

RAPORTARE STIINTIFICA si TEHNICA pentru perioada Octombrie 2020 – Decembrie 2021

Proiect PN-III-P2-2.1-PED-2019-3453 **contract no. 493/2020**, Director Proiect Dr. Felicia Tolea,

Titlul Proiectului: "**Termometru de temperatura maxima pe baza de materiale inteligente**"

-Rezumatul etapei

Proiectul propune dezvoltarea unui nou tip de Termometru de Temperatura Maxima (i.e. pentru înregistrarea temperaturii maxime atinse în timpul unui proces/ intr-o perioadă de timp) folosind doar aliaje cu memoria formei (AMF), bazându-se pe fenomenul de memorie termică manifestat de acest tip de aliaje. Prezentul raport prezintă separat rezultatele obținute perioadele: (1)Octombrie 2020-Decembrie 2020 (2 luni) și (2) Ianuarie 2021 – Decembrie 2021 (12 luni).

Pentru a înregistra un episod de supraîncalzire, un material SMA trebuie să fie în faza de martensita la temperatura camerei și supraîncalzirea să fie în intervalul tranzitiei de fază în starea solidă (transformarea martensita - austenita). Ulterior, temperatura maxima de supraîncalzire poate fi determinată în laborator și se manifestă printr-un minim local în curba calorimetrică pe încalzire. Date fiind că sensibilitatea unui aliaj se află în intervalul de temperaturi al tranzitiei sale de fază, este importantă combinarea mai multor tipuri de aliaje pentru o gamă largă de temperaturi în care termometrul să fie utilizabil. Pentru un bun termometru trebuie să fie ajustate temperaturile transformării martensitice (TM) ale AMF pentru a acoperi intervalul de temperatură de interes. Efectul de memorie termică este cunoscut și ca "arest termic". Un AMF își poate aminti una sau câteva tranzitii incomplete pe încalzire, la care aliajul a fost "arestat". Temperatura la care a fost opriță încalzirea materialului este temperatura de arest " T_A ".

Am obținut, sub forma de benzi prin racire ultra rapidă din topitura, 6 aliaje cu compozitiile nominale: $Ni_{53}Fe_{20}Co_1Ga_{26}$ și $Ni_{52.5}Fe_{20}Co_2Ga_{25.5}$, $Ni_{50}Fe_{22}Co_3Ga_{25}$, $Ni_{55}Fe_{20}Al_3Ga_{22}$, $Ni_{49}Mn_{31}Ga_{20}$ și $Ni_{51}Mn_{28}Ga_{21}$. Ulterior am efectuat tratamente termice clasice, în cuptorul vidat, sau și „in situ” via DSC, în atmosferă protecțoare de He, obținând astfel benzi cu proprietăți modificate. Pentru fiecare componență și tratament termic am efectuat studii prin analiză termică diferențială (cu ajutorul DSC) asupra efectului de memorie termică. Astfel, am evidențiat efectul simplu pe 11 probe, efectul dublu de memorie termică pe 6 probe și chiar triplu pe o probă. Am studiat și evidențiat și influența opririlor succeseive la o temperatură de arest termic, durata menținerii la temperatură de arest, sau și viteza de variație a temperaturii asupra efectului de memorie termică. Intervalul de temperaturi în care combinația de AMF descrisă mai sus poate înregistra o supraîncalzire este aproximativ $30^{\circ}C$ - $120^{\circ}C$.

Din punct de vedere teoretic, am propus și testat numeric un model pentru tranzitia de fază martensitică usor de reprodus și care surprinde fenomenul de memorie termică. Transformarea martensitică este modelată prin formarea succesivă de plate-uri, dimensiunea maximă la care acestea ajung fiind aleatoare. Transformarea inversă a plate-urilor are loc în ordinea inversă a dimensiunilor, astfel încât o transformare inversă incompleta va lăsa netransformate plate-urile mari. În consecință, o nouă transformare directă va avea un număr disproportional de mare de plate-uri mari și un număr mic de plate-uri de dimensiuni intermedii, datorită constrictiilor geometrice. Asadar distribuția de plate-uri depinde de istoria termică a probei și se poate arăta că informația poate fi „citită” printr-un scan calorimetric (DSC).

-Descrierea stiintifica si tehnica, cu punerea in evidenta a rezultatelor etapei si gradul de realizare al obiectivelor - se vor indica rezultatele si modul de diseminare a rezultatelor.

(1) Rezultate obtinute in perioada Octombrie 2020- Decembrie 2020

REZULTATE ASTEPTATE: Benzi racite ultra rapid, caracterizate prin XRD si DSC; rezultate teoretice preliminare.

Functionarea Termometrului de Temperatura Maxima pe care il vom realiza in cadrul acestui proiect se bazeaza pe fenomenul de memorie termica a aliajelor cu memoria formei (AMF). Efectul de memoria formei este caracterizat de o transformare structurala solid-solid de ordinul intai care are loc intre o faza cu simetrie inalta (austenita) si o faza cu simetrie scazuta (martensita). Aceasta este transformarea martensistica (TM). Cand sunt supuse unor tensiuni mecanice, materialele cu memoria formei prefera sa acomodeze deformarile prin tranzitii locale de faza – in locul deformarilor elastice sau plastice – astfel incat forma initoala poate fi recuperata intotdeauna, re regula prin incalzire. Aliajele cu memoria formei mai au insa o proprietate mai putin inteleasa sau asteptata: au proprietatea de a "memora" temperaturile pe care le-au atins pe incalzire, daca acestea se afla in intervalul de temperatura al transformarii reverse martensita-austenita. Pentru a folosi aceasta proprietate in constructia unui bun termometru trebuie ajustate temperaturile de TM ale AMF cu scopul de a acoperi intervalul de temperatura de interes. Efectul de memorie termica este cunoscut si ca "arest termic". Un AMF isi poate aminti una sau cateva tranzitii incomplete pe incalzire, la care aliajul a fost "arestat". Temperatura la care a fost oprita incalzirea materialului este temperatura de arest " T_A ". Pentru a folosi un AMF ca detector de temperatura trebuie ca acesta sa se afle la temperatura camerei in faza martensistica (cea de temperatura scazuta si cu simetrie joasa). Dupa o incalzire incompleta a unui AMF in intervalul TM reverse (martensita-austenita) poate fi detectata la urmatoarea incalzire completa printre-un minim local (dip) in maximul (peak) curbei date de semnalul calorimetric diferential.

Unul din aliajele pe care le avem in vedere este compusul Heusler ternar NiFeGa, care s-a dovedit ca prezinta memoria formei (are transformare martensistica) avand deasemenea proprietati bune de ductilitate si rezistenta mecanica. Doparea cu elemente chimice (precum Co sau Al) este de asteptat sa modifice anumite proprietati fizice (de exemplu ductilitate, temperaturile de transformare martensistica si temperatura Curie) in mod controlat. Pentru termometrul nostru de temperaturi maxime, posibilitatea de ajustare a temperaturilor de transformare va duce la extinderea intervalului de temperatura in care poate fi folosit.

Activitatea 1.1 Obtinere de benzi

Probele cu compozitiile $\text{Ni}_{53}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{1}\text{Ga}_{26}$ si $\text{Ni}_{52.5}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{2}\text{Ga}_{25.5}$ au fost mai intai obtinute sub forma masiva prin topitrea in cupitorul cu arc a elementelor de inalta puritate (99,99%), in cantitati in acord cu procentajele atomice, sub atmosfera protectoare de Argon. Pentru omogenizare au fost retopite de 5 ori. Ulterior, aliajele obtinute (de aproximativ 5g) au fost tratate termic in vid, timp de 24 ore la 950°C , urmat de racire rapida, prin scufundarea fiolei vidata in apa cu gheata. Urmatoarea etapa a fost producerea benzilor metalice obtinute prin racire ultrarapida, notate in text AQ (din terminologia in limba engleza: As-Quenched). Aliajul topit in cupitorul de inducție (Buehler Melt Spinner) a fost ejectat prin duza circulara (cu diamantru de 5mm) a unei fiole de quartz direct pe un tambur de cupru rotitor (Fig. 1a). Viteza de rotatie a tamburului a fost de 2500 rot/min. Evacuarea topiturii pe roata a fost determinata de o suprapresiune de argon (0.4 atm). S-au obtinut astfel benzi metalice cu lungimi cuprinse intre 12 cm si 4 cm, cu grosime de 20 μm si latime de 1.5mm (Fig.1b si Fig.1c).



Fig.1.a) Instalatia Buehler Melt Spinner utilizata pentru a obtine benzile racite ultrarapid; b) imagine cu benzile AQ in tubul de evacuare al benzilor; c) benzi cu componititia $Ni_{52.5}Fe_{20}Co_2Ga_{25.5}$.

Benzile astfel obtinute au fost caracterizate structural prin difractie de raze X (XRD). Testarea existentei efectului de memoria formei si determinarea temperaturilor si a caldurii de transformare martensistica (TM) a fost efectuata prin analiza termica diferentiala (DSC).

Activitatea 1.2 : Caracterizare prin XRD. Informatiile despre structura cristalina obtinute sunt prezentate in Fig.2. Difractogrammele benzilor obtinute au fost inregistrate la temperatura camerei, pe partea benzilor care nu a venit in contact cu roata, cu difractometrul Bruker D8 Advance (cu radiatia Cu K α). Aliajele Heusler de tip Ni-Fe-Ga sunt caracterizate de o TM ce are loc de la o austenita cu structura cubica dezordonata (B2) sau ordonata (L₂₁) la o martensite cu structura tetragonală (L₁₀) sau modulata, cu o perioada de repetare a asezarii atomilor in secventa de impachetare dupa 5 straturi atomice (notata 5M sau 10M) sau cu sapte straturi atomice (7M sau 14M). Faza majoritara in benzile $Ni_{52.5}Fe_{20}Co_2Ga_{25.5}$ nesupuse tratamentelor termice este austenita cu structura cubica de tip B2. Difractogrammele inregistrate pe aceasta proba (Fig.2a) indica si prezenta unei cantitati considerabile de faza secundara cu structura cubica cu fete centrate (γ). Aceasta faza secundara γ imbunatatesta elasticitatea aliajului, cand se afla intr-o cantitate mica; insa daca aceasta faza devine predominantă, ea saraceste matricea austenitica in elementele constitutive (Ni,Fe sau Mn) ducand la suprimarea TM. Dupa cum evidentiaza curbele DSC, transformarea martensistica a acestor benzi este sub 0°C, prin urmare aceasta proba nu o vom lua in considerare pentru testarea efectului de memorie termica. In benzile AQ (netratate) $Ni_{53}Fe_{20}Co_1Ga_{26}$ coexista faza martensistica cu structura tetragonală L₁₀ cu o cantitate mica de faza austenitica B2, dar si de faza γ . Aliajele supuse tratamentelor termice la o temperatura de 400°C incep sa se ordoneze, astfel ca pentru proba tratata timp de 1h la 400°C in difractogramma de raze X apar reflexiile [111], [311] si [333] specifice fazei cubice ordonate L₂₁. Benzile supuse unui tratament la temperaturi inalte (900 °C), chiar si pentru 2 minute prezinta faza secundara gamma pe langa faza austenitica B2.

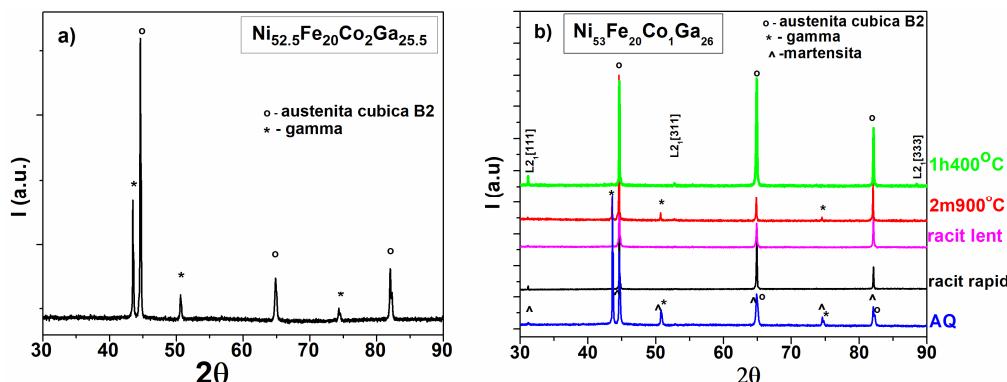


Fig. 2. Difractogramele de Raze X inregistrate la temperatura camerei pentru a) benzile AQ ale $\text{Ni}_{52.5}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{2}\text{Ga}_{25.5}$ si b) $\text{Ni}_{53}\text{Fe}_{20}\text{Co}_1\text{Ga}_{26}$ benzile AQ, tratate termic 2 minute la 400°C urmate de racire lenta sau rapida, tratate timp de 1h la 400°C si 2 minute la 900°C .

Activitatea 1.3 : Caracterizare prin DSC.

Studiu calorimetric individual si comparativ a fost efectuat cu aparatul Netzsch 204 F1 Calorimeter (Proteus Software) cu o viteza de scanare de $20\text{K}/\text{min}$ in atmosfera protectoare de He. Benzile racite ultrarapid $\text{Ni}_{52.5}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{2}\text{Ga}_{25.5}$ au TM sub temperatura camerei (Fig.3a), dupa cum au evidențiat si Razele X care la temperatura camerei prezinta reflexiile structurii cubice B2 specifica austenitei, si de aceea am exclus-o in studiile pentru arest termic. In Fig.3a este prezentata si determinarea prin metoda tangentiala a temperaturilor caracteristice TM: martensita start (Ms) si martensita final (Mf), care marcheaza inceputul si respectiv finalul TM pe masurace coboram temperatura si inceputul transformarii reverse dat de austenita start (As), respectiv finalul acesteia dat de austenita final (Af), cand crestem temperatura.

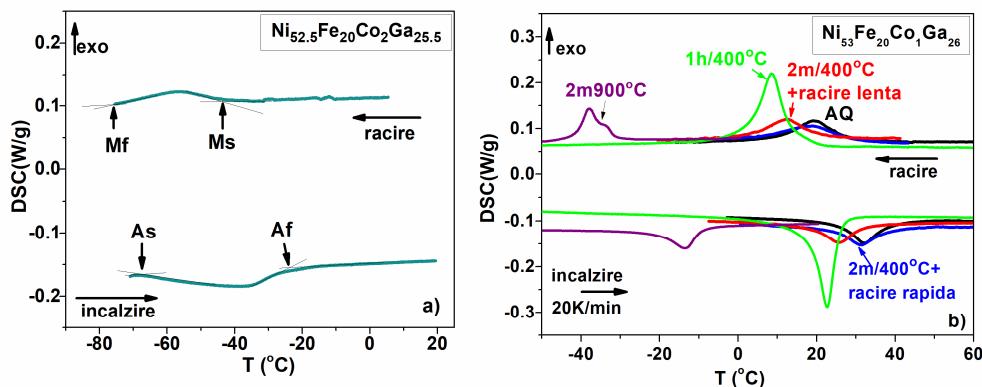


Fig.3. Curbele DSC masurate cu o viteza de scanare de $20\text{K}/\text{min}$ pentru a) benzile AQ cu compozitia $\text{Ni}_{52.5}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{2}\text{Ga}_{25.5}$ si b) pentru $\text{Ni}_{53}\text{Fe}_{20}\text{Co}_1\text{Ga}_{26}$ benzile AQ, tratate termic 2 minute la 400°C urmate de racire lenta sau rapida, tratate timp de 1h la 400°C si 2 minute la 900°C .

Din Fig.3b se vede ca pentru compozitia $\text{Ni}_{53}\text{Fe}_{20}\text{Co}_1\text{Ga}_{26}$ atat proba AQ, cat si probele supuse diferitelor tratamente termice in cuptor au transformare martensistica reversibila, termoelastica. Mentionam ca desi tratamentele termice au fost efectuate in anul 2021, le-am prezentat aici pentru aceasta proba pentru a evidenția prin comparatie rolul tratamentului termic atat asupra temperaturilor TM, cat si asupra caldurii de transformare. Efectul unui tratament termic scurt de 2 minute la 400°C depinde de modul in care proba trataata este racita. Astfel, dupa o racire lenta, odata cu cuptorul, caldura de transformare (Q) este mai mare dacat in cazul racirii rapide (prin scufundarea fiolei de cuart in care au fost asezate benzile in apa cu gheata). Cea mai mare caldura de transformare o au benzile supuse unui timp mai indelungat tratamentului termic si de aceea accesata este o proba pe care o vom testa in continuare. Temperaturile caracteristice TM scad, semn ca atomii se ordoneaza in reteaaua cubica a austenitei. Principalele caracteristici obtinute sunt prezentate in Tabelul 1, alaturi de ale tuturor probelor investigate.

Activitatea 1.4 : Activitate de documentare si Studii teoretice preliminare privind modelarea efectului de Memorie Termica. Raport teoretic preliminar

Pana in prezent in literatura exista, dupa stiinta noastra, doua modele teoretice care explica (reproduc) fenomenul de memorie termica.

a) J. Rodríguez-Aseguinolaza et al. explica modelul propus in articolele:

[1] J. Rodriguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. No, A.Lopez-Echarri, J. San Juan, J.Appl.Phys. 107, 083518 (2010), si [2] J. Rodriguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. No, A.Lopez-Echarri, J. San Juan, Acta Mater. 56 (2008), 6283.

J. Rodríguez-Aseguinolaza et al. asociaza fenomenul de memorie termica cu existenta unei distributii a densitatii de stress (energia elastic incorporata) in plate-urile de martensita. Astfel, in timpul transformarii inverse (martensita-austenita, M-A) plate-urile cu o densitate mai mare de stress sunt primele care dispar, pe cand cele cu densitate mai mica de stress pot ramane netransformate daca transformarea M-A este incompleta. Ulterior, o noua transformare directa va pastra aceste plate-uri "vechi" iar cele noi create vor avea din nou distributia presupusa a stresului. Astfel, in final vom avea mai putine plate-uri cu stres mic si mai multe cu stress mare (cele vechi plus cele noi create). Aceasta poate duce la aparitia a doua picuri in semnalul calorimetric DSC, explicand observatiile experimentale.

b) Grupul nostru a propus deasemenea un model, explicitat in:

[3] F. Tolea, M. Tolea, M. Sofronie, M. Valeanu, Solid State Comm. 213–214 (2015), 37.

Modelul propus de grupul nostru in 2015 are urmatoarele idei de baza, inspirate din observatii experimentale: transformarea martensistica are loc prin formarea de plates de dimensiune finita, dimensiunea maxima la care pot ajunge se considera ca scade cu temperatura si, mai mult, cresterea unui plate poate fi oprita din motive geometrice – daca intalneste in jur plate-uri deja formate care ii opresc crestere. Modelul ia in considerare si energia inmagazinata la marginile plate-urilor, astfel incat plate-urile mari, care au un raport perimetru/suprafata mai mare sunt mai instabile termodinamic si vor fi primele care se transforma inapoi in transformarea inversa. Astfel, o noua transformare directa va genera un numar "neobisnuit" de mare de plate-uri mari (cele ramase netransformate si cele noi create), dar va fi o saracire in dimensiuni medii din cauza constrictiilor geometrice. Modelul genereaza asadar o distributie de dimensiuni a plate-urilor dependenta de istoria termica,

In cazul prezentului proiect, la partea teoretica ne propunem sa gasim un model modificat, care sa inglobeze elemente de la modelele a) si b) si sa explice intr-un mod mai simplu si mai usor de reprobus fenomenul de memorie termica.

Consideram ca Obiectivele specifice acestei etape au fost indeplinite in totalitate.

(2) Rezultate obtinute in perioada Ianuarie 2021 – Decembrie 2021

Activitatea 2.1 : Obtinere de noi benzi prin racire ultra rapida din topitura, cu noi compozitii decat cele obtinute la A1.1. *Indicatori de realizare:* Obtinea celor doua materiale cu compozitii diferite.

Am preparat in aceasta etapa 4 aliaje cu compozitiile nominale: $Ni_{50}Fe_{22}Co_3Ga_{25}$, $Ni_{55}Fe_{20}Al_3Ga_{22}$, $Ni_{49}Mn_{31}Ga_{20}$ si $Ni_{51}Mn_{28}Ga_{21}$. Astfel, am modificat stoichiometria binecunoscutelor si studiatelor aliaje Heusler NiFeGa si NiMnGa. In aliajul NiFeGa am ales substitutiile cu Co si respectiv Al. Metoda de preparare este intocmai cu cea descrisa la Activitatea 1.1. Subliniem ca am ales aliaje cu valori diferite ale concentratiei electronilor de valenta per atom (e/a) pentru a avea posibilitatea sa studiem afectul de

memorie termica pe diferite domenii de temperaturi ale TM. Aceasta deoarece temperatura de transformare crește odată cu concentrația electronica e/a.

Activitatea 2.2 : Caracterizare prin XRD. Indicatori de realizare: Informatii despre structura cristalina.

Benzile AQ cu componită $Ni_{55}Fe_{20}Al_3Ga_{22}$ la temperatura camerei sunt în faza martensitică ale carei reflexii sunt o suprapunere a fazelor tetragonale nemonodulate (I4/mmm) cu structura ortorombică modulată 7M (grup spatial Fmmm) [Liu et al., 2003]. Benzile aceluiasi aliaj tratate termic 1h/400°C prezinta pe langa acelasi aspect al martensitei (cu mici diferente intre intensitatile picurilor si ale unghiurilor de difractie) segregarea fazei γ . Tratament termic in vid la temperatura de 900°C coboara TM si duce la cresterea fazei secundare γ . Difractogrammele obtinute pentru benzile AQ ale aliajului $Ni_{50}Fe_{22}Co_3Ga_{25}$ prezinta reflexiile fazei martensitice tetragonale nemonodulate (grupul spatial I4/mmm) si o cantitate mica de faza γ . Dupa tratamentul termic efectuat la 400°C timp de 1h, temperaturile de TM scad, astfel ca difractogrammele de Raze X releva, pe langa faza secundara γ , structura cubica B2 a austenitei. Tratamentul de la temperaturi foarte mari (900°C) induce o cristalizare bine conturata (dat fiind faptul ca picurile de difractie sunt mai ascutite) si cresterea fazei γ , pe langa descresterea dramatica a temperaturilor de TM.

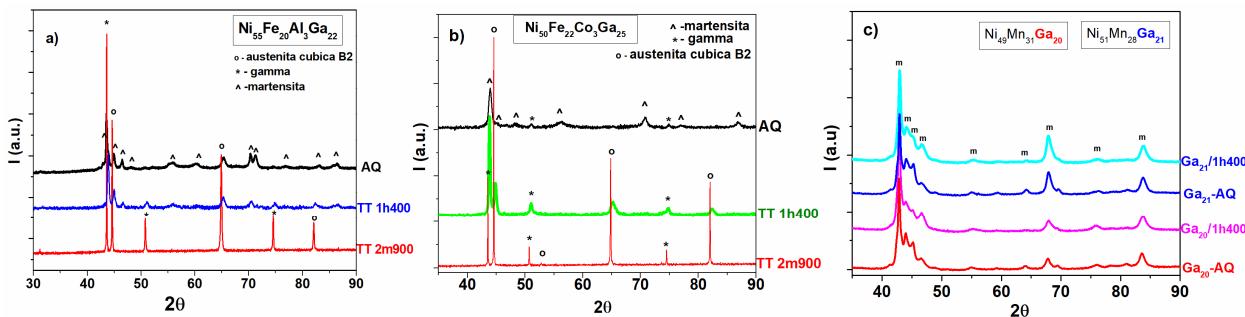


Fig. 4 . Difractogramme de Raze X inregistrate la temperatura camerei pentru a) benzile AQ si tratate termic 1h/400°C si 2m/900°C cu componită $Ni_{55}Fe_{20}Al_3Ga_{22}$; b) acelasi lucru pentru $Ni_{50}Fe_{22}Co_3Ga_{25}$; c) acelasi lucru pentru $Ni_{49}Mn_{31}Ga_{20}$ (notat in figura Ga_{20}) si $Ni_{51}Mn_{28}Ga_{21}$ (notat in figura Ga_{21}).

Benzile aliajelor $Ni_{49}Mn_{31}Ga_{20}$ si $Ni_{51}Mn_{28}Ga_{21}$, atat cele in stare AQ, cat si cele TT1h/400°C, prezinta si ele un amestec de martensita cu structura tetragonală nemonodulată si martensita cu structura monoclinică modulată (grup spatial Fmmm).

Morfologia benzilor este evidențiată de imaginile SEM prezentate în Figura 5. În timpul TM, cand aliajul cu memoria formei este racit, faza austenitică suferă o transformare de faza non-difuzivă în care atomii se deplasează pe distanțe mai mici decât distanțele interatomice, ajungându-se astfel la o fază de simetrie redusă la temperaturi mai joase, faza martensitică. Pentru acomodarea schimbării de formă, martensita capată de obicei o structură "ingemanată" ("twined"). Ambele probe $Ni_{50}Fe_{22}Co_3Ga_{25}$, $Ni_{49}Mn_{31}Ga_{20}$ prezintă morfologia ingemanată a variantilor martensitici, în acord cu rezultatele obținute prin difracție de Raze X, care atestă prezența fazei martensitice, la temperatura camerei, în aceste probe.

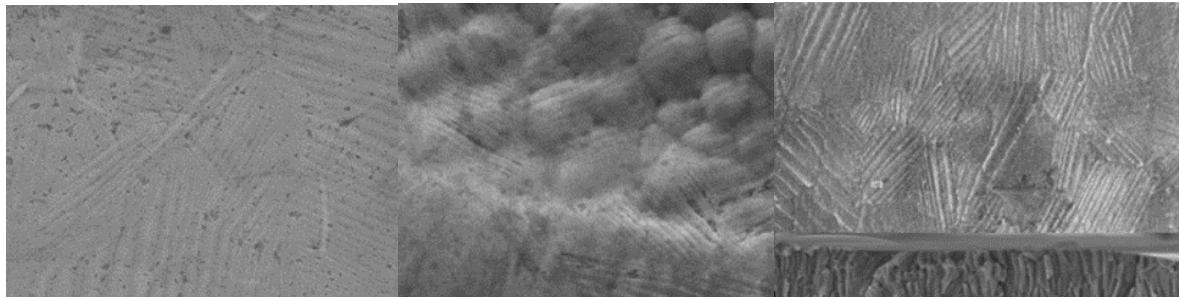


Fig.5. Imagini SEM pentru a) benzi $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3\text{Ga}_{25}$ -AQ la o marire de $2\mu\text{m}$; b) a) $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3\text{Ga}_{25}$ benzi TT timp de 1h la 400°C , la o marire de $2\mu\text{m}$; c) $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{20}$ -AQ la o marire de $1\mu\text{m}$. Inset: imagine obtinuta in sectiune transversala.

In insetul din partea de jos a Figurii 5c) este prezentata imagine obtinuta in sectiune transversala, pe banda rupta. Se remarcă aspectul columnar al grauntilor, indus de viteza de racire ultrarapida a benzilor.

Activitatea 2.3 : Caracterizare prin DSC. Indicatori de realizare: Studiu calorimetric individual si comparativ

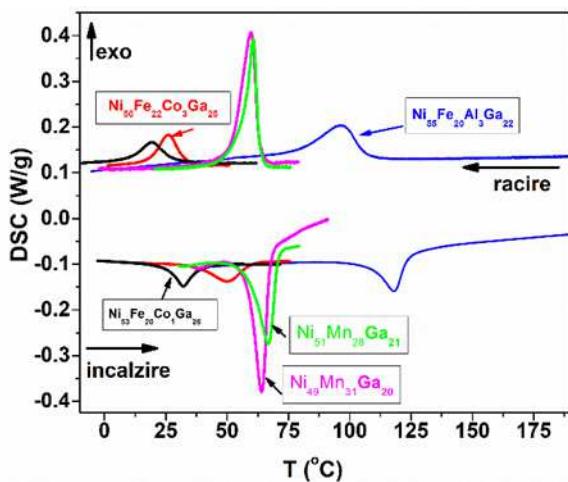


Fig.6 Curbele DSC pe aliajele AQ obtinute si care vom evidenția în continuare efectul de memorie termică.

Dupa cum evidențiaza si curbele obtinute din analiza termica diferențiala prezentate in Fig.6, benzile obtinute au TM indusa termic, reversibila si care acopera un interval larg de temperatura, intre 0°C si 130°C . Histerezisul termic asociat curbelor obtinute in urma racirii si incalzirii succesive evidentiaza faptul ca TM este o transformare structurala de ordinul I. Pentru a avea mai multe TM in acest interval am efectuat diferite tratamente termice, atat clasic, cat si "in situ", prin intermediul DSC-ului.

Activitatea 2.4 : Tratamente termice clasice, efectuate in vid (in cuptor). *Indicatori de realizare:* Obtinere de benzi cu proprietati modificate.

Ajustarea temperaturilor de transformare pentru a extinde intervalul de temperatura in care pot fi folosite aliajele obtinute se poate realiza si prin intermediul tratamentelor termice. De aceea am efectuat tratamente termice clasice (in cuptor vidat) si "in situ" prin intermediul DSC-ului, in atmosfera protectoare de He. Dupa cum evidențiaza Fig. 7, tratamentele termice efectuate in vid, in cuptor, coboara temperaturile de transformare si modifica valorile caldurilor de transformare. Aceste rezultate sunt in acord cu cele obtinute prin XRD si demonstreaza ca am obtinut benzi cu proprietati modificate, ale caror caracteristici sunt sintetizate in Tabelul 1.

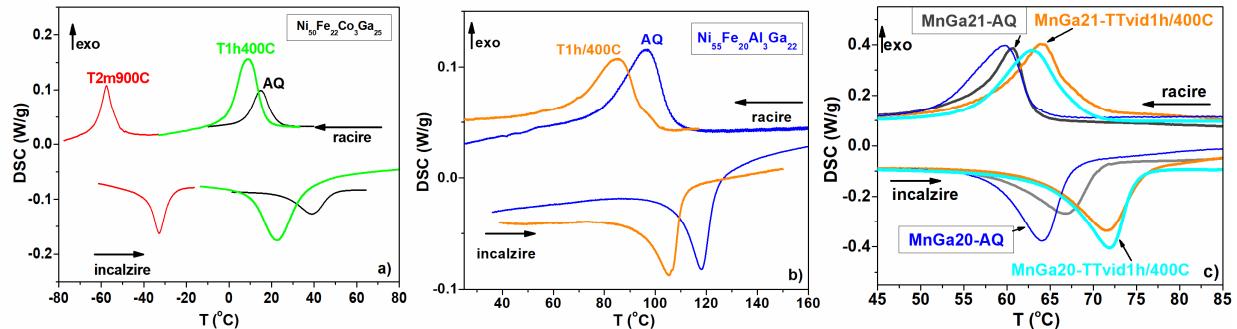


Fig.7. a) Curbele DSC ale benzilor AQ si tratate termic in vid 1h/400°C si 2m/900 °C ale aliajului $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3\text{Ga}_{25}$; b) rezultatele DSC pentru $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{20}\text{Al}_3\text{Ga}_{22}$ tratate 2m/900 °C; c) acelasi lucru pentru $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{20}$ (notat in figura MnGa₂₀) si $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$ (notat in figura MnGa₂₁)

Tabelul 1: Principalele caracteristici ale aliajelor preparate si investigate: temperaturile caracteristice TM: martensita start (Ms), martensita final (Mf), austenita start (As), austenita final (Af), varful picului de transformare in martensite (Mp), respective in austenita (Ap), histerezisul termic (Af-Ms) si caldura de transformare Q (J/g).

Compozitie/ tratament	e/a	Ms (°C)	Mp (°C)	Mf (°C)	As (°C)	Ap (°C)	Af (°C)	(Af-Ms) (°C)	Q (J/g)
Ni₅₃Fe₂₀Co₁Ga₂₆	7.77								
AQ		29.7	19.4	10.6	22	32.3	40.8	11.1	2.41
2m400vidRacireLenta		22.3	12.3	2	17.1	26	33.1	10.8	2.45
2m400vidRacireRapida		30.6	18.7	6.37	23.7	31.5	42.7	12.1	2.12
1h400vid		18.3	8.5	1.3	13	22.7	27.8	9.5	3.82
2m900vid		-31.2	-36.5	-43	-21.7	-13.5	-7.7	-23.5	2.22
Ni_{52.5}Fe₂₀Co₂Ga_{25.5}	7.795	-75.7	-56.8	-43.4	-67.2	-37.7	-23.75	-51.95	1.5
Ni₅₀Fe₂₂Co₃Ga₂₅	7.78								
AQ		25.6	15.1	5.4	22.7	39.4	50	24.4	3.89
1h400 vid		20.14	8.5	-3.3	10	22.5	38	17.86	
2m900 vid		-65	-57.3	-49	-41	-32.6	-24	-41	2.16
1h350situ		29	13.7	-17	14	33.5	47.7	18.7	4.41
1h400situ		24	10.6	-0.3	13.4	29.3	43.5	19.5	4.78
Ni₅₅Fe₂₀Al₃Ga₂₂	7.85								
AQ		109.2	96.8	76	104.3	118.2	128.3	19.1	2.34
1h400 vid		103.7	86	63	90	105.6	113	9.3	
2m900vid		-	-	-	-	-	-	-	
1h400situ		104.5	86.6	63.6	87.2	106.5	117	12.5	2.96
2h400situ		102	83.2	50.6	87.6	104.6	112.7	10.7	2.16
Ni₄₉Mn₃₁Ga₂₀	7.67								
AQ		64	59.6	49	56	64	68	4	6.03
1h400 vid		71	62.8	55.4	63.5	72	75.5	4.5	6.52
1h400situ		67	63.5	54.6	57.6	68	73	6	6.27
Ni₅₁Mn₂₈Ga₂₁	7.69								
AQ		64	60.6	55	57.8	66.8	71	7	4.94
1h400 vid		72.5	64.2	56	63.5	71.7	76.6	4.1	6.33
1h350situ		67.3	61.6	52.3	56	66.8	72.2	4.9	4.7
1h400situ		69.7	64.7	56.4	58.8	67	70.2	0.5	4.78

Activitatea 2.5 : Tratamente termice in situ (in atmosfera de He la DSC). *Indicatori de realizare:* Obtinere de benzi cu proprietati modificate.

Figura 8a) prezinta cu albastru racirea benzilor AQ pentru $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{20}\text{Al}_3\text{Ga}_{22}$, care a fost urmata de curba de incalzire pana la temperatura de 400°C , urmata de o izoterma timp de 1h la aceasta temperatura. Acesta este tratamentul termic „in situ”. Astfel, in urmatorul ciclu racire/incalzire (curbele trasate cu rosu) este evidențiată TM a aliajului tratat termic in situ 1h/400 (TTsitu400). In mod similar au fost efectuate toate tratamentele termice „in situ” pe probele studiate.

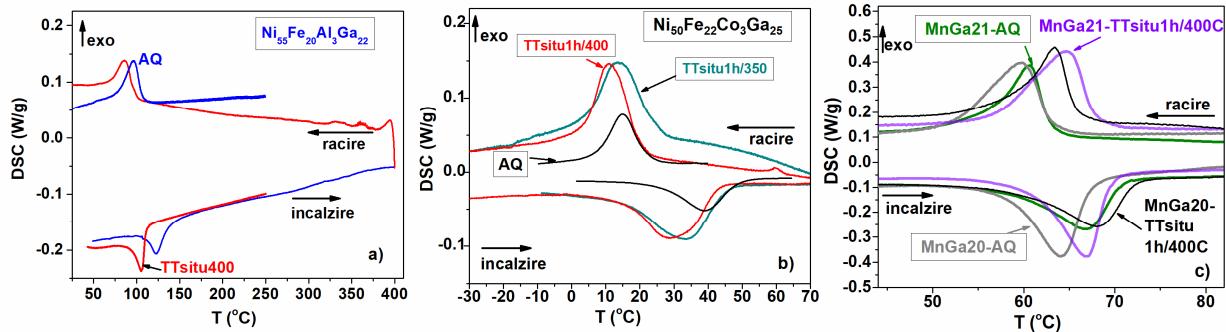


Fig.8. Curbele DSC ale benzilor tratate termic 1h/400°C in situ pentru $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{20}\text{Al}_3\text{Ga}_{22}$; b) pentru tratamentele 1h/400°C si 1h/350°C ale aliajului $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3\text{Ga}_{25}$; c) acelasi lucru pentru $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{20}$ (notat in figura MnGa₂₀) si $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$ (notat in figura MnGa₂₁).

Dupa cum rezulta atat din Figura 8, cat si din datele obtinute si trecute in Tabelul 1, si prin acest tip de tratamente termice am reusit sa modificam temperaturile caracteristice transformarii in aliajele obtinute.

Activitatea 2.6 : Studii calorimetricce (cu ajutorul DSC) asupra efectului simplu de memorie termica, individual pentru fiecare compozitie(tratament) a(al) benzilor obtinute. *Indicatori de realizare:* Informatii asupra manifestarrii efectului simplu de memorie termica pentru 5 probe.

Pentru a evidenția efectul de memorie termică am respectat urmatoarea procedură:

Pasul I: transformarea reversa martensita -> austenita a fost "arestată" prin oprirea acesteia înainte de temperatură Af – la o temperatură AT (este necesar ca $A_s < AT < A_f$). Pasul II: a fost efectuată o transformare austenita-> martensita pe racire. Pasul III: a fost efectuată o TM completă. În cadrul acesteia, pe incalzire, semnalul DSC prezintă un dip la o temperatură foarte apropiată de cea la care TM a fost anterior arestată la Pasul I. Exemplificăm cu studiul efectuat pe benzile $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{20}\text{Al}_3\text{Ga}_{22}$ pe care l-am inceput prin efectuarea unei transformări martensitice complete (curbele 1-2, albastre, din Fig.9a), identificând astfel temperaturile TM. Apoi am efectuat o incalzire incompletă, astfel ca transformarea reversă, în austenita, a fost "arestată" – prin oprirea la 122°C (curba 3 trasată cu negru). Am racit apoi aliajul, revenind astfel în fază martensitică. Urmatorul scan (curba 5 magenta) efectuat pe incalzire prezintă un minim local foarte clar în peak-ul caracteristic transformării martensita-austenita. Acest minim se regăsește la temperatura de arest termic (AT la 122°C) a transformării 3 și arată temperatură maximă atinsă de aliaj la incalzirea incompletă. Diferența de maximum 4 °C între dip și temperatură de oprire se datorează posibil inertiei termice sau a hystezisului termic. De această diferență de temperatură trebuie tinut cont în calibrarea finală a termometrului. Pentru o analiză mai detaliată, am efectuat și studiul influenței vitezei de scanare asupra evidențierii efectului de memorie termică (a se vedea Fig.13 și Fig.14).

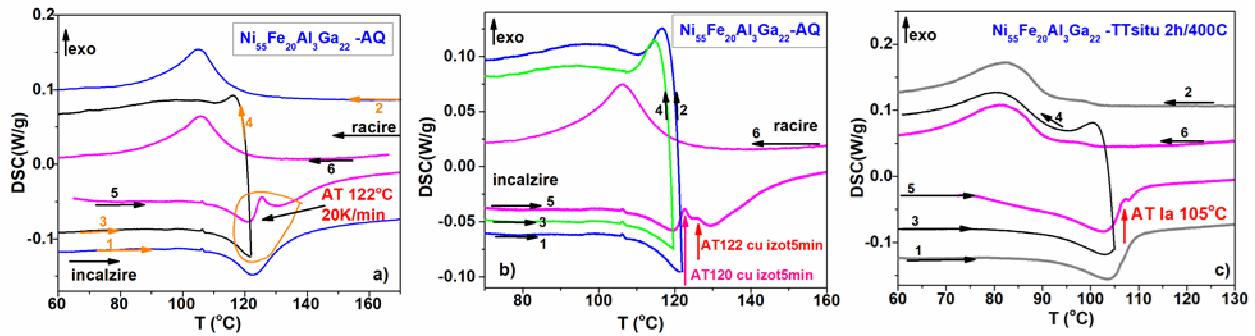


Fig. 9 Proba $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{20}\text{Al}_3\text{Ga}_{22}$ arrestata la a) 122°C in benzile AQ; b) arrest dublu la 120°C si 122°C in benzile AQ si c) la 105°C pentru benzile tratate termic. Viteza de variație a temperaturii a fost de $20\text{K}/\text{min}$.

Subliniem faptul ca in proba $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{20}\text{Al}_3\text{Ga}_{22}$ am evidențiat pe langa efectul simplu de memorie termica (in benzile AQ -Fig.9a) si in cele tratate 2h/400C – Fig. 9c) si efectul multiplu (a se vedea Fig. 9b) care prezinta proba "arestata" la 120°C si 122°C , in urma intreruperii transformarii reverse la cele doua temperaturi.

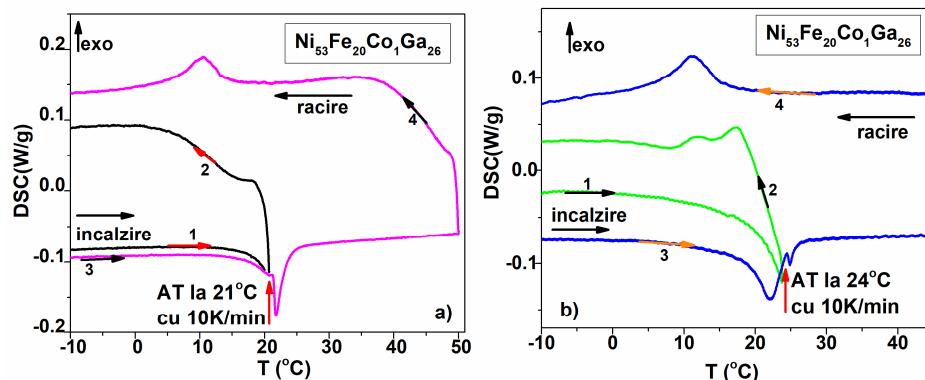


Fig.10 Efectul de memorie termica evidentiat in $\text{Ni}_{53}\text{Fe}_{20}\text{Co}_1\text{Ga}_{26}$ tratata 1h/400C, prin arest termic la a) 21°C si b) la temperatura de 24°C , la o viteza de crestere a temperaturii de $10\text{K}/\text{min}$.

Figura 10 a) prezinta efectul simplu de memorie termica evidentiat prin arest termic (AT) la 21°C si respectiv 24°C in Fig. 10.b) pe proba $\text{Ni}_{53}\text{Fe}_{20}\text{Co}_1\text{Ga}_{26}$.

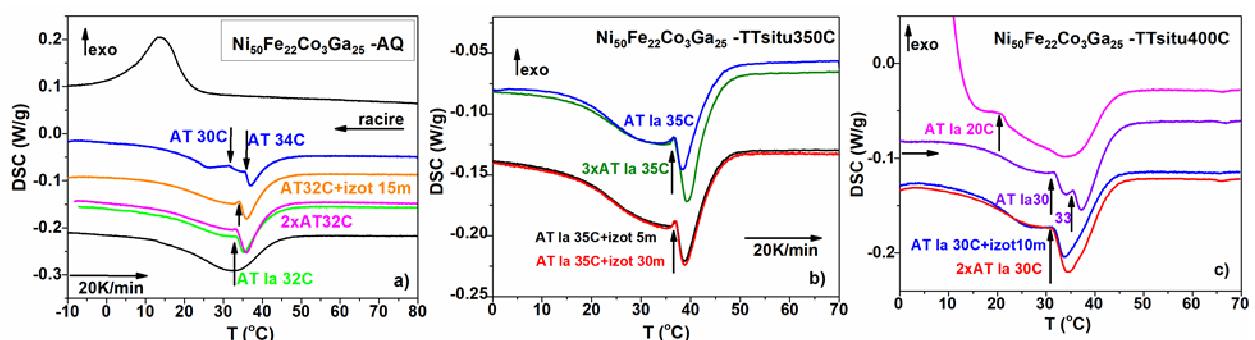


Fig.11. a) Efectul simplu de memorie termica inregistrat la 32°C si multiplu la 30°C si 34°C pe benzile AQ cu compozitia $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3\text{Ga}_{25}$; b) Arest termic la 35°C pe proba tratata 1h/350C; c) proba tratata 1h/400C arestata simplu si dublu.

Am studiat si cum se reflecta opririle succesive de 2 sau 3 ori la o anumita temperatura asupra efectului simplu de memorie termica (numit „efect de ciocan” – „hammer effect”). Din Fig.11 se poate vedea ca minimul local este mai pronuntat după 2 stationari la 32 °C (Fig.11a) și dublu după 3 opriri succesive la aceeași temperatură de AT (Fig.11b). În schimb, stationarea un timp indelungat la temperatura de AT nu duce la o amplificare a efectului de memorie termică. Astfel, în Fig.11a) se vede că nu există diferență între dipul specific AT la 32 °C după o oprire scurtă (30 secunde) și după o oprire de 15 minute (data de o stationare izoterma la aceasta temperatură). La fel, între o stationare de 5 minute și una de 30 minute nu există diferențe semnificative (Fig. 11b) – AT la 35+izot. Argumentul utilitatii acestui studiu este și AT la 20 C din Fig.11c. Dupa ce am tratat benzile AQ, proba a ramas in DSC pana a doua zi cand am reluat investigatiile: dipul de la 20 C arata temperatura la care a stationat proba peste noapte.

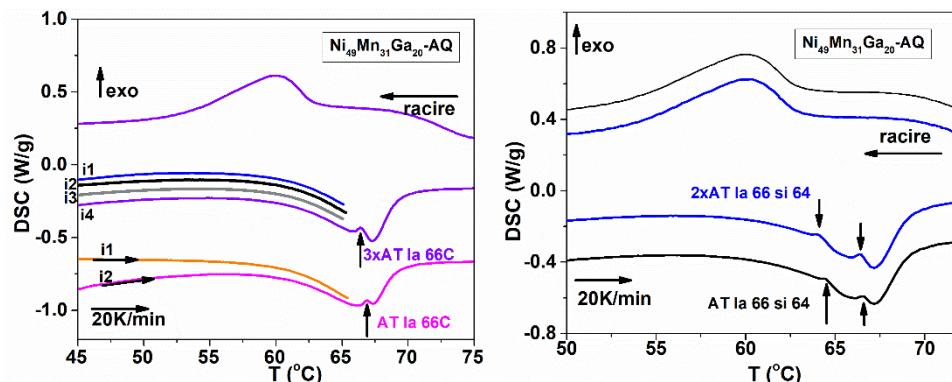


Fig.12. Studiu calorimetric pentru $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{20}$ benzile AQ care evidențiază efectul simplu de memorie termică printr-o singură oprire și după 3 opriri la 66°C (figura din stânga); Si efectul dublu prezentat în dreapta.

Pe benzile $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{20}$ netratate am evidențiat efectul simplu la 66 °C (Fig.12a) și efectul dublu de memorie termică printr-o singură oprire și după 3 opriri la 66°C (Fig.12b).

Am initiat și investigarea modului în care viteza de variație a temperaturii influențează efectul de memorie termică. Figura 13 prezintă studiul efectelor simplu și dublu de memorie termică la viteze de variație a temperaturii: a) pentru 5K/min; b) 10K/min și c) 20K/min, pentru benzile cu compozitia $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{20}$ tratate 1h/400C. Astfel, pentru o viteza de 5K/min adâncimea dipului în semnalul DSC este de 0.04 W/g, în timp ce pentru 10K/min adâncimea dipului este 0.05 W/g, iar pentru 20K/min semnalul DSC variază cu 0.034 W/g. Viteza optimă este de 10K/min. Efectul este evident și pentru celelalte viteze, cu mențiunea că pentru o viteza de 2K/min la care au fost AT la 67°C benzile AQ- $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$ (Fig.14a) este totuși cea mai puin indicată, pentru aceasta semnalul DSC variind cu 0.013 W/g. Totuși este important de menționat că dip-ul este prezent pentru doar vîțele de scanare, ceea ce este important pentru robustetea efectului și aplicațiile practice.

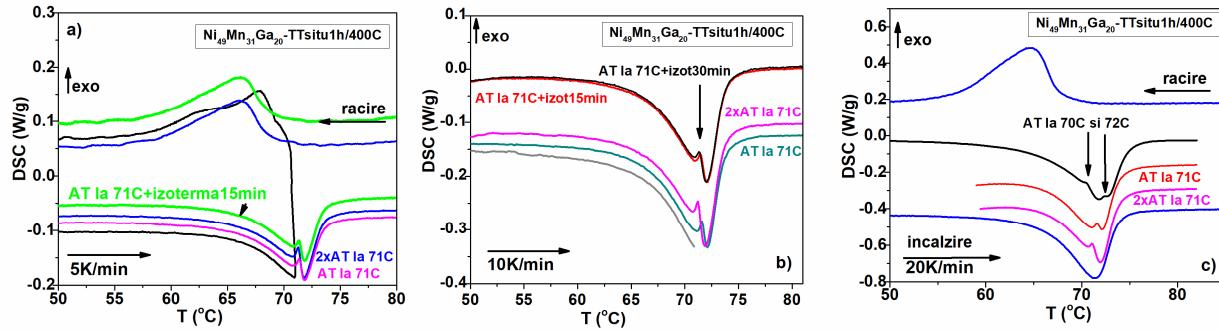


Fig.13. Studiu calorimetric pentru benzile tratate 1h/400C cu compozitia $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{20}$ care evidențiază efectul simplu și dublu de memorie termică efectuat cu diferite viteze de variație a temperaturii: a) pentru 5K/min; b) 10K/min și c) 20K/min

Subliniem faptul că am evidențiat și efectul triplu de memorie termică în proba $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$ sub forma de benzi AQ, care a fost arestată la 65 °C, 66 °C și 67 °C (Figura 14b).

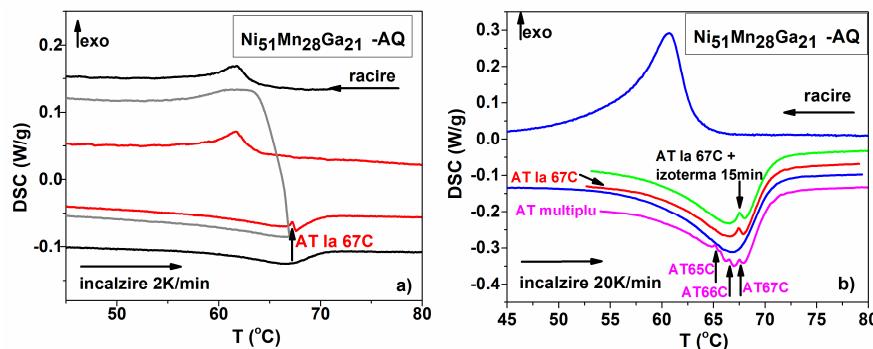


Fig.14. a) Studiu calorimetric pentru $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$ benzile AQ care evidențiază efectul simplu de memorie termică pentru o viteză de scanare de 2k/min; b) Arest termic simplu și triplu la o viteză de 20K/min.

Pentru aliajul $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$ tratat termic am evidențiat arestul termic la 72 °C (pentru proba TT in vid 1h/400 °C în Fig.15a), la 67 °C (pentru proba TT in situ la 350 °C reprezentată în Fig.15b) și la 70 °C și 72 °C pentru proba TT in situ 1h/400 °C (Fig.15c). Efectul dublu de memorie termică este evidențiat în Fig.15a cu AT la 71 °C și 73 °C.

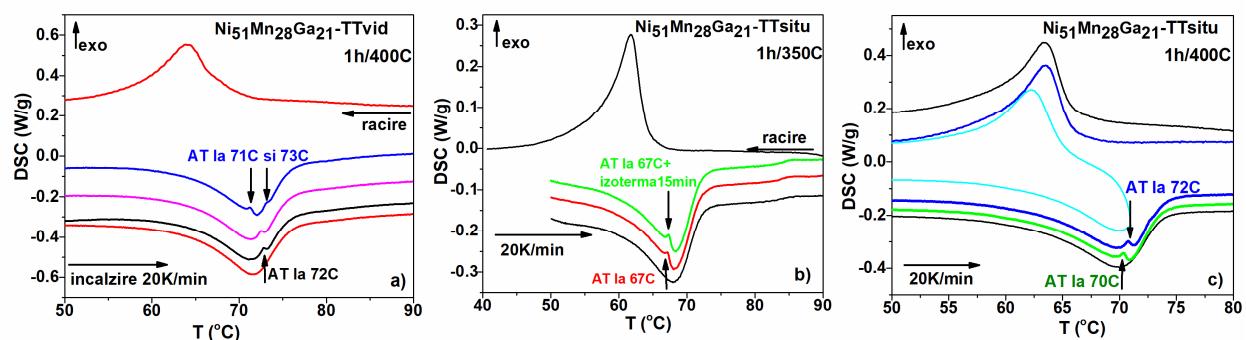


Fig.15. a) Studiu calorimetric pentru benzile tratate termic ale aliajului $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$ tratate a) in vid 1h/400C; b) in situ la 350C; c) in situ la 400C, care evidențiază arestul termic.

Activitatea 2.7: Definitivarea modelului teoretic care descrie Memoria Termica si obtinerea de date numerice care sa fie comparate cu rezultatele experimentale. *Indicatori de realizare:* Un model numeric care poate descrie bine si in mod usor reproductibil rezultatele experimentale.

Definirea si implementarea numerica a noului model theoretic propus pentru a reproduce fenomenul de memorie termica.

Modelul pe care il propunem inglobeaza elemente commune ale modelelor 1) si 2) descrise anterior (propuse de J. Rodríguez-Aseguinolaza et al. si , respective, de grupul nostru), si consta in:

- a) Transformarea martensitica are loc prin formarea de plate-uri care nucleaza si cresc pana la o dimensiune maxima. Apoi transformarea de faza continua prin formarea de alte plate-uri.
- b) Dimensiunea maxima la care poate ajunge un plate are o valoare aleatoare intre o valoare maxima si una minima - in cadrul modelului propus. Faptul ca dimensiunea maxima este aleatoare este similar cu faptul ca in modelul lui J. Rodríguez-Aseguinolaza densitatea de stress este aleatoare.
- c) In afara de limitarea intrinseca a dimensiunilor la care pot creste plate-urile, apare in mod natural si o limitare geometrica – plate-urile se opresc din crestere cand intalnesc alte plate-uri déjà formate care le impiedica expansiunea.
- d) Transformarea inversa este in ordinea inversa a dimensiunilor. Pentru ca plate-urile mai mici au raport mai mare perimetru/suprafata ele vor fi primele care vor dispare (se vor transforma inapoi in austenita) ceea ce in modelul lui J. Rodríguez-Aseguinolaza se intampla cu plate-urile cu densitate mare de stress inmagazinat.

Punctele a)-d) descriu practice in totalitate modelul propus, iar in implementarea numerica vom face presupunerea simplificatoare ca plate-urile au forma patrata si sunt orientate. A se observa ca modelul propus este pur geometric, aspectele geometrice prezente in modelul propus anterior [3] nemaifiind prezente explicit, ceea ce face modelul mai usor de implementat si de reproducere.

Asadar, conform modelului propus, transformarea martensitica are loc prin formarea de plate-uri de dimensiuni aleatoare. Calculele numerice prezentate mai jos sunt facute pe un model discret, in care un patrat de dimensiunea 120x120 este umplut progresiv de patrate cu dimensiuni aleatoare intre 4x4 si 12x12. Umplerea se face prin “nucere si crestere”, astfel, mai intai un partat de dimensiune minima 4x4 este asezat aleator in unul din locurile disponibile. Apoi in mod random se alege dimensiunea maxima la care va creste. Cresterea se face egal in toare directiile cu exceptia cazului in care se intalneste un patrat déjà format sau marginile sistemului si cresterea se opreste. Distributia de dimensiuni prezisa de acest model este data in Fig.16.

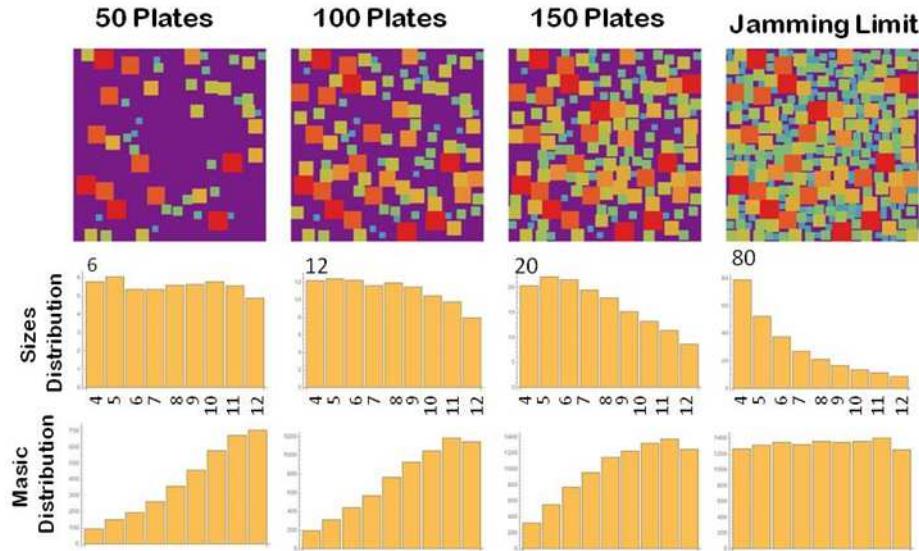


Fig.16 Modelarea transformarii martensitice prin formarea succesiva de plate-uri cu dimensiuni aleatoare – a se vedea descrierea din text. Cele 4 coloane prezinta situatia dupa formarea primelor 50 de plate-uri, 100, 150 si, respectiv limita de “Jamming” cand niciun plate de dimensiune minima nu mai incape. Randul de sus prezinta “pozele” unei singure realizari aleatorii, pe cand randurile urmatoare prezinta medierea pentru 100 de realizari a distributiei pe dimensiuni si “masica” (suprafata totala ocupata de plateurile de o anumita dimensiune).

Se observa ca la inceputul transformarii (Coloana 1 din Fig.16, formarea primelor 50 de plate-uri) exista, in medie, un numar proximativ egal da plat-uri din fiecare dimensiune, ceea ce este firesc dat fiind algoritmul propus: dimensiunea maxima a plate-urilor e random, deci in urma medierii pe un ansamblu sufficient de mare for avea numere apropriate pentru fiecare dimensiune. In consecinta, daca numarul de plate-uri e egal, “masic” vom avea o suprafata mai mare acoperita de plate-urile mari. Pe masura ce transformarea continua (a se vedea coloanele corespunzatoare la 100, 150 plats si coloana finala) plate-urile nu mai pot creste la dimensiune maxima din cauza constrictiilor geometrice. In final vom avea un numar mai mare de plat-uri nici si o distributie masica quasi egala (la inceputul transformarii distributia numarului de plat-uri pe dimensiuni era egala).

In continuare, folosim modelul propus pentru a simula fenomenul de memorie termica. Simulam o transformare inversa paritala, astfel incat “dispar” (i.i. sa transforma inapoi in austenita) doar platurile cu dimensiuni intre 4 - 8, pe cand cele cu dimensiuni 9-12 raman netransformate. Ulterior, la urmatoarea transformare directa, vom avea un numar mai mare de plat-uri mari (cele ramase netransformate si cele noi formate). Distributia de plat-uri va fi diferita, ceea ce inseamna o “memorie termica” a sistemului, care isi “aminteste” ca a avut loc o transformare incomplete. Rezultatele dupa o transformare inversa incomplete si o alta directa complete sunt date in Fig.17.

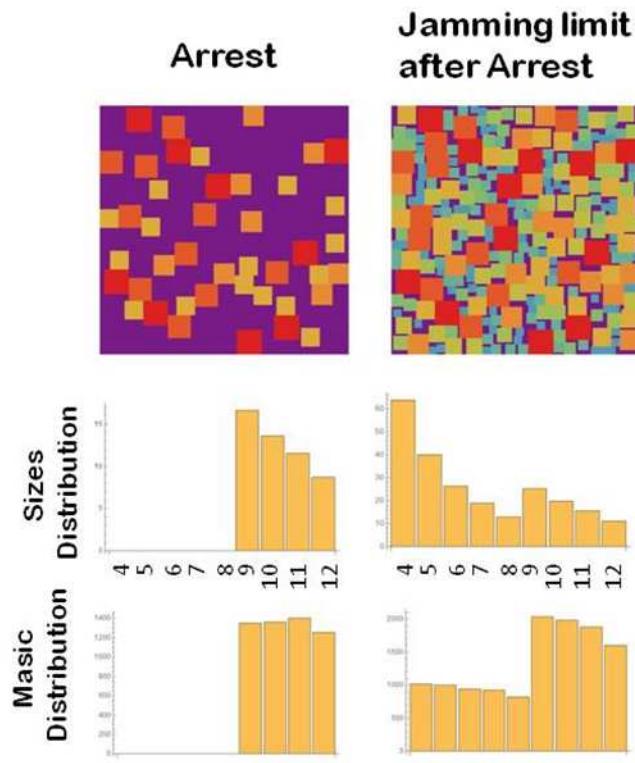


Fig.17. Distributia de plate-uri dupa o transformare inversa incompleta (prima coloana: raman doar plateurile mari) si dupa o noua transformare directa completa (a doua coloana).

Modelul propus sugereaza ca “memoria termica” este continuta in distributia de dimensiuni ale plate-urilor si poate fi observata printr-o masuratoare calorimetrica (DSC) dupa cum sugereaza Fig.18. Plat-urile de dimensiuni diferite incep la temperature diferite transformarea inversa, deoarece devin instabile retmodinamic la temperature diferite, datorita raportului diferit perimetru/suprafata. Folosim si ipoteza simplificatoare ca fiecare dimensiune de plat-uri da un semnal Gaussian in DSC. Astfel, distributiile finale din Fig.16 si Fig.17, respective, ar da urmatoarele semnale DSC:

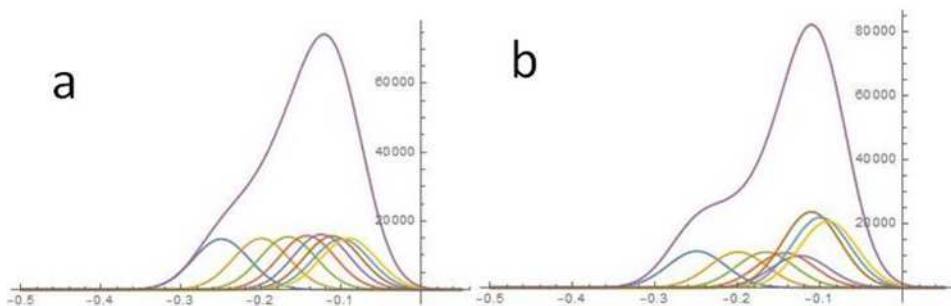


Fig.18 Simularea semnalului DSC dupa o transformare martensistica simpla (a) si bupa una care a fost precedata de un arrest termic (b).

Gradul realizarii obiectivelor. Consideram ca obiectivele propuse au fost realizate integral. In unele cazuri am realizat mai mult decat ne-am propus initial (in ce priveste numarul de materiale/compozitii realizate - 6 ; analiza DSC cu viteze de scanare diferita; arest simplu, dublu dar si triplu; publicarea a 6 articole ISI).

Diseminare. Rezultatele obtinute au fost diseminate prin publicarea a 6 articole ISI, o prezentare orala la o conferinta si o prezentare poster.

Articole ISI:

Magnetic and Magnetostrictive Properties of Ni50Mn20Ga27Cu3 Rapidly Quenched Ribbons

M. Sofronie, M. Tolea, B. Popescu, M. Enculescu, F. Tolea,
MATERIALS Volume 14 Article Number 5126, DOI10.3390/ma14185126
SEP 2021, Document Type Article WOS:000700294200001

The Effect of the In-Situ Heat Treatment on the Martensitic Transformation and Specific Properties of the Fe-Mn-Si-Cr Shape Memory Alloys Processed by HSHPT Severe Plastic Deformation

C. Gurau, G. Gurau, F. Tolea, B. Popescu, M. Banu, LG Bujoreanu, MATERIALS Volume 14
Article Number 4621, DOI10.3390/ma14164621, AUG 2021
Document Type Article WOS:000689390200001

Long- and short-range order in the Ni52Co2Fe20Ga26 ferromagnetic Heusler alloy

D. Macovei, F. Tolea, JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY Volume 54
Page 1207-1216, Part 4, DOI10.1107/S1600576721006415, Published AUG 2021
Document Type Article WOS:000683118400019

Martensitic Transformation and Magnetic Properties of Ni57Fe18Ga25 Shape Memory Alloy Subjected to Severe Plastic Deformation

B. Popescu, C. Gurau, G. Gurau, M. Tolea, M. Sofronie, F. Tolea, TRANSACTIONS OF THE INDIAN
INSTITUTE OF METALS, DOI 10.1007/s12666-021-02293-8. Early Access
MAY 2021 Document Type Article; WOS:000655084100001

Multifunctional GaFeO₃ Obtained via Mechanochemical Activation Followed by Calcination of Equimolar Nano-System Ga₂O₃-Fe₂O₃

L. Diamandescu, F. Tolea, M. Feder, F. Vasiliu, I. Mercioniu, M. Enculescu, T. Popescu, B.
Popescu, NANOMATERIALS Volume 11, Article Number 57, DOI 10.3390/nano11010057
JAN 2021, Document Type Article. WOS:000610651200001

***Structural, magnetic and magnetostrictive properties of the ternary iron–palladium–silicon
ferromagnetic shape memory ribbons***

M. Sofronie, B. Popescu, M. Enculescu, Applied Physics A (2021) 127:168,
<https://doi.org/10.1007/s00339-021-04315-0>

Conferinta internationala ICAME 2021, desfasurata in perioada 5 - 10 septembrie 2021, la
Brasov:

Prezentarea orala:

Unidirectional Magnetic Anisotropy in Molibden Dioxide – Hematite Mixed Oxide Nanostructures,
Felicia Tolea*, Lucian Diamandescu, Monica Sorescu, Mihaela Valeanu, Mugurel Tolea, Victor Kuncser.

Prezentare poster:

Specific behaviour of the fe-Ni-Co-Ti shape memory ribbons evidenced by Mössbauer spectroscopy,
Felicia Tolea, Mihaela Sofronie, Bogdan Popescu, Mugurel Tolea*, Victor Kuncser, Mihaela Valeanu.

Decembrie 2021

Director Proiect,
Dr. Felicia Tolea

