

Uwarunkowania krystalograficzne oraz mikrostrukturalne efektu MFIS oraz przemiany międzymartenzytycznej w stopach na bazie Ni-Mn-Ga

Arkadiusz Szewczyk

Streszczenie

Stopy na bazie Ni-Mn-Ga, nazywane również stopami Heuslera klasyfikowane są jako materiały inteligentne z zachodzącą w nich termosprężystą, w pełni odwracalną przemianą martenzytyczną odpowiedzialną za efekt pamięci kształtu. Przemiana fazowa odbywa się na skutek dystorsji struktury L21, a więc wysokotemperaturowego austenitu, prowadząc do uzyskania wielowariantowego układu martenzytu o niższej symetrii. Efekt, który czyni stopy na bazie Ni-Mn-Ga wyjątkowymi jest tzw. magnetycznie indukowane odkształcenie (ang. MFIS). Polega on na reorientacji wariantów martenzytycznych na skutek przyłożonego pola magnetycznego. Jest to możliwe z uwagi na wysoką anizotropię magnetokrystaliczną samego materiału oraz ekstremalnie niskie naprężenie bliźniakowania rzędu 0.02-2 MPa. Odkształcenie to uzyskane zostaje jako wynik przemieszczenia granic bliźniaczych, których ruch reorientuje warianty martenzytyczne. Indukować je można również poprzez przyłożenie zewnętrznego pola mechanicznego z uwagi na różnice w wielkości parametrów sieci. Wymienione właściwości badanych stopów, skutkują powstawaniem wielu prac dotyczących własności funkcjonalnych tego typu materiałów oraz prób wdrożenia ich w przemyśle między innymi w postaci siłowników, ze względu na małe natężenie pola magnetycznego potrzebne do uzyskania odkształcenia, jak również dużą trwałość eksploatacyjną (wykonanie kilkuset milionów cykli odkształcania). W zależności od składu chemicznego, możliwe jest występowanie trzech struktur krystalicznych wyżej wspomnianego martenzytu tj. dwóch modulowanych jednoskośnych struktur 10M oraz 14M, jak również niemodulowanego, tetragonalnego martenzytu NM.

Głównym celem niniejszej pracy jest określenie wpływu czynników mikrostrukturalnych takich jak dystrybucja granic ziaren, granic bliźniaczych, gęstości dyslokacji, sekwencji błędów ułożenia, jak również uwarunkowań strukturalnych w postaci zmiany parametrów sieci, mikroodkształceń, oraz uporządkowania chemicznego na występowanie efektu MFIS, oraz przemiany międzymartenzytycznej w stopach na bazie Ni-Mn-Ga. Przeprowadzony przegląd literaturowy, jak również badania własne wskazują na konieczność przeprowadzenia fundamentalnych badań skupiających się na określeniu wpływu powyższych czynników, co może wytłumaczyć występujący najniższy poziom bliźniakowania w układach metalicznych,

czyniąc rzeczony materiał wysoce perspektywicznym pod względem aplikacyjnym bądź wykorzystaniem tej wiedzy do projektowania i tworzenia innych tego typu układów. W tym celu wytypowane zostały trzy składy chemiczne gwarantujące otrzymanie trzech stabilnych w temperaturze pokojowej struktur krystalicznych tj. 10M, 14M oraz NM. Zastosowanie różnych metod wytwarzania pozwoliło na otrzymanie trzech odmiennych form występowania materiału, które kolejno poddano odpowiedniej obróbce termicznej warunkującej pełne wykształcenie wyżej wspomnianych struktur. W pierwszym etapie badań, przeprowadzono orientowanie wysokotemperaturowe monokryształu zapewniające uzyskanie dokładniejszej orientacji wycinanych próbek w porównaniu do procesu orientacji w fazie martenzytycznej, ze względu na jednowariantowość fazy austenitycznej. Przekłada się to na maksymalizację odkształcenia oraz minimalizację naprężenia bliźniakowania. Dodatkowo pokazano, że proces trenowania może być traktowany jako proces odwrotny do procesu ścięcia zachodzącego podczas przemiany martenzytycznej. W wyniku powyższego zostają przywrócone obroty sieci, które zostały wygenerowane podczas przemiany martenzytycznej. Zapropozowana nowatorska metoda procesu trenowania, uwzględniająca zależności mikro-strukturalne podczas procesu jak również wprowadzająca do niego dodatkowy proces zginania, pozwala na pełną kontrolę kierunku odkształcenia struktur 14M oraz NM. Przy użyciu promieniowania synchrotronowego wykonane zostały pomiary struktur krystalicznych w zależności od stanu występowania oraz zaprezentowana ewolucja strukturalna podczas procesu wyżarzania. Rozbieżności parametrów sieci oraz obliczony poziom uporządkowania w zależności od formy występowania materiału, w sposób klarowny wskazują, że jedynym poprawnym sposobem badania struktur krystalicznych, jest analizowanie wytrenowanego jednowariantowego monokryształu. Istotny wpływ na wskazane rozbieżności mają przedstawione mikroodkształcenia i gęstość dyslokacji, które stopniowo maleją wraz ze zwiększeniem czasu procesu wyżarzania. Zdjęcia HRTEM potwierdzają również wpływ zmian sekwencji ułożenia na parametry sieci. Występować mogą one nawet w dobrze wytrenowanym monokryształe. Dalsze eksperymenty synchrotronowe ujawniły występowanie ściśle określonej sekwencji przemiany: począwszy od fazy austenitycznej poprzez martenzyt tetragonalny, a następnie 10M' → 10M → 14M' → 14M → NM. Wykonane badanie temperaturowe na materiale polikrystalicznym, wskazuje na płynną zmianę parametrów sieci podczas przemian międzymartenzytycznych, co wynika ze zmian położenia praktycznie wszystkich pików na diagramie XRD. Wyjątkiem jest refleks pochodzący od płaszczyzny (220), który w całym zakresie temperaturowym przemiany jest niezmienny. Świadczy to o stałej odległości między płaszczyznami (220), co sugeruje realizację przemiany poprzez zaproponowany w pracy mechanizm tasowania płaszczyzn atomowych.

Abstract

Ni-Mn-Ga-based alloys, also known as Heusler alloys, are classified as smart materials with

thermoelastic, fully reversible martensitic transformation responsible for the shape memory effect. Phase transformation takes place due to distortion of the L21 structure, i.e. high-temperature austenite, leading to a multivariate martensite system with lower symmetry. The effect that makes Ni-Mn-Ga-based alloys unique is the so-called magnetic field-induced strain (MFIS). It involves the reorientation of martensitic variants using a magnetic field. This is possible because of the high magnetocrystalline anisotropy of the material and the extremely low twinning stress of the order of 0,02-2 MPa. This deformation is obtained as a result of the movement of twin boundaries, whose movement reorients martensitic variants. The transformation can also be induced by an external mechanical field due to differences in the lattice parameters. The aforementioned physical properties of the studied alloys, result in great interest in the functional properties of this type of materials and attempts to implement them in industry, among others, in the form of actuators, due to the low intensity of the magnetic field needed to achieve deformation, as well as the high operating life (performance of several hundred million deformation cycles). Depending on the chemical composition, three different types of the aforementioned martensite crystal structures are possible, i.e. two modulated monoclinic 10M and 14M structures, as well as unmodulated tetragonal NM martensite.

The main objective of the present study is to determine the influence of microstructural factors such as distribution of grain boundaries, twin boundaries, dislocation density, stacking sequence, as well as structural aspects in the form of changes in lattice parameters, microstrains, and chemical ordering on the occurrence of MFIS effect, and inter-martensitic transformation in Ni-Mn-Ga based alloys. The conducted literature review, as well as our research, indicate the necessity of conducting fundamental research focusing on the influence of the above factors, which can explain the occurrence of the lowest level of twinning in metallic systems, making the materials highly prospective in terms of applications or the use of this knowledge for the design and development of other such systems. For this purpose, three chemical compositions have been selected to guarantee three room-temperature stable crystal structures, i.e. 10M, 14M and NM. The use of different manufacturing methods made it possible to obtain three different forms of occurrence of the material, which were successively subjected to appropriate heat treatment which ensured the complete development of the above-mentioned structures. At the first stage of the study, the high-temperature orientation process of the single-crystals was carried out to ensure that the cut specimens were more accurately oriented compared to the orientation process in the martensitic phase. This gives rise to maximizing strain and minimizing twinning stress. In addition, it was shown that the process of training can be considered as a reverse process to the shear process occurring during martensitic transformation. As a result, the lattice rotations that were generated during the martensitic transformation are restored during the training process. The novel method proposed for the training process, taking into account microstructural dependencies during the process, as well as introducing an additional bending process into it, allows full control of the direction of deformation of 14M and NM structures. Using synchrotron radiation, crystal structures were measured according to the state of occurrence, and the structural evolution during the annealing process was also presented. The discrepancies in the lattice parameters and the calculated level of chemical order depending on the form of occurrence of the material, clearly indicate that the only proper way to study crystalline martensite structures is to analyze the

trained single-variant single crystal. The indicated discrepancies are significantly influenced by the presented microstrain and dislocation density, which gradually decrease with increasing annealing process time. The taken HRTEM images also confirm the influence of changes in the alignment sequence on the lattice parameters. These can occur even in a well-trained single crystal. Further synchrotron experiments revealed the occurrence of a transformation sequence: starting with an austenitic phase through tetragonal martensite, and then $10M' \rightarrow 10M \rightarrow 14M' \rightarrow 14M \rightarrow NM$. The temperature test performed on the polycrystalline material indicates a smooth change in lattice parameters during inter-martensitic transformations, which is due to changes in the position of virtually all peaks in the XRD diagram. The only exception is the reflection coming from the (220) plane, which is unchanged over the entire temperature range of the transformation. This shows that the distance between the (220) planes is constant, so this suggests the realization of the transformation through the atomic plane shuffling mechanism proposed in the paper.

[Recenzycja dr hab. inż. Anny Kuli](#)

[Recenzycja dr. hab. inż. Łukasza Kurpaski](#)

[Recenzycja prof. dr. hab. inż. Tomasza Wejrzanowskiego](#)