

Production and examination of Heusler NiMnGa-based shape memory alloys

Amadeusz Łaszczyński

Wrocław University of Science and Technology

Department of Mechanics, Materials Science and Engineering
Multifunctional Amorphous and Crystalline Materials Laboratory



Wrocław University
of Science and Technology

Plan prezentacji

- Wstęp teoretyczny do stopów Heuslera na bazie NiMnGa wykazujących **efekt pamięci kształtu** indukowany polami krzyżowymi
 - Historia, struktura, właściwości, aplikacje...
- Cel i zakres prac
 - Wytwarzanie stopów, badanie mikrostruktury, właściwości magnetycznych i mechanicznych
- Wykonane zadania
- Zastosowane metody badawcze
- Podsumowanie dotychczasowych badań



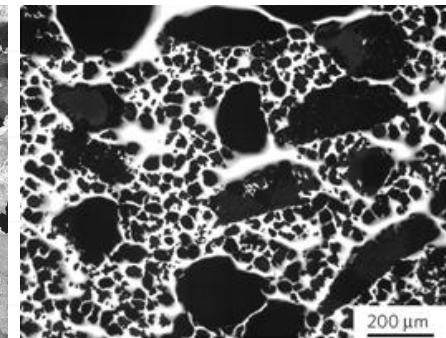
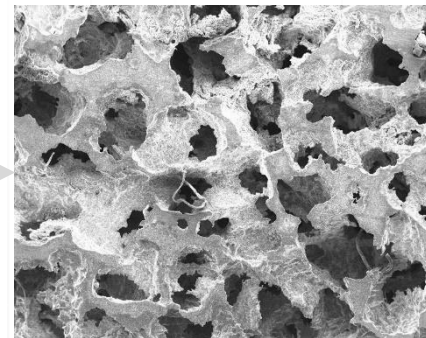
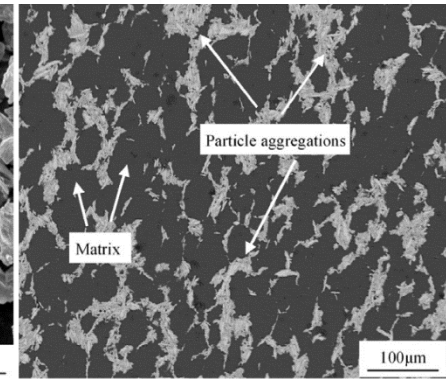
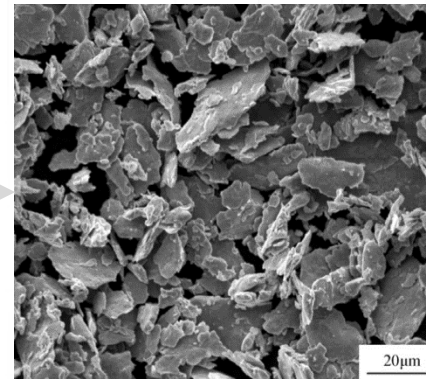
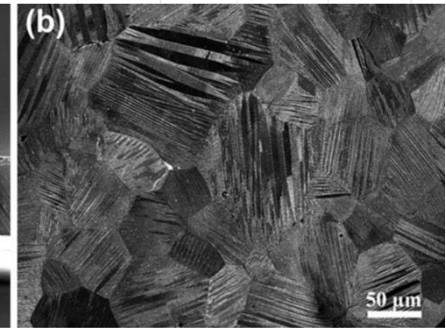
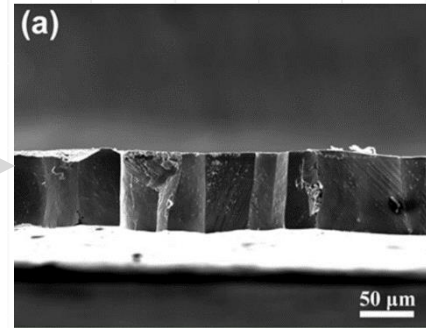
Historia stopów Heuslera

- 1903 r. - F. Heusler wytwarza stop Cu_2MnSn , który posiada właściwości **ferromagnetyczne** mimo nieferromagnetycznych pierwiastków składowych.
- 1934 r. - A. J. Bradley, J.W. Rogers identyfikują komórkę elementarną stopów Heuslera jako **komórkę typu $L2_1$** .
 - ❖ Rozwój stopów Heuslera i badanie ich właściwości.
 - ❖ Pojawienie się nowych kompozycji.
 - ❖ Okrycie **odwracalnej przemiany martenzytycznej** w stopach na bazie Ni-Mn-Ga - nagły rozwój tych stopów.
- 1996 r. - K. Ullakko (MIT) odkrywa zjawisko **magnetic field induced strain** (MFIS) na poziomie 0.2% będące efektem odwracalnej **przemiany martenzytycznej** i ruchu granic bliźniaczych martenzytu w stopie NiMnGa.
 - ❖ 2007 r. MFIS: 6% - monokryształ
 - ❖ 2009 r. MFIS: 1% - materiał polikrystaliczny
 - ❖ 2013 r. MFIS: 10% - 12% - monokryształ
- 2000 r. - Feng-xia Hu raportuje **efekt magnetokaloryczny** w stopie NiMnGa.



Stopy Heuslera obecnie - postać

- ❖ Monokryształy
- ❖ Materiały polikrystaliczne
 - Stopy jednofazowe
 - Stopy wielofazowe
- ❖ Cienkie taśmy polikrystaliczne
- ❖ Stopy z kierunkową krystalizacją
- ❖ Cienkie warstwy
- ❖ Materiały kompozytowe
 - Częstki + żywica
 - Włókna + żywica
- ❖ Struktury porowate



Stopy Heuslera obecnie - skład

Stechiometryczny skład chemiczny
stopów Heuslera:



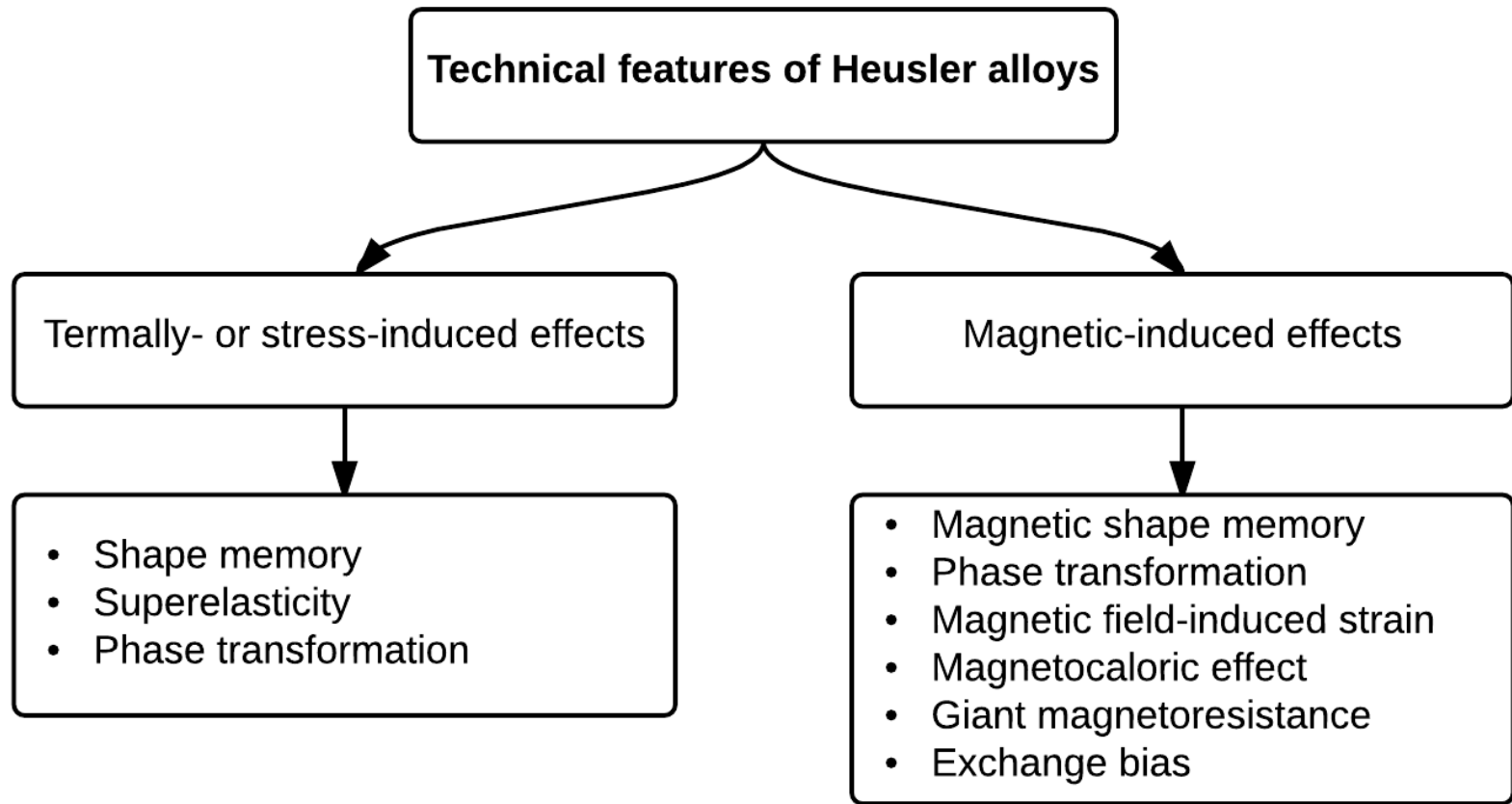
Z uwagi na szereg właściwości
obecnie największa uwaga
poświęcana jest stopom



X element	Y element	Z element
Sc	Sc	Al
Ti	Ti	Si
V	V	P
Cr	Cr	Ga
Mn	Mn	Ge
Fe	Fe	As
Co	Co	In
Ni	Ni	Sn
Cu	Cu	Sb
Ru	Zn	
Rh		



Właściwości stopów Heuslera na bazie NiMnGa

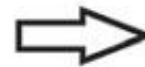
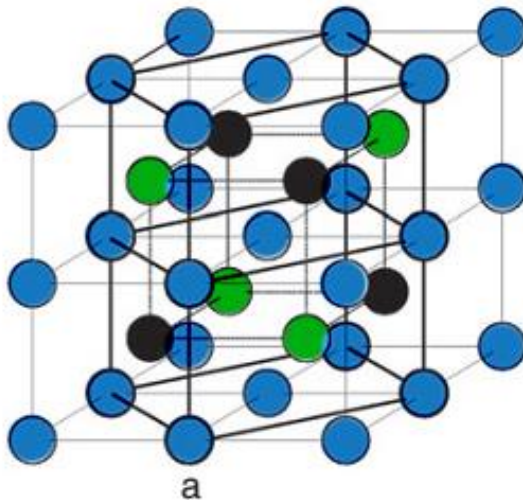


Struktura stopów Ni_2MnGa

Wyjściowa komórka elementarna w stopie Heuslera na bazie NiMnGa to komórka regularna L2_1 - **austenit**.



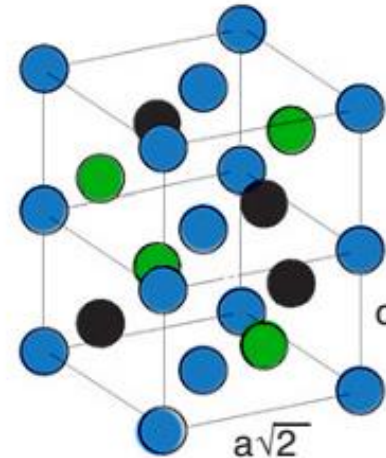
(a)



Wraz z obniżaniem się temperatury stopy NiMnGa przechodzą odwracalną przemianę martenzytyczną do komórki tetragonalnej złożonej L1_0 - **martenzyt**.



(b)



Przemiana martenzytyczna, a przemiana magnetyczna

Przemiana martenzytyczna

- ❖ przemiana pierwszego rodzaju
- ❖ regularny austenit → tetragonalny martenzyt
- ❖ zachodzi w temperaturze $T_m \approx 200 \text{ K}$ (dla Ni_2MnGa)
- ❖ bardzo wrażliwa na zmianę składu chemicznego (zakres zmian 100 K - 700 K)
- ❖ przemiana odwracalna (**efekt pamięci kształtu**)
- ❖ może być indukowana polem: **termicznym, magnetycznym i mechanicznym**

Przemian magnetyczna

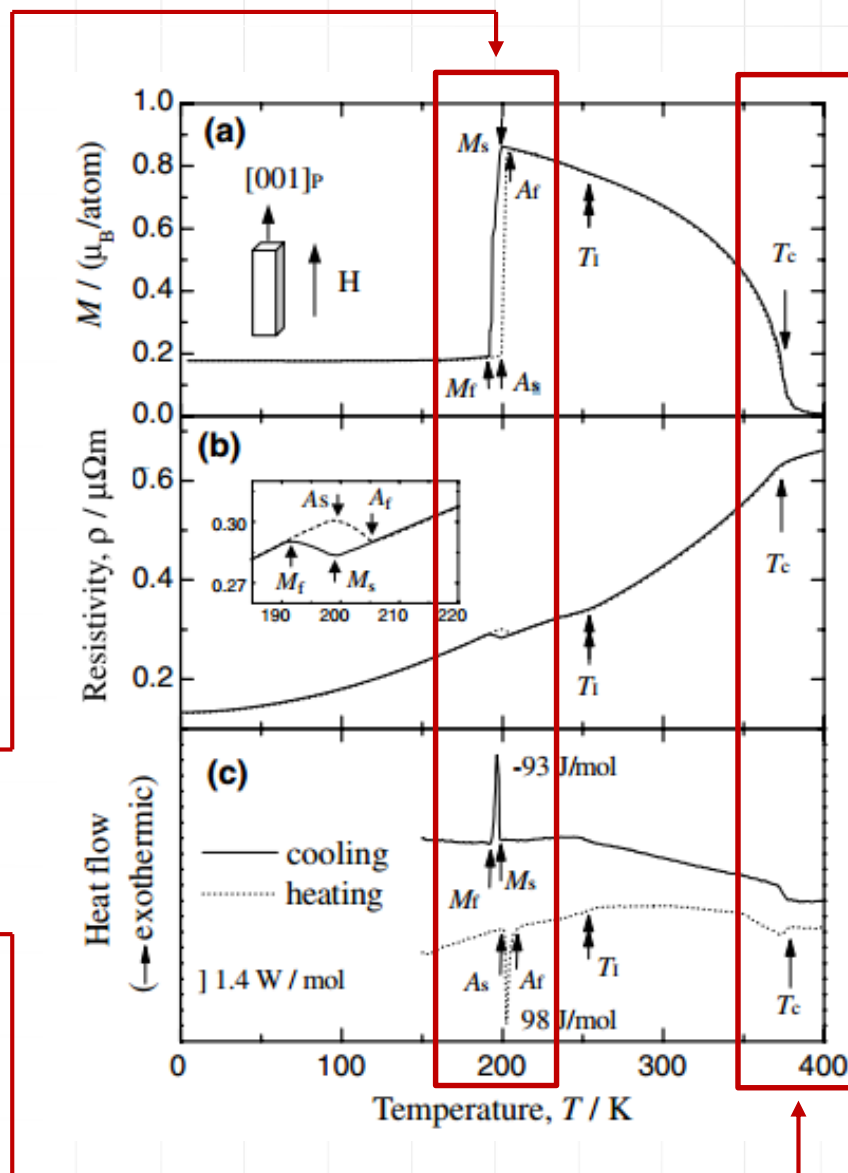
- ❖ przemiana na drugiego rodzaju
- ❖ ferromagnetyk → paramagnetyk
- ❖ zachodzi w temperaturze $T_c \approx 376 \text{ K}$ (dla Ni_2MnGa)
- ❖ mało wrażliwa na zmianę składu chemicznego



Wpływ przemian na właściwości stopu

Przemiana martenzytyczna

Przemiana magnetyczna



Przemiana magnetostrukturalna

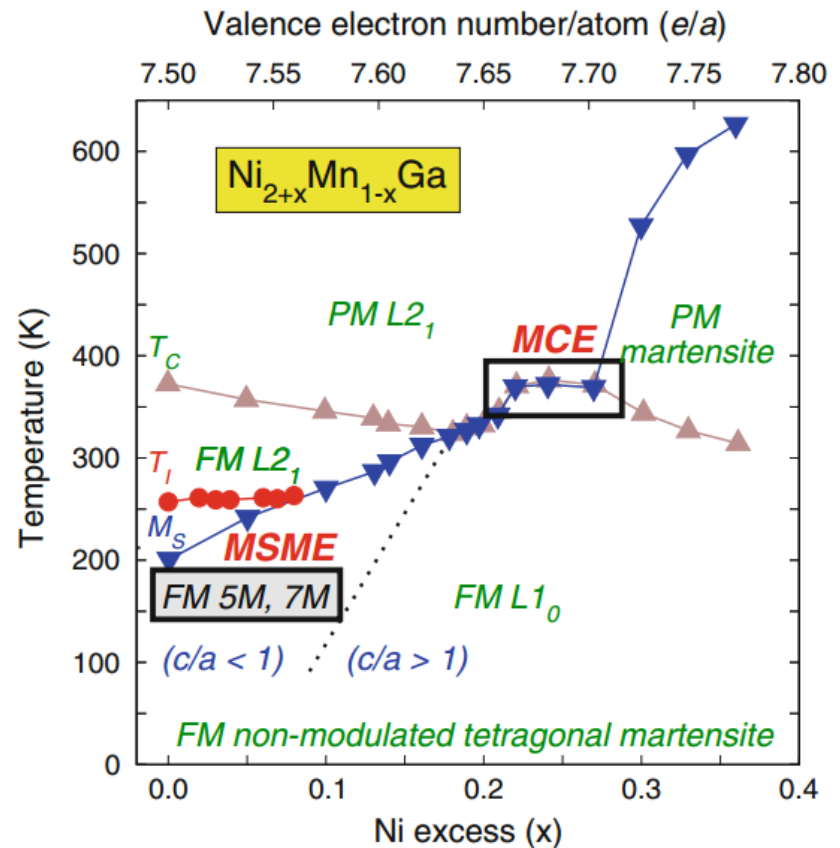
Przemiana magnetostrukturalna

nałożenie się temperatury przemiany martenzytycznej z temperaturą przemiany magnetycznej

$$T_m \approx T_c$$

W okolicach przemiany magnetostrukturalnej **efekt magnetokaloryczny** jest **największy**.

W stopach NiMnGa przemiana martenzytyczna i magnetyczna są od siebie **niezależne**, co stwarza możliwość kontrolowania przebiegu efektu magnetokalorycznego.



Dodatki stopowe

Główne cele:

- ❖ Zmiana temperatury T_m i T_c
- ❖ Poprawa **właściwości mechanicznych** (stopy na bazie NiMnGa są bardzo kruche)

Stosowane dodatki stopowe:

- ❖ **Tb, Sm** - poprawa wytrzymałości mechanicznej
- ❖ **Cu and Cr** - poprawa ciągliwości
- ❖ **Gd, Dy** - poprawia ciągliwość i podwyższa temperaturę przemiany martenzytycznej (M_s)
- ❖ **Ti** - poprawia właściwości mechaniczne, podwyższa temperaturę przemiany martenzytycznej (wpływ Ti jest najslabiej udokumentowany)
- ❖ i inne...



Zastosowanie stopów NiMnGa

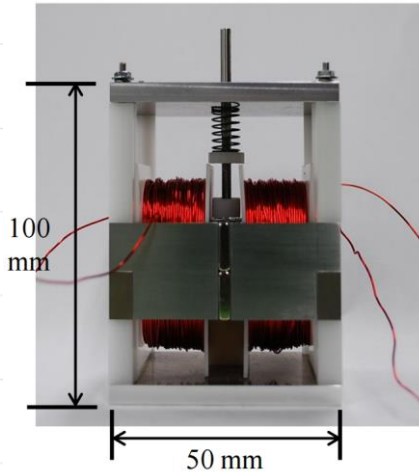
- Aktuatory
- Sensory
- Power harvesting
- Mikro- i nano- manipulatory
- Mikropompy
- Zawory
- Systemy chłodzenia wykorzystujące materiały magnetokaloryczne
- Tłumiki drgań
- Przemysł biomedyczny
- i inne..

Actuation mechanism	Strain [%]	Work/volume [J/m ³]	Bandwidth [Hz]
Piezoelectric PZT	≤0.1	≤10 ⁵	10 ⁶
Electrostatic	≤0.3	≤4 × 10 ³	10 ⁵
Magnetostrictive Terfenol-D	≤0.2	≤4 × 10 ⁴	10 ⁴
Piezo motors	~50	~10 ⁴	-
Solenoid	≤10	≤10 ⁵	<10 ³
SMA (NiTi)	≈5	≤2 × 10 ⁷	≤10 ²
FSMA (NiMnGa)	≈6	≤2 × 10⁵	10³ - 10⁴

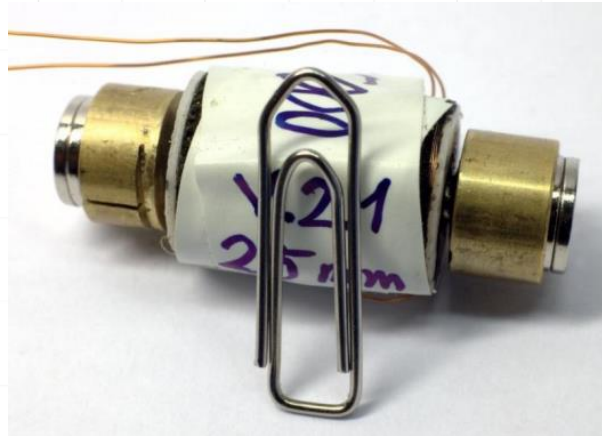
E. Faran, D. Shilo, „Ferromagnetic Shape Memory Alloys - Challenges, Applications, and Characterization”, *Experimental Techniques*, 2015.



Zastosowanie stopów NiMnGa



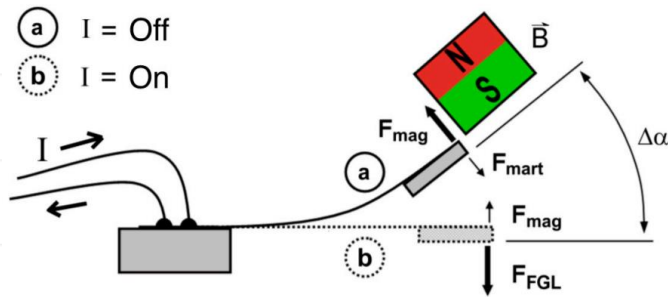
Aktuator NiMnGa [HIRATA Laboratory]



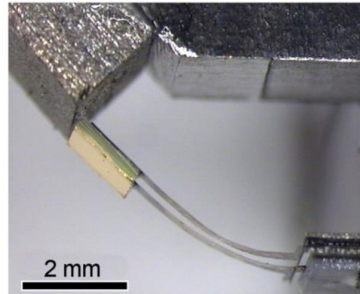
Power harvester NiMnGa [Adaptamad]



Mikropompa [The Material Physics Laboratory, LUT, Savonlinna]



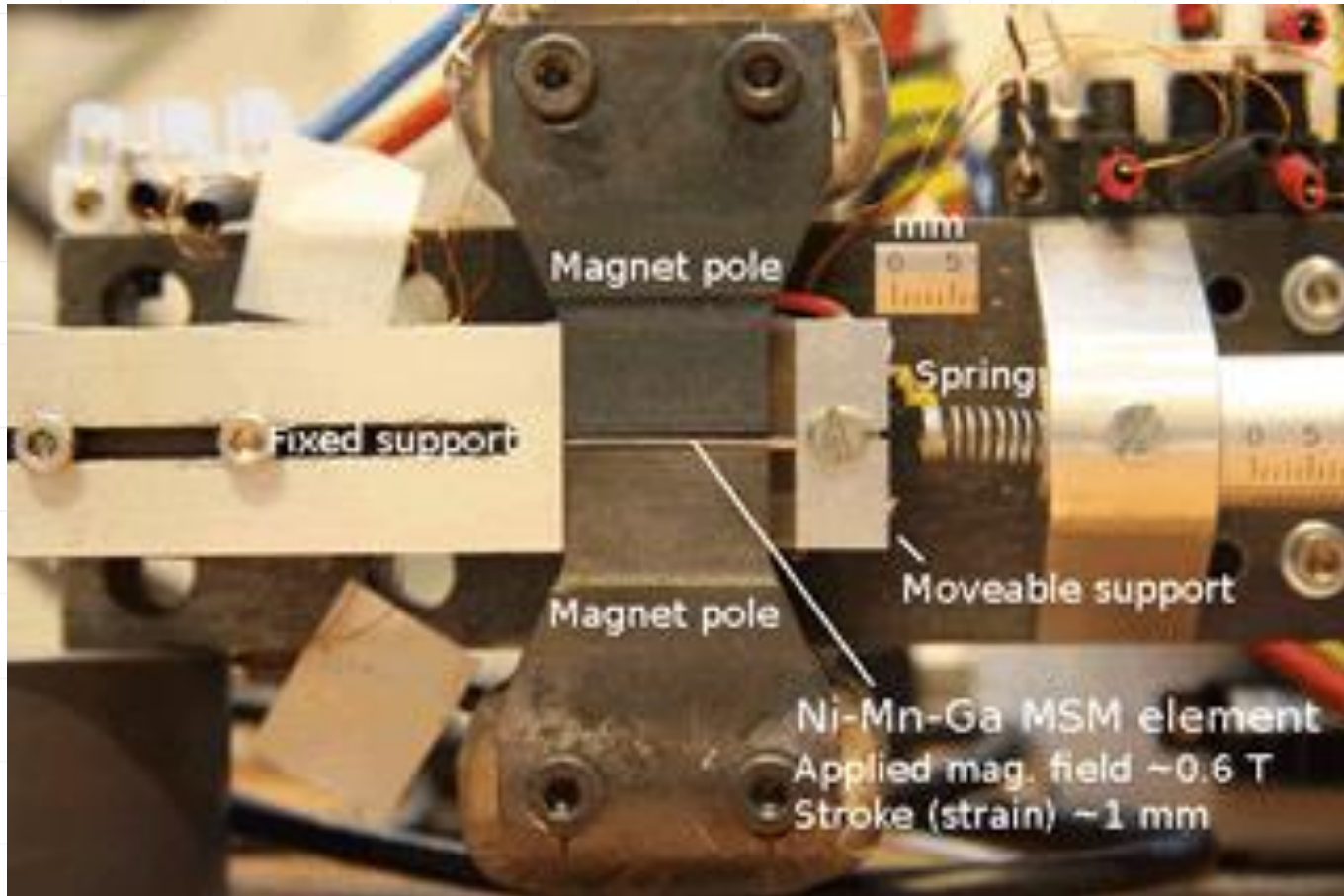
Aktuator [Institute of Microstructure Technology, Karlsruhe]



Chłodziarka MCE [GE Global Research]



Zastosowanie stopów NiMnGa - działanie aktuatora



Cel i zakres pracy

Celem pracy było opracowanie, wytworzenie i przebadanie właściwości strukturalnych, mechanicznych i magnetycznych stopów Heuslera na bazie **NiMnGa** z dodatkiem **gadolinu** i **tytanu**.

Zadania:

- ❖ Zaprojektowanie i wytworzenie stopów
- ❖ Obróbka cieplna wytworzonych stopów
- ❖ Zbadanie mikrostruktury i składu chemicznego
- ❖ Zbadanie właściwości magnetycznych w szerokim zakresie temperatur i pól magnetycznych
- ❖ Zbadanie właściwości mechanicznych
- ❖ Opracowanie wyników badań



Wytworzenie stopów i obróbka cieplna

Wytworzone stopy:

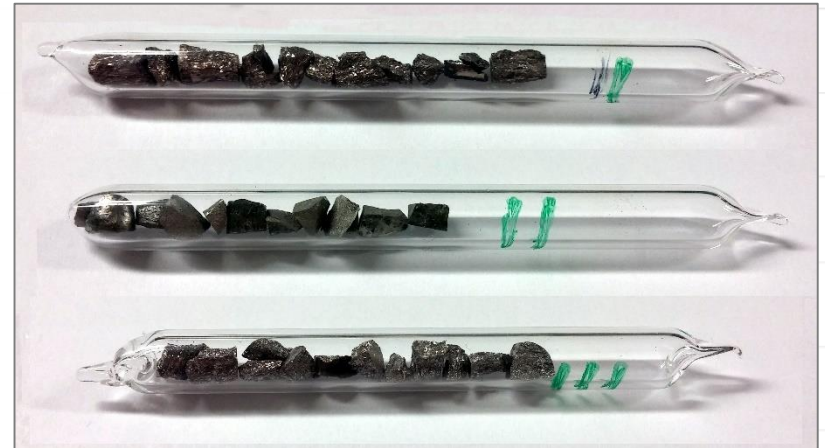
- ❖ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$
- ❖ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_5$
- ❖ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Ti}_5$

- ❖ Piec łukowy (arc-melter)
- ❖ Atmosfera ochronna (argon)
- ❖ „Pastylki” ok. 10 g



Obróbka cieplna:

- ❖ Odpompowane kwarcowe próbówki
- ❖ Wyżarzanie w piecu 900°C przez 5 h (dodatkowa obróbka cieplna stopu z Gd w temp. 1160°C przez 3 h)
- ❖ Hartowanie w wodzie

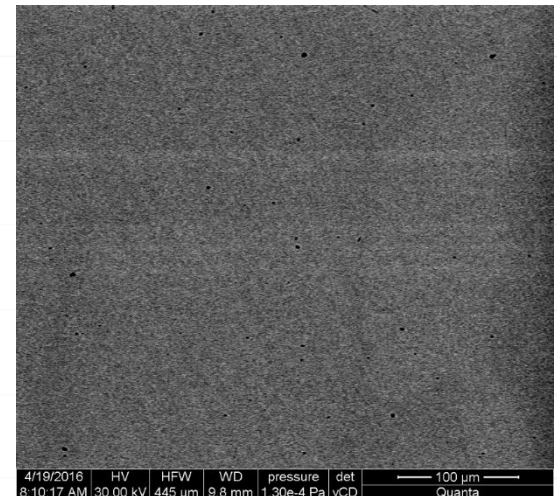
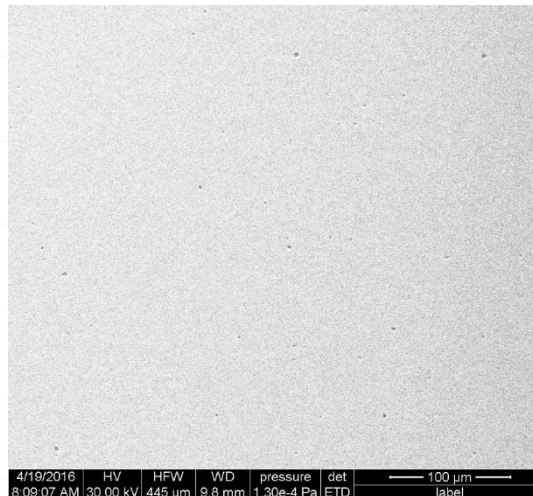
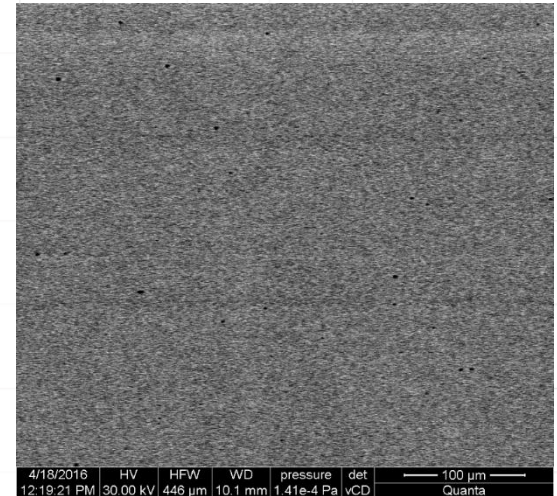
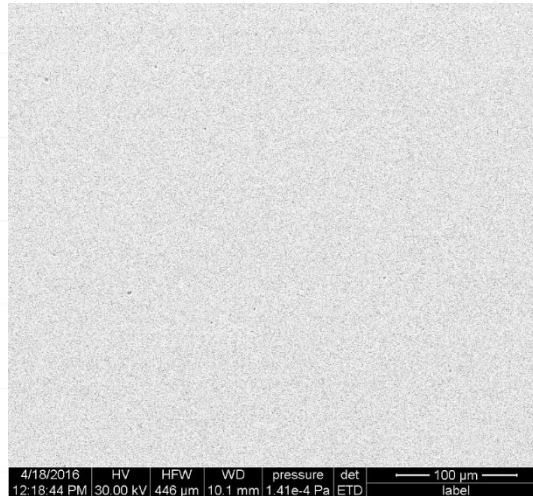


Topografia i kontrast materiałowy (SEM)

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$

❖ Stop po wytworzeniu

❖ Stop po obróbce cieplnej



SE

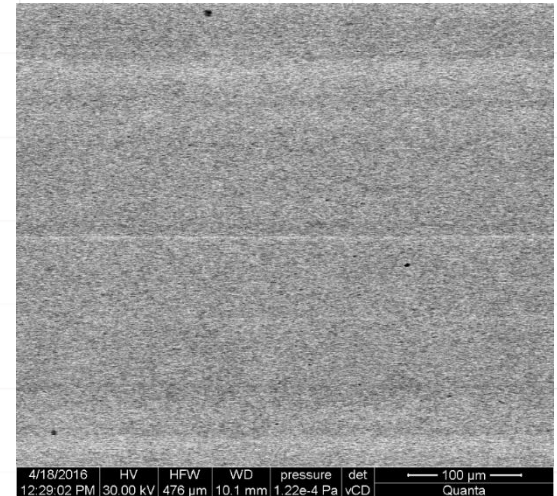
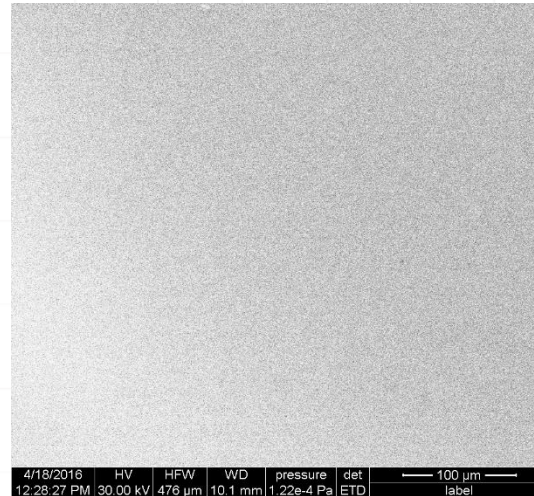
BSE



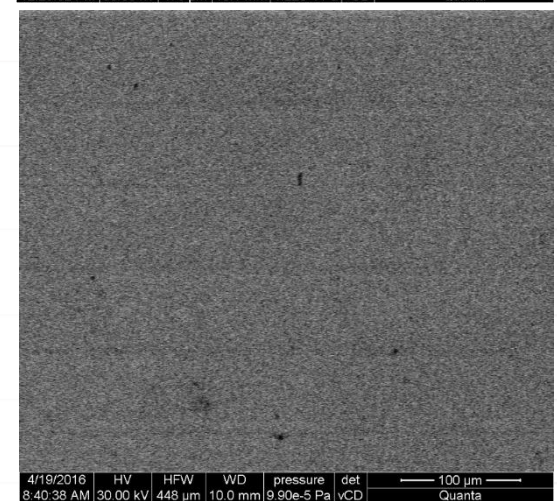
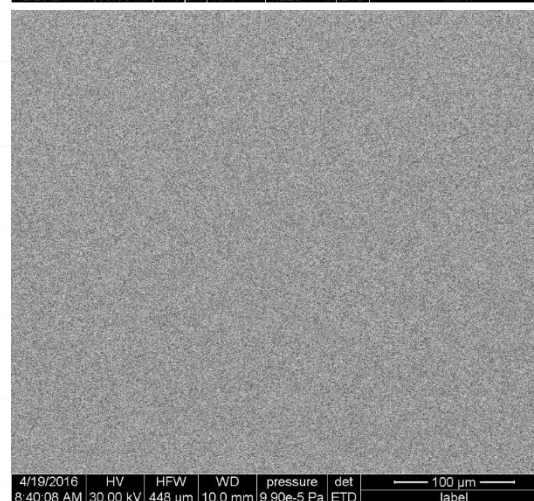
Topografia i kontrast materiałowy (SEM)



❖ Stop po wytworzeniu



❖ Stop po obróbce cieplnej



SE

BSE



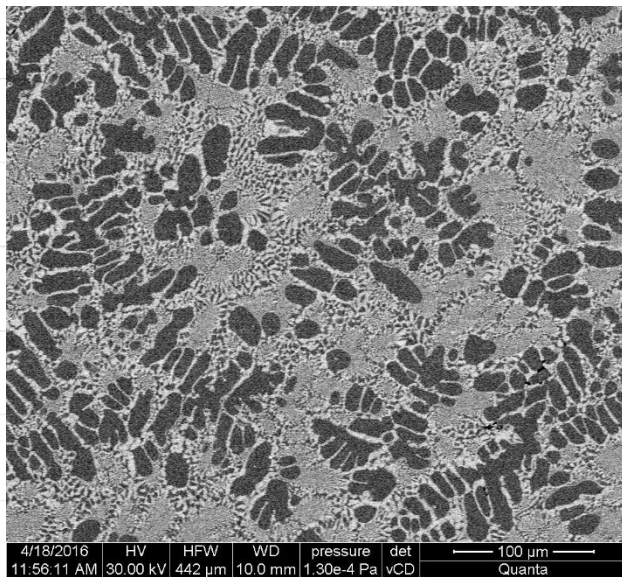
Topografia i kontrast materiałowy (SEM)



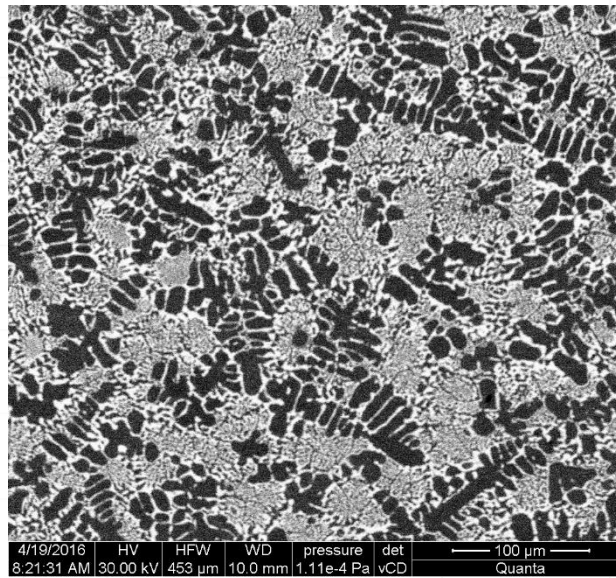
Stop po wytworzeniu

Stop po obróbce cieplnej
[900°C / 5 h]

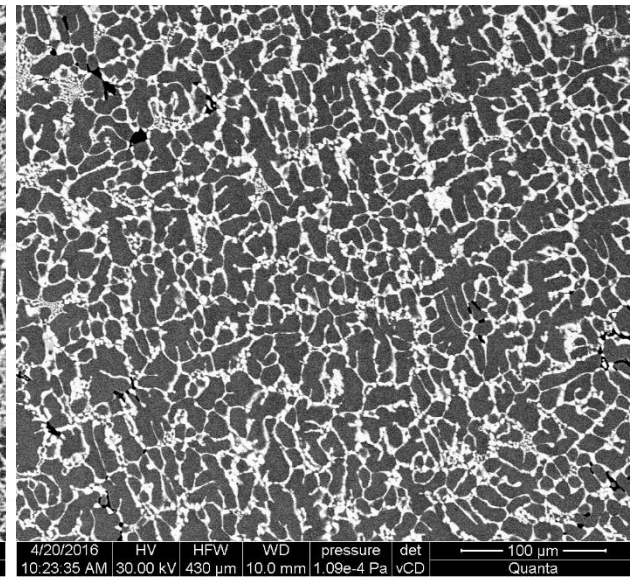
Stop po obróbce cieplnej
[1160°C / 3 h]



BSE



BSE



BSE



Analiza składu chemicznego (EDS)

❖ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$

Analiza EDS: $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{25.9}\text{Ga}_{23.8}$

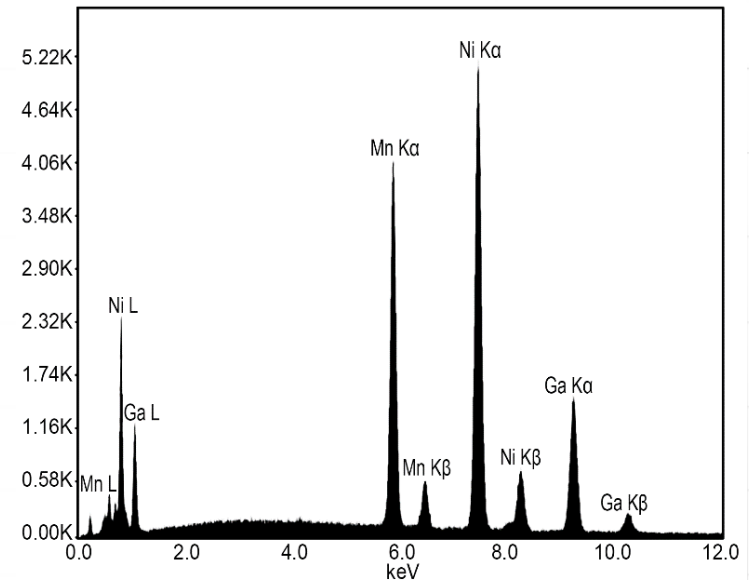
❖ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_5$

Analiza EDS:

- Jasna faza (bogata w Gd): $\text{Ni}_{55.4}\text{Mn}_{8.6}\text{Ga}_{21.2}\text{Gd}_{14.8}$
- Ciemna faza (uboga w Gd): $\text{Ni}_{49.6}\text{Mn}_{29.8}\text{Ga}_{18.4}\text{Gd}_{2.2}$

❖ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Ti}_5$

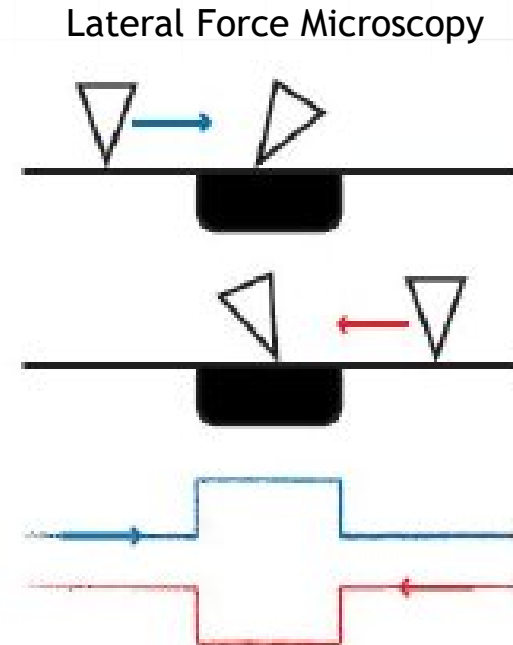
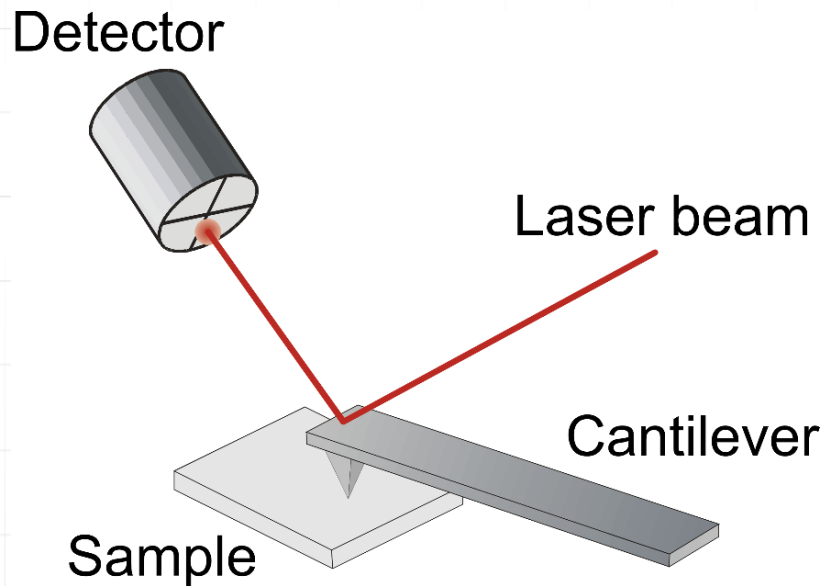
Analiza EDS: $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{25.7}\text{Ga}_{19.1}\text{Ti}_{4.9}$



Topografia - Mikroskopia Sił Atomowych

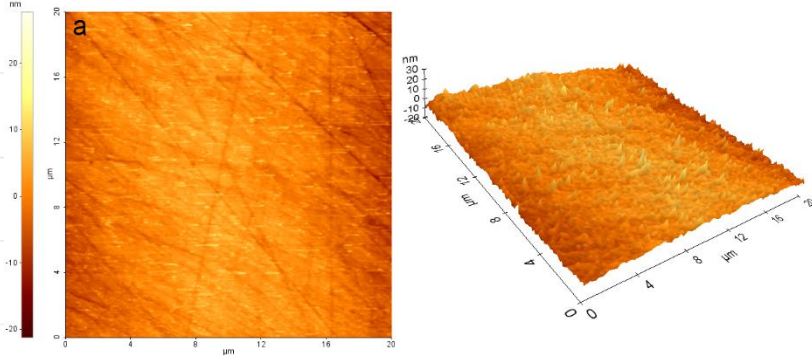
Mikroskop sił atomowych (AFM):

- ❖ Tryb kontaktowy (**Contact AFM**)
- ❖ Mikroskopia sił bocznych (**Lateral Force Microscopy LFM**)
- ❖ Zakres skanowania: od $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ do $45\ \mu\text{m} \times 45\ \mu\text{m}$

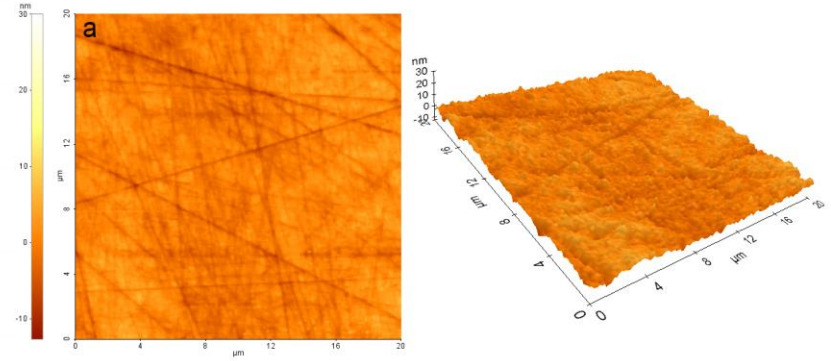


Topografia - Mikroskopia Sił Atomowych

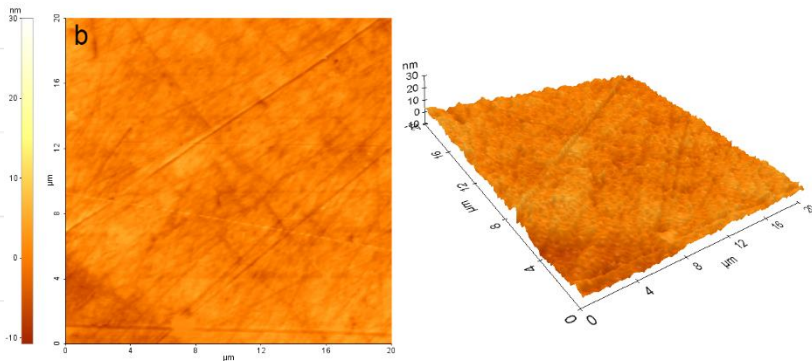
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$



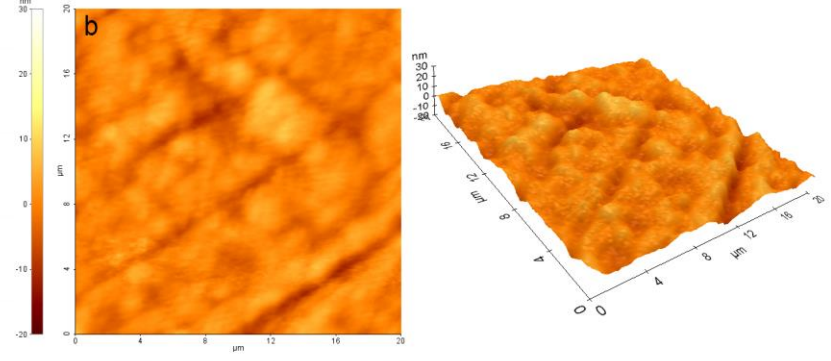
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$



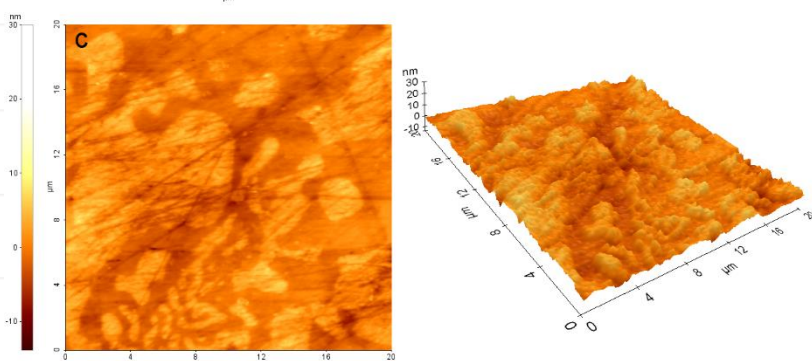
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Ti}_5$



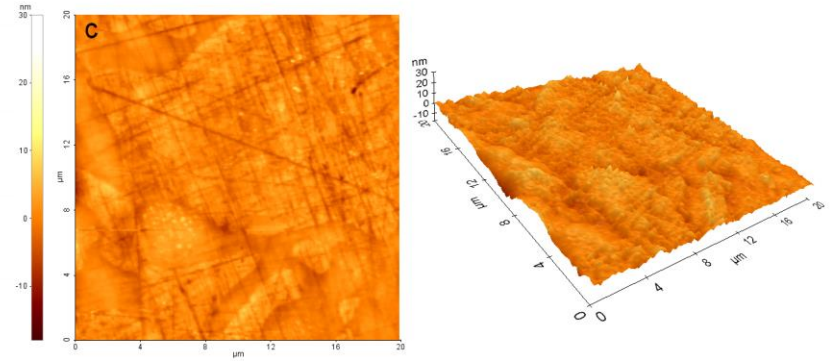
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Ti}_5$



$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_5$



$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_5$



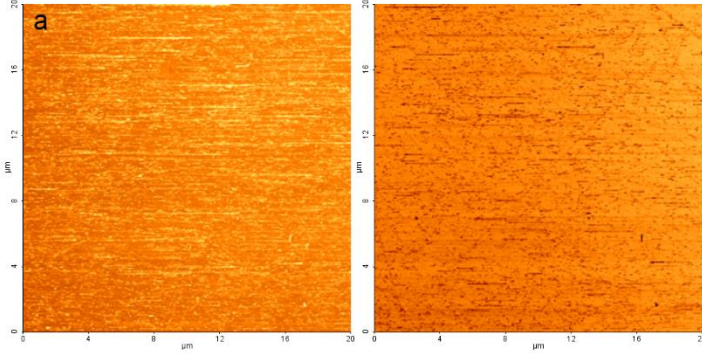
Stopy po wytworzeniu

Stopy po obróbce cieplnej

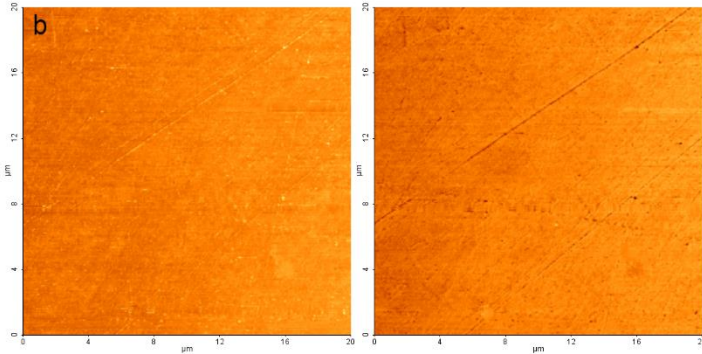


Topografia - Mikroskopia Sił Bocznych

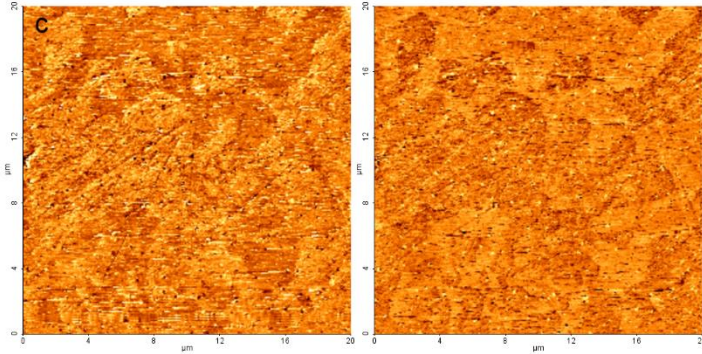
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$



$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Ti}_5$

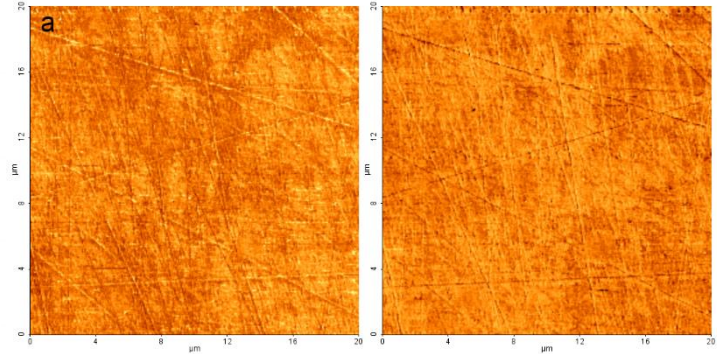


$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_5$

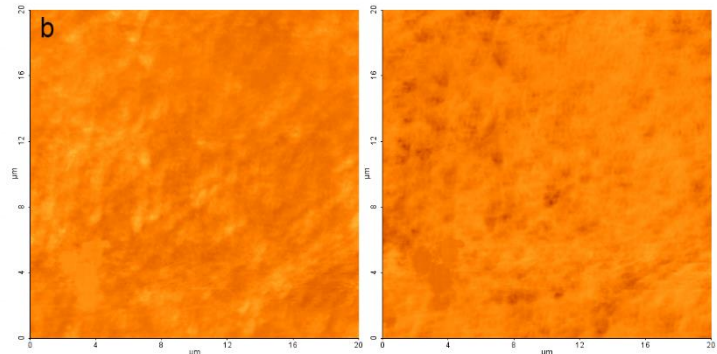


Stopy po wytworzeniu

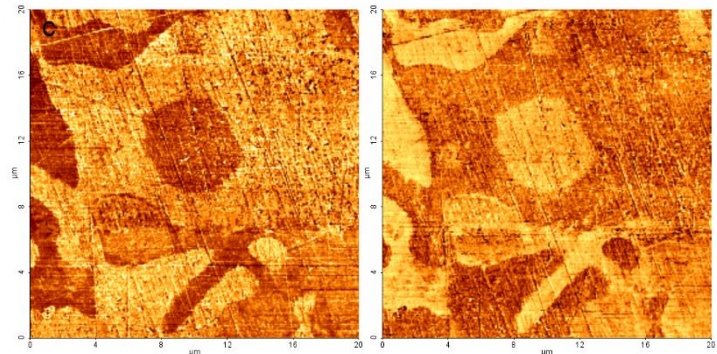
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$



$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Ti}_5$



$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_5$



Stopy po obróbce cieplnej



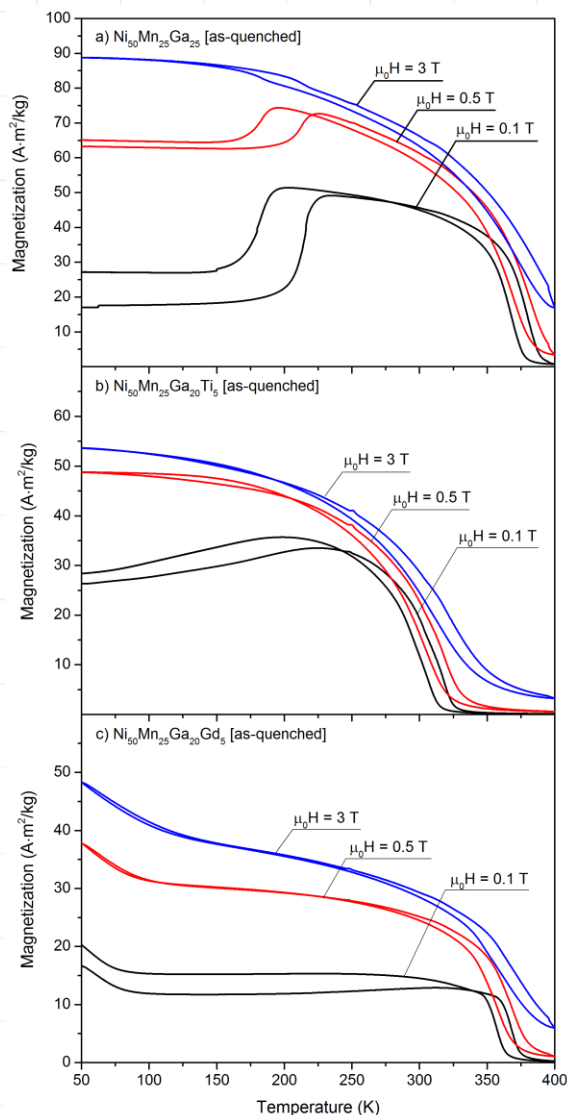
Właściwości magnetyczne $M(T)$

Stopy po wytworzeniu

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Ti}_5$

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_5$

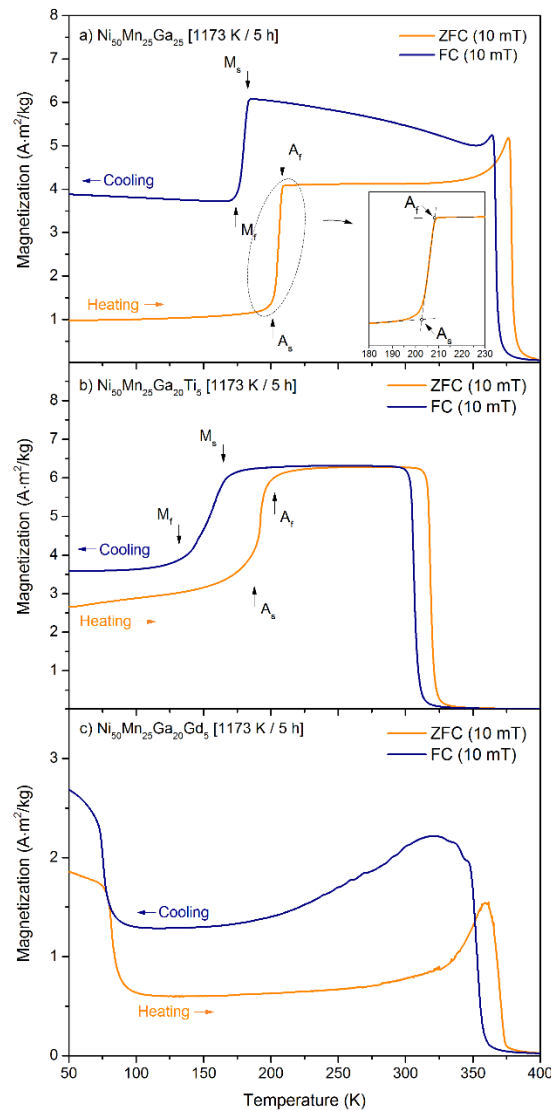


Stopy po obróbce cieplnej

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$

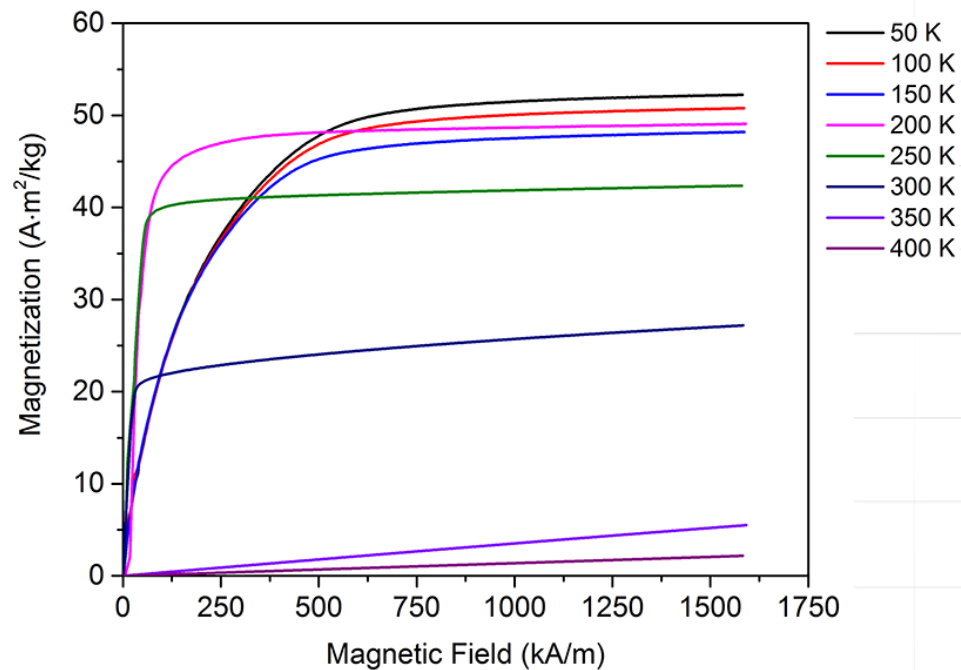
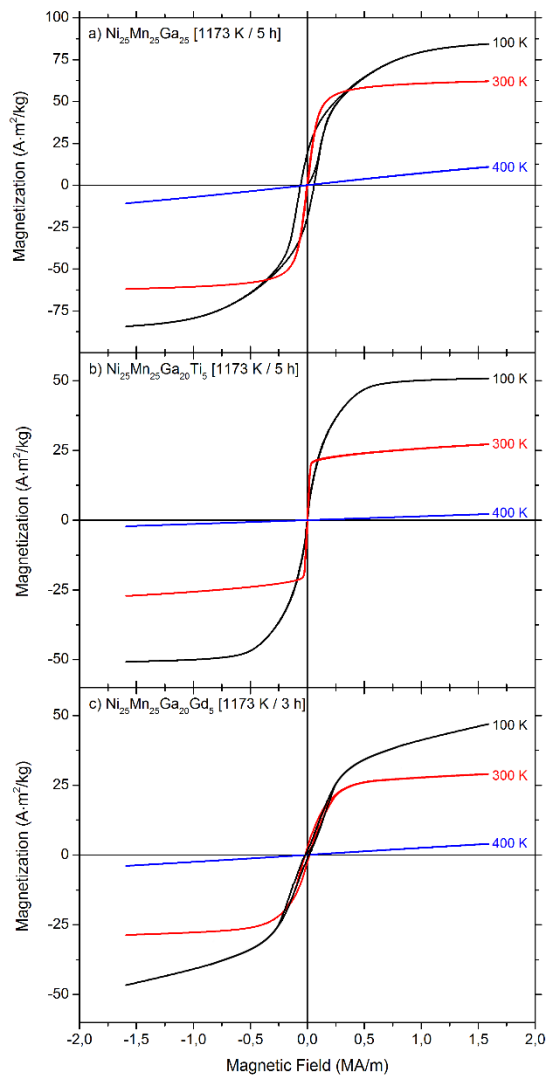
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Ti}_5$

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_5$



Właściwości magnetyczne $M(H)$

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$
 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Ti}_5$
 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_5$



Wyznaczone temperatury przemiany martenzytycznej i magnetycznej

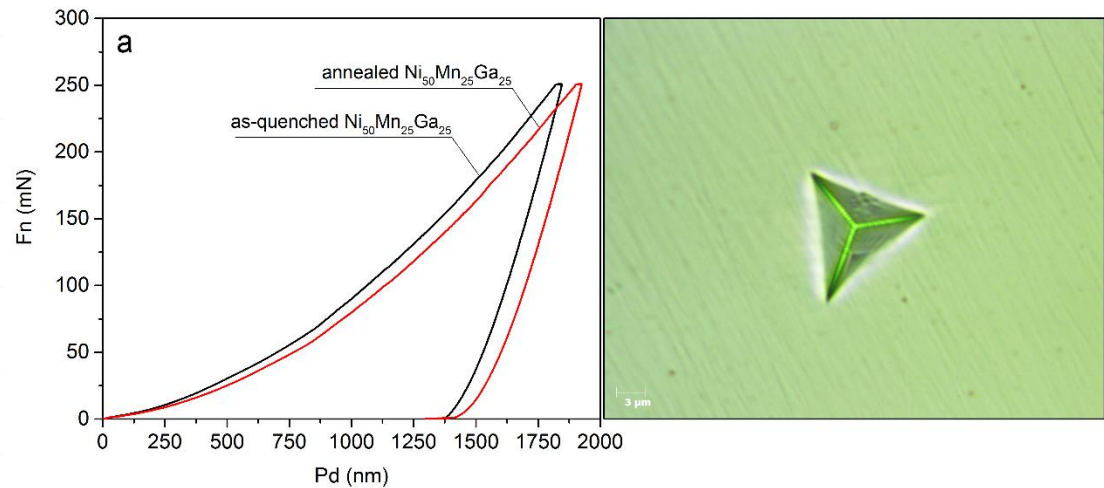
Alloy	Condition	Magnetic Field [T]	M_s [K]	M_f [K]	A_s [K]	A_f [K]	T_C^H [K]	T_C^C [K]	ΔT_H [K]	ΔT_T [K]
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₂₅	As-prepared	0.01	188.7	167.4	205.5	223.2	384.1	372.3	36.3	19.5
	Annealed [900°C / 5 h]	0.01	183.4	173.3	201.1	211.3	378.6	366.8	27.85	10.15
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₂₀ Ti ₅	As-prepared	0.01	-	-	-	-	318.4	307.6	-	-
	Annealed [900°C / 5 h]	0.01	169.4	136.8	189.5	194.7	318.4	305.8	39.0	18.9
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₂₀ Gd ₅	As-prepared	0.01	-	-	-	-	368.8	358.0	-	-
	Annealed [900°C / 5 h]	0.01	-	-	-	-	370.1	352.3	-	-
	Annealed [1160°C / 3 h]	0.01	282.1	261.2	276.0	299.8	379.2	368.4	16.25	22.35

M_s/M_f - martensitic start/finish temperature, A_s/A_f - austenite start/finish temperature, T_C^H - Curie temperature during heating, T_C^C - Curie temperature during cooling, ΔT_H - temperature range between austenitic and martensitic transformation, ΔT_T - temperature range of structural transformation

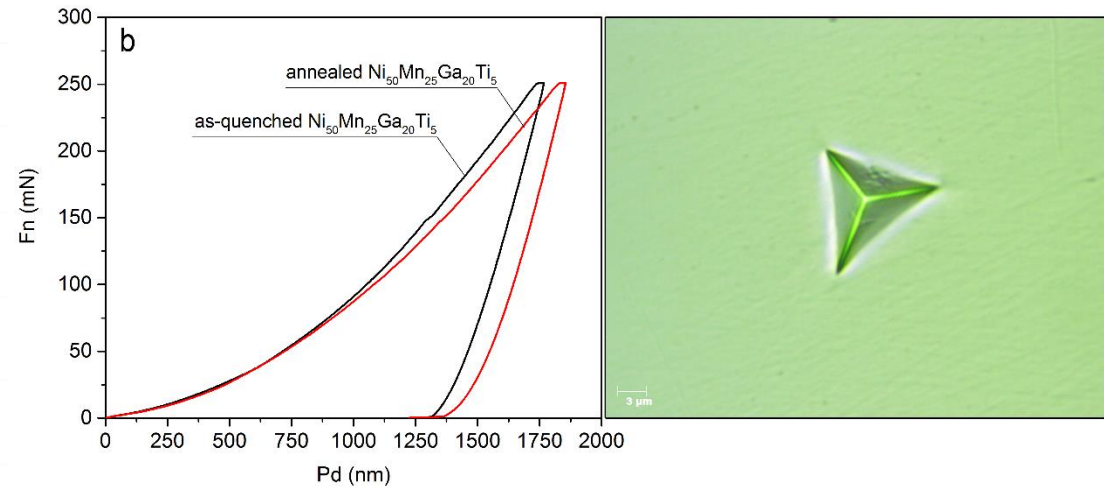


Właściwości mechaniczne - test nanoindentacji

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$	H_{IT} [MPa]	HV_{IT} [Vickers]	E_{IT} [GPa]
As-prepared	4614.8	427.4	87.5
Annealed [900 °C / 5 h]	4229.2	391.7	81.6

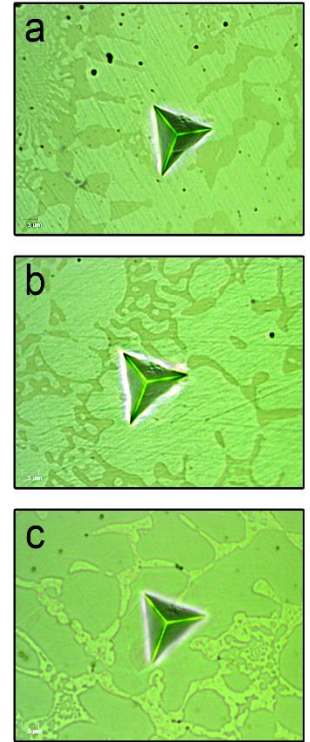
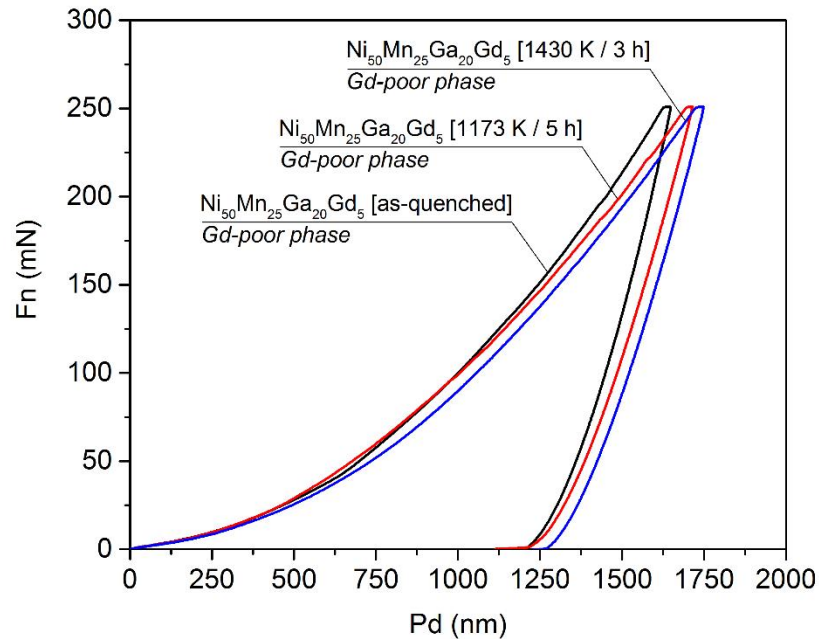


$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Ti}_5$	H_{IT} [MPa]	HV_{IT} [Vickers]	E_{IT} [GPa]
As-prepared	5022.1	465.1	93.1
Annealed [900 °C / 5 h]	4531.4	419.7	85.5



Właściwości mechaniczne - test nanoindentancji

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_5$	H_{IT} [MPa]	HV_{IT} [Vickers]	E_{IT} [GPa]
As-prepared	5591.7	517.9	113.7
Annealed [900 °C / 5 h]	5373.0	497.6	102.5
Annealed [1160 °C / 3 h]	5143.4	476.6	88.1



Podsumowanie dotychczasowych badań

- ❖ Udało się wytworzyć trzy stopy: referencyjny $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ oraz dwa stopy zawierające dodatki stopowe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Ti}_5$ i $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Gd}_5$.
- ❖ Wszystkie stopy po odpowiedniej obróbce cieplnej wykazały efekt **odwracalnej przemiany martenzytycznej** (w przypadku stopów z dodatkiem Ti i Gd obróbka cieplna okazała się **niezbędna** do uzyskania tej przemiany).
- ❖ Dodatki stopowe bardzo znacząco wpłynęły na **mikrostrukturę, właściwości magnetyczne, magnetostrukturalne i mechaniczne** badanych stopów.
- ❖ We wszystkich stopach **właściwości magnetyczne** fazy niskotemperaturowej (przed przemianą martenzytyczną) istotnie różniły się od właściwości fazy wysokotemperaturowej (po przemianie).
- ❖ Dla wszystkich badanych materiałów obróbka cieplna spowodowała **spadek nanotwardości** względem stanu wyjściowego o **8% - 10%**.



Podsumowanie dotychczasowych badań

Wpływ 5 at% Ti:

- ❖ Nie spowodował wydzielenia się dodatkowych faz.
- ❖ Nieznacznie obniżył temperaturę przemiany martenzytycznej o ok. 20 K.
- ❖ Istotnie obniżył temperaturę Curie (przemiany magnetycznej) o ok. 60 K.
- ❖ Spowodował wzrost twardości względem stopu referencyjnego o 7%.

Wpływ 5 at% Gd:

- ❖ Spowodował postanie struktury dwufazowej: fazy ubogiej w Gd i fazy bogatej w Gd (obróbka cieplna przyczyniła się do wzrost udziału fazy ubogiej w Gd, kosztem fazy bogatej w Gd).
- ❖ Znaczaco podwyższył temperaturę przemiany martenzytycznej o ok. 90 K (temperatura zbliżona do temperatury pokojowej).
- ❖ Praktycznie nie wpłynęła na zmianę temperatury Curie.
- ❖ Spowodował wzrost twardości względem stopu referencyjnego o 22% (rozpatrując tylko fazę ubogą w Gd, podobną składem chemicznym do stopu referencyjnego).



Dziękuję za uwagę

