

Optimizing the production process of Ni-Mn-Ga-based alloys to modify their functional properties using the melt-spinning method

Milena Kowalska

Streszczenie

Stopy typu Heuslera na bazie Ni-Mn-Ga wzbudzają duże zainteresowanie od ponad dekady ze względu na ich potencjał w zastosowaniach takich jak czujniki, elementy wykonawcze (aktuatory) oraz urządzenia do odzyskiwania energii. Ich potencjał aplikacyjny wynika głównie z unikalnego sprzężenia właściwości magnetycznych i mechanicznych, znanego jako efekt magnetycznie indukowanego odkształcenia (MFIS, ang. magnetic field-induced strain). Początkowo sądzono, że efekt MFIS może występować jedynie w modulowanych strukturach martenzytycznych w trójskładnikowych stopach Ni-Mn-Ga. Dalsze badania wykazały, że modyfikacja składu chemicznego, poprzez dodatek pierwiastków takich jak Co i Cu, umożliwiła występowanie efektu MFIS również w niemodulowanej strukturze martenzytu. Jak dotąd, najwyższe wartości MFIS zaobserwowano w monokryształach, w których osiągnięte wartości odkształcenia są zbliżone do teoretycznych. Stopy polikrystaliczne Ni-Mn-Ga są tańsze i łatwiejsze w produkcji, lecz duża gęstość granic ziaren ogranicza ruchliwość granic bliźniaczych, co często prowadzi do zaniku lub znacznego osłabienia efektu MFIS. Pomimo, że monokryształy pozostają punktem odniesienia pod względem efektu MFIS, coraz większe zainteresowanie budzą alternatywne metody wytwarzania, które mogłyby dostarczyć podobnych właściwości funkcjonalnych. Jedną z takich metod jest szybka krystalizacja (z ang. melt-spinning), pozwalająca uzyskiwać cienkie taśmy, które wykazują efekt magnetycznie indukowanego zginania (MFIB, ang. magnetic field-induced bending). Analiza literatury oraz wyniki najnowszych badań eksperymentalnych wskazują na potrzebę fundamentalnych badań nad efektem MFIB, który został odkryty stosunkowo niedawno w taśmach Ni-Mn-Ga-Co-Cu wytworzonych metodą melt-spinning. Aktualne dane literaturowe nie zawierają wystarczających informacji dotyczących możliwości systematycznego sterowania i modyfikacji właściwości magneto-mechanicznych tych materiałów poprzez kluczowe parametry, takie jak skład chemiczny stopu, prędkość liniowa koła miedzianego podczas odlewania oraz obróbka cieplna po procesie szybkiej krystalizacji. W związku z powyższym, głównym celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu składu chemicznego, prędkości koła miedzianego oraz temperatury wyżarzania na skład fazowy, mikrostrukturę, właściwości magnetyczne, przemianę martenzytyczną oraz - w szczególności - na właściwości magneto-mechaniczne związane z

efektem MFIB w taśmach Ni-Mn-Ga-Co-Cu. W tym celu do badań wytypowano taśmy o składzie chemicznym $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Co}_x\text{Cu}_x$ ($x = 1-6$ at.%), które zostały poddane analizie w ramach następujących etapów: (i) wstępna charakterystyka taśm, (ii) badania właściwości mechanicznych, (iii) pomiary właściwości magnetycznych oraz (iv) analiza właściwości magneto-mechanicznych - efekt MFIB. Wstępna charakterystyka wykazała, że zastąpienie Ni przez Co i Ga przez Cu prowadzi do zmian w stabilności poszczególnych faz, temperaturach przemian fazowych oraz parametrach sieci krystalicznej badanych taśm. Wraz ze wzrostem zawartości Co i Cu, zaobserwowano wyraźne przejście z fazy austenitycznej do fazy martenzytycznej w temperaturze pokojowej. Ta ewolucja fazowa była silnie skorelowana ze stężeniem elektronów walencyjnych przypadających na atom (parametr e/a), który okazał się wyznacznikiem zarówno temperatury przemiany martenzytycznej, jak i stopnia tetragonalności komórki elementarnej martenzytu. Eksperymenty zginania dostarczyły szczegółowych informacji na temat mechanizmów deformacji - taśmy w stanie austenitycznym wykazywały całkowicie sprężysty charakter odkształcenia, natomiast w stanie martenzytycznym odnotowano częściowo trwałe deformacje wynikające z reorientacji wariantów martenzytu. Parametry, takie jak prędkość koła miedzianego oraz obróbka cieplna, miały istotny wpływ na mikrostrukturę taśm, a tym samym na ich właściwości mechaniczne i magneto-mechaniczne. Wyższe prędkości liniowe skutkowały cieńszymi taśmami o drobnoziarnistej strukturze, co wiązało się z mniejszymi siłami potrzebnymi do zginania. Wyżarzanie w temperaturze 773 K poprawiło wytrzymałość mechaniczną poprzez zjawisko zdrowienia, natomiast wyżarzanie w 1173 K doprowadziło do rozrostu ziaren, co skutkowało obniżeniem wytrzymałości. Pomiary magnetyczne wykazały, że taśmy zawierające 4 i 5 %at. Co i Cu posiadają ferromagnetyczną fazę martenzytu w temperaturze pokojowej - warunek kluczowy dla występowania efektu MFIB. Spośród wszystkich analizowanych składów, to właśnie taśmy z 4 % at. dodatku Co i Cu wykazywały największe ugięcie wywołane polem magnetycznym, szczególnie po wyżarzaniu, co potwierdza ich wysoką funkcjonalność. Ostatecznie, analiza wartości magnetycznie indukowanego wygięcia w zależności od parametrów procesu potwierdziła, że zarówno skład chemiczny, jak i warunki wytwarzania mają bezpośredni wpływ na właściwości funkcjonalne badanych taśm.

Abstract

Ni-Mn-Ga-based Heusler alloys have attracted considerable interest over the past decade due to their application potential in sensors, actuators, and energy harvesting applications. This appeal stems from their ability to couple magnetic and mechanical responses—a phenomenon known as the magnetic field-induced strain (MFIS) effect. While early studies suggested that

MFIS could only occur in modulated martensitic structures of ternary Ni-Mn-Ga alloys, recent developments, particularly through the introduction of elements like Co and Cu, have demonstrated that even non-modulated martensite structures can exhibit this effect. To date, the most substantial MFIS effects have been observed in single crystals, where performance approaches theoretical predictions. Polycrystalline Ni-Mn-Ga alloys are easier and more economical to produce, but their high grain boundary density limits twin boundary mobility, often resulting in minimal or no observable MFIS. While single crystals remain the benchmark for performance, there is growing interest in alternative fabrication routes that can deliver functional properties with greater scalability. Among these approaches, rapid crystallization techniques such as melt-spinning offer a promising path, as they produce thin ribbons, which have recently exhibited a magnetic field-induced bending (MFIB) effect in Ni-Mn-Ga-Co-Cu alloys.

A thorough review of the existing literature, along with the findings from recent experimental studies, underscores the urgent need for a fundamental investigation of the MFIB effect in Ni-Mn-Ga-Co-Cu melt-spun ribbons. Current research lacks sufficient detail on how to systematically control and tailor the magneto-mechanical properties of these materials through key variables such as alloy composition, copper wheel velocity during melt-spinning, and post-processing heat treatment. Accordingly, the primary aim of this dissertation is to explore the influence of chemical composition, wheel velocity, and annealing temperature on the phase composition, microstructure, magnetic behavior, martensitic transformation, and especially the MFIB effect in Ni-Mn-Ga-Co-Cu ribbons produced via rapid crystallization.

In view of the above, melt-spun ribbons with selected chemical composition of $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Co}_x\text{Cu}_x$ ($x=1-6$) were chosen for the study. The research was divided into the following parts: (i) initial characterization of melt-spun ribbons; (ii) mechanical properties, (iii) magnetic properties, and (iv) magneto-mechanical properties - MFIB effect. The initial investigations demonstrated that replacing Ni with Co and Ga with Cu induces systematic changes in the structural stability, transformation characteristics, and lattice dimensions of the studied ribbons. As the concentration of Co and Cu increases, a clear shift from an austenitic to a martensitic phase at room temperature was observed. This phase evolution is closely associated with the valence electron concentration (e/a ratio), which emerged as a reliable predictor for both the martensitic transformation temperature and the degree of martensite tetragonality. Mechanical bending tests provided a detailed understanding of the deformation behavior, revealing distinct responses based on phase structure: austenitic ribbons exhibited completely elastic deformation, while martensitic ribbons showed partial irreversibility due to variant rearrangement. Processing parameters such as the copper wheel velocity and subsequent thermal treatments were found to play a critical role in controlling the ribbons' microstructure and thus influencing their mechanical and magneto-mechanical responses. Higher wheel velocities resulted in thinner ribbons with finer grains, which corresponded to lower force requirements during bending. Heat treatment at 773 K strengthened the material through dislocation annihilation, while annealing at 1173 K caused grain coarsening, leading to a decrease in mechanical strength. Magnetic measurements identified that the ribbons containing 4 and 5 at. % Co and Cu exhibited a ferromagnetic martensitic structure at ambient temperature - an essential requirement for the magnetic field-induced bending (MFIB) effect. Among all tested compositions, those with 4 at. % Co and Cu displayed the most substantial magnetically driven bending deformation, especially after annealing, highlighting their high functional performance. Ultimately, the variation in magnetic field-induced deflection with processing conditions confirmed that both composition and fabrication parameters directly

impact the actuation capabilities of these shape memory ribbons.

[Recenzja prof. dr hab. inż. Zbigniew Gronostajski](#)

[Recenzja prof. dr hab. inż. Marcin Górny](#)

[Recenzja prof. dr hab. inż. Maria Sozańska](#)