Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in Ni-Mn-Sn based Heusler alloys

Mgr inż. Paweł Czaja

Streszczenie

Przedmiotem badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej były stopy na osnowie struktury Heuslera z układu Ni-Mn-Sn. Stopy tego rodzaju cieszą się sporym zainteresowaniem badawczym zarówno o charakterze poznawczym jak i wdrożeniowym. Jest to podyktowane niezwykle złożoną naturą występujących tu zjawisk fizycznych jak i możliwością ich praktycznego wykorzystania w wielu dziedzinach gospodarki.

Niezwykłe własności tych stopów powiązane są bezpośrednio z występującą w nich odwracalną przemianą martenzytyczną, zachodzącą z fazy o wyższej symetrii do fazy niżej symetrycznej. Przemiana martenzytyczna jest przemianą pierwszego rodzaju i ma charakter bezdyfuzyjny. Może być ona wywołana, w tym wypadku, poprzez zmianę temperatury, obciążania lub pola magnetycznego. Jednocześnie w wyniku przemiany oprócz zmian struktury krystalicznej dochodzi do istotnych zmian odpowiedzi magnetycznej materiału wynikających z różnicy energii anizotropii magnetokrystalicznej pomiędzy obiema fazami. Dodatkowo z uwagi na odmienne właściwości magnetyczne obu faz drugim typem przemiany spotykanym w tych stopach jest przemiana magnetyczna drugiego rodzaju zachodząca w temperaturze Curie danej fazy. Do podstawowych efektów fizycznych bazujących na obu przemianach, strukturalnej i magnetycznej, należy zaliczyć odwrotny i bezpośredni efekt magnetokaloryczny.

Wyjściowym materiałem do badań były stopy o składzie Ni48Mn39.5Sn12.5-xAlx (x = 0, 1, 2, 3). Dla ich uzyskania wykorzystano dwie techniki odlewania. Jedną z nich była metoda konwencjonalnej metalurgii przy użyciu topienia indukcyjnego. Druga metoda polegała na odlewaniu stopów na wirujący walec (melt-spinning). Dodatkowo wyselekcjonowany stop w postaci taśmy o składzie Ni48Mn39.5Sn9.5Al3 poddano obróbce cieplnej dwojakiego rodzaju. Jeden typ obróbki opierał się na starzeniu taśm w temperaturze 573 K w różnych przedziałach

czasu (0-635 minut). Drugi typ obróbki obejmował starzenie w czasie 1 h w czterech temperaturach tj. 873, 973, 1073 i 1173 K połączone z przesyceniem w wodzie o temperaturze pokojowej. Uzyskane materiały poddane zostały kompleksowej charakterystyce z wykorzystaniem wielu zaawansowanych technik badawczych. Dla określenia mikrostruktury i struktury uzyskanych materiałów oraz ich składu chemicznego i fazowego wykorzystano techniki mikroskopii elektronowej, zarówno skaningowej jaki transmisyjnej wyposażonych dodatkowo w analizator rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, jak również metody rentgenograficzne. Cześć materiałów badana była także przy pomocy mikroskopii sił atomowych. Dla wyznaczenia podstawowych właściwości termodynamicznych badanych stopów, w tym temperatur przemian charakterystycznych, posłużono się metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej. Własności magnetyczne materiałów były z kolei badane przy użyciu metod termomagnetycznych.

Uzyskane wyniki pozwoliły na sformułowanie następujących najważniejszych wniosków:

-

Podstawienie Sn przez Al w ilości 1-3 % at. w stopach Ni48Mn39.5Sn12.5 w postaci zarówno litej jak i szybkochłodzonych taśm powoduje wzrost temperatury przemiany martenzytycznej i przemiany odwrotnej do zakresu temperatury pokojowej, jednocześnie zachodzi spadek temperatury Curie fazy martenzytycznej, podczas gdy temperatura Curie austenitu nie ulega znaczącym zmianom. Obserwowane zmiany są wynikiem zmniejszania się objętości komórki elementarnej i jej wpływu na strukturę elektronową badanych materiałów. Zaobserwowano również, że temperatury charakterystyczne przemian fazowych były niższe w przypadku taśm aniżeli stopów litych co jest podyktowane modyfikacją mikrostruktury podczas procesu szybkiego chłodzenia.

-

W przypadku stopów litych Ni48Mn39.5Sn12.5-xAlx (x = 0, 1, 2, 3) oprócz osnowy obserwuje się wydzielanie dodatkowej fazy Ni-Mn-Al, której udział wzrasta wraz zawartością Al Stwierdzono także obecność fazy Ni-Mn, będącej skutkiem procesu rozkładu fazy osnowy w wyniku obróbki cieplnej w celu ujednorodnienia składu.

-

Analiza struktury fazy austenitycznej w stopach litych oraz w taśmach potwierdziła, że jest to typowa struktura Heuslera typu L21. Faza martenzytyczna natomiast odznaczała się strukturą typu 4O z wyjątkiem taśmy Ni48Mn39.5Sn12.5, w której martenzyt występował preferencyjnie po granicach ziaren i miał strukturę typu 10M.

-

Największą zmianę entropii magnetycznej ΔSM stwierdzono w przypadku stopu bez dodatku Al i wielkość tej zmiany przy zmianie natężenia pola magnetycznego 0-2 T wynosiła 8.5 J·kg-1 ·K.

-

W przypadku taśm Ni48Mn39.5Sn12.5-xAlx (x = 0, 1, 2, 3) potwierdzono istnienie efektu typu exchange bias do zakresu temperatury 100 K, przy czym wzrost tego efektu następował wraz ze wzrostem udziału Al. Było to spowodowane zwiększenie m się wkładu oddziaływań antyferromagnetycznych spowodowanych zmianą odległości międzyatomowej wskutek podstawiania Sn przez Al.

-

Analiza składu chemicznego taśm Ni48Mn39.5Sn12.5-xAlx (x = 0, 1, 2, 3) potwierdziła jednorodność składu zarówno od strony swobodnej taśm jak i od strony walca. Stwierdzono przy tym jednak istnienie różnic mikrostrukturalnych. Podczas gdy morfologia powierzchni od strony bębna cechowała się występowaniem pewnego rodzaju makroskopowego uporządkowania, morfologia powierzchni taśm od strony swobodnej zdradzała występowanie różnych typów struktur ziarnowych mających postać drobnych równoosiowych ziaren, klastrów i stożków stanowiących aglomeraty drobniejszych ziaren.

-

Obróbka cieplna taśm Ni48Mn39.5Sn9.5Al3 poprzez starzenie w temperaturze 573 K oraz poprzez starzenie w temperaturze z zakresu 873-1173 K połączone z przesycaniem wykazała, że wraz ze wzrostem czasu niskotemperaturowego starzenia oraz wraz ze wzrostem temperatury przesycania następuje wzrost temperatury przemiany martenzytycznej oraz przemiany magnetycznej austenitu. Było to podyktowane w pierwszym wypadu relaksacja mikronaprężeń oraz struktury, co sprzyja wzrostowi uporządkowania atomowego. Zaobserwowano przy tym, że tego typu obróbka prowadzi również do zmiany typu struktury martenzytu z 4O na 10M. W przypadku taśm przesycanych z wyższych temperatury zmianę temperatur przemiany charakterystycznych utożsamiono ze wzrostem wielkości ziarna, zmianą składu chemicznego i rozkładem termicznym fazy osnowy. Wykazano, że obróbka niskotemperaturowa w czasie 75 minut stanowi optymalną formę obróbki termicznej tego typów stopów.

Abstract

The thesis is concerned with the structural and magnetic characterization of Ni-Mn-Sn based Heusler alloys, which belong to an important class of metamagnetic shape memory alloys showing potential for magnetocaloric applications. The unique properties of these alloys are based on the coupling between magnetic and structural degrees of freedom and are primarily associated with the martensitic transformation. This is a first order, solid-solid phase transition between the ferromagnetic austenite phase and the weakly magnetic martensite phase. the transformation can be induced by temperature, stress and magnetic field. An abrupt change of magnetization across the transition leads to magnetic entropy changes, which give rise to the inverse magnetocaloric effect. This effect is complimentary to the conventional magnetocaloric effect around the ferromagnetic-paramagnetic transition also witnessed in these alloy systems. These unique phenomena render Ni-Mn based materials for environmentally friendly magnetic cooling applications.

The proposed research thesis stated the following: "***Manipulating of the degree of atomic order by composition modification and thermal treatment as well as microstructure refinement in polycrystalline Ni-Mn-Sn-(Al) alloy systems, allows for obtaining of materials featuring magneto-structural coupling at ambient temperature.***
"

The main **goal** of the research was to ***produce Heusler based alloy with optimum magnetocaloric properties at ambient temperature*** .

The auxiliary goals of the research are the following: (a) to determine the effect of Al for Sn substitution in the amount of 1, 2 and 3 at. % on the microstructure, martensite transformation temperature TM , the Curie temperature (TC) of martensite and austenite, magnetic properties and the magnetic entropy change ΔSM in the Ni48Mn39.5Sn12.5 alloys; (b) to determine the effect of the manufacturing process (conventional metallurgy combined with heat treatment and melt spinning) on the microstructure, TM and TC as well as on the magnetic properties and ΔSM of the studied alloys; (c) to determine the effect of thermal treatment (high temperature quenching, low temperature annealing) on microstructure, TM and TC as well as on the magnetic properties and ΔSM of the preselected alloy from within the studied composition range.

The alloys were fabricated by conventional metallurgy employing induction melting and by rapid

solidification on a rotating copper wheel to produce melt spun ribbons. The produced alloys were subsequently characterized by various analytical techniques namely: Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy, Atomic Force Microscopy, X-ray Diffraction, Differential Scanning Calorimetry, Vibrating Sample Magnetometry.

The overall results can be summarised as follows: the Al for Sn substitution leads to an increase of the structural transformation temperature to the ambient temperature range with little influence on the magnetic transformation, whereas the microstructural refinement by melt spinning brings a decrease in the martensite transition temperature. The high temperature austenite phase has the typical Heusler L21 structure and the martensite phase is found to possess the 10M and 4O configuration depending on composition and manufacturing conditions. The melt spun ribbons show a complex surface structure consisting of different types of grains, which is related to the thermodynamics of rapid quenching. The magnetic entropy changes across the transition, computed according to Maxwell relations and magnetisation isotherms, decrease with increasing martensite transformation temperature. The heat treatment involving low temperature annealing and high temperature quenching of the quaternary Ni48Mn39.5Sn9.5Al3 ribbons demonstrated that with increasing heat treatment temperature the structural transformation temperature increases. In addition in-situ transmission electron microscopy studies revealed the evolution of microstructure due to thermal instability of the Ni-Mn-Sn phase. Overall it was demonstrated that chemical composition change combined with microstructure refinement and appropriate heat treatment allows for obtaining of Ni-Mn-Sn based alloys with promising characteristics for magnetocaloric applications.

Recenzja - prof. T. Goryczki

Recenzja - prof. T. Kulika