

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

Косогор Анна Олексіївна

УДК 53.01, 536.77, 536.42, 537.638.5, 539.371

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

01.04.02 – теоретична фізика

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті магнетизму НАН та МОН України.

**Науковий консультант:** доктор фізико-математичних наук  
**ГОЛУБ Володимир Олегович**,  
завідувач відділу теорії магнітних явищ та  
магнітної динаміки конденсованих середовищ  
Інституту магнетизму НАН та МОН України

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук  
**КАКАЗЕЙ Гліб Миколайович**,  
Університет Порто, провідний науковий  
співробітник

доктор фізико-математичних наук, професор  
**КРИВОРУЧКО Володимир Миколайович**,  
Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О.  
Галкіна НАН України, заступник директора з  
наукової роботи

доктор фізико-математичних наук  
**ФІРСТОВ Георгій Сергійович**,  
Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова  
НАН України, заступник директора з наукової  
роботи

Захист відбудеться «11» квітня 2019 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.248.01 при Інституті магнетизму НАН та МОН України за адресою: 03142, Київ, бульвар Вернадського, 36-б, конференц-зал Інституту магнетизму НАН України та МОН України.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України за адресою 03142, Київ, бульвар Вернадського, 36.

Автореферат розісланий «\_» березня 2019 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої Ради Д 26.248.01  
кандидат фізико-математичних наук

Л. Є. Козлова

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

Для теоретичного вивчення цих сплавів вже багато років застосовується теорія фазових переходів Ландау [2, 3, 8-10]. Ця теорія була створена для опису фазових переходів другого роду, але за певних умов її також можна успішно використовувати і для опису фазових переходів першого роду. Перша з цих умов полягає у можливості введення поняття параметру порядку, тобто такої фізичної величини, яка дорівнює нулю у високосиметричній фазі та відмінна від нуля при переході до низькосиметричної фази. Друга умова полягає у можливості розкладення вільної енергії системи в ряд за ступенями параметра порядку. Теорія Ландау раніше застосовувалася для опису фазових перетворень другого роду саме тому, що в них параметр порядку плавно збільшувався від нульового значення і був малим параметром розкладення у степеневий ряд. У випадку мартенситних фазових перетворень параметр порядку є багатокomпонентним і складається з лінійних комбінацій компонент тензора деформації, які набувають ненульових значень при МП, а можливість розкладення в ряд забезпечується тим, що параметр порядку є безрозмірною малою величиною, яка у мартенситній фазі набуває значень  $\sim 10^{-2} - 10^{-1}$ .

Традиційно теорія Ландау сприймається як теорія, яка описує фізичні явища *на якісному рівні*, але в дисертаційній роботі показано, як за допомогою теорії Ландау можна *кількісно* описати мартенситні перетворення в *реальних* сплавах (в тому числі магнітних), тобто сплавах з певним хімічним складом, за наявності магнітної структури та кристалографічних дефектів. У багатьох випадках стан підсистеми дефектів змінюється у часі

завдяки процесам дифузії і врахування цих змін є дуже важливим з точки зору стабільності роботи інженерних пристроїв на основі сплавів з ефектом пам'яті форми. Вплив дефектів вивчається у багатьох експериментальних дослідженнях процесів старіння сплавів (витримування сплавів за постійних умов) та впливу термомеханічної обробки на їх магнітні, пружні та магнітопружні властивості. Встановлено, що властивості СЕПФ значно залежать від величин внутрішніх механічних напружень, які виникають у сплавах, завдяки кристалічним дефектам, термомеханічній обробці, старінню або перебудові магнітної структури. Перша спроба кількісного аналізу процесу старіння була здійснена в роботах [11, 12], де була розроблена спеціальна версія теорії Ландау. Визначальними рисами цієї версії були: 1) розгляд періодичної мартенситної структури, складеної з двох варіантів кристалічної ґратки; 2) уявлення про те, що ефекти старіння описуються повільною зміною *однокомпонентного скалярного* параметру порядку; 3) відмова від розгляду фізичної природи параметра порядку. З огляду на пункти 1) – 3), розроблена в роботах [11, 12] теорія заперечує можливість експериментально спостережених ефектів старіння в одноваріантному стані. Також вона не описує симетрійний аспект процесу старіння, тобто, той факт, що рівноважні просторові розподіли точкових дефектів є різними для різних варіантів мартенситу, а рівноважна величина скалярного параметру порядку не залежить від просторової орієнтації кристалічних осей, і таким чином є однаковою для всіх варіантів. Ця теорія не дозволяє пов'язати ефекти старіння з реальними фізичними характеристиками сплаву (наприклад, пружними модулями сплаву та спонтанною деформацією), а отже, не дає можливості оцінити ефекти старіння за величиною. З огляду на вищезгадані фундаментальні недоліки теорії [11, 12], в даній дисертації розроблена та поширена на випадок реальних кристалів теорія фероеластичних фазових переходів зі взаємодіючими багатокомпонентними параметрами порядку. Ця теорія дозволила *кількісно* описати широке коло фізичних явищ, які спостерігаються у металах та металевих сплавах з дефектами.

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

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

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

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

Важливою особливістю розробленої в дисертації теорії є можливість її поширення на інші фізичні системи. Ця можливість докладна розглянута на прикладі фазових переходів водню в тонких плівках та об'ємних зразках наводнених металів. Розгляд цих фазових переходів має також самостійне значення, тому що воднева енергетика являється дуже перспективним напрямком у сучасній енергетиці через її дешевизну та екологічність. У зв'язку з цим, важливою проблемою, яку треба вирішити у найближчому майбутньому, є збереження і транспортування водню. Здатність водню розчинятися у металах дозволяє розглядати систему водень-метал як перспективний об'єкт для вирішення цієї проблеми. На цей час у світі ведуться інтенсивні експериментальні дослідження процесу поглинання водню у надгратках, тонких плівках та об'ємних зразках різних металів. Запропоновано кілька теорій, які описують цей процес, але всі ці теорії не враховують наявності взаємодії між воднем та кристалічною граткою металу. Ця взаємодія врахована в дисертації і завдяки цьому описані основні особливості експериментальних кривих розчинності, отриманих для об'ємних зразків та тонких плівок ванадію.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**  
Дисертаційна робота виконана у відповідності з планами наукової діяльності

відділу теорії магнітних явищ та магнітної динаміки конденсованих середовищ Інституту магнетизму НАН України та МОН України в рамках наступних тем:

1. "Теорія звукових та спінових хвиль в околі фазових перетворень в ґратці" Національної академії наук України (номер держреєстрації 0112U001009).
2. "Спектри та затухання колективних хвиль в магнітних матеріалах при фазових переходах" Міністерства освіти і науки України (номер держреєстрації 0112U001912).
3. "Фазові переходи водню в тонких плівках та об'ємних зразках металів" Національної академії наук України (номер держреєстрації 0114U002688).
4. "Термодинамічні та магніторезонансні властивості функціональних матеріалів з магнітоструктурними фазовими перетвореннями" Національної академії наук України (номер держреєстрації 0117U000433).
5. "Кінетичні, термодинамічні та магніторезонансні властивості просторово неоднорідних магнітовпорядкованих наноматеріалів" Міністерства освіти і науки України (номер держреєстрації 0117U004340).
6. "Магнітопружня взаємодія в матеріалах з ефектом пам'яті форми", грант Президента України для молодих вчених (номер держреєстрації 0114U007080).

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

Перед автором дисертації були поставлені такі *завдання*:

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

- дослідити вплив дефектів на основні характеристики мартенситного фазового перетворення, зокрема, на пружний модуль, деформацію МП, температури МП та тепловиділення;
- розробити теорію, придатну для кількісного опису гігантського магнітокалоричного ефекту та оберненого магнітокалоричного ефекту, що спостерігаються в метамагнітних сплавах з ефектом пам'яті форми;
- визначити чинники, що формують аномалію теплоємності метамагнітного сплаву з ефектом пам'яті форми при магнітних та магніто-структурних фазових переходах;
- кількісно порівняти отримані теоретичні результати з наявними експериментальними даними для сплавів Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Sn, Ni-Fe(Co)-Ga, та Ni-Mn-Ga-Cu.

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

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

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

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

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

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

- отримано аналітичний вираз для координат критичної точки на фазовій діаграмі температура-напруження, що уможливорює знаходження

сплавів, які є кандидатами на спостереження великих деформацій з малим гістерезисом;

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

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

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

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

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

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

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

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



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

**Особистий внесок здобувача.** Дослідження проводились у міжнародній співпраці з експериментаторами з: Університету Країни Басків (Іспанія), Університетом Балеарських островів (Іспанія), Уппсальським університетом (Швеція), Національним інститутом Матеріалознавства (Японія), Тохокуським університетом (Японія). Кожна публікація з результатами цих досліджень складається з відокремлених одна від одної експериментальних та теоретичних частин. Всі результати теоретичних розрахунків, що увійшли до дисертації, виконані особисто її автором та опубліковані в теоретичних частинах статей. Автор дисертації брав безпосередню участь в постановці задач, поясненні отриманих результатів, формулюванні висновків проведеної роботи та написанні статей.

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

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

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

На конференціях 1-6 автор дисертації робила доповіді особисто.

За матеріалами дисертаційної роботи зроблено доповіді на наукових спецсемінарах в Інституті магнетизму НАН України та МОН України (Київ, Україна), Інституті металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України (Київ,

Україна), Уппсальському університеті (Уппсала, Швеція), Тохокуському університеті (Сендай, Японія) та Науковій Раді в Інституті магнетизму НАН України та МОН України.

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

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

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі до дисертації наведено загальну характеристику області досліджень, обґрунтовано актуальність теми дисертації та доцільність проведення досліджень, сформульовані мета та завдання роботи, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, показана наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. Відзначено особистий внесок здобувача та наведені основні відомості про зв'язок роботи з науковими програмами та її апробацію на наукових конференціях і семінарах. Надані відомості про структуру та обсяг дисертації.

У першому розділі дисертаційної роботи викладені основи кількісної теорії фероеластичних фазових перетворень на прикладі кубічно-тетрагональних та кубічно-ромбоедричних мартенситних перетворень в монокристалічних зразках сплавів, що досліджуються в реальних експериментах. Теорія базується на інваріантному (відносно дії операцій кубічної групи симетрії) виразі для потенціалу Гіббса, представленому у вигляді по компонентам параметру порядку [9]. Багатокомпонентними параметрами порядку МП є лінійні комбінації компонент тензора деформації  $\varepsilon_{ik}$ , а саме,  $u_2 = \sqrt{3}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$ ,  $u_3 = 2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx}$  (для кубічно-тетрагональних МП) та  $u_4 = \varepsilon_{yz}$ ,  $u_5 = \varepsilon_{xz}$ ,  $u_6 = \varepsilon_{xy}$  (для кубічно-ромбоедричних МП). Лінійна комбінація  $u_1 = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})/3$  описує зміну об'єму, яка супроводжує МП. У дисертації вперше була розроблена процедура визначення коефіцієнтів розкладу потенціалу Гіббса з експериментально вимірюємих величин, а саме, з температурної залежності пружних модулів та деформації МП. Отже, для кубічно-тетрагонального МП вираз для потенціалу Гіббса має наступний вигляд:

$$G = \frac{1}{2}c_2(T)(u_2^2 + u_3^2) + \frac{1}{3}a_4u_3(u_3^2 - 3u_2^2) + \frac{1}{4}b_4(u_2^2 + u_3^2)^2 - \frac{1}{6}(\sigma_2u_2 + \sigma_3u_3), \quad (1)$$

де

$$c_2(T) = \frac{C'(T)}{3}, \quad a_4 = \frac{2}{3} \cdot \frac{C'(T_1)}{1 - c(T_2)/a(T_2)}, \quad b_4 = \frac{1}{3} \cdot \frac{C'(T_1)}{[1 - c(T_2)/a(T_2)]^2}, \quad (2)$$

$C'$  – пружний модуль зсуву,  $c, a$  – параметри кристалічної ґратки тетрагональної фази, температури  $T_1$  та  $T_2$  відповідають початку та закінченню фероеластичного фазового переходу, відповідно. Механічні напруження  $\sigma_\alpha$  пов'язані з компонентами тензора напруження  $\sigma_{ik}$  таким самим чином, як  $u_\alpha$  пов'язані з компонентами тензора деформації  $\varepsilon_{ik}$ .

Для кубічно-ромбоєдричних мартенситних перетворень потенціал Гіббса може бути представлений у формі:

$$G = \frac{1}{2}c_3(T)(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2) + a_5u_4u_5u_6 + \frac{1}{4}b_5(u_4^2 + u_5^2 + u_6^2)^2 + \frac{1}{4}b_{10}(u_4^4 + u_5^4 + u_6^4) - 2(\sigma_4u_4 + \sigma_5u_5 + \sigma_6u_6), \quad (3)$$

де

$$c_3(T) = \frac{C_{44}(T)}{4}, \quad a_5 = -32 \cdot \frac{C_{44}(T_1)}{\varepsilon_{[111]}(T_2)}, \quad b = 3b_5 + b_{10} = 64 \cdot \frac{C_{44}(T_1)}{\varepsilon_{[111]}^2(T_2)}, \quad (4)$$

$C_{44}$  – пружний модуль, який пом'якшується під час кубічно-ромбоєдричного МП,  $\varepsilon_{[111]} = \varepsilon_M$  – деформація МП, пов'язана з питомим видовженням/скороченням кубічної елементарної комірки вздовж  $[111]$  кристалографічного напрямку.

Процедура визначення коефіцієнтів застосована до сплаву Ti-Ni, на базі якого створена велика кількість функціональних матеріалів для інженерії та медицини. Показано як з експериментальної температурної залежності модуля пружності (або деформації МП) можна знайти величину коефіцієнтів розкладення потенціалу Гіббса. Показано, що ці коефіцієнти залежать від тиску, який може бути викликаний гідростатичним механічним навантаженням або "внутрішнім" тиском, спричиненим появою кристалографічних дефектів, хімічним або магнітним впорядкуванням сплаву, та будь яким іншим фізичним фактором, який змінює об'єм сплаву. Внаслідок цієї залежності гідростатичний тиск, прикладений до зразка сплаву Ti-Ni, спричиняє збільшення деформації кубічно-ромбоєдричного МП, збільшення пружного модулю мартенситної фази, зменшення пружного модулю аустенітної фази та збільшення температури МП.

У **другому розділі** дисертації закладено основи теорії фероеластичних фазових переходів *кристалу з дефектами*. В цьому контексті використане загально визнане уявлення, про "внутрішні" (тобто, спричинені дефектами) механічні напруження кристалічної ґратки. Слід підкреслити, що в роботах інших авторів, розглянута скалярна величина механічного напруження. Зокрема в роботі [23], ця величина вважається можливою причиною ефектів старіння сплавів з ефектом пам'яті форми. На відміну від інших публікацій, в дисертаційній роботі був послідовно врахований тензорний характер

механічного напруження. Для цього розглянуті доступні для точкових дефектів кристалографічні позиції у ґратках сплавів Гейслера, сплавів Ti-Ni, Au-Cd та кристалів ванадію. Побудовані параметри порядку, що описують реконфігурацію системи дефектів внаслідок їх дифузії між позиціями розглянутих типів. Дифузія дефектів веде до зміни ймовірностей знаходження дефектів у даних позиціях, і як наслідок, появи ненульових значень компонент конфігураційного параметра порядку, утвореного з цих ймовірностей. Зазначено, що реконфігурація системи дефектів спричиняє внутрішні механічні напруження. Внутрішні механічні напруження можна розділити на ізотропний внутрішній тиск ( $P^{(in)} = -\sigma_1$ ) та внутрішнє аксіальне напруження ( $\sigma_{2-6}^{(in)}$ ). Внутрішній тиск перенормовує коефіцієнти  $c_{2,3}$  та  $a_{4,5}$  у потенціалі Гіббса (1), (3), а внутрішнє аксіальне напруження входить явно у потенціал Гіббса у вигляді ефективного напруження  $\sigma_{2-6}^{(eff)} = \sigma_{2-6} + \sigma_{2-6}^{(in)}$ .

Слід особливо підкреслити, що використання в теорії концепції ефективних напружень робить її застосовною для опису фізичних ефектів, спричинених не лише точковими дефектами, а й будь-якими іншими дефектами та процесами, що зумовлюють деформацію кристалічної ґратки. Серед причин виникнення внутрішніх напружень особливо важливими є зміни у хімічному та магнітному впорядкуванні, а також, для плівкових зразків невідповідність параметрів ґратки плівки та підкладки.

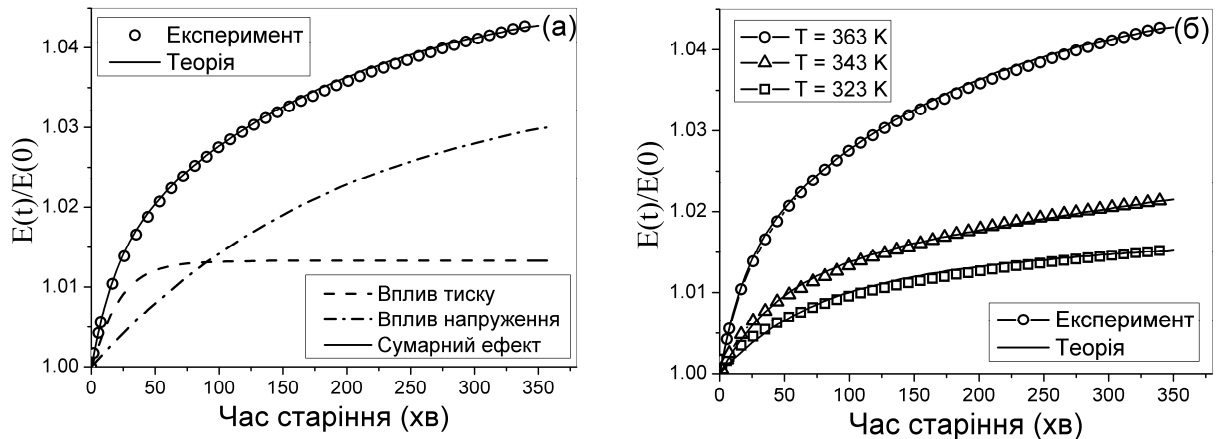
У **третьому розділі** дисертації розроблено кількісну термодинамічну теорію старіння СЕПФ (на прикладі сплавів Cu-Al-Ni та Ni-Mn-Ga). Відокремлено внески двох різних фізичних механізмів старіння мартенситу – анізотропного та ізотропного – до спостережених експериментально змін фізичних властивостей СЕПФ.

Перший механізм пов'язаний зі зміною симетрії кристалічної ґратки внаслідок характерної для МП спонтанної деформації, яка спричиняє відповідну перебудову просторового розподілу кристалічних дефектів і появу аксіального внутрішнього напруження. Починаючи з класичних експериментальних робіт (див. [22]) цей механізм вважався основною причиною старіння декількох СЕПФ, що не було, однак, підкріплено теоретичними розрахунками.

Другий механізм, вперше детально розглянутий у дисертації, зумовлений зміною об'єму під час МП і утвореним дефектами ізотропним внутрішнім тиском. Порівняння проведених кількісних розрахунків з експериментом показало, що внесок ізотропного механізму до ефектів старіння є порівняним за величиною, а в певному інтервалі часів навіть більшим, ніж анізотропний механізм. Необхідність ретельного розгляду зміни об'єму СЕПФ можна пояснити також простими фізичними міркуваннями. Зміна об'єму під час МП ( $\Delta V/V \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ ) веде до зміни щільності енергії у  $|\Delta F_1| \sim |\Delta V/V| B \sim 0.1 - 1$  ГПа ( $B \sim 100$  ГПа це модуль всебічного стискування). Спонтанний зсувна деформація кристалічної ґратки під час МП ( $\varepsilon_M \sim 10^{-1} - 10^{-2}$ ) веде до зміни щільності енергії у

$|\Delta F_2| \sim |\varepsilon_M| C' \sim 0.1 - 1$  ГПа ( $C' \sim 10$  ГПа це реалістичне значення пружного модулю зсуву СЕПФ в околі температури МП). Отже, зміни енергій  $\Delta F_1$  та  $\Delta F_2$  є величинами одного порядку, оскільки вплив малої порівняно з  $\varepsilon_M$  зміни об'єму підсилюється великим порівняно з  $C'$  модулем всебічного стискання. Таким чином, зміну об'єму обов'язково потрібно враховувати для розуміння трансформаційних та пружних властивостей СЕПФ.

На рисунку 1 показані експериментальні та теоретичні часові залежності пружного модуля сплаву Cu–13.8Al–4.0Ni. Лінії на цьому рисунку розраховані у припущенні, що старіння супроводжується двома фізичними процесами: один характеризується внутрішнім тиском  $P^{(i)}(\infty) = 0.4$  ГПа, а інший характеризується внутрішнім аксіальним напруженням  $\sigma_3^{(i)}(\infty) = -27$  МПа. Часова залежність внутрішніх напружень описується рівнянням релаксаційного типу  $\sigma_\alpha^{(i)}(t) = \sigma_\alpha^{(i)}(\infty)[1 - \exp(-t/\tau_\alpha)]$ . Рисунок 1(а) ілюструє відокремлений внесок внутрішнього тиску та аксіального напруження у часову залежність пружного модулю.



**Рис. 1.** Вплив ізотропного та анізотропного механізму старіння на часову залежність пружного модуля сплаву Cu–Al–Ni (а). Експериментальні (точки) та теоретичні (лінії) часові залежності пружного модуля сплаву, зістареного за різних температур (б).

З рисунку 1(а) очевидно, що експериментально спостережене поступове збільшення пружного модулю під час старіння мартенситу не може бути описано виключно залежним від часу аксіальним напруженням, тобто, обидва зазначені вище механізми реконфігурації дефектів дають значний внесок у часову залежність пружного модулю, й більш того, ізотропний механізм домінує за часів старіння  $\leq 75$  хв. Слід підкреслити, що аксіальне напруження лінійно пов'язане з деформацією у потенціалі Гіббса (див. Рів. (1)). На відміну від цього, внутрішній тиск зумовлює часову залежність модуля пружності через перенормування коефіцієнтів  $c_2$  та  $a_4$ , перед другою та третьою степеню деформації. Комбінація двох механізмів реконфігурації дефектів з різними швидкостями обумовлює спостережену в експерименті залежну від часу поведінку сплаву. Більш того,

використовуючи вже отримані значення насичення внутрішніх напружень, можна кількісно описувати часові залежності пружного модуля, виміряні за різних температур, враховуючи лише той факт, що часи релаксації збільшуються зі зменшенням температури (Рис. 1(б)). Характерні часи релаксації були визначені шляхом підгонки теоретичних часових залежностей пружного модуля до експериментальних. Слід відмітити, що ці залежності не можна отримати з одновимірних теорій (роботи [11, 12]), через те, що кожна з цих теорій включає лише один повільно змінний параметр, який характеризує реконфігурацію/релаксацію дефектів.

Таким чином, в дисертації шляхом кількісного порівняння теорії з наявними експериментальними даними вперше показано, що експериментально спостережене поступове збільшення пружного модулю Юнга під час старіння мартенситу може бути пояснене лише з урахуванням ізотропного механізму старіння.

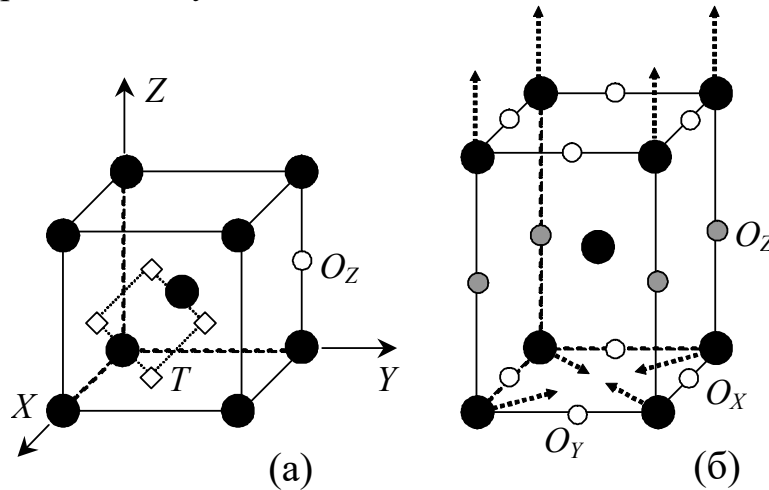
Також у третьому розділі дисертації було визначено вплив реконфігурації дефектів на магнітокалоричні піки та температури МП. Зокрема було показано, що аксіальне напруження звужує магнітокалоричний пік та збільшує його амплітуду. Внутрішній тиск розширює пік та зменшує його амплітуду. Отже, амплітуда та ширина експериментальних магнітокалоричних піків визначається конкуренцією двох факторів (двох фізичних механізмів старіння), які дають внесок до ефектів старіння мартенситу. Порівняння експериментальних та теоретичних результатів показало, що вклад анізотропного механізму домінує при старінні сплаву  $Ni_{57.5}Mn_{17.5}Ga_{25}$ , в той час як старіння сплаву  $Ni_{58.25}Mn_{16.75}Ga_{25.0}$  підпорядковується ізотропному механізму. Проведені дослідження пояснюють експериментально спостережену неоднозначність впливу старіння на залежності тепловиділення, виміряні при мартенситних перетвореннях сплавів з ефектом пам'яті форми.

У четвертому розділі побудована термодинамічна теорія для опису фазових переходів водню в тонких плівках та об'ємних зразках наводнених металів. Побудована теорія *вперше* враховує взаємозв'язок між симетрією кристалічної ґратки металу та просторовим перерозподілом водню. Абсорбцію водню металами можна вважати наочним прикладом міжвузлових точкових дефектів у кристалічній ґратці. Цікаво, що в системі водню відбувається фазовий перехід порядок-безлад у наводненій кристалічній ґратці ванадію (так зване  $\alpha \rightarrow \beta$  фазове перетворення водню). У такому випадку атоми водню спочатку займають тетраедричні позиції у кристалічній ґратці ванадію, а після цього починають впорядковуватись у октаедричних позиціях (див. Рис. 2). Впорядкування водню в октаедричних позиціях спричиняє тетрагональну деформацію кристалічної ґратки. Цей процес протилежний до процесу просторової реконфігурації кристалічних дефектів внаслідок деформації кристалічної ґратки СЕПФ.

Параметр порядку, який описує перерозподіл водню в металі, складається з двох компонент. Перша компонента  $\eta_1 = c_H$  дорівнює повній

концентрації водню в металі, і викликає ізотропне розширення кристалічної ґратки. Це відповідає випадку, коли атоми водню розташовані у тетраедричних позиціях, які не понижують кристалічну симетрію ґратки металу (Рис. 2(а)).

Ненульове значення другої компоненти параметру порядку виникає внаслідок впорядкування водню вздовж одної кристалографічної осі, і є пропорційною до ймовірностей переважного заповнення воднем позицій розташованих вздовж кристалографічного напрямку  $[001] \parallel Oz$ . У такому випадку конфігураційний параметр порядку описується лінійними комбінаціями ймовірностей  $P_x$ ,  $P_y$  та  $P_z$ , а саме  $\eta_2 = \sqrt{3}r_H(P_x - P_y)$  та  $\eta_3 = r_H(2P_z - P_y - P_x)$ , де  $r_H$  це відносна кількість октаедричних позицій заповнених атомами водню, індекси ймовірностей вказують, на якій осі розташовується водень. Впорядкування атомів водню в октаедричних позиціях індукує деформації  $u_2$  та  $u_3$ , що зумовлює зниження симетрії кристалічної ґратки металу.



**Рис. 2** (а): Елементарна комірка кубічної кристалічної ґратки (заштриховані кола) з октаедричними (незаштриховані кола) та тетраедричними (квадрати) міжвузловими позиціями. (б): Тетрагональна елементарна комірка, в якій затемненими колами показані октаедричні позиції  $O_z$ , які більш енергетично вигідні для заповнення воднем при високих концентраціях і заповнюються з ймовірністю  $P_z$ , у той час як позиції показані незаштрихованими колами заповнюються з ймовірністю  $P_x = P_y < P_z$ .

Вираз для вільної енергії системи водень-метал в рамках побудованої у дисертації термодинамічної теорії має наступний вигляд

$$F = F_e + \frac{1}{2} \gamma_2^*(T, p) \eta_3^2 + \frac{1}{3} \alpha_1^*(p) \eta_3^3 + \frac{1}{4} \beta_1 \eta_3^4 - \sigma_3 \eta_3 - \frac{1}{2\gamma} (p^{(in)})^2 \quad (5)$$

де

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

коефіцієнти  $\alpha_{1,2}, \beta_{1,2}, \gamma_{1,2}$  є феноменологічними константами,  $p^{(in)}$  внутрішній тиск, створений воднем у кристалічній ґратці,  $\sigma_3$  аксіальне напруження, врахування якого уможливило розгляд розчинення водню у плівках на підкладинці,  $F_e$  вільна енергія кристалічної ґратки металу. Концентрація водню виражена в даній теорії через внутрішній тиск та рівноважну величину параметру порядку, що описує фазове перетворення:

$$c_H(T, p, \sigma_3) = -\frac{p^{(in)}(T, p)}{\gamma'} + \Delta c_H[\eta_3(T, p, \sigma_3)], \quad (6)$$

де перший доданок описує розчинність водню в неупорядкованій фазі ( $\alpha$  фази), а другий доданок

$$\Delta c_H[\eta_3(T, p, \sigma_3)] = -\frac{1}{2\gamma_1}[\alpha_2\eta_3^2(T, p, \sigma_3) + \beta_2\eta_3^3(T, p, \sigma_3)] \quad (7)$$

виникає при впорядкуванні водню при фазовому  $\alpha \rightarrow \beta$  перетворенні.

Слід зазначити, що залежність концентрації водню від тиску традиційно описують емпіричним законом Сівертса, згідно якого  $c_H = K(p/p_0)^{1/2} \exp(-\mu/kT)$ , де  $\mu$  – хімічний потенціал,  $k_B$  – константа Больцмана,  $p_0$  та  $K$  – характеристичні константи матеріалу. Рівняння (6), (7) описують фазове перетворення водню у термінах внутрішнього тиску,  $p^{(in)}$ , який створюється в кристалічній ґратці металу при поглинанні водню. (Це є однією з визначальних рис даної теорії, яка поєднує між собою вплив дефектів на істотно різні фізичні системи – СЕПФ та наводнений метал.) Використовуючи Рів. (6) та закон Сівертса, знайдено залежність внутрішнього тиску від тиску газу водню  $p$ :

$$\frac{p^{(in)}}{\gamma'} = -K \sqrt{\frac{p}{p_0}} \exp(-\mu/k_B T). \quad (8)$$

Рівняння (8) справджується за низьких концентрацій водню. Рівняння (5)–(8) дозволяють кількісно моделювати криві розчинності водню в металі.

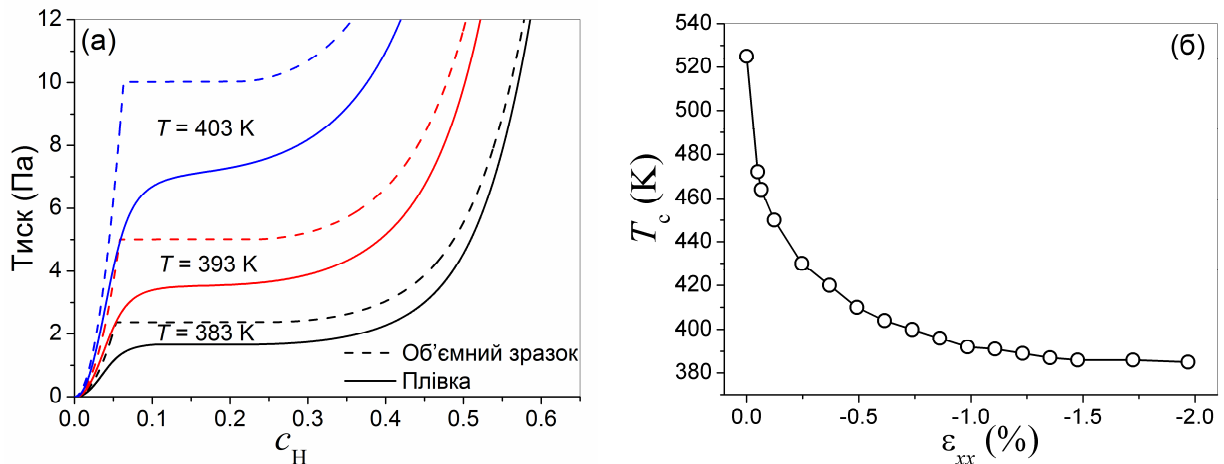
Слід особливо підкреслити, що концепція ефективного механічного напруження дозволила вперше розглянути поглинання водню в тонкій плівці на підкладинці. Механічне напруження, зумовлене підкладинкою, було кількісно оцінене з загальновідомого співвідношення  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -E\varepsilon_{zz} / 2\nu$ , де  $E$  це модуль Юнга,  $\nu$  співвідношення Пуассона. Компонента тензора деформації  $\varepsilon_{zz}$ , зумовлена підкладинкою MgO(001) у плівці ванадію товщиною 10 нм була поміряна за допомогою рентгеноструктурного аналізу у роботі [24] та виявилася приблизно рівною 1.0%. Така деформація відповідає механічному напруженню  $\sigma_{xx} = -1.8$  ГПа, використаного для теоретичного моделювання кривих розчинності плівки. Температурна залежність хімічного потенціалу, потрібна для моделювання кривих розчинності при різних температурах, була визначена із загальновідомих термодинамічних співвідношень. Повна добірка параметрів, необхідних для теоретичного моделювання поглинання водню в металі ванадію, визначена в



дисертації з експериментальних кривих розчинності водню в цьому металі, наведених у роботі [25].

Основна відмінність розчинності водню в об'ємних зразках і плівках зумовлена тим, що у тонких плівках на підкладинці присутнє аксіальне механічне напруження  $\sigma_3$ , яке викривлює елементарну комірку кристалічної ґратки металу, знижує симетрію кристалічної ґратки і згідно з рівняннями (5) – (7), сприяє  $\alpha \rightarrow \beta$  фазовому переходу у підсистемі водню.

На рисунку 3(а) показані теоретичні криві розчинності водню в ванадії, розраховані за різних температур для об'ємного зразка та для плівки на підкладинці ( $\sigma_{xx} = 0$  та  $\sigma_{xx} \neq 0$ , відповідно). Рисунок 3(а) описує основні характеристики експериментально спостережених кривих розчинності, а саме: а) підвищення горизонтальних платоподібних сегментів на кривих розчинності при нагріванні зразків металу; б) звуження платоподібних сегментів на кривих розчинності при нагріванні зразків металу; в) зникнення  $\alpha \rightarrow \beta$  фазового перетворення при критичній температурі  $T_c$ .



**Рис. 3.** (а) Теоретичні криві розчинності для ненапруженого (штриховані лінії) та напруженого (суцільні лінії) зразка металу. Результати як об'ємного, так і стиснутого підкладинкою зразка ванадію показують температурну залежність, характерну для спостереженої на експерименті [25]. (б) Залежність критичної температури фазового переходу водню від деформації.

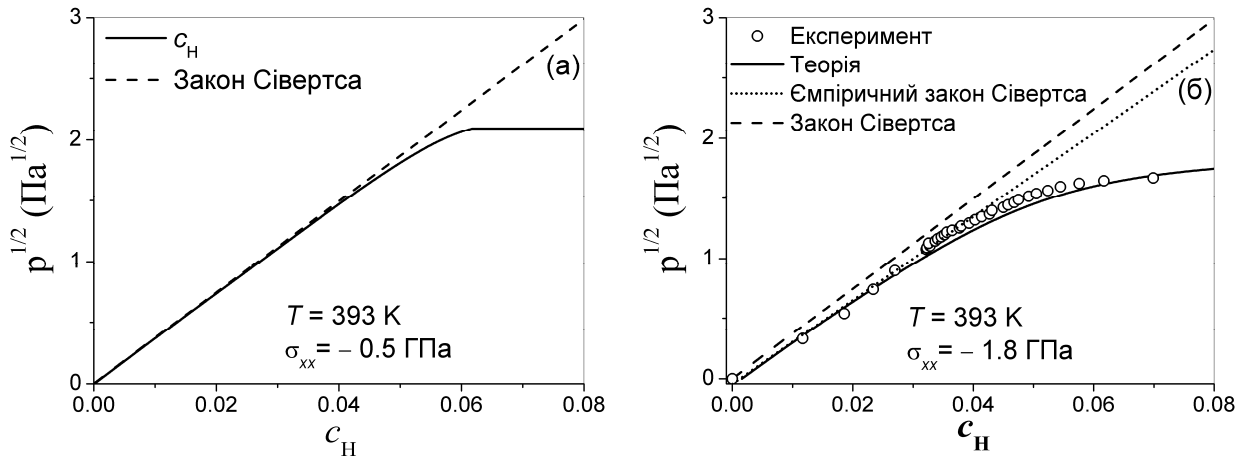
Більш того, з рисунку 3(а) видно, що розроблена в дисертації теорія відображає особливості розчинення водню у аксіально напружених плівках, які спостерігаються на експерименті: 1) зменшення аксіальним напруженням порогової величини тиску газу водню, яка зумовлює  $\alpha \rightarrow \beta$  фазове перетворення; 2) сильна залежність критичної температури  $T_c$  від величини деформації/напруження; 3) звуження інтервалу концентрацій водню, де застосовується закон Сівертса, по відношенню до притаманного об'ємним зразкам або ненапруженим плівкам (плівкам без підкладинки). Для того, щоб теоретично описати властивість 2)  $\alpha \rightarrow \beta$  фазового перетворення у напруженій плівці, були проведені наступні розрахунки. Для фіксованої

величини деформації/напруження були розраховані криві розчинності для різних температур; для кожного значення деформації/напруження визначалася критична температура, яка відповідає «колапсу» горизонтальних сегментів кривих розчинності. Величини критичних значень температури, визначені у такий спосіб, показані на Рис. 3(б). Як видно з Рис. 3(б), спочатку навіть невелика деформація значно зменшує критичну температуру порівняно з об'ємним недеформованим зразком ( $\varepsilon_{xx} = 0$ ): зменшення критичної температури сягає 110 К для напруження  $-0.9$  ГПа, яке відповідає деформації в  $-0.5\%$  завбільшки. Для більших значень деформацій критична температура змінюється на незначну величину, і ефект зменшення температури виходить на насичення.

Теоретичні міркування показують, що на поглинання водню впливає той факт, що у аксіально напруженій плівці водень прагне переходити з тетраедричних до октаедричних  $O_z$  позицій. Цей висновок також застосовний для емпіричного закону Сівертса, який виражається першим доданком у Рів. (6). Те, що водень краще займає октаедричні  $O_z$  позиції в математичному сенсі впливає у ненульові значення параметру порядку  $\eta_3$ , який входить до отриманого у дисертації другого доданку у Рів. (6),  $\Delta c_H$ . Зміна величини концентрації водню ( $\Delta c_H$ ) залежить від величини механічного напруження, яке у такий спосіб зумовлює значне відхилення початкового фрагменту кривої розчинності від закону Сівертса.

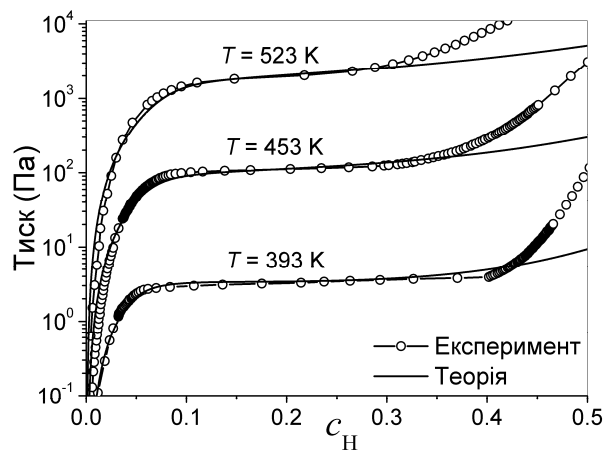
Рисунок 4 ілюструє залежність  $\sqrt{p}$  від  $c_H$  для двох величин механічного напруження. Суцільні лінії на Рис. 4(а),(б) показують розраховану в дисертації теоретичну залежність тиску газу водню від концентрації, штриховані лінії відповідають першому доданку в Рів. (6). Експериментальні величини, виміряні за величини напруження у 1.8 ГПа, показані точками на Рис. 4(б). Точкова лінія на рисунку відповідає емпіричному закону Сівертса, який традиційно визначається як лінійна апроксимація експериментальних величин, отриманих в області низьких концентрацій водню. З різниці між пунктирною та точковою лініями на рисунку 4(б) видно, що аксіальне напруження збільшує величину  $K$ , яка входить до закону Сівертса (Рів. (8)), і визначається експериментаторами емпірично.

Отже, проведені розрахунки показали, що саме наявність механічного напруження зумовлює відхилення кривої розчинності від емпіричного закону Сівертса, і чим більше аксіальне напруження, тим за менших значень тиску і концентрації починається відхилення кривої  $c_H(p^{1/2})$  від лінійності. Більш того, рисунок 4(б) доводить, що аксіальне механічне напруження впливає на розчинність водню навіть за невеликих тисків, де крива розчинності лінійна.



**Рис. 4.** Вплив аксіального напруження на область низької концентрації кривої розчинності.

На рисунку 5 показані експериментальні та теоретичні криві розчинності, виміряні та розраховані для різних температур зразка металу. Експериментальні криві розчинності були отримані в роботі [25] для плівок ванадію товщиною 10 нанометрів. Як видно з Рис. 5, добре узгодження між експериментальними та теоретичними кривими досягнуто для області концентрацій водню у металі  $0 < c_H < 0.4$ . Відхилення теорії від експериментальних даних при високих концентраціях пов'язано з тим фактом, що закон Сівертса, який використовувався у теоретичних розрахунках для конвертації теоретичної змінної (внутрішнього тиску) у експериментальну (тиск газу водню), при високих концентраціях вже не застосовний (тобто Рів. (8) справджується для невеликих концентрацій водню).

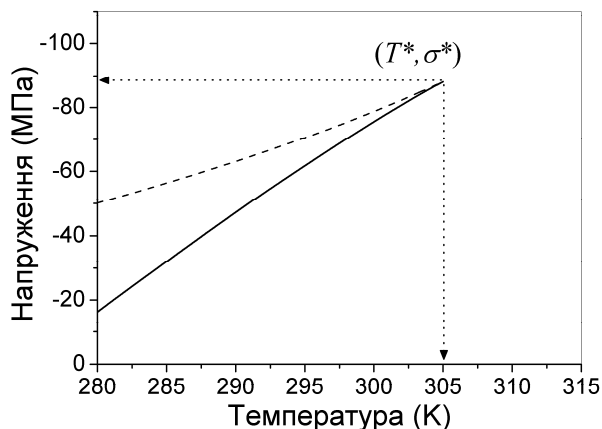


**Рис. 5.** Експериментальні (точки) та теоретичні (лінії) криві розчинності, виміряні у роботі [25] та розраховані за допомогою розвиненої теорії для різних температур зразка металу ванадій.

Підсумовуючи результати четвертого розділу дисертації, слід зазначити, що в ньому теорія фазових переходів у кристалах з дефектами була адаптована до фазових переходів водню в об'ємних зразках та у тонких плівках наводнених металів. Це стало можливим завдяки аналогії між двома

фізичними ефектами – зміною симетрії просторового розподілу точкових дефектів кристала, спричиненою фероеластичним фазовим переходом, та зміною симетрії просторового розподілу адсорбованих металом атомів водню внаслідок підвищення їх концентрації. Порівняння експериментальних та теоретичних результатів показує, що розвинена у дисертації теорія є дієвим інструментом вивчення фазових перетворень водню у гідридах транзитних металів, таких як ванадій. За допомогою цієї теорії вдалося змодельовати основні характеристики експериментальних кривих розчинності, а саме: підвищення горизонтальних сегментів (які відповідають фазовому перетворенню водню) на кривих розчинності при збільшенні температури; звуження горизонтальних сегментів при нагріванні зразку металу та зникнення цих сегментів (а отже, і фазового перетворення підсистеми водню) при температурі вище критичної. При врахуванні аксіального механічного напруження, яке присутнє у тонких плівках, було кількісно описано відмінність розчинності водню у плівках від його розчинності в об'ємних зразках металу, було показано, що аксіальне напруження знижує симетрію кристалічної ґратки металу і у такий спосіб сприяє фазовому переходу у підсистемі водню. Внаслідок цього, врахування аксіального напруження істотно впливає на результати теоретичних розрахунків і забезпечує кількісне узгодження між експериментальними та теоретичними кривими розчинності водню у плівках. Розрахунки показали, що: 1) критична температура фазового перетворення водню зменшується експоненціально при збільшенні механічного напруження; 2) аксіальне напруження звужує інтервал застосовності закону Сівертса; 3) аксіальне напруження збільшує емпіричну величину  $K$ , яка входить до закону Сівертса.

У **п'ятому розділі** викладено результати теоретичного моделювання та кількісної оцінки гістерезису температурно- та стрес-індукованих мартенситних перетворень. Для цього розглянуто фазову діаграму мартенситного перетворення, побудовану у відносних одиницях в роботі [9]. Розроблена в дисертації процедура визначення параметрів вільної енергії з експериментальних даних, отриманих для реально існуючих та експериментально досліджуваних СЕПФ, дозволила побудувати фазову діаграму кубічно-тетрагонального МП в фізичних одиницях. На рисунку 6 показані лінії лабільності аустенітної (суцільна) та мартенситної (пунктирна) фази навантаженого вздовж  $[001]$  монокристалу Ni-Mn-Ga. Мартенситне перетворення спостерігають в експериментах змінюючи механічне напруження за сталої температури (стрес-індуковане МП) або змінюючи температуру за сталого механічного навантаження (температурно-індуковане МП).



**Рис. 6.** Фазова діаграма на площині змінних температура – напруження. Суцільні та пунктирні лінії відповідають початку та кінцю кубічно-тетрагонального МП. Стрілки вказують на координати критичної точки, яка є кінцевою точкою ліній лабільності.

Як видно з рисунку 6, на фазовій діаграмі температура – напруження є критична точка  $(T^*, \sigma^*)$ . Стрес-індуковані МП є практично важливими завдяки експериментальному спостереженню велетенської (у деяких випадках  $>10\%$ ) надпружної деформації. Такі МП можливі лише в температурному інтервалі  $T < T^*$ . Вище критичної температури  $T^*$  процес деформації не є фазовим переходом першого роду. Температурно-індуковане МП в механічно навантаженому зразку можливе лише за величин механічного напруження менших за  $\sigma^*$ . У даному розділі дисертації показано, що критичне напруження виражається через модуль зсуву,  $C'(T_1)$ , та параметри ґратки як

$$\sigma^* = (8/27)C'(T_1)[c(T_2)/a(T_2) - 1]. \quad (9)$$

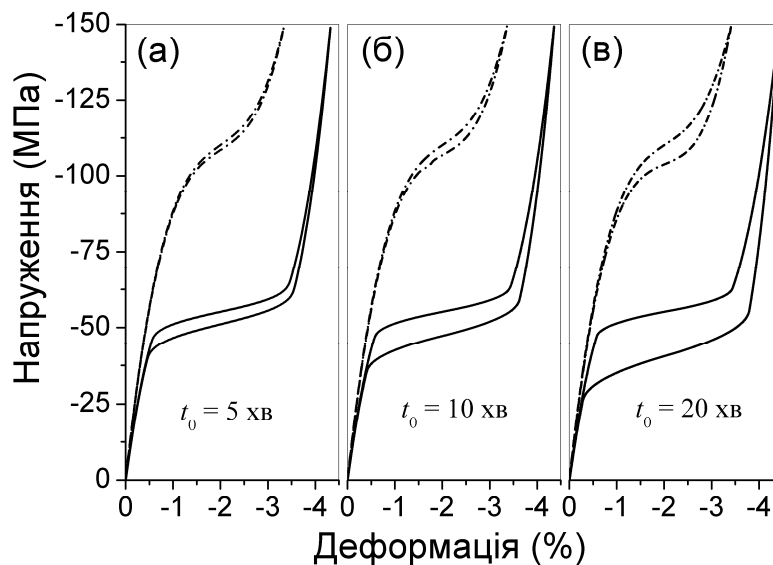
Згідно з рівнянням (9) величина критичного напруження є пропорційною до величини модуля зсуву, виміряної за температури початку МП. Діаграма на Рис. 6 розрахована для  $C'(T_1) \approx 3$  ГПа. Якщо модуль зсуву  $C'(T_1)$  перевищує значення 20 ГПа, що є досить типовим для феромагнітних та немагнітних СЕПФ, критичне напруження є більшим, ніж 400 МПа. У багатьох випадках аксіальне напруження, що перевищує 300 МПа, руйнує експериментальний зразок. З огляду на це у дисертації зроблено висновок, що для спостереження великих безгістерезисних деформацій слід створювати СЕПФ з низькими значеннями пружного модуля. Це теоретичне передбачення дозволило спостерегти безгістерезисний режим деформації експериментально у сплавах Ni-Fe(Co)-Ga ( $C'(T_1) = 1.5$  ГПа) [20] та Fe-Pd ( $C'(T_1) \sim 2$  ГПа) [26].

Якщо деформувати кристалічну ґратку за сталої температури нижче або вище критичної температури  $T^*$ , здійснюватиметься або стрес-індуковане МП, або закритичний режим деформації. Кубічно-тетрагональне МП, яке притаманне сплавам Ni-Mn-Ga, описується рівнянням

$$3c_2^*(T, t)\varepsilon_{zz} + 9a_4^*(t)\varepsilon_{zz}^2 + 27b_4\varepsilon_{zz}^3 - \sigma_{zz}^{(eff)}(t)/3 = 0, \quad (10)$$

яке випливає з умов мінімуму для потенціалу Гіббса (1), часова залежність коефіцієнтів розкладу  $c_2$  та  $a_4$  зумовлена часовою залежністю ефективного напруження  $\sigma_{\alpha}^{(eff)}(t) = \sigma_{\alpha} + \sigma_{\alpha}^{(in)}(t)$ , яке є сумою напруження, викликаного механічним навантаженням зразка сплаву, та внутрішнього напруження, спричиненого дефектами. Внутрішнє напруження може бути оцінено з експериментів по старінню мартенситу. Оцінені величини є різними для різних сплавів та експериментальних умов, але типово лежать в інтервалі від десяти до ста мегапаскаль. Рівняння (10) дозволяє змоделювати температурно- та стрес-індуковані мартенситні перетворення у реальних кристалах, шляхом врахування в ході обчислень внутрішнього напруження.

Експерименти зі стрес-індукованих МП, проведені для різних сплавів, показують, що підвищення температури сплаву веде до: 1) підвищення плато-подібних сегментів на кривих напруження – деформація; ii) зменшення деформації МП; iii) звуження петель гістерезису вздовж осі напружень. Всі ці особливості властиві теоретичним петлям напруження–деформація, показаним на Рис. 7 для двох температур  $T < T^*$  та  $T > T^*$  та трьох різних тривалостей циклу деформації  $t_0$ .

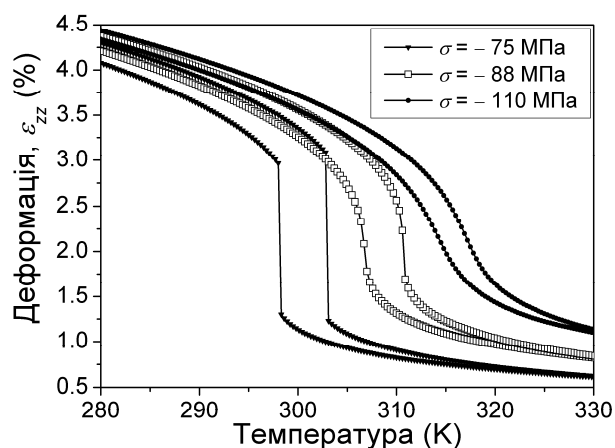


**Рис. 7.** Цикли напруження–деформація, розраховані для різних температур та тривалостей циклу. Суцільні та пунктирні лінії розраховані для температур сплаву  $T < T^*$  та  $T > T^*$ , відповідно.

Петлі розраховані для температури  $T < T^*$  адекватно відображають головні властивості деформаційної поведінки сплавів з ефектом пам'яті форми під час стрес-індукованих МП. З погляду теми дисертації основним результатом є теоретичне передбачення залежності ширини гістерезису МП від тривалості циклу деформації, оскільки цей ефект спричинений реконфігурацією системи дефектів під час циклу деформації. Але не менш важливий результат відноситься до циклу, що відповідає закритичному режиму деформації, показаному на Рис. 7 для температури  $T = 315$  К, яка

значно перевищує критичну температуру  $T^* = 305$  К. Фазовий перехід не може спостерігатися при цій температурі, але, криві напруження–деформація розраховані для  $T = 315$  К мають плато-подібні сегменти і вказують на наявність істотного гістерезису деформації. Це означає, що спостереження гістерезису деформації в ході деформаційного циклу не є достатньою умовою наявності фазового переходу першого роду мартенситного типу: цей гістерезис може бути викликаний реконфігурацією дефектів кристалу навіть у випадку поступової деформації кристалічної ґратки. Також з рисунку 7 помітно, що величина гістерезису залежить від тривалості деформаційного циклу, завдяки тому, що перебудова дефектів здійснюється завдяки дифузії дефектів.

Розвинена теорія уможливила моделювання петель гістерезису на площині деформація–температура. Температурні залежності деформації аксіально стиснутої вздовж [001] кристалічної ґратки, показані на Рис. 8 для величин напруження  $\sigma < \sigma^*$ ,  $\sigma = \sigma^*$  та  $\sigma > \sigma^*$ . Розрахунки проводились для постійних швидкостей зміни температури  $dT / dt = \pm 6$  К/хв під час прямого/зворотного температурного циклу. Рисунок 8 ілюструє, що при напруженні  $\sigma < \sigma^*$  викривлення ґратки змінюється стрибкоподібно. Така температурна поведінка є типовою для фазових переходів першого роду. Стрибок викривлення ґратки зникає, коли напруження сягає критичної величини  $\sigma^*$ , а отже, плавна температурна залежність викривлення ґратки не вказує на фазовий перехід першого роду при  $\sigma \geq \sigma^*$ . У такому випадку фазовий перехід другого роду також відсутній, тому що кристалічна ґратка аксіально стиснутого сплаву має тетрагональну симетрію, яка не змінюється на всьому температурному інтервалі.



**Рис. 8.** Петлі гістерезису деформація–температура. Величина критичного напруження,  $\sigma^*$ , приблизно рівна 88 МПа.

Головний висновок з даних, показаних на Рис. 7 та 8, полягає в тому, що ефект гістерезису можна спостерігати, навіть якщо деформаційний процес не має характеру фазового переходу. Необхідними умовами спостереження "реконфігураційного" механізму гістерезису є: 1) наявність мобільних дефектів кристала в зразку сплаву; 2) достатньо довга тривалість

циклу перетворення; 3) досить велике значення деформації, яка спричиняє дифузію дефектів. Якщо характерні часи реконфігурації дефектів суттєво перевищують тривалість циклу деформації, а температура сплаву перевищує критичну температуру  $T^*$ , то спостерігається надзвичайно вузькі петлі на площині напруження – деформація (див. Рис. 7(a)), але великі (до 3%) величини деформації, що є важливим для практичних застосувань СЕПФ.

Таким чином, в даному підрозділі дисертації досліджений вплив кристалічних дефектів на ширину гістерезису. Показано, що:

1) Існування критичної точки ( $\sigma^*, T^*$ ) на фазовій діаграмі напруження – температура веде до того, що надпружна деформація СЕПФ може бути здійснена як завдяки наявності МП, так і у закритичному режимі.

2) Внутрішні напруження, що виникають завдяки реконфігурації дефектів при прямому та зворотному МП, різні, і ширина гістерезису є приблизно пропорційною до різниці напружень. Отже, розроблена у дисертації теорія дозволяє моделювати виміряні у реальному часі петлі гістерезису напруження–деформація та деформація–температура.

3) Величини внутрішніх напружень, оцінені з експериментів по старінню мартенситів, досить великі, щоб зробити помітний внесок у ширину петлі гістерезису, і цей внесок залежить від тривалості циклу деформації. Реконфігураційний механізм може бути посилений процесом генерації дефектів кристалу під час деформування кристалічної ґратки.

4) Просторовий перерозподіл дефектів кристалу може бути викликаний не лише мартенситним перетворенням, а й також поступовою деформацією сплаву у закритичному режимі. Через це гістерезисний ефект можна спостерігати навіть за відсутності МП, хоча у випадку МП гістерезис більш виражений, ніж у випадку закритичного режиму деформації.

5) Закритичний режим деформації легше реалізувати у сплавах з низькими значеннями модуля зсуву, що підтверджено експериментами, проведеними для сплавів Ni-Fe(Co)-Ga [20] та Fe-Pd [26].

У шостому розділі дисертації проаналізований вплив термомеханічної обробки на модуль Юнга, магніострикцію феромагнітних СЕПФ (ФСЕПФ) та магнітоіндуковану переорієнтацію мартенситу, яка полягає в тому, що під впливом магнітного поля відбувається процес перетворення тетрагональної ґратки з  $c$ -віссю перпендикулярною до напрямку магнітного поля на ґратку з  $c$ -віссю паралельною до цього напрямку. Як відомо, термомеханічна обробка СЕПФ може або стабілізувати, або дестабілізувати мартенситну фазу, що проявляється у підвищенні або зниженні температури МП та збільшенні або зменшенні величини пружного модуля зсуву та пов'язаного з ним модуля Юнга ( $E \approx 3C'$ , якщо  $C' \ll C_{11}$ ). Поперечна (по відношенню до магнітного поля  $\mathbf{H} \parallel [010] \parallel y$ ) магніострикція  $z$ -варіанту тетрагональної ґратки ( $z \parallel [001]$ ) виражається рівнянням

$$\varepsilon_{zz}^{(ms)}(T, \sigma^{(in)}, H) = -6\delta \cdot \frac{M^2(T)H^2}{E(T, \sigma^{(in)})H_s^2}, \quad (11)$$



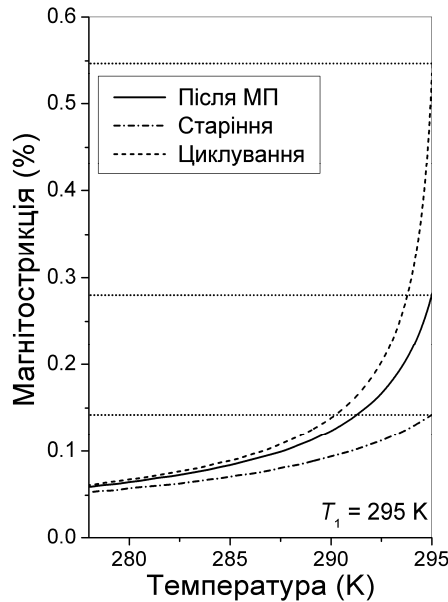
де  $\delta$  – константа магнітопружної взаємодії,  $M(T)$  температурно залежна намагніченість сплаву,  $H_s$  – поле магнітного насичення,  $E$  – модуль Юнга,  $\sigma^{(in)}$  – внутрішнє напруження, викликане просторовою реконфігурацією кристалічних дефектів внаслідок термомеханічної обробки або магнітного чи механічного циклування. Рівняння (11) пов'язує звичайну (притаманну всім феромагнетикам) магнітострикційну деформацію  $\varepsilon_{zz}$ , з внутрішнім напруженням та модулем Юнга, який значно пом'якшується у широкому інтервалі температур навколо температури МП. Як показано у третьому розділі дисертації та підтверджено експериментально, старіння мартенситу призводить до його стабілізації, а отже, до збільшення модуля Юнга, і цей ефект можна описати в термінах внутрішнього напруження. Оскільки магнітострикція обернено пропорційна до модуля Юнга, стабілізація мартенситу при старінні зменшує магнітострикцію і пригнічує магнітно-індуковану переорієнтацією (МПП) мартенситу. Цей висновок роботи є дуже важливим, оскільки МПП викликає велетенську (до 10%) магнітоіндуковану деформацію феромагнітних СЕПФ, найбільш вивченими є сплави системи Ni-Mn-Ga. З іншого боку, експерименти показали, що циклічні стрес-індуковані МП в сплаві Ni-Mn-Ga призводять до вираженого зменшення модуля Юнга. Отже, дестабілізація мартенситу, спричинена багаторазовими стрес- або температурно-індукованими МП, повинна збільшити величину магнітострикції та сприяти МПП мартенситу. Цей висновок дисертації може стимулювати нові експерименти по визначенню магнітострикції СЕПФ.

Феромагнітні сплави в яких спостережена МПП при кімнатній температурі, зазвичай протягом тривалого часу зберігаються у мартенситній фазі. За цей час відбувається старіння мартенситу. З погляду практичних застосувань важливо, як старіння мартенситу змінює порогове напруження, вище якого відбувається переорієнтація мартенситу та як воно впливає на температурні межі МПП. Зважаючи на те, що старіння мартенситу стабілізує мартенситний стан, для активації ефекту МПП зістареного мартенситу або для розширення його температурних меж часто використовується його попереднє термомеханічне або магнітомеханічне циклування. Теоретичний аналіз впливу такої обробки СЕПФ на МПП зістареного мартенситу вперше здійснений у даній роботі.

Згідно з магнітопружною моделлю мартенситу безпосередньою причиною МПП мартенситу є звичайна вимушена магнітострикція [27]. Основна ідея даного розділу дисертації полягає в тому, що для сприяння МПП мартенситу треба індукувати таке внутрішнє напруження, яке дестабілізує мартенситну фазу і завдяки цьому зменшує модуль Юнга та збільшує звичайну магнітострикцію.

Мартенситний стан може бути дестабілізований, наприклад, за допомогою термомеханічного циклування сплаву. Вплив циклування на магнітострикцію феромагнітного СЕПФ наведений на рисунку 9. Температурна залежність звичайної магнітострикції побудована на Рис. 9 для випадку, коли магнітострикція визначалася одразу після МП (суцільна

крива), внаслідок старіння мартенситу з'явилося внутрішнє напруження у  $\sigma_{zz} = -30$  МПа (штрих-пунктирна крива), а потім, механічне або магнітомеханічне циклування збільшило цю величину до 5 МПа (пунктирна крива). Рисунок 9 показує, що така циклічна деформація ФСЕПФ з температурою початку МП  $T_1 = 295$  К може до 4-х разів збільшити магнітострикцію зістареного мартенситу, внаслідок зменшення пружного модулю зсуву. (Значення модуля Юнга  $E(T_1)$ , обчисленого для зістареного та циклованого мартенситних станів, становили приблизно 7.2 ГПа та 1.5 ГПа, відповідно.)

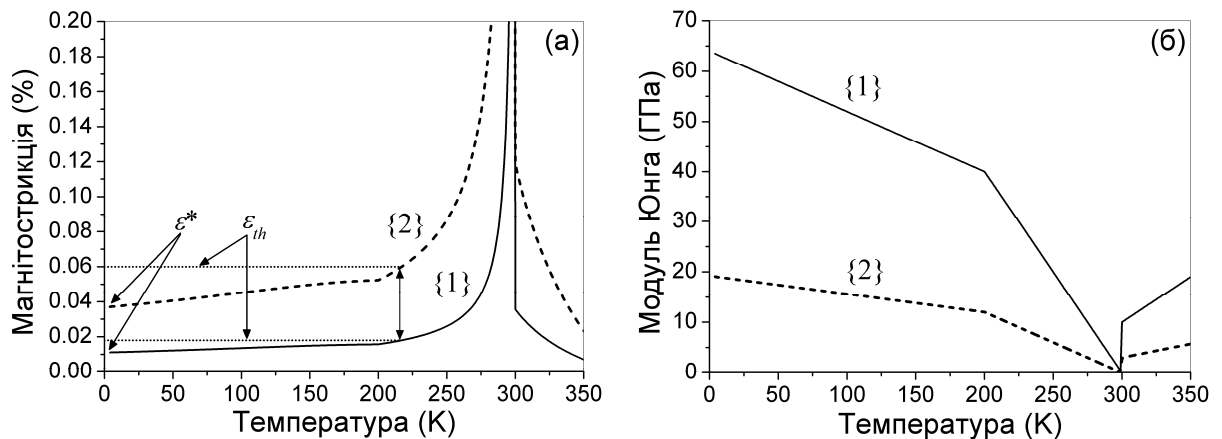


**Рис. 9.** Вплив старіння та термомеханічного циклування на магнітострикцію насичення репрезентативного сплаву Ni-Mn-Ga.

Для аналізу впливу термо- та магнітомеханічної обробки на процес МП мартенситу, досліджено зв'язок між пороговим значенням магнітного поля, вище якого спостерігається цей процес, та температурною залежністю звичайної магнітострикції.

Проведені нещодавно експерименти показали, що поряд з когерентними двійниковими межами атомної ширини (ДМ1) у сплавах Ni-Mn-Ga спостерігались широкі двійникові межі зі складною просторовою структурою (ДМ2) [28]. Найважливішою відмінністю фізичних властивостей ДМ1 і ДМ2 є різниця у їх рухливості у зовнішньому магнітному полі. Рух ДМ1 починається, коли зростаюче магнітне поле досягає порогового значення близько кількох сотень кА/м, а порогове поле, що ініціює рух ДМ2, на порядок нижче. Ще дві особливості властивостей ДМ1 та ДМ2 були продемонстровані в [28], де було зазначено, що: по-перше, магнітно-індукований рух ДМ1 можливий лише у тому випадку, якщо температура сплаву перевищує певне граничне значення, тоді як ДМ2 може переміщатись магнітним полем у всьому температурному діапазоні мартенситної фази; по-друге, значення порогового магнітного поля сильно залежить від температури сплаву для ДМ1 і слабо – для ДМ2. В дисертації вперше були

пояснені ці експериментальні результати і показано, що обидві особливості взаємодії ДМ1 та ДМ2 з магнітним полем впливають із температурної залежності звичайної магніострикції сплаву. Для цього, використовуючи Рів. (11), була розрахована теоретична залежність магніострикції від температури (Рис. 10(a)). Для розрахунку були використані зображені на Рис. 10(б) функції {1} та {2}, які моделюють температурну залежність модуля Юнга  $E \approx 3C'$  монокристалічного зразку СЕПФ. Ці функції відтворюють типові риси, спостережені в експериментах з феромагнітними СЕПФ, а саме, низькі значення пружних модулів зсуву у широкому інтервалі температур та їх різку зміну при наближенні температури сплаву до температурного інтервалу МП. Для обчислень були використані дві різні модельні функції і було показано, що якісно однакові теоретичні висновки щодо граничної температури МП впливають з Рів. (11) при підставленні до цього рівняння кожної з них, і тому різниця у експериментальних значеннях модуля Юнга, що повідомляється для різних СЕПФ, не має вирішального значення для пояснення особливостей МП мартенситу.



**Рис. 10.** (а) Температурна залежність магніострикції,  $\epsilon_{zz}^{(ms)}(T, H_S)$ , обчисленої за допомогою функцій {1} та {2}. Горизонтальні пунктирні лінії відповідають пороговим значенням деформації  $\epsilon_{th} = 0.018\%$  та  $\epsilon_{th} = 0.06\%$ , які перевищують граничні значення магніострикції  $\epsilon^* = 0.037\%$  та  $\epsilon^* = 0.011\%$ . Вказані значення  $\epsilon_{th}$  обрані так, що ці горизонтальні лінії перетинають криві  $\epsilon_{zz}^{(ms)}(T, H_S)$  за однієї й тієї ж температури вказаної двосторонньою стрілкою. Нижче цієї температури магнітне поле не може ініціювати рух ДМ, як спостерігається для ДМ1. У випадку коли  $\epsilon_{th} < \epsilon^*$  магнітне поле може ініціювати рух ДМ навіть за гранично низьких температур, як спостерігається для ДМ2.

Як показує Рис. 10(a), теоретичне значення магніострикції повільно зменшується і прямує до кінцевого значення  $\epsilon^*$  в низькотемпературній межі. Це значення дорівнює 0.011% для функції {1} і 0.037% для функції {2}. Для активації МП магніострикція повинна перевищувати певне порогове значення  $\epsilon_{th} = const$ , яке характеризує рухливість двійникових меж в зразку

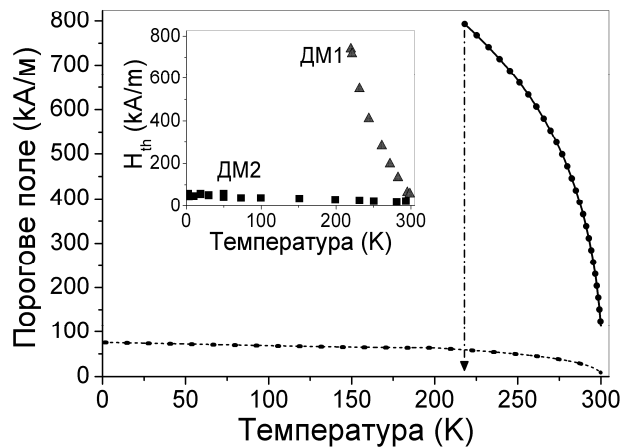
сплаву. Температурна межа МПП це точка перетину кривої  $\varepsilon_{zz}^{(ms)}(T, H_s)$  та горизонтальної лінії  $\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{th}$ . Графіки, зображені на Рис. 10(а), показують, що а) якщо  $\varepsilon_{th} > \varepsilon^*$ , то МПП мартенситу можна спостерігати лише вище певної граничної температури, як має місце у випадку МПП мартенситу, що відбувається завдяки руху ДМ1; б) якщо  $\varepsilon_{th} \leq \varepsilon^*$  то МПП мартенситу можна спостерігати у всьому температурному діапазоні стабільності мартенситної фази, як у випадку МПП мартенситу, що відбувається завдяки руху ДМ2.

Теоретичні висновки а), б) якісно узгоджуються з експериментальними даними роботи [28]. У цій роботі досліджено МПП в моноклінній мартенситній фазі сплаву Ni-Mn-Ga. Температура МП була близькою до 300 К. У двійникованому мартенситі спостерігалися як двійникові межі ДМ1, так і ДМ2. У випадку ДМ1 ефект МПП був обмежений температурою близько 220 К, а порогове магнітне поле збільшувалось від значення порядку 100 кА/м до величини приблизно рівної 800 кА/м при охолодженні зразка сплаву від температури МП до граничної температури 220 К. На відміну від цього, рух ДМ2 спостерігався в діапазоні температур  $1.7 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ , а порогове поле виявилось меншим за 100 кА/м і слабо залежало від температури.

Для кількісного теоретичного аналізу експериментальних результатів температурна залежність порогових полів, притаманних ДМ1 і ДМ2, була знайдена з рівняння  $\varepsilon_{zz}^{(ms)}(T, H) = \varepsilon_{th}$  шляхом підставлення до нього порогової деформації  $\varepsilon_{th} > \varepsilon^*$  (для ДМ1) і  $\varepsilon_{th} < \varepsilon^*$  (для ДМ2). Розв'язки цього рівняння,  $H = H_{th}(T)$ , представлені на рисунку 11. Ці розв'язки були знайдені чисельним методом для температурних залежностей модулів Юнга  $\{1\}$  і  $\{2\}$ . В ході обчислень значення порогових деформацій (позначених горизонтальними лініями на Рис. 10(а)) були обрані таким чином, щоб забезпечити однакові теоретичні криві, для обох функцій  $\{1\}$  і  $\{2\}$ . (Ці значення вказані у підпису до Рис. 11.) Насичуюче магнітне поле  $H_s = 800 \text{ кА/м}$  було взято з експериментальних даних [28], показаних на вставці на Рис. 11. Теоретична температурна межа магніто-індукованого руху ДМ1  $T_{lim} = 218 \text{ К}$  близька до експериментального значення  $\sim 220 \text{ К}$  [28]. Теоретичне значення порогового поля, обчисленого для ДМ1, змінюється з температурою від 120 кА/м до 800 кА/м; значення порогового поля, обчислене для ДМ2, становить приблизно 75 кА/м при температурах нижче 200 К. Ці значення поля близькі до експериментальних, як це видно зі вставки, представленої на Рис. 11.

Особливе значення має той факт, що за порядком величини порогові значення магнітострикції, які забезпечили кількісне узгодження теоретичних результатів з експериментальними, виявилися рівними  $10^{-4}$ , тобто, цілком реалістичними, з огляду на малі величини модуля Юнга, притаманні СЕПФ і загальновідомий зв'язок між магнітострикцією та пружним модулем феромагнетику. З огляду на те, що різним СЕПФ притаманні дуже різні в кількісному відношенні температурні залежності пружних модулів, важливо,

що однакова теоретична межа МПП виявилася практично однаковою для двох пар фізичних величин модуля Юнга  $\{1\}$ ,  $\varepsilon_{th} = 0.018\%$ , та модуля Юнга  $\{1\}$ ,  $\varepsilon_{th} = 0.006\%$ . (Вертикальна двостороння стрілка на Рис. 10(a) ілюструє цей обчислювальний результат). Крім того, ці пари значень привели до майже однакових температурних залежностей порогових полів, які узгоджуються з експериментальними. Отже, узгодження між теорією та експериментом досягається за різних температурних залежностей модуля Юнга.



**Рис. 11.** Температурна залежність порогового магнітного поля, обчисленого для ДМ1: функція  $\{1\}$ ,  $\varepsilon_{th} = 0.018\%$  (суцільна лінія); функція  $\{2\}$ ,  $\varepsilon_{th} = 0.006\%$  (жирні точки). Така ж залежність обчислена для ДМ2: функція  $\{1\}$ ,  $\varepsilon_{th} = 0.0001\%$  (пунктирна лінія); функція  $\{2\}$ ,  $\varepsilon_{th} = 0.00033\%$  (точки). Магнітне поле насичення обрано рівним 800 кА/м, у відповідності з експериментальними даними, наведеними у статті [28] і представленими у вставці. Вертикальна стрілка вказує на температурну межу магнітно-індукованого руху ДМ1.

Форма теоретичної кривої порогове поле–температура, обчисленої для ДМ1 за допомогою модельних функцій  $\{1\}$ ,  $\{2\}$ , відрізняється від експериментальної. Ця відмінність пов'язана з тим, що в роботі [28] не виміряна експериментальна температурна залежність модуля Юнга, й тому ця залежність змодельована прямою лінією в інтервалі температур від 200 К до 300 К.

Підсумовуючи результати цього розділу дисертації слід зазначити наступне:

1. В результаті проведеного теоретичного аналізу передбачено, що старіння мартенситу зменшує звичайну магнітострикцію та пригнічує процес переорієнтації мартенситу під дією зовнішнього магнітного поля. Магніто-термо-механічне циклування збільшує звичайну магнітострикцію і, завдяки цьому, сприяє магнітоіндукованій переорієнтації мартенситу. Ці теоретичні передбачення можуть бути використані для планування нових експериментів, спрямованих на

покращення перспективних для практичних застосувань властивостей феромагнітних СЕПФ.

2. Показано, що вимірявши для одного й того ж зразка СЕПФ температурну залежність модуля Юнга та граничну температуру МП, можна оцінити деформацію, яка ініціювала рух ДМ в цьому зразку. Цей висновок дозволяє спланувати подальші експерименти з дослідження МП мартенситу.

У **сьомому розділі** дисертаційної роботи проведено якісний та кількісний теоретичний аналіз зумовленої мартенситним перетворенням зміни ентропії феромагнітних сплавів системи Ni-Mn-Ga та магнітокалоричного ефекту, спостереженого в області температур магнітоструктурного фазового переходу у сплаві Ni-Mn-Sn.

Складною проблемою, що виникає при експериментальному та теоретичному вивченні зміни ентропії, а отже, й теплоти мартенситного переходу у ФСЕПФ, є відокремлення магнітного та немагнітного внесків до цих величин. Для розв'язання цієї проблеми дисертації було розглянуто магнітопружний доданок до потенціалу Гіббса і показано, що спонтанна об'ємна магнітострикція, яка виникає при охолодженні ФСЕПФ нижче точки Кюрі, змінює величини коефіцієнтів біля доданків другого та третього порядку в розкладі пружної енергії по степенях параметру порядку МП, але не змінює математичну форму цього розкладу. Таким чином, якщо мартенситне перетворення відбувається в феромагнітному стані сплаву, то у багатьох випадках об'ємна магнітострикція не веде до появи нових фізичних ефектів, але змінює величини основних трансформаційних характеристик сплаву, таких як спонтанна зсувна деформація, виникаюча нижче температури МП, і теплота перетворення, безпосередньо пов'язана зі зміною ентропії. Отже, для визначення внеску магнітної підсистеми сплаву до зміни ентропії, спричиненої мартенситним перетворенням, є необхідним кількісний теоретичний аналіз експериментальних результатів.

Кількісний теоретичний розрахунок зміни ентропії був проведений в дисертації для дев'яти сплавів системи Ni-Mn-Ga. Ця група сплавів включає до себе сплави, мартенситні перетворення яких відбуваються як нижче, так і вище точки Кюрі (низькотемпературні та високотемпературні сплави, відповідно). Розраховані величини зміни ентропії та відповідні величини тепловиділення були порівняні з результатами диференціальної скануючої калориметрії. Теоретичні величини виявились близькими до експериментальних для всіх сплавів.

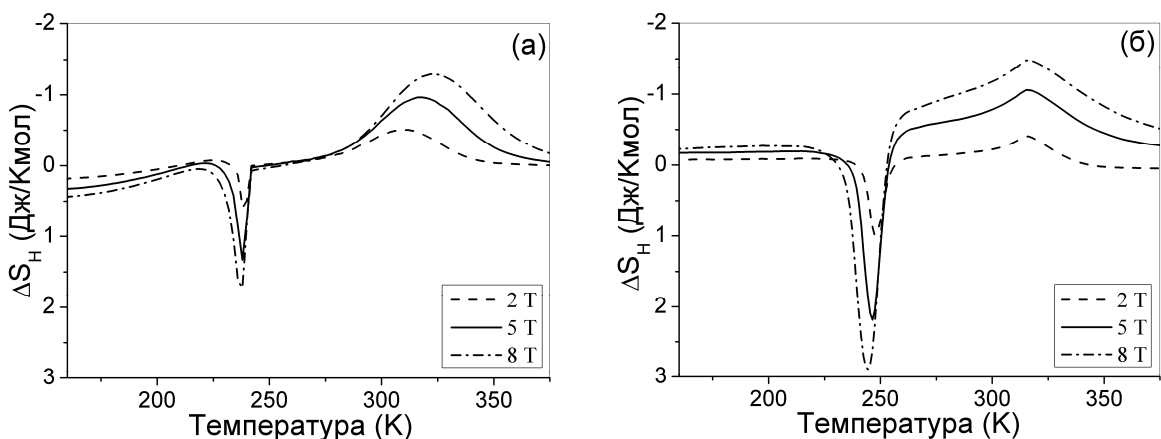
Для низькотемпературних сплавів було розраховано магнітну та немагнітну частини повного тепловиділення, та виявилось, що магнітна частина значно перевищує немагнітну для всіх розглянутих сплавів. На перший погляд здається, що цей результат суперечить даним диференціальної скануючої калориметрії, які показують, що значення тепловиділення отримані для високотемпературних сплавів більше, ніж для низькотемпературних, незважаючи на той факт, що магнітна частина тепловиділення рівна нулю, коли мартенситне перетворення відбувається в

парамагнітному стані сплаву. Для того щоби зняти це протиріччя, в дисертації був отриманий аналітичний вираз для повної зміни ентропії при мартенситному перетворенні

$$\Delta S = \frac{1}{3g} \left( \frac{c}{a} - 1 \right) \frac{d\sigma_{MS}}{dT}, \quad (12)$$

де  $c/a - 1$  – тетрагональне викривлення ґратки,  $d\sigma_{MS}/dT$  – температурна похідна критичного напруження  $\sigma_{MS}$ ,  $g$  – безрозмірний коефіцієнт, який залежить від знаку величини  $1 - c/a$  та напрямку і типу (стискаюче або розтягуюче) аксіального механічного навантаження. У відповідності з цим рівнянням, *повна* зміна ентропії при мартенситному перетворенні є прямо пропорційною до тетрагонального викривлення кристалічної ґратки,  $|1 - c/a|$ , яке є меншим 10% для низькотемпературних сплавів та близьким до 20% для високотемпературних сплавів з ефектом пам'яті форми. Саме тому тепловиділення, прямо пропорційне до зміни ентропії, виявляється більшим для високотемпературних сплавів Ni-Mn-Ga, ніж для низькотемпературних.

В даному розділі також розвинена теорія магнітокалоричного ефекту, спостереженого у СЕПФ, яким притаманне магнітоструктурне фазове перетворення. На відміну від традиційної теоретичної оцінки цього ефекту за допомогою термодинамічного співвідношення Максвелла, в основі розвинутої у дисертації теорії лежить загальновідомий вираз для обмінної енергії магнітної підсистеми СЕПФ. Виходячи з цього виразу розраховано зміни ентропії, які зумовлюють як звичайний магнітокалоричний ефект, найбільш виражений поблизу температури Кюрі, так і обернений магнітокалоричний ефект, що виникає в інтервалі температур магнітоструктурного фазового переходу. Зокрема, для сплаву Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>Sn<sub>15</sub> була розрахована температурна залежність зміни ентропії викликана різними магнітними полями. На рисунку 12 показані експериментальні [29] та теоретичні залежності магнітно-індукованої зміни ентропії. Як видно з рисунку досягнуто задовільне узгодження між теорією та експериментом.

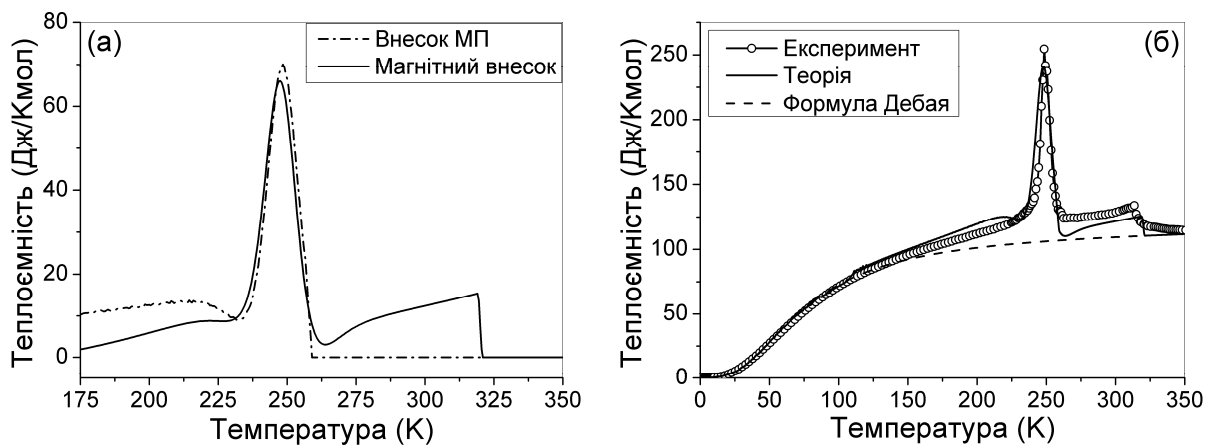


**Рис. 12.** Теоретичні криві магнітно-індукованої зміни ентропії, розраховані для сплаву Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>Sn<sub>15</sub> в різних магнітних полях, (а).

Експериментальні залежності зміни ентропії, виміряні в [29] наведені для порівняння, (б).

Оскільки теплоємність  $C_p = T(dS / dT)_p$  прямо пропорційна до температурної похідної від ентропії, то можна розділити магнітний та немагнітний внески до теплоємності метамагнітного сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ . Теплоємність СЕПФ складається з трьох частин: 1) теплоємності кубічної ґратки, яка описується формулою Дебая; 2) зміни теплоємності, спричиненої спонтанною деформацією МП; 3) магнітної частини, пов'язаної з магнітним впорядкуванням сплаву. В дисертації виходячи з виразу для вільної енергії вперше було розраховано магнітний та немагнітний внески до теплоємності СЕПФ, якому притаманне магнітоструктурне фазове перетворення, і застосовано результат розрахунку до сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$  (Рис. 13(а)). Як видно з рисунку, магнітний та немагнітний внески є близькими за величиною, а отже, жодним з них не можна знехтувати *a priori*, тобто, без проведення кількісних розрахунків.

На рисунку 13(б) наведено порівняння теорії з експериментом для сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ . Експериментальна температурна залежність теплоємності сплаву показана точками, теорія показана суцільною лінією, а крива, отримана з теорії Дебая, показана пунктирною лінією. Отримані теоретичні результати кількісно узгоджуються з експериментальними даними.



**Рис. 13.** (а) Магнітний внесок та внесок спонтанної деформації до теплоємності метамагнітного сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ . (б) Теоретична температурна залежність загальної теплоємності сплаву  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$  (суцільна лінія) представлена у порівнянні з експериментальними значеннями (точки) [29]. Крива, отримана за формулою Дебая, показана пунктирною лінією.

Таким чином, побудована в даному розділі дисертації теорія описує якісні та кількісні особливості: а) зміни ентропії в ході мартенситного перетворення ФСЕПФ; б) звичайного магнітокалоричного ефекту, найбільш вираженого поблизу температури Кюрі та температури мартенситного перетворення, яке відбувається в феромагнітному стані СЕПФ; в) звичайного



та оберненого магнітокалоричного ефекту, спостереженого, відповідно, поблизу температури Кюрі та в температурному інтервалі магнітоструктурного фазового перетворення метамагнітного СЕПФ; г) температурної залежності теплоємності метамагнітного СЕПФ. Продемонстроване кількісне узгодження між експериментальними та теоретичними результатами.

## ВИСНОВКИ

В результаті проведених у дисертації досліджень була розвинена теорія фазових переходів, яка уможливила кількісний опис деформаційної поведінки та термодинамічних властивостей *реальних* сплавів з ефектом пам'яті форми, тобто, таких сплавів, що досліджуються в сучасних експериментах і мають дефекти кристалічної ґратки. Крім того, ця теорія дала змогу кількісно описати процес розчинення водню в об'ємних зразках та тонких плівках металів. В рамках розвиненої теорії були отримані вказані нижче *нові результати*.

**1.** Виходячи з експериментальних температурних залежностей деформації, що виникає внаслідок фероеластичного фазового переходу, та пружного модуля зсуву зразків сплавів Ni-Mn-Ga, Ti-Ni, Cu-Al-Ni та Ni-Fe(Co)-Ga визначено величину всіх коефіцієнтів розкладення потенціалу Гіббса.

**2.** Виявлено та кількісно досліджено два різних режими деформації СЕПФ, а саме: а) надпружну деформацію внаслідок індукованого механічним напруженням мартенситного перетворення; б) нелінійну деформацію сплаву у відсутності мартенситного перетворення, що спостерігається при перевищенні критичних значень температури або напруження, які відповідають критичній точці на фазовій діаграмі. Показано, що перехід до закритичного режиму деформації супроводжується кількарізним звуженням гістерезису деформаційних петель. Передбачено, що СЕПФ з низькими значеннями пружного модуля є кандидатами на спостереження великих (до 10%) деформацій з вузьким ( $\sim 1 - 5$  МПа) гістерезисом. (Це теоретичне передбачення було потім підтверджено експериментами з монокристаллами Ni-Fe(Co)-Ga та Fe-Pd.)

**3.** Кількісний теоретичний аналіз температурної та часової залежностей пружного модулю сплаву Cu-Al-Ni показав, що експериментально спостережене поступове збільшення пружного модулю під час старіння мартенситу з точністю до 1% описується теорією з двома різними часовими параметрами, а саме, часами релаксації внутрішніх аксіальних напружень та тиску до значень, що відповідають мінімуму потенціалу Гіббса кристала з дефектами.

**4.** Показано, що циклічна деформація ФСЕПФ може до 4-х разів збільшити магнітострикцію зістареного феромагнітного мартенситу внаслідок зменшення пружного модулю зсуву. Розраховано теоретичну залежність магнітострикції від температури, яка дозволила пояснити нещодавні експерименти зі сплавом Ni-Mn-Ga, згідно яких порогове магнітне поле, що

викликає рух двійникових меж з високою рухомістю практично не залежить від температури, а для меж з більш низькою рухомістю порогове поле критично залежить від температури сплаву. Як з'ясувалося, якщо магнітострикційна деформація, необхідна для початку руху двійникованих меж, дорівнює за порядком величини  $10^{-6}$ , то порогове поле слабо залежить від температури і рух двійникових меж спостерігається до надзвичайно низьких температур ( $\sim 1.7$  К). Якщо ж порогова деформація є порядку  $10^{-4}$ , то порогове поле сильно залежить від температури та рух двійникових меж можна спостерігати лише в інтервалі температур  $\sim 70$  К нижче температури мартенситного перетворення.

5. Використовуючи розкладення потенціалу Гіббса за ступенями складових тензора деформації та вектора намагніченості показано, що а) магнітна підсистема ФСЕПФ дає основний внесок до теплоти мартенситного перетворення, яке проходить у феромагнітному стані поблизу температури Кюрі; б) підвищені ( $\sim 15$  Дж/гр) значення теплоти мартенситного перетворення сплавів Ni-Mn-Ga, яке відбувається в парамагнітному стані, зумовлені великими ( $\sim 20\%$ ) деформаціями МП; в) магнітна та немагнітна частини теплоємності метамагнітних СЕПФ мають однаковий порядок величини; г) отримання правильної величини оберненого магнітокалоричного ефекту у метамагнітних СЕПФ потребує врахування обох вказаних вище частин теплоємності.

6. Показано, що аксіальне напруження, яке присутнє у тонких плівках та надгратках металів, звужує інтервал застосовності закону Сівертса, який описує лінійну ділянку кривої розчинності водню в металі та збільшує кутовий коефіцієнт цієї ділянки. Встановлено, що критична температура фазового перетворення водню зменшується експоненціально при збільшенні механічного напруження.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Murakami, Y. (1975) Martensitic and superconducting transitions in In-Ti alloy, *J. Phys. Soc. Japan* 38, 404–407.
- [2] Barsch, G. R., & Krumhansl, J. A. (1984). Twin boundaries in ferroelastic media without interface dislocations. *Physical Review Letters*, 53(11), 1069.
- [3] Falk, F., & Konopka, P. (1990). Three-dimensional Landau theory describing the martensitic phase transformation of shape-memory alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(1), 61.
- [4] Otsuka, K., & Wayman, C. M. (Eds.). (1999). *Shape memory materials*. Cambridge university press.
- [5] Otsuka, K., & Ren, X. (1999). Recent developments in the research of shape memory alloys. *Intermetallics*, 7(5), 511-528.
- [6] Hannula, S. P., Söderberg, O., Jämsä, T., & Lindroos, V. K. (2006). Shape memory alloys for biomedical applications. In *Advances in Science and Technology* (Vol. 49, pp. 109-118). Trans Tech Publications.

- [7] Mertmann, M., & Vergani, G. (2008). Design and application of shape memory actuators. *The European Physical Journal Special Topics*, 158(1), 221-230.
- [8] Izyumov, Y.A., Laptev, V.M., & Syromyatnikov, V.N. (1988), The field of spontaneous strain of martensitic phase transition, *Fiz. Tverd. Tela*, 30, 1623–1631.
- [9] Gomonaj, E. V., & L'vov, V. A. (1994). Martensitic phase transition with two-component order parameter in a stressed cubic crystal. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 47(1-2), 9-21.
- [10] Koval, Y., & Likhachev, A. (1986). On the Alternative Possibilities of LGD-Theory Application for Description of Martensitic Transformation Proc. of the ICOMAT'86. *Japan Inst. of Metals, Tokio*, 61.
- [11] Ohta, T. (2001). Theory of rubber-like elasticity in shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 312(1-2), 57-65.
- [12] Okuzono, T., Yamazaki, Y., & Ohta, T. (2003). Theory of aging phenomena in shape-memory alloys. *Physical Review B*, 67(5), 054106.
- [13] Ball, J. M., James, R. D., & Smith, F. T. (1992). Proposed experimental tests of a theory of fine microstructure and the two-well problem. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 338(1650), 389-450.
- [14] Bhattacharya, K., Conti, S., Zanzotto, G., & Zimmer, J. (2004). Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations. *Nature*, 428(6978), 55.
- [15] James, R. D., & Zhang, Z. (2005). A way to search for multiferroic materials with “unlikely” combinations of physical properties. In *Magnetism and structure in functional materials* (pp. 159-175). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [16] Cui, J., Chu, Y. S., Famodu, O. O., Furuya, Y., Hattrick-Simpers, J., James, R. D., ... & Takeuchi, I. (2006). Combinatorial search of thermoelastic shape-memory alloys with extremely small hysteresis width. *Nature materials*, 5(4), 286.
- [17] Zhang, Z., James, R. D., & Müller, S. (2009). Energy barriers and hysteresis in martensitic phase transformations. *Acta Materialia*, 57(15), 4332-4352.
- [18] Zarnetta, R., Takahashi, R., Young, M. L., Savan, A., Furuya, Y., Thienhaus, S., ... & Chu, Y. S. (2010). Identification of quaternary shape memory alloys with near - zero thermal hysteresis and unprecedented functional stability. *Advanced Functional Materials*, 20(12), 1917-1923.
- [19] Kosogor, A., Matsishin, N. J., & L'vov, V. A. (2013). Modelling of hysteresis loops taken during the stress-and temperature-induced martensitic transformations. *Phase Transitions*, 86(8), 796-810.
- [20] Kosogor, A., L'vov, V. A., Chernenko, V. A., Villa, E., Barandiaran, J. M., Fukuda, T., ... & Kakeshita, T. (2014). Hysteretic and anhysteretic tensile stress–strain behavior of Ni–Fe (Co)–Ga single crystal: Experiment and theory. *Acta Materialia*, 66, 79-85.
- [21] Kosogor, A. (2016). Narrowing of hysteresis of cubic-tetragonal martensitic transformation by weak axial stressing of ferromagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 119(22), 224903.
- [22] Ren, X., & Otsuka, K. (1997). Origin of rubber-like behaviour in metal alloys. *Nature*, 389(6651), 579.

- [23] Otsuka, K., Ren, X., Murakami, Y., Kawano, T., Ishii, T., & Ohba, T. (1999). Composition dependence of the rubber-like behavior in  $\zeta'$ -martensite of AuCd alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 273, 558-563.
- [24] Prinz, J. (2010). Hydrogen in thin metal films as seen by electron and light scattering. MSc. thesis, Uppsala University.
- [25] Prinz, J., Pálsson, G. K., Korelis, P. T., & Hjörvarsson, B. (2010). Combined light and electron scattering for exploring hydrogen in thin metallic films. *Applied Physics Letters*, 97(25), 251910.
- [26] Xiao, F., Fukuda, T., & Kakeshita, T. (2015). Critical point of martensitic transformation under stress in an Fe-31.2Pd(at.%) shape memory alloy. *Philosophical Magazine*, 95(12), 1390-1398.
- [27] L'vov, V. A., Gomonaj, E. V., & Chernenko, V. A. (1998). A phenomenological model of ferromagnetic martensite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10(21), 4587.
- [28] Heczko, O., Kopecký, V., Sozinov, A., & Straka, L. (2013). Magnetic shape memory effect at 1.7 K. *Applied Physics Letters*, 103(7), 072405.
- [29] Chernenko, V. A., Barandiarán, J. M., Fernández, J. R., Rojas, D. P., Gutiérrez, J., Lázpita, P., & Orue, I. (2012). Magnetic and magnetocaloric properties of martensitic Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1.4</sub>Sn<sub>0.6</sub> Heusler alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(21), 3519-3523.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Kosogor, A.**, L'vov, V., Lázpita, P., Seguí, C., & Cesari, E. (2019). Magnetocaloric Effect Caused by Paramagnetic Austenite–Ferromagnetic Martensite Phase Transformation. *Metals*, 9(1), 11.
2. **Kosogor, A.** (2018). Influence of Ferroelastic Phase Transitions on the Spatial Distribution of Point Defects in Real Solids. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 10(3), 03031.
3. Gerstein, G., L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, & Maier, H. J. (2018). Internal pressure as a key thermodynamic factor to obtain high-temperature superelasticity of shape memory alloys. *Materials Letters*, 210, 252-254.
4. L'vov, V. A., Cesari, E., **Kosogor, A.**, Torrens-Serra, J., Recarte, V., & Pérez-Landazábal, J. I. (2017). Entropy Change Caused by Martensitic Transformations of Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Metals*, 7(11), 509.
5. **Kosogor, A.**, Barandiarán, J. M., L'vov, V. A., Fernández, J. R., & Chernenko, V. A. (2017). Magnetic and nonmagnetic contributions to the heat capacity of metamagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 121(18), 183901.
6. **Kosogor, A.** (2017). Role of the Temperature Dependence of Elastic Modulus in the Basic Characteristics of Giant Magnetically Induced Deformation of Ferromagnetic Martensite. *Journal of Nano- & Electronic Physics*, 9(1), 01026.
7. Barmina, E., **Kosogor, A.**, Khovaylo, V., Gorshenkov, M., Lyange, M., Kuchin, D., ... & Chatterjee, R. (2017). Thermomechanical properties and two-way shape memory effect in melt spun Ni<sub>57</sub>Mn<sub>21</sub>Al<sub>21</sub>Si<sub>1</sub> ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 310-314.

8. L'vov, V. A., & **Kosogor, A.** (2016). Temperature-dependent magnetostriction as the key factor for martensite reorientation in magnetic field. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(35), 355005.
9. **Kosogor, A.** (2016). Narrowing of hysteresis of cubic-tetragonal martensitic transformation by weak axial stressing of ferromagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, 119(22), 224903.
10. L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2016). Theoretical description of magnetocaloric effect in the shape memory alloy exhibiting metamagnetic behavior. *Journal of Applied Physics*, 119(1), 013902.
11. Khovaylo, V. V., Rodionova, V., Taskaev, S. V., & **Kosogor, A.** (2016). Damping Properties of Magnetically Ordered Shape Memory Alloys. *Materials Science Forum*, 845, 77.
12. L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2015). Influence of aging and thermomechanical cycling on the magnetostriction and magnetic shape memory effect in martensitic alloy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(39), 395002.
13. **Kosogor, A.**, L'vov, V. A., & Cesari, E. (2015). Influence of volume magnetostriction on the thermodynamic properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Journal of Applied Physics*, 118(13), 133904.
14. **Kosogor, A.**, Lyange, M., Zadorozhnyy, M., Miki, H., Takagi, T., L'vov, V. A., & Khovaylo, V. (2015). Influence of different mechanisms of martensite aging on the features of martensitic transformations. *physica status solidi (b)*, 252(12), 2758-2761.
15. **Kosogor, A.**, Sokolovskiy, V. V., L'vov, V. A., & Khovaylo, V. V. (2015). Martensitic transformation in shape memory crystal with defects: Monte Carlo simulations and Landau theory. *physica status solidi (b)*, 252(10), 2309-2316.
16. **Kosogor, A.**, Hjörvarsson, B., L'vov, V. A., & Wolff, M. (2014). Landau theory for the phase transitions of interstitial hydrogen in strained vanadium. *Physical Review B*, 89(1), 014207.
17. **Kosogor, A.**, L'vov, V. A., Chernenko, V. A., Villa, E., Barandiaran, J. M., Fukuda, T., ... & Kakeshita, T. (2014). Hysteretic and anhysteretic tensile stress-strain behavior of Ni-Fe(Co)-Ga single crystal: Experiment and theory. *Acta Materialia*, 66, 79-85.
18. **Kosogor, A.**, Xue, D., Zhou, Y., Ding, X., Otsuka, K., L'vov, V. A., ... & Ren, X. (2013). Impact of the volume change on the ageing effects in Cu-Al-Ni martensite: experiment and theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(33), 335402.
19. Chernenko, V., L'vov, V., Cesari, E., **Kosogor, A.**, & Barandiaran, J. (2013). Transformation volume effects on shape memory alloys. *Metals*, 3(3), 237-282.
20. **Kosogor, A.**, Matsishin, N. J., & L'vov, V. A. (2013). Modelling of hysteresis loops taken during the stress-and temperature-induced martensitic transformations. *Phase Transitions*, 86(8), 796-810.
21. L'vov, V. A., **Kosogor, A.**, Barandiaran, J. M., & Chernenko, V. A. (2012). Destabilization of Ni-Mn-Ga martensite: experiment and theory. *Acta Materialia*, 60(4), 1587-1593.

22. **Kosogor, A.**, Chernenko, V., Salyuk, O., Kakazei G., & Golub, V.O. (2015). Effect of film thickness on twin structure and functional properties of ferromagnetic shape memory alloy epitaxial films. *International Workshop on Topological Structures in Ferroic Materials 2015, abstracts*, 36. Sydney, Australia.
23. **Kosogor, A.**, Lyange, M., Gorshenkov, M., Khovaylo, V., Ohtsuka, M., Miki, H., & Takagi, T. (2014). Structural and Transformational Properties of  $\text{Ni}_{46.4}\text{Mn}_{38.8}\text{In}_{12.8}\text{Co}_2$  Thin Films. *Proceedings of 14th International Symposium on Advanced Fluid Information (AFI)*, 154-155. Sendai, Japan.
24. **Kosogor, A.**, Sokolovskiy, V.V., L'vov, V.A., & Khovaylo, V.V. (2014). Influence of crystal defects on the martensitic transformation in Ni-Mn-Ga alloy. *Proceedings of 8th International Conference of Energy Materials Nanotechnology*, 81-82. Cancun, Mexico.
25. **Kosogor, A.**, L'vov, V. A., & Khovaylo, V. (2014). Impact of preliminary treatment on ordinary magnetostriction and magnetic shape memory of martensitic alloy. *Proceedings of XXIII International Materials Research Congress*, 17. Orlando, USA.
26. **Косогор, А.**, Ховайло, В. В., & Львов, В.А. (2014). Влияние механического напряжения на упругий модуль сплава с эффектом памяти формы. *Материалы конференции «Сплавы с памятью формы: свойства, технологии, перспективы»*, 104-105. Витебск, Беларусь.
27. **Kosogor, A.**, Kholaylo, V., Miki, H., & Takagi, T. (2013). Modeling of Heat Flow and Entropy Change at Martensitic Transformations in the Framework of Landau Theory. *Proceedings of 13th International Conference on Flow Dynamics*, 166-167. Sendai, Japan.
28. Chernenko, V. A., Villa, E., L'vov, V. A., Barandiaran, J. M., Kakeshita, T., & **Kosogor, A.** (2014) Giant tensile superelastic behavior in ferromagnetic shape memory alloys. Experiment and theory. *Proceedings of International Conference on Martensitic Transformations*, 275. Bilbao, Spain.
29. **Kosogor, A.**, & L'vov, V. (2013). Elastic modulus variation in the course of stabilization/destabilization of crystal lattice. *International Conference "Functional Materials"*, 275. Gaspra, Ukraine.
30. **Kosogor, A.**, & L'vov, V. (2013). Modeling of Hysteresis Characteristics of Shape Memory Alloys with Defects. *Proceedings of International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys*, 116-117. Boise, USA.

## АНОТАЦІЯ

**Косогор А.О. Теорія фероеластичних фазових переходів у кристалах з дефектами.** – Рукопис.

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

У дисертації побудована термодинамічна теорія, яка враховує взаємодію атомів кристалічної ґратки з дефектами кристалу та дозволяє розрахувати величину практично важливих фізичних ефектів, пов'язаних з фероеластичними фазовими переходами у кристалах з дефектами. Це дало змогу вперше розв'язати два фундаментальних завдання теорії твердого тіла, а саме, врахувати в ході кількісних розрахунків: а) вплив деформації кристалічної ґратки на просторовий розподіл кристалічних дефектів; б) деформацію кристалічної ґратки внаслідок просторового перерозподілу або зміни концентрації дефектів. Внаслідок розв'язання цих завдань були кількісно описані важливі для практичних застосувань особливості сплавів з ефектом пам'яті форми, а саме, ефекти старіння та їх вплив на надпружну деформацію, модуль Юнга та магніострикцію; велетенська безгістерезисна деформація; гігантський магнітокалоричний ефект, тощо.

Розроблений в дисертації теоретичний апарат вивчення впливу дефектів на властивості кристалічної ґратки є застосовним не лише до сплавів з ефектом пам'яті форми. Це твердження доведене в дисертації шляхом теоретичного розгляду фазових переходів, спостережених у системі атомів водню, розчинених в металі. Внаслідок цього розгляду були побудовані теоретичні криві розчинності водню в об'ємних зразках та плівках ванадію, а також було вперше теоретично розраховано залежність критичної температури фазового перетворення у підсистемі водню в металі від величини механічного напруження.

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

## АННОТАЦИЯ

**Косогор А.А. Теория ферроэластических фазовых переходов в кристаллах с дефектами.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика. Институт магнетизма Национальной академии наук и Министерства образования и науки Украины, г. Киев, 2019.

В диссертации построена термодинамическая теория, которая учитывает взаимодействие кристаллической решетки с дефектами кристалла

и позволяет рассчитать величину практически важных физических эффектов, связанных с ферроэластическими фазовыми переходами в кристаллах с дефектами. Это позволило впервые решить две фундаментальных задачи теории твердого тела, а именно, учесть в ходе численных расчетов: а) влияние деформации кристаллической решетки на пространственное распределение кристаллических дефектов; б) деформацию кристаллической решетки в результате пространственного перераспределения или изменения концентрации дефектов. Вследствие решения этих задач были количественно описаны важные для практических применений особенности сплавов с эффектом памяти формы, а именно, эффекты старения и их влияние на сверхупругую деформацию, модуль Юнга и магнитострикцию; огромная безгистерезисная деформация; гигантский магнитокалорический эффект, и тому подобное.

Разработанный в диссертации теоретический аппарат исследования влияния дефектов на свойства кристаллической решетки применим не только к сплавам с эффектом памяти формы. Это утверждение доказано в диссертации путем теоретического рассмотрения фазовых превращений, которые наблюдаются в системе атомов водорода, растворенных в металле. В результате этого рассмотрения были построены теоретические кривые растворимости водорода в объемных образцах и пленках ванадия, а также впервые была теоретически рассчитана зависимость критической температуры фазового превращения подсистемы водорода в металле от величины механического напряжения.

**Ключевые слова:** дефекты, сплавы с эффектом памяти формы, ферроэластические фазовые превращения, мартенситные превращения, водород в металлах, внутренние механические напряжения, гистерезис, термомеханическая обработка, магнитокалорический эффект.

## ABSTRACT

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

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

The theory of ferroelastic phase transitions is developed for the quantitative analysis of functional properties of real solids that is the solids with crystal defects. The thermodynamic Gibbs potential is expanded into series in two interacting order parameters; the first one describes spontaneous deformation of crystal lattice during the phase transition and the second one describes the spatial redistribution of defects due to diffusion process. The developed theory enabled i) the quantitative analysis of physical effects accompanying martensitic transformations (MTs) of non-magnetic and ferromagnetic shape memory alloys (SMAs) and ii) the phase transition in the system of hydrogen atoms dissolved in metals; the



difference of hydrogen solubility in bulk specimens of metal and thin films is described. The following new results were obtained:

1. The coefficients of series expansion in order parameter components of ferroelastic phase transitions were expressed through the spontaneous deformation of crystal lattice arising in the course of martensitic transformation (MT strain) and shear modulus.

2. The dependence of Gibbs potential on the internal pressure (isotropic expansion of crystal lattice) and internal axial stress (axial deformation of crystal lattice) caused by defects was found. Due to this the quantitative description of physical effects caused by the interaction between the defects and crystal lattice was enabled, the influence of defects on the functional properties of SMAs was described.

3. Two different regimes of deformation of shape memory alloys were discovered. The difference between two regimes is caused by the presence of critical point at the stress – temperature phase diagram of alloy undergoing superelastic phase transition. The critical point  $(T^*, \sigma^*)$  is the endpoint of phase transition line, and therefore, the first (undercritical) regime is superelastic deformation caused by the stress-induced MT going at the temperature  $T < T^*$  and the second (postcritical) regime is the large nonlinear deformation at the temperature  $T > T^*$ . It is shown that both stress-induced phase transition and postcritical deformation are characterized by the stress – strain loop, whose width demonstrates hysteresis of closed deformation cycle. It is clarified that the hysteresis takes place even in postcritical regime of deformation (i.e. in absence of phase transition) due to reconfiguration of defect system during the cycle. However, the width of postcritical hysteresis loop is smaller by one order of magnitude than the width of stress – strain loop characterizing the stress-induced MT. This theoretical foresight was confirmed by experiments carried out for Ni-Fe(Co)-Ga and Fe-Pd alloys.

4. Quantitative theoretical analysis of experimental results obtained for the aged Cu-Al-Ni alloy showed that the dependence of shear modulus on the aging time is described with 1% precision by the theory with two relaxation times. Relaxation times correspond to the tendency of internal pressure and internal axial stress to the values resulting from the minimum conditions for Gibbs potential.

5. The influence of reconfiguration of defect system on magnetostriction of shape memory alloy is studied. It is foreseen that the reconfiguration of defect system by cyclic deformation can increase the magnetostriction of aged martensite by factor 4 due to the decrease of shear modulus. The magnetic-field-induced process of crystallographic twinning of martensitic phase was studied. It was shown that if the magnetostrictive strain,  $\varepsilon^*$ , needed for initiation of twinning process, is of the order of  $10^{-4}$ , the magnetic-field-induced twinning of Ni–Mn–Ga ferromagnetic martensite is observable in the temperature range  $T > T_{\max} \sim 200$  K and the threshold value of magnetic field, which “switches on” the twinning process critically depends on the temperature. If  $\varepsilon^* \sim 10^{-6}$ , the process is

observable even at the extremely low temperatures and threshold field value is independent on the temperature.

6. The heat of MT going in ferromagnetic phase of different Ni-Mn-Ga alloys is evaluated. It is shown that the magnetic subsystem gives main contribution to the heat of MT if MT temperature is close to the Curie point. Heat capacity and magnetocaloric effect of metamagnetic-like SMAs is evaluated. It is shown that i) magnetocaloric effect can reach the record-breaking values in the phase transition temperature range; ii) both magnetic subsystem of alloy and MT strains give considerable contribution to the heat capacity of alloy.

7. The phase transition in the system of hydrogen atoms absorbed by metal is considered, to illustrate the wide range of applications of the developed phase transition theory. The solubility isotherms are computed for bulk specimens and thin films. The role of mechanical stresses in the hydrogen absorption is discovered. It is shown that the mechanical stress increases the angular coefficient of the initial fragment of solubility isotherms and decreases the phase transition temperature exponentially.

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

Підписано до друку 20.02.2019. Формат 60x84/16. Гарн. Тип Таймс. Пап. офс.  
Друк ризографічний. Ум. друк. арк. 0,9. Ум. відб. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9.  
Тираж 100 прим. Зам. 0-35

Поліграфічна дільниця  
Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.  
Україна, 03680 Київ-142, МСП, бульв. Академіка Вернадського, 36