

Mgr inż. Amadeusz Łaszcz

Politechnika Wrocławska

Katedra Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

### **Strukturalne, magnetyczne i mikromechaniczne właściwości wielofunkcyjnych stopów Heuslera na bazie Ni-Mn-Ga domieszkowanych pierwiastkami stopowym**

Magnetyczne stopy z pamięcią kształtu wyłoniły się w ostatnim czasie jako jedna z najszerzej badanych grup nowoczesnych funkcjonalnych materiałów inteligentnych (ang. *smart*). Wynika to z faktu, że ich złożona natura magnetostrukturalna bardzo często wiąże się z szeregiem wielu istotnych właściwości, na które mogą wpływać bodźce termiczne, magnetyczne i mechaniczne. Wśród stosunkowo wąskiej grupy materiałów z magnetyczną pamięcią kształtu, stopy Heuslera na bazie Ni-Mn-Ga wyróżniają się jako jedne z najbardziej obiecujących kandydatów do wielu przyszłych rozwiązań aplikacyjnych, ze względu na liczne właściwości magneto-termo-mechaniczne, wśród których można wyróżnić: odwracalne odkształcenia indukowane polem magnetycznym, termiczną i magnetyczną pseudoelastyczność, gigantyczną magnetorezystancję, efekty magneto- i mechanokaloryczne, czy też efekt wymiany (ang. *exchange bias*). Wszystkie wielofunkcyjne właściwości stopów Ni-Mn-Ga wynikają z odwracalnej przemiany martenzytycznej pierwszego rzędu oraz odwracalnej przemiany magnetycznej drugiego rzędu. Przemiana martenzytyczna przebiega od fazy austenitu o wysokiej symetrii do fazy martenzytu o niskiej symetrii, natomiast przemiana magnetyczna przebiega od stanu paramagnetycznego do stanu ferromagnetycznego. Główną cechą charakterystyczną materiałów na bazie Ni-Mn-Ga jest to, że obie wspomniane przemiany są niezależne od siebie i mogą być przesuwane indywidualnie poprzez wprowadzenie dodatkowych pierwiastków stopowych lub odpowiednią obróbkę cieplną. W takim wypadku ostateczne właściwości użytkowe materiału mogą być dostosowane do konkretnego zastosowania, co jest główną ideą współczesnej inżynierii materiałowej. Jednakże, aby ustalić spójne zasady projektowania dla niektórych przyszłych potencjalnych zastosowań, wymagana jest szczegółowa wiedza na temat złożonego zachowania magnetostrukturalnego domieszkowanych stopów Heuslera opartych na Ni-Mn-Ga.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest zbadanie wpływu domieszkowania oraz uporządkowania atomowego na zachowanie magneto-termo-strukturalne stopów z magnetyczną pamięcią kształtu na bazie Ni-Mn-Ga. Aby to osiągnąć, w ramach prac badawczych, wytworzono serię polikrystalicznych stopów Ni-Mn-Ga domieszkowanych Co i/lub Fe. Wszystkie próbki zostały starannie wyzarzone i poddane procedurze chłodzenia obejmującej trzy różne szybkości chłodzenia realizowane przez chłodzenie w wodę, powietrzu i stygnącym piecu, co symuluje różne stopnie uporządkowania atomowego. Przedstawioną kompleksową charakterystykę mikrostruktury, właściwości magnetycznych i mikromechanicznych wytworzonych stopów wielofunkcyjnych oparto o wyznaczone parametry elektronowe, w tym koncentrację elektronów walencyjnych i koncentracji elektronów niewiążących.

W prezentowanej rozprawie można wyróżnić dwie główne części: teoretyczną oraz eksperymentalną. Część teoretyczna stanowi wprowadzenie do tematyki wielofunkcyjnych stopów Heuslera z magnetyczną pamięcią kształtu na bazie Ni-Mn-Ga. Część ta skupia się głównie na cechach mikrostrukturalnych badanych materiałów i odpowiadającej im złożonej naturze odwracalnej przemiany martenzytycznej. Ponadto, wstęp zawiera szczegółowe informacje na temat głównych właściwości użytkowych materiałów opartych na Ni-Mn-Ga, w tym termicznej i magnetycznej pamięci kształtu, gigantycznej magnetorezystancji, efekcie wymiennym czy też efektem mechanokalorycznym. Szczególny nacisk położono również na zależności kompozycyjne stopów niestechiometrycznych oraz wpływ wybranych pierwiastków stopowych. W ostatnich częściach wprowadzenia teoretycznego przedstawiono różne postacie materiałów wielofunkcyjnych oraz opisano kilka ostatnich zaawansowanych, obiecujących zastosowań stopów Heuslera na bazie Ni-Mn-Ga.

Część badawcza rozprawy podzielona jest na dwa obszary. Pierwszy z nich obejmuje charakterystykę procesu wytwarzania polikrystalicznych materiałów na bazie Ni-Mn-Ga, a także opis metod badawczych stosowanych w prezentowanych badaniach. Druga część obszaru badawczego jest w całości poświęcona prezentacji wyników badań oraz szerokiej dyskusji pojawiających się rezultatów.

Pierwsza część rozdziału doświadczalnego poświęcona jest badaniom mikrostrukturalnym i krystalograficznym przeprowadzonym za pomocą mikroskopu optycznego ze światłem spolaryzowanego, SEM/EDS, XRD i AFM. Badania te ujawniły jednofazową mikrostrukturę dla wszystkich wytworzonych materiałów i potwierdziły ich zakładany skład chemiczny, co uwiarytelnia prawidłowość przeprowadzonego procesu produkcji materiałów na bazie Ni-Mn-Ga w masywnej formie polikrystalicznej. Szczegółowa analiza Rietvelda w funkcji temperatury pozwoliła zidentyfikować parametry sieci krystalicznej dla sześciennego austenitu, tetragonalnego niemodulowanego martenzytu (NM) i pięciowarstwowego modulowanego martenzytu (5M) oraz wykazała wyraźną zależność parametrów sieci krystalicznej z rozpatrywanymi parametrami elektronowymi. Komplementarne badania AFM ujawniły złożoną mikrostrukturę samoakomodujących się struktur martenzytycznych obserwowanych w trzech różnych skalach długości i przejawiających się w różnych modelach obserwowanych bliźniaków. Ponadto, zaproponowano ilościowe podejście do analizy profili AFM dla reliefu martenzytycznego, aby odróżnić niemodulowane i modulowane odmiany martenzytu.

Druga część rozdziału badawczego skupia się zarówno na odwracalnej przemianie martenzytycznej, jak i przemianie magnetycznej obserwowanej we wszystkich wytworzonych wielofunkcyjnych stopach Ni-Mn-Ga. W tym przypadku zachowanie magneto-termo-strukturalne wytworzonych próbek zostało zbadane za pomocą DSC, M-TG i VSM, co pozwoliło na bardzo szeroką charakterystykę przemian pierwszego i drugiego rodzaju. Badania te wyraźnie pokazują, że przemiana strukturalna w układzie Ni-Mn-Ga-Fe-Co jest znacząco zależna od obecności dodatkowych pierwiastków stopowych i może zmieniać się w szerokim zakresie temperatur, niezależnie od przemiany magnetycznej. Ponadto wykazano, że temperatura przemiany martenzytycznej może być przewidywana przy wykorzystaniu opisywanych parametrów elektronicznych, niezależnie od rodzaju domieszki.

Trzecia część rozdziału badawczego jest ściśle skoncentrowana na właściwościach magnetycznych badanych stopów oszacowanych na podstawie pomiarów VSM przeprowadzonych w szerokim zakresie temperatur i zewnętrznych pól magnetycznych. W tej części odkryto, że

uporządkowanie atomowe różnie chłodzonych próbek w znacznym stopniu wpływa na właściwości magnetyczne materiałów, takie jak koercja magnetyczna. Ponadto, badanie pętli histerezy fazy martenzytycznej i austenitycznej wyraźnie wskazało na znaczną anizotropię magnetokrystaliczną niskosymetrycznej fazy martenzytu w porównaniu do wysokosymetrycznej fazy austenitu. Aby ilościowo opisać obserwowane różnice, zastosowano model prawa podejście do nasycenia magnetycznego (ang. *law of approach to magnetic saturation*) w celu oszacowania energii anizotropii magnetokrystalicznej we wszystkich wytworzonych materiałach na bazie Ni-Mn-Ga. Z tego powodu w tym rozdziale podjęto dyskusję dotyczącą zależności pomiędzy anizotropią magnetokrystaliczną, składem chemicznym i parametrami elektronicznymi.

W ostatniej części rozdziału badawczego przedstawiono wyniki badań nad właściwościami mikromechanicznymi wytworzonych próbek polikrystalicznych, które uzyskano w oparciu badania metodą instrumentalnego mapowania nanoindentacyjnego. Zaprezentowane badania ujawniły znaczną anizotropię właściwości sprężystych i plastycznych sąsiednich ziaren w fazie austenitu i sąsiadujących bliźniaków w fazie martenzytu. Analizę statystyczną złożonych rozkładów właściwości mechanicznych oparto na dwuwymiarowym mieszanym modelu rozkładów Gaussa, który to model był stosowany do grupowania, etykietowania i obliczania parametrów mechanicznych pojedynczych ziaren, co zostało obszernie omówione we wskazanym rozdziale. W przypadku właściwości mikromechanicznych, uzyskane wartości twardości, modułu sprężystości i współczynnika energii sprężystej są w tym rozdziale ponownie omówione w odniesieniu do rozpatrywanych parametrów elektronicznych. Dodatkowe badania AFM odcisków pozostawionych przez węgelnik wykazały obecność dwóch istotnych zjawiska w badanych materiałach: reorientacji bliźniaków w samoakomodującym się martenzycie oraz wywołaną naprężeniami mechanicznymi przemianę martenzytyczną, co zostało szeroko omówione w tym rozdziale.

Przedłożona praca doktorska zawiera kompleksowe badania mikrostruktury i właściwości magneto-termo-mechanicznych stopów Ni-Mn-Ga z magnetyczną pamięcią kształtu domieszkowanych Co i/lub Fe. Przedstawione w pracy wyniki i towarzyszące im dyskusje pokazują, że prawidłowe domieszkowanie pierwiastkami stopowymi skutkuje istotną zmianą wszystkich kluczowych cech wielofunkcyjnych materiału końcowego, w tym właściwości strukturalnych, magnetycznych i mechanicznych. Ustalony wpływ Co i Fe na kompozycję Ni-Mn-Ga, jak również efekt zróżnicowanych warunków chłodzenia, może być wykorzystany do modyfikacji i zmiany niezbędnych właściwości funkcjonalnych materiału, tak aby nadawał się on do określonej aplikacji. Ponadto, w badanym w tej pracy układzie Ni-Mn-Ga-Co-Fe, uniwersalne podejście oparte zarówno na koncentracji elektronów walencyjnych jak i na koncentracji elektronów niewiążących może być wykorzystane do określenia specyficznych właściwości funkcjonalnych wytwarzanych materiałów. Szeroko zakrojone badania przedstawione w rozprawie stanowią wyraźny i oryginalny wkład w przyszły rozwój polikrystalicznych stopów Heuslera na bazie NiMnGa, zwłaszcza w obiecującym układzie Ni-Mn-Ga-Co-Fe.

**Słowa kluczowe:** *stopy z magnetyczną pamięcią kształtu; materiały wielofunkcjonalne; odwracalna przemiana martenzytyczna; martenzyt bliźniaczy; anizotropia magnetokrystaliczna; mapowanie nanoindentacyjne*