



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Kształtowanie mikrostruktury i własności stopów na podstawie fazy Heuslera Co_2NiGa

Author: Krystian Prusik

Citation style: Prusik, Krystian. (2007). Kształtowanie mikrostruktury i własności stopów na podstawie fazy Heuslera Co_2NiGa . Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Instytut Nauki o Materiałach
Zakład Badań Strukturalnych

**Kształtowanie mikrostruktury i własności stopów
na podstawie fazy Heuslera Co_2NiGa**

Praca doktorska

Autor: mgr Krystian Prusik

Promotor: prof. dr hab. Henryk Morawiec

Katowice 2007

Spis treści

Spis oznaczeń.....	3
Wstęp.....	6
1. Ferromagnetyczne stopy oparte o fazy Heuslera – A₂BC.....	7
2. Magnetyczny efekt pamięci kształtu.....	9
2.1. Rekonfiguracja wariantów orientacji płytek martenzytu - przemieszczenie granicy bliźniaczej.....	12
2.2. Przemiana martenzytyczna indukowana polem magnetycznym.....	13
3. Kryteria doboru stopów wykazujących efekt magnetycznej pamięci kształtu.....	15
4. Struktura i własności stopów Ni₂MnGa.....	17
5. Stopy na osnowie Co₂NiGa	22
5.1. Struktura faz stopów na osnowie Co ₂ NiGa	22
5.2. Przemiana martenzytyczna i efekt pamięci kształtu stopów na osnowie Co ₂ NiGa	24
5.3. Podwyższenie własności plastycznych stopów Co ₂ NiGa.....	28
5.4. Własności magnetyczne stopów Co ₂ NiGa.....	29
5.5. Wpływ obróbki cieplnej na strukturę i własności stopów.....	32
5.6. Podsumowanie.....	34
6. Teza, cel i zadania pracy.....	35
7. Materiał badań.....	36
8. Metodyka badań.....	38
8.1. Rentgenowska analiza fazowa.....	38
8.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa.....	38
8.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa.....	38
8.3.1. Morfologia i topografia powierzchni.....	39
8.3.2. Określenie składu chemicznego.....	39
8.3.3. Analiza ilościowa faz.....	39
8.3.4. Uprzywilejowana orientacja ziarn.....	39
8.4. Mikroskopia świetlna	40
8.5. Badania mechaniczne.....	40

8.6. Pomiar temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej.....	40
8.7. Metody magnetyczne.....	40
9 Wyniki badań.....	41
9.1. Struktura stopów Co-Ni-Ga.....	41
9.1.1. Mikrostruktura badanych stopów.....	41
9.1.2. Zależność temperatur przemiany martenzytycznej od składu chemicznego.....	43
9.1.3. Analiza faz występujących w badanych stopach Co-Ni-Ga.....	45
9.1.4. Analiza struktury metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej.....	47
9.1.4.1. Struktura fazy macierzystej.....	48
9.1.4.2. Struktura fazy γ	49
9.1.4.3. Struktura fazy martenzytycznej.....	50
9.1.4.4. Struktura defektowa.....	53
9.1.5. Struktura domenowa.....	54
9.2. Obróbka cieplna.....	56
9.2.1. Wpływ wyżarzania na mikrostrukturę.....	57
9.2.2. Wpływ przesycania na mikrostrukturę i własności stopów.....	59
9.2.3. Starzenie stopu Co-Ni-Ga.....	67
9.3. Wpływ fazy γ na własności stopów Co-Ni-Ga.....	74
9.3.1. Faza γ a przemiana martenzytyczna.....	74
9.3.2. Wpływ ilości fazy γ na własności stopów Co-Ni-Ga.....	79
9.3.3. Wpływ orientacji ziarn na własności mechaniczne.....	84
9.3.4. Mikrostruktura poddanego odkształceniu stopu Co-Ni-Ga zawierającego wydzielenia fazy γ	91
10. Dyskusja wyników.....	93
11. Podsumowanie wyników.....	98
12. Wnioski.....	100
Bibliografia.....	101
Własne publikacje według kolejności cytowania.....	107
Spis rysunków.....	109
Spis tabel.....	113

Spis oznaczeń

Oznaczenie	Opis
$10 M, 14 M$	- oznaczenie martenzytu (odpowiednio 5 i 7) warstwowego
δN	- oznaczenie czystości pierwiastków (99.9999%)
a, b, c	- parametr sieci krystalicznej
A_f	- temperatura końca odwrotnej przemiany martenzytycznej
A_s	- temperatura początku odwrotnej przemiany martenzytycznej
β	- faza beta (macierzysta, austenityczna)
BCT	- sieć tetragonalna ścienne centrowana (<i>Body Centered Tetragonal</i>)
BEC	- obraz kompozycyjny (<i>Backscatter Electron Composition</i>)
BEI	- obraz w elektronach wtórnych
BEI	- obraz w elektronach odbitych (<i>Backscatter Electron Image</i>)
c', c_{11}, c_{12}	- stałe sprężystości
$CBED$	- dyfrakcja zbieżnej wiązki elektronów (<i>Convergent Beam Electron Diffraction</i>)
DFT	- teoria funkcjonału gęstości (<i>Density Functional Theory</i>)
ΔS	- zmiana entropii
DSC	- Skanigowa Kalorymetria Różnicowa (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
ε	- odkształcenie
e/a	- stężenie elektronowe
E_a	- energia anizotropii magnetokrystalicznej
$EBSD$	- Dyfrakcja Elektronów Wstecznie Rozproszonych (<i>Electron Backscattered Diffraction</i>)
ε_c	- maksymalne odkształcenie przy ściskaniu
EDS	- Spektrometria Dyspersji Energii (<i>Electron Dispersive X-ray Spectrometry</i>)
E_H	- energia pola magnetycznego
E_{mot}	- energia ruchu granic bliźniaczych

Oznaczenie	Opis
<i>FFT</i>	- transformata Fouriera
<i>FSMA</i>	- Ferromagnetyczne Stopy z Pamięcią Kształtu (<i>Ferromagnetic Shape Memory Alloys</i>)
<i>FSME</i>	- Ferromagnetyczny Efekt Pamięci Kształtu (<i>Ferromagnetic Shape Memory Effect</i>)
γ	- faza gamma
<i>GGA</i>	- uogólnione przybliżenie gradientowe (<i>Generalized Gradient Aproximation</i>)
<i>H</i>	- natężenia pola magnetycznego
<i>HREM</i>	- Wysokorozdzielcza Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (<i>High Resolution Electron Mircroscopy</i>)
I_s	- namagnesowanie nasycenia
<i>M</i>	- namagnesowanie
μ_0	- przenikalność magnetyczna próżni
M_f	- temperatura końca przemiany martenzytycznej
<i>MFIS</i>	- Odkształcenie Indukowane Polem Magnetycznym (<i>Magnetic Field Induced Strain</i>)
M_s	- temperatura początku przemiany martenzytycznej
<i>MSM(E)</i>	- Magnetyczny Efekt Pamięci Kształtu (<i>Magnetic Shape Memory Effect</i>)
<i>MTM</i>	- Obróbka magnetyczno-termo-mechaniczna (<i>Magnetic Thermo Mechanical Treatment</i>)
<i>NM</i>	- martenzyt niemodulowany
<i>OIM</i>	- mapa orientacji krystalograficznej (<i>Orientation Image Map</i>)
ρ	- gęstość
R_c	- wytrzymałość na ściskanie
σ	- naprężenie
σ_c	- naprężenie krytyczne
<i>SEAD</i>	- Eksperymentalny Elektronogram Punktowy (<i>Selected Electron Area Diffraction</i>)
<i>SEI</i>	- obraz w elektronach wtórnych (<i>Secondary Electron Image</i>)
<i>SEM</i>	- Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
T_c	- temperatura Curie

Oznaczenie	Opis
<i>TEM</i>	- Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
<i>TMT</i>	- obróbka termo-mechaniczna (<i>Thermo Mechanical Treatment</i>)
<i>WDS</i>	- Spektrometria Dyspersji Falowej (<i>Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry</i>)
θ	- braggowski kąt ugięcia
λ	- długość fali
χ	- podatność magnetyczna

Wstęp

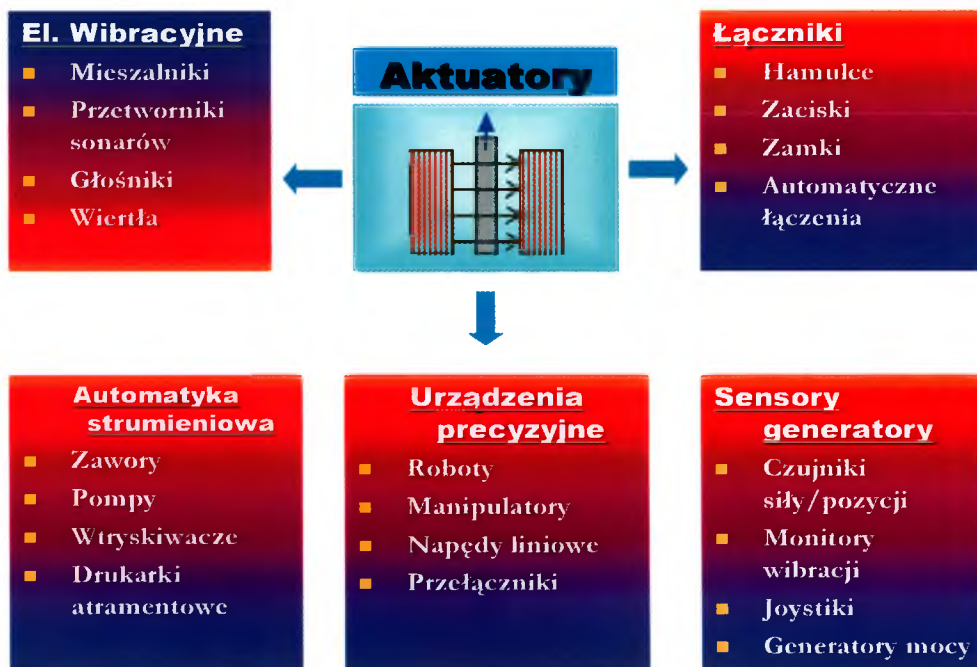
Stopy na osnowie faz Heuslera, którym przypisuje się wzór A_2BC z uwagi na występujący w tych stopach magnetyczny efekt pamięci kształtu związany z przemianą martenzytyczną lub reorientacją wariantów płytek martenzytu pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego, są obecnie przedmiotem intensywnych badań wielu czołowych ośrodków naukowych.

Istotą procesu reorientacji płytek martenzytu jest nakładanie się pasm utworów bliźniaczych w płytkach martenzytu z ferromagnetycznymi domenami Weissa. Przyłożenie pola magnetycznego wywołuje przemieszczenie się granic domen i bliźniaków w płytce martenzytu korzystnie zorientowanej w stosunku do przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego kosztem wariantu o niekorzystnej orientacji. Zatem magnetyczny efekt pamięci kształtu związany jest z ruchem granic bliźniaczych, stąd wymaganiem jest niska wartość naprężeń konieczna dla przemieszczenia się granic bliźniaczych w płytce martenzytu. Największy efekt magnetycznej pamięci kształtu ok. (10%) uzyskano jak dotąd w jednofazowych monokrystalicznych stopach na osnowie Ni_2MnGa . Jednak praktyczne zastosowanie tych stopów w stanie polikrystalicznym jest znacznie ograniczone ze względu na ich kruchość.

Poszukiwania stopów o wyższych własnościach plastycznych wykazały, że można ją osiągnąć w stopach na osnowie Co_2NiGa przy obecności cząstek fazy γ .

1. Ferromagnetyczne stopy oparte o fazy Heuslera – A_2BC

Zjawiska pamięci kształtu w stopach są ściśle związane z odwracalną, termosprężystą przemianą martenzytyczną, która może być zaindukowana zmianą temperatur, naprężeń lub pól magnetycznych. Ostatnia z tych możliwości jest ograniczona do ferromagnetyków. Szczególne zainteresowanie w tej grupie budzą stopy Heuslera opisywane wzorem stechiometrycznym A_2BC , z uwagi na duże odkształcenie jakie może być zaindukowane polem magnetycznym. Najwyższy jak dotąd efekt, rzędu 10% odkształcenia przy natężeniu pola ~ 1 T uzyskano w stopach, których skład chemiczny jest odchylony od składu stechiometrycznego fazy Ni_2MnGa , a temperatura Curie występuje w zakresie 370 K. Mimo, że przemiana martenzytyczna w tych stopach została odkryta w 1984 roku [1] to zainteresowanie magnetycznym efektem pamięci kształtu zaczęło się dopiero w roku 1996 [2,3,4].



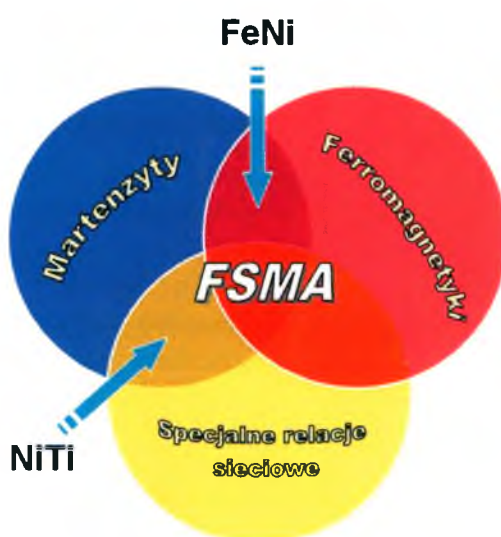
Rys. 1. Potencjalne pola zastosowań ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu.

Ferromagnetyczne stopy wykazujące efekt pamięci kształtu, mogą znaleźć zastosowanie w aktuatorach magnetyczno - mechanicznych pracujących w szerokim zakresie temperatur oraz z częstotliwością pracy do 500 Hz [5]. Drugie potencjalne pole zastosowań jest związane z wykorzystaniem stopów z pamięcią kształtu jako medium chłodzącego zamiast gazów. Wiąże się to z faktem dużej zmiany entropii ΔS towarzyszącej przemianie martenzytycznej [6]. *Rys. 1* przedstawia kilka pól zastosowań ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu jako aktuatorów począwszy od elementów wibracyjnych, łączników wszelkiego typu, sensorów [7] i generatorów pozycji [8], siły [9] lub napięcia [10] poprzez elementy urządzeń precyzyjnych takich jak roboty czy też napędy liniowe, a na szeroko pojętej automatyce strumieniowej kończąc.

2. Magnetyczny efekt pamięci kształtu

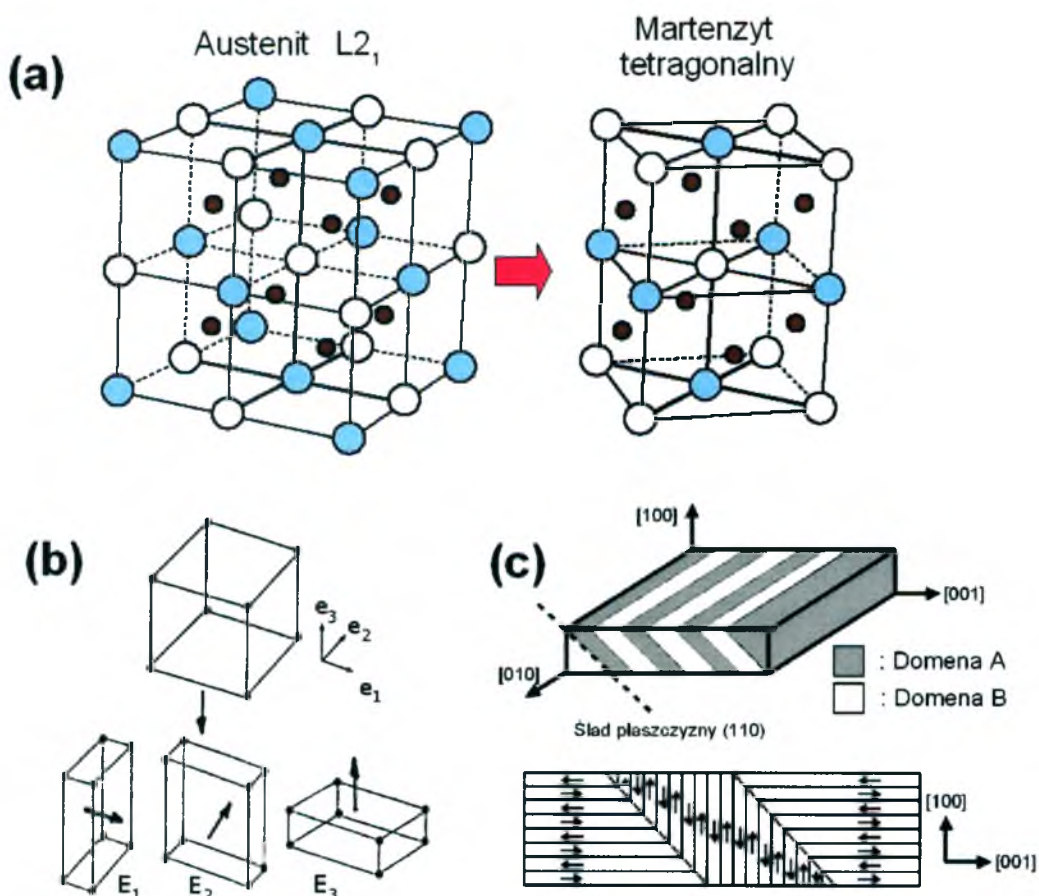
Zjawiska pamięci kształtu związane są z występowaniem przemiany martenzytycznej będącej przemieszczeniową, bezdyfuzyjną przemianą fazy wysokosymetrycznej (austenitu) do fazy niższej symetrycznej (martenzytu), która następuje np. podczas chłodzenia. Pojęcie ferromagnetycznego efektu pamięci kształtu (FSME lub MSM) odnosi się natomiast do odwracalnej przemiany martenzytycznej indukowanej polem magnetycznym lub rekonfiguracji wariantów orientacji płytek martenzytu połączonych płaszczyzną bliźniaczą, co prowadzi do makroskopowej zmiany kształtu. R.D. James, K.F. Hane [11], W. Wuttig i inni [12] sformułowali warunki konieczne jakie muszą spełniać stopy, aby mogły wykazywać magnetyczny efekt pamięci kształtu. Warunki te dotyczą: relacji sieci fazy macierzystej i martenzytycznej, struktury elektronowej, stanu magnetycznego oraz własności sprężystych (Rys. 2). Wystąpienie magnetycznego efektu pamięci kształtu wymaga spełnienia następujących warunków:

- (a) termosprężysty (odwracalny) charakter przemiany martenzytycznej,
- (b) ferromagnetyczny stan martenzytu,
- (c) wysoka wartość anizotropii magnetokrystalicznej fazy martenzytycznej.



Rys. 2. Warunki wystąpienia magnetycznego efektu pamięci kształtu.

Powyższe wymagania spełniają stopy Heuslera, w szczególności Ni_2MnGa oraz metaliczne stopy takie jak: FePt [13], FePd [14,15,16], Fe_2NiGa [17], CoNiAl [18].

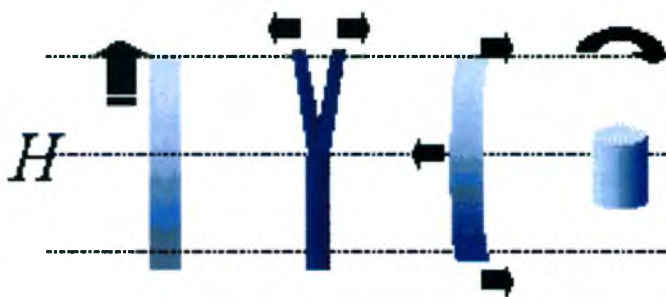


Rys. 3. Schemat przedstawiający powstawanie wariantów domen struktury (płytek martenzytu) oraz ich ścisłą więź ze strukturą domen magnetycznych, stanowiącą istotę magnetycznego efektu pamięci kształtu:

- transformacja sieci fazy macierzystej $L2_1$ w tetragonalną sieć martenzytu (a),
- trzy warianty sieci tetragonalnej w zależności od osi, wzdłuż której zachodzi kontrakcja (b),
- dwa warianty orientacji płytek (domen struktury) połączonych płaszczyzną bliźniaczą (110) oraz odpowiadające im orientacje domen magnetycznych, których wektory spontanicznego namagnesowania są prawie prostopadłe do granicy bliźniaczej (c).

Przemiana martenzytyczna następuje w wyniku zmiany „wysokotemperaturowej” fazy macierzystej o nadstrukturze $L2_1$ (lub $B2$) do niskotemperaturowej fazy martenzytycznej o sieci tetragonalnej przestrzennie

centrowanej o stosunku parametrów sieci $c/a = 0.94$ (Rys. 3a) [19]. W wyniku przemiany regularna sieć fazy macierzystej ulega kontrakcji wzdłuż jednej osi $\langle 100 \rangle$ i ekspansji wzdłuż dwóch pozostałych. Symetria regularnej sieci pozwala na powstanie trzech wariantów sieci tetragonalnej, w zależności od osi wzdłuż której zachodzi kontrakcja (Rys. 3b). Aby zminimalizować zmianę kształtu wywołaną przemianą oraz makroskopową energię odkształcenia musi nastąpić zmiana mikrostruktury w całej objętości materiału. Zmiana ta następuje w większości przypadków przez bliźniakowanie. W wyniku czego powstaje układ krystalograficznie równoważnych orientacji płytek. Typowa mikrostruktura martenzytu stanowi mieszaninę trzech wariantów płytek, w której dwie dopasowane są wzdłuż granicy rozdziału stanowiąc płaszczyznę bliźniaczą (Rys. 3c). Magnetyczny efekt pamięci kształtu odnoszony jest zatem do odwracalnej przemiany martenzytycznej indukowanej polem magnetycznym, bądź do przemieszczeń wariantów (bliźniaków) w fazie martenzytycznej. Przyjmuje się, że każdy wariant posiada silną osiową anizotropię magnetyczną zgodną z osią c . W efekcie, dla martenzytu tetragonalnego, wielkość możliwego odkształcenia występująca pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego, wynosi: $1 - c/a = 0.06$ (6%).



Rys. 4. Możliwe sposoby odzysku kształtu.

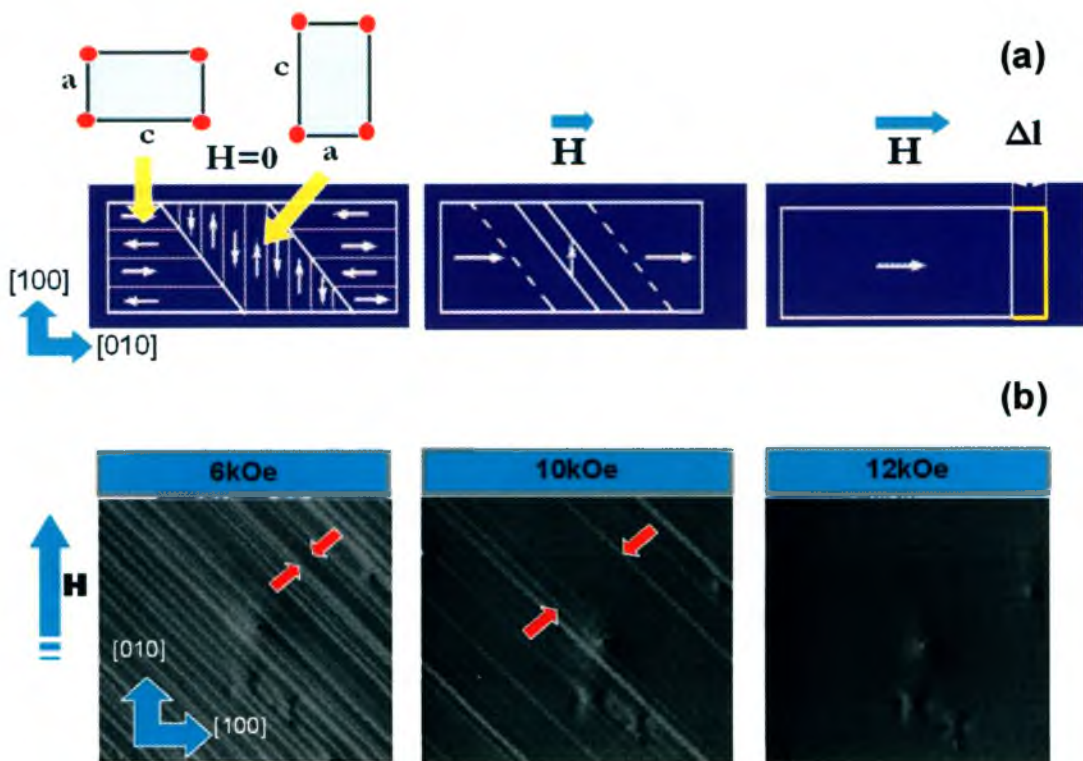
Jak wykazały badania poprzez odpowiednią obróbkę magneto - termo - mechaniczną, element aktywny wykonany z ferromagnetycznego stopu z pamięcią kształtu można doprowadzić do stanu, w którym zmiana kształtu następuje nie tylko przez kontrakcję lub ekspansję lecz także przez zginanie [20] czy skręcanie (Rys. 4) [21,22,23].

2.1. Rekonfiguracja wariantów orientacji płytek martenzytu – przemieszczenie granicy bliźniaczej

Zjawisko magnetycznej pamięci kształtu oparte na magnetyczno - krystalicznej anizotropii związane jest ściśle ze wzajemną zależnością płytek martenzytu o określonym wariacie orientacji krystalograficznej (domena strukturalna) i domenami ferromagnetycznymi. Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego prowadzi do równoczesnego sprzężenia w redystrybucji struktury martenzytu (bliźniaków) i struktury magnetycznej. Zmiana położenia płytki martenzytu jest możliwa jedynie wówczas, gdy jej granica rozdziału jest mobilna, co dotyczy wyłącznie martenzytu termosprężystego.

W celu lepszego zrozumienia ferromagnetycznego efektu pamięci kształtu, związanego z rekonfiguracją wariantów orientacji płytek martenzytu, rozważmy układ z *Rys. 5a*, który przedstawia materiał w stanie wyjściowym czyli przy $H = 0$. Widoczny jest odpowiednio zorientowany układ płytek martenzytu z granicami bliźniaczymi w kierunku [110] oraz odpowiadający mu układ domen magnetycznych. W obszarach rozdzielonych granicą bliźniaczą w przypadku martenzytu tetragonalnego, mamy do czynienia z niemal prostopadłą konfiguracją sieci krystalicznych.

Do takiego układu przykładamy pole magnetyczne. Jeżeli energia anizotropii magnetycznej (E_a) jest większa niż energia ruchu granic bliźniaczych (E_{mot}), czyli $E_a > E_{mot}$ to przy pewnej wartości pola magnetycznego H , dla której energia pola magnetycznego (E_H) jest większa od energii ruchu granic bliźniaczych ($E_H > E_{mot}$) nastąpi przemieszczenie granicy bliźniaczej, powodując makroskopowe odkształcenie związane z różnicą stałych sieciowych w tych obszarach. Gdyby $E_a < E_{mot}$ to nastąpiłoby jedynie przeorientowanie domen magnetycznych na kierunek pola H bez zmiany kształtu jak to ma miejsce np. w przypadku materiałów magnetycznie miękkich wykorzystywanych w transformatorach. Dalsze zwiększanie wartości pola magnetycznego prowadzi do powstania monokryształu martenzytu. Schematycznie zilustrowano zmianę kształtu towarzyszącą temu efektowi (*Rys. 5*).



Rys. 5. Zmiana konfiguracji płytek martenzytu pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego: schemat (a), mikrostruktura (b).

James i inni obserwowali mikrostrukturę odpowiednio zorientowanego zbliźnionego stopu w polu magnetycznym, stopniowo zwiększając wartość pola, uzyskali przy 12 kOe monokryształ martenzytu [3].

2.2. Przemiana martenzytyczna indukowana polem magnetycznym

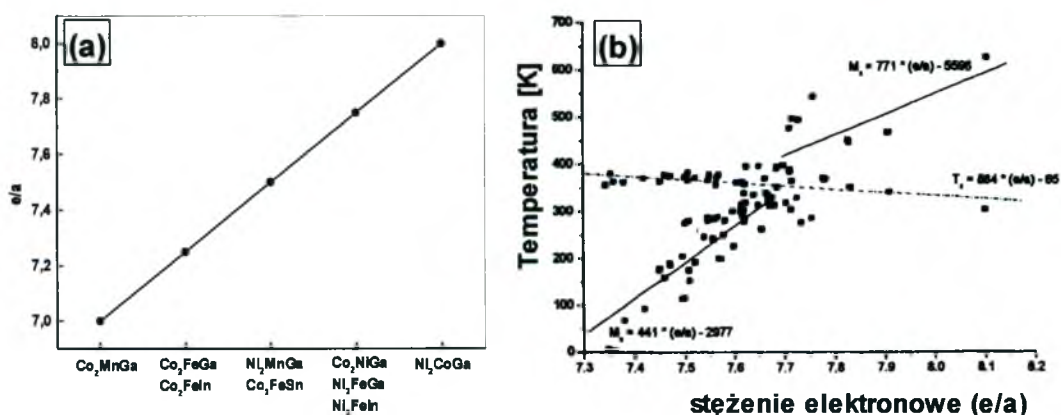
Drugi sposób uzyskania magnetycznego efektu pamięci kształtu polega na wywołaniu przemiany martenzytycznej poprzez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego. Zmiana kształtu w tym przypadku związana jest z przejściem fazowym z austenitu do martenzytu i wynika z różnicy stałych sieciowych obu tych faz. Pole magnetyczne wywołuje analogiczny skutek jak pole naprężeń w przypadku klasycznych stopów NiTi z pamięcią kształtu. Aby możliwe było zaindukowanie przemiany martenzytycznej przy pomocy zewnętrznego pola magnetycznego, oczywiście

jest, iż materiał musi w stanie austenitycznym i wykazywać właściwości ferromagnetyczne. Ten sposób uzyskania magnetycznego efektu pamięci kształtu nie jest obecnie praktycznie wykorzystywany. Składa się na to wiele czynników. Zasadniczym jest konieczność zastosowania bardzo wysokich pól magnetycznych rzędu kilku Tesli. Kolejne ograniczenie wynika z faktu przestrzegania ścisłych reżimów w zakresie składu chemicznego stopów. Skład musi być tak dobrany, aby temperatura pracy urządzenia była bardzo bliska temperaturze M_s początku przemiany martenzytycznej. Spełnienie tego warunku jest konieczne, bowiem zbyt duża różnica temperatur mogłaby całkowicie uniemożliwić magnetyczne indukowanie martenzytu. Częściowo można wyeliminować te trudności poprzez zastosowania wstępnego ściskania. Jednak ogranicza to zakres stosowalności ze względów gabarytowych i geometrię układu, wprowadzając jednocześnie konieczność stabilizacji nie tylko temperatury ale i naprężenia ściskającego, które jest w tym wypadku nieliniową funkcją temperatury.

Z uwagi na znaczący postęp w rozwoju wysokotemperaturowych nadprzewodników, nie można jednak wykluczyć szerszego wykorzystania w przyszłości magnetycznych stopów z pamięcią kształtu, bazujących na aktywowanej polem magnetycznym przemianie martenzytycznej.

3. Kryteria doboru stopów wykazujących efekt magnetycznej pamięci kształtu

Aktualnie dobór składu chemicznego stopów prowadzony jest nie tylko w oparciu o wyniki badań eksperymentalnych, lecz w coraz większym stopniu obejmuje symulacje bazujące przede wszystkim na metodach *ab initio*. Aby stop wykazywał efekt magnetycznej pamięci kształtu, konieczne jest spełnienie warunków podanych w rozdziale 2. Stopy Heuslera stanowią „naturalną” klasę materiałów predestynowanych do uzyskania magnetycznego efektu pamięci kształtu, do zajścia którego konieczne jest wystąpienie przemiany martenzytycznej w ferromagnetycznym stopie. Wyniki doświadczeń pokazują, że przemiana martenzytyczna w większości przypadków występuje, gdy wartość stężenia elektronowego stopu $e/a > 7.4$ (przy obliczeniu stężenia elektronowego należy uwzględnić elektrony niezapełnionych podpoziomów $d + s$). Spełnienie tego warunku stanowi więc jedno z podstawowych kryteriów doboru stopów. Rys. 6a przedstawia wartości stężenia elektronowego dla szeregu stopów Heuslera [24]. Ponadto, temperatura przemiany martenzytycznej powinna znajdować się powyżej temperatury pracy urządzeń, którą zazwyczaj jest temperatura pokojowa. Dla stopów stopów Ni_2MnGa możliwe jest określenie zależności temperatury M_s i temperatury Curie od stężenia elektronowego (Rys. 6b) [25,26,27,28].



Rys. 6. Wartości stężenia elektronowego dla przykładowych stopów Heuslera (a), zmiany temperatury M_s i T_c w funkcji stężenia elektronowego.

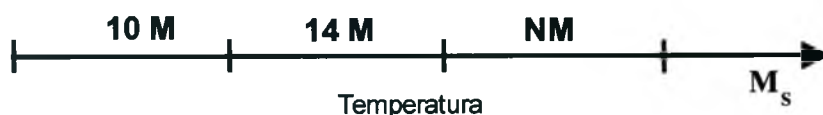
Dobór temperatury przemiany martenzytycznej narzuca zatem określony zakres składu chemicznego stopu. Kolejne kryterium oceny przydatności stopu dotyczy wartości namagnesowania, którego miarą jest moment magnetyczny będący również funkcją stężenia elektronowego e/a .

Wykorzystanie metod *ab initio* np. bazujących na teorii funkcjonału gęstości (DFT) przy wykorzystaniu metody pseudo-potencjału oraz przybliżenia GGA (Generalized Gradient Approximation) dla potencjału korelacji i wymiany, pozwala na wyliczenie minimum energii układu w funkcji tetragonalności martenzytu c/a , co umożliwia znalezienie układów stabilnych. Ponadto, obliczenia przeprowadzane na podstawie struktury elektronowej pozwalają również na wyznaczenie stałej sprężystości $c' = (c_{11} - c_{12})/2$, która odpowiada nachyleniu gałęzi drgań akustycznych TA_2 wzdłuż kierunku $[110]$, i tym samym określić stabilność mechaniczną badanych stopów.

Obecnie, z uwagi na znaczący wzrost mocy obliczeniowej przy zastosowaniu metody tzw. superkomórek, możliwe jest symulowanie oprócz stechiometrycznych faz, także układów niestechiometrycznych.

4. Struktura i własności stopów Ni₂MnGa

W dotychczasowych badaniach nad magnetycznym efektem pamięci kształtu zasadniczą i dominującą rolę odegrały stopy Ni₂MnGa. Zainteresowanie tymi stopami zaczęło się od 1996 roku, kiedy to Ullako i inni [2] udokumentowali wystąpienie w tych stopach 0.2% odkształcenia uzyskanego na skutek przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego.



Rys. 7. Sekwencja przemian w stopie Ni₂MnGa wraz z temperaturą.

Zasadnicze znaczenie dla własności stopów ma struktura fazy macierzystej oraz martenzytu. Stop Ni₂MnGa ulega przemianie martenzytycznej z uporządkowanej fazy L2₁ (Rys. 3a) o parametrze $a = 0.572$ nm. Struktura martenzytu zmienia się wraz ze zmianą składu chemicznego, a zatem z temperaturą M_s według schematu przedstawionego na Rys. 7.

Tabela 1. Struktura martenzytu w stopie Ni₂MnGa.

Typ martenzytu	Liczba warstw	Układ krystalograficzny	a ₀ [nm]	b ₀ [nm]	c ₀ [nm]	α	β	γ
10 M	5	jednoskośny (rombowy)	0.4224	0.5577	2.1030	90	90.3	90
14 M	7	jednoskośny (rombowy)	0.426	0.543	2.953	90	94.3	90
NM	-	tetragonalny	0.42	0.52	0.42	90	90	90

W Tabeli 1 zestawiono parametry sieci dla martenzytów typu 10M, 14M i martenzytu niemodulowanego oznaczonego jako NM [29,30,31,32,33,34].

Charakter zmian struktury martenzytu z temperaturą w przypadku stopów niestechiometrycznych nie jest jednoznaczny. Np. Tsuchiyu i inni [35] opisali przebieg przemian jako: $10M \rightarrow 6M \rightarrow 14M$. Strukturę martenzytu 6M określono jako przynależną do przemiany przedmartenzytycznej. Natomiast Ge i inni [36] w stopie $Ni_{48.3}Mn_{31.3}Ga_{20.3}$ stwierdzili obecność dwustopniowej przemiany $14M \rightarrow 2M (L1_0)$. Z kolei Segui i inni [37] opisali sekwencję przemian podczas chłodzenia następująco: $10M \rightarrow 14M \rightarrow 2M (L1_0)$. Manosa i inni [29] badając dwa stopy różniące się stężeniem elektronowym ($e/a = 7.56$ i $e/a = 7.71$) skoncentrowali się na przemianie przedmartenzytycznej, której to wystąpienie stanowi istotny problem z uwagi na towarzyszące jej obniżenie własności sprężystych i magnetycznych [36,37,38]. Występowanie w temperaturze pracy (zwykle temperaturze pokojowej) określonego typu martenzytu jest niezwykle istotne, gdyż warunkuje możliwość do uzyskania dla danej struktury maksymalną wartość magnetycznego odzysku kształtu. Przyjmując uproszczoną konwencję opisu struktury martenzytu 10M [39] jako tetragonalnego o stosunku parametrów $c/a = 0.94$ oraz martenzytu 14M jako rombowego o stosunku $c/a = 0.89$, łatwo wyliczyć, że teoretyczna wielkość efektu magnetycznej pamięci kształtu $\epsilon = 1 - c/a$ w pierwszym przypadku wynosi 6%, a w drugim 11% [40]. Pomimo tak dużych teoretycznych wartości magnetycznego odzysku kształtu w początkowym okresie badań, uzyskiwano doświadczalnie wartości o ponad rząd wielkości mniejsze. Podobnie jak Ullakko [2], R.D. James i inni [21] dokumentują wystąpienie odkształcenia $\epsilon = 0.5\%$. Dopiero zastosowanie naprężenia ściskającego $\sigma = 1.4$ MPa w trakcie przemiany martenzytycznej pozwoliło na zaindukowanie polem magnetycznym znacznych wartości odkształceń nawet do 4%. Teoretyczne modele odwracalnego indukowania magnetycznego efektu pamięci kształtu przedstawione w pracach [22,25,26,27] wykazały, że warunkiem koniecznym dla zaindukowania wyższej wartości odkształcenia ($\epsilon = 5 \div 6\%$ w przypadku martenzytu 10M) są: duża różnica anizotropii magnetycznej wariantów orientacji płytek, duże namagnesowanie nasycenia oraz niskie naprężenie progowe ruchu granicy bliźniaczej [22]. Konieczne jest także wprowadzenie wstępnego naprężenia ściskającego, celem przemiany wielowariantowego układu płytek martenzytu – poprzez przemieszczenie ich granic bliźniaczych – do jednowariantowego stanu.

Zastosowanie pola magnetycznego do pojedynczej domeny pozwala na utworzenie odwracalnego, dwuwariantowego układu przy relatywnie niskich wartościach pola. Jednak w przypadku zakotwiczenia granicy bliźniaczej defektami, przyłożenie pola o wyższym natężeniu nie będzie efektywne. Zatem uzyskanie wysokiej wartości magnetycznego efektu pamięci kształtu (rzędu 5 ÷ 6%) jest możliwe jedynie w materiałach o niskiej (ok. 2 MPa) wartości naprężeń progowych koniecznych do przemieszczania granicy bliźniaczej.

W 2002 roku N. Lanska i inni [41,28] oraz A. Sozinov i inni [42] dla stopu charakteryzującego się martenzytem 7 warstwowym otrzymali 10% odkształcenie wywołane zewnętrznym polem magnetycznym. Uzyskanie odwracalnego układu dwudomenowego, wymagało przyłożenia wzdłuż kierunku $\langle 100 \rangle$ naprężenia $\sigma = 30$ MPa oraz pola magnetycznego o wartości $H = 1.2$ T. Tak znaczne wartości odkształceń uzyskiwanych pod wpływem pola elektrycznego, czy też magnetycznego nie są obserwowane dla żadnych innych klas materiałów. W *Tabeli 2* zestawiono wybrane własności konwencjonalnych materiałów elektro i magnetostrykcyjnych na tle własności stopu Ni_2MnGa . Wartość odkształcenia liniowego będącego głównym parametrem definiującym elementy na aktuatory jest ponad 60 razy większa niż dla Terfenolu - D, najlepszego klasycznego materiału magnetostrykcyjnego. Także wartość pracy wyjścia jest ok. 3x większa niż dla Terfenolu - D i 50 razy większa niż dla PZT. Prócz niewątpliwych zalet elementów wykonanych ze stopów Ni_2MnGa , ich zasadniczą wadą jest wysoka cena elementu oraz stosunkowo niska maksymalna temperatura pracy, którą można regulować w ograniczonym zakresie składem chemicznym. Aktuatory wykonane na bazie elementów aktywnych ze stopów Ni_2MnGa charakteryzują się (zależnie od modelu): dużą częstotliwością pracy (nawet do 1000 Hz), stałą czasową zadziałania wynoszącą 5 ms, maksymalną siłą 1 kN i wartością przemieszczenia do 5 mm. Próby zmęczeniowe wykazały, że po 200 mln. zadziałań wielkość skoku aktuatora nie uległa zmianie. Z uwagi na dużą kruchość stopów Ni_2MnGa i znaczny koszt hodowli, która odbywa się metodą Bridgmana [43] oraz obróbki monokryształów, w chwili obecnej znaczna część badań dotyczących magnetycznego efektu pamięci kształtu, koncentruje się na dużo tańszych stopach polikrystalicznych.

Tabela 2. Wybrane własności materiałów elektro i magnetostrykcyjnych.

	PZT	PZT Wielowarstwowy	Terfenol-D	MSM (Ni-Mn-Ga)
Pole wzbudzające	Elektryczne	Elektryczne	Magnetyczne	Magnetyczne
Maksymalne odkształcenie liniowe ϵ [mm/mm]	0.3	1.25	1.6	100
Praca wyjścia, $\sigma_{bl} \times \epsilon_f$ [MPa x mm/mm]	6	25	112	300
Moduł Younga [GPa]	45-74	45-62	25-35	7.7
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	5-50	5-30	28	-
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	60	50	700	700
Temperatura Curie [°C]	200-350	200-350	380	103
Maksymalna temperatura pracy [°C]	100	100	150	70
Resystywność [Ω m]	1010	1010	58×10^{-8}	80×10^{-8}
Przenikalność elektryczna względna	800-2400	800-2400	NA	NA
Przenikalność magnetyczna względna	1	1	3-10	1.5-40
Współczynnik sprzężenia	75	70	75	75
Maksymalna gęstość energii [kJ/m ³]	2	18.5	27	90
Wartość pola przy maks. odkształceniu	2 MV/m	2 MV/m	240 kA/m	400 kA/m

Jak wykazały badania stopów na osnowie Ni₂MnGa, wartość uzyskanego efektu magnetycznej pamięci kształtu dla stopów polikrystalicznych, jest o rząd wielkości niższa niż dla monokryształów [44,45]. Jest to spowodowane przez niemal statystyczną orientację ziarn fazy macierzystej, co skutkuje tym, że po zajściu przemiany martenzytycznej występuje rozrzut w rozkładzie wariantów orientacji płytek. W takim przypadku wartość anizotropii magnetokrystalicznej dąży do zera, co wyklucza wystąpienie magnetycznego efektu pamięci kształtu.

Zwiększenie anizotropii magnetycznej jest możliwe poprzez uzyskanie silnej uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej płytek martenzytu, czyli tekstury. Z uwagi na znaczną kruchość stopów Ni-Mn-Ga, utrudnione jest klasyczne wykształcanie tekstury sprowadzające się do silnego odkształcenia.

Uprzywilejowaną orientację krystalograficzną płytek martenzytu można uzyskać:

- (a) prowadząc przemianę martenzytyczną w polu magnetycznym [46,47,48,49,50] - dzięki zewnętrznemu polu magnetycznemu wzrasta wartość odkształcenia towarzyszącego przemianie,
- (b) prowadząc przemianę martenzytyczną jednocześnie w polu naprężeń i polu magnetycznym, co pozwala na osiągnięcie wyższego efektu magnetycznej pamięci kształtu (MSM) [1,2,25,28],
- (c) poddając próbki cyklicznej obróbce cieplno - mechanicznej (TMT) lub obróbce magneto - termiczno - mechanicznej (MTM) [51,52,53,54] - skuteczność obróbek uzależniona jest od różnicy temperatur przemiany martenzytycznej i temperatury Curie,
- (d) lub też wykorzystując obszary wlewka o silnie wydłużonych ziarnach kolumnowych powstałych w procesie krystalizacji, których orientacja osiowa $\langle 100 \rangle$ dla struktur regularnych jest prostopadła do ścianki wlewka [46,51,55].

Zastosowanie powyższych procedur, pozwoliło w efekcie na uzyskanie dla stopu polikrystalicznego 0.8% magnetycznego efektu pamięci kształtu [47].

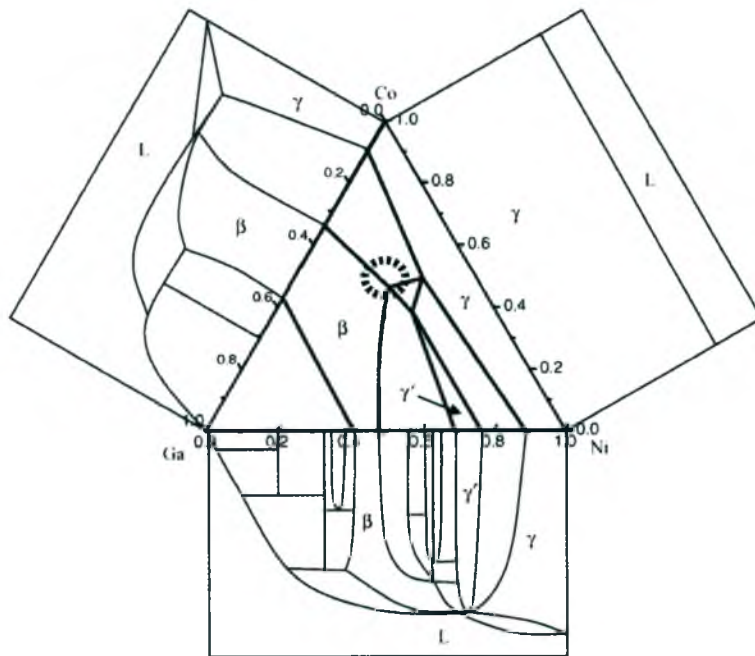
Pomimo stosunkowo niskiej wartości magnetycznego odzysku kształtu, zasadniczą zaletą polikrystalicznych stopów w stosunku do monokryształów, jest 6 - krotnie wyższa zdolność do wykonania pracy przez siłownik, co ma niebagatelne znaczenie aplikacyjne. Ponadto, stopy polikrystaliczne mogą wykazać wyższe własności plastyczne i niższe progowe naprężenia przemieszczania się granicy bliźniaczej [47,48,56,57,58,59,60].

5. Stopy na osnowie Co₂NiGa

W ostatnim czasie obserwuje się zainteresowanie trójskładnikowymi stopami, które mogą w przyszłości stanowić alternatywę dla kruchych stopów Ni₂MnGa. Stopy na osnowie Co₂NiGa są przedmiotem zainteresowania badaczy, z uwagi na znaczne prawdopodobieństwo poprawy plastyczności związane z obecnością fazy γ .

5.1. Struktura faz stopów na osnowie Co₂NiGa

Jak dotychczas nie opracowano dokładnego układu równowagi fazowej dla trójskładnikowego stopu Co-Ni-Ga. Liu i inni [61] na podstawie dwuskładnikowych układów Co-Ni, Co-Ga i Ni-Ga oraz danych eksperymentalnych opracowali schemat, który pozwala na dobre rozeznanie w układzie fazowym stopu Co-Ni-Ga (Rys. 8).



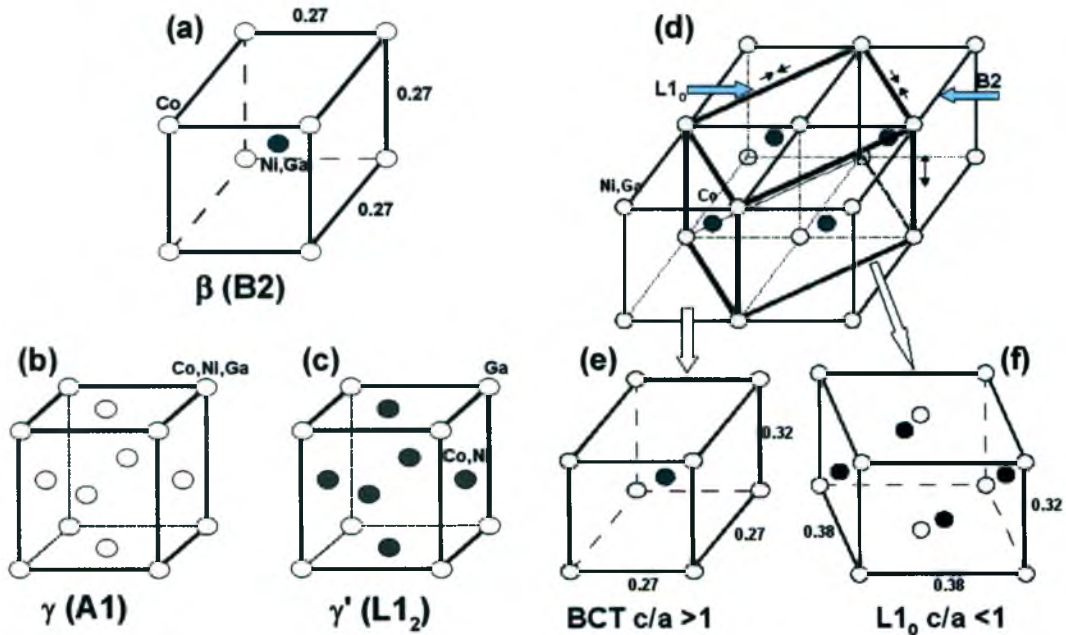
Rys. 8. Układ równowagi fazowej dla trójskładnikowego stopu Co-Ni-Ga.

W stopie Co-Ni-Ga w temperaturze pokojowej obserwuje się występowanie trzech faz:

- (a) β o sieci typu B2 (Rys. 9a),
- (b) γ o sieci typu A1 (Rys. 9b), będącą nieuporządkowanym roztworem stałym na bazie Co, Ni i Ga,

(c) γ' o sieci typu $L1_2$, stanowiącą uporządkowaną fazę γ (Rys. 9c).

Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań stopu Co_2NiGa na elementy pamięciowe, interesujące wydają się stopy o składach z obszaru jednofazowego β lub dwufazowego $\beta + \gamma$, czyli te znajdujące się wewnątrz okręgu oznaczonego na Rys. 8 linią przerywaną.

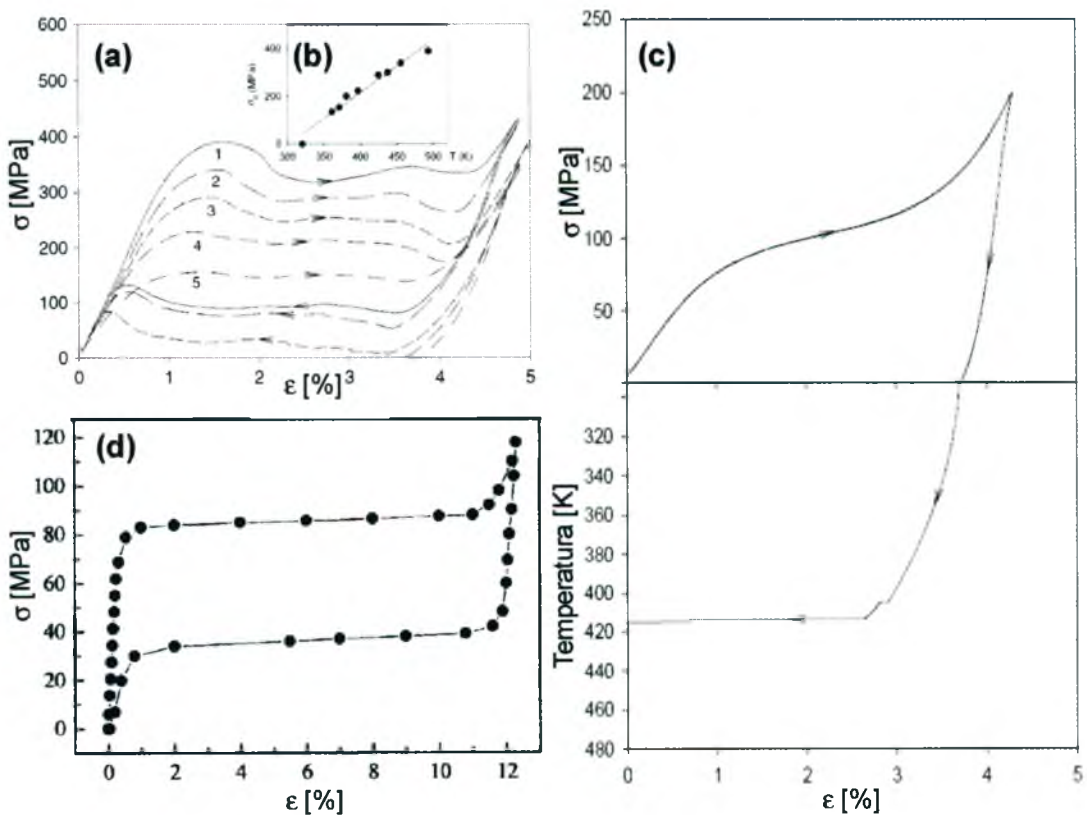


Rys. 9. Schematy: struktury fazy macierzystej β (a), γ (b) i γ' (c), krystalograficzny model sieci martenzytu BCT (e) i $L1_0$ (f) wyprowadzony z fazy macierzystej o sieci typu B2.

Podczas chłodzenia w stopach na osnowie Co_2NiGa następuje przemiana martenzytyczna z wysokosymetrycznej fazy β (B2) do fazy niżej symetrycznej zwanej martenzytem. W stopach Co-Ni-Ga jak dotychczas zaobserwowano występowanie martenzytu BCT (Body Centered Tetragonal) (Rys. 9e) o strukturze niemodulowanej i stosunku $c/a > 1$ lub opisanego siecią o stosunku $c/a < 1$ znakowanego jako $L1_0$ (Rys. 9f) [60,62]. Transformację sieci fazy macierzystej w martenzyt tetragonalny $L1_0$ przedstawia Rys. 9d. Kishi i inni [59], analizując elektronogramy dla fazy macierzystej stopu o składzie zbliżonym stechiometrią do fazy Heuslera Co_2NiGa , wykazali możliwość tworzenia w mikroobszarach nadstruktury typu $L2_1$. Jednak badania prowadzone przez innych autorów, jak do tej pory nie potwierdzają obecności fazy macierzystej o tym typie struktury.

5.2. Przemiana martenzytyczna i efekt pamięci kształtu stopów na osnowie Co_2NiGa

Jak wspomniano wcześniej, jednym z warunków koniecznych, aby stop wykazywał magnetyczny efekt pamięci kształtu jest występowanie termosprężystej (odwracalnej przemiany martenzytycznej). Prowadzone przez V.A. Chernenko i innych [60,62] próby ściskania w funkcji temperatury na monokryształach $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{29}$ w stanie austenitycznym, ujawniły występowanie odwracalnej indukowanej naprężeniem przemiany martenzytycznej (Rys. 10a).



Rys. 10. Krzywe zależności:

$\sigma = f(\epsilon)$ dla austenitu wykonane w temperaturach: (1) 494 K, (2) 456 K, (3) 425 K, (4) 401 K, (5) 371 K (a),
 naprężenia krytycznego od temperatury (b),
 $\sigma = f(\epsilon)$ oraz $T = f(\epsilon)$ dla martenzytu w stopie $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{29}$ (c),
 $\sigma = f(\epsilon)$ dla austenitu w stopie $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_2$ (d).

Ponadto, stop Co-Ni-Ga charakteryzuje się bardzo dużą (ponad 200 MPa) histerezą naprężenia. Na *Rys. 10b* przedstawiono naprężenie krytyczne (σ_c) potrzebne do zainicjowania przemiany martenzytycznej. Liniowa zależność naprężenia krytycznego od temperatury $\sigma_c = f(T)$ opisana równaniem Clausiusa - Clapeyrona w postaci:

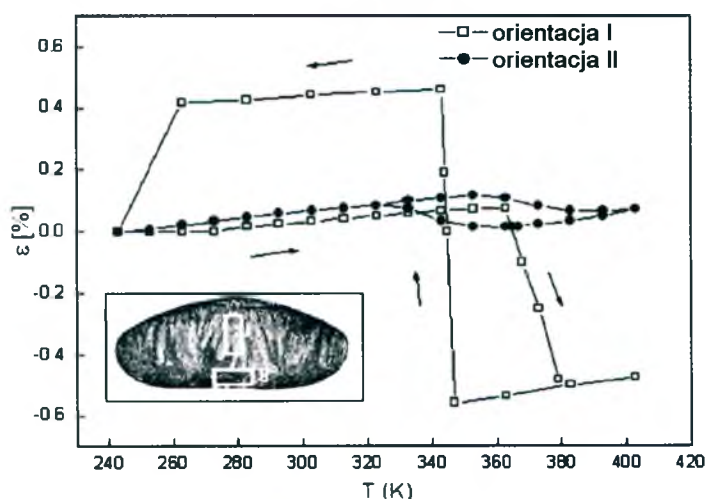
$$\frac{d\sigma_c}{dT} = - \frac{\Delta S \rho}{\epsilon_t}$$

(gdzie ΔS oznacza entropię, a ρ gęstość) jest typowa dla stopów charakteryzujących się występowaniem termosprężystej przemiany martenzytycznej. Obliczona teoretyczna wartość nachylenia prostej wynosi 2.2 MPa/K i w pełni pokrywa się z wartością uzyskaną eksperymentalnie. Monokryształ Co-Ni-Ga poddany ścisłaniu w stanie fazy martenzytycznej do wartości 3.7%, a następnie podgrzany powyżej temperatury A_f wykazuje kompletny odzysk kształtu (*Rys. 10c*). Prowadzone przez Yu. I. Chulyakova i innych [63] badania efektu pamięci kształtu w funkcji orientacji monokryształu o zbliżonym do powyższego składzie chemicznym również potwierdziły obecność termosprężystej przemiany martenzytycznej. Najwyższą wartość efektu 6.7% zaobserwowano w orientacji [001], w [123] ok. 5.4%, a w [110] ok. 5%. W orientacji [111] efektu pamięci kształtu nie obserwowano. Wprowadzenie do stopu 2% dodatku Fe skutkuje obniżeniem efektu w kierunku [001] do 4% oraz zwiększeniem w kierunku [011] do 6.7%. W tej orientacji obserwuje się także 2 - krotnie niższą wartość histerezy naprężenia [64]. Ponadto, próby rozciągania wzdłuż kierunku [001], wykazały bardzo wysoką 11% wartość odkształcenia sprężystego, niską wartość naprężenia krytycznego $\sigma_c = 83$ MPa oraz małą (45 MPa) histerezą naprężenia (*Rys. 10d*).

Badania wykonane przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazują, że podczas odkształcania stopu Co-Ni-Ga dochodzi do rozrostu płytek martenzytu korzystnie zorientowanych względem przyłożonego naprężenia [60].

W przypadku stopów polikrystalicznych z uwagi na udział granic ziarn i rozrzut orientacji, a także obecność ewentualnych wydzieleni fazy γ lub γ' , wielkość efektu pamięci kształtu jest dużo niższa niż w przypadku monokryształów.

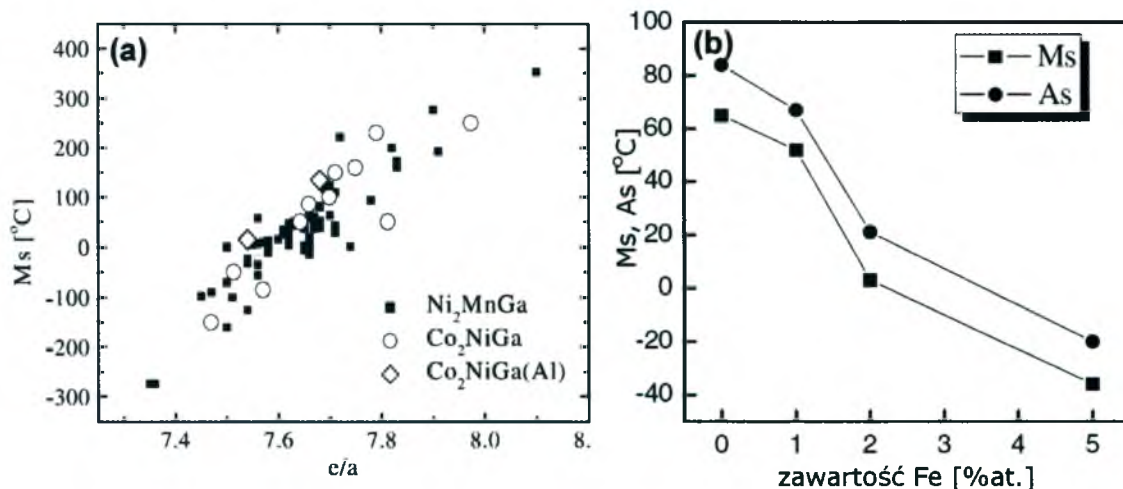
Liu i inni [65] badali odkształcenia towarzyszące przemianie martenzytycznej na odpowiednio zorientowanych próbkach polikrystalicznych stopu o składzie $\text{Co}_{45}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{30}$. Dla próbki z wyraźnymi ziarnami kolumnowymi równoległymi do osi ściskania (Rys. 11 - orientacja I), podczas grzania i chłodzenia uzyskano 1% zmianę kształtu, która wystąpiła w wąskim (ok. 4 K) zakresie temperaturowym. Próbka charakteryzująca się ziarnami równoosiowymi (Rys. 11 - orientacja II), odkształciła się zaledwie o 0.07%. W obydwu wypadkach obserwowano w pełni odwracalny charakter przemiany martenzytycznej.



Rys. 11. Zależność odkształcenia od temperatury $\varepsilon = f(T)$ dla stopu $\text{Co}_{45}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{30}$.

Najbardziej obiecujące rezultaty dotyczące polikrystalicznych stopów Co-Ni-Ga przedstawili Liu i Li [66]. Badając serię gruboziarnistych dwufazowych stopów (z dodatkiem Fe podstawianego w miejsce Ni) o składach $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22-x}\text{Ga}_{30}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 1, 2, 5$) uzyskali niezależnie od zawartości Fe w stopie ok. 4% efekt pamięci kształtu.

Tak wysoki efekt pamięci kształtu w polikrystalicznych stopach Co-Ni-Ga (poza innymi parametrami) stanowi przesłankę za wystąpieniem znaczących wartości odkształcenia pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Z aplikacyjnego punktu widzenia istotne jest, aby istniała możliwość sterowania temperaturą pracy (przemiany) urządzenia posiadającego elementy pamięciowe. Kontrolowanie temperatury przemiany może odbywać się przez odpowiedni dobór składu chemicznego, co skutkuje zmianą stężenia elektronowego e/a .

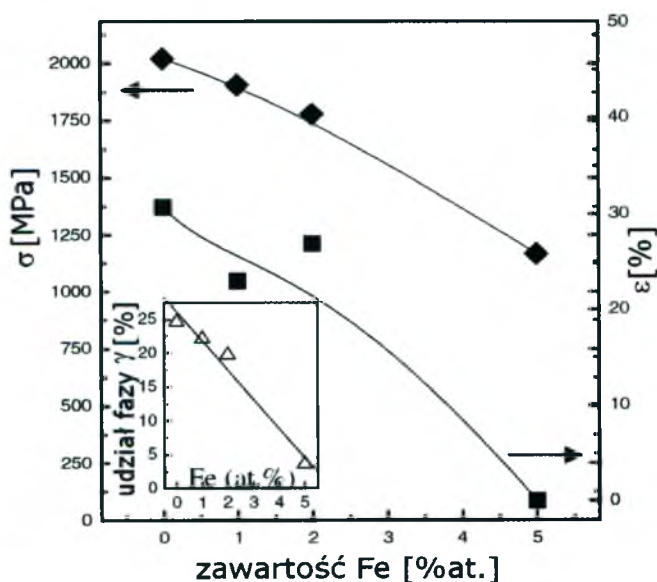


Rys. 12. Zależność zmian początku przemiany martenzytycznej M_s od stężenia elektronowego $M_s = f(e/a)$ (a), wpływ zawartości Fe na M_s i A_s dla stopów $Co_{50}Ni_{22-x}Ga_{30}Fe_x$ ($x = 0, 1, 2, 5$) (b).

Dla jednofazowego stopu Ni_2MnGa zależność temperatury początku przemiany martenzytycznej od stężenia elektronowego jest funkcją liniową (Rys. 6b i Rys. 12b). W przypadku dwufazowych stopów Co_2NiGa także obserwuje się zależność liniową (Rys. 12a) [67], która zostaje potwierdzona przez wielu autorów różniących się jedynie w kwestii współczynnika kierunkowego prostej [68,69,67,70,71]. Liu i inni [66,72] analizowali wpływ czwartego pierwiastka (Fe bądź Ta) jako dodatku stopowego. Wykazali, że obecność Fe jak i Ta w stopie Co_2NiGa w znaczący sposób obniża temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej (Rys. 12b) oraz wpływa na zmniejszenie histerezy przemiany. W przypadku dodatku Ta, spadek ten jest spowodowany skłonnością do tworzenia wzbogaconych w Ta wydzieleni fazy γ . Obniżenie temperatury M_s wraz ze wzrostem zawartości Fe potwierdzone zostało także przez Dai i innych [64]. Natomiast, podstawianie Ga przez Al w stopie Co_2NiGa skutkuje wzrostem temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej powodując jednocześnie obniżenie własności plastycznych [67]. Istotną różnicę obserwuje się także w wartości histerezy temperaturowej przemiany martenzytycznej monokrystalicznych stopów Co_2NiGa w stosunku do stopów polikrystalicznych. Monokryształy Co_2NiGa charakteryzują się stosunkowo wąską (ok. $20 \div 25$ K) histerezą [62,71], która dla stopów polikrystalicznych, w szczególnych przypadkach może wynosić nawet 100 K [73].

5.3. Podwyższenie własności plastycznych stopów Co_2NiGa

Na szersze zainteresowanie stopami na osnowie Co_2NiGa , ma wpływ obserwowana eksperymentalnie poprawa własności plastycznych z uwagi na obecność uplastyczniającej fazy γ . Dotychczas brak jest jednak solidnego ilościowego opracowania wpływu udziału fazy γ na własności stopu. Miarą plastyczności jest głównie ocena badacza, który określa materiał jako kruchy, bądź nie, jak to jest np. w przypadku taśm otrzymywanych metodą melt - spinning [59,74]. Bardziej jakościowe podejście zostało przedstawione w pracy M. Sato i innych [75].



Rys. 13. Zależność maksymalnego naprężenia oraz odkształcenia przy ścisnaniu od zawartości Fe w stopie $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22-x}\text{Ga}_{30}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 1, 2, 5$).

Taśmy jedno i dwufazowe o składach zbliżonych do Co_2NiGa poddano próbom zginania w zakresie kątowym od 0° do 180° . Badania wykazały, że w miarę wzrostu zawartości fazy γ w stopie rośnie maksymalny kąt zgięcia przy którym taśma nie ulega pęknięciu, od 0° dla taśmy jednofazowej będącej w stanie martenzytycznym, do nawet 180° w przypadku taśmy z dużą ilością fazy γ . Ponadto, porównanie wartości maksymalnych kątów dla taśm na osnowie Co_2NiGa w stosunku do Ni_2MnGa potwierdziło znacznie mniejszą kruchość tych pierwszych stopów.

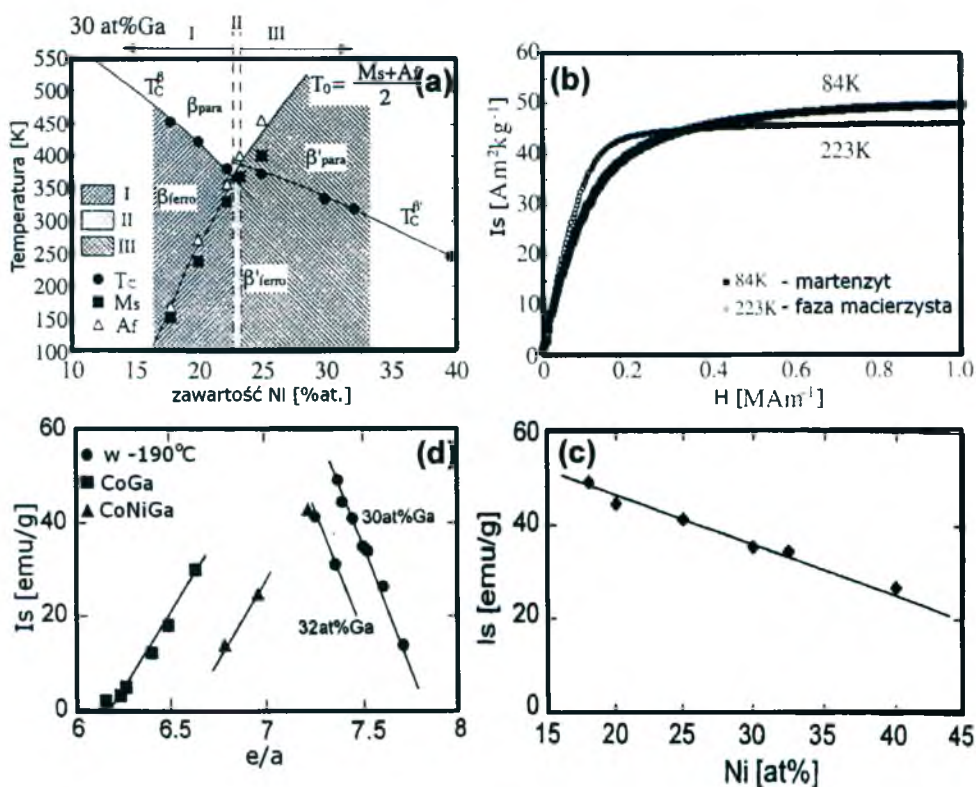
Jedyną jak dotychczas próbą ilościowej analizy wpływu zawartości fazy γ na własności plastyczne i wytrzymałościowe stopu, podjęta została ostatnio przez Li i Liu [66]. Jak wykazano, wraz ze wzrostem udziału % Fe w stopie Co_2NiGa drastycznie maleje zawartość fazy γ z 25% do 3% (*Rys. 13*). Wpływa to na obniżenie z ok. 30% (stop bez dodatku Fe) niemal do 0% (stop z 5% dodatkiem Fe) wartości maksymalnego odkształcenia przy ściskaniu oraz zmniejszenie wartości maksymalnego naprężenia przy ściskaniu z ponad 2 GPa do ok. 1.1 GPa. Stąd wniosek, że faza γ znacząco wpływa na poprawę własności plastycznych stopu Co_2NiGa .

5.4. Własności magnetyczne stopów Co_2NiGa

Stopy mające wykazywać magnetyczny efekt pamięci kształtu powinny z natury charakteryzować się dobrymi własnościami magnetycznymi. Warunkiem podstawowym wystąpienia MSME jest to, aby w stanie martenzytycznym stop był ferromagnetykiem.

Analiza zmian temperatur Curie (T_c) oraz temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej w funkcji zawartości % Ni w stopie o ustalonej zawartości Ga (odpowiednio 30% at. i 32% at.) została przedstawiona w pracach [69,70]. Badania wykazały spadek temperatury Curie wraz ze wzrostem zawartości % Ni w stopie (*Rys. 14a*). W przeciwieństwie do stopów Ni_2MnGa , dla których T_c wynosi ok. 373 K i jest mało wrażliwa na zmiany składu chemicznego (*Rys. 7b*), stopy na osnowie Co_2NiGa odznaczają się wyższą temperaturą Curie [60,71] oraz charakteryzują się dużo większym zakresem zmian T_c w funkcji stężenia elektronowego (*Rys. 14a*).

Ponadto, w stopie Co_2NiGa obserwuje się niższą wartość namagnesowania nasycenia fazy austenicznej od martenzytu (*Rys. 14b*) [69,70]. Taki charakter zmian jest typowy również dla stopu Ni_2MnGa [76], a wyższa niż dla austenitu wartość energii anizotropii magnetokrystalicznej martenzytu, warunkuje występowanie magnetycznego efektu pamięci kształtu.

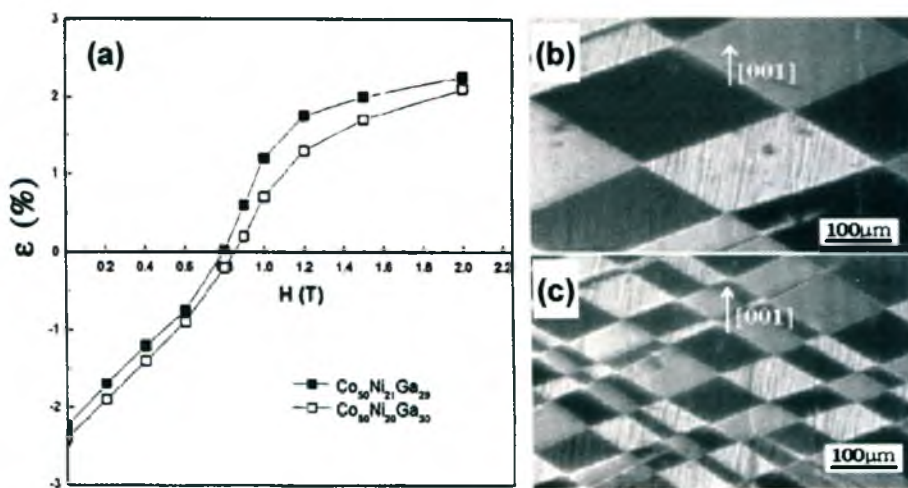


Rys. 14. Zależności: temperatur T_c , M_s i A_f od zawartości % Ni (a) w stopie Co_2NiGa oraz namagnesowania nasycenia od: pola magnetycznego (b), stężenia elektronowego e/a (c) oraz zawartości % Ni w stopie (d).

Oikawa i inni [70] wykazali ponadto, że wartość namagnesowania nasycenia spada liniowo z zawartością Ni w stopie. Jednak z uwagi na nieciągły charakter zmian namagnesowania od stężenia elektronowego, występujący szczególnie w niższym obszarze stężeń, mogą występować pewne anomalie tej wielkości (Rys. 14d). Anomalny charakter zmian namagnesowania nasycenia od stężenia elektronowego wykazał Liu [65]. Badając serię stopów na osnowie Co_2NiGa o ustalonym stosunku $\text{Ni/Ga} = 25/30$ zaobserwował wzrost namagnesowania nasycenia wraz ze wzrostem zawartości Co w stopie.

Szczegółowa analiza domen magnetycznych przy wykorzystaniu transmisyjnego mikroskopu elektronowego z soczewkami Lorentza w stopie Co_2NiGa przedstawiona została w pracy [77]. W M. De Graef i inni prowadząc obserwacje w stanie fazy macierzystej i martenzytycznej wykazali, że pasma bliźniacze pokrywają

się z domenami magnetycznymi. Jest to jak wiadomo warunek konieczny do wystąpienia magnetycznego efektu pamięci kształtu. W fazie macierzystej obserwowano również strukturę tweedu. Wynik badań domen magnetycznych z transmisyjnej mikroskopii elektronowej zostały potwierdzone przez Li i Liu [78] przy pomocy mikroskopu sił magnetycznych. Przełomową pracą z zakresu badań nad magnetyczną pamięcią kształtu w stopach na osnowie Co_2NiGa przedstawił Li [71]. Badając monokryształy o składzie $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22-x}\text{Ga}_{28+x}$ ($x = 0, 1, 2$), po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego o wartości 2 T do monokryształu w orientacji [001] uzyskał bardzo dużą 4.5% wartość odkształcenia (Rys. 15a).

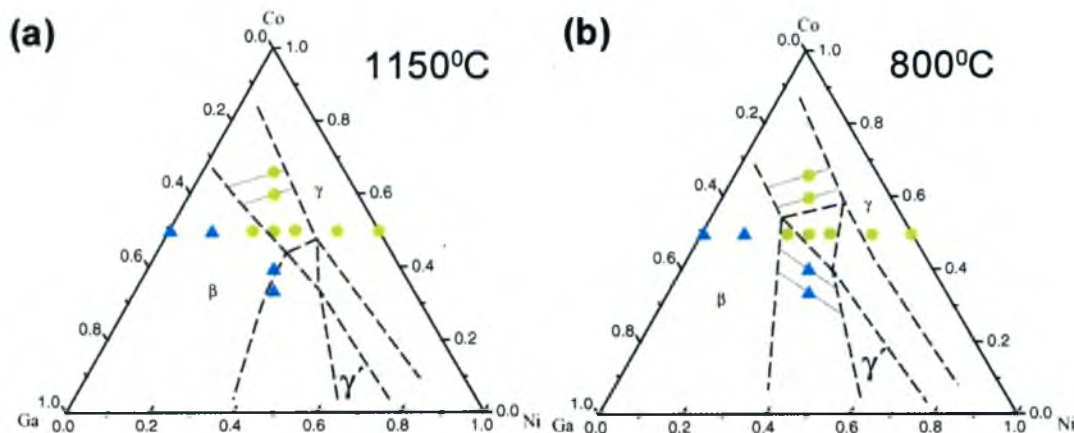


Rys.15. Zależność odkształcenia od wartości przyłożonego pola magnetycznego dla stopów $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$ (a). Mirko fotografia domen magnetycznych na powierzchni (001) w stanie wyjściowym (b) oraz po przyłożeniu pola magnetycznego o wartości 0.3 T (c).

Mimo konieczności zastosowania znacznych pól wywołujących efekt magnetyczny w badanym stopie, charakter zmian odkształcenia z polem magnetycznym jest taki, iż już przy ok. 0.3 T obserwuje się znaczną zmianę konfiguracji domenowej (Rys. 15b,c) i generowanie wariantów orientacji płytek martenzytu korzystnie zorientowanych względem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego, co w efekcie skutkuje ponad 1% odkształceniem. Jak dotychczas w literaturze nie przedstawiono żadnych wyników dotyczących badań nad magnetycznym efektem pamięci kształtu w polikrystalicznych stopach Co_2NiGa .

5.5. Wpływ obróbki cieplnej na strukturę i własności stopów

Poprzez zastosowanie odpowiedniej obróbki cieplnej możliwe jest kontrolowanie mikrostruktury, a co za tym idzie własności stopów na osnowie Co_2NiGa . Wyżarzanie w temperaturze 900°C przez 24 godz. uprzednio przesyconych z 1150°C stopów Co_2NiGa , prowadzi do wydzielania fazy γ na granicach i wewnątrz ziarn [69,70,78]. Równocześnie Oikawa [69,70], Liu [61] i inni przeprowadzili badania stopów przesyconych z 600°C , 800°C , 900°C , 1150°C i 1200°C . Analiza danych eksperymentalnych oraz obliczenia termodynamiczne pozwoliły Liu [61] na naszkicowanie wstępnych przekrojów temperaturowych układu równowagi fazowej dla stopu Co-Ni-Ga (Rys. 16a,b).



Rys. 16. Układy równowagi fazowej dla stopów Co-Ni-Ga dla temperatur: 1150°C (a) i 800°C (b).

Wykazano, że w miarę wzrostu temperatury następuje znaczne poszerzenie obszaru występowania fazy β , co w kontekście zastosowań oraz optymalizacji własności plastycznych stopu stwarza możliwość bardziej kontrolowanego wydzielania fazy γ . Oikawa [70] sugeruje także, że obróbka cieplna w 600°C może prowadzić do porządkowania się fazy γ i tworzenia fazy γ' (Rys. 9c). Sprzeczne wyniki w obu pracach dotyczą przesyconych, a następnie starzonych w 300°C stopów Co_2NiGa .

Oikawa [70] obserwował dodatkowe refleksy na elektronogramach dla fazy macierzystej w orientacji [110]. Pojawianie się tych refleksów wiąże z wydzielaniem małych cząstek fazy ω , których obecność powoduje obniżanie temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej. Natomiast Liu [61] postuluje porządkowanie się fazy γ podczas starzenia stopu. W tym kontekście należy też spojrzeć na pracę [79], w której autor badając przesycone, a następnie podgrzane do 600°C taśmy stopu $\text{Co}_{46}\text{Ni}_{27}\text{Ga}_{27}$, obserwuje zanik piku na krzywej DSC pochodzącego od przemiany martenzytycznej. Liu sugeruje, że zanik przemiany może być związany z następującym podczas grzania rozpadem fazy martenzytycznej. Efekty towarzyszące starzeniu przesyconych stopów Co_2NiGa nie zostały jak dotąd jednoznacznie wyjaśnione.

5.6. Podsumowanie

Po dokonaniu przeglądu literatury w zakresie struktury i własności stopów na osnowie Co_2NiGa można stwierdzić, że:

- (a) istnieje potencjalna możliwość kontrolowania przemiany martenzytycznej oraz magnetycznej poprzez dobór składu chemicznego oraz odpowiedniej obróbki termo - mechanicznej,
- (b) uzyskanie, w polikrystalicznych, dwufazowych ($\beta + \gamma$) stopach Co_2NiGa z dodatkiem Fe, znaczącego efektu pamięci kształtu świadczy o możliwości uzyskania poprawy plastyczności w stopach o podanej mikrostrukturze,
- (c) uzyskanie w monokryształach Co_2NiGa ok. 4.5% magnetycznego efektu pamięci kształtu uzasadnia prowadzenie badań na stopach polikrystalicznych.

Na tej podstawie można przyjąć, iż celowe są dalsze badania polikrystalicznych, dwufazowych stopów na osnowie Co_2NiGa , mające na celu pogłębienie wiedzy z zakresu zależności własności od struktury stopu poddanego obróbce termo - mechanicznej.

6. Teza, cel i zadania pracy

Przeprowadzone studia literatury i badania wstępne wykonane dla dwufazowych stopów Co-Ni-Ga umożliwiły sformułowanie następującej tezy pracy:

Dwufazowe, ferromagnetyczne stopy Co-Ni-Ga, o strukturze martenzytu $L1_0$ zawierające cząstki fazy γ wykazują wyższe własności plastyczne i mogą stanowić alternatywę dla kruchych, jednofazowych stopów z magnetyczną pamięcią kształtu.

Z powyższej tezy wynika cel pracy:

Określenie warunków kształtowania struktury i własności ferromagnetycznych niestechiometrycznych stopów na osnowie Co_2NiGa .

Dla potwierdzenia słuszności tezy i osiągnięcia celu pracy określono następujące zadania pracy:

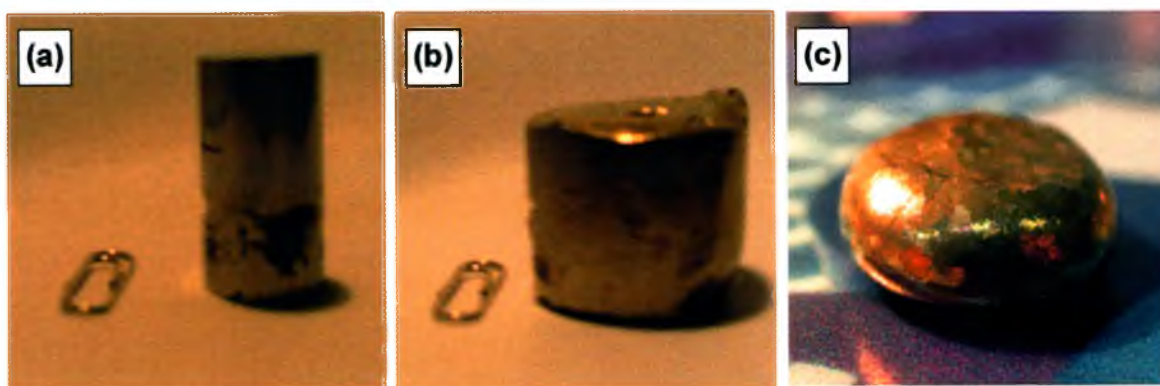
1. Dobór składu chemicznego zapewniającego otrzymanie stopów z cząstkami fazy γ .
2. Określenie wpływu składu chemicznego na przemianę martenzytyczną badanych stopów.
3. Określenie wpływu obróbki cieplnej na mikrostrukturę stopu i temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej.
4. Badania mikroskopowe struktury martenzytu, fazy macierzystej i fazy γ oraz defektów sieciowych.
5. Określenie współzależności krystalograficznych występujących między fazami.
6. Zbadanie wpływu cząstek fazy γ na zmiany własności mechanicznych i magnetycznych badanych stopów.

7. Materiał badań

Materiałem badań są polikrystaliczne trójskładnikowe stopy z układu Co-Ni-Ga o składzie zbliżonym do fazy Heuslera (Co_2NiGa). Materiał badań dobrano tak, aby w temperaturze pokojowej uzyskać stopy: jednofazowe o strukturze martenzytycznej i dwufazowe będące w fazie macierzystej i martenzytycznej z obecnością cząstek fazy γ .

Tabela 3. Oznaczenia oraz składy chemiczne badanych stopów.

Oznaczenie stopu	Co (%at.)	Ni (%at.)	Ga (%at.)
stop 1	48.6	23.3	28.1
stop 2	49.0	21.2	29.8
stop 3	49.3	22.1	28.6
stop 4	47.5	25.0	27.5
stop 5	50.2	22.0	27.8
stop 6	50.3	21.2	28.5
stop 7	49.0	22.4	28.6



Rys. 17. Wlewki stopów Co-Ni-Ga wykorzystywane do badań, uzyskiwane w piecu: indukcyjnym o masie 30 g (a), 100 g (b), łukowym (c).

Cylindryczne wlewki o składach przedstawionych w *Tabeli 3* i masach odpowiednio 30 g (*Rys. 17a*), 100 g (*Rys. 17b*) i 200 g, otrzymano z pierwiastków o dużej czystości (Ni, Co - 99,99% i Ga - 99,9999%) w piecu indukcyjnym w atmosferze argonu. W początkowym etapie do badań wykorzystywano także stopy uzyskane w piecu łukowym (*Rys. 17c*). Mimo stosunkowo prostej technologii otrzymywania stopów polikrystalicznych tą metodą, posiada ona dwie zasadnicze wady:

- mała masa uzyskiwanych wlewków (maksymalnie $15 \div 20$ g) przy niekorzystnym z aplikacyjnego punktu widzenia kształcie,
- niemal w każdym wytopie, nawet po wielokrotnym przetopieniu, występowały makrowydzielenia kobaltu, co uniemożliwiało zachowanie nominalnego składu chemicznego.

8. Metodyka badań

8.1. Rentgenowska analiza fazowa

Dyfraktogramy rentgenowskie wykonano przy użyciu dyfraktometru firmy Philips model X`Pert stosując lampę o anodzie miedzianej ($\lambda_{Cu_{K\alpha}} - 1.54178 \text{ \AA}$), zasilanej prądem o natężeniu 30 mA przy napięciu 40 kV oraz wygięty monochromator grafitowy. Rejestracji dokonano metodą „step - scanningu” z krokiem 0.04° i czasem zliczania $4 \div 40$ sekund w zakresie kątowym od 20° do $150^\circ 2\theta$. Szczelina na wiązce padającej wynosiła 1° , na wiązce ugiętej 1° . Ponadto, zastosowano szczeliny Sollera 0.03 mm. Dyfraktogramy rejestrowano tak, aby natężenie najsilniejszej linii mieściło się w zakresie $10\ 000 \div 15\ 000$ impulsów.

8.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Badania struktury faz wykonano przy użyciu elektronowego mikroskopu transmisyjnego firmy JEOL JEM 3010 przy napięciu przyspieszającym 300 kV. Obrazy o rozdzielczości 1024 pixeli rejestrowano cyfrową kamerą firmy Gatan. Mikroskop wyposażony był w uchwyt do grzania i chłodzenia oraz detektor EDS firmy Oxford Instruments bazujący na systemie Link ISIS.

Cienkie folie, po uprzedniej obróbce mechanicznej, uzyskiwano na polerce jonowej firmy Gatan model 691.

8.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Badania wykonano przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM 6480 z katodą wolframową. Zastosowanie metod skaningowej mikroskopii elektronowej oraz szeregu urządzeń dodatkowych (m.in. detektorów EDS, EBSD oraz lampy rentgenowskiej) pozwoliło na określenie wielu wielkości: morfologii powierzchni, składu chemicznego oraz orientacji krystalograficznej.

8.3.1. Morfologia i topografia powierzchni

Obserwację morfologii powierzchni prowadzono przy użyciu detektora elektronów wtórnych (SEI), odbitych (BEI, BEC, BES) oraz przy użyciu *Forescatter Detector System* firmy HKL w układzie sześciiodiodowym, przy energii wiązki w zakresie $2 \div 20$ keV.

8.3.2. Określenie składu chemicznego

Analizę składu chemicznego wykonano metodą dyspersji energii (EDS) i detektora firmy IXRF o rozdzielczości 128 eV ($Mn_{K\alpha}$) oraz oprogramowania EDS 2006, stosując standardową metodę kalibracyjną. Analizę pierwiastków śladowych prowadzono z użyciem lampy rentgenowskiej firmy IXRF. Weryfikacja wyników prowadzona była także przy zastosowaniu metody dyspersji falowej (WDS) na mikroanalizatorze JEOL 3A.

8.3.3. Analiza ilościowa faz

W związku z występującą w badanych materiałach gruboziarnistą mikrostrukturą, analizę ilościową faz występujących w badanych stopach wykonano metodami metalograficznej analizy obrazów. Serie obrazów w wysokiej rozdzielczości (co najmniej 2048×2048 pixel²) uzyskano przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego firmy JEOL JSM 6480. Badania ilościowe przeprowadzono za pomocą dwóch programów komputerowych:

- EDS 2006 moduł Particle Analysis firmy IXRF,
- ImageJ 1.37v.

Komplementarne zastosowanie tych programów pozwoliło na dobranie optymalnych filtrów (masek), jak również wzajemną weryfikację uzyskanych wyników, a także przeprowadzenie szczegółowej analizy statystycznej.

8.3.4. Uprzywilejowana orientacja ziarn

Do określenia tekstury oraz map orientacji (OIM) wykorzystano detektor EBSD Nordlys II z 12 bitową kamerą CCD o rozdzielczości 1344×1024 pixel² oraz możliwością rejestracji do 106 obrazów EBSD na sekundę. Analizę danych

eksperymentalnych dokonywano wykorzystując oprogramowanie CHANNEL5.

8.4. Mikroskopia świetlna

Morfologie stopów badano wykorzystując mikroskop świetlny NEOPHOT 1. Obserwacje prowadzono w polu jasnym i w świetle spolaryzowanym. Dodatkowo w/w mikroskop wykorzystano w badaniach domen magnetycznych metodą figur Bittera.

8.5. Badania mechaniczne

Próby ściskania do zniszczenia oraz cyklicznego ściskania wykonano w temperaturze pokojowej na maszynie wytrzymałościowej firmy INSTRON. Próbki ściskano z prędkościami 0.05 – 0.1 mm/min.

Odształcanie przy stałym naprężeniu w funkcji temperatury prowadzono przy wykorzystaniu urządzenia własnej konstrukcji, posiadającego możliwość cyfrowego sterowania temperaturą oraz komputerowej rejestracji danych. Badania wykonano w zakresie temperatur od -150°C do 150°C.

8.6. Pomiar temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej

Pomiar temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej dokonano dwoma metodami:

- skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) przy użyciu kalorymetru firmy Perkin - Elmer DSC 7. Badania wykonano przy prędkościach grzania (chłodzenia) $10 \div 40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w zakresie temperatur od -150 do 350°C,
- podatności magnetycznej.

8.7. Metody magnetyczne

Do pomiaru wartości namagnesowania nasycenia oraz pola nasycenia wykorzystano wagę magnetyczną. Pomiar temperatur Curie prowadzono przy wykorzystaniu wagi magnetycznej oraz metodą podatności magnetycznej.

9. Wyniki badań

9.1. Struktura stopów Co-Ni-Ga

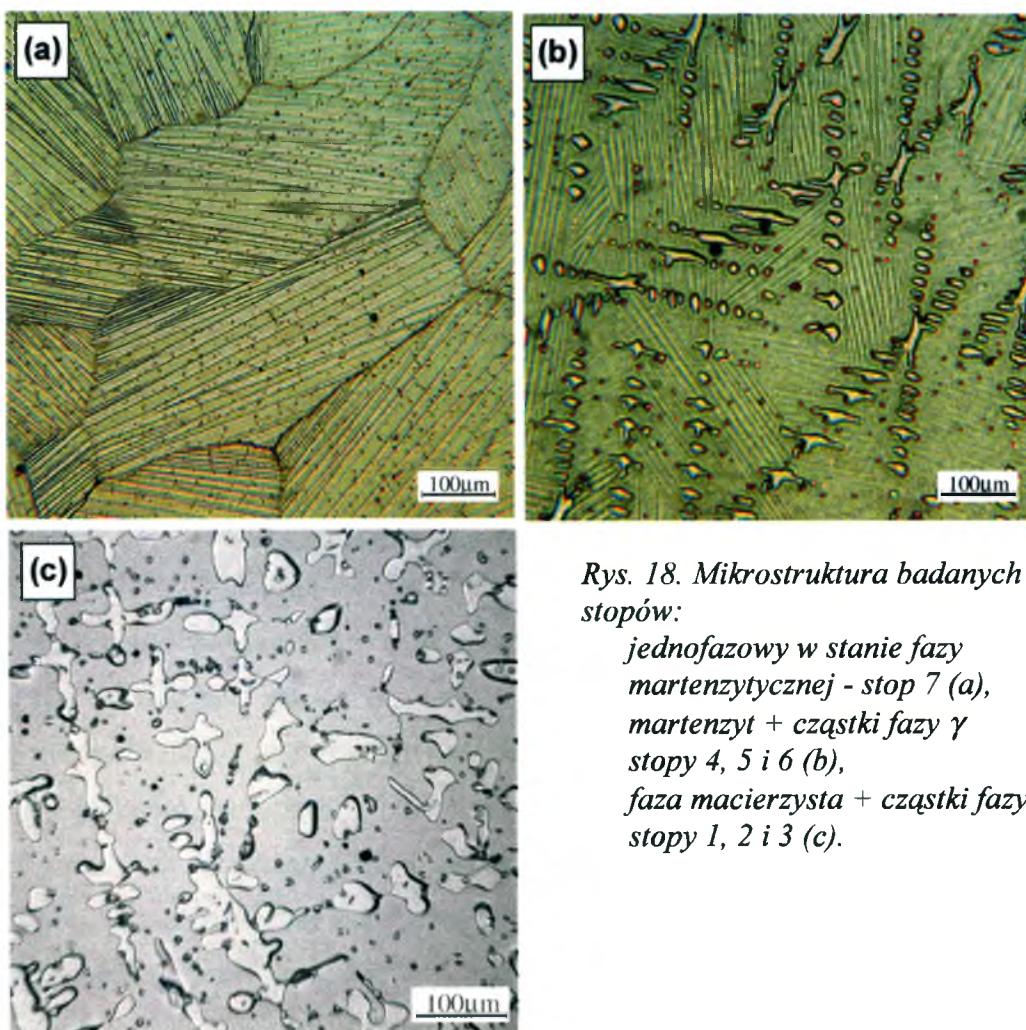
9.1.1. Mikrostruktura badanych stopów

Do badań wykorzystano polikrystaliczne stopy charakteryzujące się w temperaturze pokojowej dwoma typami mikrostruktur:

(a) stop jednofazowy w stanie fazy martenzytycznej – stop 7 (Rys. 18a),

(b) stopy dwufazowe z wydzieleniami fazy γ :

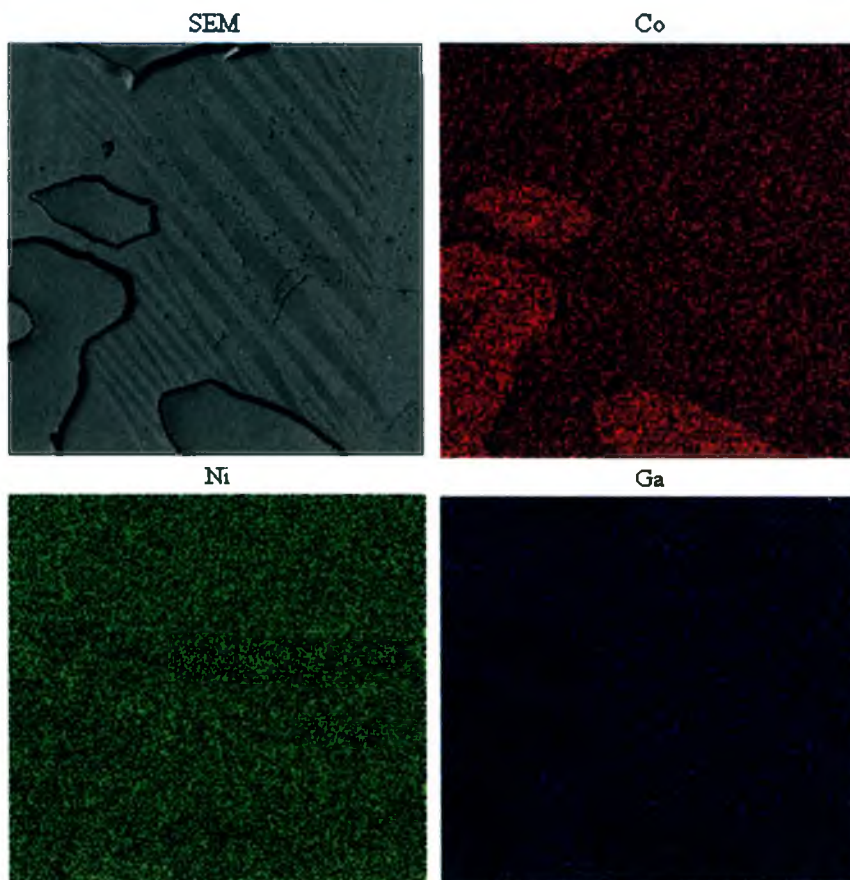
- w stanie martenzytycznym – stopy 4, 5 oraz 6 (Rys. 18b),
- w stanie fazy macierzystej – stopy 1, 2 oraz 3 (Rys. 18c).



Rys. 18. Mikrostruktura badanych stopów:

*jednofazowy w stanie fazy martenzytycznej - stop 7 (a),
martenzyt + cząstki fazy γ stopy 4, 5 i 6 (b),
faza macierzysta + cząstki fazy γ stopy 1, 2 i 3 (c).*

Skład chemiczny stopów oraz faz występujących w stopach określono metodą EDS i WDS, prowadząc szczegółową analizę: osnowy, wydzielen na granicach ziarn oraz wydzielen wewnątrz ziarn. Na *Rys. 19* przedstawiono mikrostrukturę stopu 5 będącego w stanie fazy martenzytycznej z cząstkami fazy γ oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków występujących w tym stopie.

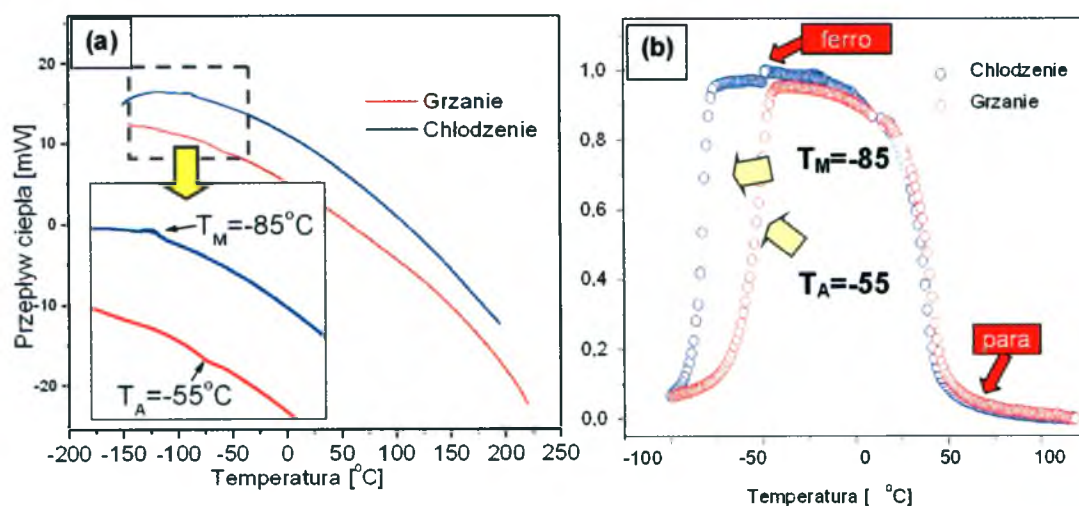


Rys. 19. Obraz mikrostruktury stopu 5 oraz mapy rozkładu powierzchniowego: Co, Ni i Ga.

Obszary wydzielen fazy γ są znacznie bogatsze w Co podczas, gdy zawartość Ni i Ga nieznacznie spada. W ramach jednego stopu wydzielenia wewnątrz ziarn oraz na granicach ziarn charakteryzowały się tym samym składem chemicznym. Między płytkami martenzytu nie występowały różnice w zawartościach pierwiastków, gdyż przemiana martenzytyczna jest przemianą bezdyfuzyjną i faza martenzytyczna zachowuje skład chemiczny fazy macierzystej. Badane stopy charakteryzowały się dużą jednorodnością.

9.1.2. Zależność temperatur przemiany martenzytycznej od składu chemicznego

Znajomość wpływu zmian składu chemicznego na temperatury przemiany martenzytycznej oraz temperatury Curie dla ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu jest ważna z praktycznego punktu widzenia, gdyż pozwala przy wstępnym dobraniu składu chemicznego, określić przewidywany zakres temperatur przemiany martenzytycznej oraz magnetycznej. Parametrem związanym ze składem chemicznym jest stężenie elektronowe, które określone jest przez liczbę elektronów walencyjnych przypadających na komórkę elementarną. Temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej wyznaczono dwoma metodami: skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz zmian podatności magnetycznej w funkcji temperatury. W literaturze zazwyczaj stosuje się niezależnie jedną z tych dwóch metod. Komplementarne zastosowanie dwóch metod wynikało z kilku przesłanek natury praktycznej.

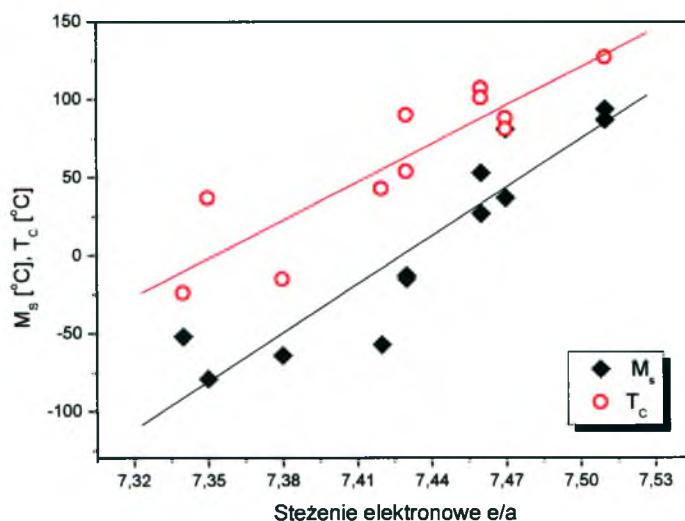


Rys. 20. Krzywe grzania i chłodzenia (DSC) (a) oraz znormalizowana podatność magnetyczna w funkcji temperatury (b) wykonane dla stopu 2.

Z uwagi na znaczną różnicę masy próbek wykorzystywanych do badań DSC (kilka ÷ kilkadziesiąt mg) i podatności magnetycznej (kilka ÷ kilkadziesiąt gramów) możliwe było jednoznaczne stwierdzenie jednorodności badanych stopów. W przypadku niektórych stopów efekty cieplne przemiany były dość niskie, natomiast przemiana była bardzo dobrze widoczna przy wykorzystaniu metody pomiaru

podatności. Dodatkowo zastosowanie tej metody pozwala na wyznaczenie temperatury Curie. Jak widać z Rys. 20 wyniki uzyskiwane przy użyciu metody DSC (Rys. 20a) oraz podatności magnetycznej (Rys. 20b) wykazują dużą zgodność.

Zaproponowano, aby w odróżnieniu od stopów jednofazowych, gdzie do obliczenia stężenia elektronowego brany jest średni skład stopu, w odniesieniu do stopów dwufazowych, analizować wyłącznie stężenie elektronowe osnowy.



Rys. 21. Zależność temperatur: początku przemiany martenzytycznej (M_s) oraz temperatury Curie (T_c) od stężenia elektronowego osnowy.

Takie podejście uzasadnione jest dwójako: po pierwsze, przemiana martenzytyczna zachodzi jedynie w fazie macierzystej; po drugie dla stopów o jednakowych składach chemicznych, znajdujących się w różnym stanie wyjściowym (czyli uzyskanych w odmiennych warunkach) otrzymuje się różny skład chemiczny osnowy. Zawartość fazy γ w osnowie nie wpływa na stężenie elektronowe całego stopu, a determinuje temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej i magnetycznej (Rys. 21). Na Rys. 21 przedstawiono zależność temperatur: początku przemiany martenzytycznej (M_s) oraz temperatury Curie (T_c) od stężenia elektronowego osnowy dla stopów będących w stanie wyjściowym oraz poddanych obróbce cieplnej (Tabela 3). Jak się spodziewano, wraz ze wzrostem stężenia elektronowego obserwowany jest wzrost temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s .

Podobne zachowanie obserwujemy w stosunku do temperatury Curie [80]. Widoczne odchylenia od liniowego charakteru zmian obserwuje się także w literaturze [67,68,69]. Może być to spowodowane dokładnością analizy chemicznej.

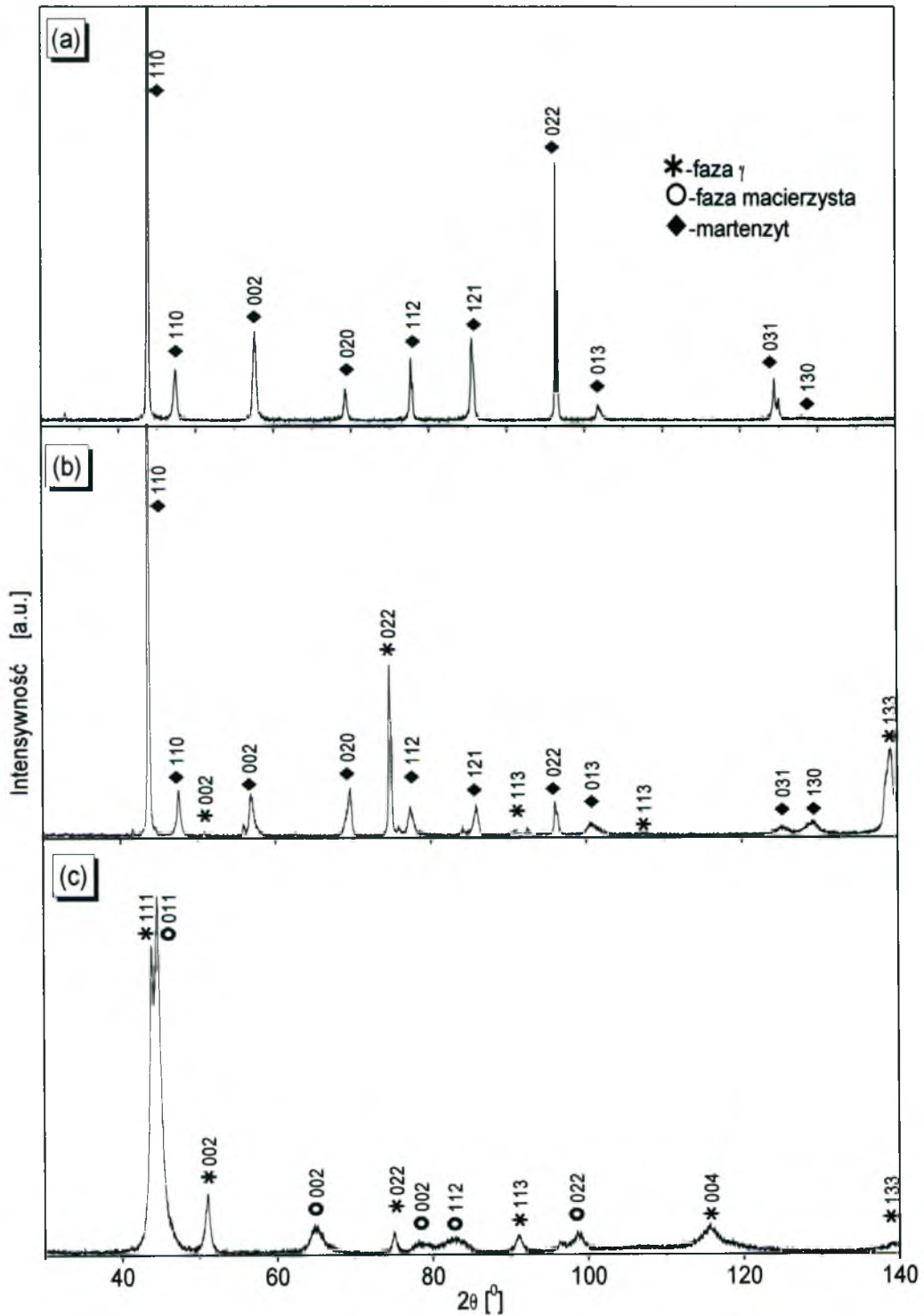
9.1.3. Analiza faz występujących w badanych stopach Co-Ni-Ga

W celu określenia struktury faz zastosowano rentgenowską analizę fazową, której wyniki potwierdzono również metodami mikroskopii elektronowej. Dla fazy macierzystej w zakresie badanych składów jednoznacznie określono strukturę jako B2, stwierdzając brak refleksów pochodzących od nadstruktury typu L2₁. Strukturę martenzytu zidentyfikowano jako L1₀ (BCT), a fazy γ jako A1 [81].

Tabela 4. Wyznaczone parametry sieci krystalicznej dla badanych stopów.

Stop	Faza macierzysta B2	Martenzyt BCT		Faza γ
		a [nm]	c [nm]	
stop 4	-	0.2703	0.3231	0.3590
stop 5	-	0.2711	0.3201	
stop 1	0.2866			0.3576
stop 2	0.2876			0.3581
stop 3	0.2871			0.3582
stop 7		0.2701	0.3221	

Na Rys. 22 przedstawiono wywskaźnikowane dyfraktorgramy rentgenowskie dla trzech rodzajów badanych stopów: jednofazowego w stanie fazy martenzytycznej (stop 7) (Rys. 22a), dwufazowych: martenzyt + wydzielenia fazy γ (stop 6) (Rys. 22b) oraz faza macierzysta + wydzielenia fazy γ (stop 3) (Rys. 22c).



Rys. 22. Wywskaźnikowane dyfraktorogramy rentgenowskie dla trzech rodzajów badanych stopów: jednofazowego w stanie fazy martenzytycznej - stop 7 (a), dwufazowych: martenzyt - stop 6 (b) oraz fazy macierzystej wydzieleniami fazy γ - stop 3.

W Tabeli 4 zamieszczono wyznaczone parametry sieci dla stopów będących w fazie macierzystej, jak i martenzytycznej. Parametry sieci wyznaczono metodą Rietvelda przy zastosowaniu programu X'PERT PLUS, którego kod oparty jest na programie LHPM1, DBW3.2.

9.1.4. Analiza struktury metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej

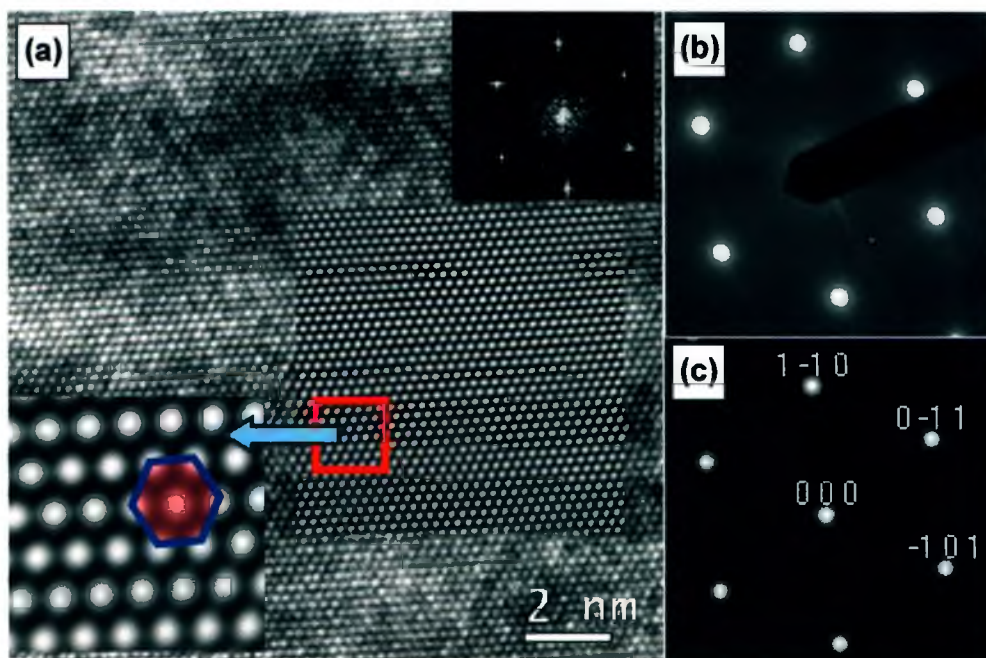
Transmisyjna mikroskopia elektronowa jako metoda selektywna, w przeciwieństwie do metod rentgenowskich dających uśrednioną informację z całej powierzchni próbki, pozwala na analizę badanego materiału w mikro czy też nanoobszarach (HREM). W przypadku magnetycznych stopów z pamięcią kształtu bardzo istotne jest uzyskanie informacji o strukturze faz w skali mikro i nano. Szczególną uwagę poświęcono analizie:

- struktury faz: γ , macierzystej oraz martenzytycznej,
- zależności krystalograficznych występujących między fazami lub w ramach jednej fazy (płytki martenzytu, bliźniaki),
- struktury granicy międzyfazowej,
- defektom występującym w badanych stopach.

W bieżącym rozdziale zostaną przedstawione wyniki badań z transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykonane na próbkach w stanie wyjściowym. Wyniki badań mikroskopowych, odnoszące się do stopów poddanych obróbce cieplnej oraz po odkształceniu zostaną omówione w dalszej części pracy.

9.1.4.1. Struktura fazy macierzystej

Do tej pory istnieje rozbieżność wśród autorów co do struktury fazy macierzystej [59,60]. Wątpliwości te dotyczą szczególnie stopnia jej uporządkowania. W przypadku stopu Co-Ni-Ga o składzie chemicznym odpowiadającym stopowi Heuslera (czyli zgodnym ze wzorem A_2BC) spodziewano się, że faza macierzysta, tak jak w przypadku stopu Ni_2MnGa będzie charakteryzowała się strukturą sieci typu $L2_1$. Szczegółowa analiza wielu stopów wykonana przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazała, że w zakresie badanych stężeń brak refleksów od nadstruktury typu $L2_1$. Faza macierzysta posiada sieć typu B2.

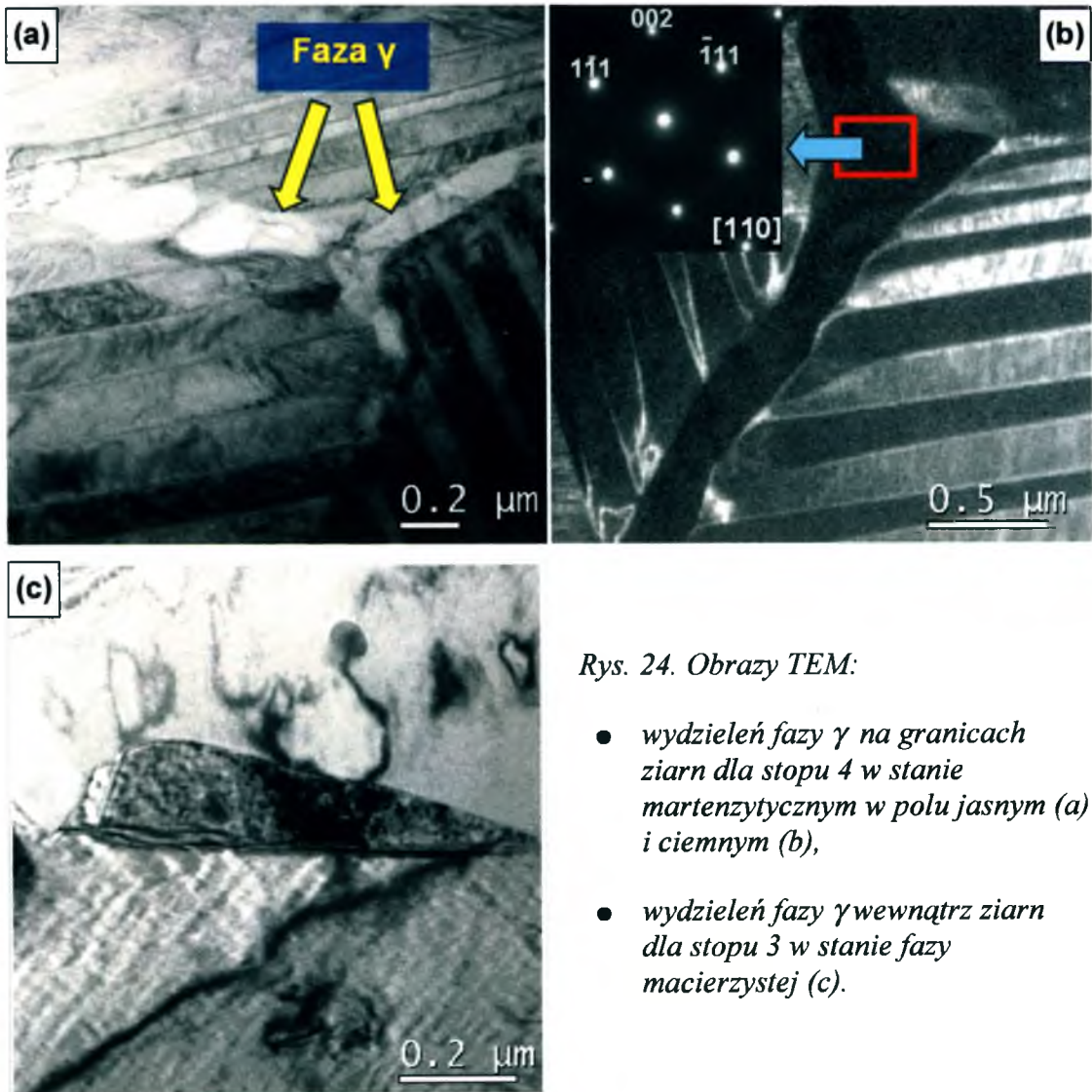


Rys. 23. Obraz wysokorozdzielczy (HREM) fazy macierzystej w orientacji $[111]$ wykonany dla stopu 2 (a) elektronogram eksperymentalny (b) elektronogram symulowany (c).

Rys. 23 przedstawia obraz wysokorozdzielczy (HREM) fazy macierzystej w orientacji $[111]$, wykonany dla stopu 2 (Rys. 23a) oraz elektronogram eksperymentalny (Rys. 23b) i elektronogram symulowany (Rys. 23c). Dodatkowo w celu zobrazowania warstwy heksagonalnej powiększono obszar zaznaczony prostokątem.

9.1.4.2. Struktura fazy γ

Badanie struktury fazy γ przeprowadzono na wydzieleniach występujących wewnątrz jak i na granicach ziarn. Analizę przeprowadzono również pod kątem występowania uporządkowanej fazy γ' [70].



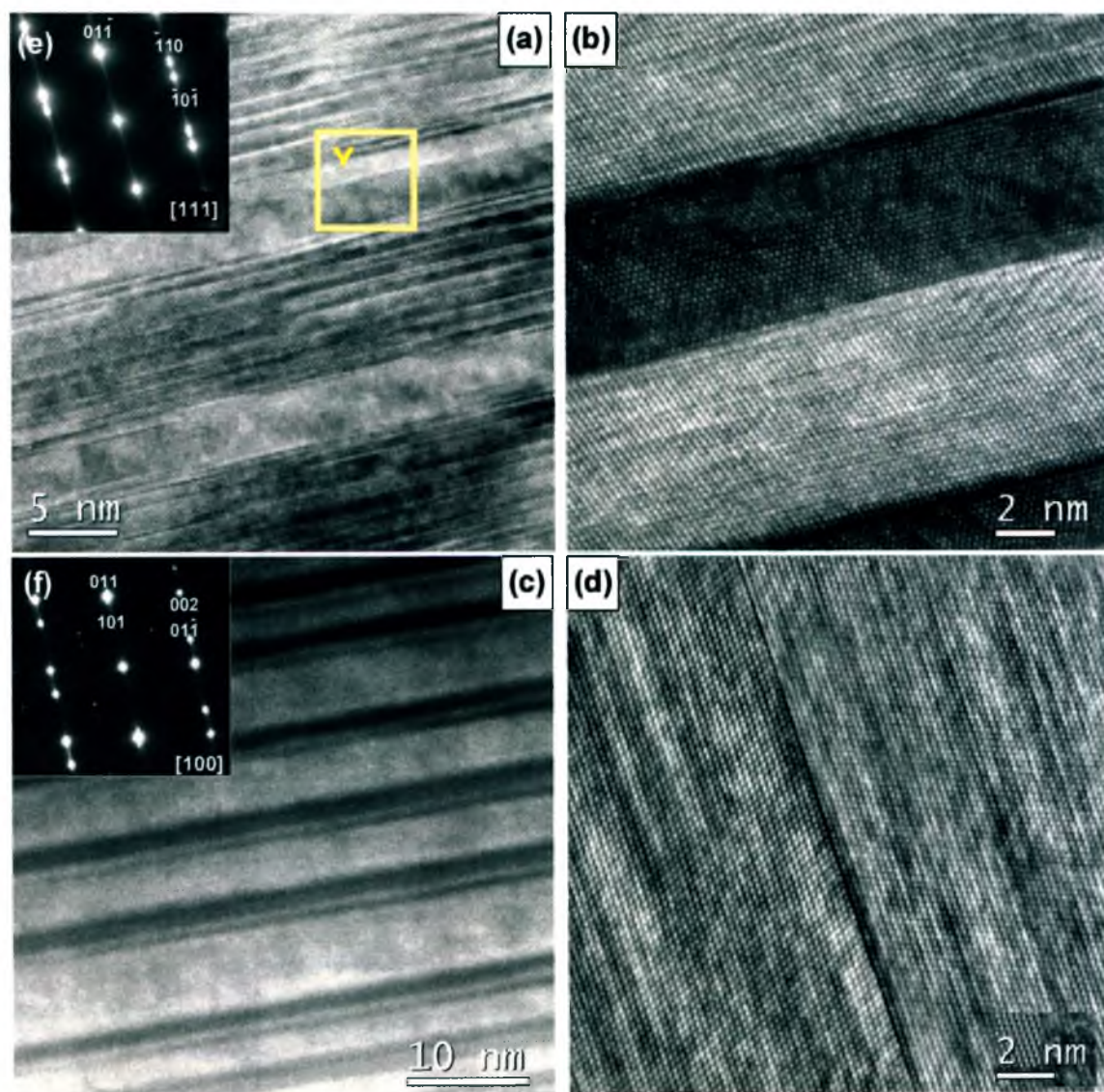
Rys. 24. Obrazy TEM:

- wydziień fazy γ na granicach ziarn dla stopu 4 w stanie martenzytycznym w polu jasnym (a) i ciemnym (b),
- wydziień fazy γ wewnątrz ziarn dla stopu 3 w stanie fazy macierzystej (c).

Analiza mikroskopowa stopów Co-Ni-Ga w stanie wyjściowym wykazała, że zarówno na granicach jak i w wydzieleniach znajdujących się wewnątrz ziarn występuje nieuporządkowana faza γ . Obrazy mikroskopowe wydziień fazy γ na granicach i wewnątrz ziarn dla stopów będących w stanie fazy martenzytycznej oraz macierzystej przedstawiono na Rys. 24.

9.1.4.3. Struktura fazy martenzytycznej

Dla ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu bardzo ważna jest struktura martenzytu. Szczególnie istotną rolę w tych materiałach odgrywa proces bliźniakowania. W dużym uproszczeniu oraz pomijając inne istotne parametry można powiedzieć, że im większa gęstość utworów bliźniaczych w stopie, tym większe prawdopodobieństwo uzyskania znacznych wartości magnetycznej pamięci kształtu.



Rys. 25. Obrazy wysokorozdzielcze utworów bliźniaczych w martenzycie wykonane w kierunkach osi pasa $[111]$ (a,b) i $[100]$ (c,d) oraz odpowiadające im elektronogramy (e,f).

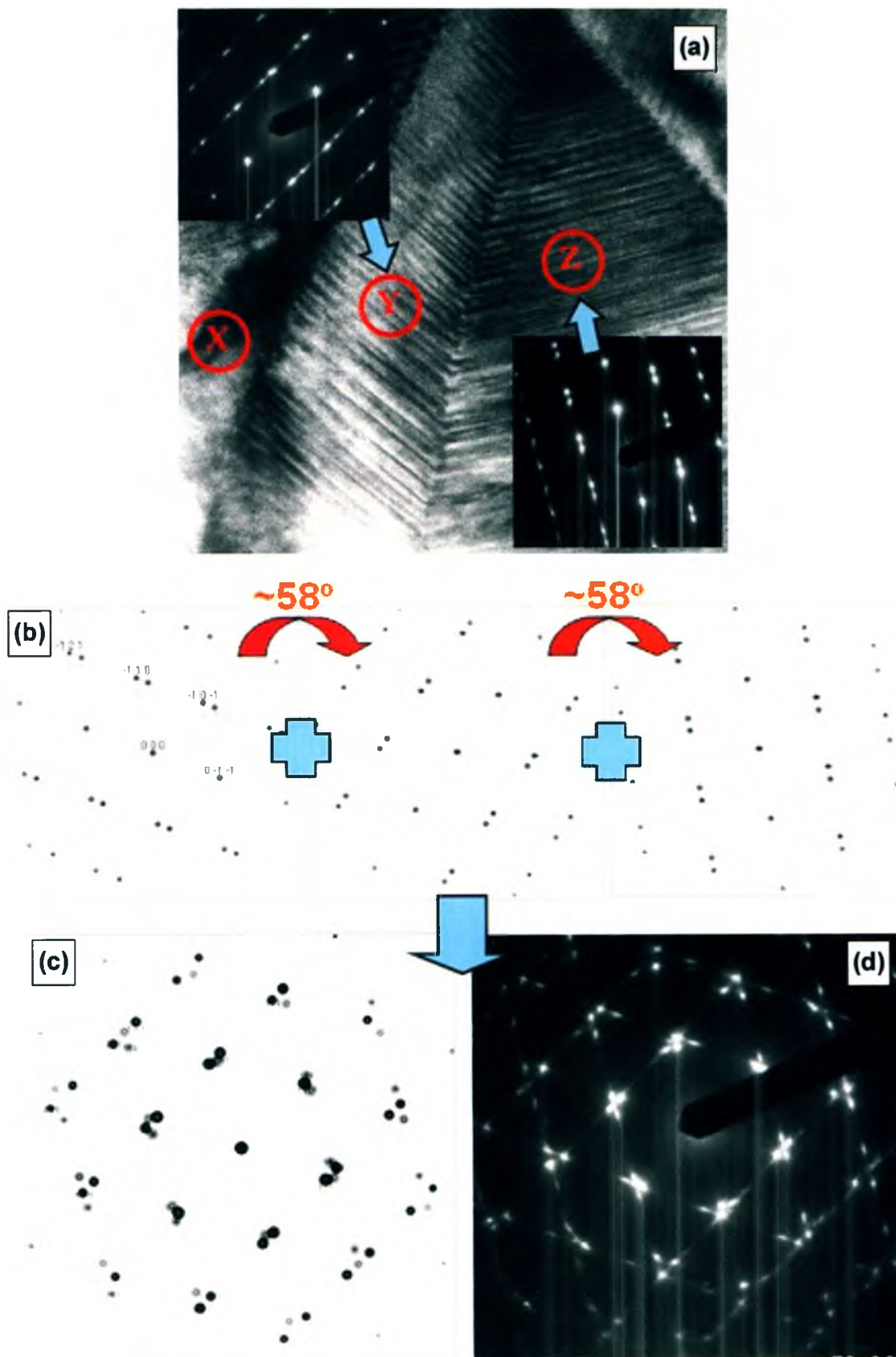
Badane stopy charakteryzowały się bardzo dużą gęstością utworów bliźniaczych. Na (Rys. 25) przedstawiono obrazy wysokorozdzielcze bliźniaków w martenzycie wykonane w kierunkach osi pasa [111] (Rys. 25a,b) oraz [100] (Rys. 25c,d), a także odpowiadające im elektronogramy (Rys. 25e,f). Identyfikację elektronogramów przeprowadzono przy założeniu, że w układzie istnieją następujące relacje krystalograficzne:

$$\begin{array}{ll} \text{kierunki równoległe} & [100] \parallel [010], \\ \text{płaszczyzny równoległe} & (011) \parallel (101). \end{array}$$

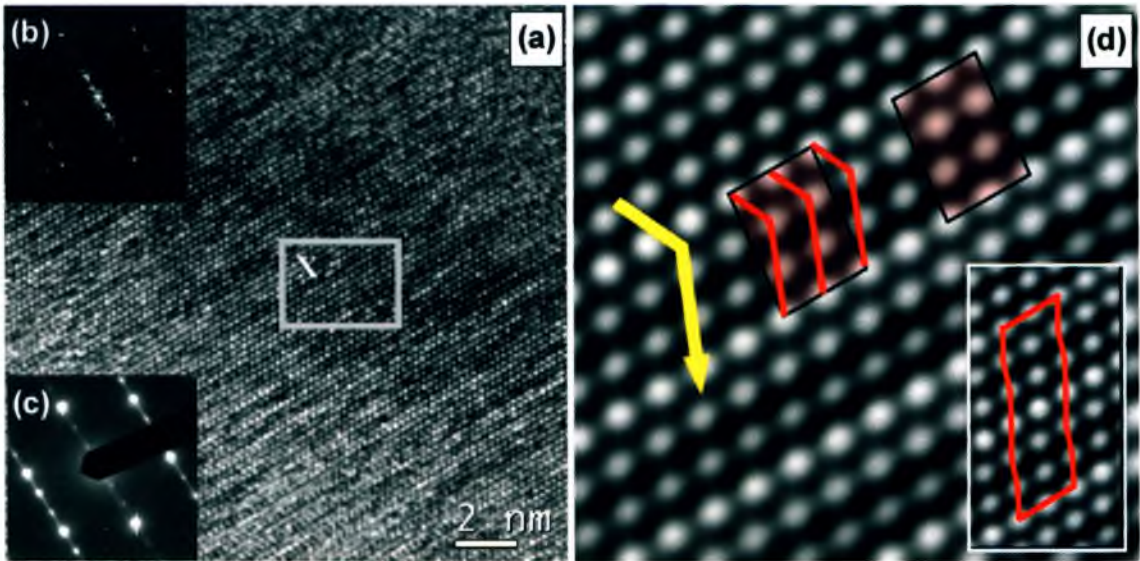
Ponadto, jak wykazały obserwacje mikroskopowe w stopach Co-Ni-Ga, w wielu przypadkach minimalizacja energii makroskopowego odkształcenia towarzyszącego przemianie martenzytycznej wymaga tworzenia bardziej skomplikowanych układów płytek.

Dla układu płytek przedstawionych na Rys. 26a przeprowadzono symulacje. Model powstania dyfrakcji w poszczególnych płytkach w obszarach X, Y i Z widoczny jest na schemacie (Rys. 26b). Nanozbliźniaczone płytki obrócone są względem siebie o ok. 58° . Elektronogram eksperymentalny powstały jako suma obrazów dyfrakcyjnych z poszczególnych płytek przedstawiono na Rys. 26c. Elektronogram symulowany jest całkowicie zgodny z eksperymentalnym (Rys. 26d).

W ferromagnetycznych stopach z pamięcią kształtu np. Ni_2MnGa za bardzo wysoki stopień magnetycznego odzysku kształtu odpowiada między innymi wielowarstwowa struktura martenzytu. W literaturze w dotychczasowych badaniach na stopach Co-Ni-Ga nie wykazano obecności martenzytu wielowarstwowego. W ramach badań własnych prowadzonych na stopach w stanie martenzytycznym, zaobserwowano występowanie martenzytu wielowarstwowego w obszarach rzędu kilkudziesięciu nm (Rys. 27). Sporadyczne występowanie w tak małych obszarach tego typu martenzytu może być wynikiem lokalnych fluktuacji składu chemicznego. Wyniki badań nie mogą być zatem odnoszone do stanu makroskopowego, jednak stanowią przesłankę do stwierdzenia, że w pewnych warunkach termodynamicznych przy zapewnieniu odpowiedniego składu chemicznego możliwe jest tworzenie się w stopach Co-Ni-Ga modulowanego wielowarstwowego martenzytu.



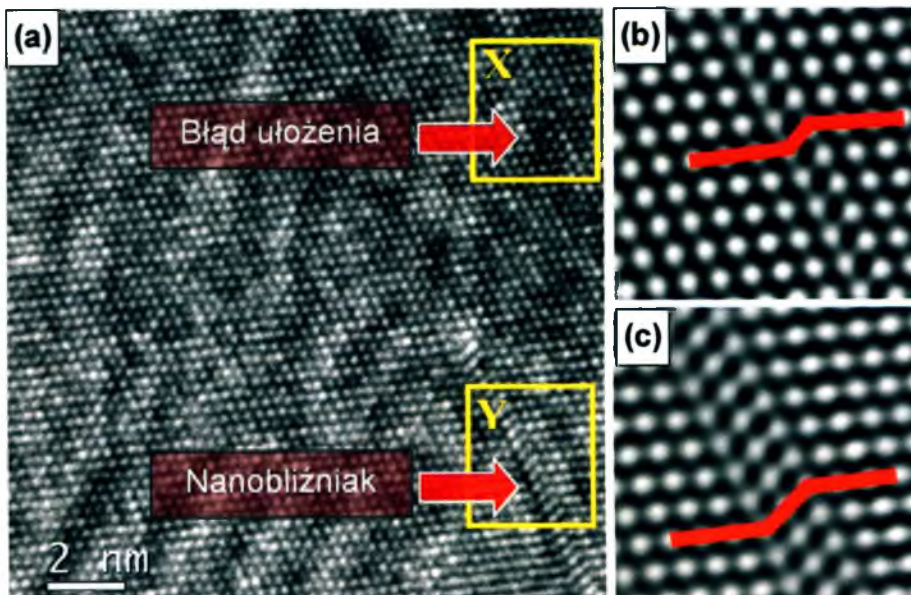
Rys. 26. Obraz TEM układu płytek martenzytu w stopie 5 (a), elektronogramy symulowane dla obszarów oznaczonych X, Y, Z (b) oraz elektronogram symulowany (c) i doświadczalny (d) z całego obszaru obserwacji.



Rys. 27. Obraz wysokorozdzielczy martenzytu warstwowego w stopie Co-Ni-Ga (a) transformata Fouriera (FFT) (b) elektronogram eksperymentalny (c) oraz powiększenie obszaru oznaczonego X (d).

9.1.4.4. Struktura defektowa

Badane stopy w stanie wyjściowym charakteryzowały się małym stopniem zdefektowania. W przypadku stopów będących zarówno w stanie fazy macierzystej jak

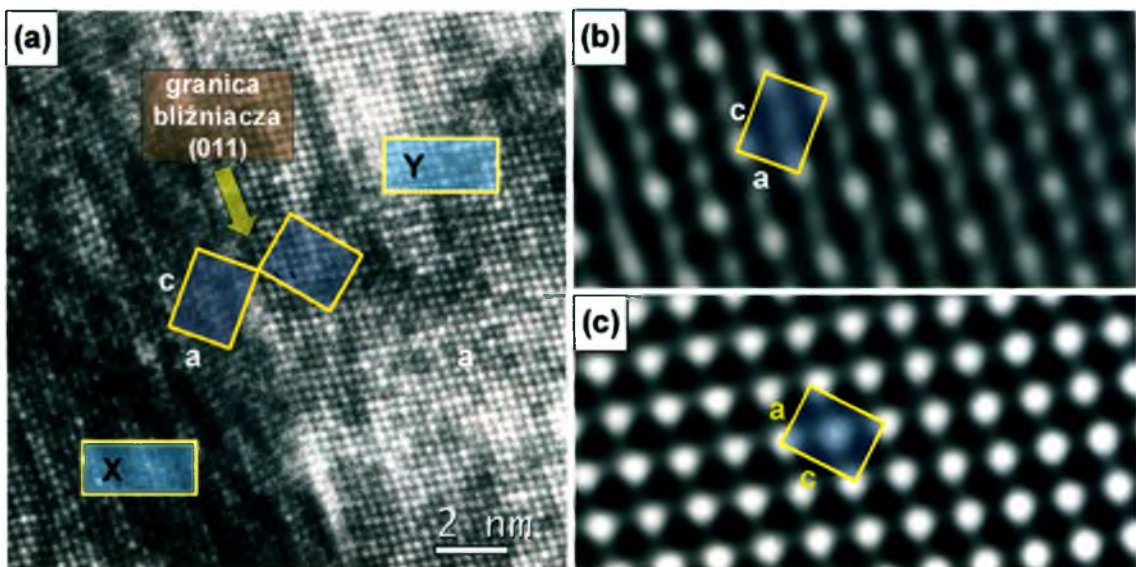


Rys. 28. Obraz wysokorozdzielczy stopu w stanie fazy macierzystej (a) powiększenie obszarów: X (b) i Y (c) z zaznaczonym błędem ułożenia i nanobliźniakiem.

i martenzytycznej w osnowie obserwowano pojedyncze błędy ułożenia i nanozbliźniaczenia (Rys. 28b,c). W fazie γ istotną rolę odgrywają bliźniaki tworzące się w procesie obróbki cieplnej (Rys. 33). Obserwowano także liczne błędy ułożenia (Rys. 59a).

9.1.5. Struktura domenowa

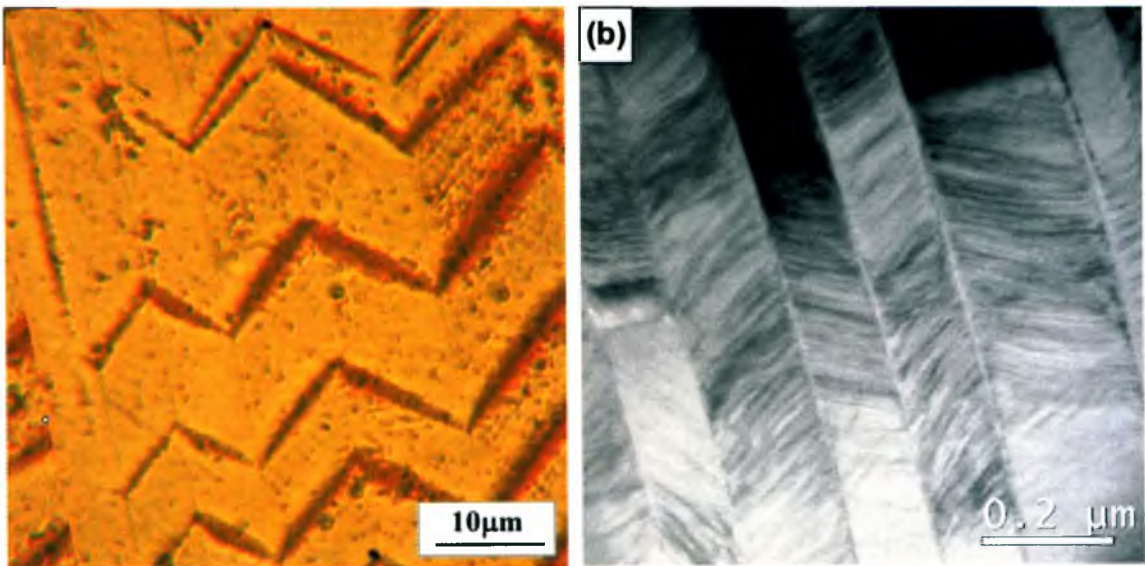
Jak wspomniano wcześniej, w przypadku martenzytu tetragonalnego możliwe jest tworzenie trzech wariantów orientacji określonej przez osie $\langle 100 \rangle$. Wykazano w pkt. 9.1.4.3, że płytki martenzytu są wewnętrznie zbliźniane w płaszczyznach $\{110\}$ (Rys. 25).



Rys. 29. Obraz wysokorozdzielczy (HREM) bliźniaka w fazie martenzytycznej w orientacji osi pasa $[100]$ (a) powiększenie obszaru: X(b), Y(c).

Z uwagi na to, że sąsiednie płytki martenzytu są niemalże prostopadłe do siebie (Rys. 29), przy zastosowaniu odpowiednio zorientowanych pól magnetycznych i pól naprężeń możliwe jest przemieszczenie granicy bliźniaczej, co z kolei prowadzi do makroskopowej zmiany kształtu. Wcześniejsze modele przyjmowały, że każde pasmo bliźniacze jest pojedynczą domeną magnetyczną. Wyniki analiz obrazów z mikroskopii elektronowej przedstawione w pracach [44,45,46] zakwestionowały prawdziwość tego stwierdzenia.

Pojedyncze pasmo bliźniacze składa się z wielu domen magnetycznych rozdzielonych 180° ściankami typowymi dla domen Weissa. Przemieszczanie się domen Weissa stanowi podstawowy mechanizm występujący w kierunkach łatwego magnesowania. Obserwacje magneto - optyczne wykonane dla próbek w stanie martenzytycznym pozwalają na pokazanie koncentracji domen na granicy bliźniaczej. Obraz wykonany techniką Bittera dla kierunku $[001]$, prostopadłego do płaszczyzny obserwacji, wykazuje silny kontrast na granicach bliźniaczych płytek martenzytu (Rys. 30a) [82]. Granica bliźniacza między dwoma wariantami płytek tworzy kąt bliski 90° . Podobne obrazy dla monokryształu Ni-Mn-Ga uzyskał Sozinow [42].

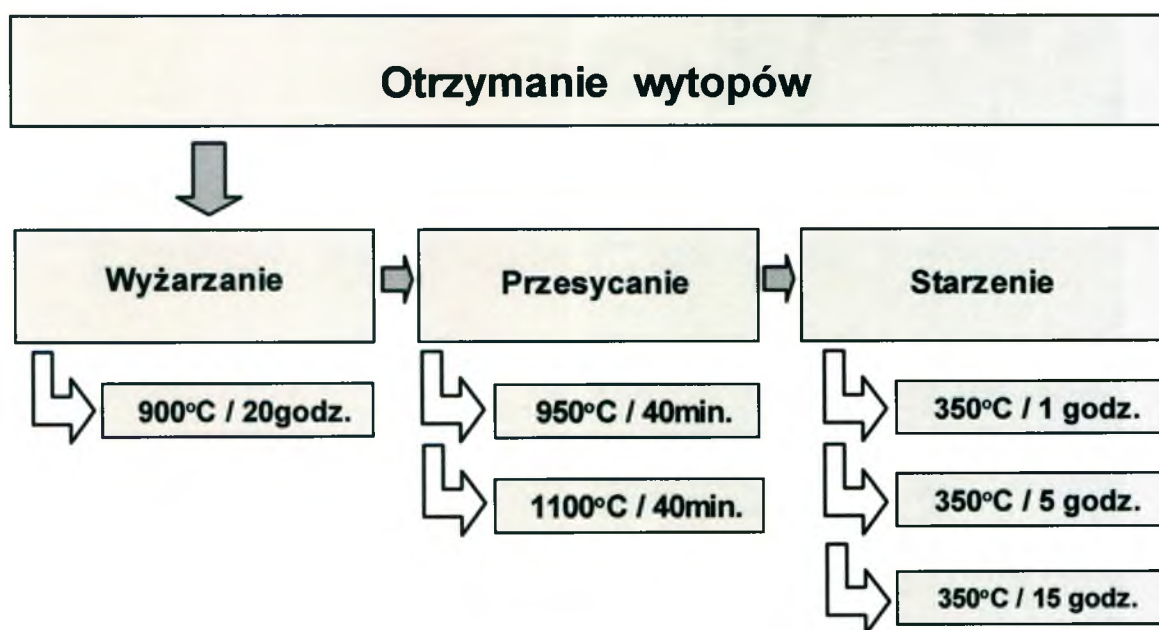


Rys. 30. Mikrofotografia domen ferromagnetycznych wykonana w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (001) (a), obraz struktury bliźniaczej w stopie Co-Ni-Ga (b).

Z uwagi na obserwowaną charakterystyczną mikrostrukturę stopu Co-Ni-Ga można powiedzieć, że jest on obiecujący i może wykazywać potencjalnie duże efekty magnetycznej pamięci kształtu.

9.2. Obróbka cieplna

Jednym z zasadniczych zadań pracy było określenie wpływu obróbki cieplnej na strukturę i własności stopu Co-Ni-Ga. Warianty obróbki cieplnej przeprowadzono zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 31. Po otrzymaniu, wlewki stopów 1, 2 i 3 poddano wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 20 godz., a następnie stopy 2 i 3 przesycono z temperatur 950°C i 1100°C do wody z lodem. Dodatkowo dla stopów 1 i 5 zastosowano przesykanie z 1100°C. Próbkę wytrzymało w danych temperaturach przez 40 minut. W kolejnym etapie wszystkie wymienione stopy starzono w temperaturze 350°C odpowiednio przez 1 godz., 5 godz. oraz 15 godz. i po wyjęciu z pieca szybko chłodzono do wody z lodem.

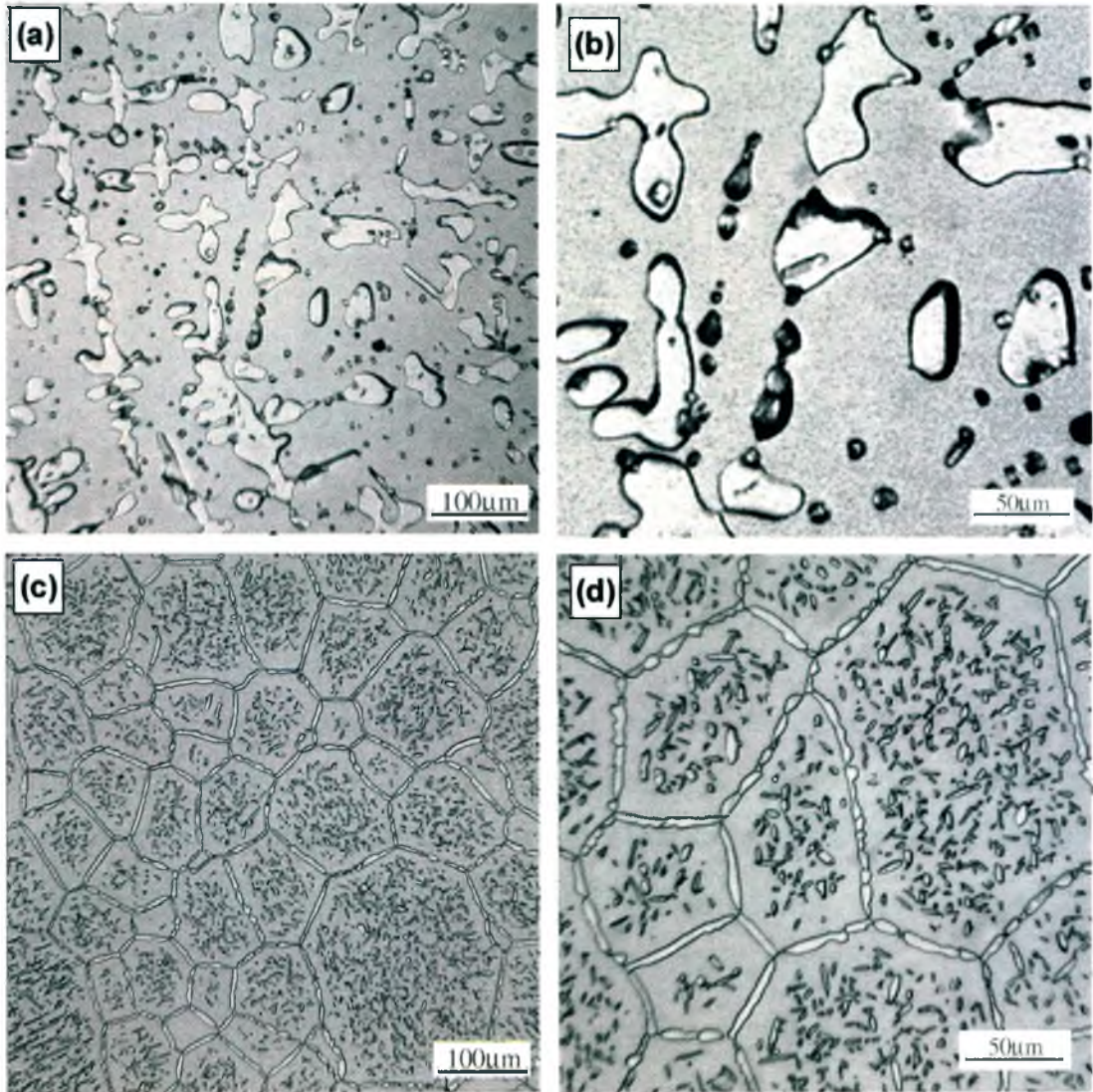


Rys. 31. Schemat wariantów obróbki cieplnej.

Próbki poddawane wyżarzaniu uprzednio umieszczono w kwarcowych kapsułach, które po przepłukaniu argonem o czystości 6N i odpompowaniu zasklepieno. Starzenie realizowano w układzie otwartym, który przepłukiwano argonem o czystości 6N.

9.2.1. Wpływ wyżarzania na mikrostrukturę

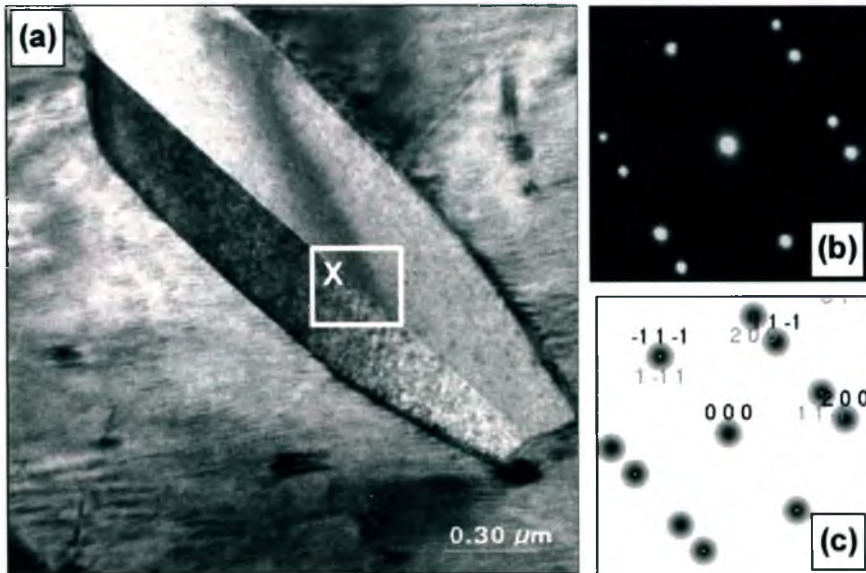
Istotną zmianę w mikrostrukturze obserwuje się gdy badany materiał poddano obróbce cieplnej w temp. 900°C przez 20 godz. Mikrostruktura stopu 1 w stanie wyjściowym i po wyżarzaniu przedstawiona jest na Rys. 32.



Rys. 32. Mikrostruktura stopu 1 w stanie wyjściowym (a,b) oraz po wyżarzaniu przez 20 godzin w temperaturze 900°C (c,d).

W efekcie zastosowania w/w obróbki cieplnej następuje przejście ze stanu w którym relatywnie duże wydzielania fazy γ usytuowane są wewnątrz ziarn, do stanu w którym faza γ wyraźnie wydziela się na granicach ziarn oraz rozmieszczona

jest dyspersyjnie wewnątrz ziarn [81]. Umieszczenie uplastyczniającej fazy γ na granicach ziarn wydaje się być zjawiskiem pożądanym, gdyż powinno zabezpieczać materiał przed kruchym pękaniem.



Rys. 33. Obraz TEM uzyskany w polu jasnym, przedstawiający pojedyncze wydzielenie fazy γ (a), eksperymentalny elektronogram wykonany z obszaru X, symulowany obraz dyfrakcyjny w orientacji osi pasa $[110]$ (c).

Przy wykorzystaniu transmisyjnego mikroskopu elektronowego ustalono, że utworzone podczas wyżarzania wydzielenia fazy γ umieszczone wewnątrz ziarn są w większości pojedynczymi tworami bliźniaczymi, dla których występują następujące relacje krystalograficzne:

$$(1\bar{1}1) \parallel (\bar{1}11) \text{ płaszczyzny równoległe,}$$

$$[0\bar{1}1] \parallel [0\bar{1}\bar{1}] \text{ kierunki równoległe.}$$

Rys. 33 przedstawia obraz TEM w polu jasnym, gdzie widoczne jest pojedyncze wydzielenie fazy γ umieszczone wewnątrz ziarna (Rys. 33a), obraz dyfrakcyjny SAED z obszaru X (Rys. 33b) oraz symulowany elektronogram dla kierunku osi pasa $[110]$ (Rys. 33c).

9.2.2. Wpływ przesycań na mikrostrukturę i własności stopów

Głównym zadaniem tego etapu pracy doktorskiej było określenie wpływu przesycań na: mikrostrukturę, temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej, temperatury Curie oraz skład chemiczny i fazowy badanych stopów. Dwufazowe stopy (2 i 3) będące w stanie fazy macierzystej poddano przesycań z temperatur odpowiednio 950°C i 1100°C. Dla stopów 1 i 5 charakteryzujących się w temperaturze pokojowej stanem martenzytycznym zastosowano przesycań z 1100°C.

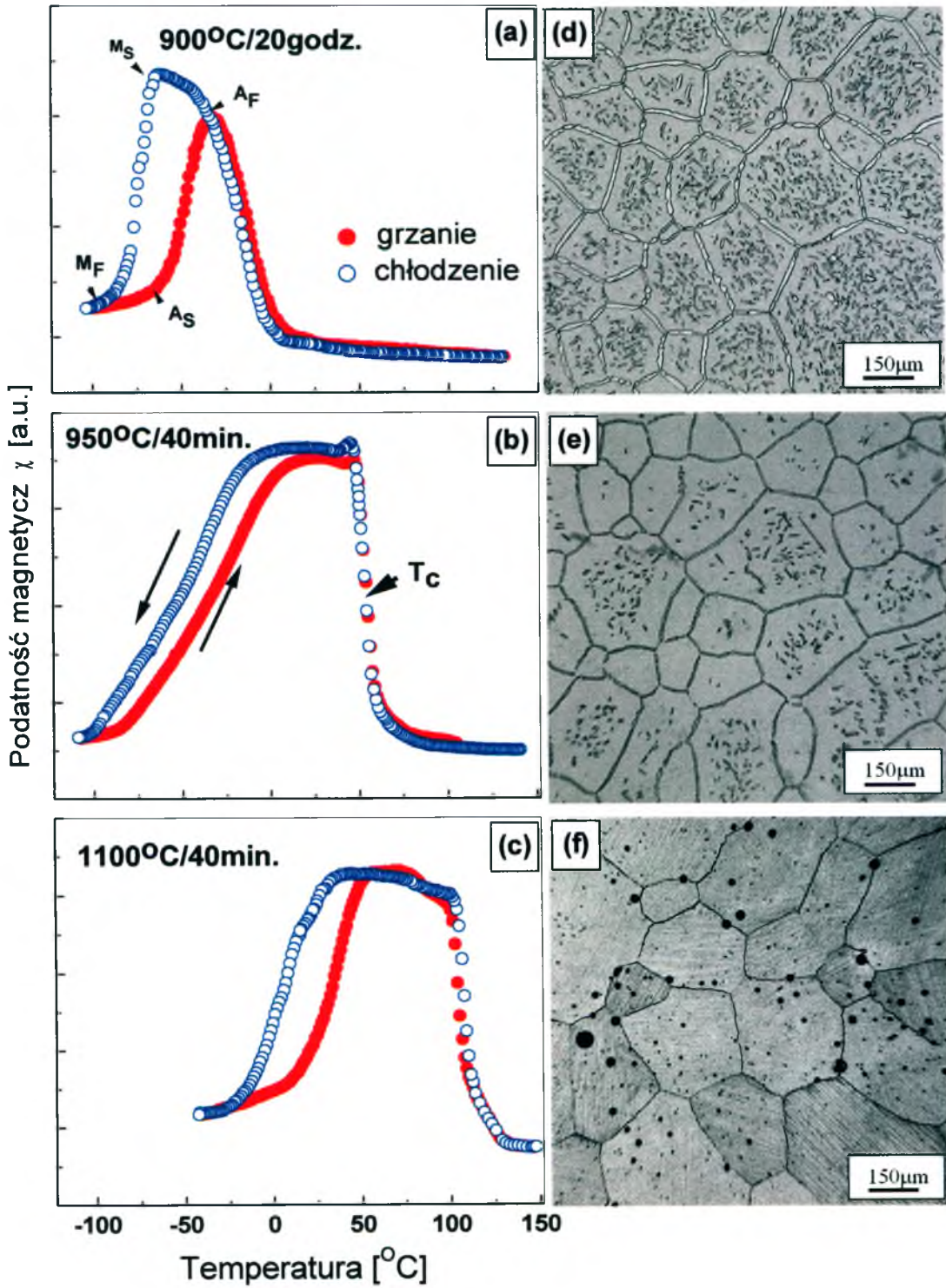
Tabela 5. Zestawienie składu chemicznego poszczególnych faz, temperatur początku przemiany martenzytycznej, temperatur Curie dla stopów 1, 2, 3 oraz 5 poddanych przesycań.

stop 3		Co (%at.)	Ni (%at.)	Ga (%at.)	e/a	M_s[°C]	T_c[°C]
Osnowa	900°C/20h	45.7	23.3	31.0	7.38	-64	-15
	950°C/40min	46.7	23.2	30.1	7.43	-13	54
	1100°C/40min	48.5	22.1	29.4	7.46	27	107
Faza γ	900°C/20h	65.1	17.5	17.4	8.13	-	-
	950°C/40min	64.1	18.1	17.8	8.12	-	-
	1100°C/40min	61.6	18.7	19.7	8.00	-	-
stop 2		Co (%at.)	Ni (%at.)	Ga (%at.)	e/a	M_s[°C]	T_c[°C]
Osnowa	900°C/20h	47.4	21.6	31.0	7.35	-79	37
	950°C/40min	47.5	22.4	30.1	7.42	-57	43
	1100°C/40min	49.0	21.2	29.8	7.43	-15	90
Faza γ	900°C/20h	66.2	16.2	17.5	8.11	-	-
	950°C/40min	62.9	18.5	18.5	8.07	-	-
	1100°C/40min	-	-	-	-	-	-

stop 1		Co (%at.)	Ni (%at.)	Ga (%at.)	e/a	M_s[°C]	T_c[°C]
Osnowa	900°C/20h	44.4	24.0	31.7	7.34	-52	-24
	1100°C/40min	47.3	23.3	29.3	7.47	81	88
Faza γ	900°C/20h	64.5	18.0	17.5	8.13	-	-
	1100°C/40min	60.4	19.9	19.7	8.01	-	-
stop 5							
		Co (%at.)	Ni (%at.)	Ga (%at.)	e/a	M_s[°C]	T_c[°C]
Osnowa	Wyjściowy	49.2	21.7	29.1	7.47	37	81
	1100°C/40min	48.2	22.3	29.5	7.46	53	101
Faza γ	Wyjściowy	61.4	18.5	20.1	7.98	-	-
	1100°C/40min	61.6	18.7	19.7	8.01	-	-

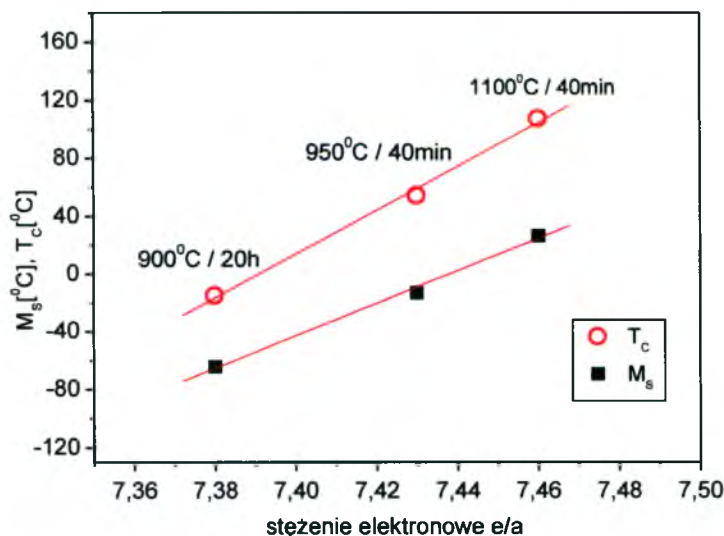
Sumaryczne wyniki analizy składu chemicznego poszczególnych faz oraz zestawienie temperatur charakterystycznych początku przemiany martenzytycznej M_s , a także temperatury Curie w funkcji temperatury obróbki zestawiono w Tabeli 5. Widoczne jest, że w miarę wzrostu temperatury przesycań następuje przesunięcie temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej w kierunku wyższych wartości. Jak wynika z analizy składu chemicznego, przesunięcie to związane jest ze wzbogacaniem osnowy w Co (lub/i Ni), które następuje wraz ze wzrostem temperatury przesycań, a odbywa się kosztem fazy γ . Zwiększenie zawartości Co (Ni) w osnowie odbija się także na znaczącym wzroście temperatur Curie (T_c) co widoczne jest na krzywych przedstawiających zmiany podatności magnetycznej χ z temperaturą (Rys. 34a-c).

Wzrost zawartości kobaltu (jak również niklu) wiąże się bezpośrednio ze wzrostem stężenia elektronowego, parametru, który dla jednofazowych stopów np. Ni_2MnGa jest niemal liniowo związany z temperaturą przemiany martenzytycznej.



Rys. 34 Zależność podatności magnetycznej od temperatury (a,b,c) dla stopu 3 oraz rozpuszczanie cząstek fazy γ wraz ze wzrostem temperatury przesycaenia w stopie 2 (d,e,f).

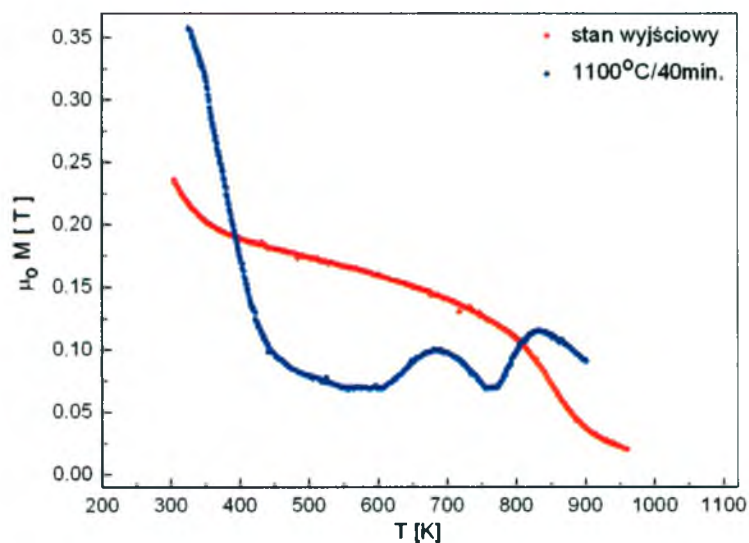
Sumaryczne zestawienie zmian temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s oraz temperatur Curie T_c w funkcji temperatury obróbki cieplnej dla stopu 3 przedstawiono na Rys. 35.



Rys. 35. Zależność temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s oraz temperatury Curie T_c od stężenia elektronowego e/a osnowy dla stopu 3.

Wzrost temperatury przesycaenia prowadzi nie tylko do zmniejszenia zawartości Co (Ni) w cząstkach fazy γ , ale również do zmniejszenia udziału fazy γ w całej objętości próbki i może prowadzić do całkowitego jej zaniku. Z taką sytuacją mamy do czynienia w przypadku najniższej topliwego stopu 2. Zmianę mikrostruktury stopu 2 wraz z temperaturą przesycaenia przedstawiono na Rys. 34d-f. W pozostałych stopach nie nastąpiło całkowite rozpuszczenie fazy γ w osnowie, a jedynie zmniejszenie jej ilości.

Jak widać z przedstawionej analizy dla stopów dwufazowych, przez zastosowanie odpowiedniej obróbki cieplnej, możliwa jest optymalizacja temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej oraz ilości cząstek fazy γ w stopach Co-Ni-Ga. Jest to znacznie trudniejsze, a nawet niemożliwe w przypadku stopów jednofazowych.



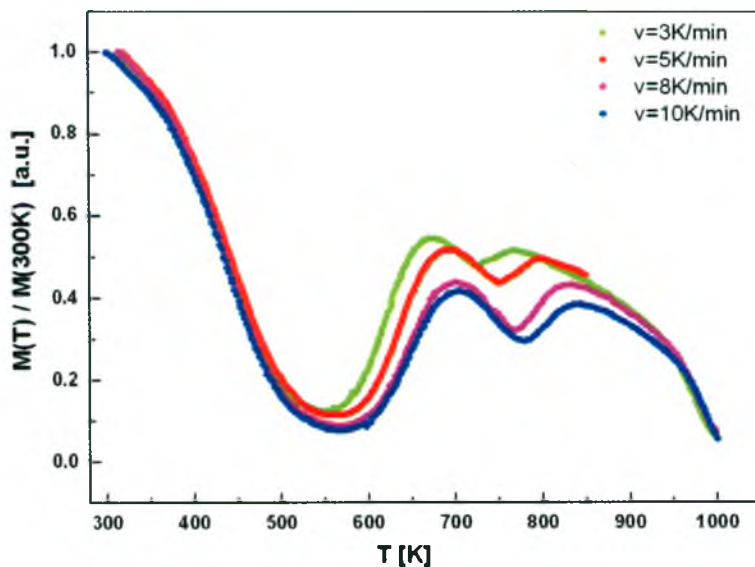
Rys. 36. Zależność magnetyzacji w funkcji temperatury dla stopu 3 w stanie wyjściowym oraz po przesycaaniu z 1100°C.

Przeprowadzono również badania magnetyczne stopów zarówno w stanie wyjściowym, jak i po przesycaaniu. Otrzymane krzywe magnetyzacji w funkcji temperatury dla próbek w stanie wyjściowym są typowe dla układu, w którym występują dwie fazy ferromagnetyczne (Rys. 36). Przesycenie z temp. 1100°C powoduje wystąpienie charakterystycznego układu dwóch maksimum położonych odpowiednio w ok 690 K i 850 K.

Tabela 6. Zestawienie położenia pierwszego i drugiego maksimum na krzywych namagnesowania od temperatury dla stanu po przesycaaniu z temp. 1100°C.

L.P.	Stop	Położenie I maksimum [K]	Położenie II maksimum [K]
1.	stop 1	675	840
2.	stop 2	685	859
3.	stop 3	682	841
4.	stop 5	695	862

Położenie maksimów jest praktycznie niezależne od składu chemicznego próbek (w badanym zakresie). Przesunięcia temperatury maksimum dla poszczególnych stopów wynoszą do 20°C (Tabela 6). Celem wyjaśnienia przyczyny występowania charakterystycznych maksimów przeprowadzono badania namagnesowania w funkcji temperatury dla stopów po przesycaaniu z 1100°C przy różnych prędkościach grzania. Uzyskane wyniki dla stopu 2 zestawiono na Rys. 37. Stwierdzono, iż następuje przesuwanie maksimów z temperaturą grzania. Widoczne przesunięcia są typowe dla procesów aktywowanych termicznie.



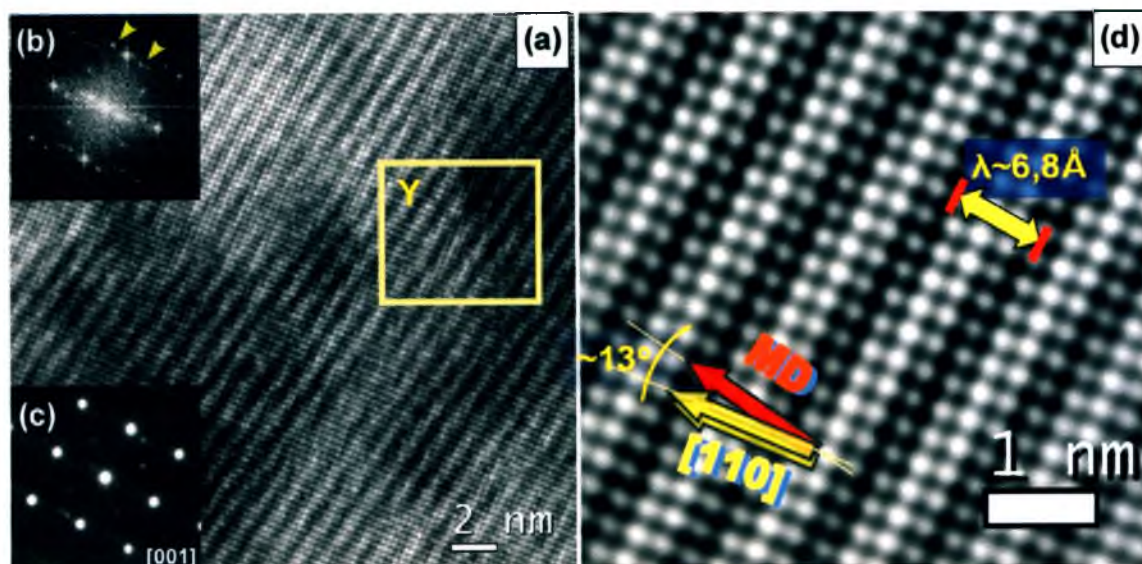
Rys. 37. Znormalizowane krzywe namagnesowania w funkcji temperatury dla stopu 2 poddanego przesycaaniu z 1100°C, wykonane przy wzrastających prędkościach grzania odpowiednio 3, 5, 8 i 10 K/min.

Zastosowanie metody Kissingera ciągłego grzania linowego [83], pozwoliło na oszacowanie energii aktywacji procesu związanego z pierwszym maksimum na ok. 1.2 eV. Tak niska energia aktywacji dla temperatury 350°C występuje w przypadku procesów wakansyjnych. Jednak nie można wykluczyć również, że następuje wydzielanie metastabilnej fazy. W efekcie przesycaania obserwuje się także dodatkowe efekty ujawniające się w badaniach przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Obserwacje prowadzone w mikroobszarach w kierunkach osi pasa [001] i [111] wykazały, że w fazie martenzytycznej jak i macierzystej oprócz refleksów głównych, na elektronogramach występują dodatkowe refleksy tzw

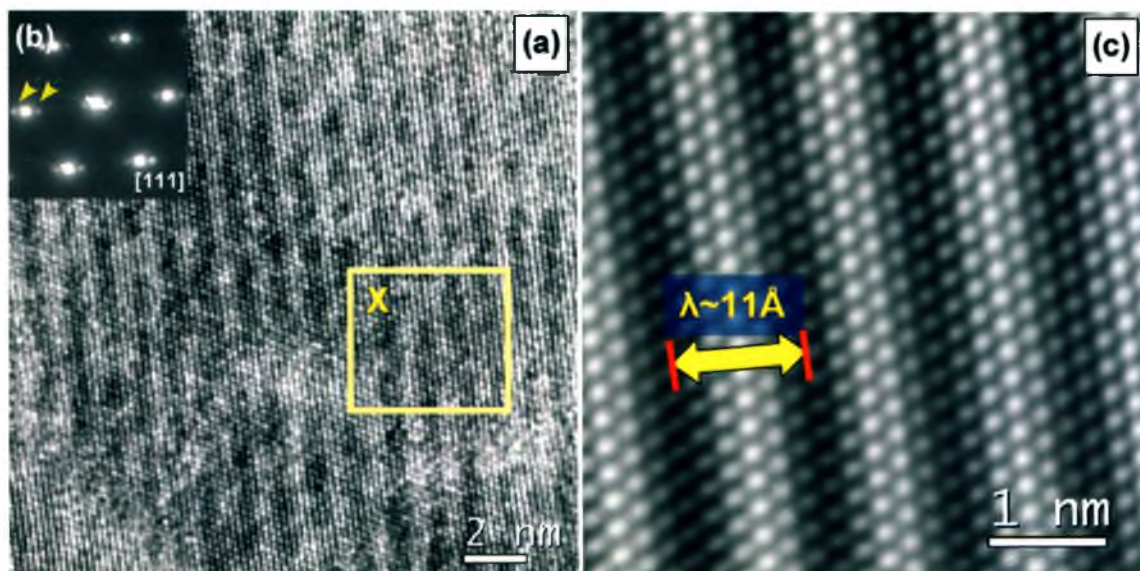
„refleksy satelitarne”(Rys. 38b, Rys 39d). Obecność tego typu efektów jest związana z występowaniem w badanym materiale tzw. „modulacji strukturalnej”. Modulacja strukturalna ma najczęściej charakter:

- przemieszczeniowy - następuje okresowe przemieszczenie określonych atomów wzdłuż uprzywilejowanych kierunków w sieci krystalicznej,
- procesu uporządkowania – dane pozycje w sieci krystalicznej obsadzone są w ściśle określony okresowy sposób [84].

Elektrony rozpraszane na okresowym układzie wpływają na wystąpienie dodatkowych refleksów na elektronogramach. Szczególnym i często obserwowanym przykładem modulacji jest nadstruktura. W sposób wyraźny modulacja widoczna jest na obrazach z wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej (Rys. 38a, Rys. 39a). W badanym materiale, rzut wektora modulacji jest odchyłony od kierunku [110] o ok. 13° (Rys. 38d). Natomiast rzut wektora modulacji na płaszczyznę [001] wynosi ok. 6.8 \AA . Długość fali modulacji w kierunku [111] wynosi ok. 11 \AA (Rys. 39c). Występowanie modulacji w przesycanych stopach może być tłumaczone tym, iż w trakcie przesycania dochodzi do zamrożenia stanu wysokotemperaturowego. Jednak proces nie jest natychmiastowy i w trakcie jego trwania następuje szereg zjawisk mających charakter dyfuzyjny.

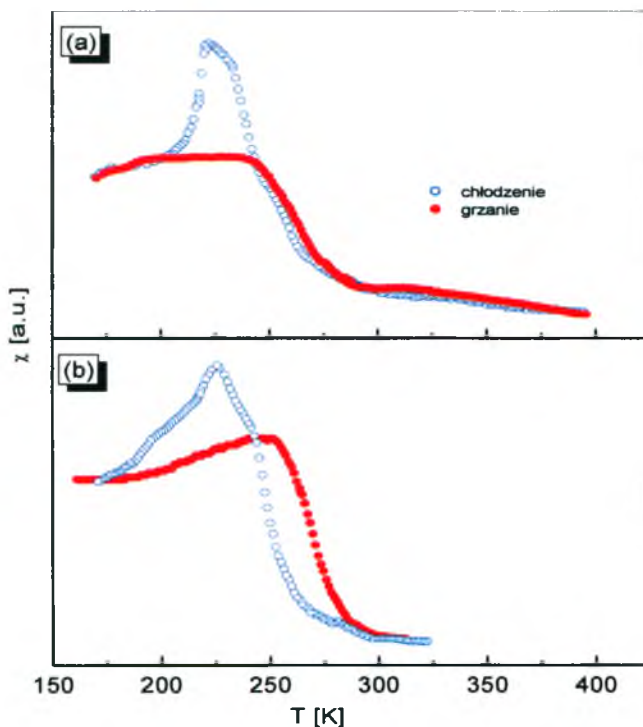


Rys. 38. Obraz wysokorozdzielczy (HREM) przedstawiający modulację w martenzycie w kierunku [001](a), FFT (b), elektronogram eksperymentalny (c), powiększenie obszaru Y (c).



Rys. 39. Obraz wysokorozdzielczy (HREM) przedstawiający modulację w martenzycie w kierunku $[111]$ (a), elektronogram eksperymentalny (b), powiększenie obszaru X (c).

Układ próbując dojść do stanu równowagi termodynamicznej wymusza taką konfigurację chemiczną i obsadzeniową, która będzie najkorzystniejsza energetycznie. Z uwagi na obecność nierównowagowych wakansów, proces ten może prowadzić do występowania modulacji mieszanej mającej zarówno charakter przemieszczeniowy jak i obsadzeniowy. Interpretacja tych efektów jest na tyle skomplikowana, że do tej pory nie opracowano modelu teoretycznego, który pozwoliłby na pełny opis struktury modulowanej występującej w stopach Co-Ni-Ga. W związku z wystąpieniem w stopach poddanych przesycaniu struktur modulowanych, w celu określenia stabilności fazy martenzytycznej przeprowadzono badania wpływu cyklowania termicznego na temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej. W tym celu na próbkach po przesycaniu wykonano odpowiednio 30 i 100 cykli termicznych w zakresie temperatur od -150°C do 100°C . Następnie próbki te poddano badaniom podatności magnetycznej χ w funkcji temperatury. Dodatkowo w celu weryfikacji wyników przeprowadzono standardowe badania metodą DSC.

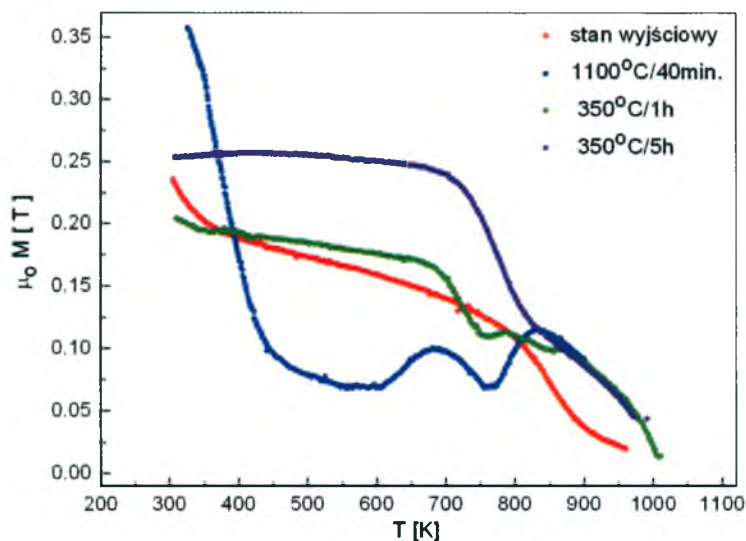


Rys. 40. Zależność $\chi = \chi(T)$ podatności magnetycznej od temperatury dla stopu 1: w stanie po przesycaeniu (a), po 100 cyklach przemiany martenzytycznej.

Wyniki uzyskane przy pomocy tych dwóch metod charakteryzowały się dużą zgodnością. Na Rys. 40 przedstawione zostały krzywe zależności $\chi = \chi(T)$ podatności magnetycznej od temperatury wykonane dla stopu 1: w stanie po przesycaeniu (Rys. 40a) oraz po 100 cyklach przemiany martenzytycznej (Rys. 40b). Jak wynika z przeprowadzonych badań, cyklowanie termiczne w zakresie temperatur $-150 \div 100^{\circ}\text{C}$ nie powoduje istotnych przesunięć temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej jak i magnetycznej. Można zatem stwierdzić, iż mimo wystąpienia po przesycaeniu struktur modulowanych stop Co-Ni-Ga w podanym zakresie temperatur jest stabilny ze względu na przemianę martenzytyczną.

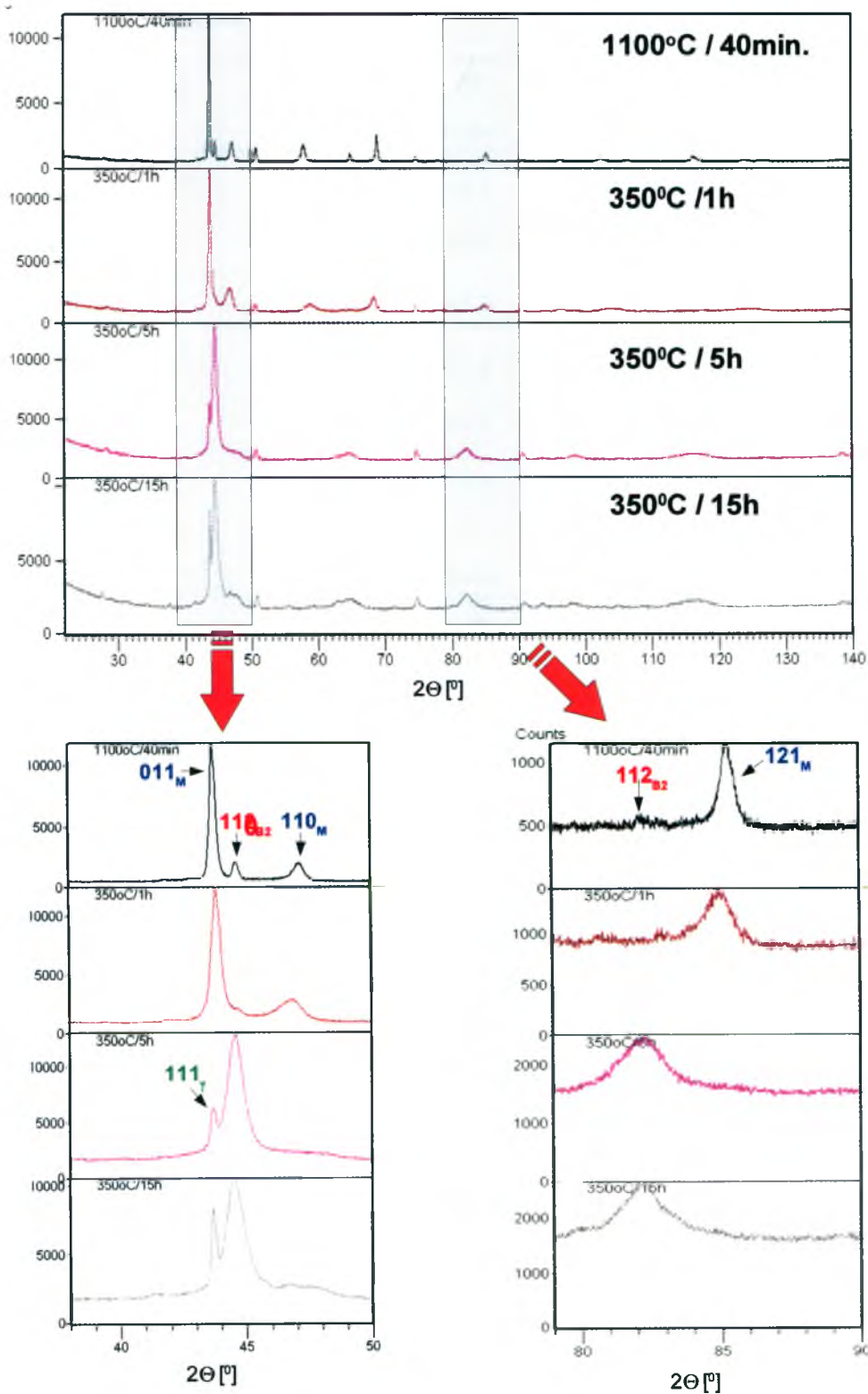
9.2.3. Starzenie stopu Co-Ni-Ga

W związku z przedstawionymi hipotezami dotyczącymi występowania charakterystycznego układu maksimów na krzywych namagnesowania w funkcji temperatury dla stopów poddanych przesycaeniu, przeprowadzono starzenie w funkcji czasu w temperaturze zbliżonej do pozycji pierwszego maksimum.



Rys. 41. Zależność magnetyzacji w funkcji temperatury dla stopu 3 w stanie: wyjściowym, po przesycaniu z 1100°C oraz po starzeniu w $T = 350^{\circ}\text{C}$.

Jak wynika z Rys. 41 dla stopów przesycanych z 1100°C , a następnie starzonych w temp. 350°C przez 1 godz., 5 godz., oraz 15 godz. następuje wzrost wartości namagnesowania z czasem starzenia. Dodatkowo dla lepszego zobrazowania ewolucji magnetycznej układu na wykres naniesiono krzywą charakterystyczną dla stanu wyjściowego. Dla większości stopów, namagnesowanie równe co do wartości namagnesowaniu wyjściowemu zostaje osiągnięte po godzinnym starzeniu. Dalsze starzenie (5h) powoduje zwiększenie wartości namagnesowania, zanik obydwu maksimumów oraz powrót do układu krzywej charakterystycznego dla stanu wyjściowego. W wyniku starzenia następuje przesunięcie przemiany martenzytycznej w kierunku niższych temperatur (po ok. 1 godz.), aż do całkowitego jej zaniku, co ma miejsce po 5 godzinnym starzeniu. Potwierdzają to wyniki badań rentgenowskich. Na dyfraktogramach widoczny jest stopniowy zanik refleksów od martenzytu oraz wzrost intensywności refleksów od fazy macierzystej wraz z czasem starzenia (Rys. 42). Badania składu chemicznego faz występujących w starzonych stopach prowadzone metodą EDS (Tabela 7), nie wykazały istotnych zmian w stosunku do stanu po przesycaniu z temp. 1100°C , które mogą być przyczyną przesuwania się temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej w kierunku niższych wartości.



Rys. 42. Dyfraktogramy rentgenowskie wykonane dla przesyconego stopu 3 poddanego starzeniu w 350°C przez 1 godz., 5 godz. oraz 15 godz.

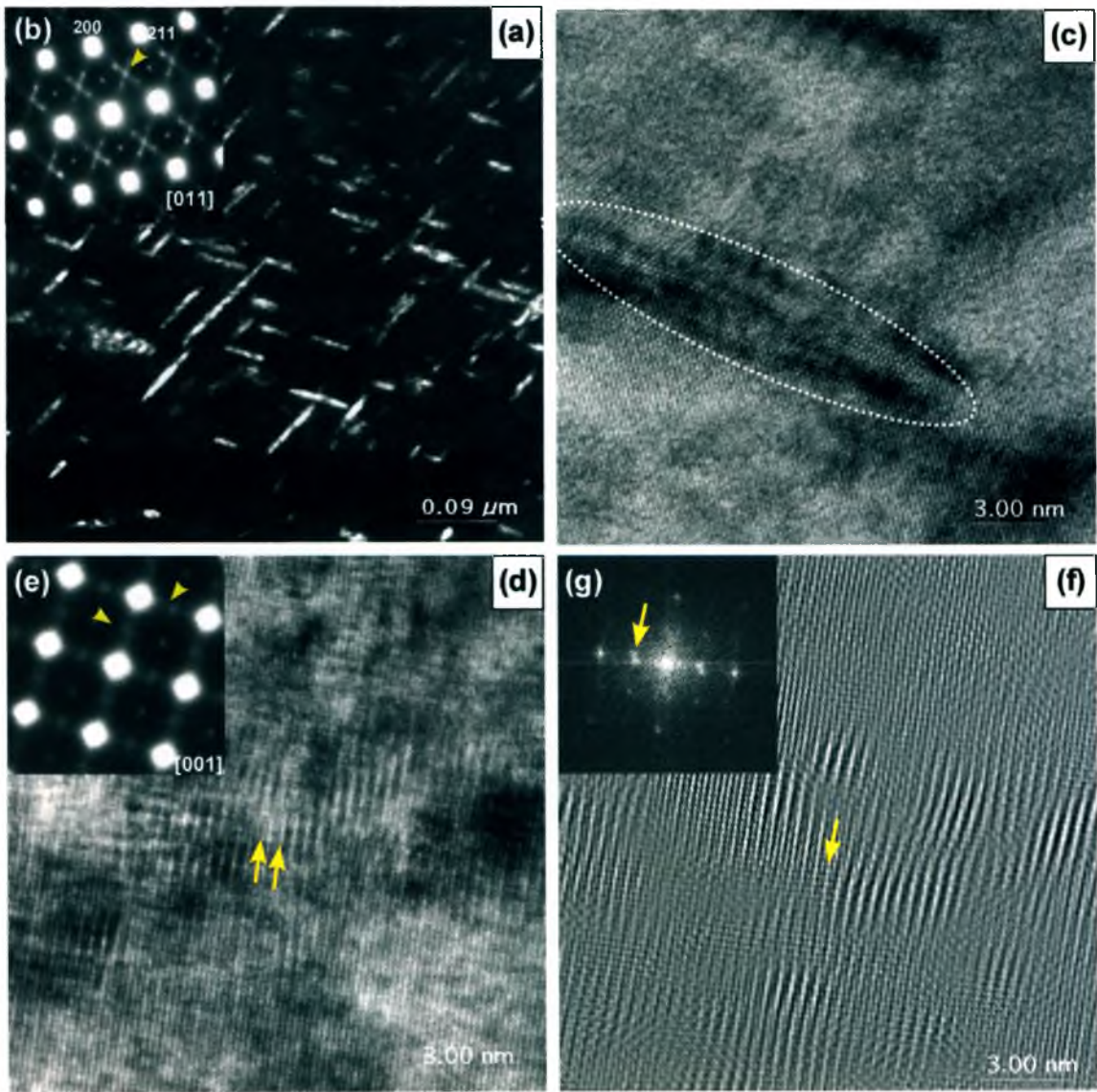
Tabela 7. Składy chemiczne faz wykonane dla stopów 1, 3 i 5 poddanych starzeniu w 350°C.

stop 5		Co	Ni	Ga	
		[%at.]	[%at.]	[%at.]	e/a
Osnowa	1100°C/40min	48.2	22.3	29.5	7.46
	350°C/5h	48.2	22.6	29.2	7.47
	350°C/15h	48.5	21.9	29.5	7.45
Faza γ	1100°C/40min	61.6	18.7	19.7	8.01
	350°C/5h	61.7	18.9	19.3	8.03
	350°C/15h	62.0	18.5	19.6	8.01
stop 1		Co	Ni	Ga	
		[%at.]	[%at.]	[%at.]	e/a
Osnowa	1100°C/40min	47.3	23.3	29.3	7.47
	350°C/5h	46.9	23.8	29.3	7.48
	350°C/15h	47.3	23.1	29.7	7.45
Faza γ	1100°C/40min	60.4	19.9	19.7	8.01
	350°C/5h	60.5	20.0	19.5	8.03
	350°C/15h	60.7	19.4	19.8	8.00
stop 3		Co	Ni	Ga	
		[%at.]	[%at.]	[%at.]	e/a
Osnowa	1100°C/40min	48.5	22.1	29.4	7.46
	350°C/5h	48.0	22.6	29.4	7.46
	350°C/15h	48.5	21.9	29.5	7.45
Faza γ	1100°C/40min	61.6	18.7	19.7	8.00
	350°C/5h	61.2	19.2	19.5	8.02
	350°C/15h	61.9	18.4	19.7	8.0

Wydaje się, że najbardziej prawdopodobne jest, że zanik przemiany martenzytycznej w obserwowalnym zakresie temperatur związany jest z jednym z dwóch procesów:

- (a) aktywowaną w temperaturze ok. 350°C migracją nierównowagowych wakansów “zamrożonych” w efekcie przesycania z temperatury 1100°C. Dyfuzja nierównowagowych wakansów w materiale może prowadzić do ich grupowania się oraz powstawania np. pętli dyslokacyjnych, które mogą blokować przemianę martenzytyczną,
- (b) tworzeniem metastabilnej fazy o dużej dyspersji cząstek, dla których rozmiar pojedynczej cząstki jest mniejszy niż kilka nm, co uniemożliwia jej jednoznaczną rentgenowską identyfikację.

W celu weryfikacji tej hipotezy starzone stopy poddano badaniom przy użyciu metod transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Jak wykazały badania w trakcie starzenia stopów poddanych przesycaniu, następuje wydzielanie cząstek drugiej fazy z osnowy (*Rys. 43a*). Wydzielenia o widocznym wydłużonym kształcie, szerokości rzędu kilku nm i długości dochodzącej do kilkudziesięciu nm rozmieszczone są dyspersyjnie w całej objętości. *Rys. 43c* przedstawia obraz wysokorozdzielczy pojedynczego wydzielenia. Na elektronogramach eksperymentalnych (*Rys. 43b,e*) otrzymanych odpowiednio w kierunkach osi pasa [011] i [001] widoczne są dodatkowe refleksy pochodzące od wydzieleni. Liczba wydzielanych cząstek rośnie wraz z czasem starzenia, co początkowo powoduje obniżenie temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej i w efekcie prowadzi do całkowitego zaniku przemiany martenzytycznej (*Rys. 42*).

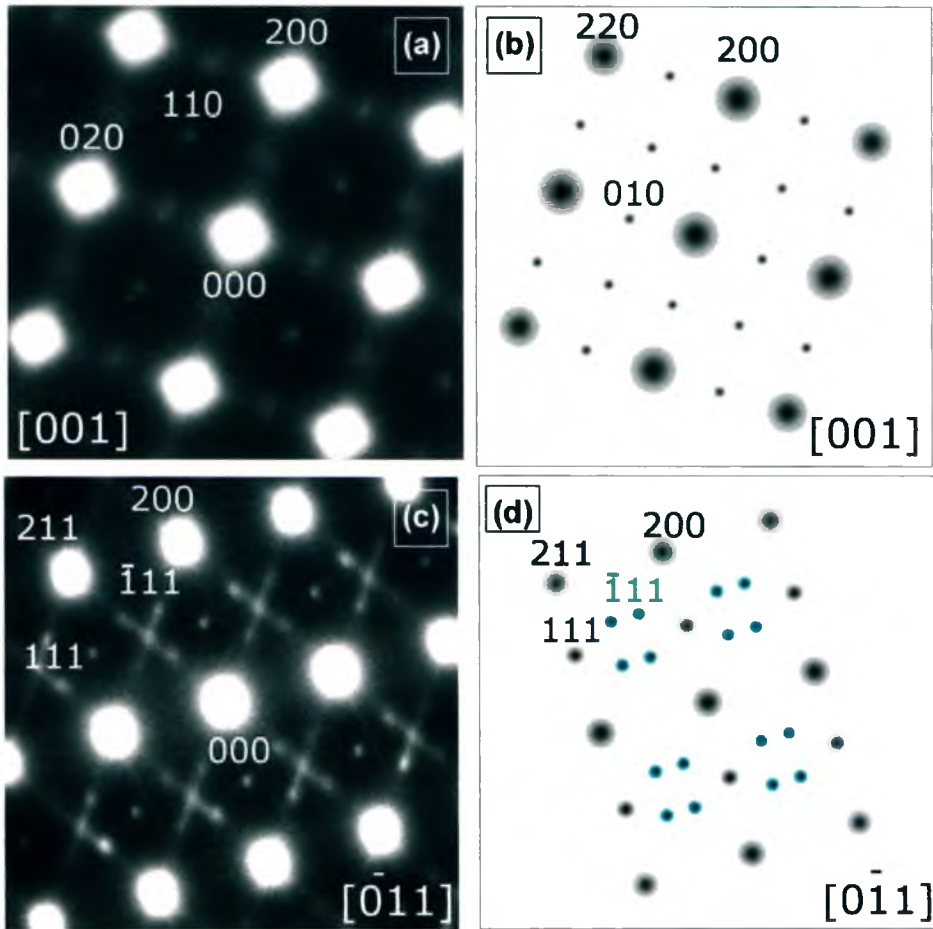


Rys. 43. Obrazy TEM uzyskane w polu ciemnym mikrostruktury starzonego stopu (a) elektronogramy eksperymentalne (b,e) oraz obrazy wysokorozdzielcze (c,d,f) otrzymane odpowiednio w kierunkach $[011]$ i $[001]$.

Analiza obrazów wysokorozdzielczych (HREM) oraz przeprowadzone symulacje elektronogramów punktowych wykazały, że dodatkowe refleksy pochodzą od wydzieleni uporządkowanej fazy γ (a,b) o strukturze sieci typu $L1_2$. Na Rys. 43d,f żółtymi strzałkami oznaczono charakterystyczne dla tego typu struktury płaszczyzny $\{010\}$. Wykazano, iż wydzielenia są związane następującymi relacjami krystalograficznymi z osnową:

$$\begin{aligned}
 (\bar{1}\bar{1}1)_\beta \parallel (\bar{1}\bar{1}1)_\gamma, & \text{ płaszczyzny równoległe,} \\
 [0\bar{1}1]_\beta \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_\gamma, & \text{ kierunki równoległe.}
 \end{aligned}$$

Dla tak przyjętego modelu elektronogramy eksperymentalny (Rys. 44c) oraz symulowany (Rys. 44d) dla kierunku osi pasa $[0\bar{1}1]$ wykazują dużą zgodność.



Rys. 44. Elektronogramy eksperymentalne (a,c) oraz symulowane (b,d) wykonane w orientacji odpowiednio $[001]$ i $[0\bar{1}1]$.

W związku z powyższym można stwierdzić, że podczas starzenia przesyconego z 1100°C stopu następuje wydzielanie z przesyconej fazy β (fazy macierzystej - B2) nanocząstek uporządkowanej fazy γ o sieci typu $L1_2$. Wydzielanie bogatej w Co fazy powoduje lokalne zubożenie osnowy w Co przez co następuje obniżenie stężenia elektronowego osnowy. Z czasem starzenia rośnie liczba wydzielanych cząstek. Prowadzi to, do przesunięcia temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznych w kierunku niższych wartości, a nawet do całkowitego jej zaniku.

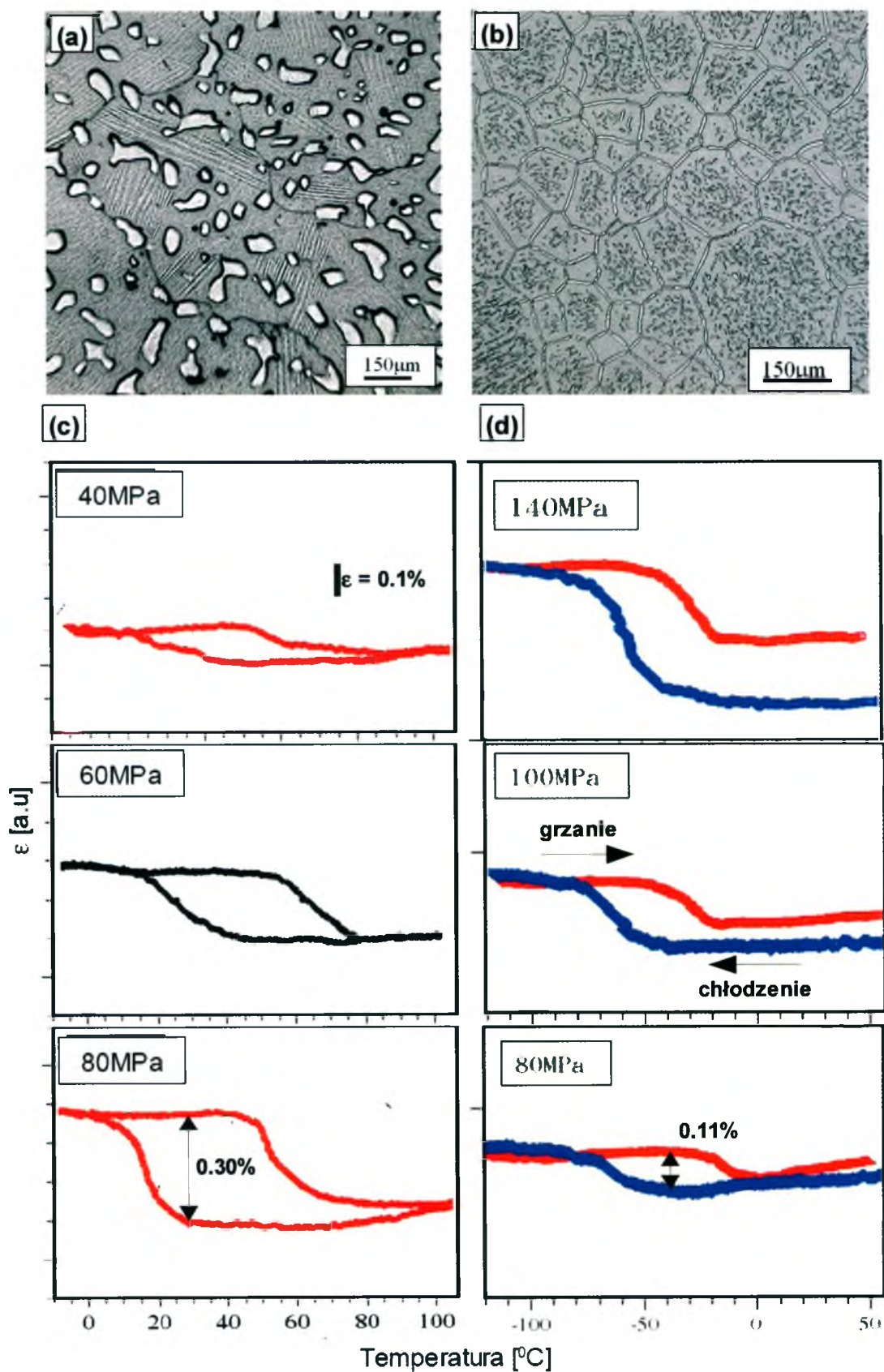
9.3. Wpływ fazy γ na własności stopów Co-Ni-Ga

W rozdziale tym przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące wpływu fazy γ na własności dwufazowych polikrystalicznych stopów Co-Ni-Ga. Szczególną uwagę poświęcono analizie wpływu:

- wielkości i rozmieszczenia wydzieleni na odkształcenie towarzyszące przemianie martenzytycznej,
- ilości fazy γ w stopie na wybrane własności mechaniczne i magnetyczne,
- mikrostruktury stopu na własności mechaniczne,
- wydzieleni fazy γ na objętość materiału zdolną do przemiany martenzytycznej,
- odkształcania na strukturę stopu Co-Ni-Ga,
- orientacji na anizotropię własności mechanicznych.

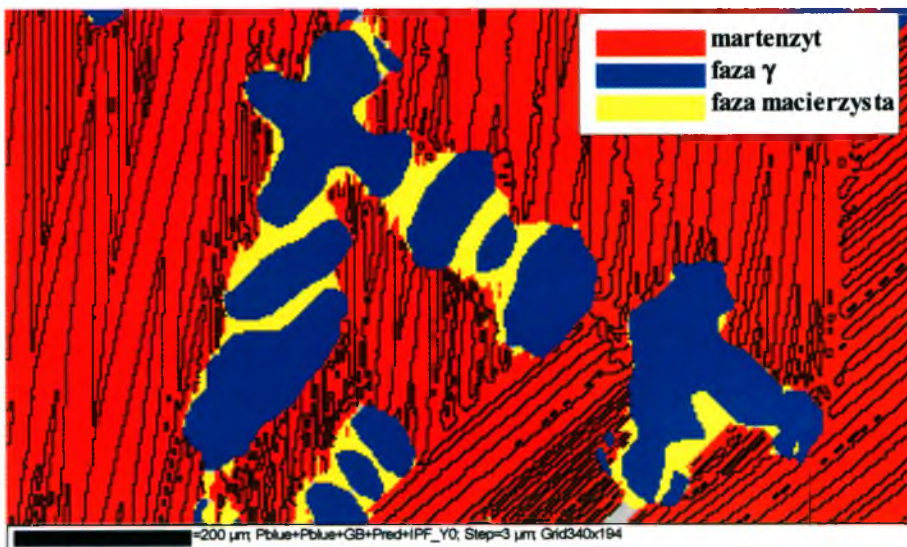
9.3.1. Faza γ a przemiana martenzytyczna

Z aplikacyjnego punktu widzenia interesujące jest określenie wartości odkształcenia towarzyszącego przemianie martenzytycznej, parametru mylnie nazywanego też przez niektórych autorów "*parametrem odzysku kształtu*". Do badań wybrano stopy 1 i 5 będące w temperaturze pokojowej odpowiednio w stanie fazy macierzystej i martenzytycznej. Z uwagi na to, iż stopy te charakteryzują się znacząco różną mikrostrukturą (*Rys. 45a,b*), możliwe było określenie wpływu wielkości i rozmieszczenia wydzieleni na odkształcenie towarzyszące przemianie martenzytycznej. W tym celu wykonano badania odkształcenia w funkcji temperatury przy stałym naprężeniu w zakresie od 0 ÷ 140 MPa (*Rys. 45c,d*). Eksperymenty realizowane były na dylatometrze własnej konstrukcji posiadającym elektroniczne sterowanie temperaturą oraz cyfrową rejestrację danych.



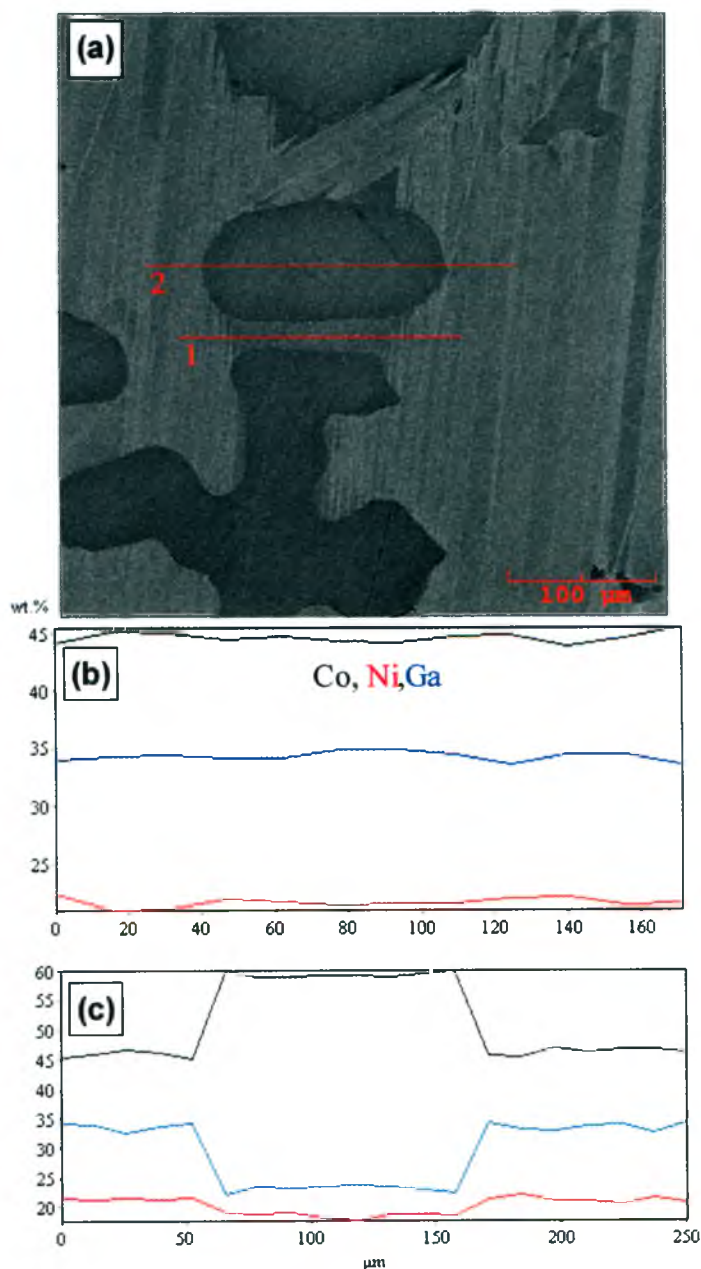
Rys. 45. Mikrostruktura stopu 5 (a) i stopu 1 (b) oraz krzywe odkształcenia w funkcji temperatury przy stałym naprężeniu (c,d).

Badania wykazały, że obecność silnie dyspersyjnych wydzieleni fazy γ wewnątrz ziarn oraz wydzielanie fazy γ na granicach ziarn powoduje obniżenie maksymalnych wartości odkształcania towarzyszącego przemianie martenzytycznej z 0.3% do 0.11% [82]. Małe cząstki wydzieleni stają się przeszkodami na drodze procesu tworzenia i rozrostu płytek martenzytu [85]. W obu przypadkach odkształcenie plastyczne osiągnięto dla wartości przyłożonych naprężeń powyżej 80 MPa. Faza γ będąc pożądaną w stopie z uwagi na znaczne prawdopodobieństwo poprawy plastyczności, może wpływać także na obniżenie wartości odkształcania towarzyszącego przemianie martenzytycznej. W przypadku stopów dwufazowych, faza γ w naturalny sposób wpływa na zmniejszenie efektywnej objętości austenitu, który jest “zdolny” do przemiany martenzytycznej. Ponadto badania wykonane przy wykorzystaniu metody EBSD (Electron Backscattered Diffraction) wykazały, że między blisko leżącymi wydzieleniami oraz wokół wydzieleni znajdują się obszary nieprzemienionego austenitu (Rys. 46). Kolorami czerwonym, niebieskim oraz żółtym oznaczono poszczególne fazy występujące w stopie, odpowiednio martenzyt, fazę γ oraz fazę macierzystą.



Rys. 46. Obraz fazowy stopu 5 wykonany przy pomocy techniki EBSD.

Występowanie nieprzemienionych obszarów między i wokół wydzieleni w dalszym stopniu obniża objętość obszaru “czynnego” uczestniczącego w przemianie. Obszary te, w tym wypadku nie dają wkładu do makroskopowego odkształcenia towarzyszącego przemianie. Dla stopu 5 przedstawionego na Rys. 46, udział nieprzemienionego austenitu w całej powierzchni badanej wynosi 4.9%, co jest już wartością znaczącą.



Rys. 47. Mikrofotografia analizowanego chemicznie obszaru próbki. Profil liniowy składu chemicznego wykonany: w nieprzemienionym obszarze międzywydzieleniowym (b), wzdłuż wydzielenia fazy γ (c).

Nieprzemienione obszary austenitu występujące między wydzieleniami fazy γ mogą powstawać w wyniku:

- (a) sumy przyłożonych naprężeń indukowanych przemianą martenzytyczną i polem naprężeń cząstek fazy γ , które ulegają plastycznemu odkształceniu,
- (b) zmian stężenia elektronowego w tych obszarach, co prowadzi do obniżenia temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej.

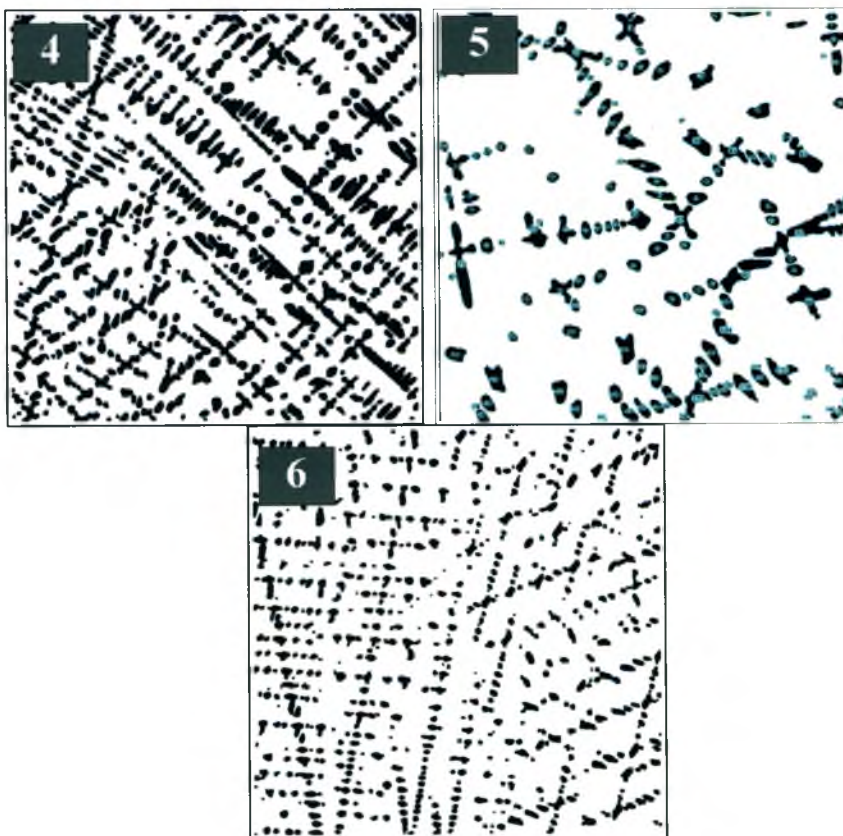
W celu wyjaśnienia przyczyny obecności nieprzemienionego austenitu w stopie Co_2NiGa materiał poddano profilowej analizie chemicznej (Rys. 47). Wykonano pomiar liniowy składu chemicznego w obszarze nieprzemienionym. Wyniki analizy przedstawia Rys. 47b. W całym zakresie badanym nie występuje znacząca zmiana składu chemicznego, która mogłaby tłumaczyć obecność austenitu między wydzieleniami fazy γ . Dodatkowo przeprowadzono analizę liniową wzdłuż wydzielenia, która jak się spodziewano wykazała wzrost zawartości Co oraz obniżenie Ni i Ga w wydzieleniu (Rys. 47c). Można stwierdzić że, jeżeli w obszarach nieprzemienionych występuje obniżenie stężenia elektronowego to jest ono minimalne i leży poza możliwościami detekcji metodą EDS.

9.3.2. Wpływ ilości fazy γ na własności stopów Co-Ni-Ga

Przeprowadzono szczegółową analizę wpływu ilości fazy γ na własności martenzytycznych stopów Co-Ni-Ga. Szczególną uwagę poświęcono korelacji udziału % fazy γ z takimi wielkościami jak wytrzymałość i odkształcenie przy ściskaniu oraz namagnesowanie nasycenia.

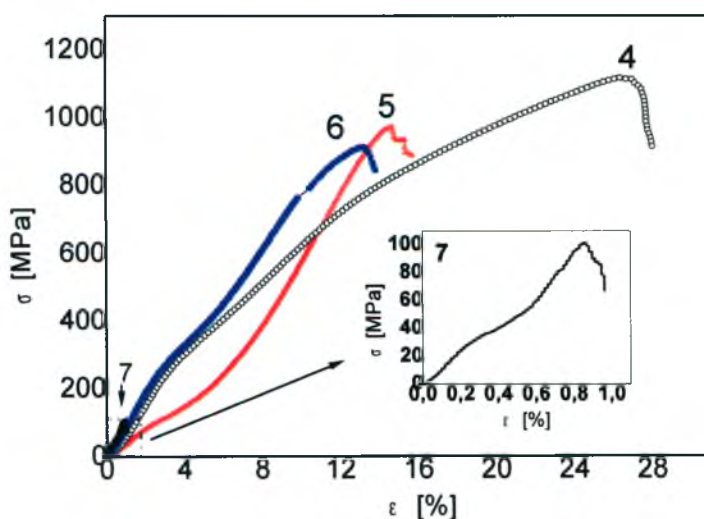
Dla określenia wpływu zawartości fazy γ w stopie na własności plastyczne i wytrzymałościowe, konieczna była realizacja trzech zadań:

- wyznaczenie ilości fazy γ w stopie Co-Ni-Ga,
- przeprowadzenie prób ściskania,
- korelacja uzyskanych wyników.



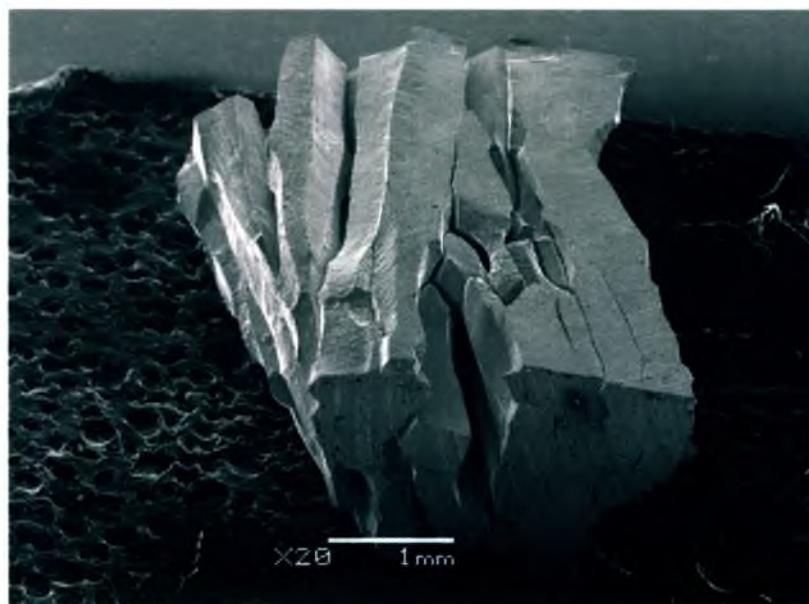
Rys. 48. Obrazy mikrostruktury stopów 4, 5 i 6 po maskowaniu.

W badaniach uwzględniono także wyniki uzyskane dla jednofazowego stopu 7 (0% γ). Do badań wybrano stopy 4, 5 i 6 charakteryzujące się w temperaturze pokojowej stanem martenzytycznym, podobną mikrostrukturą oraz różną ilością fazy γ (Rys. 48). Próby ściskania do zniszczenia prowadzono w temperaturze pokojowej. Do badań wycięto próbki prostopadłościennego o wymiarach 4 x 4 x 6 mm. Próby przeprowadzono z prędkością odkształcania 0.05 mm/min. Wyniki ściskania próbek stopu 4, 5, 6 oraz 7 przedstawiono na Rys. 49. Zgodnie z przewidywaniami jednofazowy stop 7 okazał się najbardziej kruchy. Maksymalne odkształcenie przy ściskaniu dla tego stopu wyniosło 0.8% przy naprężeniu 101 MPa.



Rys. 49. Krzywe ściskania stopów 4, 5, 6 i 7.

W trakcie ściskania stopu 7 następowało kruche pękanie na granicach ziarn kolumnowych (Rys. 50). Analiza składu chemicznego w obszarze granic ziarn nie wykazała istotnych zmian w zawartości węgla i tlenu, pierwiastków, które w bezpośredni sposób mogą być przyczyną kruchego pękania [86]. Z uwagi na gruboziarnisty charakter materiału badań niemożliwe było zastosowanie np. rentgenowskich metod ilościowych [87,88,89,90,91]. Dlatego też, do wyznaczenia ilości fazy γ w badanych stopach zastosowano metody metalograficznej analizy obrazów.



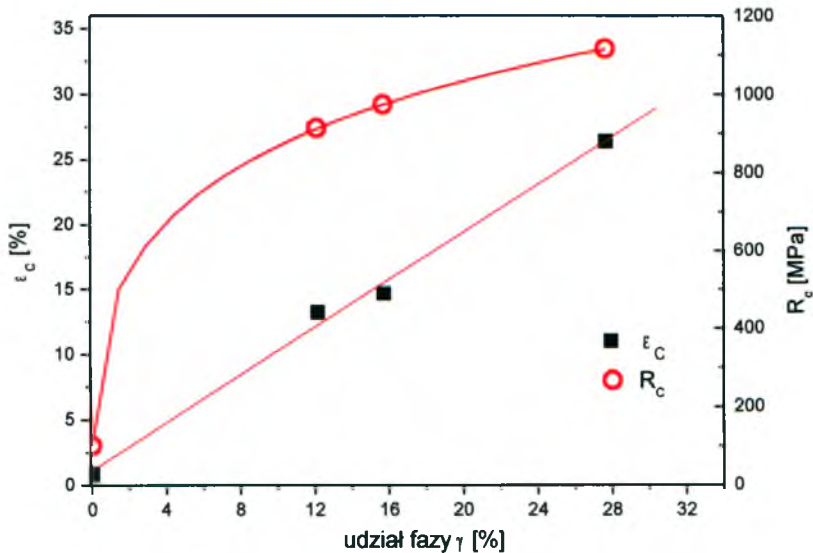
Rys. 50. Stop 7 po próbie ściskania.

Wyniki analizy ilościowej fazy γ w badanych stopach w funkcji maksymalnego odkształcenia ϵ_c oraz wytrzymałości przy ściskaniu R_c zestawiono w Tabeli 8.

Tabela 8. Maksymalne wartości odkształceń i wytrzymałości przy ściskaniu w funkcji udziału % fazy γ dla stopów 4, 5, 6 i 7.

Stop	%fazy γ	ϵ_c [%]	R_c [MPa]
stop 7	0	0.8	101
stop 6	12.2	13.2	911
stop 5	15.7	14.7	972
stop 4	27.7	26.4	1115

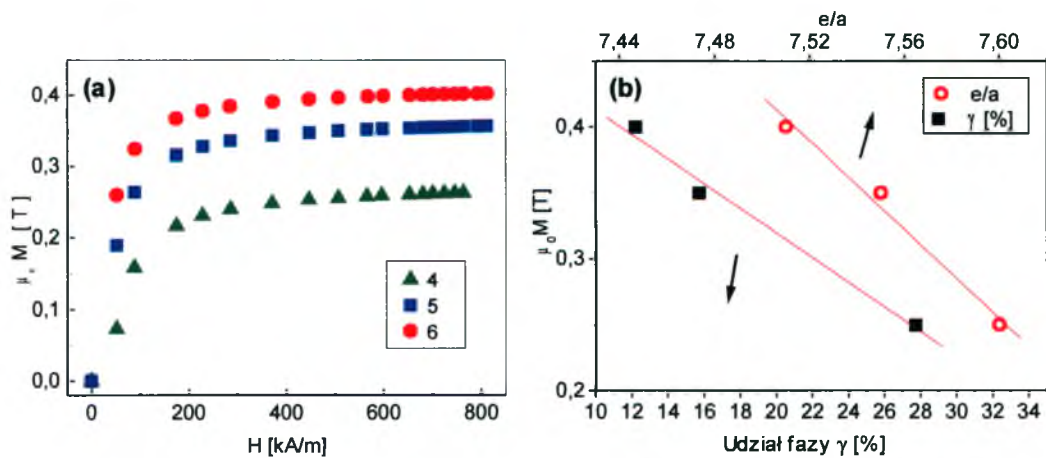
Uzyskane wyniki w postaci wykresów przedstawiono na Rys. 51. Wartość maksymalnego odkształcenia przy ściskaniu niemal liniowo rośnie wraz ze wzrostem zawartości % fazy γ w stopie i osiąga ponad 26% dla stopu 4, w którym zawartość fazy γ wynosi ok. 28%.



Rys. 51. Zależności maksymalnego odkształcenia (ϵ_c) oraz wytrzymałości (R_c) przy ściskaniu od ilości fazy γ w stopie.

Pomimo tego, że wytrzymałość na ściskanie, nie może być opisana liniowo, wykazuje wyraźną szybkozmienną tendencję wzrostową wraz ze zwiększaniem zawartości fazy γ w stopie. Maksymalną wartość wytrzymałości na ściskanie, która wynosiła ponad 1.1 GPa, uzyskano także dla stopu 4.

Przeprowadzono również próbę korelacji wartości namagnesowania nasycenia w funkcji zawartości % fazy γ w stopie. W tym przypadku występuje spadek wartości namagnesowania nasycenia wraz ze wzrostem zawartości fazy γ z 0.4 T do 0.26 T (Rys. 52a,b) [86].

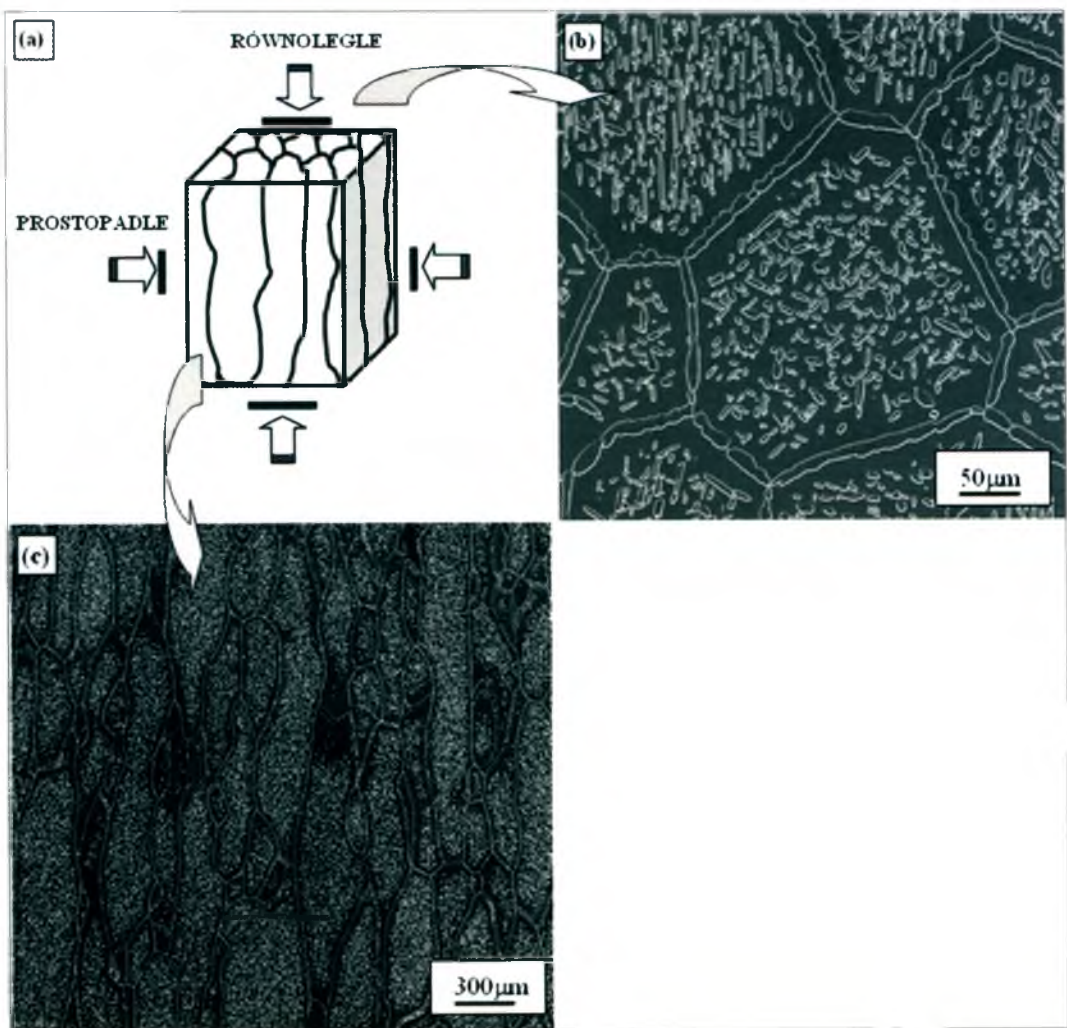


Rys. 52. Zależność: namagnesowania w funkcji pola magnetycznego (a), namagnesowania nasycenia w funkcji ilości fazy γ (b).

Zmiana namagnesowania związana jest także z różną wartością stężenia elektronowego w badanych stopach. Wraz ze wzrostem stężenia elektronowego następuje spadek namagnesowania nasycenia (Rys. 52b). Taka tendencja została również potwierdzona w pracy [70].

9.3.3. Wpływ orientacji ziarn na własności mechaniczne

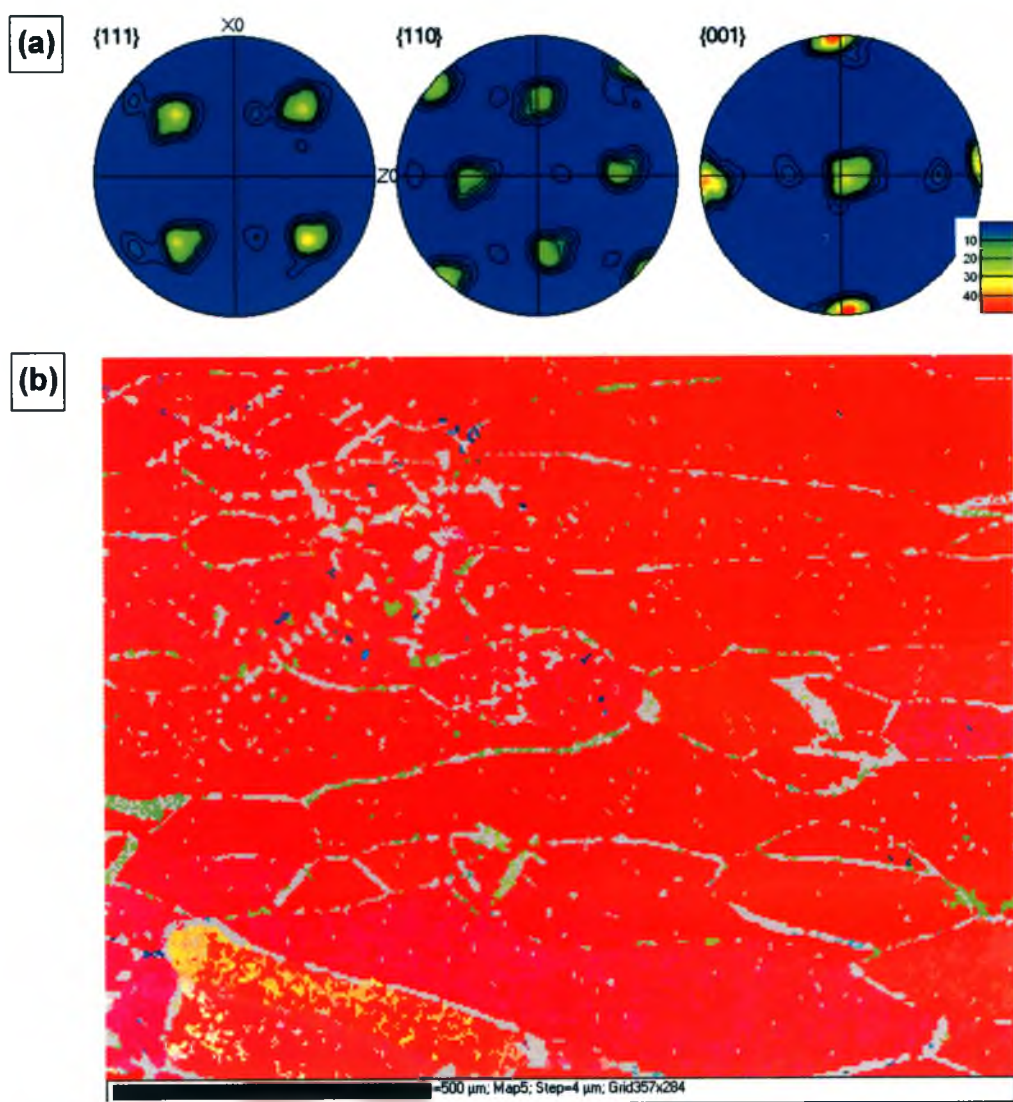
W przypadku stopów 1, 2, 3 i 7 obserwowano klasyczną mikrostrukturę wlewka. Krystalizacja następowała w kierunku od ścianek do środka wlewka. Widoczne były dwa obszary: dużych ziarn kolumnowych rozchodzących się w kierunku promieniowym do osi wlewka oraz obszar ziarn równomiernych znajdujący się w centralnej części wlewka. Poprzez odpowiednie wycięcie próbek do badań wytrzymałościowych możliwe było więc badanie anizotropii własności mechanicznych.



Rys. 53. Schemat procesu ściskania (a). Obrazy mikrostruktury: stopu 1 ściskanego w kierunkach równoległym (c) i prostopadłym (b) do kierunku osi ziaren.

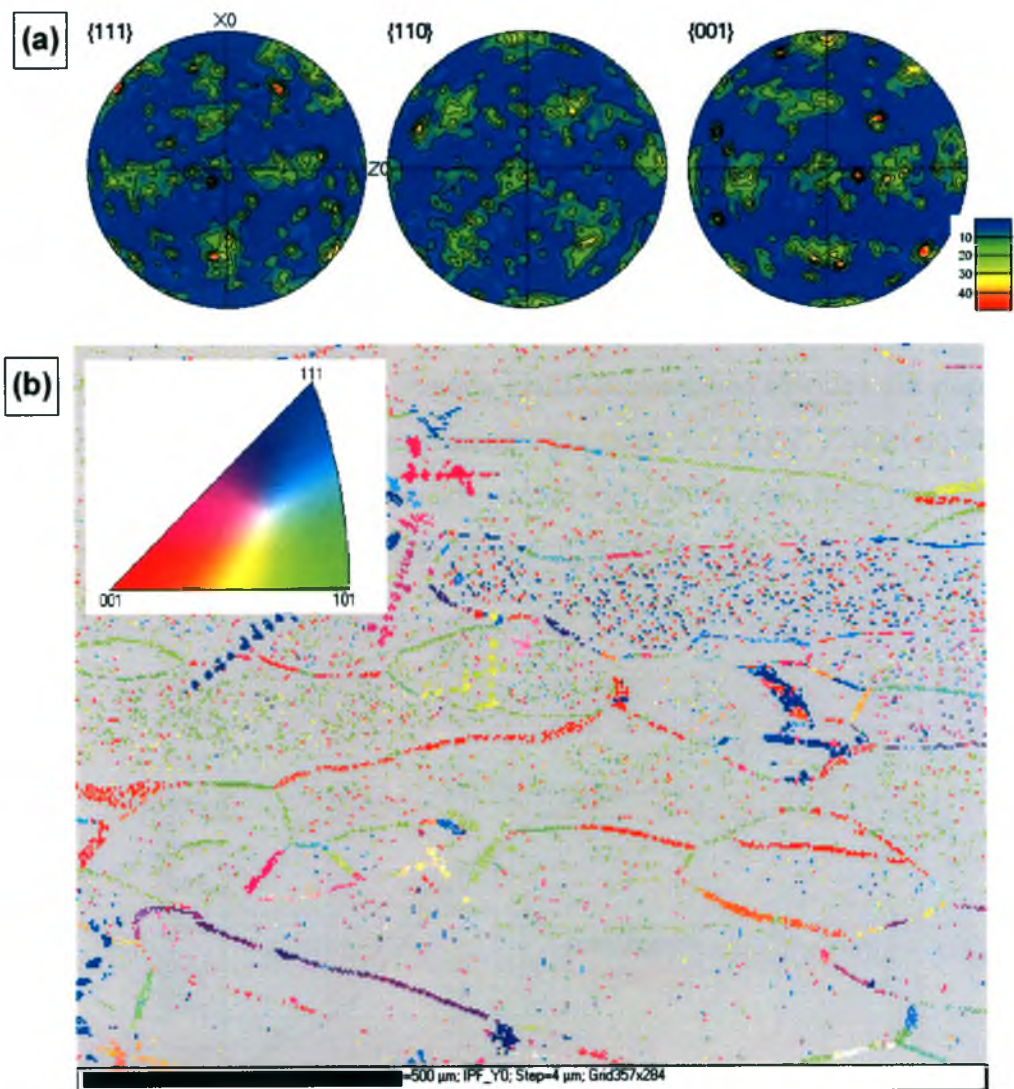
Na Rys. 53 widoczny jest schemat procesu ściskania (Rys. 53a) oraz mikrostruktura obrazująca kolumnowy charakter ziarn występujących w stopach 1, 2 i 3 (Rys. 53b,c). Ziarna charakteryzowały się różnym stopniem wydłużenia od 0.2 mm nawet do 2 mm.

Z praktycznego punktu widzenia istotne było sprawdzenie, czy badany materiał posiada teksturę i czy istnieje korelacja między kierunkiem wzrostu ziarn kolumnowych, a własnościami mechanicznymi stopów. Do tego celu zastosowano metodę dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD). Wyniki badań przedstawione zostały na Rys. 54 i 55.



Rys. 54. Figury biegunowe $\{111\}$, $\{110\}$ i $\{001\}$ wykonane dla stopu 1 (a) oraz mapa orientacji fazy macierzystej (b).

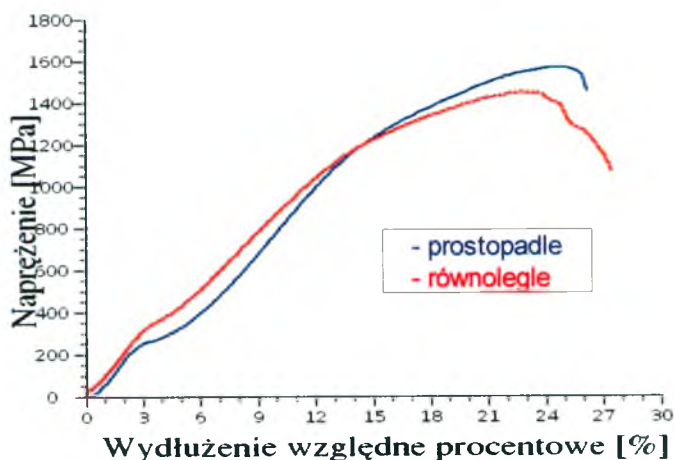
Z analizy figur biegunowych wykonanych dla fazy macierzystej wynika, że badana próbka (stop 1) posiada silną teksturę typu $\{100\}\langle 001\rangle$ (Rys. 54a). Dodatkowo przedstawiono mapę orientacji dla fazy macierzystej. Na takiej mapie kolor odpowiada konkretnej orientacji występującej w danym obszarze próbki. Jak wynika z przedstawionych danych praktycznie cały obszar badany jest koloru czerwonego, który odpowiada orientacji $[001]$, czyli w tym przypadku pokrywa się z osią horyzontalną.



Rys. 55. Figury biegunowe $\{111\}$, $\{110\}$ i $\{001\}$ dla stopu 1 (a) oraz mapa orientacji wykonana dla fazy γ (b).

W ogólności badany materiał obejmujący obszar ziarn kolumnowych powinna charakteryzować tekstura osiowa typu $\langle 001 \rangle$. Badania przeprowadzone dla stopów 2 i 3 również wykazują teksturę tego samego rodzaju, co występującą w stopie 1.

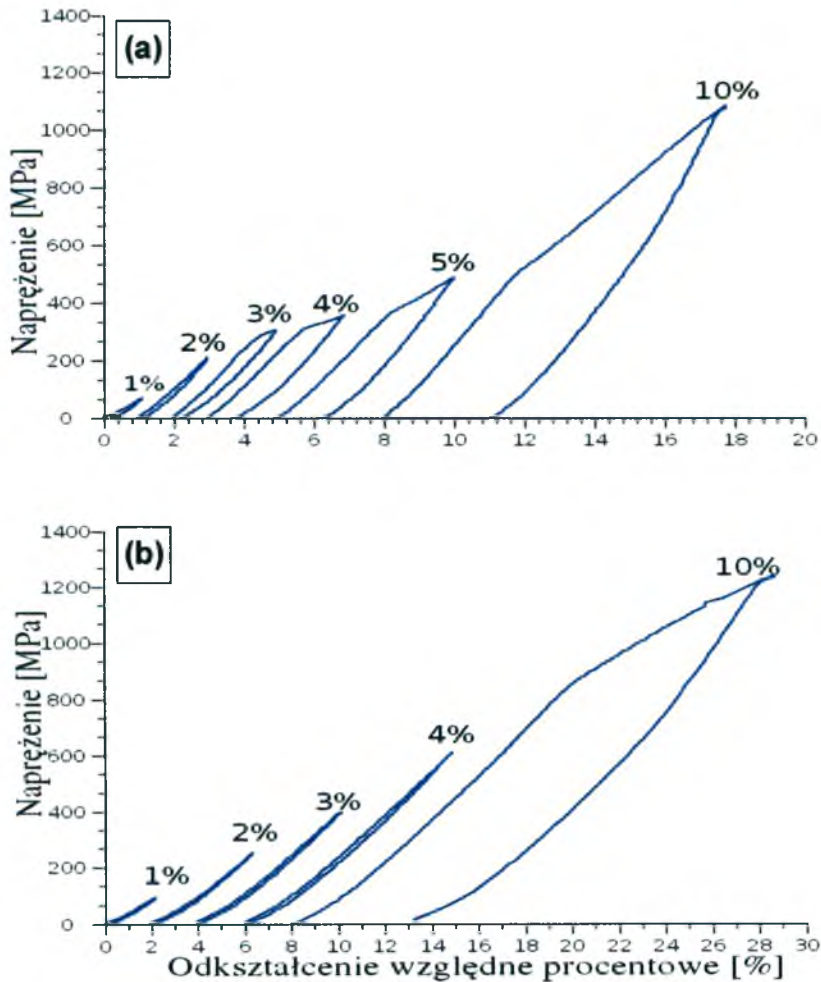
Tego samego typu rozważania przeprowadzone zostały dla fazy γ . Z analizy otrzymanych figur biegunowych wynika, że wydzielenia fazy γ nie wykazują uprzywilejowanej orientacji w makroobszarach. Szczegółowa analiza map orientacji pokazuje, że wydzielenia fazy γ nie są jednak statystycznie rozmieszczone w całej objętości próbki (Rys. 55). Występują pewne obszary uprzywilejowania. Szczególnie obejmują one wydzielenia na granicach ziarn. Zaobserwowano także, że w ramach poszczególnych ziarn, wydzielenia znajdujące się wewnątrz ziarn mają tendencje do wzrostu w tych samych kierunkach. Sumarycznie jednak nie można mówić o teksturze tych cząstek. Uprzywilejowany rozkład na granicach może wpływać na własności mechaniczne w przypadku siły działającej prostopadle lub równoległe do osi ziarn [85]. Badania orientacji metodą EBSD prowadzono również dla stopu 7. Wyniki korelowały w pełni z tymi otrzymanymi dla stopu 1, 2 czy 3. Próbki do badań mechanicznych wycięto tak aby krawędzie próbki były równoległe bądź prostopadle do kierunku ziarn kolumnowych czyli do kierunku $[001]$ (Rys. 53).



Rys. 56. Krzywe zależności naprężenia od odkształcenia względnego w próbie ściskania dla stopu 1 (równoległe i prostopadle).

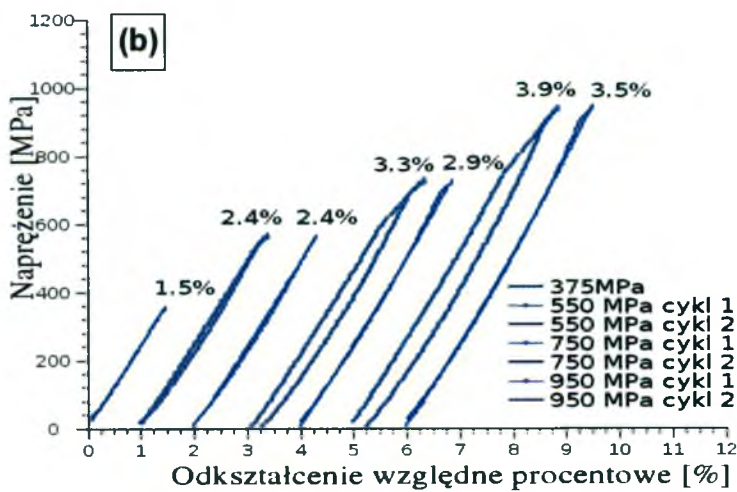
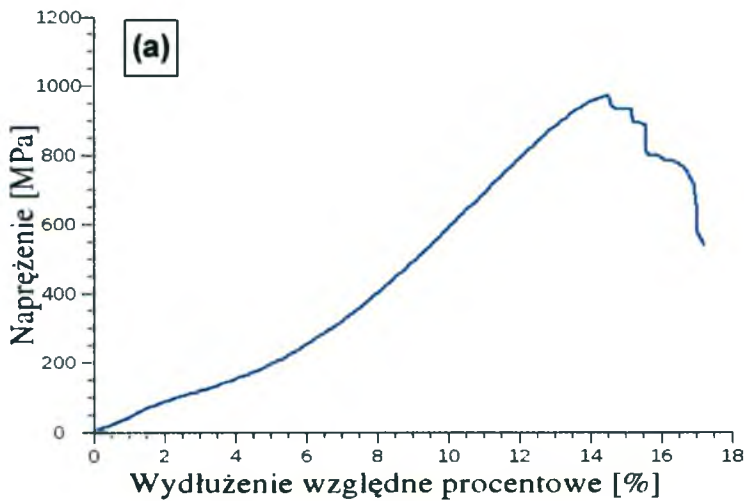
Przeprowadzone próby ściskania wykazały, że zwiększenie dyspersji wydzielań fazy γ znajdujących się wewnątrz ziarn oraz obecność fazy γ na granicach ziarn, powoduje zwiększenie plastyczności stopów. Wartość maksymalnego odkształcenia przy ściskaniu rośnie z ok. 15% (stop 5) (*Rys. 58*) do ok. 27% (stop 1) (*Rys. 56*), a wartość maksymalnego naprężenia przy ściskaniu wzrasta o ok. 50% (z 1 GPa do ok. 1.5 GPa) [85]. Wartości maksymalnego odkształcenia i naprężenia przy ściskaniu dla próbek stopu 1 zorientowanych prostopadle i równolegle względem osi ziarn (*Rys. 56*) nie różnią się zasadniczo. Różnice w uzyskiwanych wartościach naprężeń i odkształceń widoczne są w początkowym zakresie krzywych ściskania. Rysunki *57a,b* przedstawiają krzywe cyklicznego odkształcenia. Oznacza to, że do próbki przyłożono naprężenie konieczne do wywołaniażądanego odkształcenia (kolejno 1%, 2%, 3%, 4%, 5% i 10%) po czym następowało odciążenie. Widoczna jest znaczna anizotropia własności plastycznych występująca dla próbek odkształcanych równolegle (*Rys. 57a*) i prostopadle (*Rys. 57b*) do osi ziarn. Dla stopu 1 odkształcanego równolegle proces odkształcenia plastycznego zachodzi od 3%. W przypadku stopu 1 odkształcanego prostopadle, odkształcenia sprężyste występują co najmniej do wartości 4%. Brak danych pośrednich uniemożliwia jednoznaczne określenie wartości początku odkształcenia plastycznego. Niższe wartości naprężeń koniecznych do wywołania zadanego odkształcenia w początkowym zakresie krzywych ściskania, obserwowane dla próbek odkształcanych prostopadle do osi ziarn kolumnowych oraz kierunku przyłożonego naprężenia wynikają z dwóch faktów:

- obecności silnej tekstury w kierunku $\langle 001 \rangle$ (równoległym do osi ziarn kolumnowych),
- łatwiejszego odkształcania się fazy γ usytuowanej na granicach ziarn kolumnowych w sytuacji, gdy naprężenia działa prostopadle do osi ziarn a zatem i wydzielań na granicach.



Rys. 57. Krzywe cyklicznego odkształcenia wykonane dla stopu 1 prostopadle (a), równolegle (b).

Dla stopu 5 będącego w stanie martenzytycznym została przeprowadzona podobna próba, z tą różnicą, że próbkę dwukrotnie odkształcano stałym napężeniem (kolejno 375 MPa, 550 MPa, 750 MPa i 950 MPa) badając wartość odkształcenia w każdym cyklu. Takie badanie umożliwia jakościową obserwację umacniania się stopu podczas odkształcania (Rys. 58). W zakresie odkształceń sprężystych tj. do ok. 2.4%, obserwowane wartości odkształceń przy naprężeniach 375 MPa i 550 MPa dla każdego cyklu są stałe [85].

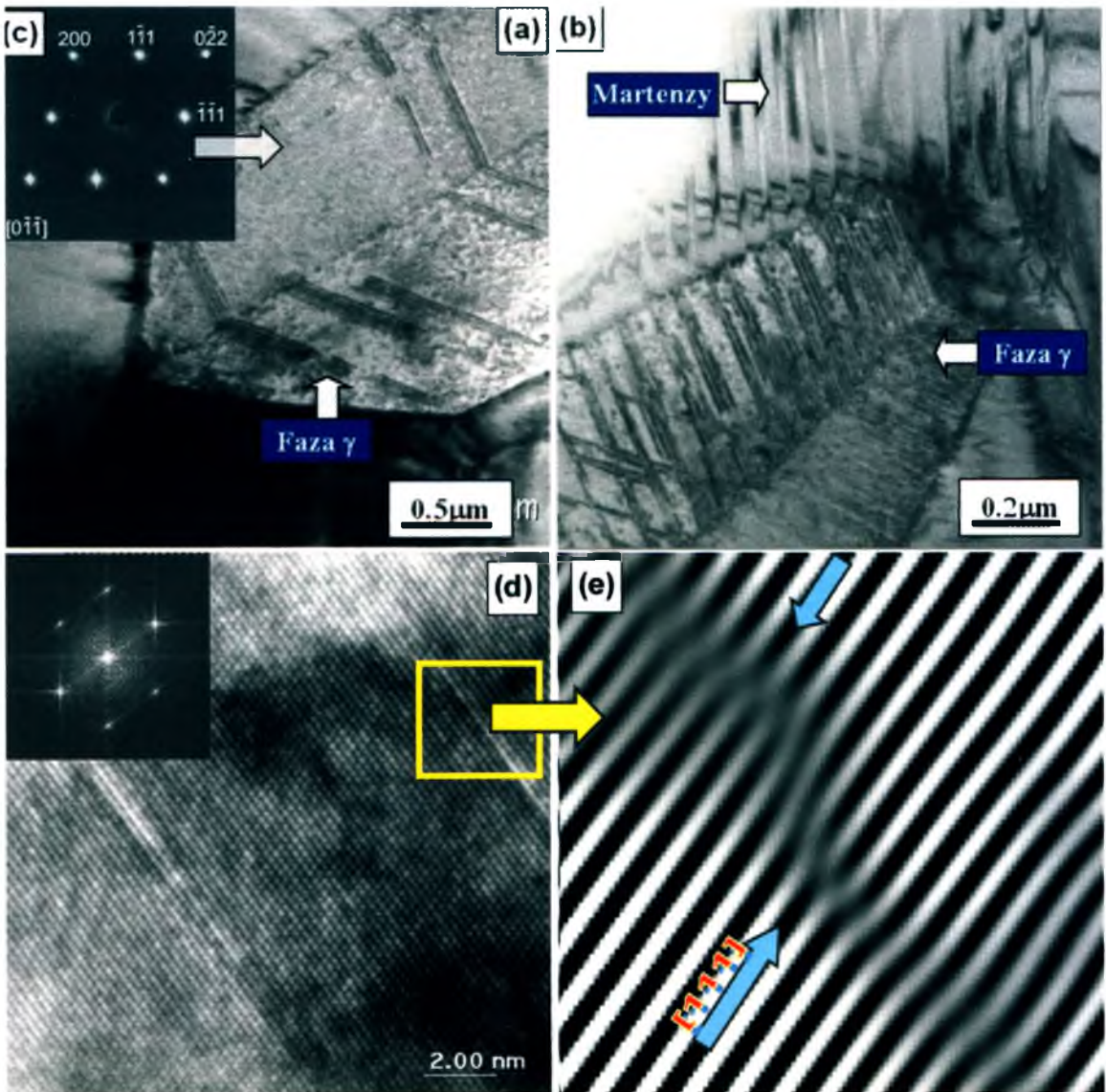


Rys. 58. Krzywe zależności napężenia od odkształcenia względnego w próbie ściskania (a) oraz krzywe cyklicznego naprężania (b) wykonane dla stopu 5.

Począwszy od 750 MPa następuje umacnianie się stopu, co objawia się zmniejszeniem wartości odkształcenia w drugim cyklu z 3.3% do 2.9% przy 750 MPa i z 3.9% do 3.5% przy 950 MPa. W drugim cyklu zakres naprężeń leży w granicach odkształceń sprężystych [82].

9.3.4. Mikrostruktura poddanego odkształceniu stopu Co-Ni-Ga zawierającego wydzielenia fazy γ

Proces odkształcenia dla stopów z pamięcią kształtu następuje wieloetapowo. Po przyłożeniu do próbki będącej w stanie fazy macierzystej pewnego naprężenia krytycznego, charakterystycznego dla danego materiału, następuje zarodkowanie martenzytu. Proces tworzenia płytek martenzytu zachodzi na drodze ścinania sieci fazy macierzystej.



Rys. 59. Obrazy mikroskopowe przedstawiające strukturę stopu 1 w stanie wyjściowym (a), po 10% odkształceniu (b), obraz dyfrakcyjny fazy γ w orientacji $[011]$ (c) oraz obrazy HREM: wydzielenia fazy γ po odkształceniu (d), z widocznymi pasmami poślizgu w płaszczyznach (111) (e).

Dalsze zwiększanie wartości naprężenia prowadzi do „koalescencji”, czyli rozrostu płytek korzystnie zorientowanych względem przyłożonego naprężenia, aż do plastycznego odkształcenia martenzytu. W przypadku badanych dwufazowych stopów Co-Ni-Ga, prócz tworzenia martenzytu naprężeniowego (*Rys. 59b*) dochodzi do plastycznego odkształcenia fazy γ . *Rys. 59a* przedstawia pojedyncze wydzielenie fazy γ znajdujące się wewnątrz ziarna z widocznymi błędami ułożenia dla stopu 1 w stanie wyjściowym oraz elektronogram punktowy dla tego wydzielenia (*Rys. 59c*). W procesie odkształcenia plastycznego następuje generowanie dużej liczby błędów ułożenia w fazie γ (*Rys. 59b*). Dodatkowo widoczny jest naprężeniowo zaindukowany martenzyt. Drugim mechanizmem występującym podczas odkształcenia stopu Co-Ni-Ga jest poślizg. Bezpośrednią obserwację defektów tworzących się podczas odkształcania umożliwiają metody mikroskopii elektronowej takie jak: TEM, HREM czy CBED [92]. Wykorzystanie transmisyjnej wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej (HREM) pozwoliło także na obserwację i identyfikację tworzących się podczas odkształcenia pasm poślizgu w fazie γ (*Rys. 59d*). Poślizg następuje na płaszczyznach typu $\{111\}$. Na *Rys. 59e* niebieskimi strzałkami zaznaczono dyslokacje występujące w płaszczyznach (111) [86].

Obserwowane w dwufazowym stopie Co-Ni-Ga duże odkształcenie związane jest z następującym przez poślizg plastycznym odkształceniem fazy γ , w trakcie którego dochodzi do generowania dużej liczby błędów ułożenia [85].

10. Dyskusja wyników

W rozdziale tym przedstawiono dyskusję nad wynikami badań własnych uzyskanych dla stopów na osnowie Co_2NiGa , które odnoszą się do występującej w literaturze rozbieżności dotyczących struktury fazy macierzystej i martenzytycznej oraz wpływu fazy γ na własności mechaniczne i magnetyczne.

W stopach na osnowie Co_2NiGa podczas chłodzenia następuje przemiana martenzytyczna z wysokosymetrycznej fazy β do fazy niżej symetrycznej fazy martenzytycznej. Chernenko i inni [60,62] określili w tych stopach przemianę z fazy β o sieci typu B2 do martenzytu o strukturze niemodulowanej BCT (Body Centered Tetragonal) o $c/a > 1$ lub opisanego siecią o stosunku $c/a < 1$ jako $L1_0$. Natomiast Kishii inni [59], analizując elektronogramy dla fazy macierzystej stopu o składzie zbliżonym stechiometrią do fazy Heuslera Co_2NiGa postulowali możliwość tworzenia nadstruktury typu $L2_1$. Z uwagi na wątpliwości dotyczące szczególnie struktury fazy macierzystej jak i martenzytycznej konieczne było zweryfikowanie w/w wyników metodami dyfrakcji rentgenowskiej i elektronowej. Dla fazy macierzystej w zakresie badanych składów jednoznacznie określono strukturę jako B2 stwierdzając brak refleksów pochodzących od nadstruktury typu $L2_1$. Strukturę martenzytu zidentyfikowano jako $L1_0$ lub BCT, a fazy γ jako A1 [81]. Badane stopy będące w stanie fazy martenzytycznej charakteryzowały się bardzo dużą gęstością utworów bliźniaczych, wewnątrznie zbliźniaczonych w płaszczyznach $\{110\}$. Zaobserwowano także w obszarach rzędu kilkudziesięciu nm występowanie martenzytu wielowarstwowego, co jak wiadomo jest warunkiem koniecznym do wystąpienia dużych wartości magnetycznego efektu pamięci kształtu. Pojedyncze pasmo bliźniacze składa się z wielu domen magnetycznych rozdzielonych 180° ściankami typowymi dla domen Weissa. M. De Graef i inni [77] przeprowadzili szczegółową analizę domen magnetycznych w stopie Co_2NiGa , przy wykorzystaniu transmisyjnego mikroskopu elektronowego z soczewkami Lorentza stwierdzono, że pasma bliźniacze pokrywają się z domenami magnetycznymi. Jest to jak wiadomo warunek konieczny do wystąpienia magnetycznego efektu pamięci kształtu. Wyniki te zostały potwierdzone przez

Li i Liu [78] przy pomocy mikroskopu sił magnetycznych.

Własne obserwacje magneto-optyczne wykonane techniką Bittera w orientacji [001] dla próbek w stanie martenzytycznym pozwoliły na obserwację koncentracji domen na granicy bliźniaczej [82]. Obserwowana charakterystyczna mikrostruktura w stopie Co-Ni-Ga stanowi warunek konieczny do wystąpienia magnetycznego efektu pamięci kształtu. Z uwagi na obecność w stopach na osnowie Co_2NiGa fazy γ , istnieje możliwość znacznie szerszego sterowania zakresem temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej i magnetycznej oraz kształtowania własności mechanicznych i magnetycznych niż to ma miejsce w przypadku jednofazowych stopów Ni_2MnGa wykazujących magnetyczną pamięć kształtu. Kontrolowanie temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej może się odbywać się przez odpowiedni dobór składu chemicznego, co związane jest ze zmianą stężenia elektronowego e/a . Tak jak dla jednofazowego stopu Ni_2MnGa w przypadku dwufazowych stopów Co_2NiGa zależność temperatury początku przemiany martenzytycznej od stężenia elektronowego jest funkcją liniową [67] i została przedstawiona przez wielu autorów różniących się jedynie w kwestii współczynnika kierunkowego prostej [67,68,70,71]. Badania własne potwierdzają liniowy charakter zmian. Zaproponowano, by w odróżnieniu od stopów jednofazowych, gdzie stężenie elektronowe jest obliczane na podstawie średniego składu stopu, w odniesieniu do stopów dwufazowych analizować wyłącznie stężenie elektronowe osnowy. Ponadto, zastosowanie odpowiedniej obróbki cieplej pozwala na optymalizację temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej, jak również na zmianę zawartości fazy γ w stopie. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury przesycania następuje przesunięcie temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej w kierunku wyższych wartości. Przesunięcie to związane jest z tym, iż w miarę wzrostu temperatury następuje wzbogacaniem osnowy w Co (lub/i Ni), co odbywa się kosztem fazy γ . W efekcie prowadzi to nie tylko do obniżenia zawartości Co (Ni) w cząstkach fazy γ , ale również do zmniejszenia udziału fazy γ w całej objętości próbki, aż do całkowitego jej zaniku. Zmiany składu chemicznego osnowy i cząstek fazy γ z temperaturą obróbki potwierdzają także wyniki badań uzyskane ostatnio przez Oikawę [70], Liu [61] i innych.

W pracach [69] i [70] stwierdzono, że wyżarzanie przesyconych jednofazowych stopów przez 20 godz. w temperaturze 900°C prowadzi do wydzielania fazy γ . Badania własne prowadzone na stopach dwufazowych wykazały, że po 20 godz. wyżarzaniu w 900°C następuje przejście ze stanu, w którym relatywnie duże wydzielania fazy γ usytuowane są wewnątrz ziarn, do stanu w którym faza γ wyraźnie wydziela się na granicach ziarn oraz rozmieszczona jest dyspersyjnie wewnątrz ziarn [81]. Przy wykorzystaniu transmisyjnego mikroskopu elektronowego ustalono, że wydzielania fazy γ umieszczone wewnątrz ziarn, są w większości pojedynczymi tworami bliźniaczymi, dla których występują następujące relacje krystalograficzne: $(1\bar{1}1) \parallel (\bar{1}11)$ płaszczyzny równoległe, $[0\bar{1}1] \parallel [0\bar{1}\bar{1}]$ kierunki równoległe. Umieszczenie uplastyczniającej fazy γ na granicach ziarn jest zjawiskiem pożądanym, gdyż zabezpiecza materiał przed kruchym pękaniem. Zwiększenie dyspersji wydzieleni fazy γ występujących wewnątrz ziarn oraz obecność fazy γ na granicach ziarn, powoduje zwiększenie plastyczności stopów. Wartość maksymalnego odkształcenia przy ścisaniu rośnie z ok. 15% do ok. 27%, a wartość maksymalnego naprężenia przy ścisaniu wzrasta o ok. 50% (z 1 do ok. 1.5 GPa). Mimo wzrostu plastyczności, rozdrobnienie cząstek fazy γ ma także skutki negatywne, gdyż wpływa na obniżenie maksymalnych wartości odkształcania towarzyszącego przemianie martenzytycznej z 0.3% do 0.11%. Małe cząstki wydzieleni stają się przeszkodami na drodze procesu tworzenia i rozrostu płytek martenzytu [85]. Na zmniejszenie wartości odkształceń towarzyszących przemianie martenzytycznej, ma też wpływ obecności nieprzemienionych obszarów austenitu obserwowanych między wydzieleniami fazy γ . Powstają one w wyniku sumy przyłożonych naprężeń indukowanych przemianą martenzytyczną i polem naprężeń cząstek fazy γ ulegających plastycznemu odkształceniu. Liu i inni [65], badając jednofazowy stopy $\text{Co}_{45}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{30}$ wykazali, że wartość odkształcenia towarzyszącego przemianie martenzytycznej może być ponad 10 - krotnie zwiększona z 0.07% do 1%, co ma miejsce w przypadku stopu charakteryzującego się dużymi kolumnowymi ziarnami występującymi prostopadle do osi ścisania. Badając dwufazowe stopy, stwierdzono występowanie anizotropii własności mechanicznych dla próbek odkształcanych równoległe i prostopadle do osi ziarn. Obserwowane niższe wartości naprężeń koniecznych do wywołania zadanego odkształcenia w początkowym zakresie krzywych ścisania,

wynikają z obecności silnej tekstury w kierunku $\langle 001 \rangle$ (równoległym do osi ziarn kolumnowych) oraz łatwiejszego odkształcania się fazy γ usytuowanej na granicach ziarn kolumnowych w sytuacji, gdy naprężenia działa prostopadle do osi ziarn, a zatem i wydzieleni na granicach. Badania ilościowe zawartości fazy γ w stopach dwufazowych, przeprowadzone metodami analizy obrazu, w funkcji własności mechanicznych wykazały, że wartość maksymalnego odkształcania przy ściskaniu (ϵ_c) niemal liniowo rośnie wraz ze wzrostem zawartości % fazy γ w stopie i osiąga ponad 26% dla stopu, w którym zawartość fazy γ wynosi ok. 28%. Wytrzymałość na ściskanie (R_c), także rośnie z 100 MPa dla stopu jednofazowego do ponad 1.1 GPa dla stopu o zawartości fazy γ dochodzącej do 28% [86]. Ostatnio Liu [66] potwierdził te wyniki badając czteroskładnikowe stopy $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22-x}\text{Ga}_{30}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 1, 2, 5$). Obserwował on także obniżenie zawartości fazy γ w stopie wraz ze wzrostem zawartości Fe co skutkowało znaczącym obniżeniem wartości ϵ_c i R_c .

Przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM i HREM wykazano, iż obserwowane w dwufazowym stopie Co_2NiGa duże wartości odkształceń związane jest z następującym przez poślizg plastycznym odkształceniem fazy γ , w trakcie którego dochodzi do generowania dużej liczby błędów ułożenia [85,86].

Badania wartości namagnesowania nasycenia w funkcji zawartości % fazy γ w stopie wykazały, iż następuje spadek wartości namagnesowania nasycenia z 0.4 T do 0.26 T wraz ze wzrostem zawartości fazy γ [86]. Spadek namagnesowania związany jest ze wzrostem stężenia elektronowego osnowy w badanych stopach. Potwierdzenie otrzymanych wyników można znaleźć również w pracy [70], gdzie wykazano, że wartość namagnesowania nasycenia spada liniowo z zawartością Ni w stopie. Natomiast anomalny charakter zmian namagnesowania nasycenia od stężenia elektronowego wykazał Liu [65], który badając serię stopów na osnowie Co_2NiGa zaobserwował wzrost namagnesowania nasycenia ze wzrostem zawartości Co. Wykazano, że tak jak w przypadku stopu Ni_2MnGa [76], w stopie Co_2NiGa obserwuje się niższą wartość namagnesowania nasycenia fazy austenicznej od martenzytu [69,70], co jest warunkiem koniecznym do wystąpienia magnetycznego efektu pamięci kształtu. Ponadto, dla stopów przesyconych z 1100°C,

a następnie starzonych w temp. 350°C przez 1 godz., 5 godz. oraz 15 godz. obserwowano wzrost wartości namagnesowania z czasem starzenia. W wyniku starzenia następuje również przesunięcie przemiany martenzytycznej w kierunku niższych temperatur (po ok. 1 godz.), aż do całkowitego jej zaniku, co ma miejsce po 5 godzinnym starzeniu. Oikawa [70] sugeruje, że obniżanie temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej następujące podczas starzenia, związane jest z obecnością w mikrostrukturze stopu małych cząstek fazy ω . Natomiast Liu [61] obserwował porządkowanie się fazy γ podczas starzenia. Badania własne wykazały, że podczas starzenia przesyconego z 1100°C stopu następuje wydzielanie z przesyconej fazy β (fazy macierzystej - B2) nanocząstek uporządkowanej fazy γ o sieci typu $L1_2$. Stwierdzono, że liczba cząstek rośnie z czasem starzenia. Wydzielenia są związane następującymi relacjami krystalograficznymi z osnową: $(1\bar{1}1)_\beta || (\bar{1}11)_\gamma$, - płaszczyzny równoległe, $[0\bar{1}1]_\beta || [\bar{1}1\bar{1}]_\gamma$, - kierunki równoległe. Wydzielanie bogatej w Co fazy powoduje lokalne zubożenie osnowy w ten pierwiastek przez co następuje obniżenie jej stężenia elektronowego. W efekcie prowadzi to, do przesunięcia temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej w kierunku niższych wartości, a nawet do całkowitego jej zaniku.

W toku badań wykazano, iż stopy na osnowie Co_2NiGa spełniają wszystkie kryteria konieczne do wystąpienia magnetycznego efektu pamięci kształtu. Przeprowadzona w ramach pracy analiza może stać się podstawą do wytworzenia i badania polikrystalicznych, dwufazowych stopów Co_2NiGa charakteryzujących się odpowiednią mikrostrukturą, własnościami mechanicznymi, zadanym zakresem temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej i magnetycznej oraz posiadających uprzywilejowaną orientację ziarn.

11. Podsumowanie wyników

1. Poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego dla trójskładnikowych stopów Co-Ni-Ga możliwe jest uzyskanie stopów:
 - (a) dwufazowych z
 - fazą macierzystą + γ ,
 - fazą martenzytyczną + faza γ
 - (b) jednofazowych z fazą martenzytyczną
2. Określono skład chemiczny i strukturę faz: macierzystej (B2), martenzytycznej ($L1_0$), γ (A1) i γ' ($L1_2$).
3. Wyżarzanie badanego stopu przez 20 godz. w temperaturze 900°C powoduje zmianę mikrostruktury. Następuje intensywne wydzielanie fazy γ na granicach ziarn oraz silnie rozdrobnionych cząstek tej fazy wewnątrz ziarn.
4. Wraz ze wzrostem temperatury przesycań następuje przesuwanie temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej oraz temperatury Curie w kierunku wyższych wartości. Jest to związane z przechodzeniem Co i Ni z fazy γ do osnowy.
5. Podczas starzenia przesyconego z 1100°C stopu następuje wydzielanie z osnowy nanocząstek uporządkowanej fazy γ' . Liczba wydzielanych cząstek rośnie z czasem starzenia. Prowadzi to do przesunięcia temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznych w kierunku niższych wartości, a nawet do całkowitego zaniku przemiany.
6. Wraz ze wzrostem stężenia elektronowego osnowy następuje spadek wartości namagnesowania.

7. Przeprowadzone próby ściskania wykazały, że zwiększenie dyspersji wydzieleni fazy γ znajdujących się wewnątrz ziarn oraz obecność fazy γ na granicach ziarn, powoduje:
- (a) podwyższenie plastyczności oraz wytrzymałości na ściskanie badanych stopów,
 - (b) zmniejszenie wartości odkształcenia towarzyszącego przemianie (małe wydzielena fazy γ znajdujące się wewnątrz ziarn stają się przeszkodami na drodze tworzenia i rozrostu płytek martenzytu).
8. Dla próbek odkształczanych równoległe i prostopadle do osi ziarn widoczna jest anizotropia własności plastycznych.
9. W procesie odkształcenia plastycznego następuje generowanie znacznej liczby błędów ułożenia w fazie γ .
10. Kompensacja naprężeń wywołanych przemianą martenzytyczną odbywa się przez tworzenie mikro i nanobliźniaków. Bliźniaki określone są następującymi relacjami krystalograficznymi:

kierunki równoległe $[100] \parallel [010]$,
płaszczyzny równoległe $(011) \parallel (101)$.

11. Uzyskane wyniki dla stopów Co-Ni-Ga o strukturze martenzytu tetragonalnego $L1_0$ i dużej gęstości utworów bliźniaczych oraz zawierających wydzielena fazy γ stwarzają podstawę do dalszych badań nad indukowaniem magnetycznej pamięci kształtu.

12. Wnioski

1. Kształtowanie struktury ferromagnetycznych stopów Co-Ni-Ga, poprzez dobór składu chemicznego oraz odpowiednią obróbkę cieplną, umożliwia optymalizowanie: własności mechanicznych, magnetycznych oraz temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej i temperatury Curie.
2. W stopach na osnowie Co_2NiGa wyznaczono struktury faz: macierzystej martenzytycznej, γ i γ' jako B2, $L1_0$, A1 i $L1_2$ oraz określono warunki tworzenia się fazy γ'
3. W badanych stopach obserwuje się płytki martenzytu o strukturze $L1_0$ (BCT), które charakteryzują się wysoką gęstością utworów bliźniaczych jako wynik kompensacji naprężeń wywołanych przemianą martenzytyczną. Taka struktura martenzytu zapewnia zdolność stopu do wystąpienia magnetycznej pamięci kształtu.
4. Obecność cząstek fazy γ w stopie Co-Ni-Ga o osnowie martenzytycznej oraz macierzystej powoduje podwyższenie własności plastycznych i wytrzymałościowych co stwarza podstawy do badań magnetycznej pamięci kształtu.
5. Występowanie w badanych stopach kryształów kolumnowych, umożliwia uzyskanie próbek o orientacji $(100)\langle 001 \rangle$ korzystnej dla magnetycznej pamięci kształtu.
6. Obróbka termomechaniczna stwarza możliwości podwyższenia wartości namagnesowania, co ułatwi uzyskanie magnetycznej pamięci kształtu w stopach Co-Ni-Ga.

Bibliografia

- [1] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town and M.S. Peak, *Philos. Mag. B* 49 (1984) 295.
- [2] K. Ullakko, J. Huang, C. Jantner, R.C. O’Handley and V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 96 (1996) 19667.
- [3] R.D. James and M. Wuttig, *Proc. SPIE.* 2715 (1996) 420.
- [4] S.J. Murray, M. Marioni, S.M. Allen, R.C. O’Handley and T.A. Lograsso, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 886.
- [5] J. Tellinen, J. Sourosa, A. Jääskeläinen, J. Aaltio, K. Ullakko, *Proceed. 8th Intern. Conference ACTUATOR 2002, Bremen.*
- [6] F. Hu, B. Shen, J. Sun, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3460.
- [7] I. Suorsa, E. Pagounis, K. Ullakko, *Sensor Actuat. A-Phys.* 121 (2005) 136-141.
- [8] Y. Yamamoto, H. Eda, T. Mori, A. Rathore, *J. Alloy Compd.* 258 (1997) 107-113.
- [9] M. Pasquale, *Sensor Actuat. A-Phys.* 106 (2003) 142-148.
- [10] A. Lundgren, H. Tiberg, L. Kvarnsjö, G. Engdahl, A. Bergqvist, *IEEE Trans. Magn.* 29 (1993) 3150.
- [11] R.D. James, K.F. Hane, *Acta Mater.* 48 (2000) 197.
- [12] M. Wuttig, L. Liu, K. Tsuchiya, R.D. James, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4707.
- [13] T. Kakeshita, T. Takeuchi , T. Fukuda , T. Suburi , R. Oshima, S. Muto, K. Kishio, *Mater. T. JIM* (2000) 882-887.
- [14] R.D. James, M. Wuttig, *Philos. Mag. A* 77 (1998) 1273.
- [15] T. Sakamoto, F. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi , K. Kishio, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 8647-8649.
- [16] T.W. Shield, J. Cui, *Proc. SPIE 2002 4699* (2002) 251-262.

- [17] K. Oikawa, T. Ohmori, Y. Tanako, H. Morito, A. Fujita, R. Kainuma et al., *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 5201-5203.
- [18] H.E. Karaca, I. Karaman, D.C. Lagoudas, H.J. Maier, Y.I. Chumlyakov, *Scripta Mater.* 49 (2003) 831-836.
- [19] V.V. Martynov, V.V. Kokorin, *J. Phys. III France* 2 (1992) 739.
- [20] S.J. Murray, R.C. O'Handley, S.M. Allen, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 1295-1301.
- [21] R.D. James, R. Tickle, M. Wuttig, *Mat. Sci. Eng. A* 273-257 (1999) 320.
- [22] D.J. Paul, J. Marquiss, D. Quattrochi, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4561.
- [23] M. Kohl, D. Brugger, M. Ohtsuka, T. Takagi, *Sensor Actuat. A-Phys.* 121 (2003) 136-141.
- [24] H. Morawiec, M. Gigla, T. Goryczka, D. Chrobak, B. Górka-Kostrubiec, K. Prusik, *Inżynieria Materiałowa* 3 (140) XXV (2004) 268.
- [25] A.A. Likhachev, K. Ullakko, *Appl. Phys. Lett.* 275 (2000) 142.
- [26] S.J. Murrey, M. Maroni, S.M. Allen R.C. O'Handley, T.A. Lograsso, *Appl. Phys. Lett.* 17 (2000) 886.
- [27] S.J. Murrey, M.A. Marioni, A.M. Kukla, J. Robinson, R.C. O'Handley, S.M. Allen, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 5774.
- [28] N. Lanska, K. Ullakko, *J. Phys. IV* 112 (2003) 925.
- [29] L. Munosa, A. Planes, I. Zaretsky, T. Lagrasso, D.L. Schlagel, C. Stussis, *Phys. Rev. B* (2001) 64-024305-1.
- [30] G. Mogilny, I. Glavatskyy, N. Glavatska, O. Söderberg, Y. Ge, V.K. Lindroos, *Scripta Mater.* 48 (2003) 1427.
- [31] J. Pons, V.A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari, *Acta Mater.* 48 (2000) 3027.
- [32] J. Pons, V.A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari, *Acta Mater.* 48 (2000) 3027-3038.
- [33] N. Lanska, O. Söderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko, V.K. Lindroos, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 8074.

- [34] M. Gigla, P. Szczeszek, M. Krzelowski, P. Pączkowski, K. Prusik, H. Morawiec, *Proceed. XIXth Conf. Appl. Crystall.*, World Scientific New Jersey (2004) 134 -137.
- [35] T. Tsuchiya, A. Tsutsumi, H. Nakayama et al., *J. Phys. IV* 112 (2003) 907.
- [36] Y. Ge, A. Sozinov, O. Söderberg, N. Lanska, O. Heczko, K. Ullakko, V.K. Lindroos, *Mater. Sci. Forum*, 394-395 (2002) 541.
- [37] C. Segui, V.A. Chernenko, J. Pons, E. Cesari, V. Kovailo, T. Takagi, *Acta Mater.* 53 (2005) 111.
- [38] T.E. Stenger, J. Trivisonno, *Phys. Rev. B* (1998) 2735.
- [39] H. Morawiec, T. Goryczka, J. Lelatko, K. Prusik, *Eur. Phys. J.* xxx (2007) xxx-xxx (wysłane do druku).
- [40] A. Sozinov, A.A. Likhachev, K. Ullakko, *IEEE Trans. Magn.* 38 (2002) 2814-2816.
- [41] A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1746.
- [42] A. Sozinov, A.A. Lichachev, N. Lanska, K. Ullakko, V.K. Lindroos, *J. Phys. IV* 112 (2003) 955.
- [43] K. Prusik, P. Pączkowski, *Proceed. of the Summer School of Physics of Advanced Materials*, Aristotle University, Thessaloniki, 2006.
- [44] Y. Ge, O. Söderberg, N. Glavatska, K. Ullakko, N.K. Lindroos, *J. Phys. IV* 11 (2001) Pr8-317.
- [45] N. Glavatska, V. Gavriljuk, I. Glavatsky, Y. Ge, O. Södenber et al., *J. Phys. IV* 11 (2001) Pr8-281.
- [46] N. Glavatska, O. Södenber, K. Ullakko, V.K. Lindroos, *SMST-99 Antwerp* (1999) 451.
- [47] S. Jeong, K. Inoue, S. Inoue, K. Koterazawa, M. Taya, K. Inoue, *Mat. Sci. Eng. A* 359 (2003) 253.
- [48] Y. Li, Y. Xin, C Jiang, H. Xu, *Scripta Mater.* 51 (2004) 849.

- [49] T. Liang, C.B. Jiang, G. Feng, S.K. Gong, H.B. Xu, *Mater. Sci. Forum* 394-395 (2002) 561.
- [50] Y. Zao, M. Qian, S. Chen, T.Y. Hsu, *Mater. Sci. Forum* 394-395 (2002) 557.
- [51] K. Ullakko, Y. Ezer, A. Sozinov, G. Kimmel, P. Yakovenko, V.K. Lindroos, *Scripta Mater.* 44 (2001) 475.
- [52] O. Söderberg, N. Glavatska, P. Yakovenko, E. Bersudsky, J. Glavatskiy, Y. Ezer, K. Ullakko, N.K. Lindroos, *SMST-99, Proceed. First European Conf. Shape Memory and Superelastic Technology, Antwerp (1999)* 38.
- [53] O. Söderberg, Y. Ge, N. Glavatska, N. Heczko, K. Ullakko, N.K. Lindroos, *J. Phys. IV* 11 (2001) Pr8-287.
- [54] F. Albertini, L. Morellon, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, L. Pareti et al., *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5614.
- [55] Y. Ezera, A. Sozinov, G. Kimmel, V. Eteläniemi, N. I. Glavatska et al., *SPIE* 3675.0277-786X/99 (1999) 244.
- [56] A.A. Cherechukin, V.V. Kovailo, R.V. Kopusov, E.P. Krasnoperov, T. Takagi, J. Tani, *J. Magn. Magn. Mater.* 258-259 (2003) 523.
- [57] A.A. Cherechukin, J.E. Dikshtein, D.J. Ermakov, A.V. Glebov, V.V. Koledov et al., *Phys. Lett.* A291 (2001) 175.
- [58] M. Wuttig, J. Li, C. Craciunescu, *Scripta Mater.* 44 (2001) 2393.
- [59] Y. Kishi, C. Craciunescu, M. Sato, T. Okazaki, Y. Faruya, M. Wuttig, *J. Magn. Magn. Mater.* 262 (2003) 186.
- [60] V.A. Chernenko, J. Pons, E. Cesari, I.K. Zaslavchuk, *Scripta Mater.* 50 (2004) 225.
- [61] J. Liu, H. Xie, Y. Huo, H. Zheng, J. Li, *J. Alloy Compd.* 420 (2006) 145-157.
- [62] V. A. Chernenko, J. Pons, E. Cesari, A. E. Perekos, *Mat. Sci. Eng. A* 378 (2004) 357-360.

- [63] Y.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, I. Karaman, E.Yu. Panchenko, E.G. Zakharova, A.V. Tverskov, A.V. Ovsyannikov, K.M. Nazarov, V.A. Kirllov, *Rus. Phys. J.* 47 (2004) 9.
- [64] X.F. Dai, G.D. Liu, Z.H. Liu, G.H. Wu, L. Chen, et. al, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 112504.
- [65] J. Liu, H.X. Zheng, M.X. Xia, Y.L. Huang, J.G. Li, *Scripta Mater.* 52 (2005) 935-938.
- [66] J. Liu, J.G. Li, *Scripta Mater.* 56 (2007) 109-112.
- [67] C. Craciunescu, Y. Kishi, T.A. Lograsso, M. Wuttig, *Scr. Mater.* 47 (2002) 285-288.
- [68] Y. Kishi, M De Graef, C. Craciunescu, T.A. Lagrasso, D.A. Neuman, M. Wuttig, *J. Phys. IV* 112 (2003) 1021.
- [69] K. Oikawa, T. Ota, F. Gejima, *Mater. T. JIM* 42 (2001) 2472-2475.
- [70] K. Oikawa, T. Ota, Y. Imano, T. Omori, T. Kainuma, K. Ishida, *JPEDAV* (2006) 27:75-82.
- [71] Y.X. Li, H.Y. Liu, F.B. Meng et al., *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3594.
- [72] J. Liu, H.X. Zheng, M.X. Xia, J.G. Li, *Scripta Mater.* 52 (2005) 955-958.
- [73] P.J. Brown, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K.U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, *J. Phys. Condens. Mat.* 17 (2005) 1301-1310.
- [74] Y. Kishi, Z. Yajima, K. Shimizu, T. Okazaki, Y. Faruya, M. Wuttig, *Mat. Sci. Eng. A* 438-440 (2006) 965-969.
- [75] M. Sato, T. Okazaki, Y. Faruya, M. Wuttig, *Mater. Trans.* 44 (2003) 372-376.
- [76] G.H. Wu, C.H. Yu, L.Q. Meng, J.L. Chen, F.M. Yang, S.R. Qi, W.S. Zhan, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 2990.
- [77] M. De Graef, Y. Kishi, Y. Zhu, M. Wuttig, *J. Phys. IV France* 112 (2003).
- [78] J. Liu, J. G. Li, *Scripta Mater.* 55 (2006) 755-758.
- [79] J. Liu, Y.Q. Huo, H.X. Zheng, J.G. Li, *Mater Lett.* 60 (2006) 1693-1696.

- [80] B. Kostrubiec, K. Prusik, Ł. Madej, H. Morawiec, *Solid State Phenom.* 130 (2007) 141-145.
- [81] K. Prusik, B. Górka-Kostrubiec, H. Morawiec, G. Dercz, T. Goryczka, P. Ochcin, *Mat. Sci. Eng. A*, xxx-xxx (2007) xxx (przyjęte do druku).
- [82] H. Morawiec, K. Prusik, B. Górka-Kostrubiec, M. Prewendowski, T. Goryczka, J. Lelątko, *Inżynieria Materiałowa* 3-4 (157-158) (2007) 297-303.
- [83] J. Rasek, *Wybrane zjawiska dyfuzyjne w metalach krystalicznych i amorficznych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2000.
- [84] J. Warczewski, *Krystaliczne struktury modulowane*, PWN, Warszawa 1993.
- [85] K. Prusik, M. Prewendowski, H. Morawiec, *SIM XXXIV* (2006) 335-340.
- [86] K. Prusik, H. Morawiec, B. Górka-Kostrubiec, M. Prewendowski, G. Dercz, K. Ziewiec, *Eur. Phys. J.* xxx (2007) xxx-xxx (wysłane do druku).
- [87] G. Dercz, R. Pielaszek, K. Prusik, L. Pająk, J.J. Malinowski, W. Pudło, *Solid State Phenom.* 130 (2007) 203-206.
- [88] G. Dercz, B. Formanek, K. Prusik, L. Pająk, *J. Mater. Process. Tech.* 162–163 (2005) 15–19.
- [89] G. Dercz, K. Prusik, T. Goryczka, L. Pająk, B. Formanek, *J. Alloy. Compd.* 423 (2006) 112-115.
- [90] G. Dercz, B. Formanek, K. Prusik, L. Pająk, *J. Mater. Process. Tech.* 162-163 (2005) 15-19.
- [91] G. Dercz, D. Oleszak, K. Prusik, L. Pająk, *J. Alloy. Compd.* xxx (2007) xxx-xxx (przyjęte do druku).
- [92] M. Gigla, P. Pączkowski, A. Kostka, K. Prusik, H. Morawiec, *Archives of Material Science* 2 (2003) 113-127.

Własne publikacje według kolejności cytowania

- [1] H. Morawiec, M. Gigla, T. Goryczka, D. Chrobak, B. Górka-Kostrubiec, K. Prusik, Inżynieria Materiałowa 3 (140) XXV (2004) 268.
- [2] M. Gigla, P. Szczeszek, M. Krzelowski, P. Pączkowski, K. Prusik, H. Morawiec, Proceed. XIXth Conf. Appl. Crystall., World Scientific New Jersey (2004) 134-137.
- [3] H. Morawiec, T. Goryczka, J. Lelątko, K. Prusik, Eur. Phys. J. xxx (2007) xxx-xxx (wysłane do druku).
- [4] K. Prusik, P. Pączkowski, Proceed. of the Summer School of Physics of Advanced Materials, Aristotle University, Thessaloniki, 2006.
- [5] B. Kostrubiec, K. Prusik, Ł. Madej, H. Morawiec, Solid State Phenom. 130 (2007) 141-145.
- [6] K. Prusik, B. Górka-Kostrubiec, H. Morawiec, G. Dercz, T. Goryczka, P. Ochin, Mat. Sci. Eng. A, xxx-xxx (2007) xxx (przyjęte do druku).
- [7] H. Morawiec, K. Prusik, B. Górka-Kostrubiec, M. Prewendowski, T. Goryczka, J. Lelątko, Inżynieria Materiałowa 3-4 (157-158) (2007) 297-303.
- [8] K. Prusik, M. Prewendowski, H. Morawiec, SIM XXXIV (2006) 335-340.
- [9] K. Prusik, H. Morawiec, B. Górka-Kostrubiec, M. Prewendowski, G. Dercz, K. Ziewiec, Eur. Phys. J. xxx (2007) xxx-xxx (wysłane do druku).
- [10] G. Dercz, R. Pielaszek, K. Prusik, L. Pająk, J.J. Malinowski, W. Pudło, Solid State Phenom. 130 (2007) 203-206.
- [11] G. Dercz, B. Formanek, K. Prusik, L. Pająk, J. Mater. Process. Tech. 162-163 (2005) 15-19.

- [12] G. Dercz, K. Prusik, T. Goryczka, L. Pająk, B. Formanek, J. Alloy. Compd. 423 (2006) 112-115.
- [13] G. Dercz, B. Formanek, K. Prusik, L. Pająk, J. Mater. Process. Tech. 162-163 (2005) 15-19.
- [14] G. Dercz, D. Oleszak, K. Prusik, L. Pająk, J. Alloy. Compd. xxx (2007) xxx-xxx (przyjęte do druku).
- [15] M. Gigla, P. Pączkowski, A. Kostka, K. Prusik, H. Morawiec, Archives of Material Science 2 (2003) 113-127.

Spis rysunków

Rys. 1. Potencjalne pola zastosowań ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu.....	7
Rys. 2. Warunki wystąpienia magnetycznego efektu pamięci kształtu.....	9
Rys. 3. Schemat przedstawiający powstawanie wariantów domen struktury (płytek martenzytu) oraz ich ścisłą więź ze strukturą domen magnetycznych stanowiącą istotę magnetycznego efektu pamięci kształtu.....	10
Rys. 4. Możliwe sposoby odzysku kształtu.....	11
Rys. 5. Zmiana konfiguracji płytek martenzytu pod wpływem przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego: schemat (a), mikrostruktura (b).....	13
Rys. 6. Wartości stężenia elektronowego dla przykładowych stopów Heuslera (a), zmiany temperatury M_s i T_c w funkcji stężenia elektronowego	15
Rys. 7. Sekwencja przemian w stopie Ni_2MnGa wraz z temperaturą.....	17
Rys. 8. Układ równowagi fazowej dla trójskładnikowego stopu Co-Ni-Ga.....	22
Rys. 9. Schematy: struktury fazy macierzystej β (B2) (a), γ (b) i γ' (c), krystalograficzny model sieci martenzytu BCT (e) i $L1_0$ (f) wprowadzony z fazy macierzystej o sieci typu B2.....	23
Rys. 10. Krzywe zależności: $\sigma = f(\epsilon)$ dla austenitu wykonane w temperaturach: (1) 494 K, (2) 456 K, (3) 425 K, (4) 401 K, (5) 371 K (a), naprężenia krytycznego od temperatury (b), $\sigma = f(\epsilon)$ oraz $T = f(\epsilon)$ dla martenzytu w stopie $Co_{49}Ni_{22}Ga_{29}$ (c), $\sigma = f(\epsilon)$ dla austenitu w stopie $Co_{50}Ni_{22}Ga_{22}Fe_2$ (d).....	24
Rys. 11. Zależność odkształcenia od temperatury $\epsilon = f(T)$ dla stopu $Co_{45}Ni_{25}Ga_{30}$	26
Rys. 12. Zależność początku przemiany martenzytycznej M_s od stężenia elektronowego $M_s = f(e/a)$ (a), wpływ zawartości Fe na M_s i A_s dla stopów $Co_{50}Ni_{22-x}Ga_{30}Fe_x$ ($x = 0, 1, 2, 5$) (b).....	27
Rys. 13. Zależność maksymalnego naprężenia oraz odkształcenia przy ściskaniu od zawartości Fe w stopie $Co_{50}Ni_{22-x}Ga_{30}Fe_x$ ($x = 0, 1, 2, 5$).....	28
Rys. 14. Zależności: temperatur T_c , M_s i A_f od zawartości %Ni (a) w stopie Co_2NiGa ,.....	30
Rys. 15. Zależność odkształcenia od wartości przyłożonego pola magnetycznego dla stopów $Co_{50}Ni_{21}Ga_{29}$, $Co_{50}Ni_{20}Ga_{30}$ (a). Mirkofotografia domen magnetycznych na powierzchni (001) w stanie wyjściowym (b) i po przyłożeniu pola magnetycznego o wartości 0.3 T (c).....	31

Rys. 16. Układy równowagi fazowej dla stopów Co-Ni-Ga dla temperatur: 1150°C (a) i 800°C (b).....	32
Rys. 17. Wlewki stopów Co-Ni-Ga wykorzystywane do badań uzyskiwane w piecu: indukcyjnym o masie 30 g (a), 100 g (b), łukowym (c).....	36
Rys. 18. Mikrostruktura badanych stopów: jednofazowy w stanie fazy martenzytycznej - stop 4 (a), martenzyt + cząstki fazy γ stopy 4, 5 i 6 (b), faza macierzysta + cząstki fazy γ stopy 1, 2 i 3 (c).....	41
Rys. 19. Obraz mikrostruktury stopu 5 oraz mapy rozkładu powierzchniowego: Co, Ni i Ga.....	42
Rys. 20. Krzywe grzania i chłodzenia (DSC) (a) oraz znormalizowana podatność magnetyczna w funkcji temperatury (b) wykonane dla stopu 2.....	43
Rys. 21. Zależność temperatur: początku przemiany martenzytycznej (M_s) oraz temperatury Curie (T_c) od stężenia elektronowego osnowy.....	44
Rys. 22. Wywskaznikowane dyfraktogramy rentgenowskie dla trzech rodzajów badanych stopów: jednofazowego w stanie fazy martenzytycznej stop 7 (a), dwufazowych: martenzyt - stop 6 (b) oraz fazy macierzystej wydzieleniami fazy γ - stop 3	46
Rys. 23. Obraz wysokorozdzielczy (HREM) fazy macierzystej w orientacji [111] wykonany dla stopu 2 (a) elektronogram eksperymentalny (b) elektronogram symulowany (c).....	48
Rys. 24. Obrazy TEM: wydzielen fazy γ na granicach ziarn dla stopu 4 w stanie martenzytycznym w polu jasnym (a) i ciemnym (b), wydzielen fazy γ wewnątrz ziarn dla stopu 3 w stanie fazy macierzystej (c).....	49
Rys. 25. Obrazy wysokorozdzielcze utworów bliźniaczych w martenzytcie wykonane w kierunkach osi pasa [111] (a,b) i [100] (c,d) oraz odpowiadające im elektronogramy (e,f).....	50
Rys. 26. Obraz TEM układu płytek martenzytu w stopie 5 (a), elektronogramy symulowane dla obszarów oznaczonych X, Y, Z (b) oraz elektronogram symulowany (c) i doświadczalny (d) z całego obszaru obserwacji.....	52
Rys. 27. Obraz wysokorozdzielczy martenzytu warstwowego w stopie Co-Ni-Ga (a) transformata Fouriera (FFT) (b) elektronogram eksperymentalny (c) oraz powiększenie obszaru oznaczonego X (d).....	53
Rys. 28 Obraz wysokorozdzielczy stopu w stanie fazy macierzystej (a) powiększenie obszarów: X (b) i Y (c) z zaznaczonym błędem ułożenia i nanobliźniakiem.....	53
Rys. 29. Obraz wysokorozdzielczy (HREM) bliźniaka w fazie martenzytycznej w orientacji osi pasa [100] (a) powiększenie obszaru: X(b), Y(c)	54
Rys. 30. Mikrofotografia domen ferromagnetycznych wykonana w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (001) (a), obraz struktury bliźniaczej w stopie Co-Ni-Ga (b)	55
Rys. 31. Schemat wariantów obróbki cieplnej.....	56

Rys. 32. Mikrostruktura stopu 1 w stanie wyjściowym (a,b) oraz po wyżarzaniu w temperaturze 900°C przez 20 godzin (c,d).....	57
Rys. 33. Obraz TEM uzyskany w polu jasnym przedstawiający pojedyncze wydzielenie fazy γ (a), eksperymentalny elektronogram wykonany z obszaru X, symulowany obraz dyfrakcyjny w orientacji osi pasa [110] (c).....	58
Rys. 34. Zależność podatności magnetycznej od temperatury (a,b,c) dla stopu 3 oraz rozpuszczanie cząstek fazy γ wraz ze wzrostem temperatury przesycania dla stopu 2.....	61
Rys. 35. Zależność temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s oraz temperatury Curie T_c od stężenia elektronowego e/a osnowy dla stopu 3.....	62
Rys. 36. Zależność magnetyzacji w funkcji temperatury dla stopu 3 w stanie wyjściowym oraz po przesycaniu z 1100°C.....	63
Rys. 37. Znormalizowane krzywe namagnesowania w funkcji temperatury dla stopu 2 poddanej przesycaniu z 1100°C wykonane przy wzrastających prędkościach grzania odpowiednio 3, 5, 8 i 10 K/min.....	64
Rys. 38. Obraz wysokorozdzielczy (HREM) przedstawiający modulację w martenzycie w kierunku [001] (a), FFT (b), elektronogram eksperymentalny (c), powiększenie obszaru Y (c).....	65
Rys. 39. Obraz wysokorozdzielczy (HREM) przedstawiający modulację w martenzycie w kierunku [111] (a), elektronogram eksperymentalny (b), powiększenie obszaru X (c).....	66
Rys. 40. Zależność $\chi=\chi(T)$ podatności magnetycznej od temperatury dla stopu 1: w stanie po przesycaniu (a), po 100 cyklach przemiany martenzytycznej.....	67
Rys. 41. Zależność magnetyzacji w funkcji temperatury dla stopu 3 w stanie: wyjściowym, po przesycaniu z 1100°C oraz po starzeniu w $T = 350^\circ\text{C}$	68
Rys. 42. Dyfraktogramy rentgenowskie wykonane dla przesyconego stopu 3 poddanego starzeniu w 350°C przez 1, 5 oraz 15 godzin.....	69
Rys. 43. Obrazy TEM uzyskane w polu ciemnym mikrostruktury starzonego stopu (a) elektronogramy eksperymentalne (b,e) oraz obrazy wysokorozdzielcze (c,d,f) otrzymane odpowiednio w kierunkach [011] i [001].....	72
Rys. 44. Elektronogramy eksperymentalne (a,c) oraz symulowane (b,d) wykonane w orientacji odpowiednio [001] i $[0\bar{1}1]$	73
Rys. 45. Mikrostruktura stopu 5 (a) i stopu 1 (b) oraz krzywe odkształcenia w funkcji temperatury przy stałym naprężeniu (c,d).....	75
Rys. 46. Obraz fazowy stopu 5 wykonany przy pomocy techniki EBSD.....	76
Rys. 47. Mikrofotografia analizowanego chemicznie obszaru próbki. Profil liniowy składu chemicznego wykonany: w nieprzemienionym obszarze międzywydzieleniowym (b), wzdłuż wydzielenia fazy γ (c).....	77
Rys. 48. Obrazy mikrostruktury stopów 4, 5 i 6 po maskowaniu.....	79

Rys. 49. Krzywe ściskania stopów 4, 5, 6 i 7.....	80
Rys. 50. Stop 7 po próbie ściskania.....	81
Rys. 51. Zależności maksymalnego odkształcenia (ϵ_c) oraz wytrzymałości (R_c) przy ściskaniu od ilości fazy γ w stopie.....	82
Rys. 52. Zależność: namagnesowania w funkcji pola magnetycznego (a), namagnesowania nasycenia w funkcji ilości fazy γ (b).....	83
Rys. 53. Schemat procesu ściskania dla stopu 1 (a). Obrazy mikrostruktury: stopu 1 ściskanego w kierunkach równoległym (c) i prostopadłym (b) do kierunku osi ziaren.....	84
Rys. 54. Figury biegunowe $\{111\}$, $\{110\}$ i $\{001\}$ wykonane dla stopu 1 (a) oraz mapa orientacji fazy macierzystej (b).....	85
Rys. 55. Figury biegunowe $\{111\}$, $\{110\}$ i $\{001\}$ dla stopu 1 (a) oraz mapa orientacji wykonana dla fazy γ (b).....	86
Rys. 56. Krzywe zależności naprężenia od odkształcenia względnego w próbie ściskania dla stopu 1 (równoległe i prostopadle)	87
Rys. 57. Krzywe cyklicznego odkształcenia wykonane dla stopu 1 prostopadle (a), równoległe (b).....	89
Rys. 58. Krzywe zależności naprężenia od odkształcenia względnego w próbie ściskania (a) oraz krzywe cyklicznego naprężania (b) wykonane dla stopu 5.....	90
Rys. 59. Obrazy mikroskopowe przedstawiające strukturę stopu Co-Ni-Ga (stop 1) w stanie wyjściowym (a), po 10% odkształceniu (b), obraz dyfrakcyjny fazy γ w orientacji $[011]$ (c) oraz obrazy HREM: wydzielenia fazy γ po odkształceniu (d), z widocznymi pasmami poślizgu w płaszczyznach (111) (e).....	91

Spis tabel

Tabela 1. Struktura martenzytu w stopie Ni ₂ MnGa.....	17
Tabela 2. Wybrane własności materiałów elektro i magnetostrykcyjnych.....	20
Tabela 3. Oznaczenia oraz składy chemiczne badanych stopów.....	36
Tabela 4. Wyznaczone parametry sieci krystalicznej dla badanych stopów.....	45
Tabela 5. Zestawienie składu chemicznego poszczególnych faz, temperatur początku przemiany martenzytycznej, temperatur Curie dla stopów 1, 2, 3 oraz 5 poddanych przesycaniu.....	59
Tabela 6. Zestawienie położenia pierwszego i drugiego maksimum na krzywych namagnesowania od temperatury dla stanu po przesycaniu z temp. 1100°C	63
Tabela 7. Składy chemiczne faz wykonane dla stopów 1, 3 oraz 5 poddanych starzeniu w 350°C.....	70
Tabela 8. Maksymalne wartości odkształceń i wytrzymałości przy ściskaniu w funkcji udziału % fazy γ dla stopów 4, 5, 6 i 7.....	81

Imię i nazwisko autora pracy / rozprawy	mgr Krystian Prusik
Imię i nazwisko promotora pracy / rozprawy	Prof. dr hab. Henryk Morawiec
Wydział / Jednostka niebędąca Wydziałem	Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Kierunek studiów / dziedzina nauki	Nauka o Materiałach
Specjalność / dyscyplina naukowa	inżynieria materiałowa
Tytuł pracy	Kształtowanie mikrostruktury i własności stopów na osnowie fazy Heuslera Co₂NiGa

Niniejszym oświadczam, że zachowując moje prawa autorskie, udzielam Uniwersytetowi Śląskiemu nieodpłatnej licencji niewyłączonej do korzystania z ww. pracy bez ograniczeń czasowych, w następującym zakresie:

- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji drukowanej i elektronicznej, w taki sposób, aby każdy mógł mieć do niej dostęp w miejscu, w którym praca jest przechowywana tj.: w Archiwum Uniwersytetu Śląskiego lub w Bibliotece Uniwersytetu Śląskiego,
- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji elektronicznej w sieci Internet w domenie *us.edu.pl* oraz w innych serwisach internetowych, tworzonych z udziałem Uniwersytetu Śląskiego.

20.09.2007

Data



Podpis autora pracy