

HABILITATION THESIS

**Shape Memory Alloys
Engineered
from the Macro to the Nano Realm**

TEZĂ de ABILITARE

în vederea conferirii titlului de

Doctor Abilitat

elaborată de

Dr. ing. Corneliu-Marius Crăciunescu

Habilitation Thesis
Shape Memory Alloys Engineered
from the Macro to the Nano Realm

Table of Contents

Preface

Part I.
Scientific and Professional Achievements

1. A quest for the development of new shape memory alloy systems and innovative exploration tools	14
1.1 The Co-Ni-Ga ferromagnetic shape memory alloy system	14
1.1.1 The context of the scientific contribution	14
1.1.2 The exploration path	15
1.1.3 The experiments and the results	16
1.1.3.1 Co-Ni-Ga microstructure	18
1.1.3.2 The martensitic phase transformation	20
1. 2 Ferromagnetic shape memory alloy ribbons and films	23
1.2.1 Co-Ni-Ga ribbons	23
1.2.2 Ferromagnetic shape memory alloy films	27
1.3. Combinatorial exploration of shape memory alloy systems	31
2. Structural control in shape memory alloys	40
2.1. Severe plastic deformation of shape memory alloys	40
2.1.1 Fretting and fracture	42
2.1.2 Cross sectional grading effects	47
2.2. Shape memory alloys by rapid solidification processes	51
2.2.1 Bulk shape memory alloys	51
2.2.2 Ribbons	55
2.2.2.1 Ti-Ni-Cu ribbons	56
2.2.2.2 Fe-Mn-Si ribbons	59
2.2.3 Microwires	61
1.3 Shape memory alloy sputtered films	62
1.3.1 Crystallization in Ni-Ti shape memory alloys films	64
1.3.2 Successive occurrence of ferromagnetic and shape memory properties during crystallization of Ni-Mn-Ga freestanding films	67

3. Microengineered transitions in shape memory alloys films	74
3.1 The context of the scientific contribution	74
3.2 Martensitic phase transformation under constraint	75
3.3 Phase transitions in Ni-Ti based shape memory alloy films	77
3.3.1 Stress control at the onset of the phase transition in the film	77
3.3.2 Graded shape memory alloy films under constraint	83
3.4 Trimorph actuation by martensitic interactions	85
 4. Challenges in shape memory alloys welding	 91
4.1 The context of the scientific contribution	91
4.2 Experiments on ultrasonic-based welding of shape memory alloys	
4.3 Cu-Zn-Al shape memory alloys joined by electric stored-energy welding	99
4.4 Surface-composition effects induced by pulsed laser beam irradiation on shape memory alloys	102

Part II Plans for Advancement and Career Development

Part III References

Abstract

The Habilitation Thesis “Shape Memory Alloys Engineered from the Macro to the Nano Realm” reflects the activity of the author, performed between 1997 and 2012, on the development of shape memory alloys. It is based on original contributions performed during research activities financed by “Politehnica” University of Timisoara, University of Maryland at College Park, Center for European Studies and Research Bonn and Universidade Nova de Lisboa.

The first part of the thesis details the oriented research focused on the identification of new shape memory alloy systems, on the transfer of properties at micro and nanoscale and the development of investigation tools for cost-efficient exploration of new functional and multifunctional alloy systems in compositional spreads. Co-Ni-Ga is the main system discussed, based on experimental observations, belonging to the ferromagnetic shape memory alloys group.

The second part highlights the original contribution to the structural control of shape memory alloys within the micro and nanocrystalline range and the resulting influence on particular functionalities, by means of severe plastic deformation, rapid solidification of bulk or ribbons and films deposited by sputtering and laser ablation, respectively

Microengineered transitions in shape memory alloys films are the subject of the third part focused on the ways to control the phase transformations that develops under thermoelastic constraints, in order to tune the actuation of bimorph and trimorph-type actuators.

The challenges in shape memory alloy welding have been addressed by identifying methods that could lead to minimal changes in the composition, microstructure and functionality, as well as on the interaction between laser beam and new shape memory alloys belonging to the ferromagnetic group.

The plan for advancement and career development is based on the proven skills to conduct and coordinate high-level research and teaching activities at academic level and to initiate successful international collaborations in the field of advanced materials. The plan is structured on several interrelated activities - design, fabrication, implementation, education and training in the field of advanced materials - that fully complement each other in the same directions, and aims to:

- develop a complex investigative tool for the exploration of multifunctionality in compositional spreads by setting-up an integrated experimental facility to include fabrication and exploration systems, for the investigation of advanced materials based on their functionalities.
- continue the oriented research on multifunctional materials, by taking advantage from the expanded opportunities provided by the exploration system developed, as a way to increase the knowledge about the possibilities to control the shape memory functionality and to facilitate the development of a new generation of sensors and actuators. The immediate focus will be on new and less investigated ferromagnetic and biocompatible shape memory alloys. The most challenging aspects of the research will be the quest to find a way to

relate the control of both the elastic and magnetic domains in polycrystalline materials, the effort to develop less brittle alloys, the identification of the appropriate composition and technology in order to replace the NiTi alloys, by manufacturing optimized biocompatible materials with comparable sets of characteristic properties (i.e. shape recovery and superelastic behavior).

- identify new technologies based on acquired experimental observations, in order to enhance the desired properties of multifunctional materials by micro and nanostructural control of the properties by severe plastic deformation, control of properties in multilayered structures or development of composite materials with multifunctional components.
- design, fabrication and test applications located in the sensor and actuator area and biomedical applications, respectively. Based on the orientation of the research activity, the innovation is expected to occur in the micro and nanodimensional range of applications.

In terms of technologies, innovative fabrication paths, nanostructuring techniques for optimization of materials functionalities and the development of fabrication and characterization techniques as well as the design of equipments are expected to be the main outcome of the planned innovative process.

Expanding both the research limits and capabilities to offer support in the field of the micro- and nanoengineering of the multifunctional materials is a continuous preoccupation. Funding will be sought to support the inclusion of new members in the research team, with focus on people qualified to pursue for doctoral studies in the field of advanced materials.

A complex educational and research system, developed based on national and international research grants will provide an ideal platform to train and educate graduate as well as undergraduate students in an almost unique multidisciplinary exploration topic, involving materials science and engineering of multifunctional functional thin films to be used in novel applications, development of measurement instrumentation. Creation of sustainable collaborative mechanisms with national and international partners in the field of functional materials innovation (with focus on smart materials for sensors and actuators, biocompatible materials) is a priority of the research group. The results are planned to be valorized in the scientific community, but also to be oriented towards the public interested in the subjects of the research activity.

In summary, based on the activity developed so far, an extended set of activities at local, national and international level are foreseen; the results could be significantly enhanced if the research team will be enlarged with doctoral students, coordinated as a result of the Habilitation Thesis.

Rezumat

Teza de Abilitare “Ingineria tranziției aliajelor cu memorie a formei către universul micro și nanodimensional” reflectă activitatea depusă între anii 1997 și 2012, în direcția dezvoltării aliajelor cu memorie a formei. Teza este bazată pe contribuții originale concretizate ca urmare a activităților de cercetare științifică desfășurate în cadrul Universității “Politehnica” din Timișoara, University of Maryland at College Park, Center for European Studies and Research Bonn și Universidade Nova de Lisboa.

Capitolul I al tezei detaliază cercetarea originală, focalizată înspre identificarea de noi sisteme de aliaje cu memorie a formei, pe transferul proprietăților la scara micro și nanodimensională și pe dezvoltarea de instrumente de investigare pentru explorarea eficientă a sistemelor de aliaje multifuncționale pe baza distribuțiilor compoziționale. Sistemul principal de aliaje investigat este Co-Ni-Ga, aparținând familiei de aliaje feromagnetice cu memorie a formei.

Capitolul al II lea subliniază contribuția originală la controlul structural al aliajelor cu memorie a formei în domeniul micro și nanocristalin, prin deformare plastică severă, solidificare rapidă a materialelor masive și sub formă de benzi, respectiv filme depuse prin pulverizare și ablație laser.

Microingineria tranzițiilor în filme din aliaje cu memorie a formei este subiectul capitolului al III lea, axat pe posibilitățile de a controla transformările de fază care se dezvoltă sub constrângeri termoelastice, astfel încât să fie posibilă modularea acționării în actuatoare bimorfe și trimorfe.

Capitolul al IV lea se referă la provocările legate de sudarea aliajelor cu memorie a formei și modul în care au fost căutate soluții pentru identificarea unor metode, care să conducă la modificări minime de compoziție, microstructură, respectiv observațiile cu privire la interacțiunea dintre fasciculul laser și aliaje cu memorie a formei aparținând subfamiliei feromagnetice.

Planul de dezvoltare a carierei este bazat pe capacitatea dovedită de conducere a activității de cercetare de înalt nivel științific, pe calitățile dovedite în activitatea de educare la nivel academic și pe capacitatea de inițiere și coordonare a colaborărilor internaționale în domeniul materialelor avansate. Este structurat pe activități complementare interconectate legate de proiectarea, fabricarea, implementarea, educarea și pregătirea în domeniul materialelor avansate, având următoarele obiective principale:

- dezvoltarea unui sistem complex de investigare pentru explorarea multifuncționalității în distribuții compoziționale, care va continua cu completarea facilităților de fabricare și investigare pentru materiale avansate.
- continuarea cercetării materialelor multifuncționale, pe baza extinderii oportunității asigurate de sistemul dezvoltat, ca o cale de îmbogățire a cunoașterii legate de modul de control a funcționalității și pentru facilitarea dezvoltării de noi generații de senzori actuatori. Prioritățile imediate sunt îndreptate înspre investigarea noilor familii de aliaje cu memorie feromagnetice și biocompatibile. Principalele aspecte ale cercetării planificate se leagă de efortul de a găsi căi de control simultan al domeniilor elastice și magnetice în aliaje policristaline, în paralel cu efortul de a dezvolta aliaje mai puțin fragile; identificarea compoziției și tehnologiei adecvate pentru realizarea de aliaje cu memorie a formei care să

înlocuiescă aliajele Ni-Ti, prin fabricarea materialelor biocompatibile cu seturi comparabile de proprietăți specifice.

- identificarea de noi tehnologii care să permită amplificarea spectrului de proprietăți funcționale, prin controlul la nivel micro și nanostructural al proprietăților, folosind deformarea plastică severă, controlul proprietăților în structuri multistrat și dezvoltarea materialelor compozite cu componente multifuncționale.
- proiectarea, realizarea și testarea de aplicații din gama de senzori și actuatori, respectiv aplicații în domeniul biomedical. Activitățile inovative sunt de așteptat să se concretizeze prin aplicații bazate pe cercetarea focalizată pe domeniul micro și nanodimensional.

Principalele rezultate ale activității propuse sunt legate de realizarea de: tehnologii avansate, tehnici de nanostructurare pentru optimizarea funcționalității și dezvoltarea de metode de fabricare și caracterizare, precum și în proiectarea de echipamente pentru micro și nanoprocesare, respectiv investigare.

Extinderea sferei de cercetare și a capacității de a oferi consultanță și pregătire în domeniul micro și nanoingineriei materialelor multifuncționale va fi o preocupare continuă. Suportul financiar pentru lărgirea echipei de cercetare cu noi membri va fi focalizat pe tineri calificați să urmeze studii doctorale în domeniul materialelor avansate și va favoriza selecția studenților interesați într-o carieră legată de micro și nanoingineria materialelor avansate.

Sistemul de educare și cercetare în curs de implementare, pe baza granturilor naționale și internaționale ale autorului asigură platformă ideală pentru pregătire și educare la nivel de licență, masterat și doctorat într-un subiect cu potențial multidisciplinar aproape unic, implicând știința materialelor, ingineria filmelor multifuncționale pentru noi aplicații, dezvoltarea de instrumente pentru investigații avansate sau bioinginerie. Stabilirea unor mecanisme de colaborare durabile cu parteneri naționali și internaționali rămâne o prioritate, iar rezultatele obținute vor fi valorificate în comunitatea științifică, dar vor fi orientate și înspre publicul interesat de subiectul cercetării.

În concluzie, bazat pe activitatea desfășurată până în prezent la nivel național și internațional și având în vedere planul care se intenționează să fie implementat; se estimează că rezultatele pot fi semnificativ îmbunătățite prin lărgirea colectivului de cercetare cu doctoranzi, coordonați ca urmare a abilitării pe baza acestei teze.