

1. CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA ALIAJELOR CU MEMORIA FORMEI

Descoperite relativ recent aliajele cu memoria formei fac parte din categoria materialelor cu o dezvoltare spectaculoasă în ultimele decenii datorită intenselor cercetări desfășurate atât la nivel teoretic fundamental, cât și în ce privește tehnologia de obținere. Există la ora actuală o multitudine de tipuri de aliaje cu memoria formei obținute atât prin tehnologia clasică, bazată pe elaborare și deformare plastică cât și prin tehnologii neconvenționale cum ar fi metalurgia pulberilor, depuneri de straturi subțiri sau solidificare ultrarapidă.

1.1.INTRODUCERE

Aliajele cu memoria formei, cunoscute și sub denumirea prescurtată, A.M.F., au o serie de proprietăți mult deosebite față de materialele metalice obișnuite. Dintre acestea, caracteristică este capacitatea de a-și schimba forma geometrică la trecerea de la o temperatură scăzută la una ridicată. În anumite condiții schimbarea de formă poate fi reversibilă, astfel încât materialul poate memora două forme geometrice respectiv atât forma de la temperatura înaltă (forma caldă) cât și forma de la temperatura joasă (forma rece). Aceste transformări se realizează ca urmare a unui efect denumit efect de memoria formei (E.M.F.). Prin E.M.F. materialul poate efectua și lucru mecanic în timpul trecerii de la forma rece la forma caldă.

Descoperirea acestor aliaje este legată de semnalarea unei alte proprietăți, prezentă doar la o parte din aliajele cu memoria formei. În anul 1932, A. Ölander prezintă în cadrul unei întruniri științifice, la Societatea Metalografică Suedeză, un aliaj Au-Cd cu o elasticitate de cca. 8%, [1]. Această proprietate, neobișnuită pentru un material metalic, Ölander a denumit-o “comportare tip cauciuc”.

Din anul 1951, când L.C.Chang și T.A.Read, [2,3] studiază proprietățile aliajului Au-Cd, cercetările au relevat o gamă diversă de A.M.F. dintre care pot fi enumerate în ordinea cronologică a publicațiilor, [2]: In-Tl (1953), Cu-Zn (1956), Cu-Al-Ni (1957), Ni-Ti (1963), Cu-Zn-Al (1970), Ti-Nb, Au-Cu-Zn, Ni-Al, Fe-Pt (1971), Ag-Cd (1973), Ti-Pd-Ni (1982).

Recent, cercetările s-au orientat și spre oțeluri și alte aliaje pe bază de Fe dintre care cele mai reprezentative sunt: Fe-Mn-Cr, [4], Fe-Mn-Si, [2], Fe-Ni-C, , [5], Fe-Co-Ni-Ti, [6], Fe-Ni-Nb, [7].

După cum se vede, sunt numeroase tipurile de aliaje dar majoritatea sunt foarte costisitoare atât pentru faptul că au în componență metale nobile sau rare cât și datorită unor tehnologii de obținere complexe. Cel mai mult interes se arată acum pentru aliajele: Ni-Ti, Cu-Al-Zn și Cu-Al-Ni care sunt folosite în multiple aplicații

practice, [2]. În tabelul 1.1 sunt date pentru aceste trei aliaje considerate comerciale principalele proprietăți caracteristice.

Cu toate că aceste aliaje sunt cercetate la nivel fundamental de câteva zeci de ani și proprietățile lor sunt cunoscute în mare parte, interesul aplicativ nu s-a manifestat decât în țările puternic dezvoltate tehnologic, numărul brevetelor de invenție aplicate depășind 15.000, [8]. Acest lucru se datorează atât dificultăților legate de obținere cât și necesității folosirii unor laboratoare de studiu ultramoderne. În plus, proprietățile acestor aliaje depășesc încă posibilitățile de aplicare.

Tabelul 1.1.
Valori ale proprietăților aliajelor cu memoria formei uzuale, [10].

Proprietatea	Unitatea de măsură	Ni-Ti	CuZnAl	CuAlNi
0	1	2	3	4
Punct de topire	°C	1240-1310	950-1020	1000-1050
Densitate	10^3Kgm^{-3}	6.4-6.5	7.8-8	7.1-7.2
Conductivitate termică 20 °C	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	10-18	120	75
Coefficient de dilatare termică a martensitei	10^{-6}K^{-1}	8.6-6.6	17	17
Căldura specifică a martensitei	$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	470-620	390	400-480
Entalpia de transformare	Jkg^{-1}	19000	7000	9000
Comportament la corodare		Similar cu seriile 300 de oțel inoxidabil(foarte bună)	Slabă	Similar cu bronzurile cu aluminiu (bună)
Compatibilitate biologică		Excelentă	Slabă	Slabă
Rezistivitatea electromagnetică	$10^{-6}\Omega\text{m}$	0.5-1.1	0.07-0.97	0.1-0.14
Puterea termo-electrică a martensitei	10^{-6}VK^{-1}	9-13 (mart)		
Permeabilitate magnetică		5-8(aust)		
Susceptibilitate magnetică	Emu g^{-1}	<1.002 $3 \cdot 10^6$		
Modulul lui Young mecanic	GPa	70-98	70-100	80-100
G martensită	GPa	27		
Rezistența la rupere martensită	MPa	100-800	150-350	150-300
Forța maximă de tracțiune martensită	MPa	800-1000	400-900	500-1000
Alungirea la rupere faza martensitică	%	20-60	10-15	8-12
faza austenitică		15-20	10-15	5-12
Rezistența la oboseală 10^6 cicluri	MPa	350	270	350
Dimensiunea grăunților	μm	1-100	50-150	30-100

Tabelul 1.1 – continuare

Anizotropie elastică $2C_{44}(C_{11}-C_{22})^{-1}$		2	15	13
Temperaturile de transformare a formei memorate	°C	-200 la 100 200-300 (NiTiPd), 580 (NiTi50at%), 108-170 (NiTiZr),	-200 la 150	-200 la 200 -50-180 (CuAlNiMnTi),
Histerezis termic	°C	4-120 4(NiTi20%Cu), 66(NiTi9at%Nb), 72,5(NiTi1at%Nb), >120(NiTi9at%Nb)	5 la 20	20 la 40
Deformația recuperabilă prin memorie într-un singur sens Sub 100 cicluri Sub 10 ⁵ cicluri Sub 10 ⁷ cicluri	%	6-8 2 0,5	4-6	4-6, 8(mono-cristal),
Deformație recuperabilă prin memorie în dublu sens Sub 100 cicluri Sub 10 ⁵ cicluri Sub 10 ⁷ cicluri	%	3,2-6 2 0,5	1-4 0,8 0,5	1-2 0,8 0,5
Temperatura maximă (1hr) ^b	°C	400	160-200	300
Capacitatea de amortizare (dependentă de frecvență și de amplitudine)	% SDC	15-20	30-85	10-20
Deformație superelastică Monocristal Policristal	%	10 4-8	10 2-5	10-15 1-2
Înmagazinarea energiei superelastice	J/g	6,5	1,8	
Tensiunea recuperabilă maximă	MPa	600-800 700(NiTi9at%Nb),	400-700 550-650 (CuZnAlMn), 400(CuZn10%Al 5%Mn),	300-600
Deformația recuperabilă	%	8(NiTi9at%Nb),	3,5(CuZnAlMn), 3,5(CuZn10%Al 5%Mn),	2
Viteza de deformare	MPa K ⁻¹	3,5-20 3,5(NiTi9at%Nb),	2,5-5 2(CuZn10%Al 5%Mn),	
Lucrul mecanic specific	J/g	1-4	1	

Tabelul 1.1 – continuare

- Eficiența elaborării (topirea , turnarea și controlul compoziției) deformarea plastică prin: - laminare - extruziune - deformare la rece		Cu dificultate, în vid Foarte dificilă Foarte dificilă Dificilă	Relativ ușor, în aer Ușoară la cald Ușoară Cu restricții	Relativ ușor, în aer Ușoară la cald Dificilă la cald Foarte dificilă Irealizabilă
Prelucrabilitatea		Dificilă	Foarte bună	Bună
Costuri de fabricație		Mari	Medii	Medii

Studiul acestor aliaje a determinat o dezvoltare a cercetării în diverse domenii de activitate în scopul găsirii unor aplicații corespunzătoare proprietăților aliajelor cu memoria formei, [1,9]. Astfel în prezent aceste aliaje au utilizări în industria aeronautică, aerospațială, mecanică, electronică, în tehnica medicală ca și în multe alte domenii (vestimentație, jucării, mobilier, artă, etc.), [8].

1.2. PROPRIETĂȚI TERMOMECHANICE ALE ALIAJELOR CU MEMORIA FORMEI

1.2.1. Efect simplu de memoria formei

Efectul simplu de memorie poate fi descris în mod secvențial după cum urmează. Un eșantion cu o anumită formă geometrică este răcit de la o temperatură ridicată A_f , la o temperatură scăzută M_f . La această temperatură se modifică forma eșantionului prin acțiunea unor forțe exterioare. Încălzind apoi proba, la temperatura A_f va reveni la forma inițială. Dacă se reia procedeul, deformând la temperatura M_f în alt mod materialul, forma inițială va fi din nou produsă prin încălzire la temperatura A_f .

Curbele de variație a rezistenței electrice cu temperatura, ale aliajelor cu memorie, prezentate generic în Fig.1.1.a, pot fi utilizate pentru a explica acest fenomen mai detaliat.

Nu există nici o variație de formă a unei probe răcită de la o temperatură mai mare ca A_f până la o temperatură mai mică decât M_f , după cum se observă din Fig.1.1.b, în reprezentarea schematică la nivel microscopic al procesului de memoria formei. Când proba este deformată sub M_f , ea își păstrează forma geometrică dată de deformație până când este încălzită în domeniul austenitic. Redobândirea formei începe în A_s și se termină în A_f . La jumătatea distanței dintre A_s și A_f , este recuperată forma inițială în proporție de 50%. După redobândirea formei în punctul A_f , urmează răcirea sub temperatura M_f , fără modificarea formei geometrice. Pentru a reactiva procesul de memoria formei proba, trebuie deformată din nou în domeniul martensitic.

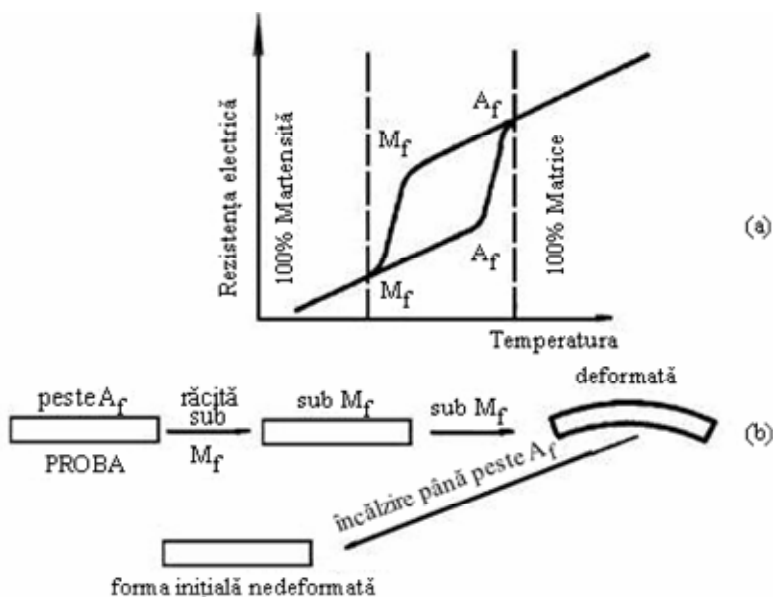


Fig. 1.1. Efectul simplu de memoria forme: a) variația rezistenței electrice cu temperatura; b) reprezentarea schematică a modificării formei geometrice la un A.M.F., [2].

Așadar, efectul simplu de memoria forme se produce numai o singură dată într-un ciclu complet de încălzire - răcire - deformare și din această cauză este numit efect de memorie într-un singur sens sau efect simplu de memorie.

1.2.2. Efectul de memoria forme în dublu sens

Pentru o analiză mai concisă a efectului de memoria forme în dublu sens (E.M.F.D.S.) se ilustrează în Fig.1.2, în mod comparativ, efectul simplu și dublu de memorie, folosind ca exemplu un resort elicoidal.

În Fig.1.2.a un resort comprimat, din A.M.F., este deformat prin întindere, sub M_f . Forma inițială a resortului (comprimată) este recuperată după încălzirea peste temperatura A_f și se păstrează atunci când proba este răcită din nou, sub M_f . Acesta este efectul de memoria forme într-un singur sens care, așa cum s-a arătat, are dezvoltare doar o singură dată. E.M.F.D.S. este ilustrat în Fig.1.2.b. Un resort contractat se extinde atunci când este încălzit peste A_f dar se contractă, în mod spontan, când este răcit sub temperatura M_f . Resortul se extinde din nou, când este

încălzit peste A_f și iarăși se contractă când este răcit sub M_f . Ciclul acesta se repetă de un număr de ori, care depinde de rezistența la oboseală a aliajului.

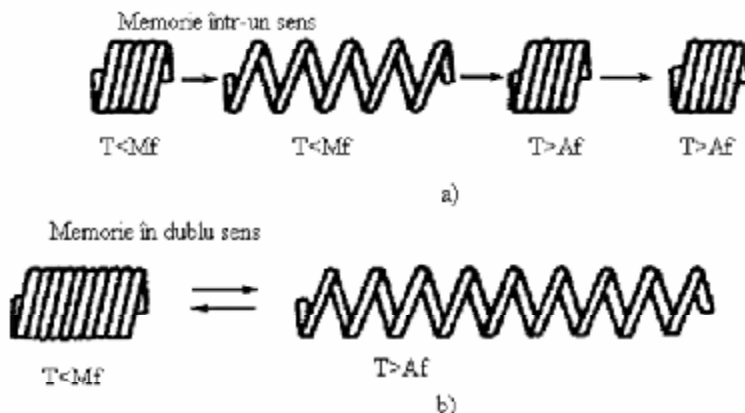


Fig.1.2. Comparație între memoria formei într-un singur sens (a) și în dublu sens (b), [2].

Pentru a obține comportarea în dublu sens, este necesar un tratament termomecanic special, numit tratament de educare (“training”), [1]. Deși sunt mai multe astfel de tratamente ce se utilizează, toate introduc în material microtensiuni, ce tind să influențeze germinarea și creșterea martensitei, ducând la formarea preferențială a anumitor variante de martensită favorizate de tensiunea aplicată.

1.2.3. Pseudoelasticitatea

Pseudoelasticitatea este o proprietate caracteristică a aliajelor cu memoria formei. În sens general, pseudoelasticitatea este considerată drept “ orice neliniaritate pe curba tensiune-deformație, în timpul descărcărilor”, [10]. După modul în care se realizează deformația, pseudoelasticitatea poate fi de maclare sau de transformare.

1.2.3.1 Pseudoelasticitatea de maclare

Pseudoelasticitatea de maclare este prezentă la materialele metalice ce se deformează prin maclare și se manifestă atât în domeniul austenitic cât și în cel martensitic.

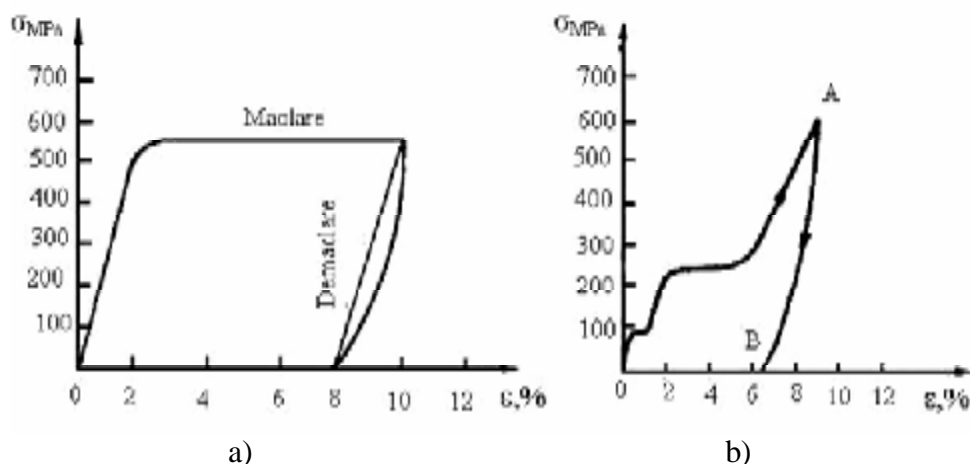


Fig.1.3. Curbe tensiune-deformație reprezentând pseudoelasticitatea de maclare al unui A.M.F. Ni-Ti-Fe: a – pseudoelasticitate de maclare austenitică; b – pseudoelasticitate de maclare martensitică, [10,51].

În Fig.1.3.a se evidențiază pseudoelasticitatea de maclare la un A.M.F. de tip Ni-Ti-Fe, deformat în domeniul austenitic la $T = 20^{\circ}\text{C}$, la o temperatură superioară temperaturii critice $M_d = -30^{\circ}\text{C}$ a aliajului, (M_d = temperatura maximă de obținere a martensitei prin tensiune).

Revenirea elastică suplimentară de cca. 0,8% este tipică pseudoelasticității de maclare. Acest tip de pseudoelasticitate se produce la $T > M_d$ unde nu se poate produce M.I.T. (martensită indusă prin tensiune). Există pseudoelasticitate de maclare și în domeniul martensitic care se produce la $T < M_s$ și se manifestă printr-o revenire elastică suplimentară asemănătoare celei din domeniul austenitic, Fig.1.3. b, [10]. Curba tensiune-deformație din Fig.1.3.(b) a fost realizată pe același AMF Ni-Ti-Fe, la o temperatură $T = -196^{\circ}\text{C}$, sub temperatura de început de transformare martensitică, $M_s = -100^{\circ}\text{C}$. Pseudoelasticitatea de maclare este explicată prin existența unui proces de germinare și creștere reversibilă a maclelor sau prin deplasarea reversibilă a limitelor de macle (twin boundaries), [11].

1.2.3.2. Pseudoelasticitatea de transformare

Pseudoelasticitatea de transformare cunoscută și sub denumirea de superelasticitate, se manifestă atunci când materialul este deformat între temperaturile A_s - M_d și se datorează unei transformări martensitice induse prin tensiune, [10]. În intervalul A_s - M_d martensita indusă prin tensiune este instabilă. În Fig.1.4.(a) se prezintă o curbă “superelastică” tensiune-deformație pentru un A.M.F. Cu-Zn. Platoul de sus corespunde formării M.I.T., iar cel de jos reprezintă retransformarea M.I.T., atunci când tensiunea este înlăturată.

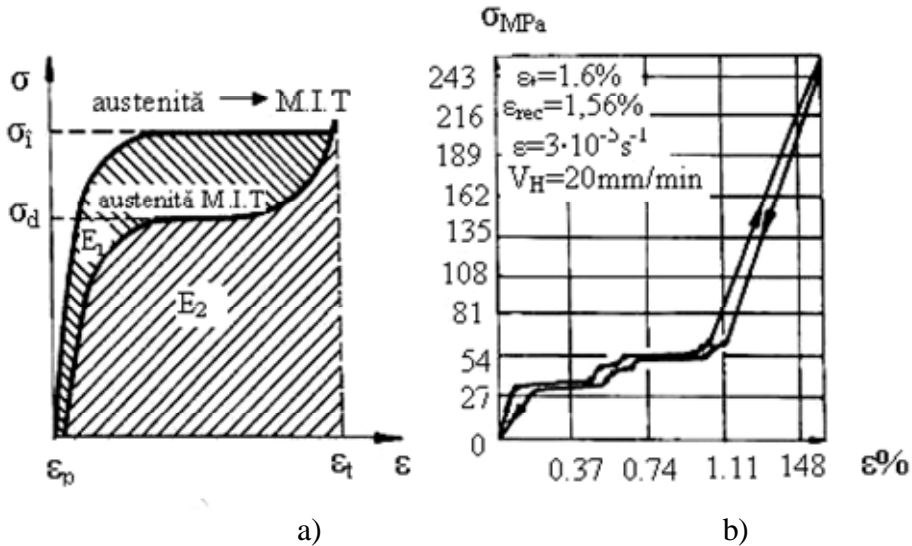


Fig. 1.4. Curbe tensiune-deformație reprezentând superelasticitatea: a – curbă superelasticească, cu definiția parametrilor tipici de pseudoelasticitate, a unui A.M.F. Cu-Zn, [2,11]; b – superelasticitate cu curgere dublă a unui aliaj experimental Cu-14,01% Al-3,96% Ni, [12, 142].

Curba superelasticească din Fig. 1.4.b este o curbă tipică de superelasticitate cu curgere dublă și a fost obținută pe un aliaj experimental Cu-14,01% Al-3,96% Ni, solicitat la temperatura ambiantă, în stare martensitică. Cele două paliere apar ca urmare a două transformări martensitice succesive, reversibile, induse prin tensiune, [13,14].

În Fig. 1.4.a se definesc următorii parametri tipici de pseudoelasticitate : σ_i - tensiunea platoului încărcare, σ_d - tensiunea platoului de descărcare, ϵ_t - alungirea relativă totală, ϵ_p - alungirea relativă permanentă, E_1 - energia disipată în timpul unui ciclu de pseudoelasticitate (histerezisul transformării), E_2 - energia eliberată la descărcare. Cu acești parametri se definesc încă două caracteristici importante în studiul superelasticității de transformare, [11,13]:

ϵ_{rec} - gradul de recuperare a alungirii:

$$e_{rec} = \frac{e_t - e_p}{e_t} \cdot 100 \quad (1.1)$$

η - randamentul de înmagazinare a energiei :

$$h = \frac{E_2}{E_1 + E_2} \cdot 100 \quad (1.2)$$

Pseudoelasticitatea reprezintă “una din cele mai utile manifestări ale efectului de memoria forme”, [9]. Pentru a putea fi folosită în aplicații este necesar

ca ϵ_{rec} să fie cât mai apropiat de 100%. Pentru comparație în Fig. 1.5. este prezentată curba superelastice tensiune-deformație pentru un resort din A.M.F. Ti-Ni și cea a unui material tipic de resort, oțel pentru sârmă de pian.

La A.M.F. deformația este complet recuperată dar sârma de pian, atunci când este alungită cu o anumită cantitate, suferă deformație permanentă și doar o parte din deformație este recuperată. Comportarea termomecanică a A.M.F. este sintetizată grafic în Fig. 1.6. În planul cel mai îndepărtat variația $\sigma - \epsilon$ corespunde deformației martensitice sub M_f . Deformația indusă, în jur de 4%, revine între A_s și A_f , după ce tensiunea aplicată a fost îndepărtată și proba a fost încălzită, după cum se vede în planul $\epsilon - T$. Acesta este de fapt efectul simplu de memoria formei reprezentat în coordonate $\sigma - \epsilon - T$.

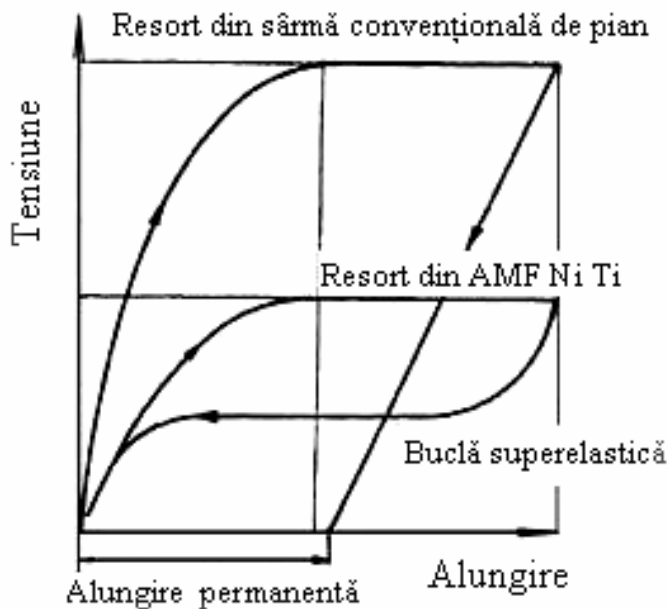


Fig. 1.5. Comparatie între curbele tensiune-deformație a unor resorturi din AMF superelastice și din sîrmă de oțel pentru pian, [2].

La o temperatură peste M_s dar sub M_d , în planul ($\sigma' - \epsilon'$), poate fi generată M.I.T., ceea ce conduce la formarea buclei superelastice obișnuite, cu un palier superior și unul inferior. La o temperatură și mai mare (peste M_d), prim-planul ($\sigma - \epsilon$), nu se formează M.I.T. și faza de bază suportă deformație plastică obișnuită.

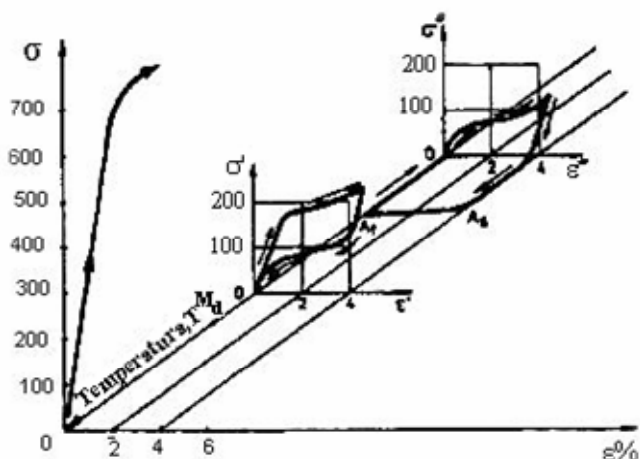


Fig. 1.6. Diagramă tridimensională temperatură-tensiune-deformație a unui aliaj Ti-Ni deformat la trei temperaturi: $T < M_f$; $M_s < T < M_d$ și $T > M_d$, [2].

1.2.4. Efect tip cauciuc

Unele aliaje, în special aliajul Au-47,5 Cd (% at), se comportă ca materiale elastice ideale atunci când sunt în stare complet martensitică, [15]. Această comportare denumită - efect tip cauciuc - este legată de deplasarea reversibilă a limitelor de macle de transformare sau a limitelor de plăci de martensită. Deplasarea interfețelor poate avea caracter reversibil sau ireversibil. Dacă mișcarea interfețelor este reversibilă - atunci când efortul aplicat nu depășește limita de reversibilitate - deformația macroscopică rezultă dintr-o deformație elastică ϵ^e (în general liniară) și o deformație reversibilă ϵ^{reort} asociată cu mișcarea reversibilă a interfețelor (Fig. 1.7), [16]. Pentru un efort dat σ , deformația totală $\epsilon = \epsilon^e + \epsilon^{reort}$ reversibilă este mult superioară deformației elastice ϵ^e (Fig.1.7).

Modulul secant σ/ϵ este deci inferior față de modulul de elasticitate σ/ϵ^e . Efectul tip cauciuc mai este denumit pseudoelasticitate de reorientare, [16], pseudomaclare martensitică sau (pe baza unei similitudini între curba $\epsilon-\sigma$ și o buclă de histerezis magnetic), feroelasticitate, [1]. Ținând seama de mecanismul structural ce stă la baza acestei proprietăți, efectul tip cauciuc este un caz particular de pseudomaclare ce se distinge printr-o revenire elastică de ordinul a câtorva procente (8%, pentru Au-Cd, [1]). Rezistența la oboseală, la această solicitare, este virtual infinită. Un astfel de material poate găsi aplicații biomedicale în domeniile protezelor plasate intern cum ar fi electrozii stimulatorilor cardiaci care suferă o fluctuație periodică a sarcinii.

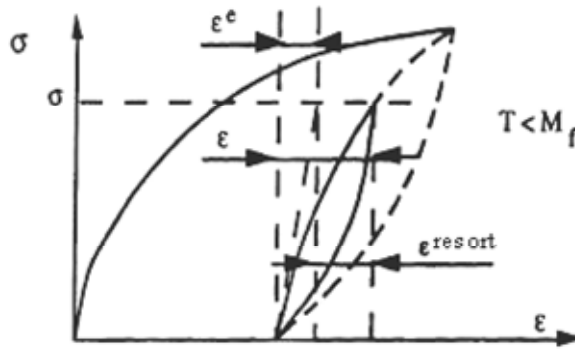


Fig.1.7. Efectul tip cauciuc datorat deplasării reversibile a interfețelor între variantele de martensită, [16].

Ținând seama de mecanismul structural ce stă la baza acestei proprietăți, efectul tip cauciuc este un caz particular de pseudomaclare ce se distinge printr-o revenire elastică de ordinul a câtorva procente (8%, pentru Au-Cd, [1]). Rezistența la oboseală, la această solicitare, este virtual infinită. Un astfel de material poate găsi aplicații biomedicale în domeniile protezelor plasate intern cum ar fi electrozii stimulatorilor cardiaci care suferă o fluctuație periodică a sarcinii.

1.2.5. Efectul de amortizare a vibrațiilor

Amortizarea mecanică a materialelor, are drept cauză transformarea ireversibilă a energiei mecanice în energie termică și mai este cunoscută sub denumirea de frecare internă. Este cunoscut că oscilațiile mecanice libere ale unui material își diminuează amplitudinea în funcție de timp. Dacă ΔW reprezintă pierderea de energie într-o oscilație completă și W energia mecanică a sistemului este definită frecarea internă F cu următoarea relație:

$$F = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} \quad (1.3)$$

Frecarea internă F este deseori caracterizată prin factorul de calitate Q :

$$Q^{-1} = F \quad (1.4)$$

Frecarea internă depinde de temperatură, de frecvența oscilațiilor, de nivelul deformațiilor și de natura materialului și starea sa internă.

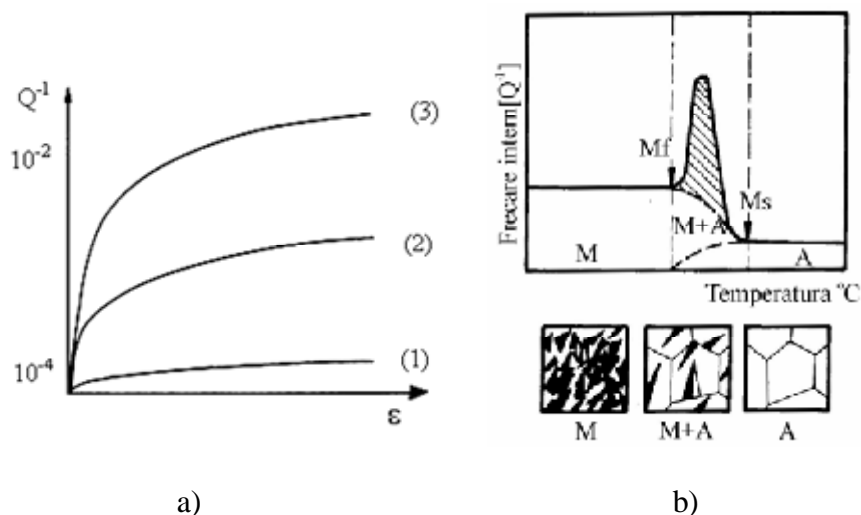


Fig.1.8. Reprezentări ale variației frecării interne în aliajele cu memoria formei: a – variația frecării interne în funcție de alungirea relativă pentru diferite stări ale aliajului: (1) austenită, (2) martensită, (3) austenită + martensită. [16]; b – variația frecării interne cu temperatura, [17].

În cazul aliajelor cu memoria formei după starea și deformația materialului se observă trei domenii în care frecarea internă ia valori foarte diferite (Fig.1.8.). În stare austenitică (Fig.1.8.a) curba (1) și (Fig.1.8.b) domeniul A, frecarea internă determinată de deplasarea reversibilă a dislocațiilor și defectelor punctuale are valori mici ($Q^{-1} \approx 10^{-14}$).

În stare martensitică, curba (2) și domeniul M, transformarea energiei mecanice în energie termică se datorează deplasării reversibile a interfețelor între variantele de martensită și deplasării defectelor interne (cum ar fi maculele sau defectele de împachetare), iar frecarea internă are valori medii ($Q^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-3}$).

Atunci când materialul are o structură formată din austenită și martensită între temperaturile M_f și M_s , curba (3) și domeniul M + A, frecarea internă este foarte ridicată și se explică prin mișcarea reversibilă a interfețelor între austenită și martensită. Aliajele cu memorie ce posedă o capacitate foarte mare de amortizare în stare martensitică sunt: Ni - (45-50) % Ti și Cu - (10-14) % Al - (2-4) % Ni. Din acest motiv ele sunt utilizate și ca aliaje de înaltă amortizare, [18].

1.3. ASPECTE MICROSTRUCTURALE ALE TRANSFORMĂRII MARTENSITICE DIN ALIAJELE CU MEMORIA FORMEI

Efectul de memoria formei are la bază existența unei transformări reversibile de fază în stare solidă, denumită transformare martensitică. O fază

simbolizată prin “ β ” sau “A” (austenită) sub influența scăderii temperaturii se transformă în altă fază simbolizată “M” (martensită). Transformarea $\beta \rightarrow M$ poartă numele de transformare martensitică directă, iar cea $M \rightarrow \beta$ de transformare martensitică inversă. Denumirea de martensită a fost dată, în urmă cu peste un secol, produsului de călire din oțeluri, în onoarea metalurgului german Adolf von Martens, [18]. Tema transformării martensitice este vastă și complexă dar în prezenta lucrare sunt prezentate doar câteva aspecte necesare explicării rolului acestei transformări în comportamentul aliajelor cu memorie.

1.3.1. Caracteristici generale ale transformării martensitice

Transformările în stare solidă pot avea loc cu difuzie sau cu deplasare. Cu difuzie sunt cele la care mișcarea atomilor este întâmplătoare și se realizează pe distanțe relativ mari. Ca urmare a difuziei la mare distanță faza nou creată are compoziția chimică diferită de cea a matricei din care se formează și evoluția transformării este dependentă de timp și de temperatură.

În mod contrar, transformările fără difuzie, în care atomii se deplasează pe distanțe inferioare celei de salt difuziv, nu implică o modificare de compoziție chimică a fazei nou create. Deoarece nu este necesară migrația atomică, transformările cu deplasare evoluează în general independent de timp, mișcarea interfeței dintre cele două faze fiind limitată doar de viteza sunetului.

Cantitatea de fază nouă este dependentă în general de valoarea temperaturii și nu de timpul de menținere la această temperatură motiv pentru care transformarea martensitică se mai numește și atermică.

În tabelul 1.2 transformarea martensitică este situată în grupul transformărilor prin forfecare, fără difuzie. Deplasările atomice ce se produc în timpul transformărilor fără difuzie pot fi clasificate în două categorii: deplasări prin deformarea omogenă a rețelei și “shuffles” (translări de plane atomice individuale). Prima categorie include tranziții în care modificarea structurală este reprezentată printr-o transformare a mărimii și formei rețelei, iar prin shuffles este modificată doar distribuția atomilor în celula elementară.

Deformațiile omogene ale rețelei, din care face parte și deformația Bain, influențează energia de deformare. La rândul lor și deformațiile prin “shuffles” pot să conducă la o schimbare de simetrie dar nu vor influența decât energia interfeței. Morfologiile caracteristice ale martensitei sunt evident asociate cu energia de deformare. De aici se deduce că deplasările rețelei (și nu “schuffles”) joacă un rol major în transformarea martensitică, [16].

Caracteristicile transformării martensitice, conform clasificării formulate de către Cohen Olson și Clapp, sunt, [16,8]:

1) Este fără difuzie, adică chiar dacă se produce un proces difuzional el nu este esențial pentru transformare.

2) Implică o deformare omogenă a rețelei care conduce la o schimbare de formă macroscopică și nu poate să fie redusă la o deplasare prin “shuffles” a atomilor, într-un element de volum dat.

3) Deformarea rețelei este în esență cu deviație, în consecință transformările caracterizate numai printr-o variație de volum nu sunt implicate.

4) Cinetica și morfologia fazei formate sunt dominate de energia de deformare.

Tabelul 1.2.

Clasificarea transformărilor de fază prin forfecare (fără difuzie) propusă de Olson, Cohen și Clapp, [16].

Tipul transformării		Exemple de aliaje		Observații
1.Transformare prin “shuffle”		Aliaje de tip TiZn (β - ω) SnTiO ₃ (feroelastic) KTa65Nb35 (înaltă rezistivitate) KH ₂ PO ₄		Cinetica și morfologia sunt dominate de deplasările “Shuffle.”
2.Transformări prin distorsionarea rețelei.	Cu dominantă de dilatație	Ce (cFc - cFc’) Sn (TVC - Δ C)		Fără linie invariantă
Cinetica și morfologia nu sunt determinate prin shuffle.	Cu dominantă de deviație	Cvasimartensitică	Mn-Ni (antiferomagnetică) GeTe - SnTe Nb - Ru	Cinetica și morfologia nu sunt determinate de energia de deformație
		Martensitică	Aliaje feroase: CFC - CC (TC); CFC - HC Aliaje nobile CC - structură comp. KTa65Nb35O ₃ (mică rezistivitate)	Cinetica și morfologia sunt determinate de energia de deformație

Două caracteristici geometrice importante pentru transformarea martensitică se adaugă celor anterioare: schimbarea de formă în regiunea transformată și existența unui plan invariant macroscopic. Aceste caracteristici au fost puse în evidență prin intermediul microscopului optic și pot servi drept criteriu de identificare al caracterului martensitic al transformării. Pe suprafața lustruită a unei

probe netransformate s-a trasat o linie dreaptă XY, Fig. 1.9.a și după transformare s-a constatat modificarea traseului liniei și apariția unui relief pe suprafață, Fig.1.9.b.

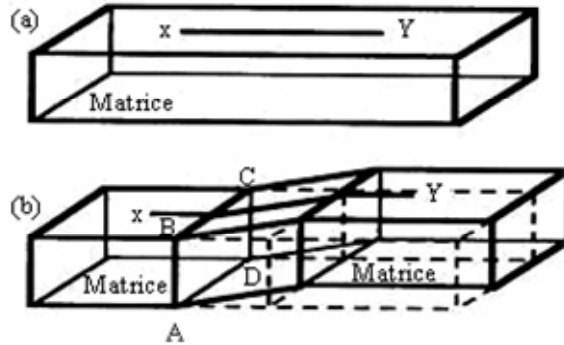


Fig.1.9. Reprezentare schematică a formării unei plachete de martensită: a – faza mamă (matrice, austenită); b – plachetă de martensită în matricea netransformată, [16,20].

Linia XY, trasată pe suprafața matricei (denumită și linie fiduciară), după apariția cristalului de martensită, s-a frânt dar a rămas continuă indicând o deplasare a rețelei fazei noi (martensita) față de cea a fazei mamă. Deoarece linia fiduciară este continuă, la interfața matrice-plachetă de martensită, rezultă că această suprafață rămâne coerentă la scară microscopică. Pe baza acestei observații s-a dedus că planul habitual este un plan invariant la fel ca planul de maclare, [11].

Faptul că linia nu se curbează pe cristalul de martensită conduce la concluzia că suprafața liberă a cristalului rămâne plană și deci transformarea martensitică se realizează printr-o deformare omogenă în care liniile drepte rămân drepte și planele rămân plane. O astfel de deformare se numește “plană invariantă” și este caracterizată prin faptul că deplasarea fiecărui atom pe o direcție dată se face cu o distanță direct proporțională cu distanța de la acel punct la planul invariant. În Fig.1.10 se dau exemple de deformare cu plan invariant.

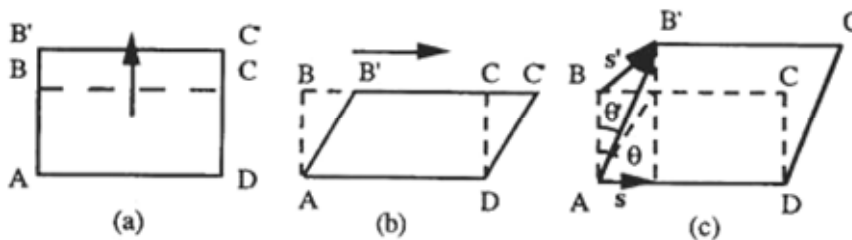


Fig.1.10. Reprezentare schematică a unei deformații plane invariante: a – dilatare pură; b – forfecare simplă; c – dilatare combinată cu forfecare simplă, [16].

Transformare martensitică implică o deformare plană invariantă complexă în care deplasările atomilor se fac pe o direcție neparalelă cu planul invariant, Fig.1.10.c. Deci transformarea implică o forfecare simplă (vectorul S) combinată cu o întindere sau compresiune uniaxială pe o direcție normală pe planul habitual. Mărimea și direcția deformației macroscopice sunt exprimate de rezultanta celor două componente, vectorul S' în Fig.1.10.c.

O altă caracteristică generală constă în faptul că planul habitual al martensitei este irațional [21]. Acest fapt s-a observat prin determinări de precizie care au arătat că în toate aliajele cu transformare martensitică există o dispersie a valorilor indicilor Miller ai planului habitual, dispersie care depășește eroarea metodei. Într-un anumit aliaj o martensită posedă un plan habitual unic însă orientarea spațială a acestuia nu poate fi exprimată prin indici Miller raționali. S-a observat că această orientare este mai mult în funcție de compoziție și temperatură decât de deformație. În fier aproape pur sau în oțeluri cu mai puțin carbon, cristalele martensitei, în secțiune, apar sub formă aciculară sau în șipci, cu planele habitale de tip $\{111\}_\gamma$ sau $\{112\}_\gamma$. La oțelurile carbon cu 0,5% - 1,4% C planul habitual observat, de obicei, este în jur de $\{225\}_\gamma$ și este format la temperaturi mai ridicate, [22,23,24].

O caracteristică de natură morfologică-cristalografică s-a evidențiat prin observații de microscopie electronică arătându-se că o plachetă de martensită, care în micrografia optică apare ca un monocristal, are o substructură fină care poate fi de două tipuri. Primul tip este o substructură formată din macle foarte fine (martensita în plăci) iar al doilea tip constă în regiuni deplasate prin alunecare ce conțin o mare densitate de dislocații (martensita în șipci), [21].

Substructura fină a martensitei justifică faptul că la determinări de precizie planul habitual nu poate fi caracterizat printr-o orientare unică exprimată prin indici Miller raționali deoarece planul este de fapt o resultantă a substructurii cu macle interne sau regiuni alunecate. Planul habitual apare ca invariant numai la scară macroscopică unde și deformația asociată transformării este omogenă, [21,25].

Atât transformarea martensitică cât și martensita pot fi clasificate după mai multe criterii, dintre care cele mai importante sunt tipul aliajului, transformarea structurală suferită de celula elementară și tipul de creștere a martensitei [16]. În funcție de prezența fierului, ca element principal al aliajului în care se produce transformarea martensitică, martensitele astfel obținute pot fi feroase sau neferoase.

Aceste două categorii diferă net în ceea ce privește: duritatea, histerezisul termic, variațiile parametrilor termodinamici, modul de creștere și propagare, mobilitatea interfețelor, capacitatea de amortizare a vibrațiilor, etc., [16,26]. În funcție de modificările suferite de celula elementară transformările martensitice se împart în trei grupe, [8,21]:

1) transformări în sisteme de aliaje la care cel puțin un component prezintă o transformare alotropică (de exemplu aliaje Fe, Co, Ti, Zn, etc);

2) transformări în sisteme de aliaje la care austenita este o fază b cu structură CVC care se transformă în structuri compacte (de exemplu aliaje de Cu, Ag, Au sau aliaje Ni-Al, Ni-Ti etc);

3) transformări cubic-tetragonal (de exemplu aliaje de Ir, Mg etc).

În funcție de tipul de creștere a martensitei aceasta poate fi termoelastică sau netermoelastică.

1.3.2. Transformarea martensitică termoelastică (TMT) și netermoelastică.

Mecanismul de creștere a fazei martensitice stă la baza definirii și diferențierii martensitelor termoelastice de cele netermoelastice. În cazul martensitelor termoelastice transformarea are loc printr-o creștere continuă a fazei martensitice la răcire. Dacă răcirea se întrerupe, transformarea și creșterea plachetelor de martensită încetează dar dacă se continuă răcirea, creșterea martensitei este reluată până la întâlnirea limitelor de grăunți sau a altor plăci. În timpul încălzirii, transformarea inversă are loc prin deplasarea reversibilă a interfețelor, plăcile de martensită se micșorează și în final revin complet din punct de vedere cristalografic la faza inițială.

La martensitele netermoelastice oprirea răcirii conduce la blocarea interfeței austenită - martensită creșterea martensitei fiind astfel întreruptă. Transformarea inversă la martensitele netermoelastice nu se produce prin mișcarea reversibilă a suprafețelor ci prin germinarea austenitei în interiorul plachetelor de martensită iar faza mamă nu mai revine la orientarea de origine, [12,13].

Creșterea continuă a plăcilor de martensită la răcire și scurtarea lor în același mod la încălzire a fost descoperită de G.V. Kurdjumov și L.C. Khandros în anul 1949, pe o probă policristalină de aliaj Cu-Al-Ni, [1]. În urma acestei observații cei doi cercetători au tras concluzia că “există un echilibru sau schimb între energia liberă chimică și energia de deformare elastică la transformare”, [19]. S-a demonstrat deasemenea că același tip de martensită se poate forma fie prin aplicarea unei tensiuni mecanice la temperatură constantă fie prin răcire, în ambele cazuri în mod reversibil. Coexistența celor două efecte; termic și elastic a condus la denumirea de transformare martensitică termoelastică (TMT). Două condiții importante de existență a TMT sunt: variația de volum neglijabilă (10^{-1} - 10^{-3} % față de ~ 4% la martensita netermoelastică) și histerezis termic redus ($4 - 35^{\circ}$ C pentru Cu-Al-Ni față de histerezisul de ordinul sutelor de grade la transformarea netermoelastică din oțel, Fe-Ni sau Cu-Sn), [20]. În Fig. 1.11, [12] se arată caracteristicile de transformare ale buclelor de histerezis a martensitei termoelastice

și netermoelastice, pentru un aliaj Fe - 24,5% at. Pt în stare ordonată și respectiv dezordonată. Ordonarea structurii a produs scăderea histeresisului termic și a conferit caracter termoelastic transformării. Ambele transformări sunt reversibile, reversibilitatea fiind o condiție necesară dar nu și suficientă pentru TMT.

Buclele de histeresis indică și punctele critice de transformare a căror poziție relativă clasifică martensitele termoelastice în două tipuri. În Fig. 1.12. se prezintă două transformări martensitice de tip I - temperatura de început de transformare directă M_s este mai mică decât A_s temperatura de început de transformare inversă ($M_s < A_s$). Deși ambele transformări sunt reversibile, numai cea din Au-Cd este termoelastică. Majoritatea TMT sunt de tipul II caracterizate prin $M_s > A_s$.

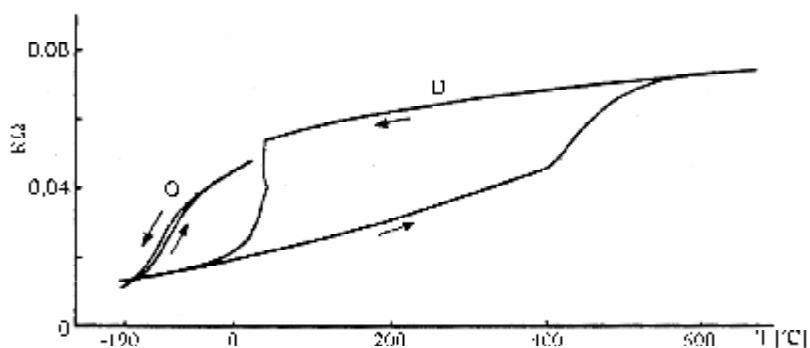


Fig.1.11. Variația rezistenței electrice în funcție de temperatură pentru un aliaj Fe-24,5%at Pt în stare ordonată (O) și dezordonată (D), [21].

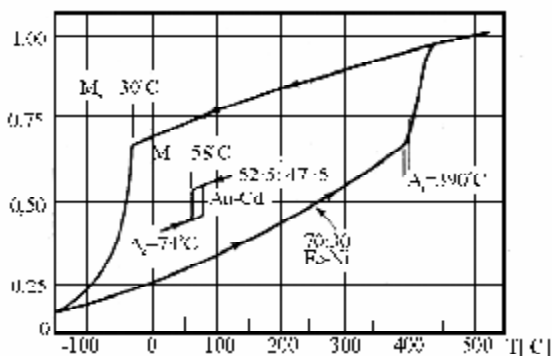


Fig.1.12. Variația rezistenței relative cu temperatura de temperatură la două aliaje pentru Fe - 30 % Ni și Au - 47,5 % Cd, % at., [21].

În Fig. 1.13. se arată configurația a două curbe generale de variație a proporției de martensită cu temperatura pentru TMT de tip I, Fig.1.13.a și TMT de

tip II, Fig.1.13.b.

La TMT de tip II energia elastică înmagazinată în timpul transformării directe este eliberată la transformarea inversă și contribuie alături de forța motrice chimică (indusă prin încălzire), la declanșarea transformării inverse, la o temperatură mai mică decât cea a transformării directe ($A_s < M_s$).

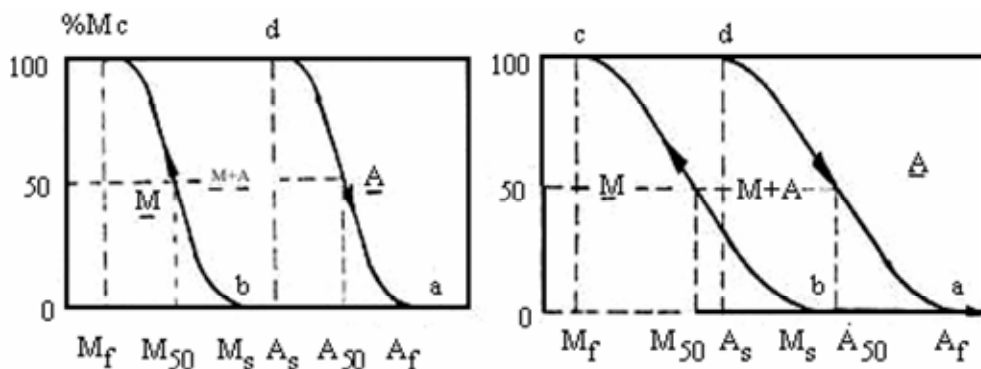


Fig. 1.13. Reprezentare schematică a histerezisului de transformare pentru: a -TMT de tip I ($M_s < A_s$); b -TMT de tip II ($M_s > A_s$), [16].

Aliajele cu memoria forme și în special cele comerciale prezintă TMT acesta fiind unul din indicii de existență a proprietăților de memoria forme. Există totuși și AMF cu efect de memorie perfect sau parțial - cum ar fi cele pe bază de Fe - ce nu posedă TMT, [22].

1.3.3. Cristalografia și morfologia martensitelor din Cu-Al și Cu-Al-Ni

Aliajele Cu-Al, Cu-Al-Ni, Au-Cd, Ni-Al, Cu-Zn, Cu-Zn-Al, sunt denumite și aliaje în fază β , [27]. Studii privind cristalografia și morfologia martensitelor ce se formează din soluția solidă β s-au făcut utilizând metode de microscopie electronică, [28,29], microscopie optică, difracție de electroni, [30,31] și difracție de raze X, [32]. În continuare vor fi analizate aliajele pe bază de Cu-Al și în special aliajele Cu-Al-Ni care oferă un exemplu tipic de martensită termoelastică, după cum au constatat Kurdjunov și Khandros, [1].

Aliajele Cu-Al, la călire din domeniul β în intervalul de concentrație 9-11% Al, se transformă într-o martensită β' dezordonată. Peste 11% Al, la răcire continuă, suferă mai întâi o transformare de tip ordine-dezordine, formându-se faza β_1 ordonată care apoi se transformă martensitic fie în faza β_1' fie în γ_1' în funcție de concentrația în Al a aliajului [28,33]. Aliajele cu compoziții Cu - (10-15%) Al - (2-5%) Ni, la călire din β , se ordonează în faza β_1 și apoi sub M_s matricea β_1 se

transformă în martensită γ_1' . Când aceste aliaje sunt deformate ușor – în diverse moduri, chiar și prin lovire – sunt induse prin tensiune martensite care diferă de martensita γ_1' indusă termic.

Studiind, cu difracție de electroni pe zonă selectată și microscopie electronică, structura cristalină a martensitei induse prin tensiune a fost identificată ca fiind de tip 18R ($18 R_1$) aceeași ca a martensitei β_1' formată termic în aliajul binar Cu-Al. Structura 18R este prezentată în subcapitolul următor. Astfel martensita indusă prin tensiune (M.I.T.) în aliajele Cu-Al-Ni a fost numită tot β_1' . Martensitele aliajelor Cu-Al și Cu-Al-Ni sunt date în tabelul 1.3. cu precizări privind unele caracteristici cristalografice, și compoziția aliajului în care au fost relevate. Fazele martensitice prezentate în tabelul 1.3. se formează din faza β a aliajelor în stare policristalină și monocristalină.

Chiar dacă formarea martensitei are loc pornind din fază β monocristalină transformarea de fază produce un număr de domenii martensitice având fiecare indici diferiți ai planelor habitale, dar echivalenți cristalografic, domenii care vor apărea distribuite în toată proba, [16]. Aceste domenii martensitice sunt numite “variante”. La o serie de aliaje în fază β normalele la planul habitual sunt grupate simetric în general în jurul polilor $\{110\}_\beta$, [35,36] formând 4 variante care se dezvoltă într-un grup autoacomodant, [16]. Se pot forma șase astfel de grupuri de câte 4 variante de plăci de martensită, fiecare grup corespunzând câte unei familii de plane compacte ale fazei mamă β , [37,38]. Diferite grupări posibile între variantele de martensită au configurații tipice pe probe pregătite metalografic fapt ce a permis stabilirea unei clasificări morfologice, [16].

În Fig.1.14. sunt schematizate tipurile de relief ale martensitei obținute într-un aliaj Cu-12,0% Al - 5,0% Ni - 3,0% Mn, [39,16]. Aceleași tipuri morfologice au fost observate și pe eșantioane atacate chimic după cum se exemplifică în Fig.1.15, [40] pentru Cu-Al-Ni.

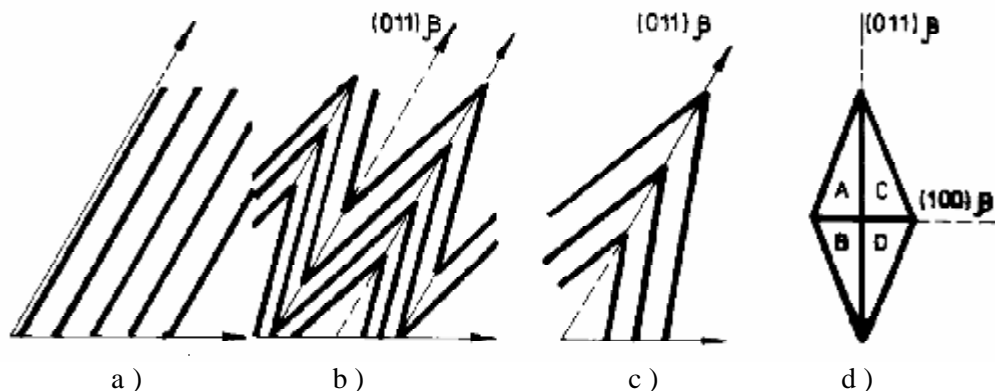


Fig.1.14. Tipuri de relief ale martensitei într-un aliaj Cu-12,0% Al - 5,0% Ni - 3,0% Mn: a – plăci paralele; b - zig - zag; c - vârf de săgeată, [39]; d – diamant, [16].

Tabelul 1.3 .

Notaiia și parametrii cristalografici ai martensitelor din aliajele Cu-Al și Cu-Al-Ni.

Notaiia martensitei și tipul structurii	Aliajul	Parametrii cristalografici ai celulei elementare				Observații și referința bibliografică
		a [nm]	b [nm]	c [nm]	b	
β' c.f.c. dezordonat	Cu-(9-11)% Al	-	-	-	-	Martensită cu multe defecte, obținută prin călire [28].
β_1' tetragonal ordonat	Cu-11,86% Al	0,3676	-	0,7352	-	Martensită obținută prin călire, cu numeroase defecte [28].
β_1' ortorombic ordonat (18R)	Cu-14,2% Al-4,3% Ni	0,4382	0,5356	3,8	90°	Martensită indusă prin tensiune (M.I.T.) [34].
β_1'' monoclinic ordonat (18R ₂)	Cu-(14-14,2)% Al-4,2% Ni	0,4430	0,5330	3,819	89°	M.I.T. [35,27]
γ_1' ortorombic ordonat (2H)	Cu-(14-14,2)% Al-4,2% Ni	0,4382	0,5356	0,422	90°	Martensită de călire [35,34]
	Cu-13,6% Al	0,451	0,52	0,422	90°	Martensită fin maclată [28]
	Cu-14% Al-3,4% Ni	0,4397	0,5363	0,422	90°	macle {110} γ_1' defecte de împachetare (001) γ_1' , [29]
	Cu-Al-Ni	0,43896	0,53424	0,42244	90°	[27]

Forma de pană sau colț, [16] este specifică martensitei de călire γ_1' și constă din două părți despărțite printr-o nervură centrală după cum arată Fig.1.16.a. Indicii planelor habitale dintre martensită și matrice și cei ai planului muchiei sunt $\{331\}_{\beta_1}$ și respectiv $\{110\}_{\beta_1}$.

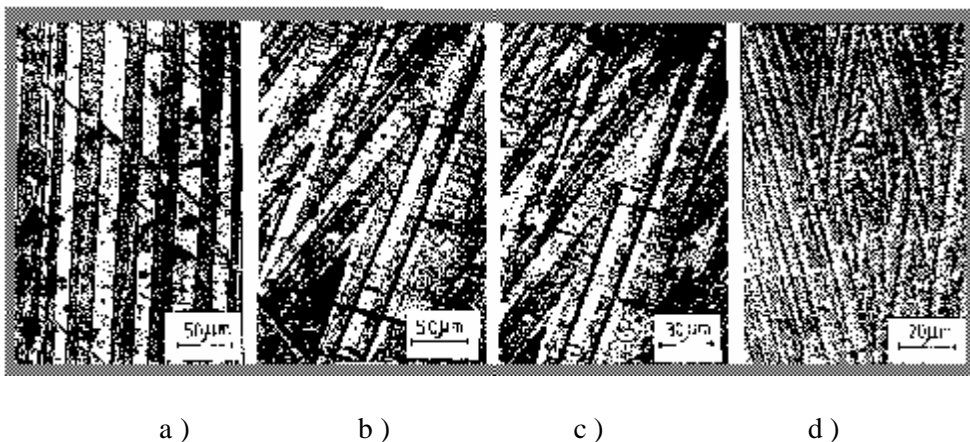


Fig.1.15. Morfologii tipice pentru aliajele în fază b, obținute pe un aliaj experimental Cu-12,63 Al - 2,89 Ni%, atac HNO₃ 30%, a - plăci paralele; b - zig - zag; c - vârf de săgeată ; d – diamant, [40].

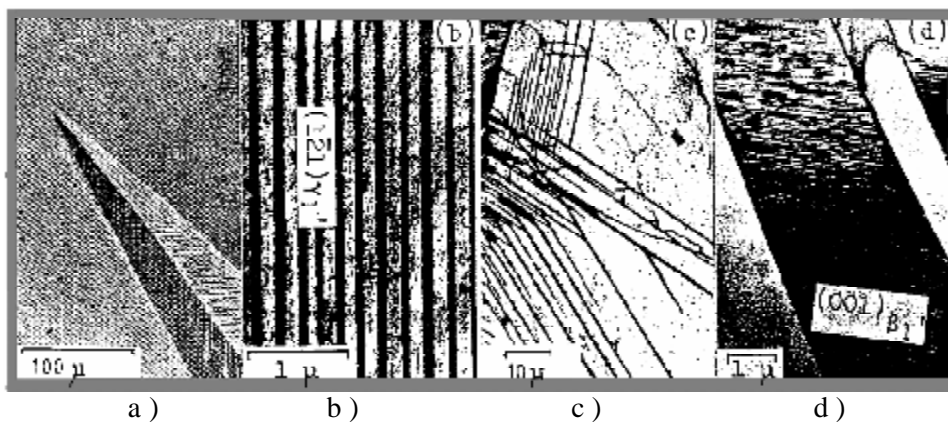


Fig.1.16. Micrografiile optice (a,c) și electronice (b,d) ale martensitei formată termic g_1' (a,b) și martensitei b_1' induse prin tensiune (c,d), obținute pe un aliaj Cu-14,2% Al - 4,3% Ni, [41].

Relația dintre cele două jumătăți ale martensitei în formă de pană, natura nervurei centrale și natura striățiilor din fiecare suprafață, au fost clarificate prin intermediul microscopiei optice și electronice și al difracției de electroni pe zona selectată. Planul nervurei centrale a fost identificat drept $\{121\}_{\gamma_1'}$, care este plan de maclare și fiecare jumătate despărțită de planul nervurei a fost observată ca fiind maclată intern pe plane de tip $\{121\}_{\gamma_1'}$, altele decât planul $(121)_{\gamma_1'}$ al nervurii centrale (Fig.1.16.b), [41].

Martensita β_1' indusă prin tensiune în aliajele Cu-Al-Ni diferă de martensita γ_1' formată termic. Prin microscopie optică se observă că β_1' are formă aciculară (Fig.1.16.c) și prin microscopie electronică sunt puse în evidență defecte de împachetare în acest tip de martensită (Fig.1.16.d).

În aliajele binare Cu-Al, cu mai mult de 13% Al, prin călire se obține o structură în care coexistă martensita γ_1' și β_1' . Aici cele două martensite nu se pot distinge la microscopul optic. Cele două faze au fost decelate prin microscopie electronică și pot apărea fie ca plăci separate sau pot fi ambele conținute în aceeași placă. Dacă într-o placă sunt conținute atât β_1' cât și γ_1' trecerea dintre ele este bruscă iar frecvența defectelor în γ_1' este mult mai mică decât în β_1' , [28].

1.3.4. Rolul transformării martensitice la producerea fenomenului de memoria formei

Efectul de memorie poate fi divizat în trei stadii: În *primul stadiu* are loc transformarea fazei de bază de la temperatura înaltă prin răcire sub M_f în martensită. Variația de formă macroscopică este nulă deoarece martensita se formează într-un mod auto-acomodant generându-se 4 variante a câte 6 grupuri, dând un total de 24 variante ale planului habitual, așa cum s-a arătat în subcapitolul anterior. *Al doilea stadiu* presupune stocarea tensiunii, prin acțiunea unor forțe exterioare, în starea martensitică, puternic maclată. Se produce deformația macroscopică prin migrarea limitelor de macle și creșterea acelor variante care sunt cel mai favorabil orientate față de tensiunea aplicată. În *cel de-al treilea stadiu* prin încălzire peste temperatura A_f martensita se retransformă în faza de bază și proba ca întreg revine la forma inițială

Forța motrice a transformării inverse este diferența dintre energia liberă chimică a fazei mamă și a martensitei, deasupra temperaturii A_s iar recuperarea completă a formei geometrice constă în redobândirea orientării inițiale a fazei mamă, [33]. Prin urmare ceea ce este memorat la E.M.F. este forma fazei de bază. În Fig.1.17 se dă o reprezentare schematică a efectului de memoria formei valabilă pentru orice sistem de A.M.F. Esența E.M.F. constă în faptul că martensita se poate transforma în austenită într-un singur mod pe când martensita se poate forma pe mai multe căi. Deci sunt posibile mai multe forme reci dar există o singură formă caldă. Odată cu retransformarea în austenită rețeaua cristalină își regăsește forma inițială (vezi Fig.1.17.b).

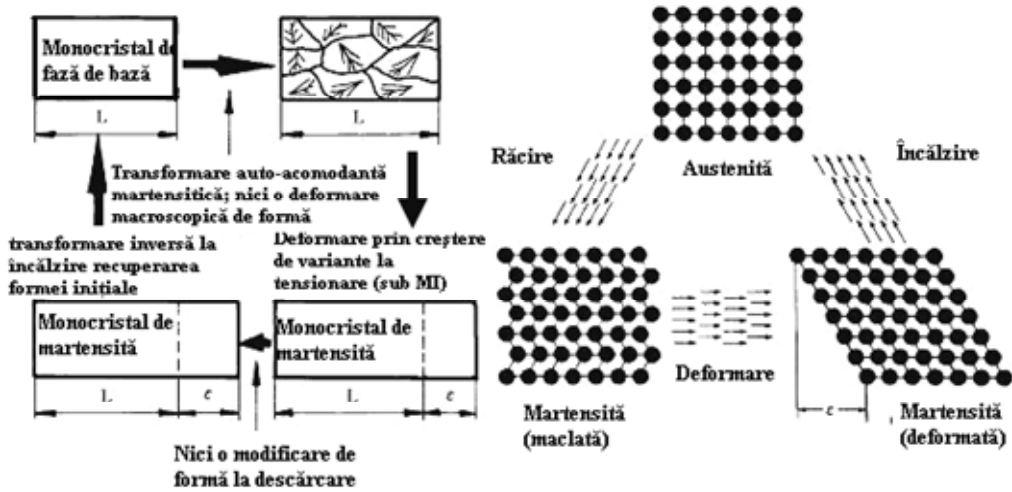


Fig.1.17. Efectul de memoria formei [1]: a - reprezentat prin diagrama schematică; b - reprezentat la nivelul rețelei cristaline [143].

Faza de temperatură înaltă (austenită) reprezentată schematic la nivel cristalin bidimensional în Fig.1.17.b, la AMF pe bază de cupru, este o fază intermetalică cu structură cubică cu volum centrat. Dacă se ține seama de natura atomilor dispuși în faza β , în funcție de aliaj și compoziția sa, această fază are diferite structuri ordonate: B2 (tip CsCl), DO₃ (tip Fe₃Al) și L₂₁ (tip Cu₂AlMn) după cum se observă în Fig.1.18, [16]. Această fază, la temperatură înaltă, este în general dezordonată (structură notată A2 în Fig.1.18), dar sub o temperatură critică, numită temperatură de ordonare se poate transforma într-o structură ordonată prin mișcarea atomilor pe distanțe mici, fără modificarea compoziției.

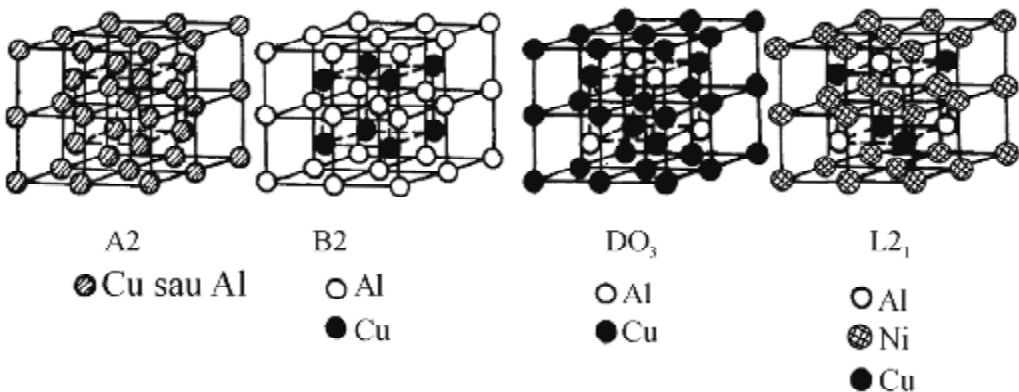


Fig.1.18. Structuri C.V.C ale fazei de temperatură înaltă, specifice AMF tip fază b. Exemplificare pentru aliajele Cu-Al și Cu-Al-Ni, [143].

În funcție de aliaj și compoziția sa, există diferite structuri ordonate (Fig.1.18.): structura B2 (tip CsCl) și structura DO₃ (tip Fe₃Al) care pot fi întâlnite la aliajele Cu-Al, Cu-Zn și Ni-Ti; structura L₂₁ (tip Cu₂AlMn) denumită Heusler, întâlnită la aliajele Cu-Al-Mn, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, [16], Fe₃Pt, [21] și Ni₃Nb, [7].

În aliajele ternare Cu-Zn-Al se pot produce două reacții de ordonare în mod succesiv: A₂ → B₂ → DO₃. Tipul de ordine atomică al fazei β este important deoarece influențează prin ereditate structura martensitei.

Pentru ca martensita să aibă un comportament termoelastic este necesar, printre altele, ca structura martensitică să fie cu ordonare la distanță. Există totuși câteva sisteme de aliaje care prezintă efect de memorie fără ca martensita să respecte această condiție. În tabelul 1.4. sunt prezentate aliajele cu efect perfect de memorie și transformare martensitică termoelastică, [21].

Din tabel se observă că aliajele uzuale și de interes aplicativ au structuri ordonate atât în faza de bază cât și în faza martensitică. Mai mult chiar faza de bază este mai ales de tip B2 sau DO₃ iar structura cristalină a martensitei este reprezentată prin ordinea de împachetare a planelor {110} care au existat în faza de bază.

Structura martensitică poate fi clasificată după ordinea de împachetare a straturilor atomice compacte.

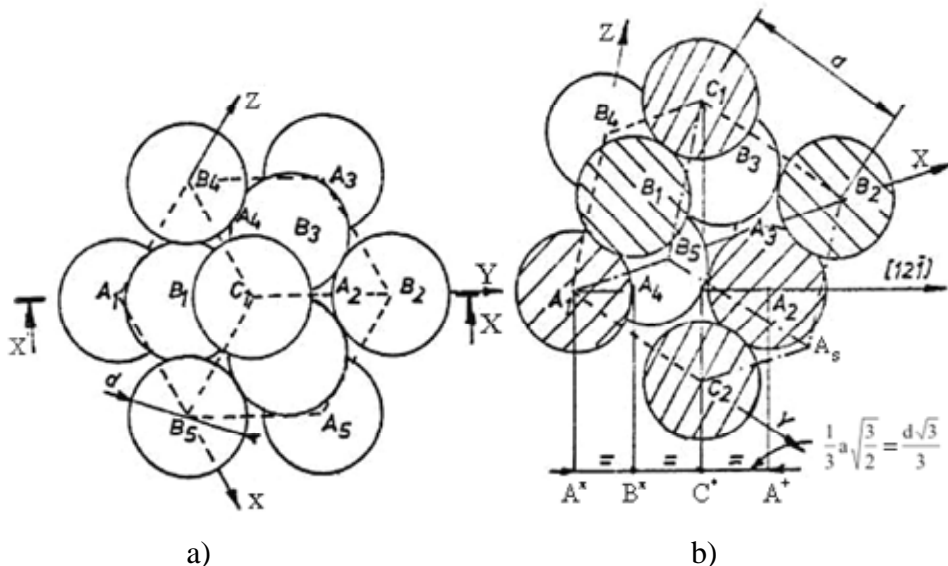


Fig.1.19. Reprezentarea ordinii de împachetare a celulei C.F.C. (3R): a - vedere pe o direcție perpendiculară pe planele compacte; b - secțiune în planul (101) prezentând ordinea de împachetare ABC, [43,142].

Dacă succesiunea atomilor, considerați ca sfere rigide în straturi, este ABC, ABC, ABC se formează structura de tip c.f.c. numită și 3R, [42]. În Fig.1.19 se

observă modul de împachetare a atomilor ce formează celula elementară 3R.

În Fig.1.19.a s-a prezentat o celulă cubică cu fețe centrate în vedere pe o direcție perpendiculară pe planele compacte, observându-se 7 colțuri ale cubului. Prin secționarea celulei după planul (101), se obține vederea din Fig.1.19.b, care ilustrează ordinea de împachetare ABC a celulei elementare 3R, [43]. Structura 3R a martensitei este mai puțin întâlnită ea producându-se în câteva cazuri sub tensiune, [16].

Straturile atomice compacte pot aluneca unul față de altul, modificând în felul acesta ordinea de împachetare. Dacă cel de-al treilea plan se succede peste straturile AB tot în poziția A, se obține ordinea de împachetare AB, AB, AB..., sau hexagonal-compactă (2H). Structura 2H este ilustrată în Fig.1.20. În vedere pe o direcție normală la planul de bază, sunt vizibili numai cei 7 atomi ai planului de bază A (Fig.1.20.a).

Tabelul 1.4.

Aliaje care prezintă E.M.F. perfect, [21].

Nr. crt.	Aliaj	Compoziție % (at)	Transformare structurală	Histerezis °K	Ordonare
1	Ag-Cd	44-49 Cd	B2 → 2H	~15	ordonat
2	Au-Cd	46,5-50 Cd	B2 → 2H	~15	ordonat
3	Cu-Zn	38,5-41,5 Zn	B2 → 9R, romboedric M9R	~10	ordonat
4	Cu-Zn-X x=Si,Sn,Al, Ga	x=max 4%	B2 (DO ₃) → 9R M9R (18R, M18R)	~10	ordonat
5	Cu-Al-Ni	28-29 Al 3-4,5 Ni	DO ₃ → 2H	~35	ordonat
6	Cu-Sn	~15 Sn	DO ₃ → 2H, 18R		ordonat
7	Cu-Au-Zn	23-28 Au 45-47 Zn	Heusler → 18R	~ 6	ordonat
8	Ni-Al	36-38 Al	B2 → 3R	~10	ordonat
9	Ti-Ni	49-51 Ni	B2 → B19 monoclinic* B2 → romboedric → monoclinic		ordonat
10	Fe-Pt	~25 Pt	L ₁₂ → t.v.c. ordonat	~ 4	ordonat
11	In-Ti	18-23 Te	c.f.c. → t.f.c.	~ 4	dezordonat
12	In-Cd	4-5 Cd	c.f.c. → t.f.c.	~ 3	dezordonat
13	Mn-Cd	5-35 Cd	c.f.c. → t.f.c.		dezordonat
14	Fe-Pd	~30 Pd	c.f.c. → t.f.c.		dezordonat

* Referința bibliografică [27]

Secționând în planul X-X care include o direcție $\langle 1120 \rangle$, proiecțiile atomilor secționați, pe direcția $\langle 1120 \rangle$ se succed în ordinea AB caracteristică structurii hexagonal compactă 2H.

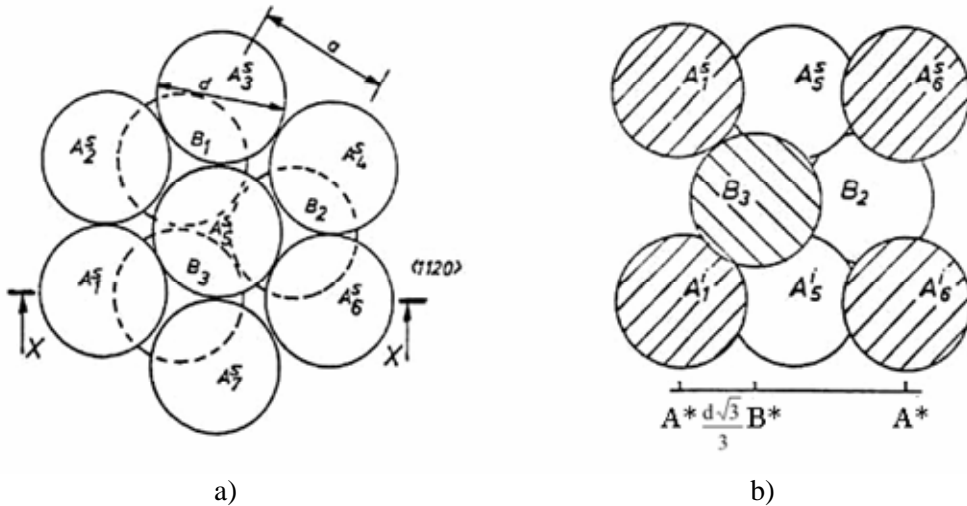


Fig.1.20. Structura hexagonal compactă 2H (AB AB AB): a - vedere normală pe planul de bază; b- secțiune ce ilustrează ordinea de împachetare AB, [44,45].

Un al treilea tip de structură numit 9R este caracterizat prin ordinea de împachetare ABC BCA CAB - obținută din ordinea ABC prin introducerea unui defect de împachetare pe fiecare al III-lea plan atomic compact $\{111\}$ din structura C.F.C. Structura 9R este reprezentată în Fig.1.21 unde cu săgeată s-au marcat pozițiile planelor atomice care au suferit câte o translație pe distanța $d\sqrt{3}/3$ ($d =$ diametrul mediu al atomilor).

Deoarece parametrul c al celulei 9R este mult mai mare decât a , aceste structuri se mai numesc cu “ordine de împachetare cu perioadă lungă” (OIPL) și sunt caracteristice martensitei aliajelor tip fază β din care face parte și aliajul Cu-Al-Ni.

Având în vedere natura atomilor din celula elementară și gradul de ordonare, pozițiile A, B și C pot fi ocupate de fiecare dintre speciile de atomi a unui aliaj. Astfel cresc posibilitățile de împachetare și pentru un aliaj binar apar în plus trei poziții - A', B', C' (ocupate de cea de-a doua specie de atomi cu care se pot forma mult mai multe succesiuni de împachetare, față de structurile 3R, 2H și 9R.

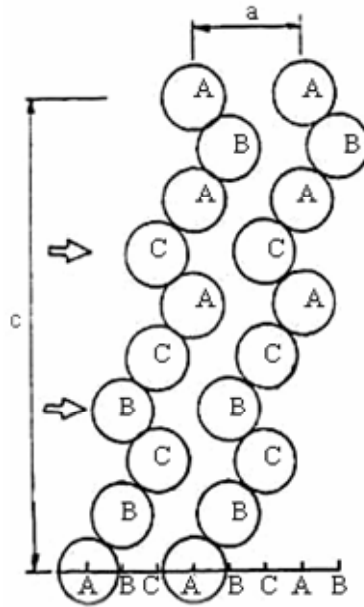


Fig.1.21. Model ce ilustrează ordinea de împachetare a unei celule 9R (ABC BCA CBA), rezultată din celula CFC (3R) prin introducerea unui defect de împachetare pe fiecare al treilea plan compact (marcat cu săgeată), [44,48].

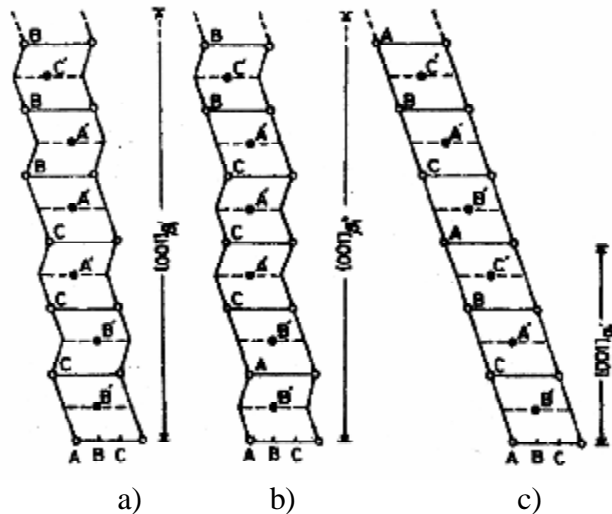


Fig.1.22. Modele schematice ale structurilor cu O.I.P.L.: (a) - $18R_1$: AB'C B'CA' CA'B A'BC' BC'A C'AB'; (b) - $18R_2$: AB'C B'CA' CA'C A'BC' BC'B C'AB'; (c) - $6R$: AB'C A'BC', [35].

În Fig.1.22 se dau 3 modele de împachetare, cea mai simplă structură fiind structura 6R (Fig.1.22.c) cu ordinea AB'CA'BC'.

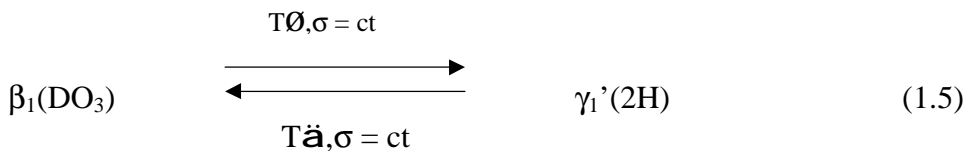
Structurile O.I.P.L., derivate din 9R, sunt reprezentate doar parțial în Fig.1.22.a și b. Structurile martensitice, 3R, 2H, 6R, 9R și 18R sunt structuri întâlnite la martensitele termoelastice, fiind adesea caracteristice pentru etapele intermediare, pe care acestea le parcurg sub efectul răcirii sau tensiunii mecanice aplicate.

1.3.5.Transformări martensitice și mecanisme de deplasare atomică la A.M.F.Cu-Al-Ni

Formarea martensitelor termoelastice (MT) are loc prin activarea termică (răcire) când se obține martensita de călire (MC) sau prin activare mecanică când se obține martensita indusă prin tensiune (MIT). Faza inițială este în general de tip soluție solidă pe bază de compus electronic notată β (de exemplu Cu_3Al). Celula elementară a acestei faze, pe baza simetriei C.V.C., este DO_3 .

Transformarea martensitică prin tensiune (T.M.T.) poate fi analizată pe baza teoriei lui Wechsler, Liberman și Read (W-L-R). Această teorie nu poate explica însă o serie de neconcordanțe dintre rezultatele teoretice și cele experimentale, cum ar fi: existența mai multor tipuri de martensită în același sistem de aliaje, natura irațională a planului habitual, înmuierea rețelei austenitei etc., [46].

Aliajele Cu-Al-Ni suferă o transformare martensitică în intervalul de concentrații Cu- (10-14)% Al - (2-4)% Ni, [48] conform relației, [49,50]:



Martensita γ_1' , are structură ortorombică cu ordine de împachetare 2H. Aplicarea unei tensiuni poate produce următoarele transformări:



Ordinile de împachetare și mecanismul transformărilor sunt reprezentate în Fig.1.23, [35]. Săgețile mari indică sensul transformării iar cele mici, deplasările atomice necesare pentru obținerea structurii următoare.

Fig.1.23. este relevantă pentru modificarea structurilor când se produc transformări succesive prin încărcare și descărcare ulterioară. Se observă că variațiile structurale pot fi realizate prin alunecări regulate prin intermediul dislocațiilor parțiale cu vector Burgers, [35]:

$$b = \pm \frac{1}{3} \cdot [100]g_1 = \pm \frac{1}{3} \cdot [100]b'_1, \quad (1.8)$$

așa după cum s-a indicat prin săgeți. De exemplu alunecarea regulată pe fiecare al 6-lea strat din γ'_1 , creează martensita β_1'' , Fig.1.23. În mod asemănător, prin intermediul a două astfel de alunecări ce apar la 4 și respectiv 2 planuri odată în β''_1 , se creează α'_1 , Fig.1.23.b. și așa mai departe. Una dintre consecințele importante ale unui astfel de mecanism este că planul habitual din fiecare transformare va fi paralel cu planul de bază comun dacă transformarea nu mai presupune și alt mecanism.

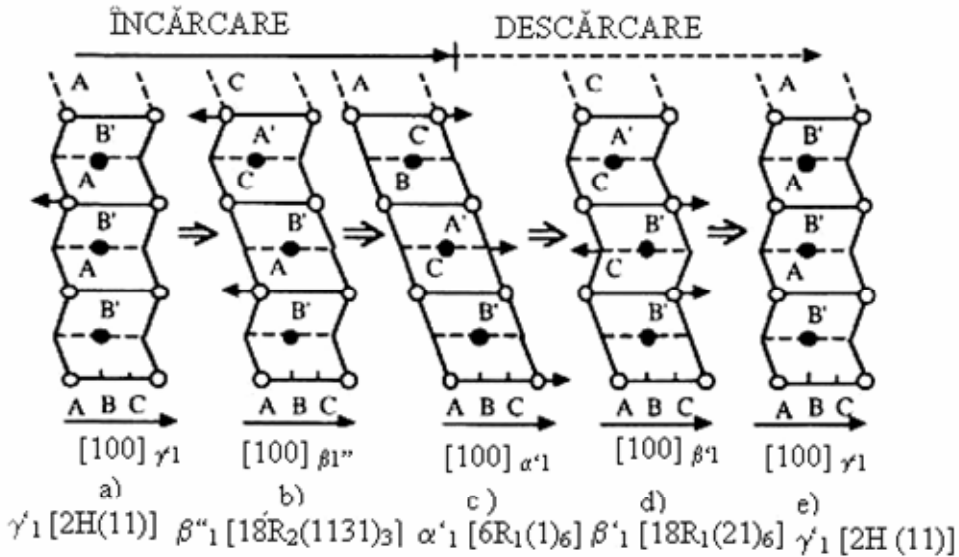


Fig.1.23. Mecanismul deplasărilor atomice la transformarea $\gamma'_1 \rightarrow \beta''_1 \rightarrow \alpha'_1$ produsă la aplicarea unei tensiuni și $\alpha'_1 \rightarrow \beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$ produsă la înlăturarea tensiunii, LA Cu-Al-Ni, [35].

Pentru a vedea dependența fazelor de starea mecano-termică, în aliajul Cu-Al-Ni, se poate apela la diagrama de fază în coordonate temperatură-tensiune, după

stabilirea în prealabil a tensiunilor critice. Luând în considerare media a două tensiuni critice pentru transformarea directă și inversă ca un punct de echilibru, se poate deduce diagrama schematică din Fig.1.24. Câmpul de fază O_1CDO_2 , pe baza legii fazelor pare un domeniu β'_1 dar faptul că β''_1 se induce prin tensiune din γ'_1 contrazice această afirmație.

Din fotografii prin reflexie Laue inversă sub tensiune, s-au constatat următoarele:

1) atât β'_1 cât și β''_1 se transformă în α'_1 la încărcare, dar α'_1 se transformă în β'_1 la descărcare indiferent de traseul anterior;

2) nici β'_1 nici β''_1 nu se transformă una în alta prin încălzire sau răcire în cadrul domeniului de fază adică nu există nici o limită între β'_1 și β''_1 ;

3) faza β'_1 se transformă în β''_1 prin îmbătrânire în timp de mai multe zeci de zile în acest câmp de fază, dar transformarea inversă nu apare prin îmbătrânire.

Aceste rezultate arată că β''_1 este o fază metastabilă și că faza stabilă în acest domeniu de fază este β'_1 .

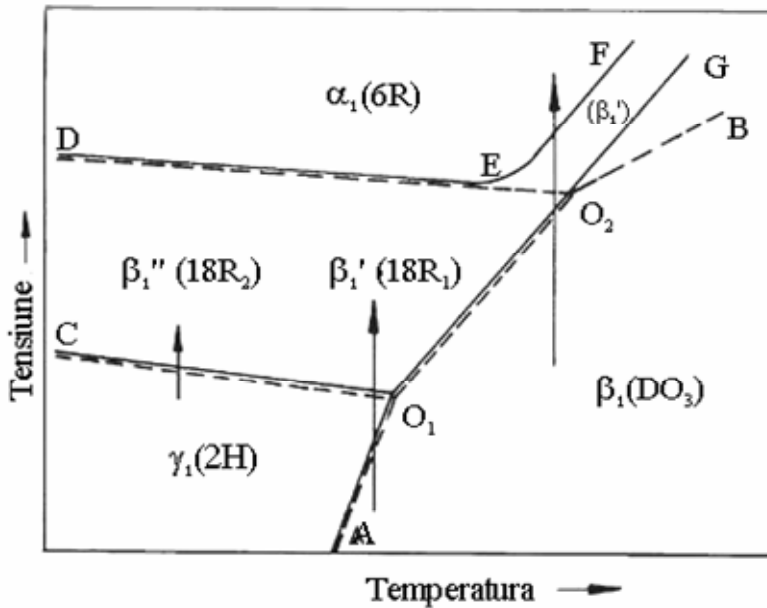


Fig.1.24. Diagramă schematică de fază pentru A.M.F. Cu-Al.Ni, [8].

Motivul apariției lui β''_1 reiese din mecanismul de transformare. Din Fig.1.23 se observă că β''_1 poate fi creată printr-o alunecare regulată pe direcția unei tensiuni de forfecare aplicată pe fiecare al 6-lea strat al lui γ'_1 .

Entalpia și entropia transformării pe unitate de volum se calculează cu ecuația Clausius-Clapeyron cunoscând valoarea $d\sigma/dT$ și calculând valoarea deformației (ϵ_0).

$$\frac{dS}{dT} = -\frac{\Delta H}{T \cdot e_0} = -\frac{\Delta S}{e_0} \quad (1.9)$$

În această ecuație tensiunea σ este tensiunea critică pentru inducerea martensitei și ϵ_0 este deformația reversibilă maximă asociată transformării.

În tabelul 1.5 sunt date rezultatele obținute pentru diferite transformări produse într-un aliaj Cu-Al-Ni, monocristalin, [35].

În cazul policristalelor fiecare grăunte este orientat în moduri diferite față de axa de deformație, condiția de compatibilitate a limitelor de grăunte devenind foarte importantă. Deformația totală reversibilă este limitată la câteva procente înainte de apariția deformării plastice.

În tabelul 1.5 sunt date câteva valori care arată influența orientării asupra deformației reversibile maxime pentru diferite AMF, [16].

Tabelul 1.5.

Valorile entropiei și entalpiei transformărilor martensitice induse prin tensiune calculate cu ecuația Clausius Clapeyron, [35,16]

Transformarea	ds/dT (MPa/K)	e_0	DS (J/mol·K)	DH (J/mol)	DH (cal/mol)	T (K)
$\gamma'_1 \Leftrightarrow \beta''_1$	- 0,206	0,056	0,086	17,3	4,1	200
$\beta'_1 \Leftrightarrow \alpha'_1$	- 0,139	0,112	0,117	46,7	11,2	400
$\beta''_1 \rightarrow \alpha'_1$ $\beta'_1 \rightarrow \alpha'_1$	- 0,174	0,145	0,145	36,4	8,7	250
$\beta_1 \Leftrightarrow \beta'_1$	0,04	0,085	- 1,30	-389	-93,0	300

Cum ϵ_0 este în funcție de orientarea cristalografică atunci și raportul $\Delta S/\Delta T$ este în funcție de factorul orientare.

Tabelul 1.6.

Deformația maximă reversibilă în funcție de orientare pentru câteva AMF [16]

Aliajul	Alungire %			Contractie %		
	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)
NiAl(3R)	13,0	3,9	0,7	6,1	6,1	-0,7
CuAlNi(2H)	4,3	6,2	1,6	8,2	1,8	1,1

AgCd(2H)	2,9	4,3	0,8	6,6	1,7	1,1
CuZnGa(18R)	8,9	6,2	1,4	9,0	4,4	1,0
TiNi	2,7	8,4	9,8	4,2	5,2	3,6

În coordonate $\sigma - T$ se poate localiza domeniul de existență a transformărilor care produc superelasticitatea și a regiunii unde apare efectul de memoria formei (Fig.1.26), [8,16]. Variația cu temperatura a tensiunii critice σ_{Md} este liniară și este dată de ecuația Clausius-Clapeyron (rel.1.9), [35]. Există o limită de curgere joasă σ_{SL} și o limită de curgere înaltă σ_{SH} . Prima se caracterizează prin faptul că deformarea plastică prin alunecare a fazei mamă se produce înaintea transformării de fază induse prin tensiune, caz în care există o deformare permanentă care rămâne după descărcare.

Dacă curgerea apare la tensiune ridicată (σ_{SH}) superelasticitatea este perfectă, [8].

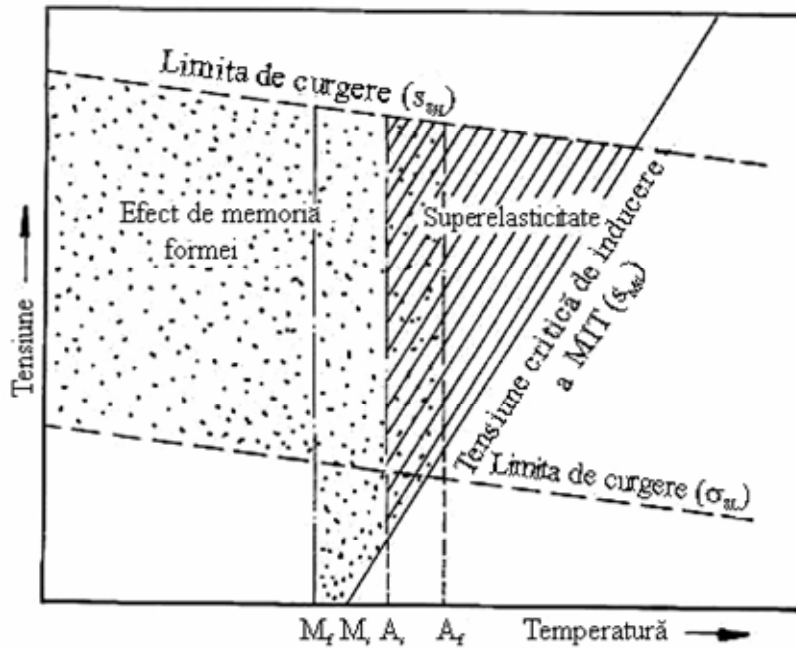


Fig. 1.25. Diagrama schematică $s - T$, pentru ilustrarea domeniilor de existență a efectului de memorie și a superelasticității, [8,16].

Se observă că transformările ce produc superelasticitatea se obțin la temperaturi inferioare punctului M_d dar superioare lui A_f . Dacă tensiunea se aplică la o temperatură mai mică decât A_s martensita indusă rămâne stabilă și nu mai apare palier la descărcare, [16].

1.4. PRODUCEREA ALIAJELOR CU MEMORIA FORMEI

1.4.1. Caracteristici generale ale obținerii A.M.F.

Numărul publicațiilor ce tratează metode privind obținerea A.M.F. este foarte mic în comparație cu cel ce prezintă studiul proprietăților și al fenomenelor la nivel științific fundamental, datorită complexității tehnologiilor și metodelor de obținere precum și datorită păstrării unor secrete de fabricație. Se disting totuși următoarele condiții caracteristice generale privind obținerea A.M.F.:

- a) - *compoziții chimice ce variază între limite foarte strânse;*
- b) - *limitarea foarte strictă a impurităților de natură endogenă și exogenă;*
- c) - *obținerea aliajelor din componente de înaltă puritate (max.0,001% impurități pe component;*
- d) - *anizotropie fizică și chimică scăzută în volumul de aliaj;*
- e) - *corelarea optimă a parametrilor tehnologici de elaborare și tratament termo-mecanic.*

Aliajele cu memoria formei pot fi clasificate după natura elementelor chimice ce le compun în următoarele grupe, [8,16]:

- 1) *Aliaje pe bază de Ni-Ti;*
- 2) *Aliaje pe bază de cupru (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni);*
- 3) *Aliaje feroase (Fe-Mn, Fe-Ni-C);*
- 4) *Aliaje nobile (Au-Cd, Ag-Cd);*
- 5) *Aliaje "exotice" (In-Te, In-Cd, V-Nb, etc).*

Dintre acestea sunt considerate uzuale cele pe bază de Ni-Ti și Cu. Majoritatea metodelor de obținere a A.M.F. cuprind trei etape principale: elaborarea, tratamentul termic primar și obținerea formelor caldă și rece.

Elaborarea este prima etapă din procesul de obținere a A.M.F. Procedeele de elaborare se diferențiază în funcție de tipul aliajului și în cadrul aceluiași tip de aliaj, de proprietățile urmărite.

1.4.2. Producerea aliajelor cu memoria formei Ni-Ti

Descoperite la Naval Ordnance Laboratory (N.O.L.), S.U.A., aliajele cu memoria formei Ni-Ti mai poartă și denumirea de NiTi-NOL sau Nitinol.

Compoziția chimică a Nitinolului variază între valori apropiate de concentrația echiatomică (50%at. Ni, 50%at. Ti), [51]. Compoziția chimică influențează puternic temperaturile critice de transformare (Fig.1.26.), [52].

Dependența temperaturii M_s de concentrație este foarte importantă în aplicații. Precizia compoziției la elaborare este între 0,01-0,1%at, pentru a obține o temperatură M_s proiectată. Adăugarea unor elemente de aliere cum ar fi Cu, Nb, Au, Ag, Fe, Co, Cr, la aliajele Ni-Ti influențează favorabil anumite proprietăți

(comportarea la coroziune, ductilitatea, stabilitatea punctelor critice, etc.) [52]. În general cel de-al treilea element de aliere înlocuiește nichelul și se adaugă la aproximativ 50%at. Ti, deoarece la acest procent de titan sensibilitatea punctului M_S în funcție de raportul Ni-Ti este scăzută (Fig.1.26.). Totuși cel de-al treilea element coboară valoarea temperaturii M_S , [52].

Din punct de vedere structural A.M.F. Ni-Ti sunt compuși intermetalici ordonați cu compoziție echiatomică. Din diagrama de fază prezentată în Fig.1.27 se observă că faza β este stabilă la temperatura camerei.

La temperaturi scăzute intervalul stoechiometric al A.M.F. Ni-Ti este foarte îngust și astfel aliajele conțin adesea precipitate ale unei a doua faze intermetalice. Deci microstructura este monofazică cu mici cantități de alte faze distribuite în matrice.

Datorită afinității chimice ridicate a titanului față de oxigen, în structură mai este prezentă și o anumită cantitate de oxigen. Oxigenul reduce intervalul stoechiometric al compusului NiTi. Astfel într-un aliaj bogat în Ni poate fi prezent compusul Ni_3Ti . Când aliajele conțin mai mult Ti apar în structură precipitate mari de Ti_2Ni fragile care conduc la înrăutățirea prelucrabilității la cald. Aliajele bogate în Ni sunt instabile, în sensul că pot produce deplasări ale punctului M_S în materialul recopt, în timpul expunerii îndelungate la temperatură, așa cum se poate întâmpla în exploatare. Această instabilitate este consecința formării de precipitate datorită extinderii domeniului de solubilitate a NiTi până la conținuturi mai mari de nichel la temperaturi înalte. Excesul de nichel merge astfel în soluția de NiTi, iar la îmbătrânirea pe perioade mai lungi, la temperaturi scăzute, precipită.

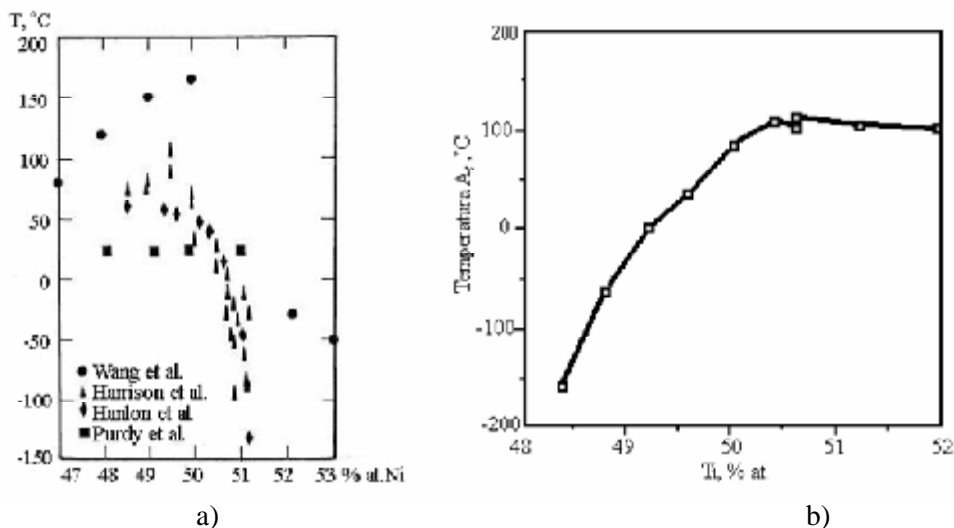


Fig. 1.26 Dependența temperaturilor critice de concentrație la aliajele Ni-Ti.
a – variația temperaturii critice M_S ; b – variația temperaturii critice A_S , [52].

Încărcătura la elaborare este compusă din nichel cu puritate de minim

99,9% Ni titan de înaltă puritate (minim 99,7% Ti), [53], prealiaje, fondanți de protecție și agenți dezoxidanți.

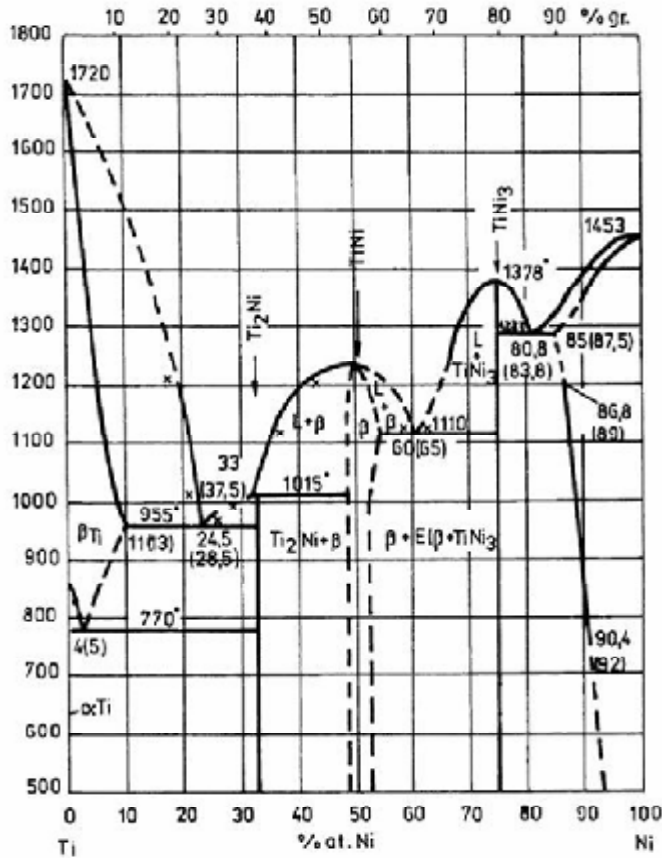
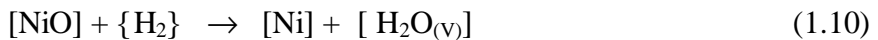


Fig. 1.27. Diagrama de echilibru fazic a sistemului Ti-Ni, [8,16].

Se recomandă următoarea ordine de încărcare: la început se introduce nichelul, iar după topirea sub fluxuri de protecție se dezoxidează și după îndepărtarea zgurei cu puțin timp înainte de turnare, se introduce titanul. În timpul topirii pot avea loc o serie de reacții chimice, deoarece nichelul reacționează cu gazele prezente în atmosfera cuptorului, [54,55]. Nichelul în stare lichidă poate dizolva monoxidul său, care la răcire interacționează cu hidrogenul conform reacției:



ce conduce la apariția în sistem a vaporilor de apă care dacă nu sunt eliminați provoacă cunoscuta “boală de hidrogen” a metalului. Dacă în atmosferă sunt hidrocarburi, acestea interacționează cu nichelul după reacția:



în urma căruia atât hidrogenul cât și carbura se dizolvă parțial sau total în baia metalică.



Sensul de desfășurare a reacției (4.3.) depinde de concentrația oxidului de carbon în atmosfera cuptorului, deoarece atât oxidul cât și carbura se dizolvă până la saturație în baia metalică. Desfășurarea reacției de la dreapta la stânga favorizează apariția porozităților. Reacțiile dintre nichelul și oxigenul din gaze au o viteză mică dar prezintă importanță deosebită în cazul alierii cu titan, element cu afinitate chimică mare față de oxigen. Atmosfera de bioxid de carbon și vapori de apă este, în cazul nichelului slab oxidantă și au loc următoarele reacții:



Acumularea oxidului de carbon și a hidrogenului la limita grăunților cristalini provoacă distrugerea legăturilor dintre ei și conduce la fisurarea lingourilor la deformare plastică la cald. Prezența bioxidului de sulf este la fel de dăunătoare, pentru nichel și aliajele sale, deoarece conform reacției:



se formează în sistem sulfura și oxidul care se dizolvă în baia metalică. Sulfura formează un eutectic Ni-Ni₃S₂, cu temperatura de topire de 645°C care provoacă fragilitatea la roșu și la rece în lingourile turnate. Deci aproape toate gazele întâlnite în atmosfera cuptoarelor metalurgice (H₂O_(v), CO, CH₄, CO₂, SO₂) au o influență negativă la elaborarea aliajului Ni-Ti. De aceea topirea se efectuează sub strat de fondant, într-o atmosferă neutră sau în vid.

Se folosesc cuptoare cu inducție de înaltă frecvență în vid sau argon [57] și cuptoare cu fascicul de electroni, [58]. Baia metalică, la sfârșitul topirii nichelului, trebuie să aibă temperatura de 1500-1550°C. Cuptoarele de topire, indiferent de tip,

vor fi prevăzute cu creuzete din cuarț. Creuzetele din grafit determină impurificarea cu carbon datorită solubilității ridicate a acestui element în Ni și Ti.

Alierea cu titan se execută după topirea nichelului, în atmosferă inertă sau în vid. Dat fiind afinitatea chimică mare a titanului față de oxigen nichelul topit nu trebuie să conțină oxigen dizolvat. În caz contrar are loc reacția metalotermică:



cu formarea oxidului de titan cu temperatură ridicată de topire ce constituie impuritate nocivă în aliajele cu memoria formei Ni-Ti. Deasemenea, titanul interacționează și cu oxigenul din incinta cuptorului (dacă este prezent), mult mai intens în stare topită decât în stare solidă, ca rezultat al vitezei mari de difuzie a oxigenului în topitură. Interacțiunea metalului cu oxigenul este însoțită de degajarea unei cantități mari de căldură și ca urmare apar supraîncălziri locale, care determină dizolvarea materialelor din componența creuzetelor și impurificarea topiturii, [54].

În etapa de aliere, titanul poate dizolva cantități însemnate de hidrogen. Hidrogenul coboară temperatura transformării alotropice. La un conținut de hidrogen de 1,5% și la temperatura de 320°C, faza β suferă o transformare eutectoidă, în urma căreia se formează o soluție solidă de hidrogen în α - Ti. Cu micșorarea temperaturii până la temperatura mediului ambiant, solubilitatea hidrogenului se micșorează până la 0,001% formându-se defecte de tipul suflurilor. La temperaturile înalte din etapa de aliere titanul poate reacționa activ cu gazele complexe: CO₂, CO, NH₄, vapori de apă - saturându-se cu C, H, N, O. Solubilitatea foarte mare a oxigenului și a azotului în titan, precum și stabilitatea mare a compușilor care se formează nu permit să se reducă conținutul lor chiar și în condiții de elaborare în vid avansat.

Din considerentele prezentate, la elaborarea A.M.F. Ni-Ti se iau cele mai severe măsuri de evitare a impurificării aliajului, măsuri care conduc la un preț de cost foarte ridicat Nitinolul fiind, după A.M.F. nobile, cel mai scump aliaj cu memoria formei. Temperatura de turnare a A.M.F. Ni-Ti se alege în funcție de compoziție cu cca. 10% mai mare decât temperatura lichidus (de regulă 1400 - 1450°C). Turnarea se execută obligatoriu în vid avansat sau argon de înaltă puritate, prin metode de turnare continuă sub formă de brame destinate laminării la cald. La lingouri mai mari de 350 mm și la viteze mari de răcire pot apare fisuri intercrystaline, [54].

Variantele tehnologice de elaborare a A.M.F. Ni-Ti utilizate de firmele producătoare consacrate - Krupp, Mercedes, Philips, Raychem (S.U.A.), Toky (Japonia), conduc la obținerea unor aliaje de înaltă calitate utilizate atât pentru

aplicații în tehnica medicală, aeronautică, energetică nucleară, industria chimică, cât și pentru cercetare.

Aliajele comerciale din sistemul Ni-Ti sunt caracterizate utilizând anumite standarde, definiții și specificații după cum urmează:

- ASTM Standard F2004 pentru descrierea metodologiei de analize termice.
- ASTM Standard F2005 pentru stabilirea temperaturii critice A_s și a altor proprietăți specifice pentru aliajele cu memoria formeii.
- ASTM Standard F2063 pentru definirea produselor finite din aliaje Ni – Ti.

Principalele aliaje NiTi comerciale și temperaturile de început de transformare austenitică determinate în stare caldă, prin metode de analiză termică sunt următoarele:

- **Aliaje NiTi cu memoria formeii**

- $A_s = +95^{\circ}\text{C}$
- $A_s = +70^{\circ}\text{C}$
- $A_s = +60^{\circ}\text{C}$
- $A_s = +55^{\circ}\text{C}$
- $A_s = +45^{\circ}\text{C}$

- **Aliaje NiTi "la temperatura corpului" (Body Temperature Ni - Ti Alloy)** aliajele care sunt în întregime austenitice și superelastice la 37°C .

- $A_s = +30^{\circ}\text{C}$
- $A_s = +15^{\circ}\text{C}$

- **Aliaje superelastice Ni Ti:** aliajele ce au un raport Ni/Ti ce le conferă proprietăți superelastice la temperatura camerei în stare deformată la rece și ecruisată.

- $A_s = +5^{\circ}\text{C}$
- $A_s = 0^{\circ}\text{C}$
- $A_s = -5^{\circ}\text{C}$
- $A_s = -10^{\circ}\text{C}$
- $A_s = -15^{\circ}\text{C}$

- Aliajele NiTi superelastice cu rezistență mecanică mare (**High Strength Superelastic Ni - Ti**) sunt definite aliajele care au un raport mare Ni/Ti ce le conferă o superelasticitate la temperatura camerei cu un palier la tensiune ridicată.

- - $A_s = -25^{\circ}\text{C}$
 - $A_s = -50^{\circ}\text{C}$

Se mai cunosc următoarele aliaje NiTi, comerciale aliate în diferite scopuri cu un al treilea element chimic:

-
- Aliaje **NiTiCr** superelastice conțin până la 1% crom în scopul îmbunătățirii durtății.
- Aliajele cu memoria formei aliate cu cupru, (**NiTi- 6.6%Cu**) în scopul reducerii temperaturilor de transformare și a hysterezisului mecanic.
- Aliaje superelastice aliate cu fier (**NiTi-1.6% Fe**) în scopul îmbunătățirii deformabilității la rece și pentru a stabiliza transformarea de fază R.
- Aliaje superelastice **NiTi-3.4% Fe** cu temperaturi critice în domeniul criogenic și deformabilitate mare la rece.

În tabelul 1.7, sunt prezentate caracteristicile principalelor mărci de aliaje Ni-Ti de uz comercial.

Tabelul 1.7.

Caracteristicile unor aliaje Ni-Ti comerciale.

Aliaj superelastice Ni-Ti			
Compoziția chimică %m			
Ni	55,8±0.5	O	0,05 max.
Ti	Rest	Fe	0,05 max.
C	0,05 max.		
Densitate		Punct de topire	
0,235 lb/in ³ (6.5 g/cm ³)		1300 °C (2372 °F)	
<p>A_s , măsurată prin DSC= -10 °C ± 5 °C.</p> <p>A_f , măsurată prin DSC= +5 °C ± 5 °C.</p>			
<ul style="list-style-type: none"> - Proprietăți tipice de elasticitate a materialului deformat la rece și ecruisat - Valoarea tensiunii palierului superior de superelasticitate, 55 ksi (379 MPa) - Valoarea tensiunii palierului inferior de superelasticitate, 55 ksi (379 MPa) - Deformația remanentă de 0,1%, după o deformație relativă de 6% - Limita de curgere în stare martensitică, 118 Ksi(814 MPa) - Tensiunea maximă de rupere 155ksi (1068 MPa) - Alungirea la rupere, 17.5% - Deformația recuperabilă maximă, 8% 			
Aliaj superelastice Ni-Ti de înaltă rezistență			
Compoziția chimică % m.			
Ni	55,9±0.5	O	0,05 max.
Ti	Rest	Fe	0,05 max.
C	0,05 max.		
Densitate		Punct de topire	
0,235 lb/in ³ (6.5 g/cm ³)		1300 °C (2372 °F)	
<p>A_s , măsurată prin DSC = -20 °C ± 5 °C.</p> <p>A_f , măsurată prin DSC -5 °C ± 5 °C.</p>			
<ul style="list-style-type: none"> - Proprietăți tipice de elasticitate a materialului deformat la rece și ecruisat - Valoarea tensiunii palierului superior de superelasticitate, 70 ksi(482 MPa) - Valoarea tensiunii palierului inferior de superelasticitate, 30 ksi(207 MPa) - Deformația remanentă de 0,1%, după o deformație relativă de 6% - Limita de curgere în stare martensitică, 185 ksi (1275 MPa) - Tensiunea maximă de rupere 210ksi (1448 MPa) - Alungirea la rupere, 12.5% - Deformația recuperabilă maximă, 8% 			

Tabelul 1.7 – continuare

Aliaje Ni-Ti cu temperaturi de transformare mari, sub formă de bandă			
Compoziția chimică , %m.			
Ni	55,5±0.5	O	0,05 max.
Ti	Rest	Fe	0,05 max.
C	0,05 max.	Alte elemente	<0.01
H	0,005 max.		
Densitate		Punct de topire	
0,235 lb/in³ (6.5 g/cm³)		1300 °C (2372 °F)	
<p>A_s , măsurată prin DSC = 60 to 70 °C ± 5 °C.</p> <p>A_f , măsurată prin DSC = 80 to 90 °C ± 5 °C.</p>			
Aliaje Ni-Ti cu temperaturi de transformare mari			
Compoziția chimică , %m.			
Ni	55,5±0.5	O	0,05 max.
Ti	Rest	Fe	0,05 max.
C	0,05 max.	Alte elemente	<0.01
H	0,005 max.		
Densitate		Punct de topire	
0,235 lb/in³ (6.5 g/cm³)		1300 °C (2372 °F)	
<p>- Proprietăți tipice de elasticitate a materialului deformat la rece și ecruizat</p> <p>- Tensiunea maximă de rupere 180 ksi (1237 MPa) min.</p> <p>- Alungirea la rupere, 12% min.</p> <p>- Deformația recuperabilă maximă, 8%</p>			
<p>A_s , măsurată prin DSC = 95 °C ± 5 °C.</p> <p>A_f , măsurată prin DSC = 115 °C ± 5 °C.</p>			

Tabelul 1.7 –continuare

Aliaje Ni-Ti cu temperaturi de transformare egale cu temperatura corpului (body temperature)			
Compoziția chimică, %m			
Ni	55,5±0.5	O	0,05 max.
Ti	Rest	Fe	0,05 max.
C	0,05 max.	Alte elemente	<0.01
H	0,005 max.		
Densitate		Punct de topire	
0,235 lb/in ³ (6.5 g/cm ³)		1300 °C (2372 °F)	
A _s , măsurată prin DSC = 15 °C ± 5 °C.			
A _f , măsurată prin DSC = 35 °C ± 5 °C.			
Aliaj superelastic Ni-Ti microaliat cu Crom			
Compoziția chimică, %m			
Ni	55.8±0.5	H	0,005 max.
Ti	Rest	Fe	0,05 max.
Cr	0,2-0,3	Alte elemente	<0.01
C	0,05 max.		
O	0,05 max.		
Densitate		Punct de topire	
0,235 lb/in ³ (6.5 g/cm ³)		1300 °C (2372 °F)	
A _s , măsurată prin DSC = -30 °C ± 5 °C.			
A _f , măsurată prin DSC = -10 °C ± 5 °C.			
<ul style="list-style-type: none"> - Proprietăți tipice de elasticitate a materialului deformat la rece și ecruisat la temperatura 37°C ± 1°C - Valoarea tensiunii palierului superior de superelasticitate, 50 ksi (344 MPa) min. - Valoarea tensiunii palierului inferior de superelasticitate, 2 ksi (14MPa) min. - Deformația remanentă de 0,5%, după aplicarea unei deformații relative de 6% - Tensiunea maximă de rupere 180 ksi (1237 MPa) min. - Alungirea la rupere, 12% min. - Deformația recuperabilă maximă, 8% 			
<ul style="list-style-type: none"> - Proprietăți tipice de elasticitate a materialului deformat la rece și ecruisat - Valoarea tensiunii palierului superior de superelasticitate, 80 ksi (550 MPa) min. - Valoarea tensiunii palierului inferior de superelasticitate, 35 ksi (240MPa) min. - Deformația remanentă de 0,1%, după aplicarea unei deformații relative de 6% - Tensiunea maximă de rupere 225 ksi (1547 MPa) min. - Alungirea la rupere, 10% min. - Deformația recuperabilă maximă, 8% 			

Tabelul 1.7 – continuare

Aliaj superelastic Ni-Ti-Fe de înaltă rezistență			
Compoziția chimică, %m			
Ni	53,5±0.5	H	0.005 max.
Ti	Rest	Fe	1,0-2,0 max.
C	0,05 max.	Alte elemente	<0.01
O	0,05 max.		
Densitate		Punct de topire	
0,235 lb/in³ (6.5 g/cm³)		1300 °C (2372 °F)	
A_s , măsurată prin DSC = -10 °C ± 5 °C.			
A_f , măsurată prin DSC = 10 °C ± 5 °C.			

- Proprietăți tipice de elasticitate a materialului deformat la rece și ecruisat
- Valoarea tensiunii palierului superior de superelasticitate, 100 ksi (688 MPa) min.
- Valoarea tensiunii palierului inferior de superelasticitate, 65 ksi (447MPa) min.
- Deformația remanentă de 0,5%, după aplicarea unei deformații relative de 6%
- Tensiunea maximă de rupere 210 ksi (1443 MPa) min.
- Alungirea la rupere, 10% min.
- Deformația recuperabilă maximă, 8%

1.4.2.1. Transformarea martensitică în aliajele NiTi

În aliajele din sistemul de Ti-Ni are loc la răcire din faza austenitică mai întâi o transformare premartensitică numită transformare de fază R, urmată de o transformare martensitică care generează martensită termoelastică, monoclinică, de tip B19', cu parametrii de rețea $a = 0,2889 \text{ nm}$, $b = 0,412 \text{ nm}$, $c = 0,4622 \text{ nm}$ și $\beta = 96,860$ care are o împachetare spațială. După cum s-a mai arătat anterior, cele două faze, martensita și faza R, mai pot fi însoțite de austenită reziduală și precipitate de Ti_2Ni sau de TiNi_3 , în conformitate cu Fig.1.27 precum și oxizi, ca de exemplu $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$, care imprimă o rezistență la coroziune comparabilă cu cea a oțelurilor inoxidabile. Dizolvarea oxigenului în fază lichidă poate conduce la formarea oxidului cu stabilitate mare, $\text{Ti}_{16}\text{Ni}_{16}\text{O}_4$ – care influențează negativ efectul de memoria formei. Din punct de vedere cristalografic, mecanismul transformării martensitice din aliajele pe bază de Ti-Ni cuprinde următoarele etape:

- o forfecare omogenă;
- o deplasare atomică, omogenă ;
- o "redistribuire atomică".

Deplasarea și redistribuirea atomică sunt considerate etape ce acționează asemanător cu niște unde de propagare a rețelei nou formate .

Forfecarea omogenă se produce după sistemul (112) și are drept rezultat transformarea planului (110)A în planul (111)M, conform În cadrul acestei prime

etape a transformării, celula tetragonală rezultată a martensitei suferă o contracție după OX_M și o alungire OYM , după cum s-a ilustrat în Fig.1.28.

Deplasarea atomică omogenă pe planele $\{110\}_M$ se produce pe direcții alternante din familia $\langle 110 \rangle_M$, și este însoțită de o contracție după axa OZ_M .

γ Redistribuirea atomică presupune o deplasare pe planele $(002)_M$, după direcția $[100]_M$.

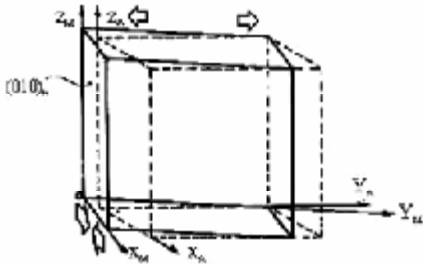


Fig.1.28. Modificarea celulei elementare a martensitei din aliaje Ti-Ni, după forfecarea omogenă, [142].

Fig.1.28 prezintă proiecțiile a două straturi ale celulei elementare a martensitei pe planul $(010)_M$. Au fost schematizate deplasările atomice pe direcțiile $[101]_M$ și $[101]_M$ și redistribuirile atomice pe planele $(002)_M$, după direcția $[100]_M$, conform Fig.1.29.a.

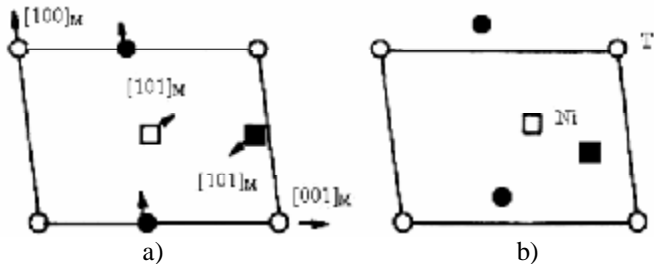


Fig.1.29. Proiecțiile a două straturi ale celulei elementare de martensită din aliajele Ti-Ni pe planul $(010)_M$: a – deplasarea atomică omogenă pe direcții $\langle 110 \rangle_M$ alternante și redistribuirea atomică pe direcția $[100]_M$; b – structura finală rezultantă a martensitei. Atomii hașurați se găsesc pe stratul aflat deasupra, la distanța $\frac{1}{2} b_M$, [142]

Structura rezultată a martensitei din aliajele Ti-Ni, proiectată pe planul $(010)_M$ este ilustrată în Fig.1.29.b. Pentru a evidenția dispunerea atomilor de Ti și de Ni pe cele două straturi paralele cu planul $(010)_M$ se prezintă Fig.1.30.

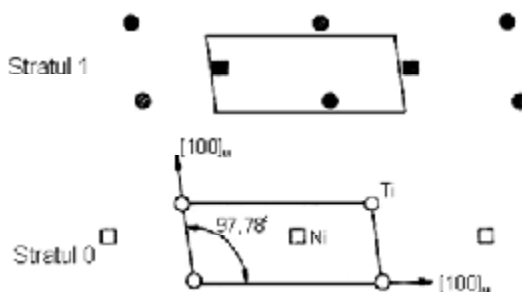


Fig.1.30. Configurație atomică a celulei elementare “convențională” a martensitei din aliajele Ti-Ni, proiectată pe planul (010)M, [142].

Au fost redată configurațiile atomice din cadrul celulei elementare “convențională”, într-o vedere de-a lungul direcției [010] M. Se constată că atomii de Ti și de Ni se găsesc în ambele straturi dar ocupă numai anumite poziții.

Din cauza similitudinii dintre modul de dispunere a atomilor în celula elementară ortorombică, tip B19, a martensitei γ'_2 a aliajelor Au-Cd și dispunerea în celula elementară a martensitei monoclinice a aliajelor Ti-Ni, aceasta din urmă a fost desemnată drept B19' și este ilustrată în Fig.1.31.

Din punct de vedere metalografic, martensita termoelastică din aliajele Ti-Ni, care ocupă primul loc între aliajele cu memoria forme de uz comercial, este cu macle interne. Mai precis, s-a constatat că este vorba despre macle de tip II, la care planul de maclare K2 și direcția de maclare η_1 sunt raționale.

Unghiurile de ramificație ale variantelor de plăci de martensită au fost de cca. 600 (mai precis $59,5 \pm 2,50$), ceea ce justifică morfologia triunghiulară. Pentru a ilustra mai bine simetria cristalografică internă, caracteristică prezenței maclelor, s-a procedat la “redesenarea” structurii acesteia într-o proiecție pe același plan (010) M însă originea sistemului de coordonate a fost aleasă într-unul dintre centrele de simetrie astfel s-a obținut Fig.1.32.

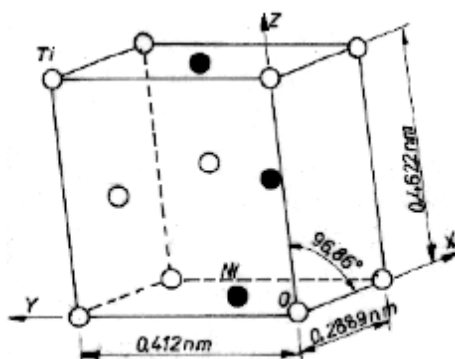


Fig.1.31. Celulă elementară convențională a martensitei γ'_2 din aliajele Ti-Ni, cu structură tip B19', [142].

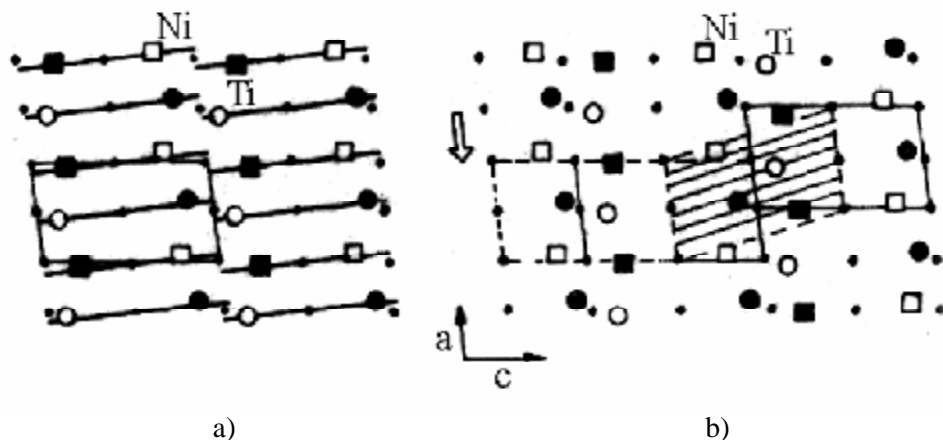


Fig.1.32. Structura martensitei din aliajele Ti-Ni proiectată pe planul (010) M și reprezentată cu originea sistemului de coordonate într-unul dintre centrele de simetrie, reprezentate prin puncte (Atomii hașurați aparțin planului (04/30) M iar cei nehașurați planului (040) M): a – ilustrarea planelor de pseudo-simetrie a atomilor de Ni și de Ti; b – formarea unei macle prin forfecarea structurii cu $a/2$ pe direcția [100] M, [142].

Figura 1.32.a evidențiază, prin linii groase, prezența unor plane parțiale de pseudo-simetrie (pseudo-oglinzi parțiale) care se extind de-a lungul structurii pe lungimi egale cu constanta c și deviază ușor față de planul (001) M, cu 0,20 în cazul atomilor de Ni și cu 2,70 în cazul celor de Ti.

În Fig.1.32.b s-a considerat forfecarea, una față de alta, a două regiuni ale martensitei. Fiecare regiune s-a deplasat pe direcția [100] M cu valoarea $a/2$, la încălzire astfel încât deplasarea totală (marcată cu o săgeată) a fost egală cu constanta rețelei. Se observă că, fără a necesita un consum energetic deosebit, s-a format o macă, drept consecință directă a existenței planelor de pseudo-simetrie și a compactității ridicate a planului (001) M.

Se practică alierea cu un al treilea element chimic, după cum s-a mai arătat, prin micșorarea concentrației de Ni, și păstrarea concentrației de Ti aproximativ egală cu 50% at., obținându-se aliaje Ti-Ni-x, cu memoria forme la care transformarea martensitică este de asemenea termoelastică asemănătoare cu cea de la aliajele Au-Cd [142].

Aceste aliaje pot avea nichelul înlocuit parțial – ca de exemplu Ti-Ni-Fe, Ti-Ni-Cu sau Ti-Ni-Pd și Ti-Ni-Pt – sau total, cum ar fi Ti-Pd, Ti-Nb sau Ti-V-Fe-Al. Efectele acestor înlocuiri pot fi foarte complexe, un caz aparte îl reprezintă efectul înlocuirii a 10 % at. Ni prin Cu care este prezentat în Fig.1.33.

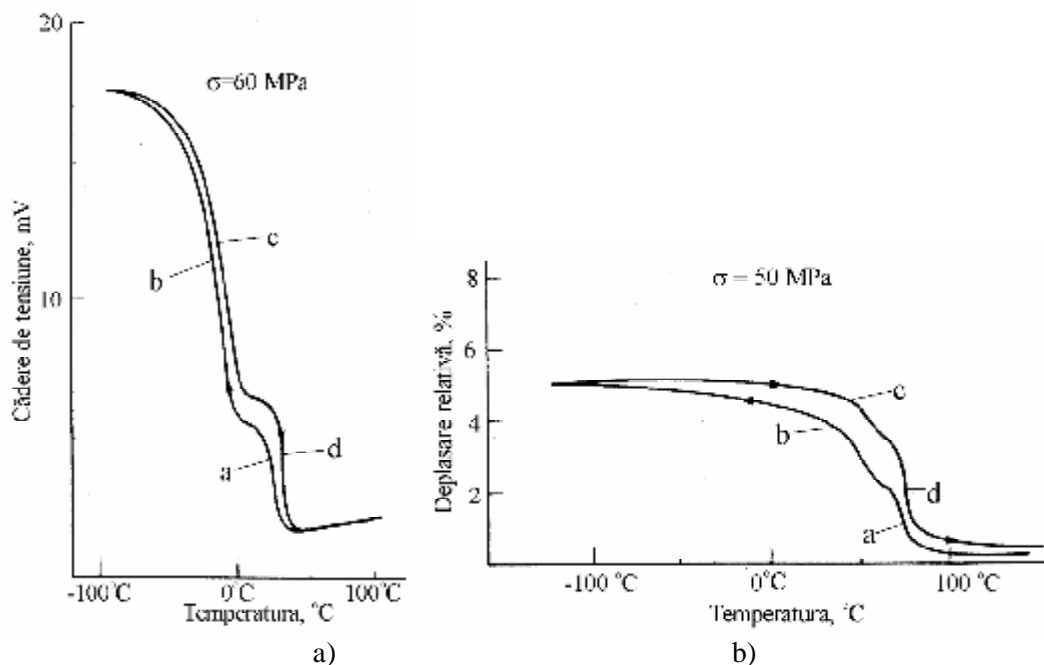


Fig. 1.33. Ilustrarea transformării martensitice în două trepte la aliajul Ti50Ni40Cu10: a – variația cu temperatura a căderii de tensiune (direct proporțională cu rezistivitatea electrică), sub o sarcină aplicată de 60 MPa; b–variația cu temperatura a alungirii specifice, sub o sarcină aplicată de 50 MPa, [3].

Se constată producerea unei transformări martensitice în două trepte notate cu a) , b) la transformarea directă și b) ,d),la transformarea inversă , atât pe curba de variație a căderii de tensiune cu temperatura cât și pe cea de variație a alungirii specifice cu temperatura.

1.4.2.2 Rolul elementelor de aliere la precipitarea și îmbătrânirea AMF urilor pe bază de NiTi

S-a dat tot mai multă atenție în ultima vreme aliajelor ternare cu memoria formei la temperaturi înalte tip: Ti-Ni-Hf datorită transformărilor de fază la temperaturi înalte, bune stabilități termice și a costului redus de obținere.

Totuși în urma testelor făcute s-a arătat că acestea au ductibilitate scăzută și doar 3% efect de memoria formei, ceea ce a dus la îngreunarea aplicării acestor aliaje în practică.

După cum se știe există trei metode de îmbunătățire a proprietăților aliajelor ce prezintă efect de memoria formei:

- laminare la rece + recoacere;

- alierea cu diferite elemente;
- îmbătrânirea aliajului.

În continuare se prezintă încercarea de îmbunătățire a proprietăților acestui aliaj prin îmbătrânire la temperaturi înalte.

Transformarea martensitică pentru aliajele ce conțin un procent de Ni mai mic de 50.6 at% începe la o M_s mai mare de 473 K după îmbătrânire. Microscopul cu transmisie de electroni arată prezența precipitatelor de $(Ti+Hf)_3 Ni_4$ după îmbătrânire care în comparație cu precipitatele de TiNi necesită temperaturi mai mari și timp mai îndelungat de formare.

Investigația aliajului a avut loc cu ajutorul calorimetrului diferential cu scanare (CDS) și microscopul cu transmisie de electroni (TEM) și s-a urmărit comportarea transformărilor de fază și precipitarea în aliajul Ti-Ni-Hf.

În figura următoare sunt prezentate curbele obținute pe DSC pentru 2 aliaje care au fost supuse experimentării și anume:

- aliajul $Ti_{29.4}Ni_{50.6}Hf_{20}$ care a fost supus timp de 1h unei soluții de tratare la 1173 K și
- aliajul $Ti_{29.2}Ni_{50.8}Hf_{20}$ care a fost îmbătrânit la 823 K timp de 2h.

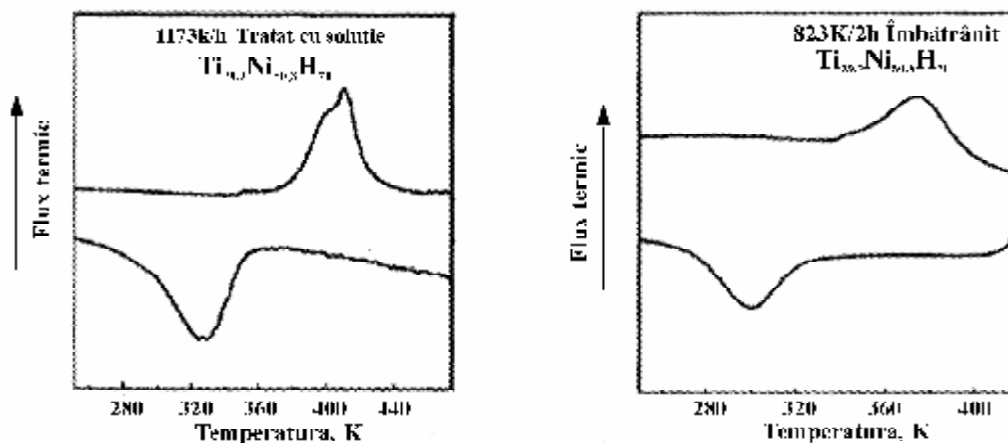


Fig. 1.34. Curbele DSC ale aliajului Ti-Ni-Hf cu Ni îmbogățit, [144].

Pentru aliajul tratat cu soluție, transformarea care are loc în timpul procesului de răcire și de încălzire, arată că punctul M_s (început de transformare martensitică) este doar la 352 K ceea ce înseamnă că nu poate fi folosit ca aliaj cu memoria formei la temperatură înaltă.

Pentru acest aliaj temperaturile particulare de transformare (TPT) nu sunt detectate în acest experiment ceea ce reprezintă că TPT-urile sunt sub temperatura camerei.

După îmbătrânire, se observă că TPT-urile au crescut remarcabil chiar cu, în medie, mai mult de 100 K. Astfel se pot observa trei caracteristici modificate prin îmbătrânire: lărgirea domeniului de temperaturi de transformare, tipul transformării s-a schimbat din 2 pași în transformare cu un singur pas, există câteva schimbări evidente în poziția vârfurilor.

Efectul îmbătrânirii aliajului asupra temperaturilor particulare de transformare este evidențiat în figura următoare. La începutul îmbătrânirii TPT-urile cresc rapid odată cu creșterea timpului de menținere iar când acesta depășește 5 ore punctele se schimbă relativ puțin având o creștere lentă odată cu timpul de îmbătrânire.

După cum arată măsurătorile realizate pe DSC cât și din analiza ulterioară cu microscopul cu transmisie de electroni, procesul de precipitare se realizează în timpul îmbătrânirii la 823 K.

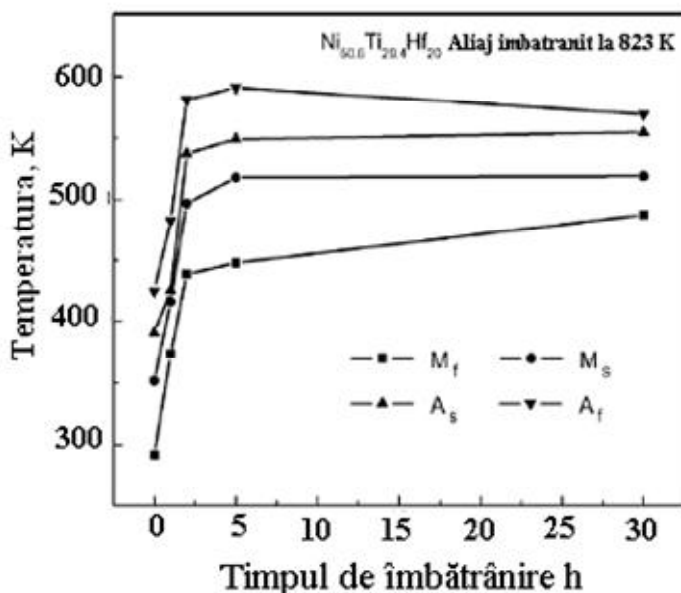


Fig.1.35. Efectul timpului de îmbătrânire la 823 K asupra punctelor particulare de transformare în aliajul $Ti_{29.2}Ni_{50.8}Hf_{20}$, [144].

În figura următoare 1.36.a este prezentată o imagine realizată cu ajutorul microscopului cu transmisie de electroni a aliajului $Ti_{29.2}Ni_{50.8}Hf_{20}$ îmbătrânit la 823 K timp de 5h în care se pot observa precipitatele formate cât și particulele ovale ale fazei secundare; în Fig. 1.36.b sunt arătate modelele de difracție asociate precipitatelor obținute tot cu TEM-ul. Modelele de difracție cât și rezultatele EDX-ului au identificat precipitatele ca fiind $(Ti+Hf)_3Ni_4$.

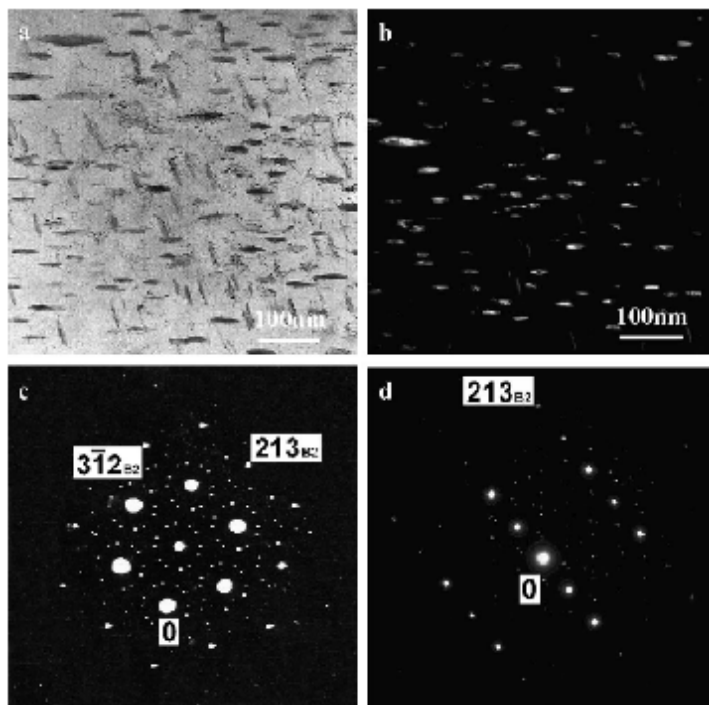


Fig.1.36. Imagini realizate cu ajutorul TEM-ului și modelele de difracție ale precipitatelor în aliajul $\text{Ti}_{29.2}\text{Ni}_{50.8}\text{Hf}_{20}$ îmbătrânit la 823 K timp de 5h
 a) imagine cu câmp luminat b) imagine cu câmp întunecat
 c) $[1\ 1\ 1]_P/[1\ 1\ \bar{1}]_{B2}$; d) $[0\ 1\ 0]_P/[\bar{1}\ 2\ 0]_{B2}$, $[144]$.

Au fost preluate deasemenea și imagini ale precipitatelor pentru diferite perioade de menținere a procesului de îmbătrânire, care sunt prezentate în figura următoare.

Când timpul de îmbătrânire este de 1h sunt observate niște particule sferice cu dimensiunea de aproximativ 10 nanometri ca în Fig. 1.37.a, cu prelungirea timpului la 2h majoritatea particulelor cresc sub formă leticulară (ovală) iar cu trecerea timpului acestea devin grosolane iar pentru o perioadă de 30h sau mai mult mărimea particulelor poate trece de 100 nanometri.

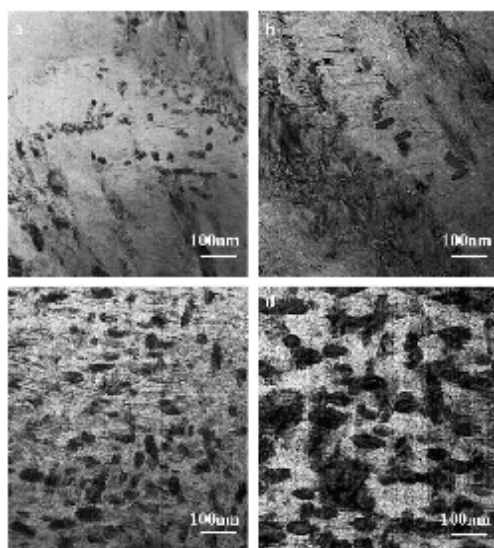


Fig.1.37. Precipitatele formate în aliajul $Ti_{29.2}Ni_{50.8}Hf_{20}$ îmbătrânit la 823 K, micrografii realizate cu ajutorul microscopului cu transmisie de electroni pentru diferite perioade de aplicare a tratamentului a) 1h, b) 2h, c) 5h, d) 30h, [144].

După rezultatele obținute putem spune că este posibil să folosim aliajul îmbătrânit $Ti_{29.2}Ni_{50.8}Hf_{20}$ ca aliaj cu memoria forme la temperatură înaltă, principalul dezavantaj fiind că aliajul tip Ti-Ni-Hf are o matrice slabă din punct de vedere structural ceea ce duce la un efect slab de memoria forme, dar care se poate întări prin acest fenomen de îmbătrânire artificială care deasemenea ridică și TPT-urile aliajului.

În continuare voi prezenta morfologia generală a unui aliaj tip Ti-Ni-Hf, care a fost obținut prin topirea de aliaje cu o puritate ridicată, topirea a fost făcută de patru ori pentru omogenizarea aliajului și pentru obținerea procentelor dorite, obținându-se aliajul $Ti_{41.5}Ni_{48.5}Hf_{10}$ care în continuare a fost tratat într-o încăpere vidată la 1273K timp de 10 ore:

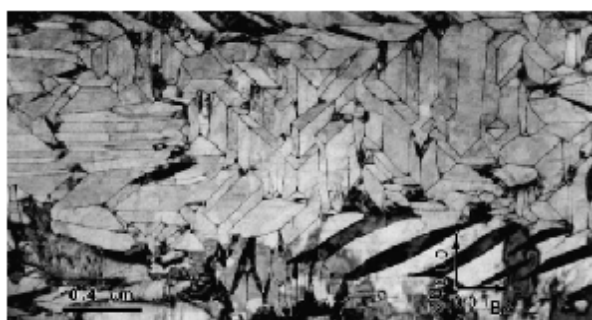


Fig.1.38. Morfologia generală a variantelor de martensită pentru un aliaj tip $Ti_{41.5}Ni_{48.5}Hf_{10}$, [144].

Temperaturile transformărilor de fază obținute sunt: $A_s=180\text{ }^\circ\text{C}$ $A_f=202\text{ }^\circ\text{C}$ $M_s=150\text{ }^\circ\text{C}$ $M_f=130\text{ }^\circ\text{C}$ și au fost înregistrate cu un calorimetru diferențial. În continuare este prezentat un set de modele de structuri prin difracție electronică pentru câteva tipuri de variante de martensită și care arată că structura martensitică a acestui aliaj $\text{Ti}_{41,5}\text{Ni}_{48,5}\text{Hf}_{10}$ este de tip B19' și are ca parametri de rețea $a=0.289\text{ nm}$ $b=0.408\text{ nm}$ $c=0.468\text{ nm}$ și unghiul $\beta=98.9^\circ$, în următoarea figură sunt prezentate și câteva unghiuri experimentale pentru comparație.

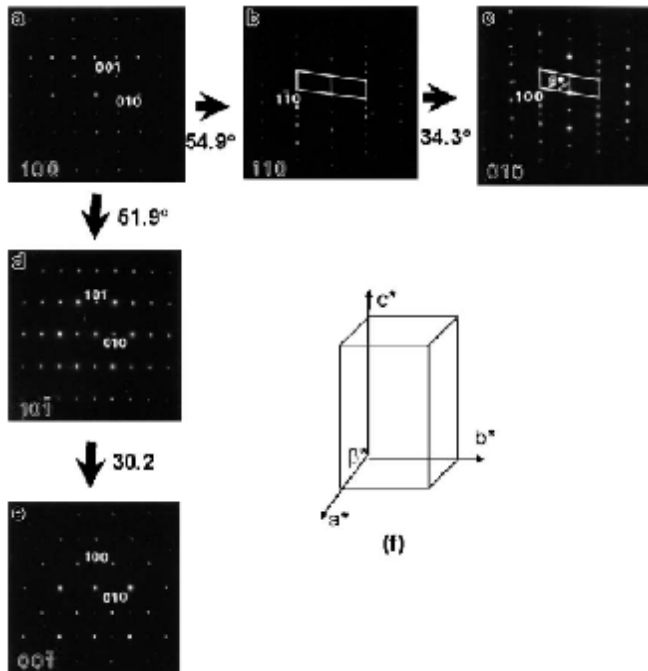


Fig.1.39. Modele de structuri obținute prin difracție electronică care arată structura rețelei martensitice, [144].

Va fi analizată structura martensitică a aliajului $\text{Ti}_{41,5}\text{Ni}_{48,5}\text{Hf}_{10}$ cu ajutorul difracției electronice pe o suprafață aleasă (SAED) în același timp cu efectuarea de micrografii electronice cu câmp luminos.

Figura de mai jos arată un set de imagini obținute cu ajutorul microscopului cu transmisie de electroni, micrografii realizate cu fundal luminos și modele de structuri obținute prin difracție electronică și prin răsturnări sistematice de-a lungul axei [001] axa peciprocă compuşilor identici (001) care reprezintă prima variantă de structură martensitică și care este paralelă cu [K1] (axa tipului al doilea de martensită întâlnit [011]).

Morfologia co-existenței celor două grupe de martensită este indicată prin 1 și 2 și s-a realizat și o difracție electronică pe o arie selectată Fig. 1.40.a și

este indentificată ca fiind (110) un plan reciproc de martensită cum este arătat în a și b. Acești compuși identici (001) sunt foarte des raportați în structura aliajelor cu memoria forme tip Ti-Ni.

Substructura în zona martensitică a variantei 2 este de tipul [011] și relația cristalografică între cele două variante de structură martensitică este studiată printr-o serie de răsturnări ale probei de-a lungul axei [001]. Direcția normalei la planul K1 este închisă pe direcția planului (11-1), iar normala la acest plan se poate determina experimental.

Liniile albe și groase ne dau informații despre planul (-121) iar liniile punctate dau informații despre variantele identice (112).

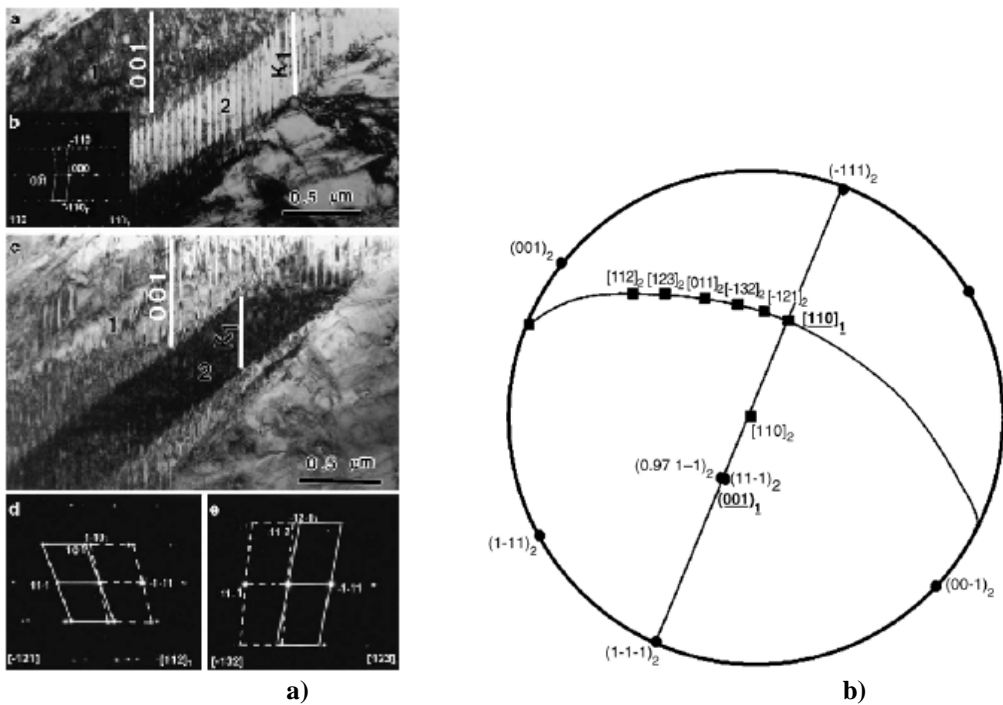


Fig. 1.40. a) Un set de micrografii pe fundal luminos și corespondența cu modelele identificate prin difracție electronică pe anumite zone stabilite care arată structura variantelor de martensită existente în aliajul $Ti_{41,5}Ni_{48,5}Hf_{10}$, exemplificând compușii gemeni tip [001] și substructurile de tip 2 [011] b) Proiecția stereografică a planului [100]_{B19'} pentru a arăta procedura de răsturnare prin care funcționează microscopul cu transmisie de electroni. Rețeaua de martensită indicată la punctul a) cu 1 și 2 este arătată și în proiecție, indicii din figură reprezintă variantele de martensită întâlnite în acest tip de aliaj. Această proiecție arată aproximativ relația de orientare care există între cele două tipuri de martensită prezente (001) și (11-1), [144].

Compușii identici (001) sunt majoritari în structura aliajului $Ti_{41,5}Ni_{48,5}Hf_{10}$ și coexistă împreună cu varianta II [011] lucru arătat prin acest studiu și se poate observa din figura următoare că în structura martensitei se grupează în perechi de câte 4, variante identice de martensită pentru a minimiza solicitările care apar la transformare.

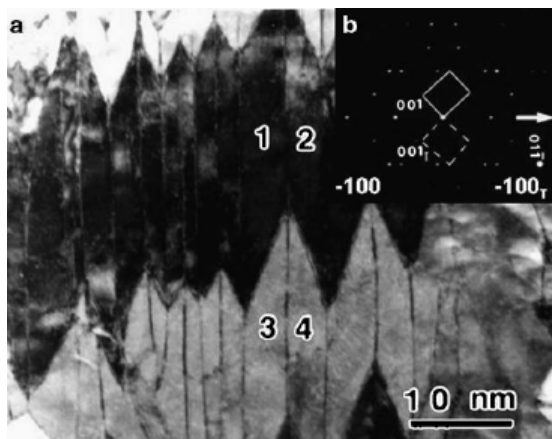


Fig. 1.41. Micrografie reprezentând morfologia unui grup de 4 variante identice de martensită din aliajul studiat, forma de lancie, structura care ajută la minimizarea solicitărilor care apar la transformare, [144].

În ultimul timp aliajele sub formă de filme subțiri și-au găsit întrebuințări în foarte multe domenii datorită dimensiunilor reduse care se cer pentru majoritatea pieselor și componentelor. Filmele subțiri cu proprietăți de memoria forme sunt considerate soluții atractive pentru obținerea micro-actuatoarelor, datorită capacității mari de revenire la solicitare.

Totuși aliajele cu memoria forme tip Ni-Ti sub formă de filme subțiri nu pot fi folosite în acest scop deoarece au temperaturi de transformare scăzute de obicei mai joase de 373 K ceea ce le reduce gama de aplicații foarte mult. Pentru a înlătura această problemă, aliajul de bază Ni-Ti poate fi îmbogățit cu diferite noi metale care să-i modifice punctele de transformare, un astfel de material ar fi Hf care are avantajul de a fi și ieftin.

S-a obținut un aliaj nanocristalin $Ni_{47,9}Ti_{35,7}Hf_{16,4}$ sub forma de film subțire cu proprietăți de memoria forme la temperaturi înalte prin efectul produs în tubul de descărcare în gaze, apoi fiind recopt termic rapid. Au fost studiate cristalizarea, microstructura și transformarea martensitică care au loc în aliaj cât și dependența punctului de temperatură M_s față de temperatura de recoacere aplicată.

Recoacerea termică rapidă reprezintă o metodă alternativă pentru cristalizarea filmelor subțiri și are ca avantaje: durată scurtă a tratamentului, viteza

mare de încălzire care duce la obținerea de micro-structuri specifice (nanocristale) și proprietăți dorite.

Odată cu micșorarea dimensiunilor grăunților spre mărimi nanometrice ne așteptăm la schimbări considerabile în transformarea martensitică.

Aliajul obținut a fost supus la tratamentul termic de recoacere termică rapidă la diferite temperaturi 873, 923, 973 și 1023 K timp de 25 secunde.

În figura următoare, 1.42.a-d sunt prezentate micrografiile generale ale aliajului $\text{Ni}_{47,9}\text{Ti}_{35,7}\text{Hf}_{16,4}$ recopt la diferite temperaturi. În imaginile obținute cu ajutorul microscopului cu transmisie de electroni (TEM) au fost inserate modele de structură ale aliajului obținute prin difracție electronică pe o arie stabilită și se observă că microstructura este în strânsă legătură cu temperatura de recoacere la care a fost supus aliajul.

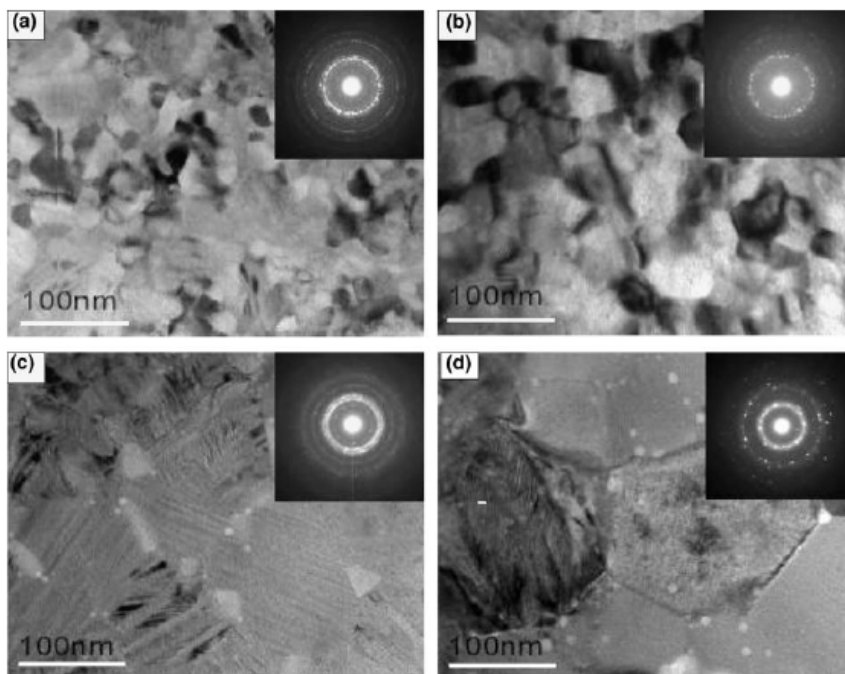


Fig. 1.42. Micrografiile obținute pe TEM și corespondența modelelor de structură obținute prin difracție electronică pe aliajul TiNiHf recopt la diferite temperaturi timp de 25 secunde a – 873K; b – 923 K; c – 973K; d – 1023K, [144].

Se observă că odată cu creșterea temperaturii grăunții se măresc și apar mici precipitate echiaxiale care vor deveni vizibile după ce temperatura de recoacere trece de 973K, deasemenea trebuie precizat că probele au cristalizat în totalitate când temperatura a trecut de 873K.

În următoarea figură este arătată distribuția grăunților pentru filmul subțire din $Ni_{47,9}Ti_{35,7}Hf_{16,4}$ recopt la diferite temperaturi.

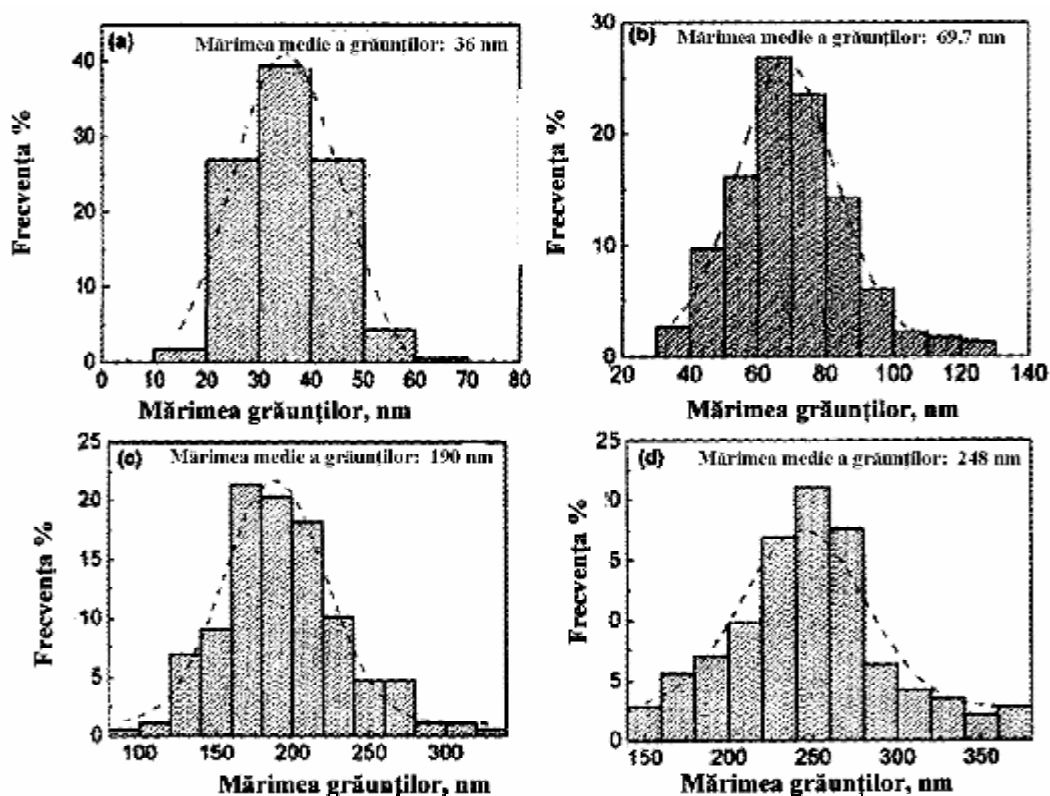


Fig.1.43. Histogramele mărimii grăunților pentru aliajul TiNiHf recopt la diferite temperaturi timp de 25 secunde a – 873K; b – 923 K; c – 973K; d – 1023K, linia punctată reprezintă corespondența cu curbele lui Gauss de încadrare, [144].

După cum era de așteptat dimensiunile grăunților cresc odată cu creșterea temperaturii de recoacere, media maximă atinsă fiind de 248 nm, mult mai mică decât la structurile filmelor subțiri din TiNi la care media este de ordinul micronilor. Creșterea grăunților este uniformă în timpul recoacerii și este arătată de curbele de încadrare ale lui Gauss.

Comportarea transformării martensitice pentru aliajul recopt TiNiHf a fost studiată în funcție de temperaturile de tratament termic de recoacere aplicat și se prezintă curbele obținute cu DSC-ul :

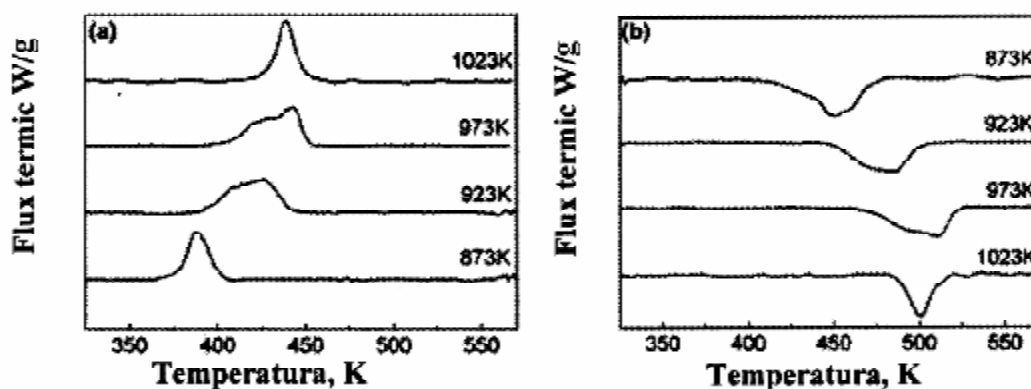


Fig.1.44. Curbele DSC pentru a) răcire b) încălzire pentru aliajul TiNiHf recoapt la diferite temperaturi timp de 25 secunde a) 873K b) 923 K c) 973K d) 1023K, [144].

Relația dintre temperaturile de transformare (M_s și A_s) și temperatura de recoacere este prezentată în figura următoare:

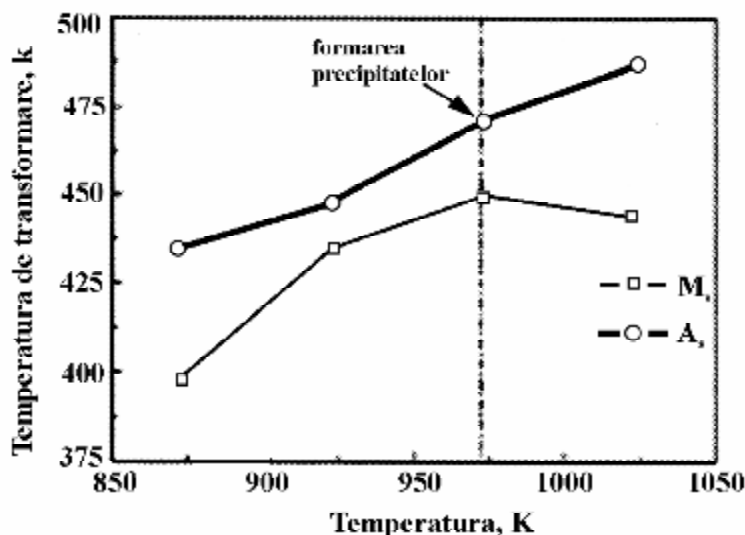


Fig.1.45. Punctele de transformare M_s și A_s în funcție de temperatura de recoacere.

Se observă că atunci când temperatura de recoacere este sub 973K atât M_s cât și A_s cresc odată cu creșterea temperaturii de recoacere. Pentru proba recoaptă la 1023K M_s descrește puțin în timp ce A_s continuă să crească.

Tabelul 1.8.

Temperaturile de transformare obținute pentru acest aliaj:

Temperatura de recoacere	Mf K	Ms K	As K	Af K
873 K	378	398	435	469
923 K	393	435	448	498
973 K	409	450	471	521
1023 K	426	444	486	507

Structura nanocristalină a fost obținută prin procedeul de recoacere rapidă, mărimea grăunților crește odată cu creșterea temperaturii iar precipitatele devin vizibile abia după o temperatură de recoacere mai mare de 973 K și o menținere timp de 25 secunde. În baza rezultatelor obținute și a observațiilor făcute cu ajutorul TEM-ului următorii doi factori pot fi considerați cauza relației de dependență între Ms și temperatura de recoacere: apariția precipitatelor și diferența mărimii grăunților.

Precipitatele care se formează sunt probabil combinații de tipul (Ti, Hf) îmbogățit și/sau (Ti, Hf)₂Ni și se găsesc atât în interiorul grăunților cât și la granițele lor, [144]

1.4.2.3. Viteza de solicitare și mecanismele de deformare studiate în aliajul cu memoria formei Ni-Ti-Cr

Aliajele cu memoria formei pot avea deformații mari fără solicitări reziduale permanente, această proprietate se numește superelasticitate.

Această proprietate poate fi folosită pentru absorbirea energiei (exemplu protecție seismică a structurilor) sau pentru a dezvolta industria actuatorilor, în multe aplicații de acest tip un rol important îl are răspunsul pe care îl da materialul la viteze mari de solicitare.

În continuare voi prezenta răspunsul pe care îl are un aliaj ternar Ni-Ti-Cr la diferite temperaturi inițiale în domeniul 296-373K, tratat termic la 973K timp de 60 minute pentru a scade nivelul total de presiune din aliaj cât și presiunea produsă de apariția martensitei, cu ajutorul unui echipament de testare hidraulic.

Proba a fost recoaptă la 973K timp de 60 minute urmată de o răcire în apă până la temperatura de 292K.

Temperaturile de transformare ale aliajului sunt determinate cu ajutorul unui calorimetru cu scanare diferențială (DSC) și măsurătorile s-au aflat în domeniul 120 ÷ 320 K pentru o viteză controlată de încălzire-răcire de 10 K pe minut. Rezultatele sunt schematizate în figura de mai jos:

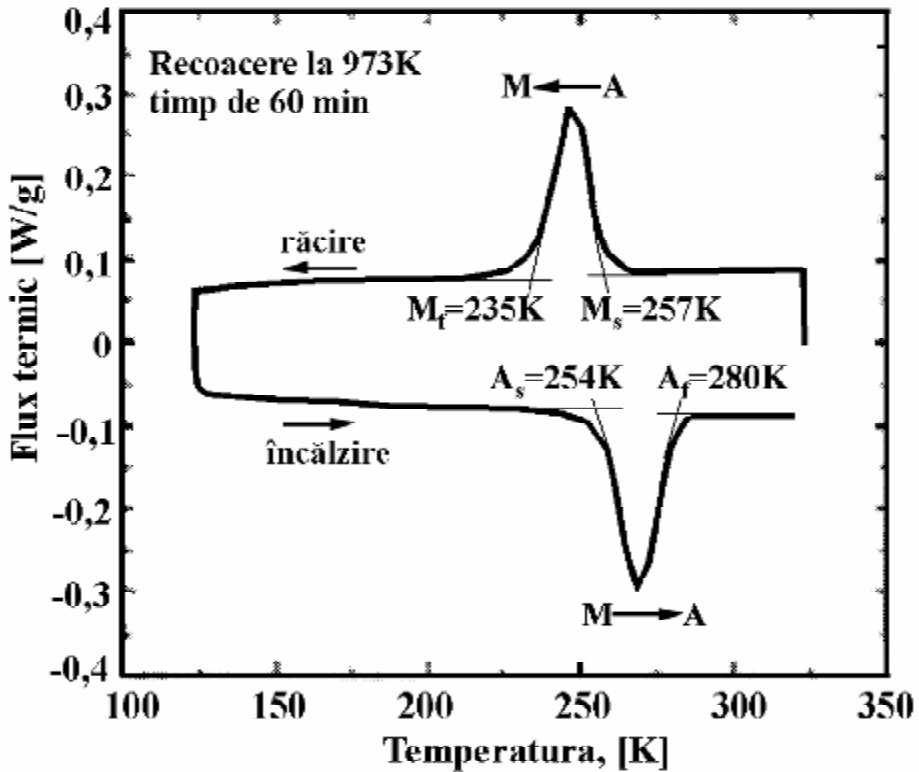
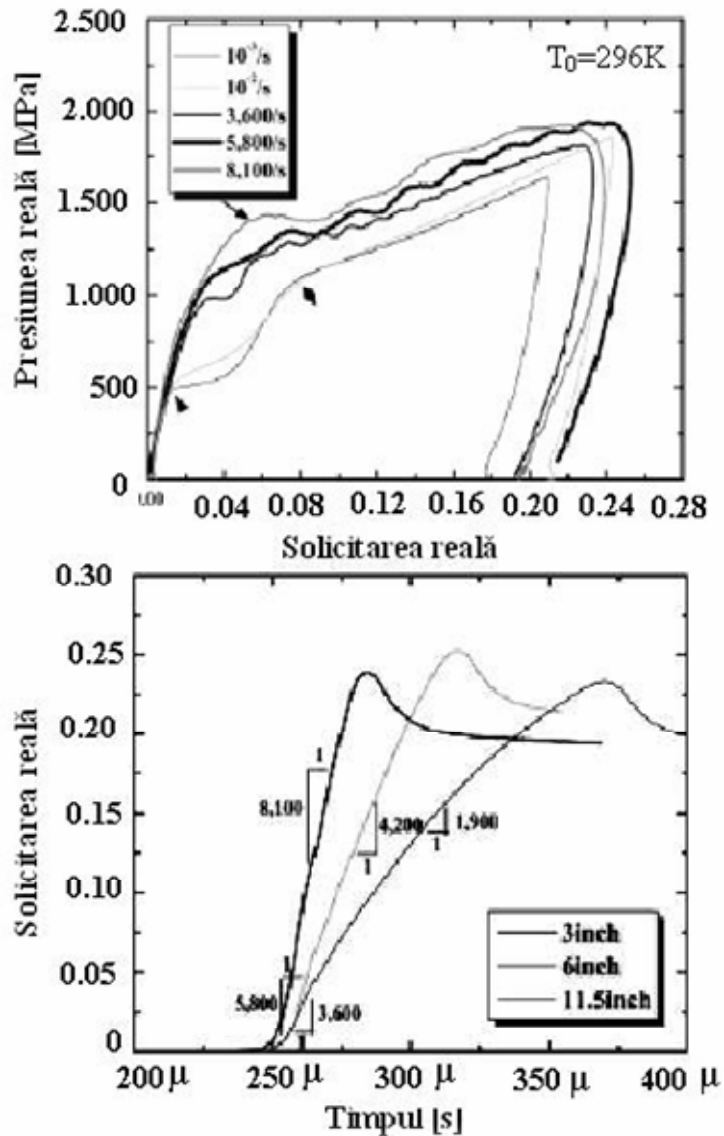


Fig.1.46. Rezultatele obținute prin analiza cu DSC a probei recoapte la 973 K pentru 60 minute A: austenita și M: martensita, [145].

Testele de comprimare, la care este supusă proba, sunt făcute într-un domeniu de viteze de sollicitare cuprins între 10^{-3} la 10000/s pentru mai multe temperaturi inițiale cuprinse între 296 și 373 K.

În următoarea figură, 1.47.a este prezentată variația presiunii în funcție de sollicitare reieșită din testele dinamice iar viteza de sollicitare, redată de testele dinamice efectuate, este calculată pentru sollicitări sub 5% care corespund deformației superelastice ca în Fig. 1.47.b.



**Fig. 1.47. a – Variația presiunii cu solicitarea pentru a arăta viteza solicitării;
b – Variația solicitării în timp rezultată din urma testelor dinamice fără pregătirea probei la capete, [145].**

Aceste rezultate arată clar că răspunsul materialului este în funcție de viteza de solicitare, iar la viteze de solicitare sub 5800 /s curbele presiune-solicitare corespund unor variații clasice de răspuns superelastice a unor aliaje cu memoria formeii.

După cum se vede, în figura următoare este expusă variația presiunii produse și a presiunii tranzitorie cu viteza de sollicitare în austenita inițială.

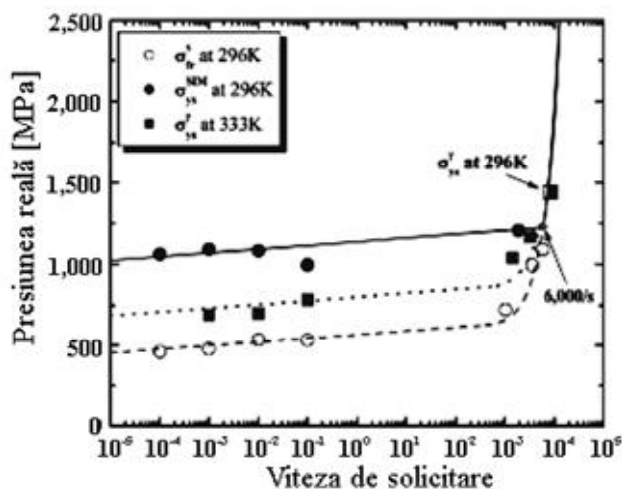


Fig.1.48. Graficul presiunii produse de formarea martensitei și a presiunii produse de formarea austenitei în funcție de viteza de sollicitare.

Amândouă, presiunile, cresc gradat odată cu creșterea vitezei de sollicitare până la aproximativ 1000/s apoi ele cresc mult mai repede. În continuare este prezentată microstructura aliajului Ni-Ti-Cr, după ce a fost deformat la temperatura inițială de 296 K dincolo de domeniul de sollicitări superelastice, la viteze de sollicitare mai joase de valoarea critică, adică la 3600/s a) și mai sus de valoarea critică adică la 8100/s b).

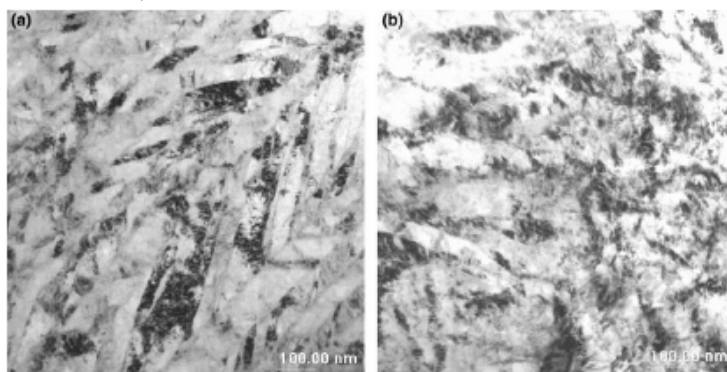


Fig.1.49. Micrografiile optice obținute pe microscopul cu transmisie de electroni a aliajului Ni-Ti-Cr deformat, care sunt făcute pentru diferite viteze de sollicitare: a) 3600/s și b) 8100/s, [145].

Mai jos de viteza de solicitare critică, materialul se deformează prin formarea de presiuni induse de transformarea martensitică iar mai sus de această viteză critică materialul se deformează datorită formării și mișcării dislocațiilor.

Testele de compresiune care au fost efectuate pe aliajul Ni-Ti-Cr au pus în evidență faptul că deformarea aliajelor cu memoria formei are loc în strânsă legătură cu viteza solicitării produse. Sensibilitatea vitezei presiunii de tranziție pentru presiunea indusă de formarea martensitei poate fi explicată prin activarea termică și prin mișcarea dislocațiilor. Se pare că atât efectul superelastice cât și comportamentul de producere al efectului de memoria formei sunt afectate de temperatură și de viteza de solicitare.

1.4.2.4. Studiul proprietăților fizico-termice ale aliajului $Ti_{47}Ni_{44}Nb_9$, cu memoria formei cu histerezis larg, [146]

Caracteristicile de dilatare ale aliajului $Ti_{47}Ni_{44}Nb_9$, aliaj care prezintă un histerezis larg, au fost măsurate în domeniul de temperaturi $-60...350^{\circ}C$. Coeficientul de dilatare termică (CDT) suferă variații clare atunci când o transformare de fază ajunge în domeniul de transformare.

Rezultatele arată că media coeficientului de dilatare termică pentru aliajul Ni-Ti-Nb este în jur de $11.4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}$ în domeniul de temperaturi $25-350 \text{ }^{\circ}C$, iar alți coeficienți mășurați cum ar fi raportul de transmitere al capacității calorice (căldura specifică), difuzia termică și coeficientul de transmitere a căldurii în domeniul de temperaturi: $20-400 \text{ }^{\circ}C$ au fost analizați și s-au trasat graficele de dependență pentru fiecare în funcție de temperatură, [56].

Aliajele cu memoria formei Ni-Ti-Nb sunt diferite față de celelalte aliaje cu memoria formei tip Ni-Ti datorită histerezisului de temperatură larg pe care îl prezintă și în comparație cu aliajul binar Ni-Ti acesta are $150 \text{ }^{\circ}C$ față de $30 \text{ }^{\circ}C$. datorită acestei proprietăți se așteaptă ca aceste aliaje să fie folosite în aplicații de etanșare sau de cuplare.

În timpul transformării fazelor aliajului există o schimbare în dimensiunile probei și de aici rezultă modificări și ale coeficientului de dilatare termic, care pot fi utilizate pentru caracterizarea diferitelor faze din aliaj. Dilatometria dă informații despre schimbările solicitărilor (caracteristicilor) în timpul încălzirii materialului și poate da informații importante despre prelucrarea aliajului.

Aliajul supus la teste este obținut din materiale de puritate ridicată (99,9%) care au fost topite într-un cuptor cu inducție, sub vid, utilizând un creuzet cu var nestins. Proba obținută a fost supusă unui tratament termic prin încălzire la $860 \text{ }^{\circ}C$ timp de 2,4 ks urmată de o răcire în apă cu o viteză de $5^{\circ}C/min$.

Temperaturile de transformare au fost identificate cu ajutorul DSC-ului și au valorile: $M_s = -64^{\circ}C$, $M_f = -92^{\circ}C$, $A_s = -23^{\circ}C$, $A_f = 8^{\circ}C$.

În figura următoare este prezentată variația coeficientului de dilatare termică cu temperatura în domeniul de temperaturi $-60 \dots 350 \text{ }^\circ\text{C}$ și se observă că atunci când începe transformarea are loc o schimbare drastică a evoluției coeficientului de dilatare termică.

Inițial în partea de încălzire valoarea coeficientului de dilatare termică crește gradat până la temperatura A_s , apoi descrește până la temperatura A_f . Odată cu creșterea temperaturii, CDT crește gradat din nou, ca la temperaturi mari să crească încet, iar media pentru domeniul de temperaturi $25\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ să fie $11,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

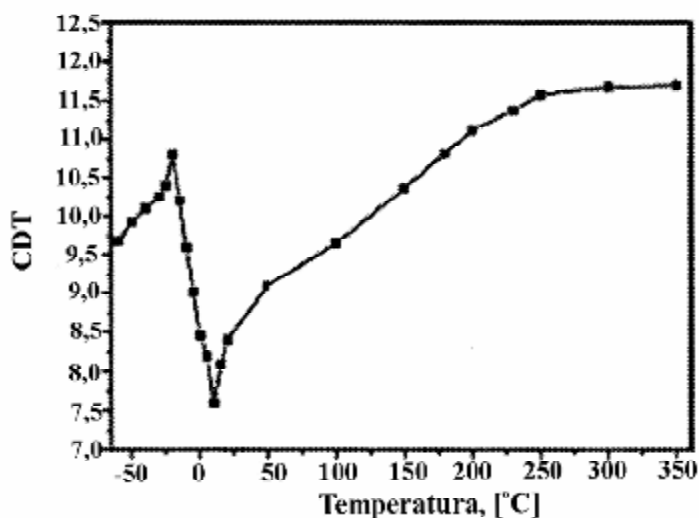


Fig.1.50. Variația coeficientului de dilatare termică cu temperatura pentru un aliaj cu memoria formeii tip $\text{Ti}_{44}\text{Ni}_{47}\text{Nb}_9$ tratat la 860°C .

Transformarea inversă martensită-austenită are loc în intervalul -25 și $8 \text{ }^\circ\text{C}$, iar din caracteristicile de dilatare este clar că acest aliaj există în două domenii de temperatură cu comportamente distincte.

În Fig. 1.5 este prezentată curba dependenței între rata de transfer de căldură și temperatură pentru același aliaj și se observă căldura specifică care crește gradat cu temperatura ceea ce arată că, căldura absorbită în timpul încălzirii este în special influențată de frecvența de vibrație a rețelei.

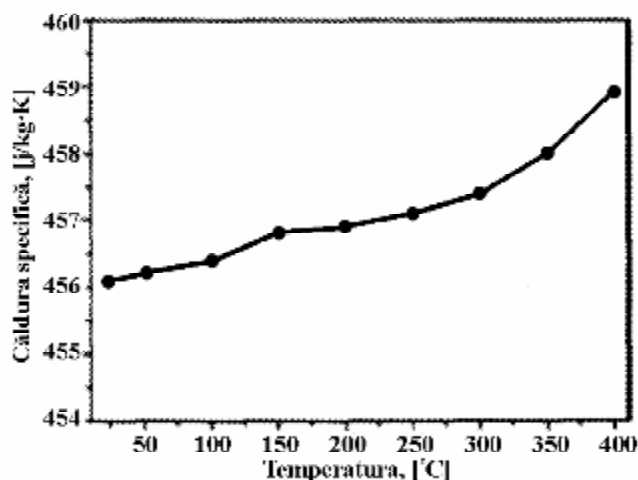


Fig. 1.51. Variația căldurii specifice cu temperatura pentru aliajul $Ti_{44}Ni_{47}Nb_9$ tratat la $860^{\circ}C$.

Deasemenea sunt expuse în continuare variațiile altor doi coeficienți cu temperatura:

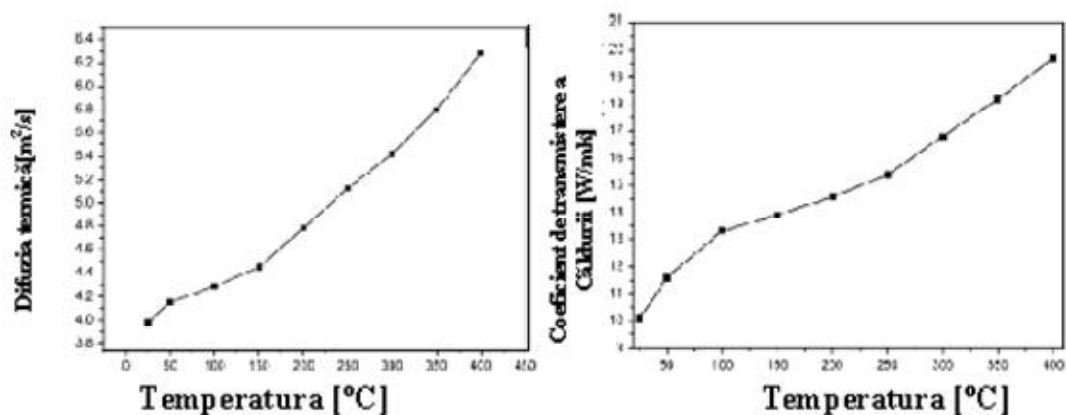


Fig. 1.52. Dependența temperaturii cu difuzia termică și cu coeficientul de transmisie al căldurii pentru aliajul cu memoria formei $Ti_{44}Ni_{47}Nb_9$ tratat la $860^{\circ}C$, [146].

După cum se observă din grafice și acești parametri au aceeași variație ca și coeficientul termic de dilatare, adică o creștere ușoară odată cu temperatura pentru domeniul de temperaturi 25-300 °C. Acesta a fost un studiu care a prezentat o posibilă aplicație în industrie, un material cu memoria formei $Ti_{44}Ni_{47}Nb_9$, care beneficiază de un histerezis larg aprox. 150 °C fapt care îi dă voie să fie folosit în diferite aplicații practice și care prezintă o creștere a coeficientului termic de dilatare odată cu creșterea temperaturii.

1.4.3. Producerea aliajelor cu memoria formei Cu-Zn-Al

1.4.3.1 Stabilirea compoziției chimice

A.M.F. Cu-Zn-Al sunt aliaje ce derivă din alamele obișnuite a căror diagramă de echilibru este reprezentată în Fig.1.53.

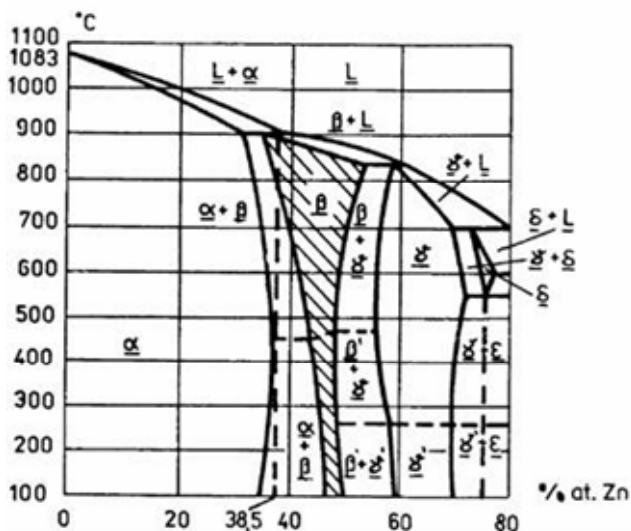


Fig.1.53. Diagramă de echilibru Cu-Zn arătând zona de stabilitate a fazei β , [59,48].

Compoziția chimică a A.M.F. Cu-Zn-Al se stabilește ținând seama de diagrama de echilibru și de variația punctelor critice cu concentrația elementelor de aliere. Astfel pentru aliajul binar Cu-Zn o temperatură $M_S = 0^\circ\text{C}$ se obține la o concentrație de 38,5% (at.) Zn și o temperatură $M_S = -100^\circ\text{C}$ se obține pentru 40% (at.) Zn. După cum se vede în Fig.1.53, în cazul unei alame obișnuite cu $M_S = 0^\circ\text{C}$ faza β nu este stabilă decât într-un mic domeniu de temperatură ridicată între 850-900°C. Deci este necesar să se aplice o răcire cu viteză foarte mare astfel încât faza β să fie reținută până la temperatura ambiantă și să aibe loc transformarea martensitică fără de care nu poate exista efectul de memoria forme.

După cum se vede din Fig.1.54. aluminiul modifică diagrama de echilibru făcând călirea mai puțin dificilă decât la alamele bifazice. Pentru aceeași temperatură de transformare $M_S=0^\circ\text{C}$, se observă că punctul P ce marchează limita $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ se situează la 870°C pentru 2%Al, la 700°C pentru 4%Al și la 650°C pentru 6%Al, [59]. Deci alierea cu aluminiu reduce viteza de călire a alamelor, transformarea martensitică fiind mai ușor de obținut. Pe lângă acest efect aluminiu crește rezistența la coroziune, rezistența mecanică și plasticitatea, [58].

Plasticitatea este importantă deoarece ea este hotărâtoare pentru punerea în formă la fabricarea elementelor cu memoria formei. Alierea cu 4-8% Al asigură formarea martensitei de tip 9R ceea ce conferă transformării o bună reversibilitate cu un histerezis de 5-15% C.

La concentrații de Al mai mari de 8% martensita devine 2H și reversibilitatea transformării este mai slabă. De asemenea este de avut în vedere și că peste 5% Al punerea în formă la temperatura ambiantă este practic imposibilă, [16].

A.M.F. Cu-Zn-Al uzuale au un M_S cuprins între -200°C și $+100^\circ\text{C}$ [60]. Compoziția chimică a alamelor cu memoria formei se alege, în funcție de valoarea M_S dorită, între limitele: 62-72% Cu, 14-30% Zn, 4-8% Al.

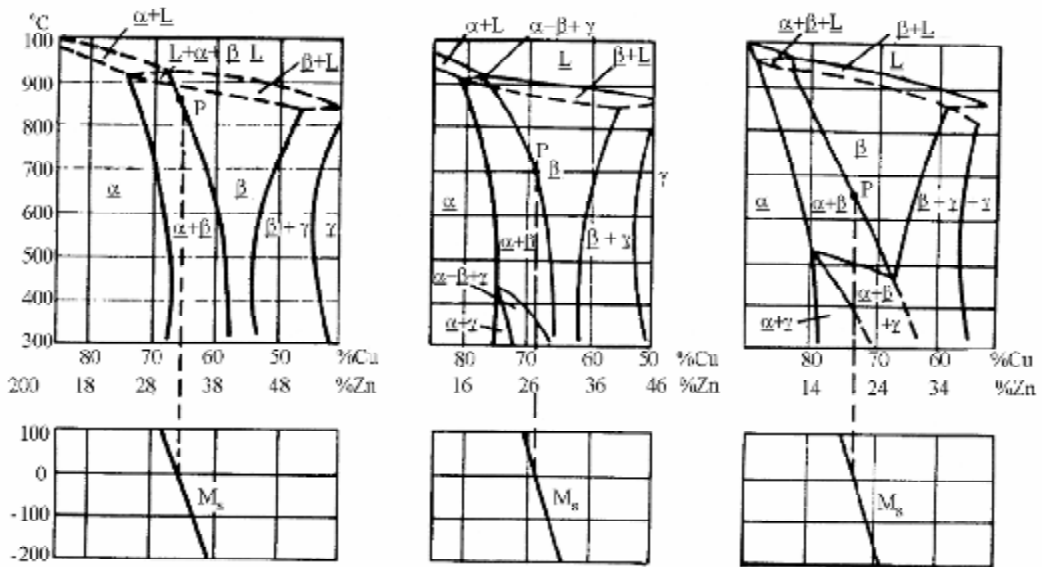


Fig.1.54. Secțiuni în diagrama Cu-Zn-Al, pentru trei concentrații de Al asociate cu variația punctului critic M_S : a - pentru 2% Al; b - pentru 4% Al; c - pentru 6% Al, [8,48].

Temperaturile M_S inferioare se obțin la compoziții de 25-30% Zn, 4% Al, iar cele superioare la concentrații 14-19% Zn, 8% Al, [59,16]. Punctele critice M_S și A_S se pot calcula pe baza unor relații empirice, [60]:

$$M_S = 2212 - 66,9 [1,355(\% \text{at. Al}) + (\% \text{at. Zn})], ^\circ\text{C} \quad (1.17)$$

$$A_S = 2177 - 58,79 (\% \text{Zn}) - 149,64 (\% \text{Al}), ^\circ\text{C} \quad (1.18)$$

În Fig. 1.55 este prezentată variația punctelor critice de transformare în funcție de compoziția chimică.

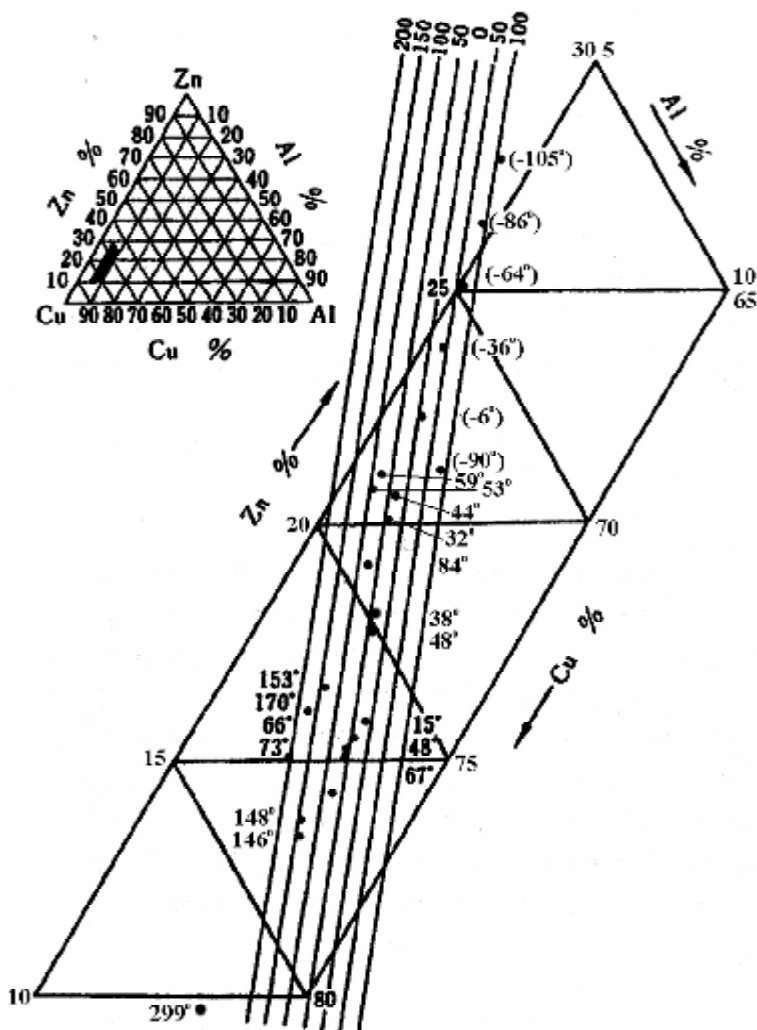


Fig. 1.55. Temperatura M_s în funcție de compoziția aliajelor cu memorie CuZnAl, [161].

funcție de firma producătoare. Două exemple dintre cele mai cunoscute sunt:

- Tréfirmétaux: Cu - 26,1%Zn - 4%Al, cu $M_s = 24^\circ\text{C}$, [63];
- Delta Metals Research Ltd: Cu - 25%Zn - 9% Al, cu $M_s = -33^\circ\text{C}$, [64] și Cu - 14,6%at.Zn - 16,1%at.Al cu $M_s = 67^\circ\text{C}$, [65].

Se cunosc de asemenea, aliaje Cu-Zn-Al comerciale aliate cu unul sau chiar două elemente. Acestea sunt aliaje Cu-Zn-Al-X sau Cu-Zn-Al-Mn-X unde X=B, Ce, Co, Fe, Zr, Ni, la care manganul sau elementul X a fost adăugat în scopul finisării structurii și îmbunătățirii plasticității și proprietăților mecanice, sau modificării temperaturii M_S în cazul alierii cu Ni, [60,66]. Componentele încărcăturii folosite la elaborare sunt Cu, Zn și Al sub formă de metale pure cu puritatea minimă de 99,99%. Pentru îmbunătățirea randamentului de asimilare a zincului și aluminiului se pot utiliza și prealiaje (CuZn și CuAl) de compoziție cunoscută dar elaborate tot din componente pure, [67,68,69]. În calitate de fluxuri se pot utiliza: mangal, sticlă, borax, praf de cocs, negru de fum, SiO_2 , CaF_2 , Na_3AlF_6 , Na_2CO_3 , NaCl, $MgCl_2$, KCl (separat sau în amestecuri), [67].

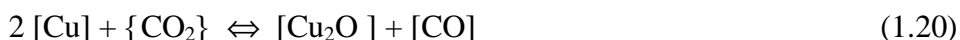
1.4.3.2 Particularități ale tehnologiei de elaborare

La topirea aliajelor Cu-Zn-Al se respectă următoarea ordine de introducere a componentelor: Cu, Al, Zn. După topirea cuprului se introduce aluminiul împreună cu o parte din cupru solid sub formă de prealiaj CuAl, pentru a diminua supraîncălzirea topiturii datorită reacției aluminotermice dintre aluminiu și oxigen. Temperatura la topire se limitează la maxim 1200°C datorită pierderilor prin evaporare și favorizării dizolvării gazelor. O importanță deosebită, cu implicații asupra calității aliajului, o au reacțiile chimice de interacțiune a băii metalice cu gazele din atmosfera cuptorului. Cuprul topit reacționează cu vaporii de apă pe baza reacției:



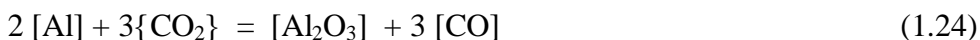
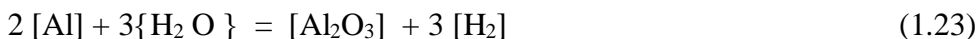
în urma căreia hidrogenul se dizolvă în metalul topit.

Oxidarea cuprului este posibilă și în prezența CO_2 și SO_2 :



Reacțiile sunt reversibile dar în condițiile de concentrație, temperatură și presiune de la elaborare se desfășoară de la stânga la dreapta, rezultând că prezența CO_2 și SO_2 în atmosfera cuptorului conduce la formarea suflurilor în topitură. Aluminiul de asemenea, reacționează la elaborare cu vaporii de apă, oxigenul și bioxidul de carbon, conform reacțiilor:





Trioxidul de aluminiu diminuează considerabil efectul de memoria formei constituind obstacole în calea deplasării limitei glisile austenită / martensită.

Pentru a evita impurificarea băii metalice datorită reacțiilor prezentate topirea se produce cu viteză mare folosind cuptoare cu inducție de înaltă frecvență [34], cu creuzet din grafit sau din cuarț. De asemenea, baia metalică se protejează cu argon sau vid, [70,71] și fluxuri pentru reducerea vaporizării zincului, [67]. Introducerea elementelor de aliere se face prin intermediul unor instalații denumite ecluze care nu permit pătrunderea în incinta cuptorului a gazelor din atmosferă. Alierea cu aluminiu se face numai după dezoxidarea avansată, pentru a nu avea loc reacția (1.20). Agitarea electromagnetică a cuptoarelor cu inducție favorizează dizolvarea aluminiului care decantează la suprafața băii de cupru datorită densității mici, $2,7\text{g/cm}^3$ (față de $8,9\text{g/cm}^3$ la cupru). Zincul se adaugă după omogenizarea aluminiului și evacuarea completă a zgurei (abundentă după alierea cu aluminiu), temperatura băii, la alierea, cu zinc nu trebuie să depășească 1150°C .

Pentru corecția compoziției chimice se efectuează analize rapide (max. 15 min) cu aparatură specializată. Corecția se efectuează prin adaos sau prin diluare într-un timp cât mai scurt evitându-se efectele negative ale menținerii aliajului în cuptor.

La elaborarea A.M.F. Cu-Zn-Al se practică metode de turnare în vid, [72]. Turnarea se execută gravitațional sau sub presiune, în forme sau continuu, în vederea obținerii de lingouri destinate deformării plastice sau pentru obținerea monocristalelor.

Temperatura de turnare se adoptă în funcție de compoziția aliajului, utilizând diagrama de echilibru fizic și nu trebuie să depășească $50\text{-}100^\circ\text{C}$ peste temperatura lichidus. Importantă la turnare este și realizarea unei viteze de răcire optime. La răcirile lente se obțin granulații mari și apar fenomene de licuație a fazelor bogate în cupru la partea inferioară a lingoului.

Răcirile rapide pot determina microretasuri datorită valorilor ridicate ale contracției volumice ($4,9 - 7,1\%$) sau sufluri datorită hidrogenului care își micșorează solubilitatea în faza solidă și nu poate fi eliminat integral, [54]. Turnarea aliajelor cu memoria formei Cu-Zn-Al trebuie să se facă prin metode care să asigure curgerea liniștită, fără spumare. Se pot folosi și procedee de filtrare, cu filtre "en mousse de céramique" care rețin incluziuni de ordinul micronilor, [73].

1.4.3.3 Efectul alierii cu zirconiu asupra microstructurii aliajului cu memoria formei Cu-Zn-Al, [147]

Este prezentată o analiză a influenței alierii cu Zr și cu Ti asupra microstructurii aliajului Cu-Zn-Al sub efectul îmbătrânirii izotermice între 50 și 300 °C și în timpul recoacerii la temperaturi între 800 și 900 °C. În contrast cu prezența puțin vizibilă de precipitate observată în cazul alierii cu Zr s-a relevat o densitate remarcabilă a acestora în cazul alierii cu Ti. Efectul principal atât al Ti cât și al Zr constă în reducerea semnificativă a temperaturilor de transformare în comparație cu cele ale aliajului de bază. În plus s-a observat că alierea cu Zr ajută la germinare (nucleație) și la obținerea de variante favorabile efectului de memoria formei.

Efectul de memoria formei la unele aliaje este cunoscut ca fiind sensibil la procesul de îmbătrânire în timpul ciclurilor repetate de transformări. Acest lucru este prezent și la aliajele Cu-Zn-Al, care atrag atenția prin costul redus de obținere, conductivitate termică și electrică, o bună deformabilitate.

Studiile recente au demonstrat că alierea cu cantități mici de elemente ca: Ti, Zr, V, Pb, B ar juca un rol important în procesul de îmbătrânire și deci în procesul de pierdere a efectului de memoria formei. S-a arătat prin cercetare că alierea cu un procent mic de 0.3wt % Zr și 0.1 wt% Ti a condus la purificarea grăunților (fenomen care joacă un rol important în îmbătrânirea aliajelor). Pentru investigare s-au folosit următoarele aparate: calorimetru diferențial cu scanare, microscop electronic, microscop optic și s-au analizat trei aliaje cu diferite compoziții chimice:

Aliajul A : cu	77.31 wt%Cu	13.6 wt% Zn	8.99 wt% Al	-	-
Aliajul B : cu	78.00 wt%Cu	12.8 wt%Zn	8.90 wt% Al	-	0.3 wt%Zr
Aliajul C : cu	78.30 wt%Cu	12.80 wt%Zn	8.80 wt% Al	0.1wt%Ti	-

În figur 1.56 sunt prezentate curbele DSC obținute de pe aliajele A, B, C cu sau fără aliere cu elemente noi. Este interesant de reținut remarcabila reducere a valorilor pentru A_s și A_f de unde devine evident că reducerea stabilității martensitei este prezisă când se realizează alierea cu un procent mic de Zr și Ti.

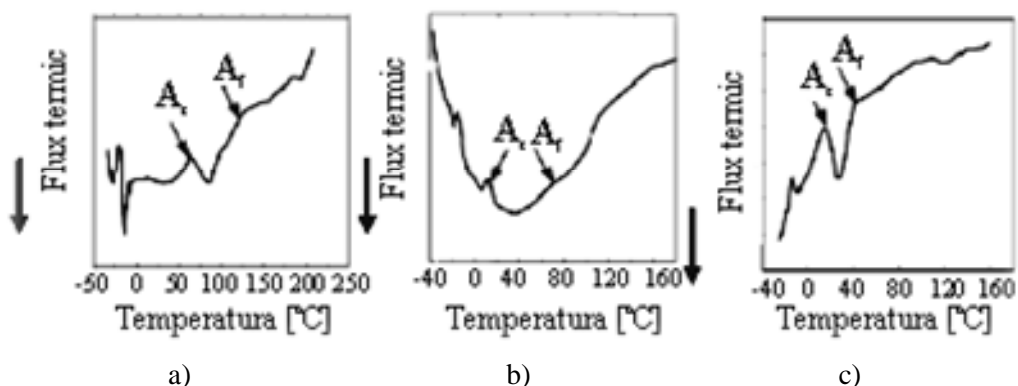


Fig. 1.56. Punctele obținute cu DSC care prezintă vârfurile exotermice pentru cele trei aliaje studiate A, B, C, [147].

În continuare este prezentată variația microdureții pentru cele trei aliaje după ce au fost supuse procesului de îmbătrânire la diferite temperaturi pentru un timp de menținere de 2 ore.

Microdurețea în cazul aliajului A prezintă o reducere între temperaturile 75-150 °C pusă pe seama rearanjării dislocațiilor în faza martensitică. Comparând termogramele obținute, se observă că în cazul aliajului B (cel care are și un procent mic de zirconiu) valoarea cea mai ridicată pentru microdurețe se află la o temperatură ridicată după cum se poate observa din figura următoare:

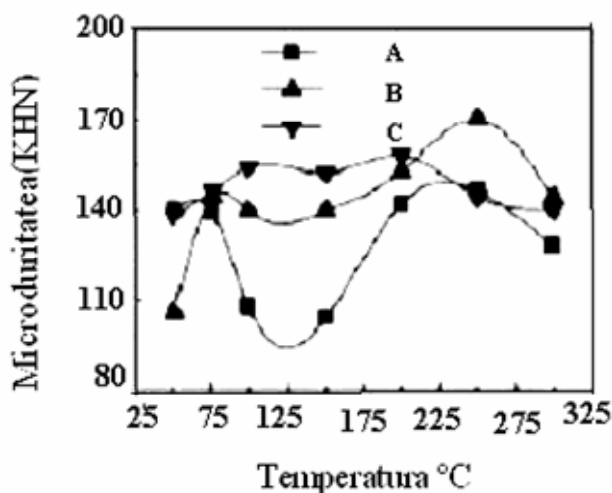


Fig. 1.57. Curbele microdureții pentru cele trei aliaje, după îmbătrânire, prezentând și cele două stadii de creștere a microdureții, [147].

Este cunoscut că martensita moștenește defectele de la faza inițială, deci este posibil să se examineze efectele îmbătrânirii aliajului în faza inițială prin observarea modificărilor de structură și a proprietăților acestuia, cercetări efectuate la temperatura camerei. În următoarele figuri (1.58, 1.59 și 1.60) sunt prezentate câteva micrografii reprezentative ale aliajelor A, B, C realizate la temperatura camerei cu microscopul optic, după îmbătrânirea probelor la diferite temperaturi.

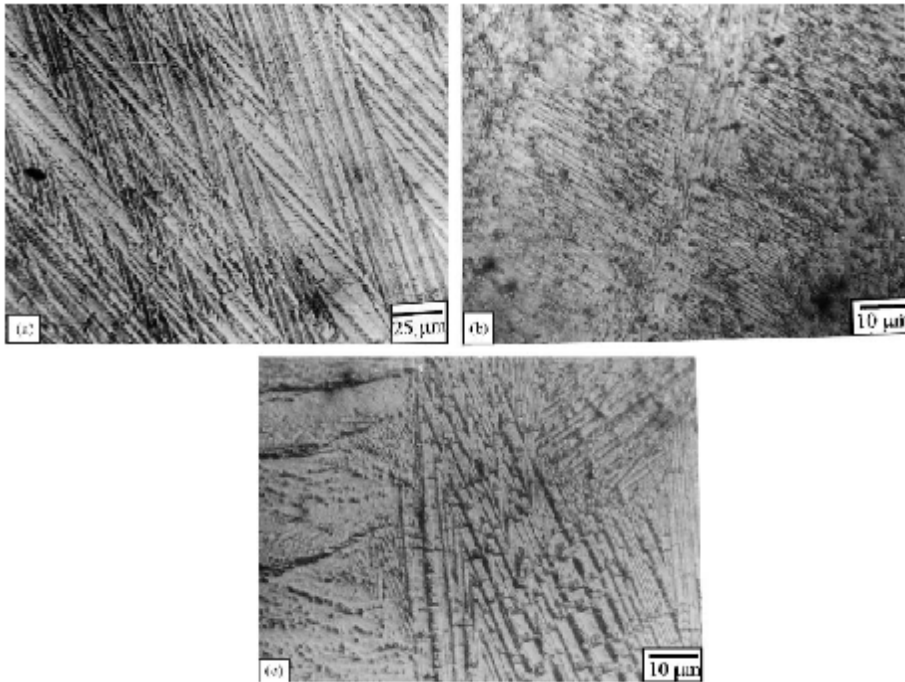


Fig. 1.58. Micrografii optice obținute pe aliajul A și care reprezintă: a – orientarea favorabilă a speciilor identice după îmbătrânirea la 75 °C a aliajului; b – lipsa orientării plăcilor martensitice și o semnificativă aglomerare de precipitate cu o parțială orientare a speciilor identice pentru o îmbătrânire la 250 °C; c – prezența ocazională a precipitatelor fine, o orientare parțială și o oarecare aglomerare de precipitate pentru o îmbătrânire la 300 °C, [147].

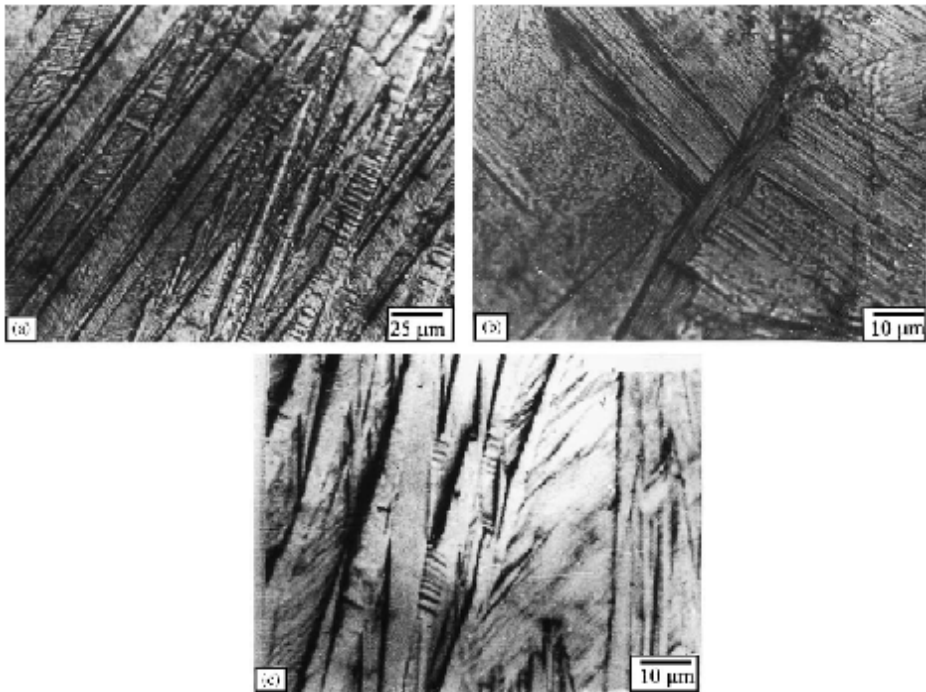


Fig. 1.59. Micrografii optice obținute pe aliajul B și care reprezintă: a – orientarea favorabilă a speciilor identice după îmbătrânirea la 75 °C a aliajului; b – lipsa totală a orientării plăcilor martensitice și o semnificantă aglomerare de precipitate cu o parțială orientare a speciilor identice pentru o îmbătrânire la 250 °C; c – prezența ocazională a precipitatelor fine, o orientare parțială și o oarecare aglomerare de precipitate pentru o îmbătrânire la 300 °C, [147].

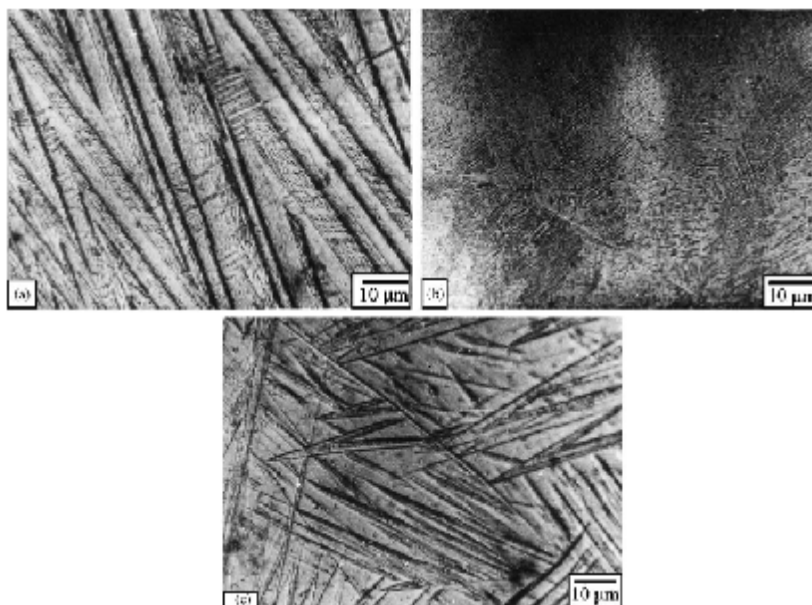


Fig. 1.60. Micrografii optice obținute pe aliajul C și care reprezintă: a – orientarea favorabilă a speciilor identice după îmbătrânirea la 75 °C a aliajului; b – lipsa totală a orientării plăcilor martensitice și o semnificativă aglomerare de precipitate cu o parțială orientare a speciilor identice pentru o îmbătrânire la 250 °C; c – prezența ocazională a precipitatelor fine, o orientare parțială și o oarecare aglomerare de precipitate pentru o îmbătrânire la 300 °C, [147].

Numărul de grupuri de plăci orientate este mai mic pentru aliajul ce conține Zirconiu și a fost supus la un tratament de îmbătrânire la 300 °C, acest lucru implică o autodegradare printre plăcile de martensită care sunt într-un număr redus, de aici tragem concluzia că procentul de zirconiu cu care s-a aliat materialul ajută la germinarea grăunților planului de orientare favorabilă în funcție de temperatura la care se aplică îmbătrânirea.

Cu ajutorul microscopului cu transmisie de electroni (TEM) putem studia evoluția microstructurii matricei. În figura 1.61 sunt prezentate micrografii obținute pe cele trei aliaje după ce acestea au suferit un tratament de îmbătrânire la 300 °C.

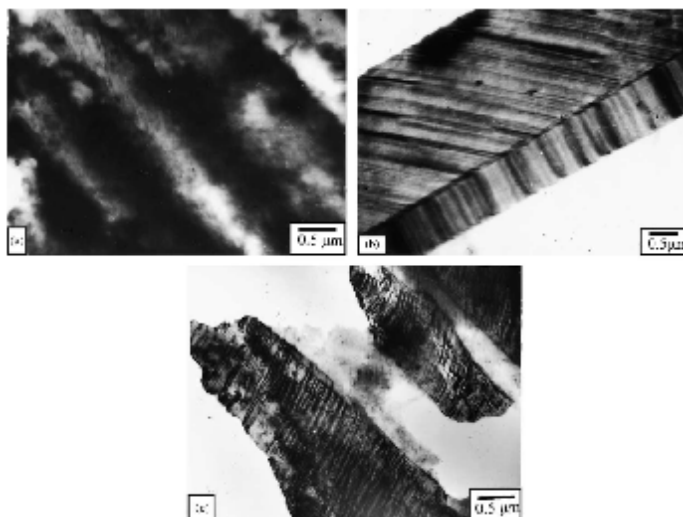


Fig. 1.61. a – Prezența semnificantă a rămășițelor dislocațiilor centrate în jurul particulelor precipitate; b – rețea bine definită a speciilor identice; c – aglomerare de precipitate distribuite între plăcile de martensită, [147].

Prezentul studiu a aratat că alierea cu un mic procent de Ti și Zr a aliajului cu memoria forme Cu-Zn-Al reduce efectiv temperatura de transformare cât și pe cea de revenire la forma educată.

S-a arătat deasemenea că alierea cu aceste elemente cauzează manifestarea a două stadii de microduritate prin îmbătrânire care este scoasă în evidență prin alierea cu Zr și deasemenea această aliere duce la îmbunătățirea nucleației de specii identice chiar și împotriva efectului îmbătrânirii și a precipitatelor formate la temperature de 300 °C.

Deasemenea s-a observat că alierea cu Ti duce la omogenizarea și purificarea grăunților, chiar mai mult comparativ cu alierea cu Zr, la aliajele Cu-Zn-Al duce implicit la îmbunătățirea proprietăților fizice și mecanice a acestor aliaje.

1.4.4. Producerea aliajelor cu memoria forme Cu-Al-Ni

Aliajul Cu-Al-Ni poate fi considerat ca un derivat al aliajului Cu-Al. Sunt cunoscute aliaje ternare Cu-Al-X unde X poate fi Ni sau Be, și aliaje multicomponente, Cu-Al-Ni-Z și Cu-Al-Ni-Mn-Z unde Z poate fi unul din elementele Fe, B, Ce, Co, Ti, V, Zr adăugate cu scopul finisării granulației cristaline, [60,61]. Proprietățile de memoria forme a A.M.F. Cu-Al-Ni sunt sensibile la concentrația elementelor de aliere. Sunt influențate în principal temperaturile de transformare martensitică, stabilitatea termică și proprietățile

mecanice. Acțiunea elementelor de aliere asupra structurii și transformărilor de fază se observă pe diagrama de echilibru Cu-Al prezentată în Fig.1.62. Aici se observă că regiunea fazei β (structură C.V.C.) se situează în jurul compoziției de 12% Al în domeniul temperaturilor ridicate. Faza β , stabilă la temperatură înaltă se transformă la echilibru, eutectoid la 565°C în faza α maleabilă și faza γ_2 foarte fragilă, [59]. Călirea poate păstra faza β metastabilă, care se transformă în martensită la temperatură mai ridicată (contrar aliajelor Cu-Zn.).

Aliajul cel mai stabil, de concentrație eutectoidă (11,8% Al), se transformă în martensită la cca. 400°C . Pentru a obține temperatura M_S apropiată de cea ambiantă, este necesară o concentrație de aproximativ 14% Al, dar pentru această concentrație este practic imposibil de-a obține faza β fără prezența lui γ_2 foarte fragilă și aliajul este inutilizabil. Adăugarea de Ni deplasează domeniul de stabilitate β spre concentrații mai ridicate de Al și modifică foarte puțin temperatura M_S . Concentrația eutectoidă se mărește la 13,2% Al pentru 4%Ni, temperatura M_S corespunzătoare fiind de 150°C , [59]. Peste 5%Al efectul alierii este negativ, din cauza apariției precipitatelor foarte fragile de Ni-Al, de exemplu NiAl_3 , [16]. Deci compoziția uzuală a aliajelor cu memorie Cu-Al-Ni se limitează la 3-4% Ni și 13-14%Al compoziție ce corespunde unor temperaturi M_S între $200-50^{\circ}\text{C}$. Pentru determinarea lui M_S sau pentru calcularea compoziției pentru un M_S dorit se pot folosi relații empirice, [60].:

$$M_S = 2020 - 45\% (\text{Ni}) - 134\% (\text{Al}), ^{\circ}\text{C} \quad (1.25)$$

În prezent cercetările sunt axate pe îmbunătățirea proprietăților aliajului Cu-Al-Ni prin aliere cu elemente chimice ce pot mări în principal deformabilitatea materialului.

Sunt cunoscute aliaje cu memoria formei din sistemul Cu-Al-Ni aliate cu Mn și Ti, numite CANTIM. Compozițiile lor și valoarea temperaturii M_S sunt date în tabelul 1.9, [59].

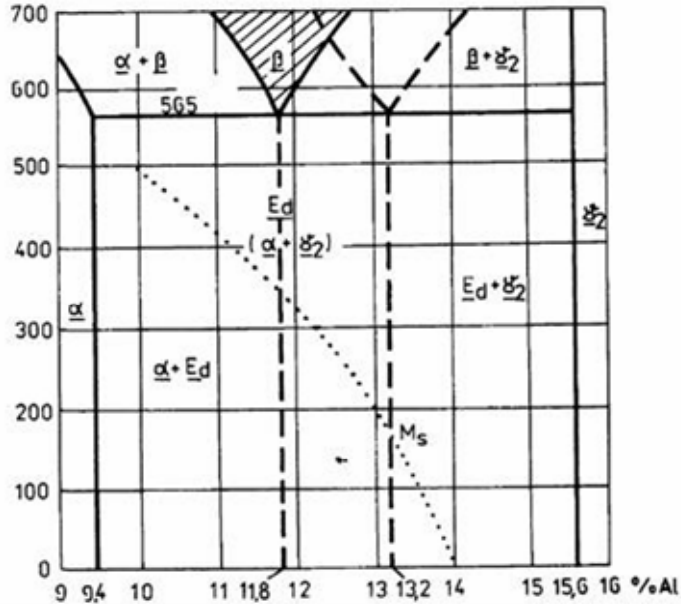


Fig.1.62. Diagrama de echilibru Cu-Al arătând zona de stabilitate a fazei b, variația punctului critic de început de transformare martensitică M_s în funcție de procentul de aluminiu (linie punctată) și deplasarea domeniului monofazic la adăugarea de 4%Ni (linie întreruptă), [59].

Topirea A.M.F. Cu-Al-Ni se execută respectând aceleași principii tehnologice ca și la elaborarea A.M.F. Cu-Zn-Al prezentate la punctul 1.4.3. Conținutul ridicat de aluminiu scade temperatura lichidus a aliajului sub 1100°C și nu se recomandă la topire supraîncălziri peste 1120 ... 1150°C [67]. Alierea cu nichelul se face utilizând nichel pur sau prealiaj Cu-Ni în etapa de topire după omogenizarea aliajului Cu-Al deoarece nichelul micșorează difuzia aluminiului.

Tabelul 1.9.

Compoziția chimică și valoarea temperaturii de transformare a unor aliaje cu memoria forme Cu-Al-Ni-Mn-Ti, [77].

Denumirea aliajului	Al, (%)	Ni, (%)	Mn, (%)	Ti, (%)	Cu, (%)	Temperatura critică M_s , (°C)
CANTIM - 175	11,85	4,92	1,87	1,04	80,32	172
CANTIM - 125	11,88	5,06	2,01	1,01	80,04	126
CANTIM - 75	12,40	5,08	2,02	1,00	79,50	74

Domeniul temperaturilor de turnare la A.M.F. Cu-Al-Ni este cuprins între 1100 ... 1150°C.

Unele elemente de aliere cum ar fi manganul scad temperatura de turnare sub 1100°C. Fluiditatea bună a aliajului și prezența aluminiului care favorizează pasivitatea jetului de metal împotriva solubilizării gazelor, fac turnarea A.M.F-ului. Cu-Al-Ni mai puțin dificilă decât a aliajelor Cu-Zn-Al. Totuși atunci când se elaborează aliaje destinate cercetării, se practică turnarea în vid, [72]. A.M.F. Cu-Al-Ni se toarnă sub formă de lingouri destinate deformării plastice la cald. Sunt indicate viteze mari de răcire la solidificare pentru finisarea granulației cristaline.

1.4.4.1. Producerea aliajelor Cu-Al-Ni-Mn

Aliajele Cu-Al-Ni-Mn au rezultat, în primul rând, din dorința de a obține o clasă de AMF-uri comerciale cu temperaturi critice de transformare mai mari de 373 K și cu deformabilitate asemănătoare cu cea a aliajelor Cu-Zn-Al. Efectul adăugării de până la 2 % Mn constă din suprimarea descompunerii eutectoide a austenitei ceea ce duca la:

(i) creșterea deformabilității, datorită dispariției precipitatelor fragile de γ_2 și

(ii) reducerea vitezei critice de producere a transformării martensitice.

Temperaturile de transformare sunt puternic influențate de viteza de răcire, crescând cu zeci de grade la scăderea acesteia. În urma laminării unui aliaj Cu-12Al-5Ni-3Mn (%) au rezultat plăci principale de martensită dispuse pe direcția de laminare. Transformarea martensitică a aliajului este ilustrată în Fig.1.63, prin intermediul variației rezistenței electrice în funcție de temperatură.

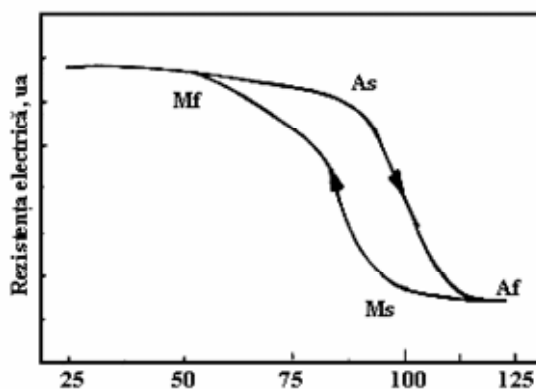


Fig.1.63. Ilustrarea transformării martensitice din aliajul Cu-12Al-5Ni-3Mn (%), laminat, prin variația rezistenței electrice cu temperatura

Răcind aliajul sub efectul unei tensiuni de întindere, s-a constatat formarea unor plăci secundare de martensită, dispuse la 45° față de cele principale (direcția de laminare). Cu toată orientarea preferențială a martensitei, care joacă un rol foarte important în cadrul procesului de educare (deci la obținerea efectului de memoria formei în dublu sens) grăunții cristalini ai aliajelor Cu-Al-Ni-Mn sunt relativ mari, reducând deformabilitatea materialului.

Există un interes mare pentru aliajele care prezintă efect de memoria formei și sunt pe bază de Cu, în mare, datorită prețului scăzut pe care îl au și datorită obținerii relativ ușoară. Aliajele care au la bază Cu-Al-Ni au o stabilitate termică mai mare decât cele cu baza pe Cu-Zn-Al iar prin adăugarea de Mn se îmbunătățesc și proprietățile de pseudoelasticitate și termoelasticitate, din acest motiv acest aliaj va fi supus cercetării. Este destul de dificil să obții compoziția chimică dorită și să ai controlul asupra dimensiunilor grăunților în cazul aliajelor pe bază de Cu prin metoda clasică de aliere și în general compoziția chimică se schimbă odată cu modificarea temperaturilor de transformare iar grăunții de proastă calitate obținuți vor slăbi proprietățile mecanice ale aliajului.

Se știe că prin aliere mecanică și prin metalurgia pulberilor cu presare izostatică la cald se pot obține aliaje cu memoria formei pe bază de Cu. Este ușor de folosit metalurgia pulberilor ca metodă de obținere a aliajelor cu memorie care are o mai mare posibilitate de control asupra compoziției și asupra mărimii grăunților aliajului obținut, iar o altă problemă ar fi că prin combinarea metodelor (aliere mecanică și metalurgia pulberilor) are ca rezultat scăderea efectului de memoria formei în aliajul obținut.

În acest studiu un sistem cu bile de mare energie este aplicat pentru a transforma elementele de bază sub formă de pulberi: Cu, Al, Ni și Mn într-un pre-aliaj din pulberi. Acest pre-aliaj este compactat într-o cameră vidată prin presare și extrudare la cald pentru a se obține în final proba. Scopul acestui studiu este de a observa efectul alierii mecanice asupra microstructurii pre-aliajului obținut din pulberi și proprietățile aliajului cu memoria formei obținut prin măcinarea cu bile și presarea la cald, în vid, cu extrudare.

În procesul de aliere mecanică a fost folosit o instalație de măcinare tip planetar, de energie înaltă. Instalația este formată din 4 recipiente din oțel, în care se află bile din oțel dur de diferite dimensiuni (6, 10 și 20 mm). Bilele care macină materialele componente se află într-o proporție volumetrică de 15:1 față de pulberi. În tabelul 1.10 sunt date cantitățile de pulberi, puritatea și procentul în care se află în amestec, pentru fiecare element de aliere utilizat la încărcare [148]:

Cantități de elemente utilizate în obținerea aliajului

Cantitatea	Pulberi de Cu	Pulberi de Al	Pulberi de Ni	Pulberi de Mn
	200	200	200	200
Puritatea (%)	99,0	99,9	99,9	99,0
Procentul în amestec (wt%)	81	12	5	2

Flacoanele au fost etanșate și umplute apoi cu argon pentru a se evita oxidarea amestecului, după care a fost măcinat pentru 1, 5, 15, 25, 35 și 45 de ore la o viteză de 300 rotații pe minut.

După care materialul obținut a fost suspus unei încălziri la 850 °C timp de 10 min urmată de o răcire în apă, după care proba a fost analizată. Presarea la cald s-a efectuat pe o presă de 30 tone, sub vid la 10^{-1} Pa la 850 °C timp de 45 ore.

Temperaturile de transformare M_s , M_f , A_s , A_f au fost măsurate prin metoda rezistenței electrice și s-au obținut rezultatele: 30, 15, 46 și 65°C pentru o probă test obținută din proba mare, care a fost testată și dacă are efect de memoria forme rezultatul arătând o deformare maximă de 4%, ceea ce arată că proba prezintă efect de memoria forme.

În figura 1.64 sunt prezentate micrografiile ale aliajului obținut, cu ajutorul microscopului cu transmisie de electroni.

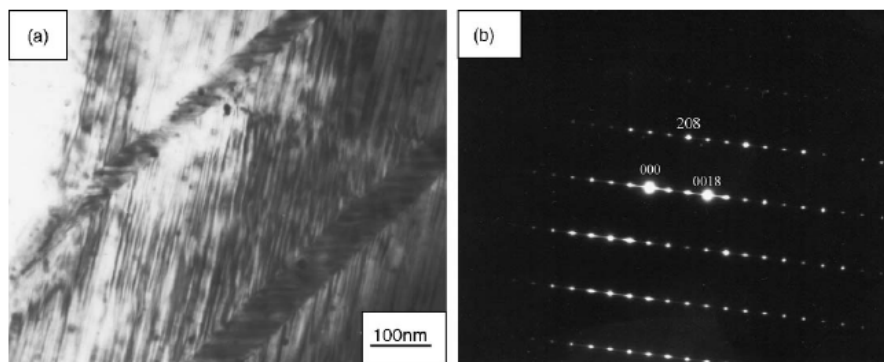


Fig. 1.64. Micrografiile ale aliajului Cu-Al-Ni-Mn pentru proba călită. a – imagine cu fundal luminat; b – modelul corespondent de difracție pentru zona [010] [148]

Microscopia cu scanare electronică și imaginile de suprafață ale elementelor probei extrudate și tratate timp de 10 min la 850 °C sunt prezentate în Fig.1.65. Este de menționat că legăturile metalice din matricea de particule au luat locul legăturilor mecanice din structură (Fig.1.65 a și b)) chiar mai mult fisurile interne și porii nu mai apar în imagine, deci se poate concluziona că presarea sub

vid și la cald împreună cu extrudarea ca cald ajută la eliminarea porilor și favorizează formarea legăturilor metalice în structura rețelei de Cu.

Mărimea medie a grăunților în aliajul tratat este de aproximativ $3\mu\text{m}$, în timp ce o mică parte a grăunților s-au unit și au crescut împreună existând o auto-aranjare a martensitei în interiorul unor astfel de formațiuni.

Maparea elementelor este prezentată în figura 1.65 c, d, e și relevă faptul că distribuția elementelor chimice este omogenă. Din analiza compoziției efectuată utilizând sonda EDX s-a stabilit următoarea compoziție chimică: 81,6 wt% Cu, 11,8wt% Al, 4,9wt% Ni și 1,7wt% Mn.

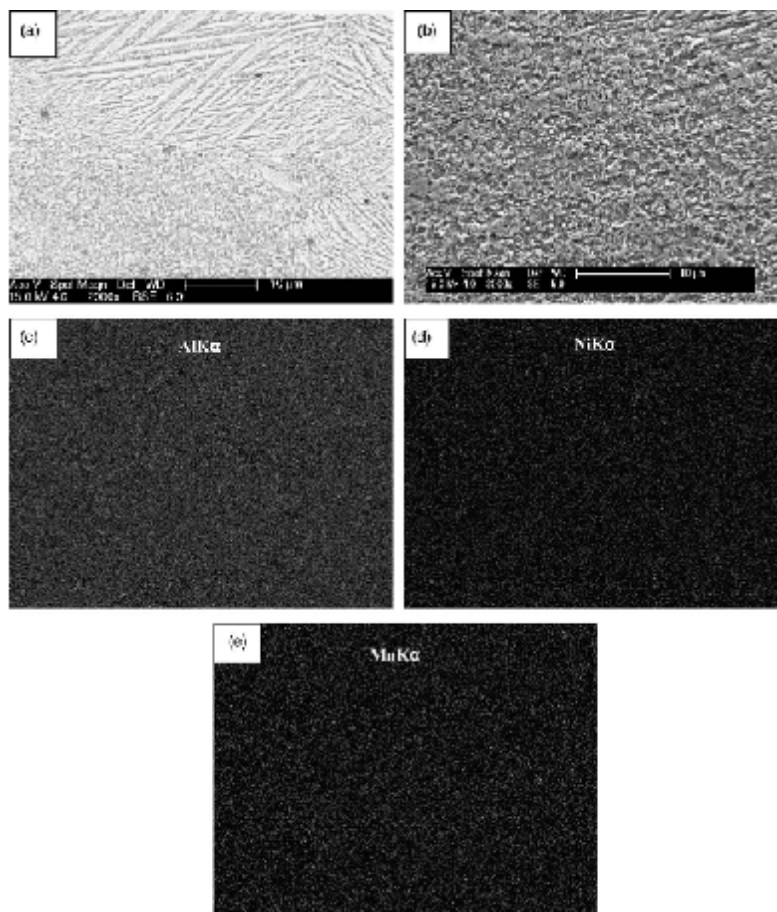


Fig.1.65. Micrografiile obținute pe microscopul cu scanare de electroni și maparea elementelor aliajului pentru proba extrudată la cald și tratată la $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ timp de 10 minute[148]

Deci se poate concluziona că s-a obținut cu succes un aliaj Cu-Al-Ni-Mn din pulberi prin aliere mecanică, obținându-se o singură fază de structură tip f_{cc} asemănătoare la parametri cu rețeaua de Cu după o aliere mecanică timp de 35 ore.

S-au obținut legături metalice în interiorul structurii de Cu după ce aliajul a fost supus la extrudare la cald la temperatură de 900 °C, crăpăturile și porii au dispărut obținându-se o probă omogenă prin presarea în vid.

Recuperarea memoriei formei pentru această probă testată la 100 de cicluri este de 100%.

1.4.4.2. Aliaje cu memoria formei de tip Cu-Al-Be caracterizarea microstructurală a precipitatelor [149]

Încă din anii '90 sistemul Cu-Al-Be s-a dezvoltat ca aliaj cu memoria formei prin adăugarea unui procent mic de Be la eutectoid Cu-(11.4-11.8 wt%)Al.

Trebuie menționat că Be descrește evident punctele de transformare martensitică (problemă de care suferă sistemele ce au la bază Cu-Al) fără să schimbe stabilitatea fazei β la temperaturi înalte. Formarea precipitatelor este considerată unul dintre principalele motive pentru scăderea efectului de memoria formei pe care îl prezintă un aliaj de acest tip.

Dacă se aplică un tratament de îmbătrânire în aliajele pe bază de Cu se pot observa două tipuri de precipitate care se formează: α_1 precipitat tip placă în sistemul hipoeutectic și γ_2 pentru sistemul hipereutectic.

Cu creșterea timpului de îmbătrânire precipitatul α_1 se va transforma izotermic în fază α cu structură c.f.c.

Deoarece studiile asupra microstructurii precipitatelor din aliajul CuAlBe sunt încă limitate vom analiza acest lucru utilizând un microscop cu transmisie de electroni de înaltă rezoluție și cu un spectrometru, aliajul cercetat fiind Cu-10% Al-0,8% Be îmbătrânit la 200 °C pentru diferite perioade de timp (20-160 ore).

Aliajul a fost obținut prin topirea elementelor componente cu puritate ridicată ($\geq 99.99\%$) într-o capsulă de cuarț aflată sub vid la 10^{-5} torr după un tratament de omogenizare la 850 °C timp de 24 ore lingoul a fost laminat la cald în folii subțiri cu grosimea de 1 mm.

În Fig.1.66. sunt prezentate micrografiile ale aliajului îmbătrânit la 200 °C timp de 160 ore, din imagini se observă că nu sunt precipitate în aliajul călit și este de menționat că mărimea grăunților este de câțiva milimetri.

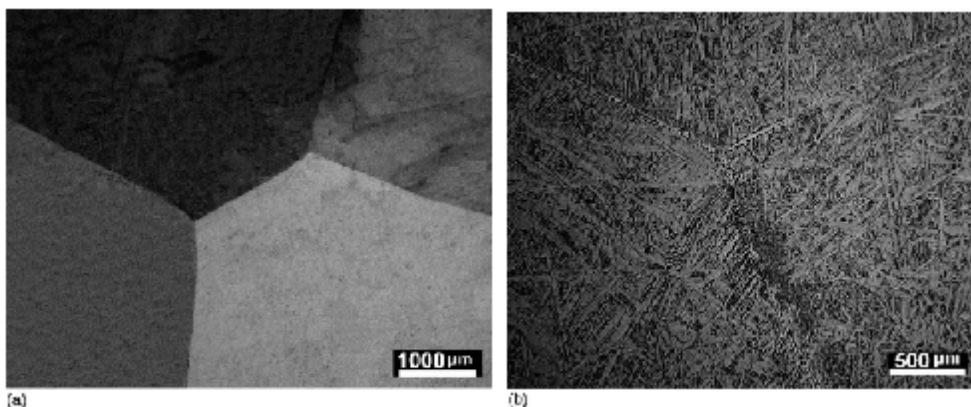


Fig. 1.66. Micrografiile optice ale aliajului Cu-10%Al-0,8%Be îmbătrânit la 200°C timp de 160 ore :a–imagine ce arata că nu s-au format precipitate în interiorul grăunților; b –evidențierea în cantitatea foarte mare a fazei α_1 [148]

Este evident că plăcile de α_1 nu pot să treacă de granițele grăunților. Micrografiile obținute cu ajutorul microscopului cu transmitere de electroni sunt expuse în imaginile următoare și arată clar faza α_1 -placă sub formă de lancie care conține precipitate, dimensiunea plăcii de martensită fiind de aproximativ 13 micrometri.

Pentru a investiga microstructura fazei α_1 tip placă în detaliu s-a recurs la folosirea unui microscop cu transmisie de electroni de înaltă rezoluție pentru a studia trei regiuni marcate cu cifrele 1, 2, 3 în figura 1.67.

În fig.1.68.a se prezintă o micrografie mărită pentru zona 1, ce prezintă interfața între faza α_1 tip placă și faza inițială.

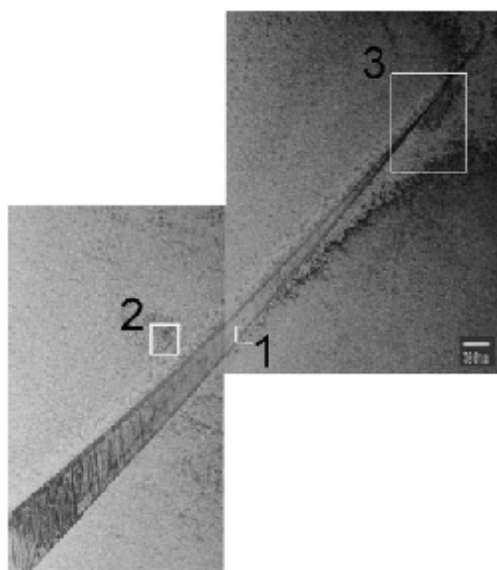


Fig. 1.67. Micrografie obținută cu ajutorul TEM-ului care prezintă forma α_1 tip placă sub formă de lance, pentru proba îmbătrânită la 200 °C timp de 20 ore [149].

În Fig.1.68.b este prezentată imaginea rețelei folosind un filtru Bragg și obținută pentru regiunea rectangulară din Fig.1.68.a și se poate observa de aici că microstructura plăcii α_1 este realizată dintr-o densitate mare de falii în stive iar în contrast faza inițială ce are structura DO₃ (o așezare cubică a rețelei) nu conține nici o substructură.

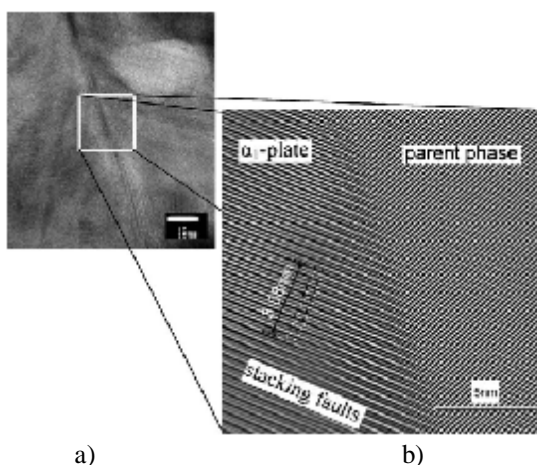


Fig. 1.68. Micrografie TEM. a – Micrografie mărită pentru regiunea 1 obținută cu un TEM cu înaltă rezoluție. b – Imagine a rețelei cu filtru Bragg pentru interfața dintre faza inițială și α_1 tip placă.

În continuare se insistă asupra măririi imaginii rețelei (o zonă cu falii așezate sub formă de stivi) și se prezintă modelul atomic pentru structura 18R.

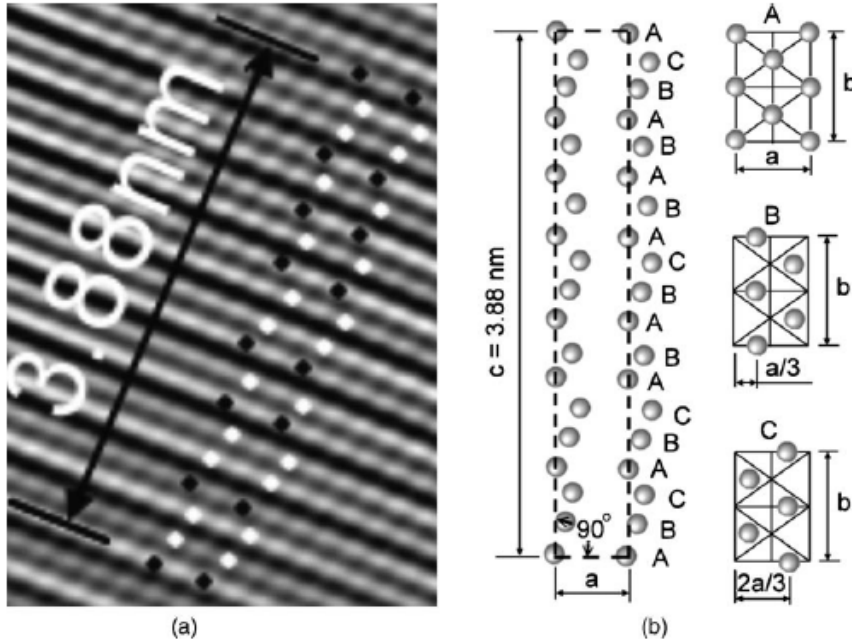


Fig.1.69. Ilustrarea structurii 18R. a – O imagine mărită a rețelei 18R. b – modelul atomic pentru structura 18R unde a, b, c reprezintă parametri rețelei; A, B, C sunt pozițiile de amestecare a atomilor, [149].

În figura 1.69.a toate punctele negre reprezintă poziția atomilor reprezentați în fig. 1.69.b și notați cu A, atomi care se află pe normala $(0018)_{18R}$. Punctele B și C sunt indicate prin puncte albe și sunt poziții defazate cu $a/3$ și $2a/3$ de-a lungul direcției a. Parametrii rețelei sunt notați cu a, b, și c au mărimi nanometrice și definesc o celulă tip 18R la care $\beta=90^\circ$.

În figura 1.70 a și b sunt prezentate micrografiile pentru celelate două puncte vizate anterior 2, 3 obținute deasemenea cu ajutorul microscopului cu transmisie de electroni. Imaginile au fost corelate cu rezultatele obținute prin analiza modelului de difracție electronică a unei arii selectate.

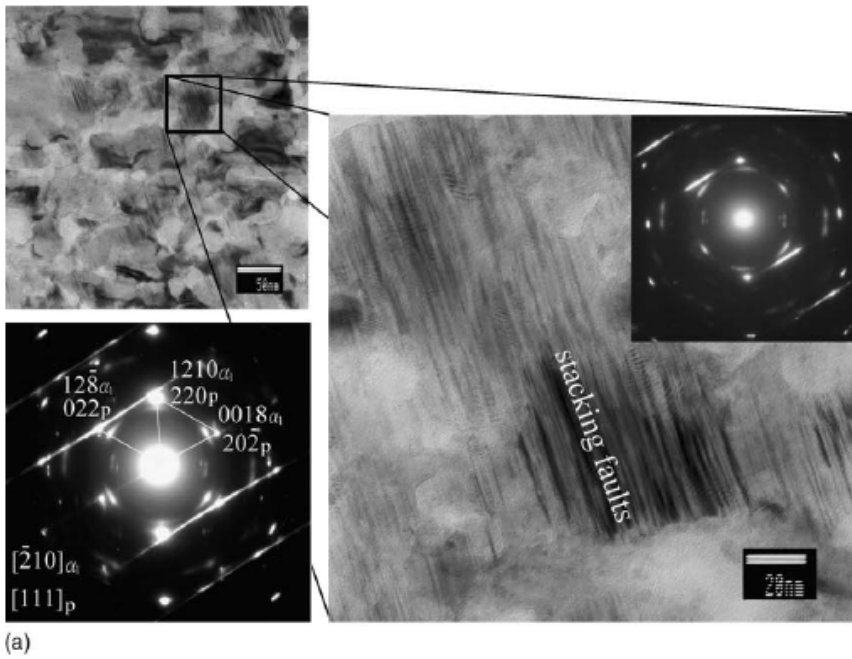


Fig. 1.70.a. Micrografii ale aliajului Cu-10wt% Al-0,8wt% Be corelate cu modele pentru suprafață obținute prin difracție electronică pentru cele două zone de interes selectate din Fig.1.67, pentru zona 2, [149]

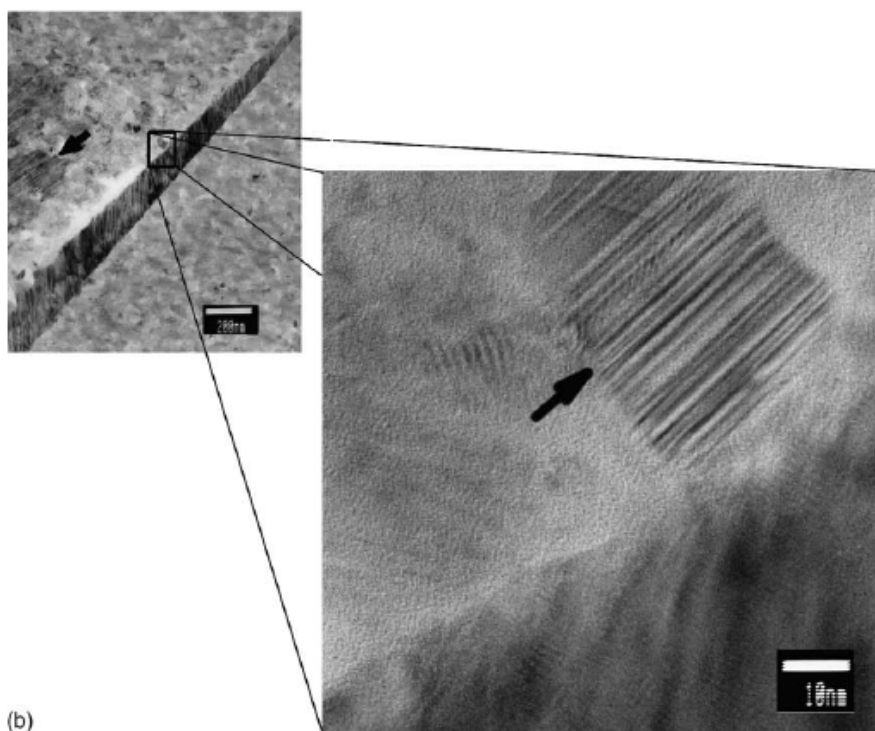


Fig. 1.70.b. Micrografiile ale aliajului Cu-10wt%Al-0,8wt%Be corelate cu modele pentru suprafață obținute prin difracție electronică pentru cele două zone de interes selectate din Fig.1.46., pentru zona 3 care arată faza α_1 tip placă precipitată coerent în faza inițială, [149]

Modelele de structură pentru o arie selectată expuse în figură au fost realizate de-a lungul direcției $[210]_{\alpha_1}/[111]_p$ și arată că petele de difracție pentru faza α_1 tip placă cu structură 18R coincid cu cele ale fazei inițiale cu structură DO_3 unde p reprezintă faza inițială, asta arată ca faza α_1 tip placă a precipitat coerent în rețeaua fazei inițiale.

Rețeaua probei din aliaj Cu-10wt%Al-0,8wt%Be îmbătrânit timp de 160 ore, conține din abundență fază α_1 după cum este relevat în figura 1.71:



Fig. 1.71. Micrografie obținută cu microscopul cu transmisie de electroni care arată rețeaua probei plină de faza α_1 , pentru aliajul Cu-10wt%Al-0,8wt%Be îmbătrânit la 200 °C timp de 160 ore

În cazul aliajului Cu-10wt%Al-0,8wt%Be care a fost răcit de la temperatura de 950 °C în apă cu gheață particulele nanometrice de precipitat apar dispuse omogen în rețeaua de martensită și pot fi observate în micrografia din figura 1.72 unde sunt indicate prin săgeți:

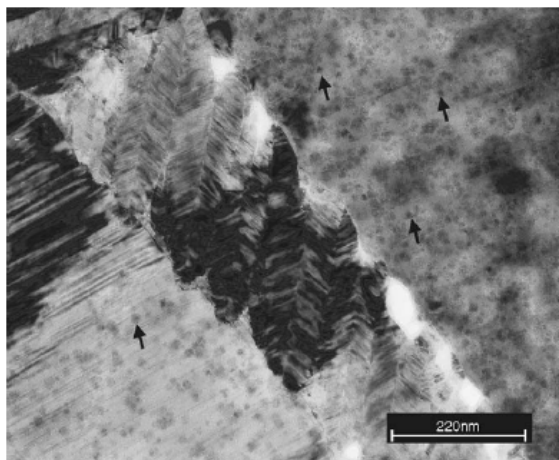


Fig. 1.72. Fotografie metalografică realizată cu un TEM pe un aliaj Cu-10wt%Al-0,8wt%Be călit la 950 °C timp de 15 minute și apoi răcit în apă cu gheață.

Deoarece dimensiunile nanometrice ale particulelor sunt un impediment în cercetarea acestora cu ajutorul difracției electronice se poate utiliza pentru identificarea fazelor simularea procesului cu ajutorul transformărilor Fourier.

În figura 1.73 este prezentată perfecta continuitate a planurilor atomice dintre particulele identificate și faza inițială.

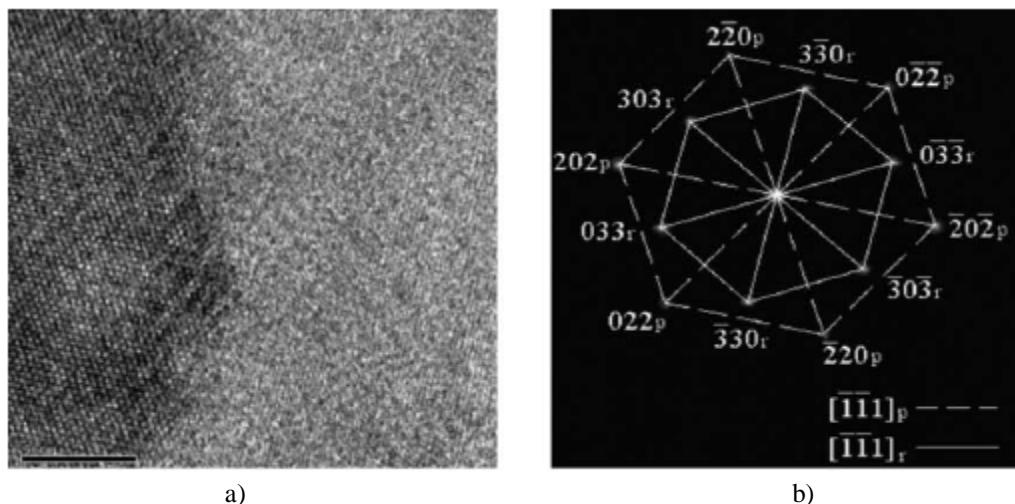


Fig.1.73. Ilustrarea continuității planurilor atomice dintre particulele nanometrice de precipitat și faza inițială: a) micrografie obținută pe TEM cu o rezoluție ridicată a aliajului îmbătrânit b) corespondența modelelor transformelor Fourier pentru suprafața investigată [149]

Concluzionând putem afirma că două tipuri mari de precipitate α_1 și γ_2 se formează în aliajul hipoeutectoid Cu-10wt% Al-0,8wt% Be, aliaj cu memoria formeii care a fost îmbătrânit la 200 °C pentru diferite perioade de timp (20-160 h).

Faza nanometrică tip γ_2 nu a crescut cu creșterea timpului de îmbătrânire chiar dacă acesta a fost și de 160 ore.

Deoarece procentul de concentrație al aluminiului a fost mic creșterea fazei α_1 tip placă este dominată de procesul de difuzie atomică în hipoeutectoidul aliajului cu memoria formeii Cu-Al-Be. Particulele de dimensiuni nanometrice observate în proba îmbătrânită și călită în apă cu gheață și care apăreau distribuite relativ omogen au fost identificate ca fiind faza γ_2 .

1.4.4.3. Caracteristici ale aliajelor cu memoria formeii Cu-Al-Mn, [157]

În această parte este prezentat un real progres al aliajelor cu memoria formeii Cu-Al-Mn în utilizarea acestora în practică datorită avantajelor pe care le prezintă și anume: caracteristici bune de memoria formeii, frecare internă mare, ductibilitate ridicată etc.

Este cunoscut că printre factorii care influențează capacitățile de memoria formei a aliajelor sunt: mărimea grăunților, grosimea probei utilizate ca aplicație, grosimea firului (în cazul în care aplicația privește obținerea și utilizarea unui fir cu memoria formei).

Este cunoscut din studiile de specialitate că aliajele tip Cu-Al-Mn cu un conținut mai mic de 18at%Al au ductibilitate foarte bună datorită fazei lor inițiale tip L₂₁, structură care are un grad scăzut de ordine, mai mult aceste aliaje prezintă proprietăți de memoria formei și de superelasticitate problema este însă că aceste proprietăți sunt foarte slabe sub 2% ceea ce nu este suficient pentru aplicațiile acestora în medicină.

Cercetările au dus la concluzii că aceste proprietăți pot fi îmbunătățite prin alierea cu elemente noi sau prin aplicarea unui tratament termomecanic.

În continuare se va studia un fir din aliaj cu memoria formei tip Cu-Al-Mn și în principal comportarea acestuia la solicitare și influența dimensiunii grăunților din structura aliajului. Fig.1.74 prezintă diagrama solicitare-presiune pentru un fir din aliaj cu memoria formei unde d reprezintă diametrul grăunților.

Testele de ductibilitate au avut loc la temperatura $Af+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ la o viteză de solicitare de 0,5 mm/min și se observă că proprietățile de memoria formei depind foarte mult de raportul d/D unde D este diametrul firului testat și se pare că aceste proprietăți de memorie cresc odată cu creșterea raportului d/D .

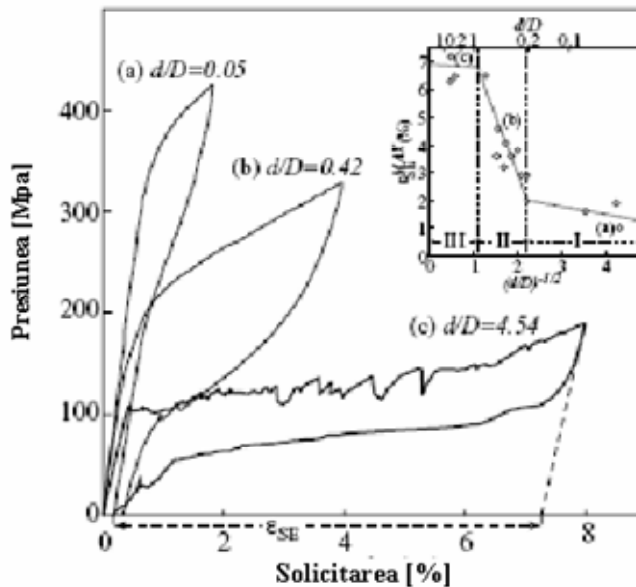


Fig. 1.74. Curbele solicitare tensiune pentru diferite probe: a) $\text{Cu}_{72}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{11}$ probă cu $d/D=0,05$ b) $\text{Cu}_{72}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{11}$ proba cu $d/D=0,42$ c) $\text{Cu}_{72,5}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{10}$ probă cu $d/D=4,54$ unde d este diametrul pentru grăunte și D diametrul pentru fir,[157].

Îmbunătățirea proprietăților de memoria formei și a celor de memoria formei în dublu sens este condiționată de de controlul mărimii grăunților cât și de controlul structurii aliajului.

Astfel se poate obține în cazul acestor aliaje o revenire mai largă dacă proba are o structură cu grăunți mai mari.

Remarcabilul efect de memoria formei în două sensuri (dublu sens) poate fi deasemenea obținut prin controlul asupra dimensiunilor grăunților și asupra structurii interne. În Fig.1.75.a, este expus acest efect într-o diagramă de dependență cu solicitarea (tensiunea) aplicată.

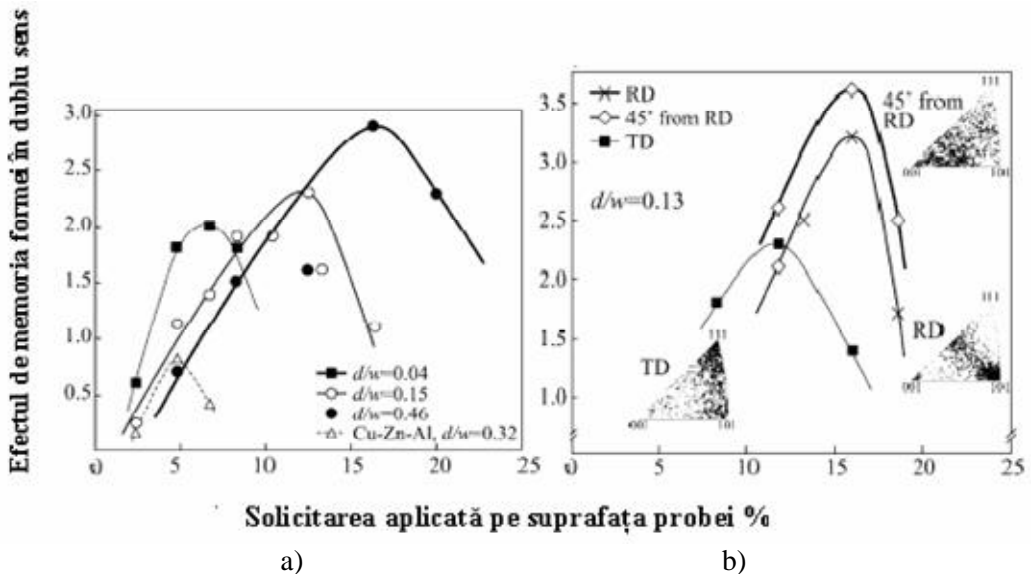


Fig.1.75. a – Diagrama variației efectului de memoria formei în dublu sens cu tensiunea aplicată pe suprafață pentru aliajul $\text{Cu}_{72}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{11}$ la diferite valori ale raportului d/w unde w reprezintă lățimea plăcii supuse testării; b – dependența efectului de memoria formei în două sensuri cu tensiunea aplicată pentru diferite texturi ale probei test: TD, RD, la 45°C față de RD, [157]

Mai nou aliajele cu memoria formei au atras atenția ca fiind materiale cu o mare capacitate de amortizare și cu proprietăți deosebite de ductibilitate. În figura următoare este prezentată dependența dintre temperatură și amortizarea dinamică $\tan\phi$ pentru un fir din aliaj Cu-Al-Mn care este supus încălzirii. Măsurătorile s-au efectuat pe un spectrometru dinamic mecanic a cărui frecvență de lucru este de 1Hz iar amplitudinea solicitării este de 5×10^{-4} . În amândouă probele $\tan\phi$ crește brusc cu revenirea transformării, iar ca o constatare $\tan\phi$ este mai mare în stare martensitică decât în stare austenitică.

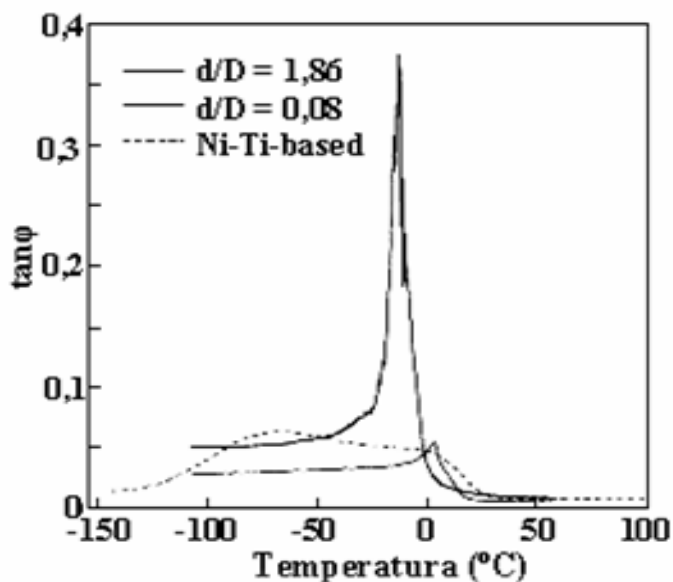


Fig.1.76. Dependenta variației temperaturii cu $\tan\phi$ în aliajul $\text{Cu}_{72,9}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{10}$ pentru probe care au $d/D=0,08$ și cu $d/D=1,86$, cât și pentru aliajul $\text{Ni}_{50,8}\text{Ti}_{49,2}$ pentru a se face o comparație cu aliajul studiat, [157].

Datorită acestor caracteristici ale aliajului Cu-Al-Mn acestea pot fi bune aplicații în domeniul medicinei, dar pot fi folosite și în alte aplicații. În Fig.1.77 a este prezentat unu aliaj cu memoria formei sub forma de fir cu diametrul foarte mic obținut datorită ductilității foarte bune a aliajului. Aceste fire cu diametrul de 0,5 mm sunt folosite ca elemente de ghidare în domeniul medical. Firele pot fi acoperite cu colofoniu atunci când sunt utilizate în interiorul vaselor de sânge. În Fig.1.77.b sunt prezentate două microtuburi din AMF superelastice cu diametre diferite utilizate de asemenea în medicină.

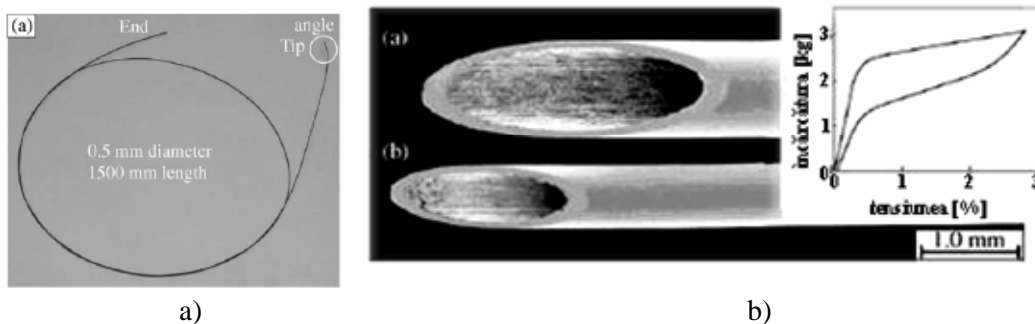


Fig.1.77. Elemente produse din CuAlMn utilizate în tehnica medicală a - Fir de ghidare cu diametrul de 0.5 mm; b – Microtuburi din aliaj cu memoria formei cu diverse dimensiuni de utilizare, [157]

În diagrama din fig.1.77. b este arătat efectul de memoria formei, cu o recuperare a deformației de circa 3%, obținut prin testarea microtuburilor prezentate.

1.4.5. Tratamentul termic primar al aliajelor cu memoria formei.

Datorită neomogenității chimice și structurale obținute după turnare, aliajele cu memoria formei, înainte de deformare plastică sunt supuse unor tratamente termice ce se produc prin difuzie în domeniul fazei inițiale (β sau γ), [78]. Aceste tratamente în principiu presupun o încălzire la o temperatură cu cca. 20% mai mică decât temperatura de topire urmată de menținerea îndelungată și răcire lentă sau rapidă. Recoacerile cu răciri lente se practică la A.M.F.-urile ce prezintă transformare eutectoidă iar călirea de punere în soluție se aplică aliajelor ce prezintă variații ale solubilității în stare solidă, [34,54].

Parametrii tehnologici ai tratamentelor termice primare aplicate aliajelor cu memorie depind de tipul și compoziția aliajului. În tabelul 1.11. sunt prezentați parametrii principali ai tratamentului termic primar la câteva aliaje cu memoria formei reprezentative.

Tabelul 1.11.

Parametrii tratamentului termic primar la unele A.M.F-uri. reprezentative.

Nr. crt.	Aliajul	Temperatura de menținere, °C	Timpul de menținere, h.	Modul de răcire	Referință bibliografică
1.	Cu-13,7%Al-4,0%-Ni	1000	24	-răcire lentă odată cu cuptorul	[68,62]
2.	Cu-14,6Zn-16,1Al (%at.)	850	0,3	-răcire în apă cu gheață	[65]
3.	Ti-49,2% at.Ni	1000	1	-răcire în apă cu gheață	[51,79]
4.	Fe-30%Mn-4%Si	1000	1	-răcire în ulei siliconic la 100°C cu revenire la 200°C	[79]

Tratamentele termice secundare sunt incluse în cadrul prelucrărilor termomecanice de obținere a formei și de inducere a efectului de memorie în dublu sens, [80].

1.4.6. Prelucrări termomecanice de obținere a formei calde și de inducere a memoriei în dublu sens

După tratamentul termic primar, aliajele cu memorie, pentru a fi transformate în produse finite, se supun următoarelor operații:

- deformare plastică de reducere a secțiunii;
- crearea formei calde, în domeniul fazei de bază;
- crearea formei reci, în domeniul martensitic.

Tabelul 1.12.

Metode de deformare plastică aplicate pentru obținerea unor produse din AMF

Nr. crt.	Aliajul	Metoda de deformare plastică	Temperatura °C	Produs finit, dimensiuni	Referința bibliografică
1	Cu-Al-Ni	laminare la cald	900-950	Tablă 3-2 mm	[36,68,49]
		laminare la cald cu călire instantanee în apă.	800	lamelă 0,5mm	[78]
2	Cu-Zn-Al	laminare la cald	800	Tablă 1 mm	[72,89]
		tragere la rece cu recoaceri intermediare.	-	Sârmă ϕ 3	[67]
3	Ti-Ni	forjare la cald	800-870	-	[83,84]
		laminare la cald		bare ϕ 8mm; ϕ 3 mm	[53,57]
			800-870	tablă 12mm; 2 mm	[90,83,84]
				tablă 1 \div 0,5mm	[89,85]
Tragere la rece cu recoaceri intermediare	-	Sârmă ϕ 1 mm	[87]		

Există și tehnologii neconvenționale de obținere a unor produse finite, fără deformare plastică, cum ar fi metoda “meltspinning”, [81,82], a cărei principiu va fi prezentat în acest subcapitol. Deformarea plastică, în scopul reducerii secțiunii aliajelor cu memorie, se realizează cu tehnologii convenționale de laminare, [49,82,85,86], tragere, [67,53] și forjare, [83,84]. Calitatea suprafețelor produselor deformate plastic influențează sensibil caracteristicile elementelor finite, cu memoria formei, [88].

În tabelul 1.12 sunt dați parametrii câtorva tehnologii de deformare plastică aplicate unor aliaje cu memoria formei.

Deoarece laminarea sau tragerea mecanică necesită deformare repetată și etape de recoacere, s-au căutat alte tehnologii de obținere a benzilor și sârmelor din AMF. Una din aceste noi tehnologii este denumită centrifugarea topiturii (meltspinning). În Fig.1.78 se dă principiul de obținere a benzilor subțiri prin această tehnologie.

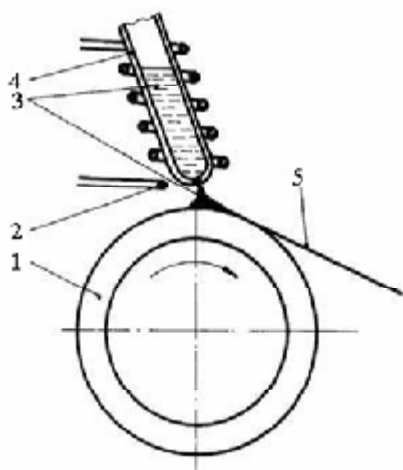


Fig. 1.78. Metoda obținerii benzilor din AMF prin centrifugarea topiturii: 1- roată de răcire; 2 - inductor; 3 - topitură; 4 - creuzet cu duză; 5 - bandă solidificată, [81].

Se pot realiza benzi cu grosimi cuprinse între 5 și câteva sute de μm , cu lățimi până la sute de mm. Lungimea benzii este limitată doar de masa topiturii. Prin centrifugare în apă (rotating water) se pot obține sârme cu secțiune circulară. Metoda constă în injectarea topiturii printr-un orificiu, într-un strat de apă centrifugat pe suprafața interioară a unei tobe rotative, [81].

Aceste metode de obținere direct din lichid cu o singură etapă, a unor produse semifinisate subțiri din AMF, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni sau Ni-Ti, sunt economice și prezintă interes și datorită ductibilității scăzute a AMF.

În această direcție de cercetare se încadrează și o metodă originală de obținere a unor arcuri elicoidale direct din topitură. Această metodă aparține autorului prezentei lucrări și va fi detaliată într-un capitol următor. Din semifabricatele obținute prin deformare plastică sau alte metode neconvenționale se realizează produsele finite care poartă denumirea de elemente cu memoria formei. Schematizat în Fig. 1.32. se dă ca exemplu o metodă de obținere a unui resort cu memorie simplă dintr-o sârmă din aliaj Cu-26%Zn-4%Al. Una din datele impuse la proiectare a fost $M_s = 50^\circ\text{C}$, [16,59]. Se constată că după betatizare (700°C timp de 10 min) se practică o călire în trepte.

Tratamentul de călire în trepte se efectuează pentru a diminua efectul de stabilizare a martensitei. Acest efect apare după menținere îndelungată în stare

martensitică și conduce la degradarea comportamentului de memoria forme.

Efectul constă în faptul că o anumită cantitate de martensită se stabilizează, astfel încât transformarea inversă nu este decât parțială; rămâne în aliaj o cantitate de martensită reziduală care nu participă la transformarea inversă, [59].

Există două cauze care produc stabilizarea martensitei: evoluția martensitei spre o ordine structurală diferită de cea transmisă prin ereditate de la faza β și blocarea interfețelor de către defectele de călire de tip lacunar, [16]. Degradarea efectului de memorie la aliajele pe bază de cupru poate să apară și ca urmare a menținerii îndelungate în faza β . În cazul aliajului Cu-Al-Ni are loc reacția $\beta \rightarrow \beta + \gamma_2 + \alpha$ iar în cazul aliajului Cu-Zn-Al, $\beta \rightarrow \alpha + \beta$. Faza β își schimbă deci compoziția, ceea ce schimbă temperatura sa de transformare martensitică. În plus precipitatele frânează transformarea și influențează histeresisul. În final dispare transformarea martensitică și deci efectul de memorie, [59].

A fost prezentat cazul creării “forme calde” ce este memorată la efectul simplu de memorie. Efectul dublu de memorie, după cum a fost prezentat în subcapitolul 1.2, presupune crearea a două forme geometrice în procesul de educare. Metodele de educare pot fi grupate în două mari categorii după modul în care difuzia atomică joacă un rol important sau nu.

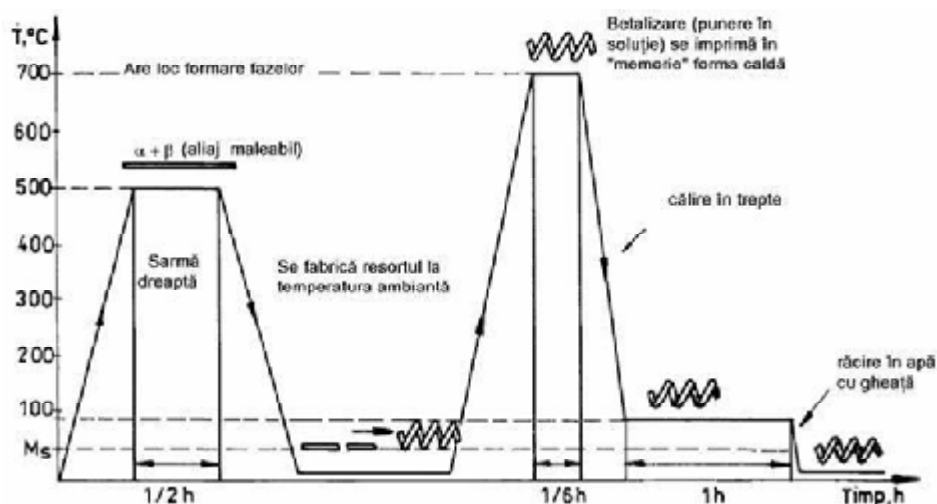


Fig.1.79. Schema ilustrând crearea forme unui resort din sârmă din AMF Cu-26%Zn-4%Al, [16,59].

În Fig.1.79 este dat schematizat un tratament termomecanic ce conduce la obținerea EMFDS, printr-un proces de difuzie care induce martensită stabilizată deasupra temperaturii A_f convențională, [16]. Un eșantion din Cu-Zn-Al, cu M_s ușor mai scăzută decât temperatura ambiantă și aflat în stare austenitică, este curbat

în jurul unui cilindru, moment în care se formează MIT. Apoi eșantionul menținut curbat în mod rigid este încălzit la 100°C după care se răcește la temperatura ambiantă și se lasă liber.

După cum arată Fig.1.80 la temperatura ambiantă eșantionul rămâne ușor deformat și prezintă EMFDS dacă este răcit sub temperatura ambiantă și apoi reîncălzit. Menținerea rigidă a deformației provoacă o creștere importantă a tensiunii la 100°C, proporția de martensită orientată scade în timpul încălzirii iar la 100°C martensita se stabilizează rapid. Martensita stabilizată este cauza deformației permanente după înlăturarea tensiunii. EMFDS provine din continuarea creșterii martensitei orientate stabilizate. Acest proces se pare că este mai favorabil energetic decât germinarea și creșterea altor variante, după cum se va vedea în următorul caz particular de EMFDS denumit “All Round Effect”.

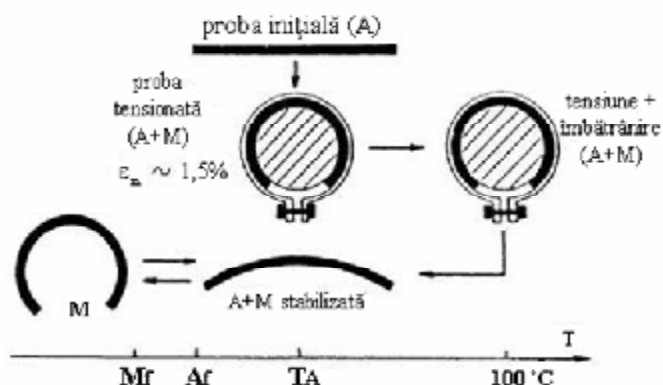


Fig. 1.80. Tratament termomecanic cu difuzie pentru imprimarea EMFDS într-un aliaj Cu-Zn-Al, [16].

În Fig.1.81 este sintetizat tratamentul termomecanic al aliajului 49%Ti 51%Ni ce conduce la obținerea unui EMFDS denumit “All Round Effect”. Proba este sub forma unei lamele rectilinii, după ce a suferit un tratament de călire de punere în soluție la 800 °C.

Lamela este supusă apoi unei deformații, ca în cazul precedent, însă de data aceasta este puțin probabil să se inducă martensită. Ansamblul probă – dispozitiv este încălzit la la 800°C și menținut timp de 1 h, având loc precipitarea compusului $Ti_{11}Ni_{14}$.

După răcire deasupra temperaturii M'_s (început de transformare martensitică), care inițial a fost de 0°C dar după precipitare a crescut la 40°, proba este eliberată. La răcire ulterioară între 30 și 70°C se produce o deformare spontană opusă celei care a fost impusă în timpul recoacerii.

Această deformare pusă pe seama transformărilor premartensitice și martensitice nu numai că îndreaptă lamela dar conduce și la o puternică deformare obținută imediat după răcire închizându-se astfel un ciclu de EMFDS.

Acest efect este explicat prin apariția unor tensiuni interne (cauzate de precipitate) perpendiculare pe direcția tensiunilor externe. Tensiunile interne favorizează creșterea variantelor de martensită produse la răcire, variante ce dau o deformare opusă celei provocate la tratamentul de precipitare.

În cea de a doua categorie, reprezentând procese de educare fără participarea difuziei, există mai multe metode bazate pe varierea a trei parametri: temperatură, tensiune, deformare. Din multitudinea procedurilor de educare se dau două exemple:

- educare prin cicluri încălzire-răcire la tensiune constantă fig1.82, [16,59].
- educare prin efect pseudoelastic, sau cicluri tensiune - deformare la temperatură constantă Fig.1.83, [16,8].

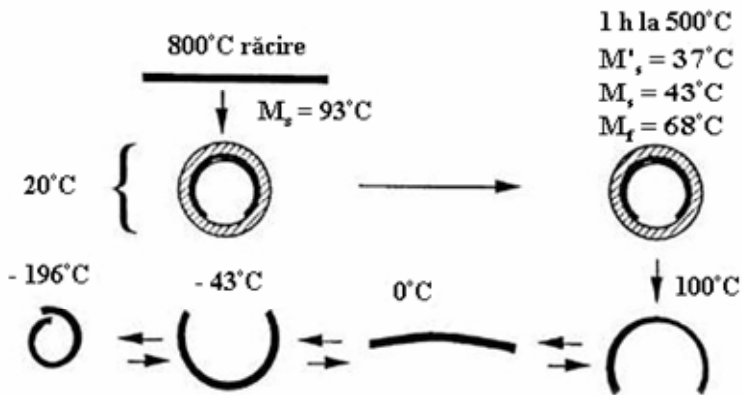


Fig.1.81. Tratamentul termomecanic de inducere a EMFDS, numit “All Round Effect”, într-un aliaj 49%Ti 51%Ni, [16].

Originea EMFDS este atribuită formării dislocațiilor orientate care rămân în austenită la sfârșitul transformării martensitice inverse (încălzire) și favorizează formarea martensitei orientate în mod preferențial în timpul transformării martensitice directe (răcire). Acest fenomen se observa în Fig. 1.84 unde s-au reprezentat două plăci convenționale de martensită (fig1.84.a.) La aplicarea tensiunii crește numai placa α^+ care este cea mai favorabil orientată(fig1.84.b.)

După încălzire se obține o betatizare completă dar dislocațiile netransformate rămân pe fosta limită austenită - martensită păstrând orientarea inițială a plăcilor fig1.84.c. În final după o nouă răcire se observă că cele două plăci au reapărut, germinarea lor fiind favorizată de dislocații(fig1.84.d)

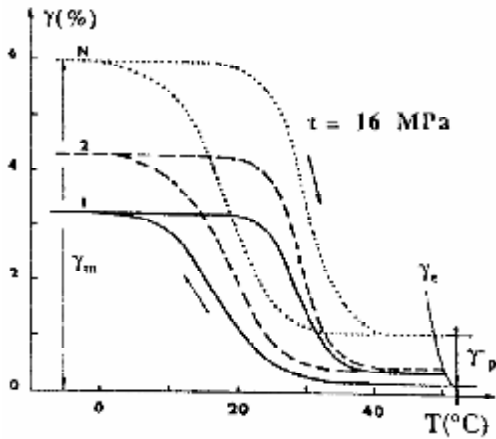


Fig.1.82. Educare prin cicluri de încălzire-răcire la tensiune constantă: evoluția curbelor deformație – temperatură cu numărul de cicluri. Deformațiile g_m și g_p corespund ciclului stabilizat după $N > 40$ cicluri, [16,59].

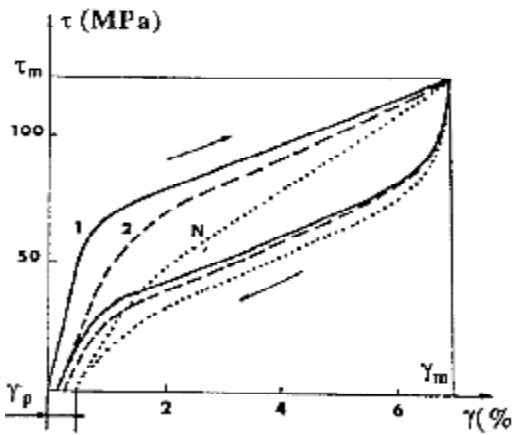


Fig.1.83. Educare prin efect pseudoelastic la temperatură constantă $T > A_f$. g_p este deformația remanentă de educare. Stabilizarea s-a produs după $n > 80$ cicluri, [16,59].

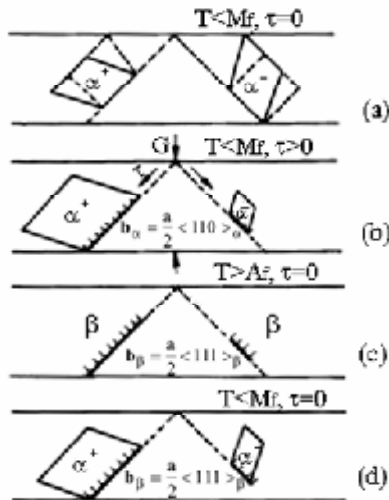


Fig.1.84. Originea microstructurală a EMFDS: a – formarea a două plăci de martensită după prima răcire; b – efectul tensiunii aplicate în domeniul martensitic asupra celor două plăci; c – dispariția plăcilor la încălzire cu betatizare completă; d – formarea plăcilor de martensită orientată preferențial după cea de a doua răcire, [16].

2. APLICAȚII ALE ALIAJELOR CU MEMORIA FORMEI

Prima aplicație industrială a AMF-urilor este datată în 1967 și aparține firmei Raychem (S.U.A.), care a fabricat cuplaje de etanșare și racorduri pentru tubulatura avionului de luptă F14 Gruman [16]. Această primă aplicație a extins activitatea firmei și în domeniul industrial civil, astăzi Raychem deținând un număr mare de brevete pentru aplicațiile civile dintre care rețin atenția, aliajele TiNiFe și TiNiNb pentru aplicații la temperatură joasă și aliajele TiNiCu pentru actuatori. Deasemenea societatea a descoperit AMF-urile pe bază de cupru în colaborare cu societăți și universități europene și japoneze cum ar fi Delta Metal din Anglia sau Furukawa pentru care a cedat licența pentru descoperirea AMF pe bază de cupru și AMF Ti-Ni-Cu.

În lume sunt numeroase alte firme care sunt specializate în fabricarea AMF pentru aplicații în industria aeronautică, industria de automobile, tehnica medicală, electrotehnică și energetică, industria chimică și chiar pentru aplicații artistice. Dintre acestea se cuvine să fie menționate firmele: Mitsubishi Metals (fabricant de arcuri din AMF pe bază de cupru), Nippon Steels, Nivarox din Elveția (producător de arcuri dentare și alte aplicații biomedicale), Europea Metali din Italia (AMF pe bază de cupru), Proteus din Belgia (în colaborare cu Universitatea Catolică din Leuven a realizat numeroase aplicații cu AMF pe bază de cupru), Tréfirmétaux și Cézus din Franța (specializate în elaborarea și turnarea metalelor speciale).

2.1 ACTUATORI CU MEMORIA FORMEI

Actuatorii sunt dispozitive care au rolul de a efectua o acționare mecanică sub efectul creșterii temperaturii (termenul este preluat adlitteram din limba engleză deoarece nu există un cuvânt sinonim în limba română). Actuatorii au capacitatea de a-și modifica: forma geometrică, poziția, vâscozitatea, etc.

Actuatorii termici din AMF utilizează energie calorică transmisă prin convecție, conducție sau radiație și pot avea două funcții: detectarea unei variații de temperatură sau acționarea unor dispozitive. Actuatorii electrici au doar funcția de a efectua lucrul mecanic sub efectul încălzirii rezistive a unor elemente din aliaje cu memoria formei.

Aliajele cu memoria formei utilizate la construcția actuatorilor termici sunt din gama Ni-Ti sau a aliajelor pe bază de cupru. Față de actuatorii termici clasici (bimetale, actuatori cu parafină) actuatoorii termici din AMF au o serie de avantaje: dezvoltă forțe de cca. 200 ori mai mari, au cursă de cca. 20 de ori mai mare, gabarit redus și simplitate constructivă, sunt solicitați și la alte tipuri de solicitări decât încovoiere. Caracteristica neliniară a actuatorilor din AMF poate fi un avantaj dar și un dezavantaj față de bimetale. Printre dezavantaje se numără fenomenele legate de

oboseală și îmbătrânire precum și histerezisul transformării care conferă un decalaj între încălzire și răcire.

2.1.1 Proiectarea actuatorilor cu memoria formei. [158]

La proiectare actuatorilor se are în vedere principala caracteristică a acestora de a transforma energia termică în energie mecanică, generând forță și mișcare.

În cele ce urmează se va face referire la proiectarea actuatorilor din AMF care au capacitatea de a manifesta mișcare în două sensuri, reversibilă cu temperatura, la încălzire și răcire. Pot fi identificate trei tehnici sau metode de proiectare a actuatorilor AMF în funcție de modul de aplicare și natura forței ce realizează deformarea în stare martensitică (revenirea la forma rece), cu scopul obținerii unei mișcări în două sensuri și anume:

- proiectarea actuatorilor cu forță de revenire constantă;
- proiectarea actuatorilor cu resort de revenire (biasing method);
- proiectarea actuatorilor cu compensare diferențială.

În practică la construcția actuatorilor nu este de cele mai multe ori convenabil de aplicat o forță de revenire constantă astfel încât această metodă de proiectare este utilă în special pentru generalizarea relațiilor de calcul la celelalte două metode.

Tehnica cu resort de revenire, oferă flexibilitate mai mare în proiectare și este cel mai frecvent utilizată pentru o arie largă de dispozitive. Metoda diferențială furnizează mai multă precizie în controlul mișcării și își găsește aplicație în robotică și alte domenii similare ce necesită o precizie mare a mișcării.

2.1.1.1 Caracteristicile actuatorilor din aliaje cu memoria formei [158,159]

Caracteristicile actuatorilor din aliaje cu memoria formei vor fi prezentate comparativ cu cele ale actuatorilor convenționali bimetalici și cele ale actuatorilor cu parafină. În figura 30.a și b sunt comparate curbele de histerezis ale actuatorilor cu ceară cu cele ale termostatelor metalice (bimetalice) și cele ale actuatorilor AMF.

Termostatele bimetalice sunt realizate prin lipirea a două sau mai multe metale cu diferiți coeficienți de dilatare termică. Când un asemenea element este încălzit sau răcit, își modifica forma geometrică în general prin încovoiere. Elementul actuator al termostatului poate fi construit sub forma unei simple lamele fixată în consolă sau sub formă de spirală. Variația deplasării este liniară în funcție de temperatură (fig.30.a) dar valoarea deplasării este mică și forțele generate sunt

modeste. Deplasarea poate fi majorată prin realizarea unor configurații favorabile a elementului bimetalic, cum ar fi cea de arc spiral plat dar acești actuatori nu sunt cei mai potriviți pentru aplicații ce necesită o cursă lungă a mișcării.

Actuatorii cu parafină (ceară) se bazează pe modificarea semnificativă a coeficientului de dilatare la tranziția din stare de agregare solidă în stare lichidă și invers, tranziție ce generează expansiune sau contracție. Aplicațiile actuatorilor termici cu parafină sunt în general la controlul sistemelor de răcire al automobilelor și al instalațiilor termice ce utilizează încălzirea apei sau a altor agenți termici.

Deschiderea unui actuator cu parafină poate fi bruscă la schimbarea temperaturii, comportament ce poate fi modificat folosind un amestec de tipuri diferite de parafină cu valori distincte și prestabilite ale punctelor de topire. Dacă parafina este închisă într-un spațiu etanș și conductibilitatea parafinei este scăzută, timpul de răspuns termic pentru acești actuatori este relativ lent.

În cazul actuatorilor din AMF, forța ce determină mișcarea, este rezultatul unei schimbări dimensionale, care rezultă din transformări de fază în stare solidă într-un aliaj care prezintă memoria formei. Datorită faptului ca termostatele cu actuatori din AMF elimină problemele legate de etanșarea unui lichid încapsulat ca în cazul actuatorilor cu parafină, modelul constructiv și funcționarea acestora sunt considerate simple. Mai mult, actuatorii cu ceară au la baza o mișcare liniară a dispozitivelor, pe când actuatorii AMF pot fi construiți să lucreze având la bază solicitări de tracțiune, compresiune sau torsiune dezvoltând mișcări liniare sau de rotație, ceea ce conferă o arie mai largă de variante de proiectare la realizarea unor dispozitive complexe. Un avantaj important constă în faptul că dacă se impune realizarea unor actuatori cu cursă lungă, acest lucru poate fi obținut prin utilizarea unor elemente din AMF simple, fie sub formă de fir sau bară de torsiune, fie sub formă de arc elicoidal, element ce face posibilă mișcarea largă a actuatorilor și în plus dezvoltarea unei forțe mari. Deoarece mișcarea actuatorilor AMF este datorată schimbărilor structurale produse în elementul de acționare, construcția lor nu presupune existența unor componente aflate în contact direct și mișcare de alunecare relativă, ca în cazul actuatorilor cu ceară (unde un piston culisează într-un cilindru) eliminându-se în felul acesta acțiunea forțelor de frecare.

În figura 2.1.a și b sunt comparate curbele de histerezis ale actuatorilor cu ceară, cu cele ale termostatelor metalice (bimetalice) și cele ale actuatorilor AMF. Din comparația raportului forță/masă (fig.2.1.a), actuatorii AMF sunt net superiori, și, de fapt această superioritate este la fel de evidentă când comparăm raportul forță/volum. Forța și mișcarea unui actuator AMF, sunt superioare celorlalte două tipuri de actuatori, și pe lângă avantajul realizării unui actuator cu dimensiuni de gabarit mai mici, la o forță egală, se obține și o viteză de răspuns mai mare în cazul actuatorilor AMF. O comparație între caracteristicile actuatorilor din AMF cu cele ale termostatelor metalice, termostatelor cu ceară și termostatelor cu solenoide

magnetice este prezentată în figura 2.2, având drept criteriu de comparație variația forței dezvoltate de actuator în funcție de masa actuatorului.

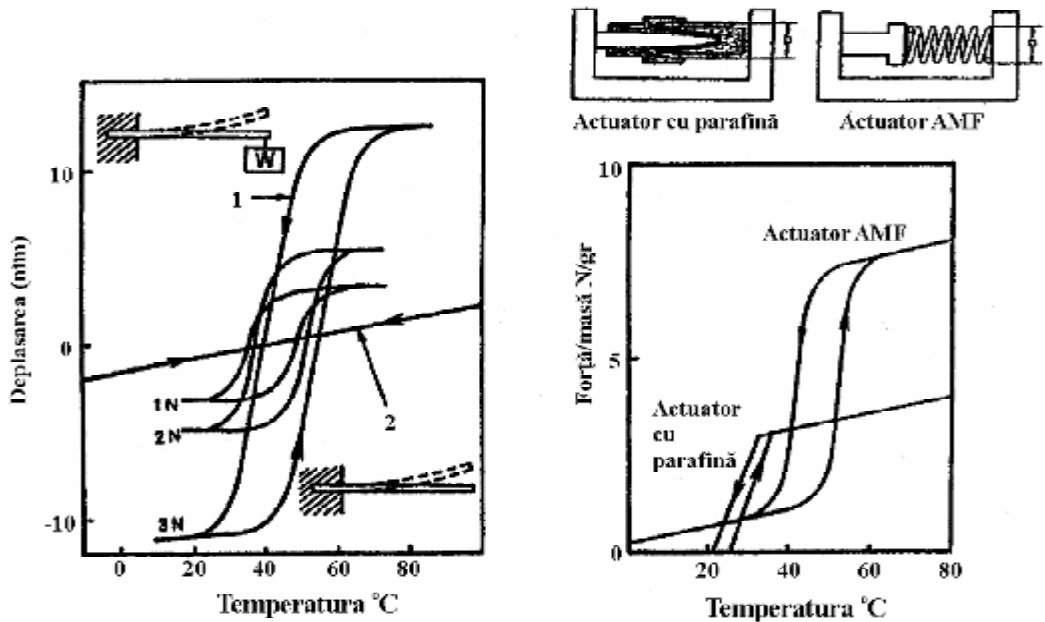


Figura 2.1. Comparație între caracteristicile principalelor tipuri de actuatori termici: a-variația deplasării în funcție de temperatura în cazul termostatelor cu AMF(1) și termostatelor cu bimetal (2); b-curbe reprezentând variația raportului "forța dezvoltată/masa actuatorului" în funcție de temperatură în cazurile actuatorilor cu ceară și actuatorilor cu AMF.

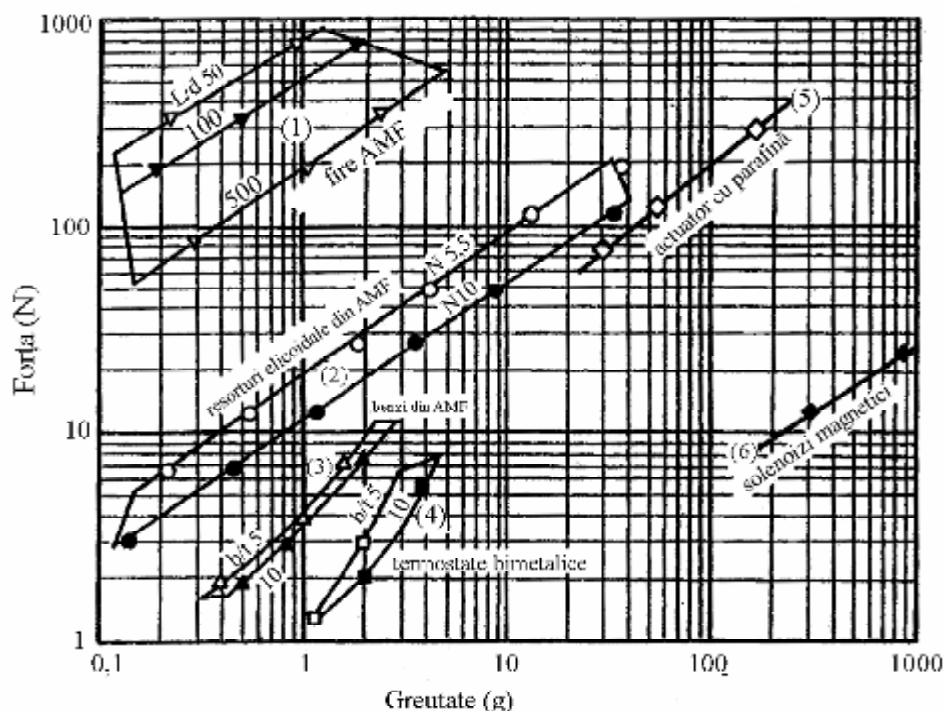


Figura 2.2. Comparație între actuatorii AMF, actuatorii cu ceară, termostatele metalice și soleinoizii magnetici, având drept criteriu variația forței în funcție de masa actuatorului: 1 - fire drepte Ti-Ni (L/d =lungimea firului/diametru); 2 - arcuri elicoidale (N =numarul de spire active); 3 - benzi Ti-Ni (b/t =lațime/grosime); 4 - termostat metalic; 5 - actuatori cu ceară; 6 - soleinoizi magnetici,[159]

Din diagramele prezentate este evidentă superioritatea actuatorilor cu AMF, în primul rând datorită forțelor mari în raport cu masa actuatorului. Această superioritate este cu atât mai clară în cazul actuatorilor care nu depășesc masa de 1g. Atunci când se impune o masa cât mai mică a actuatorului nici chiar minimotoarele electrice nu pot egala performanța actuatorilor cu AMF. Avantajele actuatorilor cu AMF pot fi sintetizate după cum urmează:

- cursa de acționare mare în raport cu masa actuatorului;
- forța mare pe unitatea de greutate ;
- flexibilitatea de realizare a direcției mișcării actuatorilor;
- mișcarea rapidă la o temperatură specifică;
- corespund unor mari varietăți de condiții ambientale;
- pot fi utilizate în spații unde se cere curățenie critică;

- sunt silențioase.

Există două etape preliminare ale proiectării actuatorilor cu memoria formeii: (i) adoptarea tipului de aliaj (Ti-Ni, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni etc...) a compoziției chimice și a proprietăților fizice și specifice de memorie (temperaturile critice de transformare etc...); (ii) stabilirea configurației geometrice a elementului AMF.

Cel mai comun element din aliaj cu memoria formeii utilizat într-un actuator AMF este arcul elicoidal, deoarece această formă prezintă avantajul generării unei deplasări mari a elementului AMF (arcului) corespunzătoare unei deformații specifice mici a materialului.

Dezavantajul acestui tip de element față de fir, constă în faptul că există o repartizare neuniformă a tensiunilor în secțiunea arcului, ceea ce implică utilizarea în proporție mai mică a întregii mase a materialului. Elementele AMF sub formă de fir sunt mai eficiente din punctul de vedere al utilizării materialului motiv pentru care sunt preferate chiar dacă generează deplasări mai mici. Pentru mărirea cursei, o alternativă constă în legarea firelor din punct de vedere mecanic în serie iar pentru majorarea forței actuatorului se poate opta pentru sisteme de legare în paralel. În ambele situații, când se adoptă elementul activ sub formă de fir sau de arc, este necesar să se determine lungimea și secțiunea transversală. Lungimea depinde în primul rând de cursa impusă și de structura mecanică asociată actuatorului iar secțiunea transversală de forța sau momentul stabilite și în plus de timpul de răspuns, parametru ce la rândul său este dependent de natura și temperatura mediului de lucru al actuatorului.

Din punctul de vedere al formeii și dimensiunilor există o varietate de tipuri uzuale și anume: fir cu secțiune circulară, elemente lamelare, arcuri elicoidale (cu secțiune lamelară sau circulară) de tracțiune sau compresiune, bară de torsiune și membrane. Un motiv important pentru care cele mai utilizate elemente active cu memoria formeii sunt cele de tip fir sau arc elicoidal, rezidă din faptul că în general aliajele cu memorie sunt aliaje cu deformabilitate plastică relativ modestă și punerea în formă (forma caldă) se realizează dificil.

Proiectarea arcurilor din aliaj cu memoria formeii se face având în vedere în primul rând schimbarea semnificativă a caracteristicilor mecanice a aliajului pe parcursul unui ciclu al efectului de memorie ca urmare a diferenței majore între rigiditățile austenitei și martensitei. Diferențe de aproximativ 300% s-au constatat de exemplu la aliajele cu memoria formeii Ti-Ni unde aliajul în stare martensitică posedă caracteristicile modului de elasticitate; $E=60-90\text{GPa}$, $G=2,7-8\text{GPa}$ iar în stare austenitică; $E=70-98\text{GPa}$, $G=23-24,5\text{GPa}$. **[L.G.B.]**

La proiectarea unui arc elicoidal convențional esențial este să se obțină relația dintre sarcina aplicată și deplasare, pe când la arcurile cu memoria formeii trebuie avut în vedere că deplasarea este în funcție și de temperatură.

Pentru calculul arcurilor elicoidale cu memoria formei se utilizează următorii parametri și formule fundamentale.

D – diametrul arcului;

n – numărul de spire active;

F – forța aplicată arcului;

τ – efortul unitar de forfecare (tensiunea de forfecare);

G – modulul de elasticitate transversal;

d – diametrul firului;

δ – deplasarea (cursa arcului);

C – indexul arcului;

γ – deformația relativă de forfecare a spirelor;

k – factorul de corecție al forfecării.

Dependența dintre deplasarea δ ce rezultă ca urmare a aplicării forței, F , aplicată resortului este:

$$\delta = \frac{8\pi FD^2}{Gd^4} \quad (2.1)$$

Relația pentru deformația relativă de forfecare a spirelor:

$$\gamma = \frac{\delta d}{\pi n D^2} \quad (2.2)$$

Efortul unitar de forfecare are expresia:

$$\tau = \frac{8FDk}{\pi d^3} \quad (2.3)$$

Factorul de corecție al forței este calculat utilizând formula lui Wahl:

$$k = \frac{4C-1}{4C-4} + \frac{0,615}{C} \quad (2.4)$$

Modulul de elasticitate G este definit prin relația:

$$G = \frac{t}{g} \quad (2.5)$$

Indexul arcului C este definit ca raportul dintre diametrul mediu al spirei arcului D și diametrul firului (sârmei) d :

$$C = \frac{D}{d} \quad (2.6)$$

Forța arcului depinde în mod direct de diametrul spirei și de diametrul firului în timp cursa arcului este în funcție de numărul de spire active. Acești trei parametri rezultă din calcul și definesc elementul activ din punct de vedere geometric.

Este necesar să fie cunoscuți următorii parametri:

- τ_{\max} , efortul unitar de tosiune maxim;
- G_A , modulul de elasticitate transversal al aliajului în fază martensitică;
- G_M , modulul de elasticitate transversal al aliajului în fază austenitică.

Valorile tipice a parametrilor enumerați pentru pentru AMF Ti-Ni comerciale sunt:

$$\tau_{\max}=120\text{MPa}, \quad G_M=800\text{MPa}, \quad G_A=2300\text{MPa}$$

În continuare se dă un exemplu de calcul unde sunt folosite unități din sistemul internațional (S.I.) cu excepția lungimii care este dată în mm. Se adoptă $C=6$, valoare uzuală pentru indexul arcurilor, ce asigură o înfășurare ușoară a spirelor la fabricarea resortului. Se consideră un actuator ce trebuie să dezvolte o forță, F de 10N și o deplasare de 5 mm. De asemenea, se consideră cunoscuți parametrii AMF Ti-Ni, τ_{\max} , G_M , G_A , a căror valori au fost date mai sus.

Înlocuind valoare parametrului C în relația (2.4) se obține factorul de corecție:

$$k=(4 \times 6 - 1)/(4 \times 6 - 4) + 0,615/6 = 1,2525$$

Se deduce din relațiile (2.3) și (2.5) diametrul sârmei:

$$d^2 = \frac{8PCk}{pt} \quad (2.7)$$

Înlocuind valorile rezultă:

$$d^2 = 8 \times 10 \times 6 \times 1,2525 / (3,1416 \times 120) = 1,5947 \text{ mm}^2$$

$$d = 1,26 \text{ mm, aproximativ } 1,3 \text{ mm}$$

Diametrul mediu D este obținut din ecuația 6

$$D = Cd = 6 \times 1,3 = 7,8 \text{ mm}$$

Următorul pas este calcularea numărului de spire active.

Pentru determinarea numărului de spire active se utilizează relația (2.2), unde se observă că deformația relativă de forfecare a spirelor, este invers proporțională cu numărul de spire active.

Rezultă pentru n relația:

$$n = \frac{d \cdot d}{p \cdot g \cdot D^2} \quad (2.8)$$

Lungimea cursei δ este egală cu diferența dintre deplasarea arcului în stare martensitică și deplasarea arcului în stare austenitică; (în exemplu dat a fost stabilită o deplasare $\delta = 5 \text{ mm}$):

$$\delta = \delta_M - \delta_A \quad (2.9)$$

Din expresia modulului de elasticitate transversal dat de ecuația (2.5) rezultă relațiile de calcul pentru deformațiile de forfecare specifică în stare austenitică și martensitică:

$$\gamma_A = \tau_{\max} / G_A = 120 / 2300 = 0,0052$$

$$\gamma_M = \tau_{\max} / G_M = 120 / 800 = 0,015$$

τ_{\max} , reprezintă tensiunea de forfecare a aliajului în stare martensitică și austenitică.

Deformația relativă de forfecare a spirelor se consideră egală cu diferența dintre deformațiile de forfecare corespunzătoare celor două faze:

$$\gamma = \gamma_M - \gamma_A = 0,015 - 0,0052 = 0,0098$$

Efectuând înlocuirile se obține numărul de spire active:

$$n = \frac{d \cdot d}{p \cdot g \cdot D^2} = 5 \times 1,3 / 3,1416 \times 0,0098 \times 7,8^2 = 3,47$$

Deformația relativă de forfecare maximă care poate fi utilizată, este impusă de condițiile de rezistență la oboseală. Corespondența dintre rezistența la oboseală și parametrii caracteristici deformației arcului este prezentată în tabelul 1, [159]. În

cele mai multe cazuri, valorile pentru γ coincid cu deformația relativă de forfecare la temperatură scăzută, γ_M -a cărei valoare de aproximativ 1,5% este prea mare pentru obținerea unei rezistențe la oboseala convenabile. Din acest motiv se consideră la proiectare o valoare mai mică pentru γ impusă de rezistența la oboseală.

Tabelul. 2.1, Relația dintre rezistența la oboseală și parametrii de proiectare a actuatorilor din AMF Ti-Ni.

Tipul aliajului	τ_{\max}	γ_{\max}	G_A	G_M	Rezistența la oboseală
Ti-Ni (faza-R)	120MPa	1,0%	23000MPa	8000MPa	$>10^6$
Ti-Ni-Cu	250MPa	2,0%*	17000MPa	2000MPa	10^4

Putem acum recalcula valoarea pentru n , impunând o valoare a deformației relative de forfecare maximă de 1% și considerând: $\tau_{\max}=120\text{MPa}$, $G_A=23000\text{MPa}$ și $C=6$

$$\gamma = \gamma_{\max} - \gamma_A = 0,01 - 0,0052 = 0,0048$$

Efectuând înlocuirile rezultă:

$$n = \frac{\delta \cdot d}{\pi \gamma D^2} = 5 \times 1,3 / 3,1416 \times 0,0048 \times 7,8^2 = 7,08$$

După cum se observă, impunând o rezistență la oboseală acceptabilă, a rezultat un număr de spire active de cca. două ori mai mare de 7,08 față de 3,47. Deci, dacă se specifică deformația maximă de forfecare, γ_{\max} , deformația de lucru a resortului trebuie să fie adoptată sub această limită.

În cazul unui resort de comprimare, lungimea în stare inițială trebuie proiectată astfel încât deformația obținută când resortul este maxim comprimat (cu spirele în contact) să nu depășească deformația maximă de forfecare γ_{\max} . La utilizarea unui resort de alungire se practică un limitator de poziție pentru a împiedica depășirea limitei de deformație.

În cazul impunerii în proiectare a unui diametru maxim al arcului condiționat de spațiul disponibil al actuatorului (dispozitivului) se utilizează metoda grafică pentru definirea celorlalte dimensiuni ale arcului [69].

Ecuția folosită pentru această metodă este:

$$kC^3 = \frac{\rho D^2 t}{8F} \quad (2.10)$$

$$n = \frac{\delta}{\pi C D \gamma} \quad (2.11)$$

Aceste ecuații rezultă din ecuațiile (2.1), (2.3) și (2.6), modul de calcul constă în a determina valoarea kC^3 folosind ecuația (2.10) și apoi utilizând graficul din figura 32. Determinând valoarea lui C putem calcula valoarea diametrului sârmei arcului d . Numărul de spire active n poate fi obținut cu ajutorul relației (2.11) în care se înlocuiește valoarea diametrului mediu D al arcului condiționat de spațiul disponibil.

Pentru exemplificare considerăm un arc din AMF cu aceleași caracteristici ca în exemplele anterioare dar impunând un diametru mediu $D=8$ mm.

Valoarea pentru kC^3 se obține din ecuația (2.10);

$$kC^3 = \frac{\pi D^2 \tau}{8F} = 3,1416 \times 8^2 \times 120 / 8 \times 10 = 301$$

Din figura 2.3 obținem corespunzător parametrului kC^3 calculat o valoare a indicelui arcului C de 6,1. Rezultă înlocuind în relația (2.6):

$$d = 8 / 6,1 = 1,31 \text{ mm}$$

Am obținut o valoare a diametrului sârmei foarte apropiată de modelul de calcul anterior.

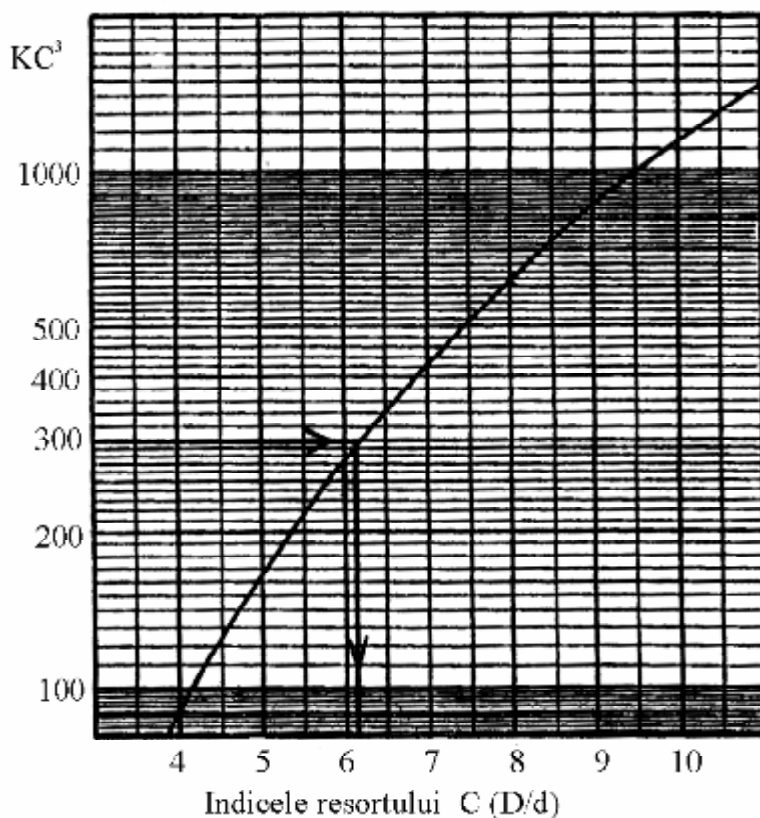


Figura 2.3. Modelul diagramei pentru aliaje cu memoria forme Ti-Ni la fire rotunde. Indexul arcului C este obținut din calculul valorii kC^3 .

Calculând numărul de spire active obținem pentru o deplasare $\delta=5$ mm:

$$n = \frac{\delta}{\pi C D \gamma} = 5,0 / 3,1416 \times 6,1 \times 8 \times 0,0048 = 6,8.$$

În exemplele anterioare de calcul am utilizat un AMF TiNi obținut convențional, sub formă de fir, având un modul de elasticitate în stare austenitică $G_A=23000$ MPa. În cazul utilizării a unor aliaje din sisteme și compoziții diferite modulul de elasticitate se calculează utilizând valori determinate experimental pentru τ și γ . Aceste valori se obțin utilizând trei metode de determinare ce implică măsurători ale forței și caracteristicilor deformației arcului AMF, prezentate în figura 2.4.

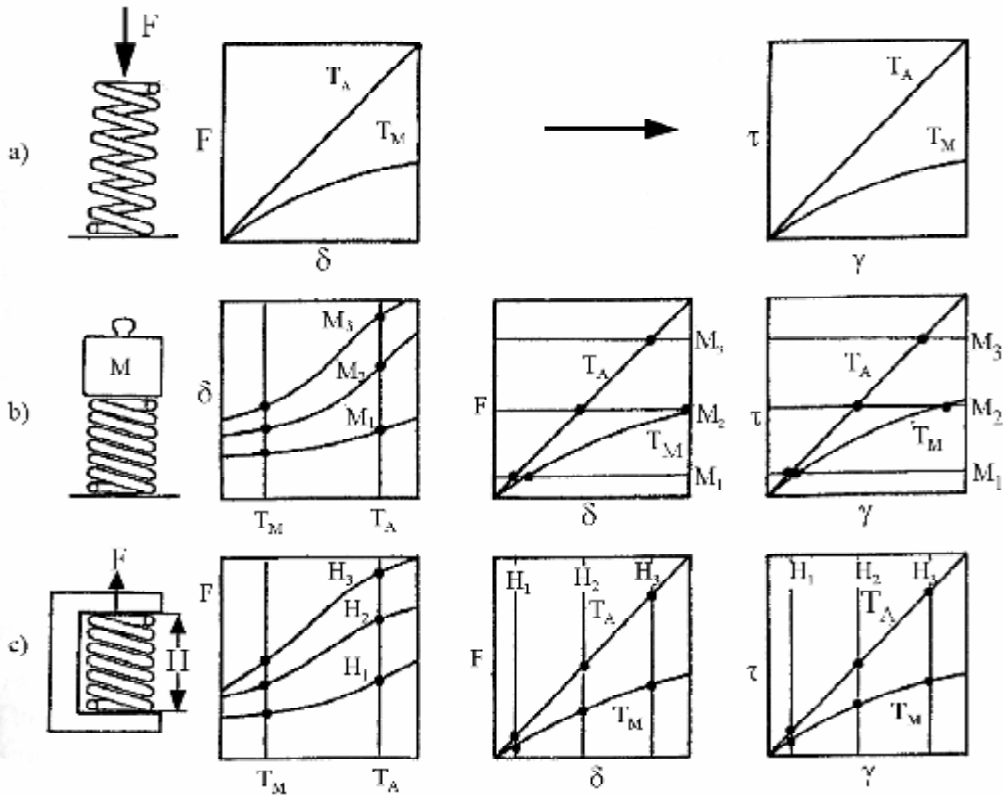


Figura 2.4. Metode pentru determinarea relațiilor dintre forță (sarcină) și deplasarea unui arc AMF.[159]. a – determinarea variației forței în funcție de deplasarea arcului la temperatură constantă; b – determinarea variației deplasării arcului în funcție de temperatură la aplicarea unei forțe constante; c – determinarea variației forței în funcție de temperatură la deplasare constantă.

Deoarece precizia deplasării arcului este o condiție importantă de proiectare ultimile două metode sunt cele mai recomandate.

În funcție de natura forței ce determină revenirea la forma rece se disting trei tipuri de actuatori cu funcționare în dublu sens:

- actuatori cu forță de revenire constantă;
- actuatori cu forță de revenire variabilă;
- actuatori cu forță de revenire diferențială.

2.1.1.3 Proiectarea actuatorilor cu forță de revenire constantă

Proiectarea unui actuator cu arc din AMF, ce funcționează în dublu sens se poate face plecând de la analiza cazului în care forța de revenire a arcului este constantă [150]. În figura 2.5. este prezentată schema de principiu a unui actuator

cu arc elicoidal de tracțiune la care forța de revenire la forma rece este constantă. Forța de revenire trebuie să fie mai mică decât forța dezvoltată prin EMF astfel încât la încălzire în domeniul austenitic arcul se comprimă (fig.2.5.a) sau se extinde(fig.2.5.b). La răcire în domeniul martensitic forța dezvoltată prin EMF se anulează și forța de revenire determină mișcarea în sens invers.

Forța minimă de revenire ce trebuie calculată, intersectează curba de deplasare în stare martensitică într-un punct corespunzător deformării arcului cu distanța δ_M , iar curba de deplasare austenitică în punctul corespunzător deformației δ_A . La creșterea sau scăderea temperaturii capătul liber al arcului cu memoria formei se deplasează între cele două puncte A și B, cursa actuatorului fiind diferența dintre δ_A și δ_M (rel.2.9). Se adoptă indicele arcului C (între 4 și 10) și se calculează factorul de corecție Wahl, cu relația 4 sau cu relația:

$$k=C+0,2/C-1 \quad (2.12)$$

Din relația (3) se deduce expresia generală a forței dezvoltate de un arc elicoidal:

$$F=\pi d^2 \tau / 8kC \quad (2.13)$$

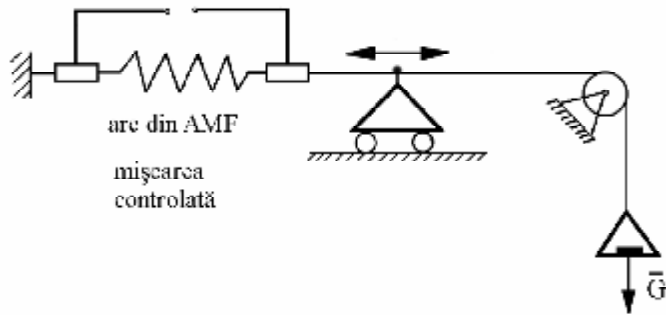
Din relația anterioară a forței ce generează deformația arcului în stare austenitică (unde $\tau=\tau_m$) se deduce diametrul **d** al firului și:

$$d= \sqrt{\frac{8 \cdot K \cdot c \cdot F}{p \cdot t_A}} \quad (2.14)$$

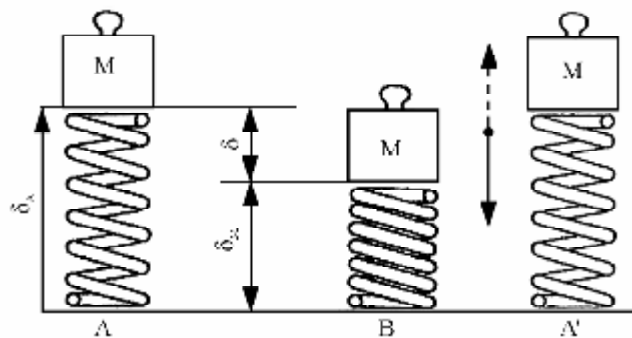
Se calculează diametrul mediu al arcului **D** utilizând relația (2.6), apoi utilizând relația deformației unui arc elicoidal convențional și considerând această relație pentru arcul din AMF în fază martensitică și austenitică se obțin deformațiile δ_M și δ_A :

$$\delta= \frac{\pi \cdot D^2 \cdot n}{d} \frac{\tau}{G} = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot n}{d} \gamma \dots\dots \quad (2.15)$$

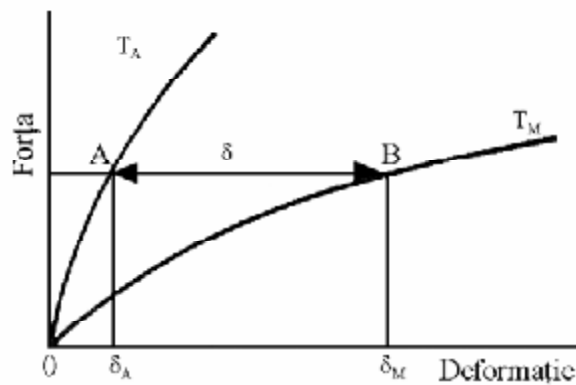
$$\delta_{M=} \frac{p \cdot D^2 \cdot n}{d} g_M \quad \delta_{A=} \frac{p \cdot D^2 \cdot n}{d} g_A \quad (2.16)$$



a)



b)



c)

Figura 2.5. Schema de principiu a unui actuator cu forță de revenire constantă: a) cu arc de tracțiune; b) cu arc de compresie; c) variația forței în funcție de deformația arcului în stare martensitică și austenitică,[150,159]

Înlocuind cele două valori în relația, $\delta = \delta_M - \delta_A$, se deduce numărul de spire active al arcului din AMF:

$$n = \frac{(d_M - d_A)d}{p \cdot D^2 (g_M - g_A)} = \frac{d \cdot d}{p \cdot D^2 (g_M - g_A)} \quad (2.17)$$

Constantele arcului aflat în fază austenitică (C_A) este diferit de cel în fază martensitică (C_M) și se calculează cu relațiile:

$$C_A = \frac{G_A \cdot d^4}{8 \cdot n \cdot D^3} \quad C_M = \frac{G_M \cdot d^4}{8 \cdot n \cdot D^3} \quad (2.18)$$

Forța minimă de revenire ce deformează arcul în fază martensitică cu valoarea δ_M poate fi exprimată prin relația:

$$F_{\min} = \delta_M C_M \quad (2.19)$$

sau înlocuind C_M din relația (2.18) rezultă:

$$F_{\min} = d_M \cdot \frac{G_M \cdot d^4}{8 \cdot n \cdot D^3} \quad (2.20)$$

Deoarece este dificil de realizat un actuator cu sarcină constantă în practică forța de revenire este de obicei furnizată de un arc convențional care exercită însă o forță crescătoare, [70].

2.1.1.4 Proiectarea actuatorilor cu forță de revenire variabilă

Actuatorii cu forță de revenire variabilă sunt numiți și actuatori cu resort de revenire deoarece revenirea la forma rece este realizată de un resort convențional, confecționat de regulă din oțel.

Figura 2.6. a, ilustrează un actuator în dublu sens, tipic în care un arc AMF și un arc de revenire, sunt dispuse astfel încât se blochează reciproc.

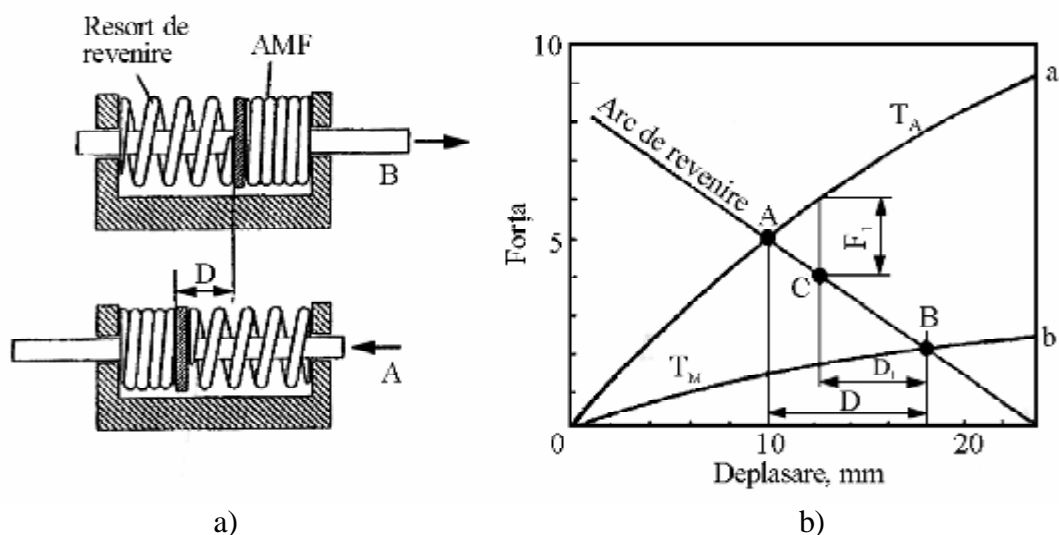


Figura 2.6. Funcționarea unui actuator AMF în două sensuri cu arc elicoidal.
a) schema de principiu; b) diagrama de variație a forței în funcție de deplasare,[159]

Figura 2.6.b, arată relația dintre curbele de variație a forței, în funcție de deplasare, trasate pentru arcul convențional și pentru arcul AMF, aflat în stare austenitică (T_A) și martensitică (T_M). Curba arcului convențional, are pantă opusă față de curbele arcului AMF deoarece cele două arcuri exercită forțe de sens opus.

Distanța D dintre punctele A și B reprezintă cursa maximă a actuatorului ce se realizează prin comprimarea totală și alternativă a celor două resorturi. Forțele exercitate de cele două arcuri devin egale, când curba de deformație a resortului convențional intersectează curba deformației în stare austenitică a arcului AMF în punctul A , iar curba de deformație în stare martensitică în punctul B . Mișcarea în dublu sens este considerată ca o cursă a punctului C , dacă temperatura crește sau scade între aceste două puncte. Dacă actuatorul lucrează împotriva unei forțe externe, cursa se micșorează. De exemplu, dacă o greutate F_1 este aplicată la o temperatură înaltă, deviația se deplasează spre C și cursa este micșorată la valoarea D_1 .

O aplicație tipică a actuatorilor în dublu sens este supapa sau valva termică, a cărei funcționare este sintetizată în schema de principiu din figura 2.7. Se dă un exemplu de calcul pentru o astfel de supapă, având următoarele date inițiale de proiectare:

- diametrul supapei 5mm;
- presiunea fluidului 0,2 Mpa;
- cursa $\delta=3$ mm.

Pentru elementul activ se utilizează un aliaj cu memorie Ti-Ni având caracteristicile mecanice: $\tau_{\max}=150\text{MPa}$; $\gamma_{\max}=1,0\%$; $G_L=7500\text{MPa}$; $G_H = 23000\text{MPa}$. Se adoptă pentru arc elicoidal din AMF indicele , $C=6$.

Forța F exercitată de fluid pe supapa arcului este egală cu produsul dintre presiunea fluidului P și aria supapei.

$$F= P \pi d^2/4=3,927\text{N}.$$

Figura 2.7.b s-au suprapus curbele de variație ale tensiunii de forfecare în funcție de deformația relativă de forfecare , trasate pentru un arc AMF și pentru un arc transversal din oțel inoxidabil.

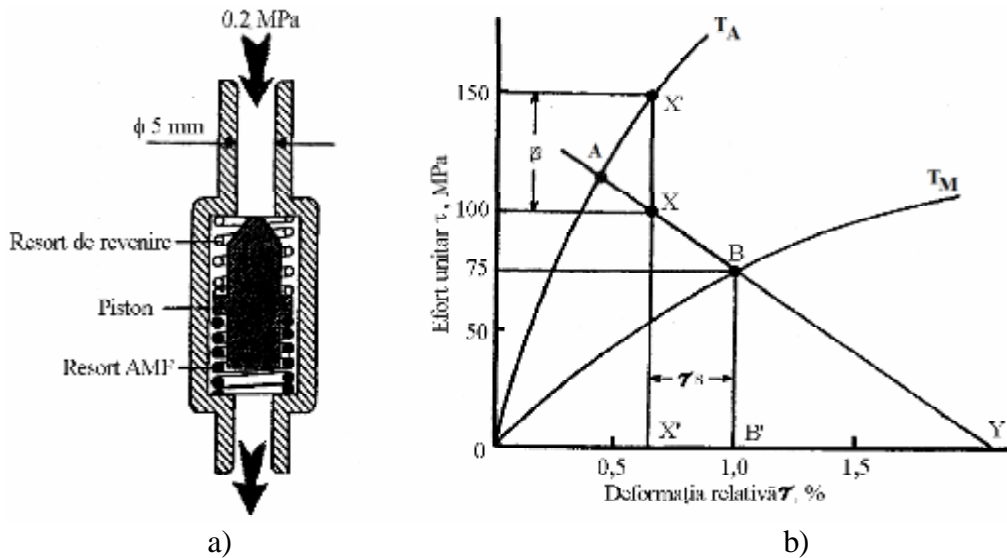


Figura 2.7. Schemă de principiu ce ilustrează funcționarea unei valve termice pe bază de actuator AMF cu resort de revenire: a) secțiune transversală a valvei. b) curbele de variație a efortului unitar de forfecare în funcție de deformația relativă de forfecare, pentru un element AMF Ti-Ni (T_M, T_A) și pentru un arc elicoidal din oțel inoxidabil,[159]

Curba arcului de revenire din oțel, trebuie să intersecteze curba tensiunii de forfecare a arcului AMF în stare martensitică, în punctul corespunzător valorii lui γ_{\max} impus inițial, care în exemplul prezentat este de 1%. În graficul din fig. 2.7. b, s-a trasat dreaptă verticală $X-X'$ pentru a calcula parametrii de funcționare ai actuatorului. Pentru a obține un actuator cu deplasare mare și forță mică dreapta

X'-X" trebuie poziționată în apropierea punctului A iar pentru a obține forță mare și deformație mică aceasta este poziționată în apropierea punctului B.

În acest exemplu deformația la temperatură înaltă, γ_A are mărimea segmentului OX" și anume 0,65 % și solicitarea τ_S are mărimea segmentului XX cu valoarea de 50 MPa. Rezultă deformația de forfecare:

$$\gamma_A = 1,0 - 0,65 = 0,35 \%$$

Deformația γ_A corespunde unei curse impuse, S, de 3mm și unei forțe F.

Utilizând relațiile (2.12 și 2.14) se calculează constanta arcului k, diametrul firului d, diametrul mediu D și numărul de spire active n mărimi caracteristice elementului activ din AMF:

$$k = (4 \times 6 - 1) / (4 \times 6 - 4) + 0,615 / 6 = 1,2525$$

$$d = \sqrt{\frac{8FCk}{pt}} = \sqrt{\frac{8 \times 3,927 \times 6 \times 1,2525}{3,1416 \times 50}} = 1,226 \text{ mm}$$

Diametrul mediu al arcului este:

$$D = Cd = 6 \times 1,2 = 7,2 \text{ mm}$$

Numărul de spirale active:

$$n = \frac{Sd}{pg_s D^2} = 3 \times 1,2 / (3,1416 \times 0,0035 \times 7,2) = 6,315$$

Au rezultat următoarele dimensiuni ale arcului elicoidal din AMF:

d=1,2 mm; D= 7,2mm, n= 6,3 spire active.

Următorul pas constă în calcularea dimensiunilor arcului de revenire.

Luând în considerare variația lineară a tensiunii τ funcție de γ , a arcului de revenire, atunci deformația maximă de forfecare a arcului de revenire (X"Y=0,0145) poate fi considerată deplasarea maximă a arcului:

$$\delta_{\max} = \frac{S_x X'' Y}{b' X''} = 3 \times 0,145 / 0,035 = 12,42 \text{ mm}$$

Tensiunea maximă $XX'' = 100$ MPa poate fi considerată ca fiind forța maximă generată de arcul de revenire:

$$F_{\max} = \frac{F \cdot X' \cdot X''}{XX'} = 3,927 \times 100 / 50 = 7,85 \text{ N}$$

Constanta arcului elicoidal este :

$$K = \frac{F_{\max}}{d_{\max}} = \frac{7,85}{12,42} = 0,632 \text{ N/mm}$$

Oțelul inoxidabil adoptat al arcului de revenire are un modul de forfecare $G = 67570$ MPa și o tensiune de forfecare maximă $\tau_{\max} = 340$ MPa. Locașul de poziționare al arcului în corpul supapei este impus de 8 mm de unde rezultă că putem utiliza un arc de revenire cu diametrul de 8 mm. Se adoptă constanta arcului $K = 1,2$ N/mm. Înlocuind aceste valori în ecuația 2.3 putem calcula diametrul firului:

$$d = \sqrt[3]{\frac{8F_{\max} Dk}{\pi t}} = \sqrt[3]{\frac{8 \times 7,35 \times 8 \times 1,2}{3,1416 \times 340}} = 0,82 \text{ mm}$$

Numărul de spire active:

$$n = \frac{Gd^4 d_{\max}}{8F_{\max} D^3} = \frac{67570 \times 0,8^4 \times 12,42}{8 \times 7,85 \times 8^3} = 10,69 \text{ spire}$$

Au rezultat următoarele caracteristici ale arcului de revenire: diametrul firului $d = 0,8$ mm, media diametrului $D = 8,0$, spirea active: $n = 10,7$. Funcționarea actuatorului este influențată în mod direct de constanta arcului de revenire, aceasta putând modifica temperatura de răspuns, forța activă și histerezisul.

În figura 2.8. a, este prezentată variația forței în funcție de deplasare pentru doi actuatori cu arc de revenire cu rigiditate diferită (constantă arcului A are valoare mai mare decât constanta arcului B). Se observă că utilizând un arc mai rigid se reduce considerabil deplasarea proporțional cu mărimea tensiunii. Această scădere a cursei în funcție de rigiditatea arcului de revenire este prezentată în figura 2.8. b. După cum se observă în figură, este util ca la proiectarea actuatorilor să se urmărească obținerea unei constante cât mai mici a arcului de revenire.

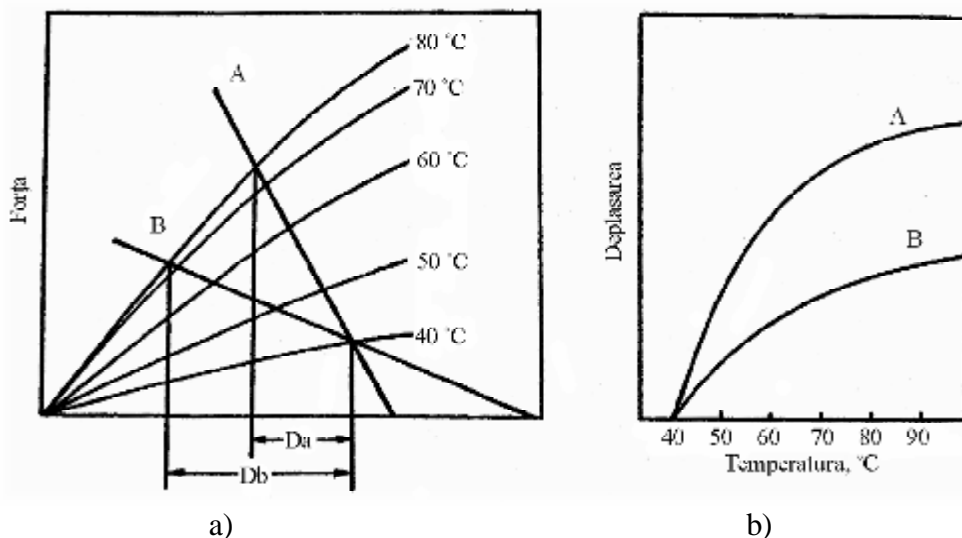


Figura 2.8 Influența rigidității arcului de revenire asupra deplasării unui actuator AMF. a) variația deplasării în funcție de forță pentru două arcuri cu rigidități diferite; b) variația deplasării în funcție de temperatură pentru arcurile A și B utilizate,[159]

Deși temperatura de funcționare a unui actuator AMF poate fi modificată prin schimbarea compoziției și parametrilor de procesare a aliajului cu memorie utilizat, același efect se poate obține și modificând forța generată de arcul de revenire, [71]. Figura 2.9 .a, ilustrează modalitatea de control a temperaturii de acționare utilizând o forță de revenire variabilă.

Forța de revenire poate fi ajustată cu ajutorul unui șurub de reglaj care modifică lungimea arcului de revenire și implicit forța ce o dezvoltă (figura 2.9. a). În figura 2.9. b, observăm efectul majorării forței de revenire asupra punctelor caracteristice de transformare ale arcului AMF. Linia verticală L indică limita deplasării actuatorului. Deoarece comprimarea arcului de revenire crește de la A la B și de la B la C, forța arcului de revenire crește proporțional și curbele de variație a deplasării în funcție de temperatură se deplasează spre temperaturi mai mari. De aici rezultă că o dată cu creșterea pretenționării arcului de revenire temperatura de funcționare a actuatorului va crește. Deoarece nu sunt posibile deplasările în dreapta punctului L în zona curbelor trasate cu linia întreruptă rezultă că există și o limitare a tensiunii de forfecare a actuatorului din AMF, aceasta fiind o condiție tipică impusă la proiectare.

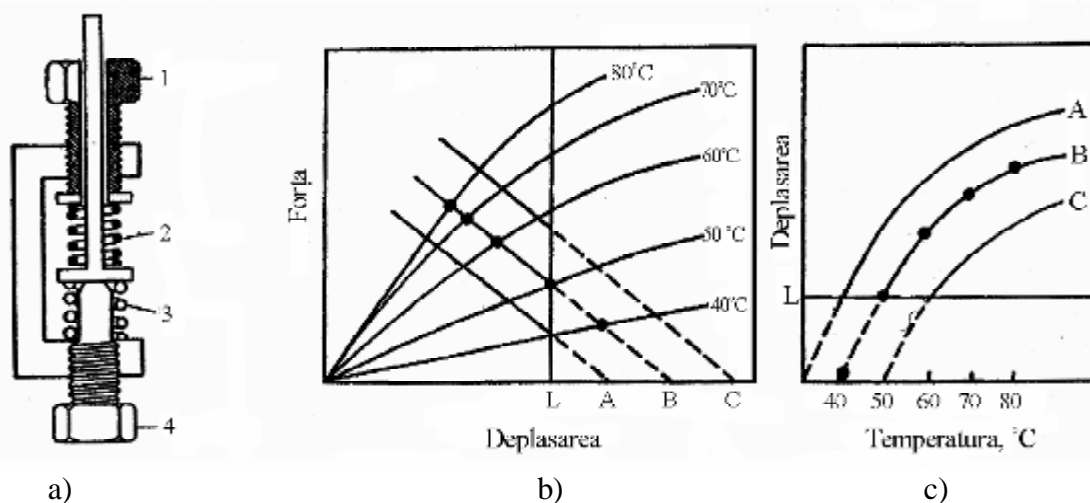


Figura 2.9. Controlul temperaturii de funcționare a unui actuator în dublu sens utilizând forțe de revenire variabile. a) un actuator în dublu sens cu forța de revenire ajustabilă (1- șurub de ajustare, 2 - arc de revenire, 3 - arc AMF, 4 - șurub de limitare); b) efectul majorării forței de revenire asupra punctelor caracteristice de transformare ale arcului AMF; c) variația deplasării actuatorului în funcție de temperatură – linia orizontală L indică limita deplasării[159]

Temperatura de funcționare a unui actuator poate fi modificată ajustând șurubul 1, de asemenea această temperatură poate fi ajustată acționând șurubul limitator 4. Dacă șurubul 1 este strâns atunci temperatura crește la o forță și deplasare stabilită. Adesea una din ajustări se face de obicei de către producător iar cealaltă constituie un reglaj al temperaturii disponibil utilizatorului.

2.1.1.5 Proiectarea actuatorilor diferențiali cu resorturi din AMF

Dacă în loc de arcul de revenire din oțel se utilizează un arc de revenire din aliaj cu memoria forme obținem un actuator diferențial. Acest tip de actuator este considerat diferențial simetric atunci când cele două arcuri sunt identice din punct de vedere al compoziției și al forme geometrice și au caracteristici specifice funcțional identice. Dacă cele două arcuri AMF sunt diferite, din punct de vedere al forței dezvoltate pe parcursul efectului de memorie atunci actuatorul este numit diferențial asimetric.

Actuatorii diferențiali simetrici permit un control al deplasărilor și al forțelor în ambele direcții. În figura 2.10 este prezentat schematic un actuator diferențial simetric, a cărui construcție implică utilizarea a două arcuri din aliaj cu memoria forme care asigură forțe de revenire identice ce acționează în mod alternativ.

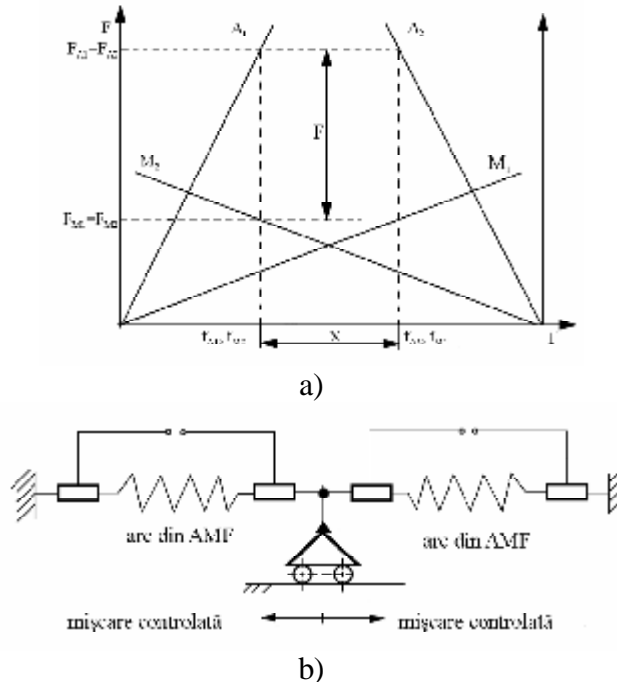


Figura 2.10. Schemă de principiu a unui actuator diferențial cu elemente active din AMF a) schemă constructivă b) variația forței în funcție de deplasare pentru cele două elemente active aflate în stare austenitică (A_1A_2) și în stare martensitică (M_1M_2), [150]

Dacă se presupun cunoscute mărimile: G_M , G_A , τ_A , γ_M și se impune forța dezvoltată de actuator F și cursa δ a acestuia rezultă următorul algoritm de calcul:

- se adoptă indicele C al arcurilor și se calculează factorul de corecție (constanta K) din relația (2.4);
- se calculează deformația relativă de forfecare γ_A și tensiunea de forfecare corespunzătoare fazei martensitice τ_M utilizând relația (2.5).
- se calculează diametrul firului arcului din AMF cu relația:

$$d = \sqrt{\frac{8 \cdot F \cdot C \cdot k}{p \cdot (t_A - t_M)}} \quad (2.21)$$

- se calculează diametrul mediu al arcului și numărul de spire active:

$$D=Cd$$

$$n=\frac{d \cdot d}{p \cdot (g_M - g_A) \cdot D^2} \quad (2.22)$$

- utilizând valorile constantelor C_M și C_A (calculate cu relația.2.18) deformația arcului în stare austenitică se calculează cu relația:

$$d_A = \frac{F + d \cdot C_M}{C_A + C_M} \quad (2.23)$$

Rezultă deformația arcului în stare martensitică, δ_M , forța dezvoltată de arc în stare austenitică, F_A și forța dezvoltată de arc în stare martensitică, F_M :

$$\delta_M = \delta_A + \delta \quad (2.24)$$

$$F_A = \delta_A C_A \quad (2.25)$$

$$F_M = \delta_M C_M \quad (2.26)$$

Actuatorii diferențiali asimetrici, sunt construiți utilizând arcuri elicoidale din aliaje cu memoria formei identice dar cu geometrie diferită fapt ce conduce la generarea unor forțe diferite în cele două sensuri de mișcare. În figura 2.11 este prezentată variația forței în funcție de deplasare a celor două elemente active ce compun acest tip de actuator în stare austenitică (A_1A_2) și martensitică (M_1M_2).

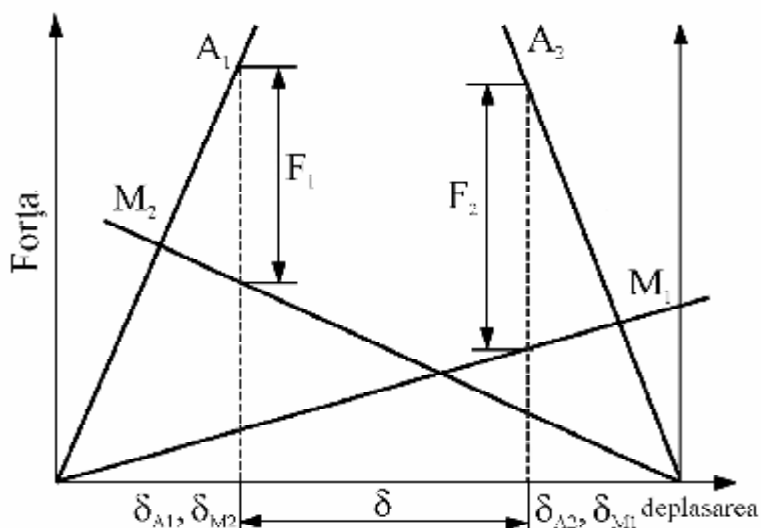


Figura 2.11. Caracteristicile celor două elemente active din construcția actuatorului asimetric aflate în stare austenitică (A₁A₂) și martensitică (M₁M₂),[150].

Considerând impuse în condițiile inițiale forțele dezvoltate de actuator în cele două sensuri respectiv F_1 și F_2 și cursa δ , se calculează diametrele firelor celor două arcuri AMF, d_1 și d_2 și numărul de spire active n_1 și n_2 .

Forțele F_1 și F_2 au expresiile:

$$F_1 = F_{A1} - F_{M2} \quad (2.27)$$

$$F_2 = F_{A2} - F_{M1} \quad (2.28)$$

Din relația 2.21 rezultă diametrele firelor d_1 și d_2 :

$$d_1 = \sqrt{\frac{F_1 + F_2 \frac{\tau_M}{\tau_A}}{\frac{\pi \cdot \tau_A}{8 \cdot k_1 \cdot C_1} - \frac{\pi \cdot \tau^2 \cdot M}{8 \cdot k_1 \cdot C_1}}} \quad (2.29)$$

$$d_2 = \sqrt{\frac{8 \cdot k_2 \cdot C_2 \left(F_2 + \frac{p \cdot d_1^2 \cdot t_M}{8 \cdot k_1 \cdot C_1} \right)}{p \cdot t_A}} \quad (2.30)$$

Cunoscând diametrele firelor d_1 și d_2 se calculează diametrele medii corespunzătoare D_1 și D_2 . Înlocuind în relația de calcul pentru n rezultă:

$$n_1 = \frac{d_1 \cdot d}{p \cdot D_1^2 (g_A - g_M)} \quad (2.31)$$

$$n_2 = \frac{d_2 \cdot d}{p \cdot D_2^2 (g_A - g_M)} \quad (2.32)$$

2.1.1.6. Proiectarea actuatorilor cu elemente active de tip fir, [150]

În acest caz sunt cunoscute următoarele date inițiale de proiectare: d – diametrul firului, ε_r – deformația recuperabilă prin efect de memoria formei exprimat în procente din lungimea inițială a firului, N – numărul de elemente active din construcția actuatorului, σ_{\max} – tensiunea maximă la revenirea în forma caldă, σ_{ad} – tensiunea limită admisibilă la revenirea în formă rece, pentru a nu degrada efectul de memorie, σ_M – tensiunea de deformare a firului în stare martensitică, σ_r – rezistența admisibilă la rupere a firului, R_1 – rezistența electrică liniară a firului din aliaj cu memorie.

Proiectarea presupune parcurgerea următorului algoritm de calcul:

- calculul deformației de revenire la forma rece, Δl :

$$\Delta l = \varepsilon_r \cdot l \quad (2.33)$$

unde l reprezintă lungimea inițială a firului

- calculul forței maxime dezvoltate prin efect de memorie la revenirea la forma caldă:

$$F_M = \sigma_{\max} \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (2.34)$$

- calculul forței admisibile, suportată de element pentru a nu degrada efectul de memorie, la revenirea la forma caldă:

$$F_{ad} = S_{ad} \frac{p \cdot d^2}{4} \quad (2.35)$$

- calculul forței necesare pentru deformarea firului în fază martensitică este:

$$F_D = S_M \frac{p \cdot d^2}{4} \quad (2.36)$$

În cazul legării mai multor fire în paralel, cursa actuatorului este $\delta = \Delta l$ iar în cazul legării în serie $\delta = N \Delta l$

Forța totală de tracțiune admisibilă este în cazul legării firelor în serie:

$$F_t = S_{ad} \frac{p \cdot d^2}{4} \quad (2.37)$$

iar pentru cazul legării firelor în paralel:

$$F_t = F_{ad} = N S_{ad} \frac{p \cdot d^2}{4} \quad (2.38)$$

Pentru actuatorii încălziți rezistiv pe lângă caracteristicile dimensionale este necesar să fie proiectați și alți parametri cum ar fi viteza de încălzire și răcire a elementelor active în vederea optimizării funcționării actuatorului.

2.1.2 Actuatori termici cu memoria formei

2.1.2.1. Aplicații ale actuatorilor termici la dispozitive de tip valvă

Există numeroase aplicații industriale ale actuatorilor cu memoria formei, cum ar fi: vane reglatoare de debit în funcție de temperatura fluidului, vane de protecție pentru dușuri care închid apa dacă temperatura este prea ridicată (fig.2.12) [16], vane anti foc [91], dispozitive de reglare automată în instalațiile de condiționare a aerului [92], termomarcatoare pentru sistemele de refrigerare ce înregistrează creșterile nepermise de temperatură (păstrarea alimentelor sau medicamentelor) [93] și diverse activatoare termice utilizate la construcția autovehiculelor.

Vana din figura 2.12 se montează în interiorul dușurilor și permite întreruperea circuitului apei aflate la o temperatură prea mare ce ar putea crea leziuni pielii. Principiul de funcționare al acestei supape se poate ușor deduce din figura 2.12, unde este reprezentată poziție deschis a valvei când temperatura apei

nu atinge valori periculoase. Dacă temperatura crește peste limita proiectată arcul elicoidal 2 dezvoltă forță prin efect de memorie, comprimă arcul de revenire 1 și deplasează corpul 4 spre orificiul de ieșire a apei închizându-l. Gradul de precomprimare a arcului elicoidal de revenire 1 este reglat prin intermediul unui șurub ce traversează interiorul acestui arc după cum se observă din figura 2.12. În exploatare această vană suportă o presiune de 1,7 - 5,5 Barr, o temperatură de 49-71 °C, un debit de apă de 4-20 litri/minut și închide circuitul într-un timp mai scurt de 1 secundă de la creșterea temperaturii peste limita impusă.[142, 16].

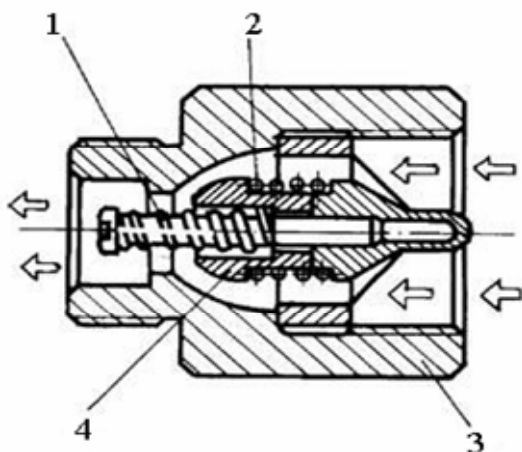


Fig.2.12. Vană de protecție la apă fierbinte: 1- arc de revenire; 2- arc din AMF; 3- carcasă metalică protejată anticoroziv; 4- corp din alamă cromată [16]



Fig.2.13. Vană de amestec pentru reglarea temperaturii apei: a - fotografie; b - schema ce ilustrează principiul de funcționare.

Figura 2.13 prezintă un robinet controlat termostatic care amestecă apa caldă și rece și o furnizează la o temperatură controlată. Principiul de operare al supapei de amestec termostatic este ilustrat în figura 2.13 b. Un arc AMF opus cu un arc de revenire ajustabil este expus fluxului de apă caldă și rece. Când temperatura apei este prea mare arcul AMF împinge mosorul spre dreapta

restricționând fluxul de apă fierbinte, scăzând temperatura acesteia. Mișcarea inversă se produce când apa este prea rece. Temperatura apei furnizate este ajustată de butonul de control care modifică compresia arcului de revenire.

2.1.2.2 Realizarea și testarea unui actuator termic pentru controlul temperaturii motoarelor cu ardere internă [151]

În continuare sunt prezentate unele cercetări efectuate la Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor din cadrul Universității tehnice din Iași în scopul obținerii unui actuator din aliaj cu memoria formei, pentru controlul temperaturii motoarelor cu ardere internă.

S-a urmărit obținerea unor aliaje cu puncte critice de transformare mai ridicate și anume în domeniul de temperaturi 60-100°C, domeniul în care se încadrează funcționarea unor termostate auto uzuale. În cele ce urmează se va da un exemplu privind testarea aliajului cu temperaturile critice cele mai ridicate.

Pentru aprecierea și testarea efectului de memorie a formei și determinarea punctelor critice de transformare s-a utilizat analiza dilatometrică, utilizând un dilatometru diferențial marca Bauartt Weiss - prezentat în Fig.2.14. - echipat cu un inductor x-y tip Hewlett-Packard și adaptat pentru testarea epruvetelor de dimensiuni mari. A fost necesară această adaptare deoarece pentru evidențierea și aprecierea cât mai precisă a efectului de memorie, pentru o asemenea aplicație, se impun mai întâi deformații pe mașina de încercat la tracțiune și epruvetele neproporționale de dimensiuni foarte mici creează anumite dificultăți tehnice de măsurare și în plus afectează precizia măsurătorilor.



Figura 2.14. Dilatometru diferențial adaptat pentru testarea probelor cu dimensiuni mari, supuse la tracțiune [151].

Probe din aliajul experimental destinat confecționării elementului cu memorie a termostatului au fost supuse mai întâi la tracțiune până la o valoare a deformației aproximativ identică cu cea a deformației maxime a materialului în timpul funcționării termostatului.

Deformația maximă Δl este de 0.25 mm, ceea ce corespunde cu o deformație maximă relativă $\epsilon=0.5\%$. În figura 2.15. este prezentată curba de încărcare a aliajului experimental Cu-18Zn-7.85Al. După solicitarea la tracțiune proba din aliajul experimental a suferit o deformație permanentă $\Delta l = 0.26\text{mm}$ corespunzătoare unei valori a deformației relative $\epsilon=0.53\%$.

Caracterul pseudo-elastic al solicitării s-a păstrat existând proporționalitate între tensiune și deformație și revenirea elastică fiind neliniară. În continuare materialul a fost supus analizei dilatometrice pentru a pune în evidență efectul de memorie a formei în procesul de încălzire și a determina dacă deformația plastică remanentă este recuperată în totalitate.

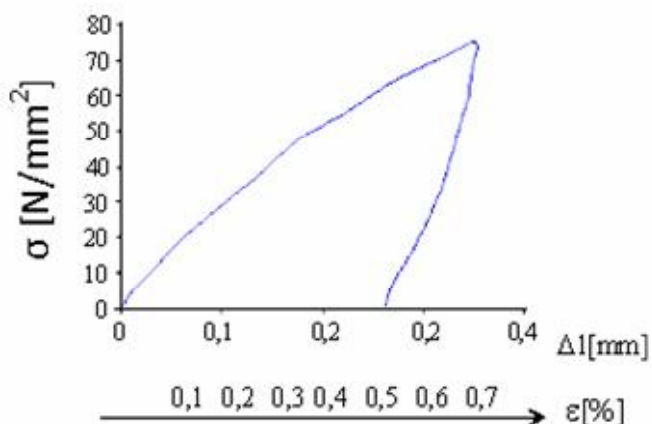


Fig. 2.15. Curba de încărcare-descărcare a aliajului experimental Cu-18Zn-7,85Al %.

În figura 2.16. este dată curba dilatometrică înregistrată la încălzire după solicitarea la tracțiune. Din analiza diagramei rezultă că proba se contractă la creșterea temperaturii, de la temperatura mediului ambiant până la $T=160^{\circ}\text{C}$, contractia este cauzată de efectul de memorie a formei.

Deformația plastică recuperată prin EMF are valoarea $\Delta l = 0.26\text{mm}$ după cum se observă din compararea celor două diagrame din figura 2.15 și respectiv figura 2.16, fapt ce ilustrează revenirea perfectă la forma inițială prin efect simplu de memoria formei.

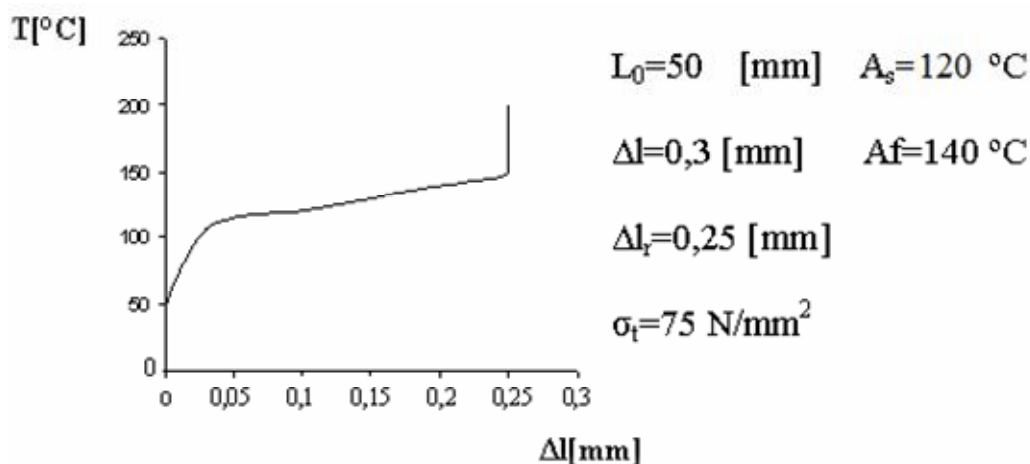


Fig.2.16. Curba dilatometrică a aliajului experimental Cu-18Zn-7.85Al %m ilustrând comportamentul simplu de memorie la încălzire [151,160].

Pentru a determina posibilitatea obținerii efectului dublu de memoria formeii s-a trasat curba dilatometrică în cazul unui ciclu complet de încălzire și răcire prezentată în figura 2.17.

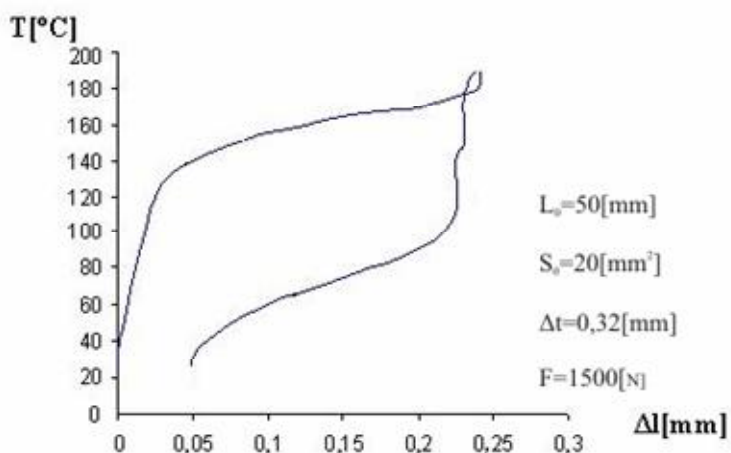
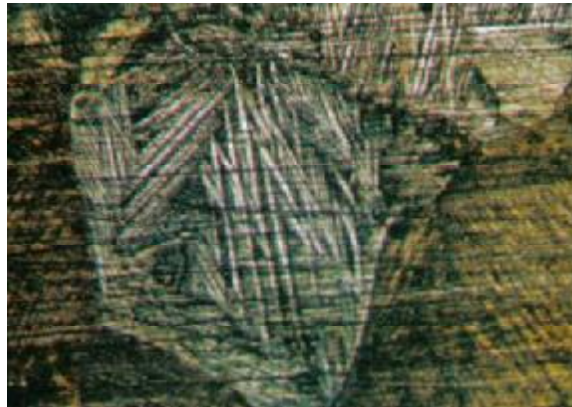


Fig. 2.17. Curba dilatometrică în cazul unui ciclu complet de încălzire și răcire a aliajului Cu-18Zn-7.85Al %m, ilustrând prezența efectului de memorie în dublu sens [160].

Se observă încă de la primul ciclu de educare prezența efectului dublu de memorie cu o recuperare aproape completă a formeii reci, deformația remanentă fiind mai mică de 0.08 mm. Din diagramă poate fi apreciată și valoarea histerezisului de transformare care este de aproximativ 40°C.

Se trage practic concluzia că acest aliaj poate fi utilizat și pentru o aplicație ce necesită efect în dublu sens în cazul acesta fiind necesar un tratament termomecanic de educare. La construcția unui termostat auto un aliaj ce prezintă efect dublu de memorie încă de la primul ciclu de educare oferă certitudinea unei funcționări stabile cu histerezis redus, dar punctele critice sunt prea mari depășind intervalul de control al temperaturii agentului de răcire. Pentru micșorarea punctelor critice s-a recurs la mărirea concentrației de Zn a aliajului cu memorie. În continuare sunt prezentate câteva aspecte microstructurale ale unui aliaje cu memorie 74Cu-20Zn-6Al elaborat în acest scop. În fig. 2.18 a,b,c, sunt date microstructurile aliajului 74Cu-20Zn-6Al, în următoarele condiții de obținere: fig. 2.18 a) - structura aliajului după turnare și solidificare în forma metalică destinată obținerii elementului de acționare; fig. 2.18 b) - structura aliajului turnat sub formă de epruvetă destinată analizei dilatometrice (secțiune transversală prin epruvetă); în figura 2.18. c) este prezentată structura aliajului 74Cu-20Zn-6Al, în stare forjată urmată de călire la temperatura de 800°C în apă.



a)



b)



c)

Fig. 2.18. Microstructura aliajului experimental 74Cu-20Zn-6Al (atac clorură ferică x 600): a) aliajul AMF obținut prin turnare în forma metalică din cupru b) zona din epruveta pentru analiza dilatometrică-stare turnată în forma metalică din fontă c) zona din epruvetă pentru analiza dilatometrică-stare forjată și calită în apă de la 800°C.

Cele trei micrografii ilustrează microstructuri aproape identice cu grăunți poligonali cu dimensiuni cuprinse între 60-100 μm și martensita de călire β_2 cu morfologie tip diamant.

Stabilirea structurii în condiții de modificare a parametrilor tehnologici a fost un criteriu în plus pe lângă cel legat de punctele critice de transfer mare, ce a determinat alegerea aliajului 74Cu-20Zn-6Al pentru cercetări ulterioare și definitivarea tehnologiei de fabricație a elementului cu memoria forme.

În figura 2.19. este ilustrată microstructura aliajului 74Cu-20Zn-6Al a)- în stare omogenizată la 820°C și b)-în stare călită de la 850°C.

Starea recoaptă prezintă o structură monofazică cu graunți poligonali de soluție solidă α iar starea calită faza α cu morfologie lamelară în imagine de culoare deschisa austenita β_2 de culoare închisă, limitele de grăunți sunt bogate în soluția solidă α .

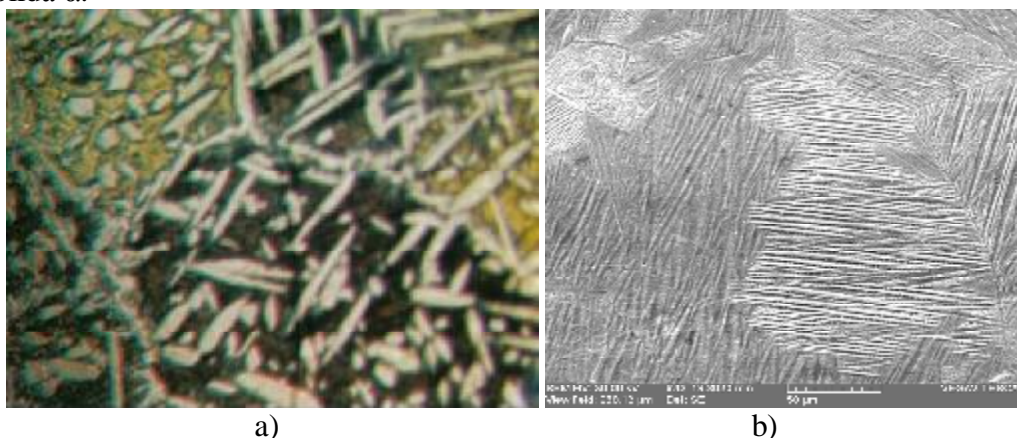


Fig. 2.19 Microstructura aliajului 74Cu-20Zn-6Al (atac clorură ferică):
a)micrografie optică a aliajului recoapt la 820°C b) micrografie SEM a aliajului laminat la cald și călit în apă de la 850 °C

Termostatele auto sunt produse atât de marile companii care fabrică autovehicule cât și de fabricanții de componente auto.

Formele constructive cât și principiul de funcționare sunt relativ asemănătoare indiferent de firma producătoare, diferențe existând în ceea ce privește materialele pentru capsula termosensibilă, domeniul de temperaturi, precizia temperaturilor, cursa maximă, timpii de răspuns, debitul maxim, numărul de cicluri de funcționare și alți parametrii funcționali.

Construirea unui termostat ce se bazează pe un principiu fundamental diferit față de cele menționate constituie o problemă dificilă în ceea ce privește proiectarea cu atât mai mult cu cât trebuie să se aibă în vedere două condiții severe

și anume: preț de cost mai scăzut și înlocuirea termostatalui clasic fără modificări sau adaptări la autoturism.

Din aceste considerente a fost necesar să se elaboreze metode noi de investigație a unor proprietăți și parametri funcționali cât și să se conceapă și să se realizeze aparatură și instalații speciale destinate aplicării metodelor respective.

Termostatul modernizat a fost proiectat având drept criteriu în primul rând eliminarea dezavantajelor termostatelor clasice. Înlocuirea termostatelor clasice cu termostatul ce face obiectul prezentului studiu a impus însă să se țină seama la proiectare și de formele și dimensiunile de gabarit și montaj ale termostatelor clasice.

S-a impus deci ca o condiție proiectarea termostatalui modernizat astfel încât înlocuirea celor clasice să nu necesite modificări cu privire la locul de amplasare.

Analizând termostatele clasice din punct de vedere constructiv acestea pot fi clasificate în două tipuri:

Termostat cu membrană ondulată: ce funcționează pe principiul evaporării unor lichide speciale conținute într-o membrană ondulată metalică. Când temperatura are nivelul dorit, membrana se dilată, deschizând astfel supapa.

Termostat cu ceară: a cărui principiu de funcționare este ilustrat în figura 2.20, bazate pe proprietățile unor ceruri speciale care au un coeficient mare de dilatare. Aceste termostate au o diafragmă din cauciuc inclusă în ceară și o tijă mobilă. Ceara este închisă într-o capsulă metalică aflată în contact cu apa. Când ceara este rece, valva este închisă, împiedicând scurgerea apei în radiator. Când se încălzește, ceara se dilată împingând tija care deschide valva și un arc închide valva când ceara se răcește. Acesta este cel mai des întâlnit tip de termostat și este cel mai folosit la motoarele cu combustie internă.

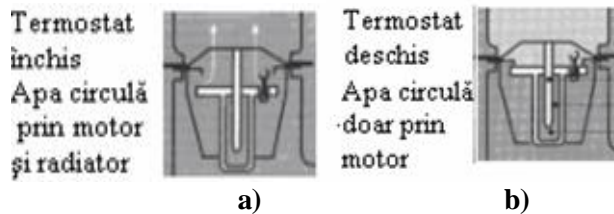


Fig.2.20. Cele două stări de funcționare ale termostatalui.

Forma constructivă a acestor termostate este prezentată în figura 2.21.



Fig.2.21 Forme constructive pentru termostate clasice auto.

Se observă că aceste termostate sunt compuse dintr-o carcasă cu o suprafață cilindrică de etanșare în interiorul căreia sunt poziționate toate elementele de acționare ale termostatului. Este necesar deci să se păstreze în construcția noului termostat aceeași formă constructivă de carcasă care să conțină în primul rând suprafața cilindrică de etanșare care va avea diametrul în funcție de tipul termostatului înlocuit.

Elementul cu memorie va trebui poziționat în interiorul acestei carcase astfel încât să permită deschiderea și închiderea secțiunii de trecere dimensionată de asemenea în corelație cu termostatele ce sunt înlocuite.

Formele constructive ale termostatelor cu elemente de memoria formei existente sunt în principiu complicate nepermițând o adaptare convenabilă în vederea înlocuirii termostatelor auto clasice. Forma constructivă complicată rezultă din utilizarea unor elemente cu memoria formei sub formă de arc elicoidal și a unor elemente pentru revenirea la forma rece cu aceeași formă geometrică, după cum se observă din cele două exemple date în figurile 2.20. și 2.21. În plus aceste termostate conțin elemente mecanice de etanșare aflate în mișcare relativă în timpul funcționării, existând posibilitatea blocării lor în timpul funcționării datorită vibrațiilor sau depunerilor provenite din lichidul de răcire.

Problema a fost rezolvată prin înlocuirea turnării gravitaționale cu o turnare cu modele ușor fuzibile sub presiune. Utilizând un astfel de element cu memorie s-a proiectat un termostat a cărui desen este prezentat în figura 2.22.

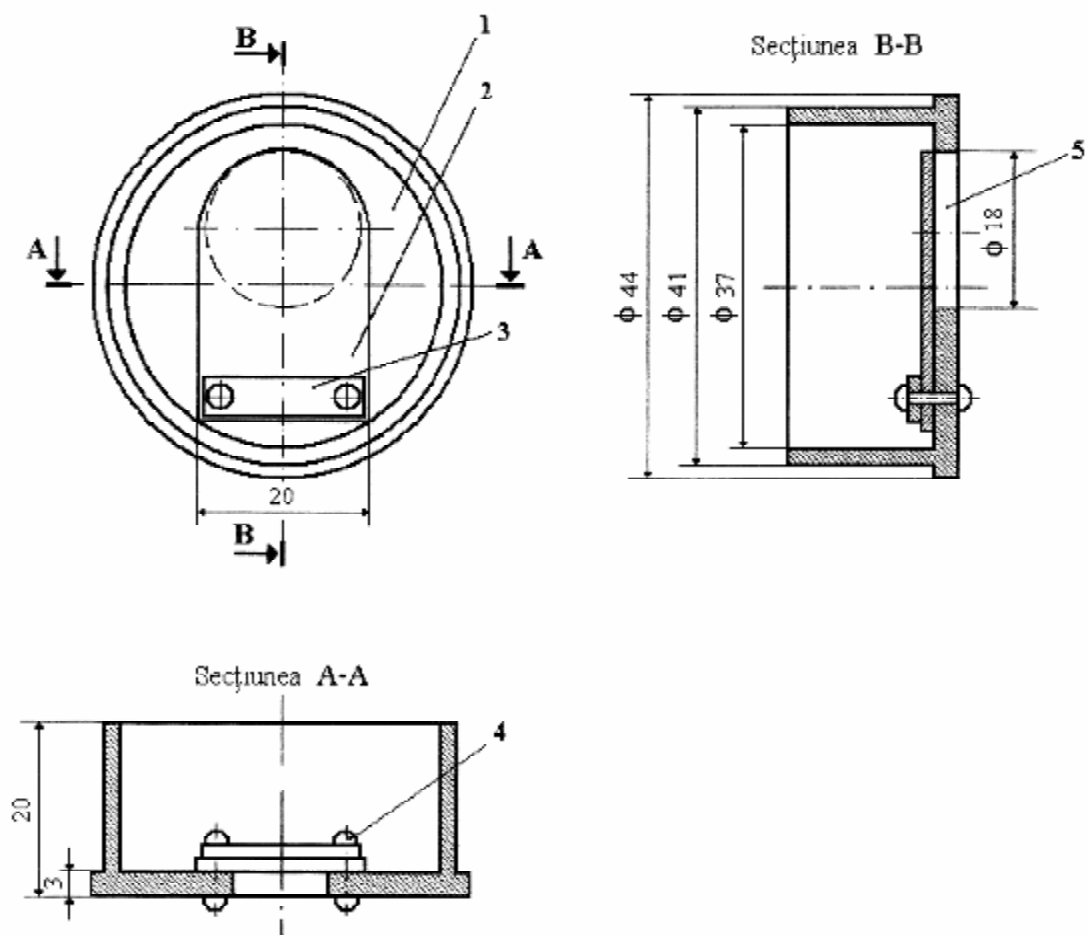


Fig. 2.22. Desenul termostatului cu actuator AMF 1 - capsula termostatului 2- element AMF 3 - bridă de fixare 4 - bolțuri de prindere 5 - orificiu de evacuare[151].

Acest termostat a fost executat în cadrul laboratoarelor de la facultatea de Știința și Ingineria Materialelor din Iași. În figura 2.23., este prezentată fotografia termostatului unde se observă părțile componente ale acestuia. Termostatul este format dintr-un corp din alamă prevăzut cu o secțiune circulară de trecere și elementul cu memorie fixat cu o bridă tot din alamă prin intermediul a două șuruburi M3 de carcasa termostatului.

Carcasa a fost executată prin strunjire dar în cazul unei eventuale producții de serie poate fi executată ușor prin ambutisare datorită configurației simple. Partea cilindrică exterioară a carcasei are același diametru de $\varnothing 44$ cu diametrul unui termostat clasic din producția de serie.

În principiu modificând diametrul carcasi poate fi înlocuit orice termostat auto clasic cu condiția fabricării unor elemente cu memorie care să funcționeze în domeniul de temperaturi impus de constructorul respectivului model de autoturism.

În cadrul prezentei cercetări, după cum s-a precizat, s-a elaborat o gamă diversă de aliaje cu memoria formei din sistemul Cu-Zn-Al, aliaje cu puncte critice de transformare cuprinse într-un domeniu larg de temperaturi fapt ce a oferit posibilitatea efectuării de experimente privind funcționarea acestui termostat într-o plajă de temperaturi cuprinsă între 60-100°C. Acest lucru a fost ușor posibil prin schimbarea lamelei din elementul AMF al termostatului.

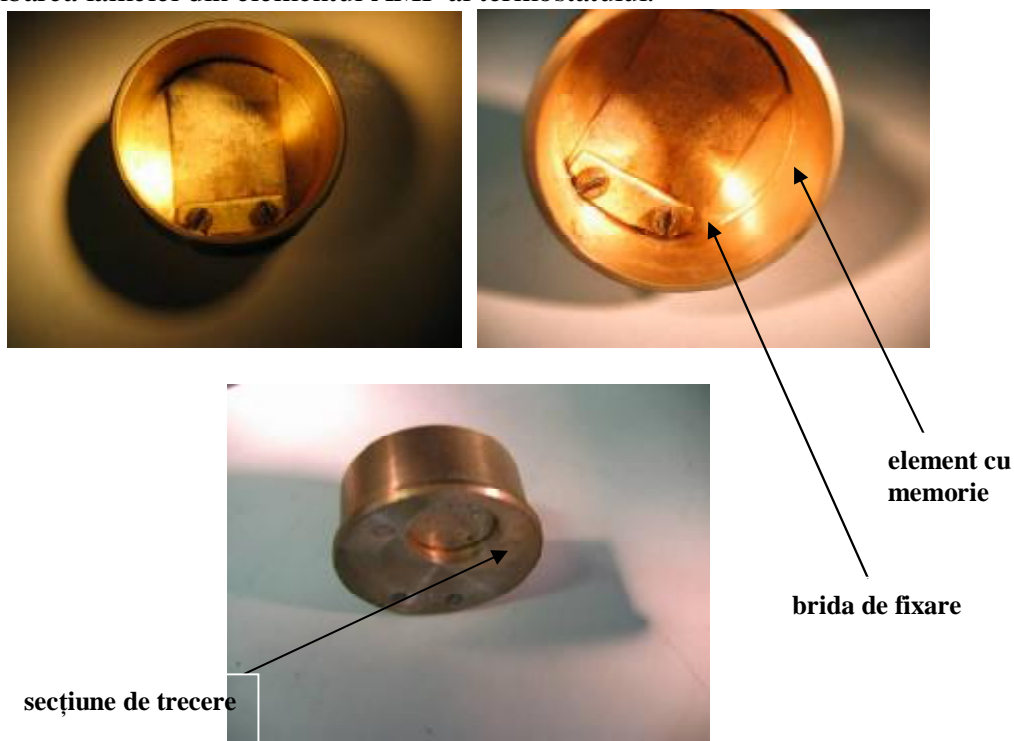


Fig.2.23. Fotografii ilustrând construcția termostatului cu element din A.M.F[151]

Înainte de montarea pe autoturism și testarea în condiții reale de funcționare termostatul a fost supus unor teste de laborator pentru determinarea domeniului de temperaturi și pentru verificarea rezistenței la oboseală.

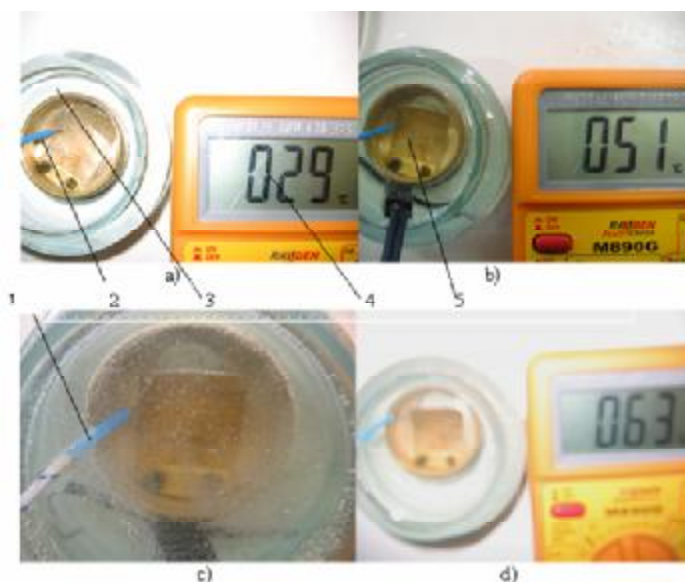


Fig.2.24. Fotografii ilustrând testarea termostatului a) termostat în poziția închis b) poziție intermediară de funcționare c) d) poziții finale ale termostatului. (1.- termocuplu 2- element de încălzire 3-baie cu apă cu temperatură controlabilă 4- traductor de temperatură 5-termostat cu element cu memoria formeii)[151].

În figura 2.24. sunt date imagini secvențiale ce ilustrează patru momente surprinse în timpul testării pe stand. În figura 2.24. a) termostatul este în poziție închis și termocuplul(1) din baia cu temperatură reglabilă (3) sesizează temperatura apei de 29 °C indicată de traductorul(4).

În figura 2.24. b) este surprinsă o poziție intermediară de funcționare observându-se secțiunea de trecere prevăzută în carcasa termostatului, secțiune deschisă de lamela din element cu memoria formeii, care la creșterea temperaturii la valoarea 51 °C (după cum se observă în fotografie de pe afișajul traductorului), se încovoie datorită efectului de memoria formeii.

Fotografiile din figura 2.24. c) și d) ilustrează momentul de deschidere maximă a termostatului când secțiunea de trecere este complet deobturată de lamela din element cu memoria formeii (5) care la temperatura de 63°C înregistrează raza minimă de curbură la deformația de încovoiere produsă prin EMF.

În cele relatate s-a prezentat funcționarea în condiții de laborator a unui termostat construit pentru domeniul de temperaturi 30-63 °C. Înlocuind lamela cu efect de memoria formeii se pot obține termostate cu alte domenii de temperatură cum ar fi 60-90; 83-95; 90-120 °C.

2.1.3 Actuatori electrici cu memoria formei

Actuatorii electrici sunt asemănători constructiv cu actuatorii termici dar utilizează pentru încălzire energia electrică, ce produce creșterea temperaturii în aliajul cu memorie, prin efect Joule. Acești actuatori sunt în general utilizați pentru a efectua un lucru mecanic și nu pentru detecție. Ei sunt o variantă de înlocuire a servo-motoarelor sau dispozitivelor de acționare hidraulice și pneumatice. La construcția lor se utilizează în special AMF Ni-Ti care au o rezistivitate mai mare decât AMF pe bază de cupru și un comportament mai bun la oboseală.

Una din problemele dificile aflate în atenția constructorilor și cercetătorilor este legată de viteza de răspuns a actuatorilor electrici (încălzirea se poate controla prin variația curentului electric dar transferul termic natural sau forțat între resort și mediu exterior creează unele dificultăți).

Un alt domeniu de utilizare a actuatorilor electrici din AMF este industria automobilelor unde sunt deja în fabricație cca. 20 repere diferite. Totuși puțini constructori își pot permite asemenea dispozitive care echipează modelele de lux. Spre exemplu firma Mercedes echipează autovehiculele sale cu actuatorii electrici din AMF Ni-Ti produși de firma Raychem. În figura 2.25 a) este prezentat un exemplu de aplicație în domeniul auto și anume un actuator pentru protejarea farurilor de ceață. Deoarece farurile de ceață sunt montate la distanță mică de șosea în această poziție se distrug din cauza pietrelor. Distrugerea poate fi minimă dacă atunci când nu sunt folosite farurile sunt protejate de un oblon care este închis sau deschis de un actuator AMF. Sistemul de închidere este conectat electric în serie cu farul, astfel încât atunci când este deschis, arcul AMF este încălzit prin intermediul curentului electric și oblonul se deschide. Când farul este închis arcul AMF se răcește, forța dezvoltată prin efect de memorie scade iar arcul de revenire închide oblonul și îl ține în această poziție.

În figura 2.25 b) este prezentat un actuator termoelectric utilizat în scopul controlului fluxului de aer la aparatele de aer condiționat, prin intermediul unui mecanism automat de schimbare a direcției curentului de aer. Temperatura fluxului de a unui aparat de aer conditionat este controlată prin schimbarea parametrilor de funcționare ai compresorului. Aerul evacuat din aparatul de aer condiționat își modifică frecvent temperatura și uneori poate fi inconfortabil. Uzual la aceste aparate există un sistem de control al temperaturii care comandă funcționarea intermitentă a compresorului de aer și un mecanism de schimbare a direcției aerului condiționat prin intermediul unei clapete acționată de un motor electric comandat de un senzor termic. Clapetele dirijează fluxul de aer pentru uniformizarea temperaturii în volumul încăperii. Controlarea direcției fluxului de aer este efectuată de o clapetă AMF montată în fața aparatului de aer conditionat, după cum se observă în figura 2.25 b [93]. Când fluxul de aer este rece, acesta este direcționat

în sus, iar când temperatura crește, fluxul de aer este îndreptat în jos. În schema de principiu din figura 2.25. b se observă că mișcarea clapetei se realizează în jurul unui pivot. Clapeta este acționată la încălzire de arcul din AMF care este confecționat dintr-un aliaj Ni-Ti-Fe ce lucrează în domeniul termic al fazei R pentru a avea un histerezis redus. Resortul din AMF utilizat ca element activ la dispozitivul de condiționare al aerului este educat pentru transformarea de fază R funcționând în domeniul 34-37 °C. La temperatura de 34 °C clapeta este îndreptată în jos (reprezentată în desen cu linie întreruptă) în această situație forța dezvoltată de resortul din AMF care este în stare complet austenitică învinge forța dezvoltată de arcul de revenire rotind clapeta în jurul pivotului și dirijând curentul de aer spre pardoseală. Când temperatura scade sub 34 °C resortul din AMF devine complet martensitic și arcul de revenire ridică clapeta (reprezentată îngroșat) curentul de aer fiind îndreptat spre plafon. Acest actuator AMF înlocuiește atât senzorul termic cu termistor cât și motorul electric de deplasare a flapsului reducând tot odată și dimensiunile de gabarit ale instalației.

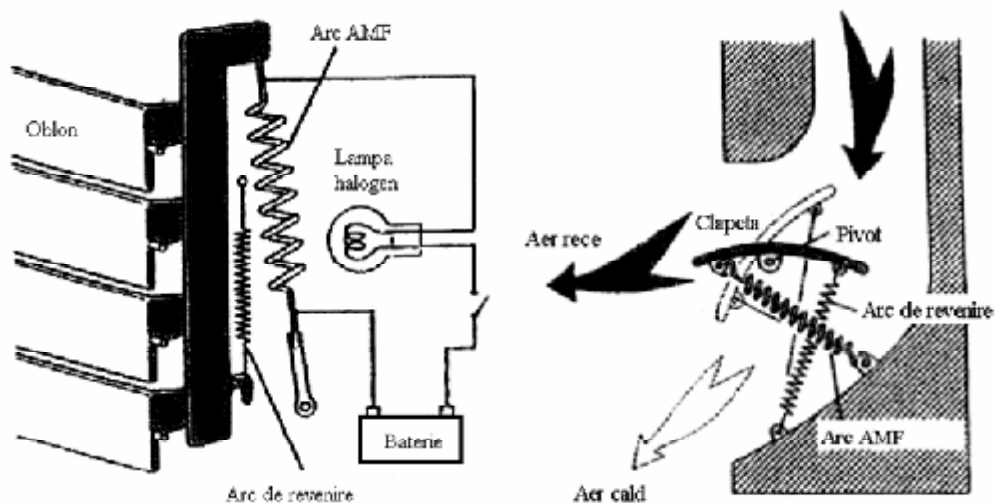


Fig. 2.25. Scheme constructiv funcționale ale unor actuatori AMF termoelectrice: a) mecanismul de operare a obloanelor de protecție a farurilor de ceață b) controlul fluxului de aer la aparatele de aer condiționat cu reprezentarea sistemului de legătură a clapetei de control pentru fluxul de aer, [120].

Există numeroase alte aplicații ale actuatorilor electrice, după cum urmează: protecția circuitelor electrice (disjunctoare) [77], asigurarea și armarea focoaselor [94], controlul proporțional (deplasări controlate cu o precizie de 0,25 μ m) [96] etc.

Un alt exemplu de actuator termoelectric utilizat în tehnica medicală se bazează pe utilizarea unui film subțire de aliaj cu memoria formei care joacă rol de element de acționare ce poate susține un vas fin de sânge în vederea monitorizării pulsațiilor acestuia. Acest dispozitiv are funcția de actuator în doi pași care prin încălzire prinde și eliberează un vas de sânge fără a fi necesară o intervenție chirurgicală în plus. Schema de funcționare a acestui actuator este prezentată în continuare în figura 2.26:

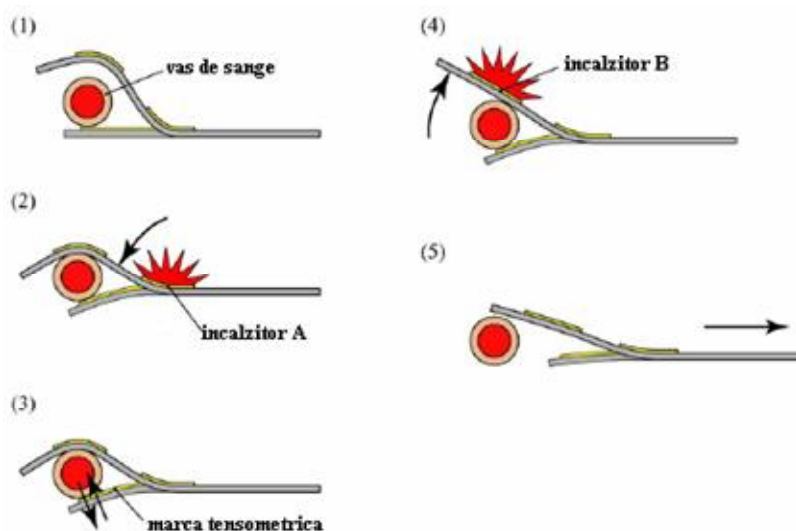


Fig.2.26. Schema de acționare a actuatorului cu un film subțire cu proprietăți de memoria formei, [152].

Actuatorul fixează vasul de sânge în prima acțiune, la trecerea curentului electric prin încălzitorul, din platină, A (1 și 2) și permite monitorizarea continuă a presiunii și pulsațiilor sângelui (3) prin intermediul unei mărci tensometrice situată pe partea interioară a actuatorului. Pentru a nu vătăma vasul de sânge actuatorul este proiectat să dezvolte o forță de strângere minimă. După monitorizare prin alimentarea celui de al doilea încălzitor, B (4) actuatorul eliberează vasul de sânge și poate fi îndepărtat complet fără o intervenție chirurgicală adițională. Temperaturile de transformare de fază pot fi controlate în așa fel încât să fie mai mari decât temperatura corpului pentru o acțiune în siguranță.

În acest scop s-a folosit un aliaj Ti-Ni-Cu sub formă de film subțire deșus pe un substrat de sacrificiu de cupru prin metoda evaporării prin scântei, imaginea elementului actuator este prezentată în figura 2.27.

Sistemul de încălzire este format din încălzitori în miniatură (din platină) care pot mări temperatura aliajului cu memoria forme până la 65 °C în 10 s prin trecerea unui curent electric de 10 mA. Schema constructivă a actuatorului cu memoria forme ce are o grosime de 8 micrometri este prezentată în figura 2.28.

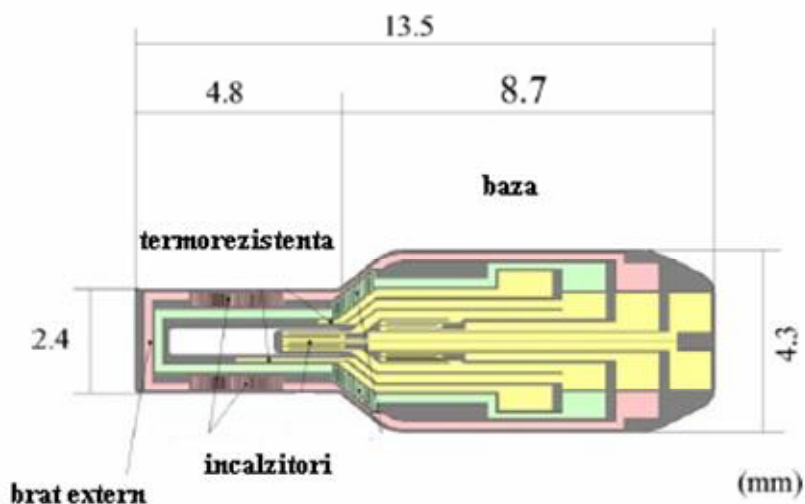


Fig.2.27. Imaginea de sus a elementului actuator cu un strat subțire din aliaj cu memoria forme [152].

După cum am menționat filmul subțire se obține printr-un proces de evaporare prin scânteiere în timpul căruia compozițiile chimice ale diferiților vapori care se formează sunt diferite de compoziția impusă materialului, pentru că presiunile de vaporizare diferă pentru fiecare element metalic în parte. Din această cauză pentru a obține filme subțiri cu o compoziție optimă trebuie utilizați vapori cu o compoziție chimică apropiată de cea dorită. Mai mult, temperaturile de transformare de fază pentru aliajele cu memoria forme depind foarte mult de compoziția chimică, ceea ce impune un control al compoziției vaporilor pentru obținerea un film subțire cu temperaturi critice situate în intervalul termic impus de aplicație.

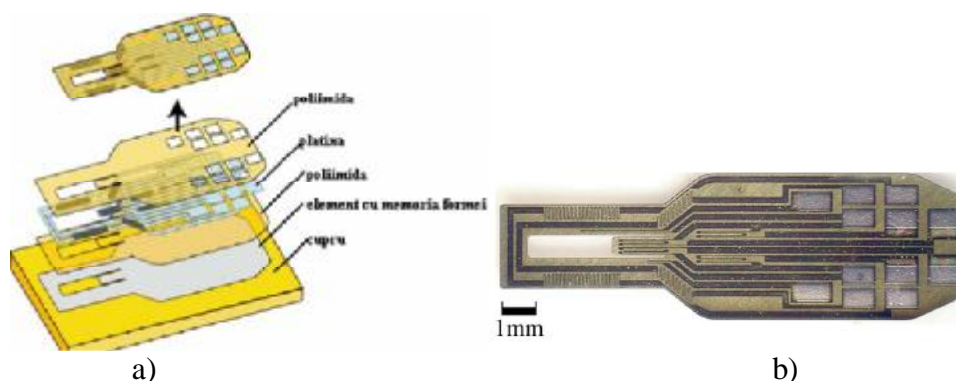


Fig. 2.28. a) Schema de obținere a actuatorului cu memoria formei b) vedere microscopică de sus a actuatorului [96']

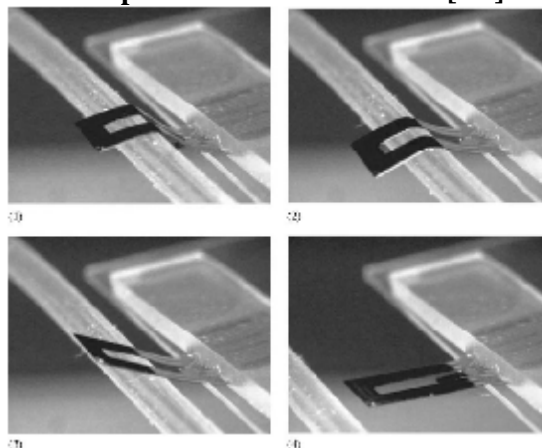


Fig.2.29. Actuator în doi pași utilizat în microchirurgie [152]

Figura 2.29 ilustrează, la scară mult majorată, patru secvențe din timpul funcționării actuatorului real, testat pe un tub de cauciuc siliconic de dimensiuni reduse. Atât la strângere cât și la eliberare curentul folosit a fost de 10mA.

Mișcările actuatorului au fost înregistrate cu o cameră video tip CCD și în același timp înregistrate și alte caracteristici ale actuatorului. Concluziile sunt că acest tip de element poate fi folosit cu succes în chirurgie ținând cont de condițiile pe care trebuie să le îndeplinească actuatorul la introducerea acestuia într-un mediu biologic.

2.2 APLICAȚII ALE AMF LA CONSTRUCȚIA MOTOARELOR TERMICE

Motoarele termice acționate cu elemente din AMF deși au un randament

scăzut sunt nepoluante și pot utiliza forme de energie neconvențională, sau de slabă intensitate considerate neutilizabile.

Sunt cunoscute o serie de prototipuri de motoare acționate cu AMF din care am ales pentru exemplificare motoarele acționate cu arcuri elicoidale din sârmă de Ti-Ni. În fig.2.30. se prezintă o schemă pentru explicarea mecanismului și principiului de funcționare al motorului.

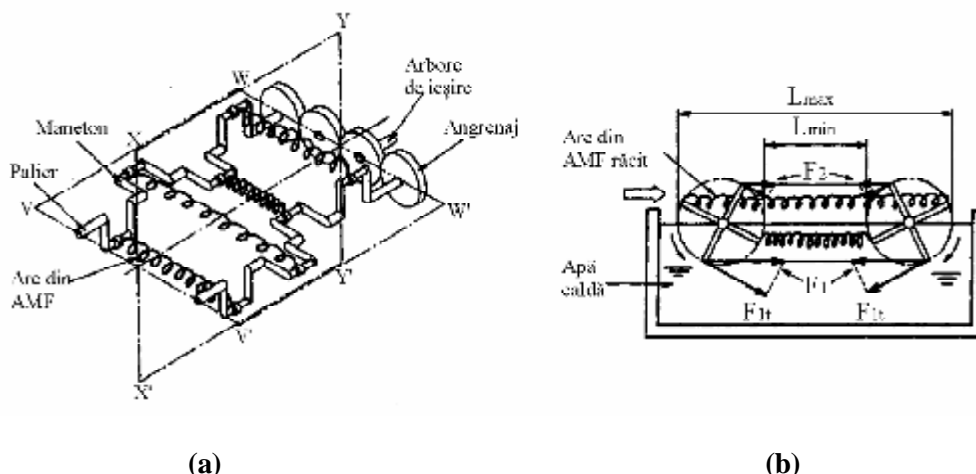


Fig.2.30. Motor cu doi arbori cotiți acționat cu arcuri elicoidale din AMF NiTi: (a) mecanismul de bază; (b) principiul de funcționare [99].

Cele 4 paliere ale fiecărui arbore sunt legate prin intermediul a 4 arcuri elicoidale din AMF (fig.2.30.(a)). Simetria palierelor este menținută prin angrenaje. Planul orizontal $VV'-WW'$ din fig.2.30.(a) este suprafața limită între partea cu temperatură înaltă (apă fierbinte) și cea de temperatură joasă (aerul). Resortul din AMF are la început lungimea L_0 care este mai mică decât lungimea minimă L_{min} dintre arbori. În apă fierbinte resortul se contractă prin EMF cu o forță de recuperare F_1 , iar componentele tangențiale ale forței F_{1t} rotesc arborele, forța F_1 fiind mai mare decât forța de contracție F_2 din aer. Pe baza diferenței dintre forțele F_1 și F_2 se produce mișcarea de rotație a fiecărui arbore.

Un astfel de motor cu șase arbori cotiți are o putere specifică de 1,08W/g la o turație maximă de 160 rot/min [99]. Un motor asemănător acționat de resorturi din AMF, cu excentric și ax orizontal dezvoltă o putere specifică maximă de 2,35 W/g la o turație maximă de 110 rot/min, [100].

În figura 2.31 se prezintă schița unui motor oscilant cu elemente AMF. Ansamblul se compune dintr-o bară ușoară (1) lungă de 3 inchi, legată de două sârme de aliaj NiTi (4) și (5) la capetele cărora au fost prinse două arcuri foi (2) și (3). Toate aceste patru elemente au câte 1 inch lungime. Prin intermediul a două

pieșe de metal (6) în creștăturile cărora sunt introduse arcurile foi, ansamblul elementelor 1-5 (aflate inițial într-o dispunere coliniară) este încovoiat în formă de „S” și fixat pe bara masivă (7) cu ajutorul șuruburilor (8) aflate la distanța de 4 inch Fig. 2.31 a. în acest moment motorul este în stare inițială I, fig. 2.32 a și b fiind în echilibru indiferent, deasupra unui vas de sticlă cu apă caldă (peste 60 °C). Sârmele de NiTi sunt în stare martensitică și au MIT indusă prin deformație de încovoiere.

Se presupune că ansamblul este rotit astfel încât sârma (4) să intre în apa caldă, Fig. 2.31 c cu linie continuă. În acel moment AMF ul atinge starea austenitică prin care tinde să se rigidizeze și să se îndrepte (deoarece în starea austenitică a fost dreaptă), producând o îndoire suplimentară în cealaltă sârmă (5) și deplasând centrul de greutate dincolo de bară (7), Fig. 2.31. a și c cu linie punctată.

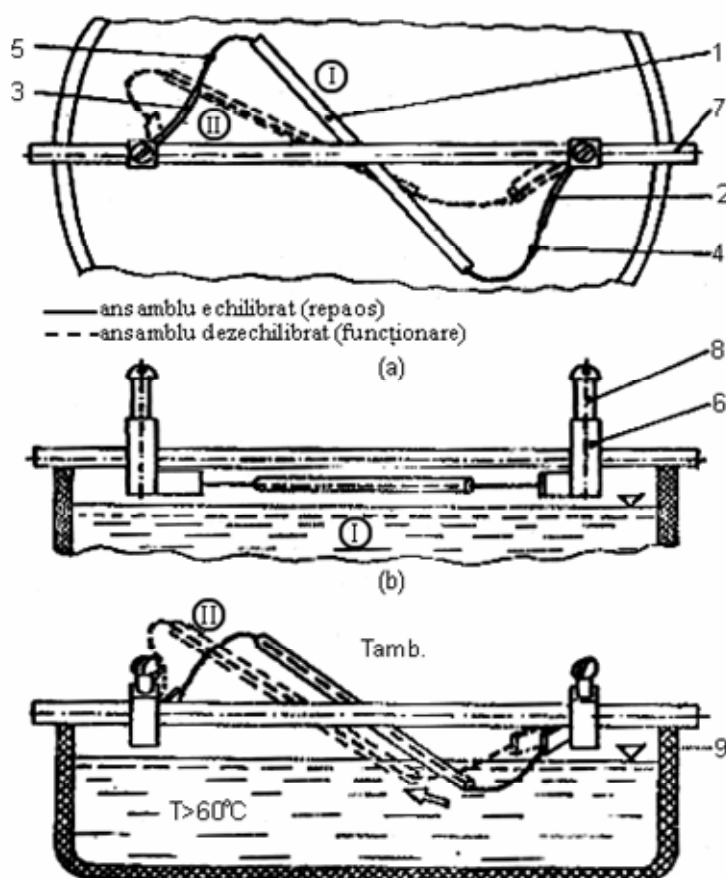


Fig. 2.31. Schița de principiu a funcționării și construcției motorului oscilant cu elemente active din AMF sub formă de fir a) vedere de sus b) secțiune laterală ilustrând poziția motorului la echilibru c) vedere în secțiune în momentul inițial [142, 155].

Apare deci un moment invers care scufundă imediat sârma (5) și procesul se reia. Dacă apa se păstrează peste $A_s=60^\circ\text{C}$, ansamblul va oscila astfel de 2 ori pe secundă. Atașând de axa (7) un sistem de cuple intercomunicante s-a realizat ridicarea apei la 5 cm înălțime, în mod continuu cu un debit de 1,8 l/h. deci cu 0.5 g de element activ, s-a obținut un lucru mecanic util de 0.25 mW. Acest motor s-a construit și într-o versiune rotativă acționată de patru ansamble, ca în figura 2 cu ajutorul căreia s-a obținut electricitatea, cu un mini-dinam pentru eliminarea unei diode fotoemittente.

Interesantă pentru această situație este o mărime caracteristică ce sugerează un înalt grad de eficiență puterea utilă pe unitatea de masă de element activ =0.5 W/Kg. Autorii motorului au pretins că, chiar dacă folosesc valorile limită inferioară pentru căldura specifică au obținut un randament peste 10%, valoare ce ar putea fi eronată considerând următorul raționament,[155].

Randamentul motorului cu AMF poate fi calculat aplicând expresia randamentului Carnot:

$$\eta = \frac{Af(\sigma_{max})-Mf(\sigma=0)}{Af(max)} = 1 - \frac{Mf(\sigma=0)}{Af(max)} \quad (2.39)$$

S-a considerat că prin inducerea M.I.T. este posibil să se majoreze randamentul Carnot prin mărirea temperaturii dintre sursa caldă și cea rece.

Au apărut astfel expresii de tipul:

$$\eta = \frac{\ln(1+\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{1}{T_0(0)} \frac{1}{\frac{1}{\Delta T_0} + \frac{C_p}{\Delta H}} \quad (2.40)$$

Unde ε = lungimea relativă, $T_0(0)$ =temperatura de echilibru termodinamic în absența tensiunii mecanice, T_0 =variația temperaturii de echilibru prin aplicarea tensiunii mecanice, H =căldura latentă de transformare, C_p = căldura specifică medie. Cu relația (2) s-a crezut că se vor putea obține eficiența de 5-21%.

Ulterior, s-a demonstrat că relația (2.40) nu este satisfăcătoare, introducându-se următoarea expresie pentru determinarea randamentului maxim.

$$\eta_m = \frac{\lambda h}{T_c + h} \quad (2.41)$$

unde:

$$\lambda = 1 - \frac{X_L}{X_H} \text{ cu } X_L = T_L - T_c \text{ și } X_H = T_H - T_c \quad (2.42)$$

T_L =temperatura sursei reci; T_H =temperatura sursei calde; T_c =temperatura critică, sub care nu se mai produce recuperarea formei, h - temperatura caracteristică materialului;

$$h = \frac{\Delta H}{c} \quad (2.43)$$

c =media căldurilor specifice ale martensitei și austenitei.

Deoarece în practică: $T_H=75-90$ °C; $T_L=20-24$ °C; $T_c=(33\pm 7)$ °C aprox egal 308 K rezultă:

$X_L= -11$ °C și $X_H=70$ °C,

Înlocuind valorile de mai sus în relația (2.42) rezultă: $\lambda=0.84$.

Dacă în relația (2.42) se înlocuiește mărimea h , care pentru Nitinol este în intervalul, 20 – 24°C rezultă un randament maxim de 5-7 %.

Deși au trezit un viu interes, la momentul apariției și dezvoltării lor, motoarele acționate de AMF nu s-au impus în practică, din cauza randamentului lor mic, de transformare a energiei termice în energie mecanică utilă. În ciuda acestui fapt capacitatea AMF de a efectua lucru mecanic este exploatată la ora actuală folosindu-se mai ales la înlocuirea unor dispozitive complexe.

Pe de altă parte aceste convertizoare energetice pot reprezenta o soluție pentru sursele de energie degradată sau la slabă intensitate care în prezent se pierd cum ar fi de exemplu izvoarele termale cu temperaturi modeste sau chiar apele reziduale cu temperaturi de până la 40 °C.

2.3. APLICAȚII ROBOTICE ALE AMF

Roboții sunt definiți în mare parte prin abilitatea lor de a se mișca, aceasta caracteristică diferențându-i de computere. Este dificil de formulat o definiție care să cuprindă toate caracteristicile unui robot. Din acest motiv, există mai multe definiții ale aceluiași termen, date de unele dintre companiile constructoare sau asociațiile naționale. Fiecare dintre acestea încearcă să definească în moduri diferite, același produs al inteligenței umane. În continuare sunt prezentate cele mai semnificative definiții:

- RIA (Robot Institute of America): "Robotul este un manipulator multifuncțional, reprogramabil, destinat deplasării materialelor, pieselor, sculelor sau altor dispozitive specializate prin mișcări variabile, programate pentru a îndeplini anumite sarcini."

- JIRA (Japan Industrial Robot Association): "Robotul este un dispozitiv versatil și flexibil care oferă funcții de deplasare similare celor ale membrilor umane sau ale cărui funcții de deplasare sunt comandate de senzori și de mijloace proprii de recunoaștere."

- BRA (British Robot Association): "Robotul este un dispozitiv reprogramabil realizat pentru manipularea și transportul pieselor, sculelor sau altor mijloace de producție prin mișcări variabile programate pentru a îndeplini sarcini specifice de fabricație."

- General Motors: "Robotul este un echipament fizic cu funcționare programabilă capabil să efectueze anumite operații și secvențe de operații orientate spre manipularea de piese, scule, subansamble."

Din definițiile prezentate mai sus se poate observa că, în cele mai multe cazuri, accentul se pune pe latura industrială a robotului. Una dintre primele definiții date acestei creații mecanice arată că acesta imită omul sau posibilitățile sale de acțiune. Având în vedere dezvoltarea cercetării din domeniu și exemplarele fizice de roboți mobili construite care imită diferite vietăți, am putea completa această definiție astfel: „Roboții sunt sisteme mecanice cu structura variabilă, controlate de sisteme complexe și concepute pentru executarea de operații asemănătoare acțiunilor fiintelor (umane și nu numai).

Robotica este un domeniu în care actuatorii electrici din AMF sunt utilizați cu succes. În fig.2.32. este ilustrat un braț robotic Hitachi acționat de actuatori electrici din AMF. Acest braț poate ridica o sferă foarte fragilă fără să o distrugă. În construcția roboților sunt multiple aplicații dintre care mai pot fi menționate: roboți submarini, micromanipulatoare și miniroboți pășitori [96,16].

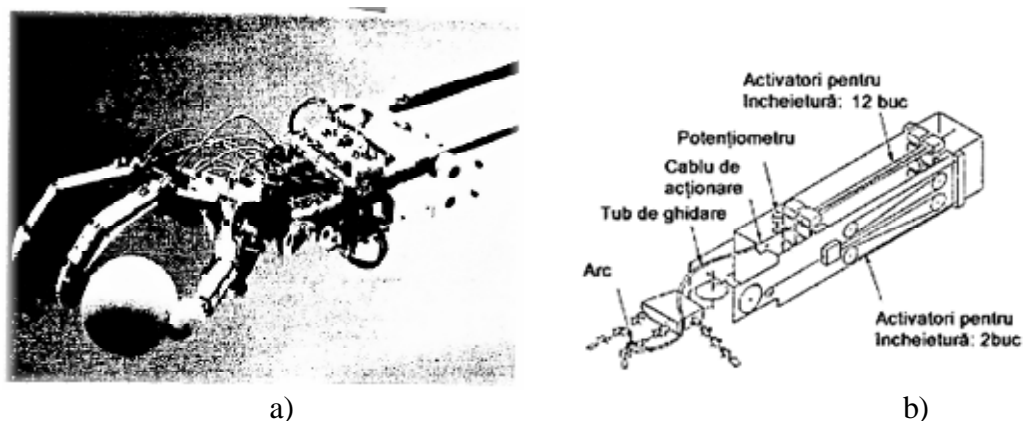


Fig.2.32. Braț robotic "Hitachi" acționat de actuatori electrici din AMF; (a) fotografie; (b) schemă cu detalii constructive [97,96].

În cele ce urmează este prezentată o mână robotică, acționată prin actuatori din aliaje cu memoria formei, la care degetele pot acționa separat realizând diferite mișcări pentru manipulări de obiecte fragile și de dimensiuni mici, utilizată în domeniile medical și industrial.

Dimensiunea acestei mâini este de aproximativ 1/3 din mâna umană și prezintă patru grade de libertate pentru degete, prezentate în figura 2.33 care sunt de fapt încheieturile degetului uman. Din punct de vedere al acționării mâna robotică este apropiată de cea umană, întregul mecanism având 20 de grade de libertate. Acționarea se face cu fire din aliaj cu memoria formei NiTi de 0,05 mm ce dezvoltă o forță maximă de 0.04 N și un timp constant de mișcare a unui deget de 0.2 s. Aceste caracteristici fac ca frecvența de răspuns de circa 5 MHz pe care o dezvoltă această mână artificială să fie apropiată de cea umană.

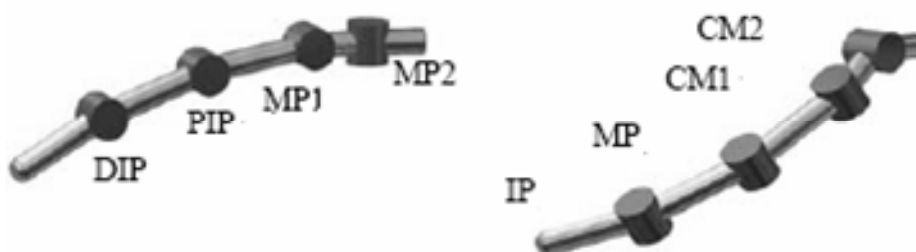


Fig.2.33. Schema de principiu a degetului arătător, în dreapta și a degetului mare, în stânga de la mâna robotică, cu cele patru puncte de libertate, (Dip, Pip, MP1, MP2) și respectiv (IP, MP, CM1, CM2) [154].

Forma unui deget și sistemul de acționare al acestuia este prezentată în detaliu în figura 2.34:

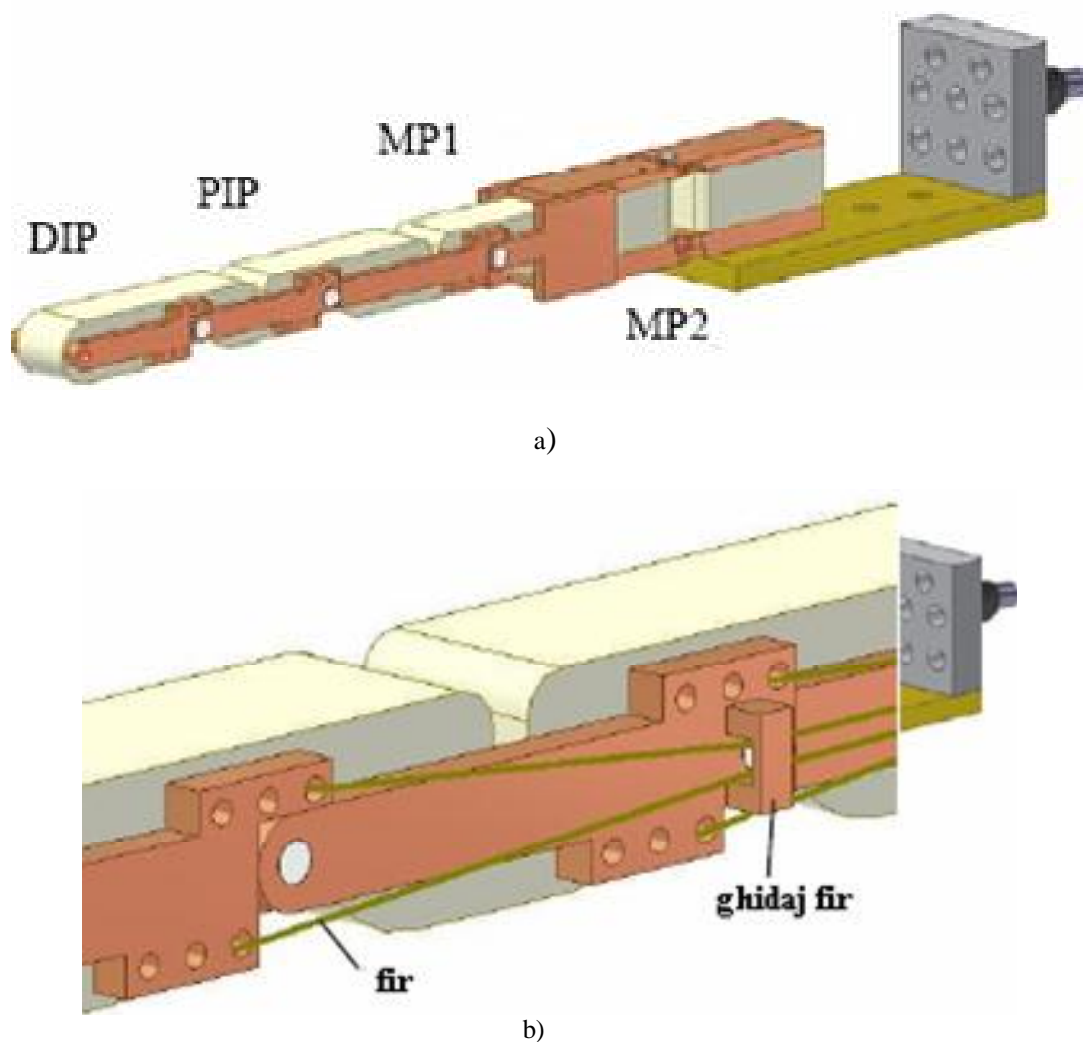


Fig.2.34.Schemă constructivă a părților mecanice a degetului arătător a) imagine de ansamblu cu cele patru puncte de libertate b) detaliu privind funcționarea degetului cu ajutorul firelor de transmitere a mișcării [154].

Firele de transmitere a mișcării, fig. 2.34 b, sunt conectate la elementele cu memoria formei iar printr-un sistemul rotațional din spatele mâinii sunt acționate separat toate cele 4 încheieturi, astfel încât dacă unul din elementele cu memoria formei este încălzit prin aplicarea unui curent electric atunci firul este acționat și la rândul lui pune în mișcare încheietura respectivă mișcând degetul într-o direcție anume.

Fiecare deget este acționat astfel de către 8 fire din aliaj cu memoria formei care au lungimea de 130 mm, figura 2.35 b.

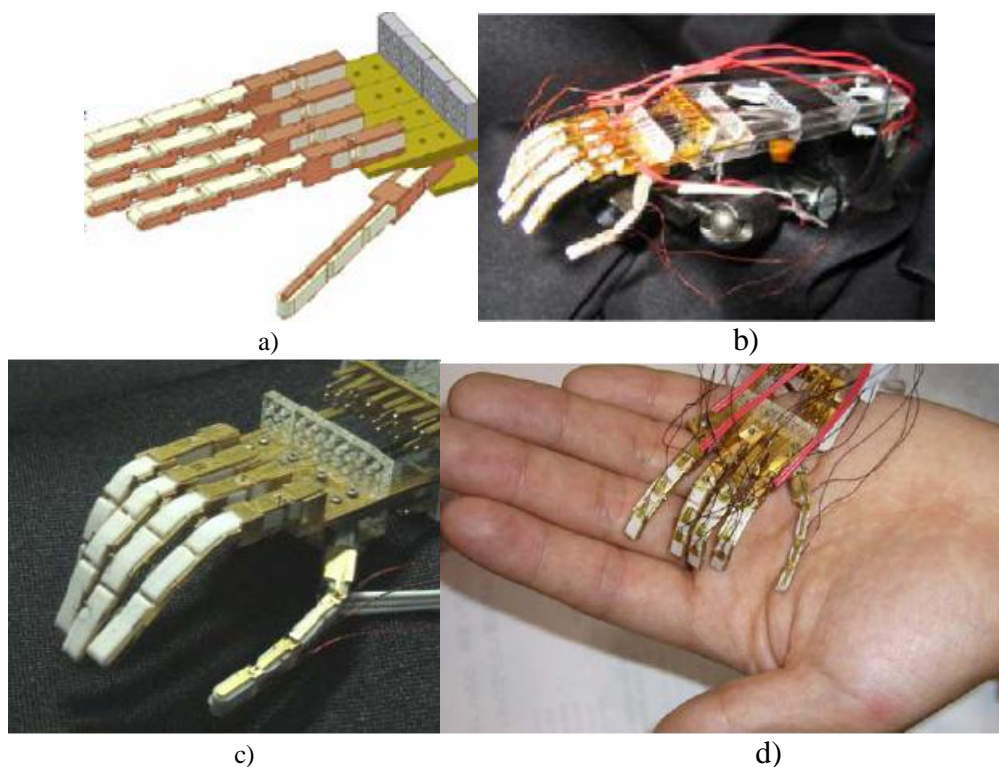


Fig. 2.35. Imagini ilustrând mâna robotică a) desenul de ansamblu b), c) fotografie de ansamblu a mâinii robotice d) comparație între mâna umană și cea realizată [154].

După realizare mâna robotică a fost supusă unor teste care să exprime caracteristicile tehnice ale acesteia. Pentru a determina timpul de răspuns s-a efectuat un test prin aplicarea unei tensiuni electrice asupra firelor din aliaj cu memoria formei după care s-au măsurat unghiurile fiecărei încheieturi obținându-se rezultatele din figura 2.36:

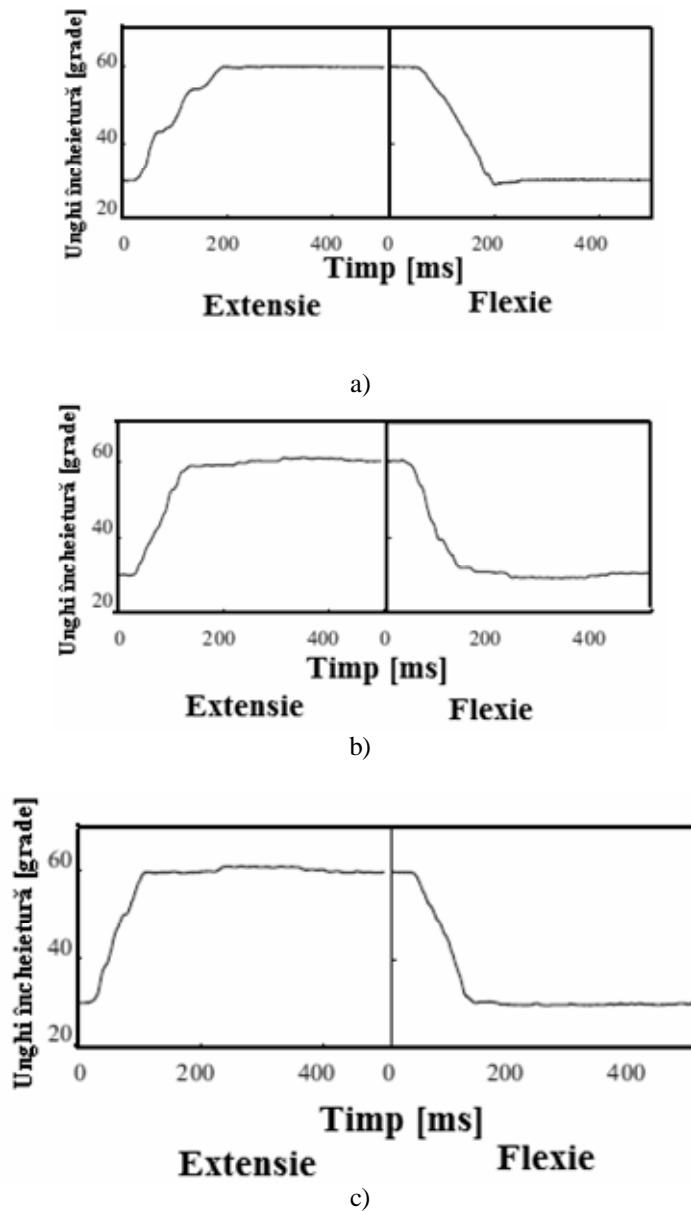


Fig. 2.36. Rezultatele testului de răspuns pentru degetul arătător a) pentru articulația MP b) pentru articulația PIP c) pentru articulația DIP [154].

Se arată că timpul de răspuns este mai mic de 200 ms, atât în cazul mișcării de flexie cât și în cazul mișcării de extensie a degetelor. Valorile experimentale au condus la concluzia că timpul de răspuns a actuatorilor mâinii robotice este apropiat de cel biologic.

Forța maximă pe care o poate dezvolta degetul arătător pus perpendicular pe axa longitudinală este de 75 mN ceea ce este de ajuns pentru manipularea părților de dimensiuni mici.

Mâna robotică realizată a fost testată și la capacitatea de apucare a lucrurilor atât la prinderea cu putere cât și la apucarea de precizie a obiectelor. Rezultatele testului sunt exprimate prin imagini în figura 2.37 și 2.38 .



Fig. 2.37. Ilustrarea testului de prindere în forță a unor obiecte [154].

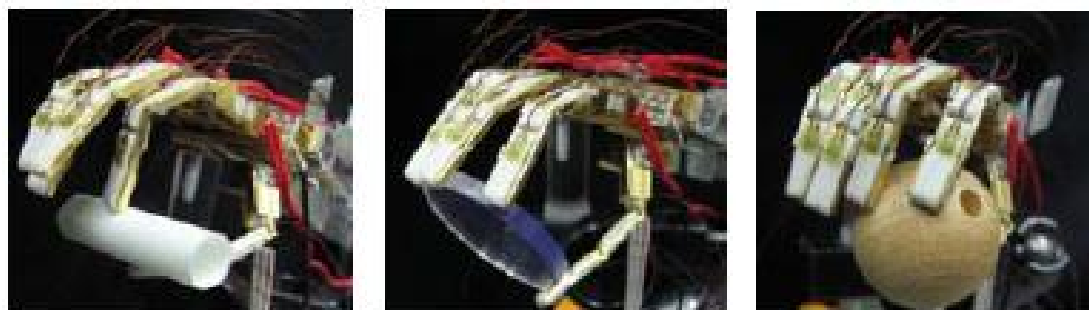


Fig.2.38. Ilustrarea testului de apucare cu precizie a obiectelor [154].

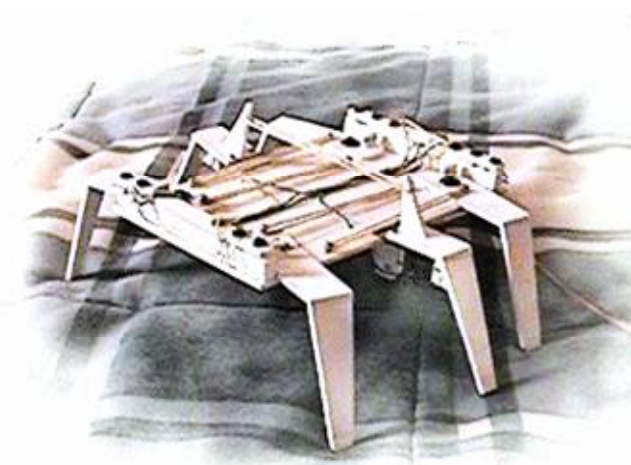
Concluzionând se poate aprecia satisfăcătoare activitatea aliajelor cu memoria formei utilizate în obținerea acestui braț robotic, cu o viteză de răspuns de 0,2 s a celor 40 de fire din AMF folosite, pentru manipularea obiectelor de dimensiuni reduse.

Exploatarea subacvatică și supravegherea geologică au devenit importante și este o căutare constantă pentru dispozitive robotice ce pot realiza astfel de misiuni.

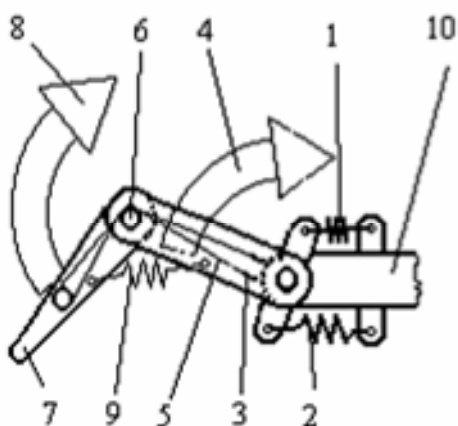
O reprezentare a unui prototip robotic submarin este indicată în figura 2.39. Crabii robotici submarini au fost proiectați pentru prima dată în 1985 la Universitatea Tohoku din Japonia și sunt caracterizați prin rapoarte putere /greutate mari dar și prin valori ridicate ale rezistențelor mecanice. Pentru prima dată acești

roboți au fost proiectați în scopul colectării nodurilor de mangan de pe fundul mării [142]. În figura 2.39 b se prezintă o schemă de principiu constructivă și funcțională a unuia din picioarele robotului. Cele șase picioare din AMF acționate prin transmisie robotică au potențialul de a asigura deplasarea pe o suprafață neregulată. Articulațiile celor 6 picioare asigură rotația și deplasarea succesivă a fiecărui picior în parte, ele au fost astfel proiectate încât să imite deplasarea unui crab pe fundul mării. De corpul principal al robotului sunt articulate segmentele intermediare 3 și de acestea segmentele finale ale brațelor 7. Rotirea segmentelor intermediare este asigurată de actuatorii diferențiali din AMF 1 și 2 care permit mișcarea de ridicare 4 și coborârea. Rotația segmentelor 7 este asigurată în sensul 8 de deplasare, de firele din AMF (5) cu diametrul de 0,4 mm. Firele sunt poziționate pe un sistem de scribeți (6). Pentru revenirea la poziția inițială sunt utilizate resorturile de revenire (9) a căror forță învinge forța dezvoltată de elementele din AMF atunci când acestea sunt răcite de apa de mare. Acționarea resorturilor elicoidale 1 și 2 precum și a sârmelor din AMF (5) se realizează prin efect de memorie dezvoltat la încălzirea electrică prin efect Joule. Încălzirea și răcirea elementelor din AMF este controlată de un microcomputer ca de altfel și succesiunea și sincronizarea mișcărilor celor 6 picioare în scopul deplasării. Limitarea vitezei la actuatorii AMF este dată de necesitatea existenței unui timp de răcire a elementelor. Utilizând elemente actuatoriale AMF ca benzi plate viteza de răcire crește ca urmare a creșterii suprafeței, rezultând o mărire a vitezei de mișcare a brațelor robotice cu 20%.

AMF Ti-Ni are o rezistență excelentă la coroziunea apei și dacă rezistența electrică a Ti-Ni este mai scăzută decât apa mării, actuatorii pot fi acționați electric fără scăpări în apa înconjurătoare.



a)



b)

Fig. 2.39. Crabul robotic cu șase picioare a) Fotografie b) Principiul constructiv funcțional al celor două articulații ale unui braț 1- resort din AMF, 2- resort din AMF, 3 - segment intermediar, 4 - direcție de rotație a segmentului intermediar, 5 - sârmă din AMF, 6 - scripete, 7 - segment final 8 - direcție de rotație a segmentului final, 9 - resort de restabilire, 10 - corp principal, [142].

Faptul că firele actuatorului pot fi neizolate, asta înseamnă că sunt răcite eficient de apă într-un timp scurt, chiar și pentru actuatori de putere mare folosind fire “grele” de AMF. Dispozitivele subacvatice convenționale folosind actuatorielectrice hidraulice trebuie să fie închise pentru a preveni pierderea presiunii, o sarcină dificilă când acționăm în ape dulci; actuatorii AMF neizolați nu

au nevoie de asemenea protecție. Acești roboți au fost perfecționați succesiv fiind dotați cu diferiți senzori ultrasonici, camere video etc.

2.4 ORGANE DE ASAMBLARE SI CONECTARE

Organele de asamblare și conectare din AMF mai sunt cunoscute și sub denumirea de cuplaje sau manșoane de racordare și etanșare [50]. Cuplajele mecanice (hidraulice sau pneumatice) tip Cryofit (fig.2.40.(a)) și cuplajele electrice tip Cryocon (fig.2.40.(b)) sunt cele mai reprezentative și utilizate cuplaje din AMF.

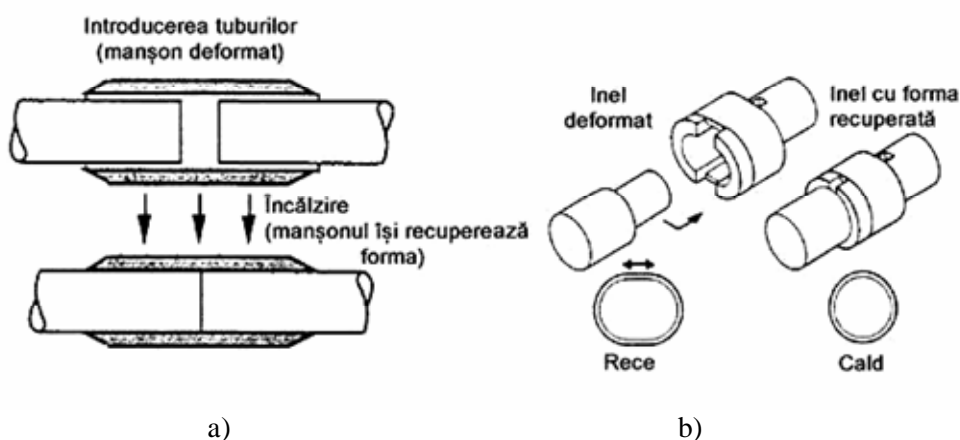


Fig.2.40. Schema a două tipuri de cuplaje din AMF: (a) cuplaje mecanice tip Cryofit [97]; (b) cuplaj electric tip Cryocon [16,98].

Pentru montare mai întâi, manșoanele se realizează în fază austenitică la un diametru mai mic decât tuburile ce se assemblează. Apoi sunt deformate la rece în stare martensitică în așa fel încât diametrul interior să fie mai mare decât diametrul exterior al tuburilor. Manșoanele astfel deformate sunt păstrate la temperatură scăzută (sub 0°C în azot lichid) în fază martensitică, până la montaj când încălzirea la temperatura ambiantă determină strângerea manșonului. Avantajele cuplajelor din AMF față de cele clasice sunt: montaj rapid, gabarit redus, temperatură scăzută de lucru și rezistență mare la variații termice și vibrații.

În figura 2.41 este prezentat un cuplaj real de tip Cryofit atât înainte de montaj cât și după montaj în jurul unei conducte metalice. [153].

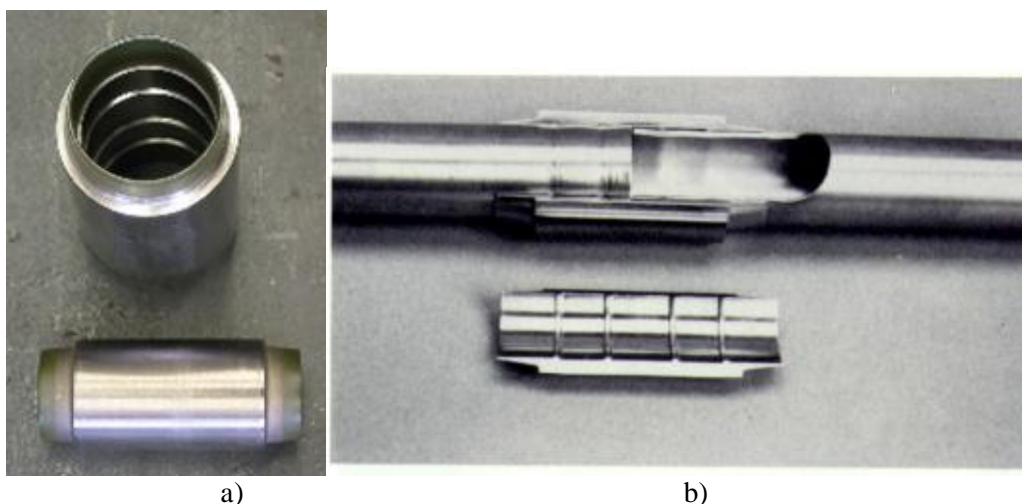


Fig. 2.41. Fotografia unui cuplaj Cryofit produs de firma Raychem [Engineering aspect] a) vedere laterală și interioară a cuplei b) secțiune longitudinală într-un cuplaj [153].

În cele ce urmează se prezintă caracteristicile dimensionale (figura 2.42, tabelul 2.2) și unele specificații comerciale ale cuplajelor de tip Cryofit produse de firma Aerofit Products Inc. U.S.A. Din producția acestei firme seria de cuplaje 3PHS111 au fost proiectate recent, proiectul fiind destinat sistemelor de cuplare aplicabile tuturor tipurilor de tuburi. Acest model fost proiectat ca înlocuitor pentru seria 4PO2111 al cărui proiect de baza este aproape similar cu cel realizat acum 30 de ani. Prima solicitare pentru realizarea proiectului a fost făcută de firma Airbus Industries în scopul reparațiilor de amenajare pentru întreaga gamă de aeronave. Omologarea a fost extinsă până la tubul 304-1/8H CRES, pentru a completa gama de tuburi de uz curent în domeniul aviației civile.

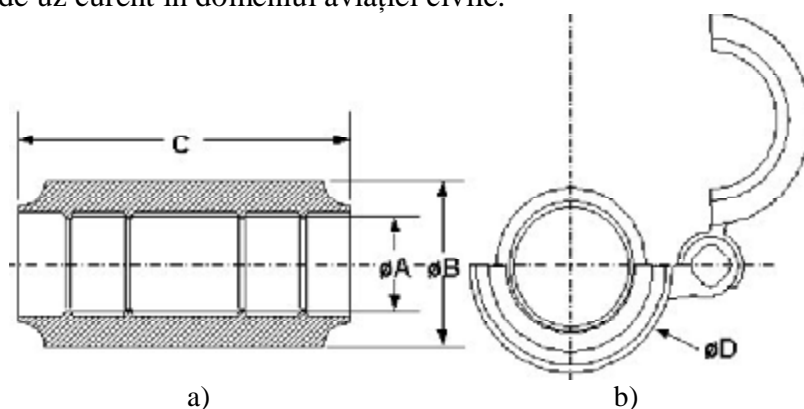


Fig. 2.42 Principalele dimensiuni ale unui cuplaj comercial (a) și al uneltei utilizate pentru extragerea cuplajului din recipientul cu azot (b) .

Tabelul 2.2

Caracteristicile dimensionale ale cuplajelor produse de firma AeroFit Products Inc. U.S.A.

Descrierea produsului	Dimensiunea tubului	ΦA (inch)	ΦB (inch)	ΦC (inch)	ΦD (inch)	Greutatea nominală (g)
	inch	Extindere (Min)	Recuperat (Max)	Recuperat	Pachet Dia.	
3PHS111-04	1/4"	0,255	0.350	0,971/0,991	0,564	4
3PHS111-06	3/8"	0,381	0,492	1,292/1,312	0,714	9
3PHS111-08	1/2"	0,508	0,649	1,594/1,614	0,880	20
3PHS111-10	5/8"	0,633	0,814	1,897/1,917	1,054	37
3PHS111-12	3/4"	0,759	0,971	2,205/2,225	1,220	60
3PHS111-16	1"	1,009	1,293	2,835/2,855	1,560	137
3PHS111-20	1"	1,259	1,505	2,496/2,516	1,784	127
3PHS111-24	1"	1,510	1,705	2,674/2,694	1,983	132

Se fac următoarele observații în legătură cu caracteristicile și condițiile de montaj ale produselor menționate:

- valorile dimensiunilor recuperate prin efect se referă la revenirea liberă a cuplajului fără a fi instalat pe tubatură;
-
- la montaj se aplică doar un strat subțire de lubrifiant numai la capetele cuplajului;
- cuplajul este proiectat pentru o presiune maximă de funcționare de până la 3000 psi;
- cuplajul trebuie să fie permanent marcat cu un număr de identificare (desen al nivelului de revizie, "cryofit", numărul lotului de producție, și "amci" sau "aerofit", codul de bare sau marca);
- cuplajul este furnizat închis într-un pachet de instalare din policarbonat;
- cuplajul este transportat și depozitat numai în azot lichid.

Pe lângă AMF pe bază de NiTi utilizate la cuplaje care oferă o foarte bună fiabilitate s-au mai dezvoltat și AMF Cu-Zn-Al-Mn și Fe-Mn-Si care deși dezvoltă

forțe mai mici sunt mult mai ieftine [142]. Cuplajele din AMF pe bază de Cu sunt totuși utilizate la anumite instalații chiar de uz militar, iar AMF pe bază de Fe-Mn-Si se utilizează la producerea unor cuplaje care se înfiletează în stare expandată, pe capetele conductelor și apoi la încălzire prin efect de memoria formei se contractă dezvoltând forțe de strângere apreciabile. O altă aplicație pe scară largă a acestui tip de cuplaje se utilizează la instalațiile termice de încălzire sau de transport prin conducte a apei calde sau chiar potabile. Dezvoltarea materialelor nemetalice cu memoria formei a condus la apariția și fabricarea unor cuplaje hidro-pneumatice din polimeri cu memoria formei care au rezistență foarte bună la coroziune și un preț scăzut de cost.

2.5. APLICATII IN TEHNICA MEDICALA

Aplicațiile AMF în domeniul medicinei pot fi grupate în următoarele domenii: chirurgie și ortopedie (implanturi); ortodonție (arcuri dentare), instrumental (extractoare de tumori). Cel mai utilizat este aliajul Ni-Ti considerat biocompatibil, dar totuși contestat de unii specialiști care consideră că nichelul este element cancerigen, chiar dacă este aliat cu Ti. Aplicații interesante au fost demonstrate totuși la nivel de laborator: dispozitive pentru redresarea scoliozei, agrafe pentru închiderea fracturilor, sonde flexibile. În tabelul 2.3 sunt prezentate câteva tipuri de aliaje NiTi superelastice și cu memoria formei și caracteristicile acestora conform standardului ASTM.

Tabelul 2.3

Aliaje NiTi utilizate în tehnica medicală, conform standardului ASTM.

Tipul de aliaj	Aliaj NiTi-tub superelastic F 2633	Aliaj NiTi-tub superelastic F 2063	Aliaj NiTi-fir superelastic SE 508	Aliaj NiTi-fir cu memoria formei SE 508
Compoziția chimică conform ASTM F 2063				
Nichel (nominal) % m	54.5-57	55.8	55.8	54.5
Titan % m	Restul	Restul	Restul	Restul
Oxigen % m	Max. 0.05	Max. 0.05	Max. 0.05	Max. 0.05
Carbon % m	Max. 0.05	Max. 0.05	Max. 0.02	Max. 0.02

Tabelul 2.3 – continuare

Proprietăți fizice				
Punct de topire °C	1310	1310	1310	1310
Densitate g/cm ³	6.5	6.5	6.5	6.5
Rezistivitate electrică μΩxcm	82	82	82	82
Coefficient de dilatare termică /°C	11x10 ⁻⁶	11x10 ⁻⁶	11x10 ⁻⁶	11x10 ⁻⁶
Modul de elasticitate MPa	41-75 x 10 ³	41-75 x 10 ³	41-75 x 10 ³	41-75 x 10 ³
Proprietăți mecanice conform ASTM 2633				
Tensiunea maximă de rupere MPa	Min. 1000	Min. 1070	1100-1375	Min 1100
Alungirea totală %	Min. 10	Min. 10	Min. 10	Min. 10
Proprietăți de superelasticitate				
Valoarea tensiunii palierului de superelasticitate	Min. 380	Min. 380	Min. 450	-
Deformația remanentă după aplicarea unei deformații relative de 6%, %	Max. 0.3	Max. 0.3	Max. 0.2	-
Temperatura de transformare A _f °C	< 15	< 15	5-18	-
Proprietăți de memoria formei				
Deformația remanentă după aplicarea unei deformații relative de 6% MPa	-	-	-	Min. 100
Temperatura de transformare A _f °C	-	-	-	60
Deformația maximă %	-	-	-	8

Necesitatea unor informații mai precise privind biocompatibilitatea acestor materiale, limitează utilizarea lor doar la aplicații externe. Arcurile dentare pentru corecție folosite în ortodonție sunt utilizate pe scară largă având tendința de a înlocui aproape în totalitate sârmele din inox sau aliajele cromate. Arcurile dentare pun în valoare proprietatea de pseudoelasticitate a aliajelor cu memorie și toate lucrările consemnează eficacitatea netă a acestora, în comparație cu arcurile dentare clasice [101].

Printre numeroasele materiale, incuzând și metalele, aliajele, materiale ceramice etc, disponibile în comerț, doar un număr limitat sunt frecvent folosite ca proteze, biomateriale în medicină motivul fiind că protezele trebuie să satisfacă 2 condiții importante:

- (a) biofuncționabilitate
- (b) biocompatibilitate.

În aplicațiile medicale ale AMF se utilizează, cu precădere aliaje din sistemul Ti-Ni datorită proprietăților acestuia, ce oferă soluții pentru realizarea unor dispozitive diverse și de calitate superioară. Dintre aceste proprietăți speciale cele mai importante sunt:

- biocompatibilitatea
- revenirea elastică,
- revenirea termică,
- rezistența la deformare locală (pliere),
- dezvoltarea unei tensiuni constante,
- interferența dinamică,
- histerezisul tensiunii,
- dependența tensiunii de temperatură, etc.

2.5.1. Aplicații bazate pe revenire elastică și revenire termică prin EMF.

Aplicațiile superelastice se bazează pe revenirea elastică și capacitatea extrem de ridicată a Nitinolului de a înmagazina energie elastică de deformare, ceea ce permite unor dispozitive de mici dimensiuni să fie aduse în corp prin catetere sau alte sisteme. Odată intrate înăuntru corpului dispozitivele pot fi eliberate de punctele de sprijin și desfăcute sau extinse la o formă mult mai mare. Probabil primul asemenea produs, de pe o piață, a fost marca Homer Mammalok, pe care radiologii o folosesc pentru localizarea tumorilor mamare. În figura 2.43 este prezentat un astfel de instrument atât în varianta clasică (cu fir din oțel) cât și în varianta cu fir din AMF pseudoelastic. Prima variantă se baza pe utilizarea unui fir din oțel de arc îndoit la capăt și introdus într-o canulă care putea fi retrasă după ce leziunea era localizată (fig. 2.43 a stânga), obținându-se un croșet pentru agățarea

țesutului. Acest instrument necesită un fir foarte subțire astfel încât să încapă îndoit în canulă. Un fir subțire pe lângă faptul că nu are o rezistență mecanică suficient de mare pentru a evita deschiderea croșetului la extracție, poate fi tăiat cu ușurință la operație. Instrumentul cu cârlig pseudoelastice (figura 2.43 a dreapta) după cum se observă nu necesită introducerea firului în poziție îndoită canula putând fi mult mai subțire (circa 0.6 mm) iar firul cu un diametru mai gros de circa 0.1 mm. La retragerea canulei cârligul revine superelastice fixând mult mai bine țesutul atât datorită revenirii treptate pe măsură ce este retrasă canula și nu bruscă ca în varianta convențională, cât și datorită unei raze de curbura mult mai convenabile care poate fi în cazul instrumentelor marca Homer Mammalok, (fig.2.43.b) de maxim 25 mm.

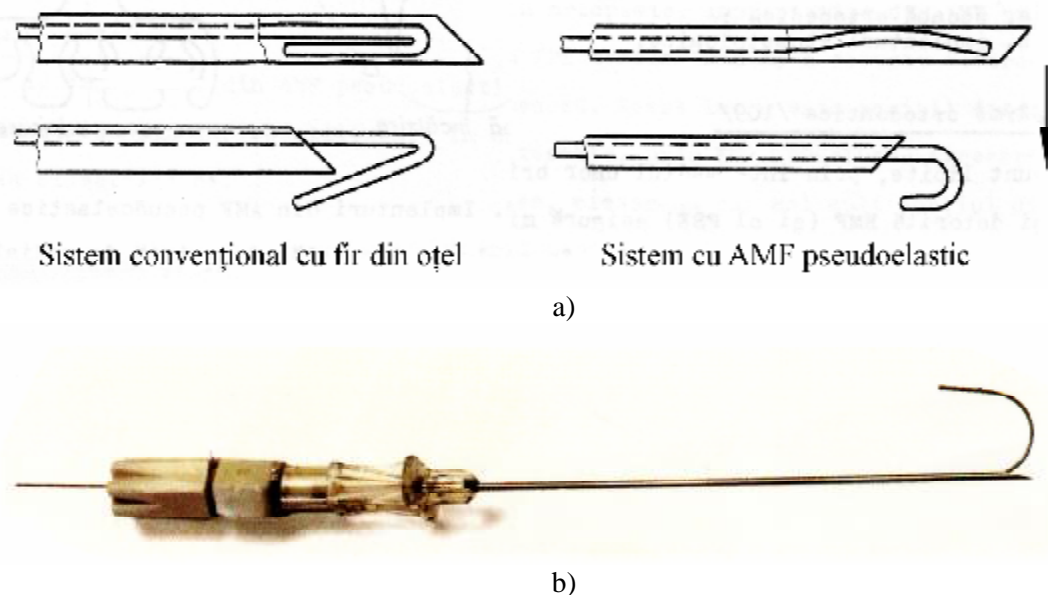


Fig.2.43. Instrument medical pentru localizarea tumorilor mamare: a- schema de principiu a unui instrument cu AMF pseudoelastice și a unui instrument clasic cu fir din oțel de arc b-fotografia instrument marca Homer Mammalok[3,51,156].

Una din cele mai importante aplicații ale Nitinolului la instrumente medicale constă în dispozitive bazate pe desfășurarea elastică sub formă curbă a unor elemente introduse inițial în organism sub formă dreaptă, prin intermediul unui microtub (canulă). În figura 2.44 este ilustrată schema constructivă a unui astfel de instrument folosit în scopul extirpării țesutului interstițial, produs de firma Rita Medical Systems Inc [102', 103'].

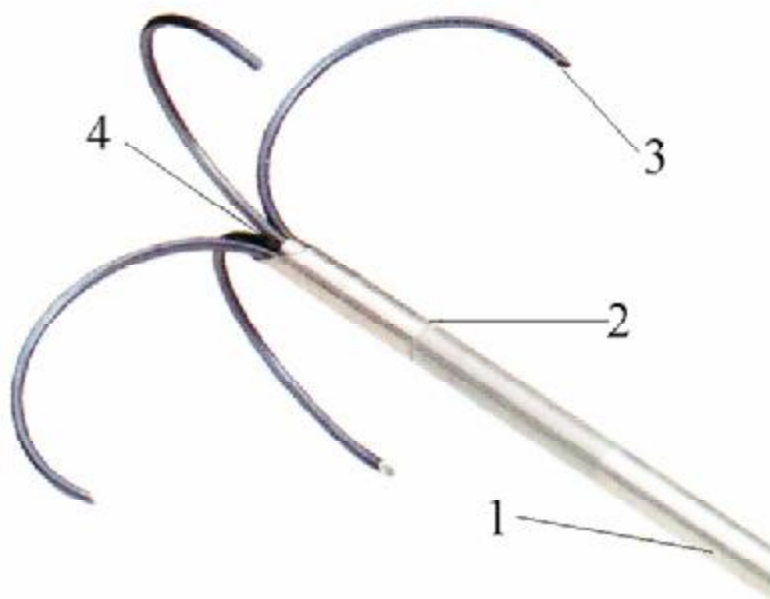


Fig. 2.44 Dispozitiv de extirpare a țesutului interstițial produs de firma Rita Medical Systems Inc.[156, 163].

Dispozitive mult mai complexe pot fi de asemenea desfășurate superelastice. Exemple notabile sunt dispozitivele pentru repararea defectelor în peretele septal al inimii. Dispozitivul Amplatzer de ocluzie septală este o plasă din fire.Ni-Ti având configurația de forma a două ciuperci după cum se vede în Fig.2.45 (a) care se introduce prin cateter în poziția corespunzătoare.

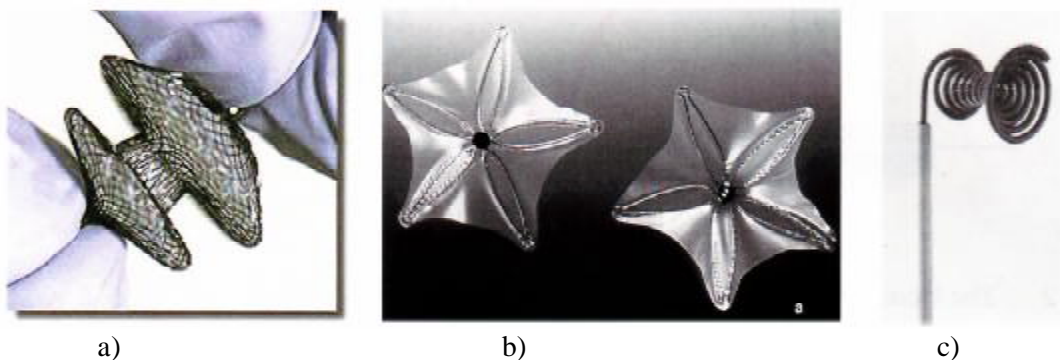


Fig.2.45 Dispozitive medicale superelastice ocluzive din Ni-Ti: (a) dispozitiv Amplatzer de ocluzie septală; (b) dispozitiv ASDOS (Osypka); (c) dispozitiv PFM Duct-Occlude [162].

Alte dispozitive pentru ocluzii din Nitinol sunt ASDOS (Osypka), după cum se arată în figura 2.45 (b) și Angel Wings (MicroVena). Aceste dispozitive folosesc un design de tip umbrelă, în timp ce dispozitivul PFM Duet Occlude din Fig.2,45(c) folosește Nitinolul într-o configurație de tip "dublu-helix"

Aplicațiile cu memoria forme se bazează pe revenirea la forma geometrică memorată sub efectul creșterii temperaturii. Cele mai multe implanturi auto-dilatante pe bază de AMF Ni-Ti, cum sunt stenturile și filtrele sangvine, folosesc proprietățile Nitinolului de memoria forme la acțiunea căldurii. Un dispozitiv cu o temperatura de sfârșit de transformare austenitică $A_f = 30^\circ\text{C}$ poate fi comprimat la o temperatură mai mică sau egală cu cea a camerei, va rămâne comprimat până când temperatura sa va depăși 30°C , apoi se va decompresa prin EMF până la forma lui inițială. Dacă acest dispozitiv este menținut la o temperatură mai mică de 30°C în timpul introducerii în corp, EMF nu se va produce. La locul dorit materialul se va încălzi datorită temperaturii corpului uman și atunci se produce redobândirea forme. Acest lucru este însă destul de dificil de realizat, deoarece toate dispozitivele auto-dilatante este necesar să fie livrate la o temperatură care să prevină deformarea prematură. În Fig.2.46 se prezintă 3 etape succesive din revenirea termică a unui filtru "TrapEase" (Cordis), pentru vena cavă, cu $A_f = 37^\circ\text{C}$. Pot fi teoretic construite dispozitive cu $A_f > 40^\circ\text{C}$ însă acestea trebuiesc încălzite numai după instalarea în poziția de funcționare.

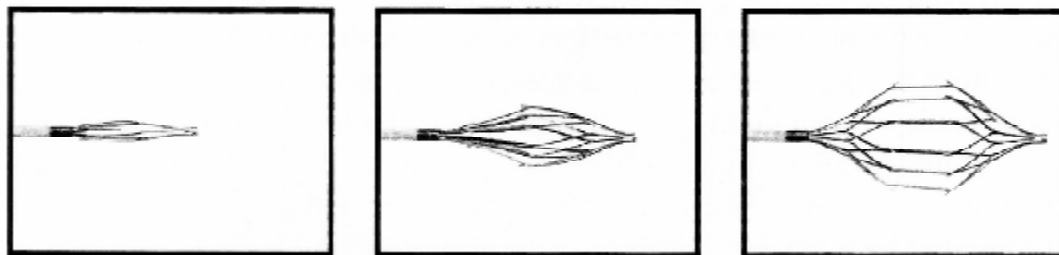


Fig.2.46. Etape succesive în revenirea termică a unui filtru TrapEase (Cordis) pentru vena cavă [162].

Filtrul de venă cavă Simon (produs de Nitinol Medical Tehnologies) a fost primul implant vascular cu memoria forme folosind revenirea termică. Dispozitivul, cu o temperatură de tranziție apropiată de temperatura camerei, este introdus în starea martensitică într-un cateter, care este menținut în intervalul termic martensitic, prin introducerea unei soluții saline răcite. Această stare se menține atât timp cât este poziționat dispozitivul la locul unde trebuie introdus. Când este eliberat din cateter, dispozitivul este încălzit de căldura corpului și își recapătă prin EMF forma caldă programată.

O soluție ingenioasă a aplicațiilor medicale ale AMF cu revenirea prin efect de memorie este „retragerea termică” a dispozitivelor temporare, cum ar fi stenturile prostatice ,prezentate în **Fig. 2.47**. Stenturile spirală, pot fi recuperate din prostată răcind dispozitivul cu un fluid special.Datorită scăderii temperaturii sub 30 °C Nitinolul devine martensitic,și pierzându-și rigiditatea și poate fi ușor recuperat cu un forceps după cum este ilustrat în Fig.2.47.d .

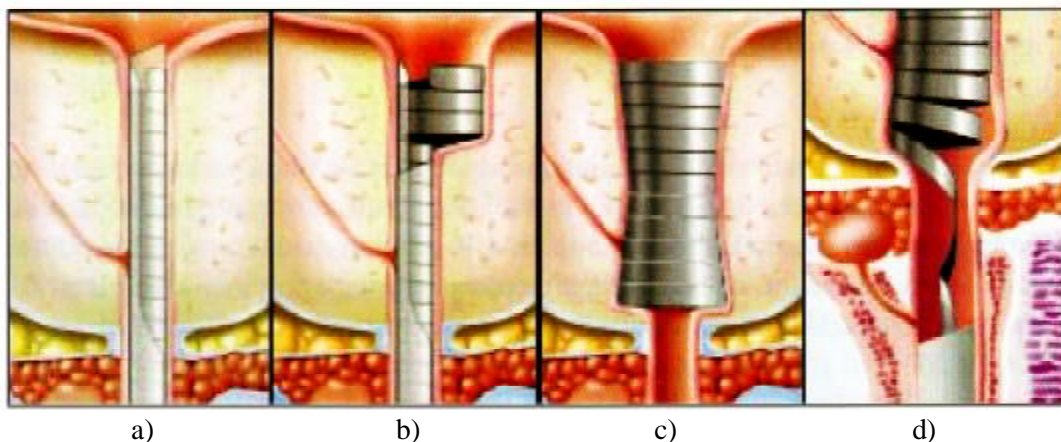


Fig. 2.47 Desfășurarea și retragerea termică a stentului Horizon (EndoCare) prin EDMF: a)- c) etapel succesive de instalare, la încălzire; d) retragere la răcire [162]

Fig.2.48 (b) prezintă un forceps de biopsie de 1.5 mm ce constă dintr-un tub cu pereți subțiri din Nitinol, cu un fir actuator din Nitinol în interior, care asigură îndoirea după raze mici fără răsucire și fără împiedicarea mișcării fălcilor.

După apariția la nivel comercial a produselor de tip tubulatura superelastică , s-au dezvoltat o varietate de produse tip cateter și alte dispozitive endovasculare, pe bază de Nitinolul, folosite în intervențiile chirurgicale din cardiologie.In Fig.2.49.este ilustrat principiul de utilizarea a unui stent din Ni-Ti.

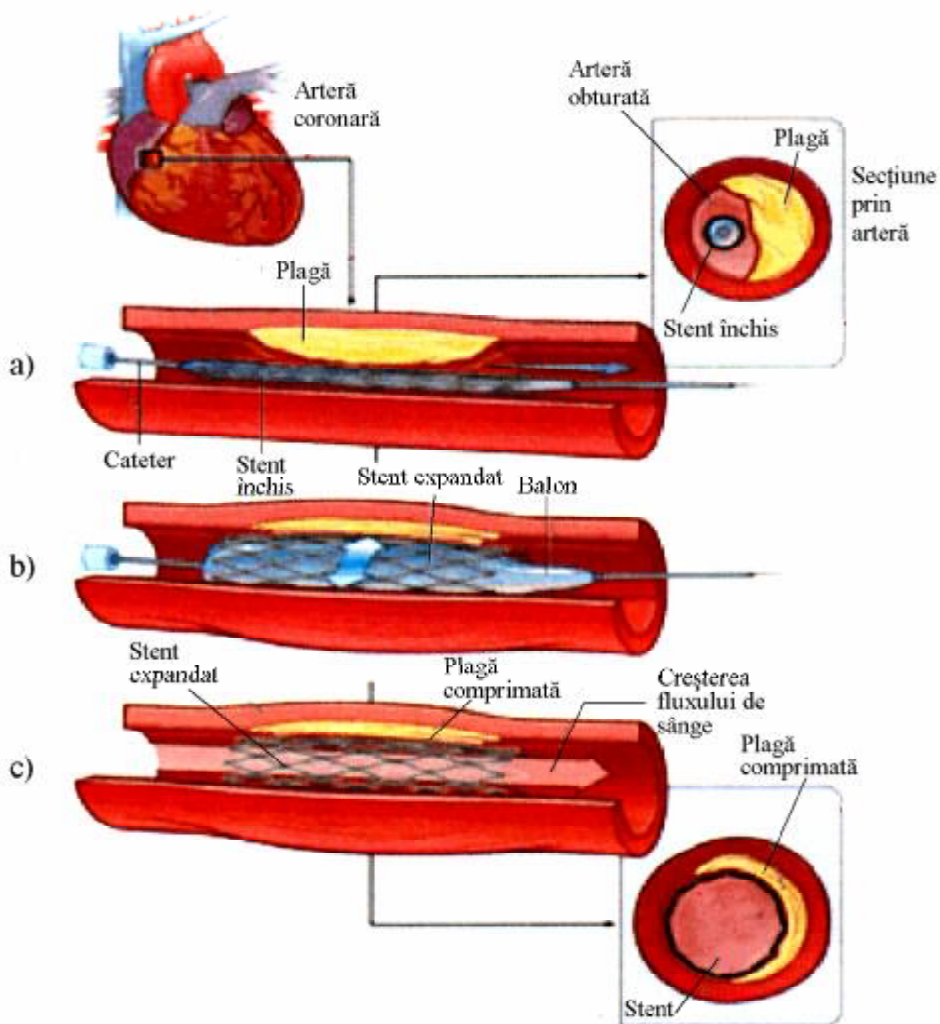


Fig.2.49. Soluțiile de deblocare a unei artere coronariene cu ajutorul unui stent și a unei pompe balon [162].

În fotografiile din Fig.2.50 a este prezentat un stent real ce își modifică forma geometrică prin EMF la trecerea de la temperatura de 15°C la o temperatură apropiată de temperatura corpului.

Capacitatea de revenire după strivire este o proprietate importantă a stenturilor de Nitinolul care practic nu pot fi deformat permanent. În Fig.2.50 b) este ilustrată această caracteristică a stenturilor din AMF Ni-Ti superelastice. Se observă deasemenea că aceste stenturi pot fi curbate și încovoiate la 180° fără ca

secțiunea circulară să se modifice sesizabil. După deformațiile menționate stenturile revin la diametrul și forma inițială când forța aplicată este anulată.

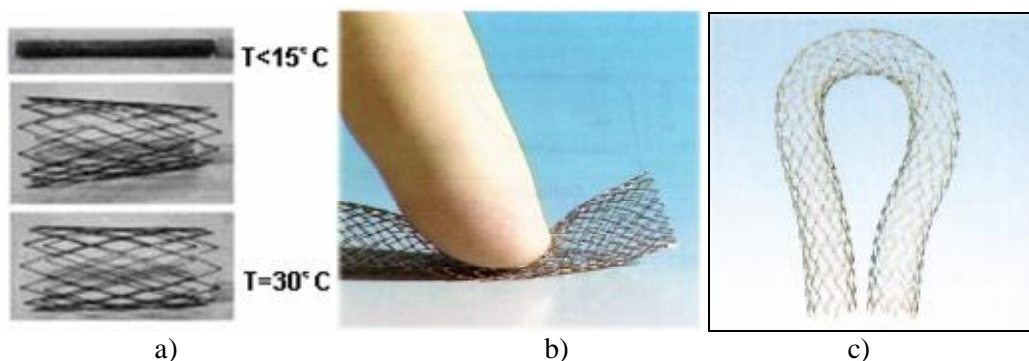


Fig.2.50 Stenturi din Nitinol: (a) exemplu de stent ce se extinde prin EMF (b)ilustrarea comportarii datorită proprietății de superelasticitate (stentul se deformează până la formă plată sau se cubează, fără să se deformeze permanent) [162, 164].

Stenturile tăiate din țevi mari au proprietăți mai bune, de rezistență la oboseală dar implică costuri mai mari și eforturi mai ridicate pentru deformare și introducerea în cateter [162].

2.5.2. Aplicații superelastice cu dezvoltare de forță constantă

Sunt numeroase aplicații ale AMF Ni-Ti ce utilizează forța ce poate fi dezvoltată de aceste aliaje ca urmare a existenței palierelor lungi de tensiune constantă ale curbilor superelastice. Această proprietate permite proiectarea unor dispozitive care aplică o forță constantă la deformații sau deplasări într-un interval de valori larg. Sârma ortodontică prezentată în Fig.2.51 a fost prima aplicație care a folosit această proprietate. Unor fire din AMF Ni-Ti li se imprimă o formă caldă cu o configurație apropiată de cea a danturii careia i se aplică corecția, apoi sunt solidarizate de dinți, prin intermediul unor bride lipite de fiecare dinte prin intermediul unui adeziv special. La temperatura ambiantă la care sunt montate, firele sunt martensitice fiind ușor de modelat după traseul sinuos impus de dantura imperfectă. După terminarea montajului sârmele la temperatura cavității bucale devin austenitice și exercită o forță constantă asupra dinților deplasându-se odată cu aceștia într-o perioadă lungă de tratament.

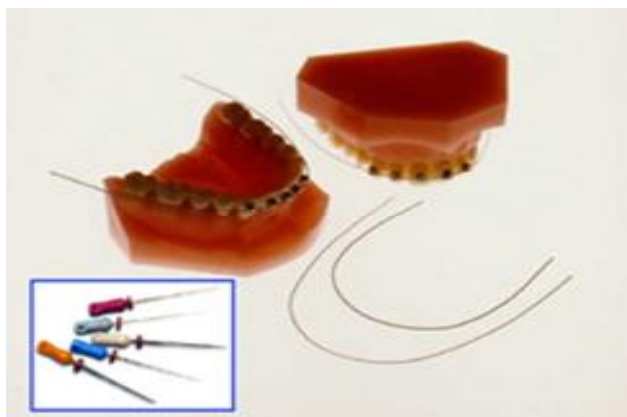


Fig.2.51. Sârme ortodontice din Nitinol și mulaje stomatologice necesare pentru dimesionare și poziționare și montaj.

Figura 2.52. (a) și (b) prezintă un exemplu clinic de tratament stomatologic folosind un fir de aliaj superelastic din Ti-Ni. În comparație cu tratamentele executate cu fire din oțel de arc inoxidabil(tratamentul clasic), tratamentele cu fire din nitinol scurtează mult timpul de tratament și pot corecta deviații majore.



a)



b)

Fig. 2.52. Tratament stomatologic folosind sârma pentru arc superelastic din Ti-Ni a) înainte de tratament b) după primul stadiu de tratament.

O altă aplicație a AMF Ni-Ti bazată pe dezvoltarea de forțe constante la deformații diferite este forcepsul cu forță constantă de prindere a cărui schemă constructiv funcțională este prezentată în Fig.2.53. Tensiunea constantă la încărcare reprezintă o protecție la suprasarcină și permite construirea unor instrumente fără balamale care folosesc elasticitatea materialelor în locul îmbinărilor pivotante pentru a deschide și a închide fălci, lamele, etc. Datorită forme constructive simple, fără articulații, ele sunt mai ușor de curățat și sterilizat. Forța

corespunzătoare palierului superelastic exercitată de Nitinol, este suficient de mare pentru a produce prize ferme a obiectelor mari și mici în condiții de protecție la suprasarcină, fapt care reduce riscul de vătămare a țesutului.

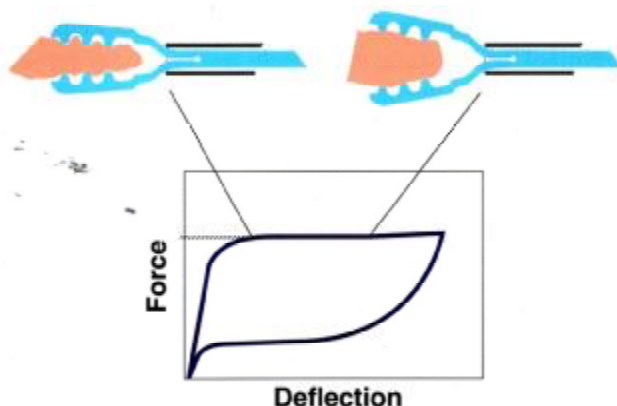


Fig.2.53. Schema de funcționare a unui forceps din Nitinol fără balamale capabil să apuce diverse obiecte cu aceeași forță de prindere, [164].

2.5.3 Implanturile din AMF

Unul din primele implanturi din AMF Ni-Ti a fost cel dentar oficializat în Japonia în anul 1985 [12]. Dintre metodele care restabilesc funcțiile de masticție în urma pierderii mai multor dinți, proteza pentru rădăcinile dinților este considerată a fi metoda cu cele mai bune rezultate. Implanturile de tip lamă făcute din aliajul cu memoria forme Ti-Ni au fost utilizate pe scară largă în Japonia. Forma de tip lamă este considerată a fi potrivită pentru oamenii care posedă o structură osoasă îngustă a feței. În figura 2.54 sunt date două exemple de astfel de implanturi. Aliajul cu memorie Ni-Ti din care sunt confecționate lamele, are temperatura de transformare $A_f = 40^\circ\text{C}$. După fixarea lamelor acestea sunt încălzite până la 42°C pentru ca aripioarele cu care sunt prevazute să se deschidă prin EMF, fixând implantul în țesut.

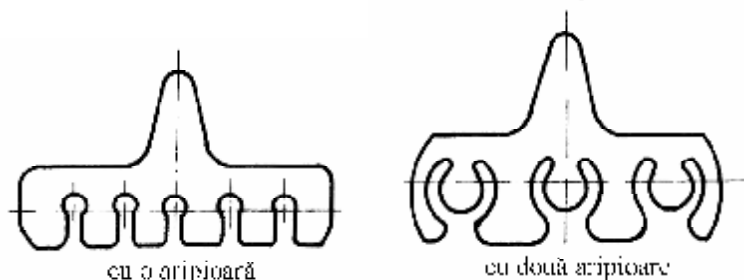


Fig.2.54. Implanturi tip lamă făcute din aliaj cu memoria forme tip Ti-Ni, [142].

Implanturile din AMF utilizate în ortopedie sunt folosite în primul rând pentru vindecarea fracturilor sau pentru corectarea anumitor malformații osoase. În momentul actual se produc o gamă largă de instrumente și produse utile în diverse aplicații cum ar fi: cuie medulare, plăci și scoabe de osteosinteză, ace artroscopice, tije Harrington, inele de consolidare a vertebrelor etc.

În figura 2. 55 se prezintă un exemplu de utilizare a tijelor pentru vindecarea fracturilor. Se observă că tija se introduce prin mijlocul osului rupt (în cazul de față al coapsei superioare) în scopul fixării acestuia. Pentru ca tija să facă o legătură fermă între fragmentele rupte aceasta trebuie să exercite o ușoară presiune în interiorul osului. Acest lucru se realizează utilizând efectul de memoria forme care poate mări volumul tijei după introducerea acesteia. Astfel tija confecționată din AMF cu temperaturi de transformare austenitică situate la temperatura corpului, se introduce în stare martensitică (la o temperatură mai mică de 37 °C) iar după introducerea aceasta își mărește volumul prin EMF (sub acțiunea temperaturii corpului) cu o valoare calculată în prealabil astfel încât să realizeze o fixare fermă fără a afecta integritatea țesuturilor osoase.

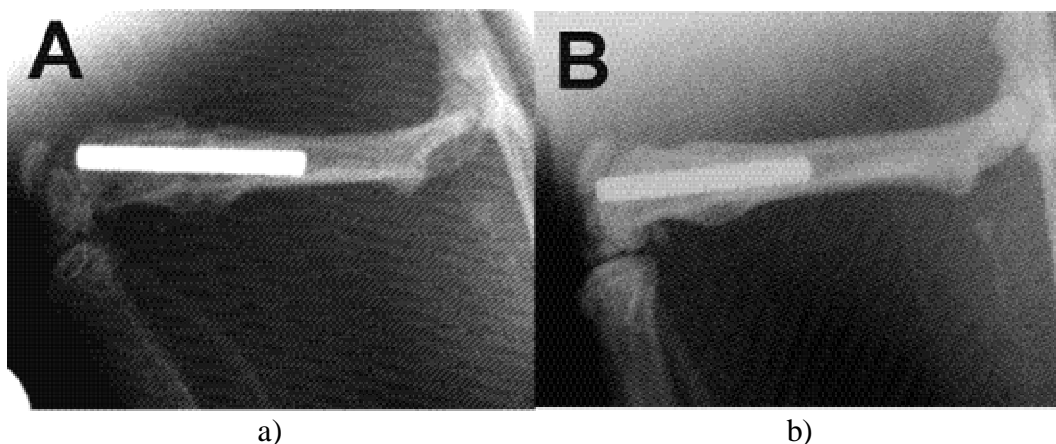


Fig. 2.55. Radiografia unui femur drept în care s-a implantat o tijă din aliaj cu memoria forme Ni-Ti după a) după 4 săptămâni b) după 12 săptămâni

Plăcile de osteosinteză sunt utilizate tot în scopul vindecării fracturilor dar utilizează un sistem de prindere cu șuruburi pentru a fixa oasele rupte. Acestea sunt fabricate din material cu memoria forme Ti-Ni alungit înainte de fixare cu până la 8% în stare martensitică, pentru ca prin încălzire la temperatura corpului să exercite o forță de strângere prin EMF asupra suprafețelor ce urmează a fi suturate. Datorită acestei forțe compresive uniforme exercitate aliajele cu memoria forme sunt mult mai eficiente decât materialele conventionale. În figura 2.56 sunt prezentate

principiul de utilizare a unei plăci de osteosinteză. vindecarea înaintază repede sub o forță compresivă uniformă.

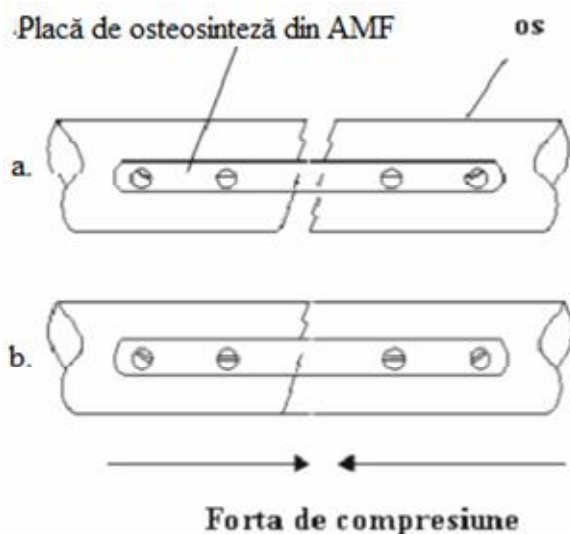


Fig.2.56. Schemă de principiu arătând utilizarea unei plăci de osteosinteză a) stare inițială după montaj b) după încălzire la temperatura corpului,[165].

În figurile 2.57 și 2.58 se ilustrează două exemple de utilizare a plăcilor de osteosinteză din AMF NiTi cu efect de memoria formei la temperatura corpului utilizate pentru refacerea chirurgicală, în cazul fracturilor complexe la oasele feței.

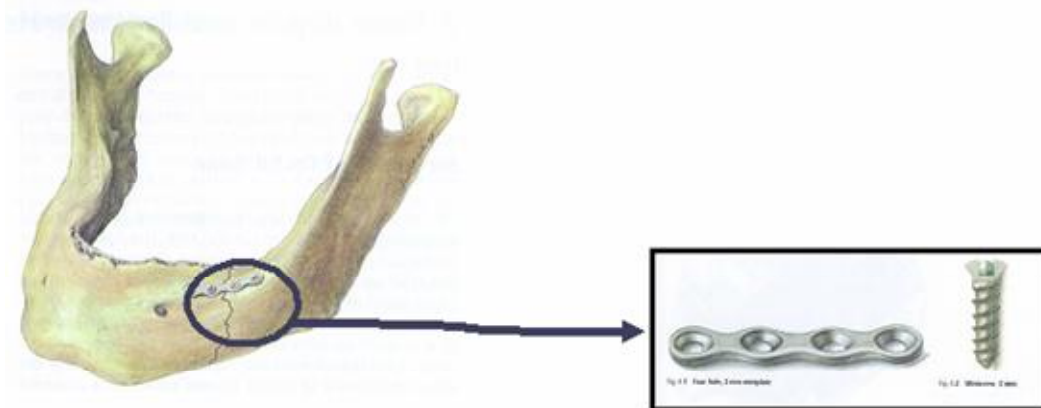


Fig.2.57. Folosirea unei plăci de osteosinteză cu memoria formei pentru susținerea și strângerea osului mandibulei.

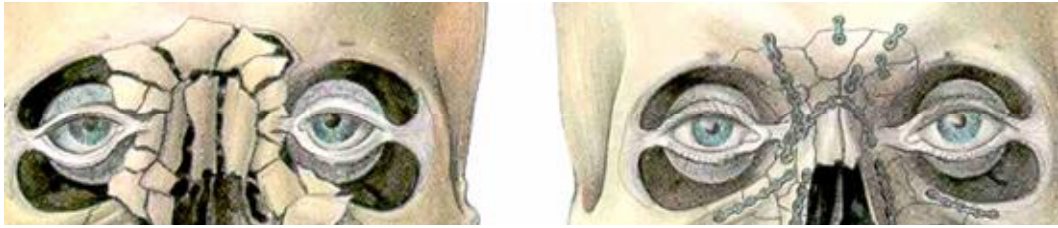


Fig.2.58. Aplicații ale plăcilor de osteosinteză din AMF la refacerea chirurgicală a oaselor subțiri ale craniului

Tijele Harrington reprezintă deasemenea o aplicație a AMF NiTi ce înlocuiește aparatele clasice cu cârlige din oțel care se atașează de coloana vertebrală în scopul corectării curbării scoleotice. În comparație cu tijele clasice care se relaxează treptat atât în timpul operației cât și ulterior astfel încât forța de întindere a coloanei scade cu până la 30 % din valoarea inițială, la tijele din AMF NiTi nu pierde ușor forța exercitată scăzând mult numărul de intervenții chirurgicale.

2.5.4. Utilizarea AMF în construcția organelor artificiale și protezelor

Aliajele cu memoria formei au fost deocamdată utilizate cu succes la construcția unor pompe de rinichi sau în construcția inimilor artificiale. Un exemplu de pompă de rinichi artificială este prezentat în figura 2.59. Funcția pompei artificiale pentru rinichi este să scoată afară sângele dintr-o artera și să îl trimită înapoi în venă după ce sângele a fost expus la o varietate de tratamente. În tratamente este necesar să se alimenteze o mică cantitate de anticoagulant cu o viteză de 50 $\mu\text{l}/\text{minut}$. Firul din NiTi (figura 2.59 b) se contractă prin EMF sub acțiunea trecerii unui curent electric evacuând sângele prin intermediul unei valve de sens unic. După deconectarea firului membrana metalică acționează ca un arc de revenire întinzând firul în stare martensitică și pompa absoarbe din nou o cantitate de sânge prin intermediul celei de a doua valve cu sens unic. Ciclul este monitorizat și controlat de un microcomputer.

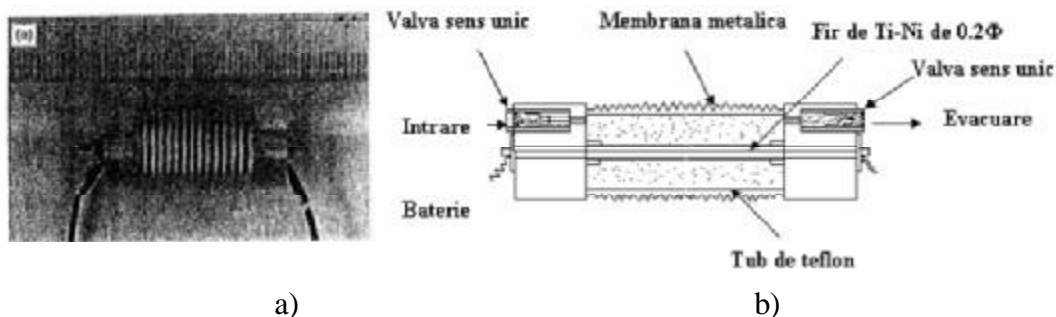


Fig.2.59. Pompă artificială de rinichi: a) fotografie de ansamblu; b) schemă de principiu,[165].

Aliajele cu memoria forme sunt utilizate în aplicațiile medicale și ca actuatori pentru efectuarea unui lucru mecanic. Un exemplu pentru o astfel de aplicație este prezentat în figura 2.60 în obținerea unei proteze care să înlocuiască palma mâinii la care degetele (dispozitive mecanice) sunt acționate prin fire din aliaj cu memoria forme controlate de un micro-controler.

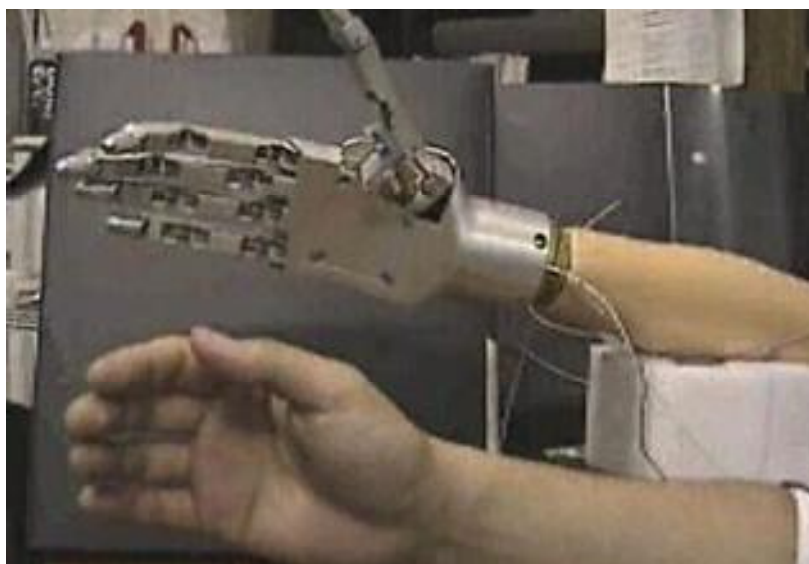


Fig.2.60. Proteza pentru braț ce folosește la articulații materiale cu memoria forme.

În viitor, prin utilizarea nanotehnologiilor și a filmelor subțiri din aliaj cu memoria forme Ti-Ni se vor putea fabrica micromașini care lucrează în corpul uman pentru micro-tratamente și microchirurgii sau pentru a prelua funcțiile unor organe.

2.5.5 Utilizarea AMF în chirurgie endoscopică

În medicină endoscoapele sunt aparate care se introduc în corp pentru realizarea unor intervenții chirurgicale sau pentru o diagnosticare precisă.

Una dintre cele mai sofisticate aplicații medicale a aliajelor cu memoria formei este endoscopul activ. Acesta este un instrument înzestrat cu sisteme optice și de iluminat care poate transmite informații utile din interiorul unor organe. Una din problemele endoscoapelor este dificultatea înserării acestora în locuri unde orificiile naturale sunt înguste și complicat de accesat.

Pentru a micșora disconfortul așteptării în timpul înserării, endoscopul trebuie să fie flexibil și controlabil. Importante îmbunătățiri ale acestor caracteristici au fost făcute la endoscoape folosind sisteme de acționare din aliaj cu memoria formei care permit fiecărei încheieturi a endoscopului să posede funcția de îndoire la 360° . În figura 2.61 sunt prezentate instrumente endoscopice cu elemente de acționare din A.M.F. utilizate în chirurgie.

Un microcomputer controlează unghiul de îndoire al fiecărei încheieturi prin urmărirea formei traiectoriei în timpul înserării. Microcomputerul poate memora forma traiectoriei și încheieturile pot fi controlate pentru acomodarea întregii forme a endoscopului cu traseul programat.



Fig.2.61. Instrument endoscopic cu elemente de acționare din A.M.F. utilizat în chirurgie.

Superelasticitatea a fost deasemenea folosită cu succes în endoscopie. Elasticitatea remarcabilă a Nitinolului determină o rezistență deosebită la

deformare locală prin pliere. Când solicitările depășesc tensiunea maximă a palierului de transformare, solicitarea crește considerabil. Acest lucru determină redistribuirea deformației în zone în care solicitarea este mai mică, evitându-se concentrarea locală a acesteia. Așadar răsucirea sau localizarea deformărilor este evitată prin crearea unei deformări dispusă mult mai uniform decât s-ar putea nacele cu ajutorul unui material convențional. Primele aplicații care au beneficiat de avantajul acestei proprietăți au fost firele de ghidare, care trebuie să treacă prin zone sinuoase fără a se plia și care joacă un rol important în intervențiile cardiologice sau în nacele și urologie.

Firul de ghidare este un fir metalic subțire și lung care este introdus în corp printr-o deschidere naturală sau o mică incizie. Oțelul inoxidabil a fost folosit mult timp exclusiv pentru firele de ghidare, dar recent aliajul Ti-Ni superelastice a înlocuit aproape în totalitate acest material. Avantajele aliajului Ti-Ni în locul folosirii oțelului inoxidabil constă în faptul că firul de TiNi nu capătă deformații permanente ca cel din oțel eliminându-se vătămările create la îndepărtare. Manevrabilitatea și capacitatea de răsucire (care permit translarea unei răsuciri aplicate, de la un capăt la altul al firului de ghidare, într-o curbă de formă aproximativ identică) sunt principalele condiții impuse firului, care nacele în cea mai mare măsură de duritatea acestuia. Alte aplicații, cu înaltă rezistență la pliere sunt pensetele de recuperare, din Ni-Ti rezistent la răsucire, și nacele superelastice de recuperare a pietrelor din rinichi, vezici biliare, etc. Fig.2.48.

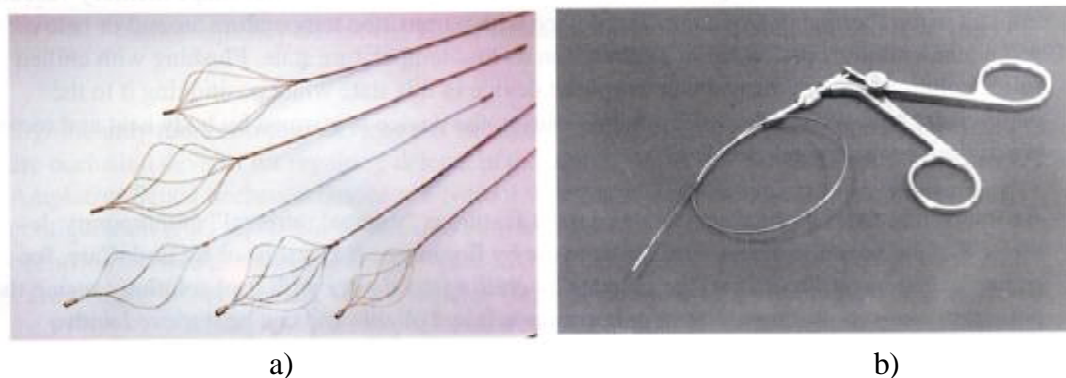
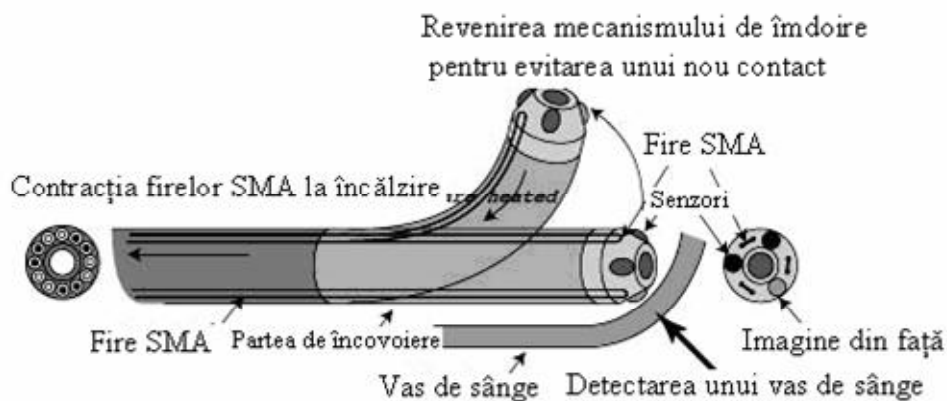


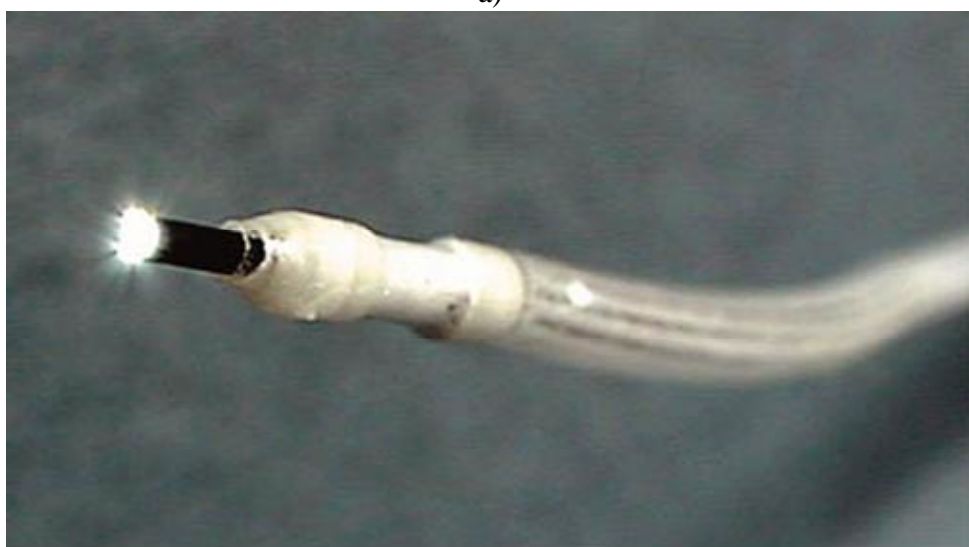
Fig. 2.48 Aplicații din Nitinol cu rezistența la pliere: (a) nacele superelastice Epflex; (b) forceps de biopsie [162].

O altă aplicație medicală a aliajelor cu memoria forme este microcuterul chirurgical, aplicație folosită în medicina modernă pentru a îndepărta cheagurile de sânge, plăgilor, creșterilor maligne sau a altor formațiuni nedorite, în condițiile realizării unor incizii minime. Microcuterul are dimensiuni foarte reduse și o

precizie excelentă. Schema de funcționare este redată în figura 2.62 a iar în figura 2.62 b este prezentat un microcater real.



a)



b)

Fig. 2.62. Microcater prototip acționat de elemente ce au proprietăți de memoria formei și dotat cu senzor tactil a) Principiu de funcționare și structura b) Cater în imagine mărită, dimensiunea reală fiind de 1,5 mm în diametru.

Dimensiunile reduse ale microcaterului facilitează accesul acestuia în diferite zone senzorii optici permit identificarea vaselor de sânge iar dirijarea lui cât și acționarea caterului se realizează prin intermediul firelor din aliaj cu memorie.

2.5.6. Studii de biocompatibilitate asupra AMF Ti-Ni

Problema biocompatibilității este intens studiată de către cercetători pentru că prezintă principala dificultate în utilizarea aliajelor cu memoria formei în medicină în cazul aplicațiilor ce implică contactul direct cu corpul uman.

Biocompatibilitatea aliajelor cu memoria formei utilizate în aplicații medicale reprezintă proprietatea acestora de a nu interacționa chimic cu mediul biologic și de a nu genera toxicitate și reacții nefavorabile acestuia. Din cauza acestor condiții riguroase, doar trei materiale metalice convenționale întrunesc aceste condiții și anume: Fe-Cr-Ni, Co-Cr și Ti-Al-V.

Aliajele Ti-Ni sunt considerate biocompatibile și biofuncționale datorită stabilității mecanice excelente, rezistenței la coroziune. În cele ce urmează se va prezenta un studiu ce reflectă rezistența la coroziune cât și biocompatibilitatea aliajelor NiTi.

Două tipuri de foi metalice făcute din aliaj Ti-Ni și oțel inoxidabil au fost implantate la suprafața femurului unui iepure pentru testul de biocompatibilitate. Trei luni după implantare, s-a observat formarea unui os nou nu numai la interfața os-placă, dar și la suprafața plăcii din Ti-Ni. După nouă luni implantul din Ti-Ni nu prezenta legături cu țesutul biologic dar s-a observat o ușoară creștere a concentrației de nichel în vecinătatea implantului.

Nichelul produce toxicitate acută și reacții alergice astfel încât există o serie de metode care implică tratamentul suprafeței, metode ce vizează blocarea emanațiilor de nichel.

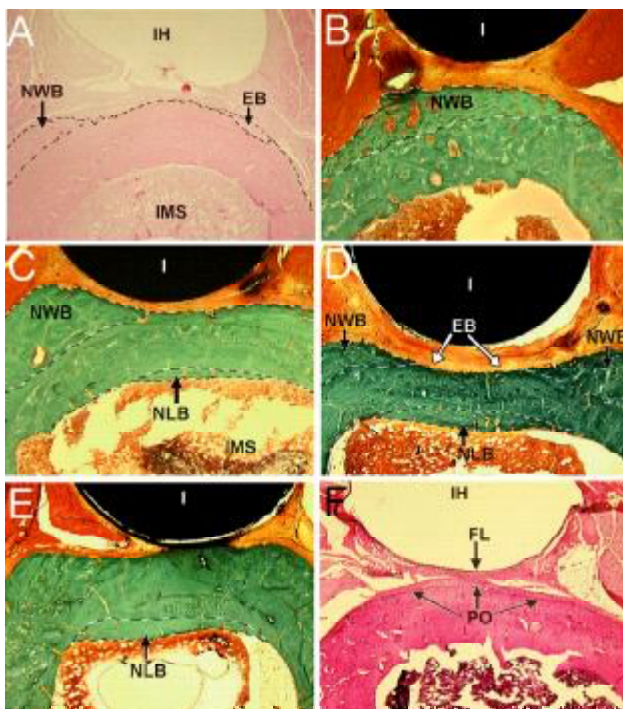


Fig. 2.63. Ilustrarea testului de biocompatibilitate efectuat prin implantarea unui aliaj NiTi în osul unui iepure, mărire 48x - discurile negre reprezentând implantul introdus notat cu I.[166]

La universitatea Bochum din Germania s-a realizat un studiu cu privire la îmbunătățirea aderenței leucocitelor și trombocitelor umane la aliajul cu memoria formei de tip Ni-Ti acoperit cu fosfat de calciu prin imersare într-o soluție suprasaturată de fosfat de calciu [106].

Materialul a fost inițial pregătit prin spălarea cu mai multe soluții de curățire cum ar fi apa oxigenată sau hidroxid de potasiu sau ambele în combinație după care a fost introdus la 20 °C în soluție suprasaturată de fosfat de calciu.

Grosimea stratului depus poate fi variată între 5-20 μm prin alegerea timpului de imersare. Natura poroasă a stratului de microcristale face aliajul destul de stabil mecanic pentru a rezista atât la încălzire cât și la răcirea aliajului cu memoria formei de asemenea îi mărește rezistența la încovoiere.

Acest strat poate îmbunătăți biocompatibilitatea aliajului cu memoria formei Ni-Ti, în special pentru dispozitivele de osteosinteză prin crearea unei suprafețe fiziologice care împiedică eliberarea nichelului în țesutul biologic. Aderența leucocitelor umane (celule mononucleare periferice ale sângelui) și a trombocitelor la stratul de fosfat de calciu a fost analizată în vid. În comparație cu

AMF-ul NiTi neacoperit, leucocitele și trombocitele au arătat o creștere semnificantă a adeziunii pentru aliajul cu memoria forme NiTi acoperit.

În figura 2.64 este se ilustrează aderența stratului de fosfat de calciu depus pe suprafața aliajului NiTi.

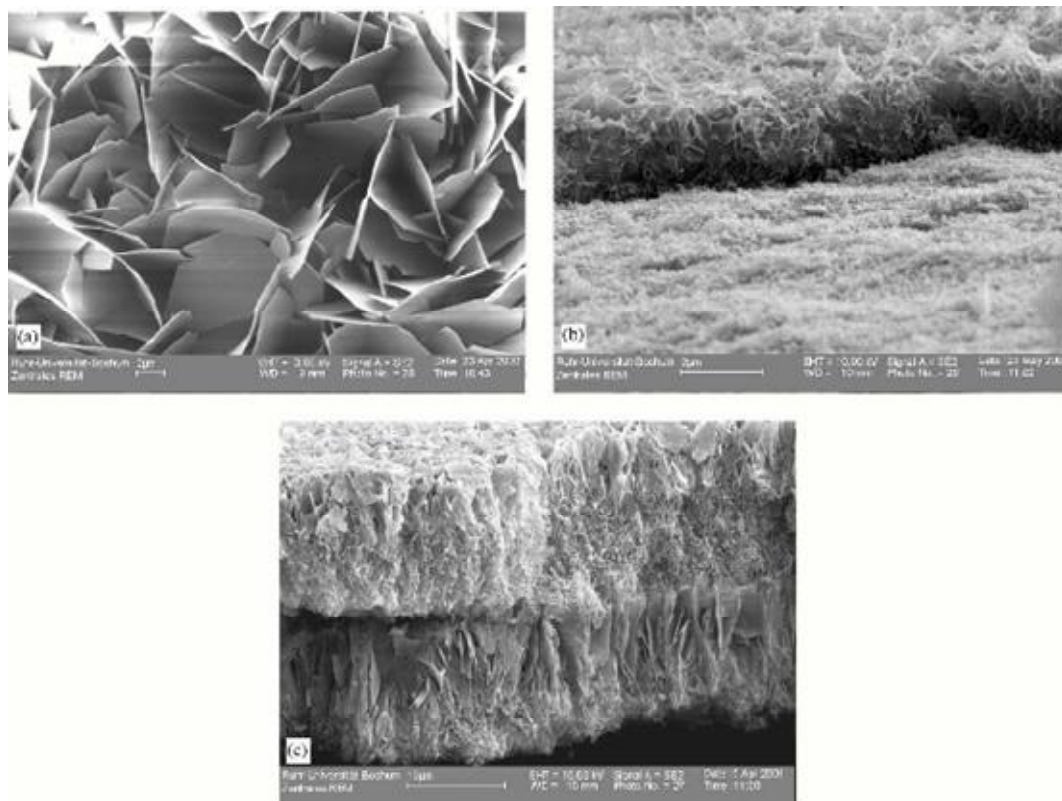


Fig.2.64. Suprafața aliajului de Ni-Ti acoperit cu fosfat de calciu a) vederea de sus b) vederea din lateral c) stratul de fosfat de calciu de pe aliaj după o dublă imersie [166]

După obținerea aliajului acoperit cu acest strat subțire, se aplică pe suprafața stratului o probă de sânge care a fost pregătită astfel încât să nu coaguleze. Probele au fost ținute 24 h împreună în condiții atmosferice obișnuite cu umiditate ușor crescută. În final probele au fost analizate și sau obținut următoarele rezultate sintetizate în figurile 2.65 și 2.66.

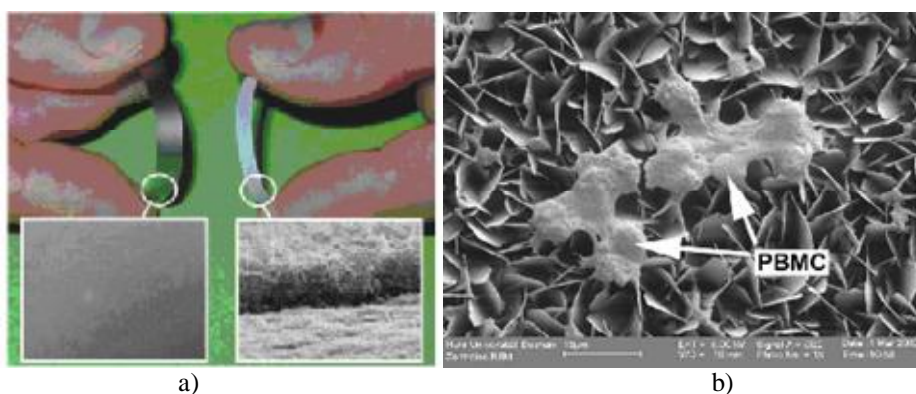


Fig. 2.65. Ilustrarea efectelor aplicării unui strat de fosfat de calciu pe suprafața unui AMF Ni-Ti: a) stabilitatea mecanică a stratului de fosfat de calciu favorabilă îndoirii, în stânga NiTi neacoperit și în dreapta NiTi acoperit b) imagine SEM reprezentând atașarea celulelor PBMC la aliajul de NiTi acoperit [166]

S-a realizat de asemenea o comparație între numărul de PBMC atașate unei probe acoperite cu fosfat de calciu și unei probe simple neacoperite, rezultatul fiind net favorabil celei acoperite.

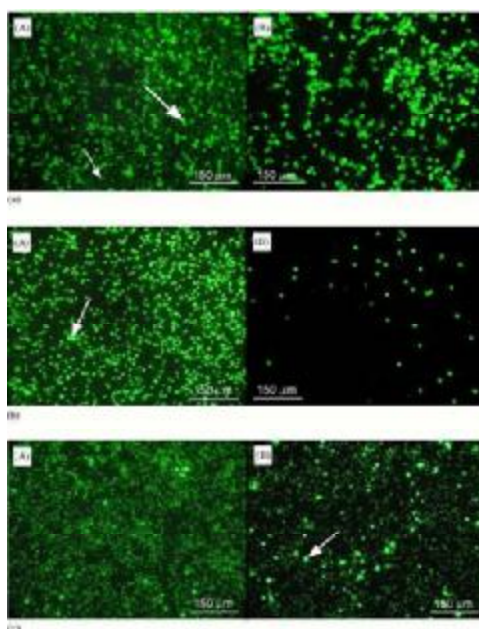


Fig.2.66. Mapare de elemente care evidențiază numărul de celule PBMC, colorate cu verde din cauza stratului de fosfat de calciu atașat probei a) AMF acoperit b) AMF neacoperit [166]

Au fost realizate teste care atestă că prin aliere cu fosfat de calciu aceste materiale nu își pierd calitățile de aliaje cu memoria formei și chiar își îmbunătățesc proprietățile de încovoiere și îndoire, având un efect semnificativ de îmbunătățire a biocompatibilității aliajului de NiTi.

Depunerea unui strat de DLC (diamond like carbon) pe suprafața aliajelor cu memoria formei NiTi este o altă metoda de îmbunătățire a biocompatibilității acestor aliaje. DLC reprezintă un material format din carbon cu structură apropiată de cea a diamantului, ce reprezintă o stare metastabilă a carbonului amorf cu multe legături tip sp^3 , legături ce caracterizează structura diamantului. DLC-ul este un semiconductor cu proprietăți ridicate de duritate, stabilitate chimică și transparență optică [168].

Pe suprafața unor fire dentare din aliaj cu memoria formei Ti-Ni, produs la care problema principală este eliminarea în timp a Ni, element toxic pentru organism, care poate crea probleme cancerigene sau alergii grave, s-a depus un strat subțire de dimensiuni nanometrice de DLC.

După depunere au fost studiate și următoarele proprietăți fizico-mecanice ale firului acoperit: rezistența la uzură, adeziunea la substrat și stabilitatea la frecare.

Straturile de DLC au fost depuse și apoi s-a stabilit procentul de ioni de Ni eliminat în timp în cele două cazuri comparate. S-a obținut un strat depus cu grosimea de $1,0 \mu\text{m}$ iar pentru îmbunătățirea aderenței DLC-ului la materialul metalic folosit s-a utilizat ca strat intermediar o carbură de siliciu care aderă ușor la materialul de bază.

Firul din aliaj cu memoria formei și acoperit cu DLC a fost apoi supus unui test de lustruire constantă timp de 24 de ore pe zi cu o forță de 35g timp de 6 luni simulând spălarea zilnică pe dinți. Suprafața firului analizat a fost surprinsă pe microscopul cu scanare de electroni atât înainte cât și după test și ilustrată în figura 2.67.

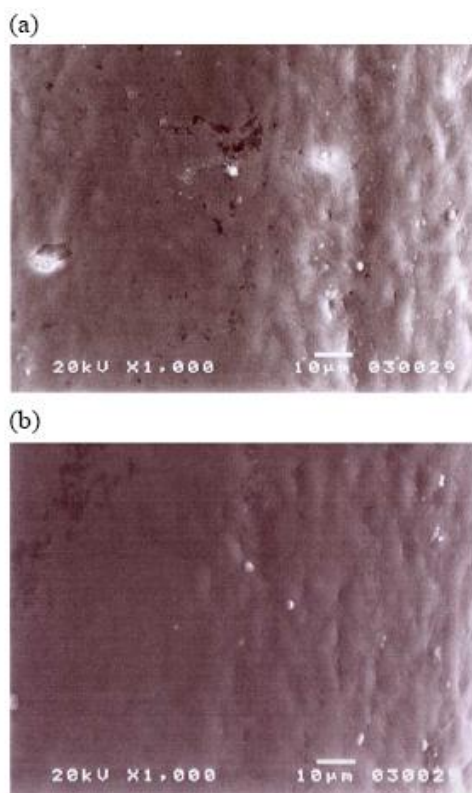


Fig. 2.67. Micrografiile electronice realizate pe aliajul Ti-Ni acoperit cu un strat de DLC: a) înainte de lustruire, b) după ce a fost supus testului de lustruire [167].

Se observă din aceste imagini că nu există resturi de depuneri de material ceea ce indică faptul că filmul a aderat foarte bine la suprafață, are o foarte bună rezistență la uzură și deasemenea are stabilitate la frecare.

Firul din aliaj cu memoria forme și acoperit cu DLC a fost supus în același timp și unui test de imersie în soluție salină fiziologică (salivă) a cărui scop a fost de a evalua efectul depunerii prin măsurarea ionilor de Ni eliberați în timp de 6 luni. Aliajul atât acoperit cât și neacoperit a fost supus la două teste de imersie unul rapid care a durat 14 zile la 80 °C și unul lung timp de 6 luni la o temperatură constantă de 37 °C.

După acest timp de experimentare suprafețele au fost analizate deasemenea cu ajutorul microscopului cu scanare de electroni dar au fost și trasate curbele de variație timp-procent de Ni eliberat. În fig. 2.68 sunt arătate micrografiile obținute pe aliajul cu memoria forme Ti-Ni acoperit cât și pe cel neacoperit.

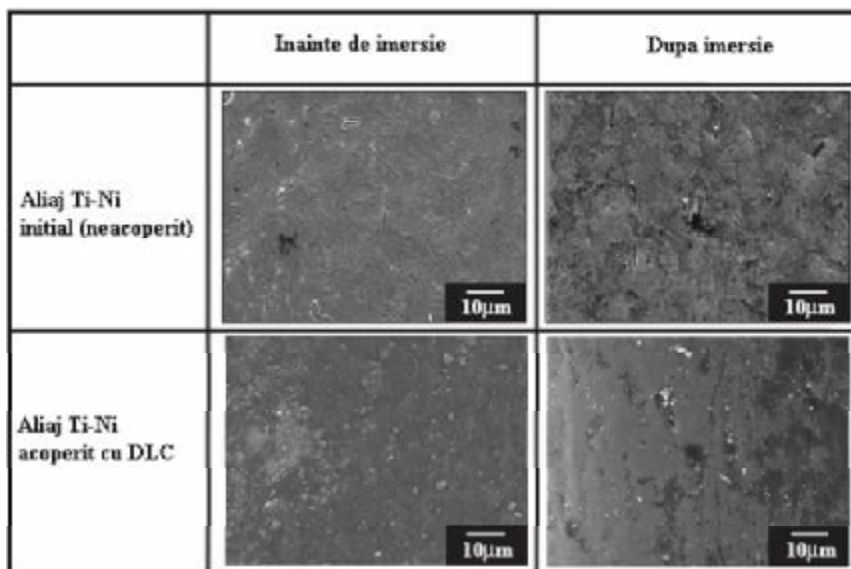


Fig. 2.68. Micrografiile optice înainte și după imersarea firelor de test în soluție salină fiziologică timp de 6 luni [167].

În cazul firului fără depunere suprafața înainte de imersie se prezintă fină, netezită și mai omogenă decât suprafața de după imersie ceea ce arată efectul pe care l-a avut soluția asupra materialului pe când în cazul firului acoperit (cu depunere de DLC) nu se observă nici o diferență pentru cele două suprafețe dovadă a bunelor proprietăți anticorozive ale stratului depus.

Analiza ionilor de nichel detectați a relevat următoarele rezultate cu privire la concentrația acestora măsurată în ppb (părți pe bilion).

- în cazul firului fără depunere: 933 ppb
- în cazul firului cu depunere: 150 ppb

Aceste rezultate au fost obținute cu ajutorul unui spectrometru de masă pentru microunde introduse în plasmă (microwave introduced plasma mass spectrometry MIP-MS) și arată faptul că eliberarea Ni din aliaj s-a redus de 6 ori în cazul în care acesta este acoperit cu DLC.

În figura 2.69 se prezintă schematic concentrația de ioni de Ni eliminați timp de 6 luni în soluție salină fiziologică:

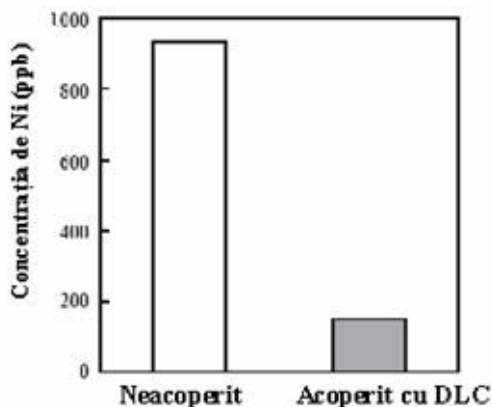


Fig. 2.69. Concentrația de ioni de Ni eliminată de cele două fire supuse testării prin imersie în soluție salină timp de 6 luni [168].

Acest studiu a relevat o modalitate de a reduce foarte mult pericolul utilizării unor tipuri de aliaje cu memoria formei în domeniul medical îmbunătățind radical biocompatibilitatea acestora prin depunerea de straturi subțiri. DLC-ul și-a demonstrat utilitatea dovedind și o bună compatibilitate cu trombocitele și hemoglobina din sânge. Deasemenea prin utilizarea ca strat subțire a DLC-ului se îmbunătățesc și proprietățile mecanice ale aliajului cum ar fi rezistența la uzură, coroziune și frecare fapt care mărește durata de utilizare a implantului.

3. METODE EXPERIMENTALE DE INVESTIGAȚIE UTILIZATE LA CERCETAREA ALIAJELOR CU MEMORIA FORMEI

În următoarele capitole sunt sintetizate rezultatele cercetărilor efectuate la Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor în scopul producerii, și caracterizării aliajelor din sistemul Cu-Al-Ni.

Pentru producerea aliajelor experimentale s-au utilizat următoarele agregate de elaborare și instalații:

- a) cuptor cu inducție de medie frecvență(8000Hz,60kw),marca InducaI Gollingen cu creuzet din grafit ,cu capacitate maximă de 5dm³,
- b) cuptor cu inducție de laborator de înaltă frecvență 20.000 Hz, cu capacitatea de 10 cm³,echipat cu creuzet ceramic pe bază de trioxid de aluminiu.
- c) spectrometru de emisie optică DV6 Baird-pentru determinarea compoziției chimice.
- d) mașină de turnare centrifugală pentru turnarea în forme executate prin metoda modelelor ușor fuzibile

S-au obținut probe turnate centrifugal și probe turnate în forme metalice (lingouri și lamele). Lingourile turnate au fost forjate la cald (900-950°C) pe o presă de forjare liberă. Probele turnate și forjate astfel obținute au fost studiate printr-o serie de metode experimentale prezentate în continuare:

3.1. METODĂ ȘI APARATURA UTILIZATĂ PENTRU STUDIUL EFECTULUI SIMPLU DE MEMORIE CU REVENIRE LIBERĂ PRIN ÎNCOVOIERE

Într-o primă etapă a studiului aliajelor cu memorie este necesar să se pună în evidență efectul simplu de memoria formei, la revenire liberă. În acest scop, s-a conceput o metodă și realizat un dispozitiv de evidențiere a EMF pentru deformații de încovoiere.

Metoda de evidențiere și studiu a EMF prin deformații de încovoiere, este motivată de fragilitatea recunoscută a aliajelor pe bază de cupru. Este știut că încercarea la încovoiere se aplică în special materialelor fragile.

În plus, la aliajele pe bază de cupru din cauza ductibilității lor scăzute ruperea prin tracțiune se produce înainte de a putea fi imprimată deformația care implică recuperarea maximă. În aceste condiții deformațiile recuperabile la tracțiune de maxim 3-5% sunt mici și chiar dacă parametrii măsurabili ce intervin în EMF pot fi determinați mai precis la tracțiune, evaluarea EMF prin încovoiere

este curent utilizată pentru deformațiile mari ce permit observarea directă a efectului.

Se cunosc două metode de evaluare a EMF prin încovoiere și anume:

– metoda de determinare a gradului de recuperare a forme prin măsurarea unghiului de încovoiere, Fig.3.1;

– metoda de determinare a reversibilității forme "R", prin măsurarea razei de curbură, Fig.3.2.

Prima metodă definește gradul de recuperare a forme măsurate prin raportul dintre unghiul recuperat prin efect de memorie, anume $\theta_i - \theta_f$, și unghiul de încovoire inițial θ_i (relația 3.1. și Fig. 3.1), $f = 1$ deci pentru unghiul final $\theta_f = 0$

$$f = \frac{\theta_i - \theta_f}{\theta_i} \quad (3.1)$$

$$e = \frac{d}{2r} \quad (3.2)$$

$$R = \frac{e_1 - e_2}{e_1} \quad (3.3)$$



Fig. 3.1. Schemă explicativă pentru metoda de determinare a gradului de recuperare a forme prin măsurarea unghiului de încovoiere, [103].

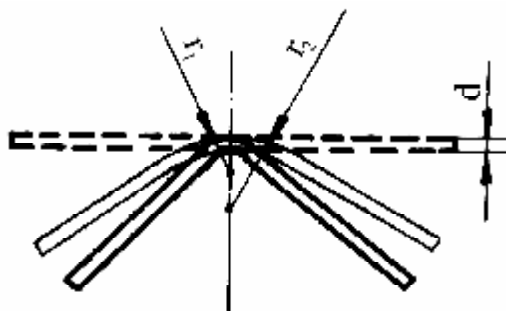


Fig.3.2. Schemă explicativă pentru metoda de determinare a reversibilității forme "R", prin măsurarea razei de curbură r , [5].

Relațiile (3.2) și (3.3) sunt utilizate de alți autori pentru determinarea deformației relative la încovoiere, de exemplu (rel.2.2.) și reversibilitatea formei R (rel.2.3), unde d este diametrul probei, r este raza de curbură, ε_1 deformația la temperatură joasă și ε_2 deformația remanentă după încălzire la $T > A_f$, [5]. Metoda măsurării unghiului de încovoiere prezintă dezavantajul că, unghiul θ se măsoară dificil și cu o oarecare aproximare deoarece capetele epruvetei nu sunt rectilinii.

Metoda de determinare a ireversibilității formei "R" prin măsurarea razei de curbură r ia în considerație foarte precis gradul de deformare prin formula lui ε dar tehnic este dificil de măsurat raza r_1 pentru lamela deformată și raza r_2 după revenire prin EMF (vezi Fig.3.2), teoretic fiind o infinitate de raze de curbură pe suprafața unei probe încovoiate.

Metoda originală de evidențiere și evaluare a EMF la încovoiere este o metodă operativă ce ia în considerare condițiile standardizate ale încercării la încovoiere, după cum este ilustrat în Fig. 3.3.

Probe de secțiune circulară (ϕ 2mm) sau lamele de secțiune dreptunghiulară (1x2 mm), cu lungimea de 100 mm, sunt supuse la încovoiere până la rupere determinându-se săgeata la rupere, $f_{t\max}$. Un număr de epruvete identice sunt supuse apoi testelor de evaluare a EMF, după cum urmează. Se supune proba unei încovoieri cu o săgeată f_i și după o revenire elastică, proba va avea o săgeată remanentă f_p . Încălzind apoi proba la o temperatură $T > A_f$ ea va reveni prin EMF la o săgeată f_f .

Dacă se notează cu f'_p , săgeata de încovoiere relativă, calculată cu relația (3.4) și cu f'_f săgeata de revenire prin EMF, calculată cu relația (3.5), atunci se poate defini gradul de *recuperare al formei prin EMF*, cu revenire liberă, la încovoiere, ca fiind G_{rf} calculat cu relația (3.6).

$$f'_p = \frac{f_p}{f_{t\max}} \cdot 100, \% \quad (3.4)$$

$$f'_f = \frac{f_f}{f_{t\max}} \cdot 100, \% \quad (3.5)$$

$$G_{rf} = \frac{f'_p - f'_f}{f'_p} \cdot 100, \% \quad (3.6)$$

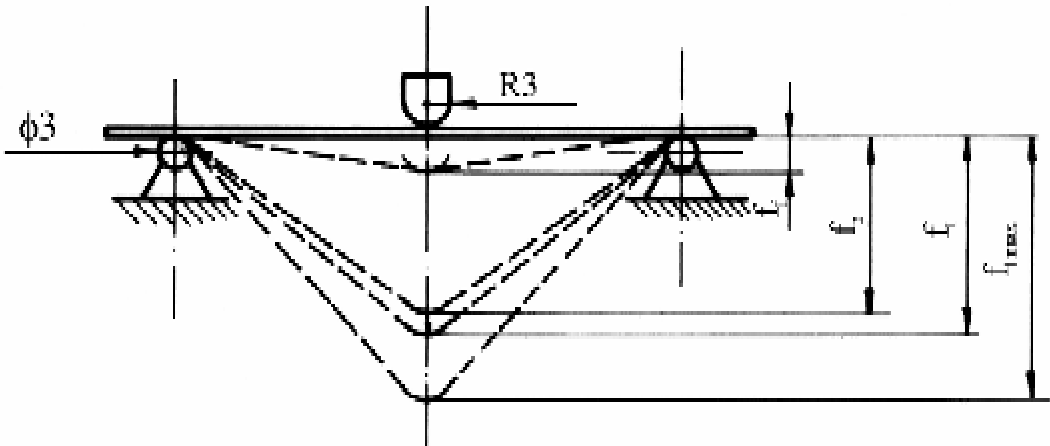


Fig.3.3. Schemă explicativă pentru metoda originală de evidențiere și evaluare a EMF, luând în considerare săgeata de încovoiere, [41,104].

Este util să se mai definească și o mărime care să exprime procentul deformației rămase nerecuperate prin EMF. Această mărime poate fi denumită *amnezia efectului de memorie* și se notează cu A_{rf} și dacă se calculează tot procentual se va calcula cu relația:

$$A_{rf} = 100 - G_{rf}, \% \quad (3.7)$$

sau dacă se înlocuiește cu relația 2.6. și se introduce și noțiunea de săgeată relativă recuperată prin EMF cu semnificațiile date de relațiile 2.8 și 2.9:

$$f'_r = \frac{f_p - f_f}{f_{Tmax}} \cdot 100, \% \quad (3.8)$$

$$f'_r = f'_p - f'_f \quad (3.9)$$

Se obține:

$$A_{rf} = \frac{f'_p - f'_r}{f'_p} \cdot 100, \% \quad (3.10)$$

Se observă că dacă $f'_p = f'_r$ amnezia este zero iar gradul de recuperare a formei $G_{rf} = 100\%$. Pentru o interpretare corectă atât G_{rf} cât și A_{rf} trebuie discutate în corelație cu săgeata de încovoiere relativă f'_p .

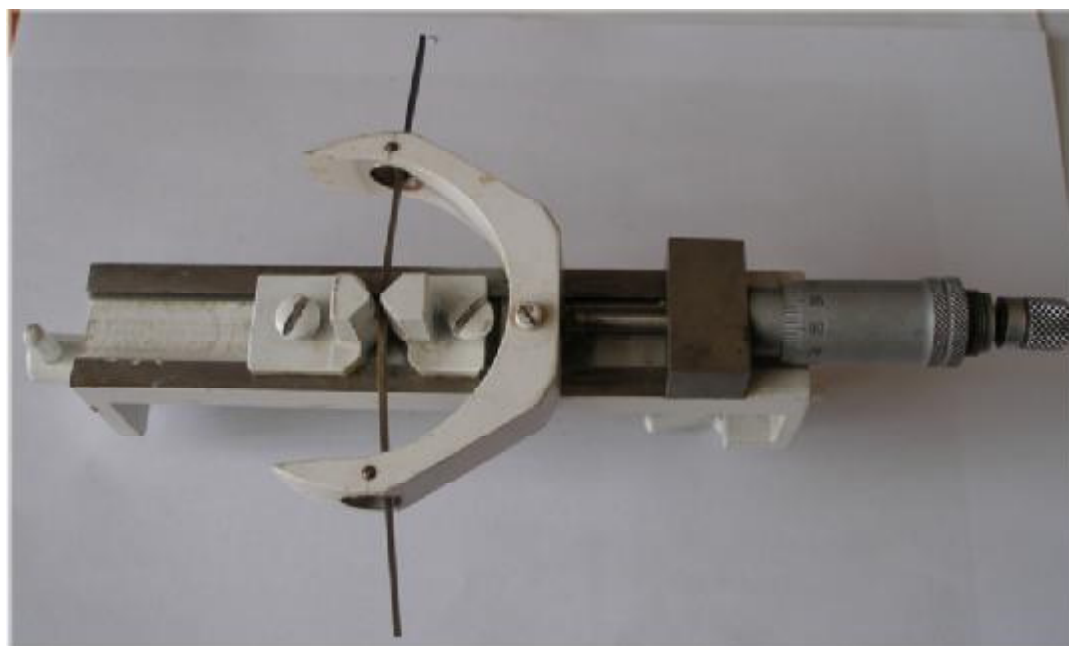


Fig.3.4. Fotografia dispozitivului pentru evidențierea și evaluarea EMF la încovoiere cu revenire liberă.

În Fig. 3.4 este prezentată fotografia dispozitivului pentru evidențierea și evaluarea EMF la încovoiere cu revenire liberă. Urmărind desenul explicativ, al dispozitivului prezentat în Fig. 3.5 se poate descrie modul de lucru.

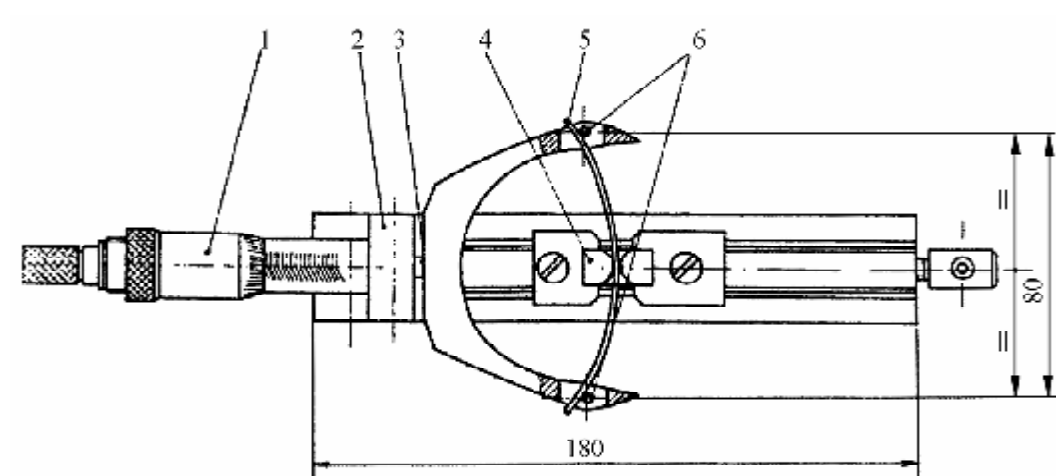


Fig. 3.5. Desenul explicativ al dispozitivului pentru evidențierea și evaluarea EMF la încovoiere, cu revenire liberă: 1 – șurub micrometric; 2 – rulment de presiune; 3 – tijă dispozitivului micrometric; 4 – menghine; 5 – probă; 6 – role.

Proba (5) cu dimensiunile prezentate anterior se fixează în menghina (4), unde falca ce joacă rol de piesă de apăsare se blochează pe dispozitiv, iar cealaltă se lasă liberă. Se rotește șurubul dispozitivului micrometric (1) până când rolele de apăsare (5) ating proba apoi proba va fi deformată până la rupere sau până la săgeata dorită, acționând în continuare șurubul dispozitivului micrometric. În cazul încovoierii cu o săgeată oarecare f_p se măsoară săgeata cu același dispozitiv micrometric care are rol și de mecanism de solicitare la încovoiere, prin intermediul furcii care este solidară cu tija (3) a dispozitivului micrometric. După măsurarea săgeții proba este încălzită până la o temperatură $T > A_f$, prin încălzire directă, conectându-se capetele probei la sursa de alimentare a unei instalații de încălzire directă a cărei schemă electrică este prezentată în subcapitolul 3.8. Pe probă se poate monta un termocuplu cu inerție termică mică și în felul acesta la încălzirea probei se poate determina punctul A_s prin metoda observației directe. După recuperarea formei prin EMF, proba este măsurată din nou cu dispozitivul micrometric determinându-se săgeata f_r de revenire prin EMF.

3.2. TEHNICA ȘI APARATURA EXPERIMENTALĂ UTILIZATE PENTRU DETERMINAREA PUNCTELOR CRITICE DE TRANSFORMARE PRIN METODA VARIAȚIEI REZISTENȚEI ELECTRICE CU TEMPERATURA

Studiul variației R-T s-a dovedit o tehnică de bază în urmărirea transformării martensitice a AMF în prezența sau absența deformației.

Metoda de determinare în absența deformației a fost elaborată pentru prima dată de către Allgier și este descrisă în teza sa de doctorat. Este o metodă convențională cu curent continuu și control al temperaturii efectuat prin scufundarea ansamblului probă-sistem de fixare într-o baie de fluid dimetil siliciu. Există și o metodă pentru determinarea variației R-T în prezența deformației, simultan cu observarea *in situ* a structurii, [39].

În principiu pentru trasarea curbei de variație R-T este necesar să se dispună de un aparat pentru măsurarea rezistenței electrice și de un mijloc de încălzire și răcire a probei ce permite controlul și înregistrarea temperaturii. Măsurarea rezistenței electrice a unei probe se face prin aplicarea unui curent de intensitate cunoscută, dat de un generator de curent constant și măsurarea tensiunii la bornele fixate pe capetele probei, deducându-se astfel rezistența electrică a eșantionului. O metodă mai precisă pentru determinarea rezistenței electrice este "metoda celor patru puncte" care reduce erorile și asigură o mai bună precizie. În Fig.3.6 se dă schematic montajul probei și punctele de măsurare a tensiunii U și curentului i .

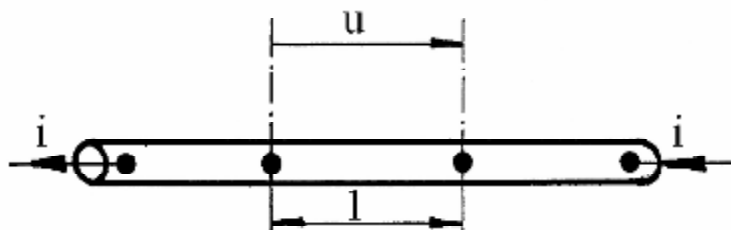


Fig. 3.6. Schemă explicativă pentru măsurarea rezistenței electrice a AMF. prin metoda celor patru puncte, [16].

Montajul permite eliminarea erorii date de rezistența punctelor de contact prin faptul că trecerea curentului se face între două puncte extreme iar tensiunea se măsoară între două puncte mediane. Montajul permite eliminarea erorii date de rezistența punctelor de contact prin faptul că trecerea curentului se face între două puncte extreme iar tensiunea se măsoară între două puncte mediane.

O altă eroare poate să apară datorită diferenței de temperatură ce poate exista între punctele de măsurare a tensiunii U . Gradientul de temperatură ce se creează produce apariția unei tensiuni suplimentare prin efect de termocuplu astfel încât nu se mai măsoară $U = Ri$ ci $U = Ri - U_t$ (unde U_t este tensiunea creată prin efect de termocuplu). Pentru eliminarea acestei erori se utilizează un curent "i" alternativ și se măsoară tensiunea pe fiecare alternanță.

Dacă se consideră următoarele relații, [16]:

$$\begin{aligned} I = I_1 = i & & U_1 = R_i + U_t & & (3.11) \\ I = I_2 = i & & U_2 = -R_i = U_t & & \end{aligned}$$

Atunci se deduce:

$$R = \frac{U_1 - U_2}{I_1 - I_2} = \frac{2Ri}{2i} = \frac{U}{i} \quad (3.12)$$

Deci în cazul în care se utilizează în loc de curent continuu un curent alternativ tensiunea produsă prin efect de termocuplu nu mai intervine în determinarea rezistenței probei și este suficient, pentru determinarea valorii R , să se măsoare tensiunea U a curentului alternativ "i" aplicat.

Transformarea martensitică în AMF pe bază de cupru este însoțită de o variație a rezistenței electrice de cea 25%, rezistivitatea electrică specifică fazei martensitice fiind superioară celei a fazei austenitice. Se obține astfel în coordonate R-T, la încălzire și răcire, o urbă închisă care este utilizată pentru identificarea punctelor critice de transformare: M_s , M_f , A_s , A_f (Fig. 3.7). Deoarece nu se poate

face determinarea precisă a sfârșitului porțiunii liniare caracteristică domeniului de existență a unei singure faze, se utilizează în general metoda intersecției tangențelor pentru determinarea punctelor de transformare (vezi Fig. 3.7), [61].

O altă modalitate de a preciza poziția punctelor de transformare pe curba de histererezis ia în considerație valorile rezistivității austenitei și martensitei în ipoteza aplicării legii amestecurilor în cazul când aliajul conține doar fazele martensită (M) și austenită (A), [52].

Considerând f_M cantitatea de fază martensitică din aliaj și f_A cantitatea de austenită se poate scrie:

$$f_A + f_M = 1 \quad (3.13)$$

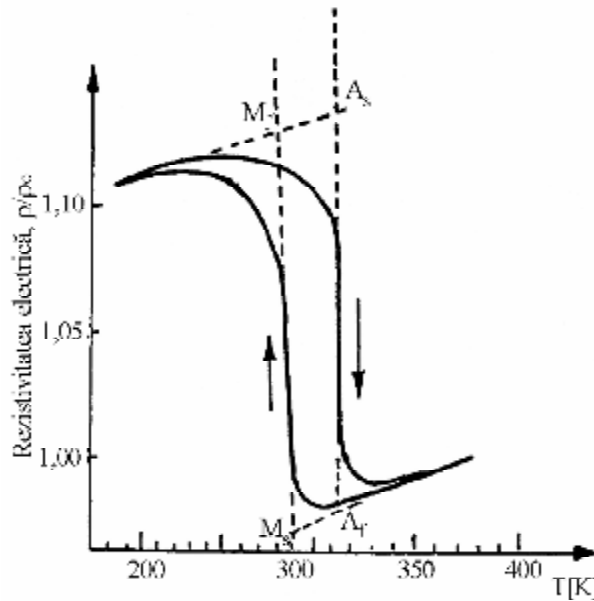


Fig. 3.7. Curbă tipică de variație R-T într-un AMF, Cu-23 Al - 7Mn (%at), [61].

Rezistivitatea aliajului ρ poate fi exprimată prin relația:

$$\rho \cong \rho_M \cdot f_M + \rho_A \cdot f_A \quad (3.14)$$

sau utilizând relația (12.3) rezultă:

$$\rho \cong \rho_M (1-f_A) + \rho_A \cdot f_A = \rho_M - (\rho_M - \rho_A) \cdot f_A \quad (3.15)$$

Notând $(\rho_M - \rho_A) = \Delta\rho_{MA}$ se obține:

$$\rho \cong \rho_M - \Delta\rho_{MA} \cdot f_A = \rho_M - \Delta\rho_{MA} + \Delta\rho_{MA} \cdot f_M \quad (3.16)$$

În Fig. 3.8 se dă o schemă explicativă pentru determinarea temperaturilor caracteristice luând în considerare rezistivitatea electrică (ρ) și fracțiunea de fază M și A în funcție de temperatură, [16]. Utilizarea regulei amestecurilor prezintă o aproximație rezonabilă în ipoteza aranjării paralele a cristalelor de austenită în microstructura eterogenă, [62].

În felul acesta curbele R-T permit și un studiu cinetic al transformării martensitice reversibile cu ajutorul lor putându-se evalua în orice moment cantitatea de fază transformată.

Configurația curbei R-T depinde în mare măsură și de o serie de factori tehnologici ce intervin în etapele de elaborare, tratament termo-mecanic sau deformare plastică.

Așa încât aliaje cu compoziții identice pot avea curbe R-T și respectiv puncte de transformare mult diferite. Spre exemplu în Fig 3.9 sunt date măsurători efectuate pe același aliaj ce a suferit diferite grade de deformare plastică. Modificările se explică prin apariția în material a unor defecte de rețea și transformări de fază induse de deformare, [62]. Pe de altă parte îngustarea buclei de transformare însoțită de scăderea înclinației în regiunea de transformare a fost asociată cu reducerea frecării interne și respectiv creșterea energiei elastice de deformare înmagazinată în material, [106].

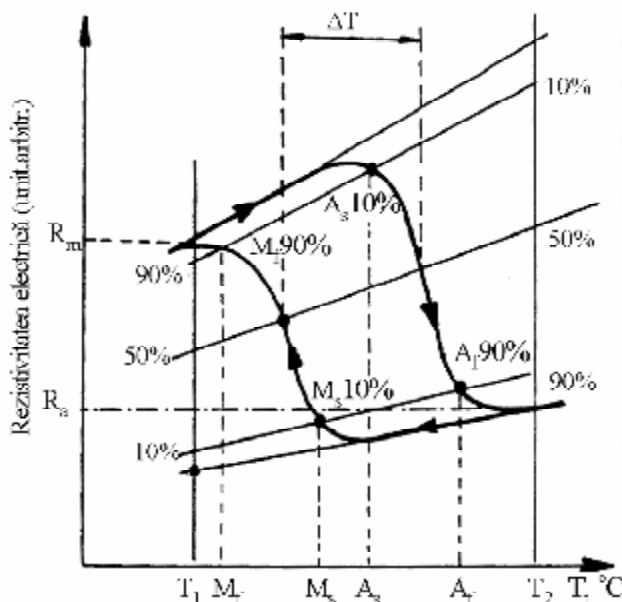


Fig. 3.8. Schemă explicativă pentru determinarea temperaturilor A_s , A_f , M_s , M_f cu ajutorul curbei R-T, ținând seama de cantitatea de fază transferată, [16].

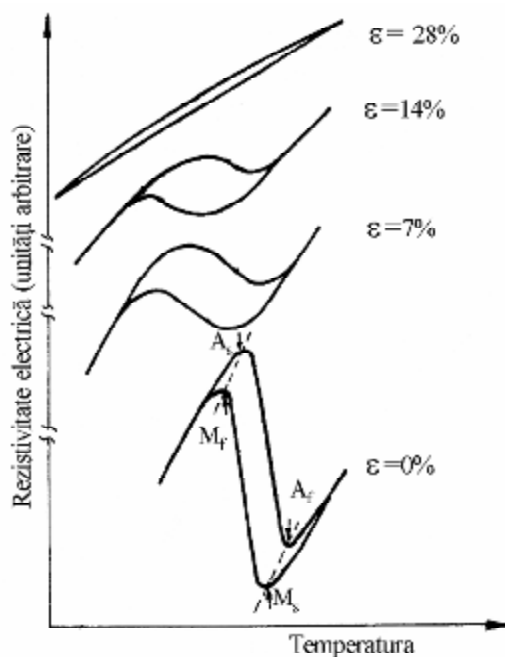


Fig. 3.9. Influența gradului de deformare plastică asupra efectului de memoria forme [62]

Numărul de cicluri termice influențează de asemenea configurația curbelor de rezistivitate după cum arată Fig. 3.10, pentru Ni-Ti. Aliajele NiTi în general au o evoluție deosebită a rezistenței electrice cu temperatura, fiind dificilă interpretarea rezultatelor. Un exemplu este dat în Fig.3.11 unde se observă influența unei transformări premartensitice - transformarea de fază R (T'_R) - asupra configurației curbei R-T.

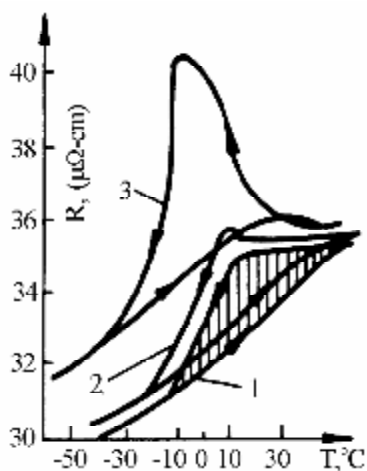


Fig. 3.10. Curbe R-T la AMF Ni-Ti: 1- primul ciclu, 2- după 6 cicluri, 3- după mai mult de 100 de cicluri, [66].

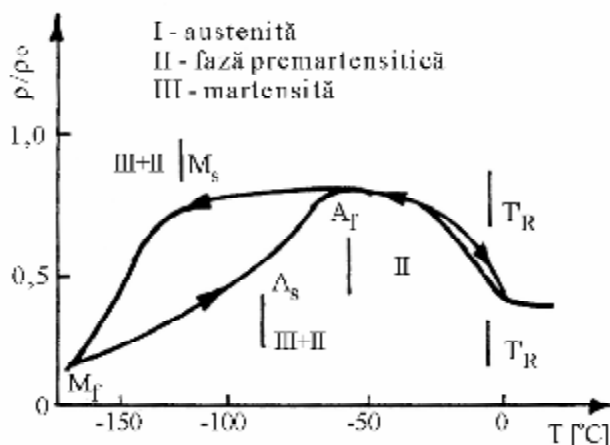


Fig.3.11. Influența transformării de fază R asupra curbei R-T la un AMF, Ti-Ni-Fe, [16].

Datorită faptului că AMF pe bază de Cu au rezistivități electrice foarte mici 8,5 - 9,7 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ pentru CuZnAl și 11-13 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ pentru CuAlNi, [107], s-a realizat un micro-ohmetru digital, ce afișează valori ale rezistenței electrice cuprinse între 1 $\mu\Omega$ - 2 m Ω . Schema bloc este prezentată în Fig 3.12, [108]. Încălzirea probei se face prin intermediul unei rezistențe bobinate pe un suport ceramic, alimentată de la o sursă de curent continuu cu tensiune reglabilă (0 - 40 V).

În Fig. 3.13 se dă o fotografie a micro-ohmetrului digital având montată proba a cărei rezistență se măsoară și rezistența de încălzire. În fotografie se mai observă un termocuplu pentru determinarea temperaturii și un inscriptor X-Y care preia semnalele electrice de la termocuplu și microohmetru și trasează curba de variație R-T. Răcirea probei se face în aer și în curent de CO₂. Temperatura se măsoară pe suprafața probei folosind un termocuplu cu eroare de $\pm 1^\circ\text{C}$ și inerție termică de maxim 5°C/s .

Curbele R-T se pot realiza fie în urma obținerii coordonatelor R-T prin citire simultană a valorilor rezistenței și temperaturii fie utilizând un inscriptor x-y care preia tensiunea dată de termocuplu și respectiv microohmetru. Pentru efectuarea măsurătorilor, se pregătesc probe din AMF cu dimensiunile de $60 \times 2 \times 1$ mm. Pe aceleași probe pot fi trasate curbe R-T folosind diverse viteze de încălzire-răcire, mărirea vitezei de încălzire făcându-se mărind tensiunea de alimentare a rezistenței bobinate iar mărirea vitezei de răcire prin insuflare de CO₂ pe suprafața probei.

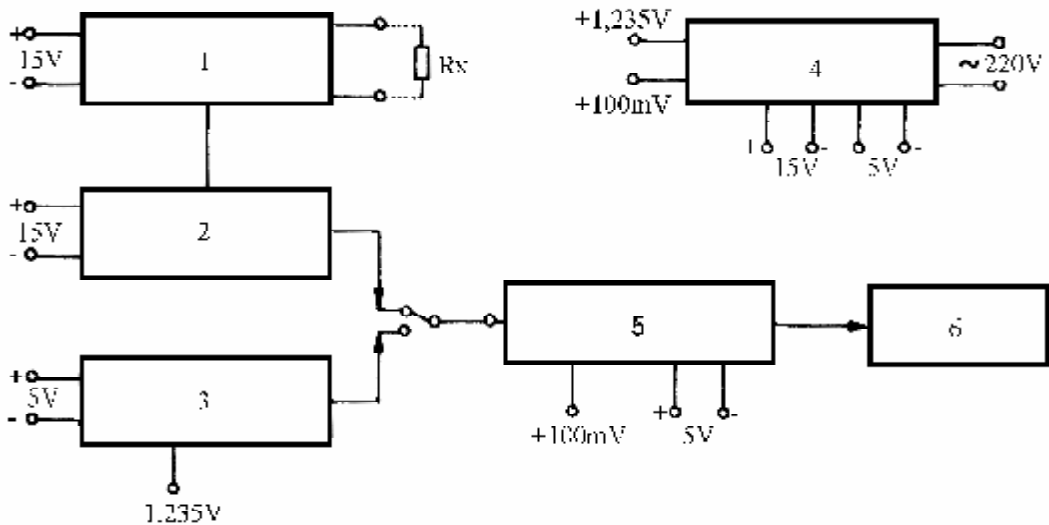


Fig. 3.12. Schema de principiu a micro-ohmetrului experimental utilizat la determinarea curbelor R-T [48]: 1-generator de curent continuu, constant; 2-amplificator 100x; 3-convertitor temperatură tensiune; 4 - sursă de alimentare; 5 - milivoltmetru; 6 - display, [108].

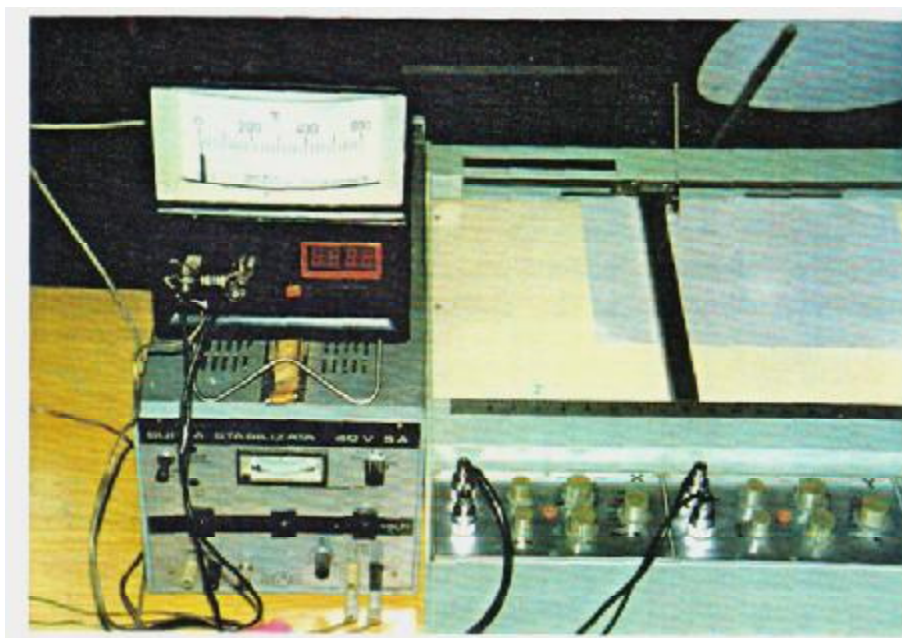


Fig.2.13. Fotografia micro-ohmetrului digital și a aparatelor auxiliare pentru trasarea curbei R-T: a - micro-ohmetru digital; b - termocuplu; c - inscripator X-Y; d – sursă de alimentare pentru rezistența de încălzire a probei.

3.3. DETERMINAREA PUNCTELOR CRITICE PRIN ANALIZĂ DILATOMETRICĂ

Măsurătorile dilatometrice au fost utilizate la început în special pentru determinarea temperaturilor de transformare a oțelurilor. Variația de volum aproximativ nulă a AMF impune condiții diferite de efectuare, a determinărilor față de materialele convenționale. Se consideră spre exemplu că modificările dimensionale pot fi obținute numai dacă forfecarea de transformare nu este întâmplătoare în volumul global de unde reiese că educarea probelor poate face materialul corespunzător pentru dilatometrie, [107].

Metoda dilatometrică permite determinarea temperaturilor de transformare ale AMF, dar poate fi utilizată și pentru măsurarea recuperării forme după efectuarea deformației în domeniul martensitic, [109].

În cercetarea aliajelor experimentale s-a utilizat metoda dilatometrică pentru determinarea punctelor critice de transformare și pentru studiul influenței ciclurilor termice asupra acestora. În acest scop s-a utilizat un dilatometru A" și aparatura auxiliară prezentate în schema bloc din Fig. 3.14.

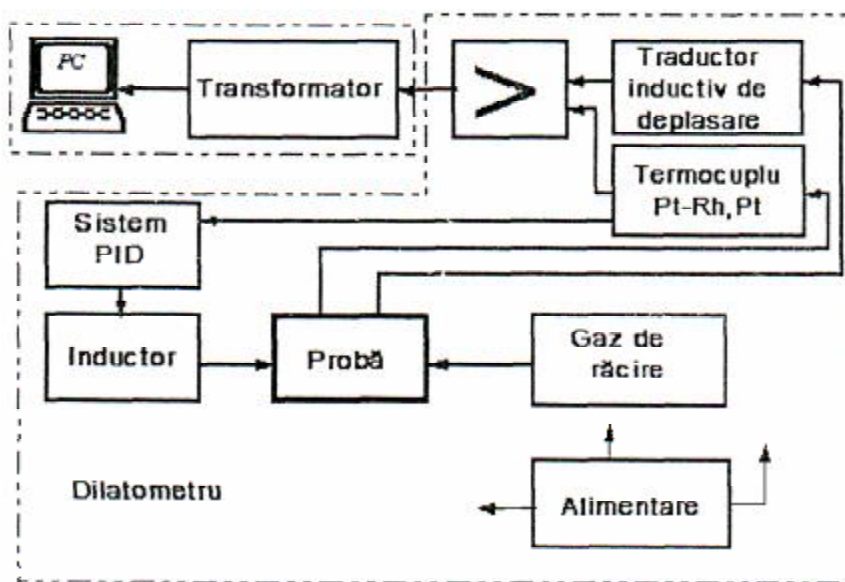
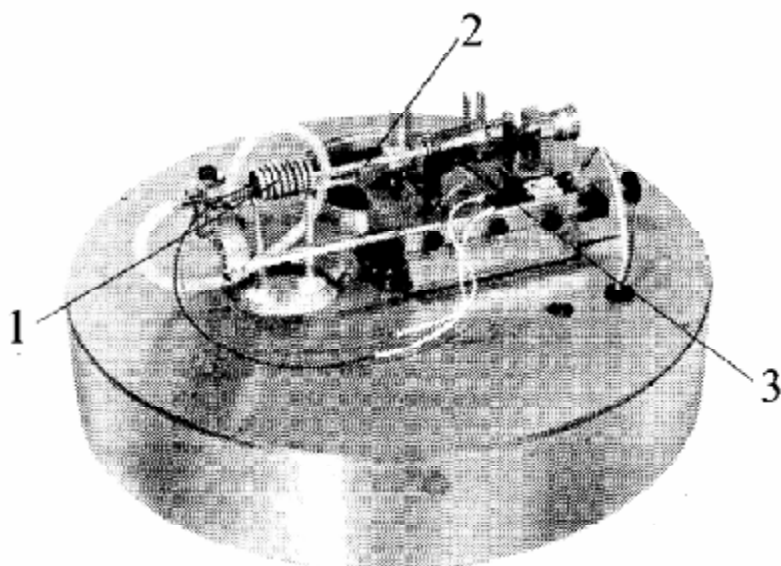


Fig. 3.14. Schema funcțională a dilatometrului "THETA" utilizat în cercetarea aliajelor experimentale.

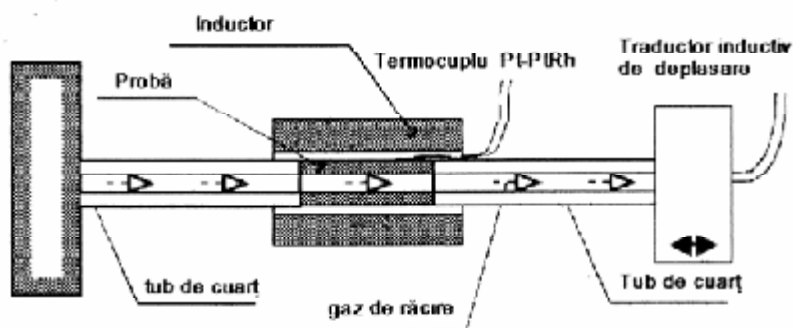
Din schema bloc reiese modul de funcționare a instalației dilatometrului "THETA", care are următoarele caracteristici:

- încălzire prin inducție cu putere maximă de 3KW;
- comanda și reglarea temperaturii (încălzirii) se realizează cu tiristoare în sistemul P.I.D.;
- temperatura se măsoară cu un termocuplu Pt-Pt-Rh cu o stabilitate a tensiunii de $\pm 5\mu\text{V}$;
- Δl , se măsoară cu ajutorul unui traductor inductiv de deplasare;
- măsurarea se execută în vacuum la 10^{-6} Torr, în atmosferă normală, sau în gaz inert.

În Fig. 3.15. este prezentat dilatometrul THETA în fotografia (a) și într-un desen explicativ (b).



a)



Vid

b)

Fig. 3.15. Dilatometrul utilizat în cercetarea aliajelor experimentale: a – fotografie; b – desen explicativ[49]

Probele pentru analiza dilatometrică s-au obținut prin turnare centrifugală în forme executate prin metoda modelelor ușor fuzibile. În felul acesta s-a urmărit eliminarea influențelor date de tensiunile ce intervin la prelucrările mecanice. Probele sunt sub formă de țeava cu lungimea de 10mm, diametrul interior de 3mm și diametrul exterior de 6 mm. La obținere nu s-a folosit decât o singură operație de prelucrare mecanică și anume ajustarea lungimii.

3.4. ANALIZĂ MICROSCOPICĂ OPTICĂ ȘI ELECTRONICĂ ȘI DISPOZITIV ORIGINAL PENTRU STUDIUL MARTENSITEI INDUSE PRIN TENSIUNE

Microscopia optică a fost utilizată pentru determinarea și analiza structurii aliajelor cu memorie studiate. Deasemenea tot prin microscopie optică s-a vizualizat germinarea cristalelor de martensită indusă prin tensiune.

Pentru studiul structurii aliajelor prin microscopie optică s-au utilizat patru tipuri de microscop: *NEOPHOT 21*, *NEOPHOT32*, *IORMC9* și un microscop *KARL ZEISS JENNA*. Observațiile s-au făcut la diverse puteri de mărire cuprinse între 100 și 2000 de ori. Analiza *insitu* a transformării produse în AMF experimentale, prelucrate prin aşchiere s-a făcut pe probe cu dimensiunile prezentate în Fig. 3.16.

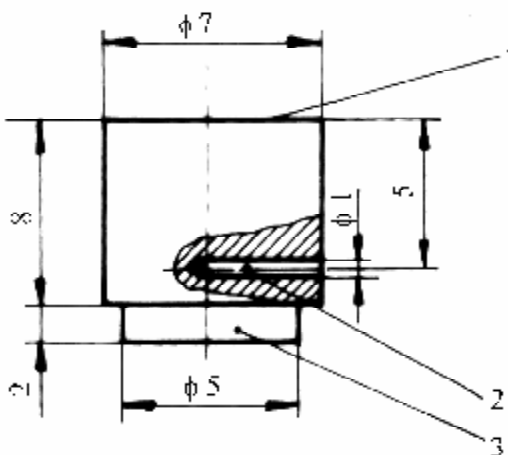


Fig. 3.16. Desenul probelor utilizate pentru analiza *insitu* a transformării produse în AMF experimentale: 1—suprafața ce se analizează; 2—gaură pentru termocuplu; 3—porțiune de fixare în sistemul de încălzire.

În acest scop s-a utilizat un microscop *NEOPHOT 32* echipat cu cameră termică în argon și cu cameră de luat vederi branșată la interfața unui calculator. Temperatura maximă de încălzire este de 1000°C și se determină cu un termocuplu Pt-Pt-Rh cu o eroare de $\pm 2^\circ\text{C}$.

Microscopia electronică s-a utilizat pentru studiul structurii aliajelor experimentale pe probe lustruite și atacate și în casură pe probe rupte la tracțiune. S-a utilizat un microscop electronic cu baleiaj (SEM) *TESLA BS 340* prezentat în fotografia din Fig. 3.17. Atât probele destinate studiului în casură cât și cele pentru observații pe suprafață lustruită și atacată au fost metalizate cu platină (două probe pregătite sunt arătate în detaliul din Fig. 3.17).

Pentru observarea martensitei induse prin tensiune, s-a proiectat și realizat dispozitivul arătat în fotografia din Fig.3.18. În Fig. 3.19 este ilustrat dispozitivul instalat pe două tipuri de microscopice optice utilizate, pe microscopul KARL ZEISS JENNA s-au făcut și fotografiile la diverse tensiuni de întindere, microscopul fiind echipat cu un aparat foto EXACTA VAREX 1B după cum se observă în Fig. 3.19.(a).

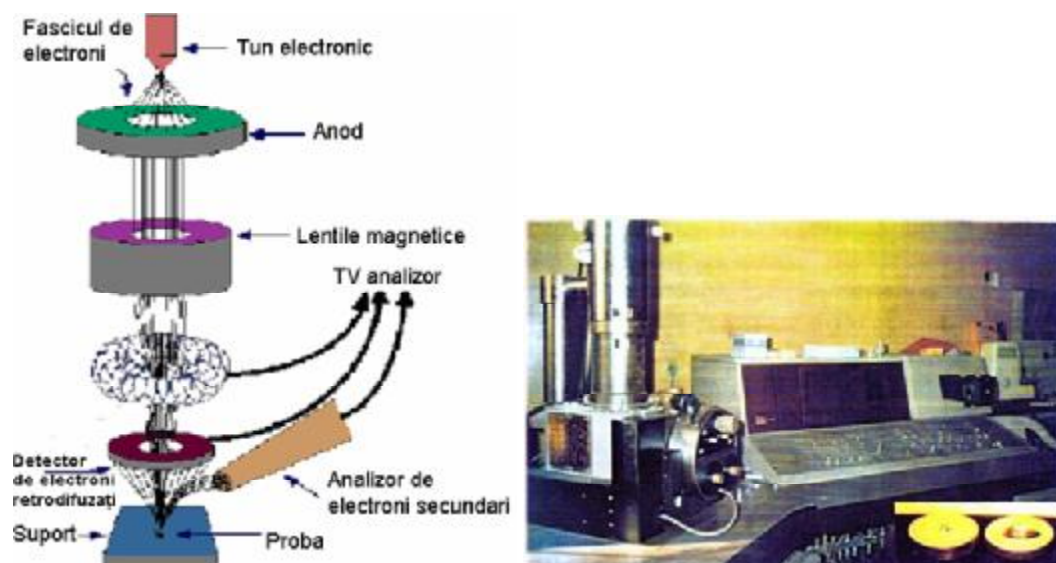


Fig. 3.17. Microscopul electronic cu baleiaj TESLA BS 340 utilizat pentru studiul structurii aliajelor cu memorie experimentale. (în detaliu probele metalizate cu platină).

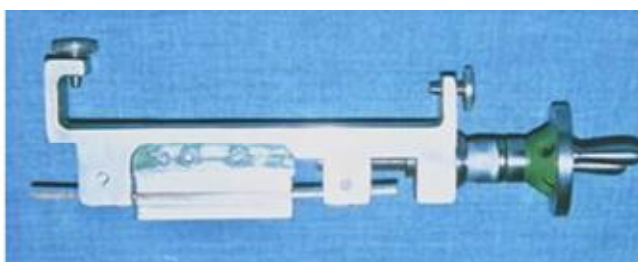


Fig. 3.18. Dispozitiv pentru studierea prin microscopie optică a martensitei induse prin tensiune.



Fig. 3.19. Dispozitivul pentru studierea martensitei induse prin tensiune instalat în poziție de vizualizare pe lățimea epruvetei: a) instalat pe microscopul Karl Zeiss Jenna echipat cu sistem de poziționare a probei deasupra obiectivului; b) instalat pe microscopul IOR MC9, cu poziționare sub obiectiv, [143].

Observațiile privind modificarea structurii au fost făcute cu un obiectiv cu deschidere mare studiindu-se în mod continuu de-a lungul direcției de întindere o suprafață de 4mm^2 . Determinările s-au făcut la temperatura ambiantă de cea 20°C . Desenul explicativ al dispozitivului este prezentat în Fig. 3.20.

Se folosesc probe sub formă de bandă cu dimensiunile de $100 \times 4 \times 0,5$ mm ce prezintă la mijloc o regiune îngustată după cum se observă în detaliul A din Fig.2.20. Probele sunt prelucrate prin frezare și rectificare. Zona îngustată este pregătită metalografic prin șlefuire și lustruire, pe suprafața ce urmează a fi observată la microscop.

Proba astfel pregătită se fixează în bacurile mobile (2) și între bacurile fixe (3) prin strângere cu șuruburile (4). Pe șurubul de mișcare (7) se fixează o cheie dinamometrică cu domeniul de măsurare cuprins între $0-50 \text{ N/mm}^2$. Se instalează dispozitivul pe microscopul optic și prin intermediul cheii dinamometrice se tensionează proba - șurubul de mișcare deplasând bacurile mobile (3) - observându-se la microscop modificările care apar la diferite tensiuni de întindere.

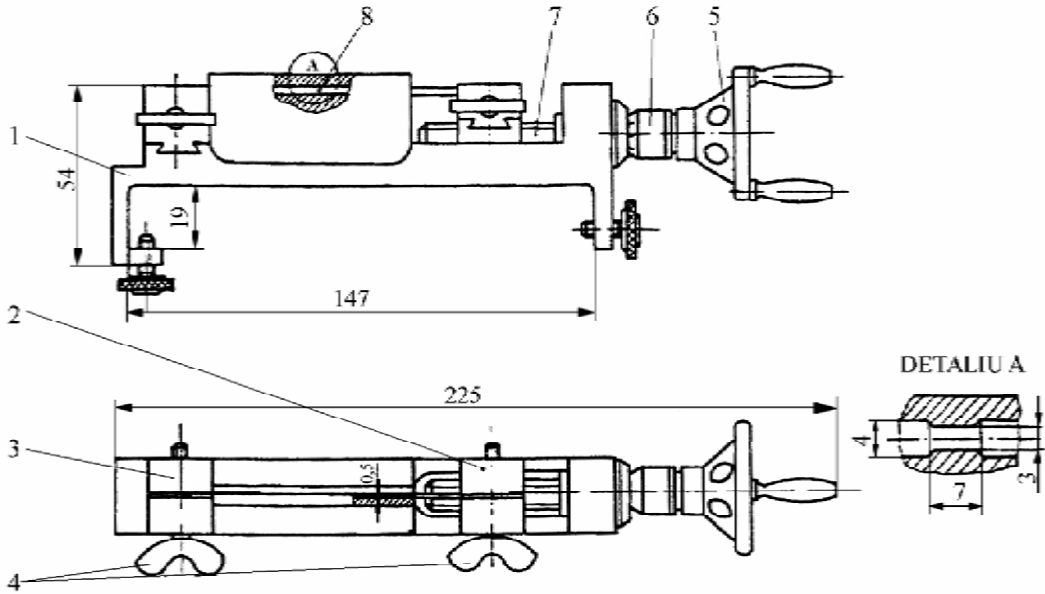


Fig. 3.20. Desenul dispozitivului utilizat pentru studiul martensitei induse prin tensiune: 1 – batiu; 2 – bacuri mobile pentru fixarea probei; 3 – bacuri fixe; 4 – șuruburi pentru strângerea probei între bacuri; 5 – maneta șurubului de mișcare; 6 – tambur micrometric; 7 – șurub de mișcare; 8 – probă în AMF, [143].

Pe tamburul gradat (6) se măsoară alungirea probei cu o precizie de 0,1 mm. Pentru relaxarea probei se poate utiliza tot cheia dinamometrică sau poate fi manevrată direct maneta (5). Pentru determinarea tensiunii în probă (a) se folosește relația (3.17), în care M_t reprezintă valoarea momentului de torsiune măsurat cu cheia dinamometrică. În formulă s-a neglijat momentul forțelor de frecare din rulmentul de presiune.

$$S \cong \frac{F}{S_0} \cong \frac{M_t}{d_2 / 2 \cdot S_0 \cdot \text{tg}[\arctg(P / p d_2) + \arctg m]} \quad (3.17)$$

unde:

$S_0 = b_0 \times g_0$ secțiunea transversală inițială a probei, $S_0 = 4 \times 0,5 = 2 \text{ mm}^2$; p = pasul filetului șurubului de mișcare; M_t = momentul de torsiune măsurat cu cheia dinamometrică; d_2 = diametrul mediu al filetului și m = coeficientul de frecare al mecanismului șurub piuliță.

3.5. METODĂ PENTRU DETERMINAREA STRUCTURII FAZICE ȘI A MODIFICĂRILOR CAUZATE DE VARIAȚIA TEMPERATURII ȘI A TENSIUNII APLICATE PRIN DIFRAȚIE DE RAZE X

Analiza prin difracție de raze X s-a făcut cu un difractometru DRON -2.0, prevăzut cu camere de temperatură înaltă în aer ($\cong 1200^\circ\text{C}$) și vid ($\cong 2000^\circ\text{C}$). S-a utilizat radiație de molibden, cupru și fier. Radiația cu lungime de undă mai mare permite separarea maximelor de difracție foarte apropiate. Pozițiile maximelor de difracție au fost corectate.

Determinarea tensiunilor macroscopice de ordinul I, prin metoda difractometrică presupune deplasarea planelor rețelei cristaline sub influența unor factori deformați. Întrucât deformările uzuale ale rețelei cristaline sunt relativ mici, deplasările efective ale poziției maximului de difracție pot fi puse în evidență prin măsurarea poziției centrului de greutate a unui maxim de la unghiuri mari.

Poziția de zero a maximului de difracție corespunde unei probe fără tensiuni mecanice, inclusiv reziduale. Pentru o deformare uniaxială a probei, mărimea tensiunilor, de tip elastic este, [110]:

$$s = \frac{E}{n} \cdot \frac{\Delta}{\text{tg}v} \quad (3.18)$$

unde E - modulul de elasticitate, ν - coeficientul Poisson, Δv - deplasarea maximului de difracție sub acțiunea tensiunilor, v - unghiul de reflexie.

Orice stare de tensiune într-un corp poate fi descrisă cu ajutorul unui vector $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ cu $\sigma_3 \perp$ suprafața probei și $\sigma_1, \sigma_2 \parallel$ suprafața probei. Componentele σ_1 , etc sunt legate de deformarea relativă prin relațiile, [110]:

$$e_1 = \frac{S_1 - \nu S_2}{E} \quad (3.19)$$

$$e_2 = \frac{S_2 - \nu S_1}{E} \quad (3.20)$$

$$e_2 = \frac{S_1 + S_2}{E} \nu \quad (3.21)$$

Dacă fascicolul de raze X face un unghi Ψ cu normala la suprafața probei (componentă asociată σ_3 a vectorului tensiune) și un unghi azimutal θ cu axa OX din suprafața probei, tensiunea (vezi ecuația 3.19) va fi dată de:

$$e_{j,y} = \frac{1+n}{E_1} s_j \sin^2 y + e_1 \quad (3.22)$$

cu

$$s_j = s_1 \cos^2 j + s_2 \sin^2 j \quad (3.23)$$

Pentru determinarea valorilor lui σ_1 , σ_2 se obține poziția maximului sub trei unghiuri: $\varphi+45^0$, $\varphi-45^0$, φ , utilizând două maxime de difracție, corespunzătoare lui Ψ_1 , Ψ_2 .

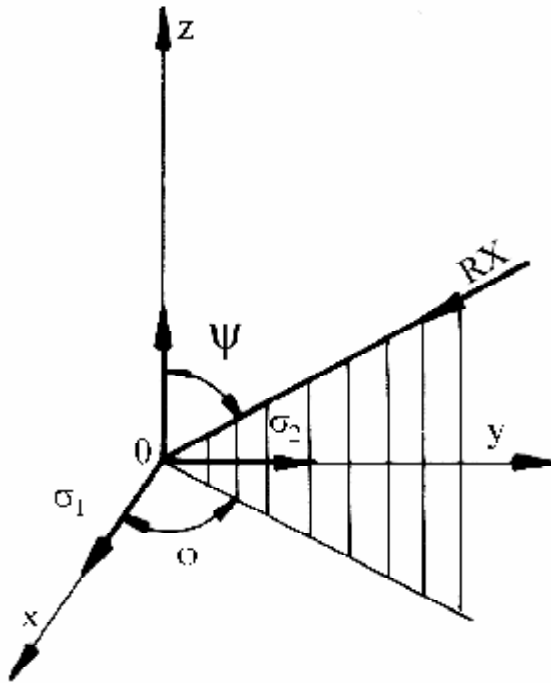


Fig. 3.21. Determinarea tensiunilor de ordinul I. Schemă de principiu.

$$s_j = \frac{E}{1+n} \frac{\frac{dj_2 y_2 - d_0}{\sin^2 y_2} - \frac{dj_1 y_1 - d_0}{\sin^2 y_1}}{d_0} = \frac{E}{d_0(1+n)} \cdot \frac{dj_2 y_2 - dj_1 y_1}{\sin^2 y_2 - \sin^2 y_1} \quad (3.24)$$

unde d_0 este distanța interplanară în absența tensiunilor.

Pentru studiul modificărilor microstructurale, apărute în timpul tensionării probelor din AMF (în special formarea unor variante de martensită indusă prin tensiune), a fost conceput și realizat un dispozitiv special de întindere - fixare prezentat în Fig. 3.21.

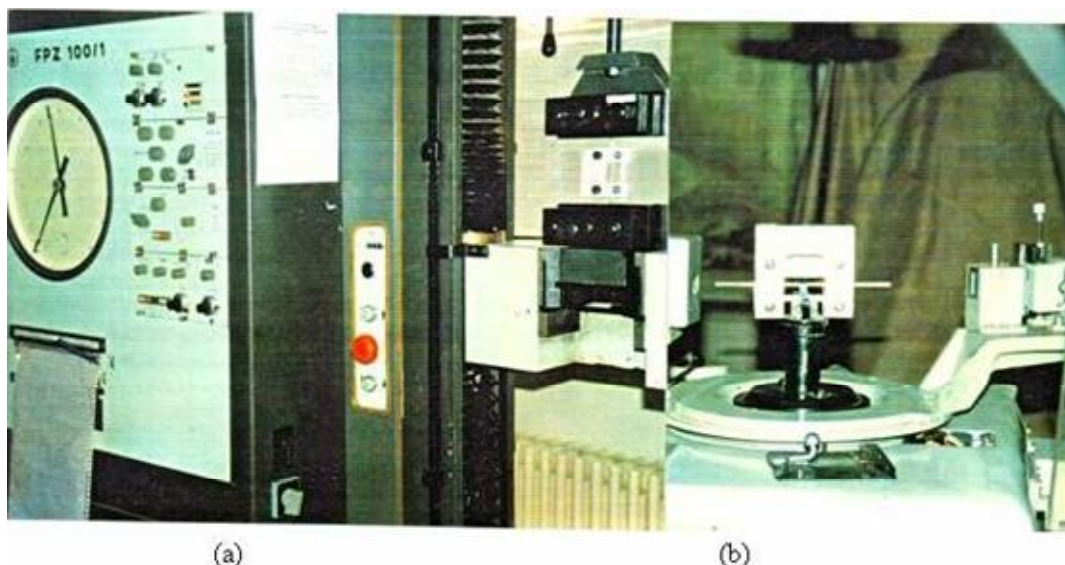


Fig.3.21. Dispozitivul experimental de întindere - fixare a probelor lamelare pentru studiul difractometric: a – în poziție de blocare a epruvetei lamelare pe mașina de încercare la tracțiune; b – montat pe difractometru, [143].

Principiul de funcționare al dispozitivului este asemănător cu cel prezentat pentru dispozitivul din Fig.3.18 și Fig.3.20. Particularitatea constă în aceea că proba mult mai lată în cazul de față (Smm) - este alungită de către o mașină de încercat la tracțiune descrisă în capitolul 3.7. În momentul atingerii tensiunii prescrise, stabilită cu ajutorul curbelor de tracțiune înregistrate în prealabil, se montează dispozitivul, prin strângerea celor patru șuruburi de fixare.

După blocarea epruvetei lamelare în starea alungită ansamblul dispozitiv-probă este montat pe difractometru ca în Fig. 3.21.b. Dimensiunile probelor folosite la studiile de difracție cu raze X au fost următoarele: 1 – 2x10x20 mm pentru difractogramele înregistrate la temperatura ambiantă (după diferite tratamente și prelucrări termo - mecanice) sau la diverse temperaturi (în camera de temperatură înaltă); 2 – 2x70x100 (cu degajare pentru localizarea alungirii - ca în detaliul A din Fig. 3.20) pentru difractogramele înregistrate sub tensiune. În toate cazurile, înaintea înregistrării difractogramelor suprafața laterală a probelor de tip 1) și suprafața degajării probelor de tip 2) au fost pregătite metalografic.

3.6. ANALIZA STRUCTURALĂ CU MICROSONDA ELECTRONICĂ

Pentru o analiză mai riguroasă a structurii aliajelor experimentale a fost necesar să se utilizeze, pe lângă metodele de difracție cu raze X și microscopie (subcapitolele 3.4 și 3.5) și determinări efectuate la microsonda electronică.

Microsonda electronică permite determinarea compoziției chimice a microvolumelor din care este formată suprafața probei supuse cercetării și a distribuției elementelor chimice componente pe această suprafață. În Fig.3.23 este prezentată fotografia microsondei electronice utilizate pentru cercetarea aliajelor experimentale.



Fig.3.22. Microsonda electronică JXA - 5A JEOL - JAPONIA cu spectrometru WDX utilizată pentru analiza structurală a aliajelor experimentale.

Determinările efectuate pe microsonda electronică au avut în atenție următoarele elemente chimice ce compun AMF experimentale; Cu, Al, Ni, Fe.

S-au obținut imagini cu *profilul de variație selectată a concentrației elementelor* chimice, cercetate, caz în care fasciculul de electroni primari și fasciculul de înregistrare se deplasează pe o singură direcție. În alt caz când deplasarea celor două fascicule se face după două direcții perpendiculare reciproc este baleiată o anumită suprafață a probei (cca. $100\mu\text{m}^2$), obținându-se configurația repartiției elementului chimic considerat pe suprafața aleasă. S-au făcut și astfel de

determinări, imaginile purtând denumirea de *imagini de raze X*. Deasemeni s-au obținut imagini ce prezintă morfologia suprafeței, denumite *imagini de electroni secundari*, contrastul acestor imagini fiind determinat de relieful creat de fazele de pe suprafața analizată. În al patrulea rând s-au efectuat *imagini de compoziție sau imagini de electroni retrodifuzati*. Deoarece intensitatea curentului de electroni retroîmprăștiați crește cu numărul atomic, contrastul imaginilor de compoziție obținute cu electroni retroîmprăștiați este determinat de diferențele dintre capacitățile de reflexie a electronilor de către diferitele elemente chimice.

Elementele mai grele reflectă mai mulți electroni iar cele mai ușoare mai puțini. Ca urmare, dacă un material este format din două faze, faza metal pur A și faza metal pur B, faza formată din atomi cu număr de ordine Z mai mare apare mai luminoasă. Când fiecare fază a unei structuri este formată din mai multe specii de atomi se consideră numărul de ordine mediu Z - faza cu cel mai mare Z apare pe imagine cu un grad mai mare de luminozitate.

Analiza structurii aliajelor experimentale cu microsonda electronică a fost efectuată în special datorită principalului avantaj al acestei metode și anume că electronii din fasciculul incident care excită suprafața sunt focalizați foarte fin, spotul fiind de 1 μm iar volumul de material excitat de cca. 1 μm³. Scopul principal al cercetării a fost de a se determina distribuția elementelor chimice componente pe suprafața probei, simultan cu determinarea structurii probei prin procedee de microscopie optică și electronică.

În final, corelând rezultatele obținute și cu analiza structurală prin difracție de raze X, s-a urmărit o caracterizare cât mai completă din punct de vedere structural a AMF-urile experimentale, pentru a cerceta influența anumitor factori metalurgici, asupra proprietăților de memorie.

3.7. METODĂ PENTRU DETERMINAREA CARACTERISTICILOR PSEUDOELASTICE PRIN ÎNCERCĂRI LA TRACȚIUNE

Încercările statice la tracțiune, s-au efectuat cu o mașină HECKERT tip FPZ 100/1 și au fost descrise pe larg într-o serie de lucrări anterioare, [12, 13, 14, 47]. Parametrii de încercare au fost astfel aleși încât să se obțină o viteză de alungire relativă $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{S}^{-1}$.

Relația de calcul a acestei viteze este: V_T

$$\dot{\epsilon} = \frac{V_T}{l_0 \cdot 60}, \text{ s}^{-1} \quad (3.27)$$

În care V_T este viteza de deplasare a traversei mobile (mm/min) iar $l_0 = 60$ mm reprezintă lungimea de prindere inițială între bacuri.

Probele de tracțiune au avut dimensiunile 1x2x80 mm (lungime de prindere între bacuri 60 mm).

Încercările de tracțiune au urmărit două obiective:

1) determinarea limitei de rupere la încărcare și eventual evidențierea palierelor ce marchează formarea martensitei induse prin tensiune;

2) determinarea gradului de recuperare a alungirii și a randamentului de înmagazinare a energiei, cu ajutorul relațiilor (1.1) și respectiv (1.2), folosind curbele de încărcare - descărcare. Aceste curbe sunt utile și pentru evidențierea transformărilor martensitice reversibile induse prin tensiune permițând determinarea tensiunilor platourilor caracteristice și a alungirilor corespunzătoare, necesare studiilor de microscopie optică sau de difracție de raze X sub tensiune, conform capitolelor 3.4 și respectiv 3.5.

3.8. METODĂ ȘI APARATURĂ EXPERIMENTALĂ UTILIZATE PENTRU STUDIUL EFECTULUI DE MEMORIA FORMEI GENERATOR DE LUCRU MECANIC ȘI A COMPORTAMENTULUI LA EDUCARE A ARCURILOR ELICOIDALE

Pentru a determina capacitatea aliajelor experimentale cu memoria formei, sub formă de arcuri elicoidale cilindrice, de a efectua lucru mecanic prin destindere precum și pentru a studia comportamentul acestor elemente în cadrul ciclurilor termo-mecanice a fost concepută, proiectată și construită instalația de educare prezentată în Fig. 3.24.



a)

b)

Fig. 3.23. Fotografia instalației experimentale de educare a arcurilor elicoidale cu memoria formei: a – imagine de ansamblu; b – detaliu ilustrând arcul din AMF montat în dispozitivul de educare.

Ca orice instalație de educare, aceasta poate varia temperatura, tensiunea (încărcarea arcului) și deformația. Temperatura este controlată printr-un termocuplu,

adus în contact cu arcul studiat, sarcina (tensiunea aplicată) este adoptată în funcție de rezistența materialului iar deplasarea este măsurată prin intermediul unui traductor inductiv diferențial. Principiul constructiv al instalației - care testează arcuri elicoidale solicitate la comprimare - poate fi urmărit cu ajutorul schemei funcționale din Fig. 3.25.

Arcul elicoidal analizat, (24) în detaliul A, este comprimat de greutatea (21) și (22). Tija pentru ghidare (5) este montată cu strângere în bușa de ghidare (20) care este centrată pe suportul superior (23). În felul acesta comprimarea arcului este transmisă tijeii fiind reprodusă prin deplasarea verticală a plăcii de aluminiu (6). Valoarea deplasării este determinată cu ajutorul traductorului (7). Pentru obținerea EMF arcul trebuie încălzit, încălzirea realizându-se prin conducție electrică. În acest scop se folosește o tensiune de alimentare variabilă, circuitul închizându-se prin mercurul din recipientul (10), tija (5), bușa (20), suportul superior (23), arcul testat (24) și șaiba (19).

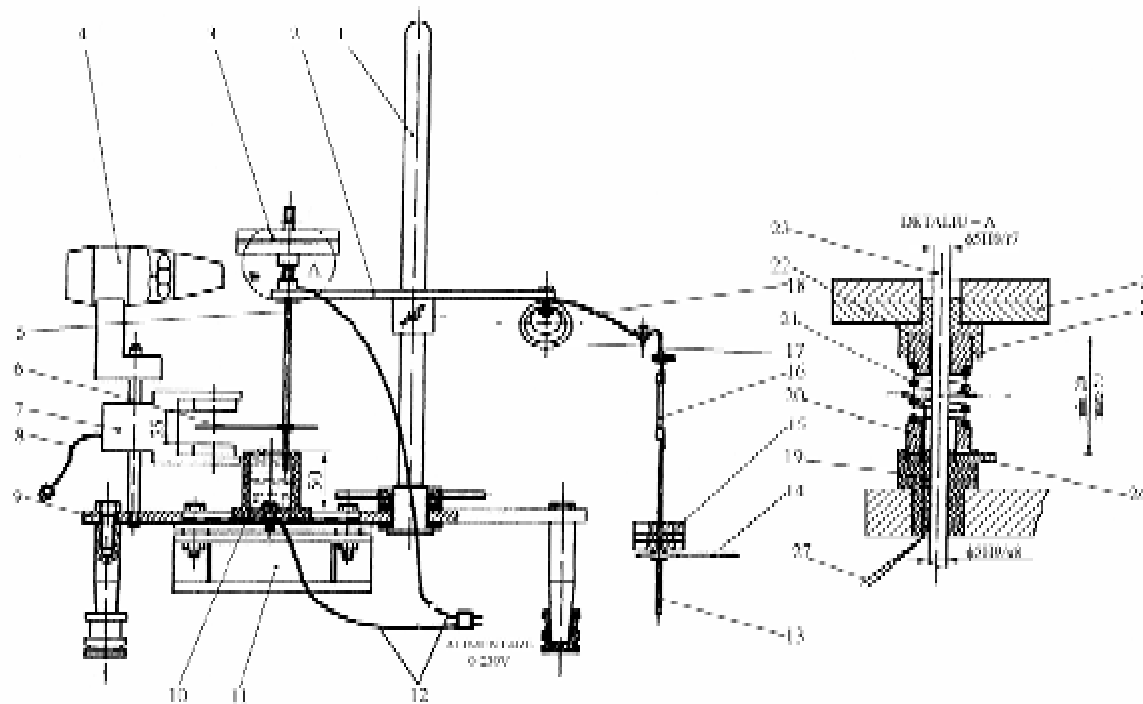


Fig. 3.24. Schema funcțională a instalației de educare a arcurilor elicoidale: 1-tijă de susținere; 2-suport probe, 3-greutăți, 4-ventilator mobil; 5-tijă pentru ghidare și contact electric; 6-placă din aluminiu; 7-traductor deplasare; 8-cablu de alimentare traductor; 9-placă suport; 10 recipient cu mercur; 11 -ventilator fix; 12-cabluri de încălzire directă; 13-tijă pentru contact electric și încărcare a probelor lamelare; 14-placă de aluminiu pentru probele laminare; 15-greutăți pentru probele lamelare; 16-cablu flexibil; 17-rolă ceramică pentru încovoierea probelor lamelare, 18-probă lamelară; 19-șaiță pentru contact electric; 20 – bucsă ghidare; 21,22-greutăți; 23-33-suport superior arc; 24-arc elicoidal; 25-suport inferior; 26-bucșă izolatoare din textolit; 27 - termocuplu Cromel-Alumel.

S-a adoptat soluția închiderii circuitului electric prin mercur pentru a evita "sarcina moartă" reprezentată de greutatea unui conductor electric flexibil (cu secțiune mai mare decât cea a arcului). Pentru înregistrarea curbelor de variație a alungirii resortului în funcție de temperatură cele două semnale electrice date de termocuplul (27) și de traductorul inductiv (7) de deplasare sunt transmise la un inscriptor XY, care se observă în spatele instalației de educare în Fig. 3.24.

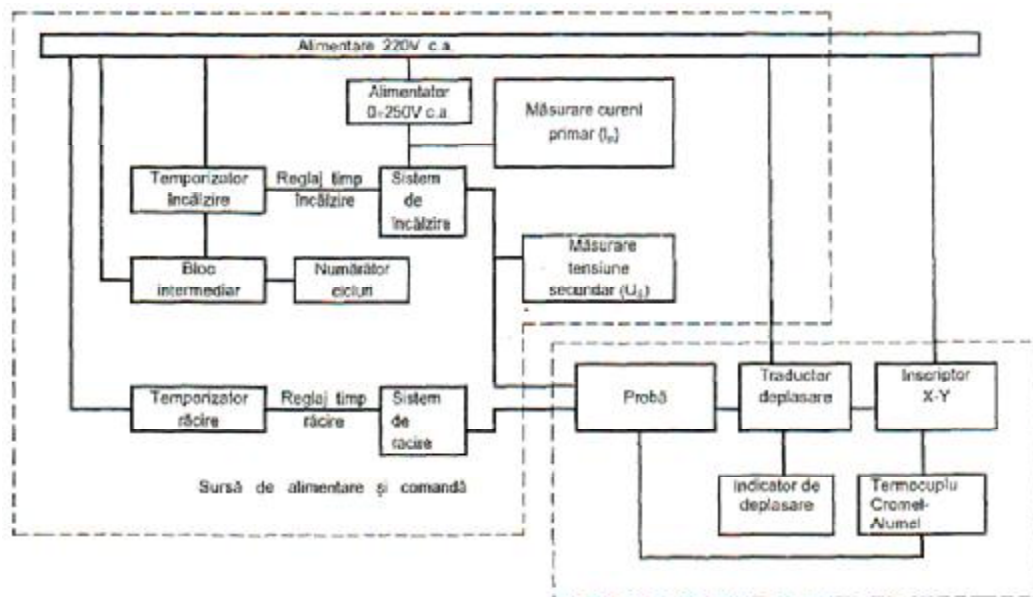


Fig. 3.25. Montaj electric general incluzând schema bloc a sursei de alimentare și comandă din componența instalației de educare.

Controlul vitezei de încălzire se realizează prin intermediul unei surse de alimentare și comandă special concepută în acest scop, în timp ce viteza de răcire poate fi variată în trei trepte rezultate prin cuplarea ventilatorului mobil (4), cu două turații și a celui fix (11).

Comanda, atât a încălzirii cât și a răcirii, inclusiv temporizarea acestora precum și înregistrarea numărului de cicluri încălzire-răcire, se realizează prin sursa de alimentare sus menționată a cărei schemă bloc este inclusă în montajul electric general schematizat în Fig.3.26. Funcțiile sursei de alimentare și comandă sunt definite în cadrul schemei bloc. Pe lângă aceasta, Fig.3.26 mai prezintă ordinea de conectare electrică a probei cu cele două traductoare și inscripătorul X-Y. Deasemenea, din Fig. 3.25 se observă că instalația conține în partea dreaptă și un set complet de elemente, (13)-(17) necesare testării unor elemente lamelare (18) cu memoria forme. Acestea pot fi încovoiate uniform pe rola ceramică (17) parametrii tipici - tensiune, deformație, temperatură - precum și modul de încălzire-răcire fiind controlate după aceleași principii ca la arcuri.

3.9. METODĂ ȘI APARATURĂ EXPERIMENTALĂ PENTRU INVESTIGAREA COMPORTAMENTULUI TERMIC AL MATERIALELOR METALICE CU MEMORIA FORMEI

3.9.1. Analiză calorimetrică.

Calorimetria cu scanare diferențială (DSC) face parte din categoria metodelor calorimetrice de analiză al căror obiectiv este măsurarea schimbului de căldură.

Tehnica DSC reprezintă metoda cel mai frecvent utilizată pentru studiul descompunerilor exoterme în vederea determinării căldurii totale de reacție și pentru evaluarea cineticii reacției chimice prin prelucrarea ulterioară a datelor primare. Deoarece majoritatea reacțiilor chimice și multe tranziții fizice sunt însoțite de generare sau consum de căldură, metoda calorimetrică este o metodă generală și pentru investigarea unor astfel de procese.

Metoda DSC este aplicată pentru caracterizarea materialelor, control calitativ, identificare de substanțe sau amestecuri de substanțe, investigarea stabilității, evaluarea diagramelor de fază, determinari de puritate, investigații cinetice, cercetare în vederea prevenirii accidentelor.

Folosind metoda DSC se poate determina căldura de reacție care apare în domeniul de temperatura analizat (de obicei de la temperatura camerei până la aproximativ 600-1000 °C în funcție de firma furnizoare de aparat).

Datorită cantității mici de probă utilizată (aproximativ 1 mg) este exclus orice pericol de explozie. Această cantitate de substanță se așează în interiorul unui mic creuzet din metal, natura materialului din care este realizat creuzetul fiind funcție de procesul pentru care este utilizat, tranziții fizice sau efecte exoterme.

Deoarece în urma unui efect exoterm se degajă o cantitate considerabilă de gaze, pentru a nu fi distrus creuzetul se practică folosirea pentru astfel de procese a unor creuzete cu capac perforat sau în unele cazuri folosirea de creuzete fără capac. Creuzete închise sunt folosite pentru substanțele cu volatilitate ridicată pentru prevenirea evaporării.

Efectele termice din proba apar ca deviații de la linia de bază fiind funcție de cantitatea de energie furnizată probei, care este mai mică sau mai mare în comparație cu energia furnizată materialului de referință.

Din evaluarea ariei picului exoterm și a celui endoterm se vor obține valorile corespunzătoare căldurii reacției de descompunere, respectiv căldura tranziției fizice implicate.

Din curba DSC este posibilă nu numai caracterizarea unui proces ca exoterm sau endoterm, ci și definirea tipurilor de tranziții implicate. Dacă pe diagramă apar mai multe picuri, endoterme sau exoterme, acestea se raportează la picul endoterm ce reprezintă topirea substanței și care este cunoscut.

Dacă are loc o suprapunere a picurilor atunci trebuie ca experimentele ulterioare să fie realizate în condiții în care sunt variate masa probei sau viteza de încălzire, pentru a avea o bună rezoluție a picurilor.

Prin folosirea unor viteze din ce în ce mai mici are loc o reproductibilitate mai bună a semnalului. O dată cu creșterea vitezei de încălzire picul exoterm și temperatura sa de start se deplasează spre valori mai ridicate, în timp ce picul endoterm rămâne la aceeași temperatură.

Pentru a studia procesul de descompunere în absența picului endoterm, de topire, experimentele se realizează în regim izoterm.

Acesta reprezintă procesul de încălzire a probei până la o temperatură prestabilită și de menținere izoterm, la acea temperatură o perioadă determinată de timp.

În continuare este prezentat un model de calorimetru cu scanare diferențială produs de firma Netzsch și care are următoarele caracteristici :

- domeniul de temperatură: 25....700°C, cu răcire cu apă între -85 ...600°C și cu răcire, mecanică, cu azot -180...700°C
- viteza de încălzire: 0.001 până la 100 K/min.
- viteza de răcire: 0.001 până la 100 K/min
- controlul gazelor din incintă cu ajutorul unui microcontroler pe 24 biți AD utilizând un soft specific.
- timpul de înregistrare a datelor din sistem poate fi controlat și menținut constant dacă este cazul: 0,6 până la 3s.
- sistem automat de schimbare a probei, pentru un număr maxim de 64 de probe.

În figura 3.26 este prezentat un astfel de echipament cât și schema lui funcțională:

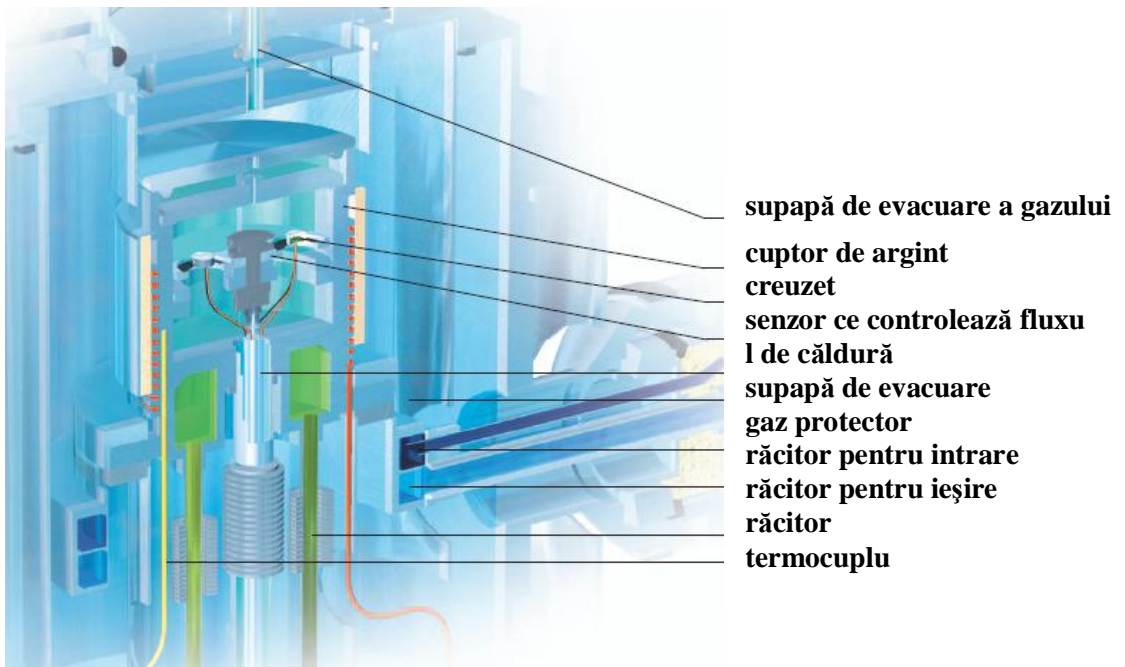
Prelucrarea datelor experimentale, care se pot stoca ușor sub formă de tabel în excel, se realizează cu un soft specializat obținut de la firma producătoare și prin interpretarea datelor se obțin rezultatele analizei.

Utilizarea softului acestui utilaj de măsură și control crește numărul de informații, rezultând o serie de analize ,cum ar fi: analiza termocinetica folosind mai multe curbe prin regresie neliniară, simulări termice a procesului cu precizie și la scară de producție, evaluarea purității componentelor, separarea vârfurilor care indică elementele componente.

Probele care pot fi analizate cu ajutorul calorimetrului cu scanare diferențială sunt de dimensiuni mici și sunt închise în vase speciale din aluminiu, masa unei astfel de probe trebuie să fie între 1 și 10 mg iar vasul se poate comanda în funcție de aplicație existând vase etanșe, vase deschise sau vase pentru presiune ridicată, împreună cu proba mai trebuie și un vas gol.



a)



b)

Fig. 3.26. Echipament DSC 204 pentru analiză termică: a - fotografie; b - schemă de principiu constructiv-funcțională.

Este foarte important pentru interpretarea rezultatelor măsurarea corectă a greutății probei supuse testului cât și faptul că înaintea testelor proba nu trebuie atinsă cu mâinile goale.

Pentru dezvoltarea cu succes a proiectării actuatorilor din aliaj cu memoria forme este necesară o măsurare precisă a temperaturilor de transformare, lucru ușor de realizat cu ajutorul calorimetrului cu scanare diferențială.

Calorimetria cu scanare diferențială poate fi folosită ca metodă de obținere a informațiilor cu privire la temperaturile de transformare care sunt asociate cu procesele de fabricare a aliajului, metodele de formare și precizarea caracteristicilor termice pentru cazul proiectării actuatorului pentru că există o legătură directă între datele obținute pe calorimetru și performanțele actuatorilor obținuți și testați în practică.

Cercetările realizate cu ajutorul calorimetrului cu scanare diferențială asupra aliajelor cu memoria forme sunt multiple și se axează de obicei pe identificarea temperaturilor de transformare care au loc în aliaj, temperaturi deosebit de importante pentru investigarea efectului de memoria forme.

În figura 3.27 este prezentată o diagramă care reprezintă rezultatul testării cu acest echipament a unui aliaj pe bază de aluminiu printr-o încălzire până la 700 °C.

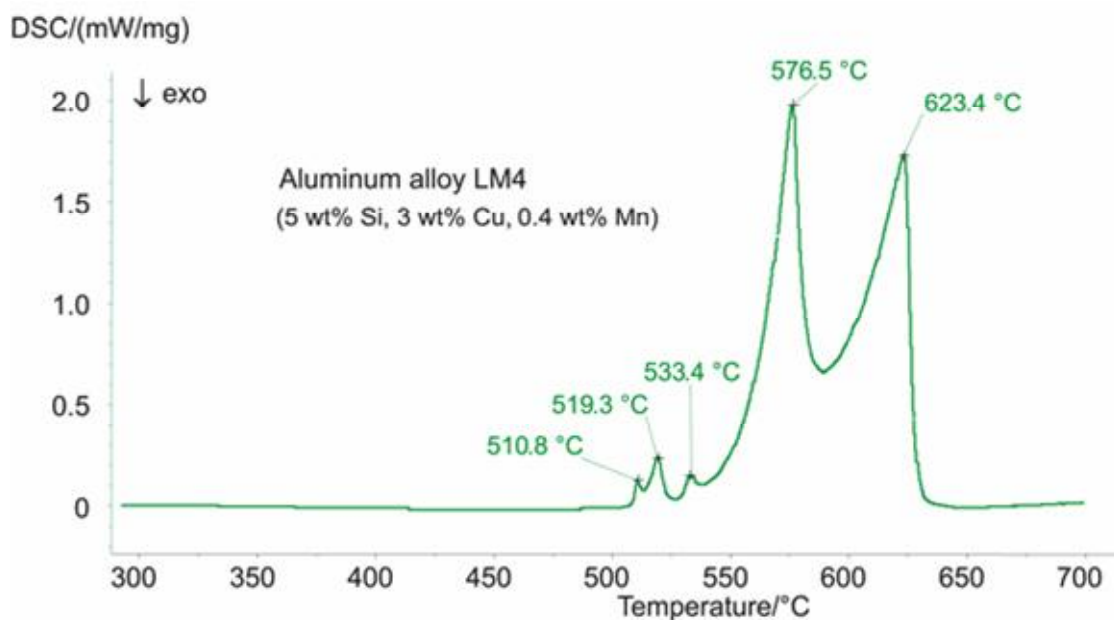


Fig. 3.28. Exemplificarea rezultatului unui test aplicat unei probe pe bază de aluminiu investigată cu un DSC..

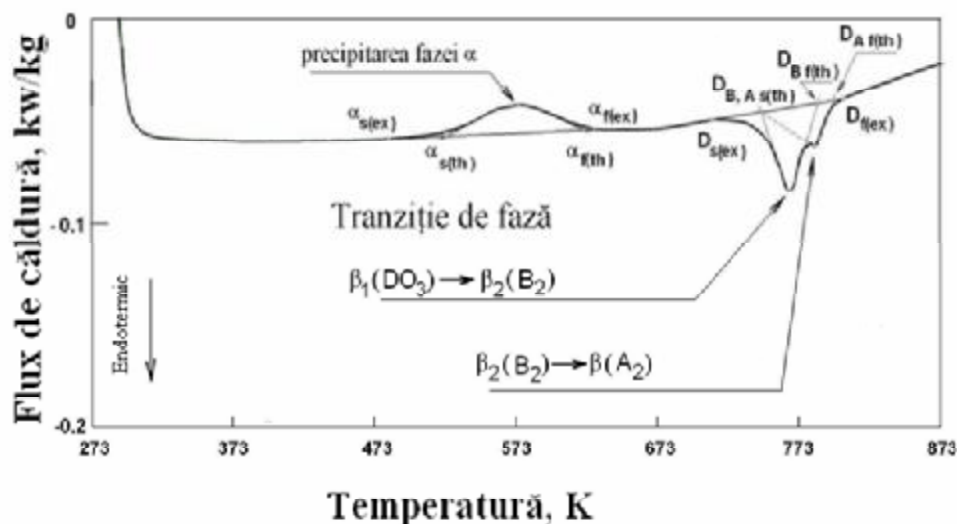


Fig.3.29 Termograma DSC pe un aliaj CuAlMn, ilustrând trei transformări de fază, [168].

În Fig.3.29 este prezentată o termogramă ce relevă trei transformări produse pe ciclu de încălzire a unui aliaj Cu-Al-Mn. Se observă precipitarea fazei α izomorfă cu cupru, însoțită de efect exoterm și reversia endotermă a transformării ordine -dezordine.

3.9.2. Analiza termo-gravimetrică.

Acest tip de analiză se poate efectua utilizând un echipament numit analizor termic simultan (simultaneous thermal analyzer STA) ce permite măsurarea modificărilor de masă și a efectelor termice pentru o gamă de temperaturi cuprinse între -150 și 2000 °C. Echipamentul este o foarte bună combinație de două instrumente de analiză termică DSC și TG și acceptă o gamă foarte variată de probe pentru testare cât și probe neomogene. Imaginea unui astfel de echipament este prezentată în imaginea următoare:



Fig. 3.29. Imaginea unui echipament de analiză termică complex STA.

Principalele caracteristici tehnice ale acestui echipament sunt prezentate în continuare :

- domeniul de temperatură: -150 și 2000 °C
- viteza de încălzire-răcire: 0.001.....50 K/min
- rezoluția TG: 1μg
- rezoluția DSC: < 1 μW (depinde de senzor)
- atmosfera : inertă, reducătoare, oxidantă, statică, dinamică
- sistem de vidare până la 10⁻² mbar
- sistem automat de schimbare a probei
- cuplaje pentru FTIR, MS și GC-MS

Schema funcțională a acestui echipament este prezentată în continuare:

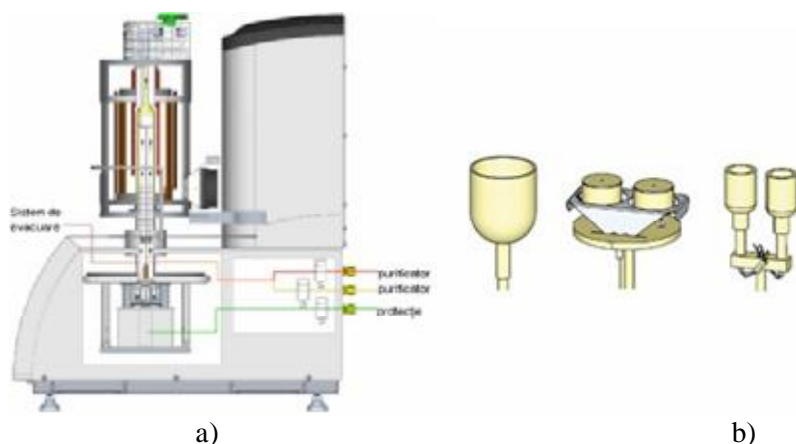


Fig. 3.30. a – Schema funcțională a unui echipament STA; b – sistemele de poziționare ale probei.

În continuare este prezentat rezultatul unei analize realizată cu acest echipament, softul folosit pentru obținerea datelor fiind Proteus Software, un program specific aparatului și care prevede toate funcțiile necesare investigării unui material.

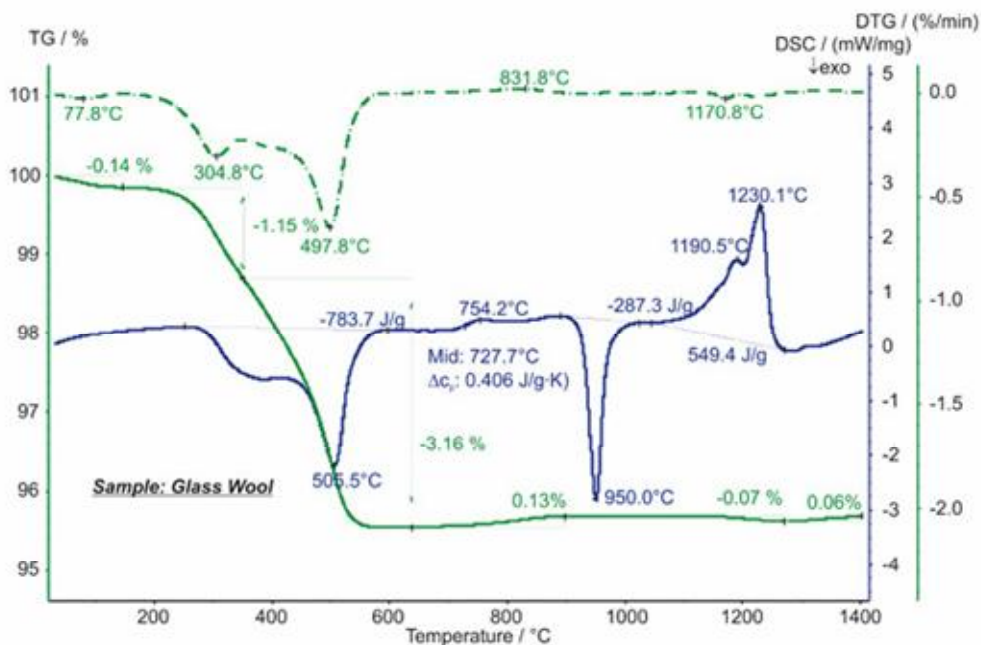


Fig. 3.31. Diagrama rezultată în urma analizei unui material din sticlă, determinată prin metoda STA.

3.10. METODĂ ȘI ECHIPAMENT DE INVESTIGARE A PROPRIETĂȚILOR MECANICO-DINAMICE A ALIAJELOR CU MEMORIA FORMEI

Analizorul mecanic dinamic - Dynamic mechanical analyzer (DMA) este un instrument de presiune (forță) controlată și ca parametru de comandă al acestuia se utilizează amplitudinea (solicitarea) iar schema de principiu este expusă în figura de mai jos. Rezultatele obținute sunt proprietăți ale materialelor cum ar fi frecarea internă, modulul de elasticitate dinamic sau pierderea de modul elastic date ce caracterizează caracteristicile dinamice ale acestuia.



Fig. 3.32. Echipament de investigație a proprietăților mecanice tip DMA (model DMA 242c de la firma Netzsch).

Elementele componente ale instalației sunt un motor care aplică o forță asupra probei și un dispozitiv de senzori care măsoară amplitudinea (solicitarea), iar funcționarea este simplă se aplică o forță (controlabilă) asupra probei până când se ajunge la amplitudinea pe care dorim s-o atingă proba.

Forța aplicată se poate controla și modifica de la motor iar senzorul utilizat este de tip optic ceea ce înseamnă că amplitudinea comandată trebuie să fie între limitele inferioară și cea superioară de măsurare a blocului de captarea a semnalului. Principalii factori care caracterizează o astfel de instalație sunt:

- domeniul forței care se poate aplica este între 0,0001N și 18N, astfel în calcule forța este cunoscută iar dacă amplitudinea dorită nu cere nici măcar 0,0001N atunci măsurătoarea va fi în afara specificațiilor;

- amplitudinile pe care le poți obține cu acest echipament sunt cuprinse între $\pm 0,5 \mu\text{m}$ până la 10000 μm , deasemenea dimensiune care este considerată cunoscută;

- domeniul de frecvență este între 0,01 și 200 Hz;

- rigiditatea trebuie să fie în domeniul de 100 N/m până la 10000000 N/m.

Schema funcțională a acestui echipament este prezentată în imaginea următoare:

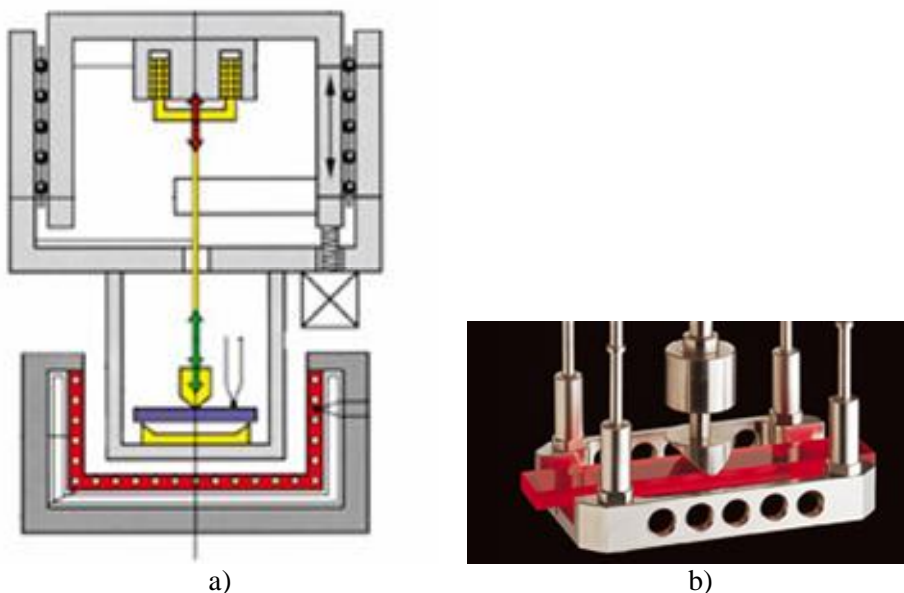


Fig. 3.33. a – Schema funcțională a unui DMA; b – Sistem de prindere a probei în trei puncte.

Utilizarea acestui echipament și-a găsit multiple aplicații în studiile ingineresti fiind utilizat și în cercetarea materialelor cu memoria forme și anume la investigarea frecării interne și a modulului de elasticitate, un exemplu de diagramă rezultată în urma analizei unui material metalic fiind prezentată în continuare.

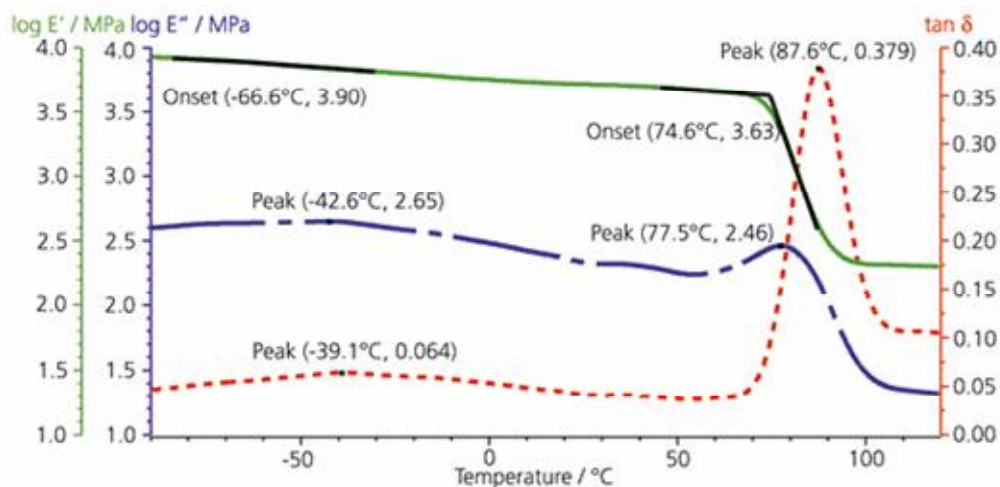


Fig. 3.34. Diagrama rezultată în urma analizei unui material metalic cu ajutorul DMA-ului.

În acest capitol au fost prezentate zece metode experimentale utilizate pentru determinarea proprietăților de memoria formei și a structurii aliajelor studiate în scopul stabilirii influenței principalilor factori metalurgici: compoziție chimică, deformare plastică și istorie mecano-termică.

Dintre aceste metode, cinci conțin elemente originale legate atât de tehnica experimentală cât și de aparatura proiectată și construită în scopul studiului aliajelor experimentale și implicit pentru a contribui la perfecționarea tehnologiei de obținere.

4. CONTRIBUȚII PRIVIND PRODUCEREA ALIAJELOR CU MEMORIA FORMEI ȘI TEHNOLOGIE ORIGINALĂ DE PRODUCERE A ARCURILOR ELICOIDALE CU EFECT DE MEMORIE

Obținerea aliajelor experimentale se bazează pe utilizarea unor componente de puritate tehnică ceea ce constituie un prim pas în stabilirea unei tehnologii industriale de obținere a AMF.

4.1. ETAPELE TEHNOLOGICE

Fluxul tehnologic de obținere a aliajelor experimentale pe bază de Cu-Al-Ni cu memoria formei inclusiv producerea arcurilor elicoidale direct din topitură după o tehnologie originală este prezentat în Fig.3.1.

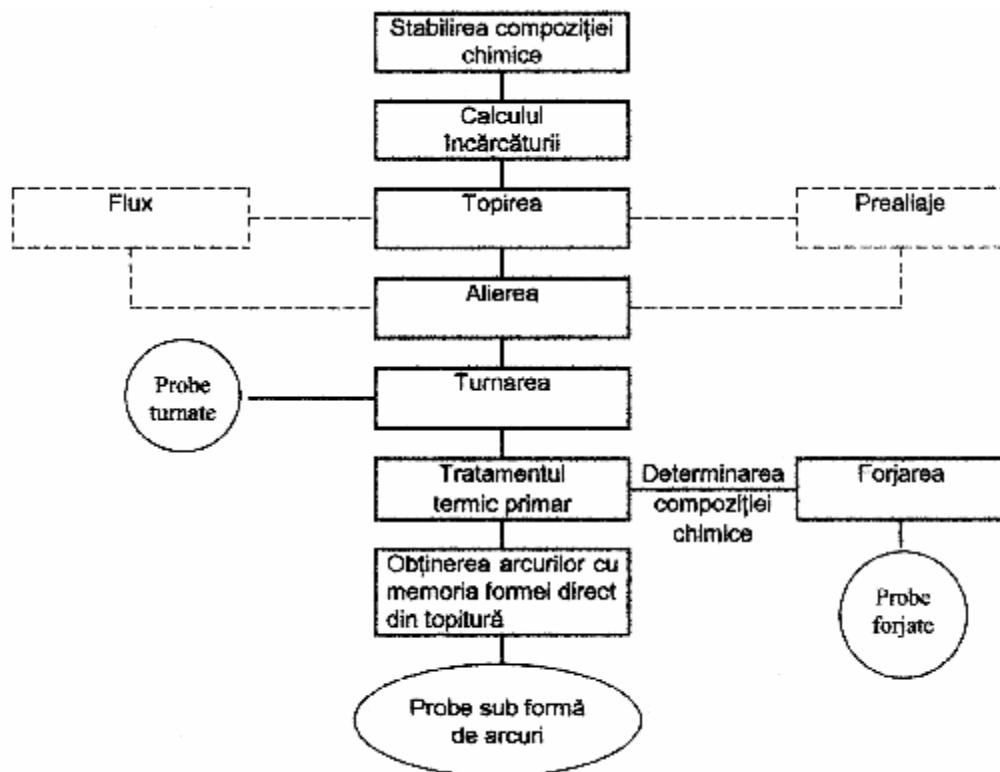


Fig. 4.1. Etapele tehnologice de obținere a probelor din AMF pe bază de Cu-Al-Ni.

Deoarece s-au elaborat un număr de 16 șarje cu compoziții diferite influența forjării a fost studiată mai ales pe acele aliaje care au prezentat EMF cu revenire liberă prin încovoiere. Aceste aliaje au fost apoi supuse ultimelor două etape de obținere din Fig.4.1. În felul acesta studiul a urmărit atât efectele modificării compoziției chimice, cât și influența metodei de prelucrare (turnat, forjat), fiind selectate pentru producerea arcurilor acele aliaje care au prezentat cele mai bune caracteristici de memoria formei.

În continuare sunt prezentate unele detalii la fiecare din etapele procesului de obținere.

4.2. STABILIREA COMPOZIȚIEI CHIMICE

Punctul de plecare la stabilirea compoziției chimice l-a reprezentat relația (1.23) de determinare a punctului critic M_s în funcție de concentrațiile de Ni și Al. Deasemenea s-a ținut cont de structura fazică a aliajelor atât în stare de echilibru cât și în afară de echilibru, deoarece martensita joacă un rol esențial în producerea aliajelor cu memoria formei [113].

Având în vedere cele arătate mai sus și adoptând o temperatură critică de început de transformare martensitică directă $M_s = 100^\circ\text{C}$, s-a stabilit o compoziție chimică de bază, pentru aliajul ternar, de Cu-13%Al-3%Ni.

Pentru a analiza efectul introducerii fierului ca element de finisare a structurii ținând cont de efectele acestuia arătate în capitolul 1.4.4, s-au elaborat aliaje cu diverse concentrații de Fe până la maximum 8% Fe. În felul acesta s-a urmărit studierea efectelor unui *prim factor metalurgic* - alierea cu Fe - asupra proprietăților de memoria formei. Concomitent cu introducerea fierului s-a analizat în special efectul modificării concentrației de Al între 9-18% în timp ce conținutul de Ni s-a menținut aproximativ constant, între 3,20 - 4,28, cu excepția unui singur aliaj cu un conținut de Ni de 0,251%.

4.3 CALCULUL ȘL PREGĂTIREA ÎNCĂRCĂTURII

Calculul încărcăturii se face pentru 100Kg baie metalică pornind de la stabilirea masei elementelor chimice din încărcătură $\langle E \rangle$, Kg

$$\langle E \rangle = \frac{[E] \cdot 100}{100 - a_E} \quad (4.1)$$

unde: $[E]$ este procentul de element E (Cu, Al, Ni sau Fe) iar a_E este arderea acestuia în procente.

Valorile arderilor au fost determinate experimental pentru elaborarea unei șarje de 10 Kg în cuptorul cu inducție de medie frecvență prezentat la începutul capitolului 3. S-au obținut:

$a_{Cu}=0,5\%$, $a_{Al} 1\%$, $a_{Ni}= 1\%$, $a_{Fe}=0,5\%$.

Masa totală a elementelor de aliere din încărcătură, $\langle M \rangle$, Kg este:

$$\langle M \rangle = \sum_{i=1}^4 \langle E \rangle_i \quad (4.2)$$

Pentru calculul prealiajelor introduse în încărcătură se folosește relația:

$$M_{Cu \times Ey} = \frac{100 \cdot \langle E \rangle}{y} \quad (4.3)$$

unde: $M_{Cu \times Ey}$ reprezintă masa prealiajului format din Cu și elementul chimic E și este dată în Kg.

Cu x Ey simbolizează prealiajul; exemplu Cu 30 Al 70.

În funcție de masa prealiajului dată de relația (4.3.) se determină masa cuprului adusă de fiecare prealiaj în parte în încărcătură:

$$Cu_{PE} = \frac{M_{Cu \times Ey} \cdot X}{100} \quad (4.4)$$

unde: Cu_{PE} , masa cuprului adusă în încărcătură de prealiajul ce conține elementul E; iar x este procentul de cupru din prealiajul Cu x Ey.

Masa cuprului electrolitic ce trebuie introdus în încărcătură este dată de:

$$M_{Cu} = \langle Cu \rangle - (\sum Cu_{PE}) \quad (4.5)$$

unde: $\sum Cu_{PE}$ este masa totală a cuprului adus de prealiaje în încărcătură.

În final se determină masa totală a încărcăturii necesară pentru obținerea a 100 Kg baie metalică:

$$\langle M' \rangle = \sum_{i=1}^n M_{iCu \times Ey} + M_{Cu} \quad (4.6)$$

unde: n - numărul prealiajelor introduse în încărcătură.

$M_{iCu \times Ey}$ - masa fiecărui prealiaj din încărcătură calculată cu relația (4.3.).

Eroarea bilanțului de materiale din încărcătură, s, [%]

$$e = \frac{\langle M \rangle - \langle M' \rangle}{\text{Max} \cdot (\langle M \rangle, \langle M' \rangle)} \cdot 100 \quad (4.7)$$

$$e \leq 0,5\%$$

Pentru a obține masele componentelor necesare elaborării unei cantități Q de aliaj, valorile obținute cu relațiile de mai sus, pentru 100 Kg încărcătură, se vor înmulți cu coeficientul $K = Q/100$. În cazul aliajelor experimentale cantitatea Q de aliaj a fost de 10 Kg.

4.4. TOPIREA

Topirea se efectuează folosind cuptorul de inducție de medie frecvență prezentat anterior. Creuzetul cuptorului, a cărui poziție este marcată printr-o săgeată în Fig. 4.2.(a), a fost modificat conform figurii 4.2.(b) pentru a asigura o topire rapidă și diminua interacțiunea chimică dintre creuzet și aliaj pe parcursul elaborării.

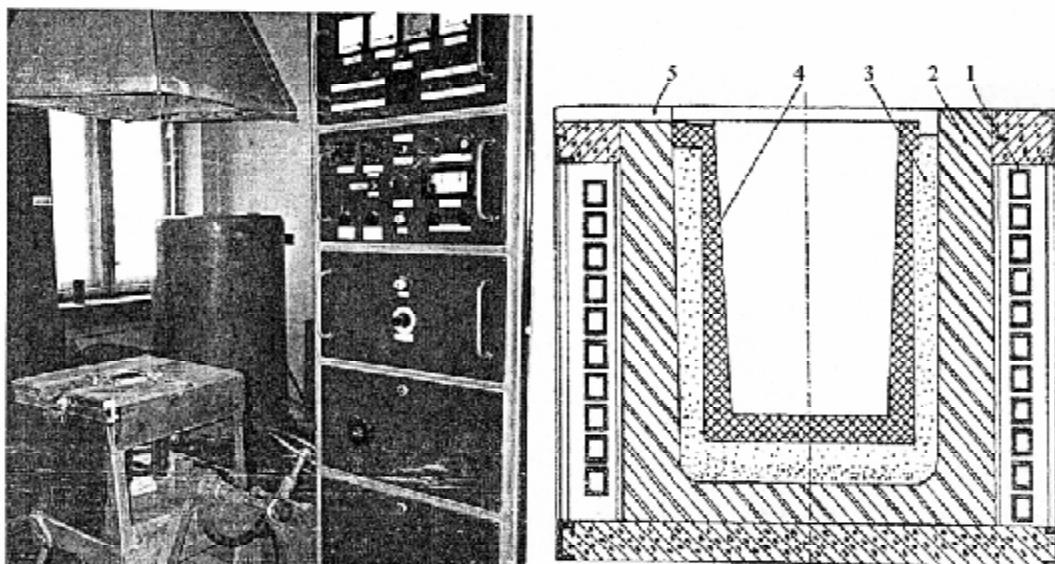


Fig 4.2. Cuptorul cu inducție folosit pentru elaborarea aliajelor experimentale: a) fotografie ilustrând amplasarea cuptorului cu inducție marca VEM INDUCAL GOLLINGEN; b) secțiune prin ansamblul creuzet-inductor: 1 - inductor; 2 - creuzetul acid; 3 - nisip cuarțos; 4 - creuzet din grafit.

Modificarea creuzetului cuptorului cu inducție s-a efectuat în scopul reducerii timpului de topire și micșorării cantităților de incluziuni nemetalice.

Când creuzetul din grafit atinge temperatura de 800 - 1000°C se încarcă 80% din cantitatea de cupru electrolitic cântărită, se acoperă cu un strat de mangal și se conduce regimul termic al cuptorului cu viteză mare de încălzire până la topirea cuprului.

După formarea băii metalice se înlătură zgura în proporție de min. 90% și se formează o nouă zgură prin adăugarea fondantului sub formă de amestec cu compoziția 30% CaF_2 + 30% Na_2CO_3 + 20% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 20% NaCl [112]. Temperatura băii la sfârșitul topirii, determinată cu un pirometru optic, s-a situat în cazul elaborării aliajelor experimentale prezentate între 1150 - 1200°C.

4.5. ALIEREA

După topirea cuprului se introduce prealiajul $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ la o temperatură de 1200 - 1300°C. La sfârșitul omogenizării băii se formează o nouă zgură cu fondant în proporție de aproximativ 2% din baia metalică și se introduc simultan prealiajele $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{70}$ și $\text{Cu}_{90}\text{Fe}_{10}$.

Rolul alierii cuprului cu aluminiul poate fi stabilit prin studierea diagramei parțiale de echilibru termodinamic din Fig. 4.3, în care sunt reprezentate și domeniile de existență a fazei ordonate β_1 (cu linie întreruptă), precum și zonele de formare a celor două martensite β_1 și γ_1 (sub linia punct de variație a temperaturii critice M_s).

După cum s-a arătat în capitolele 1.3.3 și 1.4.4 trebuie evitată formarea fazei dure γ_2 . Acest lucru este imposibil de realizat într-un aliaj binar hipereutectoid cu $M_s < 300^\circ\text{C}$, chiar și după călire rapidă. Din acest motiv se recurge la alierea cu Ni al cărei efect s-a reprezentat hașurat în Fig. 4.3. După cum se observă în urma alierii cu Ni domeniul de stabilitate a austenitei se deplasează la o concentrație de peste 13% Al ca urmare a suprimării difuziei atomilor de Cu și Al.

Pentru o mai bună observare a efectelor alierii cu 3% Ni - compoziție de bază pentru aliajele studiate, adoptată în capitolul 4.2 - se prezintă secțiunea, la această concentrație de Ni, prin diagrama sistemului ternar Cu-Al-Ni, în Fig. 4.4. Se observă că limita dintre domeniile α și β_2 s-a deplasat spre concentrații mai mari de aluminiu până în vecinătatea curbei solidus, contribuind astfel la stabilizarea fazei β .

Efectele acestei stabilizări se regăsesc în caracterul termoelastic al martensitei g'_1 după cum s-a arătat și în capitolul 1.3.3. Totuși în urma tratamentului termic de revenire este posibilă precipitarea fazei dure γ_2 după cum arată Fig. 4.4. Pe de altă parte efectele alierii cu Al a aliajelor Cu-Ni pot fi observate din secțiunea verticală prin diagrama ternară Cu-Al-Ni la 14% Al, prezentată în Fig.4.5.

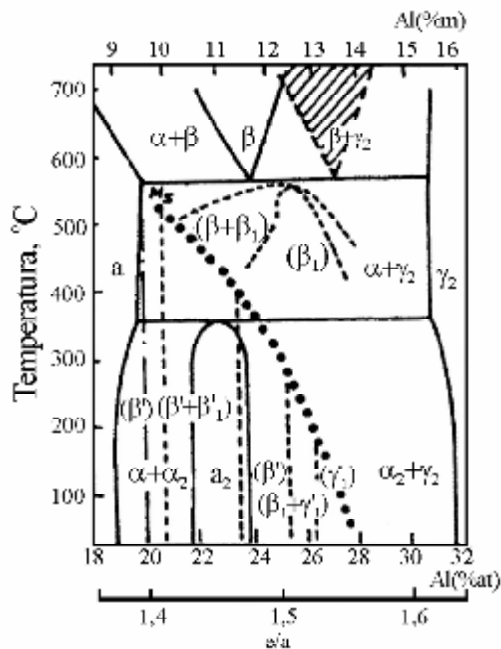


Fig.4.3. Diagramă parțială de echilibru termodinamic a sistemului Cu-Al indicând domeniile de existență a austenitei ordonate P_i (cu linie întreruptă) și a martensitelor (γ'_i , P'_i și P' în paranteze). Pe diagramă s-a mai indicat curba de variație a temperaturii M_s (cu linie punctată) și deplasarea domeniului 3 în urma alierii cu 4% Ni (hașurat).

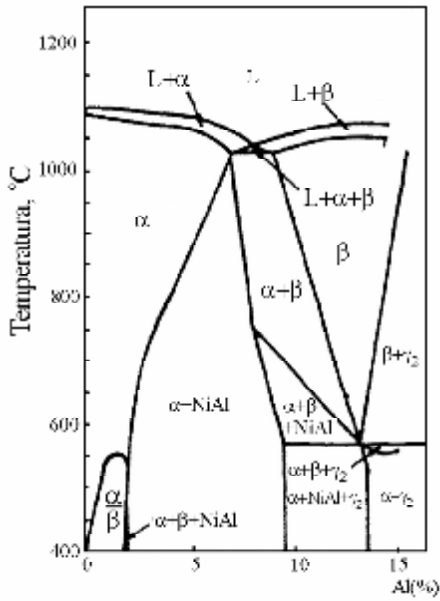


Fig. 4.4. Secțiune verticală la 3% Ni prin sistemul ternar Cu-Al-Ni, [8].

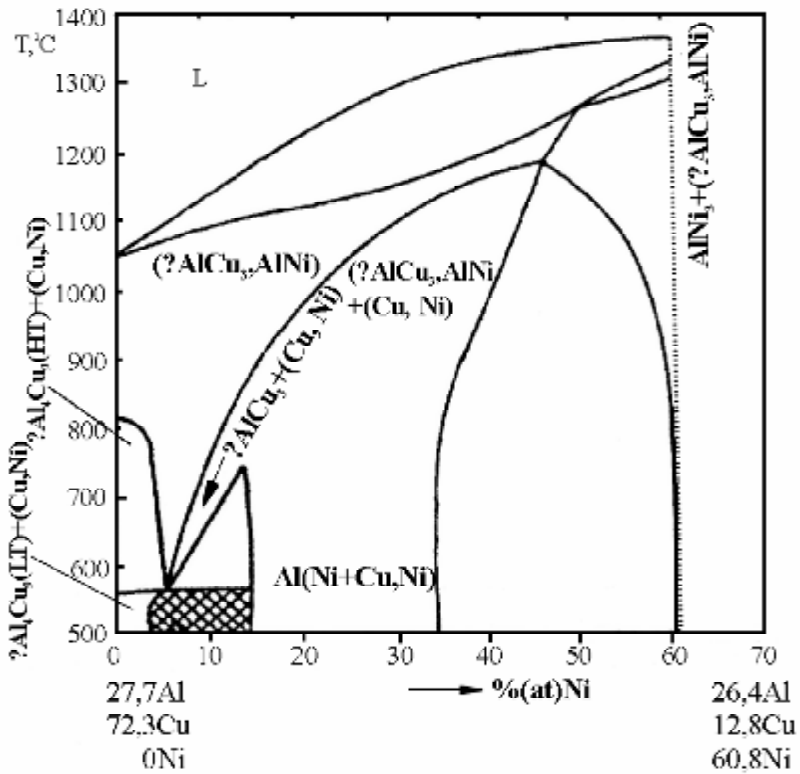


Fig. 4.5. Secțiune verticală la 14% Al prin diagrama ternară Cu-Al-Ni, [74].

Deoarece compoziției chimice de bază Cu-13%Al-3%Ni îi corespunde o concentrație atomică Cu-26%at.Al-3%at.Ni din Fig.4.5. se constată că structura de echilibru a unui astfel de aliaj cu 14% Al se compune din soluție solidă α (CuNi) și soluție solidă g_2 (Al_4Cu_9). Prin urmare se confirmă apariția fazei dure g_2 . În plus, domeniul hipereutectoid care începe la aproximativ 4% at Ni (dublu hașurat în Fig.4.5) nu are structură de echilibru precizată, [74].

Toate considerațiile teoretice de mai sus au confirmat oportunitatea alegerii compoziției de bază, Cu - 13% Al - 3% Ni (Cu - 26% at. Al - 3% at. Ni) care corespunde aliajelor hipoeutectoide.

Aceste aliaje, în urma suprimării prin călire a precipitării fazei g_2 , constituie un material experimental foarte util pentru studiul martensitei termoelastice. Mai mult chiar prin majorarea peste 3% at. a cantității de Ni, se va putea studia structura de echilibru a aliajelor hipereutectoide, neprecizată în catalogul aliajelor ternare, [74]. Deoarece aliajele Cu-Al-Ni sunt în general fragile și prezintă o structură cu granulație mare, s-a recurs la alierea cu Fe pentru finisarea structurii. La creșterea concentrației de Fe peste 2% s-a constatat diminuarea drastică și chiar dispariția fenomenelor de memoria formei și din acest motiv pentru a nu diminua efectul favorabil al Ni s-a recurs la majorarea cantității de Al până la 18%.

4.6. TURNAREA

După etapa de aliere s-a omogenizat baia metalică prin ridicarea temperaturii la 1300°C, timp de 5 minute și apoi s-a executat turnarea la o temperatură cuprinsă între 1150 - 1200°C. S-au utilizat oale de turnare stampate cu amestec de formare pe bază de argilă și nisip cuarțos, vopsite cu vopsea refractară pe bază de grafit. Oalele de turnare au fost preîncălzite la o temperatură de 600-800°C. Aliajele s-au turnat într-o formă metalică, preîncălzită la 600-650°C, rezultând probele ilustrate în Fig.4.6, unde s-a prezentat și rețeaua de turnare. După înlăturarea rețelei de turnare se obțin benzi și bare cu dimensiuni de 2x16x200 mm și respectiv de 4x6x200 mm.

Una dintre cele 3 bare a fost forjată (restul fiind păstrate probe martor) în timp ce benzile au fost prelucrate mecanic la dimensiunile precizate în capitolul 2. Astfel s-au obținut probe pentru studiul EMF cu revenire liberă prin încovoiere (1x1x100mm); determinarea punctelor critice prin metoda R - T (1x1x40 mm); analiza microscopică optică și electronică (2x10x20 mm și 0,5x4x80 mm); difracție de raze X și analiză structurală cu microsondă electronică (2x10x20 mm) și încercări la tracțiune (1x2x60 mm).

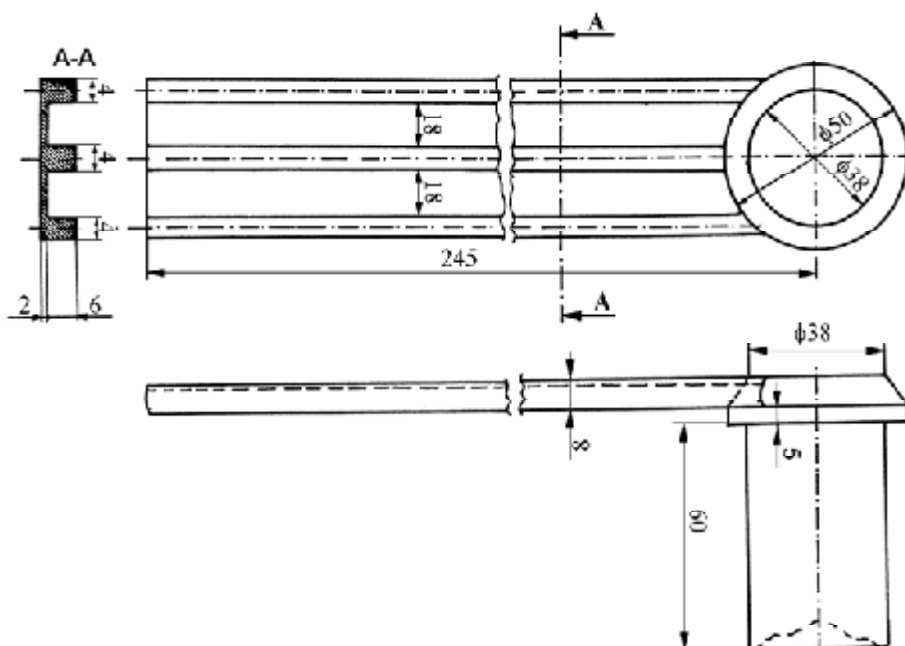


Fig. 4.6. Forma constructivă a probelor brut turnate

Ținând cont că oricât de precis s-ar fi efectuat omogenizarea din timpul elaborării, la turnare există posibilitatea apariției segregățiilor, probele turnate trebuie supuse unui tratament termic primar, după cum s-a arătat în capitolul 1.4.5.

4.7. TRATAMENTUL TERMIC PRIMAR

Tratamentul termic de omogenizare aplicat probelor turnate a urmărit, pe lângă uniformizarea compoziției chimice și obținerea unor structuri martensitice moi, impuse de necesitatea imprimării forme reci. Prin urmare, după o încălzire la 900°C și o menținere de 8 ore s-a aplicat o răcire în apă, în scopul limitării formării fazei γ_2 , fragilă și obținerii unui material cu o plasticitate îmbunătățită. Acest lucru este esențial pentru imprimarea forme. În plus prin aplicarea tratamentului termic primar, probele turnate din cele 16 aliaje experimentale au fost aduse toate în aceeași stare inițială.

După tratamentul termic primar un prim set din cele 16 aliaje au fost supuse analizei chimice pe spectrometrul prezentat la începutul capitolului 2. Analizele efectuate au stabilit compoziția chimică ca medie aritmetică a rezultatelor obținute după cinci determinări, în zone diferite de pe probă. S-a oferit un exemplu în anexa 1 unde este prezentat buletinul de analiză al aliajului experimental 3. Sunt

determinate 14 elemente chimice, cantitatea de cupru rezultând prin diferența până la 100%. Ultimele două coloane din dreapta jos conțin valorile minime și respectiv maxime ale celor 14 elemente chimice. Se constată eficacitatea tratamentului termic primar, diferența maximă de 0,04% fiind obținută numai în cazul elementelor Ni și Al.

Prin centralizarea rezultatelor celorlalte 15 buletine de analiză se obține tabelul 4.1. În tabel sunt prezentate informații referitoare la duritatea aliajelor experimentale precum și la prezența sau absența EMF în stare turnată. În principiu s-a constatat prezența EMF la aliajele cu HB cuprins între 260 și 408 daN/mm². O excepție o reprezintă aliajele 15 și 16 care, deși au durități de 325 și respectiv 390HB, nu prezintă EMF din cauza cantităților substanțiale de Fe (5,1% și respectiv 7,9%).

Prin urmare s-au reținut aliajele 2,3,4,7,10,12,14 din care s-au obținut atât probe forjate cât și arcuri elicoidale. În plus trebuie menționat că ultimele trei aliaje (14,15 și 16) au fost obținute pe baza aliajului 12. Concret, aliajul 12 a fost aliat cu cantități din ce în ce mai mari de Fe (0,5%, 5,1 și 7,9) ceea ce a dus la scăderea progresivă a concentrației de Al (12,18%, 11,70% și respectiv 11,13%), în timp ce elementul Ni s-a menținut aproape constant (3,19 - 3,21%). Așadar, *efectul majorării cantității de Fe peste 1% - în condițiile păstrării conținutului de Al între 11,13 și 12,25% (deci sub 12,5%) constă în dispariția efectului de memorie*. Însă dacă nu se depășește 1% Fe EMF se păstrează și sub 13% Al după cum arată aliajul 14.

Tabelul 4.1.

Compoziții chimice și durități obținute după tratament termic primar.

Nr crt.	Compoziția chimică																
	Cu	At	Ni	Fe	Mn	P	S	Zn	Sn	Pb	Si	Mg	Ti	Co	Cd	HB 2,5/ 187,5/30	Obs
1		15,12	4,10	0,69	0,002	<0,003	<0,003	<0,005	0,018	0,004	0,05	0,002	0,001	0,001	0,002	437	lipsă EMF
2		15,16	4,06	1,65	0,0003	<0,003	<0,003	<0,005	0,019	0,004	0,04	0,002	0,001	0,001	0,003	408	EMFf. redus
3		13,67	4,28	0,14	0,54	0,01	0,019	0,12	0,00	0,04	0,02	0,003	0,007	0,000	0,003	345	EMF
4		13,95	3,62	0,2	0,002	<0,003	<0,003	<0,005	0,007	<0,005	0,04	0,003	0,001	0,01	0,003	354	EMF
5		14,96	4,16	2,38	0,004	<0,003	<0,003	<0,005	0,009	<0,005	0,08	0,003	0,001	0,01	0,003	521	lipsă EMF
6		14,95	4,63	2,95	0,006	<0,003	<0,003	<0,005	0,023	0,002	0,06	0,002	<0,001	0,01	0,003	611	lipsă EMF
7		13,00	3,73	0,61	0,002	<0,003	<0,003	<0,005	0,019	<0,01	0,07	0,003	<0,001	0,02	0,002	266	EMF
8		19,63	3,54	1,29	0,006	<0,003	<0,003	<0,003	0,012	<0,01	0,07	0,002	<0,001	0,01	0,003	700	lipsă EMF
9		8,32	3,99	3,46	0,006	<0,003	<0,003	<0,003	0,005	0,038	0,002	0,002	<0,001	0,01	0,003	132	lipsă EMF
10		13,01	4,09	0,35	0,002	<0,003	<0,003	0,06	0,008	<0,01	0,01	0,002	<0,001	0,01	0,003	320	EMF
11		16,40	3,95	0,62	0,003	<0,003	<0,003	0,08	0,006	<0,01	0,02	0,002	<0,001	0,01	0,003	465	lipsă EMF
12		12,25	3,22	0,09	0,00	0,00	0,016	0,04	0,00	0,04	0,00	0,000	0,003	0,004	0,002	310	EMF
13		12,21	0,251	0,08	0,002	<0,003	<0,003	0,05	0,007	<0,01	0,02	0,002	<0,001	0,01	0,003	230	lipsă EMF
14		12,18	3,21	0,5	0,005	<0,003	<0,003	0,07	0,005	<0,01	0,02	0,002	<0,001	0,01	0,003	260	EMF
15		11,70	3,20	5,1	0,002	<0,003	<0,003	0,09	0,01	<0,01	0,05	0,002	<0,001	0,02	0,003	325	lipsă EMF
16		11,13	3,19	7,9	0,004	<0,003	<0,003	0,07	0,008	<0,01	0,04	0,002	<0,001	0,02	0,003	390	lipsă EMF

Pentru a putea beneficia totuși de efectul fierului de finisare a granulației s-a găsit o modalitate de majorare a acestuia peste 1 % (max. 1,65%) la aliajul 2 în condițiile creșterii concomitente a conținutului de aluminiu (până la 15,16% Al în aliajul 2).

Așadar pentru a păstra echilibrul între plasticitatea și efectul de memoria formei la aliajele elaborate a fost necesar să se păstreze aluminiul între 12,5 și 15% iar fierul sub 1%. Creșterea procentului de Fe peste această valoare necesită păstrarea Al la limita superioară (15% Al) a intervalului de mai sus. Însă aliajele cu aproximativ 15% Al, deși prezintă EMF sunt relativ dure și fragile. Pe de altă parte aliajele care ating 12,5% Al, deși sunt plastice, nu prezintă memorie. Dacă intervalul de mai sus (12,5 - 15% Al) este comparat cu domeniul de concentrație menționat în literatură (pentru aliaje de înaltă puritate) și anume 10-15% Al se poate afirma că utilizarea componentelor de puritate tehnică impune un control mult mai riguros al compoziției chimice.

4.8 FORJAREA

Lingourile de 4x6x200mm rezultate după înlăturarea rețelei de turnare a probelor brute (Fig.4.6) au fost supuse forjării libere la cald pe un ciocan hidropneumatic. Temperatura de forjare a fost cuprinsă între 900-950°C. Coborârea temperaturii sub 900°C conduce la fisurarea intercristalină a aliajului după cum se observă în Fig. 4.8.a.

Cursa berbecului a fost astfel reglată încât, după aplicarea unei singure lovituri să rezulte semifabricate forjate cu grosimi cuprinse între 2 - 2,5 mm sau 1 - 1,5 mm. Fotografia unui astfel de semifabricat este prezentată în Fig.3.7.b. Se remarcă prezența pe axa longitudinală a semifabricatului a unei texturări a materialului caracteristic profilului probei turnate. Structura acestei zone este asemănătoare cu cea a stării turnate și este analizată în capitolul 4 și lucrarea [119] în special pentru aliajul 4 care în urma forjării suferă cele mai evidente modificări structurale.

Semifabricatele forjate au fost supuse unor operații de frezare și rectificare, cu răcire abundentă pentru a se obține aceleași grosimi finale cu probele turnate menționate în capitolul 4.6. Lățimea și lungimea finală a probelor s-a obținut prin debitarea pe o ghilolină de precizie.

4.9.OBTINEREA ARCURILOR CU MEMORIA FORMEI DIRECT DIN TOPITURĂ

Pornind de la considerentele teoretice prezentate în capitolul 1.4.6. a fost concepută o tehnologie originală de producere a arcurilor elicoidale cu

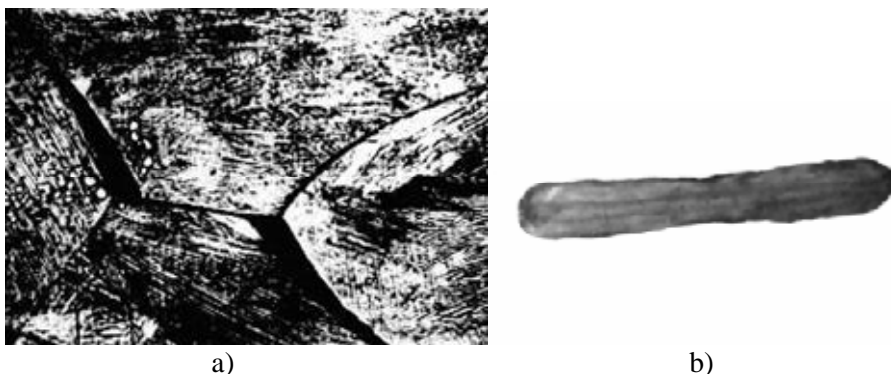


Fig. 4.7. Aspecte apărute în urma forjării aliajelor experimentale cu memorie:
a – fisuri intergranulare (în cazul forjării sub 900°C); b – Semifabricat forjat liber,
rezultat dintr-un singur "cald" cu textură longitudinală mediană caracteristică
reliefului lingoului brut.

memoria forme, direct din topitură. În felul acesta sunt evitate toate inconvenientele legate de fragilitatea ridicată a aliajelor pe bază de Cu-Al-Ni și de complexitatea operațiilor tehnologice de prelucrare termomecanică a resorturilor din sârmă (vezi Fig.1.79). Principalele etape ale tehnologiei de obținere a arcurilor sunt prezentate în Fig.4.8.



Fig.4.8. Etapele tehnologiei de obținere a arcurilor cu memoria forme direct din topitură.

A. Executarea modelului fuzibil, se face folosind fire din stearină cu diametrul de 1,2 mm și plăci din același material cu grosimea de 3 mm (din care se confecționează rețeaua de turnare). Firul din stearină se înfășoară pe un calibru cilindric de oțel, pe care s-a strunjit un canal elicoidal semirotond cu pasul arcului. După înfășurarea firului de stearină după elicea canalului se extrage calibru prin "desfiletare" iar capetele libere ale și a arcului (2) se folosește o traversă din stearină (3) după cum arată fotografia modelului fuzibil din Fig. 4.9. În figură se mai observă două maselote oarbe de culoare roșie (4) care au rolul de a compensa efectul contracției la solidificare. Pentru mărirea productivității s-au executat până 5 la 3 astfel de ansambluri.

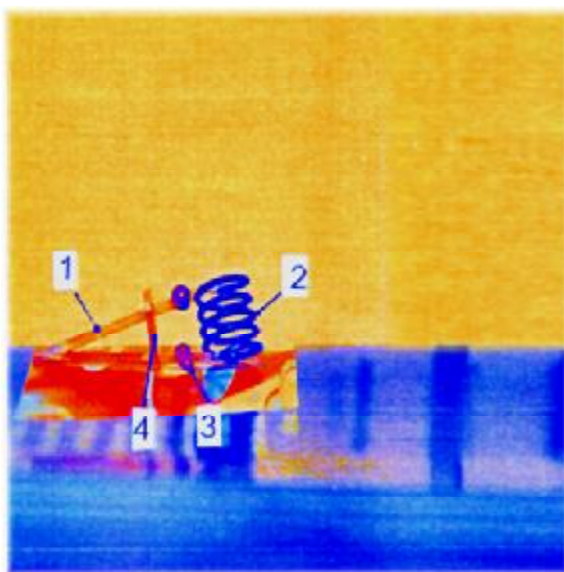


Fig. 4.9. Fotografia modelului fuzibil: 1 - rețea de turnare; 2 - modelul arcului; 3 - traversă de consolidare; (4) maselote oarbe.

B. Formarea se execută utilizând, pentru obținerea formei de turnare, pulberea de Silikan (material de formare folosit în tehnica dentară). Fluidizarea pulberii se obține prin amestecare cu apă în raport de 1:1 într-un creuzet dintr-un elastomer special. Fluidizarea durează 1 minut, timp în care amestecul este omogenizat în mod continuu. Materialul de formare fluidizat se toarnă într-o ramă de formare tronconică în interiorul căreia s-a suspendat modelul fuzibil de stearină. În timpul turnării rama metalică este vibrată pentru a se evita înglobarea bulelor de aer pe suprafața modelului. Întărirea amestecului de formare durează 45 minute după care poate fi îndepărtată rama de formare.

C. Tratamentul termic al forme de turnare, este schematizat în Fig. 4.11. și are rolul de a asigura uscarea, întărirea și stabilizarea definitivă a forme. Prima etapă a tratamentului efectuată într-un cuptor cu bare de silită este uscarea preliminară a forme, care durează V_2 h și se efectuează la aproximativ 200°C . Apoi forma este imersată rapid într-o soluție de întărire. În continuare se aplică o încălzire, la început foarte lentă până la 300°C (temperatură care trebuie atinsă în cel puțin 1h) și apoi mai rapidă până la 800°C . Urmează o menținere de 2h timp în care se produce stabilizarea dimensională definitivă a forme în acest moment trebuie efectuată turnarea.

D. Turnarea, necesită topirea rapidă a aliajelor cu ajutorul unui cuptor de inducție de înaltă frecvență (20000 Hz) prezentat în Fig. 4.11.a. În pâlnia de turnare, a forme încălzite la 800°C (în cuptorul cu bare de silită), se plasează aliajul sub formă de lingou, obținut în conformitate cu capitolul 4.6.

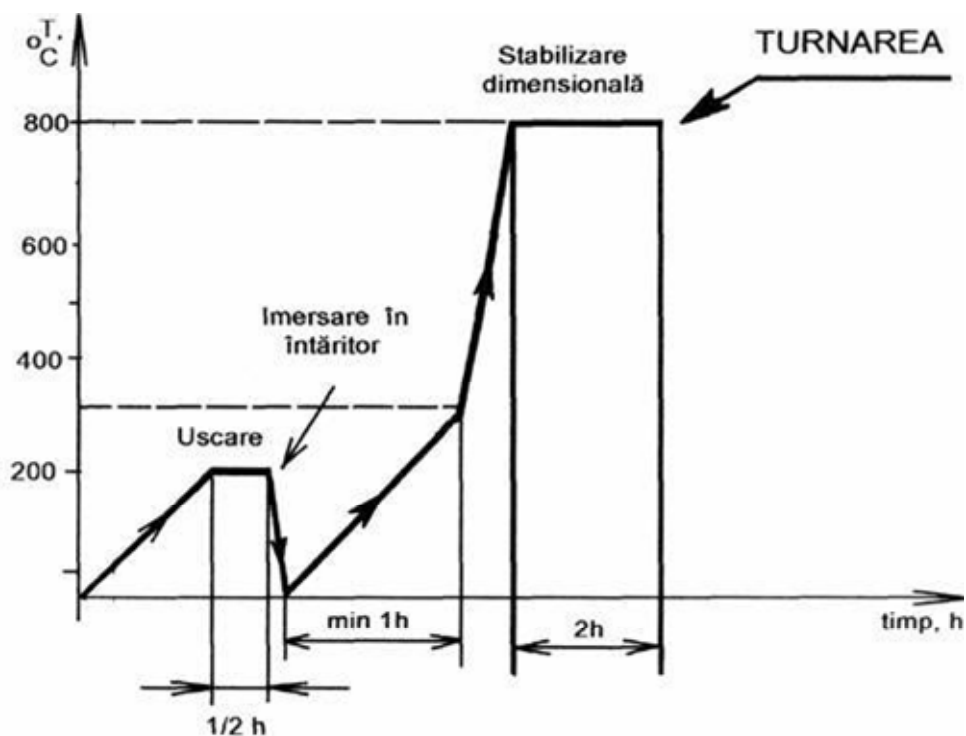


Fig. 4.10. Diagramă schematică a tratamentului termic al forme de turnare.

Aliajul este încălzit în prealabil în același cuptor cu bare de silită la 800°C . În acest moment se scoate forma de turnare din cuptorul cu bare de silită și se introduce în inductorul cuptorului cu inducție. După pornirea acestuia în 30 de secunde se produce topirea aliajului cu o intensă omogenizare sub efectul

curenților turbionari de înaltă frecvență, Fig. 4.11.b. După acest timp forma se extrage din inductor plasându-se în suportul unei mașini de turnare centrifugă cu acționare manuală.

Această mașină a fost adaptată după un model aflat în dotarea laboratoarelor de tehnică dentară. Mașina are avantajul atingerii turației maxime într-un timp foarte scurt (de cca 1s) fiind destinate turnării centrifugale a pieselor complexe de mici dimensiuni. În timpul foarte scurt, cât durează centrifugarea topiturii, (Fig. 4.12), se ating presiuni apreciabile estimate la cel puțin 200 Mpa. Sub efectul acestor presiuni aliajul lichid pătrunde prin rețeaua de turnare și umple cavitatea forme rămasă după topirea modelului fuzibil. Pentru a asigura o viteză cât mai ridicată de răcire în câteva secunde mașina centrifugă este frânată brusc și forma este răcită în apă, astfel încât timpul scurs de la scoaterea din cuptorul cu inducție și până la aplicarea răcirii este de maximum 30s.

După răcirea forme în apă urmează dezbaterea forme obținându-se astfel arcurile brut turnate, un exemplu fiind prezentat în Fig. 4.13.



Fig. 4.11. Agregat de elaborare a aliajelor pentru turnarea arcurilor elicoidale cu memoria formei: a - cuptorul cu inducție de înaltă frecvență; b - ansamblul formă de turnare-inductor în timpul topirii.

Ultima operație este îndepărtarea rețelei de turnare iar dacă forma a fost vibrată în mod corespunzător la formare și s-au respectat parametrii tratamentului termic al forme se obțin arcuri ce nu mai necesită alte operații de curățire.

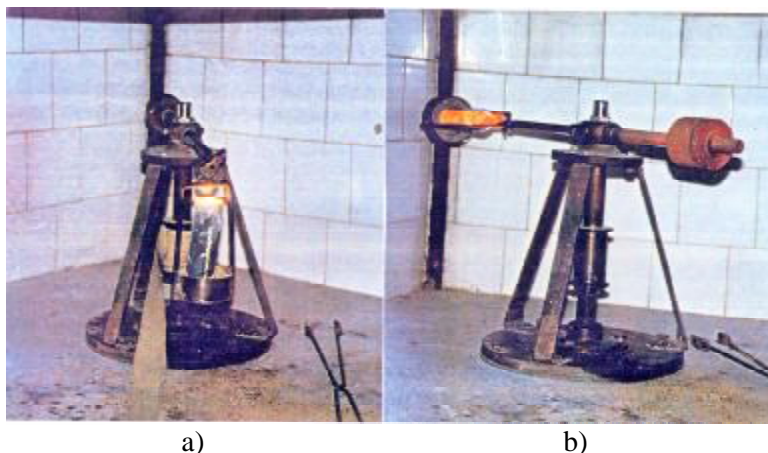


Fig. 4.12. Mașina de turnare centrifugală în timpul turnării arcurilor elicoidale:
a – înainte de centrifugare; b – în timpul centrifugării.

Prin aceeași tehnologie s-au obținut, concomitent cu arcurile și o serie de probe cu configurații specifice destinate determinării punctelor critice prin metoda R - T (lamelle 1x1x40) precum și analizei dilatometrice (probe tubulare $\Phi 3 / \Phi (6 \times 10)$, [114].



Fig. 4 13. Arcuri brut turnate înainte de curățire.

S-a stabilit o tehnologie originală aplicabilă la nivel industrial de obținere a AMF Cu-Al-Ni-Fe din componente de puritate tehnică. Compoziția chimică de bază a celor 16 șarje elaborate a fost Cu-13%Al-3%Ni. Pentru a studia efectele compoziției chimice concentrațiile elementelor componente au variat între (8,32 - 19,63)%Al, (0,251 - 4,63)%Ni și (0,08-7.9)%Fe. Prin utilizarea unui fondant de protecție cu o compoziție chimică brevetată de autor [112] s-a reușit protejarea aliajului în timpul elaborării. S-a aplicat o recoacere de omogenizare cu menținere 8h la 900°C urmată de răcire în apă pentru aducerea tuturor celor 16 aliaje în aceeași stare de referință. O parte din aliajele elaborate au prezentat după omogenizare efect de memorie chiar și în stare turnată gravitațional, în formă metalică.

S-a constatat că pentru a păstra un echilibru între plasticitatea și efectul de memoria formei, ale aliajelor cu memorie în stare turnată, cantitatea de Al trebuie să se încadreze între 12,5 -15% iar Fe să fie sub 1%. Aceste aliaje au fost supuse deformării plastice prin forjare pentru a studia influența acestui al doilea factor metalurgic asupra proprietăților de memoria formei. Pornind de la dificultatea punerii în formă a AMF Cu-Al-Ni din cauza fragilității ridicate, a fost concepută o tehnologie originală de obținere a produselor semifinisate subțiri fără deformare plastică. Tehnologia și-a dovedit eficacitatea în cazul obținerii arcurilor elicoidale cu memoria formei direct din topitură.

5. CONTRIBUȚII PRIVIND DEPENDENȚA UNOR PROPRIETĂȚI DE MEMORIA FORMEI DE MODIFICĂRILE STRUCTURALE CAUZATE DE VARIAȚIA COMPOZIȚIEI CHIMICE ȘI ISTORIA MECANO-TERMICĂ

Acest capitol sintetizează rezultatele cercetărilor experimentale efectuate cu metodele descrise în capitolul 3, pe probe turnate sau forjate obținute conform metodologiei descrise în capitolul 4. Pentru a atinge scopul lucrării, în finalul capitolului sunt analizate capacitatea de a efectua lucru mecanic și comportamentul la educare al arcurilor elicoidale turnate.

5.1. STUDIUL EFECTULUI SIMPLU DE MEMORIE CU REVENIRE LIBERĂ PRIN ÎNCOVOIERE

Pentru a aprecia cantitativ informațiile calitative legate de E.M.F. oferite de tabelul 4.1, pe probe de dimensiuni 1x1x100 confecționate din cele șapte aliaje selectate în capitolul 4.7, s-au efectuat experimente de determinare a EMF la încovoiere. Conform metodologiei descrise în capitolul 3.1, au fost determinate valorile săgeților: maximă la rupere (f_{tmax}), remanentă (f_p) și finală (f_f) obținută după EMF cu revenire liberă. Valorile acestor parametri sunt prezentate în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1.

Valorile măsurate ale săgeților de rupere (f_{tmax}), remanentă (f_p) și finală (f_f).

Săgeata [mm]	Nr. det.	Aliajul						
		2	3	4	7	10	12	14
f_{tmax}		5,1	23,4	25,8	27,2	26,5	30,4	28,6
f_p	1	4,9	21,2	22,1	25,8	23,2	28,3	25,5
	2	3,5	18,0	18,2	20,2	17,4	21,1	20,2
	3	2,3	10,8	10,5	15,2	9,8	16,4	14,8
	4	1,5	5,8	5,5	5,4	5,9	6,2	5,6
f_f	1	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	1,1	6,8
	2	0,3	0,5	0,6	0,2	0,5	0,2	5,4
	3	0,1	0,4	0,4	0,2	0,2	0,1	5,2
	4	0,1	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	4,9

Pentru aprecierea cantitativă a EMF cu revenire liberă la încovoiere s-au determinat valorile săgeților de încovoiere relativă (f'_p) și de revenire prin EMF

(f'_f) precum și valoarea gradului de recuperare a formei prin EMF (G_{rf}), calculate cu relațiile (3.4), (3.5). Valorile acestora sunt prezentate în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2.

Valorile calculate ale săgeților de încovoiere relativă (f'_p) și de revenire prin EMF (f''_V) precum și ale gradului de recuperare a formei prin EMF (G_{rf}).

Parametrul calculat	Nr. det.	Aliajul						
		2	3	4	7	10	12	14
f'_p , % rel.(2.4.)	1	96,7	90,59	85,66	94,85	87,55	93,09	89,16
	2	68,62	76,92	70,54	74,26	65,66	69,41	70,63
	3	45,09	46,15	40,7	55,88	36,98	53,95	51,75
	4	29,41	24,78	21,32	19,55	22,26	20,39	19,58
f''_V , % rel.(2.5.)	1	7,84	2,1	2,33	1,47	1,89	3,62	23,77
	2	5,88	2,1	2,33	0,74	1,89	0,66	18,88
	3	1,96	1,7	1,55	0,74	0,75	0,33	18,18
	4	1,96	0,85	0,39	0	0	0	17,1
G_{rf} , % rel.(2.6.)	1	91,84	97,68	97,28	98,45	97,84	96,11	73,34
	2	91,43	97,27	96,7	99	97,17	99	73,27
	3	95,65	96,31	96,19	98,68	97,97	99,39	64,87
	4	93,34	96,57	87,17	100	100	100	12,67

Analizând datele prezentate în tabelele 5.1 și 5.2 se remarcă în primul rând plasticitatea redusă a aliajului 2 și efectul slab de memoria formei cu revenire liberă prin încovoiere a aliajului 14.

Din primul tabel se observă tendința generală, remarcată și într-un studiu anterior efectuat asupra unui AMF Cu-Zn-Al [115], de creștere a săgeții finale (f_f) - rezultată în urma revenirii prin EMF - odată cu creșterea săgeții remanente (f_p), obținută în urma deformării plastice la rece. După cum s-a menționat mai sus aliajul 2 prezintă cea mai redusă săgeată la rupere (5,1 mm), de cca. cinci ori mai mică decât celelalte aliaje. Acest lucru poate fi pus în legătură cu conținutul ridicat de fier (1,65%Fe) care este responsabil și de valoarea ridicată a durtății (408 HB). Cele mai mari valori ale săgeții la rupere (28,6 și 30,4 mm) au fost măsurate în cazul aliajelor 14 și respectiv 12 care au totodată și cele mai mici cantități de aluminiu (12,18 și 12,25% Al). În același timp există o bună corelație între valoarea maximă a lui f_{tmax} , de 30,4mm, măsurată la aliajul 12 și faptul că acest aliaj conține mult mai puțin Fe (0,09%) în raport cu aliajul 14 (0,5%) chiar dacă acesta din urmă are cu 0,07% mai puțin Al.

Din tabelul al doilea se poate constata că reducerea săgeții finale (f_f) nu este însoțită întotdeauna de creșterea gradului de recuperare a forme prin EMF (Grf). Această tendință de creștere continuă clară se observă numai la aliajul 12 care, după cum s-a menționat, are cel mai scăzut conținut de Fe.

Pentru o analiză mai detaliată sunt neglijate aliajele 2 și 14, din considerentele de mai sus, atenția concentrându-se asupra aliajelor 3, 4, 7, 10 și 12. Aceste aliaje conțin: 12,26 - 13,95% Al; 3,22 - 4,28% Ni; 0,09 - 0,61% Fe rest Cu. Din tabelul 4.2 se observă că, pentru aceste aliaje, valoarea gradului de recuperare a forme prin EMF este mai mare de 96%, în condițiile aplicării unor săgeți de încovoieră relativă reprezentând până la 95% din săgeata de rupere.

Evoluția EMF cu revenire liberă la încovoieră, în raport cu gradul de deformare plastică aplicată, poate fi observată în Fig. 5.1, care prezintă variația amneziei (Δr_f) în funcție de săgeata de încovoieră relativă (f_p), în cazul a trei din cele cinci aliaje de mai sus. Se observă o tendință generală de creștere a amneziei odată cu săgeata relativă de încovoieră. Prin urmare după acest experiment, numărul aliajelor investigate a fost redus la 5. Acestea sunt analizate în continuare, atât ca probe turnate cât și ca probe forjate.

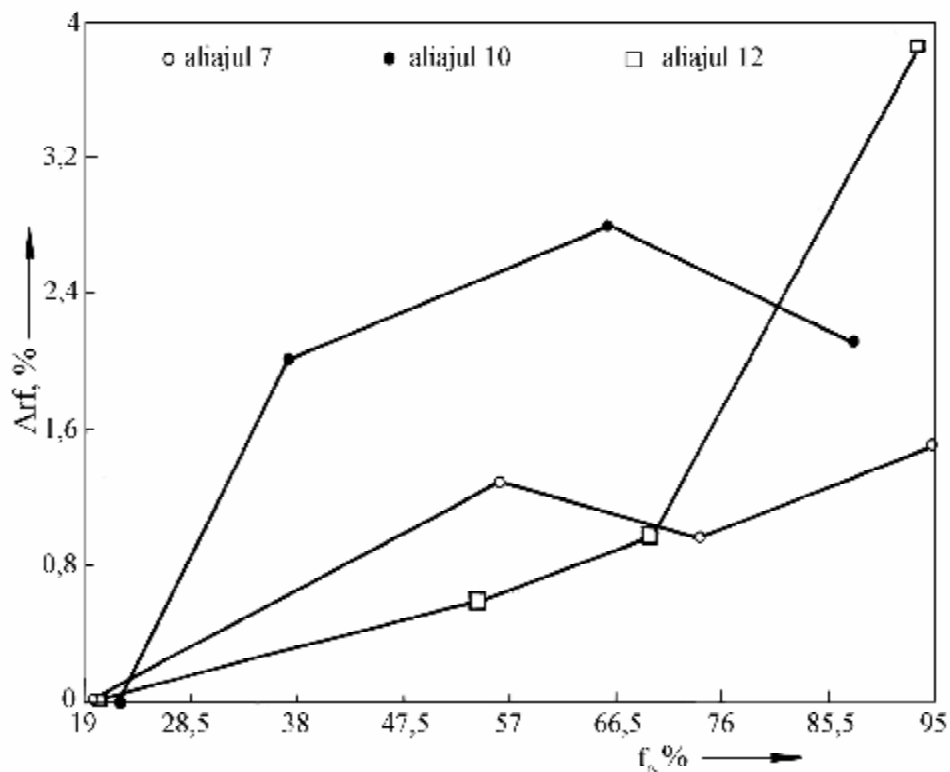


Fig. 5.1 Tendințe de variație a amneziei efectului de memorie în funcție de săgeata de încovoieră relativă, pentru aliajele 7, 10 și 12

5.2. DETERMINAREA PUNCTELOR CRITICE

Pentru determinarea punctelor critice s-au utilizat:

- metoda variației rezistenței electrice cu temperatura conform cap. 3.2.;
- analiza dilatometrică conform cap. 3.3.

Curbele R-T ale celor cinci aliaje de mai sus, atât în stare turnată cât și în stare forțată s-au obținut pe probe de 1x1x40 mm, Fig.5.2. După cum s-a arătat într-o lucrare anterioară, determinarea grafică a punctelor critice (în special A_s și M_s) presupune un anumit grad de aproximare, [116].

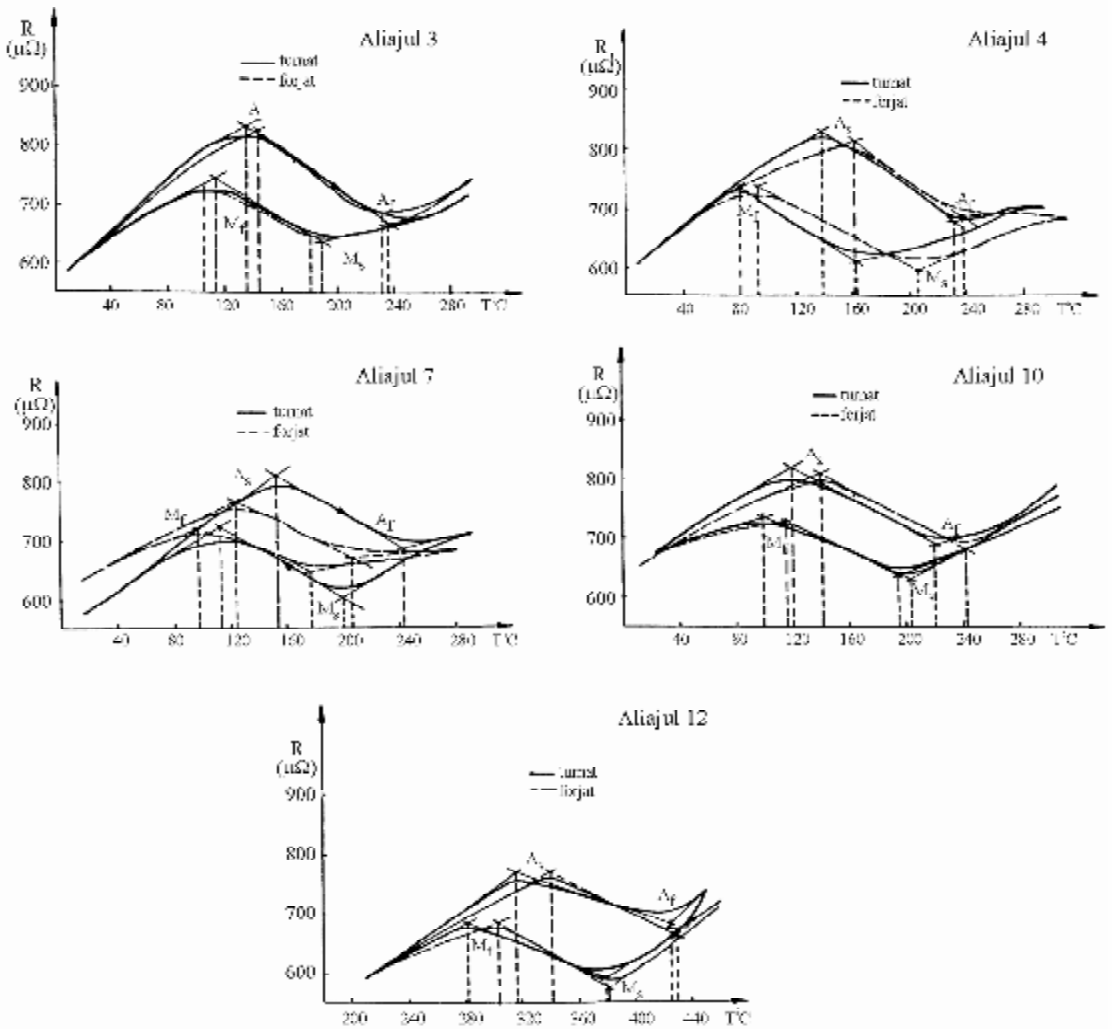


Fig.5.2. Curbe R-T: (a) aliajul 3, (b) aliajul 4; (c) aliajul 7; (d) aliajul 10; (e) aliajul 12.

Valorile temperaturilor critice obținute prin metoda tangentei sunt prezentate în tabelul 5.3. În acest punct al cercetării nu se poate desprinde nici o dependență clară între punctele critice și conținuturile de Fe sau Ni, cu atât mai mult cu cât influența elementului Ni asupra lui M_s este foarte redusă, după cum s-a arătat în capitolul 1.4.4. Singura dependență clară, în totală concordanță cu variația temperaturii M_s în funcție de conținutul de Al, în aliajele binare, prezentată în Fig. 4.3., este scăderea temperaturii critice M_s la creșterea conținutului de Al. Influența concentrației de Ni și Fe asupra proprietăților de memoria formei se va face prin intermediul analizei structurale directe în capitolul următor, pentru a nu neglija importanța acestui prim factor metalurgic, de mare însemnătate pentru AMF, care este compoziția chimică.

Tabelul 5.3.

Valorile punctelor critice determinate cu ajutorul curbelor R – T.

Aliajul	Starea	Punctele critice de transformare			
		A_s	A_f	M_s	M_f
3	Turnat	138	237	184	117
	Forjat	146	232	180	108
4	Turnat	140	233	162	90
	Forjat	168	239	208	98
7	Turnat	152	241	200	113
	Forjat	165	246	218	138
10	Turnat	120	230	195	100
	Forjat	140	245	204	116
12	Turnat	314	425	378	283
	Forjat	325	430	380	305

Din punct de vedere al celui de al doilea factor metalurgic, reprezentat prin influența deformației plastice (a forjării), se poate constata, în marea majoritate a cazurilor, o creștere a punctelor critice cu valori cuprinse între 2 și 46°C, la piesele forjate în raport cu cele turnate. Calculând valoarea medie a acestei creșteri se obțin aproximativ 15,8°C. Singura excepție de la observația de mai sus este prezentată de aliajul 3 la care punctele critice A_f , M_s și M_f au scăzut la probele forjate cu valori cuprinse între 4 și 9°C în timp ce A_s s-a conformat tendinței generale, crescând cu 8°C. Pentru a găsi o explicație la comportarea diferită a aliajului 3, în capitolele 5.3.2 și 5.3.3 s-au efectuat corectări privind influența ciclării termice și respectiv a tensiunii aplicate, asupra microstructurii acestui aliaj.

Trebuie menționat că valorile punctelor critice determinate pe probe forjate, date în tabelul 5.3, corespund unui grad de reducere a secțiunii lingourilor de aproximativ 66%. Însă după cum s-a arătat în Fig. 4.9 și valoarea în sine a gradului

de deformare plastică poate influența alura curbelor R-T. Fig.3.9, care se referă la un aliaj Cu-Zn-Al, a arătat că transformarea martensitică dispăre la un grad de deformare de 28%. Pentru a analiza efectele deformării plastice asupra punctelor critice, aliajului 7 i s-au aplicat patru grade diferite de reducere a secțiunii prin forjare. Curbele R-T astfel obținute sunt prezentate în fig.5.3.

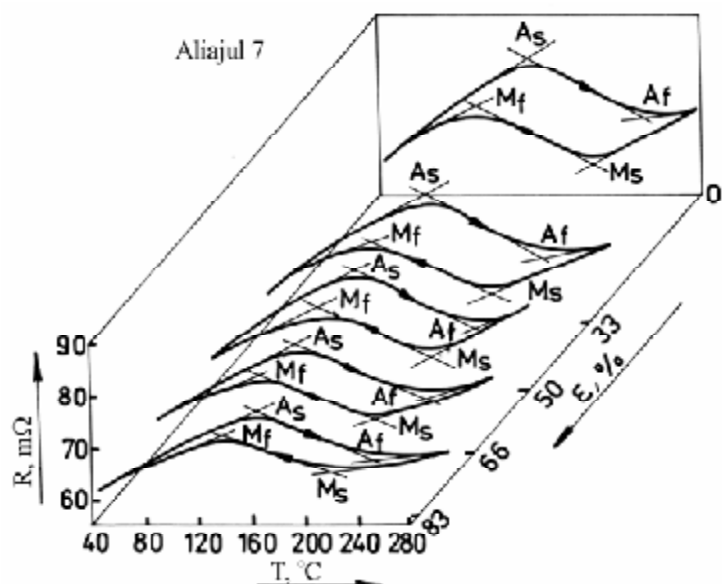


Fig. 5.3. Influența forjării cu diverse grade de deformare plastică asupra curbei R-T a probei turnate din aliajul 7, [117].

Valorile punctelor critice determinate din această figură precum și reducerea procentuală a suprafeței curbelor R-T ale probelor forjate în raport cu proba turnată sunt prezentate în tabelul 4.4.

Tabelul 5.4.

Variația temperaturilor critice și a ariei relative a buclei de transformare a aliajului 7 ca urmare a forjării cu diverse grade de reducere a secțiunii (ϵ).

Starea aliajului		Ms, [°C]	Mf, [°C]	As, [°C]	Af, [°C]	Aria relativă a buclei de transformare, [%]
Turnat		200	113	152	241	100
Forjat	$\epsilon = 33\%$	202	115	153	242	77
	$\epsilon = 50\%$	204	118	153	243	63,7
	$\epsilon = 66\%$	205	120	154	244	41,5
	$\epsilon = 83\%$	218	183	165	246	34,8

Evoluția valorilor punctelor critice din tabel, odată cu gradul de reducere a secțiunii, confirmă tendința de creștere produsă de forjare, semnalată mai sus.

După cum s-a arătat într-un studiu anterior, reducerea relativă a suprafeței curbete R-T ca urmare a creșterii gradului de deformare plastică poate fi asociată cu diminuarea frecării interne care se opune deplasării reversibile a interfeței austenită-martensită în timpul transformării. Acest fenomen a fost pus în legătură cu reducerea granulației aliajului, prin forjare, [117].

Analiza dilatometrică, efectuată pe probe turnate cu model fuzibil (conform metodologiei din capitolul 4.9) având dimensiunile $\Phi 3 / \Phi 6 \times 10$, a urmărit pe de o parte să verifice rezultatele obținute prin intermediul curbelor R-T și pe de altă parte să permită evaluarea tendinței punctelor critice de a se modifica în timpul ciclării termice. Astfel, în Fig.5.4 s-au prezentat curbele dilatometrice obținute pe probe din aliajul 12 în timpul primelor 3 cicluri de încălzire-răcire cu o viteză de $2^\circ\text{C}/\text{s}$. După cum s-a prezentat într-un studiu anterior, în timpul ciclării termice temperaturile critice ale transformării martensitice directe prezintă o tendință de scădere [118].

Aceste valori marcate prin săgeți mici în Fig.4.4 sunt prezentate în tabelul 5.5.

Tabelul 5.5.

Modificarea temperaturilor critice ale transformării martensitice directe în urma ciclării termice a aliajului 12.

Temperatura critică	Numărul ciclului		
	1	2	3
$M_s, ^\circ\text{C}$	342	298	268
$M_f, ^\circ\text{C}$	245	234	224

Aliajul 12 a fost ales deoarece conține cea mai mică cantitate de Fe (0,09%) și s-a considerat oportună studiarea modului în care ciclurile termice pot influența transformarea martensitică directă. Revenind la Fig. 5.4. se constată că la primul ciclu s-au obținut *valori ale punctelor critice mai mici față de cele ale probelor turnate în cochilă sau forjate*, ceea ce poate fi considerat drept o consecință a turnării sub presiune în formă preîncălzită la 800°C . Prin urmare, la probele turnate sub presiune, cu model fuzibil, transformarea martensitică se produce mai greu decât la probele turnate în cochilă sau forjate. Mai mult chiar, această îngreunare a transformării martensitice prezintă o tendință clară de accentuare, în urma ciclării termice. Acest lucru este evident în tabelul 5.5.

Pe de altă parte, îngreunarea transformării martensitice directe are drept efect favorizarea transformărilor premartensitice, [118]. În Fig. 5.4, temperatura de început de transformare premartensitică este marcată cu o săgeată goală și se observă scăderea valorii acesteia, în urma ciclării termice. Pe de altă parte, ciclarea

mărește histeresisul transformării premartensitice și inversează sensul variației alungirii relative, în timpul transformării martensitice directe. Concret, se observă că, după primul ciclu de încălzire-răcire, locul contracției din timpul transformării martensitice directe este luat de o dilatare, ce se accentuează în urma ciclării, crescând de la 0,02% la 0,09% de la ciclul 2 la ciclul 3.

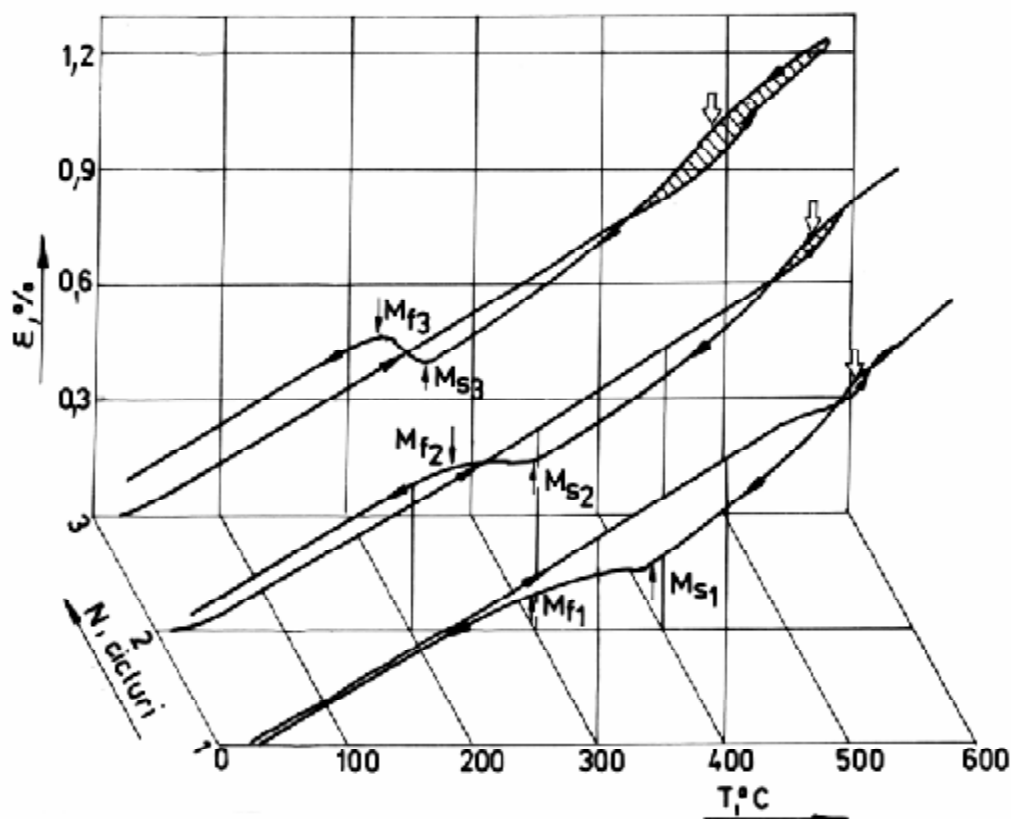


Fig. 5.4. Modificarea curbelor dilatometrice ale aliajului 12 în timpul primelor 3 cicluri de încălzire-răcire.

Cu toate scăderile observate mai sus, valorile temperaturilor M_s și M_f ale aliajului 12 au rămas mai mari, cu cel puțin 50°C , decât punctele critice ale celorlalte 4 aliaje (3, 4, 7 și 10) prezentate în tabelul 4.3., care s-au încadrat între $90\text{-}208^\circ\text{C}$ la transformarea directă și între $120\text{-}246^\circ\text{C}$ la transformarea inversă. Din acest motiv cercetările ulterioare au fost restrânse la aliajele 3, 4, 7 și 10.

5.3. MODIFICAREA STRUCTURII FAZICE SUB EFECTUL FACTORILOR METALURGICI

Deosebirea dintre AMF elaborate din componente de puritate tehnică și aliajele din literatură, obținute din componente de înaltă puritate, constă în primul rând din numărul mult mai mare de faze care apar la materialele din prima categorie. Pentru a determina și caracteriza cât mai complet structura fazică a acestor aliaje a fost necesar să se coroboreze rezultatele analizei structurale, efectuată atât prin microscopie optică și electronică cât și prin intermediul difracției de raze X și cu microsonda electronică.

5.3.1. Determinarea structurii fazice

Metoda de bază pentru determinarea structurii fazice, a celor 4 aliaje în stările turnată și forjată, a fost difracția de raze X. Cumulând datele cristalografice din literatură s-au obținut constituienții metalografici din tabelul 4.6, care conține atât faze de echilibru cât și faze martensitice.

Fazele de echilibru sunt, [74]:

1. α , soluție solidă de substituție izomorfă cu Cu în care s-au dizolvat Al și/ sau Ni. Rețeaua cristalină este c.f.c. cu parametru $a = 0,356$ nm;

4. γ_2 . soluție solidă pe baza compusului intermetalic Cu_9Al_4 cu celulă elementară cubică complexă (52 atomi/ celulă elementară). Din cauza numărului foarte ridicat de atomi pe care îi conține precum și parametrului mare de rețea, $a = 0,869$ nm, γ_2 prezintă o mare varietate de plane atomice compacte ce satisfac condiția reflexiei Bragg.

3. β_1 , soluție solidă pe baza compusului intermetalic Cu_3Al (austenită ordonată). Rețeaua cristalină este de tip DO_3 , Fe_3Al cu simetrie c.v.c. ordonată și parametrul $a = 0,584$ nm.

2. β , soluție solidă pe bază de Cu_3Al (austenită dezordonată) cu structură A_2 . Este prezentă la temperaturi înalte și din cauza lipsei ordonării, deși este tot c.v.c. ca și b_1' , are parametrul de rețea pe jumătate față de aceasta. Acest lucru este în conformitate cu *fig. 1.18*. unde se observă că parametrul structurii DO_3 conține doi parametri ai structurii A_2 .

6. ω , soluție solidă pe baza compusului intermetalic Cu_2FeAl_7 . Această fază apare ca rezultat al prezenței Fe. Are structură tetragonală simplă cu parametrii $a = b = 0,632$ nm și $c = 1,478$ nm, [76].

5. h , soluție solidă pe baza compusului intermetalic, cu compoziția Fe_2Al_5 . Este o fază bogată în Fe cu structură ortorombică și parametrii $a=0,7660$, $b=0,6390$, $c=0,4195$, [76].

7.NiAl, este compus intermetalic echiatomic cu rețea de tip B2 (CsCl), simetrie c.v.c. și parametrul $a = 0,267$ nm.

Tabelul 5.6.

Valorile calculate ale distanțelor interplanare (d_{hkl} , în nm) și ale indicilor Miller (hkl) ai planelor componente corespunzătoare, în cazul aliajelor 3, 4, 7 și 10.

a		b		b_1		g_2		h		w		NiAl		b_1'		g_1'	
d [nm]	(hkl)	d [nm]	(hkl)	d [nm]	(hkl)	d[nm]	(hkl)	d [nm]	(hkl)	d [nm]	(hkl)	d [nm]	(hkl)	d [nm]	(hkl)	d [nm]	(hkl)
0,2078	(111)	0,20905	(110)	0,292	(200)	0,389	(210)	0,4907	(110)	0,390	(103)	0,2887	(100)	0,4085	(012)	0,3392	(110)
0,180	(200)	0,14782	(200)	0,2065	(220)	0,356	(211)	0,3830	(200)	0,3718	(004)	0,2041	(110)	0,3632	(102)	0,3313	(011)
0,1273	(220)	0,12069	(211)	0,1686	(222)	0,29	(300)	0,3195	(020)	0,2915	(202)	0,1667	(111)	0,3522	(110)	0,3044	(101)
0,1085	(311)	0,10452	(220)	0,146	(400)	0,25	(222)	0,3189	(111)	0,225	(214)	0,1444	(200)	0,3423	(111)	0,2671	(020)
0,1039	(232)	0,09349	(310)	0,1184	(422)	0,232	(321)	0,2453	(220)	0,205	(215)	0,1291	(210)	0,3324	(013)	0,2645	(111)
						0,211	(410)	0,2371	(310)	0,2004	(310)	0,1179	(211)	0,3254	(110)	0,2282	(120)
						0,205	(330)	0,2097	(002)	0,1957	(311)	0,1021	(220)	0,3154	(111)	0,2258	(021)
						0,199	(331)	0,2052	(130)	0,1858	(008)	0,0962	(300)	0,3066	(103)	0,2195	(200)
						0,195	(420)	0,1915	(400)	0,1493	(330)	0,0913	(310)	0,2729	(113)	0,2112	(002)
						0,190	(421)	0,1839	(202)	0,1487	(001)	0,0870	(311)	0,2655	(020)	0,2030	(210)
						0,185	(332)	0,1753	(022)			0,0833	(220)	0,2599	(021)	0,2008	(121)
						0,178	(422)	0,1642	(420)			0,0801	(320)	0,2587	(113)	0,1964	(012)
						0,170	(510)	0,1635	(330)					0,2452	(022)	0,1947	(201)
						0,1677	(511)	0,1597	(040)					0,2370	(120)	0,1903	(102)
						0,162	(432)							0,2330	(121)	0,1829	(211)
						0,151	(441)							0,2206	(200)	0,1573	(221)
						0,149	(433)							0,2190	(120)	0,155	(122)
						0,147	(531)							0,2174	(201)	0,1463	(212)
						0,145	(600)							0,2159	(121)	0,1408	(003)
						0,143	(610)							0,2105	(210)	0,1322	(222)
						0,141	(611)							0,2086	(202)		
						0,136	(443)							0,2077	(211)		
						0,1926	(630)							0,1976	(210)		
						0,123	(550)							0,1953	(211)		

						0,1183	(552)							0,1776	(220)		
						0,1104	(732)							0,1769	(030)		
						0,1070	(811)							0,1759	(221)		
						0,0241	(660)							0,1695	(130)		
														0,1680	(131)		
														0,1627	(220)		
														0,1576	(222)		
														0,1451	(310)		

Cele două martensite sunt, [27]:

1. b'_1 , monoclinică, cu ordine de împachetare $18R_1$ și parametrii cristalografici: $a = 0,443\text{nm}$; $b = 0,533\text{ nm}$, $c = 1,279\text{ nm}$ și $\beta = 95,6^\circ$.

2. g'_1 ortorombică, cu ordine de împachetare 24 și parametrii cristalografiei: $a = 0,939\text{ nm}$; $b = 0,534\text{ nm}$ și $c = 0,422\text{ nm}$

În tabelul 5.6. sunt prezentate valorile distanțelor interplanare (d_{hki}) și ale indicilor Miller (hkl) ai planelor componente corespunzătoare, pentru cele 9 faze de mai sus ce pot forma structura aliajelor 3, 4, 7 și 10. Valorile au fost calculate cu ajutorul unui program specializat, de calcul și selecție a maximelor de difracție permise, în funcție de grupul spațial asociat structurii analizate.

Tabelul 5.7.

Structura aliajului 3 în stare turnată conform Fig. 5.5.a.

Nr. picului de difracție	$2q$ [$^\circ$]	d [nm]	Fază g_2	Indici Miller			Alte faze posibile
				h	k	l	
1	16,38	0,249	ω	2	2	2	
2	18,49	0,221	β_1				
3	19,48	0,21	γ_2	2	2	0	$\gamma_2(410)$
4	20,01	0,204	γ_2	3	3	0	ω ; NiAl(110)
5	20,89	0,196	γ_2	4	2	0	$g'_1(102)$
6	21,47	0,19	γ_2	4	2	1	$g'_1(012)$
7	22,12	0,185	γ_2	3	3	2	
8	23,14	0,177	γ_2	4	2	2	
9	24,59	0,167	γ_2	5	1	1	$\beta_1(222)$; NiAl(111)
10	28,23	0,146	γ_2	6	0	0	$\beta_1(400)$
11	31,21	0,132	γ_2	6	2	2	
12	32,01	0,129	NiAl	2	1	0	
13	32,88	0,126	α	-2	2	0	
14	34,84	0,119	γ_2	5	5	2	$\beta_1(422)$; NiAl(211)
15	37,31	0,111	γ_2	7	3	2	
16	38,69	0,107	γ_2	8	1	1	$\alpha(311)$

Același program, denumit ORT01 a mai fost utilizat într-o serie de studii anterioare efectuate atât pe AMF Cu-Al-Ni, [119] cât și pe AMF Cu-Zn-Al [120,121,122].

Cu ajutorul valorilor etalon ale distanțelor interplanare din tabelul 4.6. s-au identificat fazele cele mai probabile care corespund picurilor înregistrate pe porțiunile semnificative ale difractogramelor. Aceste difractograme au fost

înregistrate cu anod de Mo ($\text{MoK}\alpha$) pe o porțiune semnificativă maximă, atingând 20-70°. În continuare sunt prezentate difractogramele celor 4 aliaje în stare turnată și forjată. În cazul fiecărei figuri care prezintă cele opt difractograme s-a inclus și microstructura metalografică optică caracteristică.

În fig. 5.5. sunt prezentate difractogramele și microstructurile caracteristice aliajului 3, în stare turnată Fig.5.5.a și forjată Fig.5.5.b. În Fig.5.5.a au fost marcate 16 maxime de difracție notate 1-16. Identificarea fazelor care corespund celor 16 picuri este dată de tabelul 5.7.

Se observă că faza predominantă este γ_2 care apare de 12 ori, inclusiv la picul majoritar, numărul 4. Faptul că aliajul conține 4,28% Ni se regăsește în microstructură prin intermediul picului 12 atribuit fazei AlNi. Deasemenea conținutul de 0,14% Fe determină apariția fazei ω (pe bază de Cu_2FeAl_7). Ținând cont de posibilitatea suprapunerii, peste picurile 5 și 6 - atribuite lui γ_2 a unor picuri atribuite martensitei g'_1 , există premisele ca în microstructură să se găsească o cantitate destul de ridicată de martensită. această observație se bazează pe intensitatea relativă destul de ridicată a picurilor 5 și 6.

Dacă picurile a două faze se suprapun, acest lucru nu exclude posibilitatea existenței ambelor faze, care sunt egal-probabile. Pentru stabilirea mai precisă a structurii fazice este nevoie să se confrunte difractogramele cu micrografiile optice sau electronice. Astfel, micrografia din Fig. 5.5.a prezintă, la puterea 250:1, grăunți poligonali de culoare deschisă care conțin formațiuni întunecate cu o morfologie de tip dendritic și regiuni izolate cu aspect lamelar tipic, martensitic. Se consideră că formațiunile dendritice întunecate corespund fazei γ_2 , fondul deschis corespunde austenitei ordonate Pi (ale cărei picuri se suprapun peste picurile 3, 9,10 și 15 din difractogramă) iar benzile -martensitei g'_1 .

Pentru o analiză mai aprofundată a microstructurii aliajului 3 în stare turnată, în Fig.5.6.b sunt prezentate la 650:1 detaliile A, Fig.4.6.a și B, Fig.5.6.b, marcate în micrografia din 5.5.a.

Comparând cele două micrografii din Fig.5.6, se poate afirma că se regăsește morfologia dendritică a fazei γ_2 , cu brațe dispuse perpendicular unul pe celălalt. Creșterea puterii de mărire relevă prezența martensitei g'_1 cu o morfologie tip diamant la care o parte dintre variante s-au dezvoltat puternic, sub formă de benzi, [123].

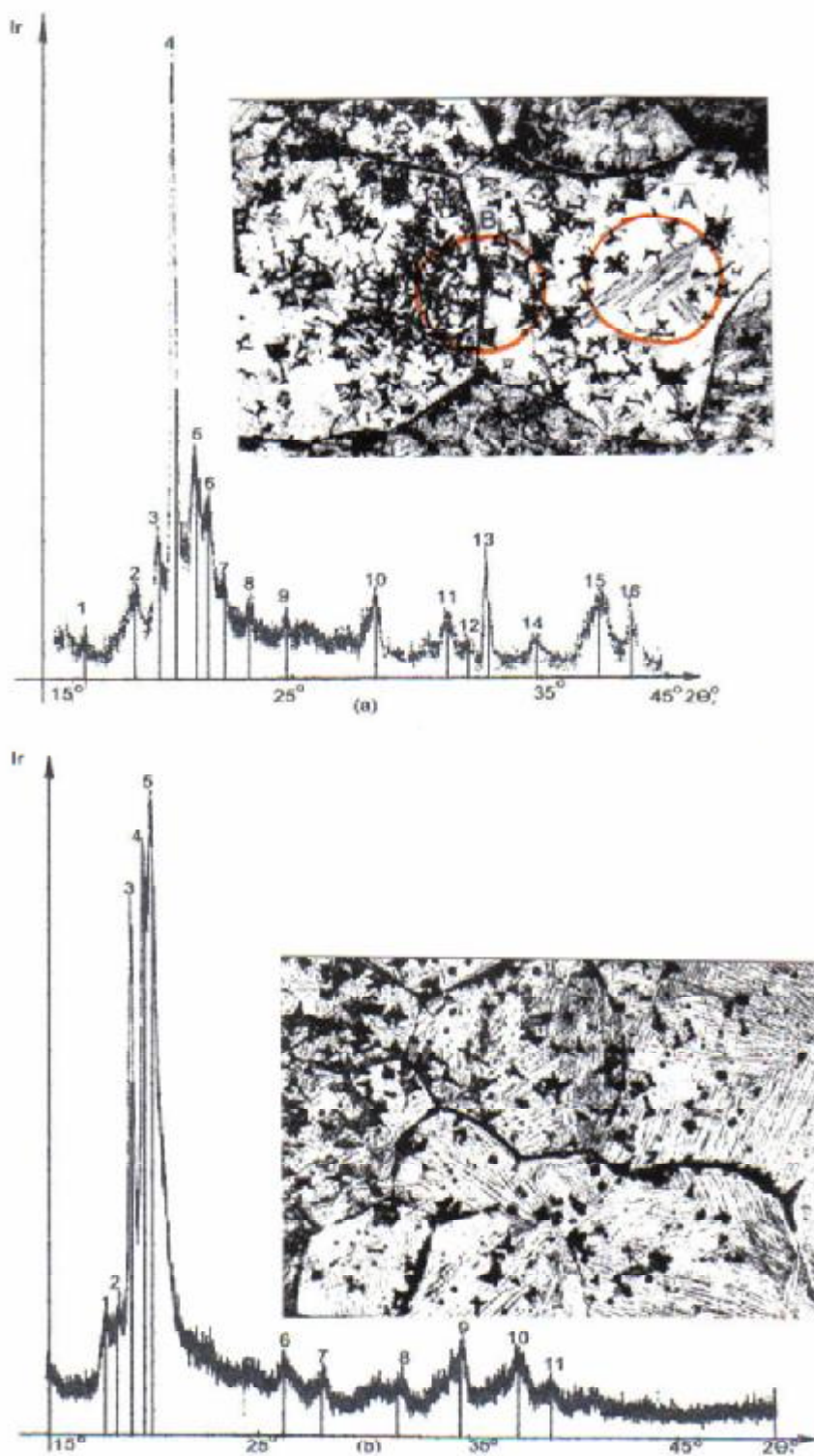


Fig. 5.5. Difractogramele și microstructurile caracteristice (250:1) ale aliajului 3 (a) turnat; (b) – forjat.

Pentru o analiză și mai amănunțită a morfologiei și a modului de dispunere a fazelor γ_2 și g_1 se prezintă trei micrografii electronice ale aliajului 3 în stare turnată, în Fig.5.7. Micrografiile electronice confirmă caracterul dendritic al fazei γ_2 , Fig.5.7.a, la 500:1.

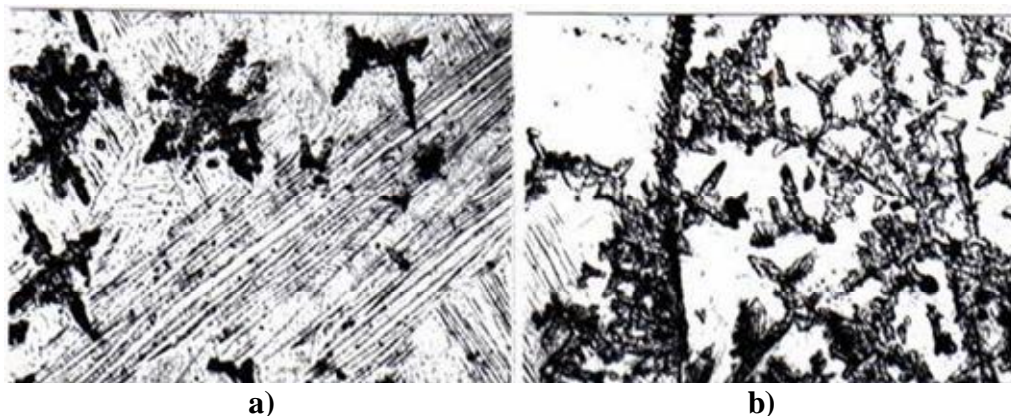


Fig.5.6. Detalii ale microstructurii aliajului 3 în stare turnată, din micrografia prezentată în Fig.4.5.(a): (a) detaliu A într-o zonă preponderent martensitică; (b) detaliu B într-o zonă cu γ_2 majoritar.

Această fază poate fi observată și pe limitele dintre grăunți după cum arată detaliul mărit la 2700:1 din Fig. 5.7.b. Natura fazică a limitei dintre grăunți este stabilită, cu precizie ulterior, cu ajutorul microsondei electronice. Fig.5.7.c prezintă o zonă martensitică interdendritică mărită la 7000:1.

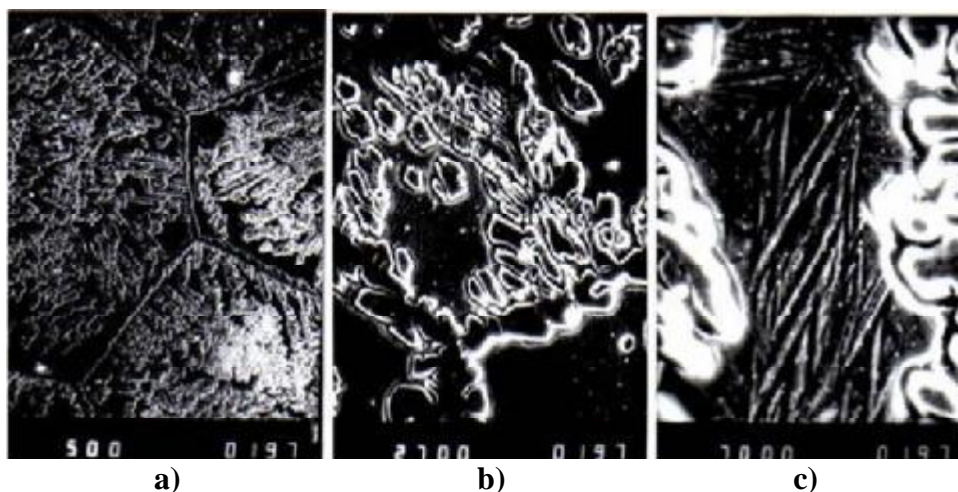


Fig.5.7. Micrografii electronice cu baleiaj ale aliajului 3 în stare turnată: a – structură dendritică a fazei γ_2 și limitele unor joncțiuni a trei grăunți, la 500:1; b – detaliu a joncțiunii superioare dintre 3 grăunți la 2700:1; c – detaliul unei zone martensitice interdendritice la 700:1.

Se poate constata că matricea din jurul fazei γ_2 este de natură martensitică și nu austenitică (β_1) după cum s-a apreciat inițial prin metalografie optică.

Mai mult chiar, se poate spune că martensita interdendritică prezintă o morfologie tip diamant.

După cum s-a arătat mai sus pentru stabilirea structurii fazice a zonei de la limita dintre grăunți s-a recurs la analiza cu microsonda electronică. Rezultatele sunt prezentate în Fig.5.8., sub forma a trei micrografii. Se constată că limita de grăunțe și dendritele, conținute în interiorul grăuntelui din dreapta, au aceleași concentrații, atât de Al și Cu (Fig.5.8.b cât și de Fe și Ni Fig.5.8.c. Așadar, γ_2 este dispusă și de-a lungul limitei. Revenind la Fig.5.5.b care redă structura aliajului 3 forjat, identificarea fazelor, care corespund celor 11 maxime de difracție, este efectuată în tabelul 5.8. Se constată o creștere însemnată a cantității de martensita g'_1 , careia îi corespunde și picul majoritar, 5. Așadar, principalul efect al forjării a constat, la aliajul 3, din creșterea cantității de martensita, după cum reiese și din micrografia inclusă în Fig.5.5.b.

Favorizarea transformării martensitice prin forjare, este o consecință directă a deformării plastice care se produce prin această metodă de prelucrare, știut fiind că deformarea plastică ușurează transformarea martensitică [11]. Comparând micrografiile din 5.5.(a) și 5.5.(b) se observă și pe această cale o creștere clară a cantității de martensita și o reducere a cantității de fază γ_2 în urma forjării. Celelalte faze - Pi , NiAl și ω , care nu se pot evidenția prin microscopie optică - nu par a fi suferit modificări importante în urma forjării.

Tabelul 5.8.

Structura aliajului 3 în stare forjată conform Fig.5.5.b.

Nr. picului de difracție	2q [°]	d [nm]	Fază g_2	Indici Miller			Alte faze posibile
				h	k	l	
1	17,95	0,227	g'_1	1	2	0	
2	18,58	0,22	g'_1	2	0	0	
3	19,27	0,206	γ_2	3	3	0	ω ; NiAl(110)
4	19,87	0,204	g'_1	0	1	2	$\gamma_2(420)$
5	20,22	0,202	g'_1	1	0	2	$\gamma_2(421)$
6	26,46	0,155	γ_2	6	0	0	$g'_1(122)$
7	28,29	0,145	γ_2	6	3	0	
8	31,96	0,129	α	2	2	0	
9	34,94	0,118	γ_2	5	5	2	
10	37,68	0,11	γ_2	7	3	2	
11	39,29	0,106	γ_2	8	1	1	

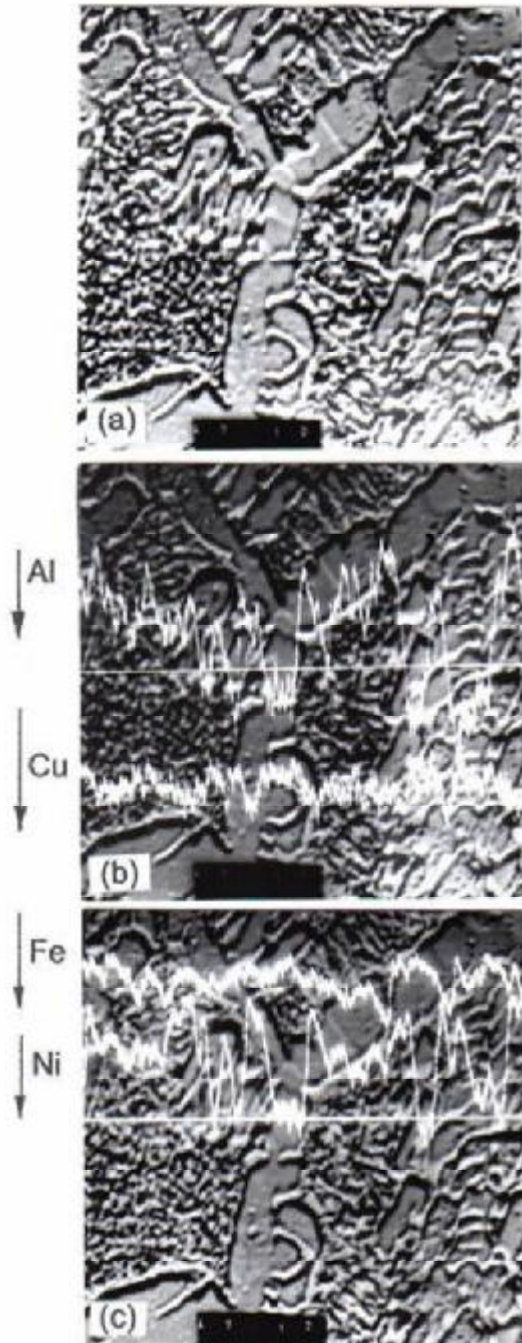


Fig.5.8. Analiză cu microsonda electronică: a – imagine de compoziție; b – imagine de profil pentru elementele Al și Cu; c – imagine de profil pentru elementele Fe și Ni.

Pentru determinarea structurii fazice a aliajului 4 se pornește de la difractogramele și microstructurile caracteristice din Fig.5.9. Ca și în cazul aliajului 3, Fig.5.9.a se referă la starea turnată iar 5.9.b corespunde stării forjate.

Tabelul 5.9.

Structura aliajului 4 în stare turnată conform Fig.5.9.a.

Nr. picului de difracție	2q [°]	d [nm]	Fază g_2	Indici Miller			Alte faze posibile
				h	k	l	
1	14,56	0,28	γ_2	3	0	0	
2	16,39	0,25	γ_2	2	2	2	$b_1'(022)$
3	17,27	0,237	b_1'	-1	2	0	
4	18,71	0,219	b_1'	1	2	0	ω
5	19,18	0,213	b_1'	1	2	1	$g_1'(002)$
6	19,69	0,208	b_1'	-2	1	-1	$\gamma_2(330); \beta_1(220)$
7	25,84	0,159	b_1'	2	2	2	$g_1'(122)$
8	26,5	0,155	g_1'	1	2	2	
9	30,45	0,135	γ_2	4	4	3	
10	31,59	0,13	γ_2	6	3	0	
11	34,19	0,121	γ_2	5	5	2	
12	37,41	0,111	γ_2	7	3	2	
13	39,02	0,106	γ_2	8	1	1	

Identificarea structurii fazice a celor două stări ale aliajului este făcută în tabelele 5.9 pentru starea turnată și 4.10 pentru cea forjată. Așa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară primul și cel mai neașteptat efect al forjării, la aliajul 4, constă în dispariția martensitei ca fază majoritară, [119]. Acest lucru reiese și din compararea celor două micrografii din Fig. 5.9.

Pentru a explica diminuarea drastică a martensitei, pe probele din aliajul 4 în urma forjării, sunt comparate conținuturile de Al și de Ni ale aliajului respectiv cu cele din aliajul 3, unde cantitatea de martensită a crescut după forjare. În primul rând se constată că aliajul 4 are mai puțin Ni.

După cum am arătat în capitolul 3.5. reducerea cantității de Ni contribuie la destabilizarea la încălzire a fazei β în favoarea fazei γ_2 , situație regăsită în aliajul 4 (3,62%Ni) în raport cu aliajul 3 (4,28% Ni). Mai mult chiar aliajul 4 conține și mai mult Al apropiindu-se de 14% Al, ceea ce contribuie la accentuarea caracterului hipereutectoid și stabilizarea fazei γ_2 la încălzire. Așadar faza γ_2 este favorizată, la încălzire, pe două căi.

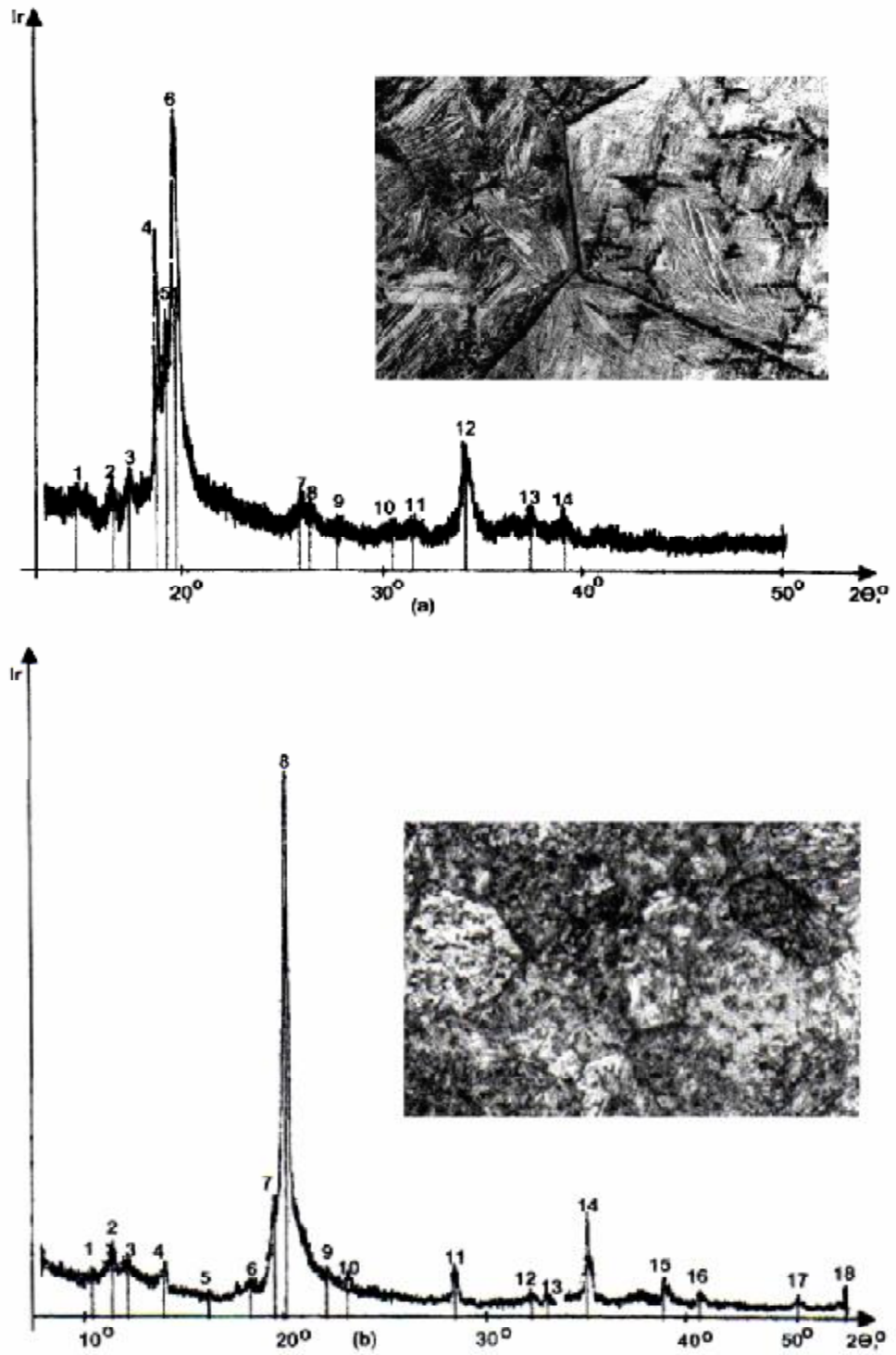


Fig.5.9. Difractogramele și microstructurile caracteristice (250:1) ale aliajului 4. a - turnat; b - forjat.

Tabelul 5.10.

Structura aliajului 4 în stare forjată, conform Fig.5.9.b.

Nr. picului de difracție	2q [°]	d [nm]	Fază	Indici Miller			Alte faze posibile
				h	k	l	
1	10,44	0,391	ω				
2	11,5	0,355	γ_2	2	1	1	
3	12,2	0,334	b_1'	0	1	3	
4	14,04	0,291	γ_2	3	0	0	
5	16,3	0,251	γ_2	2	2	2	
6	18,29	0,224	ω				
7	19,54	0,21	b_1'	2	0	2	
8	20,06	0,204	γ_2	3	3	0	NiAl(110)
9	22,18	0,185	γ_2	3	3	2	
10	23,28	0,176	b_1	3	1	1	
11	28,56	0,144	α	2	0	0	
12	32,31	0,128	α	2	1	0	
13	33,17	0,124	γ_2	5	5	0	
14	35,25	0,117	NiAl	2	1	1	$\gamma_2(552); \beta_1(422)$
15	39,02	0,106	γ_2	8	1	1	
16	30,83	0,102	γ_2	6	6	0	NiAl(220)
17	45,67	0,092	NiAl	3	1	0	
18	48,09	0,087	NiAl	3	1	1	

Cum creșterea cantității de γ_2 , precipitată la încălzire, contribuie la împiedicarea transformării martensitice, coborând punctele critice, rezultă că încălzirea din cadrul forjării aliajului 4 este cauza diminuării cantității de martensită. În această situație deformarea plastică nu poate contribui la ușurarea transformării martensitice, ca în cazul aliajului 3, din cauza creșterii substanțiale a cantității precipitatelor de γ_2 , [60]. Această afirmație este susținută de micrografiile caracteristice ale aliajului 3 turnat, Fig.5.5.(a) și 4 forjat, Fig.5.9.b. Se observă că ultimul conține mai multă fază γ_2 . În ceea ce privește influența fierului diferența concentrației de Fe dintre cele două aliaje este prea mică (0,06%) pentru a permite desprinderea unei concluzii. Tot ce se poate afirma, până în acest punct al cercetării este că prezența fierului se traduce prin apariția fazei $\omega(\text{Cu}_2\text{FeAl}_7)$, observată în urma identificării structurii fazice prin difracție de raze X (vezi tabelele 5.7, 5.8, 5.9, 5.10). Modul de distribuție a fierului va fi analizat în continuare în cazul aliajului 7, care are cel mai mare conținut de Fe (0,61%).

La determinarea structurii fazice a aliajului 7 se pornește de la Fig.5.10, care prezintă difractogramele și microstructurile caracteristice stărilor turnată, Fig.5.10.a și forjată Fig.5.10.b.

Identificarea fazelor din aliajul 7 este realizată în tabelul 5.11, pentru starea turnată și 5.12. pentru starea forjată.

Tabelul 5.11.

Structura aliajului 7, în stare turnată, conform Fig. 5.10.a.

Nr. picului de difracție	2q [°]	d [nm]	Fază	Indici Miller			Alte faze posibile
1	15,15	0,269	g_1'	0	2	0	
2	16,83	0,243	b_1'	0	2	2	
3	18,12	0,226	ω				$g_1'(021)$
4	19,02	0,215	b_1'	1	2	1	
5	19,54	0,21	b_1'	2	0	2	
6	20,56	0,199	b_1'	2	1	0	$g_1'(121)$
7	28,24	0,146	b_1'	-3	1	0	$g_1'(121)$
8	31,02	0,133	g_1'	2	2	2	
9	31,75	0,13	g_2'	6	3	0	
10	33,36	0,124	b_1	4	2	2	
11	34,95	0,118	NiAl	2	1	1	

Tabelul 5.12.

Structura aliajului 7, în stare forjată, conform Fig.5.10.b.

Nr. picului de difracție	2q [°]	d [nm]	Fază	Indici Miller			Alte faze posibile
1	17,71	0,231	g_2	2	3	1	
2	18,81	0,217	ω				$b_1'(201)$
3	19,62	0,21	b_1'	2	0	2	
4	20,36	0,201	g_1'	1	2	1	
5	31,42	0,131	g_1'	2	2	2	
6	33,54	0,123	g_2	5	5	0	
7	34,81	0,119	b_1	4	2	2	$g_2(552)$
8	37,32	0,111	g_2	7	3	2	
9	40,52	0,103	NiAl	2	2	0	

Analizând tabelul 5.11 se constată că structura de turnare a aliajului 7 este formată cu preponderență din martensită căreia i-au fost atribuite 8 din cele 11 picuri ale difractogramei. Prezența martensitei este confirmată de micrografia probei turnate, din Fig. 5.10.a.

Această microstructură se deosebește net de microstructurile celorlalte aliaje turnate deoarece prezintă o granulație medie de aproximativ 150 nm determinată conform metodologiei tipice de analiză metalografică. Comparând această valoare cu granulațiile medii determinate pentru aliajele 3 și 4 în stare turnată și anume 600 nm pentru aliajul 3, din Fig.5.5.a și 520 nm pentru aliajul 4 din Fig. 5.9.a, se constată o scădere clară a granulației

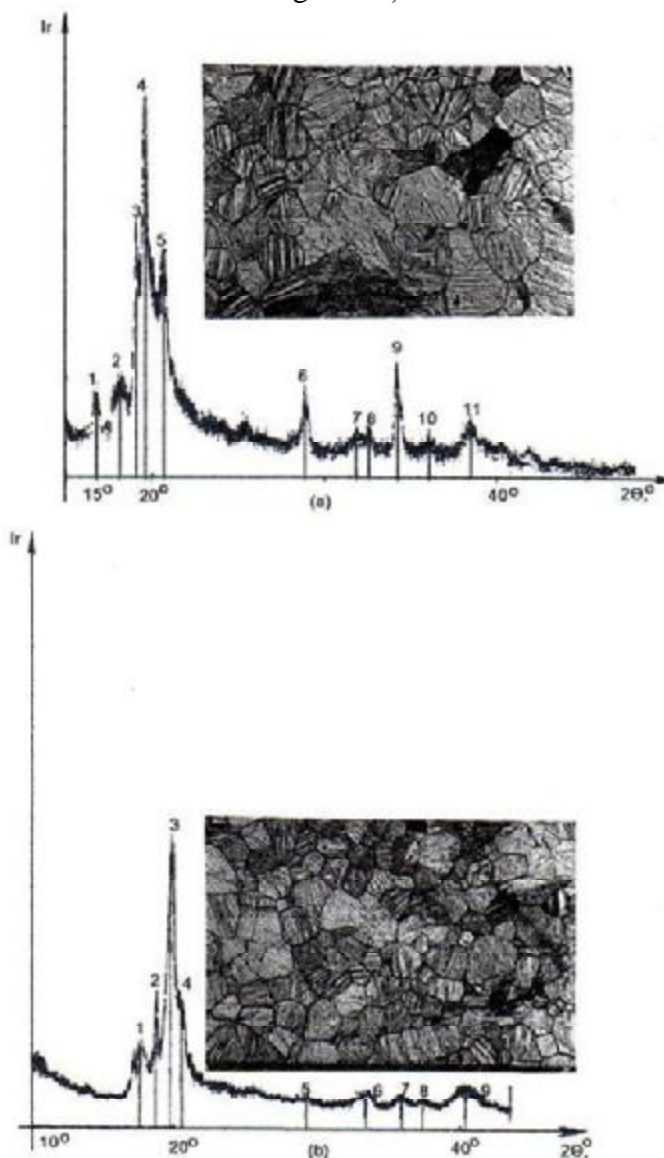


Fig 5.10.Difractogramele și microstructurile caracteristice (250:1) ale aliajului 7.
a - turnat; b – forjat.

medii ca urmare a creșterii adaosului de Fe. Deci microstructura aliajului 7 diferă de cea a aliajelor 3 și din două puncte mari de vedere: 1) cantitatea mult mai ridicată de martensită și 2) conținutul mult mai mare de Fe.

Pentru analiza structurii martensitice a aliajului 7 se prezintă, pentru început, Fig.5.11. care conține două micrografii cu morfologie în plăci paralele, Fig.5.11.a și în vârf de săgeată Fig.5.11.b.

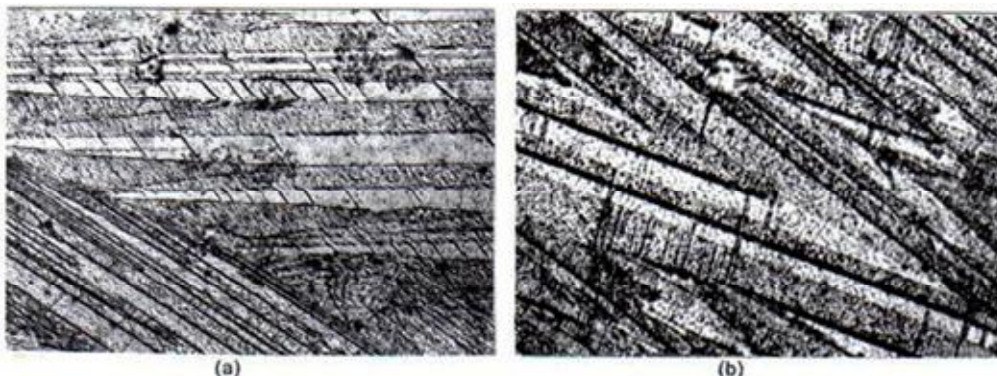
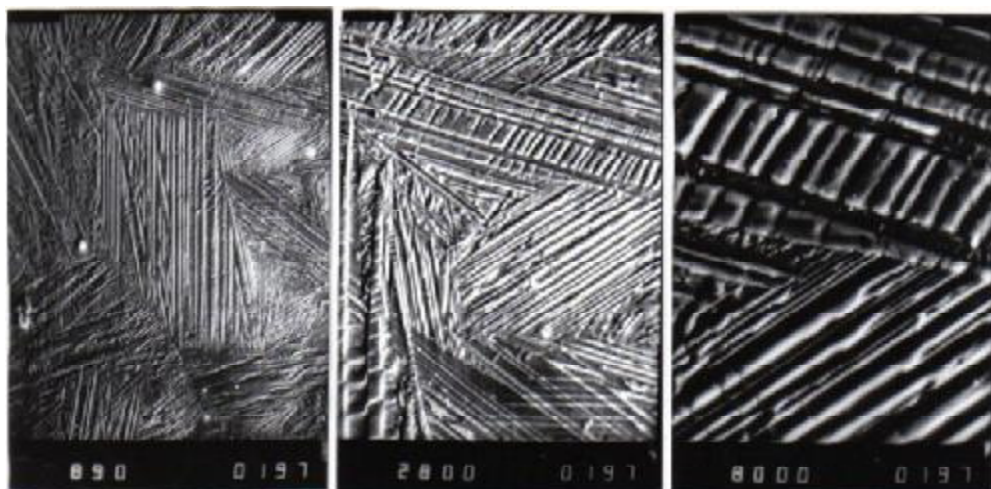


Fig. 5.11. Micrografii optice ale martensitei din aliajul 7: a - morfologie în plăci paralele, (625:1); b - morfologie vârf de săgeată, (1000:1).

Pe benzile de martensită se observă o serie de linii mari, întunecate, paralele care în general nu depășesc lungimea unei benzi. După cum am arătat într-un studiu anterior, acestea sunt defecte de împachetare, [121]. Interesant este că pe benzile din Fig.4.11.a defectele de împachetare sunt înclinate față de direcția benzilor în timp ce pe benzile din partea dreaptă sus a Fig. 5.11.b defectele sunt perpendiculare pe benzi. Pe de altă parte în ambele micrografii defectele de împachetare apar în special pe benzile cele mai groase.

Faza majoritară din aliajul 7, identificată în tabelul 5.11, este martensită b_1' . Așa cum am arătat în Fig.1.16.d, b_1' prezintă defecte de împachetare vizibile în special prin microscopie electronică. Din acest motiv, pentru a observa mai clar orientarea, modul de dispunere și reliefurile acestor defecte reticulare de suprafață s-au efectuat studii de microscopie electronică. Astfel Fig.5.12 prezintă detalii la puteri de mărire din ce în ce mai mari ale martensitei b_1' din aliajul 7 în stare turnată.



a) b) c)

Fig. 5.12. Micrografii electronice ale martensitei PS din aliajul 7 în stare turnată: a – imagine de ansamblu a zonei din vecinătatea unei limite de grăunte; b – detaliu arătând intersecția mai multor plăci și defecte de împachetare pe o placă groasă; c – detaliu cu relieful defectelor de împachetare.

În Fig.5.12.c efectuată la o mărire de 8000:1, se observă relieful defectelor de împachetare de pe placa cea mai groasă de martensită. În plus, pe cele două plăci de martensită mai subțiri situate deasupra plăcii groase pot fi remarcate alte defecte de împachetare. Este de remarcat coliniaritatea perfectă a acestora, între defectele de împachetare de pe cele 3 benzi, în ciuda reliefului pronunțat al acestora.

În ceea ce privește efectul majorării cantității de Fe, modul de distribuție a acestuia în microstructură poate fi analizat cu ajutorul imaginilor de raze X obținute în Fig.5.13.

În Fig.5.13.a se observă distribuția relativ uniformă a fierului (0,14% Fe) din aliajul 3 și în special faptul că nu există microsegregații de Fe. Figura 5.13.b prezintă distribuția fierului (0,61% Fe) în aliajul 7. Nici în acest caz, deși concentrația a crescut de peste patru ori nu s-au evidențiat microsegregații ale fierului. Comparând cele două imagini, se vede clar efectul măririi cantității de Fe.

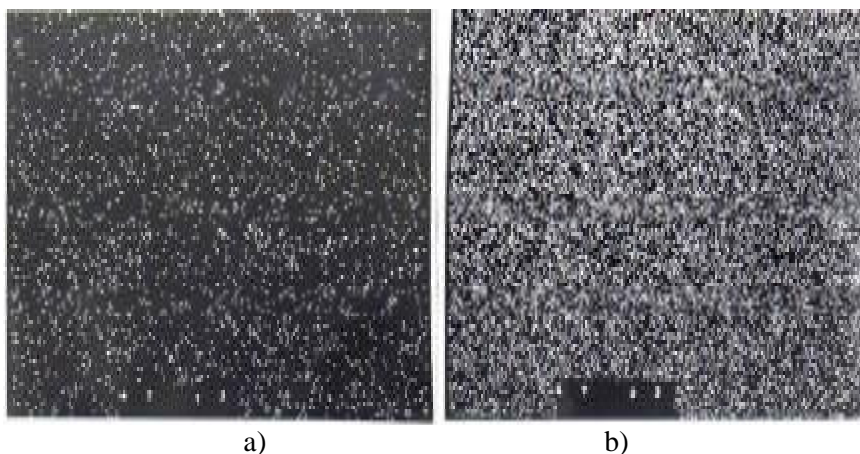


Fig.5.13. Imagini de raze X obținute cu microsonda electronică arătând distribuția fierului, 600:1. a – aliajul 3 cu 0,14% Fe; b – aliajul 7 cu 0,61% Fe.

Totuși, prin studierea imaginilor de profil ale fierului în structura martensitică a aliajului 7 s-a pus în evidență o ușoară modificare a concentrației de Fe după cum arată Fig.5.14.

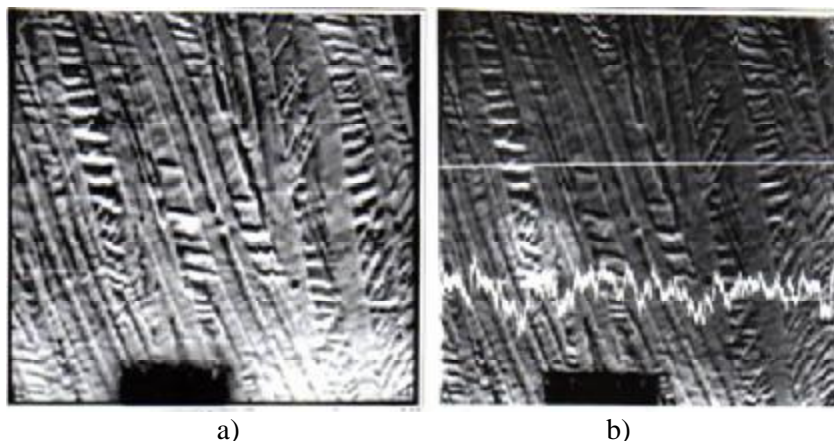
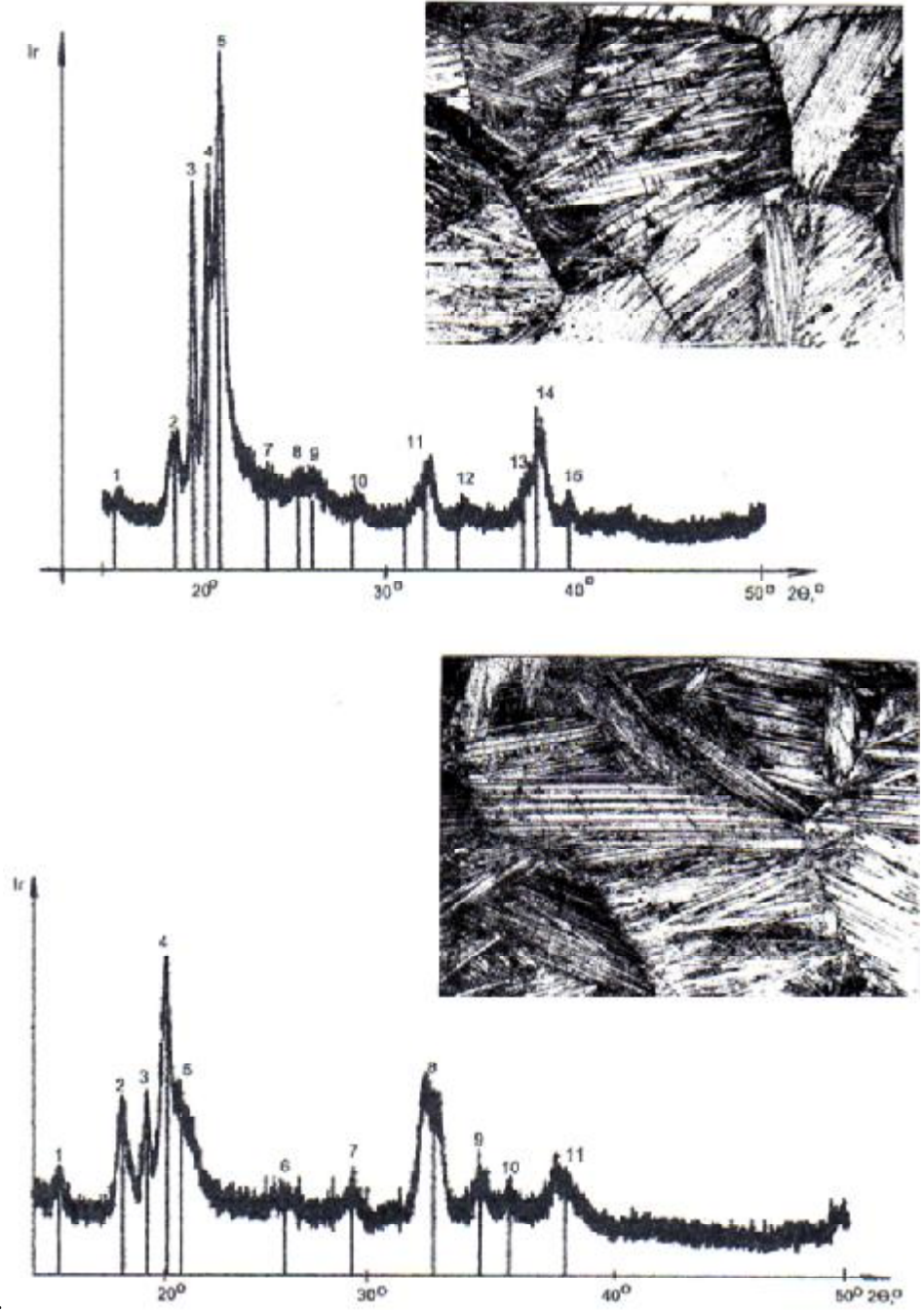


Fig.5.14. Analiză cu microsonda electronică pe martensita pă a aliajului 7 (600:1): (a) imagine de compoziție; (b) imagine de profil a elementului Fe.

Pentru a obține și mai multe informații despre defectele de împachetare, în Fig.5.14.a a fost selectată o imagine de compoziție cu mai multe benzi prezentând astfel de defecte. Imaginea de profil a elementului Fe, din Fig.5.14.b, arată o creștere sensibilă a procentului de Fe (sensul de creștere este în jos ca și în Fig. 5.8.c), în cele două zone de intersecție a liniei fiduciare (orizontală, de culoare albă) cu două defecte. Determinarea structurii fazice a aliajului 10 pornește de la Fig.5.15. Ca și în cazurile precedente, Fig.5.15.a prezintă difractograma și

micrografia optică caracteristică stării turnate iar Fig. 5.15.b corespunde stării



forjate. .

Fig. 5.15. Difractogramele și microstructurile caracteristice (250:1) ale aliajului 10. a - turnat: b - forjat.

Tabelul 5.13.

Structura aliajului 10, în stare turnată, conform Fig. 5.15.a.

Nr. picului de difracție	2q [°]	d [nm]	Fază	Indici Miller			Alte faze posibile
				h	k	l	
1	15,38	0,266	b_1'	0	2	0	
2	18,2	0,225	g_1'	0	2	1	
3	19,36	0,211	b_1'	-2	1	0	g_1' (002)
4	20,23	0,202	g_1'	2	1	0	γ_2 (330)
5	20,77	0,197	b_1'	2	1	0	γ_2 (421)
6	23,28	0,176	b_1'	0	3	0	
7	29,95	0,164	b_1'	2	2	0	
8	25,82	0,159	b_1'	2	2	2	b_1 (400); NiAl(200)
9	28,22	0,146	b_1'	-3	1	0	
10	31,41	0,131	g_1'	2	2	2	
11	31,95	0,129	NiAl	2	1	0	
12	33,95	0,122	γ_2	5	5	0	
13	37,18	0,112	b_2	4	2	2	NiAl(200), γ_2 (552)
14	37,80	0,109	γ_2	7	3	2	
15	39,18	0,106	γ_2	8	1	1	

Tabelul 5.14.

Structura aliajului 10, în stare forjată, conform Fig. 5.15.b.

Nr. picului de difracție	2q [°]	d [nm]	Fază	Indici Miller			Alte faze posibile
				h	k	l	
1	15,63	0,261	ω	0	2	0	
2	18,18	0,225	γ_2	0	2	1	
3	19,3	0,212	b_1'	0	0	2	
4	20,12	0,203	γ_2	2	1	0	
5	20,8	0,197	γ_2	2	1	0	
6	25,43	0,161	ω	2	2	1	
7	28,43	0,145	b_1'	-3	1	0	γ_2 (600); NiAl(110)
8	31,94	0,129	γ_2	2	1	0	γ_2 (630)
9	34,19	0,121	γ_2	5	5	0	
10	35,53	0,117	b_1	5	5	2	
11	37,93	0,109	α	8	1	1	

Prima observație, sesizabilă din cele două micrografii sus menționate, este buna concordanță între mărimea granulației medii a probei turnate (aprox. 420 nm) și conținutul de fier (0,35% Fe) al aliajului 10. Astfel granulația medie are valori intermediare celor determinate în aliajele 4 și 7 (520 și respectiv 150 nm) care au conținuturi mai mici și respectiv mai mari de Fe. Din punct de vedere al microstructurii diferențele între aliajele 7 și 10 sunt ne semnificative, structura fiind în acest caz preponderent martensitică. Favorizarea transformării martensitice la aliajele 7 și 10 a fost atribuită conținuturilor relativ scăzute (13 și respectiv 13,01% Al) de aluminiu din aceste aliaje și nu cantității mari de Fe. În continuare, pornind de la comportamentul diferit al aliajului 3 față de celelalte, s-a considerat oportună studierea mai detaliată a modificărilor structurii fazice care apar în acest material în urma ciclării termice și a aplicării unei tensiuni mecanice exterioare.

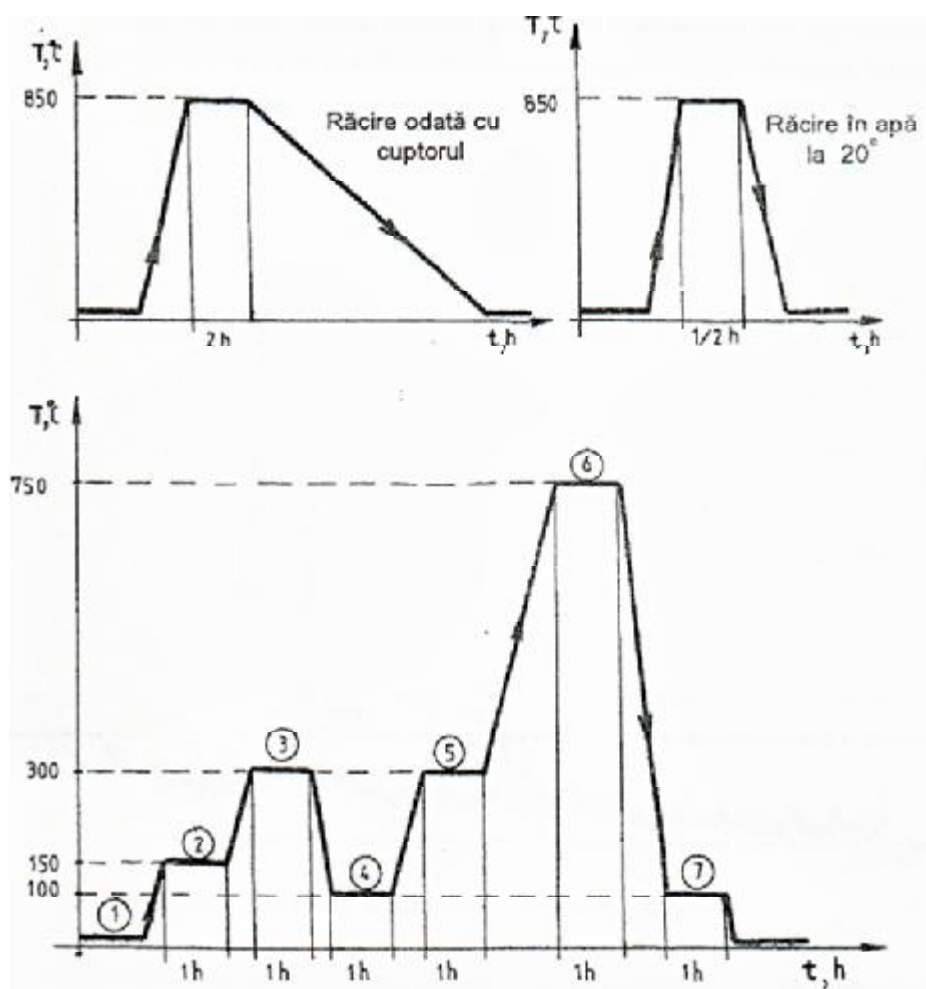


Fig. 5.16. Termograme simplificate ale prelucrărilor suferite de aliajul 3 forjat: a – recoacere; b – călire; c – ciclare cu betatizare.

5.3.2. Efectele ciclării termice

În Fig.5.16. sunt prezentate prelucrările termice pe care le-a suferit aliajul 3 în stare inițială forjată.

În Fig. 5.16.a s-a schematizat o recoacere aplicată după forjare. În Fig.5.16.b s-a ilustrat călirea aplicată probei forjate. Fig.5.16.c termograma ciclării termice, aplicată aliajului forjat inițial 1. Cu 2, 3 ...7 s-au notat stările corespunzătoare ale probelor analizate.

Efectele recoacerii, asupra structurii fazice, pot fi observate prin compararea difractogramelor din Fig.5.5.b și 5.17, care corespund probei de aliaj 3 în starea forjată, inițială și respectiv recoaptă.

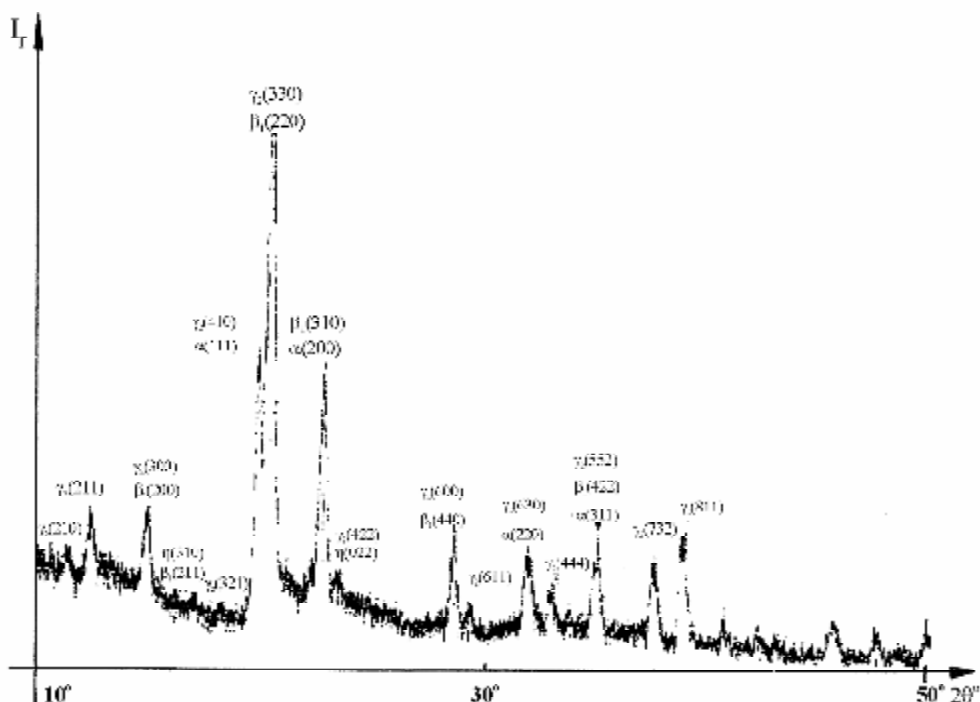


Fig. 5.17. Difractograma aliajului 3 forjat, după recoacere, conform Fig.4.16.a

Se observă *dispariția completă a picurilor atribuite martensitei γ_1'* , care reprezintă faza majoritară a aliajului în starea forjată, inițială. Dintre cele 16 maxime de difracție, ale difractogramei din Fig. 5.17, 14 pot fi atribuite fazei γ_2 , 6 pot aparține austenitei ordonate Bi, 4 soluției solide a pe bază de cupru și 2 soluției solide a pe bază de Fe_2Al_5 (care nu a mai fost semnalată până acum). Deci *faza majoritară, după recoacere, este γ_2* . Deoarece este analizată o structură recoaptă, deci apropiată de starea de echilibru termodinamic, componenta fazică a structurii se poate regăsi într-o diagramă de echilibru. Singurele care ar putea fi utile în această situație sunt secțiunile verticale prin diagrama ternară Cu-Al-Ni. Aceste secțiuni sunt prezentate în Fig.5.4. și 5.5. Ținând cont de compoziția chimică a aliajului 3 (vezi tabelul 5.1.) ar trebui folosită secțiunea verticală la 14% Al din

Fig.4.5. Deoarece aceasta nu are structura de echilibru precizată, s-a optat pentru diagrama 3.4. Aceasta prezintă în domeniul hipereutectoid, compatibil cu structura aliajului 3, fazele α și γ_2 . Deci este puțin probabil ca cele 5 picuri, care pot fi atribuite și fazei B-t, să aparțină acestei faze. Pentru confirmarea acestei observații se prezintă fig.5.18.

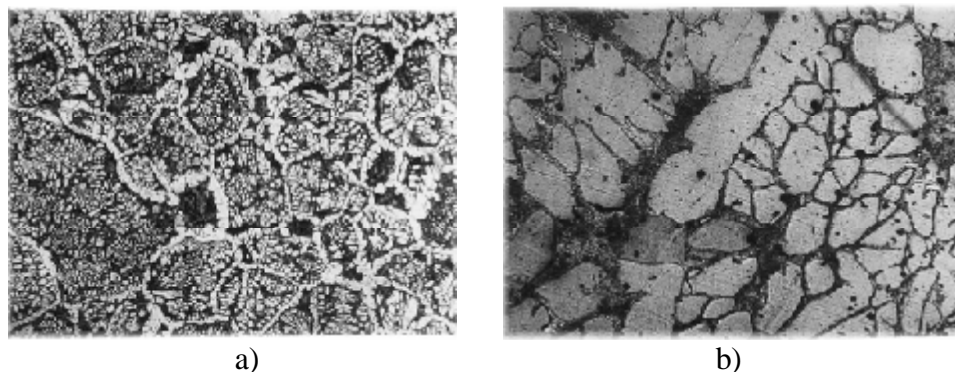


Fig.5.18. Micrografiile ale aliajului 3 forjat după recoacere: a – rețea intercristalină de γ_2 , 50:1; b – detaliu ce prezintă rețeaua, la 800:1.

Fig. 5.18.a prezintă o microstructură tipică de recoacere într-un AMF pe bază de cupru, după cum s-a observat la Cu-Zn-Al, [124]. În studiul respectiv s-a observat că rețeaua intercristalină era compusă dintr-o fază tip alamă a, fapt confirmat prin difracție de raze X. În cazul rețelei din Fig. 5.18. a, este evident că aceasta nu poate fi compusă din fază a, pe bază de cupru deoarece α nu există într-o cantitate atât de mare. Mai mult chiar Fig. 5.8, obținută cu microsonda electronică pe aliajul 3, a arătat clar că faza dispusă pe limitele grăunților este γ_2 . În ceea ce privește faza β_1 a cărei prezență în microstructură nu poate fi evidențiată metalografic pe proba recoaptă, existența și morfologia ei este relevată în starea călită, în continuare.

Efectele călirii pot fi observate plecând de la structura relevată de difractograma din Fig. 5.18.

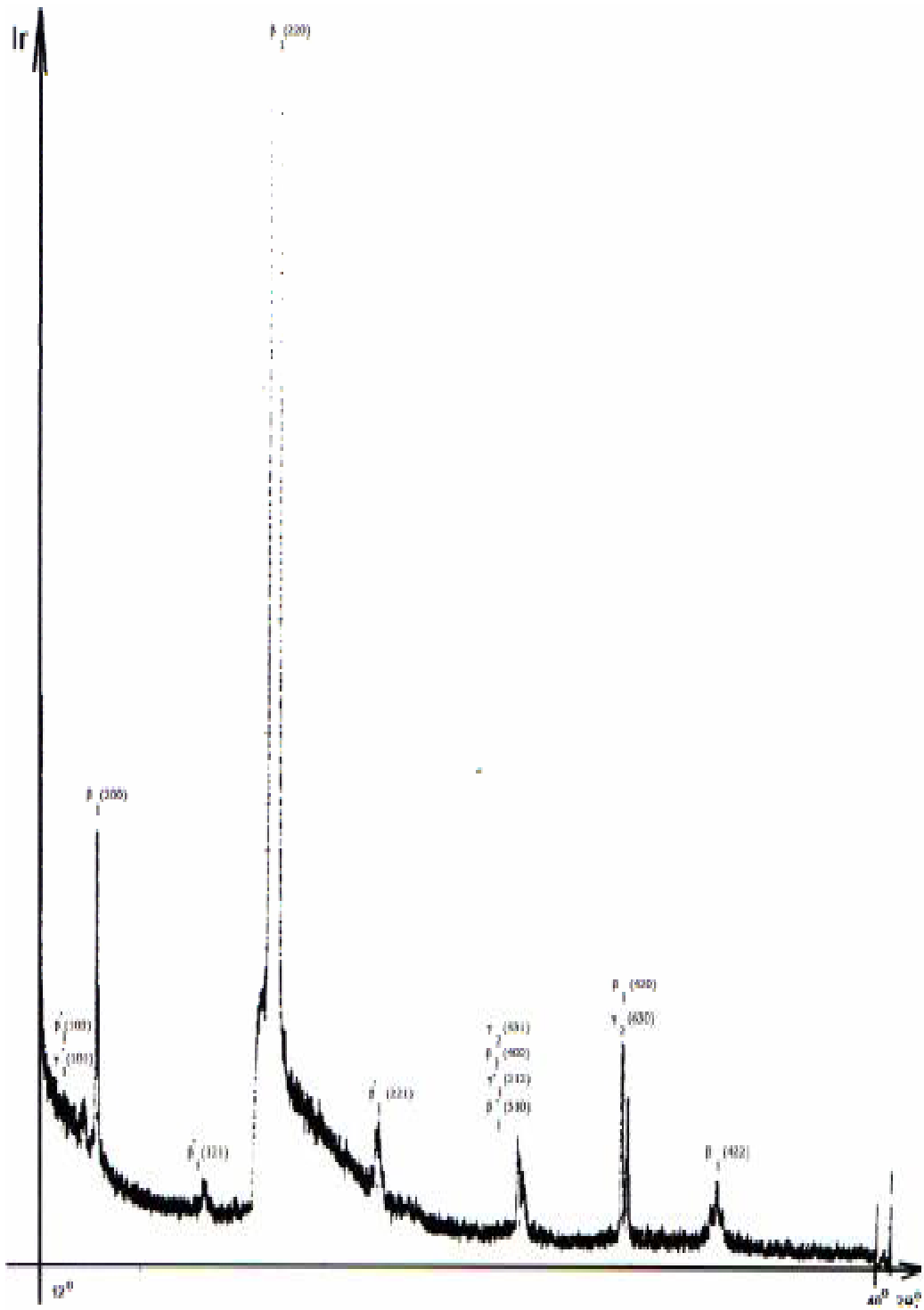


Fig. 5.19. Difractograma aliajului 3 forjat, după călire, conform Fig. 5.16.b.

Se constată o modificare drastică a structurii aliajului din care *dispare, aproape complet martensită g_1' în schimb apar austenită ordonată b_1 - ca fază majoritară - și faza g_2 .*

Deoarece după călire s-a obținut primul aliaj cu structură formată preponderent din austenită ordonată β_1 și nu din martensită așa cum ar fi de așteptat, s-au efectuat studii de microscopie electronică pentru a confirma absența martensitei. Micrografiile electronice sunt prezentate în Fig.5.20. și se observă că nici într-o zonă nu există martensită. Relieful adânc al fazei γ_2 este la fel cu micrografiile din Fig.5.7., însă dispunerea dendritică a dispărut. Structura fazei b_1 poate fi observată în micrografiile 5.20 (b) și (c).

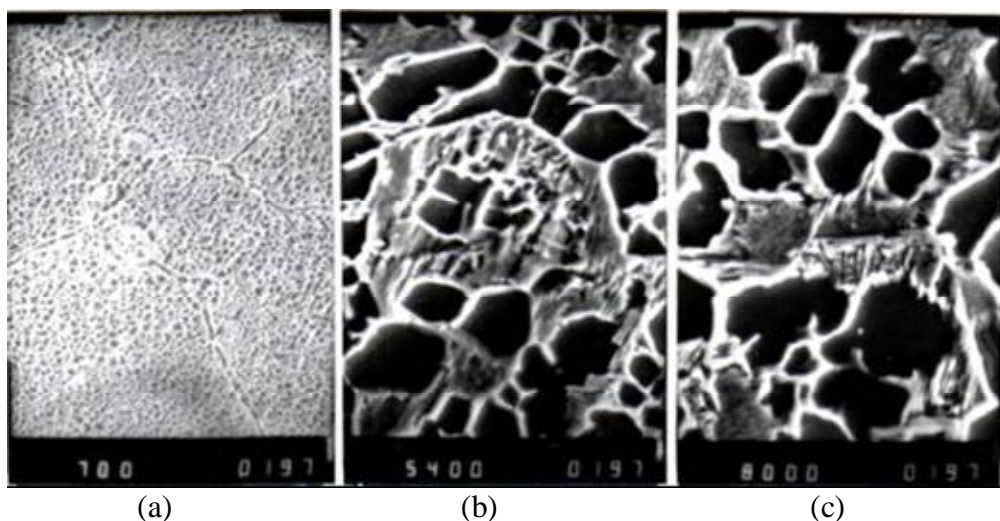


Fig. 5.20. Micrografiile electronice cu baleiaj ale aliajului 3 forjat, după călire pentru evidențierea austenitei ordonate b_1 ; a – aspect general cu rețea fină de g_2 ; b – detaliu cu grăunte de g_2 înconjurat de b_1 ; c – detaliu cu zonă compactă de b_1 .

Efectele ciclării termice sunt surprinse în difractogramele din Fig. 5.21. obținute cu ajutorul camerei termice.

Difractogramele sunt notate în conformitate cu stările din Fig.5.16.c. În urma primei încălziri, la 150°C (proba 2) în structura probei forjate se produc creșteri ale cantităților de austenită ordonată b_1 și de martensită b_1' . Concomitent, cum era de așteptat martensita de călire g_1' se descompune parțial. Martensita poate fi, în aliajul analizat, o fază indusă prin tensiune, după cum s-a arătat în capitolul 1.3.3. Apariția și creșterea ei, în urma încălzirii până la 150° poate fi pusă pe seama tensionării rețelei în urma dilatării diferite a acelor 3 faze componente - g_1' , g_2 , și b_1 .

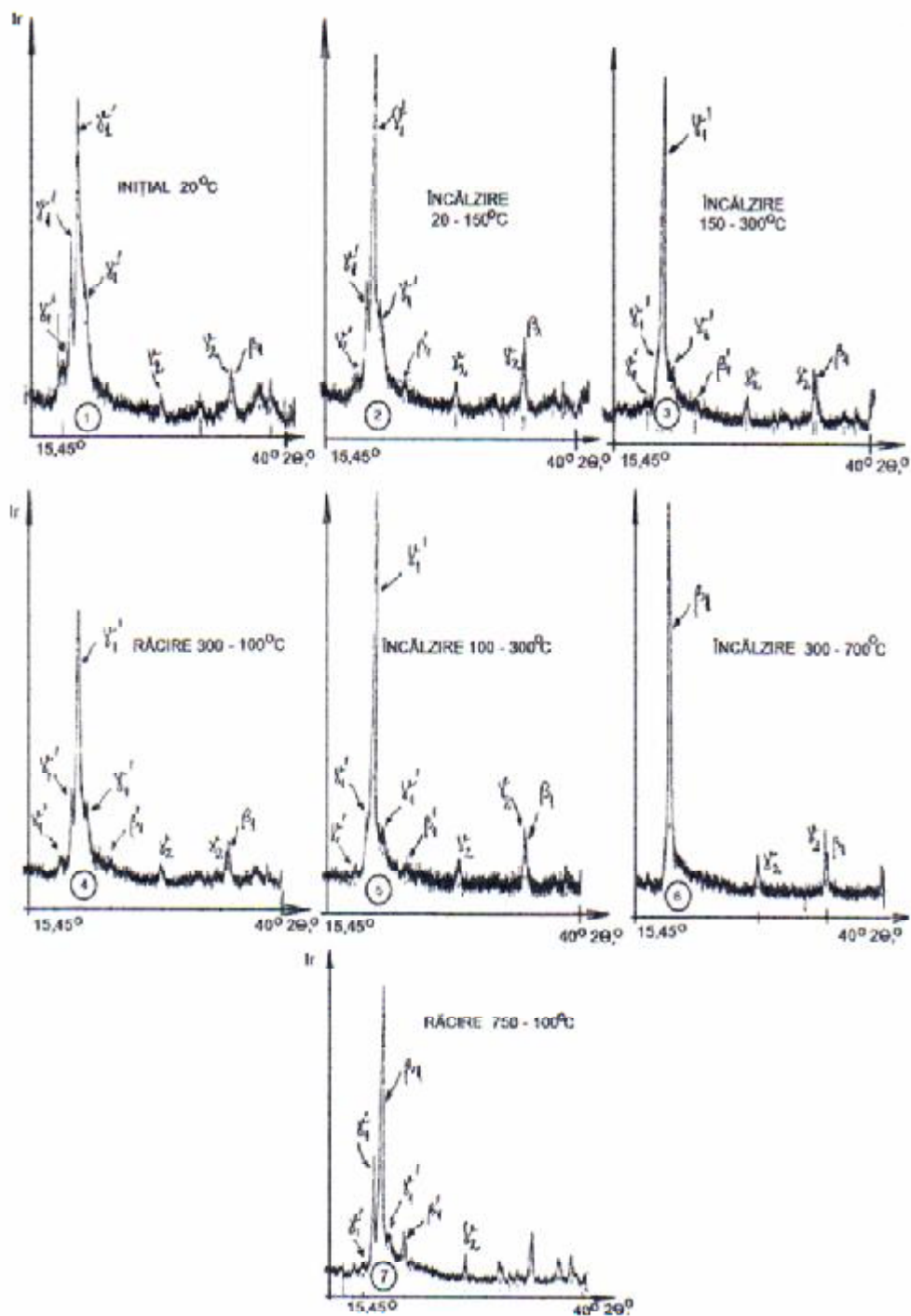
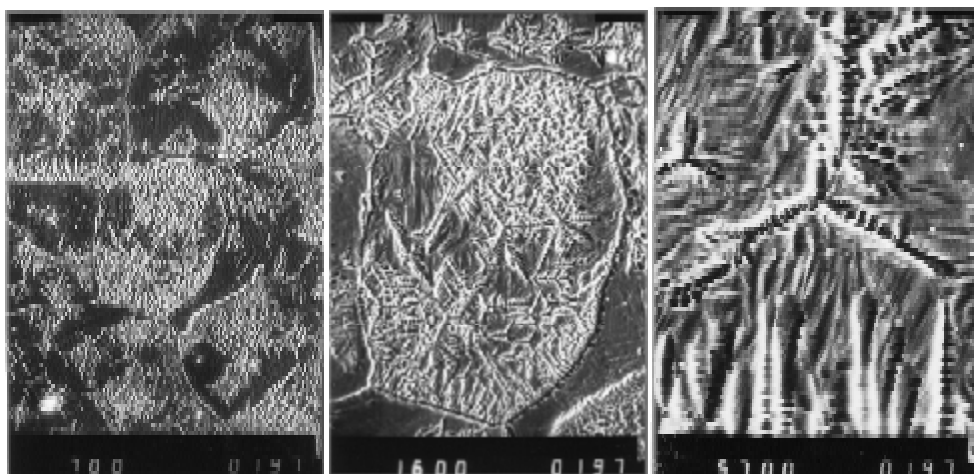


Fig. 5.21. Difractogramele stărilor tratate termic conform Fig. 5.6.c.

În această presupunere se pornește de la ipoteza că b_1' este o martensită indusă prin tensiune, fapt ilustrat în capitoul următor. Mai mult chiar temperatura de 150°C este în concordanță cu punctul critic A_s al aliajului 3 în stare forjată

(146⁰C în tabelul 4.3.) în urma încălzirii până la 300⁰ în starea 3 se constată continuarea tendințelor semnalate la starea 2: continuă creșterea fazelor β_1 și b_1' și se accentuează scăderea martensitei de călire g_1' . În urma răcirii la 100⁰C, în starea 4, se observă revenirea la structura inițială dar cu cantități mai mici de martensită, atât termică (g_1') cât și indusă prin tensiune (b_1'). Cea de a doua încălzire la 300⁰, în starea 5, relevă o structură identică cu starea 3 de la prima încălzire. Însă continuarea încălzirii până la 750⁰, stare 6, produce dispariția martensitelor și apariția austenitei ordonate b_1 și a rețelei fine de γ_2 . Pentru o evaluare mai directă a efectelor ciclării termice aplicată aliajului 3, în Fig.5.22 și 5.23 se prezintă serii de câte 3 micrografii electronice corespunzătoare stărilor inițială (1) și respectiv finală (7) din Fig.5.16.c.



a)

b)

c)

Fig.4.22. Micrografii electronice cu baleiaj ale aliajului 3 în stare forjată inițială: (a) microstructură de ansamblu; (b) grăunte în detaliu cu dendrite de γ_2 ; (c) detaliu cu dendrite de γ_2 pe fond martensitic.

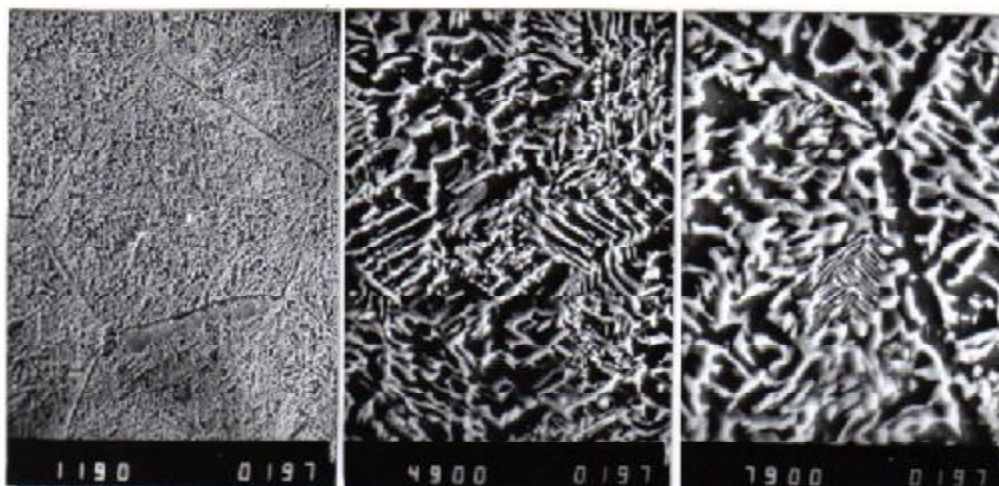
Se observă că în urma ciclării termice s-a obținut o finisare a structurii. Starea ciclată 7 prezintă o rețea foarte fină de γ_2 . Această fază se regăsește și sub formă de precipitate în interiorul grăunților, Fig.5.23.b. Comparând Fig. 5.20. cu Fig. 5.23. corespunzătoare stărilor călită și respectiv ciclată termic se consideră că structura dendritică a fazei γ_2 (obținută după încălzire la 750⁰C) reprezintă un stadiu incipient al structurii globulare a aceleiași faze, observată după călire.

La puteri mari de cea 8000:1 se observă că aspectele morfologice fazei γ_2 din proba ciclată, din Fig. 5.23.c, se apropie de aspectul prezentat în proba călită în Fig.5.20.c.

5.3.3. Efectele tensiunii aplicate

Cu ajutorul dispozitivelor prezentate în Fig.3.18 și Fig. 3.22, pentru studiul modificărilor microstructurale cauzate de aplicarea unei tensiuni exterioare, s-au efectuat studii de microscopie optică și respectiv difracție de raze X.

Difractograma obținută pe o probă din aliaj 3 forjat în timpul aplicării unei tensiuni de întindere de 20 MPa - care este mai mare decât palierul tensiunii, după cum se va arăta în capitolul următor - este prezentată cu linie continuă în Fig.5.24. Figura conține cu linie întreruptă și difractograma stării forjate, inițiale (discutată deja în Fig.5.5.b) precum și trei micrografii optice - Fig.5.24.a și c sau electronice, Fig.5.24.b, ale stării inițiale Fig.5.24.a și b și tensionată cu 20Mpa, Fig.5.24.c.



(a)

(b)

(c)

Fig. 5.23. Micrografii electronice cu baleiaj ale aliajului 3 în stare forjată după cidarea termică conform Fig.4.16.(c): a – microstructură de ansamblu; b – detaliu la intersecția a trei grăunți.

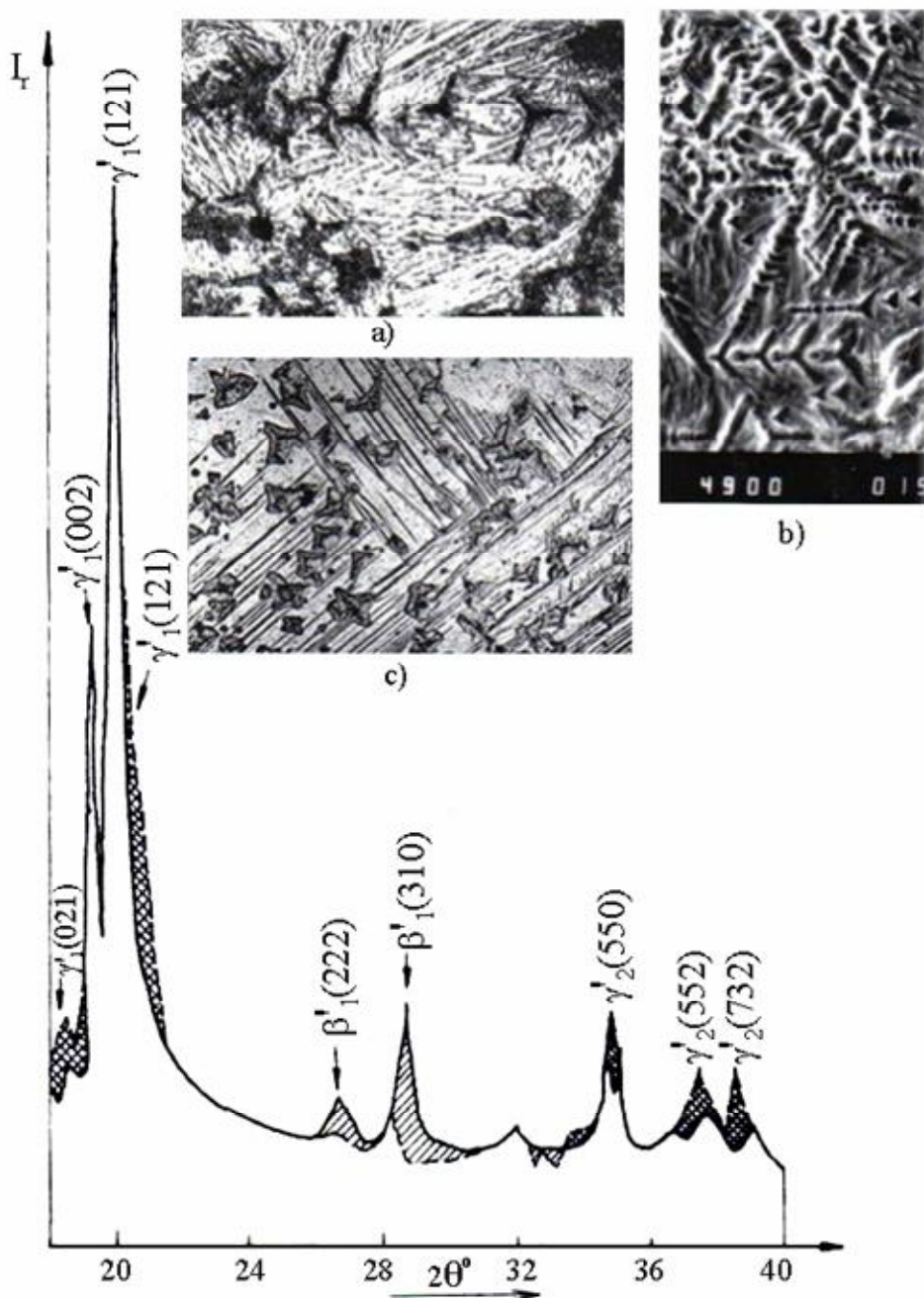


Fig. 5.24. Difractograme și microstructuri tipice pentru ilustrarea efectelor tensiunii aplicate în aliajul 3 forjat: a – micrografia optică a stării inițiale; b – micrografie electronică a stării inițiale; c – micrografie optică în stare tensionată cu 20MPa.

Pe difractograma s-au hașurat dublu picurile fazelor care dispar parțial sau total în urma aplicării tensiunii externe. Picurile martensitei b'_1 indusă prin tensiune au fost hașurate simplu pentru a evidenția apariția lor în urma aplicării tensiunii. Din punct de vedere microstructural, în urma aplicării tensiunii se constată: 1)

dispariția martensitei induse termic (γ'_1) și 2) formarea MIT. Martensita de călire, γ'_1 a fost observată atât pe micrografia optică din Fig.5.24.(a) (1000:1) cât și pe micrografia electronică din Fig.5.24.(b). Pe micrografia optică din Fig.5.24.(c) nu se observă martensita de călire însă apar ace paralele de culoare întunecată care au fost atribuite fazei (β'_1) în concordanță cu *morfologia tipică a MIT* arătată în micrografia optică din Fig. 1.16.(c). S-a constatat că *aparitiia acestei faze induse prin tensiune este concentrată în zonele bogate în precipitate dendritice de fază γ_2* . Acest aspect a mai fost menționat și în capitolul precedent, când s-a constatat formarea lui b'_1 la încălzire în urma tensiunilor generate de dilatarea diferită a fazelor γ'_1, γ_2 și β_1 .

Conform acestui raționament se consideră că γ_2 tensionează puternic matricea înconjurătoare. La aplicarea tensiunii externe, aceasta se suprapune peste tensiunile structurale generate de γ_2 și astfel se depășește mai ușor tensiunea critică de formare a MIT, în zona bogată în γ_2 . Pentru observarea directă a modului de formare a acelor de martensita b'_1 (MIT), se prezintă cele trei micrografii din Fig.5.25. (obținute utilizând montajul experimental din fig. 3.19.) în care s-au ales drept reper două precipitate dendritice de γ_2 .

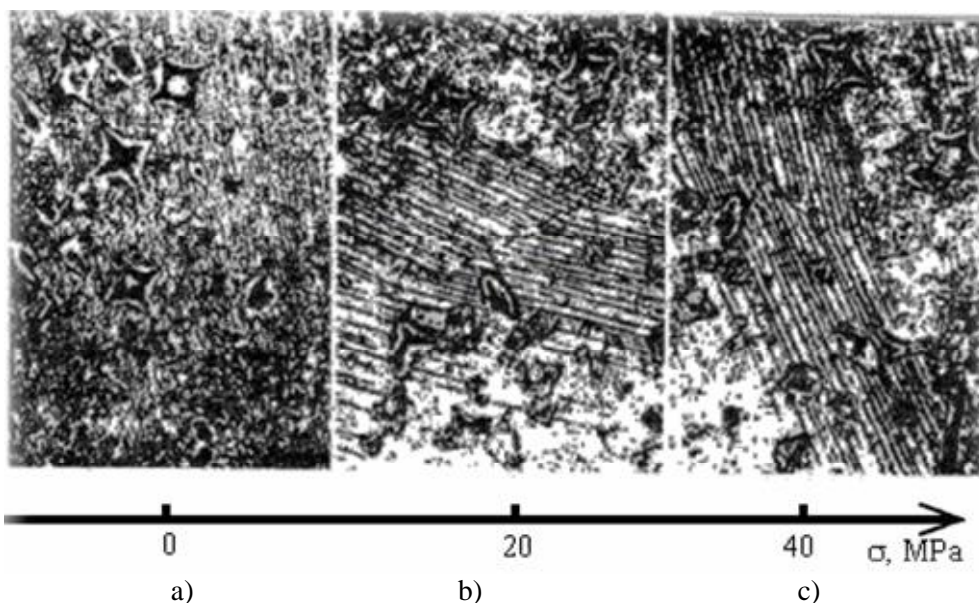


Fig. 5.25. Formarea MIT în aliajul 3 forjat b'_1 , aciculară, la creșterea tensiunii de întindere, s.

Se constată că, după depășirea tensiunii palierului de încărcare $\sigma_1 \cong 11$ MPa (valoare dedusă din Fig. 5.25.) nu se mai produc modificări importante ale structurii. Aceasta denotă că transformarea martensitică indusă prin tensiune se produce în totalitate la tensiunea σ_1 (vezi capitolul 1.2.3) creșterea ulterioară a tensiunii, până la limita de curgere, nemaiproducând decât deformare elastică. Pe de altă parte, s-a constatat că MIT P'i este stabilă în raport cu tensiunea aplicată, în

cazul aliajului 3 forjat solicitat la temperatura camerei. Cu alte cuvinte aliajul 3 forjat prezintă un caz tipic de pseudoelasticitate de maclare martensitică în concordanță cu cele arătate în Fig.1.3.b. Din acest motiv acele de MIT b_1' rămân vizibile în microstructură și după înlăturarea tensiunii după cum arată Fig.5.26.

La nivel macrostructural (22,5:1) s-a constatat că acele de MIT b_1' - care se observă pe proba neatacată după o tensionare cu mult peste palierul de încărcare (până la 15MPa), urmată de descărcare, Fig. 5.26.b - nu prezintă o orientare comună ca în micrografiile optice înregistrate sub tensiune (Fig.5.25).

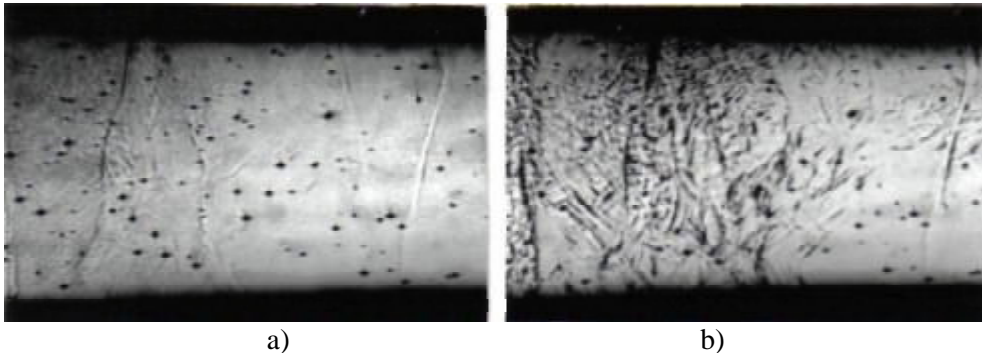


Fig. 5.26. Macrostructura MIT b_1' , la puterea 22,5:1: (a) stare inițială înaintea tensionării; (b) după o încărcare - descărcare până la o tensiune maximă de 15 MPa.

Disponerea paralelă devine observabilă numai la creșterea puterii de mărire, Fig.5.27.a și b. Prin microscopie optică se observă că acele de MIT pot traversa atât precipitate, Fig. 5.27.(b) cât și limite de grăunți Fig. 5.27.c.

O altă particularitate a MIT b_1' constă în posibilitatea evidențierii ei prin microscopie optică atât în stare neatacată ca în Fig.5.27.a și b, cât și în stare atacată ca în Fig.5.27.c.

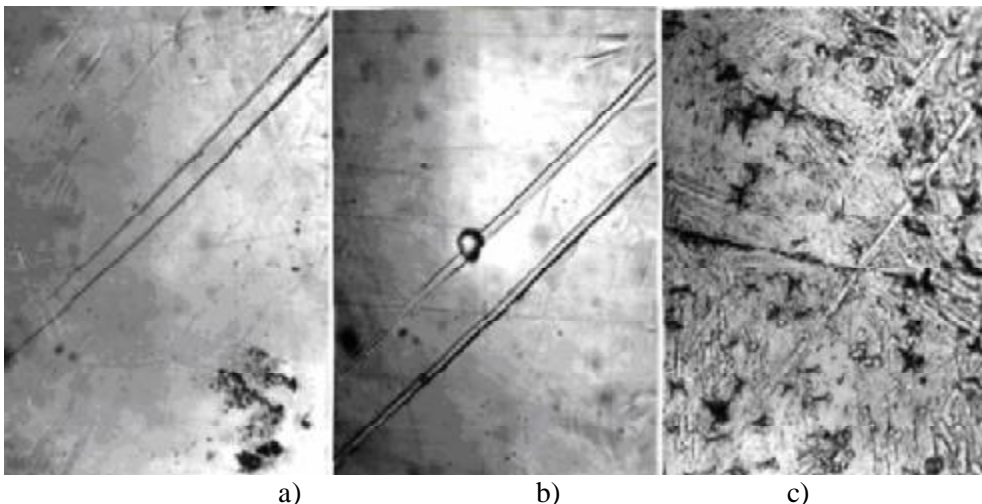


Fig.5.27. Particularități microstructurale ale MIT 3't

5.4. DETERMINAREA CARACTERISTICILOR PSEUDOELASTICE PRIN ÎNCERCĂRI LA TRACȚIUNE ȘI DEPENDENȚA LOR DE FACTORII METALURGICI

În conformitate cu metoda experimentală descrisă în capitolul 3.7 s-au efectuat încercări la tracțiune pe epruvete din aliajele 3, 4, 7 și 10, în stare turnată sau forjată. S-au obținut mai întâi 8 curbe de rupere, cu ajutorul cărora s-au determinat rezistența mecanică la rupere (R_m) și alungirea la rupere (A).

Tabel 5.15.

Dependența caracteristicilor mecanice de granulatia medie a aliajelor

Caracteristica	Starea	Aliajul			
		3	4	7	10
R_m , MPa	Turnat	212	323	385	253
	Forjat	245	365	435	310
A, %	Turnat	1,6	1,75	1,8	1,3
	Forjat	1,9	2,1	2,6	2,2

Rezultatele au fost centralizate în tabelul 5.15. Tabelul redă dependența caracteristicilor mecanice de granulatia medie a aliajelor. Astfel, scăderea granulatiei medii, propusă fie de creșterea cantității de fier fie de forjare, cauzează o creștere atât a rezistenței mecanice cât și a alungirii la rupere. În consecință proba din aliajul 7 (cu 0,61% Fe), în stare forjată prezintă cea mai mare rezistență mecanică ($R_m = 435\text{MPa}$) și cea mai mare alungire ($A = 2,6\%$) la rupere.

Pentru a putea corela granulatia medie cu două caracteristici pseudoelastice-gradul de recuperare a alungirii și randamentul de înmagazinare a energiei – în continuare sunt prezentate, în paralel, curbele de încărcare-descărcare la tracțiune și o serie de fotografii ale celor 4 aliaje studiate, obținute pe probele forjate.

Figura 5.28 redă comportarea la tracțiune a aliajului 3 în stare forjată. Curba pseudoelastică de încărcare - descărcare prezintă un palier al tensiunii, la $\sigma_1 = 11\text{MPa}$, indicând producerea unei transformări martensitice induse prin tensiune.

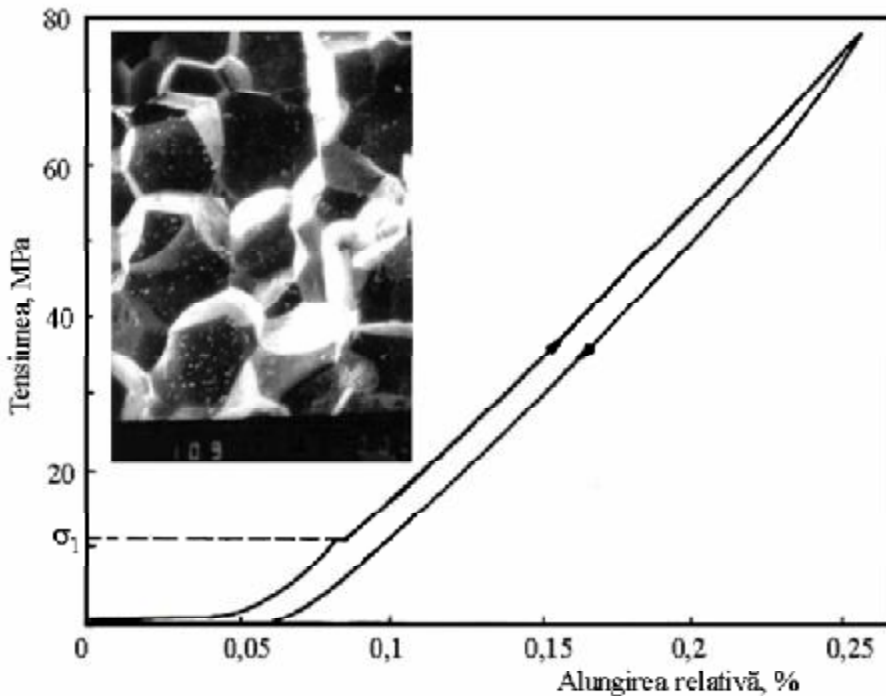


Fig.5.28. Curba pseudoelastică de încărcare-descărcare a aliajului 3 în stare forjată.

După cum s-a arătat în capitolul 5.3.3., MIT b_1' astfel obținută este stabilă la descărcare, fapt dovedit și de absența palierelor tensiunii, pe porțiunea de descărcare a curbei. Prin urmare curba din Fig. 5.28 este de pseudomaclare martensitică, similară cu cea prezentată în Fig.1.3.b. În Fig. 5.28 este inclusă și o micrografie electronică cu baleiaj ce prezintă casura probei aliajului 3 forjat (casura rezultată în urma ruperii la tracțiune).

Se remarcă caracterul intergranular al ruperii ceea ce confirmă rezultatele cercetării prin microscopie și difracție de raze X (punctul 5.3.1.) și anume prezența fazei g_2 (fragilă) pe limita intergranulară.

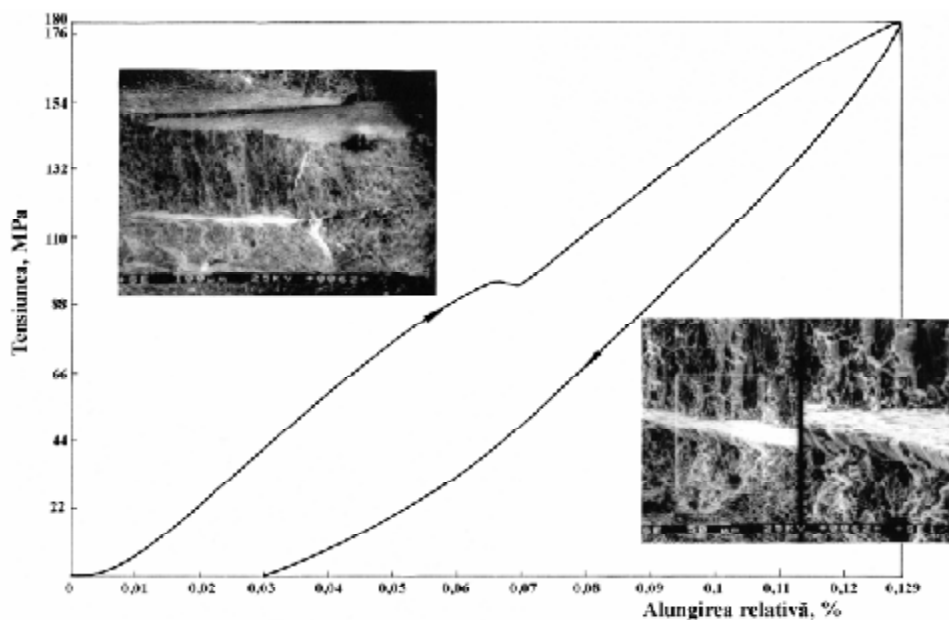


Fig. 5.29. Curbă de pseudomaclare martensitică și detalii ale casurii aliajului 4 în stare forjată.

Figura 5.29 prezintă curba de pseudomaclare martensitică (asemănătoare celei din Fig. 5.28) și două micrografii electronice cu detalii ale casurii aliajului 4 în stare forjată. Deși are un histerezis mecanic mult mai mare - determinat de aria dintre cele două curbe, de încărcare și de descărcare - curba pseudoelastice a aliajului 4 este tot cu pseudomaclare martensitică, ca și curba 3.

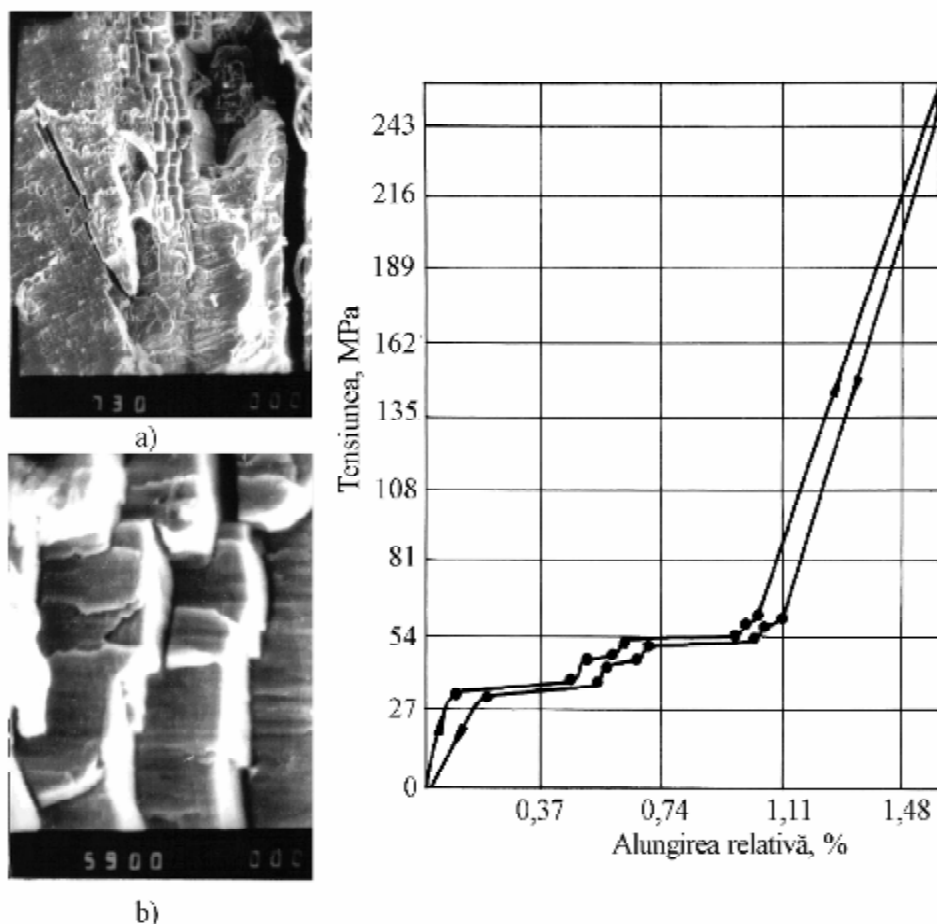


Fig. 5.30. Descrierea comportării la tracțiune a aliajului 7 în stare forjată: a – micrografie electronică cu baleiaj în casură, prezentând plăci de martensită normale pe suprafața de rupere; b – detaliu al plăcilor de martensită; c – curbă superelastica cu curgere dublă.

Detaliile casurii confirmă granulația medie de cea. 500 u.m (fotografia de sus) și prezintă structura fibroasă a limitelor de grăunți (fotografiile de jos) ceea ce a contribuit la imprimarea caracterului general al ruperii, care este intragranulară.

Cele două curbe de pseudomaclare martensitică mai prezintă o caracteristică comună: curgerea inițială, de la începutul încărcării. Acest fenomen a fost tratat pe larg într-o serie de studii anterioare, fiind atribuit demaclării variantelor de martensită de călire, [125,126]. Întrucât aliajul 4 forjat conține o cantitate foarte redusă de martensită de călire, porțiunea curgerii inițiale este mult mai scurtă în comparație cu aliajul 3 forjat (la care atinge aproape 0,05%).

În Fig. 5.30 este descris comportamentul la tracțiune al aliajului 7 în stare forjată. Figura 5.30.a redă o zonă a casurii, unei probe ruptă la tracțiune, în care sunt surprinse un grup de plăci verticale de martensită, dispuse perpendicular pe suprafața de rupere. Fig.5.30.b. prezintă un detaliu al plăcilor de martensită la o

putere de mărire de 5900:1. Curba pseudoelastice de încărcare - descărcare la tracțiune, a aliajului 7 forjat este redată în Fig.5.30.c.

Într-o serie de studii anterioare s-a arătat că în cazul AMF pe bază de Cu există o puternică dependență între aspectul curbelor superelastice și istoria mecano-termică. Astfel, în cazul aliajului 7 forjat s-a stabilit că atât modelul de elasticitate, [127] cât și tipul superelasticității (simplă sau dublă), [128] pot fi modificate în urma tratamentelor termice. Mai mult chiar, prin cumularea efectelor tratamentelor termice [129,130] cu cele ale ciclării mecanice, [131,132] s-au putut obține reduceri importante ale histerezisului mecanic, [133].

O curbă superelastice, cu curgere dublă asemănătoare este prezentată în Fig.5.31.a, în cazul aliajului 10 forjat. În fotografiile incluse în Fig. 5.31 sunt redată; 1) un grup de plăci paralele de martensită de călire, conținute în planul casurii, Fig.5.31.b și 2) o zonă din centrul casurii redând aspectul intragranular al ruperii, [134].

Pe baza curbelor pseudoelastice de încărcare-descărcare la tracțiune s-au determinat gradul de recuperare a alungirii (ϵ_{rec}) și randamentul de înmagazinare a energiei, cu ajutorul relațiilor (1.1) și respectiv (1.2). Rezultatele, obținute pe baza unui algoritm folosit la AMF CuZnAl, [135], sunt ilustrate în tabelul 5.16. Din tabel se constată că aliajul 7 are cele mai mari valori atât pentru gradul de recuperare a alungirii cât și pentru randamentul de înmagazinare a energiei elastice.

Tabelul 5.16.

Parametrii de pseudoelasticitate determinați pe baza curbelor de încărcare-descărcare din Fig.5.28.-5.31, pentru probe forjate.

Parametrul de PSE	Aliajul			
	3	4	7	10
ϵ_{rec} (relația 1.1)	76,9	77,5	97,5	95,4
h (relația 1.2)	90,4	62,0	91,5	84,11

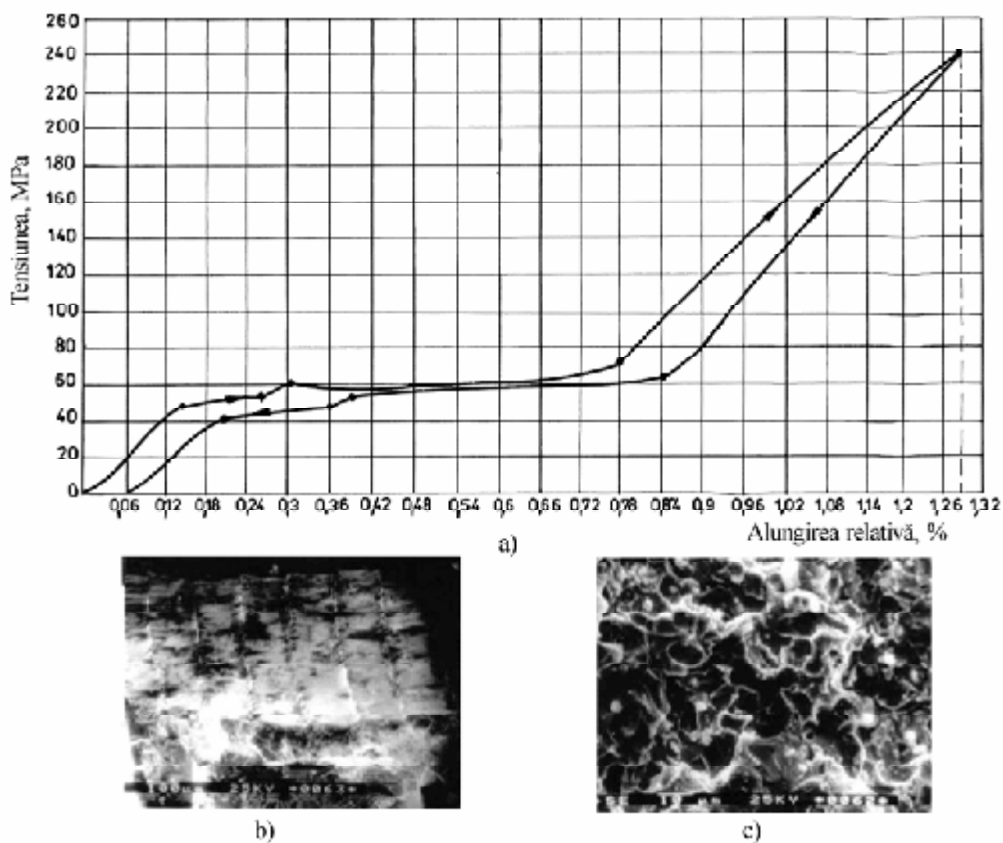


Fig. 5.31. Comportament la tracțiune a aliajului 10 forjat: a – curbă superelastă cu curgere dublă; b – grup de plăci de martensită, conținute în planul casurii; c – detaliu din centrul casurii relevând caracterul intergranular al ruperii.

Ținând cont de caracteristicile mecanice la rupere și de valorile parametrilor de PSE care au prezentat cele mai mari valori în cazul aliajului 7, acest aliaj a fost selectat pentru obținerea arcurilor elicoidale direct din topitură.

5.5. DETERMINAREA CAPACITĂȚII ARCURILOR ELICOIDALE, OBȚINUTE DIRECT DIN TOPITURĂ, DE A EFECTUA LUCRU MECANIC ȘI COMPORTAREA ACESTORA ÎN TIMPUL CICLURILOR TERMO-MECANICE SUB SARCINĂ CONSTANTĂ

Experimentele de determinare a capacității de a efectua lucru mecanic și de testare a comportării la educare s-au efectuat conform metodei descrise în capitolul 3.8, utilizând arcuri elicoidale, obținute direct din topitură, din aliajul 7, după tehnologia originală prezentată în capitolul 4.9.

Pornind de la randamentul relativ scăzut al AMF, [136] și de la rezultatele unor studii anterioare, de determinare a capacității de a produce lucru mecanic - efectuate pe probe lamelare supuse la încovoiere din aliajul 7, [137] sau dintr-un

AMF Cu-Zn-Al, [138] - s-a ajuns la concluzia că cel mai sugestiv mod de analiză a acestui fenomen se bazează pe curbele deplasare-temperatură, [139].

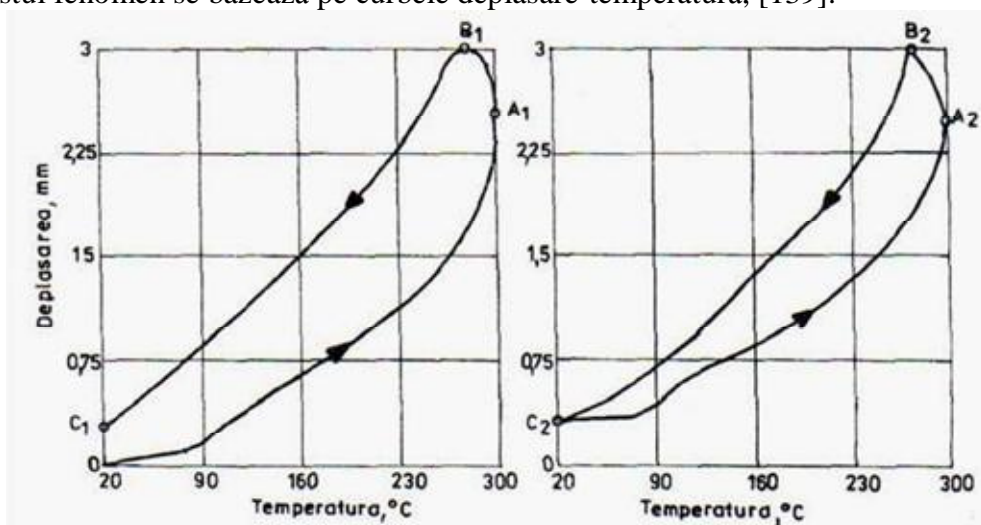


Fig. 5.32. Curbe deplasare-temperatură realizate prin solicitare sub sarcină constantă de 320g, a arcurilor elicoidale din aliajul 7: (a) primul ciclu; (b) al 50-lea ciclu.

În continuare se prezintă curbele de variație a alungirii arcurilor din aliajul 7, în funcție de temperatură, sub o sarcină constantă de 320g care comprimă arcul. Se constată că în timpul încălzirii arcul tinde să revină la forma necomprimată și ridică sarcina pe o distanță maximă de 3 mm. Curba deplasare temperatură din Fig. 5.32.a, corespunde primului ciclu de încălzire-răcire, temporizată. Se observă apariția în punctul C₁ a unei deformații remanente de cea. 0,3 mm, după prima răcire. Aspectul deosebit al curbelor din Fig.5.32, față de arcurile din sârmă poate fi justificat prin utilizarea probelor din arcuri cu memorie obținute direct din topitură, [92]. În plus se constată că pe porțiunea A1B1, când a început practic răcirea, deplasare continuă să crească, datorită inerției termice a arcului. Astfel pe porțiunea respectivă termocuplul - care este montat pe suprafața arcului - se răcește mai rapid sub efectul curentului de aer ventilat. După 50 de cicluri de încălzire-răcire cu aceeași temporizare se constată închiderea curbei deplasare-temperatură care păstrează totuși în C₂, o amnezie de aproximativ 0,33 mm reprezentând cea. 11% din deplasarea totală, Fig. 5.32.b.

La continuarea ciclării s-a constatat că aspectul curbei deplasare-temperatură din Fig.5.32.b nu suferă modificări esențiale nici după 5000 de cicluri. Așadar se poate afirma că arcul din aliajul 7, obținut direct din topitură cu o masă m=1,7g, poate dezvolta, în mod constant un lucru mecanic util materializat prin ridicarea unei sarcini de 320 g pe o distanță de 2,67 mm. Valoarea acestui lucru mecanic este de 8,4 mJ, ceea ce raportat la unitatea de masă de element activ rezultă 4,94 mJ/g. Această valoare este mult mai mare decât lucrul mecanic specific determinat pe lamele forjate din aliajul 7, supuse la încovoiere (1,89 mJ/g), [137].

5.6. CONCLUZII

În urma experimentelor de determinare a EMF cu revenire liberă la încovoiere s-a determinat compoziția cea mai favorabilă a aliajelor Cu-Al-Ni-Fe cu memoria formei pentru care gradul de recuperare a formei a fost mai mare de 96% în condițiile aplicării unor săgeți de încovoiere relativă ce pot atinge până la 95% din săgeata de rupere. Această compoziție este Cu - (12,25 -13,95)% Al - (3,22 - 4,28)% Ni - (0,009 - 0,61)% Fe.

Prin metoda variației rezistenței electrice cu temperatura s-a constatat că majorarea procentului de Al până la 14% atrage reducerea punctelor critice și că mărirea gradului de deformare plastică prin forjare determină creșterea punctelor critice.

Prin analiză dilatometrică s-a observat că probele turnate centrifugal în formă preîncălzită prezintă puncte critice mai mici decât probele turnate gravitațional sau forjate. Aceste probe prezintă o transformare premartensitică care se accentuează în urma ciclării termice. De aici rezultă că AMF obținute din elemente de puritate tehnică și care conțin între 12-12,5% Al au puncte critice mai mari cu cel puțin 50° C decât celelalte aliaje, încadrându-se în intervalul 224-430°C. Aceste temperaturi critice nu au putut fi coborâte sub limita minimă a intervalului de mai sus nici prin turnare centrifugală și nici prin ciclare termică.

Din punct de vedere al modificărilor microstructura le s-a constatat că forjarea mărește cantitatea de martensită de călire g_1' în condițiile diminuării cantității de fază γ_2 . În mod contrar g_1' scade considerabil deoarece γ_2 crește, la forjare, în timpul încălzirii, atunci când este cumulată scăderea nichelului sub 3,7% cu creșterea Al până aproape de 14%.

În ceea ce privește alierea cu 0,3 - 0,6% Fe se constată o scădere marcantă a granulației medii. Dacă alierea cu Fe este cumulată cu menținerea aluminiului între 12,5 și 13,5% (valoarea optimă de cea. 13% Al) se constată obținerea unei structuri formată în majoritate din martensită b_1' . Fierul prezintă o distribuție uniformă în microstructură cu creșteri ușoare pe defectele de împachetare ale martensitei.

Pe aliajul 3 cu compoziția Cu-13,67%Al - 4,28% Ni - 0,14% Fe la care nu s-a constatat creșterea punctelor critice în urma forjării s-a găsit o explicație pentru această comportare diferită prin intermediul analizării modificărilor structurale produse atât de ciclarea termică cât și de aplicarea unei tensiuni mecanice. În ambele cazuri s-a constatat apariția martensitei induse prin tensiunea b_1' , favorizată de densitățile mari de fază γ_2 ca urmare a unui efect al tensiunilor interne atribuite unor cauze de natură termică (dilatarea diferită a fazei γ_2) sau structurală (inducerea unor tensiuni în matricea din vecinătatea fazei γ_2). MIT formată în aliajul 3 devine stabilă atât în urma ciclării termice cât și a descărcării tensiunii mecanice aplicate. Compoziția optimă a AMF-urilor Cu-Al-Ni-Fe este Cu-(12.5-13,5)%Al-(3,7-4)%Ni și 0,3-0,6%Fe. Pentru coborârea punctelor critice se poate mări procentul de Al până aproape de 13,5%, se poate aplica turnarea centrifugală în formă executată cu model fuzibil, sau se poate aplica ciclarea termică.

În cazul aliajului Cu-13%Al-3,73%Ni-0,61%Fe, în urma forjării, s-a obținut cele mai mari valori atât pentru caracteristicile mecanice la rupere ($R_m=435\text{MPa}$; $A=2,6\%$) cât și pentru parametrii de pseudoelasticitate ($\epsilon_{rec}=97,5\%$ și $\eta=91,5\%$). Rezultatele semnalate au fost puse în concordanță cu efectul de finisare a granulației medii atât ca urmare a alierii cu Fe cât și datorită deformării plastice la cald. Aliajul și-a dovedit eficacitatea și în ceea ce privește capacitatea de educare și de producere de lucru mecanic sub formă de arcuri elicoidale, cu masa de 1,7 g, obținute direct din topitură. Aceste arcuri au fost educate la comprimare prin cicluri termice sub sarcină constantă, dezvoltând după 50 de cicluri o cursă stabilizată de 2,67 mm și un lucru mecanic specific de 4,94 mJ/g.

Metodele de investigație experimentale și rezultatele experimentale prezentate în spațiul acordat ultimilor trei capitole din această lucrare au menirea de a fi o modestă contribuție la aprofundarea cunoașterii aliajelor cu memoria formei din sistemul Cu-Al.

BIBLIOGRAFIE

1. I.Lieberman, D. S. , Schmerling, M. A. și Karz , R. W. - "Feroelastic" Memory and Mechanical Properties in Gold-Cadmium, în "Shape Memory Effects in Alloys" editată de Perkins, J., Plenum Press, New-York - London, 1975, pag. 203 - 241.
2. Wayman, CM. și Duering, T. W. - An Introduction to Martensite and Shape Memory, în Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, editată de Duering, T.W., Melton, K.N., Stockel, D. și Wayman, CM., Butterworth - Heineman, 1990, pag. 3 - 20.
3. Rodriguez, C. și Brown, L.C - The Mechanical Properties of SME Alloys, în "Shape Memory Effects in Alloys", editată de Perkins, J., Plenum Press, New-York - London, 1975, pag. 29-58.
4. Dubois.B. - Les aciers à memoire de forme espoir au realite.Traitment Thermique, 234, 1990, pag. 27-34.
5. Kajiwara, S. și Kikuchi.T. - Shape Memory Effect and Related Transformation Behaviour in Fe-Ni-C Alloys, Acta Metallurgica 38, 1990, pag. 847 - 855.
6. Kokorin, V.V.,Gunko, L.P. și Shevchenko, CM.- Martensitic Transformation in Ausaged Fe-Co Based Alloys, Scripta Metallurgica et Materialia 280, 1993, pag. 41-46.
7. Koval, Yu.N. și Monastyrsky, G.E, - Reversible Martensite Transformation and Shape Memory Effect in Fe-Ni-Nb Alloys, Scripta Metall. mater.28, 1993, pag. 41-46.
8. Fremand, M., și Miyazaki, S., Shape Memory Alloys, International Centre for Mechanical Sciences, SpringerWien New York, 1996.
9. Van Humbeeck, J. - Les alliages à memoire de forme: le phenome, les materiaux, les proprietes et les applications, Trăit. Them. 234, 1990, 20-21.
10. Duering, T.W. și Zadno, R. - An Engineer's Perspective of Pseudoelasticity, în Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, editată de Duering, T.W., Melton, K.N., Stockel, D. și Wayman, CM., Butterworth - Heineman, 1990, pag. 369-393
11. Reed-Hill, E.E. - Deformation Twinning and Martensite Reactions in "Physical Metallurgy Principies", 2 nd Edition, Brooks/Cole Engineering Division, California, 1973, pag. 611 -660.
12. Bujoreanu, L.G., Stanciu, S. și Dia, V. - Comportament elastic a unui aliaj Cu-AI-Ni cu memoria formei, Metalurgia, 46, 1994, nr.9, pag. 12-17.
13. Bujoreanu, L.G., Stanciu, S. și Dia, V. - Efectul vitezei de deformare asupra pseudoelasticității de transformare la aliajele cu memoria formei, în Metalurgia 46. 1994, nr,10, pag. 38-46.
14. Bujoreanu, L.G., Stanciu, S. și Dia, V. -Curbe de rupere și bucle superelastice la tracțiune caracteristice unor aliaje cu memoria formei pe bază de cupru, în volumul Ingineria materialelor și tehnologii neconvenționale, Simpozionul științific TEHNOMUS, Ediția a-VIII-a 26-27 mai, 1995, Universitatea "Ștefan cel Mare" Suceava, pag. 101-109.
15. Wield, D.V. and Gillan, E. - Deformation Behaviour of Cu-Zn-Si Alloys Close to their Martensitic Transformation Temperature, Acta metall.25, 1977, 725-733.
16. Patoor, E., Berveiller, M., Technologie des alliages à memoire de forme, Comportament mecanique et mise en oeuvre, Hermes, Paris, 1994
17. Sugimoto, K., Nakamura, Y. și Delacy*, L, Pseudoelastic Behaviour of Coil Spring made of a High-Damping Cu-Zn-AI Alloy, Journal de Physique, C₅, suppl. nr.10, Tom 42, 1981,pag. 1019-1024.
18. Schuman, H., Metalurgie Fizică, Editura tehnică, București, 1962.
19. Morin, M., Guenin, G., and Gabin, P.F., Internai Friction Measurement Related to the Two Way Memory Effect in Cu-Zn-AI Alloy Exhibiting

Thermoelastic Martensitic Transformation, C5, Suppl. Nr.10, Tom 42, 1981, pag. 1013-1018.

20. Suzana Gâdea, Măria Petrescu, Metalurgie Fizică și Studiul Metalelor, E.D.P.București, 1988.

21. Sinha, A.K. - Ferrous Physical Metallurgy, Butterworth, 1989.

22. Dunne, D.P. and Bowles, J.S., Measurement of the Shape Strain for the (225) and (259) Martensitic Transformations, Acta metall., voi 17, 1969, pag.201-212.

23. Crocker, A.G., Twinned Martensite, Acta metall, voi. 10, 1962, pag. 113-121.

24. Keating, D.T. and Goland, A.N., Atomic Displacements in Iron Martensite, Acta metall., voi 15, 1967, pag. 1805-1814.

25. Dash, S., and Brown, N., Nucleation and Growth of Martensite în Fe-32,3% Ni Alloy, Acta metall., voi 14, 1966, pag. 595-603.

26. Ghilarducci de Salva, A., and Ahlers, M., Anelastic Effects in Single Crystals of {3-Cu-Zn and p-Cu-Zn-Al Alloys, Journal de Physique, Colloque C₅, supplement au nr.10, Tome42, 1981, pag. 1001-1005.

27. Otsuka, k., Ohba, T., Tokonami, M., and Wayman, C.H., New Description of Long Period Stacking Order Structures of Martensites in (3 - Phase Alloys, Scripta metall. et mater., 29, 1993, no. 10, pag. 1359-1364.

28. Swann, P.R. and Warlimont, H., The Electron - Metallography and Crystallography of Copper-Alluminium Martensites, Acta Metall., voi. 11, 1963, pag. 511-527.

29. Kennon, N.F. and Dunne, D.P. Shape Strains Associated With Thermally-Induced and Stress-Induced Martensites in a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy, Acta metall., nr.30, 1982, pag.429-435.

30. Letters to the Editor, Comments on "Remarks on the Structure of Martensites in Cu-Al alloys", Acta metall., voi. 15, 1967, pag. 1887-1889.

31. Duggin, M.J. Further Studies of Martensitic Transformations in Gold-Copper-Zinc and Copper-Aluminium-Nickel Alloys., Acta metall., voi. 14, 1966, pag. 123-129.

32. Moris, D.P. and Morris J.G., A Crystallographic and Magnetic Study of Au-Mn Alloys in the Equiatomic Region, Acta metall., voi.26, 1978, pag. 547-555.

33. Exner, V. and Schumacher, V., (editori), Advanced Materials and Processes, Informationsgesellschaft Verlag, 1990, ISBN 3-88355-161.8.

34. Otsuka, K., Wayman, CM., Nakai, K., Sakamoto, H. and Shimizu, K., Superelasticity Effects and Stress-Induced Martensitic Transformation in Cu-Al-Ni Alloys, Acta metall.,24, 1976,pag.207-226.

35. Otsuka, K., Sakamoto, H. and Shimizu, K., Successive Stress-Induced Martensitic Transformations and Associated Transformation Pseudoelasticity in Cu-Al-Ni Alloys, Acta metall., nr.27, 1979, pag. 585-601.

36. Zhu, Wei-Juang, Chen, Wei-Ye and Hsu, T.Y., Group Theory and Crystallography of the Martensitic Transformation in a Cu-26,71Zn-4,15Al Shape Memory Alloys, Acta metall., 33, Anglia, 1985, pag.2075-2082.

37. Adachi, K., Perkins, I. and Wayman, CM., Type II Twins in Self-Accommodating Martensite Plate Variants in a Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy, Acta metall, 34, 1986, pag. 2471-2476.

38. Saburi, T. and Wayman, CM., The Shape Memory Mechanism and Related Phenomena in Ag-45at.%Cd, Acta metall., 28, 1980, pag. 1-5.

39. Saburi, T., Wayman, C.M., Takata, K. and Nenno, S., The Shape Memory Mechanism in 18R Martensitic Alloys, Acta metall., 28, 1980, pag. 15-20.

40. Huang Yuan-Ti and Ho Ming-Ko - A Study of Preferred Orientation of

Martensite and Shape Change During Phase Transformation in Cu-Al-Ni-Mn, *Acta metall.*, 40, 1992, pag. 495-499.

41. S. Stanciu, and L. G. Bujoreanu, *Formation of b_1' stress-induced martensite in the presence of γ phase in a Cu-Al-Ni-Mn-Fe shape memory alloy*, *Materials Science and Engineering A*, pp. 481-482, pp. 494-499, 2008, ISSN 0921-5093, *FACTOR DE IMPACT pe 2006: 1,49*

42. Shimizu, K., and Otsuka, K. *Optical and Electron Microscope Observations of Transformation and Deformation Characteristics in Cu-Al-Ni Marmem Alloys*, *Shape Memory Effects in Alloys*, J.Perkins (editor), Plenum Press, 1975, pag. 59-87.

43. Kittel, C. - *Introducere în fizica corpului solid*, Editura Tehnică, București, 1972.

44. Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., Craus, L.M. și Dia, V., *Studiul unui AMF experimental, de tip Cu-Zn-Al. Analiza metalografică optică și difractometrică a efectelor produse de tratamentul termic primar (I)*, *Metalurgia* 48, 1996, nr. 8-9, pag. 84-91.

45. Shoeder, T.A. and Wayman, CM. - *Martensite - to Martensite Transformation in Cu-Zn Alloys*, *Acta metall.*, 26, 1978, pag. 1745-1757.

46. Otsuka, K., Sakamoto, H. and Shimizu, K. - *Direct Observation of Martensite Transformation Between Martensites in - Shape Memory Effects in Alloys*, Plenum Press, New York and London, 1975, pag.327-340.

47. Mendelson, S. - *Mechanisms for Martensite Formation and Shape Memory Effect*, in *Shape Memory Effects in Alloys*, Plenum Press, New York and London, 1975, pag. 487-502.

48. Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., *Materiale cu memoria formei - Metode practice de analiză*, Editura Cermi, 1998, ISBN 973-9378-28-5.

49. Stanciu S., *Cercetări privind influența unor factori metalurgici asupra proprietăților aliajelor cu memoria formei pe bază de cupru*, Teză de doctorat, Univerisitatea Tehnică Iași 1998

50. Okamoto, K., Ichinose, S., Morii, K., Otsuka, K. and Shimizu, K., *Crystallography of $\beta_1' \rightarrow \gamma_1'$ Stress - Induced Martensitic Transformations in a Cu-Al-Ni Alloy*, *Acta metall.*, 34, 1986, pag.2065-2073.

51. Călugăru, G., Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., Hopulele, I., Căliman, R., Turcu, O.L. și Apachiței, I.: *Memoria formei. Fenomene și aplicații în știința materialelor*, Editura "Plumb" Bacău, 1995.

52. Kudoh, Y., Tokonami, M., Miyazaki, S., Otsuka, K. - *Crystal Structure of the Martensite in Ti-49,2%at.Ni Alloy Analysed by the Single Crystal X-Ray Diffraction Method*. *Acta Metallurgica* 33, 1985, pag. 2049-2056.

53. Melton, K.N. - *Ni-Ti Based Shape Memory Alloys*, in *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, editată de Duering, T.W. Melton, K.N., Stockel, D. și Wayman, CM. Butterworth-Heineman, 1990, pag. 21-45.

54. Melton, K.Nj., Mercier, O. - *Fatigue of NiTi Thermoelastic Martensitics*, *Acta metall.*, 27, 1979, pag. 137-144.

55. Ienciu, M., Moldovan, P. ș.a. - *Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1982.

56. Moldovan, P., Panait.N., Mărginean, St., *Bazele Tratării Topiturilor Metalice Neferoase*, Editura Intact, București, 1998.

57. Melton, K.N., Mercier, O. - The Mechanical Properties of Ni-Ti Based Shape Memory Alloys. *Acta metall.* 29, 1981, pag. 393-398
58. Mercier, O., Melton, K.N., De Preville, Y., Low Frequency Internal Friction, Peaks Associate) with the Martensitic Phase Transformation of NiTi, *Acta metall.* 27, 1979, pag. 1467-1475.
59. Șontea, S., Vlădoi, M., Zaharia, N., *Metale și aliaje neferoase de turnătorie, Scrisul românesc, Craiova, 1981.*
60. Guenin, G., *Memoire de forme et alliages cuivreux, Traitement thermique, 234, 1990, pag. 21-26.*
61. Wu, H., *Cij-Based Shape Memory Alloys, în Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, editată de Duering, T.W., Melton, E.N., Stockel, D., și Wayman, CM., Butterworth - Heineman, 1990, pag. 69-88.*
62. Kato, H, Dutkiewicz, J. and Miura, S. - Superelasticity and Shape Memory Effect in Cu-23at.%Al-7at.%Mn Alloy Single Crystals, *Acta metall. mater.*, 42, 1994, pag. 1359-1365.
63. Eucken, S. (editor): *Progress in Shape Memory Alloys, D.G.M. Informationsgesellschaft, Verlag, 1992, ISBN 3-88355-178-3.*
64. Contardo, L, Guenin, G. - Training and Two - Way Memory Effect in Cu-Zn-Al Alloy. *Acta Metallurgica*, 38, 1990, pag. 1267-1272.
65. Patoor, E., Eberhardt, A., Berveiller, M. - Potentiel pseudoelastique et plasticite de transformation martensique dans ies mono - et polycristaux metaliques. *Acta metall.* 35, 1987, pag. 2779-2789.
66. Adachi, K., Perkins, I., Wayman, CM. - Type II Twins in Self-Acomodating Martensite Plate Variants in a Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy. *Acta metall.* 24, 1986, pag. 2471-2485.
67. Pyoung-Kil Yoo, Gwang-Soo and Hyo-Youl Park, Some Quaternary Cu-Zn-Al-Ni Shape Memory Alloys for Ms Bellow Room Temperature, *Scripta metall. et mater.*, voi.31, nr.12, 1994, pag. 1635-1637.
68. Ienciu, M., Chircă, D., Moldovan, P., Cristea, L., Ciucă, I. - Cercetări experimentale asupra aliajelor cu efect de memoria formei. *Metalurgia* 37, 1985, 538-536.
69. Ichinose, S., Funatsu, Y., Otsuka, K. - Type II Deformation Twinning in Martensite in a Cu-Al-Ni Alloy. *Acta metall.* 33, 1985, 1613-1620.
70. Xu, H., Roy, S.N., Kim, K.N., Ninz, B., Mülle.l., - The Thermomechanical Behaviour of Cu-Al-Ni Single Crystals with Shape Memory, in "Advanced Materials and Processes Euromat 89" (editor E. Hornbogen), pag. 1357-1362.
71. Kajiwar, S. and Kikuchi, T. - Dislocatio Structures Produced by reversed Martensitic Transformation in a Cu-Zn Alloys. *Acta metall.*, 36, 1982, pag. 589-598.
72. Pelegrina, I.L., Chandrasekaran, M., Andrade, M.S. - On the Structural Implication of Same Weak Reflections in [100] Zone Electron Diffraction Pattens from Cu-Zn-Al Martensite. *Acta metall.* 36, 1988, pag. 1111-1115.
73. De Jonghe, W., De Batist, R., Delaey, L, De Bonte, M. - Internal Friction Measurements on Copper - Zinc Based Martensite, în " Shape Memory Effects in Alloys" - editată de Jeff Perkins. Plenum Press, New York - London, 1975.
74. Plowman, A.M. - L'optimisation des Performances du filtre, *Foundry Practice*, 12, 1986, pag. 8-11.
75. Villars, P., Prince, A. and Okamoto, H., - *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams Vol.3, ASM International, 1995, pag. 3297-3317.*
76. Eckerlin, P., Kandler, H.- *Landolt Bornstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, voi.6, Structure Data of*

Elements and Intermetallic Phases, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1971, pag. 227-230.

77. Pearson, W.B., A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol.4, (Raynor, G.V., editor), International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy, pag. 327-343.

78. Sugimoto, K., Kamei, K., Nakaniwa, M., - Cu-Al-Ni-Mn: A New Shape Memory Alloy for High Temperature Applications - în Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, editată de puering T.W., Melton, E.N., Stockel, D și Wayman, C.M., Butterworth - Heineman, 1990, pag. 121-128.

79. Bujoreanu, L.G., Tehnologie și utilaje de obținere a unor aliaje cu memoria formei, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică Iași, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, 1997.

80. Miyazaki, S., Igo, I., Otsuka, K. - Effect of Thermal Cycling on the Transformation Temperature of Ti-Ni Alloys. Acta Metallurgica, 34, 1986, pag. 2045-2051.

81. Crăciunescu, C.M., Cercetări asupra aliajelor de cupru cu efect de memorie a formei, Teză de doctorat, Universitatea "Politehnica" Timișoara, Facultatea de Mecanică, 1996.

82. Eucken, S., Shape Memory Effect in Alloys Produced by Meltspinning, în Progress in Shape Memory Alloys, Eucken S. (editor), D.G.N. Informationsgesellschaft, Verlag, 1992, pag. 239-275.

83. Scarsbrook, G., Stobbs, W.M., - The Martensitic Transformation Behaviour an Stabilisation of Rapidly Quenched Cu-Zn-Al-Ribbons. Acta metall., 35, 1987, pag. 47-56.

84. Matsumoto, O., Miyazaki, S., Otsuka, K., Tamura, H. - Crystallography of Martensitic Transformation in Ti-Ni Single Crystals, Acta metall., 35, 1987, pag. 2137-2144.

85. Miyazaki, S., Wayman, C.M., The R-Phase Transition and Associated Shape Memory Characteristics in Ti-Ni Single Crystals. Acta metall., 36, 1988, pag. 181-192.

86. Michal, G.M., Moine, P., Sinclair, R. Characterization of the Lattice Displacement Waves in Premartensitic TiNi. Acta metall., 30, 1982, pag. 125-138.

87. Moine, P., Michal, G.M., Sinclair, R. A Morphological Study of "Premartensitic" Effects in TiNi. Acta metall., 30, 1982, pag. 109-123.

88. Miyazaki, S., Igo, I., Otsuka, K., Effect of Thermal Cycling on the Transformation Temperatures of Ti-Ni Alloys, Acta metall, 34, 1986, pag. 2045-2051.

89. Torra, V., Tachoire, M., Apport de l'analyse thermique à l'etude des alliages à memoire de forme, Traitement thermique, 234, 1990, pag. 35-42.

90. Xu, H., Muller, I., Three Different Ways to Influence the Hysteresis in Shape Memory alloys, în "Advanced Materials and Processes, Euromat 89" (editor E. Mornbogen), pag. 1363-1368.

91. Perkins, J., Edwards, G.R., Such, C.R., Johnson, J.M., Allen, R.R., Thermomechanical Characteristics of Alloys Exhibiting Martensitic Thermoelasticity, în Shape Memory Effects in Alloys, editată de Jeff Perkins, Plenum Press New York-London, 1975, pag. 273-304.

92. Van Moorleghem, W. și Otte, D., The Use of Shape Memory Alloys for Fire Protection în Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Duering, T.W., Melton, K.N., Stockel, D. și Wayman, C.M., Butterworth - Heineman, London-Boston-Singapore-Toronto-Wellington, 1990, pag. 295.

93. Todoroki, T.: Shape Memory Sensor and Actuator for Air Conditioners în Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Duering, T.W., Melton, K.N., Stockel, D. și

Wayman, CM., Butterworth - Heinemann, London-Boston-Singapore-Toronto-Wellington, 1990, pag. 315.

94. Weynant, E. și Barreau, G.: Nouvelles applications industrielles d'alliages à mémoire de forme (Cu-Zn-Al), *Traitement therm.* 234, 1990, pag. 57.

95. Goldstein, D. și Wiener, A., Shape Memory Arming Device, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Duering, T.W., Melton, K.N., Stockel, D. și Wayman, CM., Butterworth - Heinemann, London-Boston-Singapore-Toronto-Wellington, 1990, pag. 356.

96. Hodgston, D.B., Using Shape Memory for Proportional Control, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Duering, T.W., Melton, K.N., Stockel, D. și Wayman, CM., Butterworth - Heinemann, London-Boston-Singapore-Toronto-Wellington, 1990, pag. 362.

97. Escher, K. and Hornbogen, E., Robot Grippers - An Application of Two Way Shape Memory, *Progress in Shape Memory Alloys*, Eucken, S., DGM Informationsgesellschaft, Verlag, Bachum, 1992, pag. 301.

98. Furuya, Y. și Shimada, H., Shape Memory Actuators for Robotic Applications *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Duering, T.W., Melton, K.N., Stockel, D. și Wayman, CM., Butterworth - Heinemann, London-Boston-Singapore-Toronto-Wellington, 1990, pag. 338.

99. Harison, J.D. and Hodgson, D.E., Use of Ti-Ni in Mechanical and Electrical Connectors, în Perkins, J, *Shape Memory Effects in Alloys*, Plenum Press, New York and London, 1975, pag. 517-523.

100. Cydzik, E., The Design of Electrical Interconnection Systems with Shape Memory Alloys, în Perkins, J, *Shape Memory Effects in Alloys*, Plenum Press, New York and London, 1975, pag. 149-157.

101. Iwanaga, H., Tobushi, H., and Ito, H., Basic Research on Output Power Characteristics of a Shape Memory Alloy Heat Engine, *JSME International Journal*, 31, 1988, pag. 634.

102. Tobushi, H., Iwanaga, H., Ohasi, Y., Inaba, H., Kawaguchi, M. și Saida, H., Cyclic Characteristics of the Shape Memory Effect in Ti-Ni Alloy Wires and Helical Springs, *JSME International Journal*, 33, 1990, pag. 256.

103. Sachdeva, R. și Miyazaki, S., Superelastic Ni-Ti Alloys in Orthodontics în *Engineering aspects of Shape Memory Alloys*, Duering, T.W., Melton, K.N., Stockel, D. și Wayman, CM., Butterworth - Heinemann, London-Boston-Singapore-Toronto-Wellington, 1990, pag. 452.

104. Atanasiu, C., Cânta, Tr., Caracostea, A., Crudu, I., Drăgan, I., Giriadă, C., Herbaniuc, D., Lașcu-Simion, N., Leon, D., Mocanu, D.R., Pâlfalvy, A., Palihovici, Val., Prexl, R., Răduceanu, D., Teodorescu, St.M., *Încercarea Materialelor Vol.1*, Editura Tehnică, București, 1982.

105. Sato, A, Chishima, E., Soma, K., and Mori, T., Shape Memory Effect in γ - ϵ Transformation in Fe-30Mn-1Si Alloy Single Crystals, *Acta metall.*, 30, 1982, pag. 1177.

106. Stanciu, S-, Bujoreanu, L.G., Călugăru, G. și Dia, V., - Cercetări experimentale privind obținerea aliajelor Cu-Al-Ni-Fe-Sn cu efect de memoria formei, *Metalurgia* 46, 1994, nr.1-12, pag.5-8.

107. Van Humbeck, J., Stalmans, R., Chandrasekaran, M. and Delaey, L.: On the Stability of the Shape Memory Alloys, in *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, editată de Duering, T.W.; Melton, K.N.; Stockel, D. și Wayman, CM. Butterworth-Heinemann, London-Boston-Singapore-Sydney-Toronto-Wellington, 1990, ISBN 0-750-

61009-3, pag. 96-105.

108. Yi Zhang and Erhard Habogen, - Experimental Methods for the Analysis of Transformations Cycles in Shape Memory Alloys, in Progress in Shape Memory Alloys, Munchen, 1992, pag. 63-77.

108. Stanciu, S., Bujoreanu, L.G., Călugăru, G., - Analysis of the Variation of Electrical Resistance During the Martensitic Transformation in Cu-Based Shape Memory Alloys, în Buletinul Institutului Politehnic Iași, Tomul XL (XLIV), Fax. 1-2, voi I, secția IX Știința și Ingineria Materialelor, 1994, pag. 165-172.

109. Lindquist P.G. and CM. Wayman; Shape Memory and Transformation Behaviour of Martensitic Ti-Pd-Ni and Ti-Pt-Ni Alloys în Engineering aspects of Shape Memory Alloys, Duering, T.W., Melton, K.N., Stockel, D. și Wayman, CM., Butterworth -Heineman, London-Boston-Singapore-Toronto-Wellington, 1990, pag.58.

110. Klug, H.P. and Alexander, L.E., X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, J.W. & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1974.

111. Bojin, D. și Vasiliu, F., Microscopia electronică, Ed. Științifică și Enciclopedică București, 1986.

112. Stanciu, S., Bujoreanu, L.G., - Aliaj Cu-Al-Ni-Fe-Sn cu memoria formei și procedeu de obținere a acestui aliaj, Brevet de invenție, Nr.11855 B₁, BOPI nr.2, 1997.

113. Stanciu, S., Bujoreanu, L.G., Călugăru, G. și Dia, V., - Cercetări experimentale privind elaborarea și comportamentul de memoria formei ale unei alame aliate, Simpozionul științific TEHNOMUS, Ediția a - VIII-a, 26-27 mai, 1995, Universitatea "Ștefan cel Mare" Suceava, volumul Ingineria materialelor și tehnologii neconvenționale, pag. 85-91.

116. Stanciu, S., Bujoreanu, L.G., Călugării, G., and Andrei, E., Experiments for Obtaining Some Elements from a Cu-Al-Ni Memory Alloy, by Means of Castings în Bul.Inst.Polit. Iași, t. XLII (XLVI), f. 3-4, 1996, pag. 421-425.

117. Bujoreanu, L.G., Craus, L.M., and Stanciu, S., - Heat treatment Effects in a Shape Memory Cu-Zn-Al Experimental Alloy: II - Phasic Structures and Shape Memory Effect, în volumul II, Tehnologii de deformare plastică la rece, Conferința internațională de comunicări științifice "Tehnologii moderne în construcția de mașini TMCM'96", Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, 24-25 mai, 1996, pag. 178-186.

118. Bujoreanu, L.G., Craus, L.M., Rusu, I., Stanciu, S., and Sutiman, D., On the β_2 to α -phase transformation in a Cu-Zn-Al - based shape memory alloy, Journal of Alloys and Compounds, 278, 1998, pag.190-193.

119. Stanciu, S., Bujoreanu, L.G., și Călugăru, G. și Vasiliu, D., Dependența curbelor R-T de tehnologia de prelucrare a unui aliaj cu memoria formei Cu-Al-Ni-Fe, Metalurgia, nr 9-10, (1998), 59-64.

120. Otsuka, K., Introduction to the R-Phase Transition în Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Duering, T.W., Melton, K.N. Stockel, D. și Wayman, CM. Butterworth - Heineman, London-Boston-Singapore-Toronto-Wellington, 1990, pag.36-45.

121. Stanciu, S., Bujoreanu, L.G., Craus, M.L., Dia, V., și Răileanu, D., Cercetări experimentale privind efectul deformării plastice asupra martensitei y' din aliajele cu memoria formei, Metalurgia, 50(7), 27-30 (1998).

122. Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., Craus, M.L. and Susan, M., Annealing Effects in an Experimental Cu₇₃Zn₄Al₁₃ Shape Memory Alloy, III. A X-ray Diffraction Study of Phasic Structure, Institutul Politehnic Iași, tXLII(XLVI), f.3-4, 1996,

pag.287-290.

123. Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., Craus, M.L. și Dia, V., Studiul unui AMF experimental de tip Cu-Zn-Al. Analiza metalografică optică, difractometrică și la tracțiune a efectelor produse de tratamentul termic secundar (II), *Metalurgia* 49 (1997), nr.1, pag. 99-

124. Bujoreanu, L.G., Craus, M.L. Stanciu, S. and Dia, V., Tempering Effects in a Shape Memory Alloyed Experimental Brass, *Metalurgia (English version) Voi.2*, (1997), no.1, pag.5-10.

125. Stanciu, S., Bujoreanu, L.G. și Dia, V., - Metallographic Study of the Influence of Chemical Composition on the Structure of Shape Memory Bronzes, *Buletinul Institutului Politehnic Iași*, t. XL(XLIV), f.1-2, 1994, pag. 157-164.

126. Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., Dima, A., and Moldoveanu, V., - Annealing Effects in an Experimental Cu₇₃Zn₁₄Al₃ Shape Memory Alloy II A Metallographic Study of Phasic Structure, *Bulet inul Institutului Politehnic Iași*, t. XLII(XLVI), f.3-4, 1996, pag.281-286.

127. Bujoreanu, L.G.; Stanciu, S. și Dia, V., Formarea maclelor de tip II în aliajele pseudoelastice, tip Cu-Al-Ni, cu memoria formei, *Metalurgia* 47, 1995, pag. 87-93.

128. Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., Dia, V., and Mariana Pruteanu Annealing Effects in an Experimental Cu₇₃Zn₁₄Al₃ Shape Memory Alloy. I Variation of Tensile Behaviour and Pseudoelasticity Parameters, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*, Tomul XLII (XLVI), Fasc. 3-4, 1996, secția IX, Știința și Ingineria Materialelor, pag. 277-280.

129. Bujoreanu, L.G.; Craus, L.M.; Stanciu, S. and Apachiței, I. - Dependence of Young Modulus on the Heat Treatment Applied to a Shape Memory Alloyed Experimental Brass. In ABSTRACTS, 15th Central Conference of the Condensed Matter Division, European Physical Society, Beveno-Stresa, Lago Maggiore, Italy, April, 22-25, 1996, volume 20A, pag. 222.

130. Dia, V.; Bujoreanu, L.G. și Stanciu, S. - Pseudoelasticitate de transformare și de maclare într-un aliaj cu memoria formei de tip Cu-Al-Ni (Transformational and Twinning Pseudoelasticity in a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy), *Cercetări metalurgice și de noi materiale (Metallurgy and New Materials Researches)*, voi. III, 1995, nr.1, pag. 47-54.

131. Bujoreanu, L.G.; Stanciu, S.; Hopulele, I. and Dia, V. - The Balance Between Thermal Expansion and Shape Memory Effect in a Tensioned Cu-Al-Ni - Type Alloy, Subjected to Constrained Recovery. In METAL '96, 5th International Metallurgical Symposium, 14-16 April, 1996, Ostrava, Czech Republic, pag.152-158.

132. Bujoreanu, L.G.; Stanciu, S. și Rotam, T.- Training by Pseudoelastic Cycling of a Shape Memory Alloyed Experimental Brass- II. Heat Treatment Effects, *Buletinul Institutului Politehnic Iași*, t.XL(XLIV), f.1-2, 1994, pag 90-95.

133. Bujoreanu, L.G.; Stanciu, S. și Hopulele, I.- Training by Pseudoelastic Cycling of a Shape Memory Alloyed Experimental Brass- I. Stress Effects, *Buletinul Institutului Politehnic Iași*, t.XL(XLIV), f.1-2, 1994, pag 90-95.

134. Bujoreanu, L.G.; Stanciu, S. și Dia, V. - Stabilizare și comportament termomecanic ciclic, la un aliaj cu memoria formei, de tip Cu-Al-Ni, *Metalurgia* 46 (1994), nr.10, pag.47-50.

135. Bujoreanu, L.G.; Stanciu, S. și Dia, V., Analiza buclelor de pseudomaclare obținute prin ciclare mecanică a unor aliaje cu memoria formei, *Simpozionul Științific Tehnomus*, ediția a VII-a, 26-27 mai, 1995 Universitatea "Ștefan cel Mare" Suceava, volumul Ingineria materialelor și tehnologii neconvenționale, pag. 92-100.

136. Bujoreanu, L.G.; Dima, A. and Stanciu, S. - Double Yield Superelastic

Curve and Crystallographic Mechanism of Stress-Induced Martensitic Deformations in an Experimental Cu-Al-Ni-Fe Shape Memory Alloy. In TSTM-2, Optimum Technologies, Technologic System and Materials in the Machine Building Field, Romanian Academy Branch of Iași, Bacău, 1996, ISSN 1224-7499, pag. 168-176.

137. Bujoreanu, L.G.; Stanciu, S.; Păduraru, C; Teofan, L. și Dia, V. – Dependența parametrilor de pseudoelasticitate din istoria mecanică și termică a unei alame experimentale cu memoria formei. în *Metalurgia* 48 (1996), ISSN 0461-9579, nr. 8-9, pag. 59-66.

138. Bujoreanu, L.G. și Stanciu, S. - Utilizarea efectului de memoria formei la construcția motoarelor termice , Sesiunea de comunicări tehnico-științifice " Noutăți în domeniul tehnologiilor și aliajelor pentru prelucrarea la cald a metalelor", Vol.IV, Știința materialelor, Brașov, 29-30 aprilie, 1993, pag. 113-120.

139. Stanciu, S.; Bujoreanu, L.G.; Călugăru, G. and Dia, V.- Analysis of the Capacity to Produce Work in Shape Memory Alloys, în *Metal '96*, 5th International Metallurgical Symposium, 14-16 April, 1996, Ostrava, Czech Republic, pag.159-163.

140. Bujoreanu, L.G.; Stanciu, S. și Stoica, M. - Analysis of the Shape Memory Behaviour for a Cu-Zn-Al Experimental Alloy, *Bul. Inst. Polit. Iași*, t. XL(XLIV), f.1-2, Știința și ingineria materialelor, pag. 74-82.

141. Bulancea, V., Bujoreanu L.G., Dima, A., Stanciu, S., Moldoveanu, V. și Temneanu, M., Metodă pentru producerea și educarea activatorilor electrici dintr-un aliaj Cu-Zn-Al, cu memoria formei. (Method for Producing and Training Electrical Actuators from an Experimental Cu-Zn-Al, Shape Memory Alloy, *Cercetări Metalurgice și de noi Materiale (Metallurgy and New Materials Researches)* vol.5 (1997), nr.4, pag. 12-24.

142. Bujoreanu, L.G., *Materiale Inteligente* Editura Junimea, Iași 2002 ISBN 973 37 07 35x

143. S.Stanciu,L.G.Bujoreanu,N.Cimpoesu,M.N.Lohan,Method for insitu observation of stress-induced martensite formation and evolution in shape memory alloys,*Buletinul Institutului Politehnic Iasi,TomulLIV(LVIII),Fascicula 1,Secțiunea Construcții de Mașini,2008,357-362.*

144. Meng X. L., Cai W., Zheng Y. F., Zhao L. C., Phase transformation and precipitation in aged Ti–Ni–Hf high-temperature shape memory alloys; *Materials Science and Engineering: A*, Volumes 438-440, 25 November 2006, Pages 666-670

145. Sia Nemat-Nasser , Jeom Yong Choi Strain rate dependence of deformation mechanisms in a Ni–Ti–Cr shape memory alloy , *Acta Materialia*, Volume 53, Issue 2, 10 January 2005, Pages 449-454

146. Xiang-Ming He, Long-Zhi Zhao, Shu-Fang Zhang, Shu-Wang Duo, Rong-Fa Zhang) Study of the thermal physical properties of Ti₄₇Ni₄₄Nb₉ wide hysteresis shape memory alloy, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 441, Issues 1-2, 15 December 2006, Pages 167-169

147. Bhuniya, A. K., Chattopadhyay, P.P., Datta, S., Banerjee M.K., Study on the effect of trace zirconium addition on the microstructural evolution in Cu–Zn–Al shape memory alloy *Materials Science and Engineering A*, Volume 391, Issues 1-2, 25 January 2005, Pages 34-42

148. Xiao Z., Li Z., Fang M., Xiong S., Sheng X., și Zhou M., Effect of processing of mechanical alloying and powder metallurgy on microstructure and properties of Cu–Al–Ni–Mn alloy *Materials Science and Engineering: A*, Volume 488, Issues 1-2, 15 August 2008, Pages 266-272

149. H.H. Kuo, W.H. Wang, Y.F. Hsu Microstructural characterization of precipitates in Cu–10 wt.%Al–0.8 wt.%Be shape-memory alloy *Materials Science and*

Engineering: A, Volume 430, Issues 1-2, 25 August 2006, Pages 292-300

150. Mătieș V., Mândru D., Tătar O., Mătieș M., Csibi V., Actuatori în Mecatronică, Ed. Mediamira Cluj-Napoca 2000.

151. Baciuc C. (director), Stanciu S. (membru), Termostat cu actuator din material compozit inteligent, pentru sistemele de răcire ale motoarelor cu ardere internă, Program 3 RELANSIN Contract de cercetare nr. 2040/15.09.2004

152. Takashi Sugawara, Ken-ichi Hirota, Masaru Watanabe, Takashi Mineta, Eiji Makinob, Satoshi Toh, Takayuki Shibata, Shape memory thin film actuator for holding a fine blood vessel Sensors and Actuators A: Physical, Volumes 130-131, 14 August 2006, Pages 461-467

153. www.intrinsicdevices.com

154. Takashi Maeno and Toshiyuki, Hino Keio, Kohoku-ku, Yokohama Japan Miniature five-fingered robot hand driven by shape memory alloy actuators Japan 2006

155. Bujoreanu L. G., Stanciu S., Utilizarea efectului de memoria formei la construcția motoarelor termice, Sesiunea de Comunicări Științifice Brașov 1993, Vol. 4 Știința Materialelor pg. 113-120.

156. Poncet PP, Zadno R Applications of Superelastic NiTi in Laparoscopy. Proc. SMST 1994:421-26

157. Wang Q.Z., Han F. S., Wu J., Hao G. L., Gao Z. Y., Effects of macroscopic defects on the damping behavior of CuAlMn shape memory alloy, noiembrie 2006, paginile 200-2059

158. Van Humbeeck, J. and Stalmans, R. - Characteristics of shape memory alloys, Shape Memory Materials, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.), Cambridge University Press, 1998, 149-183

159. Ohkita, I and Suzuki, Y.- The design of shape memory alloy and their applications, Shape Memory Materials, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.) Cambridge University Press, 1998, 240-266.

160. I. Hopulele, S. Istrate, S. Stanciu, G. Calugaru, Comparative study of certain Cu-Zn-Al-type alloys concerning their super-elastic behavior and shape memory, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 6 (1), 2004, pp. 277-282.

161. Tataka T., Cu-based shape memory alloys Shape Memory Materials, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.) Cambridge University Press, 1998, 240-266.

162. Nitinol Medical Technologies, Inc. website: www.nitinolmed.com

163. Frank TG, Xu W, Cushieri A., Shape Memory Applications in Minimal Access Surgery - The Dundee Experience. Proc SMST 1997: 509-14.

164. www.euroflex.gmbh.de

165. Miyazaki S., Medical and dental applications of shape memory alloys, Shape Memory Materials, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.) Cambridge University Press, 1998, 267-281

166. Jongsik Choi, Denise Bogdanski, Manfred Köller, Stefan A. Esenwein, Dietmar Müller, Gert Muhr, Matthias Epple, Calcium phosphate coating of nickel-titanium shape-memory alloys. Coating procedure and adherence of leukocytes and platelets Biomaterials, Volume 24, Issue 21, September 2003, Pages 3689-3696.

167. J.H. Sui, Z.Y. Gao, W. Cai, Z.G. Zhang, Corrosion behavior of NiTi alloys coated with diamond-like carbon (DLC) fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition Materials Science and Engineering: A, Volumes 452-453, 15 April 2007, Pages 518-523.

168. S. Stanciu, L. G. Bujoreanu, I. Ioniță, A.V. Sandu, A. Enache, A structural-morphological study of a Cu₆₃Al₂₆Mn₁₁ shape memory alloy. Proc. SPIE Vol. 7297--

Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies IV, 72970C
(Jan. 6, 2009),ISSN 0277-786X