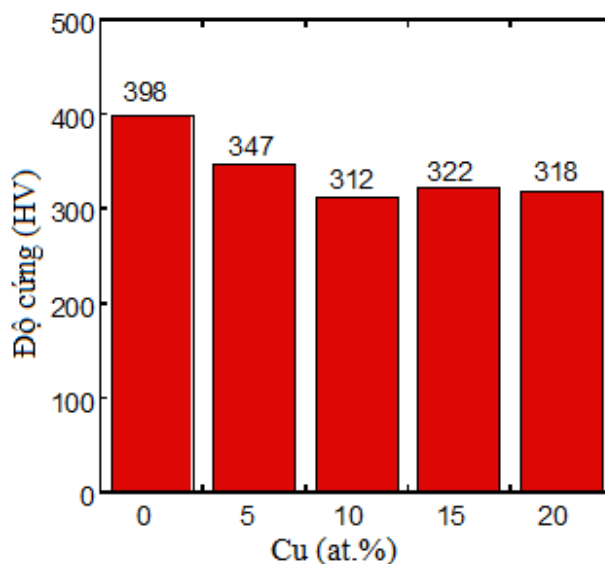
Hình 3.8. Sự phụ thuộc của kích thước hạt và mật độ lệch vào nồng độ Cu của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).

Kích thước tinh thể và mật độ lệch của băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) đã được xác định và liệt kê trong bảng 3.3. Hình 3.8 cho thấy sự phụ thuộc

của kích thước tinh thể và mật độ lệch vào nồng độ Cu của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20). Kích thước tinh thể tăng từ 26,56 đến 34,58 nm khi nồng độ Cu tăng lên từ 5 đến 20 at.%. Ngược lại, mật độ lệch giảm từ $1,42 \times 10^{-3}$ xuống $0,84 \times 10^{-3}$ đường/nm². Sự tăng kích thước tinh thể làm giảm tổng diện tích biên hạt. Do đó, khả năng cản trở chuyển động của lệch bị giảm, dẫn tới ảnh hưởng đến cơ tính của các băng hợp kim như được nghiên cứu dưới đây.

3.1.2. Tính chất của hợp kim nguội nhanh Ni-Ti-Cu

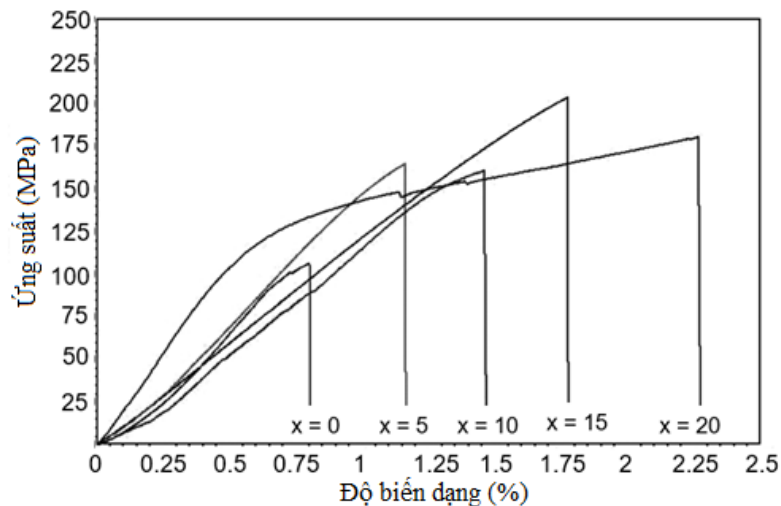
Các giá trị độ cứng Vickers khi nồng độ Cu tăng dần của băng hợp kim Ni-Ti-Cu được thể hiện trên hình 3.9. Rõ ràng là việc bổ sung Cu làm giảm độ cứng của băng hợp kim Ni-Ti từ 398 HV (đối với $x = 0$) xuống 318 HV (đối với $x = 20$). Điều này được giải thích là do kích thước tinh thể tăng lên, mật độ lệch mạng giảm nên làm giảm sự cản trở chuyển động của các lệch mạng khiến chúng di chuyển dễ dàng hơn trong quá trình biến dạng dẻo dẫn đến vật liệu mềm hơn và dễ bị biến dạng hơn. M. Rahman và cộng sự đã khảo sát trên hệ hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ với $x = 0, 2, 5$ và 10 nhận thấy độ cứng giảm khoảng 40% khi tăng hàm lượng Cu từ 0 % lên 10 % [112]. Họ giải thích rằng khi có sự pha thêm Cu, độ cứng của hợp kim Ni-Ti-Cu giảm đi so với hợp kim Ni-Ti có thể liên quan đến sự thay đổi hình thái cấu trúc vi mô của hợp kim. Việc bổ sung Cu làm cho vật liệu dẻo dẫn tới làm giảm ứng suất gây ra hoặc giảm sự định hướng lại của pha martensite.



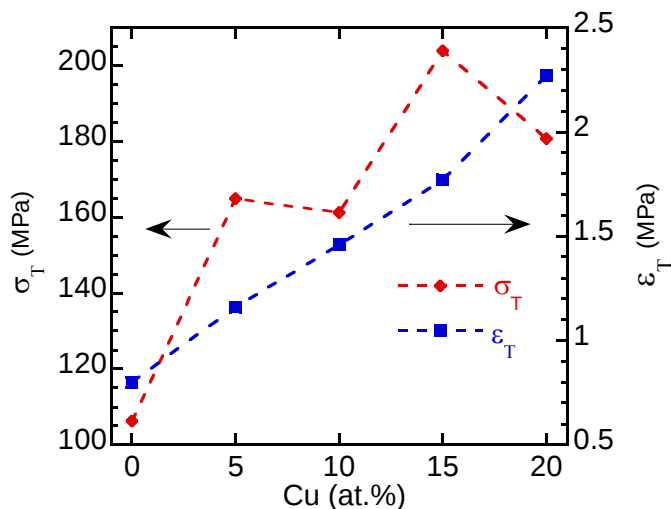
Hình 3.9. Độ cứng Vickers (HV) của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).

Hình 3.10 biểu diễn các đường cong ứng suất - biến dạng của băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) ở nhiệt độ phòng. Rõ ràng là các đường cong ứng suất - biến dạng của băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ được chia thành hai vùng riêng biệt. Vùng đầu tiên là vùng đàn hồi tuyến tính và vùng còn lại là vùng phá hủy. Vùng đàn hồi

tuyến tính là vùng vật liệu có thể trở lại hình dạng ban đầu hoàn toàn hoặc một phần sau khi dỡ tải. Vùng phá hủy là tải trọng tối đa mà vật liệu có thể chịu được trước khi hình thành các vết nứt tế vi dẫn đến sự phá hủy. Có thể thấy, đường cong ứng suất - biến dạng của băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ thể hiện biến dạng đàn hồi trước khi đứt. Giai đoạn biến dạng đàn hồi trong quá trình kéo được thể hiện rõ nhất với nồng độ Cu là 20 at.%. Đối với nồng độ Cu được thêm vào ở 20 at.%, các băng hợp kim còn có đặc tính rằng cưa trên đường cong ứng suất - biến dạng, điều này cho thấy các băng hợp kim có độ dẻo tốt.



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 3.11. Sự phụ thuộc của σ_T và ϵ_T vào nồng độ Cu của SMA $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).

Các giá trị độ bền kéo (σ_T), biến dạng kéo (ϵ_T) và mô đun đàn hồi (E) của các hợp kim $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ được liệt kê trong bảng 3.4. Hình 3.11 cho thấy sự phụ thuộc của độ σ_T và ϵ_T vào nồng độ Cu của băng hợp kim $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20). 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 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$. Độ biến dạng kéo và mô đun đàn hồi tương ứng tăng từ 0,8 đến 2,27% và 5,64 đến 29,17 GPa khi nồng độ Cu tăng từ 0 đến 20 at.%. Khi thay Ni bằng Cu sẽ hình thành pha liên kim loại $(\text{Ni,Cu})\text{Ti}$. Bán kính nguyên tử của Cu và Ni khác nhau nên việc thay thế Ni bằng Cu sẽ dẫn đến sự thay đổi độ bền kéo, độ biến dạng kéo và mô đun đàn hồi. Khi nồng độ Cu tăng lên thì sự thay thế Cu bằng Ni trong mạng tinh thể cũng tăng lên. Việc thay thế Cu bằng Ni ảnh hưởng đến tính chất cơ học của băng hợp kim. Do đó, việc tăng nồng độ Cu dẫn đến tăng độ biến dạng kéo và mô đun đàn hồi.

Bảng 3.4. σ_T , ε_T , E và độ cứng Vickers của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20)

Nồng độ Cu (at.%)	Hình dạng mẫu	σ_T (MPa)	ε_T (%)	E (GPa)	Độ cứng Vickers (HV)	Tài liệu tham khảo
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ ($x = 0$)	Băng	106,3	0,8	5,64	398	Luận án
$\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ ($x = 5$)	Băng	165	1,16	12,71	347	Luận án
$\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{10}$ ($x = 10$)	Băng	161,2	1,46	16,76	312	Luận án
$\text{Ni}_{35}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{15}$ ($x = 15$)	Băng	203,9	1,77	28,07	322	Luận án
$\text{Ni}_{30}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}$ ($x = 20$)	Băng	180,8	2,27	29,17	318	Luận án
$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Cu}_5$	Băng	230	3,0	-	-	[113]
$\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{10}$	Băng	180	1,8	-	-	[114]
$\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$	Băng	300	2,5	-	-	[115]
$\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$	Băng	-	-	-	382	[116]
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$	Khối	-	-	-	448	[112]
$\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_2$	Khối	-	-	-	419	[112]
$\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$	Khối	-	-	-	339	[112]
$\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{10}$	Khối	-	-	-	302	[112]

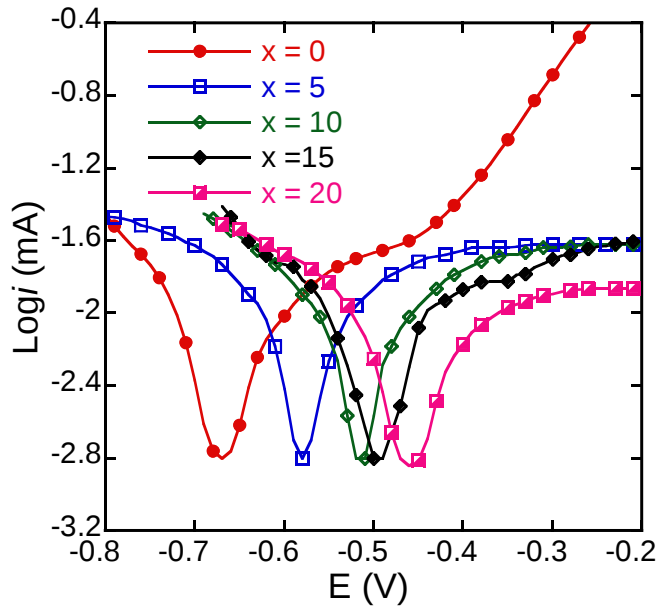
So sánh độ bền kéo (σ_T), biến dạng kéo (ε_T) và độ cứng Vickers của các băng hợp kim đã chế tạo và trình bày trong luận án với các công trình công bố khác được trình bày trong bảng 3.4. Các giá trị thu được về độ bền, độ biến dạng, độ cứng trong luận án tương đương với một số kết quả đã được công bố.

Khả năng chống ăn mòn của các mẫu được khảo sát bằng phép đo đường cong phân cực anốt. Các phép đo điện hoá được tiến hành trong dung dịch NaCl 3,5% với độ pH là 7,14 ở nhiệt độ $36,5 \pm 1^\circ\text{C}$. Hình 3.12 thể hiện đường cong phân cực anốt của

bằng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20). Giá trị điện thế ăn mòn E_{corr} và mật độ dòng ăn mòn i_{corr} thu được từ các đường cong phân cực anốt bằng phương pháp ngoại suy độ dốc Tafel. Tốc độ ăn mòn (CR) tính bằng mm/năm có thể được xác định bằng cách sử dụng định luật Faraday [117]:

$$\text{CR} = 3,27 \times 10^{-3} \times \frac{M \times i_{\text{corr}}}{n \times \rho} \quad (3.3)$$

Trong đó M là khối lượng nguyên tử của nguyên tố trong hợp kim, i_{corr} là cường độ dòng ăn mòn tính bằng $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ρ là khối lượng riêng của hợp kim tính bằng g/cm^3 và n là số điện tử trao đổi.



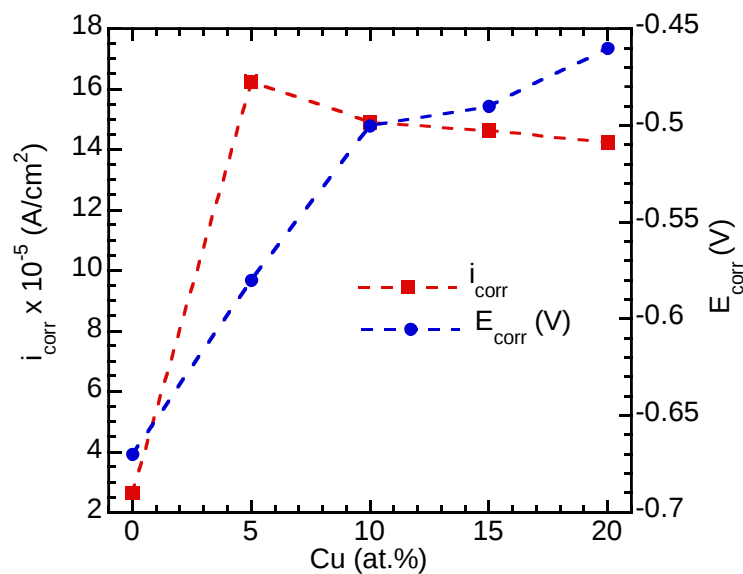
Hình 3.12. Đường cong phân cực anốt của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) trong dung dịch NaCl 3,5%.

Các giá trị i_{corr} , E_{corr} , CR được tính toán và liệt kê trong bảng 3.5. Hình 3.13 cho thấy sự phụ thuộc nồng độ Cu của i_{corr} và E_{corr} của hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20). Có thể thấy, E_{corr} tăng từ $-0,67$ V lên $-0,46$ V khi nồng độ Cu tăng từ 0 đến 20 at.%. Trong khi đó, i_{corr} của hợp kim tăng từ $2,62 \times 10^{-5}$ xuống $16,25 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ khi nồng độ Cu tăng từ 0 đến 5 at.%. Khi nồng độ Cu tăng từ 5 đến 20 at.%, giá trị i_{corr} có sự thay đổi không đáng kể. Sự thay đổi i_{corr} của các băng hợp kim có pha thêm Cu có thể do sai số trong phép đo. E_{corr} tăng lên khi tăng nồng độ Cu là do Cu có điện thế ăn mòn ($+0,34$ V) cao hơn so với Ni ($-0,25$ V) nên Cu ít bị oxi hóa hơn so với Ni. Khi Cu thay thế cho Ni, hợp kim trở nên ít bị oxi hóa hơn dẫn đến E_{corr} của hợp kim tăng lên. Tuy nhiên, i_{corr} của hợp kim tăng lên là do sự không ổn định của lớp oxit Cu trong môi trường muối. Cu có khả năng tạo ra lớp oxit bảo vệ bề mặt trong một số môi trường, nhưng trong môi trường chứa ion chloride (Cl^-), lớp oxit này có thể bị phá

hủy, dẫn đến tăng tốc độ ăn mòn. CR của băng hợp kim $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ thu được là $0,27 \times 10^{-2}$ mm/năm trong khi đó CR của băng hợp kim $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ 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.

Bảng 3.5. E_{corr} , i_{corr} và CR của các SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) trong dung dịch NaCl 3,5%.

Nồng độ Cu (%)	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)	CR (mm/năm)
$x = 0$	$2,62 \times 10^{-5}$	-0,67	$0,27 \times 10^{-2}$
$x = 5$	$16,25 \times 10^{-5}$	-0,58	$1,82 \times 10^{-2}$
$x = 10$	$14,9 \times 10^{-5}$	-0,50	$1,68 \times 10^{-2}$
$x = 15$	$14,63 \times 10^{-5}$	-0,49	$1,65 \times 10^{-2}$
$x = 20$	$14,23 \times 10^{-5}$	-0,46	$1,61 \times 10^{-2}$



Hình 3.13. Sự phụ thuộc của i_{corr} và E_{corr} vào nồng độ Cu của SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20).

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)

3.2.1. Cấu trúc 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, nhiều nguyên tố khác nhau đã được pha thêm vào hợp kim nền Ni-Ti để chế tạo thành công các HESMA. Các băng hợp kim $\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{A}_{16,667}$ (A = Hf, Nb, Co, Cr và Ga) chế tạo

được có độ rộng cỡ 3 mm và chiều dày khoảng 30 μm . Các mẫu được ký hiệu theo bảng 3.6 tương ứng với nồng độ % mol của các nguyên tố có trong mẫu.

Bảng 3.6. Ký hiệu và phần trăm nồng độ mol của các nguyên tố trong băng hợp kim

$\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{A}_{16,667}$ ($\text{A} = \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Co}, \text{Cr}$ 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)

Một số thông số được đặc trưng cho hợp kim entropy cao (HEA) là entanpy hỗn hợp (ΔH_{mix}), entropy hỗn hợp (ΔS_{mix}), sự chênh lệch kích thước nguyên tử (δ), nồng độ điện tử hóa trị trung bình (VEC) và tham số Ω được tính toán bằng các phương trình sau [118]:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (3.4)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{ij}^{\text{mix}} c_i c_j \quad (3.5)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (3.6)$$

$$\text{Với } \bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (3.7)$$

$$\text{Với } T_m = \sum_{i=1}^n c_i \times (T_m)_i$$

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i \quad (3.8)$$

Trong đó: R là hằng số khí, c_i và c_j là phần trăm nguyên tử của nguyên tố thứ i và j , $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ là enthalpy hỗn hợp của 2 nguyên tố i và j (bảng 3.7), r_i là bán kính nguyên tử của nguyên tố i (bảng 3.8), $\bar{r}$ là bán kính nguyên tử trung bình, n là tổng số nguyên tố, T_m và $(T_m)_i$ lần lượt là nhiệt độ nóng chảy trung bình và nhiệt độ nóng chảy của nguyên tố thứ i , $(\text{VEC})_i$ là nồng độ điện tử hóa trị của nguyên tố thứ i (bảng 3.8).

Bảng 3.7. Entanpy hỗn hợp (ΔH_{mix}) của các cặp nguyên tử hai thành phần [119].

	Ti	Ni	Zr	Cu	Hf	Nb	Co	Cr	Ga
Ti		-34,5	-0,2	-8,9	0,2	2	-28,3	-7,5	-23,1
Ni			-48,4	3,6	-42,2	-29,9	-0,2	-6,7	-15
Zr				-22,6	-0,2	-3,9	-40,3	-12	-39,7
Cu					-16,9	2,6	6,4	12,5	-5,5

Bảng 3.8. Bán kính nguyên tử và VEC của các nguyên tố được sử dụng trong nghiên cứu này [120].

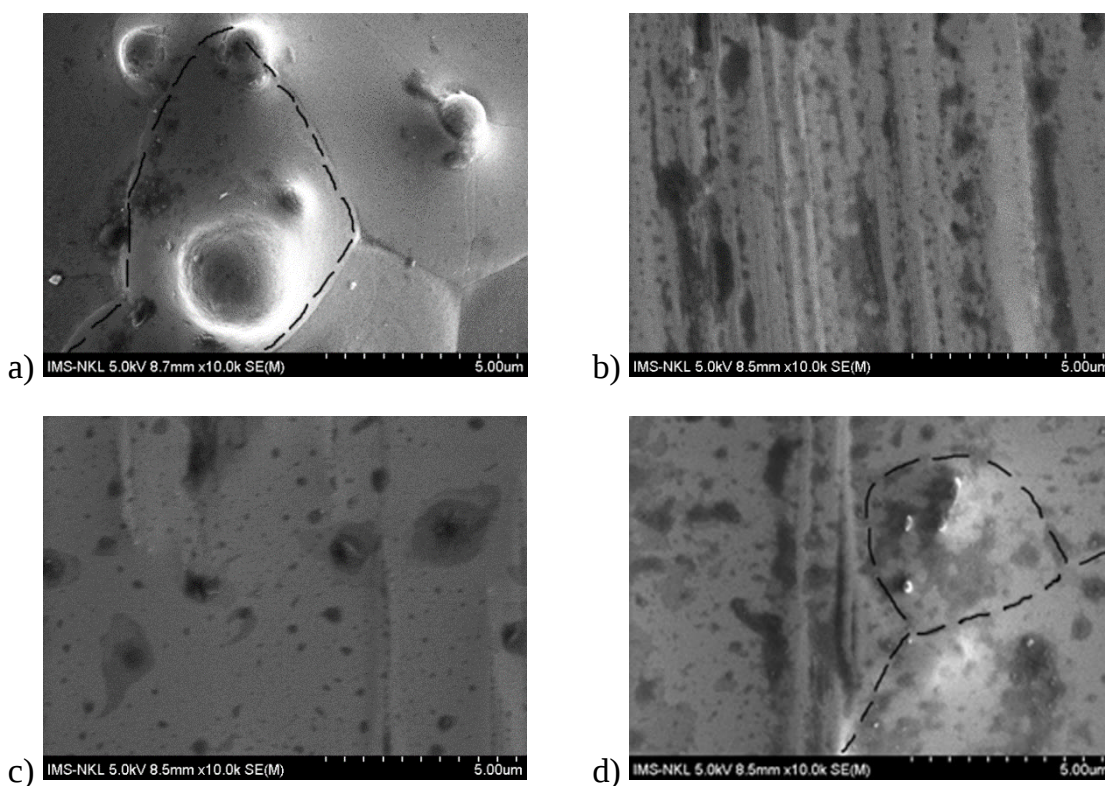
Nguyên tố	Bán kính nguyên tử (Å)	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nồng độ điện tử hóa trị (VEC)
Ti	1,462	1668	4
Ni	1,246	1455	10
Zr	1,603	1855	4
Cu	1,278	1085	11
Hf	1,578	2227	4
Nb	1,429	2477	5
Co	1,251	1495	9
Cr	1,249	1907	6
Ga	1,392	29,76	3

Bảng 3.9 liệt kê các thông số ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , Ω , δ và VEC của các hợp kim được nghiên cứu. Các thông số này thường được sử dụng để dự đoán sự hình thành pha trong HEA hoặc hợp chất liên kim loại. Ta thấy, tất cả các hợp kim S2, S3, S4, S5 và S6 đều đáp ứng định nghĩa về HEA do Yeh đề xuất nghĩa là $\Delta S_{\text{mix}} > 1,5 R$ ($= 12,471 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), trong đó R là hằng số khí và $6,8 \leq \text{VEC} \leq 8$ [79]. Để dự đoán sự hình thành dung dịch rắn trong HEA, các nhà nghiên cứu đã đề xuất một số tiêu chí thực nghiệm. Zhang và Yang đã kết luận rằng HEA tạo thành dung dịch rắn đơn pha nếu $-20 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $12 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 17,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ và $\delta \leq 6,4\%$ được thỏa mãn [121, 122]. Wang và cộng sự kết luận rằng dung dịch rắn đơn pha có thể hình thành nếu $-15 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ và $\delta \leq 6,6\%$. Ta thấy rõ ràng rằng, HESMA từ S2 đến S6 có các giá trị ΔH_{mix} , δ nằm trong khoảng từ $-19,39 < \Delta H_{\text{mix}} < -28,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ và $9,08 < \delta < 10,25$ đều không đáp ứng cả hai tiêu chí nêu trên. Điều đó có nghĩa rằng các băng hợp kim này có thể không phải là một dung dịch rắn duy nhất do các giá trị ΔH_{mix} âm cao và δ tương đối lớn của chúng. Các giá trị ΔH_{mix} âm cao có thể là do sự

tương tác mạnh giữa các nguyên tố thuộc lớp chuyển tiếp 4B (Ti, Zr, Hf) và các nguyên tử Co, Ni, Cu, Nb, Cr và Ga như trong bảng 3.7. Bên cạnh đó, tham số Ω của các băng hợp kim từ S1 đến S6 đều nhỏ hơn 1, có nghĩa là các hợp chất liên kim loại được hình thành trong hợp kim [121]. Do vậy, kết quả tính toán các tham số đặc trưng cho HEA trên có thể dự đoán rằng các hợp kim tồn tại ở cả dạng vô định hình và một phần pha liên kim.

Bảng 3.9. ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , δ , VEC và Ω của HESMA $Ni_{25}Cu_{25}Ti_{16,667}Zr_{16,667}A_{16,667}$ ($A = Hf, Nb, Co, Cr$ và Ga).

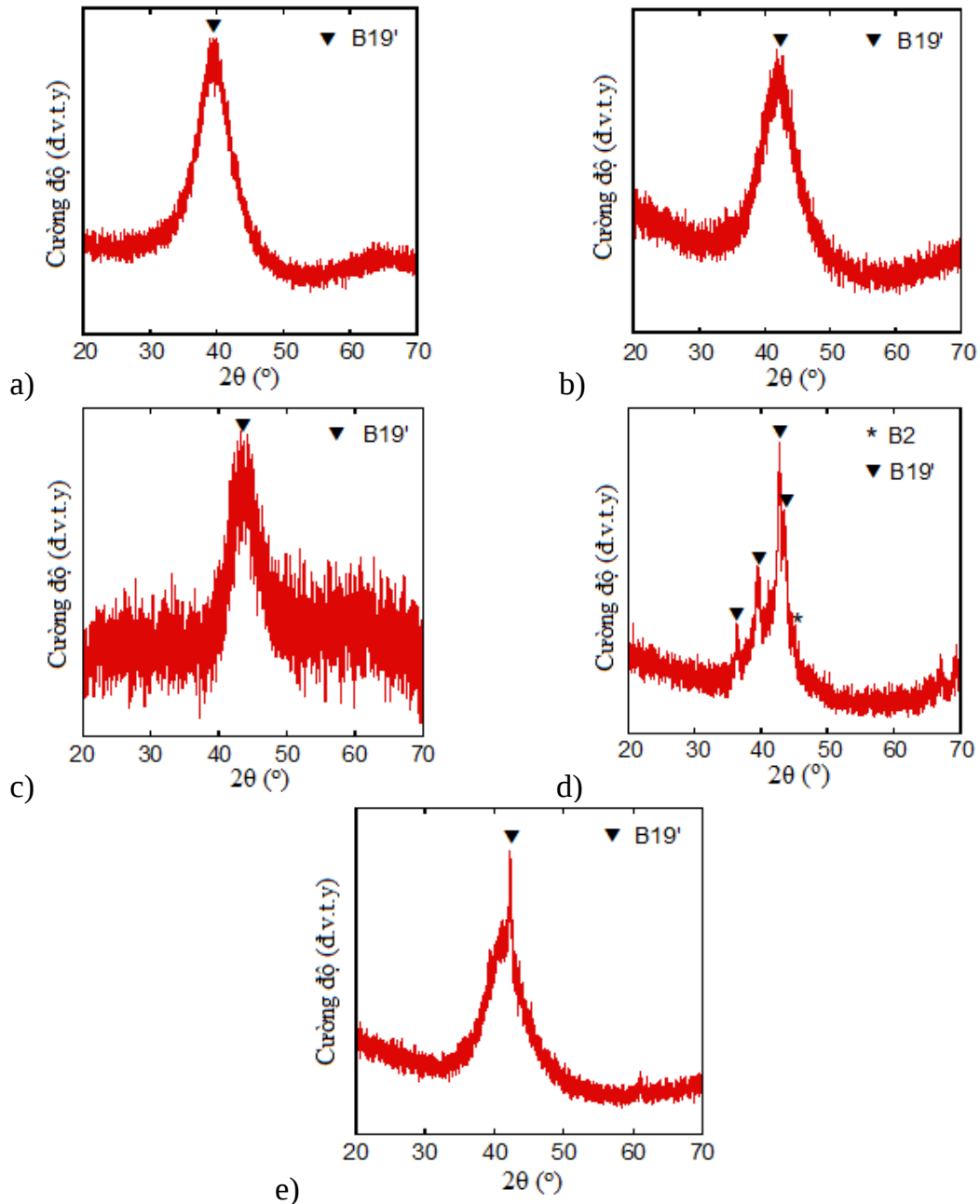
Tên hợp kim	ΔH_{mix} (kJ/mol)	ΔS_{mix} (J/K mol)	δ (%)	VEC	Ω
S1	-	-	4,32	-	-
S2 (Hf)	-28,05	13,21	10,25	7,25	0,75
S3 (Nb)	-22,08	13,21	9,08	7,42	0,98
S4 (Co)	-24,78	13,21	9,62	7,88	0,78
S5 (Cr)	-19,39	13,21	9,66	7,58	1,05
S6 (Ga)	-28,6	13,21	9,88	7,08	0,56



Hình 3.14. Ảnh SEM của băng hợp kim S1 (a), S2 (b), S4 (c) và S5 (d).

Hình 3.14 trình bày ảnh SEM bề mặt của các băng hợp kim S1, S2, S4 và S5. Nhìn chung, ta thấy rằng một số mẫu có sự xuất hiện biên hạt nhưng cũng có mẫu không có biên hạt. Đối với băng hợp kim S1, ta có thể quan sát thấy biên hạt rõ ràng

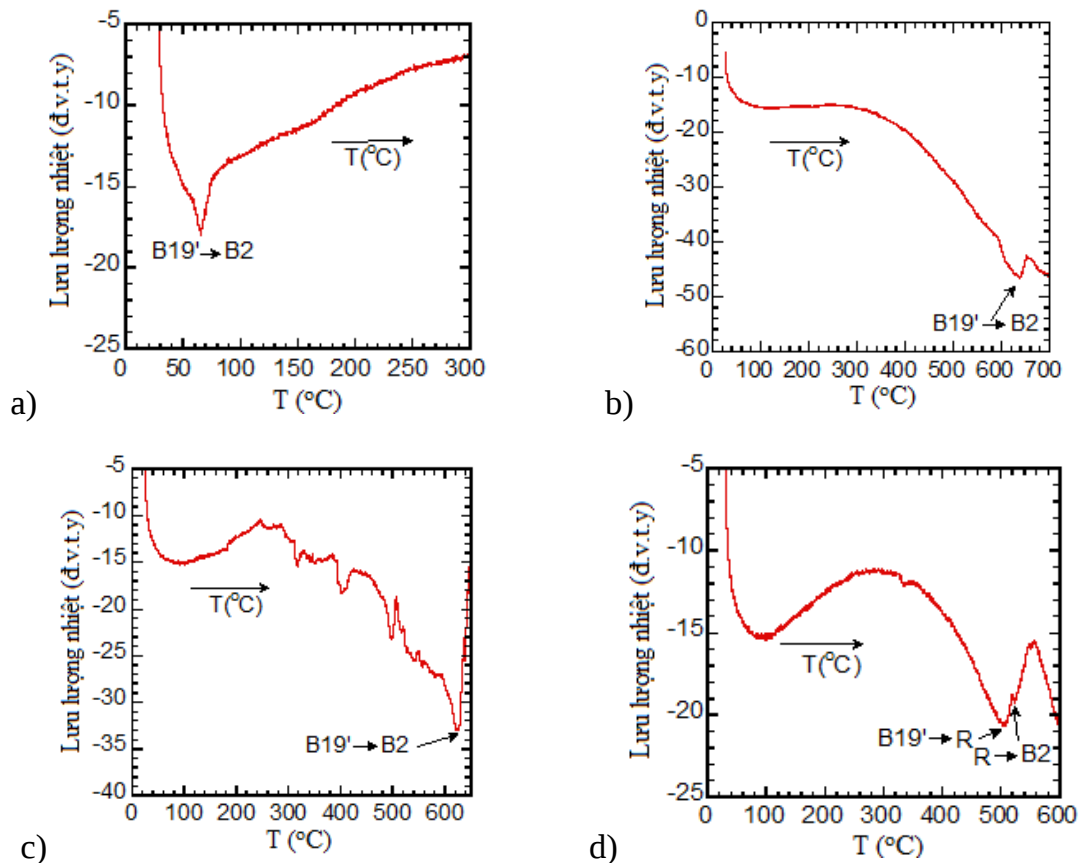
(biên hạt nằm bên ngoài đường nét đứt màu đen trên hình 3.14a). Điều này cho thấy, băng hợp kim S1 đã kết tinh hoàn toàn. Trong khi đó, ta không quan sát được biên hạt trong các băng hợp kim S2 và S4. Băng hợp kim S5 có các đường biên hạt tương đối mờ, không sắc nét. Kích thước hạt của các băng hợp kim S1 và S5 trong khoảng từ 3 đến 4 μm .



Hình 3.15. Giảm đồ XRD của các băng hợp kim: S2 (a), S3 (b), S4 (c), S5 (d) và S6 (e).

Hình 3.15 trình bày giảm đồ XRD đo tại nhiệt độ phòng trên các băng hợp kim S2, S3, S4, S5 và S6. Ta thấy, đỉnh nhiễu xạ của các băng hợp kim mở rộng cho thấy có sự đồng tồn tại cả hai pha vô định hình và tinh thể. Kết quả phân tích XRD này hoàn toàn phù hợp với kết quả tính toán các tham số đặc trưng của HEA. Từ giảm đồ XRD, ta thấy các băng hợp kim S2, S3, S4 và S6 tồn tại pha cấu trúc martensite-B19'

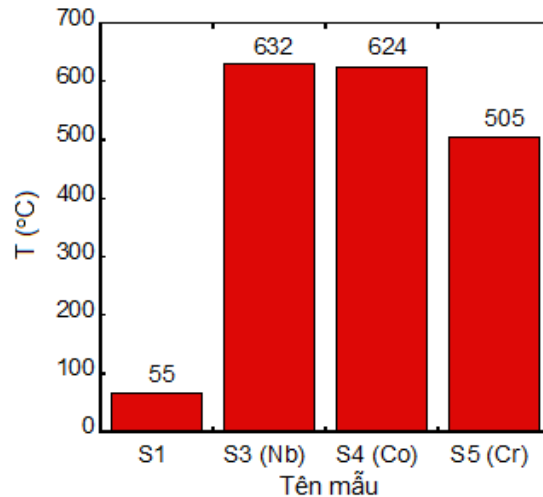
(trực thời). Đỉnh đặc trưng của pha martensite-B19' trong các mẫu HESMA S2, S3, S4 và S6 có dáng điệu hoàn toàn khác so với băng hợp kim S1 (đã trình bày trong phần 3.1). Có thể pha martensite-B19' trong các mẫu này tồn tại dưới dạng nano tinh thể. Các băng hợp S5 có sự đồng tồn tại cả hai pha austenite-B2 (lập phương) và martensite-B19'. Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha martensite-B19' của các mẫu S2, S3, S4 và S5 có xu hướng dịch về phía góc 2θ nhỏ hơn tương ứng với A = Hf, Nb, Co và Cr. Sự dịch vạch nhiễu xạ đặc trưng cho pha austenite-B2 trong các mẫu này được cho là có liên quan đến sự giảm bán kính nguyên tử của các nguyên tố Hf, Nb, Co và Cr pha thêm vào trong hợp kim. Điều này có thể sẽ ảnh hưởng tới tính chất cơ tính của băng hợp kim như được chỉ ra dưới đây. Kết quả phân tích XRD này hoàn toàn phù hợp với kết quả quan sát trên ảnh SEM.



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

Hình 3.16 trình bày các đường cong DTA của các băng hợp kim S1, S3, S4 và S5 đo theo chiều nhiệt độ tăng dần. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của các băng hợp kim S1, S3, S4 và S5 được biểu diễn trên hình 3.17. Ta có thể thấy rõ trên các đường cong DTA của các mẫu này đều xuất hiện các đỉnh tỏa nhiệt. Các đỉnh tỏa nhiệt này xảy ra tại các nhiệt độ 65°C, 632°C, 624°C và 505°C tương ứng với các băng hợp kim S1, S3, S4 và S5. Một điều khá thú vị là khi pha thêm các nguyên tố Zr, Cu, Hf, Nb, Co và Cr vào hợp kim nền Ni-Ti, đã quan sát thấy các dấu hiệu liên quan đến chuyển

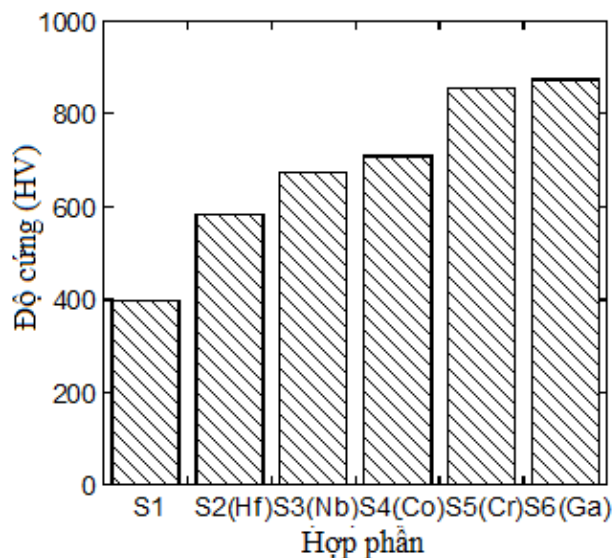
pha cấu trúc trong vùng nhiệt độ cao (khoảng 500-650°C) do đó các băng hợp kim này có thể được sử dụng trong các ứng dụng nhiệt độ cao như hàng không vũ trụ, ô tô. Cụ thể, băng hợp kim S3 và S4 xảy ra sự chuyển pha cấu trúc từ B19' sang B2 tại 632°C và 624°C. Băng hợp kim S5 xảy ra sự chuyển pha cấu trúc từ B19' sang R xảy ra tại 505°C sau đó tiếp tục chuyển từ cấu trúc R sang cấu trúc B2 tại 525°C.



Hình 3.17. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của các băng hợp kim S1, S3, S4 và S5.

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

Kết quả đo độ cứng của băng hợp kim (các giá trị cụ thể được liệt kê trong bảng 3.10) được thể hiện trên hình 3.18. Băng hợp kim S1 có độ cứng 398 HV. Sau khi thêm các thành phần vào hợp kim, chúng tôi nhận thấy độ cứng của băng hợp kim tăng đáng kể trên 500 HV. Băng hợp kim S2 có độ cứng thấp nhất là 583 HV, còn băng hợp kim S6 có độ cứng cao nhất là 873 HV.



Hình 3.18. Độ cứng Vickers (HV) của các băng hợp kim S1, S3, S4, S5 và S6.

Sự thay thế các nguyên tố Cu, Zr, Co, Nb, Hf, Cr và Ga cho Ti và Ni có thể làm thay đổi cấu trúc mạng tinh thể. Các nguyên tố thay thế này có thể tạo ra các lực cản đối với sự di chuyển của lệch trong mạng tinh thể. Cản trở này làm cho lệch di chuyển khó khăn hơn, dẫn đến việc tăng cường độ cứng của hợp kim. Điều đó có nghĩa là biến dạng mạng dẫn đến cải thiện tính chất cơ học của mẫu. Biến dạng mạng được hình thành do sự chênh lệch kích thước nguyên tử ($\delta\%$) của băng hợp kim. Các tham số δ được tính từ công thức 1 của các mẫu S1, S2, S3, S4, S5 và S6 tương ứng với 4,33, 10,25, 9,08, 9,62, 9,66 và 9,88%. Kết quả cho thấy độ cứng của HEA có xu hướng tăng khi δ tăng. H. Chen và các cộng sự cũng báo cáo mối quan hệ tương tự giữa độ cứng và δ trong HEA $\text{AlCr}_x\text{MoNb}_y\text{Ti}$ với $0 \leq x, y \leq 1$ [123].

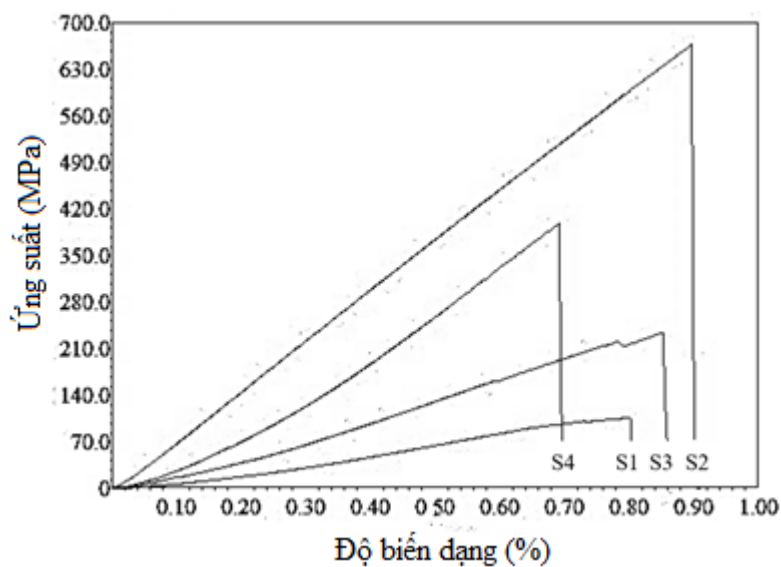
Bảng 3.10. So sánh độ cứng Vickers của hợp kim được nghiên cứu trong công trình này với độ cứng của hợp kim được báo cáo trước đây.

Hợp phần	Hình dạng mẫu	Độ cứng Vickers (HV)	Tài liệu tham khảo
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ (S1)	Băng	398	Luận án
$\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{Hf}_{16,667}$ (S2)	Băng	583	Luận án
$\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{Nb}_{16,667}$ (S3)	Băng	674	Luận án
$\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{Co}_{16,667}$ (S4)	Băng	708	Luận án
$\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{Cr}_{16,667}$ (S5)	Băng	856	Luận án
$\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{Ga}_{16,667}$ (S6)	Băng	873	Luận án
$\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{40}\text{Co}_5\text{Cu}_5$	Khối	409	[89]
$\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}\text{Ni}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{10}$	Khối	517	[89]
$\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{16,67}\text{Co}_{16,67}\text{Cu}_{16,67}$	Khối	538	[89]
$\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{15}\text{Hf}_{15}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{15}$	Khối	572	[89]
$\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{10}\text{Hf}_{10}\text{Ni}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{10}$	Khối	526	[89]
TiZrHfNbTa	Khối	383	[124]
TiZrNbVCr	Khối	481	[125]
TiZrHfNbV	Khối	388	[126]
TiZrHfNbCr	Khối	464	[126]

Bảng 3.10 cho thấy sự so sánh độ cứng Vickers của băng hợp kim được nghiên cứu trong công trình này với độ cứng của hợp kim được báo cáo trước đây. Có thể

thấy rằng độ cứng của các băng hợp kim trong nghiên cứu của chúng tôi cao hơn so với các hợp kim dạng khối khác.

Đường cong ứng suất - biến dạng của băng hợp kim được thể hiện trong hình 3.19. Ta có thể thấy rằng đường cong ứng suất - biến dạng có hai vùng riêng biệt. Vùng đầu tiên là vùng đàn hồi tuyến tính và vùng còn lại là vùng phá hủy. Vùng đàn hồi tuyến tính là vùng vật liệu có khả năng phục hồi sau khi dỡ tải. Điều đó có nghĩa là vật liệu có khả năng trở lại hình dạng ban đầu hoàn toàn hoặc một phần sau khi dỡ tải. Vùng phá hủy là vùng đạt tải trọng tối đa mà vật liệu có thể chịu được trước khi hình thành các vết nứt tế vi dẫn đến sự phá hủy. Các giá trị độ bền kéo, độ biến dạng kéo và mô đun đàn hồi được liệt kê trong bảng 3.11.



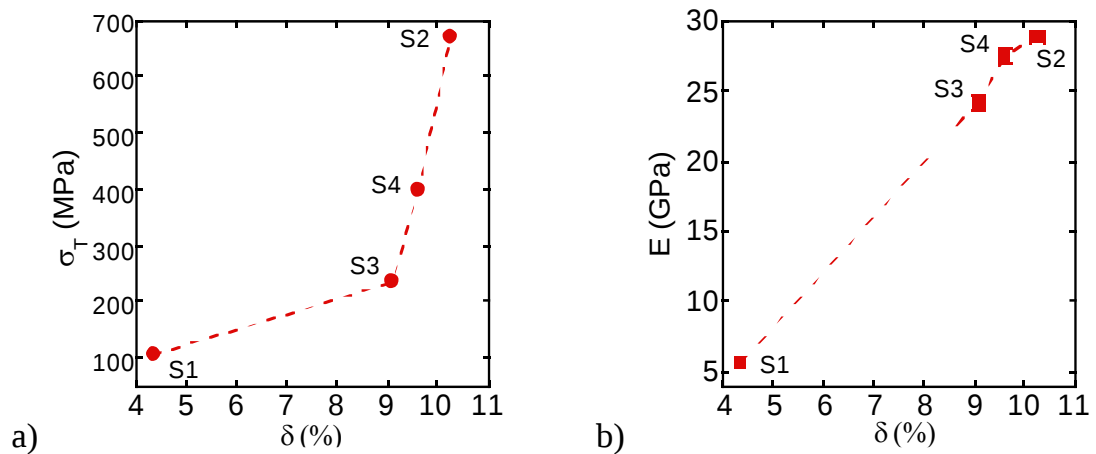
Hình 3.19. Đường cong ứng suất - biến dạng của băng hợp kim S1, S2, S3 và S4.

Sự phụ thuộc của σ_T và E vào δ của các băng hợp kim S1, S2, S3 và S4 được thể hiện trên hình 3.20. Có thể thấy, các băng hợp kim S2, S3 và S4 có độ bền kéo và mô đun đàn hồi cao hơn mẫu S1. Độ bền kéo và mô đun đàn hồi tăng khi sự chênh lệch kích thước nguyên tử càng tăng. Sự chênh lệch kích thước nguyên tử của băng hợp kim S1, S2, S3 và S4 được sắp xếp theo thứ tự sau $S1 < S3 < S4 < S2$. Do đó, các giá trị độ bền kéo và mô đun đàn hồi của băng hợp kim S1, S2, S3 và S4 cũng tuân theo thứ tự trên. Tuy nhiên, độ biến dạng của mẫu tăng nhẹ. Điều này được giải thích là do khi các nguyên tử có sự khác nhau về bán kính nguyên tử trong mạng tinh thể, chúng gây ra biến dạng mạng tinh thể. Sự biến dạng này tạo ra ứng suất nội tại và làm cản trở sự chuyển động của các lệch mạng. Vì các lệch mạng đóng vai trò quan trọng trong quá trình biến dạng dẻo, khi sự chuyển động của chúng bị cản trở, vật liệu sẽ trở nên khó bị biến dạng hơn nên tăng độ bền của hợp kim. Sự biến dạng mạng tinh thể làm tăng mật độ năng lượng trong mạng, dẫn đến việc mạng tinh thể

trở nên khó bị biến dạng hơn khi chịu tác động lực làm tăng mô đun đàn hồi. Sự chênh lệch về kích thước nguyên tử của băng hợp kim giúp cải thiện tính chất cơ học.

Bảng 3.11. Giá trị độ bền kéo (σ_T), độ biến dạng kéo (ε_T) và mô đun đàn hồi (E) của băng hợp kim $Ni_{50}Ti_{50}$ và $Ni_{25}Cu_{25}Ti_{16,667}Zr_{16,667}A_{16,667}$ ($A = Hf, Nb, Co, Cr$ và Ga).

Tên hợp kim	σ_T (MPa)	ε_T (%)	E (GPa)
S1	106,3	0,8	5,64
S2	669,2	0,9	28,82
S3	234,9	0,85	24,19
S4	399,5	0,69	27,54

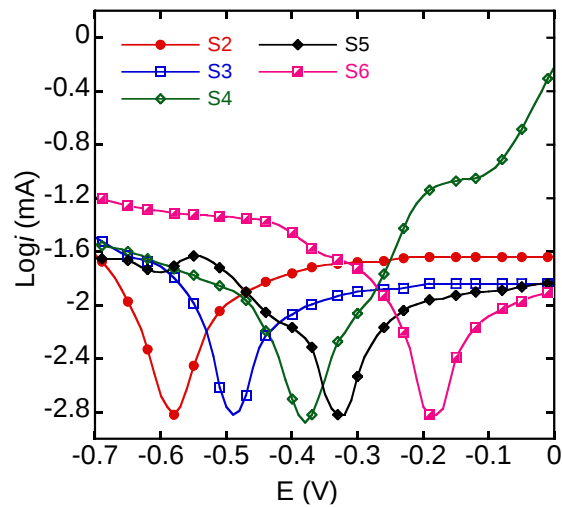


Hình 3.20. Sự phụ thuộc của σ_T vào δ (a) và E vào δ (b) của các băng hợp kim S1, S2, S3 và S4.

Hình 3.21 thể hiện đường cong phân cực anốt của băng hợp kim entropy cao được đo trong dung dịch NaCl 3,5%. Điện thế ăn mòn (E_{corr}) và mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}) tính toán bằng phương pháp ngoại suy Tafel được cho trong bảng 3.12. Có thể thấy, E_{corr} của các băng HESMA S2, S3, S4, S5 và S6 tăng từ -0,58 đến -0,19 V. Tuy nhiên, i_{corr} không tuân theo quy luật này. Giá trị i_{corr} cao nhất và thấp nhất lần lượt là $2,63 \times 10^{-5}$ A/cm² đối với mẫu S5 và $0,86 \times 10^{-5}$ A/cm² đối với mẫu S6. Tốc độ ăn mòn (CR) tính bằng mm/năm của các băng hợp kim có thể được xác định bằng cách sử dụng định luật Faraday (công thức 3.3).

Hình 3.22 cho thấy tốc độ ăn mòn của các băng hợp kim S2, S3, S4, S5 và S6. Với sự có mặt của Ga, băng hợp kim có tốc độ ăn mòn thấp nhất là $0,09 \times 10^{-2}$ mm/năm trong khi đó băng hợp kim chứa Cr lại có tốc độ ăn mòn cao nhất là $0,29 \times 10^{-2}$ mm/năm. So sánh với tốc độ ăn mòn của băng HESMA với băng SMA $Ni_{50}Ti_{50}$

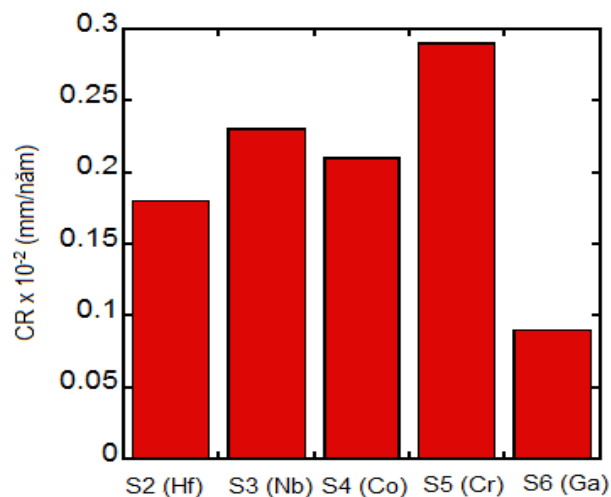
đã nghiên cứu trong phần 3.1. Chúng tôi thấy rằng, các băng HESMA chứa Ga có tốc độ ăn mòn thấp hơn nhiều so với băng SMA Ni₅₀Ti₅₀ ($CR = 0,27 \times 10^{-2}$ mm/năm).



Hình 3.21. Đường cong phân cực anốt của các băng hợp kim S2, S3, S4, S5 và S6 trong dung dịch NaCl 3,5%.

Bảng 3.12. E_{corr} , i_{corr} và CR (mm/năm) của các băng hợp kim S2, S3, S4, S5 và S6 trong dung dịch nước NaCl 3,5%.

Tên hợp kim	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	CR (mm/năm)
S2	$2,03 \times 10^{-5}$	-0,58	$0,18 \times 10^{-2}$
S3	$2,35 \times 10^{-5}$	-0,48	$0,23 \times 10^{-2}$
S4	$2,1 \times 10^{-5}$	-0,37	$0,21 \times 10^{-2}$
S5	$2,63 \times 10^{-5}$	-0,33	$0,29 \times 10^{-2}$
S6	$0,86 \times 10^{-5}$	-0,19	$0,09 \times 10^{-2}$



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

Kết luận chương 3

Cấu trúc và tính chất của các hệ băng: SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ và 20) và HESMA $\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{A}_{16,667}$ ($A = \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Co}, \text{Cr}$ và Ga) đã được khảo sát một cách hệ thống. Qua đó đã rút ra các kết luận sau:

- Các hợp kim nền Ni-Ti đều tồn tại sự chuyển pha cấu trúc martensite (B19') - austenite (B2) (M-A) liên quan đến hiệu ứng nhớ hình (SME). Sự chuyển pha trung gian B19'-R-B2 được quan sát thấy trong băng hợp kim $\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{Cr}_{16,667}$.

- Với hệ hợp kim Ni-Ti-Cu, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của các băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ đều nhỏ hơn 100°C do đó các băng hợp kim này có thể được sử dụng trong các ứng dụng nhiệt độ thấp như y sinh, vi cơ. Độ biến dạng kéo tốt nhất đạt được là $\varepsilon_T = 2,27\%$ trên các mẫu có nồng độ Cu là 20%.

- Với hệ hợp kim $\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{A}_{16,667}$ ($A = \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Co}, \text{Cr}$ và Ga) nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của các băng hợp kim đạt được đều trên 500°C do đó các băng hợp kim này có thể được sử dụng trong các ứng dụng nhiệt độ cao như hàng không vũ trụ, ô tô. Độ bền kéo và độ biến dạng kéo đồng thời đạt cực đại là $\sigma_T = 669,2 \text{ MPa}$ và $\varepsilon_T = 0,9 \%$ khi thêm Hf vào hợp kim. Băng chứa Ga có khả năng chống ăn mòn điện hóa tốt nhất với $\text{CR} = 0,09 \times 10^{-2} \text{ mm/năm}$.

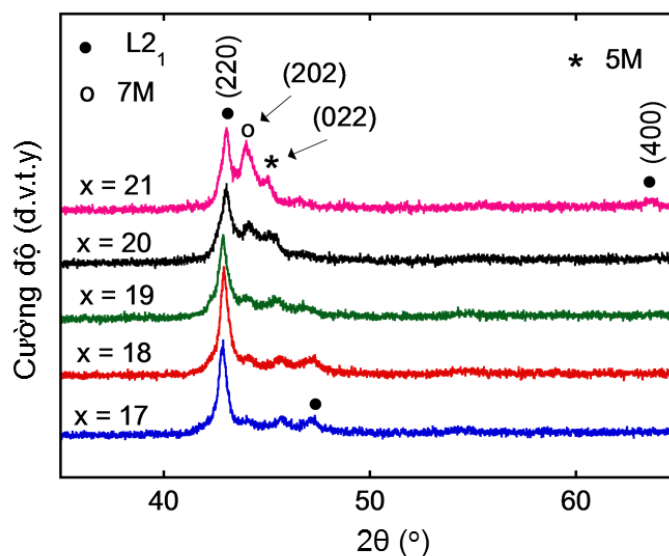
Chương 4

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA HỢP KIM NHỚ HÌNH NGUỘI NHANH NỀN Ni-Mn

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

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

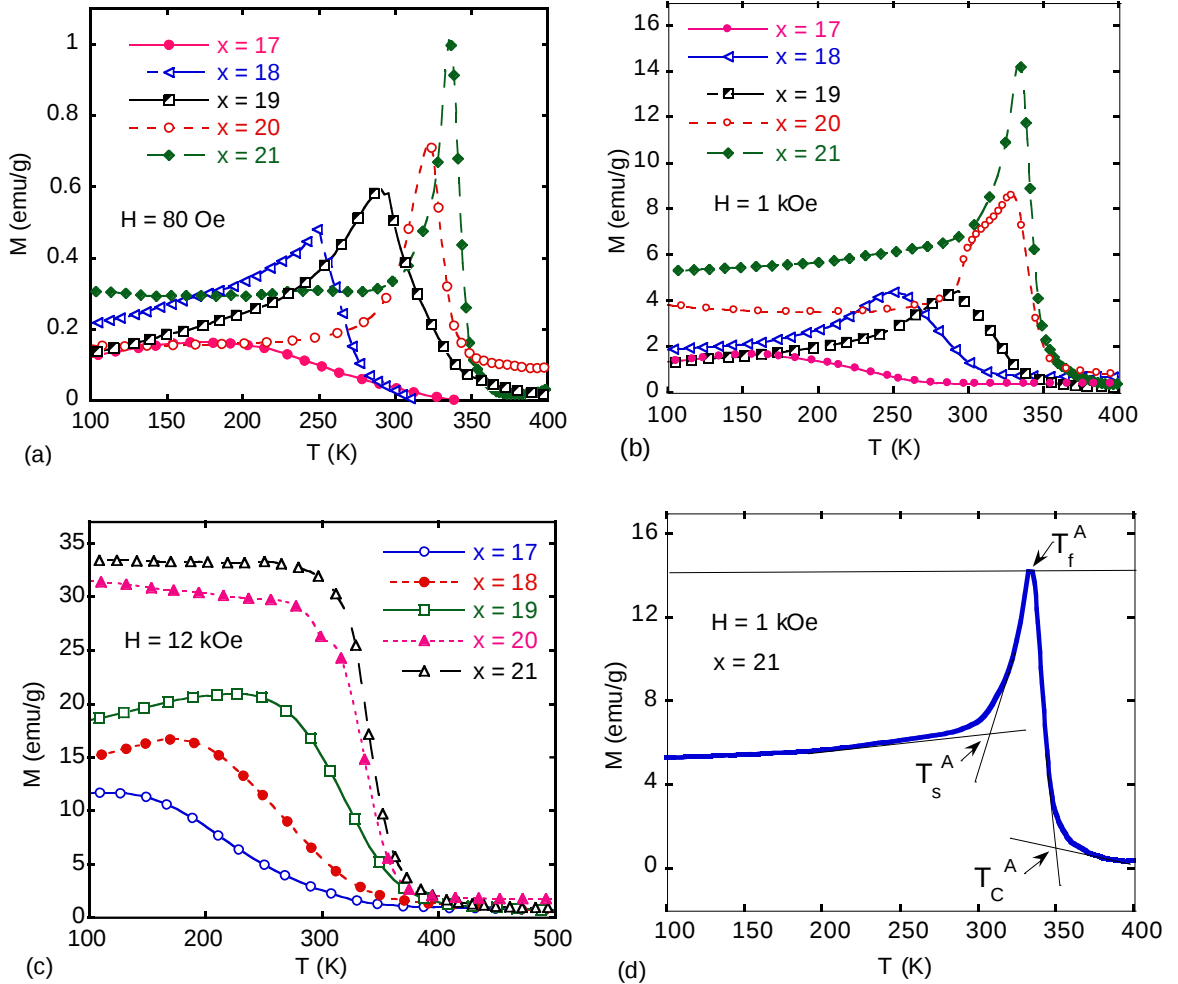
Cấu trúc của các băng MSMA $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17 - 21$) đã được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả phân tích XRD ở nhiệt độ phòng đối với các băng hợp kim này với nồng độ Ga khác nhau được thể hiện trên hình 4.1. Có thể thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với pha austenite có cấu trúc lập phương $L2_1$ (nhóm không gian $Fm\bar{3}m$) và pha martensite có cấu trúc biến thể của trục thoi 7 M (nhóm không gian $I4/mmm$) và biến thể của tứ giác 5 M. Cường độ của các đỉnh nhiễu xạ phụ thuộc vào nồng độ Ga.



Hình 4.1. Giản đồ XRD của các MSMA $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17, 18, 19, 20$ và 21).

Khi nồng độ Ga tăng, cường độ của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha austenite $L2_1$ giảm dần, trong khi cường độ của các đỉnh đặc trưng cho martensite 5 M và 7 M tăng lên. Điều này cho thấy khi tăng nồng độ Ga rằng sự hình thành pha martensite được tăng cường. Dựa vào đỉnh nhiễu xạ (112), công thức của Sherrer-Debye (công thức 3.1) được sử dụng để xác định kích thước hạt tinh thể (d). Kích thước hạt tinh thể của các băng hợp kim $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ với $x = 17, 18, 19, 20$ và 21 at.% lần lượt là 130, 125, 93, 81 và 70 nm. Như vậy, khi tăng nồng độ Ga từ 17 đến 21 at.% kích thước hạt tinh thể giảm từ 130 nm xuống 70 nm. Một số kết quả tương tự đã được quan sát thấy trong nhiều hợp kim nền Ni-Mn khác như Ni-Mn-Ga [127], Ni-Mn-Ga-Cu [128], Ni-Mn-Fe-Ga [96].

Chuyển pha cấu trúc và chuyển pha từ của MSMA $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ ($x = 17, 18, 19, 20$ và 21) được khảo sát đồng thời bằng phép đo từ nhiệt $M(T)$ trong các từ trường khác nhau là 80 Oe, 1 kOe và 12 kOe như trên hình 4.2.



Hình 4.2. Đường $M(T)$ của các MSMA $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ ($x = 17 - 21$) 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) .

Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng các hợp kim Heusler tồn tại cả hai pha martensite và austenite. Các pha martensite thường tồn tại ở nhiệt độ thấp và là phản sắt từ hoặc sắt từ yếu xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn. Trong khi đó, pha austenite thường tồn tại ở nhiệt độ cao hơn và là một chất sắt từ mạnh. Do đó, khi đo sự phụ thuộc nhiệt độ vào từ độ $M(T)$, chúng ta có thể quan sát quá trình chuyển pha cấu trúc M-A. Hầu hết các hợp kim Heusler thường có hai chuyển pha từ, chuyển pha bậc một (FOPT) từ pha martensite sang austenite tại nhiệt độ chuyển pha martensite-austenite (T_{M-A}), chuyển pha bậc 2 (SOPT) từ pha sắt từ sang thuận từ (FM-PM) tại nhiệt độ chuyển pha Curie của pha martensite (T_C^M) và nhiệt độ chuyển pha Curie của pha austenite (T_C^A). Khi nhiệt độ tăng lên, pha austenite hình

thành từ nhiệt độ bắt đầu chuyển pha martensite sang austenite (T_s^A) và kết thúc ở nhiệt độ pha martensite chuyển hoàn toàn sang pha austenite (T_f^A). Vì tính chất sắt từ của pha austenite mạnh hơn pha martensite nên từ độ của mẫu tăng theo nhiệt độ trong khoảng từ T_s^A đến T_f^A . Sau đó, từ độ giảm xuống gần bằng 0 ở nhiệt độ Curie của pha austenite (T_C^A). Từ hình 4.2 ta có thể thấy rằng tất cả các mẫu đều tồn tại chuyển pha cấu trúc M-A liên quan đến SME, ngoại trừ mẫu $x = 17$. Chuyển pha cấu trúc M-A gần như không xuất hiện trong tất cả các mẫu khi từ trường đạt tới 12 kOe (hình 4.2c). Do đó, từ trường ảnh hưởng đến quá trình chuyển pha cấu trúc M-A của các băng hợp kim. Các giá trị của T_s^A , T_f^A và T_C^A có thể được xác định bằng cách lấy giao điểm của hai tiếp tuyến từ hai phía của các đỉnh trên đường $M(T)$ như mô tả trong hình 4.2d.

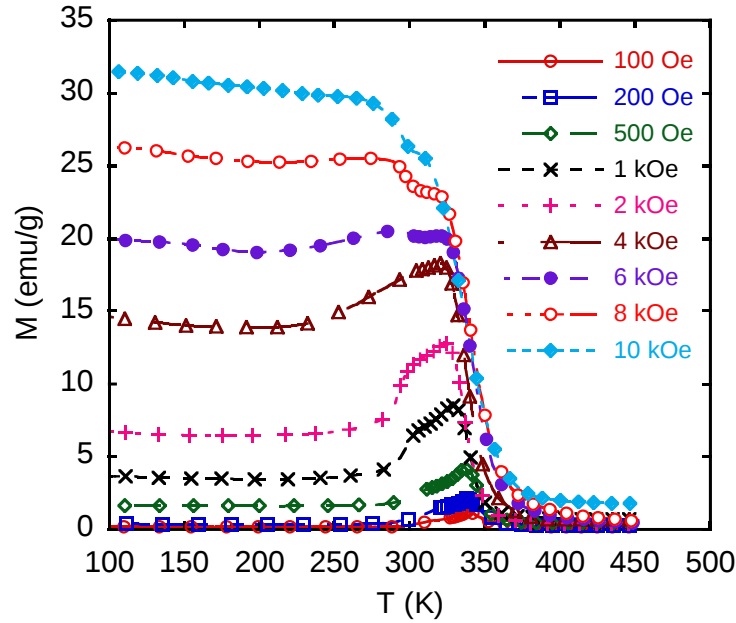
Bảng 4.1 liệt kê các nhiệt độ chuyển pha cấu trúc của các băng hợp kim $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17 - 21$) trong từ trường 80 Oe, 1 kOe và 12 kOe. Ta thấy, cả T_s^A , T_f^A và T_C^A đều tăng trong cả từ trường thấp và từ trường cao khi tăng nồng độ Ga. Độ rộng chuyển pha M-A, $\Delta T_{M-A} = T_f^A - T_s^A$, giảm khá mạnh khi tăng nồng độ Ga trong cả từ trường thấp và từ trường cao. Biên độ của chuyển pha cấu trúc M-A tăng mạnh theo nồng độ Ga.

Bảng 4.1. T_s^A , T_f^A , T_C^A , ΔT_{M-A} và ΔT_C^A của MSMA $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17 - 21$) trong từ trường 80 Oe, 1 kOe và 12 kOe.

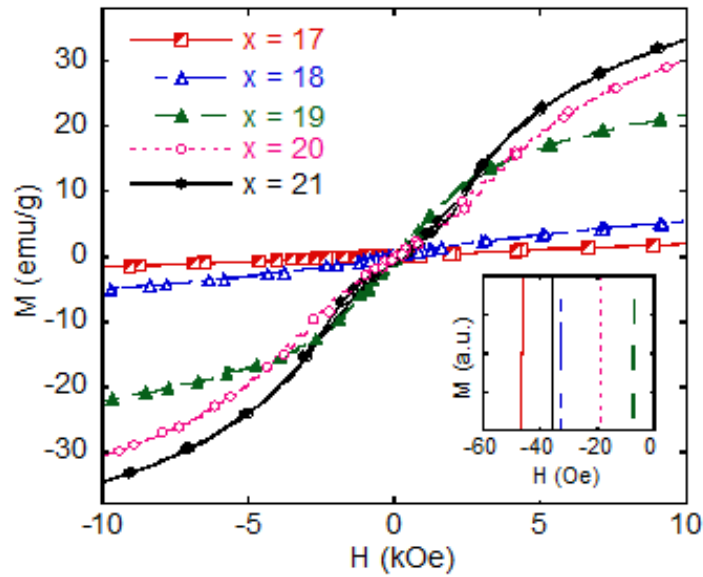
x (at%)	H = 80 Oe				H = 1 kOe				H = 12 kOe
	T_s^A (K)	T_f^A (K)	ΔT_{M-A} (K)	T_C^A (K)	T_s^A (K)	T_f^A (K)	ΔT_{M-A} (K)	T_C^A (K)	T_C^A (K)
17	-	-	-	-	-	-	-	273	332
18	-	247	-	288	-	251	-	309	347
19	232	290	58	340	240	293	53	346	372
20	292	321	29	345	290	327	37	356	365
21	311	334	23	352	307	333	26	358	360

Để thấy rõ hơn ảnh hưởng của từ trường vào chuyển pha cấu trúc M-A, chúng tôi đo các đường $M(T)$ trong các từ trường khác nhau từ 0,1-10 kOe của mẫu có nồng độ Ga là 20 at.% (hình 4.3). Các kết quả chỉ ra rằng, chuyển pha cấu trúc M-A được quan sát thấy trong dải từ trường từ 0,1 đến 6 kOe. Ngoài ra, khi từ trường tăng, biên

độ của chuyển pha cấu trúc M-A giảm. Nhiệt độ T_s^A và T_f^A có xu hướng dịch chuyển về nhiệt độ thấp hơn khi từ trường tăng.



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



Hình 4.4. Đường $M(H)$ ở nhiệt độ phòng của MSMA $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17, 18, 19, 20$ và 21). Hình lồng trong là một phần của đường từ trễ ở từ trường thấp.

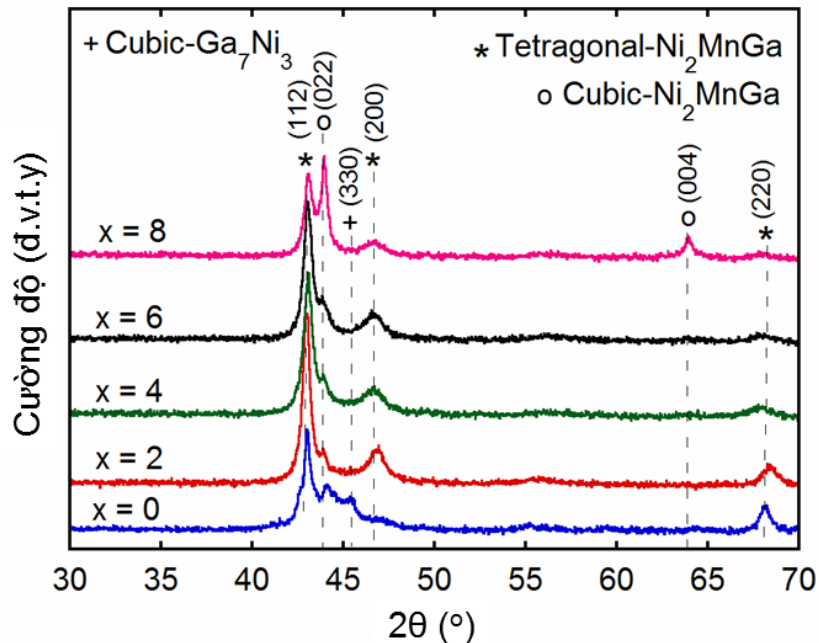
Hình 4.4 là các đường $M(H)$ của MSMA $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x = 17, 18, 19, 20$ và 21) được đo ở nhiệt độ phòng. Khi từ trường tăng đến giá trị cực đại, các đường từ trễ là không bão hòa. Đây là đặc trưng của vật liệu sắt từ khi các đường cong từ trễ được đo gần nhiệt độ chuyển pha của chúng. Ngoài ra, lực kháng từ nhỏ ($H_c < 50$ Oe) cũng

được quan sát thấy (hình lồng trong). Điều đó cho thấy là tất cả các mẫu đều thể hiện tính từ mềm.

Như vậy, cấu trúc, chuyển pha cấu trúc và chuyển pha từ của các MSMA $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ ($x = 17 - 21$) đã được nghiên cứu. Các băng hợp kim thể hiện đa pha tinh thể với austenite tương ứng với cấu trúc $L2_1$ và pha martensite tương ứng với cấu trúc 7 M và 5 M. Khi nồng độ Ga tăng, tỷ phần pha austenite giảm dần trong khi đó tỷ phần pha martensite tăng lên. Các nhiệt độ chuyển pha cấu trúc T_s^A , T_f^A và T_C^A tăng lên khi tăng nồng độ Ga. Chuyển pha cấu trúc M-A của các băng hợp kim phụ thuộc nhiều vào từ trường. Tất cả các băng hợp kim đều thể hiện tính từ mềm với $H_c < 50$ Oe.

4.1.2. Cấu trúc và tính chất của hệ $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$)

Kết quả nghiên cứu trước cho thấy MSMA $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ 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 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ và 8) được chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh.



Hình 4.5. Giản đồ XRD của các MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ và 8).

Hình 4.5 là giản đồ XRD của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ và 8). Các đỉnh nhiễu xạ được xác định là thuộc cấu trúc lập phương Ni_2MnGa (nhóm không gian $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) [JCPDS số 00-050-1518], cấu trúc tứ giác Ni_2MnGa (nhóm không gian I4/mmm) [JCPDS số 01-074-8832], và cấu trúc lập phương Ga_7Ni_3 . Cấu trúc lập phương Ni_2MnGa tương ứng với pha austenite, trong khi đó cấu trúc tứ giác Ni_2MnGa

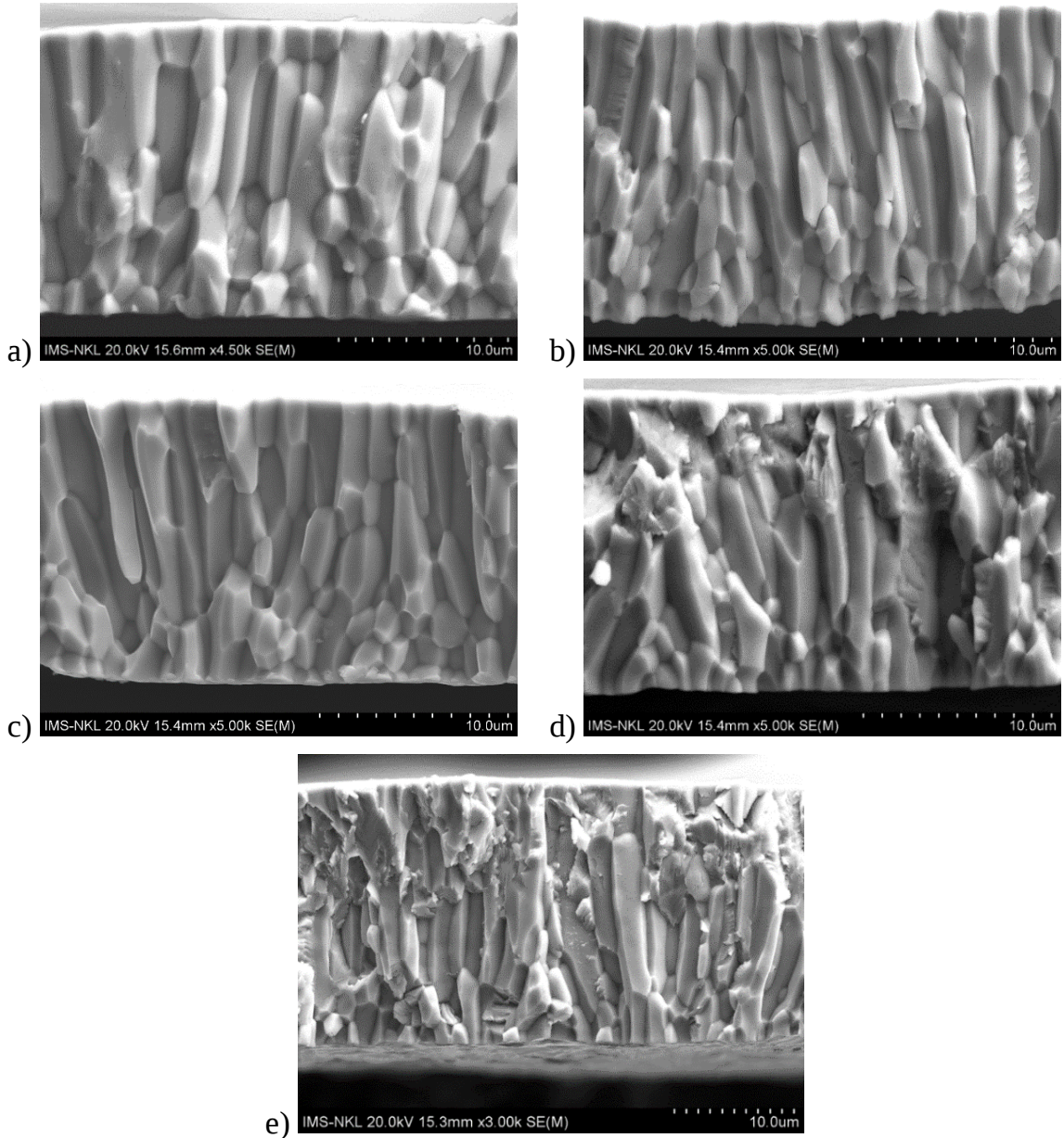
tương ứng với pha martensite. Điều đó chỉ ra rằng, nồng độ Co có ảnh hưởng đến sự hình thành của pha tinh thể trong các băng hợp kim. Ở các băng hợp kim không pha thêm Co, chúng tồn tại các cấu trúc tứ giác Ni_2MnGa , lập phương Ni_2MnGa , và lập phương Ga_7Ni_3 . Khi có sự pha thêm Co, pha tinh thể Ga_7Ni_3 không xuất hiện trong các băng hợp kim này. Bên cạnh đó, khi tăng nồng độ Co, pha austenite có cấu trúc lập phương Ni_2MnGa tăng lên, trong khi pha martensite có cấu trúc tứ giác Ni_2MnGa giảm dần. Điều đó có nghĩa là sự thay thế của Co cho Ni làm tăng sự hình thành của pha austenite trong các băng hợp kim.

Tỷ lệ phần trăm của các pha riêng lẻ được tính bằng phương pháp Rietveld (bảng 4.2). Kết quả chỉ ra rằng, pha Ga_7Ni_3 chỉ xuất hiện trong mẫu $x = 0$ với tỷ lệ rất nhỏ (4,6%). Tỷ phần pha Ni_2MnGa với cấu trúc lập phương tăng lên trong khi tỷ phần pha tứ giác Ni_2MnGa giảm với sự tăng nồng độ Co. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với một số công bố khác trên các hợp kim: $\text{Ni}_{56-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}$ [129], $\text{Ni}_{56-x/2}\text{Mn}_{25-x/2}\text{Co}_x\text{Ga}_{19}$ [130], $\text{Ni}_{53-x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Co}_x$ [102].

Bảng 4.2. Tỷ lệ phần trăm của các pha riêng lẻ được tính bằng phương pháp Rietveld.

x (at.%)	Lập phương- Ni_2MnGa (wt.%)	Tứ giác- Ni_2MnGa (wt.%)	Lập phương- Ga_7Ni_3 (wt.%)
0	28,6	66,8	4,6
2	29,1	70,9	0
4	36,6	63,4	0
6	62,4	37,6	0
8	68,5	31,5	0

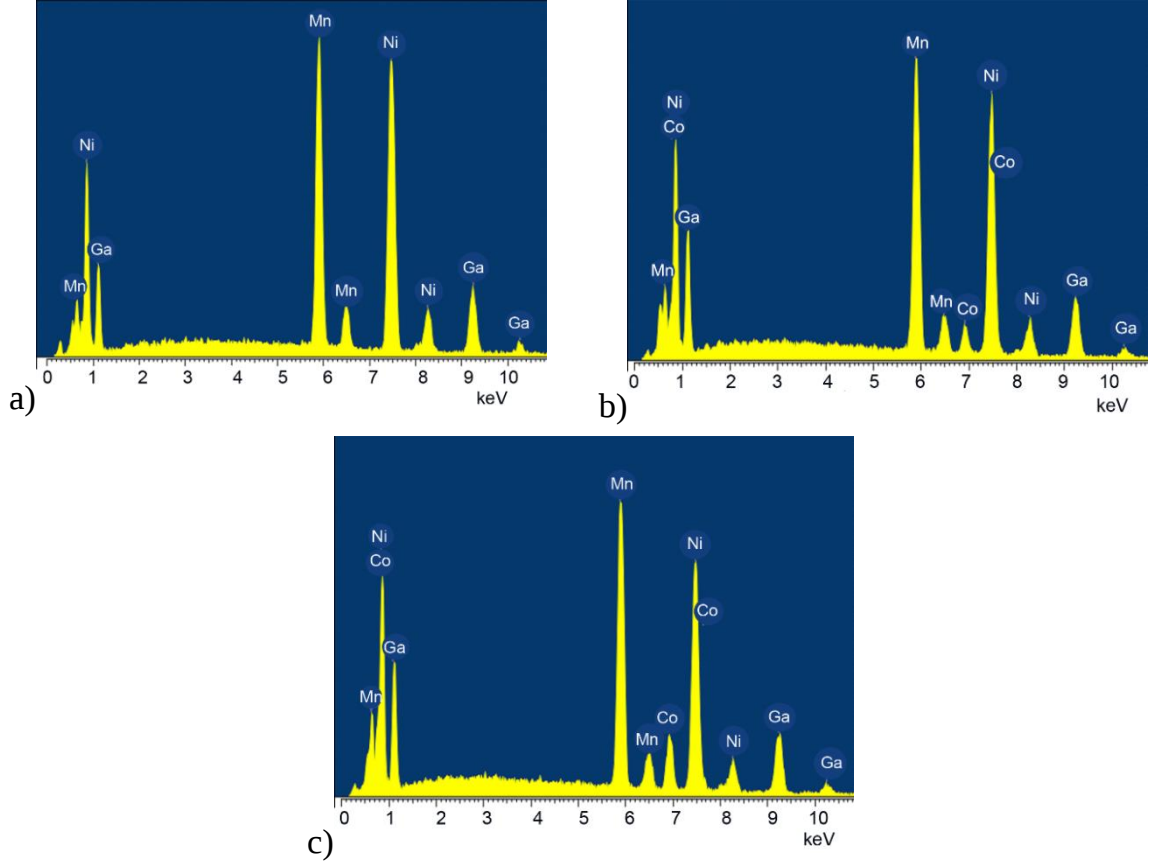
Ảnh SEM mặt cắt ngang của băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ và 8) được quan sát trên hình 4.6. Bề mặt tiếp xúc với trống đồng của băng hợp kim ở phía dưới. Kết quả cho thấy các băng hợp kim có độ dày khoảng $15\text{ }\mu\text{m}$. Kích thước hạt của băng ở mặt không tiếp xúc với trống đồng lớn hơn ở mặt tiếp xúc. Điều này là do các điều kiện truyền nhiệt của quá trình phun băng. Các hạt kết tinh có đường kính trung bình trong khoảng $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$. 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 có định hướng tốt của các hạt trong SMA thuận lợi cho một số ứng dụng thực tế của chúng. Ngoài ra, có thể lưu ý rằng 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).

Hình 4.7 là phổ EDX tiêu biểu của một số MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với $x = 0$, $x = 4$ và $x = 8$. Bảng 4.2 liệt kê thành phần thực tế của tất cả các băng hợp kim chế tạo được. 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. Các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các nguyên tố Ni, Co, Mn và Ga. Khi x tăng, nồng độ Co tăng trong khi nồng độ Ni giảm và nồng độ Ga và Mn gần như không thay đổi. Từ phân tích EDX, tỷ số điện tử hóa trị trung bình trên mỗi nguyên tử (e/a) đã được tính toán (bảng 4.3). Kết quả thu được cho thấy, khi nồng độ Co tăng tỷ số e/a giảm. Theo các nghiên cứu trước đây, tỷ số e/a và khoảng cách giữa các nguyên tử Mn-Mn ảnh hưởng đến nhiệt độ chuyển pha từ và chuyển pha cấu trúc.

Việc thay thế Co bằng Ni làm giảm tỷ số e/a của băng hợp kim. Kết quả là tỷ phần pha austenite trong băng hợp kim tăng lên khi nồng độ Co tăng. Điều này phù hợp với phân tích cấu trúc ở trên. Việc giảm tỷ số e/a khi tăng nồng độ Co có ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất từ của hợp kim sẽ được bàn luận trong phần dưới.



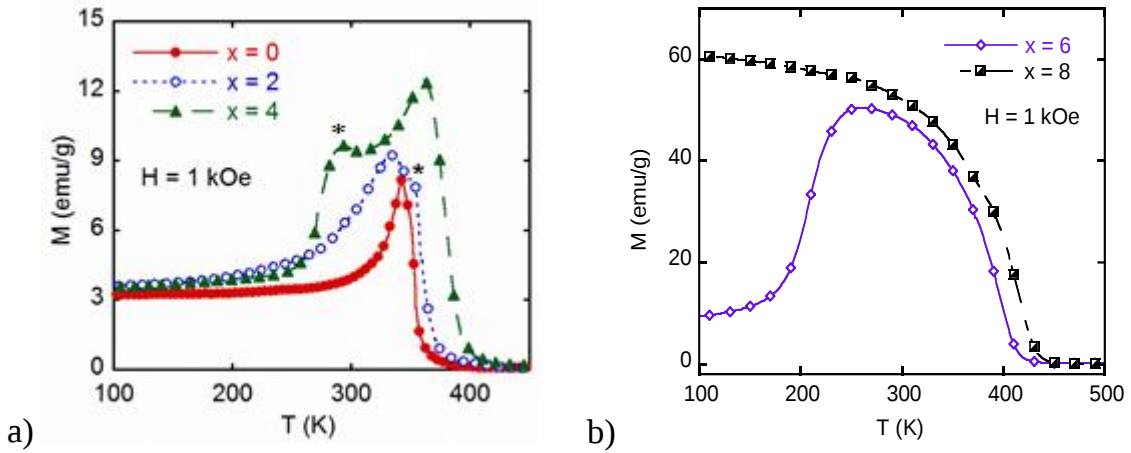
Hình 4.7. Phổ EDX của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với $x = 0$ (a), $x = 4$ (b) và $x = 8$ (c).

Bảng 4.3. Nồng độ các nguyên tố của các MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0 - 8$) được xác định bằng phân tích EDX và tỷ số điện tử hóa trị trung bình trên mỗi nguyên tử (e/a).

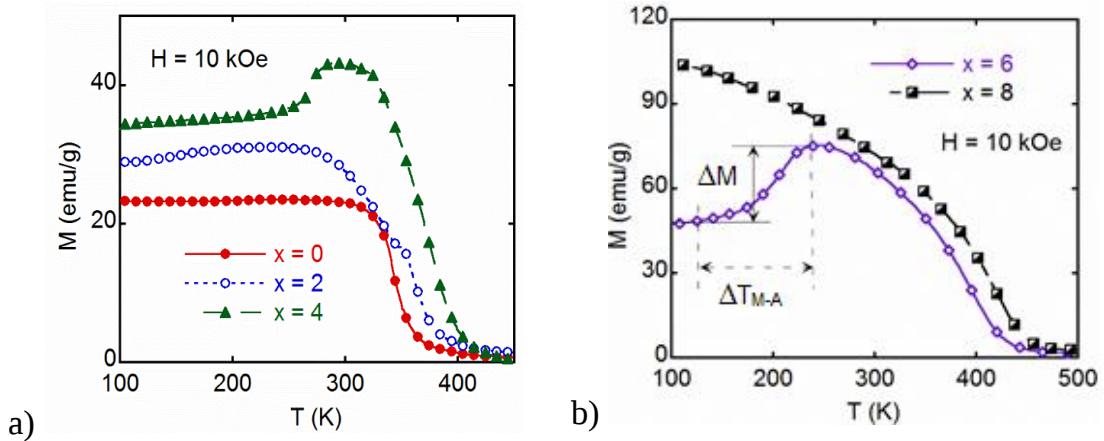
x (at.%)	Ni (at.%)	Co (at.%)	Mn (at.%)	Ga (at.%)	e/a
0	49,57	0	29,17	21,26	7,64
2	47,62	2,03	29,26	21,09	7,62
4	45,72	4,08	29,08	21,12	7,61
6	43,56	6,05	29,21	21,18	7,58
8	41,24	8,08	29,44	21,24	7,53

Hình 4.8 thể hiện đường cong $M(T)$ của băng MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ và 8) trong từ trường 1 kOe. Đáng chú ý, hình 4.8a xuất hiện hai đỉnh được

đánh dấu "*" với mẫu có nồng độ Co là 2 và 4 at.%. Điều này có thể được giải thích là do có sự xuất hiện của cụm FM hoặc sự không đồng nhất trong cấu trúc tinh thể. Đặc điểm này chỉ xuất hiện khi ở từ trường thấp và mất đi khi từ trường đủ cao. Có thể chỉ ra rằng chuyển pha cấu trúc M-A hay SME xảy ra trong các băng hợp kim với nồng độ Co tăng từ 0 đến 6 at.%. Với nồng độ Co là 8 at.%, chuyển pha cấu trúc M-A không quan sát thấy trong dải nhiệt độ của phép đo từ 100-500K. Bên cạnh đó, các mẫu băng có nồng độ Co bằng 2 và 4 at.%, quá trình chuyển pha M-A không quan sát được trên đường $M(T)$ đo trong từ trường $H = 10$ kOe (hình 4.9). Như vậy, quá trình chuyển pha M-A phụ thuộc vào cả nhiệt độ và từ trường.



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



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

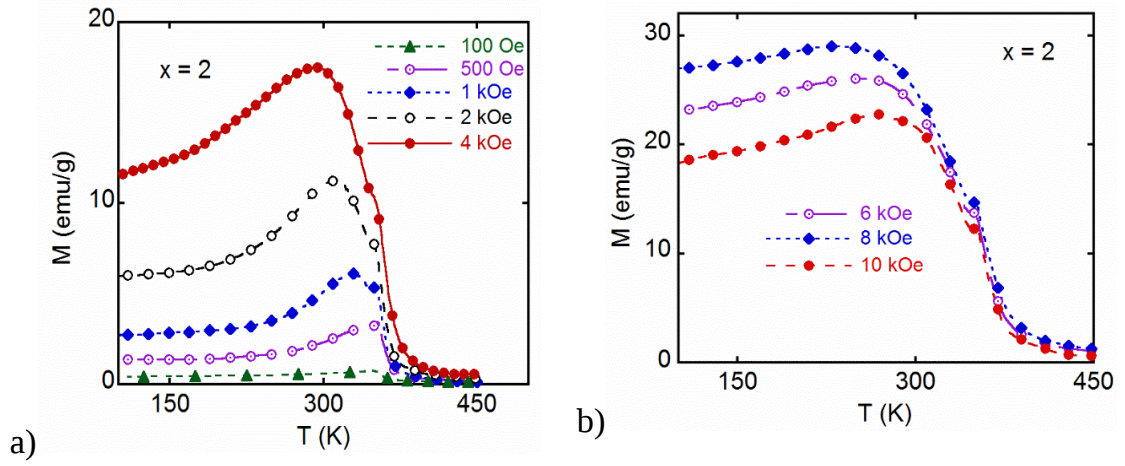
Các giá trị T_s^A , T_f^A , T_C^A , ΔT_{M-A} và ΔT_C^A trong từ trường 1 kOe và 10 kOe của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với $x = 0 - 8$ được liệt kê trong bảng 4.4. Có thể thấy rằng, khi nồng độ Co tăng thì T_s^A có xu hướng giảm dần trong khi T_C^A tăng lên trong cả từ trường thấp và từ trường cao. T_f^A giảm dần khi x tăng từ 4 đến 6 ở từ trường cao. Tuy

nhiên, ở từ trường thấp quy luật biến đổi của T_f^A không rõ ràng. T_f^A tăng dần khi x tăng từ 0 đến 4 sau đó giảm nhanh ở $x = 6$. Sự bất thường này còn được thể hiện bằng độ rộng chuyển pha M-A, $\Delta T_{M-A} = T_f^A - T_s^A$. Ở từ trường thấp, ΔT_{M-A} tăng lên khi x tăng từ 0 lên 4 và giảm ở $x = 6$ trong khi đó ΔT_{M-A} tăng mạnh ở từ trường cao. Sự chênh lệch T_C^A trong từ trường thấp và từ trường cao với cùng nồng độ Co, $\Delta T_C^A = T_C^A(0,1 \text{ kOe}) - T_C^A(10 \text{ kOe})$, có xu hướng tăng khi nồng độ Co tăng. Mặt khác, người ta thấy rằng từ độ cực đại của pha austenite tăng đáng kể, trong khi đó từ độ cực đại của martensite thay đổi ít hơn khi tăng nồng độ Co. Từ những dữ liệu M(T) này, tỷ lệ từ độ cực đại của các pha austenite và martensite (M_A/M_M) có thể được tính toán một cách định tính. Giá trị M_A/M_M lần lượt là 2, 3, 4, 5 cho các mẫu có $x = 0, 2, 4$ và 6. Điều này chứng tỏ việc pha thêm Co làm tăng tương tác sắt từ trong pha austenite của băng hợp kim.

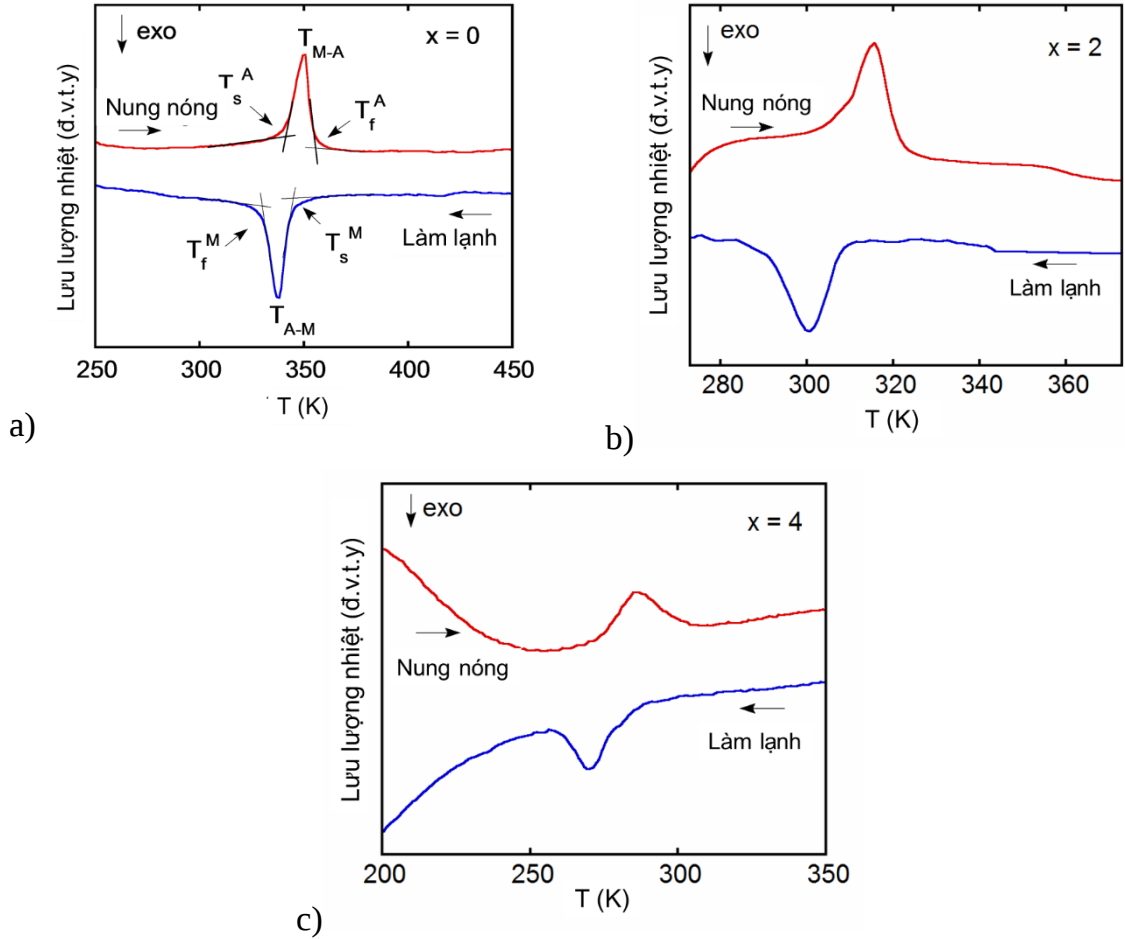
Bảng 4.4. T_s^A , T_f^A , T_C^A , ΔT_{M-A} và ΔT_C^A của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với $x = 0 - 8$ trong từ trường 0,1 kOe và 10 kOe.

x (at%)	H = 0,1 kOe				H = 10 kOe			
	T_s^A (K)	T_f^A (K)	ΔT_{M-A} (K)	T_C^A (K)	T_s^A (K)	T_f^A (K)	ΔT_{M-A} (K)	T_C^A (K)
0	319	340	21	355	-	-	-	369
2	290	330	40	365	-	-	-	385
4	268	358	90	390	260	299	39	405
6	187	255	68	412	175	243	68	437
8	-	-	-	432	-	-	-	448

Để nghiên cứu sâu hơn về ảnh hưởng của từ trường đến sự chuyển pha cấu trúc M-A của băng MSMA, đường M(T) của mẫu đại diện với nồng độ Co là 2 at.% được đo trong các từ trường khác nhau từ 0,1 đến 10 kOe (hình 4.10). Khi từ trường tăng từ 0,1 đến 4 kOe, biên độ và độ rộng chuyển pha cấu trúc M-A tăng (hình 4.10a) và giảm trong khoảng từ trường từ 6 đến 10 kOe (hình 4.10b). Điều này chỉ ra rằng, sự chuyển pha cấu trúc M-A trong băng hợp kim được tăng cường đáng kể với từ trường phù hợp. Nhiệt độ T_s^A và T_f^A của chúng có xu hướng dịch về phía nhiệt độ thấp hơn khi từ trường tăng. Như vậy, từ trường ngoài ảnh hưởng mạnh đến sự chuyển pha cấu trúc M-A trong các băng hợp kim.



Hình 4.10. Đường $M(T)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với $x = 2$ trong từ trường khác nhau 0,1 - 4 kOe (a) và 6 - 10 kOe (b).



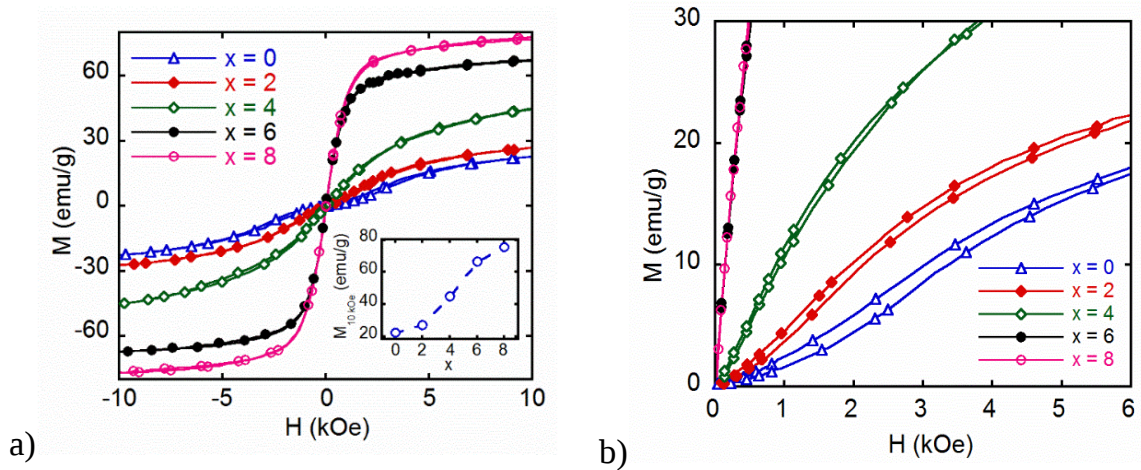
Hình 4.11. Đường cong DSC của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2$ và 4).

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 nung nóng và làm lạnh. Các đỉnh thu nhiệt và tỏa nhiệt tương ứng với các chuyển pha cấu trúc từ austenite sang martensite (A-M) và từ martensite sang austenite (M-A) được quan sát thấy. Các giá trị T_s^A , T_f^A , T_{M-A} trong quá trình nung nóng và T_s^M , T_f^M , T_{A-M} trong quá trình làm lạnh được trình bày trong bảng 4.5. Các

nhệt 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 ($\Delta T = T_{M-A} - T_{A-M}$) giữa các quá trình nung nóng và làm lạnh trong các đường cong DSC, cho thấy bản chất bậc nhất của quá trình chuyển pha cấu trúc martensite-austenite. Độ trễ nhiệt tăng từ 13 đến 16 K khi nồng độ Co tăng từ 0 đến 4 at.%.

Bảng 4.5. Các nhiệt độ T_s^A , T_f^A , T_{M-A} , T_s^M , T_f^M , T_{A-M} của các MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2$ và 4).

x (at.%)	T_s^A (K)	T_f^A (K)	T_s^M (K)	T_f^M (K)	T_{M-A} (K)	T_{A-M} (K)	$\Delta T = T_{M-A} - T_{A-M}$
0	330	357	345	329	350	337	13
2	301	323	308	291	315	300	15
4	273	305	288	259	286	270	16



Hình 4.12. Đường $M(H)$ toàn bộ (a) và đường $M(H)$ mở rộng trong khoảng từ trường từ 0 đến 6 kOe (b) của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0 - 8$).

Các đường $M(H)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ và 8) ở nhiệt độ phòng được biểu diễn như trên hình 4.12a. Có thể thấy rằng, các mẫu đều thể hiện tính từ mềm với $H_c < 100$ Oe. M_s của băng MSMA này tăng khi nồng độ Co tăng. Co là nguyên tố sắt từ mạnh nên Co có thể tăng cường tương tác trao đổi trong hầu hết các vật liệu sắt từ. Do đó, tương tác sắt từ trong pha austenite của hợp kim được tăng cường khi có sự thay thế của Co bằng Ni. Tại từ trường 10 kOe, M_{10kOe} của các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ với nồng độ Co là 0, 2, 4, 6 và 8 lần lượt là 22, 27, 45, 67 và 76 emu/g. Hình 4.12a cho thấy sự phụ thuộc nồng độ Co của M_{10kOe} . Mặt khác, hình 4.12b cũng cho thấy có độ trễ từ nhỏ trên các đường từ trễ của các băng hợp kim có nồng độ Co là 0, 2 và 4 at.%. Điều này có thể là do khi có từ trường ngoài tác động xảy ra sự chuyển pha của các pha giả bền. Độ trễ từ của các băng hợp kim này giảm

khi tăng nồng độ Co. Điều này rất tốt cho vật liệu khi chúng được đưa vào ứng dụng thực tế.

Tóm lại, cấu trúc và tính chất từ của băng MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ đã được nghiên cứu với các nồng độ Co khác nhau trong khoảng 0 - 8 at%. Các băng hợp kim này tồn tại hai pha cấu trúc là pha austenite có cấu trúc lập phương Ni_2MnGa , trong khi pha martensite có cấu trúc tứ giác Ni_2MnGa . Chuyển pha cấu trúc M-A xảy ra trong các băng hợp kim với nồng độ Co tăng từ 0 đến 6 at.%. Khi tăng nồng độ Co, T_s^M và T_f^M của băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ giảm trong khi đó T_C^A tăng. Độ trễ nhiệt tăng từ 13 đến 16 K khi nồng độ Co tăng từ 0 đến 4 at.%. Từ trường ngoài có ảnh hưởng mạnh đến chuyển pha cấu trúc trong các băng hợp kim.

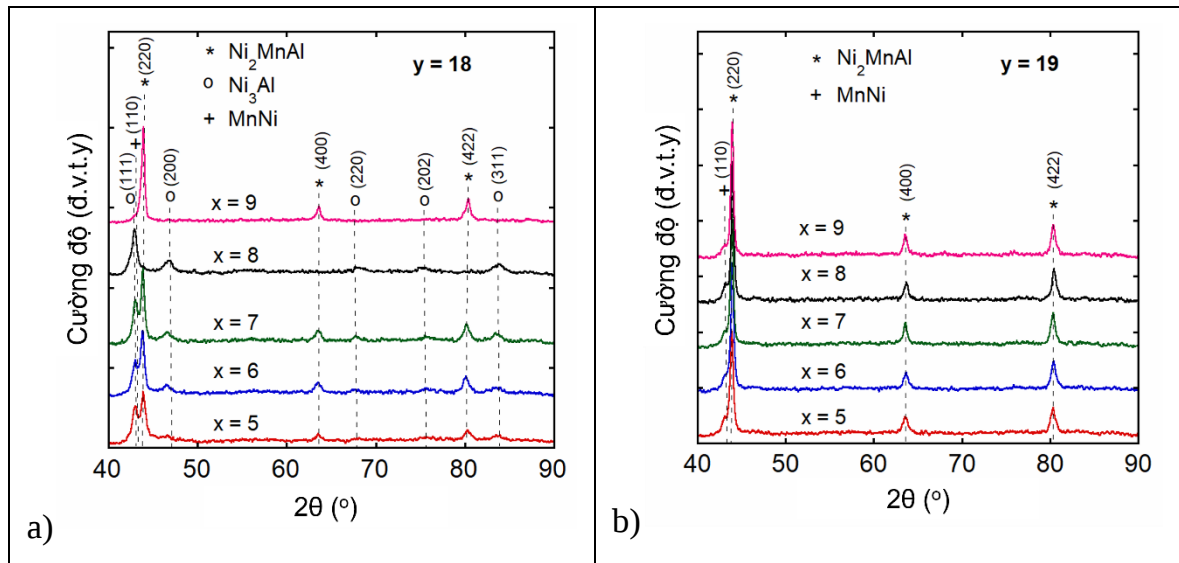
4.2. Cấu trúc và tính chất của hợp kim nguội nhanh Ni-Co-Mn-Al

4.2.1. Cấu trúc và tính chất của hệ $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ ($x = 5 - 9$, $y = 18$ và 19).

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, các MSMA Ni-Mn-Al có tính chất cơ học tốt hơn so với các MSMA Ni-Mn-Ga tương đối giòn. Bên cạnh đó, hợp kim Ni-Mn-Al có nhiệt độ chuyển pha cấu trúc M-A ở nhiệt độ gần với nhiệt độ phòng [106, 129]. Do vậy, hợp kim Ni-Mn-Al trở thành ứng cử viên tốt cho các ứng dụng làm vật liệu nhớ hình. 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 tồn tại hiệu ứng nhớ hình. Chính vì vậy, trong phần này chúng tôi nghiên cứu một cách hệ thống cấu trúc và tính chất của các băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ ($x = 5 - 9$ và $y = 18, 19$).

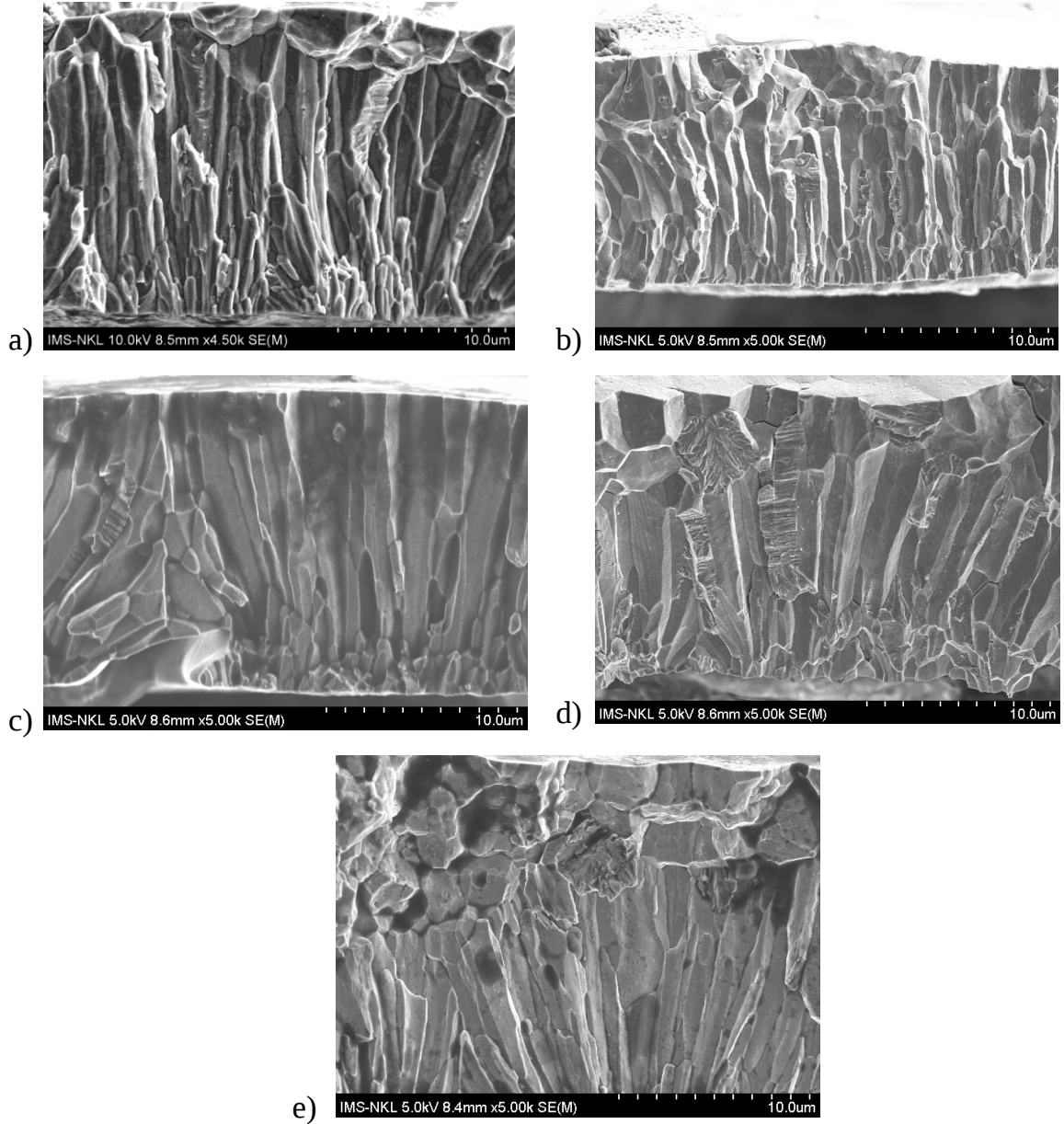
Hình 4.13 là giản đồ XRD của băng hợp kim với nồng độ Co và Al khác nhau. Các đỉnh nhiễu xạ được xác định tương ứng các cấu trúc tinh thể lập phương Ni_2MnAl ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) [JCPDS No. 01-073-8904], tứ giác Ni_3Al ($\text{P4}/\text{mmm}$) [JCPDS No. 00-021-0008] và lập phương-MnNi ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) [JCPDS No. 01-071-9642]]. Có thể thấy rằng, sự hình thành pha tinh thể trong băng hợp kim phụ thuộc vào cả nồng độ Co và Al. Đối với băng có nồng độ Al là 18 at.% (hình 4.13a), kiểu cấu trúc tinh thể Ni_2MnAl , Ni_3Al và NiMn cùng tồn tại khi nồng độ Co nằm trong khoảng 5-7 at.%. Tuy nhiên, mẫu có nồng độ Co là 8 at.% chỉ có hai pha tinh thể là Ni_3Al và NiMn. Còn đối với mẫu có nồng độ Co là 9 at.%, pha tinh thể Ni_3Al và NiMn bị triệt tiêu hoàn toàn, chỉ còn lại pha tinh thể Ni_2MnAl . Nhìn chung, tỷ phần pha tinh thể NiMn giảm dần khi nồng độ Co tăng lên, trong khi đó tỷ phần pha Ni_2MnAl tăng lên. Đối với các băng hợp kim có nồng độ Al là 19 at.% (hình 4.13b), các pha tinh thể Ni_2MnAl và NiMn được hình thành ở các nồng độ Co từ 5 đến 9 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.%. Các pha tinh thể quan sát được trên mẫu XRD của các mẫu này phù hợp với kết quả đã báo cáo trước đó [34, 130].



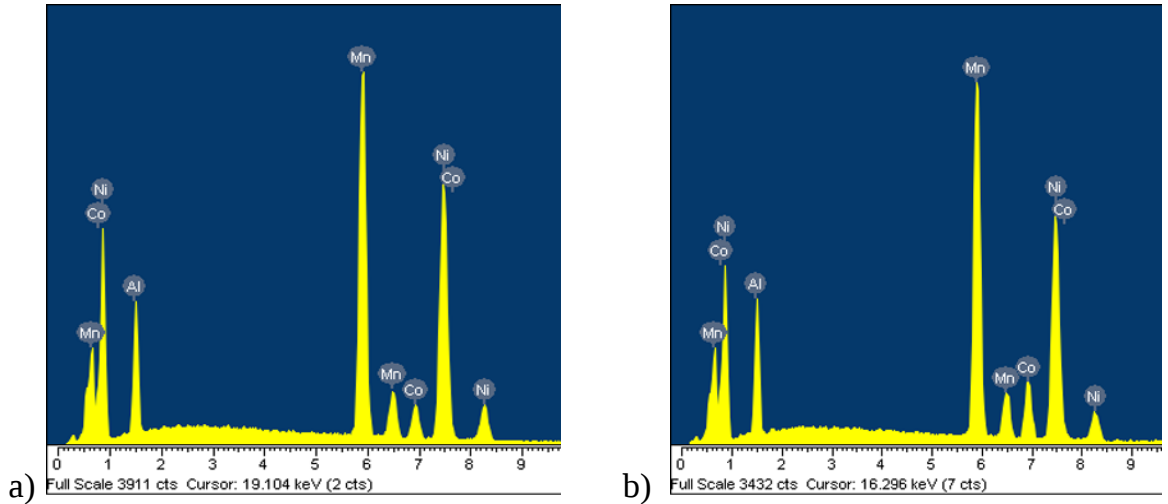
Hình 4.13. Giản đồ XRD của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$: $y = 18$ (a) và $y = 19$ (b).

Ảnh SEM mặt cắt ngang của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ ($y = 18$) với bề mặt tiếp xúc với trống đồng nằm ở phía dưới được thể hiện trên hình 4.14. Có thể thấy độ dày của băng hợp kim khoảng 15 μm . Tất cả các băng đều có sự kết tinh định hướng của các hạt hình que vuông góc với bề mặt băng. Các hạt tinh thể có kích thước tăng dần theo hướng từ mặt tiếp xúc đến mặt không tiếp xúc với trống đồng. Đường kính trung bình của hạt nằm trong khoảng 2-4 μm và có xu hướng tăng theo nồng độ Co. Trong khi đó, chiều dài trung bình của hạt khá lớn trong khoảng 8-15 μm và có xu hướng giảm khi nồng độ Co tăng. Ngoài ra, độ kết tinh định hướng của hạt cũng có xu hướng giảm gần một nửa khi nồng độ Co tăng. Mẫu có nồng độ Co là 5 at.% cho thấy sự kết tinh tốt nhất. Các hạt kết tinh gần như song song với nhau và có chiều dài xấp xỉ bằng độ dày của băng hợp kim (hình 4.14a). Sự kết tinh định hướng tốt trong các hợp kim nhớ hình có lợi cho một số ứng dụng thực tế của chúng. Đáng chú ý, trong mẫu có nồng độ Co là 8 at.%, nhiều hạt tinh thể bị vỡ (hình 4.14d). Sự đứt gãy này có thể là do tính chất giòn của pha martensite. Các phép đo từ nhiệt như được trình bày dưới đây cũng cho thấy chỉ có mẫu này ($x = 8$, $y = 18$) có pha martensite ở nhiệt độ phòng, trong khi các mẫu còn lại cho thấy sự tồn tại của pha austenite. Pha austenite có độ bền cao nên các hạt kết tinh của nó không bị vỡ khi bẻ các băng hợp kim để quan sát vi cấu trúc của chúng bằng ảnh SEM.



Hình 4.14. Ảnh SEM của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $y = 18$ và nồng độ x khác nhau: $x = 5$ (a), $x = 6$ (b), $x = 7$ (c), $x = 8$ (d) và $x = 9$ (e).

Chúng tôi sử dụng phổ EDX để kiểm tra xem các nguyên tố trong mẫu sau khi chế tạo có bị sai lệch đáng kể so với thành phần danh định hay không. Các mẫu $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ có $x = 5 - 9$ và $y = 18$ được chọn để phân tích EDX vì các mẫu này cho thấy sự thay đổi rõ ràng hơn về cấu trúc tinh thể (thông qua phân tích XRD) và tính chất từ (thông qua phép đo từ nhiệt) so với các mẫu với $y = 19$ (hình 4.15 và bảng 4.6). Có thể thấy rằng nồng độ của các nguyên tố được xác định bằng phổ EDX gần với nồng độ của các thành phần danh định ban đầu. Khi giá trị x tăng thì nồng độ Ni giảm, nồng độ Co tăng, còn nồng độ Mn và Al hầu như không thay đổi.

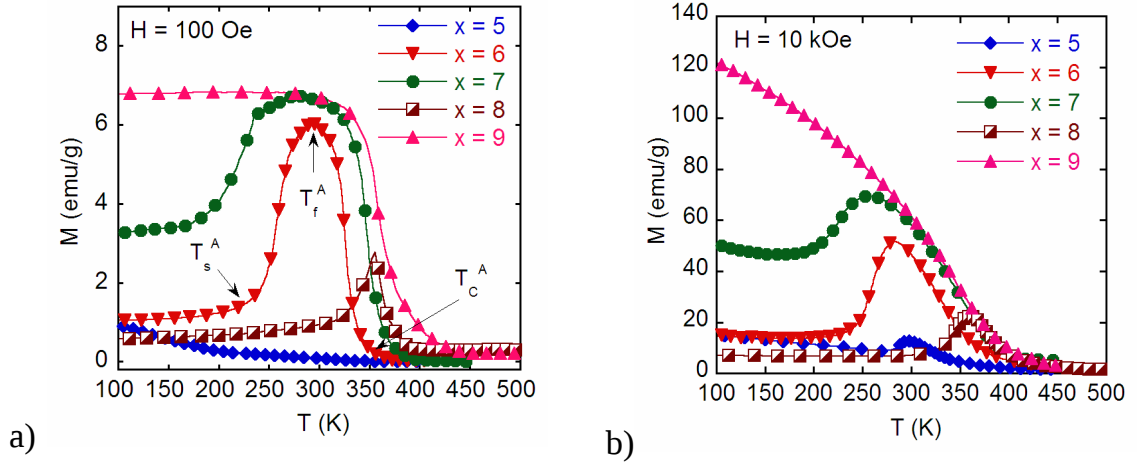


Hình 4.15. Phổ EDX của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $y = 18$ và nồng độ x tương ứng: $x = 5$ (a) và $x = 9$ (b).

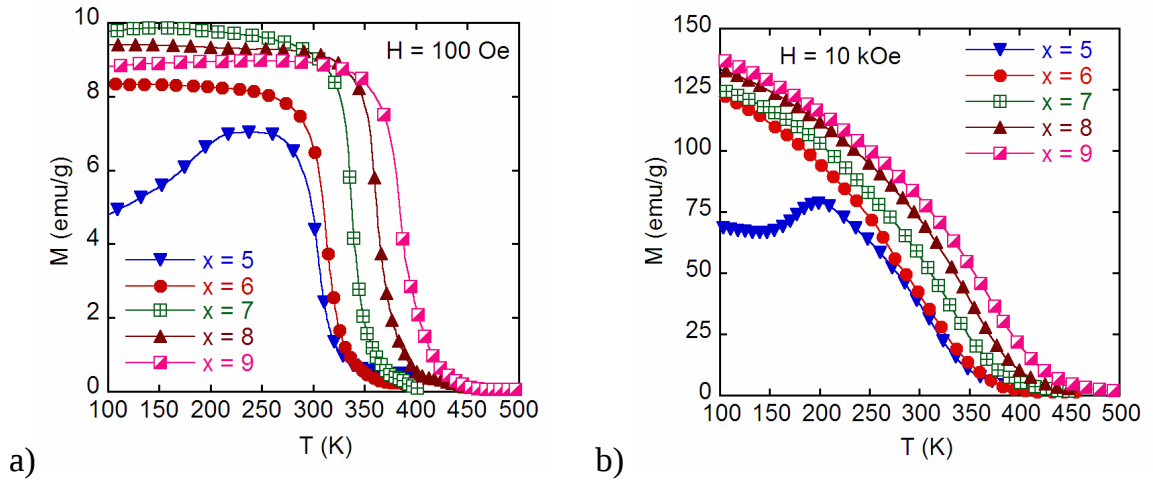
Bảng 4.6. Nồng độ các nguyên tố của các MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $y = 18$ được xác định bằng phân tích EDX.

x (at.%)	Ni (at.%)	Co (at.%)	Mn (at.%)	Al (at.%)
5	44,75	5,12	36,17	13,97
6	44,11	6,23	36,31	13,35
7	42,56	7,76	35,98	13,70
8	43,32	8,25	35,27	13,16
9	40,10	9,31	36,02	14,58

Chuyển pha cấu trúc và chuyển pha từ của băng hợp kim được khảo sát đồng thời bằng cách đo đường $M(T)$ trong các từ trường khác nhau là 100 Oe và 10 kOe (hình 4.16 và 4.17). Việc sử dụng sự phụ thuộc nhiệt độ vào từ độ để nghiên cứu quá trình chuyển pha cấu trúc M-A cho hợp kim Heusler nói chung và hợp kim Ni-Co-Mn-Al nói riêng đã được nhiều nhóm nghiên cứu áp dụng. Một trong những ưu điểm của phép đo này là chuyển pha cấu trúc M-A và chuyển pha từ có thể được quan sát đồng thời. Chuyển pha cấu trúc M-A có thể được nghiên cứu thông qua các phép đo từ độ vì pha austenite thể hiện tính chất sắt từ mạnh hơn pha martensite. Sự tăng từ độ khi nhiệt độ tăng là do sự chuyển pha từ martensite sang austenite trong băng hợp kim. Khi nhiệt độ tăng, pha austenite bắt đầu hình thành ở nhiệt độ T_s^A (bắt đầu pha austenite) và kết thúc ở nhiệt độ T_f^A (kết thúc pha austenite). Từ độ tăng theo nhiệt độ trong khoảng từ T_s^A đến T_f^A sau đó giảm xuống gần bằng 0 ở nhiệt độ Curie của pha austenite (T_C^A).



Hình 4.16. Các đường $M(T)$ của $\text{MSMA Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $y = 18$ trong từ trường: 0,1 kOe (a) và 10 kOe (b).

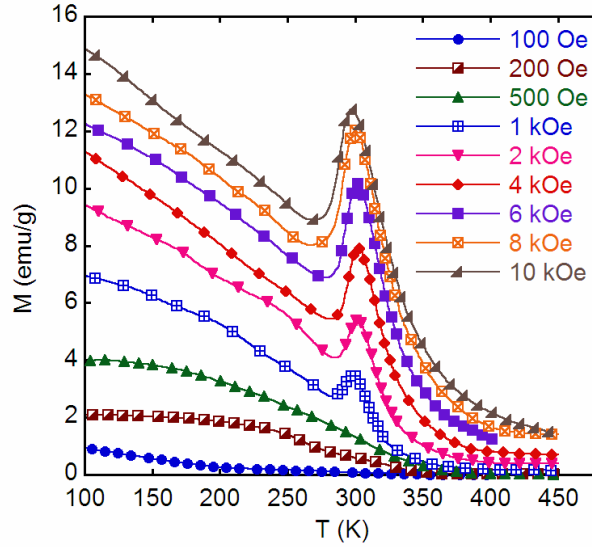


Hình 4.17. Đường $M(T)$ của $\text{MSMA Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $y = 19$ trong từ trường: 0,1 kOe (a) và 10 kOe (b).

Có thể thấy rằng, với nồng độ Al là 18 at.%, 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.%. Đối với mẫu có nồng độ Co là 9 at.%, sự chuyển pha cấu trúc M-A không được quan sát thấy trong phạm vi nhiệt độ của phép đo (100-500 K). Nhiệt độ và độ rộng của quá trình chuyển pha cấu trúc M-A phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ Co. Đáng chú ý là đối với mẫu băng có nồng độ Co là 5 at.%, sự chuyển pha cấu trúc M-A chỉ được quan sát trên đường cong $M(T)$ được đo trong từ trường là 10 kOe. Do đó, sự chuyển pha cấu trúc M-A phụ thuộc vào cả nhiệt độ và từ trường. Bằng cách so sánh đáng hiệu và nhiệt độ T_s^A và T_f^A của các đường cong $M(T)$ trong hình 4.16a và 4.16b, ta có thể đánh giá được ảnh hưởng của từ trường lên chuyển pha cấu trúc M-A trong các băng hợp kim.

Để thấy rõ hơn sự phụ thuộc từ trường của quá trình chuyển pha M-A, các đường cong $M(T)$ của mẫu băng có nồng độ Co là 5 at.% được đo ở các từ trường ngoài khác

nhau (hình 4.18). Có thể thấy chuyển pha cấu trúc M-A chỉ xảy ra khi từ trường ngoài lớn hơn 500 Oe. Mặt khác, ta cũng thấy rằng độ rộng của sự chuyển pha cấu trúc M-A tăng theo từ trường ngoài. Nhiệt độ T_s^A chuyển sang vùng nhiệt độ thấp hơn, trong khi nhiệt độ T_f^A không thay đổi khi từ trường ngoài tăng. Do đó, từ trường ngoài có xu hướng tăng cường sự hình thành pha tinh thể austenite. Những kết quả này phù hợp tốt với những kết quả được báo cáo trong [131].

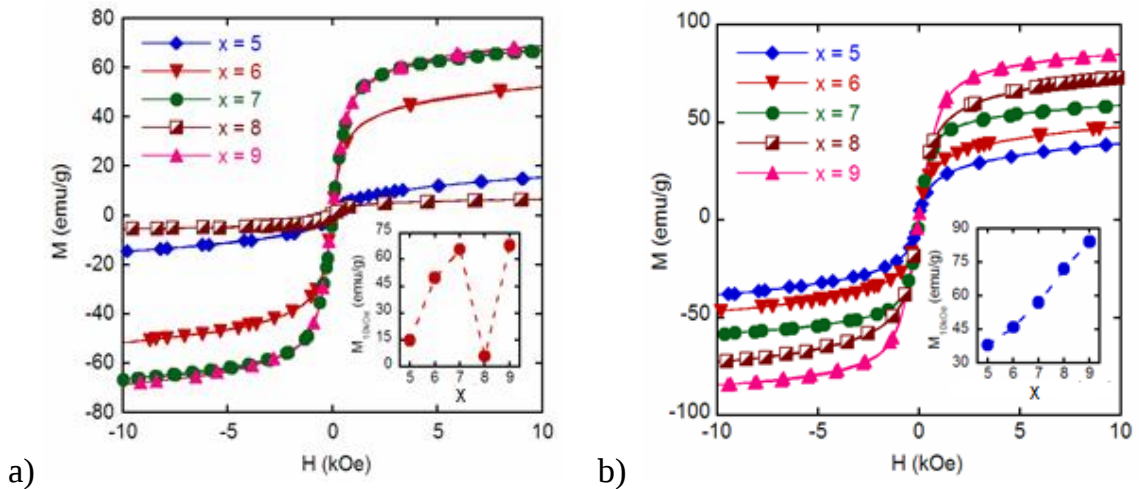


Hình 4.18. Đường cong từ nhiệt của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 5$, $y = 18$ trong từ trường khác nhau.

Đối với mẫu băng 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.%. Do đó, khi nồng độ Al cao, pha martensite khó hình thành trong băng hợp kim và sự chuyển pha cấu trúc M-A không xảy ra. Điều này cũng có nghĩa là SME không xuất hiện trong các mẫu băng có nồng độ Al cao. Sự thay thế một phần Ni bằng Co ảnh hưởng mạnh mẽ đến sự chuyển pha cấu trúc M-A và tính chất từ của hợp kim. Nhiệt độ T_s^A và T_f^A của MSMA có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi thành phần của hợp kim hoặc thay thế nguyên tố này bằng nguyên tố khác và rất nhạy với tỷ số e/a. Vì Co có ít điện tử hóa trị hơn Ni nên nồng độ Co tăng dẫn đến tỷ số e/a giảm. Sự thay thế Co bằng Ni giúp tăng cường tương tác trao đổi từ, có thể biến đổi mômen từ của các nguyên tử Mn từ phản sắt từ sang sắt từ [132].

Chuyển pha từ của băng hợp kim cũng được quan sát trên các đường cong từ nhiệt (hình 4.16 và 4.17). Đối với các mẫu có nồng độ Al và Co cao, chỉ tồn tại chuyển pha sắt từ-thuận từ (FM-PM) của pha austenite. Đối với các mẫu có nồng độ Al và Co thấp, ngoài chuyển pha FM-PM của pha austenite còn có chuyển pha sắt từ-sắt từ yếu (WFM-FM) tương ứng với chuyển pha cấu trúc M-A. Quá trình chuyển pha

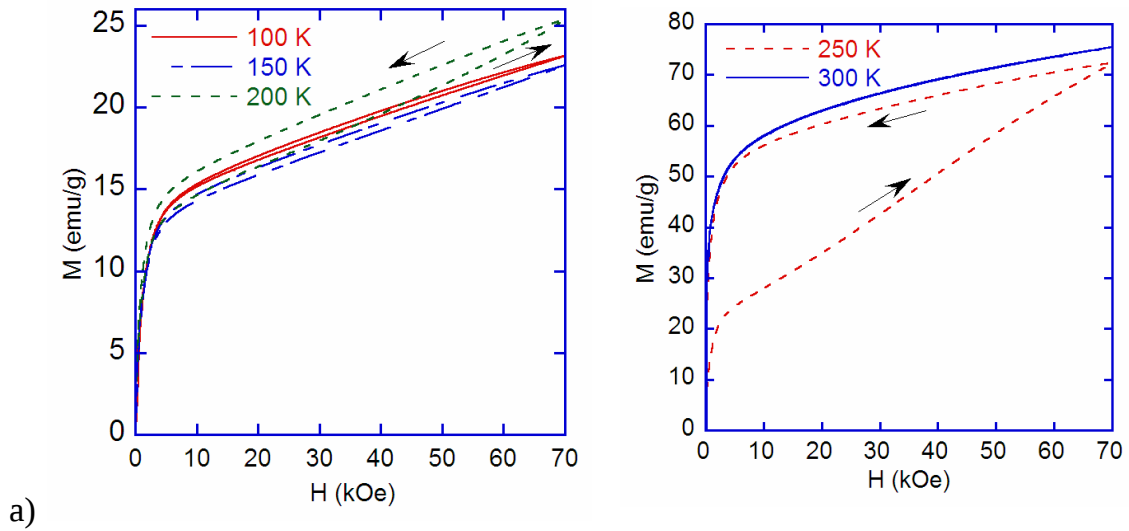
WFM-FM không sắc nét như quá trình chuyển pha FM-PM. Xu hướng thay đổi nhiệt độ và độ rộng của quá trình chuyển pha WFM-FM khá phức tạp với sự thay đổi nồng độ Al và Co. Trong khi đó, sự chuyển pha FM-PM khá rõ ràng theo sự thay đổi nồng độ của Al và Co. Nhiệt độ T_C^A của băng hợp kim có xu hướng tăng khi tăng cả nồng độ Al và Co. Co là nguyên tố sắt từ mạnh, có thể tăng cường tương tác trao đổi trong hầu hết các vật liệu sắt từ. Việc thay thế Ni bằng Co trong các băng hợp kim này giúp tăng cường tương tác trao đổi dẫn đến tăng nhiệt độ Curie của hợp kim. Mn là nguyên tố thể hiện tương tác phản sắt từ giữa các nguyên tử trong kim loại của nó nhưng có thể thể hiện tương tác sắt từ trong các hợp chất tùy thuộc vào khoảng cách giữa các nguyên tử và tương tác với các nguyên tử lân cận khác. Sự thay thế Mn bằng Al làm tăng khoảng cách giữa các nguyên tử của chúng, dẫn đến giảm tương tác phản sắt từ và tăng tương tác sắt từ trong băng hợp kim. Do đó, nhiệt độ Curie của băng hợp kim cũng có thể tăng lên khi Al thay thế Mn. T_C^A tăng đơn điệu lần lượt là 336, 362, 374 và 388 K tương ứng với sự tăng nồng độ Co lần lượt là 6, 7, 8 và 9 at.% đối với hợp kim có nồng độ Al là 18 at.%. Tương tự, T_C^A tăng dần lên lần lượt là 319, 328, 354, 389 và 414 K tương ứng với sự tăng nồng độ Co lần lượt là 5, 6, 7, 8 và 9 at.% cho hợp kim có nồng độ Al là 19 at.%. Do đó, bằng cách thay đổi Al và Co, ta có thể kiểm soát sự chuyển pha cấu trúc và chuyển pha từ trong hợp kim. Đáng chú ý là sự chuyển pha cấu trúc gần nhiệt độ phòng có thể cho phép khai thác cả hiệu ứng từ nhiệt (Magnetocaloric Effect - MCE) và SME cho các ứng dụng thực tế.



Hình 4.19. Đường $M(H)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $y = 18$ (a) và $y = 19$ (b).

Các đường từ trễ của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ ($x = 5, 6, 7, 8$ và 9 ; $y = 18$ và 19) được trình bày trong hình 4.19. Tất cả các mẫu băng đều có lực kháng từ nhỏ ($H_c < 30$ Oe). Đối với các mẫu có nồng độ Al là 18 at.%, từ độ ở từ trường 10 kOe (M_{10kOe}) tăng nhanh từ ~ 15 đến ~ 66 emu/g khi nồng độ Co tăng từ 5 lên 7 at.%, rồi giảm nhanh ở nồng độ Co là 8 at.% và cuối cùng tăng lên ~ 68 emu/g với nồng độ

Co là 9 at.% (hình 4.19a). Sự bất thường của $M_{10\text{kOe}}$ ở nồng độ Co là 8 at.% là do tỷ lệ pha martensite tăng lên với tính sắt từ yếu ở nhiệt độ phòng (hình 4.13a). Đối với các mẫu có nồng độ Al là 19 at.%, $M_{10\text{kOe}}$ tăng đơn điệu từ ~ 38 đến ~ 84 emu/g khi nồng độ Co tăng từ 5 lên 9 at.% (hình 4.19b). Sự tăng đơn điệu này của $M_{10\text{kOe}}$ là do pha austenite có tính sắt từ mạnh tồn tại trong các mẫu này ở nhiệt độ phòng (hình 4.13b).



Hình 4.20. Các đường từ độ phụ thuộc vào từ trường của băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $x = 6$ và $y = 18$ tại các vùng nhiệt độ khác nhau: 100 K - 200 K (a) và 250 K - 300 K (b).

Để thấy rõ hơn ảnh hưởng của từ trường ngoài đến sự thay đổi pha, các đường $M(H)$ của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $x = 6$ và $y = 18$ được đo ở các nhiệt độ khác nhau từ 100 đến 300 K (hình 4.20). Ta nhận thấy độ trễ từ ở tất cả các nhiệt độ đo ngoại trừ ở 300 K. Biên độ của độ trễ từ này tăng theo nhiệt độ trong khoảng 100-250 K. Tuy nhiên, lên đến nhiệt độ 300 K, độ trễ từ khó được quan sát. Độ trễ từ trong đường $M(H)$ là do sự biến đổi của các pha giả bền dưới tác động của từ trường ngoài. Người ta cũng nhận thấy rằng từ độ ở từ trường 70 kOe ($M_{70\text{kOe}}$) của mẫu có giá trị khoảng 23 emu/g ở 100 K và giảm nhẹ ở 150 K. $M_{70\text{kOe}}$ tăng nhanh khi nhiệt độ thay đổi từ 200 đến 250 K và đạt giá trị khoảng 75 emu/g ở 300 K. Sự thay đổi này của $M_{70\text{kOe}}$ phù hợp với quan sát sự chuyển pha mạnh của martensite thành austenite trong khoảng 200-300 K trên đường $M(T)$ (hình 4.16) khi nhiệt độ tăng.

Như vậy, cấu trúc và tính chất trong hệ MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $x = 5 - 9$ và $y = 18 - 19$ đã được nghiên cứu. Với phương pháp phun băng nguội nhanh, các băng hợp kim thể hiện sự kết tinh định hướng vuông góc với bề mặt băng. Tuy nhiên, sự định hướng tinh thể không cao và phụ thuộc vào nồng độ Co. Sự chuyển pha cấu trúc và chuyển từ của các băng hợp kim nhạy với nồng độ Co và Al. Với hợp kim

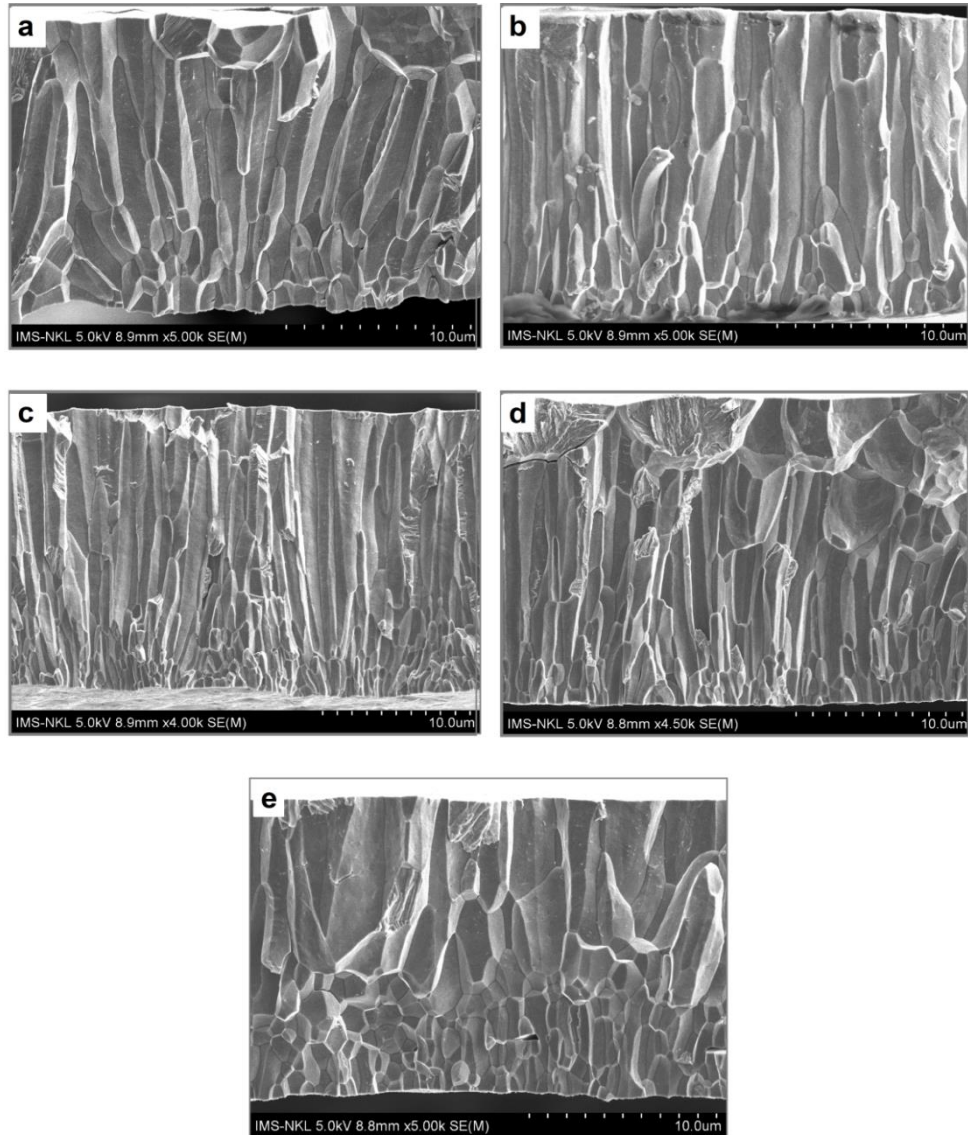
chứa 18 at.% Al, chuyển pha cấu trúc M-A có thể xảy ra trong phạm vi nhiệt độ 150-360 K khi nồng độ Co tăng từ 5 đến 8 at.%, trong khi chuyển pha cấu trúc M-A này chỉ xảy ra ở nồng độ Co là 5 at.% đối với hợp kim có nồng độ Al là 19 at.%. Co làm tăng mạnh nhiệt độ chuyển pha Curie và từ hóa bão hòa của pha austenite của hợp kim với giá trị cao nhất lần lượt là 414 K và 84 emu/g, thu được trên băng hợp kim chứa 9 at.% Co và 19 at.% Al. Một sự thay đổi bất thường về cấu trúc và tính chất từ đã được quan sát thấy trong hợp kim có nồng độ Co và Al lần lượt là 8 và 18 at.%. Từ trường bên ngoài cũng ảnh hưởng rõ ràng đến quá trình chuyển pha cấu trúc của hợp kim và có xu hướng dịch chuyển quá trình này về phía nhiệt độ thấp hơn. Hiệu ứng nhớ hình có thể được kiểm soát bằng nồng độ Co và Al trong hệ hợp kim này.

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

Với phạm vi nồng độ Co ($x = 5 - 10$) và Al ($y = 18 - 19$) được nghiên cứu, nhiệt độ chuyển M-A của tất cả các băng hợp kim đều thấp hơn nhiệt độ phòng ($T_{\text{phòng}}$), ngoại trừ mẫu có $x = 8$ và $y = 18$. Kết quả cũng cho thấy rằng độ rộng của sự chuyển pha cấu trúc và chuyển từ của các băng hợp kim phụ thuộc rất nhiều vào mối tương quan giữa nồng độ Co và Al. Đối với mục đích ứng dụng, điều cần thiết là chế tạo vật liệu có nhiệt độ và độ rộng mong muốn của sự chuyển pha cấu trúc và chuyển pha từ. Ví dụ, trong ứng dụng công nghệ làm lạnh từ, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc M-A cần xảy ra gần nhiệt độ phòng và độ rộng chuyển pha phải đủ lớn để phạm vi thay đổi nhiệt độ đáp ứng các yêu cầu ứng dụng thực tế. Đối với SMA, nhiều ứng dụng thực tế yêu cầu nhiệt độ của chuyển pha cấu trúc M-A cao hơn $T_{\text{phòng}}$ và độ rộng của chuyển pha đủ nhỏ. Do đó, việc nghiên cứu để điều chỉnh nhiệt độ và độ rộng của chuyển pha cấu trúc và chuyển pha từ đối với các MSMA này là rất có ý nghĩa. Mặt khác, các nghiên cứu sâu hơn để đưa ra các cơ chế chuyển pha cũng như sự bất thường của chuyển pha cấu trúc và chuyển pha từ theo nồng độ thành phần của hợp kim cũng rất cần thiết. Do vậy, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 5 - 10$ và $y = 16 - 17$ được chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh để có được cái nhìn tổng quát về chuyển pha cấu trúc và chuyển pha từ theo thành phần thay đổi của hợp kim.

Hình 4.21 là ảnh SEM tại mặt cắt ngang của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $y = 17$. Phần dưới và phần trên của ảnh SEM lần lượt tương ứng với bề mặt trống đồng (tiếp xúc với trống đồng) và mặt tự do (không tiếp xúc với trống đồng) của băng hợp kim. Ta có thể thấy các băng hợp kim có độ dày khoảng 15-20 μm và kết tinh hoàn toàn. Đáng chú ý là các hạt kết tinh trong tất cả các mẫu đều được định hướng gần như vuông góc với bề mặt băng. Tuy nhiên, hình dạng, kích thước cũng như độ đồng đều của hạt thay đổi theo nồng độ Co khác nhau. Sự kết tinh định hướng trong mẫu

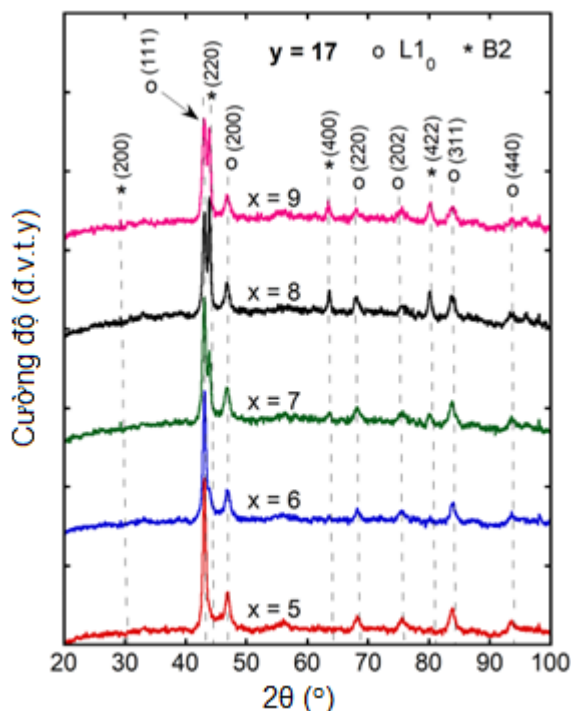
có $x = 5$ kém hơn so với các mẫu khác. Với $x = 6$ và 7 , các hạt có dạng cột với chiều rộng từ 2 đến 3 μm gần như song song với nhau và kéo dài từ bề mặt phía trong đồng đến mặt tự do. Điều đó có nghĩa là chiều dài của các hạt tinh thể bằng độ dày của băng hợp kim. Khi $x = 8 - 9$, chiều dài hạt có xu hướng giảm dần và các hạt có chiều rộng lớn từ 5 đến 7 μm xuất hiện ở mặt tự do.



Hình 4.21. Ảnh SEM của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $y = 17$ và x thay đổi: $x = 5$ (a), $x = 6$ (b), $x = 7$ (c), $x = 8$ (d) và $x = 9$ (e).

Sự thay đổi về hình dạng và kích thước của các hạt tinh thể này có thể là do sự thay đổi tỷ phần pha của martensite và austenite trong băng hợp kim. Pha martensite có cấu trúc tứ giác trong khi pha austenite có cấu trúc lập phương. Các hạt kết tinh martensite có xu hướng phát triển dài dọc theo trục c , tạo thành các hạt tinh thể hình cột. Còn đối với các hạt kết tinh austenite, chúng có cấu trúc lập phương nên phát triển đều dọc theo các trục tinh thể đối xứng, dẫn đến các hạt có chiều rộng lớn hơn

các hạt kết tinh martensite. 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 XRD và M(T). Sự kết tinh đồng nhất và định hướng tốt sẽ tạo ra tính dị hướng cao cho các băng hợp kim dưới tác động của nhiệt độ hoặc từ trường, tức là tăng khả năng ứng dụng của băng hợp kim.

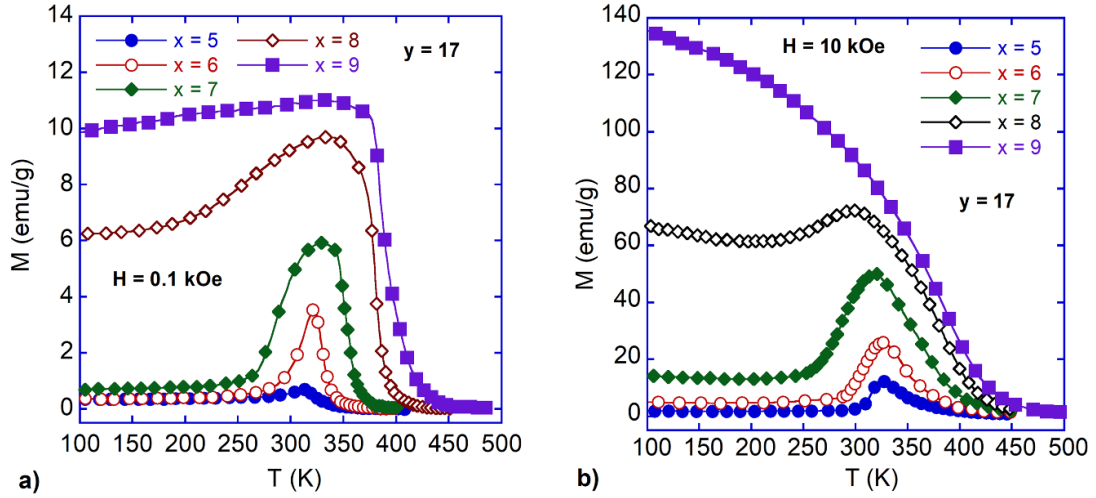


Hình 4.22. Giảm đồ XRD của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 5 - 9$ và $y = 17$.

Kết quả phân tích XRD ở nhiệt độ phòng đối với băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ có $x = 5 - 9$ và $y = 17$ được trình bày trên hình 4.22. Các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với hai loại cấu trúc là B2 và $L1_0$. Theo các kết quả nghiên cứu trước đây [123-126] sự hình thành các pha tinh thể trong hợp kim Ni-Co-Mn-Al khá phức tạp với nhiều loại cấu trúc như B2, 10 M, $L2_1$, $L1_0$. Khi chế tạo ở dạng khối, cấu trúc - austenite B2 thường xuất hiện và cấu trúc martensite $L1_0$ có thể được hình thành sau quá trình ủ khá dài [133]. Với hợp kim ở dạng băng, pha $L1_0$ có thể được hình thành trong quá trình làm nguội nhanh hoặc ủ ngắn [134]. Sự hình thành các pha tinh thể phụ thuộc rất lớn vào thành phần của hợp kim. Khi nồng độ Co và Al trong hợp kim cao thì pha austenite chiếm ưu thế. Đối với các băng hợp kim có nồng độ Al là 17 at.% khi nồng độ Co thấp thì pha martensite $L1_0$ chiếm ưu thế. Tỷ phần pha này giảm dần và được thay thế bằng pha austenite B2 khi nồng độ Co tăng. Điều này có nghĩa là, đặc tính austenite của hợp kim chiếm ưu thế ở nhiệt độ phòng với nồng độ Co cao.

Đường cong từ nhiệt, M(T) của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 5 - 9$ và $y = 17$ trong từ trường 0,1 kOe và 10 kOe được thể hiện trong hình 4.23. Có thể

thấy rằng tất cả các mẫu, ngoại trừ mẫu có $x = 9$, đều có sự chuyển pha cấu trúc martensite-austenite (M-A) rõ ràng thông qua sự tăng từ độ khi nhiệt độ tăng.



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.

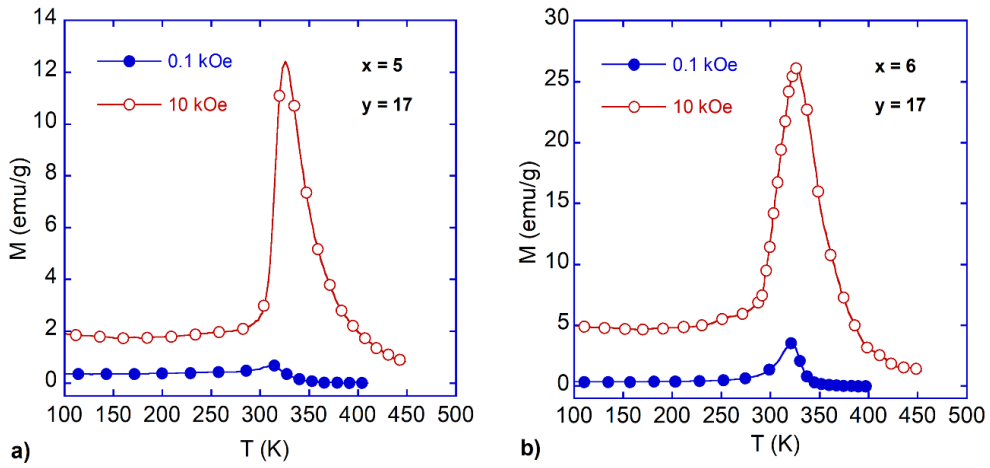
Các giá trị của các nhiệt độ T_s^A , T_f^A và T_C^A được liệt kê trong bảng 4.7. Tất cả T_s^A , T_f^A và T_C^A phụ thuộc nhiều vào nồng độ của Co. Ngoài nhiệt độ, từ trường ngoài còn ảnh hưởng đến sự chuyển pha cấu trúc M-A và sự chuyển pha thuận từ-sắt từ (FM-PM) của băng hợp kim.

Bảng 4.7. T_s^A , T_f^A , T_C^A , ΔT_{M-A} và ΔT_C^A của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 5 - 9$ và $y = 17$ trong từ trường 0,1 kOe và 10 kOe.

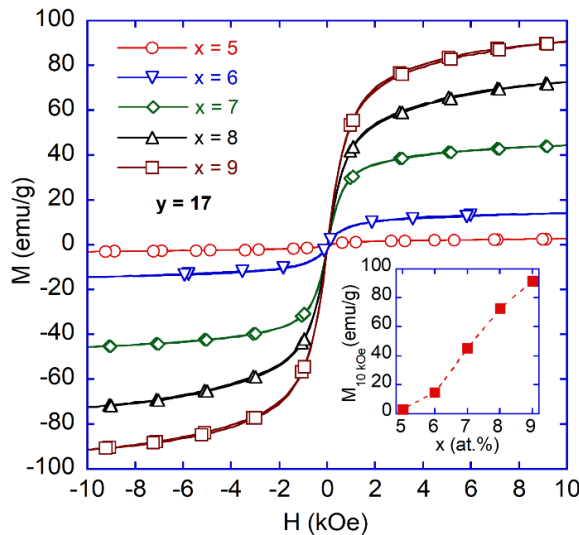
x (at%)	H = 0,1 kOe				H = 10 kOe				ΔT_C^A (K)
	T_s^A (K)	T_f^A (K)	ΔT_{M-A} (K)	T_C^A (K)	T_s^A (K)	T_f^A (K)	ΔT_{M-A} (K)	T_C^A (K)	
5	289	312	23	340	305	326	21	389	49
6	282	321	39	348	287	325	38	398	50
7	264	330	66	365	254	317	63	409	44
8	206	334	128	393	217	298	81	427	34
9	-	-	-	422	-	-	-	446	24

Điều này có thể thấy rõ hơn bằng cách vẽ đường cong $M(T)$ của cùng một mẫu với các từ trường khác nhau 0,1 và 10 kOe như trong hình 4.24. Theo hình 4.24 và bảng 4.5, có thể thấy rằng, khi nồng độ Co tăng thì T_s^A giảm đơn điệu trong cả hai từ trường thấp (0,1 kOe) và từ trường cao (10 kOe), trong khi T_f^A tăng trong từ trường thấp nhưng giảm trong từ trường cao. Còn đối với T_C^A , nó tăng theo nồng độ Co ở cả

từ trường thấp và từ trường cao. Độ rộng chuyển pha M-A, $\Delta T_{M-A} = T_f^A - T_s^A$, tăng khá mạnh khi tăng nồng độ Co trong cả từ trường thấp và từ trường cao. Đáng chú ý, sự chênh lệch T_C^A trong từ trường thấp và từ trường cao với cùng nồng độ Co, $\Delta T_C^A = T_C^A(0,1 \text{ kOe}) - T_C^A(10 \text{ kOe})$, có xu hướng giảm khi nồng độ Co tăng. Dựa trên kết quả thu được, có thể thấy pha austenite của hợp kim được tăng cường mạnh bởi cả nồng độ Co và cường độ từ trường. Với nồng độ Al là 17 at.%, nồng độ tới hạn của Co làm cản trở hoàn toàn sự hình thành pha martensite trong hợp kim có thể xấp xỉ là 9 at.%. Điều thú vị là sự chuyển pha cấu trúc M-A của hệ này xảy ra ở vùng nhiệt độ phòng, có thể gây ra hiệu ứng từ nhiệt nghịch đảo lớn, tạo ra tiềm năng đối với ứng dụng trong làm lạnh từ.



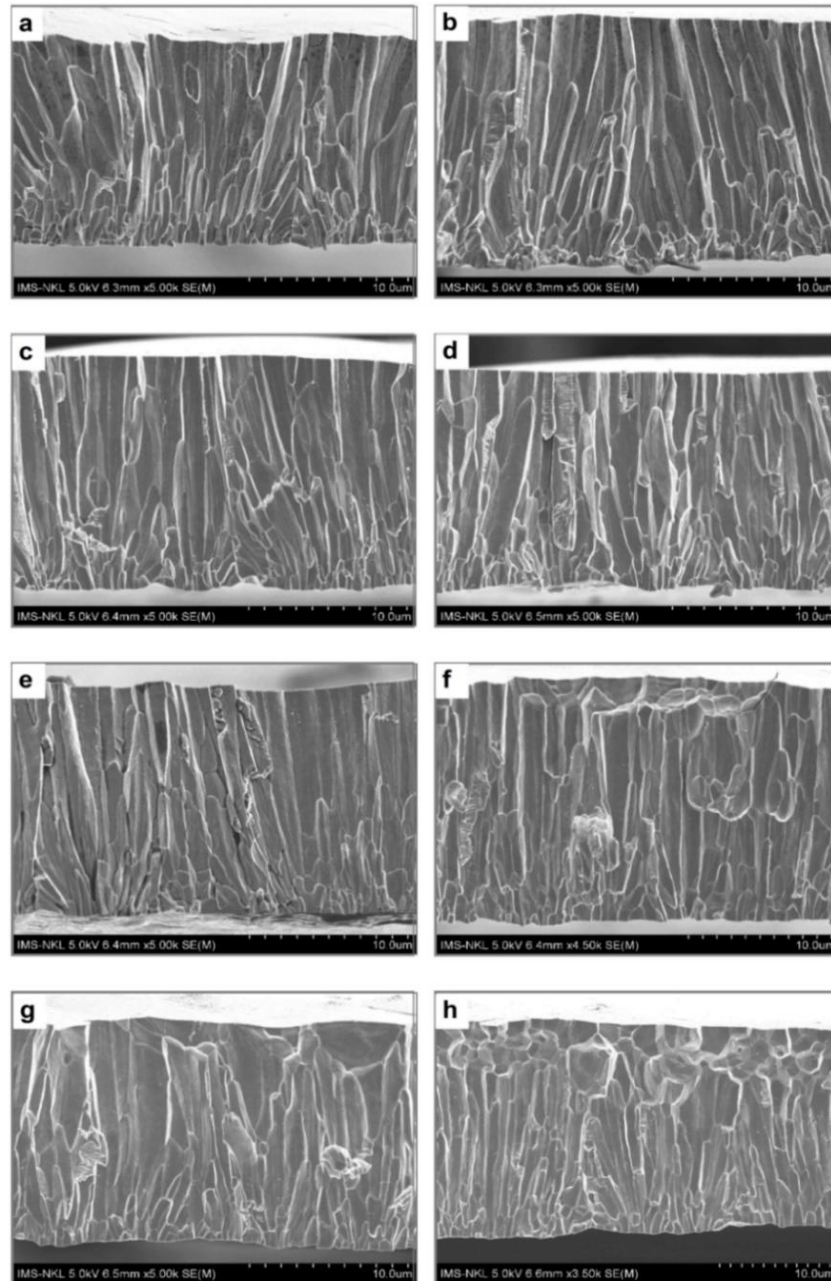
Hình 4.24. Đường $M(T)$ trong từ trường 0,1 kOe và 10 kOe đối với băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ có $y = 17$, $x = 5$ (a) và $x = 6$ (b).



Hình 4.25. Đường $M(H)$ ở nhiệt độ phòng của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 5 - 9$ và $y = 17$. Hình lồng vào cho thấy từ độ ở từ trường 10 kOe theo nồng độ Co.

Các phép đo từ trễ ở nhiệt độ phòng (hình 4.25) cho thấy lực kháng từ của băng $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 5 - 9$ và $y = 17$ là nhỏ ($H_c < 50 \text{ Oe}$) và từ độ bão hòa của

chúng tăng đáng kể theo nồng độ Co. Sự tăng từ độ này là do mômen từ của Co lớn hơn mômen từ của Ni. Mặt khác, Co làm tăng cường tương tác trao đổi và nâng T_C^A lên xa nhiệt độ phòng. Để thấy rõ hơn ảnh hưởng của mối tương quan giữa nồng độ Co và Al đến cấu trúc và tính chất từ, các băng hợp kim có nồng độ Al thấp hơn (16 at.%), $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ ($x = 6 - 10$ và $y = 16$), đã được nghiên cứu.

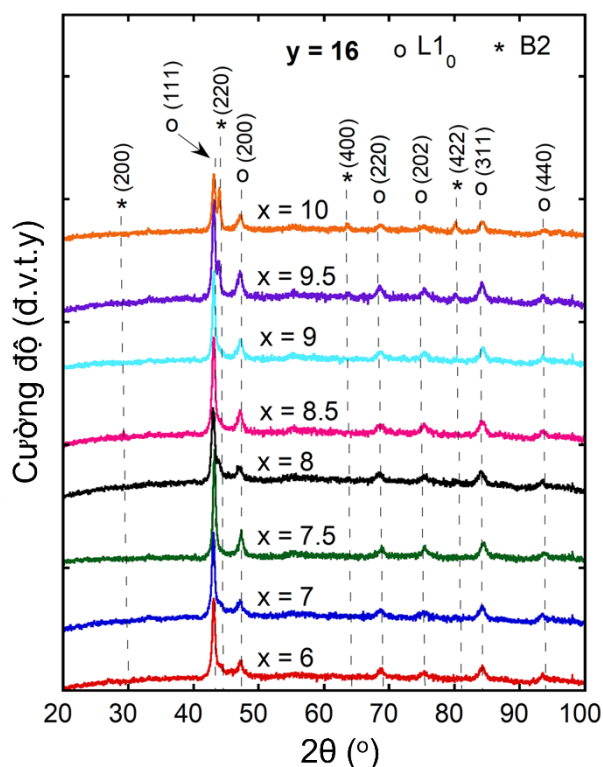


Hình 4.26. Ảnh SEM của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $y = 16$ và x thay đổi: $x = 6$ (a), $x = 7$ (b), $x = 7,5$ (c), $x = 8$ (d), $x = 8,5$ (e), $x = 9$ (f), $x = 9,5$ (g) và $x = 10$ (h).

Hình 4.26 thể hiện ảnh SEM tại mặt cắt ngang của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ ($x = 6 - 10$ và $y = 16$). Tương tự như ảnh SEM của các mẫu băng có nồng độ Al là 17 at.%, các băng có sự kết tinh có định hướng cao. Đối với các mẫu có nồng độ Co cao

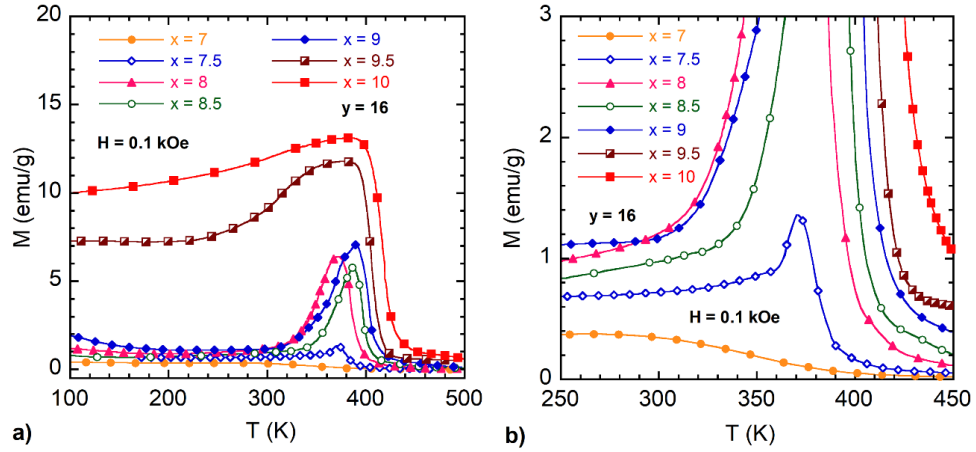
($x > 9$), chiều dài của hạt kết tinh có xu hướng giảm trong khi chiều rộng của chúng tăng lên. Sự thay đổi hình dạng và kích thước của hạt tinh thể này được cho là do sự tăng tỷ lệ pha austenite có cấu trúc lập phương bởi nồng độ Co. Sự phát triển của các hạt tinh thể lập phương có xu hướng làm giảm tỷ lệ chiều dài/chiều rộng so với các hạt có cấu trúc tứ giác của pha martensite.

Giải đồ XRD (hình 4.27) chỉ ra rằng ảnh hưởng của nồng độ Co đến sự hình thành cấu trúc tinh thể của các mẫu với $y = 16$ tương tự như ảnh hưởng của các mẫu với $y = 17$ như mô tả ở trên. Điều này có nghĩa là, trong các mẫu có nồng độ Al bằng 16 at.%, cả hai pha tinh thể martensite $L1_0$ và austenite B2 cùng tồn tại và xu hướng thay đổi thành phần của hai pha này là ngược nhau. Tỷ phần pha martensite $L1_0$ tăng lên, trong khi tỷ phần pha austenite B2 giảm khi nồng độ Co tăng.



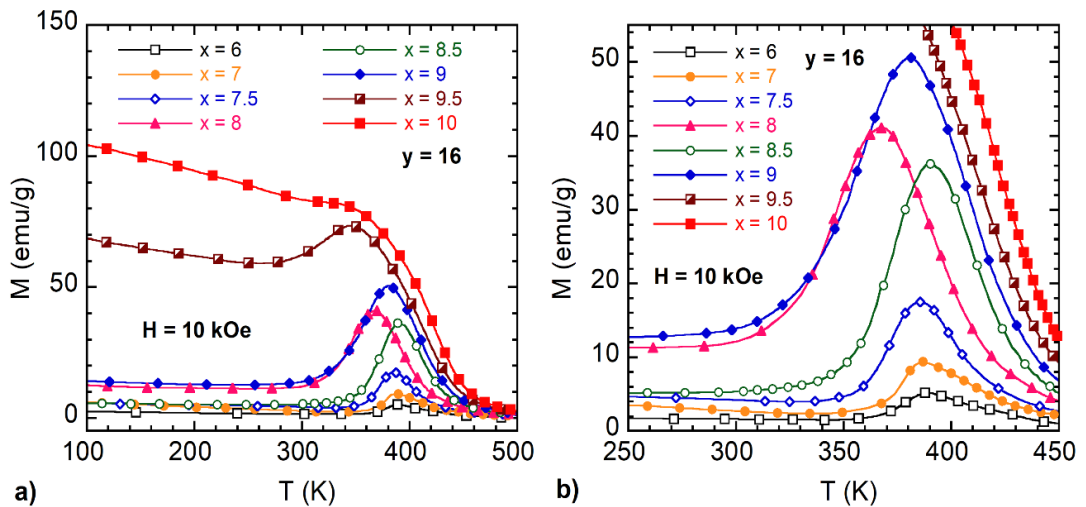
Hình 4.27. Giải đồ XRD ở nhiệt độ phòng của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 6 - 10$ và $y = 16$.

Đường cong $M(T)$ khi tăng nhiệt cho băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 7 - 10$ và $y = 16$ trong từ trường 0,1 kOe và vùng mở rộng của chúng xung quanh nhiệt độ chuyển pha được trình bày trong hình 4.28. Chúng ta có thể thấy rằng, tất cả các mẫu, ngoại trừ mẫu có $x = 7$, trải qua quá trình chuyển pha cấu trúc từ martensite sang austenite khi nhiệt độ tăng. Các mẫu đều có sự chuyển pha FM-PM của pha austenite trong khoảng từ 350 đến 450 K. Đáng chú ý, trong khi T_C^A có xu hướng tăng theo nồng độ Co thì T_S^A và T_F^A lại thay đổi không theo quy luật.



Hình 4.28. Các đường $M(T)$ của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $x = 7 - 10$ và $y = 16$ trong từ trường 0,1 kOe (a) và vùng mở rộng của chúng xung quanh nhiệt độ chuyển pha (b).

Ảnh hưởng của từ trường ngoài đến sự chuyển pha cấu trúc và chuyển pha từ cũng được nghiên cứu bằng cách đo sự phụ thuộc của từ độ vào nhiệt độ ở từ trường cao hơn ($H = 10$ kOe) như trong hình 4.29. Điều đáng chú ý là sự chuyển pha M-A trên các mẫu có nồng độ Co ($x = 6$ và 7) thấp cũng được quan sát thấy ở từ trường cao. Điều này có nghĩa là từ trường bên ngoài đã kích thích sự hình thành cấu trúc austenite trong hợp kim. Với nồng độ Co trong khoảng 6 - 9 at.%, quá trình chuyển pha cấu trúc M-A xảy ra hoàn toàn trên nhiệt độ phòng. Điều này có ý nghĩa đối với khả năng ứng dụng của các băng hợp kim này. Tất cả nhiệt độ T_s^A , T_f^A , T_C^A đều bị ảnh hưởng mạnh bởi từ trường. Từ trường có xu hướng dịch chuyển T_s^A , T_f^A về phía nhiệt độ thấp và T_C^A về phía nhiệt độ cao. T_s^A , T_f^A , T_C^A , ΔT_{M-A} và ΔT_{C^A} trong từ trường 0,1 kOe và 10 kOe của băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $x = 6 - 10$ và $y = 16$ được liệt kê trong bảng 4.8.



Hình 4.29. Đường $M(T)$ của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ có $x = 6 - 10$ và $y = 16$ trong từ trường 10 kOe (a) và vùng mở rộng của chúng xung quanh nhiệt độ chuyển pha (b).

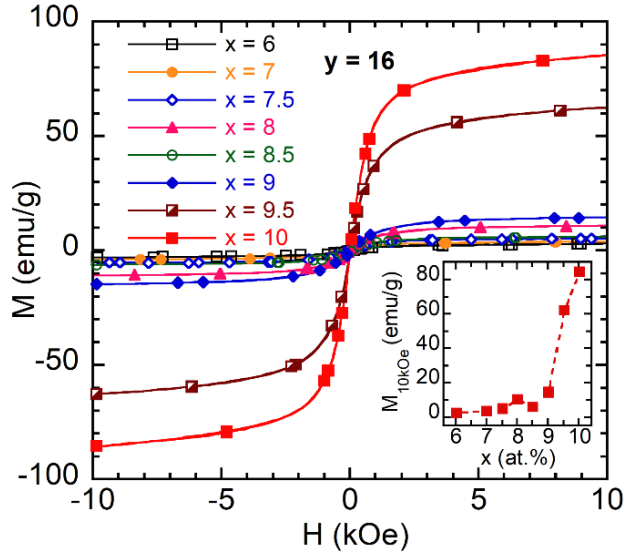
Căn cứ vào hình 4.28-4.29 và bảng 4.8, có thể thấy, T_s^A giảm dần khi x tăng từ 6 lên 8, sau đó tăng ở $x = 8,5$ và lại giảm với giá trị tiếp theo của x cho cả từ trường thấp và từ trường cao. Quy luật thay đổi của T_f^A với nồng độ Co không rõ ràng trong từ trường thấp. Với $x = 7,5$ và 8 thì T_f^A gần như không đổi, sau đó tăng khá nhanh ở $x = 8,5$ và 9 rồi giảm nhanh ở $x = 9,5$. Tuy nhiên, trong từ trường cao, quy luật biến đổi của T_f^A với nồng độ Co rất rõ ràng, nó giảm dần khi x tăng từ 6 đến 8, sau đó tăng rất mạnh và đạt giá trị cực đại tại $x = 8,5$, rồi giảm nhanh khi x tiếp tục tăng. Do đó, sự thay đổi T_s^A và T_f^A hay sự chuyển pha cấu trúc của hợp kim là bất thường trong khoảng nồng độ Co là 8 - 8,5 at.%. Sự bất thường này còn được biểu hiện bằng độ rộng chuyển pha ΔT_{M-A} . Trong cả từ trường thấp và từ trường cao ΔT_{M-A} tăng mạnh ở $x = 8$ sau đó giảm ở $x = 8,5$. Với các mẫu $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ có nồng độ Al là 18 at.%, sự bất thường này của chuyển pha cấu trúc M-A với nồng độ Co thay đổi cũng được quan sát thấy tương tự trong băng hợp kim với $x = 8$ và $y = 18$. Trong khi T_s^A và T_f^A có các điểm bất thường với nồng độ Co và Al nhất định, T_C^A của hợp kim có xu hướng tăng theo nồng độ Co đối với tất cả các nồng độ Al. Khi so sánh các mẫu có cùng nồng độ Co, T_C^A của chúng có xu hướng giảm khi nồng độ Al tăng. Đáng chú ý, độ lệch ΔT_C^A ở từ trường thấp và cao có xu hướng giảm khi nồng độ Co tăng.

Bảng 4.8. T_s^A , T_f^A , T_C^A , ΔT_{M-A} và ΔT_C^A của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ có $x = 6 - 10$ và $y = 16$ trong từ trường 0,1 kOe và 10 kOe.

x (at%)	H = 0,1 kOe				H = 10 kOe				ΔT_C^A (K)
	T_s^A (K)	T_f^A (K)	ΔT_{M-A} (K)	T_C^A (K)	T_s^A (K)	T_f^A (K)	ΔT_{M-A} (K)	T_C^A (K)	
6	-	-	-	-	366	388	22	436	-
7	-	-	-	388	361	386	25	438	50
7,5	360	370	10	392	354	384	30	440	48
8	305	371	66	400	302	368	66	443	43
8,5	337	386	49	411	345	390	45	446	35
9	310	389	79	423	309	380	71	449	26
9,5	230	375	145	431	275	346	71	452	21
10	-	-	-	447	-	-	-	456	9

Đường $M(H)$ ở nhiệt độ phòng của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ có $x = 6 - 10$ và $y = 16$ được biểu diễn trong hình 4.30. Tương tự như hệ $y = 17$, H_c của các băng hợp

kim nhỏ ($H_c < 50$ Oe). M_s của chúng thường tăng khi nồng độ Co tăng. Tuy nhiên, mức tăng này chậm trong khoảng $x = 6 - 8$, sau đó giảm xuống ở $x = 8,5$. Khi x tiếp tục tăng thì từ độ bão hòa lại tăng và tăng rất nhanh trong khoảng $x = 9 - 10$. Do đó, sự không đồng đều trong dải nồng độ Co từ 8 đến 8,5 at.% của hợp kim không chỉ được quan sát bằng phép đo từ nhiệt mà còn bằng phép đo từ trễ.



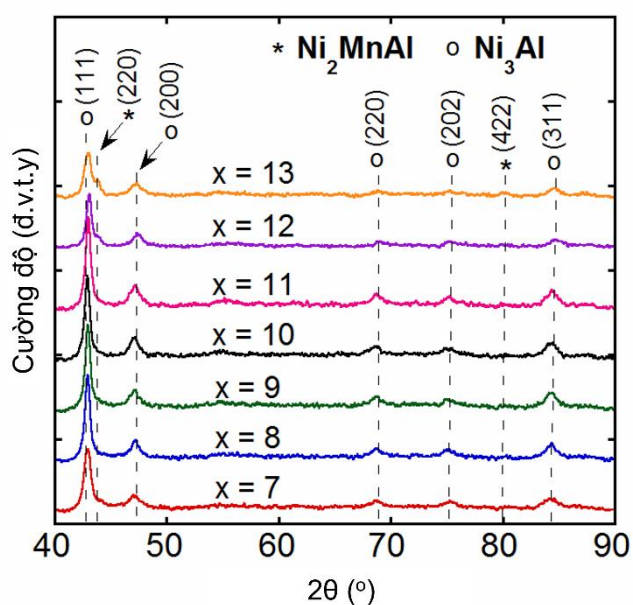
Hình 4.30. Các đường $M(H)$ ở nhiệt độ phòng của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ với $x = 6 - 10$ và $y = 16$. Hình lồng trong cho thấy từ độ ở $H = 10$ kOe của băng với nồng độ Co khác nhau.

Như vậy, cấu trúc và tính chất từ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y$ ($x = 5 - 10$, $y = 16 - 17$) đã được nghiên cứu. Các băng hợp kim nguội nhanh có sự định hướng cao với các hạt hình cột, có đường kính 2-3 μm và chiều dài khoảng 20 μm , gần như vuông góc với bề mặt băng hợp kim. Co có xu hướng tăng cường sự hình thành pha austenite và làm tăng nhiệt độ Curie của băng hợp kim trong phạm vi 340-450 K. Sự chuyển pha cấu trúc martensite-austenite (M-A) xảy ra trong các băng hợp kim với nồng độ Co và Al thích hợp. Với nồng độ Al là 17 at.%, sự chuyển pha cấu trúc M-A không được quan sát thấy khi nồng độ Co đạt 9 at.%. Đối với các băng hợp kim có nồng độ Al là 16 at.%, sự chuyển pha cấu trúc M-A không xuất hiện ở nồng độ Co cao hơn (> 10 at.%). Nhiệt độ và độ rộng của chuyển pha cấu trúc M-A phụ thuộc vào mối tương quan giữa nồng độ Co và Al. Sự thay đổi không đều về cấu trúc và tính chất từ của hợp kim xảy ra ở nồng độ Co hẹp (8 - 8,5 at.%). Nồng độ Co và Al có thể được điều chỉnh để quá trình chuyển pha cấu trúc diễn ra hoàn toàn trên nhiệt độ phòng nhằm cải thiện khả năng ứng dụng cho hợp kim. Từ trường bên ngoài ảnh hưởng rất mạnh đến chuyển pha cấu trúc và chuyển pha từ của hợp kim. Từ trường mạnh thúc đẩy sự hình thành pha austenite và làm tăng nhiệt độ chuyển pha sắt từ-thuận từ của hợp kim.

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

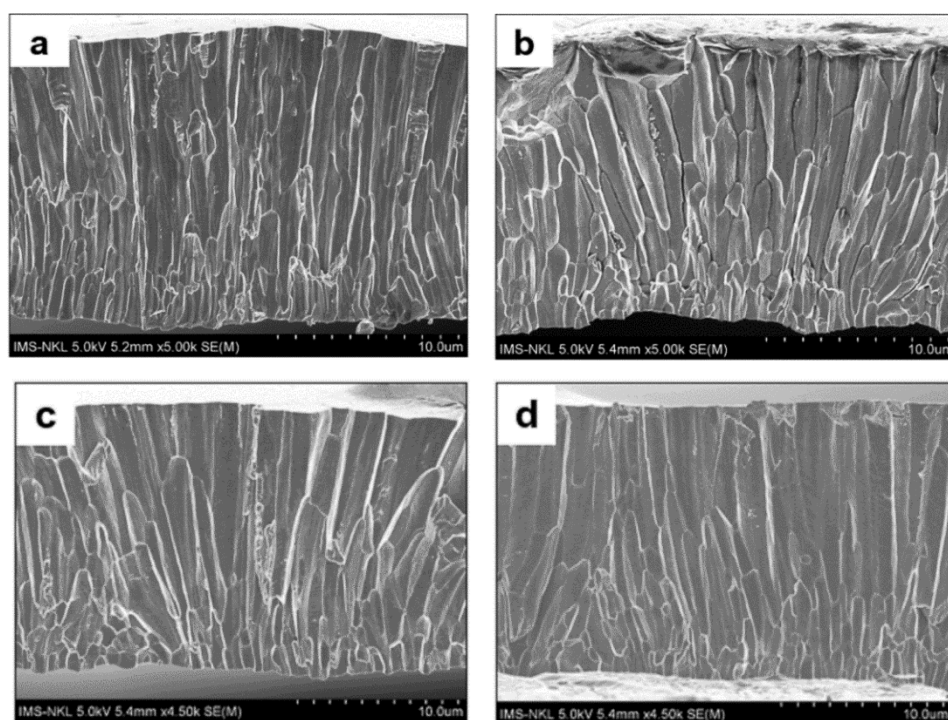
Kết quả nghiên cứu cấu trúc và tính chất từ của các băng hợp kim Ni-Co-Mn-Al với nồng độ Al trong khoảng 16 - 19 at.% và cho thấy rằng sự chuyển pha cấu trúc M-A có xu hướng dịch chuyển đến nhiệt độ cao hơn khi nồng độ Al giảm và nồng độ Al thấp hơn, nồng độ tới hạn của Co cao hơn để ngăn chặn hoàn toàn sự hình thành pha martensite trong hợp kim. Đối với mục đích ứng dụng thực tế, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc M-A hay hiệu ứng nhớ hình xảy ra, cần phải được tăng thêm đối với băng hợp kim. Mặt khác, các tính chất cơ học và khả năng chống ăn mòn của hợp kim cũng rất quan trọng đối với ứng dụng. Do đó, chúng tôi tiếp tục giảm nồng độ Al và nghiên cứu các tính chất cơ và khả năng chống ăn mòn ngoài các cấu trúc và tính chất từ của hợp kim. Các băng hợp kim trong nghiên cứu này có hợp phần $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_y$ ($x = 7 - 13, y = 15$).

Hình 4.31 biểu diễn giản đồ XRD của các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7 - 13$) được đo ở nhiệt độ phòng. Các đỉnh nhiễu xạ được xác định tương ứng với cấu trúc lập phương Ni_2MnAl (nhóm không gian $Fm\bar{3}m$) [JCPDS số 01-073-8904] và cấu trúc tứ giác Ni_3Al (nhóm không gian $P4/mmm$) [JCPDS số 00-021-0008]. Cấu trúc Ni_2MnAl lập phương tương ứng với pha austenite và cấu trúc Ni_3Al tứ giác tương ứng với pha martensite. Khi nồng độ Co tăng từ 7 đến 13 at.%, tỷ phần pha Ni_2MnAl tăng dần, trong khi đó tỷ phần pha Ni_3Al giảm. Điều này có nghĩa là pha martensite ảnh hưởng bởi nồng độ Co thấp trong khi pha austenite ảnh hưởng bởi nồng độ Co cao. Kết quả phân tích của chúng tôi về sự hình thành các pha tinh thể trong các băng hợp kim phù hợp với kết quả của các nhóm nghiên cứu khác [34-130].



Hình 4.31. Giản đồ XRD của các MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_y$ ($x = 7 - 13, y = 15$).

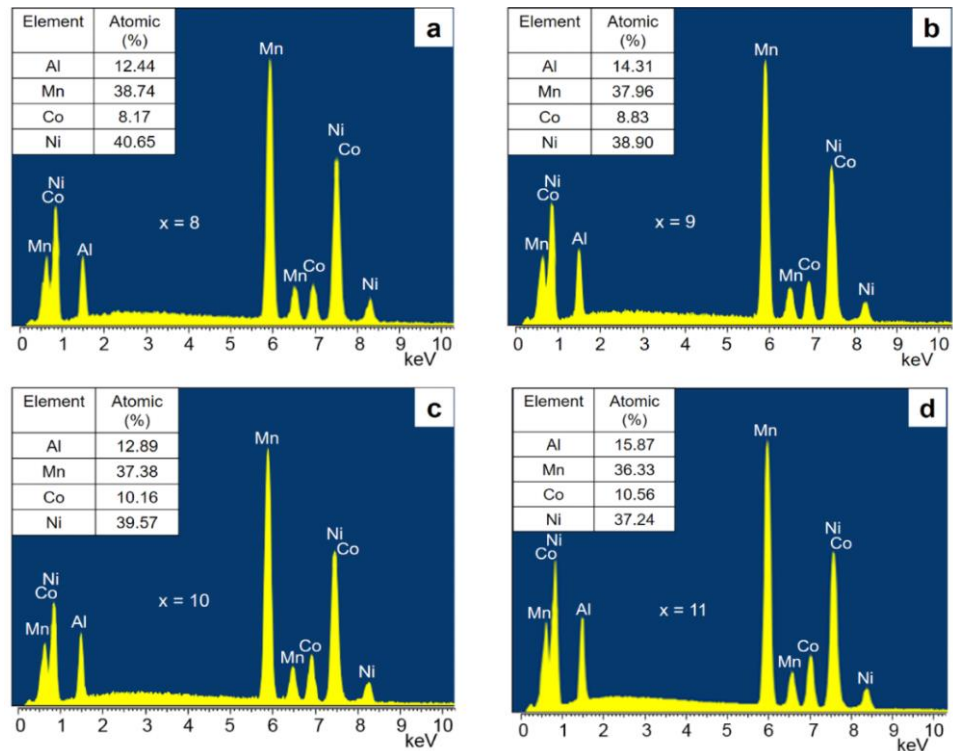
Ảnh SEM của mặt cắt ngang của một số băng hợp kim điển hình ($x = 8, 9, 10$ và 11) được trình bày trong hình 4.32. Có thể thấy rằng tất cả các băng hợp kim có sự kết tinh định hướng cao của các hạt hình cột vuông góc với bề mặt băng. Đường kính của các hạt tinh thể khoảng $1-3\text{ }\mu\text{m}$ và có xu hướng tăng nhẹ khi nồng độ Co tăng. Đáng chú ý là hầu hết các hạt tinh thể có chiều dài bằng độ dày của băng ($\sim 20\text{ }\mu\text{m}$), ngoại trừ các hạt gần bề mặt băng tiếp xúc với trống đồng. Tính dị hướng cao của cấu trúc này có lợi cho việc tạo ra ứng suất cao cần thiết cho ứng dụng của vật liệu nhớ hình sắt từ.



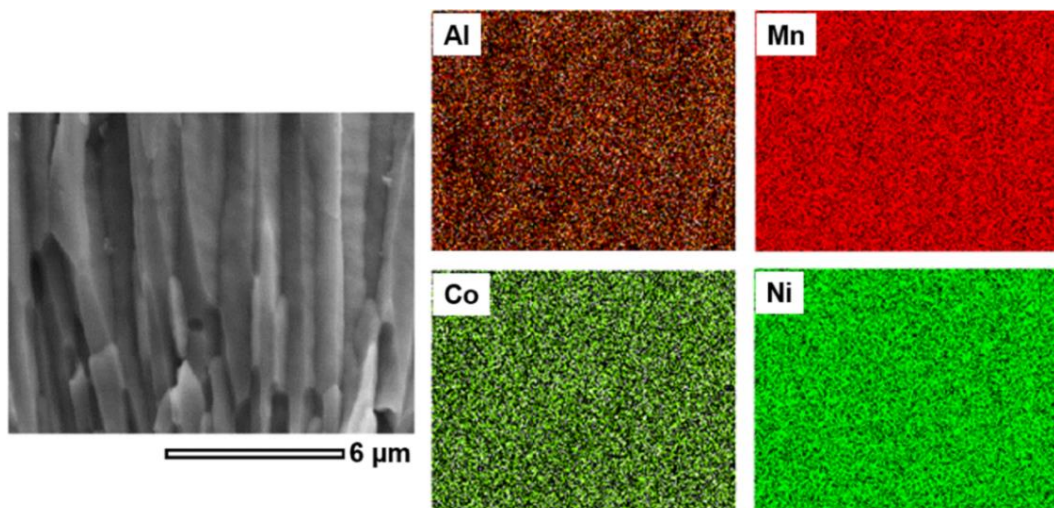
Hình 4.32. Ảnh SEM mặt cắt ngang của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$: $x = 8$ (a), $x = 9$ (b), $x = 10$ (c) và $x = 11$ (d).

Thành phần thực tế của các băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ ($x = 8 - 11$) đã được kiểm tra bằng phổ EDX (hình 4.33). Tất cả các đỉnh trong phổ EDX đều tương ứng với các nguyên tố Ni, Co, Mn và Al. Không phát hiện thấy đỉnh tạp chất nào. Tỷ lệ phần trăm nguyên tử của các nguyên tố thu được từ phổ EDX khá phù hợp với tỷ lệ phần trăm của các hợp phần danh định. Từ số liệu EDX, tỷ số e/a đối với các mẫu $x = 8, 9, 10$ và 11 được tính toán lần lượt là 7,93, 7,91, 7,87 và 7,69. Do đó, tỷ số e/a giảm khi nồng độ Co tăng. Theo các nghiên cứu trước đây, nhiệt độ chuyển pha cấu trúc M-A phụ thuộc vào tỷ số e/a và khoảng cách giữa các nguyên tử Mn-Mn [134-136]. Việc thay thế Co cho Ni làm giảm tỷ số e/a của các băng hợp kim. Kết quả là, sự hình thành pha austenite trong hợp kim tăng đáng kể khi nồng độ Co tăng. Hình 4.34 cho thấy sự phân bố các nguyên tố trong băng hợp kim cho một mẫu điển hình

với $x = 11$. Có thể thấy rằng, tất cả các nguyên tố Al, Mn, Co và Ni phân bố gần như đều trong băng hợp kim.



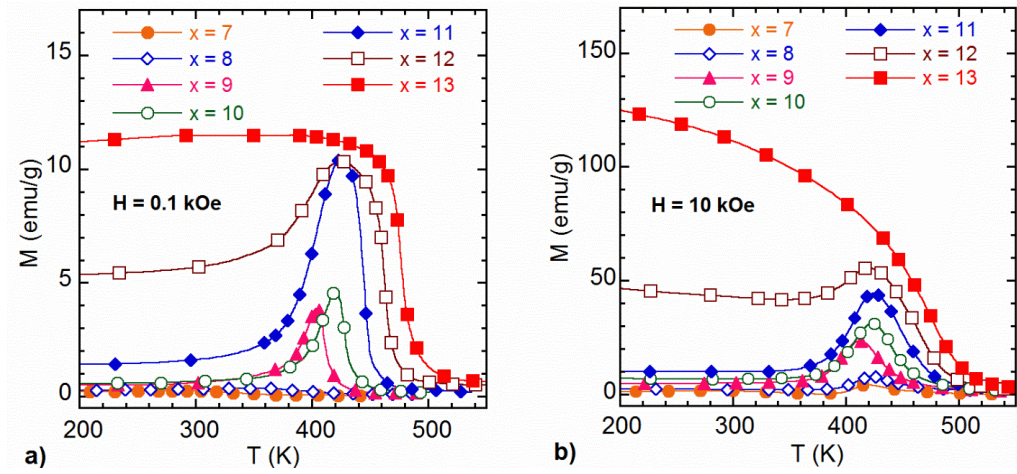
Hình 4.33. Phổ EDX của các MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$: $x = 8$ (a), $x = 9$ (b), $x = 10$ (c) và $x = 11$ (d).



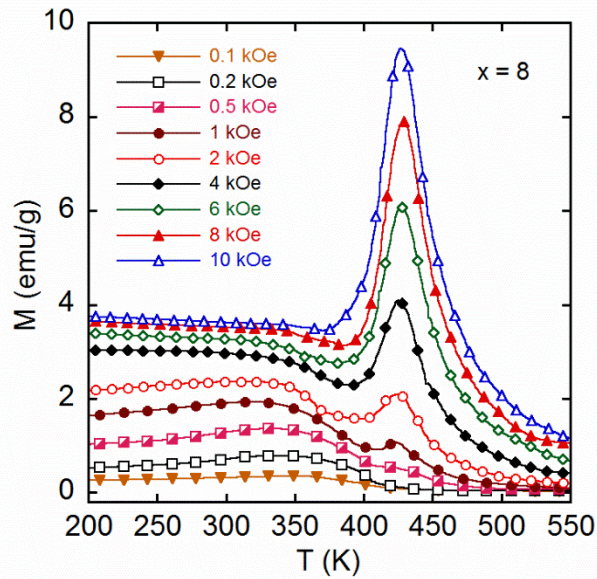
Hình 4.34. Sự phân bố nguyên tố của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 11$).

Đường $M(T)$ của các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7-13$) được đo trong các từ trường khác nhau là 0,1 và 10 kOe được trình bày trong hình 4.35. Ta có thể thấy rằng sự chuyển pha cấu trúc M-A được quan sát thấy trong các mẫu có nồng độ Co trong dải từ 7 đến 12 at.%. Đối với mẫu có nồng độ Co là 13 at.%, sự chuyển pha cấu trúc M-A không được quan sát thấy trong phạm vi nhiệt độ của phép đo (200-530

K). 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.



Hình 4.35. Đường $M(T)$ của các MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ trong từ trường: 0,1 kOe (a) và 10 kOe (b).



Hình 4.36. Đường $M(T)$ của MSMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ ($x = 7 - 13$) trong từ trường khác nhau.

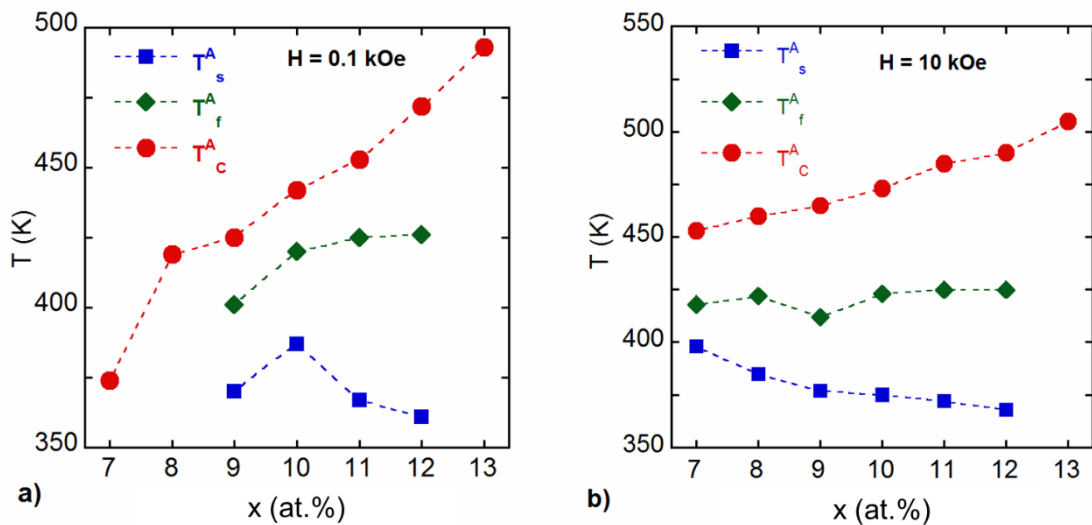
Hình 4.36 cho thấy đường $M(T)$ trong từ trường khác nhau của các băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ ($x = 8$). Có thể thấy rằng sự chuyển pha cấu trúc M-A chỉ xảy ra khi từ trường cao hơn 0,5 kOe. Sự chuyển pha cấu trúc này được quan sát rõ ràng hơn với từ trường ngoài cao hơn. Bên cạnh đó, độ rộng của chuyển pha cấu trúc M-A được mở rộng với từ trường ngoài cao hơn. T_s^A có xu hướng dịch chuyển về vùng nhiệt độ thấp, trong khi T_f^A hầu như không đổi khi từ trường tăng. Đối với T_C^A , nó tăng lên khi từ trường ngoài tăng. Do đó, từ trường ngoài thúc đẩy sự hình thành pha austenite. Ảnh hưởng của từ trường ngoài đến sự chuyển pha cấu trúc M-A của loại

vật liệu này cũng đã được các nhóm khác nghiên cứu và kết quả của họ tương tự [132-134]. Bảng 4.9 liệt kê các giá trị T_s^A , T_f^A và T_C^A của các băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7 - 13$) được xác định từ các đường $M(T)$ trong từ trường khác nhau là 0,1 và 10 kOe (hình 4.35).

Bảng 4.9. T_s^A , T_f^A và T_C^A của các MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7 - 13$) trong từ trường 0,1 và 10 kOe.

x (at%)	H = 0,1 kOe			H = 10 kOe		
	T_s^A (K)	T_f^A (K)	T_C^A (K)	T_s^A (K)	T_f^A (K)	T_C^A (K)
7	-	-	374	398	418	453
8	-	-	419	385	422	460
9	370	401	425	377	412	465
10	387	420	442	375	423	473
11	367	425	453	372	425	485
12	361	426	472	368	425	490
13	-	-	493	-	-	505

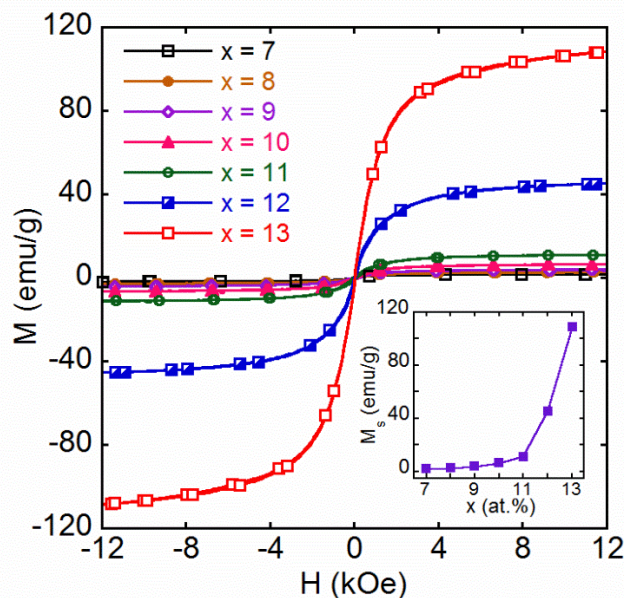
Để thấy rõ hơn sự phụ thuộc của các nhiệt độ chuyển pha cấu trúc vào nồng độ Co và từ trường ngoài, các số liệu trong bảng 4.9 được biểu diễn như trong hình 4.37. Nhìn chung, T_s^A có xu hướng giảm, trong khi T_f^A và T_C^A có xu hướng tăng khi nồng độ Co tăng trong cả hai trường hợp từ trường ngoài thấp và cao. Tuy nhiên, sự thay đổi theo nồng độ Co của các nhiệt độ này rõ ràng hơn ở từ trường thấp.



Hình 4.37. Sự phụ thuộc nồng độ Co vào T_s^A , T_f^A và T_C^A của băng hợp kim $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ trong từ trường: 0,1 kOe (a) và 10 kOe (b).

Quan sát trên hình 4.35a và hình 4.37a, ta có thể thấy rằng có một sự thay đổi bất thường của T_s^A trong phạm vi nồng độ Co từ 9 đến 10 at.%. T_s^A tăng khi nồng độ Co giảm từ 12 đến 10 at.%, nhưng giảm rất rõ khi nồng độ Co tiếp tục giảm xuống 9 at.%. Sự bất thường của T_s^A cũng được thấy trong các băng hợp kim Ni-Co-Mn-Al có nồng độ Al cao hơn (16, 17 và 18 at.%) và nồng độ Co thấp hơn (8 - 9 at.%). Đáng chú ý là quá trình 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 (bảng 4.9), đối với tất cả các nồng độ Co trong khoảng 7 - 12 at.%. Vùng nhiệt độ chuyển pha cấu trúc M-A hay hiệu ứng nhớ hình của các băng hợp kim Ni-Co-Mn-Al có nồng độ Co là 15 at.% tăng lên đáng kể so với các băng hợp kim cùng loại có nồng độ Al cao hơn là 16 - 18 at.%. Mặt khác, phạm vi nồng độ Co để duy trì chuyển cấu trúc này cũng được mở rộng đáng kể khi nồng độ Al giảm. Khi nồng độ Al giảm từ 19 xuống 15 at.%, nồng độ Co tối đa để tồn tại chuyển pha cấu trúc M-A tăng từ 5 lên 12 at.%. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi rất có ý nghĩa đối với ứng dụng của các hợp kim nhớ hình sắt từ này.

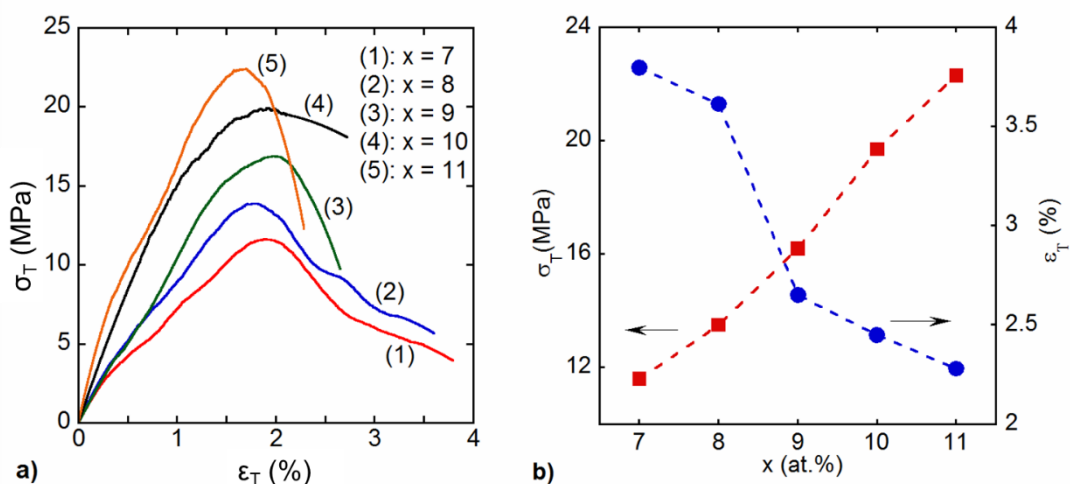
Các đường từ trễ $M(H)$ của các mẫu đã được nghiên cứu ở nhiệt độ phòng với từ trường cực đại là 12 kOe (hình 4.38). Tất cả các mẫu đều thể hiện tính từ mềm với H_c nhỏ. M_s (~ 12 kOe) của các băng hợp kim tăng đơn điệu theo nồng độ Co. Tuy nhiên, M_s tăng chậm với nồng độ Co thấp, từ 1,8 emu/g (với $x = 7$) đến 11 emu/g (với $x = 11$), và sau đó tăng nhanh đến 108 emu/g (với $x = 13$). Sự tăng M_s là do Co làm tăng tương tác trao đổi sắt từ và tỷ phần pha austenite ở nhiệt độ phòng.



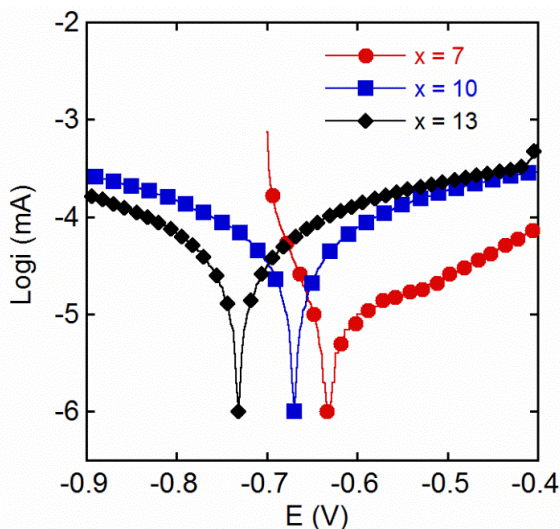
Hình 4.38. Đường $M(H)$ của MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7 - 13$).

Các tính chất cơ 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 4.39a). Có thể thấy rằng các đường

cong ứng suất - biến dạng khác nhau khi nồng độ Co thay đổi. Độ bền kéo (σ_T) và độ biến dạng (ϵ_T) của băng hợp kim được xác định từ các đường cong ứng suất - biến dạng và được vẽ trên hình 4.39b. 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%. Sự thay đổi về tính chất cơ học của hợp kim có thể là do sự thay đổi cấu trúc khi nồng độ Co thay đổi. Khi nồng độ Co tăng, hướng của tinh thể giảm và kích thước của tinh thể giảm. Điều này làm cản trở chuyển động của các lệch, dẫn đến giảm khả năng biến dạng và tăng độ bền của hợp kim.



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 $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7 - 11$).



Hình 4.40. Đường cong phân cực anốt của các MSMA $Ni_{50-x}Co_xMn_{35}Al_{15}$ ($x = 7, 10$ và 13) trong dung dịch NaCl 3,5%.

Khả năng chống ăn mòn của hợp kim đã được nghiên cứu trên một số mẫu điển hình ($x = 7, 10$ và 13) thông qua việc đo các đường cong phân cực anốt (hình 4.40). Tốc độ ăn mòn (CR) được tính toán từ các đường cong điện hóa này 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.%. CR của hợp kim hầu như không phụ thuộc vào nồng độ Co và có giá trị tương đối nhỏ. So với CR của các băng hợp kim nhớ hình Ni-Ti và Ni-Ti-Cu được chế tạo và đo trong cùng điều kiện, CR của băng hợp kim Ni-Co-Mn-Al gần như tương đương. Do đó, băng hợp kim này có thể được ứng dụng trong các môi trường thực tế như SMA Nitinol phổ biến.

Cấu trúc, tính chất từ, cơ và khả năng chống ăn mòn của các băng hợp kim nhớ hình sắt từ $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ ($x = 7 - 13$) đã được nghiên cứu. Các hạt tinh thể hình cột định hướng cao vuông góc với bề mặt của các băng hợp kim đã được quan sát thấy. Quá trình chuyển pha cấu trúc martensite-austenite (M-A) xảy ra hoàn toàn trên nhiệt độ phòng với nồng độ Co dao động từ 7 đến 12 at.%. Nhiệt độ Curie T_C^A và nhiệt độ kết thúc austenite T_f^A có xu hướng tăng trong khi nhiệt độ bắt đầu austenite T_s^A có xu hướng giảm khi nồng độ Co tăng. Từ trường bên ngoài ảnh hưởng đáng kể đến chuyển pha cấu trúc M-A và các quá trình chuyển pha từ của hợp kim. Các băng hợp kim thể hiện các tính chất cơ học tốt và khả năng chống ăn mòn cao. Các kết quả thu được cho thấy khả năng ứng dụng thực tế đối với các hợp kim nhớ hình sắt từ này.

Chúng tôi đã nghiên cứu một cách có hệ thống ảnh hưởng của Co và Al đến cấu trúc và tính chất từ của băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ với $x = 5 - 13$ và $Al = 15 - 19$. Nồng độ của cả Co và Al cao có xu hướng làm tăng sự hình thành pha austenite trong hợp kim. Ngược lại, pha martensite chiếm ưu thế khi nồng độ Co và Al giảm. Tuy nhiên, với mỗi giá trị nồng độ Al nhất định lại tồn tại những khoảng nồng độ Co khác nhau nên xuất hiện pha martensite. Nói cách khác, sự hình thành pha martensite và austenite phụ thuộc vào mối tương quan giữa nồng độ Co và Al. Nồng độ Al càng thấp thì nồng độ Co càng cao nên pha austenite chiếm ưu thế. Đáng chú ý là, nhiệt độ T_s^A có xu hướng tăng mạnh khi nồng độ Al giảm, nghĩa là quá trình chuyển pha M-A xảy ra ở vùng nhiệt độ cao hơn. Với nồng độ Al là 17, 18 và 19 at.%, nhiệt độ chuyển M-A của tất cả các băng hợp kim đều thấp hơn nhiệt độ phòng ($T_{\text{phòng}}$) với nồng độ Co từ 5 đến 7 at.%. Với nồng độ Al là 15 và 16 at.%, toàn bộ quá trình chuyển pha M-A xảy ra hoàn toàn trên nhiệt độ phòng với nồng độ Co từ 7,5 đến 12 at.%. Như vậy, quá trình chuyển pha M-A trong hệ hợp kim này có thể được kiểm soát bằng nồng độ của Co và Al. Từ trường bên ngoài ảnh hưởng đáng kể đến chuyển pha cấu trúc M-A và các quá trình chuyển pha từ của hợp kim. Các băng hợp kim đều thể hiện tính từ mềm ($H_c < 100$ Oe).

Kết luận chương 4

Cấu trúc, tính chất từ, cơ và khả năng chống ăn mòn của các băng hợp kim nhớ hình từ tính nền Ni-Mn: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ ($x = 17 - 21$), $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ ($x = 0 - 8$), $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ ($x = 5 - 13$ và $\text{Al} = 15 - 19$) đã được chế tạo và khảo sát một cách hệ thống. Qua đó rút ra các kết luận sau:

- Với các băng hợp kim $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$, khi nồng độ Ga tăng, tỷ phần pha austenite giảm dần trong khi đó tỷ phần pha martensite tăng lên. Việc pha thêm Co làm tăng sự hình thành pha austenite trong băng hợp kim. Đối với băng $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ ($x = 5 - 13$ và $\text{Al} = 15 - 19$), nồng độ của cả Co và Al cao có xu hướng làm tăng sự hình thành pha austenite trong hợp kim. Ngược lại, pha martensite chiếm ưu thế khi nồng độ Co và Al giảm.

- T_s^M , T_f^M và T_C^A của băng hợp kim $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ tăng lên khi nồng độ Ga tăng. Khi thay thế Co cho Ni, T_s^M , T_f^M của băng hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ giảm, trong khi đó T_C^A tăng từ 355 lên 432 K. Nhiệt độ chuyển pha cấu trúc M-A của hợp kim $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ xuất hiện trong dải nhiệt độ từ 150 đến 430 K và nhiệt độ này tăng lên khi giảm nồng độ Co và Al. T_C^A cũng tăng lên khi tăng nồng độ Co và giảm nồng độ Al. Nhiệt độ T_s^A có xu hướng tăng mạnh khi nồng độ Al giảm, nghĩa là quá trình chuyển pha M-A xảy ra ở vùng nhiệt độ cao hơn. Nồng độ Co, Ga và Al có thể được điều chỉnh để quá trình chuyển pha cấu trúc diễn ra hoàn toàn trên nhiệt độ phòng nhằm cải thiện khả năng ứng dụng cho hợp kim.

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

- Từ trường ngoài ảnh hưởng rất mạnh đến chuyển pha cấu trúc M-A và quá trình chuyển pha từ của hợp kim. Biên độ của quá trình chuyển pha martensite-austenite giảm khi từ trường tăng.

- Các băng hợp kim thể hiện các tính chất cơ học tốt với độ biến dạng kéo là $\epsilon_T = 3,8\%$ và tốc độ ăn mòn thấp nhất là $CR = 0,82 \times 10^{-2}$ mm/năm. Các kết quả thu được cho thấy khả năng ứng dụng thực tế đối với các hợp kim nhớ hình từ tính này.

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:

- + $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ ($x = 0 - 20$)
- + $\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{A}_{16,667}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ ($A = \text{Hf, Nb, Co, Cr và Ga}$)
- + $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ ($x = 17 - 21$)
- + $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ ($x = 0 - 8$)
- + $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ ($x = 5 - 13; y = 15 - 19$)

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 $\text{Ni}_{30}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}$ 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) $\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ti}_{16,667}\text{Zr}_{16,667}\text{A}_{16,667}$ có độ biến dạng thấp hơn so với các SMA $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ 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 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$, 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 K.

- 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 K.

KIẾN NGHỊ

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

1. Nghiên cứu để làm tăng độ biến dạng phục hồi của các hợp kim nhớ hình entropy cao nền Ni-Ti.
2. Nghiên cứu để làm tăng cơ tính tốt của các băng hợp kim nhớ hình từ tính nền Ni-Mn.

DANH MỤC 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 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ ($x = 5 - 9$, $y = 18 - 19$) 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 Ti-NiCu 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 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ 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. 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.
7. Nguyen Huy Dan, Kieu Xuan Hau, Nguyen Hai Yen, Pham Thi Thanh, Nguyen Huy Ngoc, Dang Doan Nui, Tran Dang Thanh, 2021, Investigation of shape memory effect in Ni-Ti based alloys, *Communications in Physics*, 31, pp. 343-352.
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 Hâu, 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 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ ($x = 7 - 13$, $y = 15$), *Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc (SPMS)*, pp. 76-81.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Cismasiu C., *Shape Memory Alloys*, Published in Croatia, 2010.
- [2]. Ganesh S., Kim T.H., Kim S.Y., 2021, An Intermetallic NiTi-based shape memory coil spring for actuator technologies, *Metals*, 11, pp. 1212.
- [3]. Clithy E., Ph.D, 2020, Application of Shape Memory Alloy, *Science Insights*, 33, pp. 167-174.
- [4]. Wen C., Yu X., Zeng W., Zhao S., Wang L., Wan G., Huang S., Grover H., Chen Z., 2018, Mechanical behaviors and biomedical applications of shape memory materials: A review, *AIMS Materials Science*, 5, pp. 559-590.
- [5]. Ölander A., 1932, An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys, *American Chemical Society*, 54, pp. 3819.
- [6]. Wu M., Xiao Y., Hu Z., Liu R., Ma C., 2022, Enhanced superelasticity of Cu-Al-Ni shape memory alloys with strong orientation prepared by horizontal continuous casting, *Frontiers of Materials Science*, 16, pp. 220616.
- [7]. Shilei Z., Kun Z., Fuwen W., 2020, Microstructure and Phase Transition Characteristics of NiTi Shape Memory Alloy, *Journal of Physics: Conference Series*, 1653, pp. 012045.
- [8]. Ullakko K., Huang J.K., Kantner C., O’Handley R.C and Kokorin V.V., 1996, Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals, *Applied Physics Letters*, 69, pp. 1966.
- [9]. Ferretto I., Kim D., Lee W.J., Hosseini E., Ventura N.M., A. Sharma A., Sofras C., Capek J., Polatidis E., Leinenbach C., 2023, Shape memory and mechanical properties of a Fe-Mn-Si-based shape memory alloy: Effect of crystallographic texture generated during additive manufacturing, *Materials & Design*, 229, pp. 111928.
- [10]. Biesiekierski A., Wang J., Gepreel M.A.H., Cuie Wen, 2012, A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, *Acta Biomaterialia*, 8, pp. 1661-1669.
- [11]. Balasubramanian M., Srimath R., Vignesh L., Rajesh S., 2021, Application of shape memory alloys in engineering - A review, *Journal of Physics: Conference Series*, 2054, pp. 012078.
- [12]. Kainuma R., 2018, Recent Progress in Shape Memory Alloys, *Materials Transactions*, 59, pp. 327.

- [13]. Nespoli A., Villa E., Besseghini S., 2011, Characterization of the martensitic transformation in $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ alloys through pure thermal measurements, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, pp. 644-647.
- [14]. Fan G., Zhou Y., Otsuka K., Ren X., Suzuki T., Yin F., 2019, Comparison of the two relaxation peaks in the $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 521, pp. 178-181.
- [15]. Khan A., Mohsin M., Abdul W., 2017, Development and characterization of Nickel-Titanium-Zirconium shape memory alloy for engineering applications, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 58, pp. 509-515.
- [16]. Zarinejad M., Liu Y., White T.J., 2008, The crystal chemistry of martensite in NiTiHf shape memory alloys, *Intermetallics*, 2008, 16, pp. 876-883.
- [17]. Firstov G.S., Kosorukova T.A., Koval Y.N., Odnosum V.V., 2014, High entropy shape memory alloys, *Materials Today: Proceedings*, 2S, pp. S499-S504.
- [18]. She A.Q, Gupta D.C, 2021, Quaternary Heusler alloys a future perspective for revolutionizing conventional semiconductor technology, *Journal of Alloys and Compounds*, 871, pp. 159560.
- [19]. Mashirov A.V., Irzhak A., Koshelev A.V., Andreev N.V., Kolesov K.A., Kamantsev A., Shavrov V.G., 2020, Shape memory effect in microsize sample of Ni-Mn-Ga-Cu Heusler alloy, *Physics of the Solid State*, 62, pp. 968-971.
- [20]. Yıldırım O., Yuce S., Bruno N.M., Doğan E.K., Yurtseven H., Duman E., Emre B., 2022, Investigation of the complex magnetic behavior of $\text{Ni}_{46.86}\text{Co}_{2.91}\text{Mn}_{38.17}\text{Sn}_{12.06}$ (at.%) magnetic shape memory alloy at low temperatures, *Physica Scripta*, 97, pp. 085806.
- [21]. Bachagha T., Ren W., Sunol J., Jing C., 2022, Microstructure characterization, structure and magnetic properties of Ni-Mn-Sn shape memory alloys, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147, pp. 2147-2154.
- [22]. Kihara T., Xu X., Miyake A., Kinoshita Y., Tokunaga M., Adachi Y., Kanomata T., 2020, High-field magnetization and magnetic phase diagram of metamagnetic shape memory alloys $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{31.5}\text{Ga}_{18.5}$ ($x = 9$ and 9.7), *Scripta Materialia*, 181, pp. 25-29.
- [23]. Pfeuffer L., Gracia-Condal A., Gottschall T., Koch D., Faske T., Bruder E., Lemke J., Taubel A., Ener S., Scheibel F., Durst K., Skokov K., Manosa L., Planes A., Gutfleisch O., 2021, Influence of microstructure on the application of Ni-Mn-In

- Heusler compounds for multicaloric cooling using magnetic field and uniaxial stress, *Acta Materialia*, 217, pp. 11715.
- [24]. L'opez G., S'anchez V., Recarte V., Rodr'iguez J.A., Unzueta I., Garc'ia J., Plazaola F., Roca P., 2021, Effect of high energy ball-milling on the magnetostructural properties of a $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 858, pp. 158350.
- [25]. Khan M., Dubenko I., Stadler S., Ali N., 2008, Magnetostructural phase transitions in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sb}_{25-x}$ Heusler alloys, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, pp. 235204.
- [26]. Wuming J., Suiyuan C., Luting W., Fanmin S., Xinru S., Dongrui Y., 2021, Microstructure and properties of Ni-Co-Mn-Al magnetic shape memory alloy prepared by direct laser deposition and heat treatment, *Optics and Laser Technology*, 141, pp. 107119.
- [27]. Nayak AK., Suresh KG., Nigam AK., 2009, Giant inverse magnetocaloric effect near room temperature in Co substituted NiMnSb Heusler alloys, *Journal of Physics D*, 42, pp. 035009.
- [28]. Sahoo R., Kumar DM., Arvindha B.D., Suresh K., Nigam G., Manivel AK., Raja M., 2013, Effect of annealing on the magnetic, magnetocaloric and magnetoresistance properties of Ni-Co-Mn-Sb melt spun ribbons, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 347, pp. 95-100.
- [29]. Xuan H.C., Liu S.L., Wu Y.F., Cao T., Xie Z.G., Liang X.H., Han P.D., Chen F.H., Zhang C.L., Wang D.H., Du Y.W., 2019, Martensitic transformation and magnetoresistance in $\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{44-x}\text{Co}_x\text{Al}_{16}$ Heusler alloys, *Solid State Communications*, 294, pp. 11-15.
- [30]. Xuan H.C., Cao T., Liu S., Wang L., Xie Z., Liang X., Chen F., Han P., 2019, The effect of Co on elastocaloric and mechanical properties of Ni-Co-Mn-Al alloys, *Solid State Communications*, 301, pp. 113706.
- [31]. Umetsu R.Y., Ando H., Yamashita S., Endo K., Nishihara H., Kainuma R., Kanomata T., Ziebeck K.R.A., 2013, Realization of magnetic field-induced reversible martensitic transformation in NiCoMnGa , *Journal of Alloys and Compounds*, 579, pp 521-528.
- [32]. Fabbrici S., Albertini F., Paoluzi A., Bolzoni F., Cabassi R., Solzi M., 2009, Reverse magnetostructural transformation in Co-doped NiMnGa multifunctional alloys, *Applied Physics Letters* 95, pp. 022508.

- [33]. Jiang Y., Li Z., Li Z., Yang Y., Yang B., Zhang Y., Esling C., Zhao X., Zuo L., 2017, Magnetostructural transformation and magnetocaloric effect in Mn-Ni-Sn melt-spun ribbons, *The European Physical Journal Plus*, 132, pp. 42.
- [34]. Lyange M.V., Khovaylo V., Singh R., Srivastava S.K., Chatterjee R., Varga L.K., 2014, Phase transitions and magnetic properties of Ni(Co)-Mn-Al melt-spun ribbons, *Journal of Alloys and Compounds*, 586, pp. 218-221.
- [35]. Trịnh Xuân Thắng, 2009, *Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của màng mỏng nhớ hình NiTi chế tạo bằng phương pháp đồng phún xạ*, Luận văn thạc sĩ khoa học vật liệu, Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS) - Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [36]. Trần Đình Nghiêm, 2008, *Chế tạo và nghiên cứu tính chất từ và nhiệt độ chuyển pha martensite của một số hợp kim nhớ hình từ $Ni_2MnGa_xAl_{1-x}$ ($x = 0 - 1$)*, Luận văn thạc sĩ khoa học vật liệu, Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS) - Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [37]. Hồ Ký Thanh, 2014, *Nghiên cứu chế tạo vật liệu siêu đàn hồi hệ NiTi*, Luận án tiến sĩ kỹ thuật vật liệu, Trường Vật liệu - Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [38]. Hoàng Ngọc Quý, 2020, *Nghiên cứu mô phỏng và ứng dụng vật liệu hợp kim nhớ hình*, Luận văn thạc sĩ khoa học vật liệu, Khoa Cơ học kỹ thuật và Tự động hóa - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [39]. Oyedepo S.O., Dirisu J.O., N. Udoeye N.E., Fayomi O.S., Progresses on green and smart materials for multifaceted applications, *Handbook of Smart Materials, Technologies, and Devices*, pp. 1439-1466
- [40]. Sozinov A., Yakovenko P., Ullakko K., 2001, Large magnetic-field-induced strains in Ni-Mn-Ga alloys due to redistribution of martensite variants, *European Magnetic Materials and Applications*, 373, pp. 35-39.
- [41]. Chopra H.D., Ji C., Kokorin V., 2000, Magnetic-field-induced twin boundary motion in magnetic shape-memory alloys, *Physical Review B*, 61, pp. R14913.
- [42]. Lagoudas D.C., 2008, Shape memory alloy modeling and engineering applications, *Department of Aerospace Engineering Texas A&M*, University College Station TX, USA.
- [43]. Capsoni C., 2009, One way and two way-shape memory effect: Thermo-mechanical characterization of Ni-Ti wires, *Engineering Materials Science*, pp. 1-12.

- [44]. Buehler W. J., Wang F. E., 1968, A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering, *Ocean Engineering*, 1, pp. 105-120.
- [45]. Zainu H., 2014, Mechanical testing and properties of materials, *Mechanical Behavior of Materials*, pp. 39-61.
- [46]. Campbell F., Cunliffe J., Darcey J., 2021, Current technology in endodontic instrumentation: advances in metallurgy and manufacture, *British Dental Journal*, 231, pp. 49-57.
- [47]. Buehler W.J., Gilfrich J.V., Wiley R.C., 1963, Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi, *Applied Physics*, 34, pp. 1475.
- [48]. Wang F.E., Buehler W.J., Pickart S.J., 1965, TiNi's unique crystal structure and martensite transition, *Journal of Applied Physics*, 36, pp. 3232.
- [49]. Melton K., Simpson J., Duerig T., 1986, A new wide lagged shape memory alloy based on NiTi and its applications, *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transforms, ICOMAT-86*.
- [50]. Kainuma R., Takahashi S., Ishida K., 1996, Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu-Al-Mn alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 23, pp. 2187.
- [51]. Kainuma R., Imano Y., Ito W., Sutou Y., Morito H., Okamoto S., Kitakami O., Oikawa K., Fujita A., Kanomata T., Ishida K., 2006, Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation, *Nature*, 439, pp. 957.
- [52]. Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R., Sutou Y., Omori T., Ishida K., 2010, Ferrous polycrystalline shape-memory alloy showing huge superelasticity, *Science*, 327, pp. 1488.
- [53]. Omori T., Ando K., Okano M., Xu X., Tanaka Y., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., 2011, Superelastic effect in polycrystalline ferrous alloys, *Science*, 333, pp. 68-71.
- [54]. Firstov G., Timoshevski A., Kosorukova T., Koval Y., Matviychuk Y., Verhovlyuk P., 2015, Electronic and crystal structure of the high entropy TiZrHfCoNiCu intermetallics undergoing martensitic transformation, *MATEC Web of Conferences*, 33, pp. 06006.
- [55]. Wang Y., Venezuela J., Dargusch M., 2021, Biodegradable shape memory alloys: Progress and prospects, *Biomaterials*, pp. 121215.

- [56]. Ganesh S., Kim T.H., Kim S.Y., 2021, An Intermetallic NiTi-based shape memory coil spring for actuator technologies, *Metals*, 11, pp. 1212.
- [57]. Shilei Z., Kun Z., Fuwen W., 2020, Microstructure and phase transition characteristics of NiTi shape memory alloy, *Journal of Physics: Conference Series*, 1653, pp. 012045.
- [58]. Sureshkumar M., Mohan M.S., Review on manufacturing and development of Ni-Ti shape memory alloys, *Advances in Materials Research*, pp. 859-865.
- [59]. Patel S.K., Behera A., 2022, Evolution of phases and their influence on shape memory effect by varying sintering parameters of NiTi alloys, *Metals and Materials International*, 28, pp. 2691-2705.
- [60]. Gou L., Liu Y., Teng. Y., 2014, An investigation on the crystal structures of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ shape memory alloys based on density functional theory calculations, *Intermetallics*, 53, pp. 20-25.
- [61]. Frenzel J., George E.P., Dlouhy A., Somsen C., Wagner M., Eggeler G., 2010, Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys, *Acta Materialia*, 58, pp. 3444-3458.
- [62]. Tong H.C., Wayman M., 1974, Some stress-temperature-energy relationships for thermoelastic martensitic transformations, *Scripta Metallurgica*, 8, pp. 90451.
- [63]. Wen S., Liu Y., Zhou Y., Zhao A., Yan C., Shi Y., 2021, Effect of Ni content on the transformation behavior and mechanical property of NiTi shape memory alloys fabricated by laser powder bed fusion, *Optics & Laser Technology*, 134, pp. 106653.
- [64]. Radhamani R., Muralidharan B., 2023, The effect of copper on phase transformation, microstructure and mechanical characterization of $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$ shape-memory alloy, *Journal of Materials Design and Applications*, 237, pp. 1137-1145.
- [65]. Arajo C., Silva N., Silva M. and Gonzalez C., 2011, A comparative Study of Ni-Ti and Ni-Ti-Cu Shape Memory Alloy Processed by Plasma Melting and Injection Molding, *Materials and Design*, 32, pp. 4925-4930.
- [66]. Lethabane M.L., Olubambi P.A., Chikwanda H.K., 2015, Corrosion behaviour of sintered Ti-Ni-Cu-Nb in 0.9% NaCl environment, *Journal of Materials Research and Technology*, 4, pp. 367-376.

- [67]. Zhang Y., Jiang S., Zhu X., ZhaoYa., Liang Y., Sun D., 2017, Influence of Fe addition on phase transformation behavior of NiTi shape memory alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27, pp. 1580-1587.
- [68]. Zhao Y., Jiang S., Zhang, Yan Q., Liang Y., 2017, Influence of Fe addition on phase transformation, microstructure and mechanical property of equiatomic NiTi shape memory alloy, *Acta Metallurgica Sinica*, 30, pp. 762-770.
- [69]. Yi X., Wang H., Sun B., Sun K., Gao W., 2019, The crystallization process, microstructure, martensitic transformation and mechanical properties of Ti-Ni-Zr alloy ribbons, *Journal of Alloys and Compounds*, 778, pp. 542-553.
- [70]. Feng Z.W., Gao B.D., 2001, Influence of Zr additions on shape-memory effect and mechanical properties of Ni-rich NiTi alloys, *Conference: International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, 394, pp 365-368.
- [71]. Potapov P., Shelyakov A.V., Gulyaev A., Svistunov L., Matveeva N., Hodgson D., 1997, Effect of Hf on the structure of Ni-Ti martensitic alloys, *Materials Letters*, 32, pp. 247-250.
- [72]. Wu K.H., Pu Z. J., 1995, Martensite transformation of $\text{Hf}_x\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{50}$ shape memory alloys, *Journal de Physique IV*, 05, pp. 801.
- [73]. Han S.D., Zou W.H., Jin S., Zhang Z., Yang D.H., 1995, The studies of the martensite transformations in a $\text{Ti}_{36.5}\text{Ni}_{48.5}\text{Hf}_{15}$ alloy, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32, pp. 1441-6.
- [74]. Ma J., Karaman I., Noebe R., 2010, High temperature shape memory alloys, *International Materials Reviews*, 55, pp. 257-315.
- [75]. Zhang F., Zheng L., Wang F., Hu Zhang, 2021, Effects of Hf additions on the microstructures and mechanical properties of Ni-rich $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$ alloys, *Materials Science and Engineering A*, 815, pp. 141263.
- [76]. Wu S., Wayman C., 1987, Martensitic transformations and the shape memory effect in $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Au}_{40}$ and $\text{Ti}_{50}\text{Au}_{50}$ alloys, *Metallography*, 20, pp. 359.
- [77]. P. G. Lindquist P.G., 1988, Structure and transformation behavior of martensitic Ti - (Ni,Pd) and Ti - (Ni,Pt) alloys, PhD thesis, University of Illinois, Urbana-Champaign, IL, USA.
- [78]. Rios O., Noebe R., Biles T., Garg A., Palczer A., Scheiman D., 2005, Characterization of ternary NiTiPt high-temperature shape memory alloys, *International Society for Optics and Photonics*, pp. 376.

- [79]. Shimizu S., Xu Y., Okunishi E., Tanaka S., Otsuka K., Mitose K. 1998, Improvement of shape memory characteristics by precipitation-hardening of Ti-Pd-Ni alloys, *Materials Letters*, 34, pp. 23-29.
- [80]. Golberg D., Xu Y., Murakami Y., Morito S., Otsuka K., Ueki T., H. Horikawa H., 1995, Characteristics of $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ high-temperature shape memory alloy, *Intermetallics*, 3, pp. 35-46.
- [81]. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y., 2004, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, *Advanced Engineering Materials*, 6, pp. 299-303.
- [82]. Peltier L., Berveiller S., Meraghni F., Lohmuller P., Laheurte P., 2021, Martensite transformation and superelasticity at high temperature of $(\text{TiHfZr})_{74}(\text{NbTa})_{26}$ high-entropy shape memory alloy, *Shape Memory and Superelasticity*, 7, pp. 194-205.
- [83]. Chang S.H., Lin P.T., Tsai C.W., 2019, High-temperature martensitic transformation of CuNiHfTiZr high-entropy alloys, *Scientific reports*, 9, 19598.
- [84]. Peltier L., Meraghni F., Berveiller S., Lohmuller P., Laheurte P., 2021, Relationship between chemical composition and M_s temperature in high-entropy shape memory alloys, *Shape Memory and Superelasticity*, 7, pp. 438-446.
- [85]. Baiz S., 2021, Effect of valence electron concentration in high entropy shape memory alloys/review, *Eurasian Journal of Science Engineering*, 7, pp. 246-253.
- [86]. Kosorukova T.A., Gerstein G., Odnosum V., Koval N., Maier J., Firstov G.S., 2019, Microstructure formation in cast TiZrHfCoNiCu and CoNiCuAlGaIn high entropy shape memory alloys: A comparison, *Materials*, 12, pp. 422.
- [87]. Hinte C., Barienti K., Steinbrücker J., Gerstein G., Swider M.A., Herbst S., Eggeler G., Maier H.J., 2020, Pattern-forming nanoprecipitates in NiTi-related high entropy shape memory alloys, *Scripta Materialia*, 186, pp. 132-135.
- [88]. Chen C.H., Chen J.Y., 2019, Shape memory characteristics of $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ high entropy shape memory alloy, *Scripta Materialia*, 162, pp. 185-189.
- [89]. Li S., Cong D., Chen Z., Li S., Song C., Cao Y., Nie Z., Wang Y., 2021, A high-entropy high-temperature shape memory alloy with large and complete superelastic recovery, *Materials Research Letters*, 9, pp. 263-269.
- [90]. Groot RA., Mueller FM., PGV E., Buschow KHJ., 1983, New class of materials: half-metallic ferromagnets, *Physical Review Letters*, 50, pp. 2024-2027.

- [91]. Bachaga T., Zhang J., Khitouni M., Sunol J.J., 2019, NiMn-based Heusler magnetic shape memory alloys: a review, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 103, pp. 5-8.
- [92]. Galanakis I., Ležaić M., Bihlmayer G., Blügel S., 2005, Interface properties of NiMnSb/InP and NiMnSb/GaAs contacts, *Physical Review B*, 71, 214431.
- [93]. Weht R., Pickett W.E., 1999, Half-metallic ferrimagnetism in Mn_2VAl , *Physical Review B*, 60, pp. 13006.
- [94]. Webster P.J., Ziebeck K.R.A., 1988, Alloys and compounds of d-elements with main group elements, *Springer Berlin Heidelberg*, 19c, pp. 111.
- [95]. Itoh H., Nakamichi T., Yamaguchi Y., Kazama N., 1983, Diffraction study of heusler type alloy $\text{Mn}_{0.47}\text{V}_{0.28}\text{Al}_{0.25}$, *Transactions of the Japan institute of metals*, 24, pp. 265.
- [96]. Xu X., Nagasako M., Ito W., Umetsu R.Y., Kanomata T. and Kainuma R., 2013, Microstructure and magnetic properties of $\text{Ni}_2(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Ga}$ Heusler alloys rapidly solidified by melt spinning, *Acta Materialia*, 61, pp. 6712.
- [97]. Umetsu R.Y., Ando H., Yamashita S., Endo K., Nishihara H., Kainuma R., Kanomata T., Ziebeck K.R.A., 2013, Phase diagram and magnetic moment of $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{27-x}\text{Ga}_{23}$ ferromagnetic shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 579, pp. 521-528.
- [98]. Meghana K., Satapathy D.K., Al-Omari, I.A., Adhikary T., Aich S., 2019, Microstructure and magnetic properties of Co-doped rapidly solidified $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25-x}\text{Co}_x\text{Ga}_{25}$ Heusler alloys, *Materials Letters*, 245, pp. 162-165.
- [99]. Cong D.Y., Wang Y.D., Wang Y., Ren L., Zuo C. E., 2008, Martensitic and magnetic transformation in Ni-Mn-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 473, pp. 213-218.
- [100]. Yiwen J., Li Z., Li Z., Yang Y., Yang B., Zhang Y., Esling C., Zhao X., Zuo L., 2017, Magnetostructural transformation and magnetocaloric effect in Mn-Ni-Sn melt-spun ribbons, *The European Physical Journal Plus*, 132, pp. 1.
- [101]. Aydogdu Y., Turabi AS., Kok M., Aydogdu A., Yakinci ZD., Aksan MA., Yakinci ME., Karaca HE., 2016, The effect of Sn content on mechanical, magnetization and shape memory behavior in NiMnSn alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 683, pp. 339-345.

- [102]. Cong D.Y., Roth S., Schultz L., 2012, Magnetic properties and structural transformations in Ni-Co-Mn-Sn multifunctional alloys, *Acta Mater*, 60, pp. 5335-5351.
- [103]. Kainuma R., Imano Y., Ito W., Morito H., Sutou Y., Oikawa K., Fujita A, Ishida K., Okamoto S., Kitakami O., Kanomata T., 2006, Metamagnetic shape memory effect in a Heusler-type $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ polycrystalline alloy, *Applied Physics Letters*, 2006, pp. 192513.
- [104]. Chen F., Tong YX., Tian B., Li L., Zheng YF., 2014, Martensitic transformation and magnetic properties of Ti-doped NiCoMnSn shape memory alloy, *Rare Metals*, 33, pp. 511-515.
- [105]. Morito S., Otsuka K., Electron microscopy of new martensites with long period stacking order structures in $\text{Ni}_{50}\text{Al}_x\text{Mn}_{50-x}$ alloys, 1996, *Materials Science and Engineering: A*, 208, pp. 47-55.
- [106]. Srivastava S.K., Srivastava V.K., Varga L.K., Khovaylo V., Kainuma R., Nagasako M., Chatterjee R., 2011, Systematic study of structural, transport, and magnetic properties of $\text{Ni}_{52+x}\text{Mn}_{26-x}\text{Al}_{22}$ ($1 \leq x \leq 5$) melt-spun ribbons, *Journal of Applied Physics*, 109, pp. 083915.
- [107]. Potapov P.L., Kulkova S.E., Shelyakov A.V., Okutsu K., 2003, Crystal structure of orthorhombic martensite in TiNi-Cu and TiNi-Pb intermetallics, *Journal de Physique IV*, 112, pp. 727-730.
- [108]. Li J., Song W.L., Meng X.L., Wu P., Cai W., Zhao L.C., 2015, The microstructure of martensite in a $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{29.8}\text{Cu}_{20}$ shape memory alloy ribbons, *Journal of Alloys and Compounds*, 622, pp. 369-372.
- [109]. Xie Z.L., Cheng G.P., Liu Y., 2007, Microstructure and texture development in $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ melt-spun ribbon, *Acta Materialia*, 55, pp. 361-369.
- [110]. Cullity B.D., Stock S.R., 2001, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed., (Prentice Hall, Hoboken, New Jersey, 32) G.B.
- [111]. Williamson G.K., Smallman R.C., 1956, Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye scherrer spectrum, *Philosophical Magazine*, 1, pp. 34.
- [112]. Rahman M., Takhakh A.M., 2016, An investigation to the effect of copper addition on the characteristics of Ni-Ti shape memory alloy, *Al-Nahrain University, College of Engineering Journal NJES*, 911, pp. 8691

- [113]. Yong L., 2003, Mechanical and thermomechanical properties of a $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ melt spun ribbon, *Materials Science and Engineering: A*, 354, pp. 286-291.
- [114]. Lee J., Nam T., Ahn H., Kim Y., 2006, Shape memory characteristics and superelasticity of Ti-45Ni-5Cu alloy ribbons, *Materials Science and Engineering: A*, 438, pp. 691-694.
- [115]. Nam, TH., Kim, JH., Kim, 2002, Superelasticity of Ti-Ni-Cu alloy ribbons fabricated by melt-spinning, *Journal of Materials Science Letters*, 21, pp. 1851-1853.
- [116]. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Korneev A.A., Rizakhanov R.N., Sokolova N.A., 2013, Fabrication and characterization of amorphous-crystalline TiNiCu melt-spun ribbons, *Journal of Alloys and Compounds*, 577, pp. S251-S254.
- [117]. Dean S.W., France W.D., Ketcham S.J., 1971, Electrochemical Methods, *Handbook on Corrosion Testing and Evaluation*, W. H. Ailor, Ed., John Wiley, New York, pp. 173-174.
- [118]. Yang X., Zhang Y., 2012, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Materials Chemistry and Physics*, 132, pp. 233-238.
- [119]. Takeuchi A., Inoue A., 2010, Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys, *Intermetallics*, 18, pp. 1779-1789.
- [120]. He J. Y., Liu W. H., Wang H., Wu Y., Liu X. J., Nieh T. G., Lu Z. P., 2014, Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system, *Acta Materialia*, 62, pp. 105-113.
- [121]. Zhang Y., Zhou Y., Lin J., Chen G., Liaw P., 2008, Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys, *Advanced Engineering Materials*, 10, pp. 534-538.
- [122]. Wang Z., Guo S., Liu C. T., 2014, Phase selection in high-entropy alloys: from nonequilibrium to equilibrium, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 66, pp. 1966-1972.
- [123]. Tong C.J., Chen Y.L., Yeh J.W, 2005, Microstructure characterization of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36, 881-893.

- [124]. Senkov O N., Scott J M., Senkova S V., Miracle D B., Woodward C F., 2011, Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, pp. 6043-6048.
- [125]. Senkov. O, Senkova. S, Miracle. D, Woodward. C., 2013, Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system, *Materials Science and Engineering: A*, 565, pp. 51-62.
- [126]. Senkov O. N., Pilchak A. L., Semiatin S. L., 2018, Effect of cold deformation and annealing on the microstructure and tensile properties of a HfNbTaTiZr refractory high entropy alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49, pp. 2876-2892.
- [127]. Vallal P. K., Mahendran M., 2011, Ball milling effect on structural and magnetic properties of Ni-Mn-Ga ferromagnetic nanoparticles, *Pure and Applied Chemistry*, 83, pp. 2071-2077.
- [128]. Brzoza-Kos A., Cesari E., Szczerba M.J., 2022, The Ductility and Shape-Memory Properties of Ni-Mn-Ga-Cu Heusler Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 53, pp. 359-363.
- [129]. Paduani C., Paduani C., Migliavacca A., Sebben M. L., Ardisson J. D., Yoshida M., Soriano S., Kalisz M., 2007, Ferromagnetism and antiferromagnetism in $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_{1-y}$ alloys, *Solid State Communications*, 141, pp. 145-149.
- [130]. Kim Y., Han W.B., Kim H. S., An H.H., Yoon C.S., 2013, Phase transitions and magnetocaloric effect of $\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ Heusler alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 557, pp. 265-269.
- [131]. Xu X., W. Ito W., T. Kanomata T., R. Kainuma R., 2014, Entropy change during martensitic transformation in $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ metamagnetic shape memory alloys, *Entropy*, 16, pp. 1808.
- [132]. Triki M., Azzaz M., 2022, Effect of Co addition on magneto structural characteristics of $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{30}\text{Al}_{20}$ Heusler alloys obtained by mechanical alloying process, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 559, pp.169525.
- [133]. Kainuma R., Ito M., Umetsu R., Oikawa K., Ishida K., 2008, Magnetic field-induced reverse transformation in B2-type NiCoMnAl shape memory alloys, *Applied Physics Letters*, 93, pp. 091906.

- [134]. Weise B., Dutta B., Teichert N., Hutten A., Hickel T., Waske A., 2018, Role of disorder when upscaling magnetocaloric Ni-Co-Mn-Al Heusler alloys from thin films to ribbons, *Scientific Reports*, 8, pp. 9147.
- [135]. Gamzatov A.G., Batdalov A.B., Khizriev S.K., Aliev A.M., Khanov L.N., Yen N.H., N.H. Dan N.D., H. Zhou H., S.C. Yu S.C., D.H. Kim D.H., 2020, Phase transitions, thermal, electrical, and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Al}_x\text{Sn}_{13}$ ($x = 2, 4$) ribbon samples, *Journal of Alloys and Compounds*, 842, pp. 155783.
- [136]. Gamzatov A.G., Aliev A.M., Batdalov A.B., Khizriev S.K., Kuzmin D.A., Kamantsev A.P., Kim D.H., Yen N.H., Dan N.H., Yu S.C., 2021, Dynamics of the magnetocaloric effect in cyclic magnetic fields in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Al}_2\text{Sn}_{13}$ ribbon sample, *Journal of Materials Science*, 56, pp. 15397-15406.