

Stopy z magnetyczną pamięcią kształtu (MPK) oparte na fazach Heuslera należą do grupy materiałów funkcjonalnych i są przedmiotem wielu prac badawczych w ostatnich dziesięcioleciach. Z uwagi na szereg interesujących właściwości fizycznych, związanych z występowaniem przemiany martenzytycznej, indukowanej polem magnetycznym, mogą one znaleźć zastosowanie jako elementy aktuatorów magnetyczno-mechanicznych lub w technologii chłodzenia polem magnetycznym. Jednakże, należy podkreślić, że stopy z MPK cechują się znaczącą kruchością, która znacząco ogranicza możliwości ich zastosowań w przemyśle na szerszą skalę. Z doniesień literaturowych wynika, że poprawę plastyczności stopów można uzyskać poprzez wytworzenie odpowiedniej mikrostruktury w stopach polikrystalicznych, m.in. poprzez rozdrobnienie ziarna, obecność plastycznych cząstek wydzieleni oraz ich odpowiedni rozkład w stopie. Stąd też, w celu uzyskania korzystnych właściwości (m.in. plastycznych) stopów na osnowie Ni-Co-Mn-In, stosuje się różne metody modyfikacji ich struktury m.in. poprzez wprowadzanie dodatków stopowych, zastosowania różnych parametrów obróbki cieplnej czy też zmiany w technologii wytwarzania. Jednym z możliwych rozwiązań jest zastosowanie technik wytwarzania alternatywnych do odlewniczych, jak np. metalurgia proszków wraz z mechaniczną syntezą (MA ang. *Mechanical Alloying*). W metodzie MA, elementarne proszki ulegają naprzemiennym procesom kruszenia oraz spawania na zimno, co daje możliwość uzyskania drobnodispersyjnego, jednorodnego chemicznie proszku do dalszego przetwarzania innymi technikami.

Część teoretyczna rozprawy doktorskiej obejmuje charakterystykę stopów z magnetyczną pamięcią kształtu, w tym opis zjawiska pamięci kształtu pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego oraz znaczenia doboru składu chemicznego na przemianę martenzytyczną i właściwości niestechiometrycznych stopów $Ni_2Mn_{1+x}In_x$. Opisano także wady tego typu stopów, zwracając szczególną uwagę na niskie właściwości mechaniczne, kruchość oraz wynikające z nich ograniczone możliwości w kształtowaniu tych stopów przez obróbkę plastyczną. W tej części pracy, przedstawiono najczęściej stosowane techniki wytwarzania tych stopów m.in. poprzez krystalizację kierunkową. W dalszej części przeglądu literaturowego skupiono się na możliwych rozwiązaniach w modyfikacji mikrostruktury oraz właściwości stopów z MPK w celu poprawy ich plastyczności. Opisano także korzyści jakie może przynieść wytwarzanie ich technikami metalurgii proszków oraz mechanicznej syntezy, a także wykazano korzystny wpływ tych metod na strukturę i właściwości w stopach np. na osnowie Cu, Ti, Fe, itp. Analiza stanu wiedzy w oparciu o przegląd literaturowy oraz badania własne stanowiły podstawę do sformułowania tezy, celu oraz zadań pracy, które zamieszczono w rozdziale trzecim dysertacji.

W ramach pracy doktorskiej, opracowano procedurę wytwarzania $Ni_{45,5}Co_{4,5}Mn_{36,6}In_{13,4}$ (% at.) o rozdrobnionym ziarnie za pomocą połączonych technologii metalurgii proszków (mechanicznej syntezy) oraz topienia łukowego. Wytworzono także stop referencyjny, standardową metodą topienia łukowego. Materiał, w postaci proszków oraz litej, scharakteryzowano pod kątem składu fazowego, przy wykorzystaniu rentgenowskiej analizy fazowej (XRD). Przeprowadzono analizę mikrostruktury, składu chemicznego oraz rozkładu orientacji krystalograficznej ziaren metodami: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii rozkładu energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) oraz dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD). Obserwacje mikrostruktury w skali nanometrycznej przeprowadzono metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).

Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) posłużyła do badań przemiany martenzytycznej, której występowanie jest podstawą zjawisk pamięci kształtu w stopach z magnetyczną pamięcią kształtu. W celu określenia wpływu uzyskanej mikrostruktury na właściwości, przeprowadzono pomiary twardości w mikro- i nanoobszarach za pomocą mikrotwardościomierza Vickersa oraz nanoidentera z wgłębniakiem o geometrii Berkovich. Ponadto, przeprowadzono statyczną próbę ściskania.

Wykazano, że stop referencyjny $\text{Ni}_{45,5}\text{Co}_{4,5}\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}$ (% at.), wytworzony konwencjonalną techniką topienia łukowego z następującą obróbką cieplną ujednorodniającą i przesycającą, cechował się gruboziarnistą mikrostrukturą oraz dużą kruchością. Zaproponowany w rozprawie doktorskiej proces wytwarzania za pomocą mechanicznej syntezy w połączeniu z topieniem łukowym pozwolił na uzyskanie materiału o rozdrobnionym ziarnie. Na podstawie termogramów DSC wykazano, że w badanym materiale występuje przemiana martenzytyczna w pobliżu temperatury pokojowej. Wytworzony stop charakteryzował się jednorodną mikrostrukturą oraz występowaniem faz: macierzystej o uporządkowaniu L_{21} , martenzytycznej o strukturze modulowanej 14M oraz cząstek γ na granicach ziaren. Drobnioziarnista mikrostruktura stopu Ni-Co-Mn-In oraz obecność cząstek γ na granicach ziaren wpłynęły znacząco na polepszenie właściwości mechanicznych. W wytworzonym materiale uzyskano wzrost wytrzymałości ściskania z 260 MPa do 1250 MPa oraz maksymalnego odkształcenia przy ścisnaniu 10,5 % do 25,1 %, w porównaniu do próbki jednofazowej, wytworzonej konwencjonalnie.