## Nanoszerkezetű anyagok előállítása, vizsgálata és alkalmazása az MTA-SzFKI- Metallurgia és Mágnesség laborjában:

Témák és munkatársak:

nano - fémporok (Au, Ag, Cu, Fe), Gulyás Gábor, végzős diák
 nano - SiC, Fazakas Éva, végzős PhD
 nano-bevonatok - száraz víz, Vida Ádám, diák
 - aktivált Al, Temesi Otto, Macsuga Máté, diák
 nanostrukturált lágymágnesek, Huszár Ádám, diák
 emlékező ötvözetek, Pawel Kamasa, munkatárs

Varga Lajos Károly MTA-SzFKI



Állapotsűrűség N(E) (a) 3D, (b) 2D, (c) 1D és (d) 0D rendszerekben

## Fém nanoporok készítése vízalatti fémhuzal robbantás elektromos impulzussal. (Gulyás Gábor)

### Történeti visszatekintés:

Ewald Georg von Kleist: 1745 - Az első kondenzátor Pieter van Musschenbroek: 1746 – Leydeni palack E.. Nairne 1774 – Az első drót robbantás kondenzátor kisütése által Anderson 1920 – Kimutatta, hogy a felrobbantott drót hőmérséklete eléri a Nap hőmérsékletét

E. Martin 1959 – Vízalatti drót robbantás



#### Demonstration Leyden Jar

This jar can be separated into three parts: The outer metal can, the glass jar, and the inner metal electrode. It was used to demonstrate that the charge in a Leyden jar is held in the glass, not the metal.

### Vízalatti fémhuzal robbantás elektromos áramimpulzussal

### Előnyök:

1. A vizes médium nagy átütési feszültsége (>300 kV/cm).

2. A víz nagy sűrűsége csökkenti a fém párolgását. Megnő az egy atomra eső energiaátadás

3. A víz összenyomhatatlansága csökkenti a drót tágulását, növeli az áramsűrűséget.

4. Csökkenti a rövidzár energiaveszteséget.

5. Egyszerű kísérlet.

A folyamat feltétele, hogy a gyakorlatilag RLC áramkör gyengén (alul) legyen csillapítva, tehát az áram néhány oszcilláció után szűnjön meg. Ennek a feltétele, hogy  $\mathbf{R}^2 = \mathbf{1}$ 



Ekkor az áram lefutása:



C =100 µF, U = 2000 V, I ~10<sup>4</sup> - 10<sup>5</sup>A/mm<sup>2</sup>,

A generátor energiája:  $E = CU^2/2 = 200 J = 12.5 eV/atom (30 mg-os Au drót esetén).$ A Joule fűtés meghaladja az atomizációs entalpiát.

Arany esetén  $H_{atom} = 8,6eV/atom$ .



**Figure 1.** Principle scheme of experimental setup: 1 - high-voltage power source, 2 - capacitor battery, 3 - wire supply unit, 4 - exploding wire, 5 - high-voltage electrode, 6 - commutator, 7 - explosion chamber filling with liquid



Nagyáramú impulzust előállító készülék a TOKAMAK maradványaiból:

- áramimpulzus alatti kompaktálása amorf poroknak
- áramimpulzussal vízalatti fémhuzal robbantás



A nanoarany szolok képe balra 60 ppm jobbra 120 ppm töménységben 3 hetes állás után



Elektronmikroszkópos felvétel az arany szolról Barna Péter szívességéből

#### Arany nanoporok alkalmazása katalizátorként





hordozó: 3Ti +  $2Fe_2O_3 = 4Fe + 3TiO_2$ , 20 h őrlés





Eddigi hazai projektek a fém-nanorészecskék témaban:

Nanobakt projekt vezeto kkv: Auro-Science kft Soós Miklós e-mail: <u>soos@auroscience.hu</u> Cím: 1031 Budapest, Drótos u. 1.





H. H. Nersisyana, J. H. Lee, H. T. Sona, C. W. Wona, D. Y. Maenga: A new and effective chemical reduction method for preparation of nanosized silver powder and colloid dispersion, Materials

### Metanano

## nemesfém szolokat előállító (elektrokémiai és kémiai redukciós), vizalapú és környezetbarát eljáráscsalád

Környezetvédelmi és biztonságtechnikai célú termékek fejlesztése

Vezető vállalkozás:

Metal-Art Nemesfémipari Zrt. (Konzorciumvezető Bánki Sándor, sbanki@metalart.hu) www.metal-art.hu.

P 0800341 Eljárás nagytisztaságú szabályozható nano méretű fém vagy fémoxid részecskéket tartalmazó vizes bázisú szólok előállítására Bejelentés napja: 2008. 05. 29.

P0800342 Eljárás karbon nano csövek kémiai fémbevonására Bejelentés napja: 2008. 05. 29.

P0900632 Eljárás nano arany emulzió előállítására kémiai szintézissel humán alkalmazásokhoz
Bejelentés napja: 2009. 10. 06.

Nano-SiC előállítása mechanikai ötvözéssel:

Si + C = SiC

## nano – SiC kristályos módosulatjai

	Properties of major SiC polytypes			
	Polytype	<b>3</b> C (β)	<b>4H</b>	6H (a)
	Crystal structure	Zinc blende (cubic)	Hexagonal	Hexagonal
	Space group	T <sup>2</sup> <sub>d</sub> -F43m	C <sup>4</sup> <sub>6v</sub> -P6 <sub>3</sub> mc	C <sup>4</sup> <sub>6v</sub> -P6 <sub>3</sub> mc
	<u>Pearson symbol</u>	cF8	hP8	hP12
	Lattice constants (Å)	4.3596	3.0730; 10.053	3.0730; 15.11
	Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.21	3.21	3.21
$\frac{1}{2}$	<u>Bandgap</u> (eV)	2.36	3.23	3.05
	Bulk modulus (GPa)	250	220	220
	Thermal conductivity (W/(cm·K))	3.6	3.7	4.9

Nekünk a 3C (b) –SiC kell



$$B_p(2\theta) = \frac{0.9\lambda}{D\cos\theta} \qquad D = 3 - 4 \text{ nm}$$



Raman intensity, a.u.



A Si és SiC fázisok szórási hatáskeresztmetszete jóval kisebb 488nm-es gerjesztésnél, ezért ezek tartományaiban alig látható intenzitás.

A szén fázis tartományában az alsó görbe amorf szénre,

a felső pedig rendezettebb grafitos szerkezetre utal.

## Nanobevonatok

## Nanobevonatok Száraz víz

Két egymást taszító, nem elegyedő anyag önszerveződése erőteljes mechanikai keverés által

10-100 µm –es vízcseppen 10-20 nm-es hidrofób szilika bevonat = száraz víz (DW)

Története: 1968 USA szabadalom: igazi mesterséges anyag

United States Patent Office

**3,393,155** Patented July 16, 1968



AND PROCESS FOR FORMING SAME Filed Feb. 26, 1965

> the reagent about 0.8 millimole of dichloro dimethyl silane per gram of silica. The treated silica was most resistant to wetting out in water and was found, by analysis, to have a carbon content of about 1.3% by weight. Twenty grams of this fluffy, hydrophobic silica powder was placed in a quart can together with 180 grams of water, leaving almost half of the inside volume of the can in free air space. The can was then covered and shaken vigorously on a Red Devil paint shaker for about 2½ hours.

Alapanyagok:

-pirogén szilika (SiCl<sub>4</sub> égetése H<sub>2</sub> –ben), mérete 10-20 nm-es "hópehely"

- Hidrofób adalék: dichloro-dimethyl silane 0,8mg /1 gram silica

-Gyári termék: AEROSIL® R 812 S Degussa - HDK ® H20 Wacker A kísérletek során két különböző cég, a *Degussa* és a *Wacker* cég
által gyártott szilikát használtuk.



"száraz víz", dry water (DW) egyszerű keveréssel. A keverő felépítése sematikusan, arányokkal:



d/D	1/3
H/D	1
Y/d	1





Az elkészült DW optikai mikroszkóp alatt. A sötét mezők a vizet magukban tartó silicarészek, a következő dián nagyobb felbontásban is látható az anyag szerkezete.



Ezen és a következő dián egy-egy kiszemelt vízcsepp látható, melyeknek megmértük az átlagos átmérőjét.







Az utolsó kép pásztázó elektronmikroszkóppal készült. Itt látható igazán a vízcseppet körülvett silika szerkezete, ahogy mint egy kis gömb, körülöleli a cseppet.



#### Kulonböző gázok oldódása tömbi vízben



#### Alkalmazások:

#### 1. Katalitikus reakciók: példaul, a maleinsav és a hidrogén reakcióját,

melynek során succinic sav keletkezik.

A maleinsavat elkeverték a tömbi vízbe, amiből azután száraz vizet készítettek.

A szilika héjon keresztül átdiffundált a hidrogén és minden keverés nélkül végbement a reakció.

#### 2. CO<sub>2</sub> megkötése:

A Liverpool Egyetem kutatói (Ben Carter) azt találták, hogy a száraz víz 3x több CO2-t képes elnyelni hidrát formában, mint az azonos térfogatú tömbi víz.

#### 3. CH<sub>4</sub> tárolása (kutatásunk alatt):

A szárazvízben tárolt metánt egyszerű és biztonságos szállítani A tárolt metán térfogata 180x –osa a száraz vízcsepp térfogatának Elvben, az így tárolt metánt üzemanyagként lehet adagolni belsőégésű motorokban. Ez a lehetőség még bizonyításra vár.

**4. Szenyvíz tisztítása (kutatásunk alatt):** ammónia, és hidrogénszulfid (H<sub>2</sub>S) megkötése és szállítása.

#### 5. Au és Ag nanorészecskék tárolása (kutatásunk alatt): kozmetikum alapanyag

## Aktivált Alumínium Aktiváló katalizátor GIS = 68Ga-20In-12Sn szobahőmérsékleten folyékony fém

Hidrogén termelés az aktivált AI +víz reakciója által  $2AI + 3H_2O = AI_2(OH)_3 + 1,5H_2$ 

- 1. Lassú kinetika: Folyékony fémben oldjuk az Al-t + víz
- 2. Gyors kinetika: Folyékony fémmel (GIS) nanobevonatot hozunk létre a mikrométeres AI szemcséken mechanikai őrléssel +víz

#### Energiasűrűség:

- ólomakkumulátor: 40 Wh/kg
- aktivált Al+víz : 2000 Wh/kg, kb 50x jobb

## **Overview & History**

- Originally discovered by Prof. Jerry Woodall in late 1960's and patented by IBM
- Alloys initially contained low weight percent aluminum ( < 5 wt. %) and were reacted in liquid form with water
- New work began on alloys with higher wt.% after Prof. Woodall's arrival at Purdue University in the spring of 2005.
- First successful solid alloy was created in March 2006 and was ~ 18 wt.% Al

A mi módszerünk újdonsága az őrléssel való aprítása és bevonatolás a 10-100 mikrométeres Al szemcséknek 10-20 nm-es GIS folyékony fémmel.

Al-Ga







A szemcsehatár menti behatolás GBP jelensége GIS által Al-ban

# GIS haladási sebességek a különböző szemcsehatárokon

	megtett út	idő	sebesség
	[µm]	[s]	[µm/s]
1	14511	54,0	268,7
2	26915	280,0	96,1
3	9637	1569	6,1
4	20684	300	68,9
5	12222	411	29,7
6	6111	63	97,0
7	15748	79	199,3
8	14338	314	45,7
9	16923	372	45,5
10	10107	1196	8,5
11	19979	4329	4,6


### A folyékony fém kiválása az $AI_{80}GIS_{20}$ öntecsből





#### Minták hidrolízise ioncserélt vízben

Szabadalmi bejelentés: P0900730



A javasolt hidrogén termelés és tárolás helye a térfogati és tőmegarány diagramban

Nanostrukturált lágymágneses anyagok



"CO2 emissions from fuel combustion", International Energy Agency, 2011 Edition.

Az energiafelhasználás növekedésével növekszik a lágymágneses anyagok szerepe és felhasználása. Ma a legjobb lágymágneses anyag a nanokr. Finemet



### $Q \propto \rho_{el} / \mu_{DC}$

Osztott tápegységek (1-10 W) készítése Finemet lemezből (I) és keskeny szalagból (II) nyomtatott áramköri lapba impregnálva.

Vékony szalag hiszterézis görbéjének tervezése mechanikai feszültség alatti hőkezeléssel





A lefektetett görbéjű, µ = 60-as permeabilitású vasmag 50 MHz-ig működik

### Ferromágneses emlékező ötvözetek Indiai együttműködésben

- Saurabh Kumar Srivastava, Vijay Kumar Srivastava, Lajos K. Varga, Vladimir V. Khovaylo, Ryousuke Kainuma, Makoto Nagasako & <u>Ratnamala Chatterjee</u>, "Systematic study of structural, transport, and magnetic properties of Ni<sub>52+x</sub>Mn<sub>26-x</sub>Al<sub>22</sub> (1 <x <5) melt-spun ribbons", J. Appl. Phys. 109, 083915 (2011)</li>
- Saurabh Kumar Srivastava, Vijay Kumar Srivastava, Anupam Joshi, Pawel Kamasa, Lajos Károly Varga, V. V. Khovaylo & <u>Ratnamala Chatterjee</u>, "A low temperature anomaly observed in off-stoichiometric Ni-Mn-Ga system studied by higher harmonic ac-susceptibility measurements", Appl. Phys. Lett. 97, 122505 (2010)





Figure 1: Schematic drawing of the ferromagnetic shape memory effect<sup>5</sup>

### Active Materials-Definition-coupling



### What is SMART material?

Material that changes the coefficient of one SHAPE of its properties in response to an external Temp SHAPE stimulus and when this change can be used Temp

to control the stimulus.

### Comparison between SME and other Smart Materials

	SME	Piezoelectric	Magnetostriction
Physical phenomenon	Martensitic Transformation	Piezoelectricity	Magnetostriction
Actuation Principle	Thermal	Electrical Field	Magnetic Field
Bandwidth	100 Hz	100KHz	100KHz
Working mode	Bending, tension, Compression	Depends on Electric Field direction	Magnetic field direction
Typical Strain	pprox 1% -8%	0.12-0.15%	0.58-0.81%

### Shape Memory Alloy (SMA)

Shape Memory Effect (SME)-

(a) Low temperature deformed phase

(b)-(d) reverting to the original shape upon heating[3].

To explain we need to understand **Martensitic Transformation** 



Shape Memory Alloy by K. Utsuka

### How do we understand Shape Memory SMART Alloys ?

- Notion of Martensitic Transformation
- Bains mechanism
- Explanation of Shape Memory Effect (SME)
- Ferromagnetic Shape Memory Effect (FSME)



Depend on Both Time and Temp. Depend only on Temp.

M-T are of *displacive* kind and formed upon cooling from high temperature parent phase known as *Austenite* 



### Strain can be reduced by introducing twins



- Deformation may take different direction in different regions of the sample.
- These structural domains have well defined boundaries (twin boundary) and are called variants.

# Shape Memory Alloy

A material, previously deformed in MARTENSITE (the low temperature) phaserecovers its original shape, when heated up to the austenite-the high temperature phase.

The martensitic transformation occurs across a given range of temperature (M<sub>s</sub> to M<sub>f</sub>, from austenite to martensite and A<sub>s</sub> to A<sub>f</sub>, from martensite to austenite)

# Phase transformation temperatures



# Thermodynamic Aspect

- Transformation temperatures are defined as follows
  - M<sub>s</sub>- Martensite start temperature
  - M<sub>f</sub>- Martensite finish temperature
  - A<sub>s</sub>-Austenite start temperature
  - A<sub>f</sub>- Austenite finish temperature
- Phase transformation temperatures can be determined by measuring physical properties as a function of temperature

### Need for Ferromagnetic Shape Memory Alloy (FSMA)

The material should show following property for best actuator and sensor application

- High-force production under precise control
- High frequency response with large strain

No smart material seems to satisfy the above conditions simultaneously so there is a need for some other material.

# FSMA- realised in *Heusler Alloys*

Firstly reported by Ullako in single crystal Ni<sub>2</sub>MnGa

- Magnetic control of the shape memory leads to rapid response of the actuator than thermal control
- Magnetic field induced twin boundary motion
- Recent research in off-stoichiometric Ni-Mn-(M) for ductility and applications near R.T range

- Enthalpy of allotropic transformation is ~ 0.25 kJ/mol ~ same magnitude or even lower than the energy stored by cold working (Houska et al, Acta. Metall.18, 81, 1960)
- Assume a Molecular weight ~ 50g, density ~ 8g/cc ⇒ 0.25 kJ/mol ~ 250J/50g = 5J/g
   ↓

martensite- austenite transformation

- On the other hand magnetocrystalline energy ~ 10<sup>6</sup> J/m<sup>3</sup> = 10<sup>6</sup> J/ 10<sup>6</sup> cm<sup>3</sup> /8g/cm<sup>3</sup> = 1/8 J /g
- Zeeman energy : 1T\*5000\*80 A/m = $40*10^4 \text{J/m}^3 = 40*10^4 \text{J}/10^6 \text{ cm}^3/8 \text{g/cm}^3 = 5*10^{-2} \text{J/g}$

### Deformation of a magnetic shape memory alloy by moving a twin boundary by rotation of an external magnetic field.

 Field-induced strain in FSMAs is tied to the crystallography, not the direction of M; it is due to twin-boundary motion, which brings with it a change in preferred direction of magnetization. ⇒ it is possible to rotate M (with no FSMA strain, only conventional magnetostriction) in FSMAs of relatively weak anisotropy. In magnetostrictive materials, on the other hand, field-induced strain is tied to M, not the lattice; it is a result of magnetization rotation relative to the crystallography.



http://www.magneticshape.de/funktionsprinzip.html

#### **Requirements for FSM Effect**

- The material should be ferromagnetic and exhibit martensitic transformation, thus  $T_{M\rightarrow A} < T_{C}$
- The magnetic anisotropy energy should be greater than the energy needed to move the twin boundary.

### Progress in FSMA

- The work on FSMA started in 1996 when both ferromagnetism and shape memory effect were observed in Ni-Mn-Ga alloy by K.Ullako in R.C. O'Handley's group.
- In 1999, 0.3% strain was reported by Wu et. al., 1.3% by Tickle et al., 4% by James et al., 4.3% by Tickle et al.
- In 2000, 5% and 5.1% reported by Heckzo et.al, 5.7% by Murray et. al.
- Later, Murray et al. reported 6.2% strain and Srivastava et al. reached 5.9% strain at composition around Ni<sub>50</sub>Mn<sub>28</sub>Ga<sub>22</sub> and Ni<sub>49</sub>Mn<sub>29</sub>Ga<sub>22</sub> respectively almost reaching the theoretical maximum.
- A .Sozinov et. al. obtained a maximum strain of **9.5%** in Ni-Mn-Ga.
- Y. Tanaka et.al. obtained 13 % in Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B (at%) Science 327, 1488 (2010)

#### A real actuator made from FSMA by Adaptamat





This demo is animated, but it shows the motion of the axis. The actuator can be driven faster/slower (average 70mm/s) and in bigger/smaller steps (accuracy <1µm).

Source: www.adaptamat.com/demos/

### **HEUSLER ALLOYS**

- Named after Friedrich Heusler
- Discovered Cu<sub>2</sub>MnAl Ferromagnetic, although the alloy only consists of nonmagnetic elements
- Now, Heusler Alloy is attributed to two class
  1. Half Heusler alloy XYZ
  2. Full Heusler Alloy

 $X_2 YZ$ 

where X and Y are the elements of transition metal and Z component from III-V elements

We have worked on the following aspects:

#### Single Crystal

- Evidence of intermartensitic phase in single crystal Ni-Mn-Ga- magnetically & electrically verified
- Observation of three martensitic phases in Ni-Mn-Ga single crystal- in magnetic measurements
- Effect of twin boundaries on electrical properties
- Crystal structure identification of different martensite phases by low temperature Xray diffraction

#### **Bulk Polycrystals**

- Series Ni<sub>53+X</sub>Mn<sub>25-X</sub>Al<sub>22</sub> (X=0,±1,±2) prepared and detailed Structural property studies of the alloys prepared by different heat treatment
- Magnetic properties of the Aged Sample
- Magnetic and electrical properties of annealed samples followed by equilibrium cooled

#### **Thin Films**

• Ni<sub>53</sub>Mn<sub>25</sub>Al<sub>22</sub> studied in detailed

## Summary

- We have obtained an intermartenistic phase that starts at ~270K which is electrical as well as magnetic in nature
- Existence of three martensitic phases is confirmed
- It was found that three martensitic phases were hysteretic in nature
- Electric measurements by changing the twin configuration are carried out; which show that instead of twin configuration direction of current along c-axis affects the resistivity
- At 2.5 % when twin boundary is maximum both *T1* and change in slope is found to be minimum.
- Crystal structure at room temperature is identified as Orthorhombic (7 layer modulated) & at 270 K it was found to be 5M Monoclinic by using Rietveld refinement
- MOST IMPORTANTLY- the 150 K transition was found to be electronic only

### Sample Preparation



Four sets of samples having composition Ni<sub>53</sub>Mn<sub>25</sub>Al<sub>22</sub> were prepared and different heat treatments were employed to achieve optimised properties



 $\chi$  vs. T plots of the samples prepared by different heat treatment.  $\chi$  -T data were taken at the filed of 1000 Oe.  $\chi$ -1vs T and  $\chi$  vs. T for set IV.

#### Magnetic Measurements of Quenched & aged @ 400°C



 $\rm T_{\rm c}$  is quite low, however transition in three of composition at high temperature is observed
## Calorimetry was used to measure the $\Delta H$ and $\Delta S$

- The change in enthalpy as obtained from the heat capacity curve is ∆H=-6748.46 J/mol (-1.33 J/g)
- The change in entropy for the transformation thus calculated from DSC data (by  $\Delta S = \Delta H/T_0$ , where  $T_0 = 1/2(A_f + M_s)$ )
- ∆S=-27.54 J/mol.K or (-5.43 mJ/gK)

## Electronic and structural transitions in Ni<sub>52</sub>Mn<sub>26</sub>Al<sub>22</sub> polycrystalline alloy



## Comparison of the enthalpy and boundary friction energy obtained in the present case with the previous reports

Alloys	Δ <b>T</b> ( <b>K</b> )	<b>T</b> <sub>0</sub> ( <b>K</b> )	∆ <b>H J/mol</b>	∆S J/mol.K	F <sub>r</sub> J/mol
Cu29%Zn3%Ala	10	254	-416.2	-1.42	21.21
Cu14%Al2.5%Ni <sup>b</sup>	10	303	-515.0	-1.70	19
Ni <sub>52</sub> Mn <sub>23</sub> Ga <sub>25</sub> <sup>c</sup>	6	311	-1617.2	-5.20	12.76
Ni <sub>52</sub> Mn <sub>26</sub> Al <sub>22</sub> <sup>d</sup>	35	247	-6748.46	-27.54	98

<sup>a</sup> Y. Deng and G. S. Ansell, Acta Metall. Mater. **38**, 69 (1990)

<sup>b</sup>R. J. Salzbrenner and M. Cohen, Acta Matall. 27, 739 (1979)

<sup>c</sup> Wong et al. Phys. Rev. B (2001)

<sup>d</sup> The present work

## Summary

• Set I confirms that

(a) The annealed sample followed by quenching and aging at 400°C for 24 days
(b) Sample annealed at 1000°C followed by equilibrium cooling to RT
exists in single phase known as L2<sub>1</sub>

- Formation of magnetic field induced phase causes the virgin curve to lie outside the M-H loop in set II of aged sample
- DSC confirms the high temperature transformation phase set II of aged sample
- S4 (set II of aged sample) shows the magnetic as well as structural transition at RT