

Dr inż. Agnieszka Brzoza-Kos

Promotor: Dr hab. inż. Maciej Szczerba, prof. PAN

Promotor pomocniczy: Dr inż. Paweł Czaja

Tytuł rozprawy:

Struktura oraz właściwości magneto-mechaniczne stopów Heuslera Ni-Mn-Ga (Co,Cu) po szybkiej krystalizacji

Tytuł rozprawy w języku angielskim

Crystal structure and magneto-mechanical properties of Ni-Mn-Ga-(Co,Cu) Heusler alloys after rapid solidification

Słowa kluczowe:

Efekt pamięci kształtu, Przemiana martenzytyczna, stopy Heuslera, Struktura krystaliczna, Mikrostruktura, Szybka krystalizacja

Keywords:

Shape memory effect, Martensitic transformation, Heusler alloys, Crystal structure, Microstructure, Rapid solidification

Charakterystyka pracy w języku polskim

Stopy Heuslera Ni-Mn-Ga należą do grupy intensywnie badanych materiałów z uwagi na ich wyjątkowe właściwości funkcjonalne m.in.: magnetyczny efekt pamięci kształtu. Efekt ten opiera się na ruchu granic bliźniaczych wywołany działaniem zewnętrznego pola magnetycznego, co w konsekwencji powoduje makroskopową zmianę kształtu materiału. Jednakże, zjawisko to jest obserwowane w materiałach, w których naprężenie bliźniakowania jest mniejsze niż naprężenie

możliwe do wygenerowania poprzez zewnętrzne pole magnetyczne. Ponadto, do głównych wad dla przemysłowego stosowania tych stopów, można zaliczyć ich kruchość oraz stosunkowo niską temperaturę pracy. Z drugiej strony, właściwości funkcjonalne tej grupy materiałów można modyfikować poprzez odpowiednie stopowanie.

Pierwsza część rozprawy dotyczy opisu termosprężystej przemiany martenzytycznej, której występowanie pozwala na obserwowanie efektu pamięci kształtu. W kolejnych rozdziałach został przedstawiony mechanizm magnetycznego efektu pamięci kształtu, oraz w jaki sposób (zmiana składu chemicznego, metody wytworzenia) można wpłynąć na właściwości funkcjonalne stopów Ni-Mn-Ga.

W drugiej części dotyczącej badań własnych przeanalizowano wpływ modyfikacji składu chemicznego w układach czteroskładnikowym $Ni_{55-x}Mn_{25}Ga_{20}Co_x$ oraz w $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-x}Cu_x$. W materiałach litych wytworzonych przy użyciu pieca łukowego zbadana została mikrostruktura, rodzaj struktury krystalicznej, parametry sieci komórki elementarnej oraz charakterystyczne temperatury przemiany martenzytycznej.

Największy jak do tej pory zmierzony eksperymentalnie efekt magnetycznie indukowanego odkształcenia (MFIS) zarejestrowano w materiałach monokrystalicznych. Jednak hodowla monokryształów jest procesem czasochłonnym, ponadto technologia ta nie jest powszechnie dostępna, dlatego też poszukuje się innych technik produkcji materiałów funkcjonalnych. Stąd też, w kolejnej części pracy, do wytworzenia pięcioskładnikowego stopu Heuslera Ni-Mn-Ga-Co-Cu, posłużono się techniką odlewania na wirujący miedziany bęben, jako produkt otrzymując taśmy metaliczne. W wytworzonym materiale została przeprowadzona analiza mikrostruktury, struktury krystalicznej, magnetyzacji, temperatury przemiany martenzytycznej, testy mechaniczne, jak również zbadany został wpływ wyżarzania na wymienione parametry.

Wszystkie otrzymane materiały zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem szeregu technik badawczych. Obserwacje mikrostrukturalne zostały przeprowadzone z wykorzystaniem skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Struktura krystaliczna została określona przy użyciu techniki dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Charakterystyczne temperatury przemiany martenzytycznej zostały wyznaczone na podstawie pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz metodą magnetometrii z wibrującą próbką.

Modyfikacja składu chemicznego poprzez dodatek Cu w miejsce Ga, ma istotny wpływ na rodzaj struktury krystalicznej materiału. Zaobserwowano trzy rodzaje transformacji wysokotemperaturowej fazy austenitycznej do niskotemperaturowej fazy martenzytycznej, zgodnie z sekwencją: $L2_1 \rightarrow 10M$, $L2_1 \rightarrow 14M$ i $L2_1 \rightarrow 2M$. W stopach o dużej zawartości Cu, powyżej 8 %at. pomiędzy płytkami martenzytu zaobserwowano wydzielenia drugiej fazy. Porównując wpływ dodatku Co w miejsce Ni lub Cu w miejsce Ga, można wyciągnąć ważne wnioski. Choć zwiększenie udziału Co kosztem Ni, nie wprowadza zmiany w rodzaju struktury krystalicznej, we wszystkich stopach została

ona zindeksowana jako martenzyt 2M, to jednak prowadzi do redukcji stosunku c/a. Jednocześnie, modyfikacja składu wywołuje niepożądany efekt, jakim jest obniżenie temperatury przemiany martenzytycznej. Ten negatywny wpływ dodatku Co może zostać zniwelowany poprzez dodatek Cu, który znacznie wpływa na podwyższenie temperatury przemiany martenzytycznej.

Taśmy w stanie po odlaniu odznaczają się wysoce anizotropową mikrostrukturą. Zaobserwowano małe równoosiowe ziarna od strony taśmy, która była w trakcie odlewania w bezpośrednim kontakcie z miedzianym walcem, poprzez ziarna kolumnowe w środkowej części materiału, aż do ziaren dendrytycznych występujące po drugiej stronie taśmy. W tym stanie materiał odznaczał się wielofazową mikrostrukturą składającą się z fazy martenzytycznej o cechach struktury modulowanej (14M), jak i niemodulowanej (2M) oraz fazy austenitycznej ($L2_1$). Próbkę zostały poddane wyżarzaniu w dwóch różnych temperaturach. Wyżarzanie w 1173 K znacząco zmieniło wyjściową mikrostrukturę i skład fazowy materiału. W taśmach stwierdzono znaczny rozrost ziarna, jak również płytek martenzytu je wypełniających. Co więcej, początkowa wielofazowość taśm składająca się z austenitu $L2_1$ i dwóch faz martenzytycznych (2M i 14M), zmieniła się w strukturę jednofazową o strukturze martenzytu 2M. Wyżarzanie w niższej temperaturze 823 K, w mniejszym stopniu wpłynęło na mikrostrukturę taśm w stanie po odlaniu. W dalszym ciągu obserwowano trzy różne obszary ziaren, również na zebranych dyfraktogramach rentgenowskich nie stwierdzono znaczących zmian. Jednak obserwacje z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej ujawniły, że początkowa wysoka gęstość dyslokacji taśm w stanie po odlaniu, uległa znacznej redukcji po zastosowaniu obróbki cieplnej w niższej temperaturze. Pomiary momentu magnetycznego wykazały, że w obu przypadkach zastosowanego wyżarzania następuje znaczny wzrost magnetyzacji. Dzięki zastosowaniu obróbki termicznej pięcioskładnikowych taśm Ni-Mn-Ga-Co-Cu uzyskano materiał jednofazowy, złożony z fazy martenzytycznej 2M odznaczający się dużymi ziarnami oraz grubymi płytkami martenzytu. W wyniku zastosowanej obróbki cieplnej taśmy Ni-Mn-Ga-Co-Cu jawią się jako potencjalne materiały do zastosowań aplikacyjnych w oparciu o efekt MFIS.

The abstract of the thesis

The Ni-Mn-Ga Heusler alloys are extensively studied materials due to, their unique functional properties such as magnetic field induced strain effect. This effect is based on the twin boundary motion induced by an external magnetic field that as a consequence results in a macroscopic materials shape change. However, this phenomenon only takes place in materials, where twinning stress is smaller than the stress produced by external magnetic field. Moreover, the main drawbacks for

industrial application of these alloys are low operating temperatures and brittleness. It is well-known that the functional properties of these alloys can be tuned by composition adjustment.

The first part of the dissertation concerns the description of thermoelastic martensitic transformation, the occurrence of which allows to observe the shape memory effect. In the following chapters the mechanism of the magnetic shape memory effect was presented and further emphasis the role of composition adjustments and production methods in modifying the functional properties of Ni-Mn-Ga alloys.

In the second experimental part, the influence of chemical composition modification i.e. replacement of Ni by Co in $\text{Ni}_{55-x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Co}_x$ and Ga by Cu in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Cu}_x$ on microstructure, crystal structure, lattice parameters and martensitic transformation temperature, have been examined. In this case bulk alloys were manufactured using conventional arc-melting method.

The largest experimentally verified MFIS has been recorded in single crystal materials. However, the technology to grow single crystals is not widely available and it is also quite time consuming, which may become a strong barrier for large scale industrial applications. Lately, there is an increasing interest to produce these functional materials using different production techniques. In the next part of the work, for production of multicomponent Ni-Mn-Ga-Co-Cu Heusler alloy melt-spinning technique was used. In the melt-spun ribbons, Then subsequent analysis of: microstructure, crystal structure, magnetization, martensitic transformation temperature, mechanical tests were performed, as well as the influence of annealing was thoroughly examined.

All materials were characterized by means of several techniques. The microstructural observation were performed by scanning and transmission electron microscopy. Structure of alloys were investigated by X-ray diffraction technique. Characteristic martensitic transformation temperatures were estimated by means of differential scanning calorimetry and vibrating sample magnetometry.

The results shows that the addition of Cu instead of Ga has an important influence on the type of crystal structure observed at room temperature. Three types of transformations from high temperature austenitic $L2_1$ phase to low temperature martensitic phase were detected, according to sequence: $L2_1 \rightarrow 10M$, $L2_1 \rightarrow 14M$ and $L2_1 \rightarrow 2M$. For high amount of Cu above 8 atomic percent, among the martensitic plates, precipitation of the second phase was observed. Comparing the influence of substitution of Ni by Co or Ga by Cu an important conclusions can be drawn. The addition of Co instead of Ni does not change the type of martensite structure, which turned out to be the 2M martensite. However, this chemical modification leads to a significant reduction of lattice parameters (c/a ratio), but also an undesirable effect takes place of a decrease of the martensitic transformation temperature. The negative effect by adding Co to alloy could be compensate by addition of Cu, which have strongly increases the martensitic transformation temperature.

The microstructure of as-cast ribbons turned out to be highly anisotropic evolving from small equiaxed grains at the contact side (CS), to columnar grains in the middle and finally to dendritic grains at the non-contact side (NCS). The as-grown ribbons possessed a multiphase microstructure composed of 2M martensite, L2₁ austenite and the 14M structure. Two different stages of annealing were found for the Ni-Mn-Ga-Co-Cu as-cast ribbons. The annealing at 1173 K significantly changed the overall microstructure and phase composition of the as-cast ribbons. Apart from the significant grain growth, the thickness of the martensitic plates also increased. Moreover, the initial multiphase microstructure, consisting of L2₁ austenite and two martensitic phases (2M and 14M), changed into a single phase of 2M structure. The lower temperature annealing at 823 K had a lesser effect on the initial microstructure of the as-cast ribbons. The three different regions of equiaxed, columnar and dendritic grains, present previously in the as-cast state, were still observed. Also, the x-ray diffraction data did not indicate any significant changes upon heating at this temperature. However, the TEM observations revealed that the initial high dislocation density of the as-cast ribbons was substantially reduced upon heating. The magnetic moment measurements revealed that upon the applied heat treatments, a significant increase of magnetization occurred. Due to, the applied annealing procedure, the Ni-Mn-Ga-Co-Cu melt-spun ribbons were finally composed of a single 2M martensite phase that were characterized by large grains and thick martensitic plates. As a result of the heat treatment, Ni-Mn-Ga-Co-Cu ribbons appear as potential candidates for MFIS application.

Publikacje z zakresu pracy:

1. A. Brzoza, S. Sumara, A. Wierzbicka-Miernik, W. Maziarz and M.J. Szczerba, Martensitic transformation, crystal structure and shape memory effect in Ni_{55-x}Mn₂₅Ga₂₀Co_x alloys, *Materials Science and Technology*; 36:9 (2020) 961-965
2. A. Brzoza, M. Kowalczyk, A. Wierzbicka-Miernik, P. Czaja, W. Maziarz, A. Wójcik, J. Wojewoda-Budka, M. Sikora, J. Dutkiewicz and M. J. Szczerba, Microstructural anisotropy, phase composition and magnetic properties of as-cast and annealed Ni-Mn-Ga-Co-Cu melt-spun ribbons, *Journal of Alloys and Compounds*; 776 (2019), 319-325
3. A. Brzoza, A. Wierzbicka-Miernik, T. Czeppe, E. Cesari, M.J. Szczerba, Composition dependence of martensitic transformation and crystal structure in Ni₅₀Mn₂₅Ga_{25-x}Cu_x Heusler alloys, *Intermetallics*; 109 (2019) 157–161
4. A. Brzoza, S. Sumara, A. Wierzbicka-Miernik, W. Maziarz T. Czeppe, E. Cesari and M.J. Szczerba, The effect of Co and Cu addition on martensitic transformation temperature, crystal structure and

microstructure in Ni-Mn-Ga alloys, Proceedings of II European summer school on materials science 28.VIII - 30.VIII 2019 Dresden; ISBN 978-83-60768-87-7 p.5-9

5. A. Brzoza, P. Czaja, E. Cesari, T. Czeppe, A. Wierzbicka-Miernik, A. Wójcik, J. Wojewoda-Budka and M.J. Szczerba, Effect of copper addition on microstructure and martensitic transformation temperature in Ni-Mn-Ga Heusler alloys, Proceedings of I European summer school on materials science 29.VIII - 31.VIII 2018 Dresden; ISBN 978-83-60768-81-5 p.49-52