

MATERIALE

INTELIGENTE

Leandru-Gheorghe Bujoreanu

Editura Junimea
Iași 2002

Prefață

Cercetări de dată recentă au arătat că fenomenul pe care îl numim „memorie” nu este caracteristic, în exclusivitate regnului animal. După ce s-a vorbit despre o memorie a organelor din corpul uman, despre memoria firului de nailon, despre păstrarea îndelungată a amprentelor energetice, ca niște „semnături” ale diferitor corpuri, sau despre așa-zisa memorie a apei (sau mai corect a gheții), iată că a venit și rândul sistemelor materiale să prezinte nu numai fenomene de memorie termică sau mecanică ci chiar și „inteligentă”. În acest context cititorul va fi cu siguranță atras de comportarea complet neconvențională, de complexitatea mecanismelor de funcționare și de diversitatea aplicațiilor materialelor inteligente. Acestea au capacitatea de a reacționa la modificările mediului fie prin schimbări de formă, rigiditate, poziție, frecvența vibrațiilor interne, frecare internă sau vâscozitate (actuatori) fie prin emiterea unui semnal (senzor).

Informația, obținută pe baza a 372 de referințe bibliografice, este ilustrată prin intermediul a 222 de figuri în cinci capitole care prezintă atât stadiul actual atins de materialele inteligente cât și o serie de rezultate obținute în urma cercetărilor întreprinse de autor pe câteva aliaje experimentale, cu memoria formei, pe bază de cupru.

În cadrul materialelor inteligente autorul a inclus aliajele cu memoria formei, materialele piezoelectrice, materialele electro- și magnetostrictive precum și materialele electro- și magnetoreologice.

Fiecăreia dintre grupele de mai sus îi este dedicat câte un capitol din lucrare. Astfel, după un prim capitol introductiv – care prezintă istoricul, caracterizarea generală și domeniile de aplicabilitate ale materialelor inteligente – capitolul al-II-lea conține o amplă și inedită prezentare a materialelor cu memoria formei și include atât unele dintre cele mai noi rezultate publicate în literatura de specialitate la nivel mondial cât și o serie de cercetări întreprinse de autor. Se remarcă structurarea originală a capitolului și modul de prezentare a fenomenelor de memoria formei prin corelarea mecanismelor microstructurale cu diagramele de echilibru și cu comportamentul macroscopic. Autorul este preocupat să prezinte cât mai explicit transformările microstructurale ce însoțesc fenomenele de memorie, pornind de la transformarea martensitică din oțelurile-carbon care este generalizată până la nivel de aliaje neferoase și chiar de materiale ceramice. Utilizând noțiunile astfel introduse, autorul descrie în continuare la nivel microstructural, în secțiuni separate,

transformările martensitice din aliajele cu memoria formei de tip β și de tip γ . În cel de-al treilea subcapitol, dând dovadă de un dezvoltat spirit de analiză și sinteză, autorul prezintă legătura dintre transformarea martensitică și cele două tipuri de memorie: mecanică și termică. Ineditul acestui subcapitol, care denotă preocuparea autorului de-a furniza cele mai noi informații din domeniul materialelor cu memoria formei, îl reprezintă includerea, în cadrul memorie termice a unor fenomene mai puțin cunoscute, cum ar efectele de memorie a arestului termic și respectiv a formei complet rotunde. Subcapitolul patru prezintă materialele nemetalice cu memoria formei, fiind sistematizate materialele ceramice, polimerii și materialele compozite cu memoria formei, pentru care sunt prezentate, de asemenea, mecanismele microstructurale. Capitolul al doilea include o sinteză a metodelor de fabricare a materialelor cu memoria formei, legate de obținerea, prelucrarea termică și termomecanică și comportarea la oboseala cauzată de ciclarea termomecanică a aliajelor de uz comercial și a materialelor compozite reprezentative. În final este introdus un subcapitol de aplicații, prezentate într-un mod accesibil, ceea ce sporește considerabil gradul de atractivitate a cărții.

Capitolul 3 realizează o scurtă incursiune în domeniul materialelor piezoelectrice. În acest scop este descris efectul piezoelectric, actuatorii și senzorii piezoelectrice fiind prezentate cele mai performante materiale piezoceramice – titanat-zirconatul de plumb și titanat-zirconatul de lantan și plumb. Extrem de interesantă este secțiunea dedicată motoarelor piezoelectrice ultrasonore – intens utilizate în tehnica de calcul – pentru care sunt prezentate principiile de funcționare și principalele tipuri constructive.

Materialele electro și magnetostrictive au fost sintetizate în capitolul 4. În capitol sunt incluse caracterizări generale și principalele aplicații ale celor două tipuri de materiale, accentul punându-se pe cele mai performante reprezentante ale acestora – niobiatul de magneziu și plumb și respectiv terfenolul-D. În cadrul capitolului mai este inclusă și o secțiune dedicată materialelor magnetostrictive cu memoria formei, reprezentate prin Ni_2MnGa .

Ultimul capitol conține caracterizarea generală și principalele aplicații ale materialelor electro- și magnetoreologice – care-și măresc vâscozitatea cu mai multe ordine de mărime, atunci când sunt plasate în câmp electric, respectiv magnetic. Acest efect este fructificat în construcția dispozitivelor controlabile (supape, ambreiaje sau frâne fără organe active în mișcare și amortizoare de șocuri sau vibrații) și a structurilor adaptive

(capabile să reacționeze la solicitările ce însoțesc calamitățile naturale, cum ar seismele sau furtunile puternice).

In ansamblu, monografia „Materiale inteligente” concepută de Conf. dr. ing. L. G. Bujoreanu reprezintă un material valoros pentru specialiștii în inginerie mecanică, metalurgică sau în știința materialelor dar și pentru fizicieni sau chimiști. Prin forma și prin modul în care sunt prezentate fenomenele descrise, făcându-se permanent legătura dintre structură și proprietăți și nu în ultimul rând prin noutatea domeniului abordat, lucrarea va servi drept sursă de documentare pentru o largă categorie de cititori de literatură tehnică.

Iași, 7 iunie 2002

Prof. dr. ing. Adrian DIMA

*Membru al Academiei de Științe Tehnice
Decanul Facultății de Știința și Ingineria
Materialelor
Universitatea Tehnică “Gh. Asachi” din
Iași*

ABREVIĂȚII, ÎN ORDINEA APARIȚIEI ÎN TEXT

OIPL	ordine de împachetare cu perioadă lungă
AMF	aliaj(e) cu memoria formei
EMF	efect (simplu) de memoria formei
(interfața) A/M	interfața austenită/martensită
T_{amb}	temperatura ambiantă
EMFDS	efect de memoria formei în dublu sens
R-T	rezistivitate-temperatură
PSE	efect pseudoelastic (pseudoelasticitate)
MIT	martensită indusă prin (sub) tensiune
EMAT	efect de memorie a arestului termic
EMFCR	efect de memorie a formei complet rotunde
PSZ	bioxid de zirconiu parțial stabilizat
TZP	policristale de bioxid de zirconiu tetragonal
Y-TZP	policristale de bioxid de zirconiu tetragonal stabilizat cu ytriu
Ce-TZP	bioxid de zirconiu policristalin tetragonal, stabilizat cu CeO_2
ETAT	efect de transformare asistată de tensiune
DMAT	deformație martensitică asistată de tensiune
DMDS	deformație martensitică în dublu sens
DR	deformație remanentă
EMDST	efect de memorie în dublu sens sub tensiune
LBL	Lawrence Berkeley Laboratory
T_C	temperatura Curie
BT	titanat de bariu, $BaTiO_3$
PZT	titanat-zirconat de plumb, $PbTi_{1-z}Zr_zO_3$
PNZST	titanat stano-zirconat de niobiu și plumb, $Pb_{0,99}Nb_{0,02}[(Zr_{0,6}Sn_{0,4})_{1-y}Ti_y]_{0,98}O_3$
PLZT	titanat-zirconat de lantan și plumb, $Pb_{0,88}La_{0,08}Zr_{0,35}Ti_{0,65}O_3$
LIGA	galvanoformare litografică
CASTOR	caracterizarea structurilor pe orbită
PVDF	fluorură de poliviniliden, $(-CH_2-CF_2-)_n$
SONAR	controlul navigației prin sunet
0.9PMN-0.1PT	niobat de magneziu și plumb, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ cu 10 % mol. de titanat de plumb, $PbTiO_3$
(A)FMF	(aliaj) feromagnetic cu memoria formei
ER	electroreologic(e)
MR	magnetoreologic(e)

CUPRINS

	Prefață	v
	Abreviații, în ordinea apariției în text	viii
1	INTRODUCERE	1
1.1	Scurt istoric	2
1.2	Caracterizare generală	2
1.3	Domenii de aplicabilitate	4
2	MATERIALE CU MEMORIA FORMEI	6
2.1	Apariție și dezvoltare	6
2.2	Transformarea martensitică	8
2.2.1	Transformarea martensitică din oțelurile-carbon	8
2.2.2	Transformarea martensitică din aliajele tip β , cu memoria formeii	11
2.2.2.1	Cristalografia martensitelor în straturi compacte	12
2.2.2.2	Aliaje pe bază de aur, cu memoria formeii	18
2.2.2.3	Aliaje pe bază de argint, cu memoria formeii	26
2.2.2.4	Aliaje pe bază de titan-nichel, cu memoria formeii	26
2.2.2.5	Aliaje pe bază de cupru, cu memoria formeii	40
2.2.3	Transformarea martensitică din aliajele tip γ , cu memoria formeii	66
2.2.3.1	Aliaje pe bază de indiu, cu memoria formeii	67
2.2.3.2	Aliaje pe bază de fier, cu memoria formeii	68
2.2.3.3	Aliaje pe bază de mangan, cu memoria formeii	89
2.3	Legătura dintre transformarea martensitică și fenomenele de memoria formeii	93
2.3.1	Originea memoriei mecanice	95
2.3.1.1	Superelasticitatea	95
2.3.1.2	Pseudomaclarea	106
2.3.1.3	Mecanismul memoriei mecanice	108
2.3.2	Originea memoriei termice	117
2.3.2.1	Efectul simplu de memoria formeii	117
2.3.2.2	Efectul de memorie a arestului termic	119
2.3.2.3	Efectul de memoria formeii în dublu sens	123
2.3.2.4	Efectul de memorie a formeii complet rotunde	125
2.3.2.5	Mecanismul memoriei termice	126
2.3.3	Originea efectului de amortizare a vibrațiilor	136
2.4	Materiale nemetalice cu memoria formeii	139
2.4.1	Materiale ceramice cu memoria formeii	139

2.4.2	Polimeri cu memoria formei	142
2.4.2.1	Polimeri termoplastici și elastomeri cu memoria formei	142
2.4.2.2	Polimeri cu rețele interpenetrante	143
2.4.2.3	Polimeri ionici	146
2.4.3	Materiale compozite cu memoria formei	147
2.5	Fabricarea materialelor cu memoria formei	154
2.5.1	Obținerea materialelor cu memoria formei	154
2.5.1.1	Obținerea AMF pe bază de Ni-Ti	154
2.5.1.2	Obținerea AMF pe bază de Cu-Zn-Al	162
2.5.1.3	Obținerea AMF pe bază de Cu-Al-Ni	166
2.5.1.4	Obținerea AMF pe bază de Fe-Mn-Si	168
2.5.1.5	Obținerea materialelor compozite cu memoria formei	169
2.5.2	Prelucrarea termică și termomecanică a materialelor cu memoria formei	171
2.5.2.1	Tratamentul termic secundar și educarea AMF pe bază de Ni-Ti	171
2.5.2.2	Tratamentul termic secundar și educarea AMF pe bază de Cu-Zn-Al	174
2.5.2.3	Tratamentul termic secundar și educarea AMF pe bază de Cu-Al-Ni	182
2.5.2.4	Tratamentul termic secundar și educarea AMF pe bază de Fe-Mn-Si	186
2.5.2.5	Educarea materialelor compozite cu memoria formei	187
2.5.3	Oboseala materialelor cu memoria formei	187
2.5.3.1	Ciclarea AMF pe bază de Ni-Ti	188
2.5.3.2	Ciclarea AMF pe bază de Cu-Zn-Al	191
2.5.3.3	Ciclarea AMF pe bază de Cu-Al-Ni	194
2.5.3.4	Ciclarea AMF pe bază de Fe-Mn-Si	196
2.5.3.5	Ciclarea materialelor compozite cu memoria formei	197
2.6	Aplicațiile materialelor cu memoria formei	198
2.6.1	Aplicații cu revenire liberă	198
2.6.2	Aplicații cu revenire reținută	198
2.6.2.1	Cuplaje hidro-pneumatice	199
2.6.2.2	Conectori electrici	201
2.6.2.3	Dispozitive de fixare	205
2.6.2.4	Utilizarea revenirii reținute la aplicații spațiale	207
2.6.3	Aplicații cu generare de lucru mecanic	208
2.6.3.1	Actuatori termici cu memoria formei	209
2.6.3.2	Actuatori electrici cu memoria formei	223

2.6.3.3	Principii de proiectare a actuatorilor cu memoria formei	228
2.6.3.4	Aplicații robotice	235
2.6.3.5	Utilizarea AMF la construcția motoarelor termice	241
2.6.4	Aplicații pseudoelastice	245
2.6.5	Aplicații medicale	247
3	MATERIALE PIEZOELECTRICE	252
3.1	Efectul piezoelectric	252
3.2	Actuatori piezoelectrics	255
3.2.1	Materiale piezocompozite	259
3.2.2	Piezostructuri	263
3.2.3	Motoare piezoelectrice ultrasonore	266
3.2.3.1	Clasificarea motoarelor piezoelectrice	266
3.2.3.2	Motoare ultrasonore cu undă staționară	268
3.2.3.3	Motoare ultrasonore cu undă deplasabilă	270
3.3	Senzori piezoelectrics	272
4	MATERIALE ELECTRO ȘI MAGNETOSTRICTIVE	275
4.1	Materiale electrostrictive	275
4.1.1	Orientarea domeniilor electrice	275
4.1.2	Efectul electrostrictiv	277
4.1.3	Aplicațiile materialelor electrostrictive	279
4.2	Materiale magnetostrictive	283
4.2.1	Efectul magnetostrictiv	283
4.2.2	Terfenolul	285
4.2.3	Materiale magnetostrictive cu memoria formei	287
4.2.4	Aplicațiile materialelor magnetostrictive	290
4.2.4.1	Actuatori magnetostrictivi	291
4.2.4.2	Senzori magnetostrictivi	292
5	MATERIALE ELECTRO ȘI MAGNETOREOLOGICE	296
5.1	Materiale electroreologice	296
5.1.1	Caracterizarea generală a materialelor ER	296
5.1.2	Aplicațiile materialelor ER	300
5.2	Materiale magnetoreologice	304
5.2.1	Caracterizarea generală a materialelor MR	304
5.2.2	Aplicațiile materialelor MR	307
	BIBLIOGRAFIE	311

1. INTRODUCERE

“Ingineria este știința sau arta de a produce cu economie și eleganță aplicații practice ale cunoștințelor dobândite prin științele exacte” [1].

Principala reușită a aplicațiilor ingineresti – pe lângă un design corespunzător, capabil să facă produsul respectiv cât mai atractiv [2] – este legată de capacitatea de-a funcționa în mod corespunzător în cele mai variate condiții de exploatare. Din acest motiv, inginerul proiectant trebuie să ia în calcul “scenariul celui mai nefavorabil caz”, legat atât de calitatea materialelor din componența produsului cât și de condițiile de exploatare ale acestuia. Rezultă un produs cu coeficienți foarte mari de siguranță, ceea ce implică un surplus al consumului de masă și de energie. În plus, în proiectarea clasică nu există nici o metodă care să permită anticiparea comportamentului la oboseală a unui anumit produs, fabricat dintr-un material dat, înaintea ruperii catastrofale. Toată experiența acumulată în acest domeniu se bazează pe observațiile efectuate după rupere, când este întotdeauna prea târziu, dacă s-au pierdut bunuri materiale sau mai ales vieți omenești [1].

Pentru a elimina inconvenientele de mai sus, s-au căutat modalități de creare a unor funcții de legătură între material și sistem, după modelul sistemelor vii. Pornind de la ideea că sistemele vii nu fac distincție între materiale și structuri, s-a dezvoltat noțiunea de *sistem material inteligent* [1]. Materialele inteligente încorporează caracteristicile de adaptabilitate și de multifuncționalitate, fiind capabile să prelucreze informațiile, utilizând exclusiv caracteristicile intrinseci ale materialelor [3].

Inteligența artificială, care poate fi modelată prin simulare pe calculator, implică cinci caracteristici de bază: 1-senzitivitatea; 2-impresionabilitatea (memorie); 3-modificabilitatea (adaptare și învățare); 4-activitatea (realizare de sarcini și acțiuni) și 5-impredictibilitatea (posibilitate de abatere de la experiența anterioară). Totuși, manifestările inteligenței artificiale nu pot fi privite drept produse ale conștiinței artificiale, deoarece aceasta nu poate fi încă modelată [4]. Preocuparea de-a crea inteligență artificială a pornit de la noțiunea de structură adaptivă. Spre deosebire de structurile convenționale, care au doar rolul de-a suporta sarcinile statice și dinamice, structurile adaptive își pot modifica caracteristicile în funcție de solicitări, putând face față, de exemplu unor modificări de formă.

1.1 Scurt istoric

Preocuparea de-a crea structuri adaptive datează de cel mult două decenii [5]. Primele eforturi în acest sens s-au semnalat la începutul anilor '80, când S.U.A. au sponsorizat cercetările de integrare a proiectoarelor luminoase în învelișul exterior al avioanelor de luptă. A rezultat "Programul Învelișului Inteligent" (Smart Skin Program) care s-a derulat timp de aproape un deceniu. Ulterior, cercetările s-au extins în mod considerabil dar au fost axate tot pe tehnologiile aeronautice și spațiale.

În Japonia eforturile au fost, de la bun început, axate pe dezvoltarea bine structurată și pe scară largă a materialelor multifuncționale. În 1985 s-a înființat "Forumul Sticlei Noi" (New Glass Forum) destinat dezvoltării de materiale ceramice senzoriale, prin modificarea proprietăților chimice, mecanice sau optice. În 1987 forumul a fost înlocuit de "Asociația Sticlei Noi" (New Glass Association) care reunea peste 200 de companii din diverse domenii de activitate. Ulterior au mai funcționat: "Consiliul pentru Aeronautică, Electronică și alte Științe Avansate" (1987-1989) și "Agenția de Știință și Tehnologie" (înființată în 1989) care au reunit, pentru prima oară, specialiști din medicină, farmacie, științe inginerești, fizică, biologie, electronică și informatică.

În Germania studiul materialelor adaptive s-a axat inițial exclusiv pe controlul vibrațiilor din aero- și astronave. În 1990 aceste preocupări au atras atenția instituțiilor de stat intrând sub coordonarea Centrului de Tehnologie din Düsseldorf. Acesta a organizat un colocviu, în toamna anului 1991 când, în limba germană, a fost adoptat termenul de "adaptronică" [6].

1.2 Caracterizare generală

Prin analogie cu științele biologice, sistemele inteligente pot îndeplini funcții de activatori (mușchi), de senzori (nervi) sau de control (creier). Noțiunea de material inteligent poate fi extinsă la un nivel mai înalt de inteligență artificială, prin încorporarea unei "funcții de învățare". Rezultă un *material foarte inteligent* care poate detecta variațiile mediului și-și poate modifica caracteristicilor proprii astfel încât să controleze variațiile care au generat această modificare. S-au dezvoltat, astfel, noțiunile de "inteligență pasivă" (care permite doar reacția la mediu) și de "inteligență activă" (care

reacționează în mod discret la constrângeri mecanice, termice sau electrice exterioare, ajustându-și caracteristicile printr-un sistem de feed-back) [7].

Actuatorii (care ar trebui să se cheme acționatori, deoarece termenul *actuator* a fost preluat în mod „automat” din limba engleză fără să existe o acțiune corespunzătoare în limba română – *a actua* - așa cum există în limba franceză *actionneur* de la *actionner* = a acționa) sunt constituiți din materiale inteligente capabile să efectueze o acțiune. Ei au capacitatea de a-și modifica: 1-forma (generând lucru mecanic); 2-rigiditatea; 3-poziția; 4-frecvența vibrațiilor interne; 5-capacitatea de amortizare; 6-frecarea internă sau 7-vâscozitatea, ca reacție la variațiile de temperatură, câmp electric sau magnetic. Cele mai răspândite materiale pentru actuatori (numite și materiale reactive sau adaptive) sunt: materialele cu memoria formei, materialele piezoelectrice, materialele electro- și magnetostrictive precum și materialele electro- și magnetoreologice [1].

Senzorii (captatori) sunt sisteme de detecție ce traduc modificările mediului prin emiterea unor semnale cu ajutorul cărora este descrisă starea structurii și a sistemului material. Printre funcțiile lor se numără: controlul defectelor, amortizarea vibrațiilor, atenuarea zgomotului și prelucrarea datelor. Unei structuri i se pot atașa senzori externi sau îi pot fi încorporați senzori [8]. Cele mai răspândite materiale senzoriale sunt: materialele cu memoria formei, materialele piezoelectrice, materialele electrostrictive, fibrele optice și particulele de marcăre [1].

Sistemele de control (dispozitive de transfer) se bazează pe așa-numitele "rețele neurale" care au rolul de-a asigura comunicarea complexă, prelucrarea semnalului și memoria prin evaluarea stimulilor primiți de sistem și controlul reacției acestuia. Prelucrarea semnalului și acțiunea rezultată se fac după o anumită "arhitectură" care include: 1-organizarea globală; 2-organizarea locală; 3-ierarhia simplă și 4-multiierarhia [9]. După acest model, informațiile mai puțin importante, care nu necesită precizii foarte ridicate, pot fi prelucrate la un nivel inferior, fără a mai trebui să treacă prin nivelul central. Rezultă atât reducerea timpului de stimulare-acțiune, cât și reducerea consumului energetic. În felul acesta este prelungită "viața" sistemului de control care trebuie să fie mai lungă decât duratele de funcționare ale oricăruia dintre componentele sale.

Materialele inteligente, care au mai fost numite: senzoriale, adaptive, metamorfice, multifuncționale sau deștepte (smart) [10], sunt fructul colaborării specialiștilor din trei domenii: știința materialelor, inginerie mecanică și construcții civile și pot combina funcția de actuator cu cea de senzor. Cea mai eficace metodă de obținere a materialelor inteligente este

asamblarea de particule (particule assemblage) care se poate realiza fie prin atașarea, fie prin integrarea elementelor active într-o structură unitară. Conceptul de asamblare de particule presupune: 1-producerea unui amestec ordonat de diferite particule; 2-manipularea particulelor cu o microsondă și 3-aranjarea particulelor pe substraturi. Metoda de aranjare pe substraturi presupune parcurgerea a trei etape (după modelul copierii xerografice): desenarea, dezvoltarea și fixarea [11]. Cu ajutorul sistemelor materiale inteligente au fost concepute sisteme de prelucrare mecanică inteligentă cum ar fi, de exemplu, îndoirea precisă "în L" a tablelor subțiri [12].

Un ansamblu de materiale inteligente, analizat la scară microscopică dar integrat la scară microscopică poartă denumirea de "structură inteligentă". Ea se poate auto-monitoriza, reacționând unitar la orice stimul extern [13]. Cea mai simplă structură materială inteligentă este alcătuită dintr-un senzor, un actuator și un amplificator de feed-back. Între senzor și actuator poate să existe sau nu un cuplaj mecanic, prima variantă fiind mult mai eficace, deoarece culegerea informației și acționarea se produc în același punct [14].

În urma studiului, dezvoltării și implementării materialelor inteligente în diverse sisteme materiale a apărut noțiunea de "viață artificială" (a-life) dedicată creării și studiului unor organisme și sisteme de organisme construite de oameni. În conformitate cu conceptul a-life, sistemele materiale inteligente sunt astfel concepute încât să poată manifesta atât caracteristici adaptive (pot fi "educate" sau pot reacționa în mod spontan la mediu) cât și posibilitatea de-a transmite informații la proiectant și utilizator [1].

1.3 Domenii de aplicabilitate

Pot exista numeroase aplicații comerciale ale materialelor inteligente, dar cea mai valoroasă dintre acestea este posibilitatea de-a studia și înțelege o serie de fenomene fizice complexe, în special din domeniul fizicii fundamentale. Principalele domenii de aplicabilitate ale materialelor inteligente sunt următoarele [1]:

- 1 – controlul vibrațiilor la structurile spațiale flexibile mari (cu dimensiuni până la cea a unui teren de fotbal), care trebuie să-și mențină o precizie dimensională ridicată;
- 2 – controlul mișcării instabile a tronsoanelor și a sistemelor de legătură ale subsateliților aflați pe orbită circumterestră [5];

- 3 – controlul geometriei aripilor de avion, a palelor de elicopter și a elicelor sau velaturii navelor prin ameliorarea aero- sau a hidrodinamicii în scopul reducerii/suprimării vibrațiilor produse de curenții turbionari din aer sau apă;
- 4 – controlul nivelului intensității luminoase (lentile fotocromatice, geamuri cu indice de refracție autoreglabil);
- 5 – chirurgie (filtre sangvine, mușchi, membre și organe artificiale), ortopedie (implanturi) sau oftalmologie (retină artificială) [15];
- 6 – monitorizarea continuă a stării de sănătate (toaile inteligente care analizează dejecțiile, avertizând depășirile limitelor admise);
- 7 – modificarea adaptivă a formei suprafețelor-oglină ale antenelor convenționale de precizie sau ale telescoapelor de înalta rezoluție (Hubbell);
- 8 – conecție (asamblări nedemontabile rezistente la vibrații);
- 9 – reducerea activă a concentratorilor de tensiuni, din vecinătatea găurilor și a creștăturilor, prin intermediul activatorilor încorporați, cu deformație impusă;
- 10 – cadre (corsete) cu geometrie variabilă care pot modifica impedanța structurilor mari (control antiseismic);
- 11 – controlul acustic structural activ (cu ajutorul vibratorilor cu oscilații transversale)
- 12 – controlul distribuției și dozării medicamentelor [16];
- 13 – micromotoare;
- 14 – robotică;
- 15 – reducerea “semnăturii” (zgomotului) torpilelor
- 16 – protecția la supracurent;
- 17 – controlul atmosferei din incinte (umiditate, nivel de oxigen, etc.).

Prin aportul sistemelor materiale inteligente proiectanții nu vor mai trebui să adauge masă și energie, pentru a mări fiabilitatea produselor. Experiența nu se va mai dobândi prin studii de caz și anchete, după producerea accidentului (rupere la oboseala), ci chiar în timpul funcționării sistemelor materiale inteligente, prin monitorizarea reacțiilor și a adaptabilității acestora.

Piața mondială a materialelor inteligente depășește 1 miliard \$ anual dintre care 75 % reprezintă materialele piezoelectrice și electrostrictive, câte 10 % materialele magnetostrictive și cele cu memoria formei și restul de 5 % materialele electro- și magnetoreologice.

2. MATERIALE CU MEMORIA FORMEI

După ce o scurtă perioadă au fost numite aliaje cu memorie piezomorfică, termomorfică sau feroelastică [17], aliajele cu memoria formei au fost cunoscute la începutul anilor '70 sub denumirea de "marmem"-uri (care sublinia legătura dintre martensită și memorie) [18]. La ora actuală, la aliajele obținute prin tehnologia clasică (bazată pe topire-turnare-deformare) s-au adăugat cele obținute prin metalurgia pulberilor și prin solidificare ultrarapidă. Mai mult chiar, au apărut și o serie de materiale nemetalice cu memoria formei care cuprind: 1-materiale ceramice, cum ar fi bioxidul de zirconiu policristalin stabilizat, 2-polimeri, cum ar fi polielectrolitii cu grupuri ionizabile [19] sau hidrogelurile polimerice cu rețele interpenetrante [16] și materiale compozite [20]. În aceste condiții, s-a generalizat denumirea de *materiale cu memoria formei*.

2.1 Apariție și dezvoltare

Se consideră ca istoria materialelor cu memoria formei a început în 1932, odată cu descoperirea unui aliaj Au-Cd care prezenta la temperatura camerei o elasticitate surprinzătoare – de aprox. 8 % - care a fost numită de "tip cauciuc" [17]. Efectul propriu-zis de memoria formei a fost descoperit mai întâi la Au-Cd în 1951 și apoi la In-Tl în 1953. La acestea s-au adăugat și alte aliaje neferoase dintre care cele mai importante sunt: Cu-Zn (1956), Ti-Ni (1963), Cu-Al-Ni (1964) [21] și Cu-Zn-Al (1970) [22] precum și o serie de aliaje feroase cum ar fi: Fe-Mn-Si [23], Fe-Ni-Co-Ti și Fe-Ni-C [24].

Prima aplicație a materialelor cu memoria formei a fost expusă în 1958 la Târgul Internațional de la Bruxelles. Este vorba despre un dispozitiv ciclic de ridicare acționat de un monocristal de Au-Cd care ridică o greutate dacă era încălzit și o cobora dacă era răcit [17].

Primele experimente legate de *fenomenele de memoria formei* (pseudoelasticitate, efect simplu de memoria formei, efect de memoria formei în dublu sens, efect de amortizare a vibrațiilor, efecte premartensitice, etc.) au fost efectuate pe monocristale. Cum monocristalele aliajelor pe baza de cupru se obțin mai ușor, acestea au fost materialele experimentale care au permis, în anii '70, stabilirea atât a originii

microstructurale a fenomenelor de memoria formei cât și a legăturii dintre acestea și transformarea martensitică [21].

"Vedeta" materialelor cu memoria formei este în mod incontestabil aliajul NITINOL, numit astfel după Ni-Ti și Naval Ordnance Laboratory (actualmente Naval Surface Warfare Center) – locul unde a fost descoperit [25]. Aliajul Ni-Ti prezintă în stare policristalină excelente caracteristici legate de fenomenele de memoria formei, cum ar fi capacitatea de înmagazinare a energiei elastice la încărcarea izotermă (42 MJ/m^3) sau deformațiile maxime care pot fi recuperate în cadrul memoriei mecanice (10 %) sau termice (8%). S-a calculat că în 50 l de Nitinol se poate înmagazina tot atâta energie cât în motorul unei mașini.

În anii '80 s-a manifestat cea mai intensă activitate legată de inventica aplicațiilor materialelor cu memoria formei, media numărului de brevete prezentate la nivelul deceniului respectiv fiind de două pe zi [26]. Ulterior, preocuparea de-a găsi noi aplicații pentru aceste materiale "revoluționare" considerate drept o "soluție care își caută problema" [27] s-a redus în mod simțitor, numărul total de cereri de brevete depășind de-abea 15000 în anul 1996 [21].

Compania americană RAYCHEM a fost timp de 20 de ani liderul mondial absolut al industriei materialelor cu memoria formei. În anii '90 compania și-a limitat activitatea, în mod exclusiv, la colaborarea cu Pentagonul.

Stârnit de americani, interesul pentru aceste materiale s-a transmis mai întâi marilor companii transnaționale – cum ar fi General Electrics, IBM, Boieng, Texas Instruments sau General Motors [20] – și apoi altor țări din "Zona Pacificului" – Japonia China, Taiwan, Australia [28]. În Europa primele dispozitive electrice acționate prin materiale cu memoria formei au fost produse de firma elvețiană ASEA BROWN BOVERY (1970). La ora actuală se consideră ca țările europene cele mai implicate în industria materialelor cu memoria formei sunt Franța (unde societatea IMAGO produce exclusiv dispozitive pe bază de Cu-Zn-Al) și Germania [20].

În România nu se poate vorbi, din păcate despre o "industrie" a materialelor cu memoria formei, deși există firme care comercializează – de exemplu – tuburi din polimeri termocontractabili pentru conductorii electrici de forță sau rame de ochelari din "metale cu memorie". Din punct de vedere al cercetării, însă, se poate vorbi despre un mult mai viu interes, mai ales în marile centre universitare (București, Timișoara, etc.) printre care și Iași. La Iași cercetările au demarat în 1994 la Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor de la Universitatea Tehnică "Gh.Asachi", de unde s-au extins

mai întâi la alte facultăți și apoi la alte instituții, atât de învățământ superior (cum ar fi Universitatea de Medicină și Farmacie) cât și de cercetare, cum ar fi Institutul Național pentru Cercetare-Dezvoltare în Fizică Tehnică. Lista aliajelor cu memoria formei (AMF) este impresionantă [29, 30] însă de uz comercial au devenit numai aliajele pe bază de Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni și Fe-Mn-Si [28].

Principalul fenomen care a fost pus în legătura cu comportamentul de memoria formei este cunoscut de peste 100 de ani și perpetuează amintirea ilustrului metalograf german Von Martens – transformarea martensitică [31].

2.2 Transformarea martensitică

Denumirea transformării provine de la produsul de reacție – *martensita* – "un microconstituent...din oțelul călit caracterizat printr-un model acicular sau aciform" [32], obținut dintr-o soluție solidă stabilă la temperaturi înalte, - *austenita* pe bază de Fe_γ , cu rețeaua cristalină cubică cu fețe centrate (cfc) – și a fost observată pentru prima dată la oțelurile-carbon.

2.2.1 Transformarea martensitică din oțelurile-carbon

Martensita din oțelurile-carbon este cunoscută încă din 1895 [33] ca o soluție solidă suprasaturată, instabilă, de carbon dizolvat în Fe_α și obținută la viteze foarte mari de răcire [34]. Caracteristicile transformării martensitice din oțelurile-carbon pot fi prezentate atât la nivel macroscopic cât și la nivel microscopic.

La nivel macroscopic, transformarea martensitică din oțelurile-carbon, cu mai mult de 0,2 %C, se caracterizează prin:

- 1 – variație de volum de cca. 4 %, însoțită de apariția microreliefului pe suprafețele probelor lustruite și călite [35];
- 2 – degajarea unei importante cantități de căldură latentă asociată cu transformarea martensitică (transformare exotermă) [36];
- 3 – necesitatea depășirii unei viteze critice de răcire pentru împiedicarea producerii transformărilor intermediare (de exemplu transformarea bainitică) [37];
4. – transformarea este de tip exploziv, viteza ei fiind limitată doar de viteza de propagare a sunetului prin oțel, astfel încât călirea unei piese mici în apa dintr-un vas Dewar duce la spargerea acestuia, din cauza undei de șoc creată de transformare [38];

- 5 – durificarea materialului;
- 6 – transformarea se compune dintr-o forfecare simplă (cca. 0,19), de aprox. 20 de ori mai mare decât deformația elastică [21] și o alungire sau contracție pe o direcție perpendiculară (0,09) [39];
- 7 – lipsa reversibilității (la încălzire intervine difuzia);
- 8 – transformarea se produce numai în timpul răcirii continue, cu viteze de minimum 600°C/s , prin germinarea și creșterea de noi plăci de martensită (și nu prin creșterea celor vechi), în intervale de timp de ordinul a 10^{-7}s [31], deci nu este necesară activarea termică (transformarea este atermică) deoarece cantitatea de martensită nu depinde de durata de menținere la o anumită temperatură;
- 9 – transformarea este în primul rând indusă termic (prin variația temperaturii) dar poate fi cauzată și de deformarea plastică (transformare indusă mecanic sau sub tensiune).

La nivel microscopic, transformarea martensitică se caracterizează prin:

- 1 – Apariția martensitei cu formă platiform-lenticulară și cu două morfologii tipice: (i) în șipci (masivă sau cu defecte interne), cu dimensiuni de ordinul a $200 \times 4 \times 0,4 \cdot 10^{-6}\text{m}$ și densități foarte mari de dislocații, care apare între 0,2-0,6 %C și (ii) în plăci, cu o nervură centrală și cu atât mai multe macle interne ca cât conține mai mult carbon [40].
- 2 – Existența unei relații de orientare – între austenita γ cu structură cubică cu fețe centrate (cfc) și martensita de călire α' cu structură tetragonală cu volum centrat (tvc) – asociată cu apariția unui plan nedeformat și nerotit (plan habitual invariant) care asigură un mecanism de creștere rapidă a martensitei. Apariția planului habitual a fost explicată prin așa-numitele *teorii fenomenologice* care au scopul de-a descrie transformarea martensitică fără a preciza nici mecanismele fizice de transformare și nici ordinea producerii acestora. Teoriile cristalografice ale martensitei care explică invarianța planului habitual prin minimizarea energiei libere interfaciale [41] consideră că mecanismul microstructural presupune producerea a patru deformații elementare. Acestea sunt [40]: (i) o deformație omogenă simplă (distorsiunea Bain); (ii) o forfecare neomogenă invariantă prin alunecare sau maclare; (iii) rotația rețelei transformate și (iv) dilatarea uniformă a interfeței austenită-martensită (A/M). Primele două teorii fenomenologice sunt ilustrate în **Fig.2.1**. Mecanismul Bain din Fig.2.1(a) este foarte util pentru că permite stabilirea, în general, a relației de orientare dintre austenită și martensită. Tot el dă o structură teoretică a martensitei dar nu

poate explica modificarea celulei elementare exclusiv printr-o deformare omogenă.

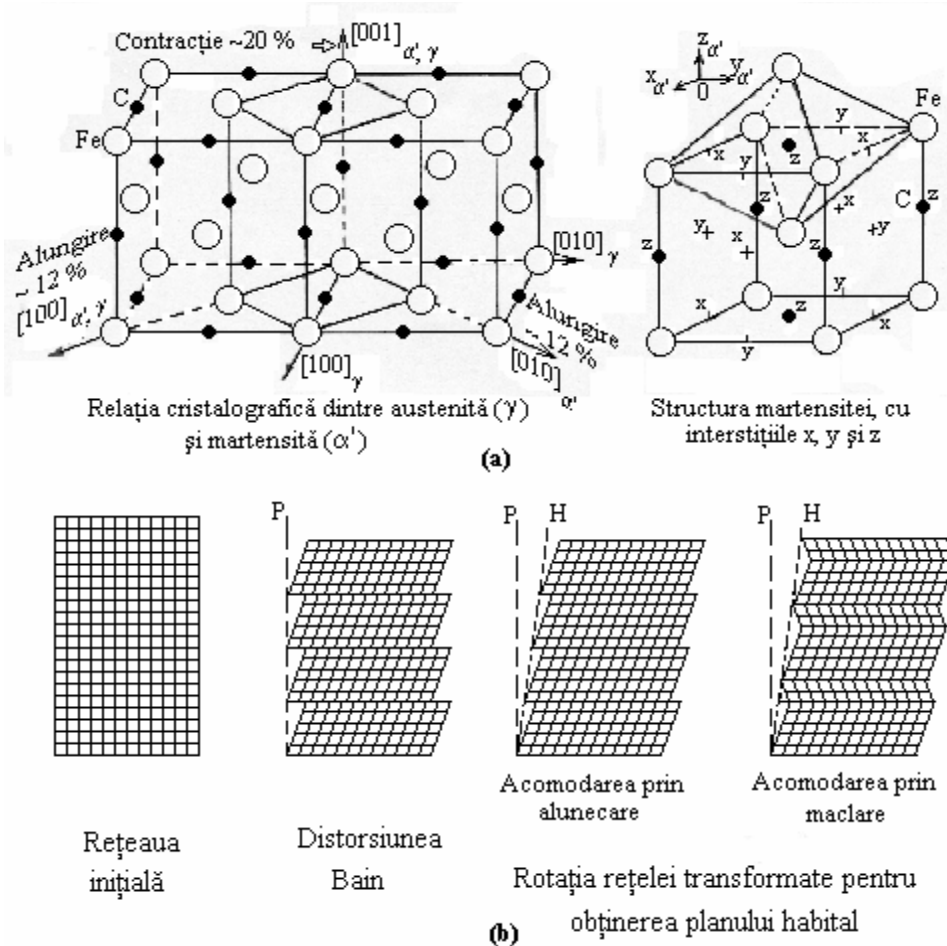


Fig2.1

Mecanisme microstructurale ale transformării martensitice din oțelurile-carbon: (a)mecanismul Bain; (b) modelul Greninger-Troiano [39, 42]

Pe baza mecanismului Bain s-a determinat orientarea planului habitual din oțelurile-carbon, în raport cu austenita (γ), sub forma familiilor $\{225\}_{\gamma}$ pentru oțelurile cu cel mult 1,4 %C și $\{259\}_{\gamma}$ pentru cele cu 1,5-1,8 %C [43]. Modelul Greninger-Troiano din Fig.2.1(b) combină deformarea

omogenă cu forfecarea neomogenă (prin alunecare sau maclare) și cu rotația rețelei transformate, pentru a asigura invarianța planului habitat (H).

3 – Transformarea se produce fără difuzie deci austenita și martensita au aceeași compoziție chimică.

4 – Apariția unor unghiuri caracteristice între plăcile de martensită, drept consecință a relației de orientare între austenită și martensită, care face ca martensita să poată apărea numai în 24 de variante cristalografice.

5 – Acomodarea martensitei (cu volum mai mare decât austenita) prin deformarea ireversibilă a matricei austenitice ceea ce duce la pierderea coerenței dintre cele două faze.

6 – Martensita are o substructură fină în care se regăsesc în special dislocații și în mai mică măsură macle și defecte de împachetare.

Așadar martensita oțelurilor-carbon devine tetragonală din cauza suprasaturării în carbon, care deformează celula elementară cubică. Cercetările au arătat că, de fapt, suprasaturarea este mult mai redusă, la zece celule elementare de martensită dintr-un oțel cu 0,9 %C revenind doar un singur atom de carbon [31].

Preluând principalele caracteristici ale transformării martensitice din oțelurile-carbon – absența difuziei și prezența relațiilor de orientare între faza inițială și produsul de reacție [33] – s-a convenit ca toate transformările în stare solidă de tip "militar", prin care se realizează formarea coerentă a unei faze dintr-alta în urma deplasării simultane (prin forfecare) a tuturor atomilor pe distanțe inferioare celei de salt difuziv, să fie considerate de tip martensitic [39].

Pe baza considerentelor de mai sus, transformarea martensitică a fost identificată la un număr mare de materiale, ce includ: metale pure, aliaje, materiale ceramice, minerale, compuși anorganici, sticle solidificate și bine-înțelese aliajele cu memoria formei (AMF) [39]. În aceste condiții s-au propus o largă varietate de criterii de clasificare a transformării martensitice care au fost sistematizate pentru aliajele feroase și pentru cele neferoase [30]. Între aceste criterii se remarcă structura cristalină a austenitei care la AMF poate fi cubică cu volum centrat (de tip β) sau cubică cu fețe centrate (de tip γ).

2.2.2 Transformarea martensitică din aliajele tip β , cu memoria formei

Există sisteme de aliaje la care austenita este o soluție solidă pe bază de compus intermetalic electronic de tip β (care este în general echiatomic, ca de exemplu: AuCd, AuMn, AuCu, AgCd, NiTi, CuZn, NiAl, ZrCu, etc.)

cu concentrația electronică exprimată prin $n_e/n_a \cong 3/2$ și celula elementară cu simetrie cubică cu volum centrat (cvc) [44]. Faza β se formează între componenți situați de o parte și de alta a grupeii cromului sau între metale nobile și metale de tranziție din grupele IIB (ex.: Be, Ca, Ba), IIIB (ex.: Ga, In, Tl) sau IVB (ex.: Sn) [45]. În **Fig.2.2** se observă că, pornind de la structura cvc dezordonată (notată A2), din Fig.2.2(a), se obțin structurile B2 și $D0_3$, care apar în urma ordonării aliajelor binare și structura $L2_1$ în urma ordonării aliajelor ternare.

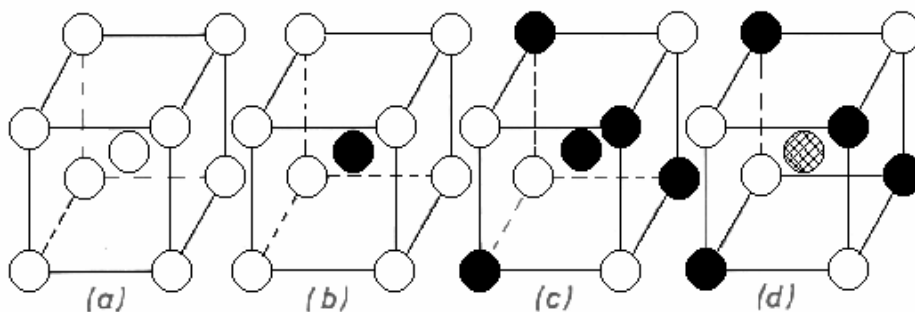


Fig.2.2

Ordonarea celulelor elementare cvc prin substituirea atomilor inițiali: (a) A2 – cvc dezordonat, toți atomii sunt de aceeași specie; (b) B2 (tip CsCl) – atomul din centru este de altă specie; (c) $D0_3$ (tip Fe_3Al) atomii de pe fețe paralele și diagonale neparalele sunt de altă specie; (d) $L2_1$ (tip Cu_2AlMn sau Heusler) – atomii de pe fețe paralele și diagonale neparalele sunt de altă specie iar atomul din centru este de o a treia specie [20, 22]

Pentru a delimita ordonarea B2 de ordonarea $D0_3$, s-a convenit ca austenita de primul tip, cu concentrație aproximativ echiatomică ($A_{50}B_{50} = AB$), să fie notată β_2 iar austenita din cel de-al doilea tip, cu concentrație atomică 75:25 (A_3B), să fie β_1 . Martensitele obținute din austenita β_1 ($D0_3$) sunt: α'_1 (6R), β'_1 (18R₁), β''_1 (18 R₂) și γ'_1 (2H) iar cele obținute din β_2 (B2) - α'_2 (3R), β'_2 (9R) și γ'_2 (2H). Ambele categorii sunt împachetate în straturi atomice compacte.

2.2.2.1 Cristalografia martensitelor în straturi compacte

Pentru înțelegerea modului în care se realizează împachetarea straturilor atomice compacte se prezintă **Fig.2.3** care ilustrează schema de dispunere a atomilor în două dintre cele mai simple celule elementare cu grad maxim de împachetare: cubică cu fețe centrate (cfc) și hexagonal compactă (hc).

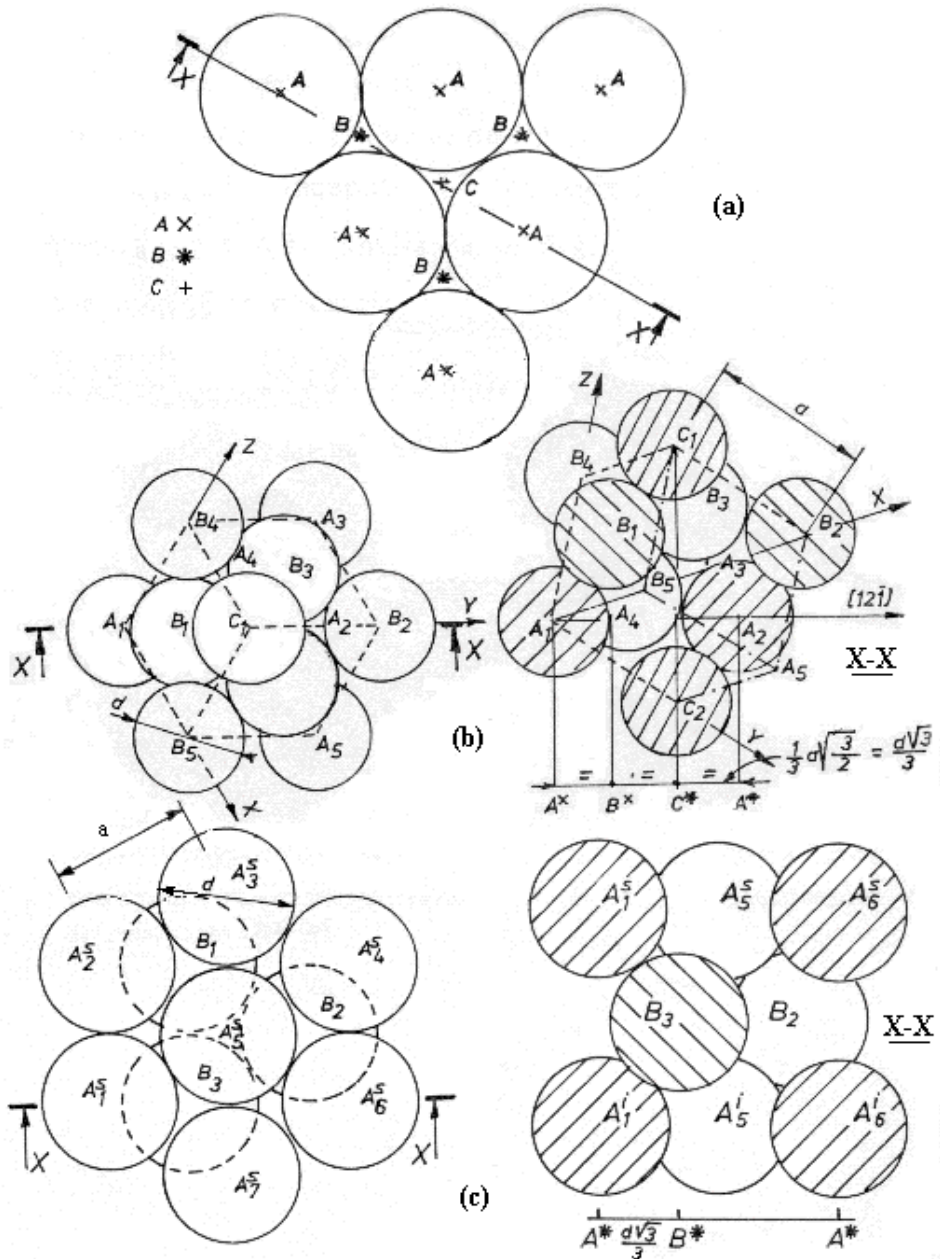


Fig.2.3

Împachetarea straturilor atomice compacte: (a) schema pozițiilor posibile de dispunere a planurilor atomice compacte; (b) celula elementară cfc și ordinea de împachetare ABC (3R); (c) celula elementară hc și ordinea de împachetare AB (2H) [46]

Fig.2.3(a) arată singurele două poziții posibile de dispunere a planelor atomice compacte, B și C, peste un plan atomic dat, notat cu A. Se precizează că atomii au fost reprezentați în conformitate cu ipoteza "sferelor rigide" [38]. În plus, toate planele au maximă densitate de atomi. Deasupra planului A se poate așeza fie planul B fie planul C, în poziții ce reprezintă maximum de echilibru din punct de vedere al energiei potențiale [29]. Pentru a-și păstra densitatea atomică maximă este evident că atomii unui plan nu pot ocupa decât un singur fel de poziții. Dacă se consideră un plan atomic inițial cu atomii în poziția A și deasupra lui un plan cu atomii în poziția B, atomii celui de-al treilea plan nu pot ocupa, în condiții de echilibru, decât numai pozițiile C sau numai pozițiile A. Primul caz este reprezentat în Fig.2.3(b) iar cel de-al doilea în Fig.2.3(c).

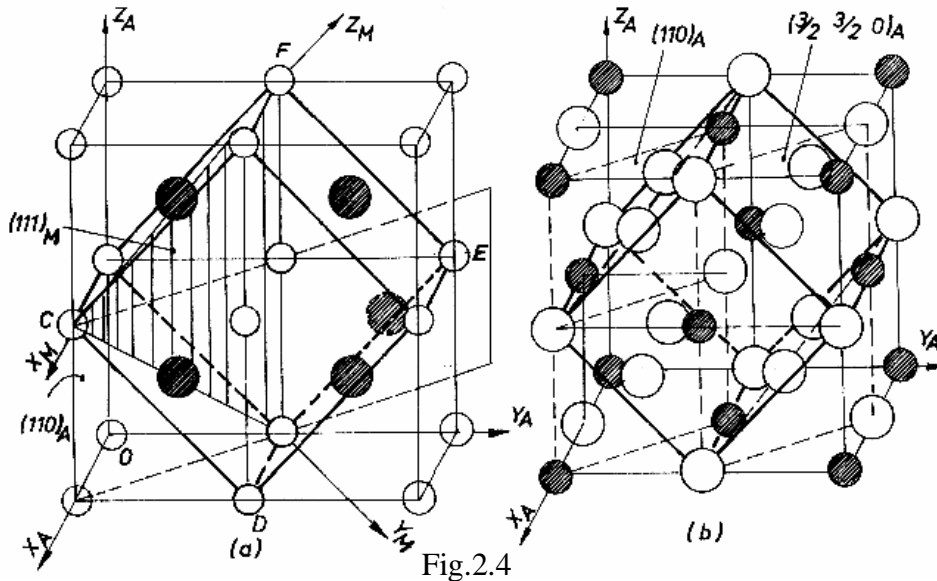
În Fig.2.3(b) este reprezentată celula elementară cubică cu fețe centrate (cfc), privită de-a lungul unei diagonale spațiale și ordinea de dispunere a atomilor în secțiunea X-X, unde proiecțiile în plan orizontal ale atomilor secționati s-au notat cu A*, B* și C*. Se observă că ordinea de împachetare este ABC, care a mai fost notată și 3R [47].

Fig.2.3(c) prezintă o celula elementară hexagonală compactă (hc) privită pe o direcție normală la planul de bază precum și ordinea de dispunere a atomilor în secțiunea X-X. Atomii planului de bază superior s-au notat cu A_{1-7}^s iar cei ai planului inferior cu A_{1-7}^i . În acest caz ordinea de împachetare este AB, care a mai fost notată și 2H. Comparând Fig.2.3(b) și (c), se observă că ordinea de împachetare AB se poate obține din ordinea ABC prin introducerea unui defect de împachetare pe fiecare al treilea plan atomic compact.

După ce a fost ilustrat modul de dispunere în cele mai simple celule elementare dezordonate cu grad maxim de împachetare, înainte de a trece la structuri cu grad mai ridicat de ordonare, este necesar să se stabilească o corespondență între celulele ordonate cu simetrie cubică, ale austenitei și cele în straturi atomice compacte, ale martensitei. Acest lucru se realizează prin intermediul **Fig.2.4**.

Se constată că, în urma distorsiunii Bain, planul $(110)_A$ din austenită devine $(111)_M$ în martensită, având atomii celor două specii dispuși în centrul și respectiv în colțurile celulei, în cazul austenitei B2 din Fig.2.4(a). Forfecarea se produce pe planul CDEF, din familia $\{112\}_A$ și direcția DE din familia $\langle 111 \rangle_A$. Martensita rezultată în urma distorsiunii Bain va fi tetragonală cu fețe centrate. În cazul austenitei $D0_3$ din Fig.2.4(b) se constată dublarea celulei elementare și creșterea gradului de ordonare. S-au

evidențiat planele $(110)_A$ și $(220)_A$ care au aranjamente diferite ale atomilor celor două specii.



Stabilirea corespondenței între structurile cristaline ale austenitei și martensitei:
 (a) în cazul austenitei B2; (b) în cazul austenitei D0₃

După distorsiunea Bain, intervine forfecarea neomogenă care modifică aranjamentul planelor $\{110\}$ transformându-le în plane compacte, după cum arată Fig.2.5 și 2.6.

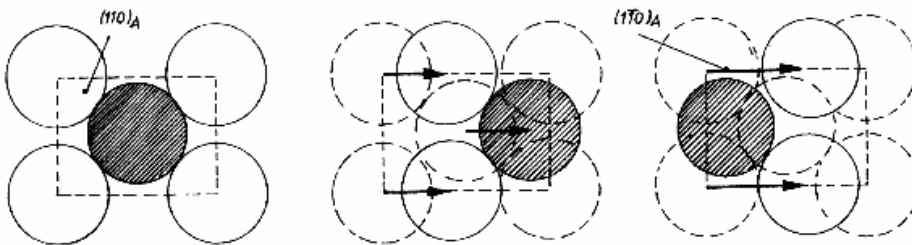


Fig.2.5

Modele de împachetare a planelor atomice la martensitele a'_2 , b'_2 sau g'_2 [21]

Fig.2.5 ilustrează cele trei moduri posibile de împachetare a atomilor la martensitele obținute din austenita β_2 (B2). Se observă că primul model de împachetare este cel al planului $(110)_A$ din austenita B2. Celelalte două

modele de împachetare sunt derivate din acesta, în urma deplasărilor atomice de pe direcția $[1\bar{1}0]_A$ [21].

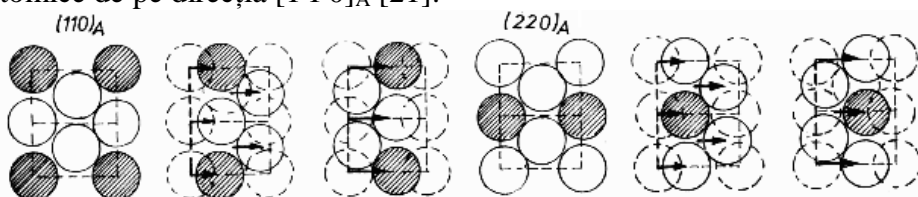


Fig.2.6

Modele de împachetare a planurilor atomice la martensitele a_1 , b_1 sau g_1 [21]

Un fenomen similar este ilustrat în Fig.2.6 pentru martensitele provenite din austenita β_1 ($D0_3$).

Se observă din Fig.2.6 că modelele de împachetare se bazează pe aranjamentele atomilor din planele $(110)_A$ și $(220)_A$ și sunt influențate de dublarea celulei elementare. Așadar, planul de bază al martensitei obținute dintr-o austenită de tip β moștenește ordonarea atomică a planului $(110)_A$ al austenitei. Structura cristalografică a martensitei este atât rezultatul împachetării planurilor compacte cât și rezultatul ordinii de dispunere a atomilor în aceste plane.

Combinând ordinea de împachetare cu ordonarea atomică (deci ținând cont și de atomii celei de-a doua specii) rezultă așa-numitele structuri cu ordine de împachetare cu perioadă lungă (OIPL) [48] dintre care patru exemple sunt prezentate în Fig.2.7.

Fig.2.7(a) arată modul în care structura 9R "dezordonată" (deoarece nu se face nici o distincție între speciile atomice) se poate obține din structura 3R. Se observă că pe fiecare al treilea plan, marcat cu o săgeată în Fig.2.7(a), este introdus câte un defect de împachetare care deplasează toate planele aflate deasupra. Astfel, săgeata de jos arată că, în urma deplasării spre dreapta, planul s-a mutat din poziția A în poziția B, deoarece succesiunea de modificare a pozițiilor nu poate fi decât $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A \rightarrow \dots$ la deplasarea spre dreapta și $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow \dots$ la deplasarea spre stânga.

Prin luarea în considerație și a celei de-a doua specii atomice care intervine o dată la două plane compacte, structura 3R (ABC) devine 6R (AB'CA'BC'), după cum arată Fig.2.7(b). Se observă că introducerea celei de-a doua specii atomice a dus la dublarea parametrului "c" al celulei elementare 3R. Un efect similar este ilustrat în Fig.2.7(c) unde, prin introducerea alternativă a planurilor compacte ale celor două specii atomice, s-a obținut dublarea parametrului "c" al celulei 9R rezultând ordinea de împachetare 18 R_1 (AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'A'C'AB'). Dacă asupra

cadrul mecanismelor cristalografice care stau la baza fenomenelor de memoria formei atât la aliajele de tip β cât și la cele de tip γ [49].

Principalele tipuri de aliaje de tip β cu memoria formei și transformările lor martensitice au fost sintetizate în **Tabelul 2.1**.

Tabelul 2.1

Transformările martensitice din câteva aliaje semnificative de tip β , cu memoria formei [20,21,30,33,39,50,51]

Nr. crt.	Componen- tul(ele) principal(e)	Exemple	Intervalul de concentrație	Transformarea martensitică	Substructura martensitei
1	Aliaje pe bază aur	Au-Cd	46,5-50 %at.Cd	$\beta_2(B2) \rightarrow \beta_2' (tfc) \rightarrow$ $\rightarrow \gamma_2' (B19)$	macle și defecte de împachetare
		Au-Mn	50-53 %at.Mn	$\beta_2(B2) \rightarrow \beta_2' (tfc) \rightarrow$ $\rightarrow \beta_2'' (tvc)$	macle
		Au-Cu-Zn	(23-32) %at.Cu- (-45-49) %at.Zn	$\beta_1(L2_1) \rightarrow \beta_1' (18R)$	macle și defecte de împachetare
2	Aliaje pe bază de argint	Ag-Cd	44-49 %at.Cd	$\beta_2(B2) \rightarrow \gamma_2' (2H)$	defecte de împachetare
3	Aliaje pe bază de titan-nichel ($Ti_{50}Ni_{50-x}M_x$)	Ti-Ni	49-51 %at.Ni	$\beta_2(B2) \rightarrow R(\text{romboedric}) \rightarrow$ $\rightarrow \alpha_2'' (B19')$	macle
		Ti-Ni-Fe	$Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ $x \leq 3$ at. Fe		
		Ti-Ni-Cu	$Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ $x=10-30$ %at.Cu	$\beta_2(B2) \rightarrow \alpha_2' (B19) \rightarrow$ $\rightarrow \alpha_2'' (B19')$	
4	Aliaje pe bază de cupru	Cu-Al-Ni	(10-14) %Al- (-2-4) %Ni	$\beta_1(D0_3) \rightarrow \gamma_1' (2H)$	macle
		Cu-Zn-Al	(19-30) %Zn- (-4-8) %Al	$\beta_2(B2) \rightarrow \beta_2' (9R, M9R)$	defecte de împachetare

2.2.2.2 Aliaje pe bază de aur, cu memoria formei

Așa cum s-a menționat, aurul formează soluții solide de tip fază β atunci când este aliat cu elemente din grupele II, III sau IVB. Compusul intermetalic electronic de tip β , care reprezintă solventul acestor soluții solide, este în general echiatomic (ex.: AuCd, AuMn, CuAu, AuCa, AuTi)

[52]. În continuare sunt descrise transformările martensitice din cele trei aliaje de bază de aur menționate în Tabelul 2.1.

A. Aliajele Au-Cd sunt materialele pe care s-a observat, în 1932, comportamentul "tip cauciuc" care a fost ulterior asociat cu efectul pseudoelastic [53].

Transformarea martensitică din aliajele Au-(46,5-50) %at.Cd diferă în mod substanțial de cea din oțelurile-carbon. Pentru înțelegerea acesteia se prezintă diagrama de echilibru din **Fig.2.8**.

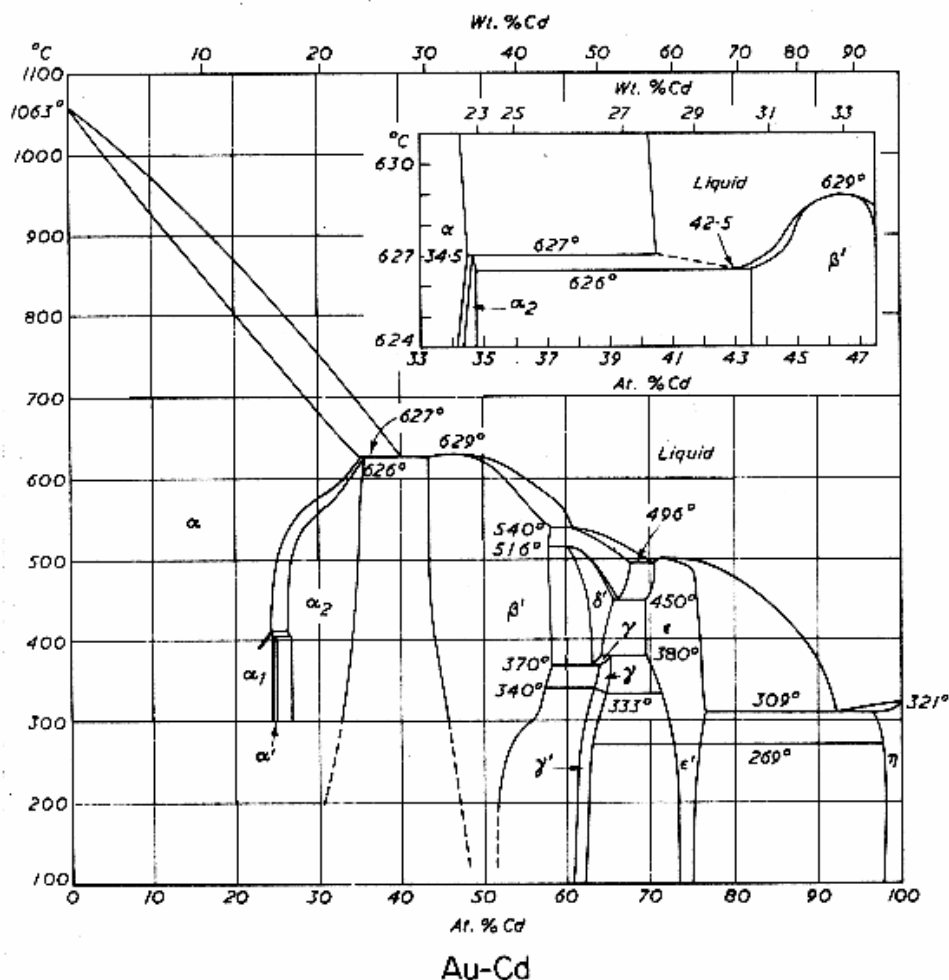


Fig.2.8

Diagrama de echilibru a sistemului Au-Cd, cu detaliu al domeniului de solidificare a soluțiilor solide α și β [52]

Se observă că soluția solidă pe bază de compus intermetalic complet solubil, care se formează la 45-47 % at. Cd, a fost desemnată prin β' și nu prin β , ceea ce arată că este vorba despre o fază ordonată. În urma ordonării, așa cum s-a văzut din Fig.2.2, structura cvc se modifică din A2 în B2. În timpul răcirii, austenita ordonată β' (B2, cu parametru rețelei $a=0,332$ nm) [17] se transformă în martensită, în mai multe etape. Etapele cristalografice ale mecanismului transformării martensitice din Au-Cd sunt ilustrate în **Fig.2.9**. În Fig.2.9(a) este ilustrată distorsiunea Bain care constă din forfecarea celulei elementare B2 după sistemul $(110)\beta_2 <110>\beta_2$ [54], rezultând martensita β'_2 (tetragonală cu fețe centrate) din Fig.2.9(b). Această martensită intermediară suferă o forfecare omogenă după sistemul $(100)\beta'_2 <110>\beta'_2$, ceea ce duce la formarea martensitei ortorombice din Fig.2.9(c). Martensita ortorombică, cu parametrii de rețea $a=0,315$ nm, $b=0,476$ nm și $c=0,486$ nm [17], suferă apoi o forfecare neomogenă care produce deplasarea atomilor aflați în planul $(200)_0$, conform Fig.2.9(d). Notând cu $\pm g$ aceste deplasări atomice suplimentare, care corespund forfecării neomogene luate în considerație în cadrul modelului Greninger-Troiano, se obține modelul din Fig.2.9(e). Acesta reprezintă o proiecție pe planul $(010)\beta_2$ în raport cu austenita, față de care deplasările atomice se produc pe plane din familia $\{101\}\beta_2$. La sfârșitul transformării se obține martensita γ'_2 cu celula elementară B19 și rețea ortorombică, cu parametrii: $a=0,486$ nm, $b=0,315$ nm și $c=0,477$ nm [49]. Aceasta a fost numită "structura ortorombică Ölander" [17] și este ilustrată în Fig.2.9(f). Se observă că mărimea deplasărilor atomice suplimentare a fost de $c/8$, unde c are valoarea de mai sus.

Spre deosebire de transformarea martensitică din oțelurile-carbon, transformarea martensitică din Au-Cd se caracterizează prin următoarele aspecte:

1 – Plăcile de martensită cresc continuu la răcire și se scurtează continuu la încălzire, până la dispariția completă [55]. Compensarea continuă a efectului termic prin cel elastic a sugerat denumirea de *transformare martensitică termoelastică*.

2 – Transformarea este reversibilă și se produce între temperaturile M_s și M_f la răcire și între A_s și A_f la încălzire, cu un histerezis termic $\Delta H=A_f-M_s=A_s-M_f \approx 16$ grad., conform **Fig.2.10** [17].

Lățimea și înclinarea buclei de histerezis depind de *frecarea internă* și respectiv de cantitatea de energie *elastică înmagazinată* în timpul transformării martensitice directe.

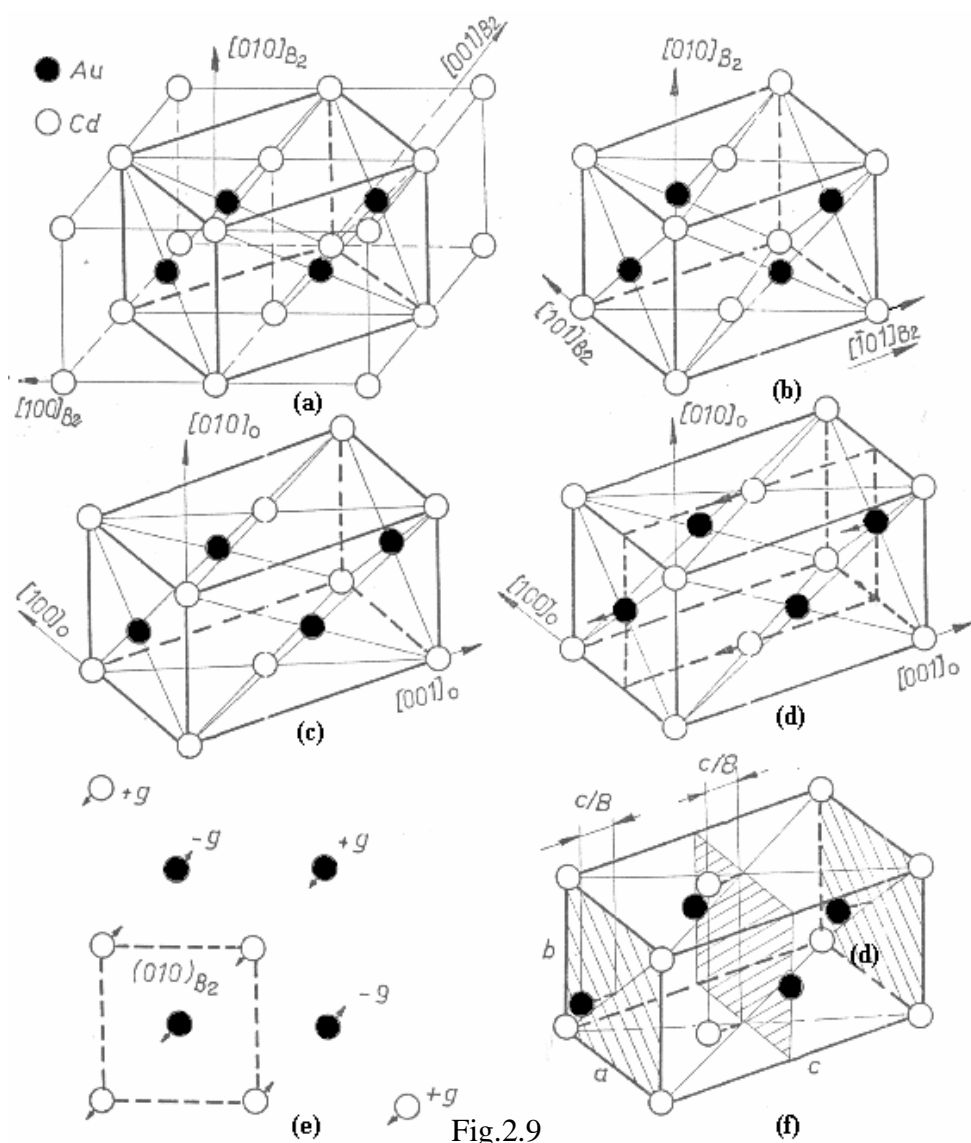


Fig.2.9

Mecanismul transformării martensitice la Au-Cd: (a) distorsiunea Bain în austenita $\beta_2(B2)$; (b) martensita b_2 (tfc); (c) martensita ortorombică cu fețe centrate, obținută în urma forfecării după sistemul $(100)_{B_2} \langle 110 \rangle_{B_2}$; (d) forfecare neomogenă în martensita ortorombică; (e) modelul deplasărilor atomice suplimentare; (f) martensita g_2 (B19) [17, 45]

Frecarea internă este rezultatul deplasării interfeței austenită-martensită (A/M) prin interiorul materialului, la activare termică sau mecanică.

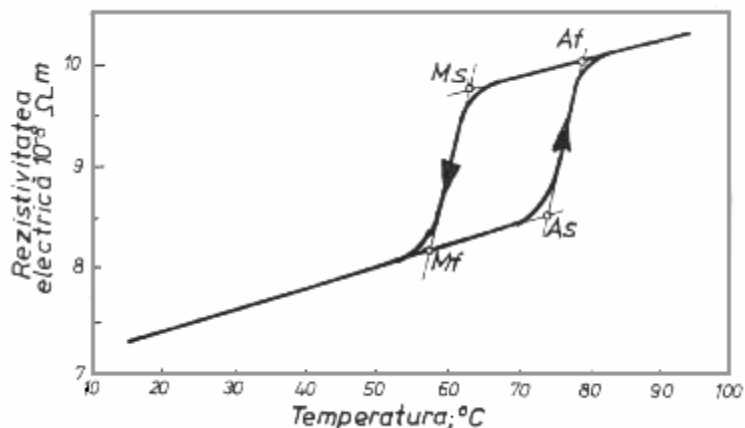


Fig.2.10

Variația rezistivității electrice cu temperatura în cadrul transformării martensitice termoelastice din aliajul Au-47,5 %at.Cd [17]

Cu cât frecarea internă este mai redusă cu atât histerezisul transformării este mai mic iar bucla din Fig.2.10 este mai îngustă. Energia elastică înmagazinată în timpul transformării martensitice termoelastice directe este o consecință a diferenței de volum dintre austenită și martensită. Deoarece martensita termoelastică este mai moale decât austenita, creșterea de volum a martensitei va fi "auto-acomodată" fie prin maclare fie prin crearea de defecte de împachetare, în timp ce austenita nu va fi deformată decât elastic. Cu cât energia elastică înmagazinată este mai mare, cu atât bucla de histerezis este mai înclinată. În urma înclinării buclei, este posibil ca temperatura critică A_s să devină mai mică decât M_s . Deci energia înmagazinată grăbește reversia, coborând temperatura A_s .

3 – Forfecarea de la transformare (0,05) este mult mai mică decât cea de la transformarea din oțelurile-carbon.

4 – Austenita este o fază ordonată, ceea ce face ca și martensita să moștenească un anumit grad de ordonare. Ordonarea contribuie la scăderea temperaturii de echilibru termodinamic [56], a vitezei de transformare martensitică directă [57] și a histerezisului transformării [39]. În plus, deoarece martensita "moștenește" structura ordonată a austenitei, planul habitual devine o "superlimită indestructibilă" care va fi mai greu distrusă prin alunecare fiind mai puțin expusă la deformații ireversibile.

5 – Datorită auto-acomodării și a forfecării reduse, este păstrată coerența dintre austenită și martensită iar interfața A/M este "glisilă", ceea ce

înseamnă că se poate deplasa ușor la variația temperaturii sau a tensiunii mecanice aplicate.

6 – Cele 24 de variante cristalografice de plăci de martensită termoelastică sunt divizate în șase grupuri de câte patru variante, corespunzătoare câte unei familii de plane compacte de austenită care devin plane habitale în urma transformării [58]. Morfologia martensitei termoelastice și modul de organizare a variantelor de plăci de martensită, atât la Au-Cd cât și la alte AMF sunt ilustrate în **Fig.2.11**.

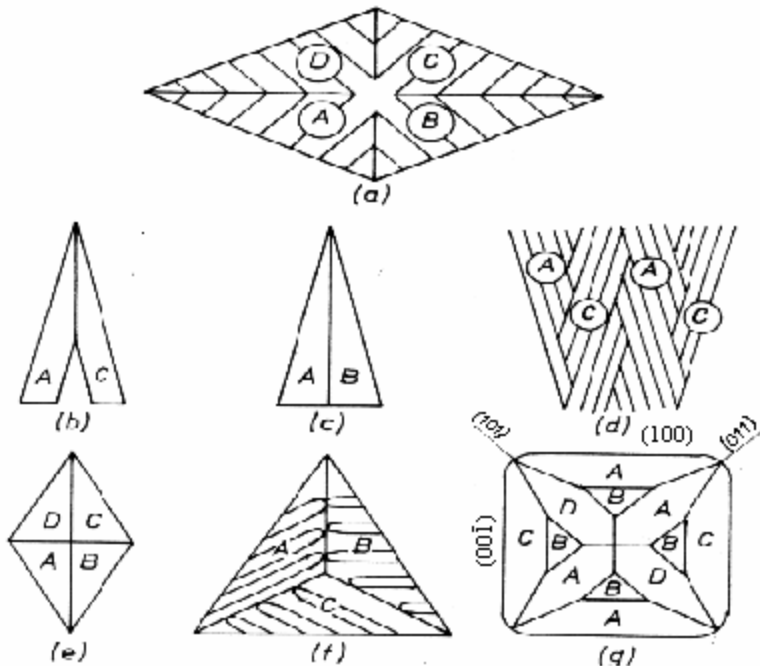


Fig.2.11

Morfologia variantelor de plăci de martensita termoelastică: (a) grup de patru variante; (b) morfologie tip lance; (c) morfologie tip pană; (d) morfologie în zig-zag; (e) morfologie tip diamant; (f) morfologie triunghiulară; (g) morfologie cubică [20, 59]

Pentru început, în Fig.2.11(a) este ilustrat modul de dispunere al celor patru variante de plăci de martensită (notate A, B, C și D) în cadrul unui grup auto-acomodant. Între variante se pot forma mai multe grupări, diferențiate din punct de vedere morfologic, cum ar fi: *lance* (variantele A și C), Fig.2.11(b); *pană* (A și B), Fig.2.11(c); *zig-zag* (A-C-A-C), Fig.2.11(d); *diamant* (A, B, C și D caracteristică martensitei din Cu-Zn-Al), Fig.2.11(e); *triunghiular* (A, B și C caracteristică martensitei din Ti-Ni), Fig.2.11(f) și

cubic (12 variante, la faza premartensitică din aliajele pe bază de Ti-Ni), Fig.2.11(g).

B. Aliajele Au-Mn, cu (50-53) %at.Mn prezintă două transformări martensitice, conform Tabelului 2.1. Diagrama de echilibru a sistemului Au-Mn este prezentată în Fig.2.12.

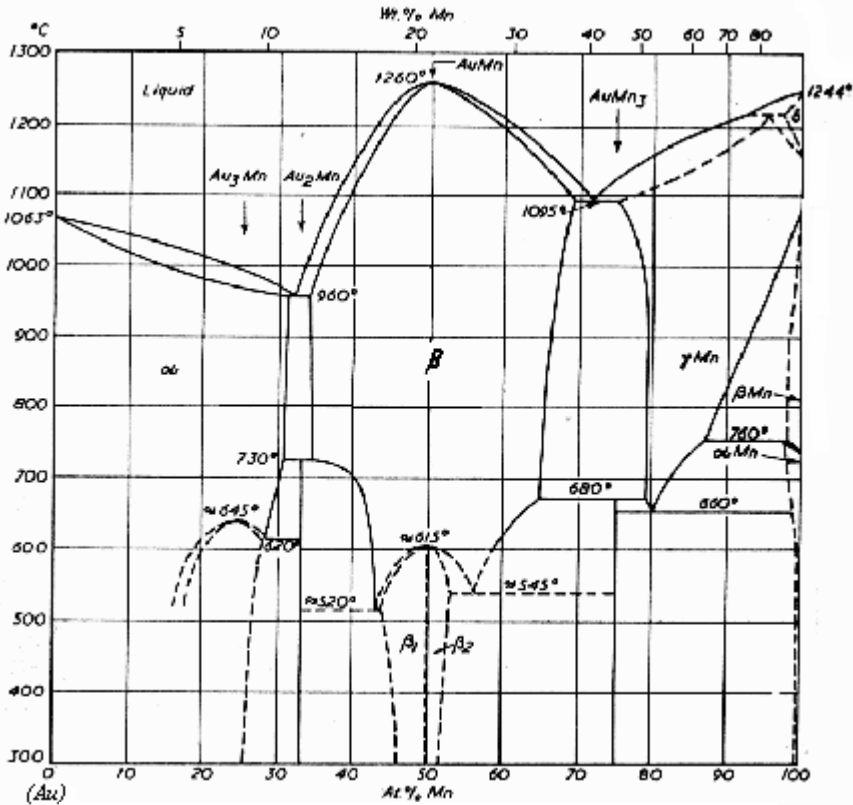


Fig.2.12

Diagrama de echilibru a sistemului Au-Mn [52]

Se observă că, odată cu scăderea temperaturii, solubilitatea soluțiilor solide α și γ , în soluția solidă β pe baza compusului echiatomic AuMn, scade iar la aprox. 615°C apare o lacună de miscibilitate, soluția solidă β descompunându-se în β_1 și β_2 . Cercetări mai recente și mai minuțioase asupra aliajelor Au-Mn de tip β au arătat că, în condițiile răcirii cu viteze obișnuite, lacuna de miscibilitate coboară până la circa 200°C , rămânând tot în stare de echilibru, după cum arată Fig.2.13(a) [60].

Fig.2.13(b) prezintă un detaliu al lacunei de miscibilitate, sub care apar martensitele tetragonale β_2' ($c/a < 1$) și β_2'' ($c/a > 1$), între 50 și 53 %at. Mn [61].

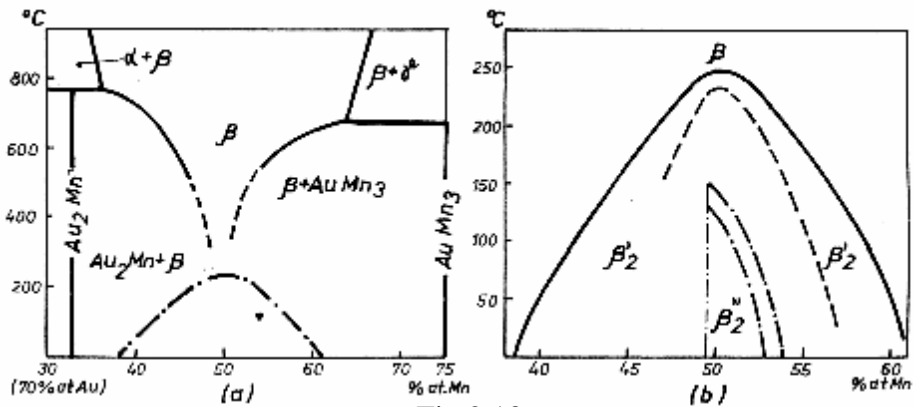


Fig.2.13

Lacuna de miscibilitate, schematică, a soluției solide β din Au-Mn: (a) fragment din diagrama de echilibru obținută în condițiile răcirii normale; (b) detaliu al lacunii de miscibilitate ilustrând formarea martensitelor tetragonale β_2' și β_2'' [60]

C. Aliajele Au-Cu-Zn prezintă particularitatea dublei ordonări a austenitei. Aceasta se transformă mai întâi din A2 în B2 și apoi din B2 în L_{21} (Heusler), după cum arată Fig.2.14(a), unde este redată o secțiune la 45 % at. Zn prin diagrama ternară Au-Cu-Zn.

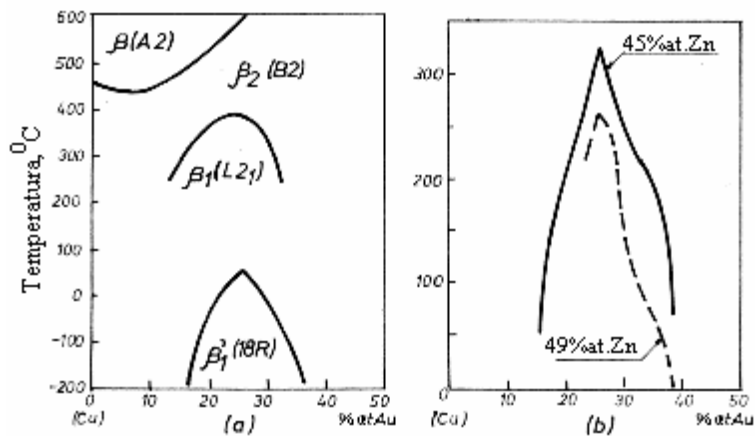


Fig.2.14

Particularitățile transformării martensitice termoelastice din aliajele Au-Cu-Zn: (a) secțiune schematică la 45 % at. Zn prin diagrama de echilibru a sistemului Au-Cu-Zn; (b) dependența temperaturii critice A_s de concentrație, la două aliaje pseudobinare [62]

S-a constatat că temperatura maximă de ordonare a austenitei β_1 (L_{21}) este atinsă la concentrația stoechiometrică $CuAuZn_2$. Cercetările au arătat că

structura martensitei este mixtă, 18R+2H, cu configurație atomică ordonată și substructura formată din macle și defecte de împachetare [62].

Variația temperaturii critice A_s cu compoziția, redată în **Fig.2.14(b)**, arată că valoarea maximă este atinsă la aceeași concentrație ca în **Fig.2.14(a)**.

2.2.2.3 Aliaje pe bază de argint, cu memoria formei

Argintul formează soluții solide de tip β cu același tip de elemente chimice ca și aurul. Cel mai reprezentativ aliaj cu memoria formei (AMF) pe bază de argint este Ag-Cd.

Aliajele Ag-Cd, cu 44-49 %at. Cd, prezintă o transformare martensitică în două trepte ale cărei particularități au fost ilustrate în **Fig.2.15**. **Fig.2.15(a)** redă regiunea de stabilitate, din diagrama de echilibru, a soluției solide β (A2) care se descompune eutectoid la 440°C. Se remarcă prezența soluției solide ζ , într-un domeniu intermediar de temperatură situat între 470°C (unde se obține printr-o transformare peritectoidă) și 230°C (unde se descompune eutectoid în β_1 și γ'). Soluția solidă β_1 , formată prin compunerea peritectoidă a soluțiilor solide α și ζ la 440°C, reprezintă austenita ordonată cu celula elementară B2 [63] și parametrul de rețea $a = 0,331$ nm [64]. Pentru ca transformarea martensitică să se producă și să fie evitată transformarea masivă [65] sau cea bainitică [66], trebuie aplicate răcirii energice, până în domeniul criogenic. În aceste condiții, în cazul aliajului Ag-45 %at.Cd., se formează la -10°C o martensită intermediară β_2'' , ortorombică cu baze centrate care, la -175°C, se transformă în martensita termoelastică γ_2' (2H) cu microstructura descrisă în **Fig.2.15(b)** și (c).

Fig.2.15(b) ilustrează morfologia celor șase grupuri auto-acomodante de variante de plăci de martensită termoelastică dispuse simetric, câte patru, în jurul câte unui plan de tip $\{110\} \beta_1$.

Fig.2.15(c) arată că variantele de plăci de martensită aparțin familiei de plane $\{331\} \beta_1$ și pot fi induse prin aplicarea unei tensiuni de întindere σ . Cea mai mare dezvoltare au căpătat-o grupurile VI și I care formează unghiurile cele mai apropiate de 45°C, cu axa tensiunii aplicate [65].

2.2.2.4 Aliaje pe bază de titan-nichel, cu memoria formei

Din cauza fazelor metastabile, care apar la temperaturi intermediare, diagrama de echilibru a sistemului de aliaje Ti-Ni nu este complet

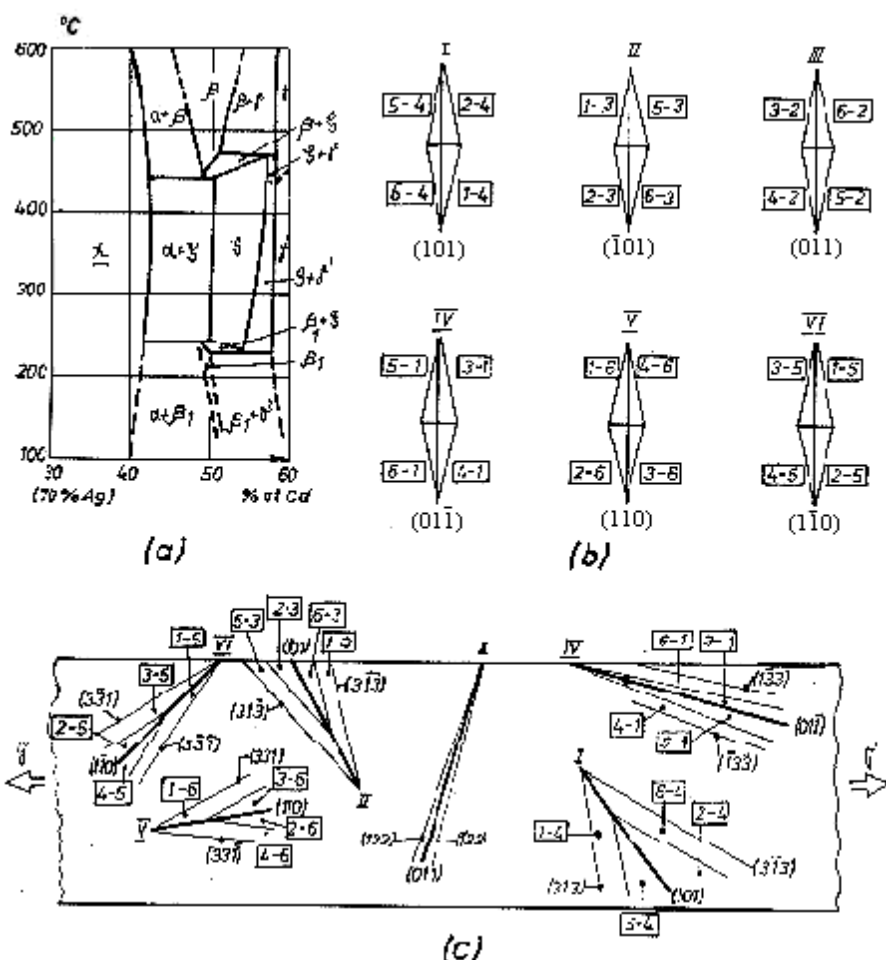


Fig.2.15

Particularitățile transformării martensitice termoelastice din aliajele Ag-Cd: (a) zona de existență a fazei β în diagrama de echilibru, schematică, a sistemului Au-Cd; (b) morfologia grupurilor auto-acomodante de variante de plăci de martensită termoelastică; (c) inducerea grupurilor de variante de plăci de martensită prin aplicarea unei tensiuni de întindere [63, 65]

definitivată [21]. În Fig.2.16 este prezentată o porțiune din diagramă semnificativă pentru faza β de la temperaturi mai mari de 600°C.

Se observă că faza β este o soluție solidă pe baza compusului intermetalic electronic, echiatomic, TiNi care cristalizează primar la 1380°C. Descompunerea eutectoidă a fazei β necesită recoaceri foarte lungi însă la recoaceri obișnuite, la 600°C, se produce precipitarea compuşilor TiNi₃ sau Ti₂Ni₃.

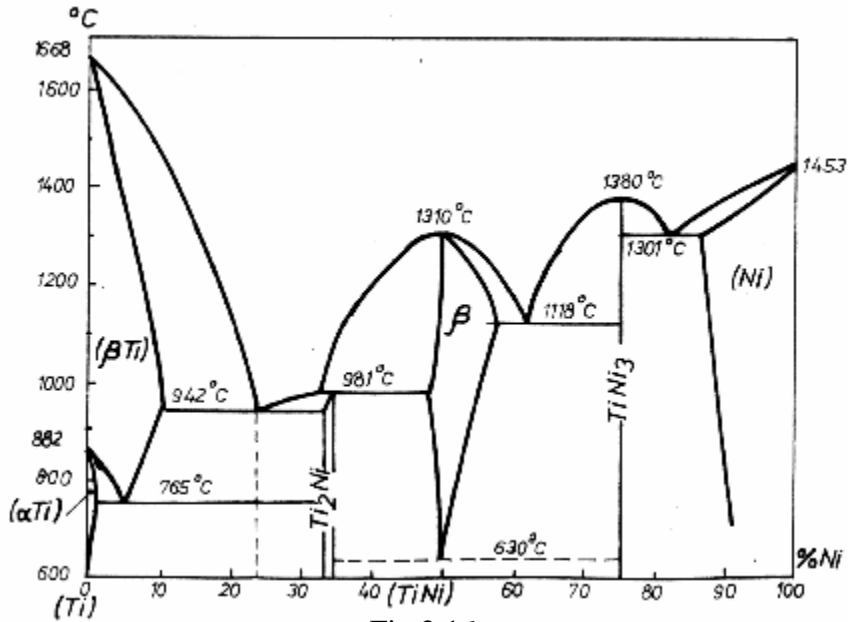


Fig.2.16

Regiune de la temperaturi înalte din diagrama de echilibru, schematică, a sistemului de aliaje Ti-Ni, ilustrând domeniul de stabilitate al fazei β [20]

La răcirea în aer descompunerea eutectoidă a fazei β este suprimată de transformarea martensitică. Faza β reprezintă austenita dezordonată, A₂, care se ordonează la cca. 900⁰C [20], transformându-se în soluția solidă β₂ cu structură B2, după care se descompune eutectoid la 630⁰C, în condiții de echilibru termodinamic. În condiții normale, domeniul austenitic poate exista și sub 630⁰C dar pe un interval foarte îngust de concentrație, situat între 50 și 50,5 % at. Ni. După unii autori, din cauza dificultății cu care se produce descompunerea eutectoidă în jurul concentrației echiatomice, austenita ar fi stabilă până la temperatura ambiantă (T_{amb}) [25]. La răcirea bruscă, a aliajelor cu peste 50 % at. Ni sau cu o parte din Ni înlocuită prin alierea cu Fe, Al, Co, Cr, etc., austenita ordonată β₂ (cu rețea de tip B2 și parametrul a = 0,3015 nm) [67] se transformă martensitic, trecând printr-o fază intermediară, premartensitică, cu rețea romboedrică, motiv pentru care a fost numită “transformarea de fază R”.

Faza R prezintă o morfologie cubică, cu latura pătratului de cca. 15 μm. Pe micrografiile optice, faza R apare cu un aspect tipic, “în cruce”, pentru explicarea căruia au fost necesare 12 variante de plăci după arată Fig.2.11(g). Cum toate acestea sunt planuri de maclare, s-a propus

mecanismul de formare al fazei R ilustrat în Fig.2.17, unde este reprezentat aranjamentul atomic al variantelor A și B, proiectate pe planul (01 $\bar{1}$).

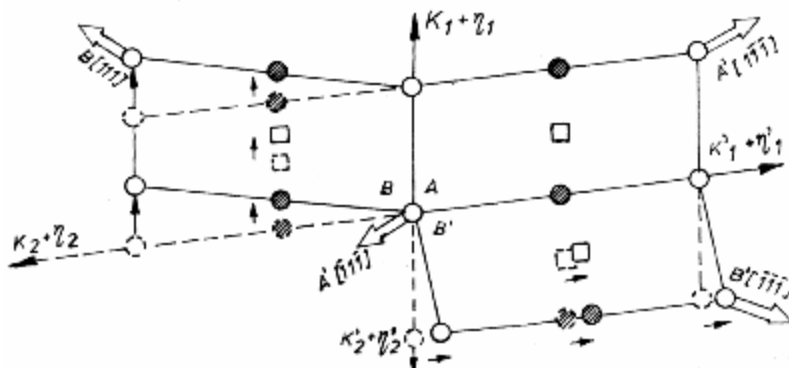


Fig.2.17

Mecanism de formare prin maclare a fazei R, ilustrat printr-o proiecție pe planul (01 $\bar{1}$). Atomii hașurați nu aparțin planului. Sistemele de maclare sunt precizate în text [68]

Au fost luate în considerație două sisteme de maclare: $K_1(001)$, $\eta_1[100]$, $K_2(100)$, $\eta_2[011]$ și respectiv $K'_1(\bar{1}00)$, $\eta'_1[0\bar{1}\bar{1}]$, $K'_2(0\bar{1}\bar{1})$, $\eta'_2[\bar{1}00]$. Aici planele de maclare $K_{1,2}$ și direcțiile de maclare $\eta_{1,2}$ au semnificațiile cunoscute din teoria maclării [38]. Săgețile mari și goale arată că același produs de transformare se poate obține fie prin forfecarea de la maclare (pe sistemele sus-menționate) fie prin alungirea rețelei de-a lungul axelor $\langle 111 \rangle$ [68]. Generalizând cele arătate mai sus, se poate trage concluzia că rețeaua romboedrică a fazei R se poate obține din rețeaua B2 a austenitei prin alungirea acesteia de-a lungul unei diagonale spațiale de tip $\langle 111 \rangle$ [69]. Deși transformarea de fază R este de tip martensitic, ea se opune transformării martensitice propriu-zise. Din acest motiv, pentru ca transformarea de fază R să se producă, este necesar ca transformarea martensitică să fie inhibată sau chiar suprimată, ceea ce se realizează prin mai multe procedee: (i) crearea de dislocații prin deformare plastică urmată de recoacere [70]; (ii) ciclare termică [71], mecanică [72] sau termomecanică [73]; (iii) formarea de precipitate prin călire de punere în soluție și îmbătrânire [74] și (iv) adăugarea celui de-al treilea element de aliere (Fe, Al, Co, Cr, etc.) care coboară temperatura critică M_s împiedicând transformarea martensitică. Efectele unora dintre aceste metode asupra transformării de fază R sunt ilustrate în continuare.

Fig.2.18 conține trei termograme, obținute prin calorimetrie diferențială cu baleiaj, care prezintă efectele temperaturii de la recoacerea de recristalizare asupra unui aliaj Ti-Ni, “aproape echiatomic”, laminat la rece și recopt.

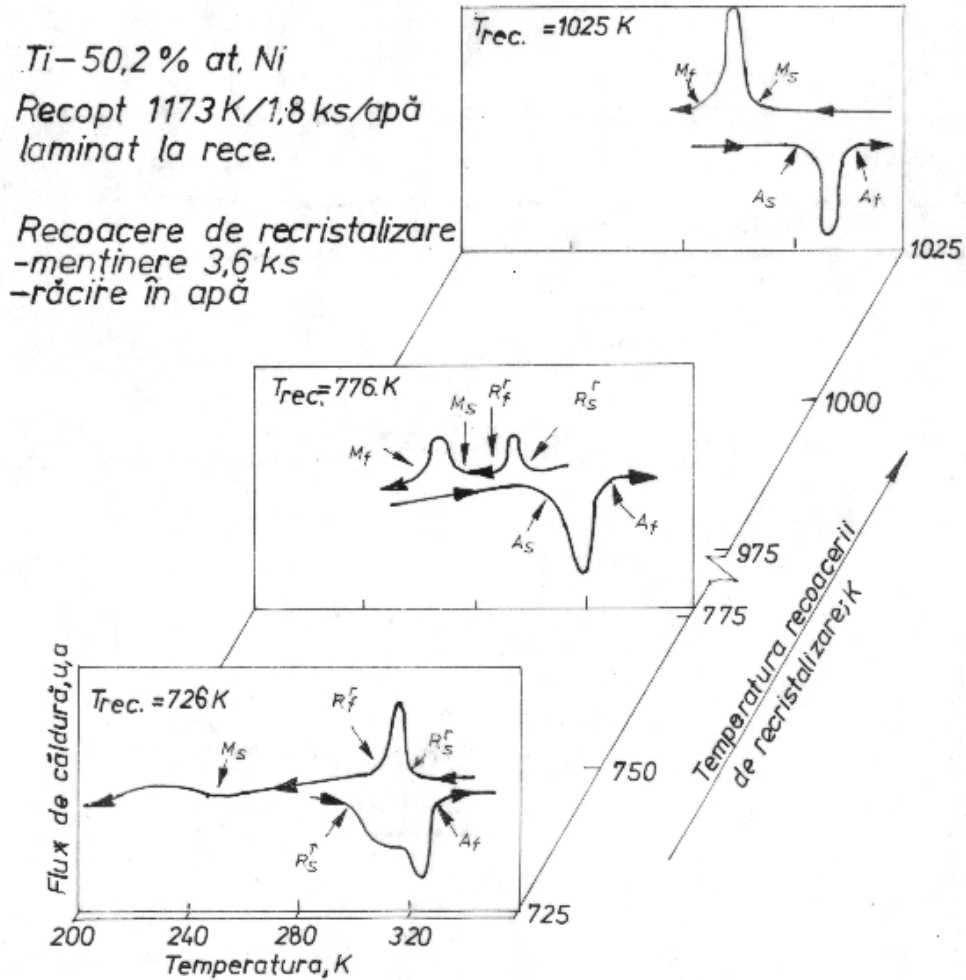


Fig.2.18

Efectul recoacerii de recristalizare asupra unui aliaj Ti-Ni, aproape echiatomic, ecruisat [75]

După laminarea la rece, s-au aplicat recoaceri de recristalizare în intervalul 600-1173 K, cu mențineri de 1 oră. S-a constatat că pragul de recristalizare a fost de 860 K. După cum arată termograma din ultimul plan, recoacerea la temperaturi mai mari decât cea de recristalizare a redus densitatea de dislocații rămase după ecruisare, deci a defavorizat transformarea de fază R.

Transformarea martensitică, atât directă ($M_s = 305 \text{ K}$, $M_f = 293 \text{ K}$) cât și inversă ($A_s = 323 \text{ K}$, $A_f = 336 \text{ K}$) este bine evidențiată și are un histerezis termic ($A_f - M_s$) de 31 K . Recoacerea la temperaturi doar cu puțin inferioare pragului de recristalizare nu produce eliminarea completă a stării ecruisate. Din acest motiv este reținută o densitate relativ mare de dislocații care inhibă transformarea martensitică directă, deplasând-o spre temperaturi mult mai scăzute ($M_s = 274 \text{ K}$, $M_f = 261 \text{ K}$). În locul ei, după cum arată termograma din mijlocul Fig.2.18 care este reprezentativă pentru transformarea aliajelor recoapte în acest domeniu de temperatură, s-a produs transformarea de fază R la răcire, începând cu $R_s^r = 304 \text{ K}$ și terminând cu $R_f^r = 296 \text{ K}$. La încălzire s-a produs doar transformarea martensitică inversă ($A_s = 314 \text{ K}$, $A_f = 327 \text{ K}$) care a fost doar puțin deplasată spre temperaturi mai mici. Din acest motiv histerezisul transformării martensitice a crescut la $A_f - M_s = 53 \text{ K}$. Scăzând și mai mult temperatura recoacerii de recristalizare s-a constatat o inhibare și mai puternică a transformării martensitice directe. Astfel, după o recoacere de recristalizare la temperatura de 726 K rezultă termograma din prim-plan. Se observă transformări în două trepte atât la răcire cât și la încălzire. La răcire s-a produs mai întâi o transformare de fază R directă, la temperaturi ceva mai ridicate ($R_s^r = 316 \text{ K}$, $R_f^r = 305 \text{ K}$) și apoi o transformare martensitică directă incompletă care începe la $M_s = 253 \text{ K}$. La încălzire apare și transformarea de fază R inversă care începe la $R_s^i = 297 \text{ K}$ și se suprapune peste transformarea martensitică inversă care ia sfârșit la $A_f = 326 \text{ K}$. Așadar, reducerea temperaturii de recoacere a permis reținerea unei densități mai ridicate de dislocații care au inhibat transformarea martensitică directă. Recoacerile de recristalizare aplicate la temperaturi mai mici de 673 K au dus la suprimarea transformării martensitice directe [75].

Efectele ciclării termomecanice asupra transformării de fază R sunt ilustrate în Fig.2.19, în cazul unei sârme din aliaj Ti-50,2 %at. Ni, alungită sub o tensiune constantă de 200 MPa . În Fig.2.19(a) se constată că transformarea de fază R directă, produsă între R_{s1}^r și R_{f1}^r este însoțită de o alungire de cca. $0,4 \%$. La continuarea răcirii, se produce transformarea martensitică directă între M_{s1}' și M_{f1}' (indicele prim indicând influența tensiunii mecanice aplicate, care mărește temperaturile critice). Dacă în timpul răcirii se produce o transformare martensitică completă,

transformarea de fază R nu se mai produce la încălzirea ulterioară din cauza stabilizării martensitei în ciclul 1 (cu linie întreruptă).

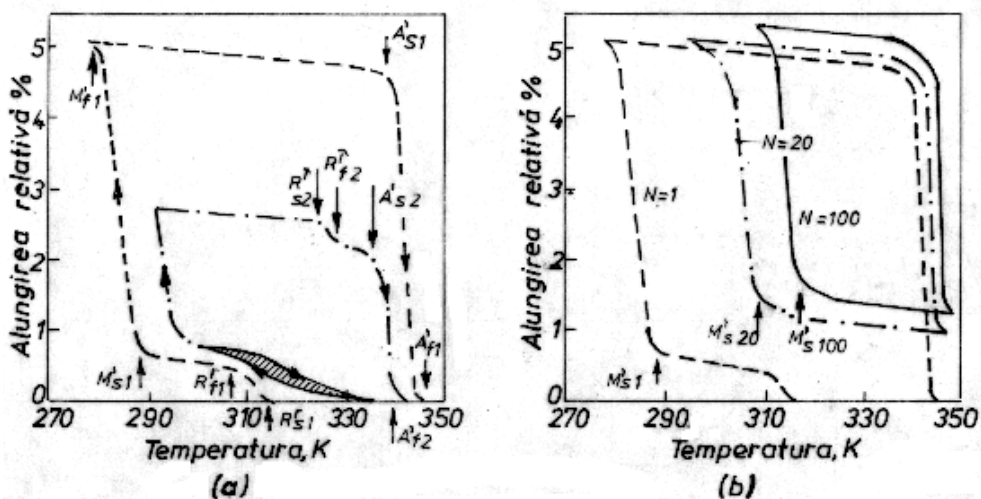


Fig.2.19

Efectele ciclării termomecanice, sub efectul unei tensiuni de întindere de 200 MPa menținută constantă, asupra transformării de fază R: (a) evidențierea transformării directe și inverse la ciclarea incompletă; (b) dispariția transformării la ciclare completă și prelungită [72]

Ciclul 2 (cu linie-punct) arată că transformarea de fază R se poate produce între R_{s2} și R_{f2} numai dacă transformarea martensitică directă a fost incompletă (răcirea sub sarcină fiind întreruptă între M_s și M_f). Atunci când transformarea martensitică este suprimate total, se poate o transformare de fază R perfect reversibilă ca de exemplu bucla închisă (hașurată) caracterizată prin alungiri recuperabile de 0,8 % și un histerzis termic de ordinul gradelor, care nu se modifică nici chiar pe parcursul a $5 \cdot 10^5$ cicluri. Dacă ciclarea termică este completă, după cum se observă din Fig.2.19(b), transformarea de fază R nu mai poate fi pusă în evidență [72].

Efectele altor metode de inhibare a transformării martensitice directe, deci de favorizare a transformării de fază R, sunt ilustrate în Fig.2.20. Astfel, Fig.2.20(a) prezintă curbă rezistivitate electrică-temperatură (curba R-T) pentru un aliaj Ti-Ni echiatomic, călit. În urma îmbătrânirii, după cum arată Fig.2.20(b), transformarea martensitică directă este îngreunată, motiv pentru care temperaturile critice M_s și M_f sunt deplasate spre valori mai scăzute. Se observă că, la răcire, transformarea de fază R începe la temperatura R_s^r mai mare decât M_s iar la încălzire se

termină la temperatura $R_f^{\hat{}}$ mai mare decât $A_f^{\hat{}}$. În plus, histerezisul termic este de maximum 2 K, mult mai mic decât la transformarea martensitică propriu-zisă.

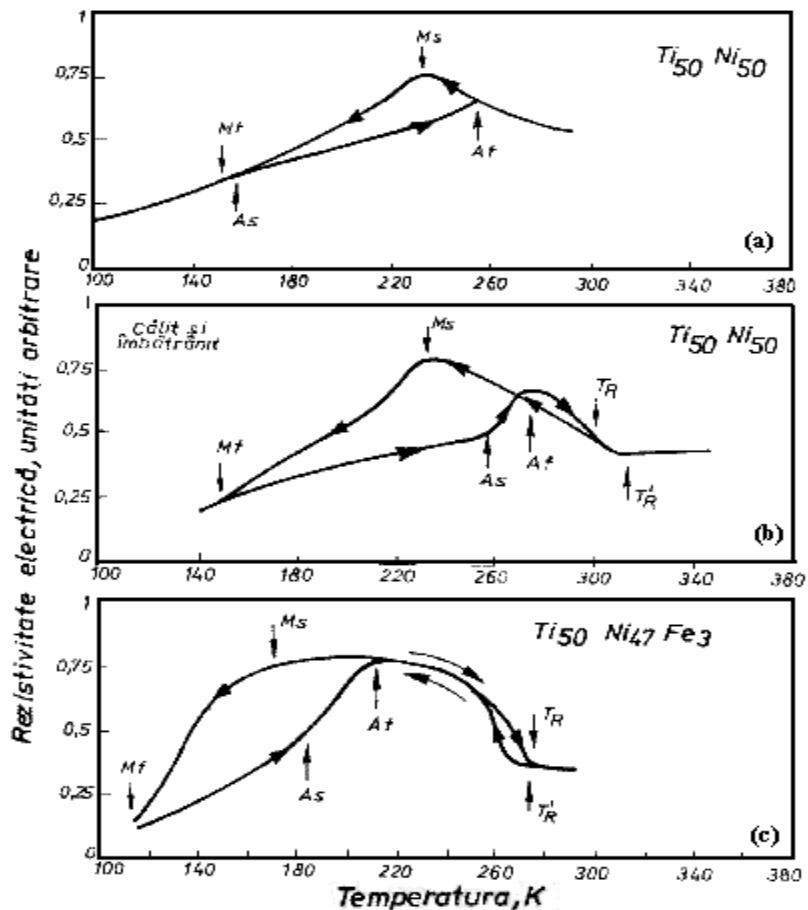


Fig2.20

Evidențierea transformării de fază R prin intermediul a două procedee de inhibare a transformării martensitice dintr-un aliaj Ti-Ni echiatomic: (a) aliajul echiatomic inițial, călit (1273 K/1h/apă cu gheață); (b) efectul aplicării unei îmbătrâniri (673K/1h/apă cu gheață) după călire; (c) efectul înlocuirii a 3 %at. Ni cu Fe [68, 69]

În urma înlocuirii a 3 %at. Ni cu Fe, se produce o și mai puternică inhibare a transformării martensitice astfel încât, așa cum se observă din Fig.2.20(c), temperaturile critice ale transformării de fază R pot fi evidențiate atât la răcire cât și la încălzire.

Transformarea de fază R a fost analizată și pe filme (straturi) subțiri de Ti-Ni, unde s-a constatat o puternică influență a compoziției chimice. Acest efect este evidențiat în **Fig.2.21**, prin intermediul a trei termograme obținute prin calorimetrie diferențială cu baleiaj în cazul unor filme subțiri supuse unor recoaceri, cu menținere timp de 1 oră la 973 K și răcire în apă.

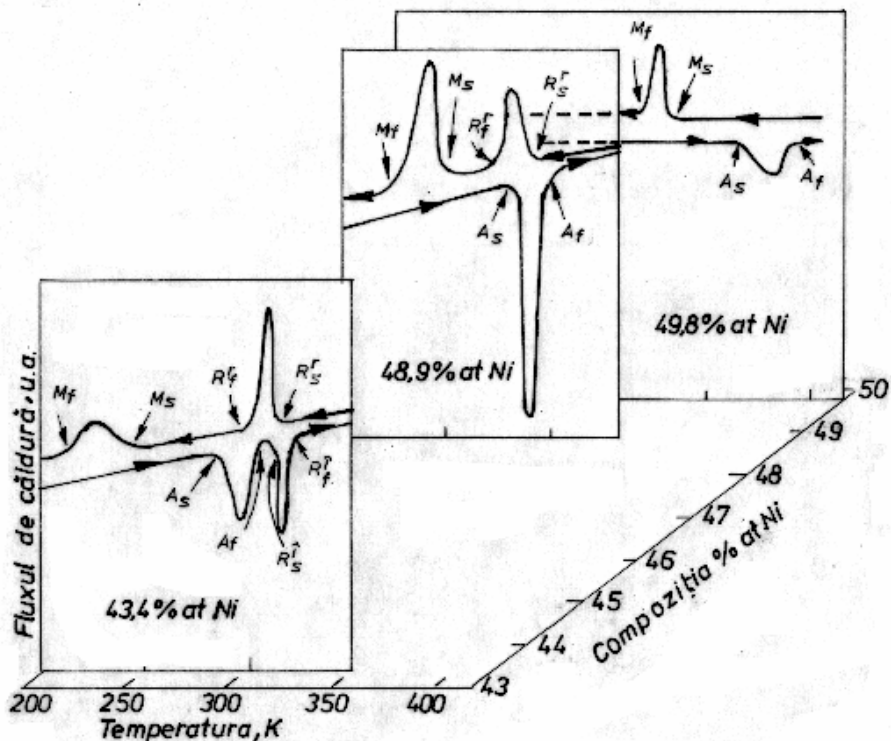


Fig.2.21

Efectul compoziției chimice, a filmelor subțiri de Ti-Ni recoapte (973 K/1h) și răcite în apă, asupra transformării de fază R [21]

Temperatura de recoacere a fost aleasă deasupra temperaturii de recristalizare (756 K) deoarece filmele s-au obținut prin pulverizare, în stare amorfă și se impunea devitrifierea lor. Se constată că, odată cu scăderea conținutului de nichel, pornind de la 49,8 %at. Ni, temperaturile critice ale transformării martensitice scad. Din acest motiv, la 48,9 %at. Ni apare o transformare de fază R, localizată în jurul temperaturii de 280 K, care nu se mai produce la încălzire. Pe termograma corespunzătoare acestei concentrații se pot determina punctele critice de început (R_s^f) și de sfârșit

(R_f^r) de transformare de fază R, la răcire. La scăderea și mai drastică a conținutului de nichel, se constată o inhibare pronunțată a transformării martensitice, motiv pentru care maximum termogramei care corespunde acestei transformări devine mai plat la 43,4 %at. Ni în comparație cu maximele corespunzătoare, obținute la 48,9 și 49,8 %at. Ni. Îngreunarea transformării martensitice directe, la 43,4 %at. Ni, duce la evidențierea transformării de fază R atât la răcire (între R_s^r și R_f^r) cât și la încălzire (între R_s^i și R_f^i). Se constată că și transformarea de fază R produsă la încălzire este tot premartensitică, deoarece are loc înaintea transformării martensitice inverse (314 K) [21].

Transformarea martensitică directă din aliajele pe bază de Ti-Ni se produce la răcire după transformarea de fază R, dând naștere unei martensite termoelastice, α_2'' , monoclinică, de tip B19', cu parametrii de rețea $a = 0,2889$ nm, $b = 0,412$ nm, $c = 0,4622$ nm și $\beta = 96,86^\circ$ [67] care are o împachetare spațială [21]. Pe lângă austenită, faza R sau martensită, mai pot apare precipitate de Ti_2Ni sau de $TiNi_3$ [76], în conformitate cu Fig.2.16 precum și oxizi, ca de exemplu Ti_4Ni_2O [77], care imprimă o rezistență la coroziune comparabilă cu cea a oțelurilor inoxidabile [25]. În urma dizolvării interstițiale a oxigenului poate apare un "suboxid" cu o stabilitate ridicată – $Ti_{16}Ni_{16}O_4$ – care alterează comportamentul de memoria formei [78]. Din punct de vedere cristalografic, mecanismul transformării martensitice din aliajele pe bază de Ti-Ni cuprinde [79]: (i) o forfecare omogenă; (ii) o deplasare atomică, omogenă ca direcție dar alternantă ca sens și (iii) o "redistribuire atomică", ultimele două etape acționând ca niște "unde de deplasare a rețelei".

Forfecarea omogenă se produce după sistemul $(\bar{1}\bar{1}2)[1\bar{1}\bar{1}]$ și are drept rezultat transformarea planului $(110)_A$ în planul $(111)_M$, conform Fig.2.4(a). În cadrul acestei prime etape a transformării, celula tetragonală rezultată a martensitei suferă o contracție după OX_M și o alungire OY_M , după cum s-a ilustrat în **Fig.2.22**.

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 .

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

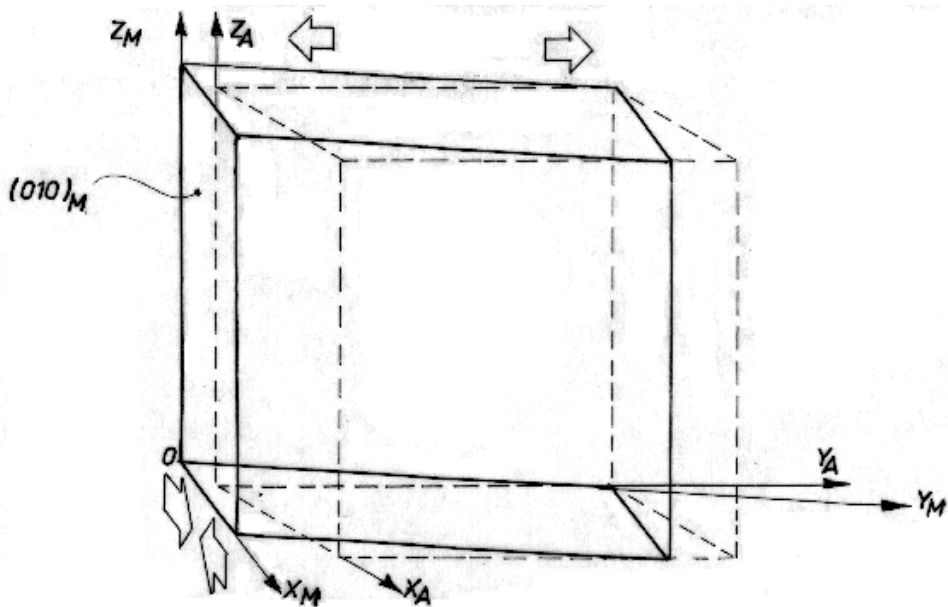


Fig.2.22

Modificarea celulei elementare a martensitei din aliajele Ti-Ni, după forfecarea omogenă [79]

Fig.2.23 prezintă proiecțiile a două straturi ale celulei elementare a martensitei pe planul $(010)_M$.

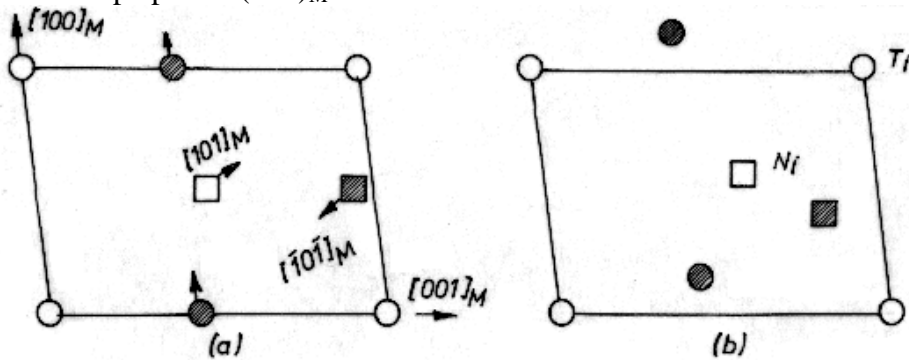


Fig.2.23

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 $\frac{1}{2} b_M$ [79]

Au fost schematizate deplasările atomice pe direcțiile $[101]$ și $[\bar{1}0\bar{1}]$ și redistribuirile atomice pe planele $(002)_M$, după direcția $[100]_M$, conform Fig.2.23(a). Structura rezultantă a martensitei α_2'' din aliajele Ti-Ni,

proiectată pe planul $(010)_M$ este ilustrată în Fig.2.23(b). Pentru a evidenția dispunerea atomilor de Ti și de Ni pe cele două straturi paralele cu planul $(010)_M$ se prezintă Fig.2.24.

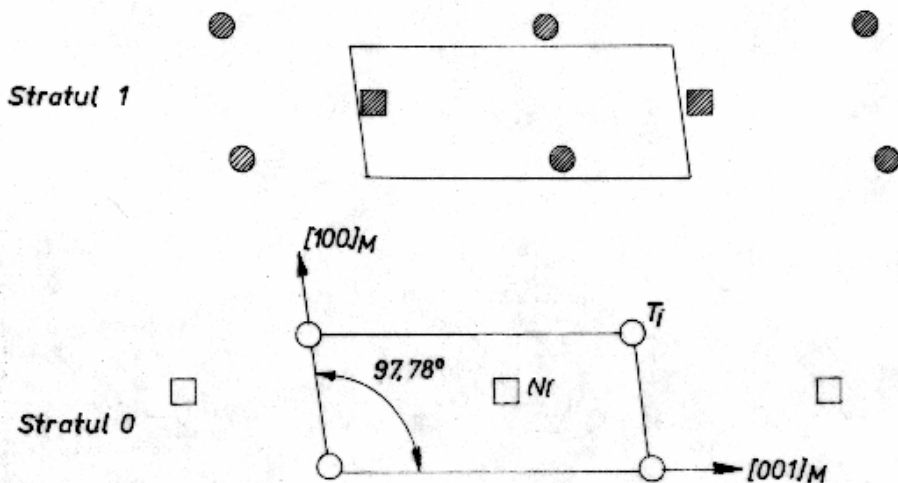


Fig.2.24

Configurație atomică a celulei elementare “convențională” a martensitei din aliajele Ti-Ni, proiectată pe planul $(010)_M$ [80]

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 aliajele Au-Cd și dispunerea în celula elementară a martensitei monoclinice a aliajelor Ti-Ni, aceasta din urmă a fost desemnată drept B19' [21] și este ilustrată în Fig.2.25.

Din punct de vedere metalografic, martensita termoelastică din aliajele Ti-Ni, care ocupă primul loc între aliajele cu memoria formei de uz comercial, este cu macle interne. Mai precis, s-a constatat că este vorba despre macle de tip II [67], la care planul de maclare K_2 și direcția de maclare η_1 sunt raționale [29]. Unghiurile de ramificație ale variantelor de plăci de martensită au fost de cca. 60° (mai precis $59,5 \pm 2,5^\circ$) [81], ceea ce justifică morfologia triunghiulară din Fig.2.11(f).

Pentru a ilustra mai bine simetria cristalografică internă, caracteristică prezenței maclelor, s-a procedat la “redesenarea” structurii acestora într-o proiecție pe același plan $(010)_M$ însă originea sistemului de

coordonate a fost aleasă într-unul dintre centrele de simetrie. S-a obținut Fig.2.26.

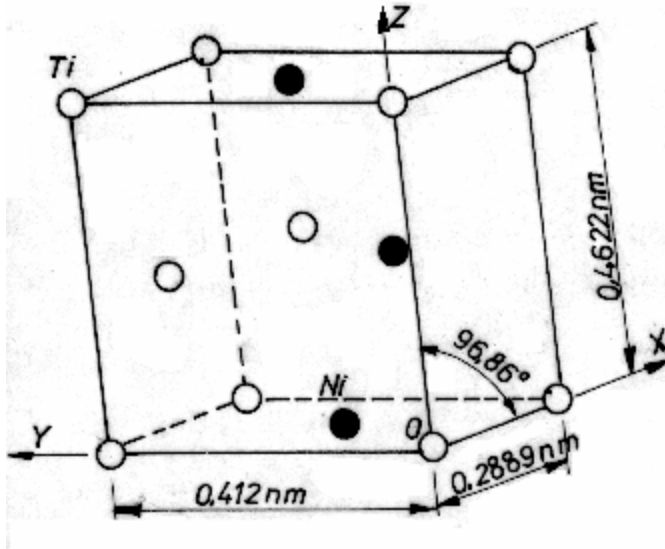


Fig.2.25

Celulă elementară convențională a martensitei a_2'' din aliajele Ti-Ni, cu structură tip B19' [20]

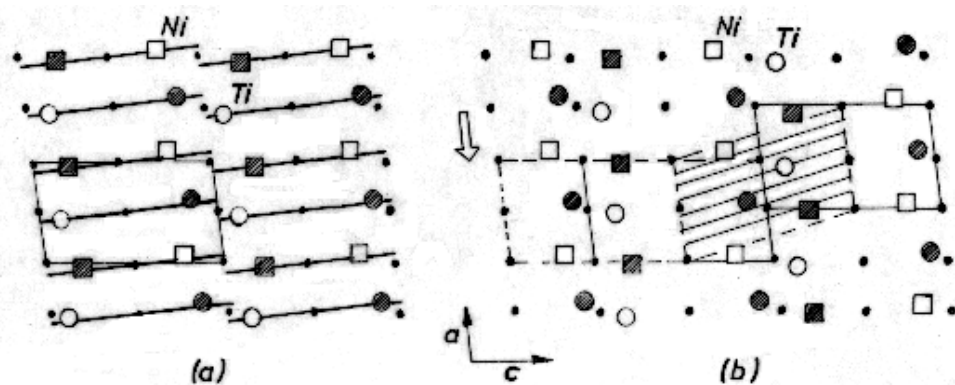


Fig.2.26

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 $[100]_M$ [80]

Fig.2.26(a) evidențiază, cu 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 $0,2^\circ$ în cazul atomilor de Ni și cu $2,7^\circ$ în cazul celor de Ti. În Fig.2.26(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 a rețelei. Se observă că, fără a necesita un consum energetic deosebit, s-a format o maclă, drept consecință directă a existenței planelor de pseudo-simetrie și a compacității ridicate a planului $(001)_M$ [80].

După cum s-a arătat mai sus, pentru îmbunătățirea anumitor caracteristici ale aliajelor cu memoria formei pe bază de Ti-Ni, se practică înlocuirea unei părți din Ni cu un element de aliare. Se obțin aliaje cu memoria formei la care transformarea martensitică își menține termoelasticitatea (caracterizată prin aspectele descrise la aliajele Au-Cd). Aceste aliaje pot avea nichelul înlocuit parțial – ca de exemplu Ti-Ni-Fe [69], Ti-Ni-Cu [82] sau Ti-Ni-Pd și Ti-Ni-Pt [83] – sau total, cum ar fi Ti-Pd [84], Ti-Nb [85] sau Ti-V-Fe-Al [86]. Efectele acestor înlocuiri pot fi foarte complexe și o parte dintre ele au fost ilustrate mai sus, în Fig.2.20(c). Un caz aparte îl reprezintă efectul înlocuirii a 10 %at. Ni prin Cu care este prezentat în Fig.2.27.

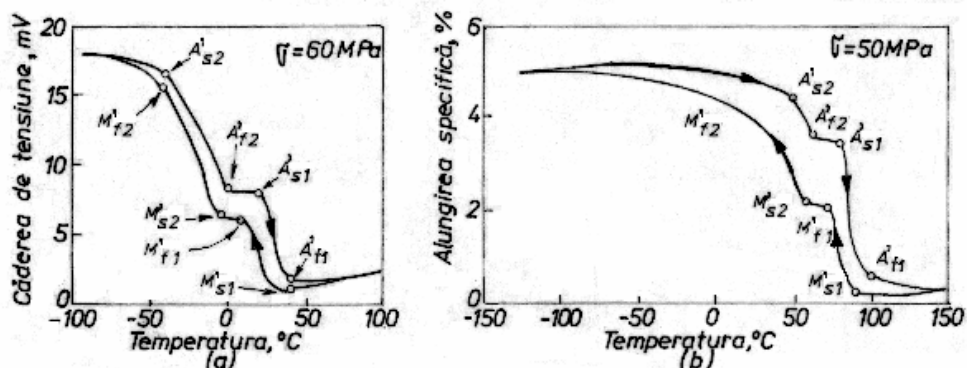


Fig.2.27

Ilustrarea transformării martensitice în două trepte la aliajul $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$: (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 [82]

Se constată producerea unei transformări martensitice în două trepte, atât pe curba de variație a căderii de tensiune cu temperatura cât și pe cea de variație a alungirii specifice cu temperatura.

Cuprul se adaugă în cantitate de (10-30) %at. și are ca efect producerea unei transformări martensitice termoelastice în două trepte, după secvența: austenită B2 → martensită α_2' , B19 ortorombică → martensită α_2'' , B19' monoclinică. Deci efectul introducerii cuprului în aliajele Ti-Ni constă din producerea unei transformări martensitice (și nu premartensitice, ca în cazul introducerii fierului) intermediare. În rest, atât fierul cât și cuprul produc coborârea temperaturii de formare a martensitei monoclinice [82].

Niobiul are rolul de-a lărgi histerezisul termic al AMF Ni-Ti. Aliajul tipic este Ni-44Ti-9Nb (%at.) și conține Nb pur în microstructură. Particulele de niobiu sunt foarte moi fiind deformate plastic în timpul imprimării formei reci. Astfel, deformația materialului este compusă dintr-o fracțiune reversibilă, caracteristică matricii austenitice a compusului echiatomic NiTi și o fracțiune ireversibilă, caracteristică particulelor de Nb. Din cauza acestei deformații ireversibile, transformarea martensitică inversă este întârziată, deoarece matricea martensitică trebuie mai întâi să anihileze deformația plastică a particulelor de Nb și abia apoi să-și completeze propria transformare. Prin deformarea în stare martensitică se obține un histerezis termic de până la 145 K, ceea ce este foarte util pentru funcționarea cuplajelor la temperatura ambiantă.

Paladiul permite obținerea unor AMF Ti-Ni-Pd₍₀₋₃₀₎, rezultate prin înlocuirea nichelului, cu temperatura critică M_s localizată între temperatura camerei și 783 K. În urma laminării la rece (cu un grad de reducere de 24,5 %) și a recoacerii subcritice ulterioare (673 K/ 1h) s-au putut obține „forme reci” chiar și la 490-520 K care, în urma încălzirii peste A_f , au prezentat un EMF perfect. Din aceste motive, AMF Ti-Ni-Pd sunt candidate foarte promițătoare pentru aplicațiile la temperaturi înalte.

2.2.2.5 Aliaje pe bază de cupru, cu memoria formei

După cum s-a arătat în Tab.2.1, principalele aliaje cu memoria formei pe bază de cupru (devenite de uz comercial) sunt cele de tip Cu-Al-Ni și Cu-Zn-Al.

A. Aliajele de tip Cu-Al-Ni s-au dezvoltat, datorită termoelasticității martensitei, sub formele comerciale Cu-Al-Ni-X sau Cu-Al-Ni-Mn-X, unde X este un element de aliere, cu rol de finisare a structurii [87]. Diagramele de echilibru reprezentative sunt redată în **Fig.2.28**. Fig.2.28(a) prezintă o regiune din diagrama de echilibru a sistemului binar Cu-Al, care stă la baza acestor aliaje.

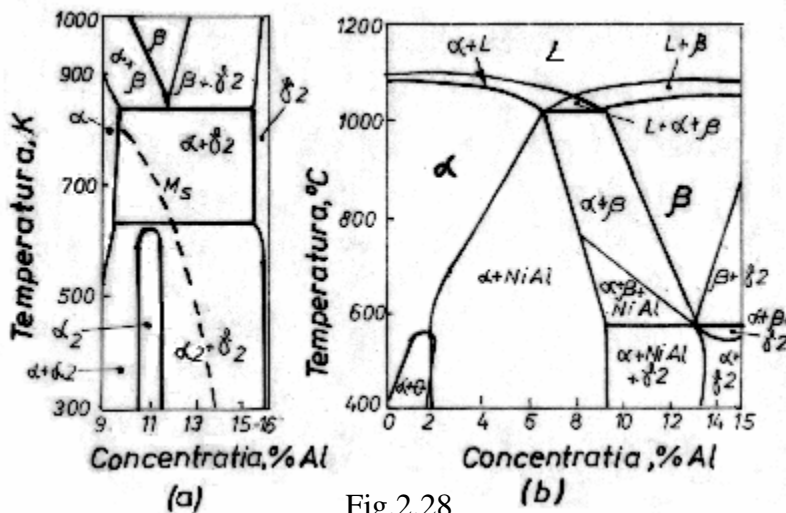


Fig.2.28

Diagrame de echilibru, schematice, ale sistemelor de aliaje pe bază de Cu-Al: (a) diagrama binară; (b) secțiune prin diagrama ternară Cu-Al-Ni, la 3 %Ni [21, 87]

Faza β , pe baza compusului intermetalic Cu_3Al , reprezintă austenita care, la răcire foarte lentă, se descompune eutectoid la 570°C [88] rezultând o soluție solidă izomorfă cu cuprul (α , cfc) și o soluție solidă pe baza compusului intermetalic de tip electronic Cu_9Al_4 (γ_2 , cub complex cu 52 de atomi pe celulă elementară) [89]. La răcirea cu viteze obișnuite, austenita β (A2) se ordonează devenind β_1 (DO_3), la cca. 525°C [90]. Același lucru se întâmplă și cu soluția solidă α care se ordonează la distanță scurtă transformându-se în α_2 [91]. La continuarea răcirii obișnuite a austenitei ordonate β_1 se pot produce două transformări martensitice în urma cărora se obțin martensitele β_1' (sub 13 %Al) sau γ_1' (peste aproximativ 12,4 %Al) [92]. În Fig.2.28(a) s-a prezentat și variația punctului critic M_s , de început de transformare martensitică, în funcție de conținutul de aluminiu. Se poate constata că valorile lui M_s sunt foarte ridicate, aliajele (hiper)eutectoide care prezintă interes având puncte de transformare situate între $100\text{-}400^\circ\text{C}$ [88]. În plus, precipitarea fazei γ_2 , extrem de dură, nu poate fi suprimată nici chiar prin răcire bruscă. Pentru a elimina inconvenientele de mai sus, s-a recurs la alierea cu Ni. După cum arată Fig.2.28(b), în urma introducerii nichelului, eutectoidul se deplasează la cca. 14 %Al, concentrație careia îi corespunde o temperatură critică M_s în vecinătatea temperaturii ambiante [21]. Dacă se adaugă mai mult de 5 %Ni, este suprimată precipitarea lui γ_2 dar pot apare precipitate de NiAl care sunt aproape la fel de fragile. Din aceste motive, concentrația uzuală a aliajelor cu memoria formei pe bază de Cu-Al-Ni este

Cu-(10-14) %Al- (2-4) %Ni [88]. Structura tipică a acestor aliaje poate conține:

1. Fazele de echilibru:

a – o soluție solidă α (cfc), izomorfă cu cuprul, cu parametrul de rețea în creștere odată cu concentrațiile de Al și Ni ($a = 0,3658$ nm pentru Cu-13 % Al-4 %Ni) [89];

b – compusul intermetalic monoclinic NiAl, cu structura 3R și parametrii de rețea: $a = 0,418$ nm, $b = 0,271$ nm, $c = 0,628$ nm și $\beta = 80^{\circ}$;

c – soluția solidă γ_2 , pe baza compusului electronic Cu_9Al_4 , cu rețea cristalină cubică complexă cu 52 de atomi pe celulă elementară și parametrul $a = 868$ nm [89].

2. Fazele metastabile:

a – austenita β_1 , netransformată, pe baza compusului intermetalic electronic CuAl_3 , cu structură D0_3 și parametrul de rețea $a = 0,5836$ nm [93];

b – martensita monoclinică β_1'' , indusă prin tensiune, cu ordine de împachetare 18R_2 și parametrii de rețea $a = 0,443$ nm, $b = 0,533$ nm, $c = 3,819$ nm și $\beta = 89^{\circ}$ [49];

c – martensita ortorombică γ_1' , indusă termic, cu ordinea de împachetare 2H și parametrii de rețea $a = 0,439$ nm, $b = 0,5342$ nm, $c = 0,4224$ nm [49];

d - martensita monoclinică α_1' , indusă prin tensiune, cu ordine de împachetare 6R și parametrii de rețea $a = 0,4503$ nm, $b = 0,5239$ nm, $c = 1,277$ nm și $\beta = 89,3^{\circ}$ [49].

Deci singura martensită indusă termic în AMF Cu-Al-Ni este γ_1' , a cărei substructură constă din macule interne de tip I, $\{121\}_{\gamma_1'}$ [94] și de tip

II. Mecanismul cristalografic al acestei transformări martensitice cuprinde cele patru deformații elementare, descrise prin teoriile fenomenologice prezentate în secțiunea 2.2.1: distorsiunea Bain, forfecarea neomogenă invariantă, rotația rețelei transformate și dilatarea interfeței austenită/martensită. Dintre acestea, distorsiunea Bain și deplasările atomice din cadrul forfecării plane invariante, care au rolul de a asigura invarianța planului habitual, au fost descrise în Fig.2.4(b) și respectiv 2.6, în cazul austenitei D0_3 . După cum s-a menționat, forfecarea plană invariantă se produce prin maclare de tip I conjugată cu cea de tip II. Luarea în considerație a maclării de tip II a reprezentat singura modalitate de asigurare a concordanței depline dintre structura finală a martensitei γ_1' și mecanismul de formare a ei [21]. Mecanismul deplasărilor atomice din cadrul maclării

de tip II a martensitei γ_1 este prezentat în Fig.2.29, într-un plan (N), normal la planele de forfecare (P) și de maclare (K_1), ilustrate în partea de jos, stânga, a figurii.

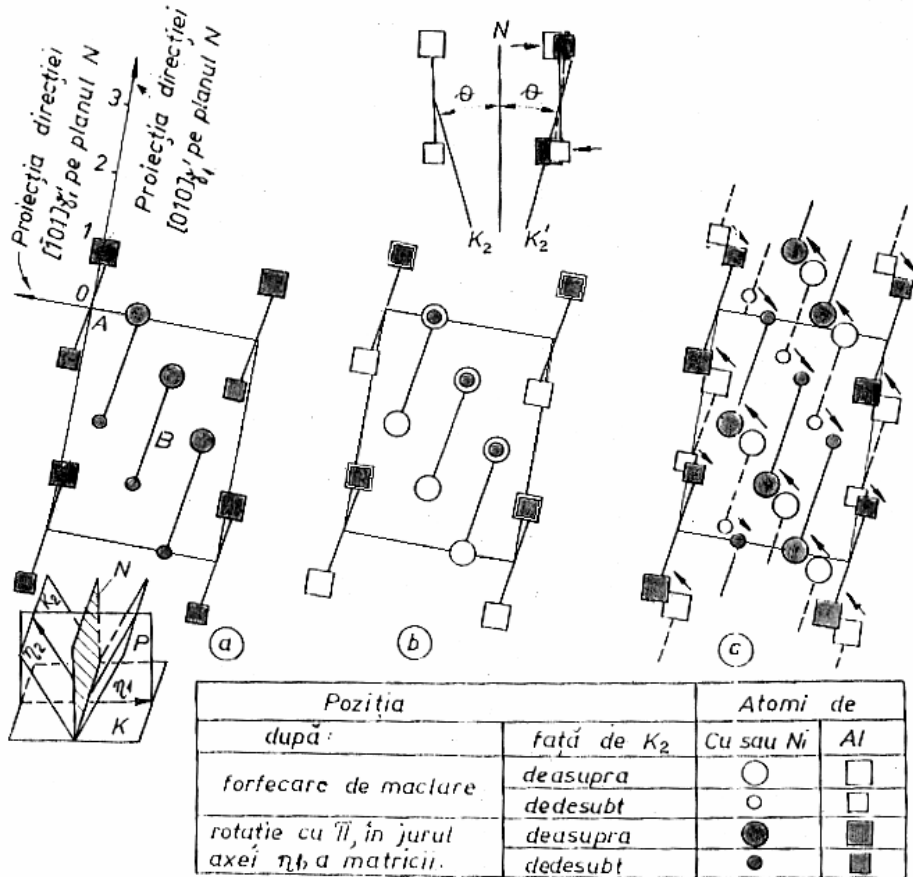


Fig.2.29

Mecanismul deplasărilor atomice (shuffle) din cadrul maclării de tip II a martensitei γ_1 din Cu-Al-Ni, ilustrate într-o proiecție pe planul N (definit în detaliul din partea stângă, jos): (a) celula primitivă după rotație; (b) deplasări atomice la forfecarea de maclare într-un strat par, cu detaliu într-o proiecție pe planul P (în partea de sus); (c) deplasări atomice într-un strat impar [95]

Fig.2.29(a) ilustrează modul de dispunere a atomilor celor trei specii, în celula primitivă a martensitei γ_1 , în urma rotației planului de maclare K_2 cu π , în jurul direcției η_1 . Această rotație este specifică maclării de tip II, $K_2(121)$ și $\eta_1[111]$ fiind singurii parametri cristalografici de maclare cu indici raționali. Ca și la Ti-Ni, atomii nu sunt dispuși exact pe planele

cristalografice care definesc convențional straturile atomice compacte (descrise în secțiunea 2.2.2.1) ci sunt deplasați puțin, deasupra și dedesubtul acestora. Astfel, perechile de atomi de Al determină, practic, celula primitivă a martensitei, fiind dispuși simetric față de colțurile acesteia (conținute în planele K_2 , rotite) pe direcțiile $[010]_{\gamma_1}$ și $[\bar{1}01]_{\gamma_1}$. Numerotând cu 1, 2, 3, ..., n fiecare plan K_2 cu originea aleasă arbitrar în O, proiecțiile acestor origini pe axa $[010]_{\gamma_1}$ sunt reprezentate prin punctele 1, 2, 3, ..., n. Planele K_2 sunt astfel împachetate încât punctul A din celula elementară corespunde unui strat atomic (plan K_2) impar iar punctul B unui plan par. În continuare se consideră că atomii de sub primul plan de maclare K_1 , sunt ficși iar cei de deasupra acestuia sunt mobili, fiind supuși unor mici deplasări (“shuffle”) incluse în cadrul forfecării de maclare. Comparând pozițiile atomilor forfecăți în raport cu atomii ficși, se constată că forfecarea de maclare acționează în mod diferențiat, pe straturile pare și pe cele impare. Fig.2.29(b) ilustrează deplasările atomice de pe un strat par. Se constată că atomii roțiți, reprezentați cu simboluri înnegrite și cei forfecăți, reprezentați cu simboluri goale, au aceleași proiecții pe planul N deoarece, așa cum arată detaliul din partea de sus, deplasările atomice sunt paralele cu η_1 , deci normale la N. Mărimea deplasărilor, determinată experimental, a fost de aproximativ 6 pm, cu două ordine de mărime mai mici decât parametrii cristalografici. Așadar deplasările sunt simple și mici. Pe straturile impare deplasările sunt puțin diferite dar din Fig.2.29(c) se observă, ca și la Au-Cd în Fig.2.9(e), că atomii de pe plane paralele suferă deplasări pe direcții paralele dar în sensuri alternante [95].

Deoarece plăcile de martensită indusă termic, din aliajele Cu-Al-Ni, cresc continuu la răcire și se scurtează continuu la încălzire [55], Kurdjumov și Khardos au tras concluzii că “există un echilibru sau schimb între energia liberă chimică și energia liberă de deformare elastică la transformare” [39]. Acestei transformări martensitice, cu histerezis termic de ordinul a 30K [96], îi corespund un efect simplu de memoria formei de aprox. 4 % și un efect de memoria formei în dublu sens de cca. 2 % [87]. După cum s-a arătat la începutul acestei secțiuni, pentru îmbunătățirea acestor performanțe s-a recurs la alierea cu Mn.

A.1 Aliajele Cu-Al-Mn suferă o transformare martensitică indusă termic asemănătoare cu cea din Cu-Al-Ni însă frecarea internă este mult mai mare [97].

A.2 Aliajele Cu-Al-Ni-Mn au rezultat, în primul rând, din dorința de a obține o clasă de AMF comerciale cu temperaturi critice de transformare mai mari de 373 K și cu deformabilitate asemănătoare cu cea a aliajelor Cu-Zn-Al [98]. Efectul adăugării de până la 2 % Mn constă din suprimarea descompunerii eutectoide a austenitei ceea ce duce la: (i) creșterea deformabilității, datorită dispariției precipitatelor fragile de γ_2 și (ii) reducerea vitezei critice de producere a transformării martensitice [99]. Temperaturile de transformare sunt puternic influențate de viteza de răcire, crescând cu zeci de grade la scăderea acesteia [87]. 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.2.30**, prin intermediul variației rezistenței electrice în funcție de temperatură.

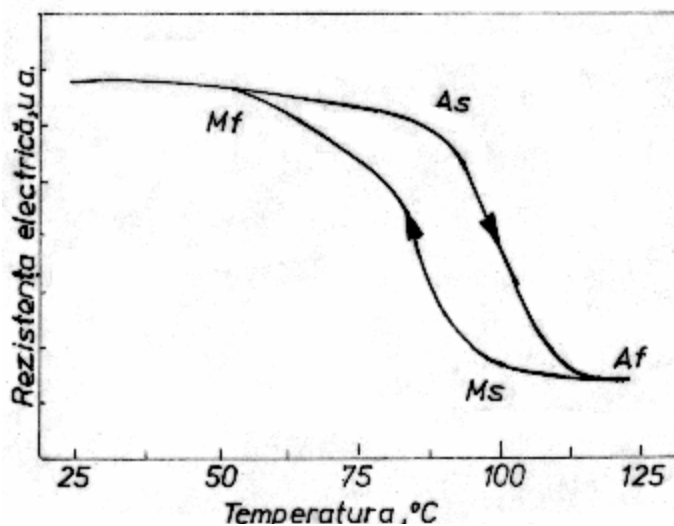


Fig.2.30

Ilustrarea transformării martensitice din aliajul Cu-12Al-5Ni-3Mn (%), laminat, prin variația rezistenței electrice cu temperatura [100]

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) [100]. 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.

A.3 Aliajele Cu-Al-Ni-Mn-Ti, denumite “Cantim” după elementele chimice din componența lor, au rezultat prin introducerea a cca. 1 %Ti, pentru finisarea structurii. Compoziția chimică tipică a aliajelor Cantim este Cu-12Al-5Ni-2Mn-1Ti (%) [98]. Transformarea martensitică dintr-un aliaj Cu-11,9 %Al-5 %Ni-2 % Mn- 1 %Ti, cu mărimea medie a grăunților de austenită de cca. 40 μm, este ilustrată în Fig.2.31.

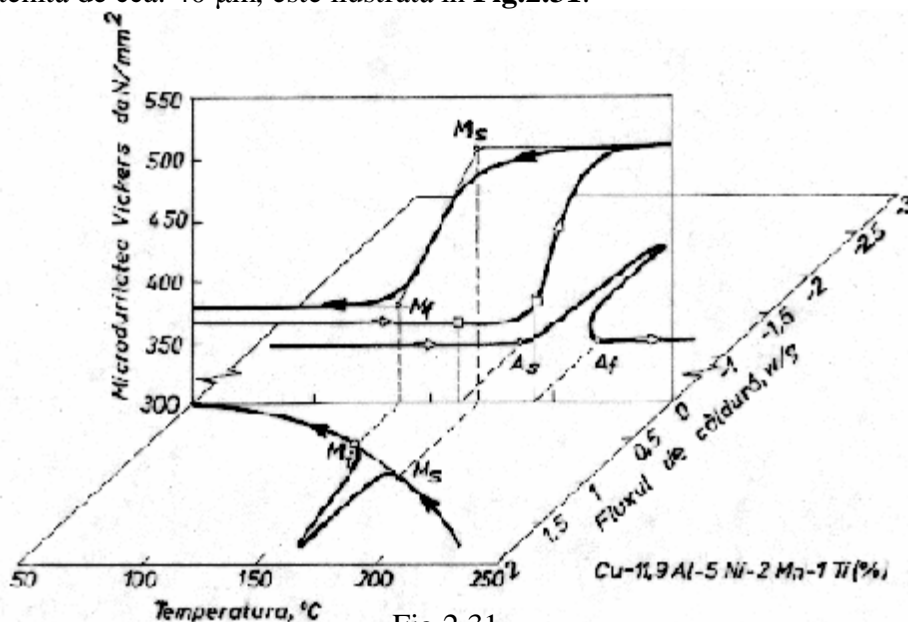


Fig.2.31

Ilustrarea transformării martensitice dintr-un aliaj Cu-Al-Ni-Mn-Ti prin calorimetrie diferențială cu baleiaj și încercări de microduritate. Din cauza transformării martensitice induse de deformația provocată de penetrator, microduritatea crește mai greu la încălzire (pe porțiunea marcată prin săgeți goale) creșterea bruscă observându-se de-abia după depășirea punctului critic A_f (marcat printr-unul dintre pătratele goale) [101]

Punctele critice se determină prin calorimetrie diferențială cu baleiaj. În plan vertical s-a reprezentat variația microdurității, sub o sarcină de apăsare a penetratorului de 125 g, la un ciclu de încălzire-răcire. La răcire (care a fost marcată prin săgeți pline) se observă o foarte bună concordanță între cele două metode, temperaturile M_s și M_f având aceleași poziții. La încălzire (marcată prin săgeți goale) s-a constatat că duritatea s-a menținut scăzută chiar și după declanșarea transformării martensitice inverse. Acest fenomen a fost atribuit producerii unei noi transformări martensitice sub efectul presiunii exercitate de penetratorul piramidal din diamant, utilizat la determinarea microdurității. Se observă că microduritatea nu crește între

punctele A_s și A_f (marcate cu pătrate goale) cum ar fi normal, ci la temperaturi mai mari decât A_f , după ce austenita s-a stabilizat [101]. Mecanismul transformărilor martensitice induse prin tensiune va fi prezentat în secțiune a 2.3.1, deoarece aceste transformări sunt legate de memoria mecanică. Trebuie menționat că martensita γ_1 , poate fi indusă și prin tensiune, în timpul unei solicitări de compresiune, printr-un mecanism microstructural identic cu cel din cadrul transformării induse termic [102].

B. Aliajele pe bază de Cu-Zn-Al sunt derivate din aliajele Cu-Zn, unele dintre cele mai vechi aliaje cu memoria formei. Regiunile de stabilitate a fazei β , din diagramele de echilibru, împreună cu variațiile corespunzătoare ale punctului critic M_s sunt schematizate în Fig.2.32.

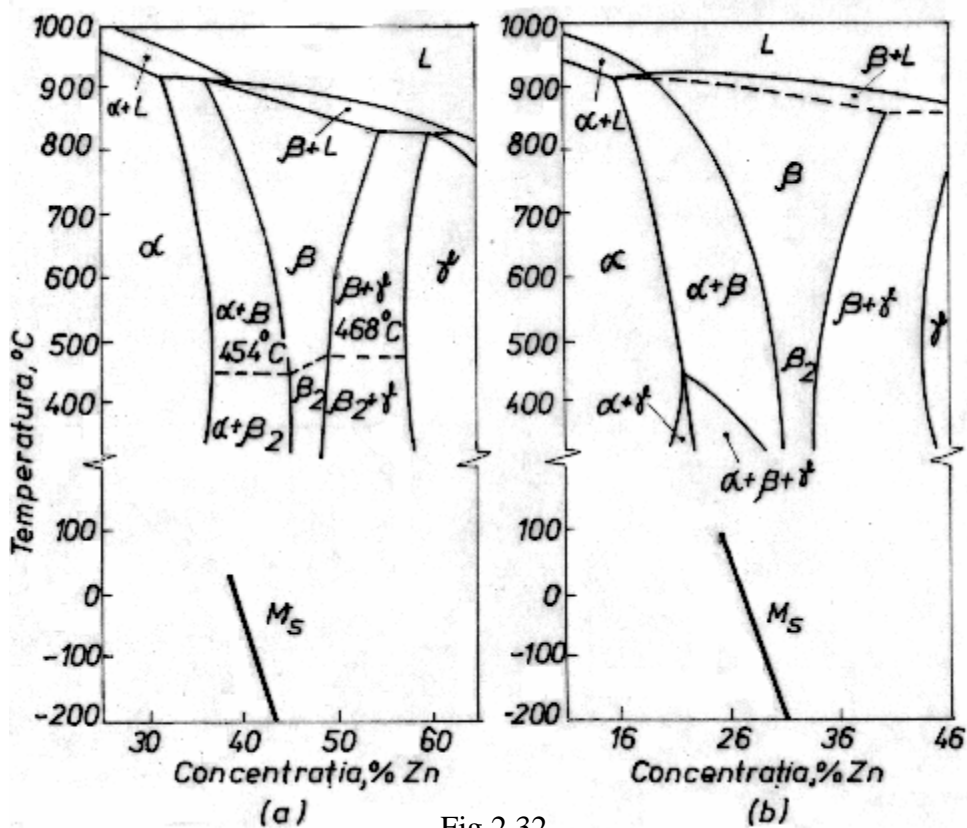


Fig.2.32

Diagrame de echilibru schematice, ale sistemelor de aliaje pe bază de Cu-Zn, ilustrând domeniile de stabilitate a fazei β și variația punctului critic M_s : (a)diagrama binară; (b) secțiune prin diagrama ternară la 4 %Al [87, 88]

Fig.2.32(a) se referă la sistemul binar Cu-Zn. Temperatura critică M_s variază de la cca. $4,4^{\circ}\text{C}$ până la -100°C . Valoarea maximă se obține pentru concentrația de 37,65 %at. Zn, care corespunde cantității minime de zinc a soluției solide din domeniul monofazic β [103] iar valoarea minimă pentru concentrația de 40 %at. Zn [88]. Ca și la aliaje Cu-Al, soluția solidă β (pe bază de compus intermetalic electronic echiatomic, CuZn, cu structura cristalină A2) se ordonează. Rezultă austenita ordonată β_2 (B2) care se formează între 454 și 468°C . La răcire lentă, din β_2 precipită soluțiile solide de echilibru α (cfc) și γ (pe baza compusului intermetalic Cu_5Al_9 , cubic complex, cu 52 de atomi pe celulă elementară). La răcire bruscă sau prin aplicarea unei tensiuni externe, se obține martensita α'_2 (3R) de culoare roz [104]. Transformarea martensitică indusă termic în aliajele Cu-Zn este ilustrată în Fig.2.33.

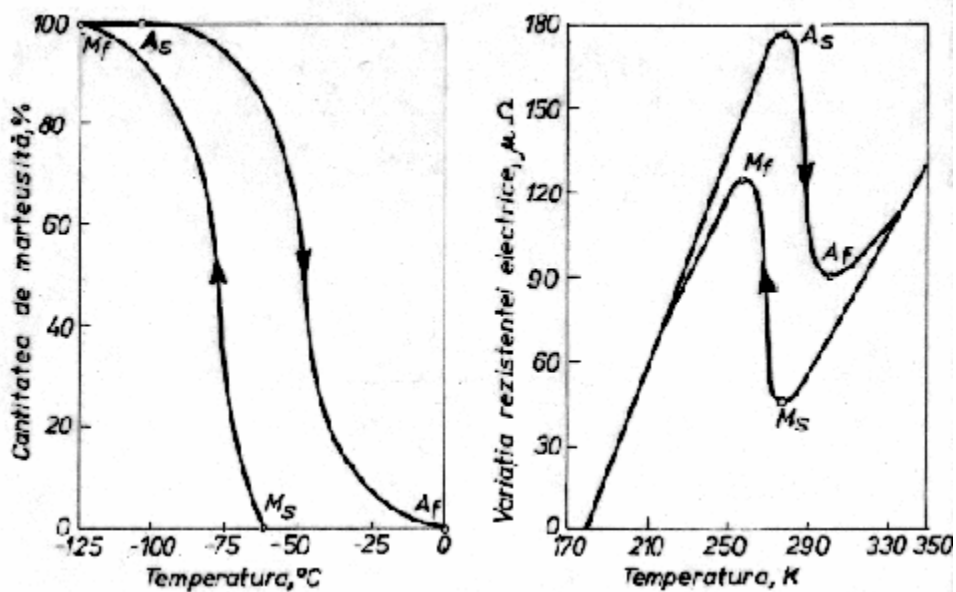


Fig.2.33

Evidențierea transformării martensitice și a temperaturilor critice la aliajele Cu-Zn: (a) variația cantității de martensită, determinată prin difracție de raze X, în timpul unui ciclu de răcire-încălzire, la aliajul Cu-39,2 %Zn; (b) variația rezistenței electrice cu temperatura, la aliajul Cu-38,3 %Zn [20, 103]

Fig.2.33(a) reprezintă variația cantității de martensită cu temperatura, în cazul aliajului Cu-39,2 %Zn [20]. Cantitatea de martensită α'_2 a fost determinată prin difracție de raze X. Martensita α'_2 este tetragonală cu fețe centrate, cu parametrii de rețea $a = 0,375$ nm și $c = 0,354$ nm. În Fig.2.33(b)

este reprezentată variația rezistenței electrice cu temperatura la un aliaj Cu-37,65 %at. Zn (aprox. Cu-38,3 %Zn) [103]. Comparând curbele de variație a rezistenței (rezistivității) electrice cu temperatura, pentru aliajele Au-Cd, Ti-Ni-Fe, Ti-Ni-Cu și Cu-Al-Ni-Mn, din Fig.2.10, 2.20(c), 2.27(a) și respectiv 2.30, se constată că în primele două cazuri rezistența electrică a martensitei este mai mică decât cea a austenitei iar în ultimele două rezistența martensitei este mai mare. Această a doua situație este întâlnită și în Fig.2.33(b). Faptul că rezistența electrică a martensitei (3R) este mai mare decât cea a austenitei (B2) poate fi o consecință a gradului mai ridicat de ordonare al acesteia din urmă. Din acest motiv se observă creșterea rezistenței electrice, la răcire, între temperaturile critice M_s și M_f care au valori relativ reduse. Pentru a ridica punctele critice de transformare s-a recurs la alierea cu Al, rezultând aliajele Cu-Zn-Al, considerate drept “un prototip” al aliajelor cu memoria formei (AMF) [105]. Structura de echilibru, tipică, a AMF Cu-Zn-Al a fost redată într-o secțiune la 4 % Al prin diagrama ternară din Fig.2.33(b).

Fazele de echilibru sunt:

a – soluția solidă α (cfc), izomorfă cu cuprul, cu parametrul de rețea $a = 0,375$ nm [103];

b – austenita ordonată β_2 , cu structură B2 și parametrul de rețea $a = 0,294$ nm [103];

c – soluția solidă γ , cub complex cu 52 de atomi pe celula elementară, pe baza compusului intermetalic Cu_5Zn_8 , are parametrul de rețea $a = 0,886$ nm [106].

Fazele metastabile (martensitice) pot fi:

a = martensita ortorombică β_2' , cu structură 9R și parametrii cristalografici $a = 0,441$ nm, $b = 0,268$ nm și $c = 1,92$ nm [107];

b = martensita monoclinică, β_2'' , cu structură M9R și parametrii cristalografici $a = 0,441$ nm, $b = 0,268$ nm $c = 1,92$ nm și $\beta = 88,4^0$ [49].

Mecanismul cristalografic al transformării martensitice termoelastice indusă termic, din aliajele Cu-Zn-Al, este sistematizat în **Fig.2.34**. Fig.2.34(a) ilustrează distorsiunea Bain care permite stabilirea relației de orientare dintre austenită și martensită [59]. Se constată că planul (010) rămâne neschimbat iar direcția $[101]_A$ devine $[100]_M$.

Pentru obținerea celulei elementare monoclinice a martensitei β_2'' , este necesară rotația ilustrată în Fig.2.34(b) [59], astfel încât unchiul β să devină $88,4^0$. Pentru păstrarea invarianței planului habitual trebuie să

intervină cea de-a treia deformare elementară – forfecarea plană invariantă. Aceasta se compune dintr-o succesiune de deplasări atomice elementare, schematizate în Fig.2.34(c).

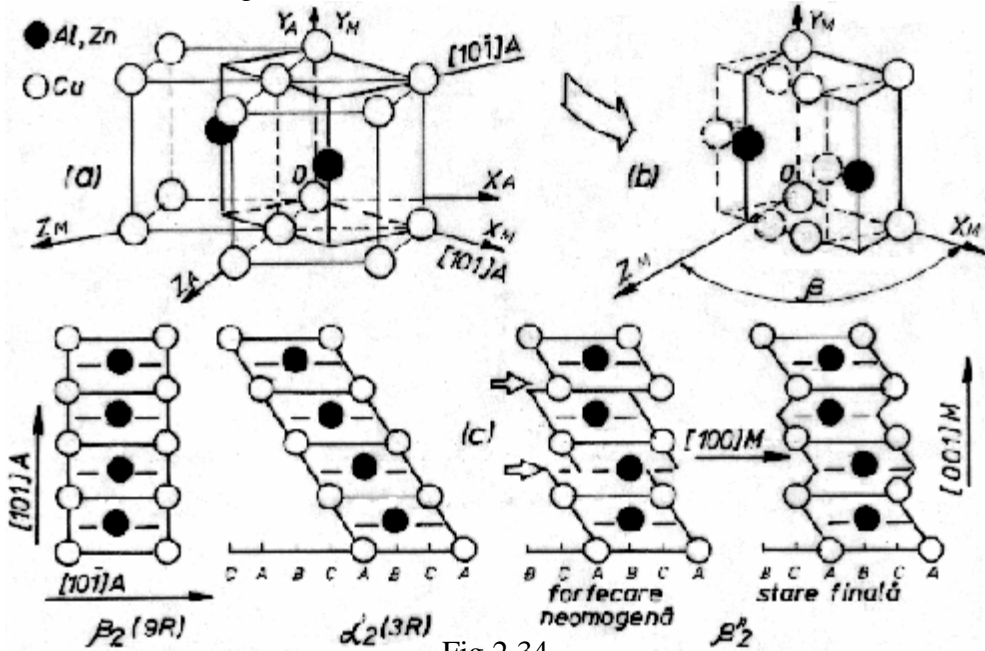


Fig.2.34

Schematizarea mecanismului cristalografic al transformării martensitice induse termic, din aliajele Cu-Zn-Al; (a) distorsiunea Bain; (b) rotația rețelei transformate; (c) deplasări atomice elementare din cadrul forfecării plane invariante, ilustrând transformarea succesivă a austenitei β_2 mai întâi în martensita α_2 (3R), prin forfecare omogenă și apoi în martensita β_2'' , prin forfecare neomogenă [59, 107]

La începutul forfecării, se formează o fază intermediară – martensita α_2 (3R) – ca efect al alungirilor după direcțiile $[10\bar{1}]_A$ și $[101]_A$ și al contracției după direcția $[010]_A$, urmate de forfecarea omogenă după sistemul $(001)[100]_M$. La continuarea răcirii, se produce o forfecare neomogenă, ce acționează după același sistem ca mai sus dar numai pe câte un plan $(001)_M$ din trei, marcate cu săgeți. În starea finală, se obține martensita β_2'' la care forfecarea invariantă a rețelei nu s-a mai produs prin maclare, ca la aliajele Au-Cd sau Cu-Al-Ni, ci prin crearea de defecte de împachetare [107]. Așadar, invarianța planului habitual este asigurată prin introducerea defectelor de împachetare, observație valabilă atât la aliajele turnate clasic cât și la cele solidificate ultrarapid [108].

Defectele de împachetare intervin în mod întâmplător în structura martensitei β_2' sau β_2'' , la intervale mai mari decât parametrul c al celulei elementare a acesteia. Prin crearea defectelor de împachetare, se formează mici porțiuni (pe parcursul câtorva straturi atomice) caracterizate prin ordinea de împachetare $2H$, care sunt intercalate între straturi atomice compacte cu ordine de împachetare $9R$ [109]. Apariția defectelor de împachetare în planele de bază ale martensitei cauzează mici forfecări ale acestor plane [110], prin cumularea cărora se produc rotații de $2-30^\circ$, ale rețelei cristaline cu ordinea de împachetare $9R$, mărimea rotației fiind în funcție de compoziția chimică [111]. La baza creării defectelor de împachetare stau dislocațiile din matricea austenitică [103].

Dislocațiile se pot forma în aliajele Cu-Zn-Al cu memoria formei în timpul: (i) transformării martensitice, (ii) deformării plastice a martensitei sau austenitei sau (iii) educării termomecanice, prin intermediul a două procese [112]:

- 1) acomodarea plăcilor de martensită prin crearea de defecte de împachetare pe planele de contact dintre variantele de plăci de martensită termoelastică;
- 2) forfecarea martensitei β_2' sau β_2'' .

Din Fig.2.34(b) rezultă că dislocațiile acționează pe planele $(001)_M$, pe care se produc forfecări a căror mărime este $1/3$ din parametrul a al celulei elementare. În cazul concret al procesului de educare, aceste *dislocații parțiale glisile* au valoarea de $1/3[100]_M$ [107] și provin din disocierea dislocațiilor de compensare (dintre variantele de martensită) captate de către interfața austenită-martensită, la deplasarea acesteia. Formarea dislocațiilor parțiale glisile (care, datorită mobilității lor, ușurează deplasarea interfeței austenită-martensită) este însoțită de apariția unor dislocații “emisar”, fixe (care rămân în urma interfeței, limitându-i deplasarea). Atunci când procesul de formare a dislocațiilor emisar ia sfârșit, (la terminarea educării) deplasarea interfeței austenită-martensită se produce mult mai ușor, într-o regiune limitată, lipsită de câmpuri de tensiuni [103].

Modul în care este distorsionată rețeaua cristalină și rolul dislocațiilor în timpul transformării martensitice pot fi urmărite prin intermediul **Fig.2.35**, unde, pentru simplificare, s-a considerat cazul martensitei ortorombice β_2' . Fig.2.35(a) prezintă o proiecție a celulei elementare a austenitei în planul $(011)_A$. După transformarea martensitică, planul $(011)_A$ se transformă în $(001)_M$, care este planul de bază al martensitei iar vectorul $[100]_M$ rămâne identic cu $[100]_A$.

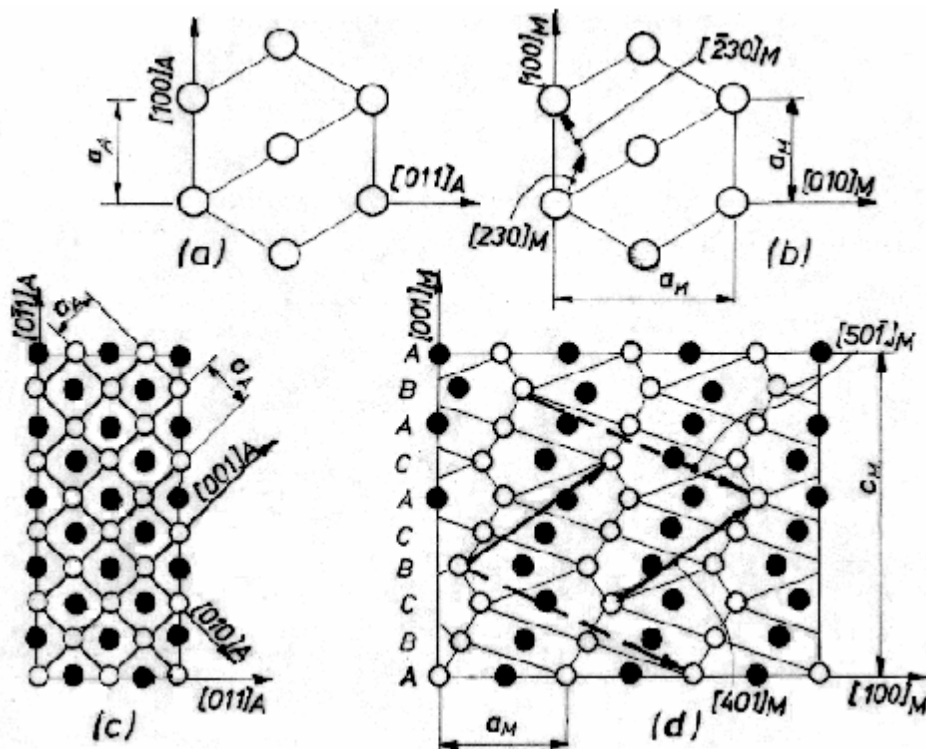


Fig.2.35

Distorsionarea rețelei cristaline și rolul dislocațiilor la transformarea austenitei β_2 (A) în martensita b_2 (M), la aliajele Cu-Zn-Al: (a) proiecția celulei elementare a austenitei pe planul (011)_A; (b) proiecția celulei elementare a martensitei pe planul de bază (001)_M, cu ilustrarea disocierii vectorului cu simetrie de translație, $[100]_M$, în două dislocații parțiale de tip $\langle 230 \rangle_M$; (c) proiecție pe planul (100)_A, a celulei elementare a austenitei, cu ilustrarea rețelei cristaline a acesteia prin intermediul vectorilor cu simetrie de translație $[001]_A$ și $[010]_A$; (d) proiecție pe planul (010)_M, a celulei elementare a martensitei, cu ilustrarea modificării rețelei sale cristaline care este acum determinată prin vectorii cu simetrie de translație $[401]_M$ și $[501]_M$. Atomii marcați prin cercuri goale și cei marcați prin cercuri pline sunt situați pe plane (001)_M diferite [105]

Fig.2.35(b) arată că, “din considerații energetice” [105], se produce disocierea vectorului $[100]_M$ – care are simetrie de translație în rețeaua martensitei – în două dislocații parțiale, $[230]_M$ și $[230]_M$. În Fig.2.35(c) și (d) poate fi urmărită transformarea planului (100)_A în planul (010)_M. Se observă că rețeaua cristalină a austenitei poate fi definită, într-o proiecție în planul (100)_A, prin vectorii elementari $[010]_A$ și $[001]_A$ care au simetrie de

translație. În rețeaua cristalină a martensitei se observă că nu există vectori cu simetrie de translație care să fie elementari. Vectorii $[401]_M$ și $[501]_M$ care au simetrie de translație au mărimi egale cu mai multe distanțe interatomice, deci nu sunt elementari.

Această pierdere a simetriei de translație stă la baza creării defectelor de împachetare prin intermediul dislocațiilor, de ale căror caracteristici sunt legate o serie de atribute importante ale termoelasticității, cum ar fi: germinarea martensitei, comportarea mecanică și efectul de memoria formei în dublu sens [113].

Deși plăcile de martensită din AMF pe bază de Cu-Zn-Al au o substructură cu defecte interne, create prin forfecarea plană invariantă, acomodarea plăcilor în matricea austenitică se face prin maclare, pentru a păstra coerența rețelei cristaline pe interfața austenită-martensită. Așadar maclele observate în microstructura acestor aliaje sunt de acomodare și nu de transformare. În plus, trebuie reținut că cca. 50 % din aceste macle sunt de tip II, ca și la AMF pe bază de Cu-Al-Ni [114]. Din cauza acomodării prin maclare, martensita din AMF Cu-Zn-Al prezintă un relief superficial caracteristic. Un exemplu este prezentat în **Fig.2.36** în cazul unui aliaj experimental cu memoria formei cu compoziția chimică Cu-14,86 Zn-5,81 Al-0,5 Fe (%), forjat la cald ($750^{\circ}\text{C}/\text{aer}$) și omogenizat ($800^{\circ}\text{C}/5\text{ore}/\text{apă}$), cu structura alcătuită din martensită β'_2 , în proporție de 98 % [115].

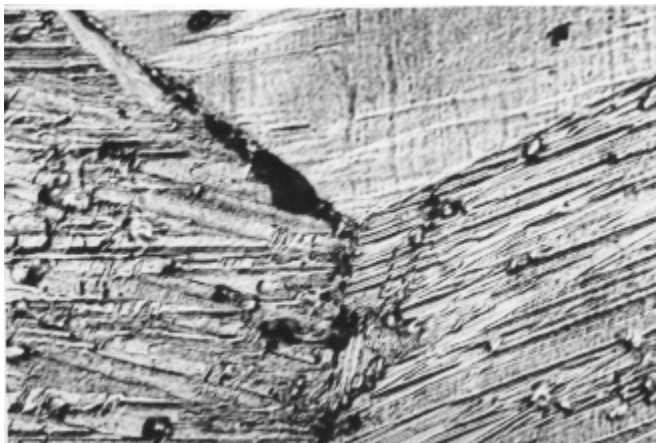


Fig.2.36

Microscopie optică ilustrând relieful plăcilor primare de martensită, dintr-un aliaj pe bază de Cu-Zn-Al forjat la cald și omogenizat (2000:1) [116]

În micrografie se observă punctul de intersecție a limitelor dintre 3 grăunți. Plăcile primare de martensită s-au format numai pe 2 grăunți, crescând pe toată lungimea acestora, fără a putea traversa limita dintre ei.

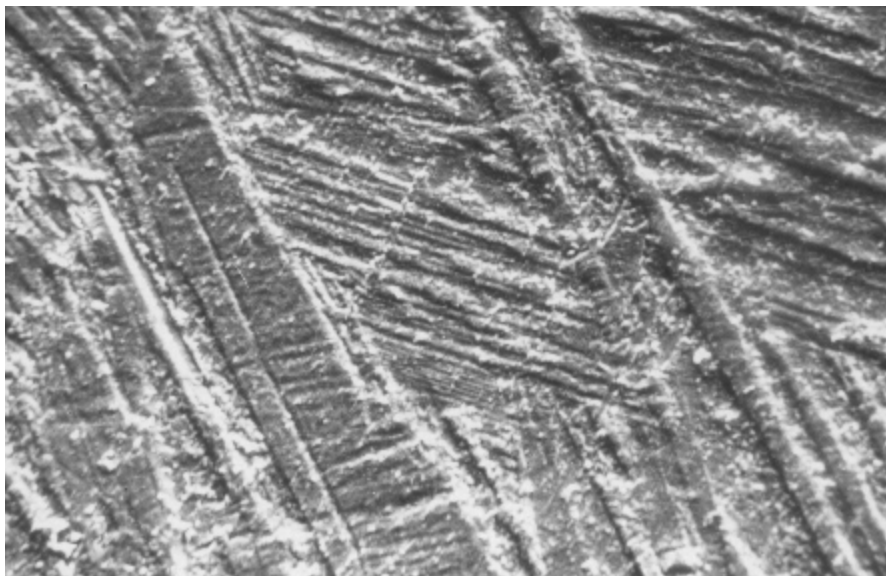
Relieful este vizibil și la nivelul plăcilor secundare, după cum arată micrografiile electronice din **Fig.2.37**, obținute pe același aliaj ca în Fig.2.36. Fig.2.37(a) prezintă o comparație între relieful caracteristic plăcilor primare – care străbat tot câmpul micrografiei cel al plăcilor secundare de martensită. Acestea din urmă sunt mai scurte și mai fine, deoarece nu au avut nici timp și nici spațiu pentru a crește la dimensiunile plăcilor principale. În detaliul din Fig.2.37(b) se observă că și plăcile secundare de martensită au relief propriu, foarte bine evidențiat, la puterea de mărire 6000:1.

Reanalizând Fig.2.36, se poate constata faptul că creșterea termoelastică a martensitei de formă platform-lenticulară este incomodată de limitele de grăunți, atunci când acestea sunt nefavorabil orientate. Există și situații când est posibilă traversarea limitelor de grăunți, cu orientare favorabilă și lățime redusă, un exemplu fiind prezentat în **Fig.2.38**. Traversarea a fost favorizată de energia superficială mai scăzută a limitei respective, mecanismul prin care s-a produs acomodarea plăcilor de martensită purtând denumirea de “maclare multiplă legată” [38]. Anumite obstacole, cum ar fi precipitatele, nu pot fi traversate de către plăcile de martensită, în timpul creșterii lor, după cum se observă în exemplul oferit de **Fig.2.39**.

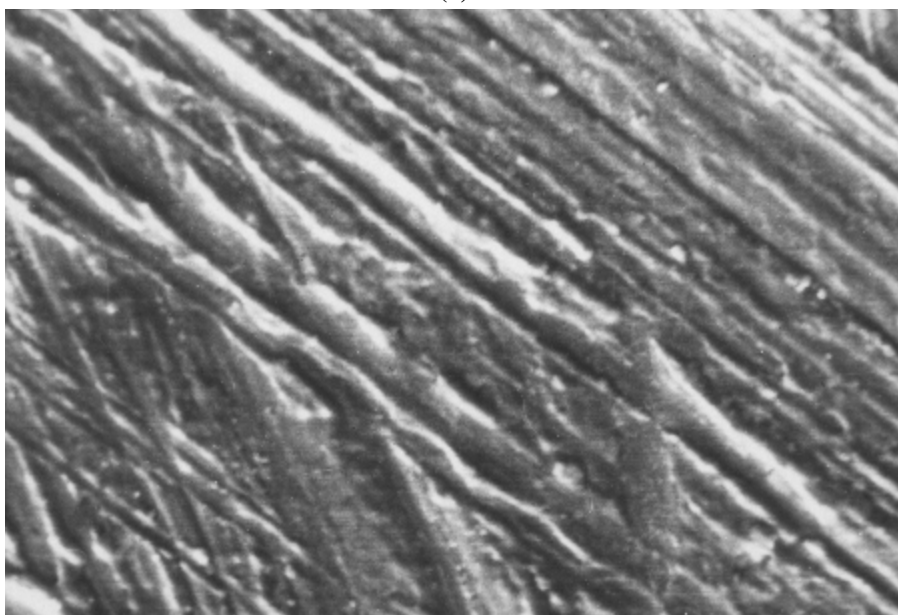
În Fig.2.39 se observă o placă primară de martensită, cu nervură centrală, (conform morfologiilor din Fig.2.11) și cu defecte de împachetare pe jumătatea inferioară. Creșterea acestei plăci a fost blocată de un grup de precipitate, ceea ce a dus la germinarea și creșterea unor plăci secundare, dispuse la 30° față de nervura centrală [117].

Creșterea și reversia plăcilor de martensită reprezintă unul dintre cele mai intens-studiate fenomene, caracteristice martensitelor termoelastice, pentru a cărui analiză s-a utilizat o largă varietate de metode de caracterizare [118]. Printre acestea se numără și înregistrarea emisiei acustice care însoțește transformarea martensitică. În cazul transformării martensitice indusă termic, într-un aliaj Cu-14,9 Zn-16,6 Al (% at.), s-a constatat că interfața austenită-martensită se deplasează prin accelerări-decelerări bruște – din cauza defectelor imobile care tind să blocheze interfața (interface pinning) – însoțite de creșteri bruște ale emisiei acustice [119]. Un alt fenomen ce însoțește transformarea martensitică reversibilă este emisia-absorbția de căldură, care are trei cauze: (i) căldura latentă de

transformare; (ii) entalpia elastică înmagazinată în mod reversibil și (iii)



(a)



(b)

Fig.2.37

Micrografii electronice ilustrând relieful plăcilor de martensită dintr-un aliaj pe bază de Cu-Zn-Al: (a) comparație între relieful produs de o placă primară îngustă ce străbate oblic tot câmpul imaginii, de sus până jos și relieful plăcilor secundare scurte din centrul câmpului (2000:1); (b) detaliu cu relieful plăcilor secundare scurte (6000:1)

lucrul mecanic consumat în mod ireversibil pentru deplasarea interfețelor [120].

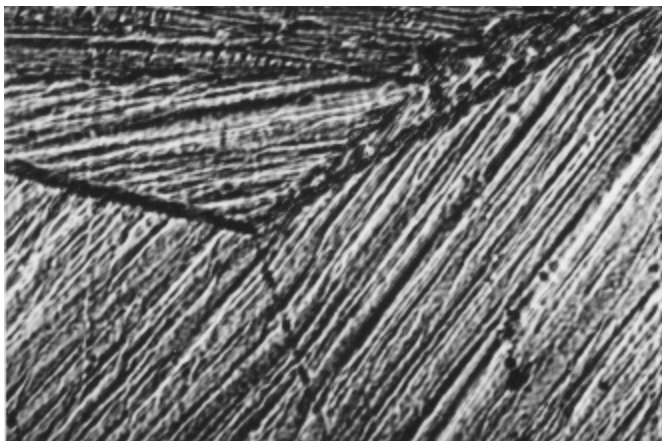


Fig.2.38

Traversarea unei limite de grăunți, cu grosime redusă și orientare favorabilă, de către plăcile de martensită dintr-un aliaj de tip Cu-Zn-Al (2000:1) [117]

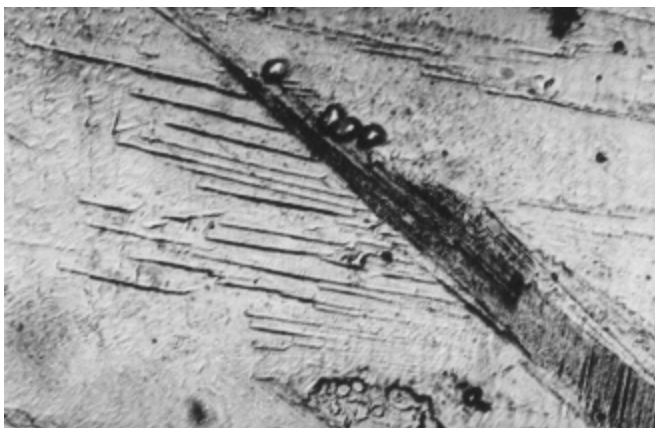


Fig.2.39

Formarea plăcilor fine, secundare de martensită, dispuse la 30° față de nervura centrală a unei plăci primare cu defecte de împachetare, în urma întâlnirii acesteia cu un grup de precipitate (2000:1) [117]

Măsurarea acestei cantități de căldură se poate face prin calorimetrie diferențială cu baleiaj, după cum s-a arătat în Fig.2.18, 2.21 și 2.31. Un alt exemplu de evidențiere a variației cantității de căldură la transformarea martensitică din AMF Cu-Zn-Al, cu ajutorul curbelor calorimetrice, este prezentat în **Fig.2.40**.

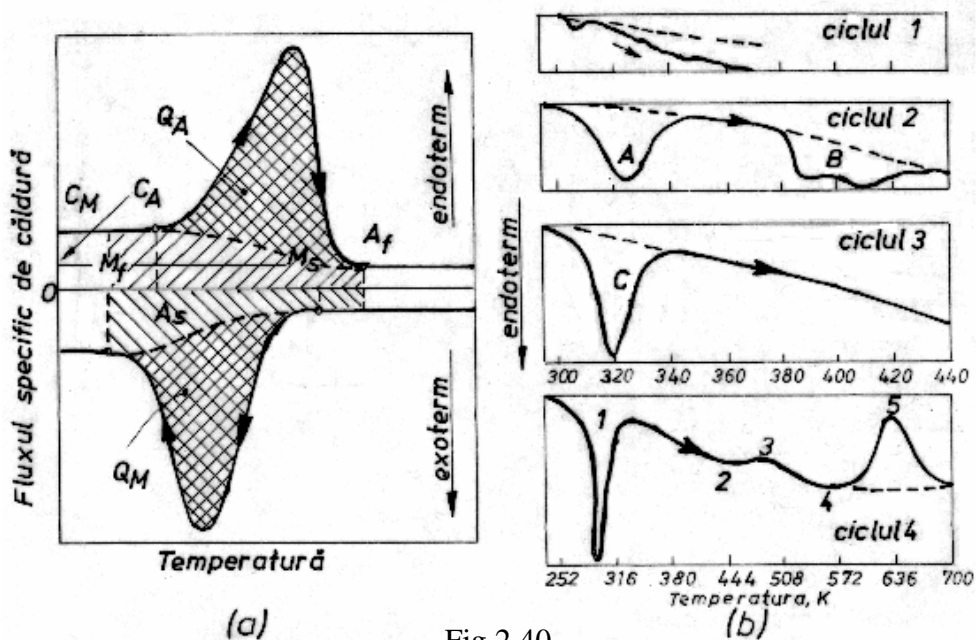


Fig.2.40

Evidențierea admisiei-absorbției de căldură, în timpul transformării martensitice din AMF Cu-Zn-Al, cu ajutorul curbelor calorimetrice: (a) curbe calorimetrice schematice, permițând determinarea căldurii cedate de răcire, (Q_M) și a celei absorbite la încălzire (Q_A); (b) derivatograme obținute prin calorimetrie diferențială cu baleiaj, la încălzirea din cadrul primelor 4 cicluri termice a benzilor de aliaj Cu-25Zn-4Al (%) răcite ultrarapid [120, 121]

Curbele calorimetrice schematice din Fig.2.40(a) reprezintă variația fluxului specific de căldură (puterea termică raportată la valoarea absolută a vitezei de variație a temperaturii) în funcție de temperatură. Liniile de bază (reprezentate cu linii întrerupte) nu sunt paralele cu abscisa deoarece căldurile specifice ale austenitei (A) și martensitei (M) sunt diferite. Cantitatea de căldură degajată la transformarea martensitică directă, Q_M și cea absorbită la transformarea martensitică inversă, Q_A , reprezintă ariile (dublu hașurate) dintre liniile de bază și curbele calorimetrice. Ariile simplu hașurate, dintre curbele calorimetrice și abscisă, reprezintă variațiile totale de căldură, produse atât de modificarea temperaturii probei cât și de transformarea martensitică. Fig.2.40(b) ilustrează curbele calorimetrice diferențiale obținute în timpul încălzirilor din primele 4 cicluri termice aplicate benzilor răcite ultrarapid, din aliaj Cu-25 %Zn-4 %Al, având lățimea de 5 mm și grosimi de 50-100 μm . Benzile au fost răcite în apă, după turnarea centrifugală, călite (1273 K/ apă) și îmbătrânite (290 K/ 24 h)

rezultând o structură martensitică parțial stabilizată. Din cauza vitezei de încălzire relativ ridicată, de 5 K/min, în timpul încălzirii din cadrul primului ciclu nu s-a produs nici o transformare. După răcire, în cadrul celui de-al doilea ciclu la care viteza de încălzire a fost redusă la 0,5 K/min, s-a observat apariția a două picuri endoterme, notate cu A și B. Picul A corespunde transformării martensitice inverse iar picul B cumulează reacția de dezordonare parțială cu “austenitizarea” martensitei stabilizate, rămasă netransformată la sfârșitul primului ciclu. Din aceste considerente, picul C, observat la încălzirea cu 0,5 K/min din cadrul celui de-al treilea ciclu, cumulează transformările produse inițial în cadrul picurilor A și B și are suprafața egală cu suma suprafețelor acestora. În plus, s-a constatat că temperaturile de transformare au coborât cu cca. 5K. Încălzirea din cadrul celui de-al patrulea ciclu a fost efectuată până la 700 K, cu o viteză de încălzire de 50 K/ min. Curba calorimetrică rezultată, ilustrată în partea de jos a Fig.2.40(b), este reprezentativă pentru toate probele analizate. Se remarcă existența a 5 picuri, dintre care doar primul apare și pe curbele ciclurilor anterioare, efectuate până la temperaturi mai scăzute. Dintre acestea, picul localizat la aproximativ 580 K a fost atribuit unei transformări martensitice inverse a fazei α [121]. Cercetări mai aprofundate ale acestui fenomen, efectuate pe un aliaj $\text{Cu}_{73}\text{Zn}_{14}\text{Al}_{13}$ au pus în evidență prezența unui pic similar, atât pe probe forjate cât și pe probe laminate, după cum arată Fig.2.41.

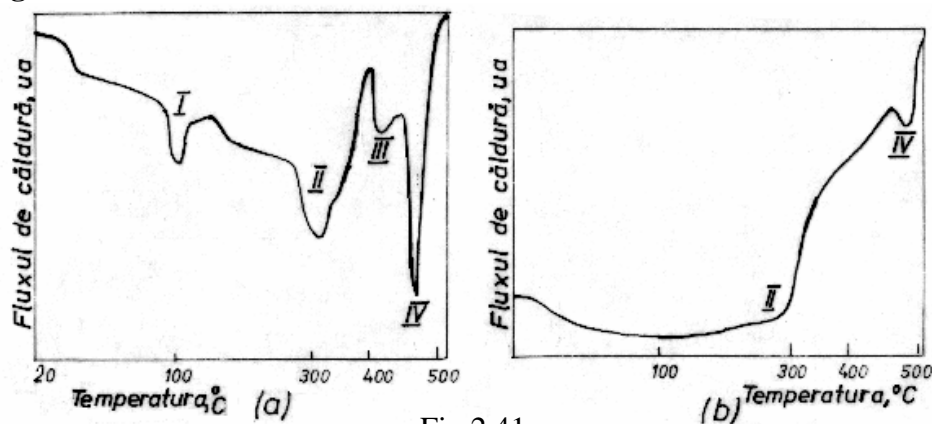


Fig.2.41

Termograme obținute prin analiză termică diferențială, la încălzirea cu viteza de 5 °C/min a probelor din AMF $\text{Cu}_{73}\text{Zn}_{14}\text{Al}_{13}$: (a) în stare forjată; (b) în stare laminată [116]

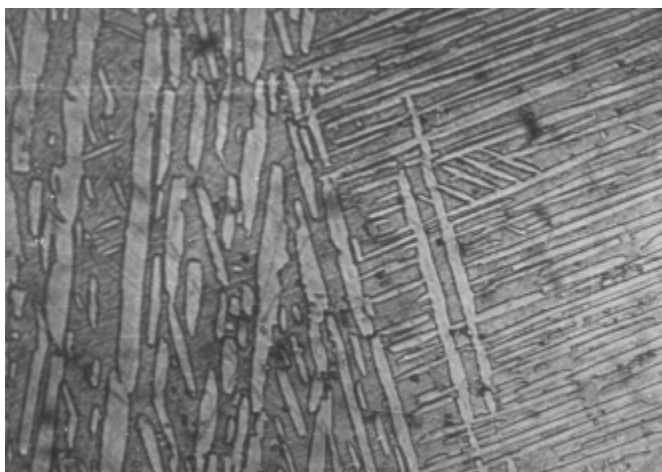
Termogramele au fost înregistrate prin analiză termică diferențială, la încălzirea probelor forjate sau laminate. Se constată că picul IV a fost

obținut atât la încălzirea probei forjate, Fig.2.41(a) cât și acelei laminate, Fig.2.41(b). Mai mult chiar, la creșterea vitezei de încălzire, întâi până la 10 și apoi până la 15 K/min s-au obținut picuri asemănătoare, localizate la temperaturi cuprinse între 488-495⁰C, la probele forjate și 487-492⁰C la cele laminate. Cumulând rezultatele analizei termice cu cele ale analizei prin difracție de raze X – care a indicat o creștere a intensității maximelor de difracție corespunzătoare planului (200) al fazei α , în timpul încălzirii – s-a considerat că poate fi vorba despre o nouă transformare de fază în stare solidă. Această transformare a fost definită drept formarea preferențială a fazei α , după orientarea (200), din martensita β_2 . Cu alte cuvinte s-a observat că, în urma încălzirii la cca. 500⁰C, cristalitele de soluție solidă α se orientează astfel încât planele lor (200) – care reprezintă cea de-a doua familie de plane compacte în celula elementară cfc a acestei faze – devin paralele cu planul probei. Transformarea a absorbit o entalpie de 2,36 kJ/mol și avut o entalpie de activare de 176-271 kJ/mol, în funcție de viteza de încălzire [122]. Cercetări ulterioare au permis identificarea celor două orientări ale fazei α , (111) și (200) și prin microscopie optică, după cum arată **Fig.2.42**.

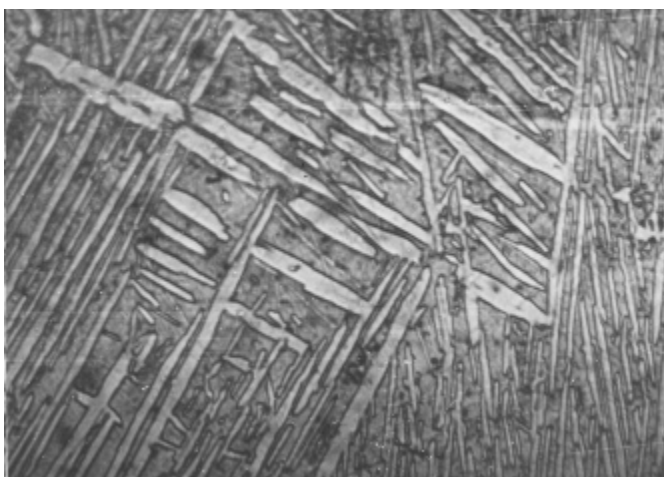
Fig.2.42(a) prezintă dispunerea cristalitelor de fază α în urma răcirii de la 325⁰C la temperatura ambiantă (T_{amb}). Se observă cristalite dispuse reciproc la unghiuri de 70⁰, corespunzătoare planelor (111) și la 90⁰, corespunzătoare planelor (200). În cazul probei răcite de la 500⁰C la T_{amb} , se observă, în Fig.2.42(b), că cristalitele dispuse la 90⁰ sunt mai numeroase deoarece cantitatea lor a crescut [123].

Compoziția chimică uzuală a aliajelor Cu-Zn-Al, de uz comercial, este Cu-(19-30)Zn-(4-8)Al (%) pentru care temperatura critică M_s se încadrează între valorile -200 și 100⁰C [87]. Temperaturile critice depind de o multitudine de factori, cum ar fi: compoziția chimică, temperatura și durata de austenitizare, viteza de călire, tehnologia și gradul de deformare plastică, temperatura și durata de revenire, granulația și dimensiunile probelor, etc. Efectele compoziției chimice și ale temperaturii și duratei de îmbătrânire, asupra temperaturilor critice ale aliajelor Cu-Zn-Al, sunt redată în **Fig.2.43**.

Fig.2.43(a) redă un fragment din diagrama ternară Cu-Zn-Al, (fragment a cărei poziție este evidențiată în colțul din stânga-sus al figurii) pe care sunt marcate liniile corespunzătoare aceluiași temperaturi M_s , care variază de la 473 la 173 K [21]. În Fig.2.43(b) și (c) este redat efectul duratei de îmbătrânire naturală și respectiv artificială asupra temperaturilor M și A , ale unui aliaj Cu-26,67Zn-4Al (%), călit (900⁰C/3min/apă).



(a)



(b)

Fig.2.42

Micrografii optice ale probelor din $\text{Cu}_{73}\text{Zn}_{14}\text{Al}_{13}$: (a) după răcirea de la 325°C ; (b) după răcirea de la 500°C (625:1) [123]

M și A reprezintă temperaturile corespunzătoare vitezelor maxime de transformare directă respectiv inversă. După călire, aceste temperaturi scad puternic însă în timpul îmbătrânirii naturale cresc, după cum arată Fig.2.43(b) și se stabilizează. Fig.2.43(c) arată că în timpul îmbătrânirii artificiale pot exista 3 stadii de variație a temperaturii de transformare. În primul stadiu se produce o scădere bruscă a temperaturii critice, atribuită unei reacții de ordonare, cu atât mai pronunțată cu cât temperatura de îmbătrânire este mai ridicată (dar nu mai sus de 300°C).

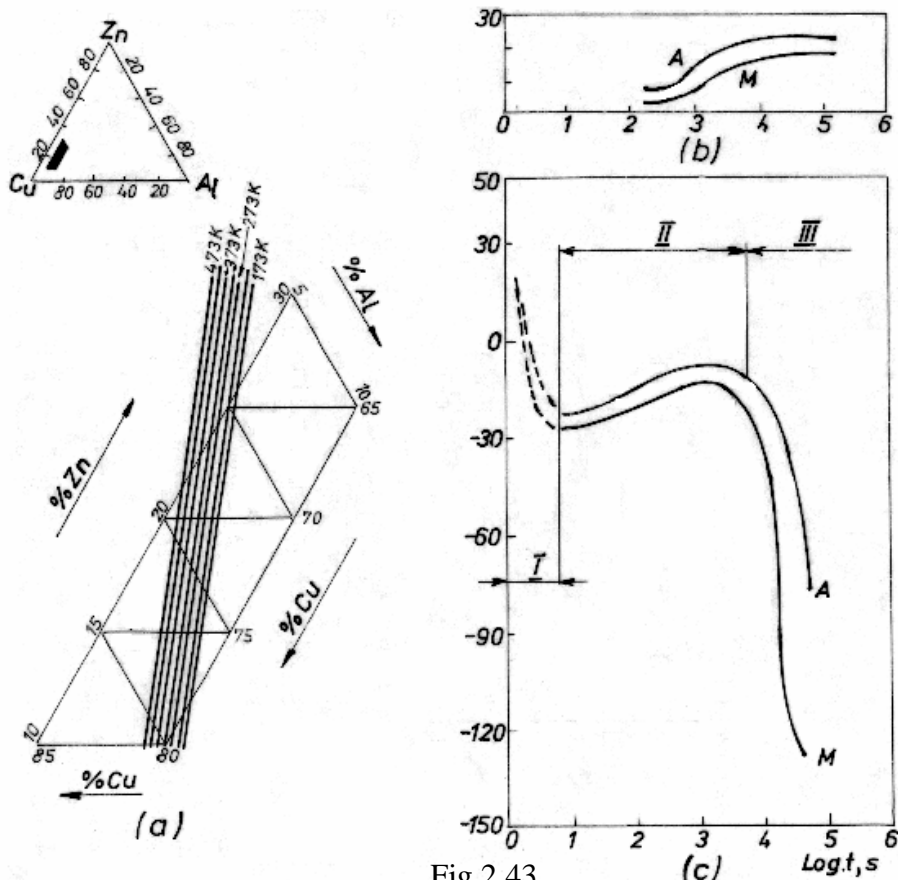


Fig.2.43

Influența compoziției chimice și a parametrilor de îmbătrânire asupra temperaturilor critice ale aliajelor Cu-Zn-Al: (a) dependența temperaturii M_s de compoziția chimică, în regiunea înnegrită din detaliul din stânga-sus a diagramei ternare; (b) dependența temperaturilor A și M de durata îmbătrânirii naturale a aliajului Cu-26,67Zn-4Al (%) călit; (c) aceeași variație în cazul îmbătrânirii artificiale la 200°C. M și A sunt temperaturile critice corespunzătoare vitezelor maxime de transformare martensitică directă și respectiv inversă [21, 87]

În stadiul II de îmbătrânire artificială se produce o creștere moderată de temperatură, atribuită creșterii noilor domenii ordonate care s-au format în stadiul anterior iar în stadiul III apare o nouă scădere bruscă, produsă de descompunerea austenitei β_2 , fie într-o bainită α_2 fie în faza dură γ . Cele 3 stadii se dezvoltă în funcție de temperatura de îmbătrânire, ultimul stadiu predominând doar la temperaturi ridicate [87].

Un alt mod de influențare a temperaturilor de transformare este prin aplicarea vibrațiilor mecanice. Astfel, în cazul probelor laminate din aliaj Cu-26Zn-6,2Al (%), călite în trepte (850°C/1h/ulei – 120°C/apă), s-a obținut o reducere de 12 % a histerezisului termic de transformare [124].

În concluzie, histerezisul termic al transformării martensitice din aliajele Cu-Zn-Al – datorat pierderilor ireversibile de energie (prin procesele de germinare, prin relaxarea energiei elastice înmagazinate și prin lucrul mecanic consumat la deplasarea interfeței) – este puternic influențat de istoria mecano-termică [125]. Pentru a cumula reducerea histerezisului termic cu reducerea granulației, s-au dezvoltat aliaje comerciale de tip Cu-Zn-Al-X sau Cu-Zn-Al-Mn-X, în care X reprezintă, ca și la aliajele Cu-Al-Ni, un element de finisare a structurii, cum ar fi: B, Ce, Co, Fe, Ti, V, Zr [87].

S-a arătat mai sus că introducerea aluminiului în aliajele Cu-Zn binare duce la ridicarea punctelor de transformare și la coborârea domeniului austenitic, reducând riscurile precipitării fazelor moi (α) sau dure (γ) care reduc proprietățile de memoria formei. Efecte similare s-au obținut și la introducerea de Si, Sn, Ga sau Mn [87].

B.1 Pe probe policristaline din aliaj **Cu-Zn-Si**, cu granulația medie de 1-5 mm și compoziția chimică Cu-(33,4-35,9)%Zn-(1,4-2,2)%Si s-a constatat recuperarea completă, prin memorie termică sau mecanică, a deformațiilor de 3-5 %. Pentru a ilustra legătura dintre memoria termică și cea mecanică, la aliajele Cu-Zn-Si, se prezintă Fig.2.44 și 2.45. **Fig.2.44** sintetizează evoluția probelor policristaline de aliaj Cu-33,4Zn-2,2Si (% at.), la aplicarea unor solicitări complexe în spațiul tensiune-deformație-temperatură.

Solicitările au constat din: 1-încărcare-descărcare izotermă, 2-încălzire la alungire constantă și 3-descărcare izotermă. Încărcarea s-a efectuat până la aceeași alungire maximă atinsă în punctele A_i urmată de descărcare izotermă până la alungirile permanente atinse în punctele B_i , ambele efectuate, pe rând, la temperaturile: 0, 10, 20, 25 și 50°C. Păstrând alungirile punctelor B_i s-au aplicat încălziri până la 100°C în punctele C_i . Se observă că alungirile permanente din punctele B_i au fost cu atât mai mari cu cât temperaturile de încărcare-descărcare au fost mai reduse. Valorile aproximative ale alungirilor permanente au fost: 1,5 % la 0°C (între $M_f = -10^\circ\text{C}$ și $M_s = 10^\circ\text{C}$); 1,2 % la 10°C (la M_s); 1 % la 20°C (peste A_s) și de 0,8 % la 25°C. La 50°C (A_f) aliajul este superelastice și alungirea de 2% se recuperează complet prin descărcare (memorie mecanică) [126]. Dacă un aliaj cu memoria formei, care a fost deformat în domeniul martensitic, este

încălzit în domeniul austenitic fiind împiedicat să-și redobândească forma caldă prin EMF, el va genera o tensiune [127].

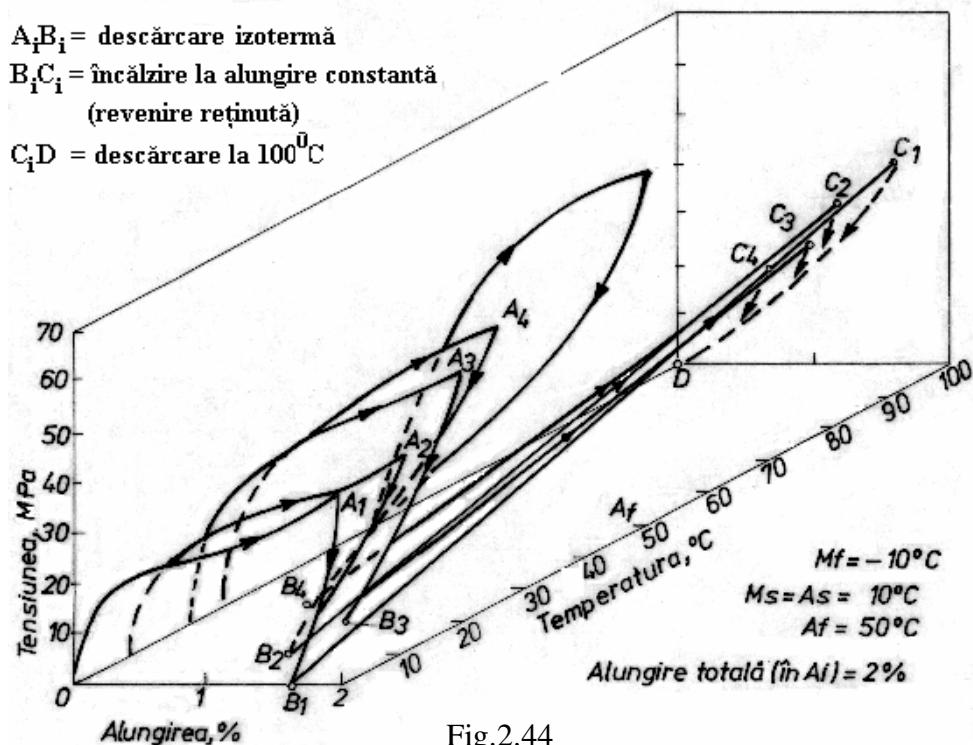


Fig.2.44

Comportarea probelor policristaline din aliaj Cu-33,4Zn-2,2Si (%at.) în spațiul tensiune-alungire-temperatură, în cadrul unor solicitări complexe, compuse din: 1) încărcare-descărcare, până la alungirea de 2 %, la temperaturile: 0, 10, 20, 25 și 50°C ; 2) încălzire până la 100°C , la alungire constantă și 3) descărcare izotermă la 100°C [126]

Acest fenomen a fost denumit “revenire reținută” (după “constrained recovery”) [128]. Se observă că tensiunea generată prin revenire reținută în punctele C_i este cu atât mai ridicată cu cât alungirea permanentă a fost mai mare. Valorile aproximative ale tensiunii dezvoltate prin revenire reținută și ale alungirilor permanente corespunzătoare, la care au fost dezvoltate aceste tensiuni, sunt: 20 MPa la 0,8 %; 25 MPa la 1 %; 30 MPa la 1,2 % și 40 MPa la 1,5 %. La 100°C (deasupra temperaturii A_f) alungirile au fost recuperate complet prin descărcare ($C_i D$). Așadar există o compensare reciprocă între memoria mecanică (redobândirea formei inițiale prin descărcare izotermă) și cea termică (redobândirea formei inițiale prin încălzire). Acest fapt este ilustrat în Fig.2.45.

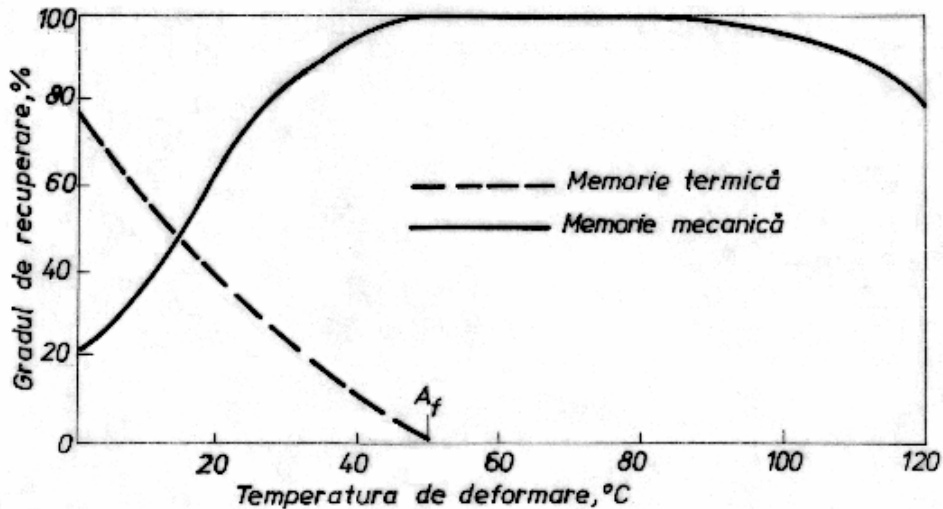


Fig.2.45

Ilustrarea modului în care se compensează reciproc memoria termică cu cea mecanică la AMF Cu-Zn-Si [126]

Se observă că memoria termică predomină până la cca. 15°C (A_s+10^0C) și dispare la 50°C (A_f). Acest tip de memorie nu atinge valoarea de 100% deoarece există o anumită revenire pseudoelastică (memorie mecanică) chiar și la 0°C, după cum arată Fig.2.44, unde această revenire a fost de cca. 0,5 %, la revenirea din A_1 (2 %) până în B_1 (1,5 %). Memoria mecanică atinge valoarea de 100% la 50°C pe care o menține până la cca. 80°C. La temperaturi mai mari apare deformarea plastică ireversibilă prin alunecare.

B.2 Un comportament similar este ilustrat în Fig.2.46 și 2.47 pentru probe policristaline din aliaj **Cu-Zn-Sn**. **Fig.2.46** este corespondenta Fig.2.44, în cazul aliajului Cu-Zn-Sn.

Pe figură s-au reprezentat 5 curbe izoterme de încărcare-descărcare la tracțiune, efectuate la temperaturile: -29, -25, -22,5, -20 și -17°C, cărora le corespund alungirile permanente din punctele B_i cu valorile aproximative de 1,2; 0,9; 0,7; 0,3 și respectiv 0 (deoarece la -17°C aliajul este superelastice, fiind complet austenitic). Păstrând constante aceste alungiri, în cazul primelor 4 probe, s-au aplicat încălziri până la 25°C, pe traseele B_iC_i (nerepresentate pentru a nu complica figura). Tensiunile dezvoltate prin revenire reținută sunt și în acest caz cu atât mai ridicate cu cât alungirile permanente au fost mai mari: 150 MPa la 1,2%; aprox. 140 MPa la 0,9 %; cca. 120 MPa la 0,7% și 40 MPa la 0,3%. Se observă că descărcarea la 25°C

(pe porțiunile C_iD) duce, în toate cazurile, la recuperarea completă a alungirilor inițiale.

- A_iB_i = descărcare izotermă
- B_iC_i = încălzire la alungire constantă
(revenire reținută)
- C_iD = descărcare la 25⁰C

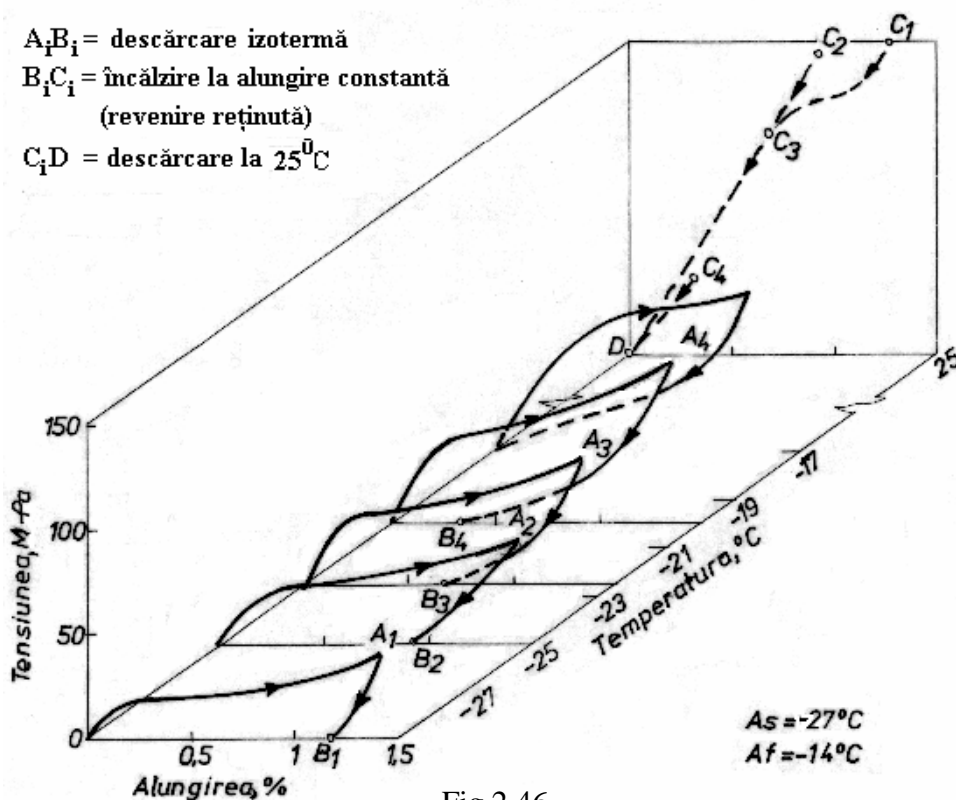


Fig.2.46

Comportarea probelor policristaline de Cu-Zn-Sn la solicitări similare celor din Fig.2.44, compuse din: (1) deformare la temperaturile: -29, -25, -22,5, -20 și -17⁰C, (2) încălzire cu alungire constantă (alungirea permanentă atinsă în punctele B_i) până la 25⁰C și (3) descărcare izotermă la 25⁰C[129]

Relația dintre memoria termică și memoria mecanică, la aliajele Cu-Zn-Sn, monocristaline, este prezentată în Fig.2.47.

Se constată, în acest caz, că suma celor două grade de recuperare este mai mică de 100%, memoria termică predominând la temperaturi mici iar cea mecanică la temperaturi mari. La temperaturi mai mari de -10⁰C (A_f + 7⁰C) apare și în acest caz deformarea plastică ireversibilă prin alunecare [129].

Efectul de memoria formei (asociat cu memoria termică) și super(pseudo)elasticitatea (asociată cu memoria mecanică) au fost observate și la alte aliaje de tip β. Un prim exemplu îl oferă aliajele Cu-Sn, pe care primele observații s-au făcut încă din 1979 [22]. La aliajele Cu-(15-

15,3)%at. Sn, care prezintă o austenită ordonată β_1 (DO_3), s-a constatat formarea unei martensite termoelastice γ_1 (2H), cu structura formată din macle interne și temperatura critică M_s cuprinsă între -50 și -100°C [130].

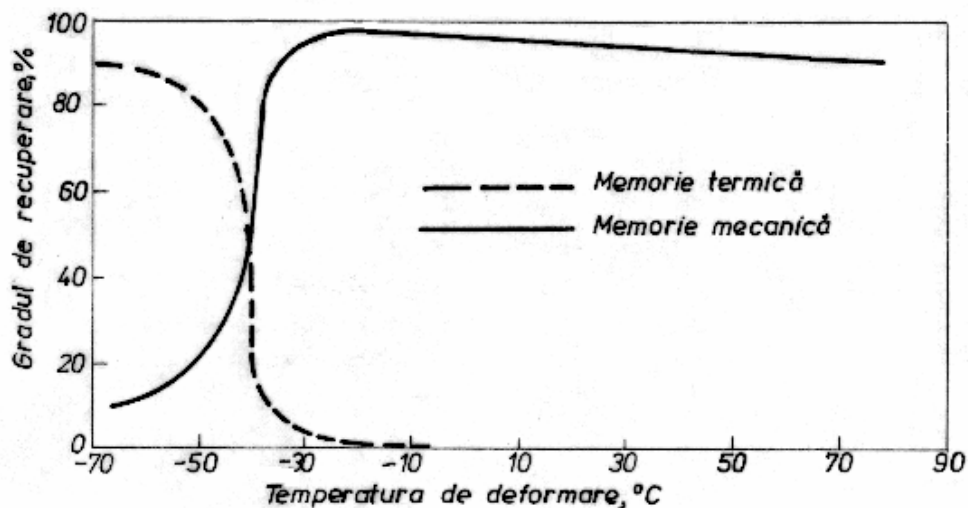


Fig.2.47

Compensarea reciprocă a memoriilor termică și mecanică, în funcție de temperatura de deformare, la monocristalele de AMF Cu-Zn-Sn [129]

Alte exemple sunt reprezentate prin aliajele pe bază de U, Zr sau metale alcaline [11]. În fine, printre ultimii membri ai familiei AMF care prezintă transformare martensitică din fază β se numără aliajele pe bază de nichel, cum ar fi Ni-Mn-Ti și Ni-Mn-Ga. Acestea din urmă au concentrația dată de formula stoechiometrică a compusului Ni_2MnGa care permite obținerea unei austenite ordonate β_1 ($L2_1$) și o martensită termoelastică β'_1 cu celula elementară ortorombică și împachetare în 10 straturi atomice compacte [131]. Deoarece prezintă o puternică deformație atunci când este plasat în câmp magnetic, acest aliaj este tratat drept material magnetostrictiv cu memoria formei și este tratat în secțiunea 4.2.3.

2.2.3 Transformarea martensitică din aliajele de tip γ , cu memoria formei

Ca și în cazul oțelurilor-carbon, există aliaje cu memoria formei (AMF) la care austenita este o soluție solidă de tip γ (cfc), în general dezordonată. Spre deosebire de oțelurile-carbon, la care intervine difuzia și implicit transformarea perlitică, transformarea martensitică din AMF de tip γ este reversibilă, rezultând o martensită care poate fi cubică, tetragonală,

hexagonală, etc. În **Tabelul 2.2** sunt sintetizate cele mai cunoscute exemple de sisteme de aliaje de tip fază γ .

Tabelul 2.2

Transformările martensitice din câteva aliaje semnificative de tip γ , cu memoria formei [20,21,24, 30,33,39,50,51]

Nr. crt.	Componentul(e) principal(e)	Exemple	Intervalul de concentrație	Transformarea martensitică	Substructura martensitei
1	Aliaje pe bază de Indiu	In-Tl	(18-27)%at.Tl	$\alpha(\text{cfc}) \rightarrow \alpha''(\text{tfc})$	macle
2	Aliaje pe bază de fier	Fe-Pt	~25/at.Pt	$\gamma_1(\text{L}1_2) \rightarrow \alpha'(\text{tvc})$	macle
		Fe-Ni	max.33,5%Ni	$\gamma(\text{cfc}) \rightarrow \alpha'(\text{cvc})$	macle
		Fe-Mn	(15-30)%at.Mn	$\gamma(\text{cfc}) \rightarrow \epsilon(\text{hc})$	defecte de împachetare
3	Aliaje pe bază de mangan	Mn-Cu	(5-35)%Cu	$\gamma(\text{cfc}) \rightarrow \alpha'(\text{tfc})$	macle

2.2.3.1 Aliaje pe bază de indiu, cu memoria formei

Aliajele cu memoria formei pe bază de indiu (In-Tl, In-Cd, etc.) fac parte din așa-numitele “aliaje exotice” [27].

A. **Aliajele $\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x$** ($x = 18-27$ %at.) sunt cunoscute ca membre ale familiei AMF încă din 1953 [129], fiind primele la care s-a constatat mobilitatea extrem de ridicată a limitelor maclelor de transformare, sub efectul unei tensiuni mecanice aplicate. Diagrama de echilibru a sistemului de aliaje In-Tl este prezentată schematic în **Fig.2.48**.

Soluția solidă β , pe bază de Tl_β cu rețea cvc și parametrul cristalografic $a=0,383\text{nm}$, se descompune eutectoid, la 30°C , într-o soluție solidă γ (hc), izomorfă cu Tl_α și o soluție solidă α , izomorfă cu In. Soluția solidă $\alpha(\text{cfc})$ are parametrul de rețea $a=0,4749-0,4795$ nm, în funcție de compoziția chimică [89].

Transformarea martensitică $\alpha(\text{cfc}) \rightarrow \alpha''(\text{tfc})$ se produce chiar și la răcirii cu viteze obișnuite. Din acest motiv, martensita $\alpha''(\text{tfc})$, cu parametrii cristalografici $a=b=0,4599$ nm și $c=0,4845-4948$ nm, apare și pe diagrama de echilibru [132]. La răcire, în vecinătatea lui M_s , se produce o înmuiere accentuată a rețelei austenitei, ceea ce face ca transformarea martensitică să fie însoțită de o forfecare și o creștere de volum extrem de reduse (0,02 și respectiv 0,01 %) având un histerezis de transformare de numai 4 K [62].

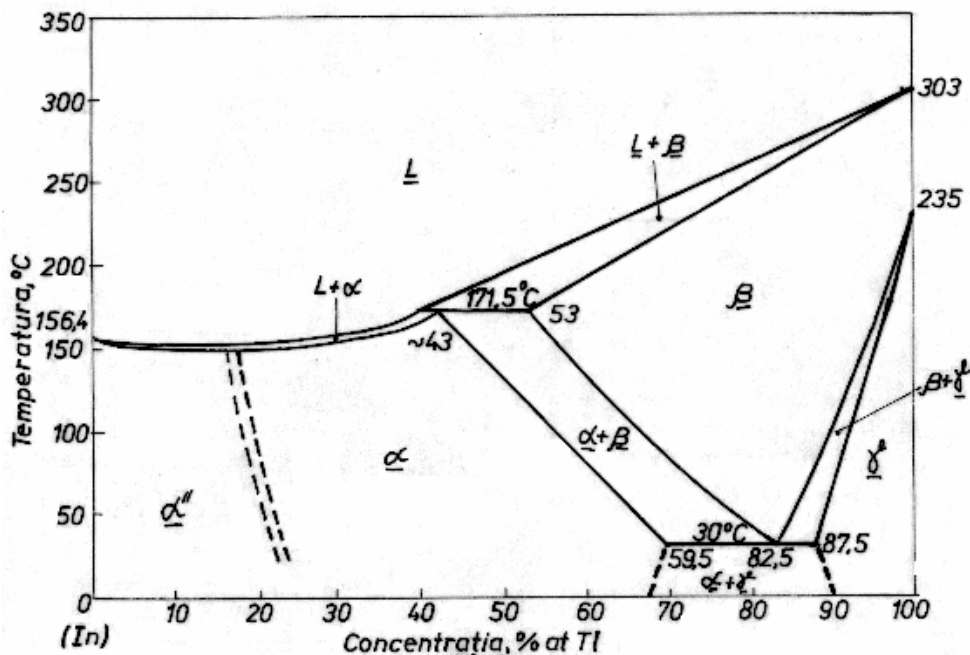


Fig.2.48

Diagramă de echilibru schematică a sistemului de aliaje In-Tl [132]

Din motivele arătate mai sus, chiar dacă austenita nu este ordonată, ca la toate aliajele cu memoria formei prezentate până acum, martensita α'' din aliajele In-Tl se acomodează prin maclare, după cum ilustrează **Fig.2.49**.

Din figură se poate observa diferența dintre forfecarea macroscopică totală I și cea de la acomodarea prin maclare, a martensitei tfc II. Benzile care apar pe suprafața martensitei au rolul de a reduce deformația interfeței austenită-martensită (A/M) [38], diminuând constrângerile la care este supusă martensita de către matricea austenitică [133].

B. Aliajele In-(4-5) %at.Cd prezintă tot o transformare martensitică cfc \rightarrow tfc, cu un histerzis de cca. 3K. Ca și la In-Tl, austenita nu est ordonată [21].

2.2.3.2 Aliaje pe bază de fier, cu memoria formei

Aliajele pe bază de fier sunt reprezentative pentru AMF tip fază γ . Aceste aliaje se caracterizează prin morfologia “în plăci subțiri” a martensitei, rezultată ca efect al producerii prin maclare (și nu prin alunecare) a forfecării de la transformare și al deformării exclusiv elastice a matricei austenitice. Producerea maclării este favorizată de următorii factori:

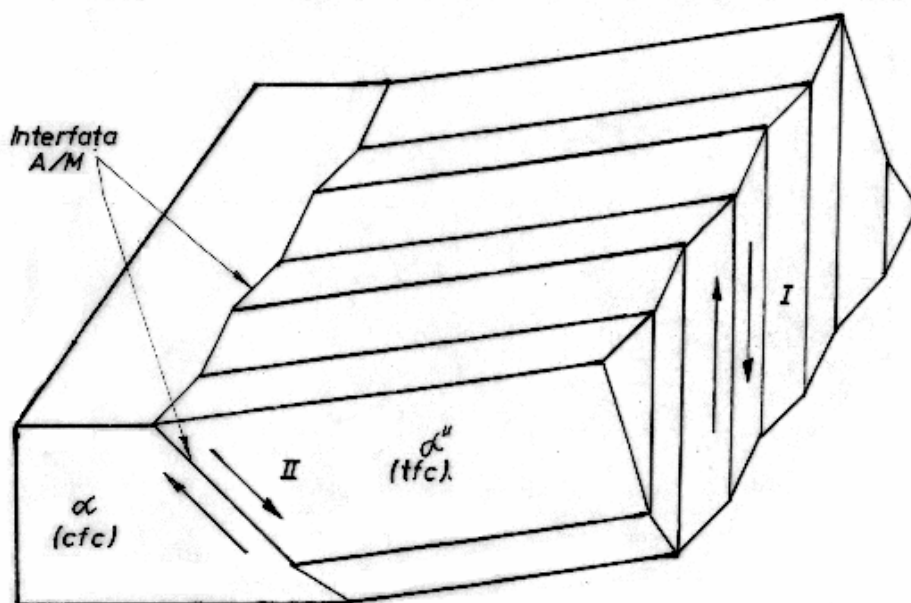


Fig.2.49

Schema procesului de acomodare prin maclare a martensitei din aliajele In-Tl [38]

- 1 – austenita are limită de curgere ridicată și/sau modul de elasticitate scăzut;
- 2 – atât variația de volum cât și forfecarea de la transformare sunt reduse;
- 3 – creșterea gardului de tetragonalitate contribuie la reducerea atât a forfecării de maclare cât și a energiei limitelor de macle;
- 4 – M_s este scăzut ceea ce defavorizează deformația prin alunecare [21].

Conform Tabelului 2.2, principalele clase de aliaje pe bază de fier, cu memoria formei, sunt Fe-Pt, Fe-Ni și Fe-Mn.

A. Aliajele Fe-Pt, corespunzătoare concentrației compusului intermetalic Fe_3Pt , prezintă o transformare martensitică termoelastică produsă numai la răcire rapidă. Din acest motiv, compusul nu apare pe diagrama de echilibru a sistemului de aliaje Fe-Pt, care este considerat cu solubilitate totală, după cum arată **Fig.2.50**.

Compusul Fe_3Pt , format la răcire rapidă poate atinge diverse grade de ordonare (g) în urma recoacerii. Gradul de ordonare este cu atât mai ridicat cu cât este mai lungă perioada de menținere la temperatura de recoacere [55]. Transformarea martensitică $\gamma \leftrightarrow \alpha'$ este puternic influențată de ordonarea austenitei. Practic, s-a observat că, odată cu creșterea gradului de ordonare a austenitei au loc scăderi la nivelul: (i) temperaturii de echilibru termodinamic; (ii) vitezei de transformare și (iii) histerezisului termic. Aceste modificări sunt ilustrate în **Fig.2.51**.

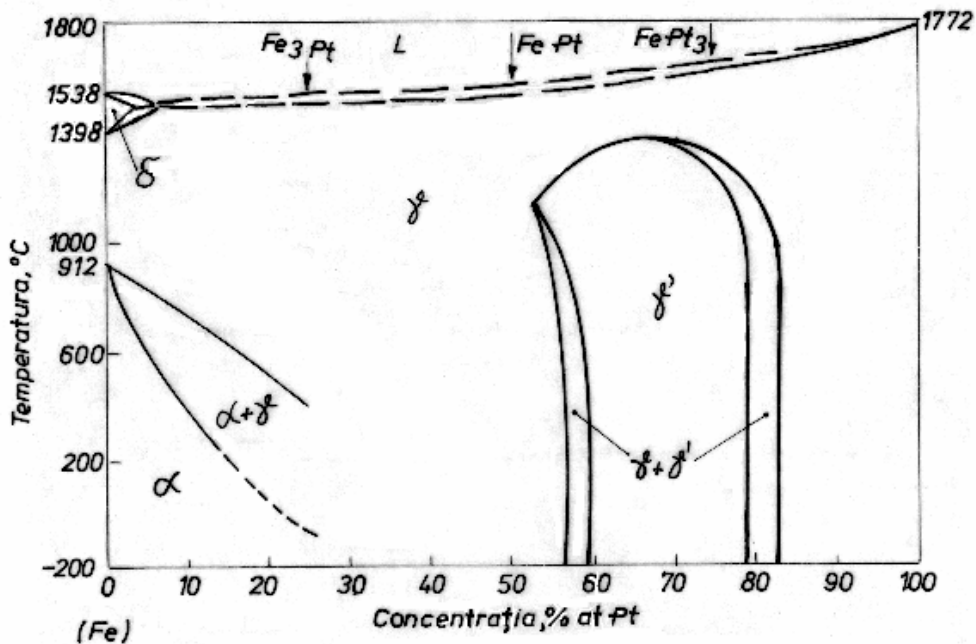


Fig.2.50

Diagramă de echilibru, schematizată, a sistemului de aliaje Fe-Pt [52]

Au fost redată variațiile volumului de martensită în funcție de temperatură, pentru 3 grade de ordonare ale compusului Fe_3Pt , în stare austenitică: 0 (aliaj complet dezordonat), 0,57 și 0,61. La aliajul complet dezordonat se observă cea mai mare viteză de transformare martensitică directă și cel mai mare histerzis de transformare (evidențiat în tabelul inclus) $A_f - M_s = 353^\circ\text{C}$. Deși acest lucru nu reiese din Fig.2.51, transformarea martensitică netermoelastice care se produce în aliajul dezordonat este reversibilă [39]. Se observă că, odată cu creșterea gradului de ordonare, de la 0 la 0,61, temperatura M_s scade cu cca. 100°C iar A_f cu aproximativ 400°C . La aliajele Fe-Pt s-a convenit ca valoarea de 0,6 a gradului de ordonare să prezinte limita peste care aliajele se consideră ordonate [57]. Acest grad de ordonare se obține prin recoacere ($650^\circ\text{C}/5\text{h/cuptor}$) [55]. Celula elementară cfc a compusului Fe_3Pt ordonat, notată $L1_2$, are atomi de Pt în colțuri și atomi de Fe în centrele fețelor. Odată cu ordonarea, apare și termoelasticitatea în cadrul căreia plăcile de martensită încep să crească la atingerea temperaturii M_s , producând deformarea elastică a matricei austenitice.

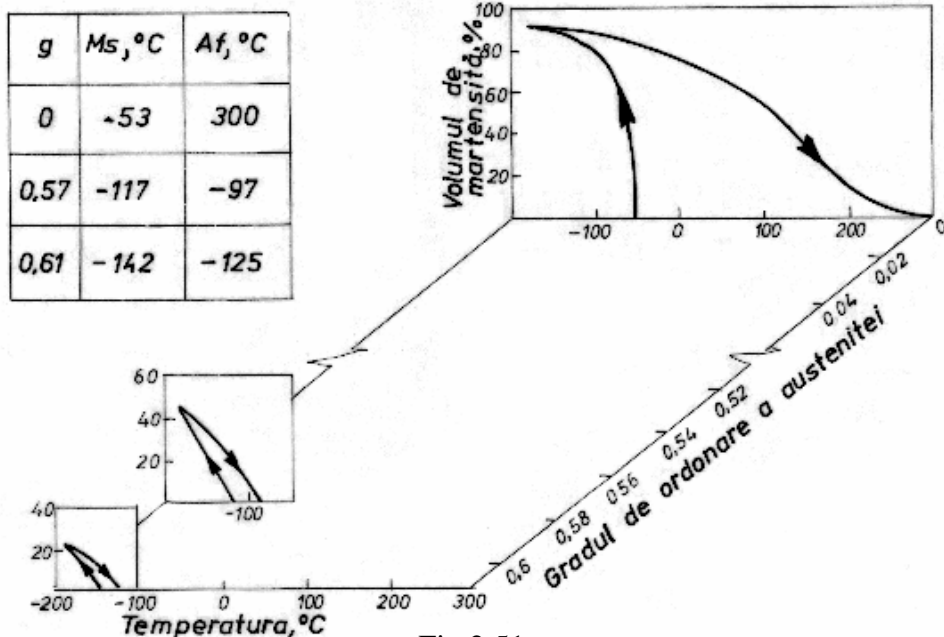


Fig.2.51

Influența gradului de ordonare asupra transformării martensitice din aliajul Fe_3Pt aflat în stare inițială caldă ($1173\text{K}/1\text{h}/\text{apă}$) [57]

Creșterea se produce la început radial, până în momentul întâlnirii unei bariere (de exemplu o limită dintre doi grăunți) după care se continuă pe direcție transversală, până când rezultă forma platform-lenticulară din Fig.2.52.

Deformația elastică propriu-zisă a matricei este cauzată de îngroșarea plăcilor de martensită și nu de creșterea lor pe direcție radială. Deci deformația elastică a matricei crește odată cu raportul de formă c/r . Fig.2.53 arată că, din cauza înmuierii matricei prin ordonare, energia elastică de deformare scade în mod substanțial odată cu creșterea gradului de ordonare. Practic, la un raport de formă $c/r = 1$ (care corespunde îngroșării maxime a plăcilor de martensită), se constată scăderea energiei elastice de deformare de la cca. $5,7 \cdot 10^{-8} \text{ J/m}^3$ pentru aliajul dezordonat ($g = 0$) la aprox. $4,1 \cdot 10^{-8} \text{ J/m}^3$ pentru aliajul ordonat ($g = 0,6$).

Din cauza prețului ridicat al platinei, AMF Fe-Pt ordonate nu au importanță practică și tehnică, fiind cercetate doar la nivel fundamental [21].

B. Aliajele pe bază de Fe-Ni prezintă o transformare martensitică de tip γ (cfc) \leftrightarrow α' (cvc), nedurificatoare, cu un histerezis termic de cca. 400°C și o forfecare apreciabilă la transformare, $\gamma = 0,2$ [39].

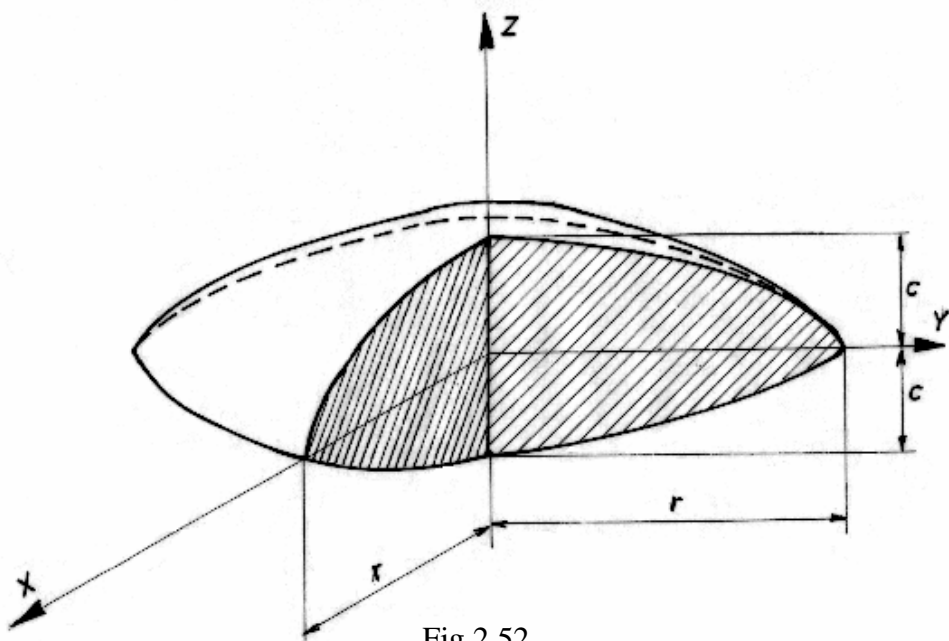


Fig.2.52

Schema unei plăci platform-lenticulare de martensită termoelastică din AMF Fe_3Pt ordonat [55]

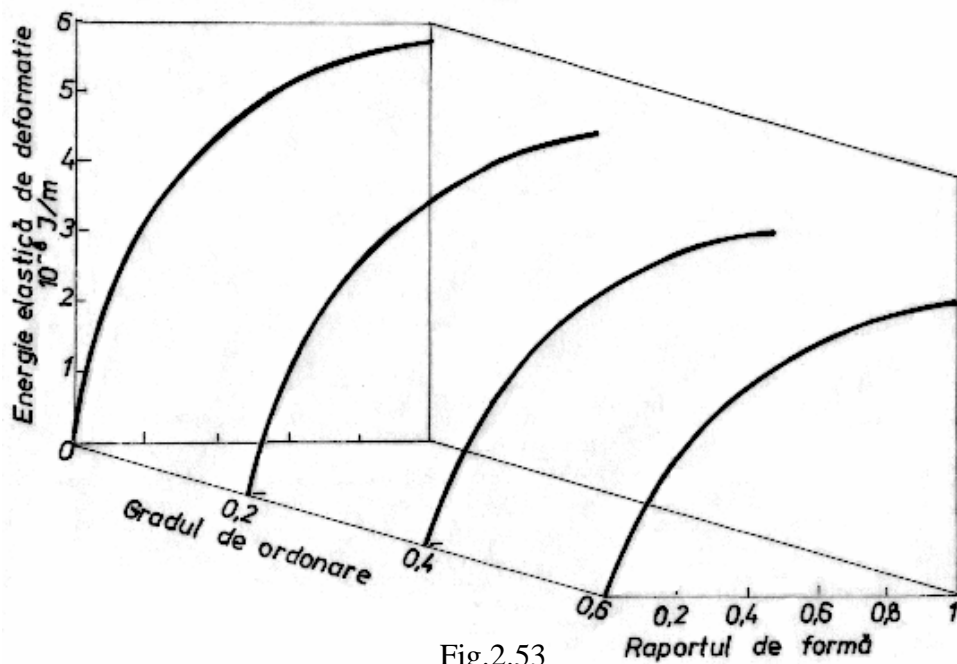


Fig.2.53

Influența gradului de ordonare asupra variației energiei elastice de deformare în funcție de raportul de formă, la creșterea plăcilor platform-lenticulare de martensită din aliajele Fe_3Pt [55]

Cinetica transformării este, în general, atermică la început și izotermă la sfârșit. Ponderea transformării atermice crește odată cu procentul de Ni, ajungând să depășească 80 %, la concentrații mai mari de aprox. 29 % Ni.

Ca și macelile mecanice, plăcile de martensită germinează foarte lent dar creșterea lor se produce brusc [38]. Fiind vorba de un proces reversibil, în ciuda forfecării mari de la transformare, acomodarea martensitei se face prin maclare însă din cauză că matricea nu este ordonată nu se pot forma macle propriu-zise ci doar pseudomacle [134]. O ilustrare a transformării martensitice dintr-un aliaj Fe-30 % at. Ni este oferită de Fig.2.54 prin intermediul unei curbe rezistență electrică-temperatură (R-T).

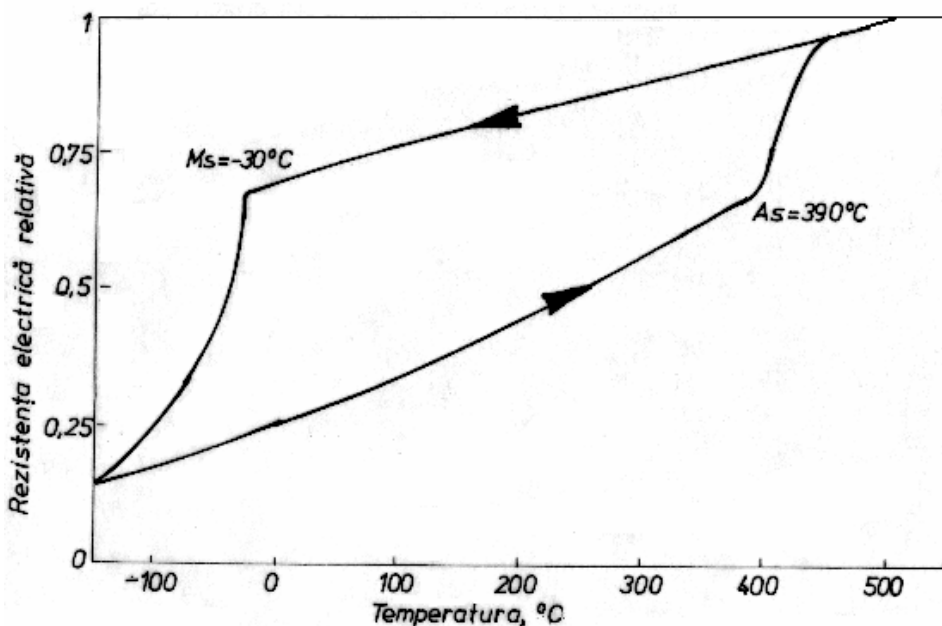


Fig.2.54

Ilustrarea transformării martensitice dintr-un aliaj Fe-30%at.Ni prin intermediul variației rezistenței electrice relative în funcție de temperatură [39]

Din cauza histerezisului de peste 400⁰C, s-a constatat că austenita retransformată (transformarea martensitică inversă se termină la cca. 450⁰C) diferă de cea inițială (care există la răcire până la -30⁰C) în ceea ce privește microstructura, comportamentul la recoacere și caracteristicile de rezistență mecanică [135]. Una dintre soluțiile adoptate pentru reducerea histerezisului termic a fost alierea cu C, Co, Cr, Mn, Nb, etc.

B.1 Aliajele Fe-Ni-C, conținând (27-31) % Ni și (0,4-0,8) % C, au temperatura M_s situată sub cea de lichefiere a azotului, -195,78⁰C [136].

Cca. 25 până la 70 % din martensită care în cazul acesta devine, din cubică, tetragonală cu volum centrat (tvc) se obține prin explozie (burst) într-un interval de timp de ordinul milisecundelor, rezultând o morfologie tip zig-zag, ca în Fig.2,11(f) și o importantă cantitate de căldură ce poate ridica temperatura probei cu peste 30⁰C. Transformarea prin explozie este favorizată de creșterea cantității de nichel dar numai până la 100⁰C. Răcirea sub această temperatură duce la scăderea ponderii cineticii prin explozie, locul ei fiind luat de cinetica izotermă [39]. Reversibilitatea transformării din aliajele Fe-Ni-C este îngreunată de densitatea ridicată de dislocații și de carburile precipitate incoerent însă s-a observat că reversia se produce chiar și la 1,5 % C ca, de exemplu, în cazul aliajelor Fe-10Ni-1,5 C (%) [137]. Producerea reversiei, în ciuda elementelor care ar trebui să împiedice apariția acesteia, este posibilă datorită acțiunii a doi factori legați de introducerea carbonului: (i) apariția unei tensiuni inverse în matricea austenitică, rigidizată în urma alierii cu carbon, care-i ridică limita de curgere și (ii) formarea structurii cu macule interne a plăcilor de martensită care asigură coerența cu matricea austenitică [24]. S-a constatat că unul dintre efectele creșterii cantității de carbon este favorizarea formării plăcilor subțiri de martensită, la care contribuie creșterea gradului de tetragonalitate. Aceleași observații sunt valabile și pentru aliajele Fe-Ni-Al [21]. Dezavantajele aliajelor Fe-Ni-C sau Fe-Ni-Al, cu memoria formei, sunt legate de formarea carburilor, în timpul transformării martensitice inverse, care reduc mobilitatea interfeței A/M și de condiția imprimării formei reci la -196⁰C, pentru a obține martensită în plăci, singura care asigură reversia în aliajele pe bază de Fe-Ni. Pentru ridicarea temperaturii de formare a martensitei în plăci s-a introdus cobaltul.

B.2 Aliajele Fe-Ni-Co conțin aditii de Ti, Al, C, etc. și constituie o categorie de AMF cu utilizare practică potențială. Diagrama de echilibru a sistemului ternar Fe-Ni-Co, într-o secțiune izotermă la temperatura camerei, este prezentată în **Fig.2.55**.

Pe diagramă s-au prezentat domeniile de stabilitate ale feritei (F_{α} , cvc), martensitei (α' , tvc), austenitei (γ , cfc) și fazei ϵ (hc, izomorfă cu Co). Cu α' s-a notat martensita obținută după răcire până la temperatura de -196⁰C. Se observă că domeniul de existență a fenomenelor de memoria formei (hașurat) este relativ restrâns. În urma aditiei a 4 % Ti, s-au obținut aliajele Fe-(25-33) % Ni-(10.20) % Co- 4 % Ti din care s-au pregătit probe după turnare, laminare la cald (în două etape, cu recoacere intermediară la 1150⁰C, cu o reducere totală de grosime de 60 %), omogenizare (1250⁰C/25h/apă) și îmbătrânire în stare austenitică (500 sau 600⁰C/apă).

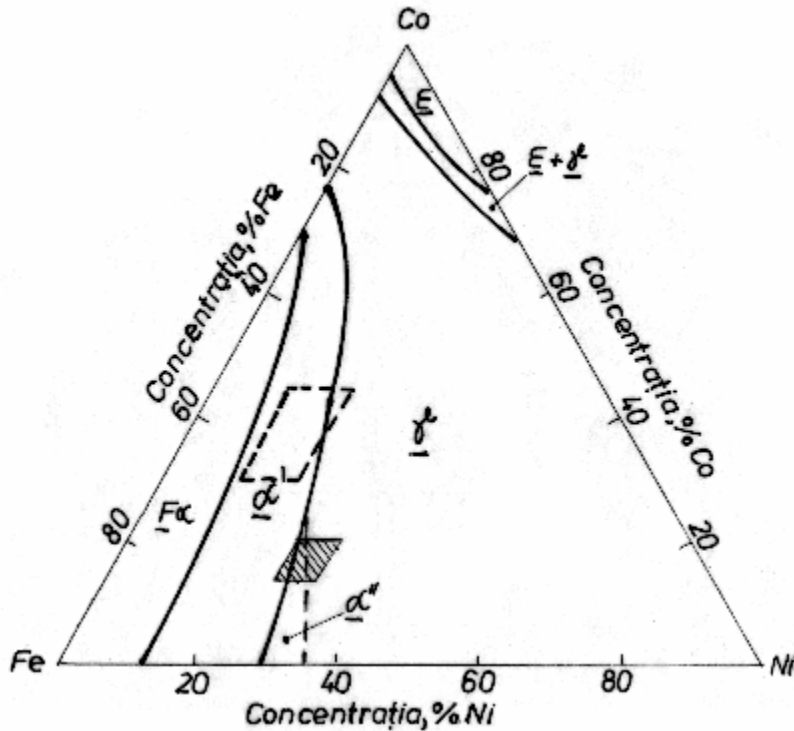


Fig.2.55

Secțiune izotermă, la temperatura ambiantă, prin diagrama de echilibru a sistemului de aliaje Fe-Ni-Co, ilustrând domeniul de concentrație în care există fenomene de memoria formei [39]

În urma tratamentului termic de mai sus, *aliajele Fe-Ni-Co-Ti* capătă o structură complet austenitică și o granulație medie de 0,25 mm. Pentru obținerea martensitei, se aplică o călire în azot lichid. Din cauza îmbătrânirii în stare austenitică, se produce precipitarea omogenă a fazei γ' , coerentă, ordonată ($L1_2$), foarte fină și durificatoare, având compoziția chimică $(Ni, Co, Fe)_3Ti$. Particulele de fază γ' sunt foarte mici și coerente cu matricea austenitică. În timpul transformării martensitice, faza γ' va fi forfecată odată cu martensita, absorbind o bună parte din energia de deformație a matricei. Această redistribuire a tensiunii asigură apariția unor deformații exclusiv elastice în matricea austenitică durificată, contribuind astfel la reversibilitatea transformării.

Durificarea produsă în timpul îmbătrânirii este puternic influențată de cantitatea de nichel, după cum arată **Fig.2.56**.

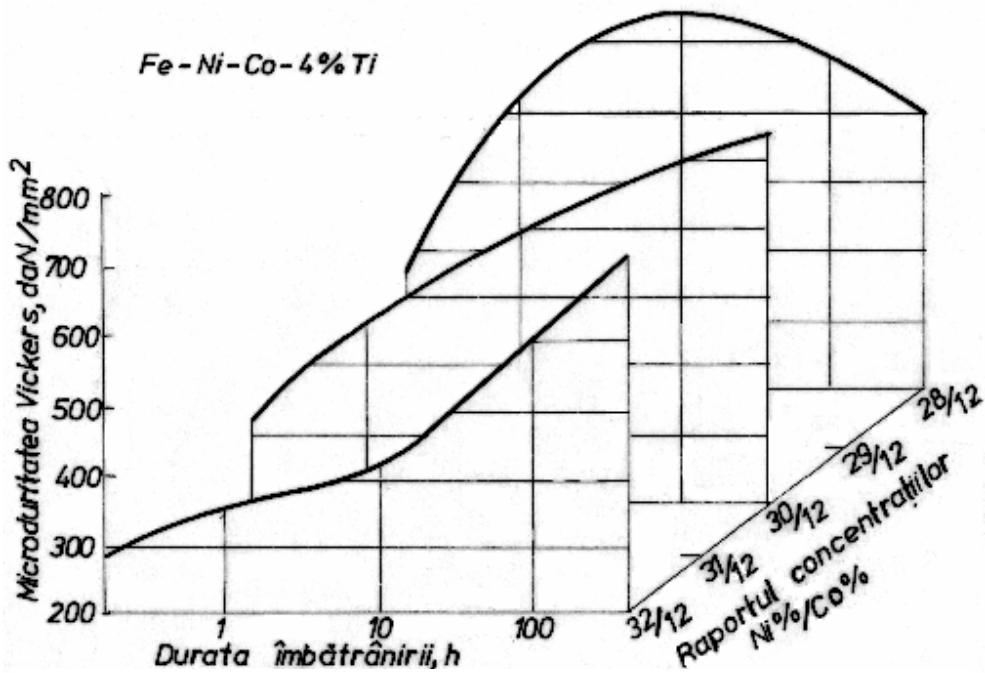


Fig.2.56

Tendențe de variație a microdureții în funcție de durata de îmbătrânire la 600°C și de raportul concentrațiilor de nichel și cobalt [138]

Se observă că, în timpul îmbătrânirii la 600°C, durificarea se produce mai rapid la conținuturi scăzute de nichel, cum ar fi aliajul Fe-28 Ni-12 Co-4 Ti (%). Acest aliaj atinge o microdurețe Vickers de aprox. 740 daN/mm², după o îmbătrânire de cca. 10 ore. Prolungirea duratei de îmbătrânire duce la formarea unui precipitat discontinuu și incoerent, caracteristic fenomenului de supraîmbătrânire, însoțit de scăderea durității. Același efect apare și la ridicarea temperaturii peste 700°C. Pentru a urmări comportarea materialului în timpul transformării martensitice, s-a ales aliajul Fe-32 Ni-12 Co-4 Ti (%) la care s-a analizat modificarea calitativă și cantitativă a microstructurii în timpul unui ciclu de răcire-încălzire. Rezultatul este redat în Fig.2.57.

La răcire, ácele de martensită apar pe limitele grăunților de austenită, la -130°C, și se lungesc, la continuarea răcirii, până când întâlnesc limitele opuse. La încălzire, ácele dispar între -114 și -17°C. Deci, îmbătrânirea în stare austenitică a aliajelor Fe-Ni-Co-4 % Ti a dus la formarea precipitatului (Ni, Co, Fe)₃Ti, care durifică matricea austenitică și la reducerea histeresisului termic de la cca. 480°C (la Fe-Ni) la aprox. 150°C [138].

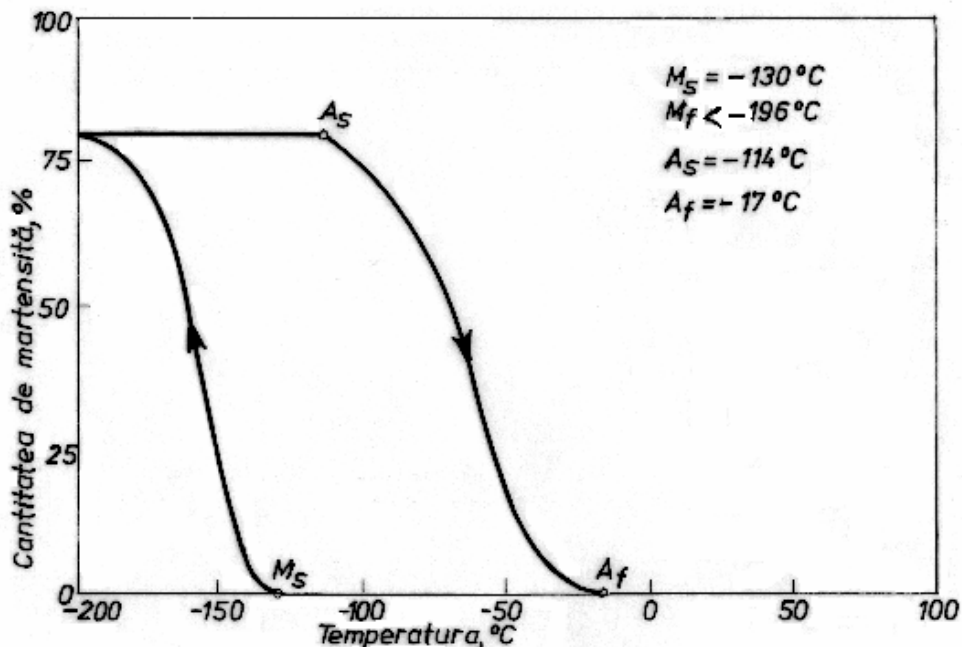


Fig.2.57

Evaluarea cantitativă a transformării martensitice într-un aliaj Fe-32Ni-12Co-4Ti (%) îmbătrânit 50 de ore la 600°C [138]

Mărind conținuturile de Co și de Ti, au rezultat aliajele Fe-(31-45) Co-(12-20) Ni-(7,6-8,2) Ti (%). Acestea au fost turnate, laminate la cald, omogenizate (1373 K), călite (1423 K/apă) și îmbătrânite, tot în stare austenitică (923 K/baie de săruri). Pentru obținerea martensitei s-a aplicat o călire la 113 K. Transformarea martensitică reversibilă din două aliaje Fe-Co-Ni-Ti, îmbătrânite timp de 10 minute, este ilustrată în Fig.2.58 prin intermediul curbelor dilatometrice.

Cele două aliaje, cu compozițiile chimice Fe-36Co-18,3Ni-8,2Ti și respectiv Fe-45,4 Co-12 Ni-8 Ti (%) au histerezisul termic de 105 și respectiv 185 K. La studiul acestor aliaje, care aparțin practic sistemului Co-Fe-Ni-Ti, s-a constatat că creșterea conținutului de Ni duce la creșterea gradului de tetragonalitate al martensitei din cauza creșterii fracțiunii de volum de fază γ' (Ni_3Ti), precipitată în timpul îmbătrânirii în starea austenitică. La temperatura ambiantă austenita acestor aliaje are o constantă de rețea $a = 0,36$ nm iar martensita tvc are parametrii $a = 0,27$ nm și $c = 0,307$ - $0,31$ nm. Parametrii cristalografici variază în funcție de compoziția chimică precum și în funcție de tipul și parametrii tratamentului termic aplicat. Ca și la aliajele Fe-Ni-Co-Ti, creșterea volumului de precipitat

coerent produce durificarea matricei austenitice, cauzând scăderea histerezisului termic [139].

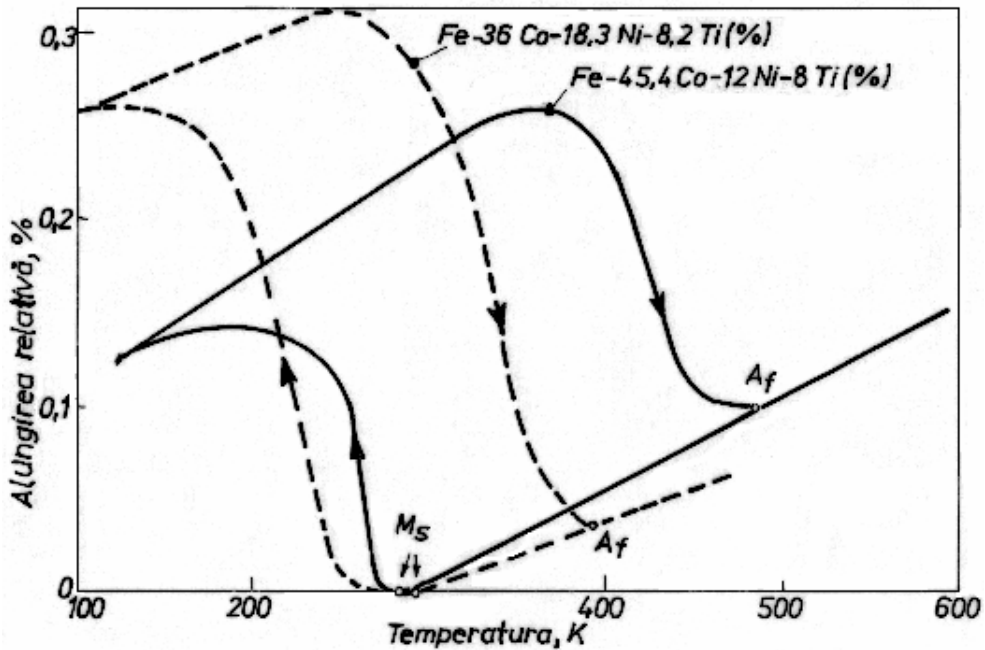


Fig.2.58

Curbe dilatometrice ilustrând transformarea martensitică din două aliaje Fe-Co-Ni-Ti, îmbătrânite timp de 10 minute în stare austenitică [139]

Deosebirea esențială, între aliajele Fe-(25-32) Ni-(12-20) Co-4 Ti și Fe-(31-45) Co-(12-20) Ni-(7,6-8,2) Ti (%) constă în faptul că scăderea histerezisului este cauzată de scăderea conținutului de Ni, la prima categorie și de creșterea acestuia la cea de-a doua. Explicația acestor tendințe contrare pornește de la compozițiile chimice net diferite, aliajele de cel de-al doilea tip fiind plasate mai departe de domeniul austenitic, (localizat în zona marcată cu linie întreruptă groasă, din Fig.2.55), în zona ferito-martensitică. Din acest motiv, ele nu necesită răcirii până la -196°C , ca aliajele de primul tip, ci doar până la -160°C (113 K). În general s-a constatat că, la aliajele Fe-Ni-Co-Ti, Ni contribuie la reducerea temperaturii M_s , Co la reducerea variației de volum și a modulului de elasticitate la transformarea martensitică directă iar Ti la durificarea austenitei [21]. Așadar, introducerea de Co și Ti, în aliajele Fe-Ni, reduce histerezisul termic de la sute la zeci de grade însă nu poate ridica temperatura M_s mai aproape de domeniul temperaturilor pozitive ($M_s < 200$ K). Pentru a rezolva acest inconvenient s-au folosit adii de Co, Al și C. Aliajele Fe-Ni-Co-Al-C au fost îmbătrânite

tot în stare austenitică fiind durificate în urma precipitării de Ni_3AlC , printr-un mecanism asemănător celui arătat mai sus, legat de creșterea gradului de tetragonalitate. La aceste aliaje s-a obținut o temperatură M_s de aproape 250 K dar și temperatura A_s s-a ridicat la aprox. 1070 K [24].

B.3 Aliajele Fe-Ni-Cr fac parte din oțelurile inoxidabile austenitice de uz comercial, la care s-a observat efectul de memoria formei (EMF) cu o valoare maximă de 1,6 %, la tracțiune. La răcire, austenita γ se transformă în martensită feromagnetică aciculară, α' (tvc), cu morfologie în șipci sau în plăci, (în funcție de compoziția chimică), la care se poate adăuga o cantitate mică de martensită autoacomodantă ϵ' (hc), cu structură în benzi. Deoarece aceste martensite sunt foarte fragile, cea mai bună metodă de obținere a formei reci, la AMF Fe-Ni-Cr, este aplicarea deformării plastice la temperaturi cu puțin mai mari decât M_s , ceea ce duce la obținerea unui amestec de martensite α' și ϵ' . Dintre aceste două martensite, s-a constatat că α' este cea care defavorizează EMF favorizând, în schimb, apariția pseudoelasticității. O serie de caracteristici ale transformării martensitice din aliajele Fe-Ni-Cr sunt sintetizate în Fig.2.59.

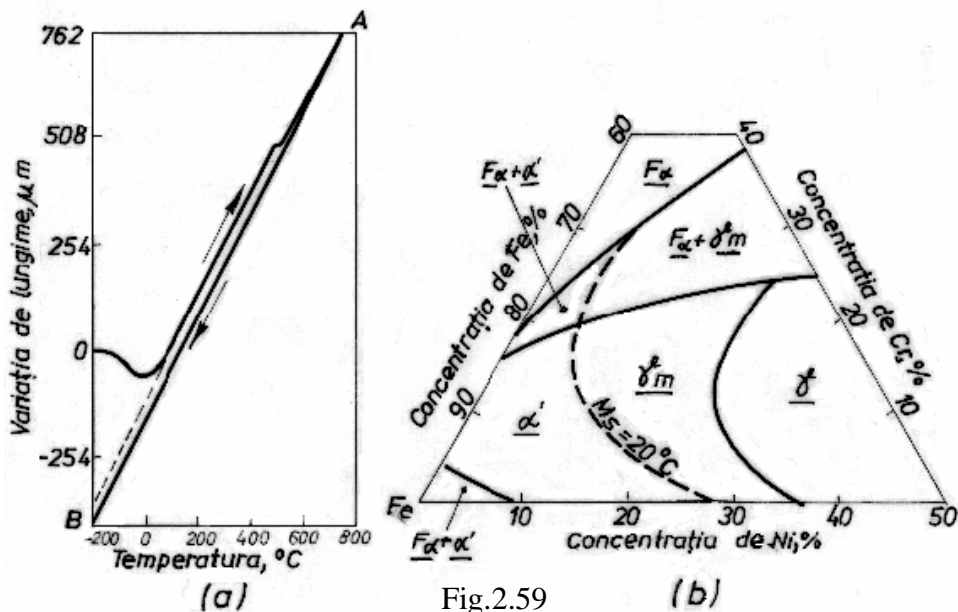


Fig.2.59

Caracteristici ale transformării martensitice din aliajele Fe-Ni-Cr: (a) curbă dilatometrică a unui aliaj Fe-15Ni-15Cr-15Co (%) deformat cu 20 % la -196°C ; (b) secțiune izotermă parțială, la temperatura ambiantă, prin diagrama metastabilă a sistemului Fe-Ni-Cr (0,04 % C) prezentând locul geometric al aliajelor cu $M_s = 20^{\circ}\text{C}$ [140]

Fig.2.59(a) prezintă o curbă dilatometrică a unui aliaj Fe-15Ni-15Cr-15Co (%) care a fost răcit până la -196°C și supus la întindere astfel încât să capete o alungire permanentă de 20 %. Structura sa conține martensită α' , indusă atât termic cât și prin tensiune. La încălzire, (0A), se observă la început o ușoară contracție de la -196 până la cca. 60°C , care compensează dilatarea termică și corespunde reversiei martensitei α' indusă sub tensiune, legată de prezența EMF. Urmează o dilatare termică propriu-zisă succedată, la 450°C de o nouă contracție ce marchează sfârșitul reversiei ultimei cantități de martensită feromagnetică α' . După răcirea lentă, de pe porțiunea AB, nu s-a mai obținut martensită α' , proba rămânând neferomagnetică.

Structura metastabilă la temperatura ambiantă a aliajelor Fe-Ni-Cr poate fi determinată cu ajutorul diagramei din Fig.2.59(b). Fazele figurate pe diagramă sunt: ferita alfa (F_{α} , cvc), martensita feromagnetică (α' , tv), austenita (γ , cfc) și austenita metastabilă (γ_m). Pe diagramă s-a marcat locul geometric al aliajelor cu $M_s = 20^{\circ}\text{C}$ (cu linie întreruptă). Cele mai mari valori ale EMF s-au obținut în cazul aliajelor situate în domeniul γ_m , corespunzând compoziției Fe-(15-20) Ni-(10-20) Cr (%), deoarece martensita α' nu contribuie la apariția memoriei termice. Pentru favorizarea memoriei termice se introduc acele elemente de aliere care reduc cantitatea de α' , coborând energia defectelor de împachetare a austenitei, cum ar fi: Cr, Co, Mn și Si. În plus, pentru o compoziție chimică dată, valoarea memoriei termice este cu atât mai ridicată cu cât temperatura de imprimare a formei reci a fost mai coborâtă, între 20 și -196°C [140].

B.4 Aliajele Fe-Ni-Nb permit obținerea unui EMF perfect după o anumită perioadă de îmbătrânire în stare austenitică, după cum arată **Fig.2.60**, unde au fost analizate aliajele Fe-(30,9-31) Ni-(4,6-6,8) Nb (%), în stare forjată, omogenizată și îmbătrânită. Pentru durate de îmbătrânire cuprinse între 21,5 și 90 ks s-au obținut cele mai mici valori ale temperaturii critice M_s și ale histeresisului termic precum și un EMF complet. Ca și în cazul aliajelor Fe-Ni-Co-Ti, îmbătrânirea în stare austenitică produce precipitarea unei faze ordonate (cu ordine $L1_2$), coerentă și foarte fină (granulație medie de până la 10 nm) care are formula γ'' și formula stoechiometrică Ni_3Nb . Celula elementară a acestei faze este tv și are parametrii cristalografici $a = 0,361$ nm și $c = 0,757$ nm. S-a constatat că, pentru AMF Fe-Ni-Nb, faza γ'' joacă același rol pe care-l joacă faza γ' pentru AMF Fe-Ni-Co-Ti. Din acest motiv, particulele de fază γ'' au fost considerate drept “elemente de memorie” [141].

B.5 Aliajele Fe-Ni-Mn prezintă o transformare martensitică cu cinetică preponderent izotermă.

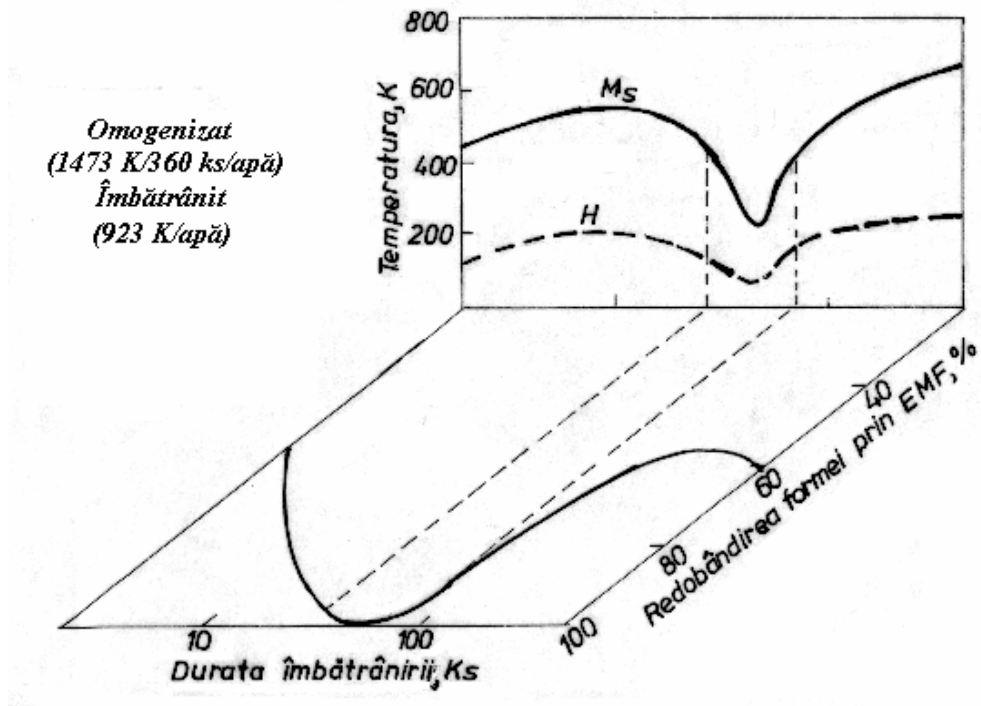


Fig.2.60

Dependența temperaturii critice de început de transformare martensitică (M_s), a histerezisului termic ($H = A_f - M_s$) și a valorii procentuale a EMF, de durata de îmbătrânire a aliajelor Fe-Ni-Nb [141]

Compoziția tipică a acestei categorii de AMF este Fe-(22-26) Ni-(2-4) Mn (%), pentru care s-au obținut viteze maxime de transformare martensitică izotermă, în urma răcirii până la temperaturi situate între -120 și -170°C . Volumul de martensită crește odată cu granulația austenitei [39]. Sub efectul solicitărilor dinamice s-au obținut plăci de martensită α' , lenticulară, având planul habitual (112) [142].

În concluzie, la unele AMF pe bază de Fe-Ni, cum ar fi Fe-Ni-Co sau Fe-Ni-Nb, apare un EMF, extins pe un domeniu larg de temperatură, care a fost atribuit creșterii gradului de tetragonalitate a martensitei, la care contribuie precipitarea unor faze ordonate ($L1_2$) în timpul îmbătrânirii în stare austenitică.

C. Aliajele pe bază de Fe-Mn, cu concentrații de (10-30) %Mn, prezintă o transformare martensitică reversibilă γ (cfc) \leftrightarrow ϵ (hc) [143]. Existența EMF este legată de obținerea martensitei ϵ indusă prin tensiune, favorizată de creșterea conținutului de Mn, în defavoarea martensitei

feromagnetice α' . Mn mai are și rolul de a reduce energia defectelor de împachetare prin ridicarea limitei de curgere a austenitei [21]. Efectul manganului este atât de puternic încât poate compensa inconvenientele legate de prezența a până la 0,35 % C însă pentru mărirea caracteristicilor de memoria formei s-a adăugat și cel de-al doilea element de aliere dezvoltându-se aliajele Fe-Mn-Cr și Fe-Mn-Si.

C.1 Aliajele Fe-Mn-Cr prezintă transformarea martensitică $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ în intervalul de concentrație Fe-(15-25) % Mn-(0-15) % Cr, după cum arată Fig.2.61.

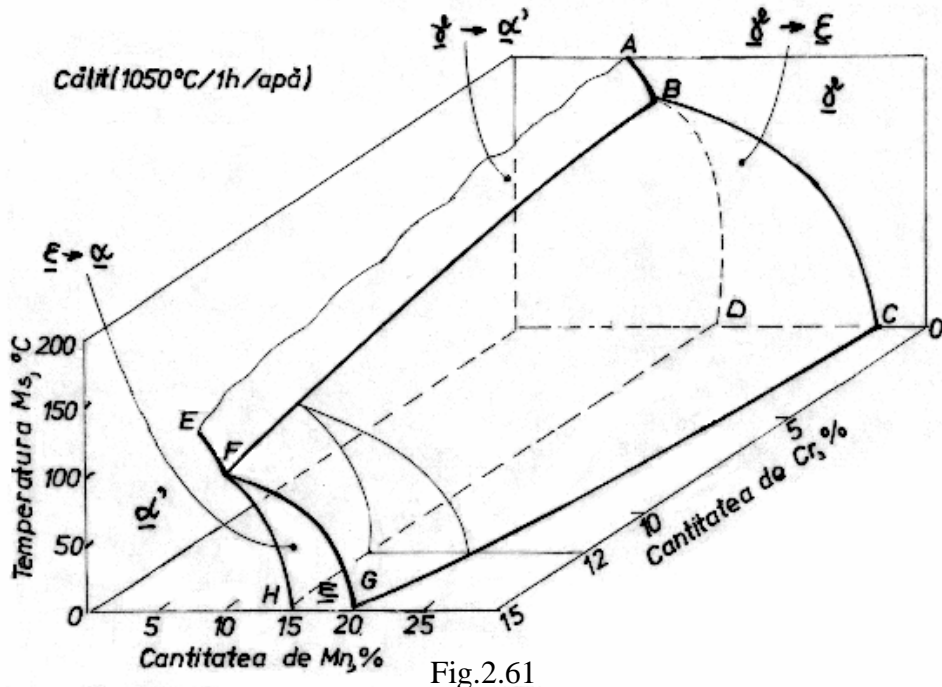


Fig.2.61
Variația temperaturii critice de început de transformare martensitică la răcire, în funcție de cantitățile de Mn și de Cr, la aliajele Fe-Mn-Cr [144]

S-a prezentat dependența temperaturii critice M_s de concentrațiile de Mn și de Cr. Se observă că faza γ se găsește deasupra suprafețelor ABFE și BCGH iar faze α' , martensita feromagnetică, sub suprafețele ABFE și BDHF. Martensita ε se găsește între suprafețele BCGF și BDHF. Din cauza histeresisului termic, pozițiile suprafețelor de mai sus nu se păstrează la încălzire. Structura reprezentată în Fig.2.61 se obține după călirea aliajelor Fe-Mn-Cr ($1050^{\circ}\text{C}/1\text{h}/\text{apă}$), după ce au fost reduse la grosimi mai mici de 1 mm, prin laminare. Introducerea cromului ameliorează rezistența la coroziune însă AMF Fe-Mn-Cr nu prezintă decât un EMF parțial și numai

pe secțiuni relativ reduse. Cea mai utilă proprietate a acestor aliaje, legată de fenomenele de memoria formei, este capacitatea de amortizare a vibrațiilor [144].

C.2 Aliajele Fe-Mn-Si prezintă un EMF aproape perfect în intervalul Fe-(28-34) Mn-(4-6,5) Si (%), după cum se observă din **Fig.2.62(a)**, datorată lui Murakami *et al.* [21, 144].

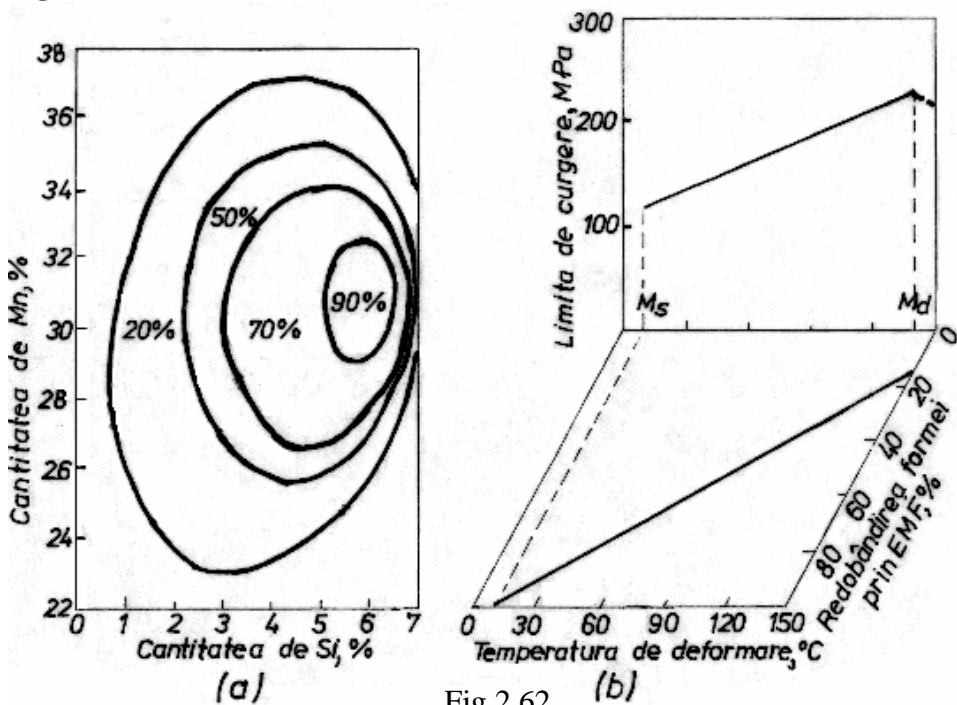


Fig.2.62

Caracteristicile memoriei termice la aliajele Fe-Mn-Si: (a) diagramă structurală a valorilor EMF pe diverse domenii de concentrație; (b) dependența EMF și a tensiunii de curgere de temperatura de deformare la care s-a imprimat forma rece [21, 144, 145]

Manganul stabilizează faza γ iar siliciul face să scadă energia defectelor de împachetare. Tot datorită siliciului, rezistența la curgere a austenitei crește, același lucru observându-se și în intervalul termic cuprins între $M_s = 10^0\text{C}$ și $M_d = 140^0\text{C}$ (temperatura maximă până la care se poate obține martensită indusă prin tensiune), odată cu creșterea temperaturii de deformare, după cum arată Fig.2.62(b). Această dependență “pozitivă” de temperatură, care nu apare la materialele clasice (unde limita de curgere scade la încălzire) a fost atribuită transformării martensitice induse prin tensiune. La temperaturi de deformare mai mari decât M_d , se observă dependența normală (“negativă”) a limitei de curgere (cu linie întreruptă)

care scade la creșterea temperaturii de deformare. De fapt, peste M_d apare deformația plastică propriu-zisă. În partea de jos a Fig.2.62(b) este redată variația EMF în funcție de temperatura de deformare plastică (temperatura la care s-a imprimat o formă rece caracterizată printr-o alungire permanentă de 1,5 %. Cum era de așteptat, valoarea de 100 % a EMF se obține la M_s , ultima temperatură situată în domeniul martensitic propriu-zis. Valori ale EMF mai mari de 80 % se obțin pentru temperaturi de deformare sub 60°C [145]. Pentru determinarea EMF la încovoiere, în cazul aliajelor Fe-Mn-Si, s-a introdus relația $f = (\theta_i - \theta_f)/\theta_f$, unde θ_i este unghiul de îndoire în stare martensitică a probei inițial-liniare iar θ_f unghiul rămas după încălzire. La EMF perfect $\theta_f = 0$ iar $f = 1$. Valorile lui f determinate experimental pe probe din AMF Fe-Mn-Si, cu grosimi sub 1 mm, au fost cuprinse între 0,61 și 0,8 [146].

Transformarea martensitică γ (cfc) \leftrightarrow ϵ (hc) nu este nici termoelastică și nici ordonată [23]. Cele două faze au structuri atomice compacte după familiile de plane $\langle 111 \rangle_\gamma$ care devin $\langle 0001 \rangle_\epsilon$ și joacă rolul de plane habitale. Forfecarea din timpul transformării martensitice, produsă de o dislocație parțială cu valoarea de $a/6\langle 112 \rangle_\gamma$, introduce un defect de împachetare pe fiecare al treilea plan $\{111\}_\gamma$ din cadrul ordinii de împachetare ABC a austenitei, reprezentată în Fig.2.3(a) [20, 144]. Defectele de împachetare astfel create au energii atât de slabe încât nu pot deforma austenita în mod ireversibil. Acest fapt asigură deformarea exclusiv elastică a matricei austenitice, reprezentând cel mai important factor de favorizare a transformării martensitice inverse, $\epsilon \rightarrow \gamma$, la încălzire [147]. Cel de-al doilea factor favorizator al reversiei este durificarea austenitei, la care contribuie atât elementele interstițiale (C, N) sau substituționale (Mo, V) de aliere [148] cât și prezența plăcilor preexistente de martensită ϵ , indusă prin tensiune [149].

Transformarea martensitică dintr-un aliaj Fe-30 Mn-6 Si (%) este redată în **Fig.2.63**, prin intermediul curbelor calorimetrice cu baleiaj și al curbelor rezistivitate electrică – temperatură (R-T).

La răcire, pe curba calorimetrică se observă o reacție exotermă, cu o degajare de entalpie de 3,42 J/g iar la încălzire o reacție endotermă cu o absorbție de entalpie de 3,63 J/g. Pe curbele R-T se observă că rezistivitatea austenitei (γ) este mai mică decât cea a martensitei (ϵ). Temperaturile critice pot fi determinate foarte precis de pe ambele curbe calorimetrice și doar aproximativ de pe curbele R-T, din cauza valorii relativ reduse a variațiilor de rezistivitate electrică [150].

Omogenizat (1050°C/24h)
Laminat la cald
Călit (800°C/2h/apă)

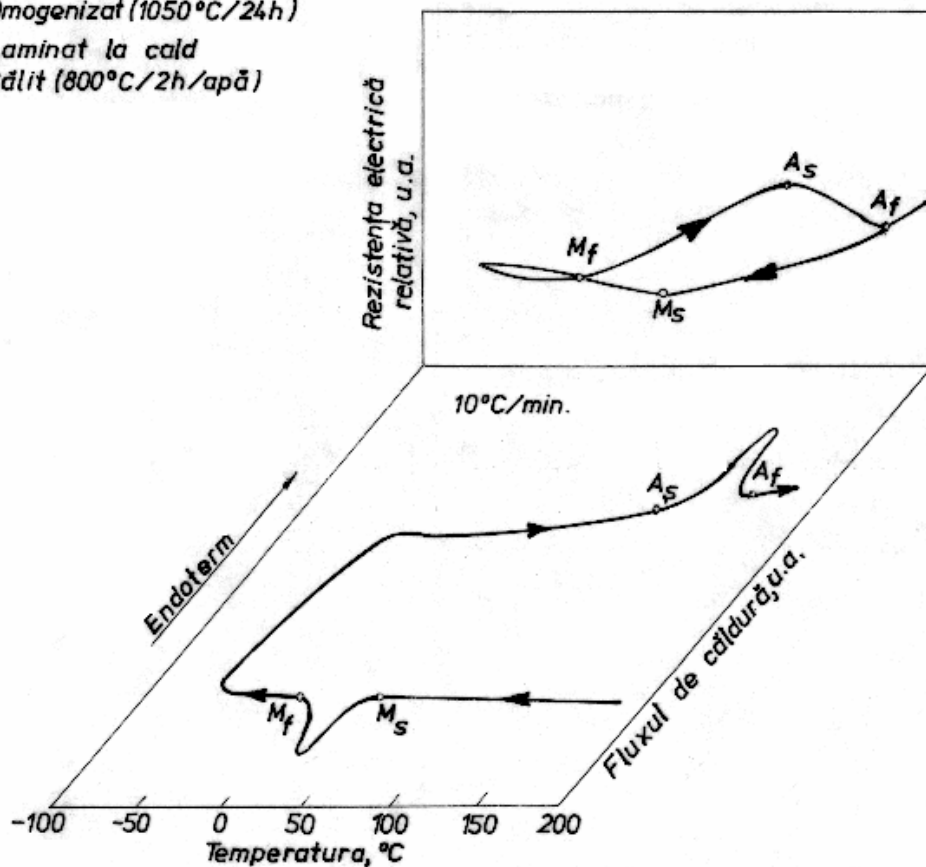


Fig.2.63

Ilustrarea transformării martensitice din Fe-30 Mn-6 Si (%) prin calorimetrie diferențială cu baleiaj și variația rezistivității electrice relative în funcție de temperatură [150]

Cercetările efectuate pe aliaje cu compoziția chimică Fe-(24,3-35,9) Mn-(2,2-9,5) Si (%) care au fost omogenizate (1000°C/24h) și laminate la 1000°C, până la grosimi sub 1 mm, au permis determinarea parametrilor cristalografici ai celor două faze. Valorile obținute, la temperatura ambiantă, au fost $a = 0,35$ nm pentru austenita γ (cfc) și $a = 0,25$ nm și $c = 0,408$ nm pentru martensita ϵ (hc). Aliajele au fost analizate prin dilatometrie în cadrul ciclurilor de încălzire-răcire.

Ciclurile de histerezis ale aliajelor Fe-Mn-Si, (care este în jur de 100°C), se caracterizează printr-o ușoară asimetrie, din cauză că viteza de transformare martensitică directă este mai mică decât cea de la transformarea inversă. Cu alte cuvinte, panta curbei de histerezis pe

porțiunea de transformare este în general mai mare la încălzire decât la răcire. Trei exemple de curbe de histerezis, determinate prin dilatometrie, pentru trei compoziții chimice diferite, sunt prezentate în **Fig.2.64**.

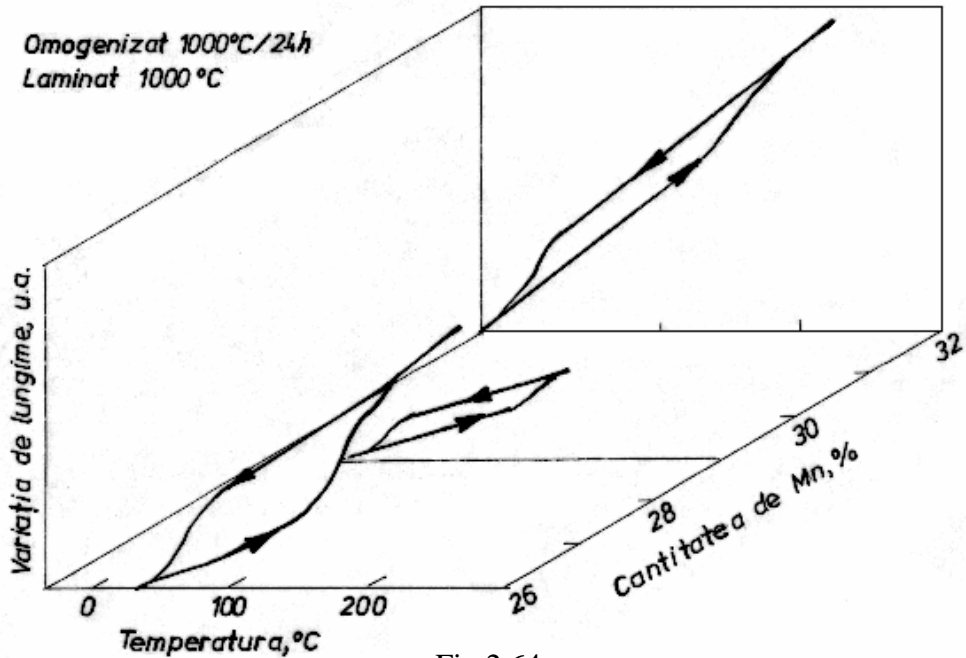


Fig.2.64

Modificarea curbelor dilatometrice în funcție de cantitatea de Mn, la aliajele Fe-Mn-4 % Si [151]

Se constată că singurul aliaj la care transformarea inversă se produce cu viteză mai mare decât cea directă este Fe-26 Mn-4 Si (%). La celelalte aliaje viteza transformării martensitice inverse crește numai după un număr “mediu” de cicluri de încălzire-răcire. Odată cu creșterea numărului de cicluri s-au observat și alte efecte cum ar fi: creșterea durității și a temperaturilor de transformare sau reducerea EMF [151].

După cum s-a menționat la sfârșitul secțiunii 2.1, aliajele Fe-Mn-Si pot fi considerate de uz comercial fiind utilizate la producerea benzilor și filamentelor obținute prin solidificare ultrarapidă [152]. Principalele avantaje ale acestor aliaje sunt legate de prețul redus și de prezența feromagnetismului însă un mare dezavantaj îl reprezintă rezistența redusă la coroziune. Pentru contracararea acestui neajuns s-au efectuat cercetări asupra proprietăților de memoria formei ale oțelului inoxidabil 18/8 (Fe-18 % Cr-8 % Ni) [153] dar nu s-a obținut un EMF stabilizat. În aceste condiții, soluția s-a găsit tot la aliajele Fe-Mn-Si, la care s-au introdus Cr și Ni. S-au

obținut aliaje cu un grad mărit de tetragonalitate (c/a) ceea ce contribuie la ușurarea formării macelilor de acomodare a martensitei în austenită, evitându-se penetrarea acestora de către plăcile de martensită, ceea ce ar contribui la blocarea deplasării lor. Drept rezultat, pe lângă creșterea rezistenței la coroziune, s-a obținut o majorare a EMF de la 1,7 %, la aliajul Fe-29,9 Mn-6 Si (%), la 2,5 % la aliajul Fe-20 Mn-5,1 Si-8,1 Cr-4,7 Ni (%) [154]. Pentru a îmbunătăți și mai mult valoarea EMF a aliajelor Fe-Mn-Si-Cr-Ni s-au studiat efectele aplicării unei deformări în starea austenitică (ausforming), înaintea imprimării formei reci. Rezultatele sunt sintetizate în Fig.2.65.

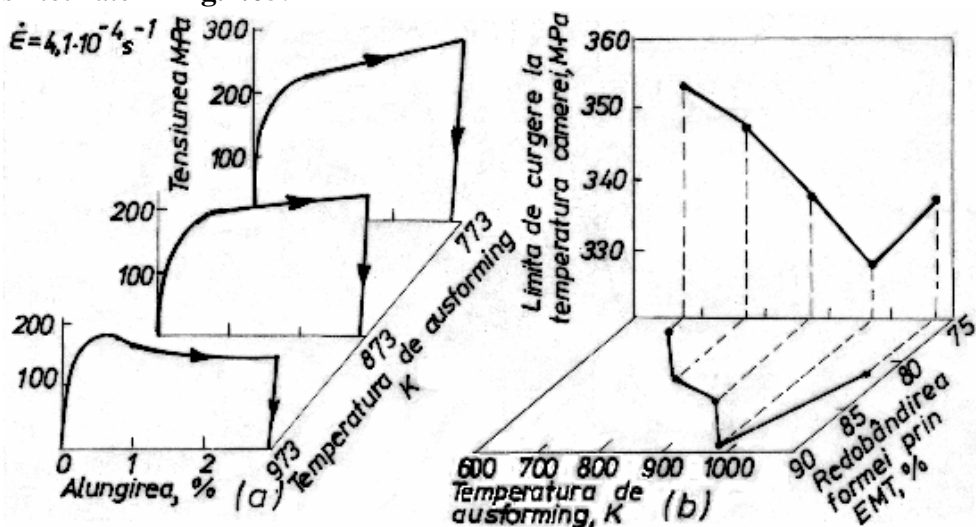


Fig.2.65

Efectele deformării în stare austenitică (ausforming) a unui aliaj Fe-20 Mn-5,1 Si-8,1 Cr-4,7 Ni (%), forjat și laminat la cald, după omogenizare (1173K/1h/apă): (a) dependența curbelor tensiune-alungire de temperatura de ausforming; (b) influența temperaturii de ausforming asupra limitei de curgere la temperatura camerei și a EMF [155]

Probele s-au obținut dintr-un aliaj Fe-20 Mn-5,1 Si-8,1 Cr-4,7 Ni (%), forjat și laminat la cald până la o grosime de 4 mm, lățimea și lungimea porțiunii active fiind de 2 x 20 mm. După tratamentul termic de omogenizare, (1173K/1h/apă), s-a aplicat ausformingul care a constat din deformarea în stare austenitică (încărcare-descărcare până la alungirea maximă de 3 %) în intervalul termic 573-1073 K la care materialul deformat a fost menținut timp de 10 minute. Trei astfel de curbe de tracțiune au fost redată în Fig.2.65(a). Pe porțiunea de încărcare a curbei înregistrate la 973 K se observă un maxim al tensiunii (pic) urmat de un palier de curgere la

tensiune constantă, cea ce indică producerea recristalizării dinamice. După ausforming, probele au fost alungite cu 2,5 % la temperatura camerei și apoi încălzite la 723 K. Analizând variația limitei de curgere la temperatura camerei și a valorii EMF în funcție de temperatura de ausforming, se obține Fig.2.65(b). În concordanță cu Fig.2.65(a) se constată că ausformingul la 973 K a dus la obținerea celei mai mici limite de curgere la temperatura camerei (328 MPa) și a celei mai mari valori a EMF (90 %) [155].

Chiar dacă nu este însoțită de deformare, încălzirea în domeniul austenitic, aplicată după omogenizare, poate influența transformarea martensitică prin intermediul mărimii grăunților austenitici. Pentru a studia acest efect, s-a determinat mărimea grăunțului austenitic la două aliaje cu compozițiile Fe-26,4 Mn-6,2 Si-5,2 Cr (%) și Fe-30 Mn-6 Si-5,3 Cr (%), omogenizate (1473 K/8h), forjate și laminate la cald până la grosimi de 2 mm, din care s-au pregătit probe cu lungimea de 12 mm și lățimea de 2 mm. Aceste aliaje au fost austenitizate timp de 30 de minute la temperaturi cuprinse între 1073 și 1273 K – pentru care s-au determinat mărimi medii ale grăunțului austenitic cuprinse între 20 și respectiv 40 μm – după care au fost călitate. Rezultatele sunt prezentate în Fig.2.66.

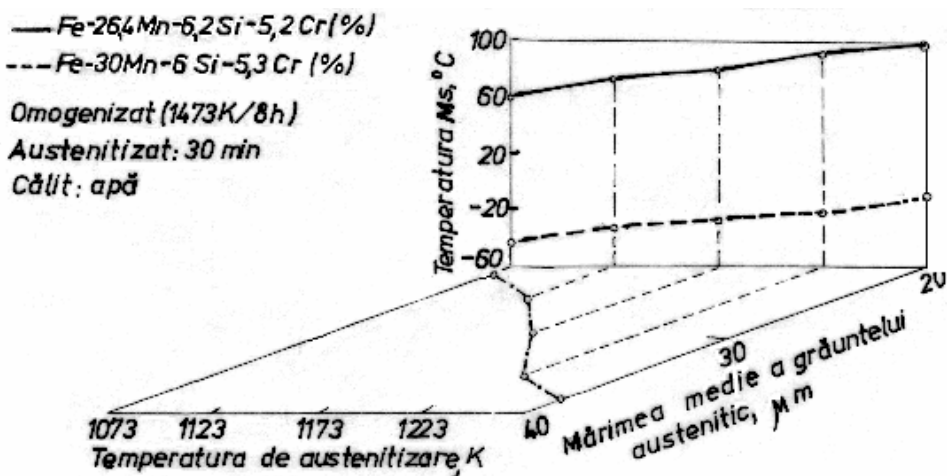


Fig.2.66

Influența temperaturii de austenitizare asupra temperaturii critice M_s și a mărimii medii a grăunțului austenitic, la 2 aliaje Fe-Mn-Si-Cr [156]

Se constată că creșterea mărimii medii a grăunțului austenitic (D), produsă de creșterea temperaturii de austenitizare, a dus la creșterea temperaturii critice M_s , de început de transformare martensitică. Între M_s și D există o relație exponențială în care intervine inversa mărimii medii a

grăuntelui austenitic: $M_s = A \exp(-B/D)$, în care A și B sunt constante [156]. Atât îmbunătățirea valorii EMF prin ausforming cât și ridicarea temperaturii M_s prin mărirea temperaturii de austenitizare a AMF pe bază de Fe-Mn-Si au fost atribuite creșterii numărului de germeni de martensită ε care poate fi indusă prin tensiune după răcire [155, 156].

Pentru a oferi o alternativă la aliajele Fe-Mn-Si-Cr-Ni – care au devenit de uz comercial datorită costului lor scăzut, a rezistenței la coroziune și a bunei prelucrabilități – firma japoneză Nippon Kokan Steels a dezvoltat o categorie de aliaje Fe-(5-13) Cr- max. 10 Ni-max. 15 Mn- max. 7 Si –max. 15 Co (%) în care se produce o transformare martensitică $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ și un EMF, pentru deformații sub 4 %, similare celor observate la Fe-Mn-Si. Aliajele Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co au o “excelentă rezistență la coroziune” [143] și o temperatură critică M_s situată între 173 și 323 K [21]. În afară de aceste aliaje, (care pot fi considerate oțeluri deoarece conțin până la 0,1 % C), s-au mai făcut cercetări și asupra unor aliaje $Fe_{1-x}Pd_x$ ($x = 0,29-0,31$) care prezintă o transformare martensitică $cfc \leftrightarrow tfc$ [133] dar care, din cauza prețului ridicat al paladiului, prezintă interes din punct de vedere exclusiv al cercetării fundamentale [21].

2.2.3.3 Aliaje pe bază de mangan, cu memoria formei

Aliajele pe bază de Mn_γ (cfc, stabil în stare pură și la presiunea atmosferică între 1079 și 1143⁰C) reprezintă o categorie de AMF în plină dezvoltare datorită valorilor ridicate ale unor caracteristici legate de fenomenele de memoria formei, cum ar fi: efectul de memoria formei în dublu sens (EMFDS) și efectul de amortizare a vibrațiilor. Principalele AMF pe bază de Mn aparțin sistemelor Mn-Cu, Mn-Al, Mn-Ni, etc.

A. Aliajele Mn-Cu prezintă, în intervalul (5-35) % Cu, o transformarea martensitică γ (cfc) $\leftrightarrow \alpha'$ (tfc) similară celei din aliajele In-Tl. Din cauza izomorfismului dintre Mn_γ și Cu, domeniul de stabilitate al soluției solide γ se extinde pe tot intervalul de concentrație al diagramei, ocupând un segment de temperatură care crește de la 64⁰C, la 0 % Cu (100 % Mn), la cca. 1000⁰C, la 100 % Cu, după cum arată diagrama de echilibru din **Fig.2.67**.

Se observă că transformarea martensitică se produce prin suprimarea reacțiilor de precipitare a soluției solide β din soluția solidă γ și de descompunere eutectoidă a soluției β în soluțiile α și γ . Principala particularitate a transformării martensitice din AMF Mn-Cu este producerea

unei forfecări duble la transformare [62] motiv pentru care curba de variație a frecării interne cu temperatura prezintă 2 picuri la răcire.

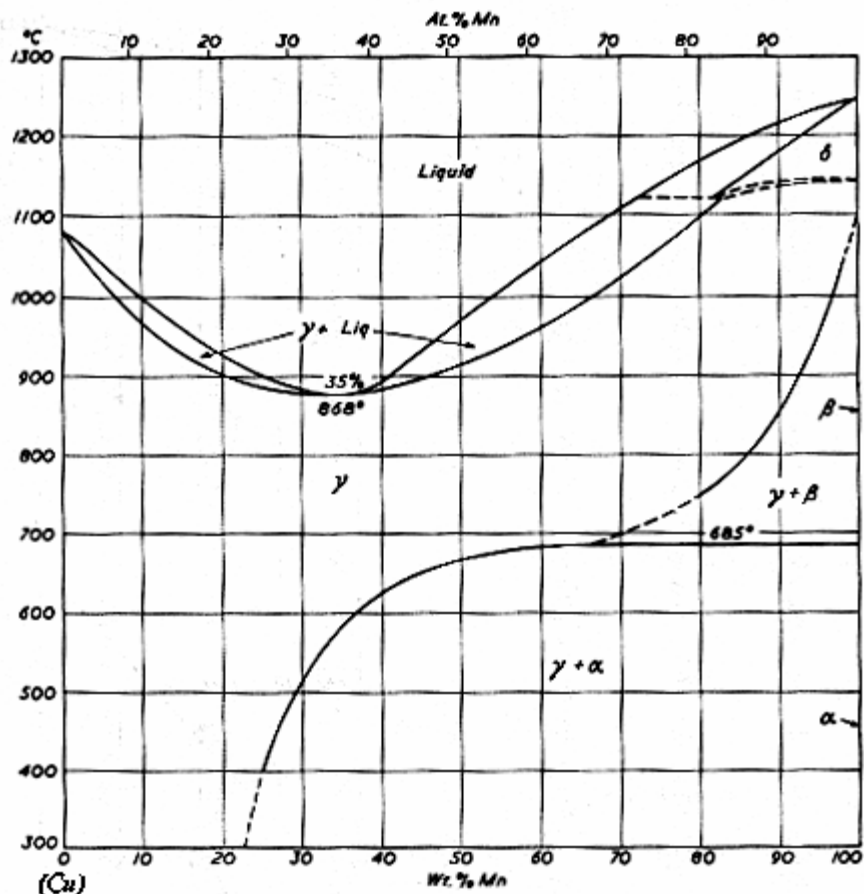


Fig.2.67

Diagrama de echilibru a sistemului de aliaje Cu-Mn [52]

Picul principal, localizat la 50°C sub temperatura M_f , corespunde deplasării limitelor de macle iar cel secundar, plasat între M_s și M_f , deplasării interfeței A/M [129]. O altă particularitate a acestei transformări martensitice este histerezisul termic extrem de redus, deoarece M_s coincide, practic, cu A_f . Cauza inexistenței histerezisului termic a fost pusă în legătură cu scăderea gradului de tetragonalitate a martensitei α' , odată cu creșterea temperaturii. Concret, în cazul unui aliaj Mn-19Cu-1Ni (%), călit din domeniul γ și revenit (450°C/2h), s-a constatat că parametrii cristalografici a și c ai martensitei tfc au valorile de aproximativ 0,376 și respectiv 0,363 nm,

la 20°C. Ridicând temperatura, a scade și c crește, atingând aceeași valoare, $a = c \approx 0,372$ nm, la temperatura $M_s = 170^\circ\text{C}$ (când tetragonalitatea dispare).

La aliajul de mai sus, aplicarea deformărilor plastice în stare martensitică, sub forma unor alungiri permanente de 1,8; 5,1 și 7,1 %, a dus la creșterea temperaturii M_s până la 190, 216 și respectiv 235°C. Aceste creșteri au fost puse în legătură cu creșterea microdeformațiilor rețelei cristaline, $\Delta a/a$, odată cu deformația plastică, după cum relevă **Fig.2.68**.

Călit + Revenit (450°C/2h)

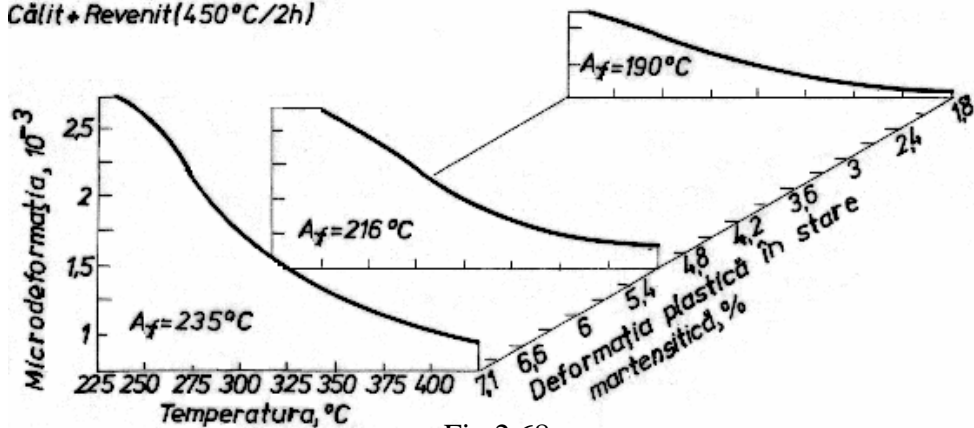


Fig.2.68

Tendința de variație a microdeformațiilor rețelei cristaline a austenitei în funcție de temperatură și de deformația plastică aplicată unui aliaj Mn-19Cu-1 Ni (%), în stare martensitică [156]

În timp ce în proba nedeformată, cu $M_s = 170^\circ\text{C}$, rețeaua cristalină era relaxată, ($\Delta a/a = 0$), odată cu aplicarea unei deformații din ce în ce mai intense, în domeniul martensitic, se constată o creștere a microdeformațiilor rețelei cristaline a austenitei, chiar și la temperatura de 240°C situată, pentru toate probele, deasupra temperaturii A_f . Deci deformația plastică aplicată în domeniul martensitic se repercutează atât asupra microdeformațiilor rețelei cristaline din domeniul austenitic cât și asupra temperaturii critice de transformare [156].

La aliajele pe bază de Mn-Cu, s-a constatat că și deformația plastică aplicată în domeniul austenitic influențează transformarea martensitică, ducând la mărirea histerizisului termic, după cum arată **Fig.2.69**, în cazul unui aliaj Mn-15 Cu-2 Ni-3 Cr (%).

La aplicarea unor tensiuni de 199; 101 și respectiv 8 MPa, la temperatura de cca. 423 K situată în domeniul austenitic, s-au observat deformații de aproximativ 3; 2,5 și respectiv 1,4 %. Păstrând tensiunile de mai sus în timpul câte unui ciclu termic, s-a observat mai întâi o evidentă înmuiere a materialului la răcire și apoi tendința de a prezenta EMF la

încălzire. Deformațiile produse la răcirea sub sarcină cresc odată cu valoarea tensiunii aplicate.

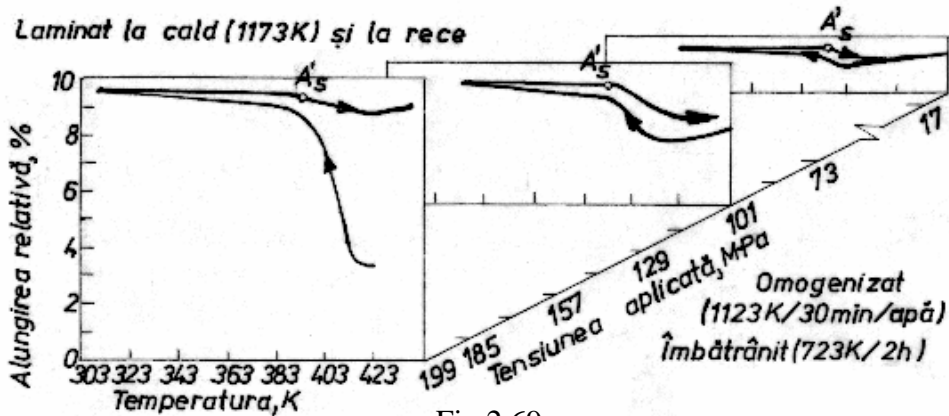


Fig.2.69

Efectul tensiunii aplicate asupra transformării martensitice dintr-un aliaj Mn-15 Cu-2 Ni-3 Cr (%), îmbătrânit în stare austenitică [157]

Astfel, formele reci, obținute la răcirea sub efectul celor trei tensiuni de mai sus sunt mai alungite, față de formele calde corespunzătoare, cu aprox. 6; 2 și respectiv 0,3 %. La încălzire, numai proba care a fost ciclată termic sub tensiunea de 8 MPa a prezentat EMF complet, caracterizat printr-o buclă de transformare cu un histerzis termic foarte redus, tipic AMF Mn-Cu. Dispariția reversibilității transformării martensitice odată cu creșterea tensiunii aplicate a fost atribuită, într-o primă instanță, participării dislocațiilor, într-o proporție semnificativă, la deformarea plastică a probei.

Tensiunile și deformațiile de mai sus au fost măsurate în cadrul unui experiment care presupune ciclarea la răsucire sub sarcină a unei probe spirale. Practic, au fost măsurate deformațiile de întindere sau de compresiune create în stratul exterior al spiralei, atunci când aceasta este strânsă sau respectiv desfăcută. Aceste deformații au fost apoi transformate în alungiri și respectiv comprimări pure.

Datorită modificării continue a parametrilor rețelei cristaline a martensitei, influența tensiunii aplicate asupra transformării martensitice este mai complexă la AMF Mn-Cu, față de alte astfel de aliaje. Astfel, din Fig.2.69 se poate constata că, indiferent de nivelul tensiunii aplicate și implicit de deformația caracteristică formei reci, poziția temperaturii A'_s (indicele prim indicând modificarea istoriei mecanice) rămâne neschimbată. Pe de altă parte, creșterea tensiunii aplicate a dus la scăderea modulului longitudinal de elasticitate, un efect asemănător avându-l și tratamentul

termic de îmbătrânire, aplicat după călire. Atât la probele călite cât și la cele călite și îmbătrânite, aplicarea unei deformații plastice de 7 %, în domeniul martensitic, a produs o evidentă creștere a modulului de elasticitate. În timpul ciclării termomecanice ulterioare, modulul de elasticitate a suferit anumite scăderi dar tot a rămas mai mare decât valorile inițiale, încadrându-se între (82-87) GPa la probele călite (și îmbătrânite) și (93-110) GPa la aceleași probe, cărora li s-a aplicat o deformare plastică de 7 % în domeniul martensitic. Pentru ridicarea performanțelor AMF pe bază de Mn-Cu se practică aditii de Cr, Ni, Ge, Si, etc. [157].

B. Aliajele Mn-Al, cu concentrații în jur de 71 % Mn (55 % at.), prezintă o descompunere eutectoidă a soluției solide ϵ (hc), în soluția solidă δ (cfc, izomorfă cu Mn_{δ}) și o soluție solidă pe baza compusului AlMn, obținută prin transformare peritectică la 1160°C și 50 % at. Mn, **Fig.2.70**. Din cauza temperaturii relativ ridicate (870°C) a descompunerii eutectoide, transformarea martensitică, care presupune suprimarea acestei descompuneri, necesită răcirii cu viteze critice de cca. 10^3 K/min. Martensita astfel obținută se notează cu ϵ' (ortorombic) și este precedată de o reacție de ordonare. În cazul unui aliaj Mn-29,5 % Al, topit în cuptor de inducție de înaltă frecvență, în atmosferă de Ar, martensita ϵ' se obține după omogenizare ($1100^{\circ}\text{C}/2\text{h/apă}$). Printr-o recoacere ($500^{\circ}\text{C}/30\text{min}$), martensita ϵ' se transformă în martensită τ (tfc), ortorombică și feromagnetică. Faza γ , propriu-zisă este o soluție solidă pe bază de Mn_{γ} care se descompune eutectoid la 1055°C și 91 % at. Mn. Măcinând aliajele cu compoziția Mn-(28-32) % Al, timp de 20 de ore, după recoacere ($460^{\circ}\text{C}/1\text{h}$) și decapare în soluție apoasă de 15 % HCl + 15 % HNO₃, s-a obținut o pulbere cu diametrul minim de 10 μm . Această pulbere, în urma formării fazei feromagnetice τ , a generat forțe coercitive de cca. 400 kA/m, valoare care o recomandă ca material pentru magneți permanenți [158].

Faza γ (cfc, cu $a = 0,3705$ nm) poate fi întâlnită, sub formă de precipitat și la aliajele Mn-Ni care sunt însă AMF de tip β , deoarece γ este prea moale pentru a putea prezenta EMF [159].

2.3 Legătura dintre transformarea martensitică și fenomenele de memoria formei

Cele mai importante *fenomene de memoria formei* sunt: 1-efectul pseudoelastic sau pseudoelasticitatea (PSE); 2-efectul simplu de memoria formei (EMF); 3-efectul de memoria formei în dublu sens (EMFDS) și 4-efectul de amortizare a vibrațiilor.

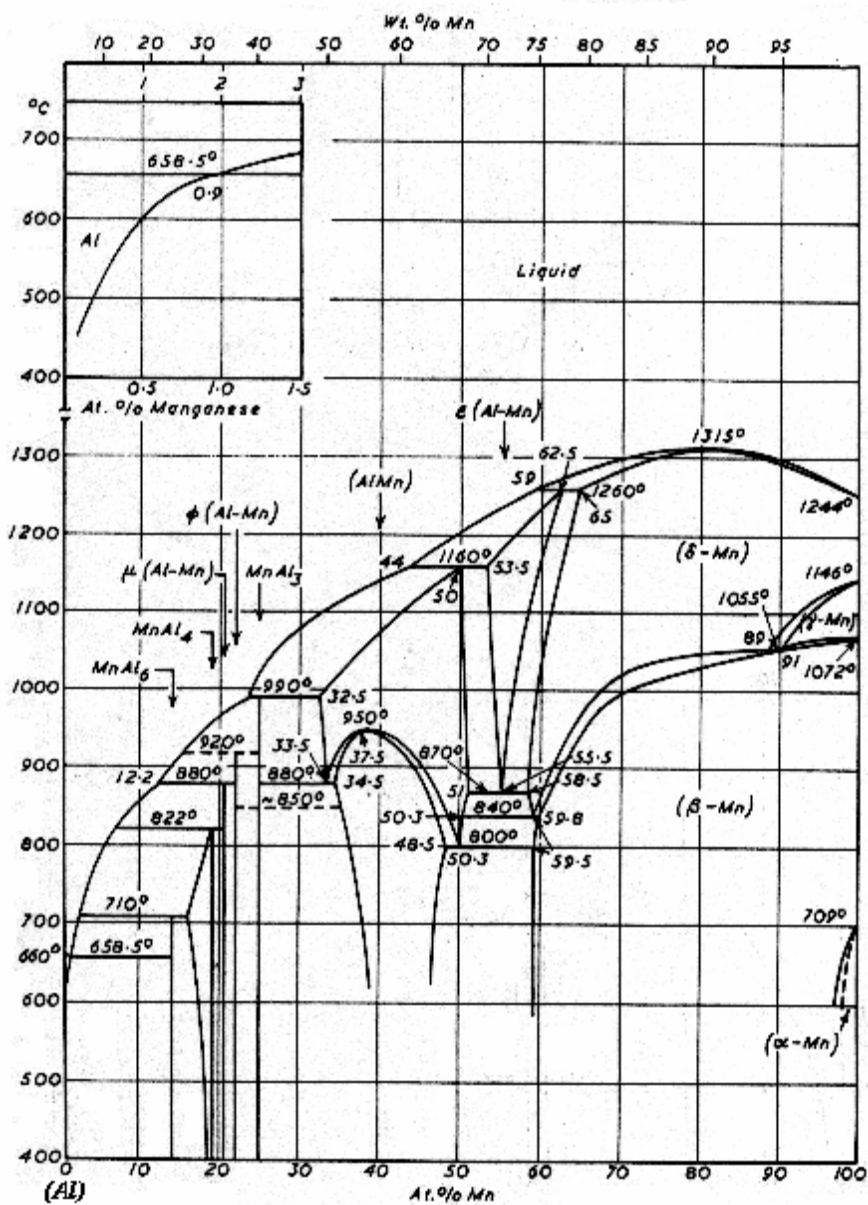


Fig.2.70
 Diagrama de echilibru a sistemului de aliaje Al-Mn [52]

Pe lângă aceste efecte, care și-au găsit aplicații practice și care sunt legate direct sau indirect de transformarea martensitică, se adaugă și efectele premartensitice în rândul cărora este inclusă transformarea de fază R.

În secțiunea 2.2 s-a arătat că transformarea martensitică se caracterizează printr-o forfecare de-a lungul unui plan habitual care rămâne nemodificat în timpul transformării. La AMF transformarea martensitică poate fi indusă atât termic cât și prin tensiunea mecanică aplicată. Ținând cont că transformarea martensitică din AMF are proprietatea unică de-a asocia modificările de formă cu transformările rețelei cristaline, secțiunile următoare vor sintetiza legătura dintre transformarea martensitică și comportarea macroscopică a materialului în cadrul celor patru efecte menționate mai sus. Deoarece primul dintre aceste efecte presupune recuperarea deformațiilor aplicate prin simpla descărcare mecanică, PSE mai este numită și „memorie mecanică”. Pe de altă parte, EMF și EMFDS presupun recuperarea deformațiilor prin încălzire și respectiv încălzire-răcire. Aceste efecte caracterizează așa-numita „memorie termică” [18].

2.3.1 Originea memoriei mecanice

Pseudoelasticitatea (PSE), asociată cu memoria mecanică, definește orice neliniaritate de pe porțiunea de descărcare a unei curbe tensiune-deformație. La materialele clasice, porțiunea de descărcare este paralelă cu porțiunea elastică de la încărcare (BC // OA, după cum s-a ilustrat cu linie continuă în Fig.2.71).

S-a ales exemplul tracțiunii deoarece este cea mai concludentă metodă de analiză a deformării materialului [160]. Celelalte două curbe din Fig.2.71 sunt reprezentative pentru cele două tipuri principale de pseudoelasticitate: superelasticitate ($0A_1B_1C_1D_10$) și pseudomaclare ($0A_2B_2C_2$). Același AMF poate prezenta, pe diverse domenii de temperatură, fie pseudomaclare fie superelasticitate [161]. În principiu, superelasticitatea apare în intervalul termic definit prin $A_f < T < M_d$, unde M_d este temperatura maximă până la care se poate obține martensită indusă prin tensiune (peste M_d intervine difuzia). Există și excepții, reprezentate prin așa-numitele „ferestre de superelasticitate”, sub forma unor intervale termice din domeniul martensitic în cadrul cărora poate apărea superelasticitatea [104]. Și pseudomaclarea poate exista atât în domeniul martensitic, la $T < A_s$ cât și în cel austenitic, la $T > M_d$.

2.3.1.1 Superelasticitatea

Comportamentul superelastic reprezintă cea mai complexă materializare a memoriei mecanice. Din Fig.2.71, s-a putut observa că pe

cele două porțiuni al curbei caracteristice, OA_1B -încărcare și $B_1C_1D_1O$ -descărcare, pot fi delimitate segmente paralele.

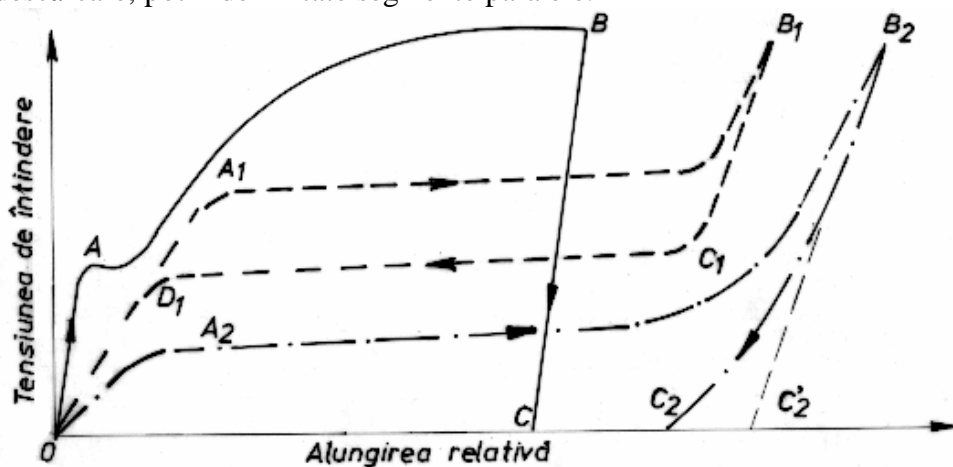


Fig.2.71

Reprezentare schematică a unor curbe de încărcare-descărcare la tracțiune în cazul unui material clasic (linie continuă), unui material superelastice (linie întreruptă) și a unui material pseudomaterial (linie-punct)

Așadar la descărcare, este parcursă, în ordine inversă, aceeași succesiune de fenomene care au loc la încărcare. Este evident că superelasticitatea presupune existența unor bucle tensiune-deformație închise. Aceste bucle sunt caracterizate prin tensiuni maxime de ordinul sutelor de MPa și alungiri complet recuperabile între 10 și 20 %. Valorile mai mari ale tensiunii corespund superelastității propriu-zise (pure) iar cele mai scăzute ferestrelor de superelasticitate. În ceea ce privește alungirea, valorile mai mari se obțin în cazul monocristalelor iar cele mai mici în cazul probelor policristaline, după cum arată Fig.2.72.

S-au prezentat buclele de superelasticitate ale unor aliaje Cu-Zn-Al aflate în stare austenitică care se transformă complet în martensită la atingerea unor tensiuni de prag (σ_1 – fiindcă este vorba despre pragul de la încărcare) mai mici decât limita de elasticitate a austenitei. Acest fapt a sugerat denumirea de „plasticitate de transformare pură” [162].

A. Superelasticitatea pură (PSE de transformare) este cauzată de transformările martensitice asistate de tensiune [163], termenul propus ulterior și unanim acceptat la ora actuală fiind cel de *transformare martensitică indusă prin tensiune* [164] la temperaturi constante din domeniul austenitic. Cercetarea superelastității pure s-a axat pe studii

monocristalelor de Cu-Al-Ni la care s-a observat producerea a două transformări martensitice induse prin tensiune, diferențiate în funcție de temperatură.

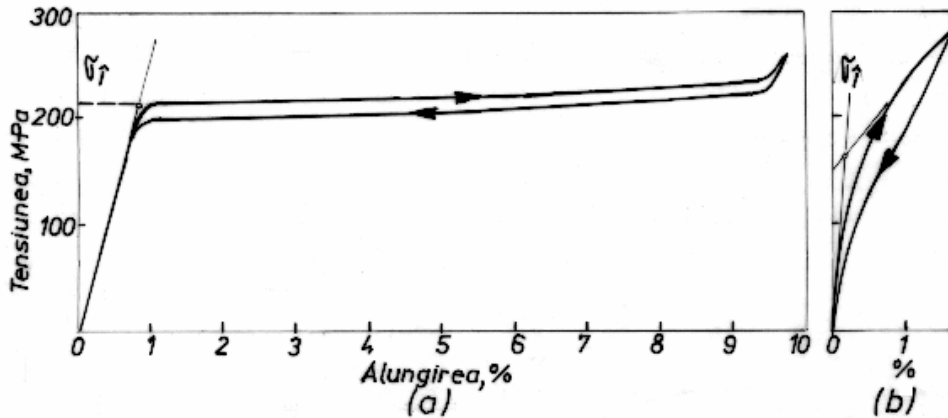


Fig.2.72

Bucle superelastice la tracțiune ale AMF Cu-Zn-Al, în stare austenitică: (a) monocristal de Cu-16Zn-15Al (%at.), cu $M_s = -60^\circ\text{C}$, sollicitat la 18°C ; (b) probă policristalină de Cu-25Zn-9Al (%at.), cu $M_s = -33^\circ\text{C}$, sollicitat la 68°C [162]

Prima transformare se produce în intervalul $M_s < T < A_f$ iar cea de-a doua la $T > A_f$. Buclele lor superelastice caracteristice sunt redată în Fig.2.73.

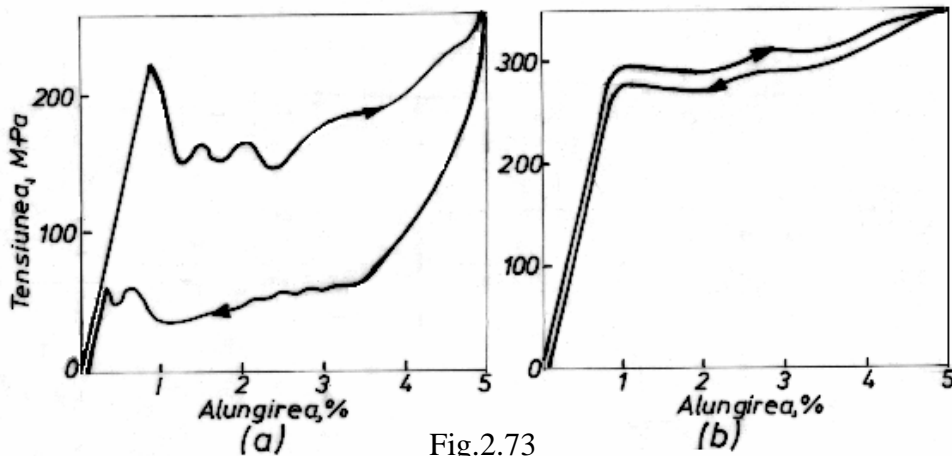


Fig.2.73

Transformări martensitice induse prin tensiune la monocristalele de AMF Cu-14,5 Al-4,4 Ni (%.), având temperatura $A_s = -109^\circ\text{C}$, sollicitate cu viteza de deformare $4,17 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: (a) transformarea $\beta_1 \leftrightarrow \gamma_1$; (b) transformarea $\beta_1 \leftrightarrow b_1$ [93]

Recapitulând fazele metalografice din structura AMF Cu-Al-Ni, prezentate în secțiunea 2.2.2.5, se poate afirma că în Fig.2.73(a), la temperatura $M_s < T < A_f$, se produce transformarea $\beta_1 (D0_3) \leftrightarrow \gamma'_1$ (ortorombic, 2H) iar în Fig.2.73(b), la temperatura $T > A_f$ se produce transformarea $\beta_1 (D0_3) \leftrightarrow \beta'_1$ (ortorombic, 18R₁). Martensita indusă prin tensiune (MIT) de tip γ'_1 este identică cu cea indusă termic. MIT β'_1 , ai căror parametri cristalografici sunt: $a = 0,438$ nm, $b = 0,536$ nm și $c = 3,8$ nm, nu poate fi obținută decât prin tensiune. Aliajul Cu-14,5Al-4,4Ni (%) a fost topit într-un cuptor de inducție de înaltă frecvență, omogenizat (1000⁰C/24h), forjat la cald (900-950⁰C) și laminat la cald (pe același interval) până la grosimi de cca. 3 mm. Benzile astfel obținute, după ce au fost curățate mecanic de oxizi, au servit drept materie primă pentru obținerea monocristalelor prin metoda Bridgman. Gradientul termic a fost de 7 cm/h. Monocristalele obținute au fost din nou omogenizate (1000⁰C/2 h/apă). Modificând temperatura apei de călire (între 0 și 50⁰C) s-a putut controla temperatura critică M_s [93].

Se observă din Fig.2.73(a) că transformarea $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$ indusă prin tensiune se caracterizează printr-un „pic” al tensiunii, în care este germinată o singură variantă de MIT. După germinare, plăcile acestei variante, cea mai favorizată, cresc cu o viteză extrem de ridicată, fenomenul fiind însoțit de scădere bruscă a tensiunii. Picurile ulterioare corespund creșterii altor variante de MIT. Acest tip de transformare se caracterizează printr-un histerezis mecanic substanțial, ceea ce denotă existența unei frecări interne foarte ridicate [161].

Transformarea $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1$ ilustrată în Fig.2.73(b) este caracterizată prin absența picurilor și printr-un histerezis termic redus. Alegând probe monocristaline cu o orientare convenabilă, s-au putut obține bucle superelastice caracteristice acestui tip de transformare, cu alungiri recuperabile de peste 10 % [93, 164]. Pe de altă parte și domeniul termic poate fi astfel ales încât să se producă două transformări martensitice succesive induse prin tensiune, ca în exemplul oferit în **Fig.2.74**.

Cu ajutorul monocristalelor obținute prin metoda Bridgman modificată, din AMF Cu-14Al-4,2Ni (%), omogenizat (1273K/24h), s-a putut evidenția după călire (1273K/2h/apă la 273K) o „buclă superelastice cu curgere dublă”, atunci când s-a aplicat un ciclu de încărcare-descărcare la 354 K. Materialul este în stare complet austenitică deoarece are $A_f = 349$ K.

La încărcare, se observă că se produce mai întâi transformarea martensitică indusă prin tensiune $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$.

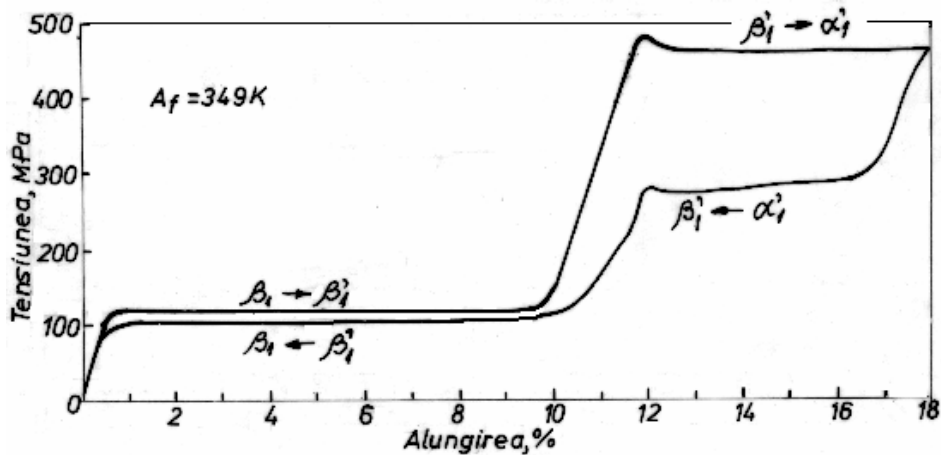


Fig.2.74

Bucă superelastice cu curgere dublă a monocristalelor de AMF Cu-14 Al-4,2 Ni (%), solicitate cu viteza de deformare $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ la temperatura de 354K [48]

Continuând solicitarea, MIT β'_1 se deformează elastic, de la 10 la 12 %, când este atinsă tensiunea critică pentru cea de-a doua transformare martensitică indusă prin tensiune, $\beta'_1 \rightarrow \alpha'_1$ (în care α'_1 este monoclinică, cu ordine de împachetare 6R). S-a constatat că tensiunea critică a transformării $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ (cu histerezis redus) crește odată cu temperatura de încercare, în timp ce tensiunea critică a transformării $\beta'_1 \rightarrow \alpha'_1$ este independentă de temperatură. La $T_{cr} \approx 400 \text{ K}$, palierul de descărcare al primei transformări crește atât de mult încât ajunge să se suprapună peste palierul celei de-a doua transformări, de la temperatura mai înaltă. Deci la T_{cr} se obține un singur palier de descărcare [48].

Așadar la AMF Cu-Al-Ni se pot forma până la 3 tipuri de MIT: (i) γ'_1 (între M_s și A_f) care are morfologie tip lance și rețea cristalină ortorombică, cu ordine de împachetare 2H; (ii) - β'_1 (peste A_f , la tensiuni relativ scăzute) care are morfologie aciculară și rețea ortorombică cu OIPL tip 18R și (iii) α'_1 (peste A_f , la tensiuni ridicate) care are rețea monoclinică cu OIPL tip 6R [164].

Superelasticitatea cu curgere dublă a fost obținută și în cazul monocristalelor de AMF Cu-39,8 %Zn. La început s-a produs transformarea martensitică „pură” $\beta_2(B2) \rightarrow \beta'_2(9R)$ și apoi transformarea „din martensită

în martensită” $\beta_2'(9R) \rightarrow \alpha_2'(tfc, 9R)$, ambele induse prin tensiune. Cumulând alungirile celor 2 transformări martensitice induse prin tensiune, s-a obținut o „memorie mecanică” de cca. 21 % [104].

Revenind la monocristalele de AMF Cu-Al-Ni, se prezintă în continuare particularitățile formării primelor 2 MIT - γ_1' și β_1' . În Fig.2.75 sunt prezentate schematic buclele superelastice ale celor 2 transformări martensitice induse prin tensiune, în conformitate cu diagramele reale din Fig.2.73 însă pe ordonată s-a considerat tensiunea de forfecare și nu cea de întindere [93].

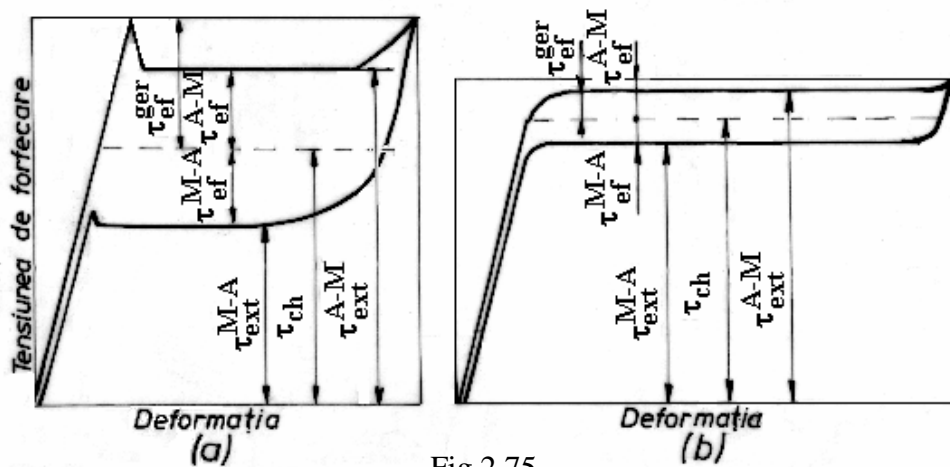


Fig.2.75

Bucle superelastice schematic ale transformărilor martensitice induse prin tensiune la AMF Cu-Al-Ni: (a) transformarea $\beta_1 \leftrightarrow \gamma_1'$; (b) transformarea $\beta_1 \leftrightarrow b_1'$ [93]

Figura pornește de la considerentul că transformarea martensitică indusă prin tensiune se produce tot prin forfecare. Tensiunea efectivă de forfecare, τ_{ef} , are o componentă de natură chimică, τ_{ch} și una produsă de solicitările exterioare, τ_{ext} . În figură s-a considerat că τ_{ch} este situată la jumătatea distanței dintre palierul de încărcare și cel descărcare și că cele două componente ale tensiunii efective. τ_{ch} și τ_{ext} au semne opuse. Din Fig.2.75(a) se constată că tensiunea efectivă de germinare a MIT γ_1' (τ_{ger}^{ef}) este mai mare decât tensiunea efectivă de forfecare, la transformare, ceea ce înseamnă că de-a lungul palierului de tensiune de la încărcare se produce doar creșterea MIT germinată în pic (punctul de maxim) și nu germinarea de noi variante de plăci de martensită. Acest fenomen a fost pus pe seama vitezei foarte mari de creștere a MIT care este favorizată suplimentar de mărirea alungirii relative.

Cercetările au arătat că la AMF Cu-Al-Ni histerezisul mecanic (frecarea internă) crește odată cu viteza de deformare, în anumite situații înregistrându-se creșteri locale ale temperaturii de până la 12°C [129]. Din Fig.2.75(b) se poate constata că tensiunea efectivă de germinare a MIT β_1' este egală cu tensiunea efectivă de forfecare. Din acest motiv, de-a lungul palierului de încărcare se poate produce atât creșterea primei variante de MIT β_1' , care s-a format, cât și germinarea de noi variante. În cazul acesta, viteza de creștere a MIT este mai redusă motiv pentru care viteza de alungire relativă și implicit histerezisul mecanic sunt mai mici.

În concluzie, diferența esențială dintre cele două transformări martensitice induse prin tensiune este că $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ se produce prin germinarea succesivă de noi plăci iar $\beta_1 \rightarrow \gamma_1'$ prin creșterea primei variante de plăci, care s-a format. În plus, prima transformare este însoțită de alungiri recuperabile mai mari [93].

Pentru a analiza direct relația dintre MIT β_1' și γ_1' care se formează în AMF Cu-Al-Ni, probele monocristaline cu compoziția Cu-14,1 Al-4,2Ni (%) au fost supuse unui experiment compus din trei etape, ilustrat în Fig.2.76.

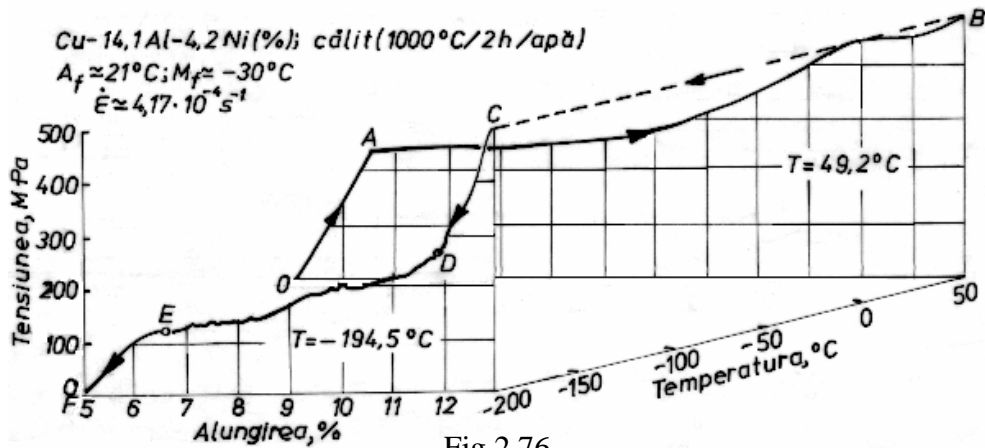


Fig.2.76

Comportarea monocristalelor de AMF Cu-Al-Ni în cadrul unui ciclu complex de încărcare-răcire-descărcare, în care se produc transformările martensitice induse prin tensiune $\beta_1(0A) \rightarrow b_1'(ABCD) \rightarrow g_1'(DEF)$ [165]

În prima etapă, OAB, proba este alungită cu 13 %, la temperatura de 49,2°C situată cu cca. 28°C peste punctul critic A_f . În această etapă, se formează MIT β_1' astfel încât întreaga probă devine un monocristal al

acestei faze. Într-a doua etapă, BC, proba este răcită de la 49,2⁰C până la -194,4⁰C (din domeniul martensitic, $M_f \approx -30^0\text{C}$) păstrându-se tensiunea (și alungirea) constantă. Este interesant de remarcat că, deoarece se pleacă de la o fază martensitică, răcirea nu este însoțită de înmuiere, deci nu se produce o scădere a tensiunii. Mai mult chiar, s-a constatat că, deși se trece din domeniul austenitic în cel martensitic prin, răcirea cu peste 243⁰C, nu s-a produs nici un fel de transformare structurală sau morfologică. În cea de-a treia etapă, CDEF, are loc descărcarea izotermă la -194,4⁰C. Porțiunea CD reprezintă revenirea elastică a MIT β'_1 . Pe porțiunea DE se produce transformarea $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$. Este interesant de menționat că transformarea a început în regiunea cu tensiune mai scăzută, situată în apropierea menșinelor mașinii de încercat la tracțiune. În E toată proba este un monocristal de martensită γ'_1 care revine elastic pe porțiunea EF. Așadar martensita γ'_1 nu se poate forma la răcire decât dacă tensiunea scade sub o anumită valoare critică [165].

Bucle superelastice pure au fost obținute la toate sistemele uzuale de AMF (deci în primul rând la Ni-Ti și la Cu-Zn-Al). Valorile tipice ale alungirii recuperabile (memoria mecanică) la mono și policristalele de AMF Ni-Ti și Cu-Zn-Al sunt de cca. 11 și 6 % și respectiv 10 și 5 % [161]. Superelasticitatea monocristalelor este influențată puternic de orientare. La AMF Cu-Al-Ni, în ciuda alungirii recuperabile mari obținută la monocristale, policristalele sunt fragile și din acest motiv memoria lor mecanică este limitată la cca. 1,5 % [166].

B. Ferestrele de superelasticitate (PSE de reorientare) apar în domeniul martensitic caracterizând așa-numitele transformări „din martensită în martensită”. Existența acestor ferestre de superelasticitate a fost evidențiată la AMF pe bază de Ni-Ti [161], de Cu-Zn [104] și de Cu-Zn-Al [105] și în special pe bază de Cu-Al-Ni [48]. Spre deosebire de superelasticitatea pură, care se bazează pe cel puțin o transformare martensitică indusă prin tensiune, ferestrele de superelasticitate se bazează pe *reorientarea cristalografică* a variantelor de martensită [167]. Atunci când se produc reacții succesive de reorientare, în cadrul ferestrei respective poate apărea superelasticitatea cu curgere dublă care, în cazul monocristalelor de AMF Cu-Al-Ni, permite recuperarea unor alungiri de până la 17 %, după cum ilustrează **Fig.2.77**.

Cele două reorientări cristalografice succesive induse prin tensiune, într-o probă monocristalină de AMF Cu-Al-Ni în stare martensitică, sunt:

- la încărcare: $\gamma'_1 (2H) \xrightarrow{\sigma \uparrow, T=ct.} \beta''_1 (18R_2) \xrightarrow{\sigma \uparrow, T=ct.} \alpha'_1 (6R)$;
- la descărcare: $\alpha'_1 (6R) \xrightarrow{\sigma \downarrow, T=ct.} \beta'_1 (18R_1) \xrightarrow{\sigma \downarrow, T=ct.} \gamma'_1 (2H)$.

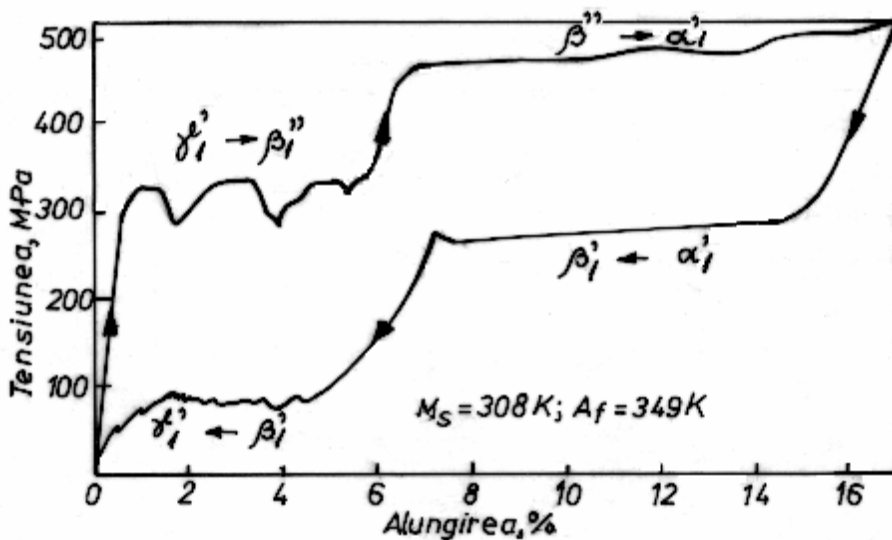


Fig.2.77

Fereastră de superelasticitate cu curgere dublă, la un monocristal de Cu-14Al-4,2Ni (%) încărcat la temperatura de 322 K, localizată între punctele critice M_s și A_f [48]

Mecanismul acestor reorientări cristalografice succesive, induse prin tensiune, presupune o serie de forfecări ale planelor de bază, de-a lungul direcției [100], în urma cărora se obțin ordinele de împachetare de mai sus care au fost ilustrate în Fig.2.3(c) și Fig.2.7(d), (b) și respectiv (c) [48].

Curbe de încărcare-descărcare similare celei din Fig.2.77 au fost obținute și pe probe policristaline din AMF Cu-Al-Ni martensitice. Două exemple sunt prezentate în Fig.2.78.

În Fig.2.78(a) este prezentată o curbă de încărcare-descărcare la tracțiune a unei probe policristaline din AMF Cu-10,82Al-4,09Ni (%). Se pot identifica cele două paliere corespunzătoare reorientărilor cristalografice induse prin tensiune, prezentate mai sus. Pe lângă acestea, pe figură apar încă două paliere mai scurte, situate la tensiuni și alungiri mai mari, în raport cu palierele principale. Aceste paliere au fost atribuite producerii același transformări martensitice induse prin tensiune, în capetele prinse în bacuri ale epruvetelor lamelare. Din cauza presiunii exercitate de bacuri, în aceste zone transformările au fost „întârziate” și din acest motiv se produc la valori mai mari ale tensiunii și alungirii [128].

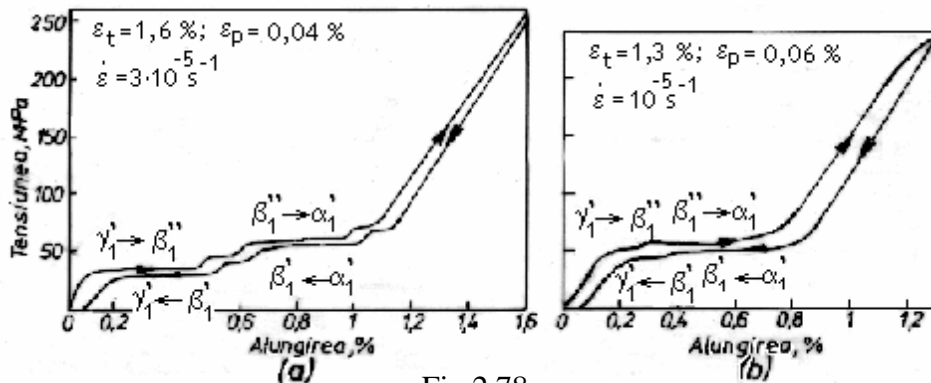


Fig.2.78

Curbe superelastice cu curgere dublă obținute prin încărcare-descărcare la T_{amb} a probelor policristaline de AMF experimental pe bază de Cu-Al-Ni, în stare martensitică, prezentând aceleași reorientări cristalografice succesive induse prin tensiune, ca și monocristalele: (a) aliajul Cu-10,82Al-4,09Ni (%); (b) aliajul Cu-14,01Al-3,96Ni (%) [168]

În legătură cu curba din Fig.2.78(b), s-a încercat o verificare a mecanismului cristalografic propus pentru monocristale [48]. S-a constatat că, pentru obținerea transformării $\gamma_1' \rightarrow \beta_1''$ succesiunea deplasărilor atomice ale celor 18 straturi atomice compacte este 6-6-6. Pentru transformarea $\beta_1'' \rightarrow \alpha_1'$ succesiunea este 2-4-2-4-2-4. La descărcare, succesiunea necesară este 3-3-3-3-3 pentru $\alpha_1' \rightarrow \beta_1'$ și 6-6-6 pentru $\beta_1' \rightarrow \gamma_1'$ (cu excepția straturilor 4, 10 și 16 care efectuează câte o deplasare mai puțin, față de straturile situate deasupra și dedesubtul lor [169]).

Prezența palierelor duble de tensiune, pe porțiunile de încărcare și de descărcare al curbelor de tracțiune, a fost evidențiată și în cazul unor probe policristaline de AMF Cu-Zn-Al, aflate în stare martensitică. Un exemplu este prezentat în Fig.2.79.

În conformitate cu transformările microstructurale prezentate în secțiune 2.2.2.5, se apreciază că la încărcare se produc următoarele fenomene: OA – demaclarea martensitei β_2' , obținută după călire și revenire joasă (asupra acestui fenomen se va reveni în secțiunile următoare); AB – alungirea elastică a martensitei demaclate; BC – reorientarea cristalografică sub tensiune, a martensitei induse termic, după reacția $\beta_2'(9R, \text{ortorombic}) \rightarrow \alpha_2'(3R, \text{tfc})$; CD – alungirea elastică a martensitei α_2' ; DE – formarea martensitei α_2' , prin reorientare cristalografică sub tensiune, în porțiunea prinsă în bacuri a epruvetei; EF – alungirea elastică a materialului

prins între bacuri; FG – alungirea elastică a întregii probe; GG₁ – alungire plastică.

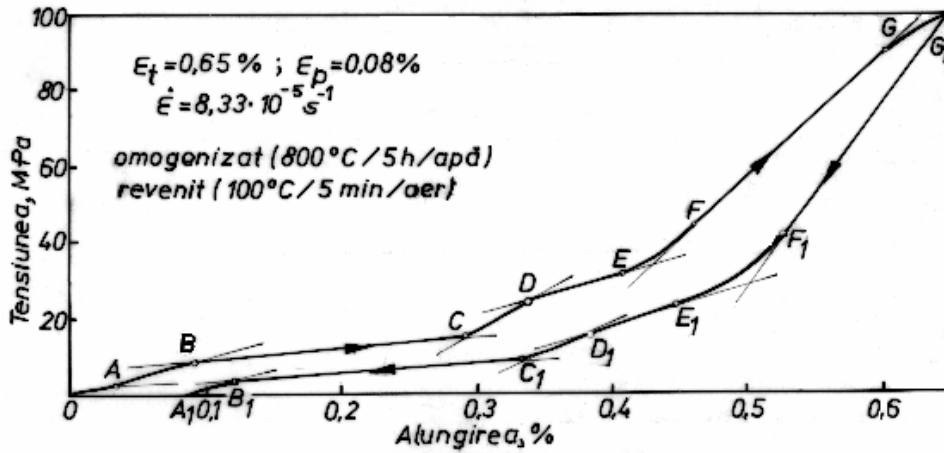


Fig.2.79

Curbă cu curgere dublă corespunzătoare unei ferestre superelastice, la T_{amb} , a unei probe policristaline de AMF experimental Cu-14,86 Zn-5,81Al-0,5Fe (%), cu structura martensitică [170]

La descărcare, începând cu G₁F₁, se produce revenirea (contractia) elastică a întregii probe și apoi toate fenomenele de mai sus, în ordine inversă, (cu excepția „remaclării”), astfel încât maculele interne, de acomodare nu se mai formează după descărcare [170].

Este important de remarcat că, în cazul unei probe martensitice care a fost multivariantă în starea inițială, la aplicarea unei tensiuni de întindere de 60 MPa, s-a observat, prin difracție de raze X, formarea unei variante majoritare de plăci de martensită β'_2 , cea mai favorabil orientată, în raport cu direcția efortului unitar aplicat [171].

MIT α'_2 se caracterizează printr-o culoare roz și o morfologie „în șipci”, cu defecte interne. Din punct de vedere cristalografic, celula tfc a MIT α'_2 are parametrul $a = 0,377 \pm 0,001$ nm și gradul de tetragonalitate $c/a < 0,98$ [104].

Atunci când nu există paliere pe porțiunea de descărcare a curbei de tracțiune, se poate considera că nu se produc transformări martensitice sau reorientări cristalografice sub tensiune ci doar deplasări ale limitelor de macle, fenomenul preponderent fiind pseudomaclarea.

2.3.1.2 Pseudomaclarea

Curba de tracțiune, cu încărcare-descărcare, caracteristică pseudomaclării (PSE de maclare) este $OA_2B_2C_2$, în Fig.2.71. Așa cum s-a arătat la începutul secțiunii 2.3.1, principala particularitate a acestei curbe este abaterea porțiunii de descărcare, B_2C_2 de la revenirea elastică liniară B_2C_2' . Deoarece prezintă un palier pe porțiunea de încărcare, această curbă este reprezentativă pentru pseudomaclarea martensitică, la $T < A_f$. Palierul corespunde unei reorientări cristalografice ireversibile, indusă sub tensiune, a martensitei. Celălalt tip de pseudomaclare este austenitică și apare la $T > M_d$, unde nu se mai poate forma MIT din cauza intensificării difuziei [161].

În Fig.2.72 s-a arătat că buclele superelastice pot fi net diferite, în cazul mono și al policristalelor. În cazul policristalelor de Cu-Zn-Al și Cu-Zn-Sn, Fig.2.44 și respectiv 2.46 au evidențiat trecerea de la superelasticitate la pseudomaclare, odată cu scăderea temperaturii de încercare, sub punctul critic A_f . Pentru un aliaj policristalin dat, forma curbei de pseudomaclare depinde, pe lângă temperatura de încercare, de alungirea totală, de granulație, de microstructură, de viteza de deformare, într-un cuvânt de istoria mecano-termică [172].

În cazul monocristalelor, două exemple de curbe de încărcare-descărcare, cu pseudomaclare, sunt prezentate în Fig.2.80.

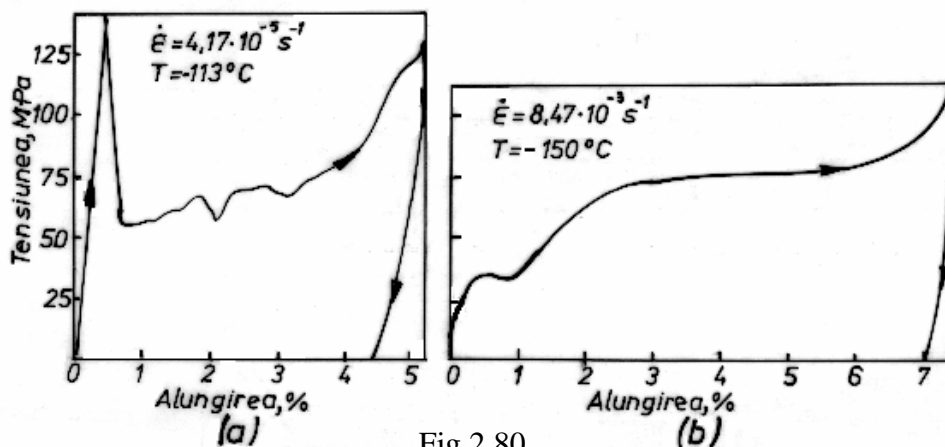


Fig.2.80

Bucle de pseudomaclare la monocristale: (a) Cu-14,2 Al-4,3Ni (%), cu $M_s = -140^\circ$, $A_s = -109^\circ\text{C}$, $A_f = -90^\circ\text{C}$; (b) Cu-39,8 %Zn, cu $M_s = -120^\circ\text{C}$ [104, 164]

Fig.2.80(a) prezintă bucla de pseudomaclare a unui AMF Cu-Al-Ni sollicitat la o temperatură cuprinsă între punctele critice M_s și A_s . Porțiunea de încărcare seamănă cu cea din Fig.2.73(a), deoarece corespunde inducerii

sub tensiune a martensitei γ'_1 pornind de la austenita β_1 . Din cauza temperaturii prea scăzute, MIT γ'_1 este stabilă și nu se retransformă în austenită la descărcare, ca în cazul buclelor superelastice [164].

Fig.2.80(b) prezintă curba de pseudomaclare a unui AMF Cu-Zn, solicitat la tracțiune în domeniul martensitic. Palierul corespunde reorientării sub tensiune a martensitei β'_2 indusă termic și transformarea ei în MIT α'_2 . Și în acest caz temperatura este prea scăzută astfel încât α'_2 rămâne stabilă la descărcare.

Unul dintre fenomenele care se produc frecvent la încărcarea unui AMF policristalin aflat în stare martensitică este *demaclarea*. Demaclarea constă din reorientarea variantelor de plăci de martensită indusă termic, astfel încât să se dezvolte variantele cu orientarea cea mai favorabilă, în raport cu axa tensiunii aplicate (la 45° , conform legii lui Schmid) [173]. Deoarece demaclarea se produce la tensiuni foarte scăzute, ea apare pe curbele de tracțiune sub forma unui palier de „curgere inițială”, pe parcursul căruia materialul se rigidizează treptat [174]. Un exemplu de curbă de pseudomaclare, cu curgere inițială apreciabilă este prezentat în Fig.2.81.

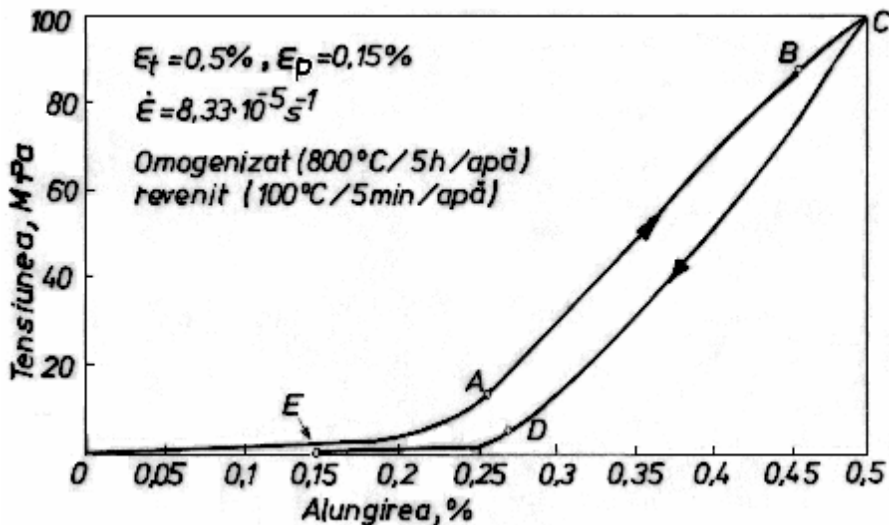


Fig.2.81

Curbă de pseudomaclare cu „curgere inițială” datorată pseudomaclării martensitice, obținută la T_{amb} cu ajutorul unei probe policristaline de AMF Cu-14,86 Zn-5,81Al-0,5Fe (%) [175]

Demaclarea se produce pe porțiunea OA, unde se observă rigidizarea treptată a materialului. Pe AB are loc alungirea elastică a materialului demaclarat iar pe BC deformarea plastică ireversibilă. La descărcare, materialul revine (pseudo)elastic pe CD [175] încă fenomenul care se produce pe porțiunea DE nu poate fi considerat decât o „remaclare”, deoarece materialul se înmoaie treptat, ca și cum ar suferi aceleași transformări ca pe porțiunea OA dar în ordine inversă [176]. Așadar, demaclarea este, în esență, tot o reorientare cristalografică însă la sfârșitul ei nu se obține o fază nouă ci doar a anumită variantă favorizată, a aceleiași faze. Faptul că, la descărcare, apare o anumită tendință de reversie a demaclării reprezintă o altă caracteristică a memoriei mecanice, al cărei mecanism microstructural este descris în continuare.

2.3.1.3 Mecanismul memorie mecanice

Se consideră un grăunte, cu structură martensitică multivariantă, al unui AMF policristalin, supus la tracțiune, ca în **Fig.2.82**.

În urma răcirii, se consideră că s-a format un grup de patru variante de plăci auto-acomodate de martensită indusă termic. Variantele sunt acomodare prin maclare, ceea ce înseamnă că ele își ajustează reciproc volumul, pentru a se înscrie în spațiul de care dispun în cadrul matricei austenitice (mult mai dură și mai rigidă). Într-un grăunte cristalin pot fi observate până la șase grupuri diferite orientate, ceea ce dă un număr maxim de 24 de variante. În Fig.2.82(a) se observă că deformațiile produse de perechile de variante aflate în „relație de maclare” sunt egale și de semn opus. Practic, formarea perechii 1-4 atrage automat formarea perechii 2-3. În felul acesta variația macroscopică totală de volum este nulă. La aplicarea unei tensiuni de întindere, σ_1 , (la $T = ct.$), se dezvoltă variantele de martensită cele mai favorabile orientate în raport cu legea lui Schmid, față de axa tensiunii. În Fig.2.82(b) aceste variante au fost considerate 3 și 4. Se observă că dezvoltarea acestora se face pe seama celorlalte variante, 1 și 2 care, practic, dispar. Deci la aplicarea tensiunii σ_1 rezultă o demaclare parțială a grupului de variante de plăci de martensită. Majorarea tensiunii, până la valoarea σ_2 , atrage alungirea materialului, concomitent cu demaclarea completă a grupului care se transformă într-o singură variantă – 4 care are orientarea cea mai favorabilă. Continuarea solicitării duce, într-o primă etapă la deformarea elastică a variantei celei mai favorabile orientate. Dacă până la sfârșitul încărcării nu intervine alunecarea, la descărcare se produc aceleași fenomene în ordine inversă [177].

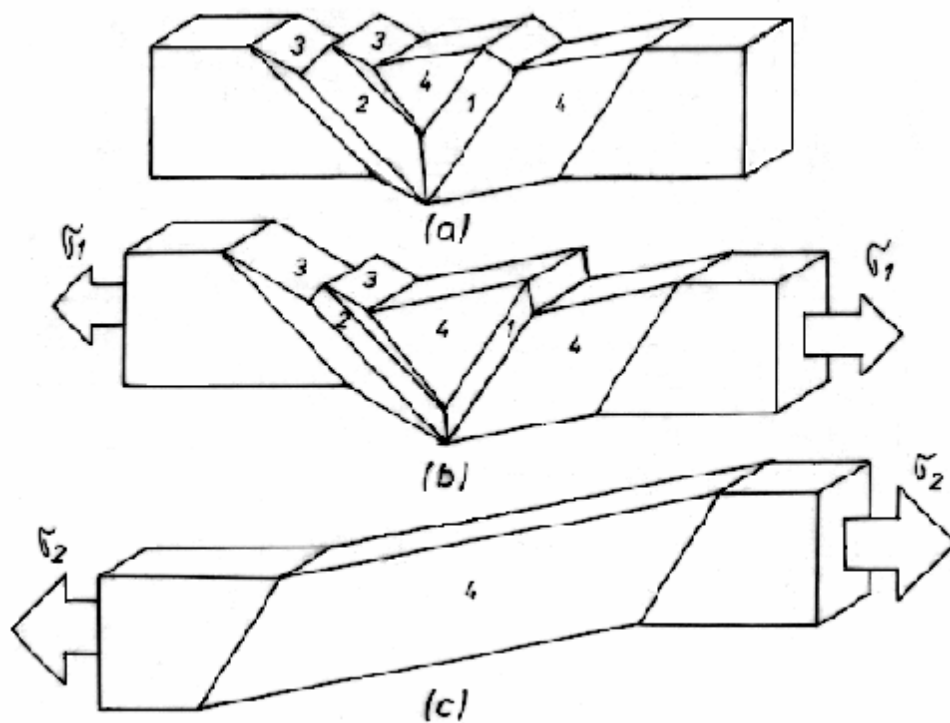


Fig.2.82

Schema mecanismului demaclarii în cadrul unui AMF policristalin cu structură martensitică multivariantă: (a) grup de 4 variante de plăci auto-acomodante de martensită indusă termic; (b) demaclare parțială produsă de creșterea variantelor 3 și 4 sub efectul tensiunii aplicate, σ_1 ; (c) demaclare totală odată cu creșterea variantei 4, cea mai favorabil orientată, în raport cu axa tensiunii aplicate, $\sigma_2 > \sigma_1$ [177]

În cazul în care intervine alunecarea, (deformarea plastică ireversibilă), dacă nu este depășită o anumită limită a deformației aplicate în stare martensitică, aceasta poate fi recuperată prin EMF, în urma unei încălziri până deasupra punctului critic A_f . Dacă chiar și această limită este depășită, la un moment dat se produce ruperea, în urma alunecării reciproce a plăcilor variantei celei mai favorabil orientate, ca în exemplul prezentat în Fig.2.83.

S-a prezentat o suprafață de rupere a probei policristaline de AMF Cu-Zn-Al-Fe aflat în stare complet martensitică, a cărei curbe superelastice, rezultată în urma încărcării până la 100 MPa, a fost prezentată în Fig.2.79. Prin difracție de raze X, a fost identificată varianta (009) de martensită β'_2 care, la aplicarea unei tensiuni de întindere de 60 MPa, ocupa o proporție de cca. 69 % din cantitatea totală de fază, a probei martensitice.

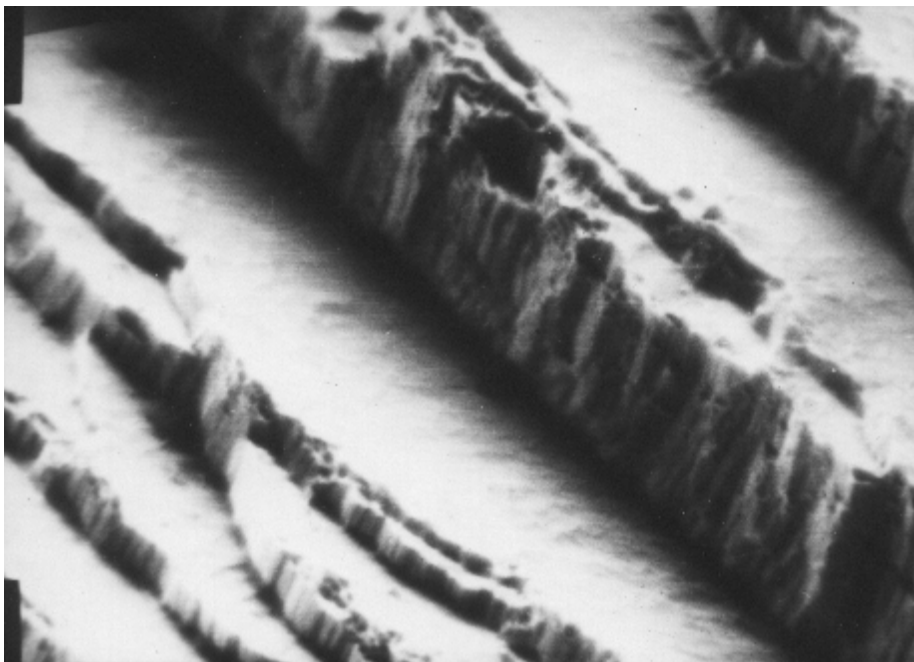


Fig.2.83

Micrografie electronică a suprafeței de rupere (produsă la o tensiune de 411 MPa și o alungire de 2,07 %) a probei din Fig. 2.79, ilustrând plăci ale variantei (009) de martensită b_2 (6000:1) [178]

Plăcile variantei celei mai favorabil orientate au alunecat reciproc. Prin cumularea acestor alunecări succesive a rezultat o alungire totală la rupere de 2,07 % [178].

Analiza ruperii devine mult mai complicată atunci când se ia în considerație un AMF austenitic în care există o fisură centrală. Considerând că tensiunea aplicată, σ_0 , acționează perpendicular pe axa unei fisuri cu lungimea $2a$, în fața vârfului fisurii se formează o zonă plastică, de formă circulară, cu diametrul D_A . Sub efectul tensiunii, o zonă circulară mai mică, de diametru D_M , aflată chiar în fața vârfului fisurii, se va transforma în MIT, ca în Fig.2.84(a).

Se consideră că zona plastică are structură mixtă – MIT + A – și că diametrul său – D – este unul intermediar $D_M < D < D_A$. În aceste condiții, fracțiunea (z) de MIT, formată la o anumită temperatură $T(A_f < T < M_d)$, este dată de:

$$Z = 1 - \exp[b_M(M_s - T) + b_M \cdot \sigma / (\frac{\partial \sigma}{\partial T})] \quad (2.1)$$

în care $\frac{\partial\sigma}{\partial T}$ este panta curbei de variație $\sigma = \sigma(T)$ în domeniul de transformare iar b_M este o constantă cu valoarea $b_M = \ln 0,01/(M_s - M_f)$.

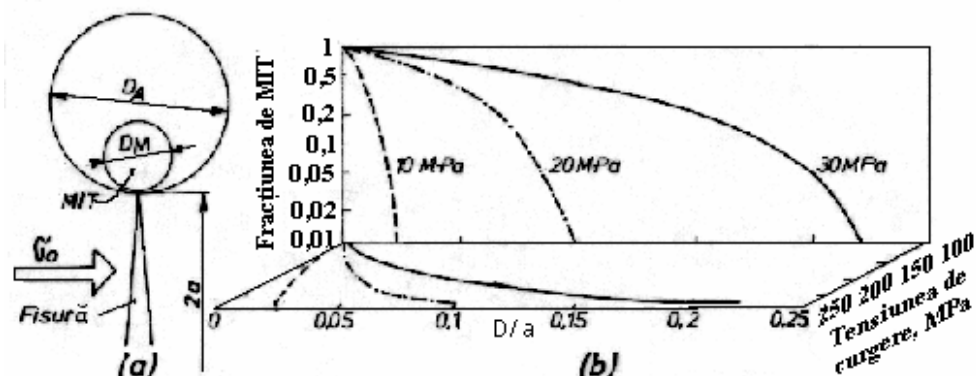


Fig.2.84

Cumularea efectelor fisurării cu cele ale transformării martensitice induse prin tensiune, asupra unui AMF Ni-Ti austenitic: (a) schema de formare a unei zone circulare de austenită plastică și a unei zone de MIT înscrisă în aceasta; (b) influența tensiunii aplicate asupra tendinței de variație a fracțiunii de MIT și a tensiunii de curgere, în funcție de raportul dintre diametrul zonei plastice-D și semilungimea fisurii-a [179]

Fracțiunea de MIT variază de la $z = 0,01$, în cazul austenitei pure, până la $z = 0,99$, în cazul martensitei pure. Limita de curgere a materialului se calculează cu:

$$\sigma_y = \sigma_y^A - z(\sigma_y^A - \sigma_y^M) \quad (2.2)$$

unde $\sigma_y^{A,M}$ sunt limitele de curgere ale austenitei și martensitei.

Diametrele celor două zone se calculează astfel:

- pentru zona martensitică:

$$D_M = \frac{K_I^2}{2\pi\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)^2\left(\frac{\ln 0,01}{b_M} + T - M_s\right)^2} \quad (2.3)$$

- pentru zona austenitică:

$$D_A = \frac{K_I}{2\pi\left[\frac{\partial\sigma}{\partial T}(T - M_s)\right]^2} \quad (2.4)$$

În relația de mai sus, K_I este factorul de intensitate al tensiunii, cu expresia $K_I = \sigma_0 \sqrt{\pi(d + D/2)}$, unde D este diametrul zonei plastice bifazice.

În cazul unui aliaj Ni-45 %Ti, recopt la 600°C, s-au obținut următoarele valori ale constantelor de mai sus: $M_s = 23^{\circ}\text{C}$; $M_f = 5^{\circ}\text{C}$; $\frac{\partial\sigma}{\partial T} = 11,3 \text{ MPa}^{\circ}\text{C}$; $\sigma_y^A = 276 \text{ MPa}$ și $\sigma_y^M = 96,5 \text{ MPa}$. Cu toate aceste date, introduse în relațiile de mai sus, s-au obținut variațiile grafice ale fracțiunii de martensită (z) și ale limitei de curgere (σ_y), în funcție de raportul dintre diametrul zonei plastice (D) și semilungimea fisurii (a), prezentate în Fig.2.84(b). Se observă că, pentru aceeași valoare a raportului D/a , atât fracțiunea de martensită cât și tensiunea de curgere cresc odată cu tensiunea aplicată [179].

Analiza ruperii, în conformitate cu ipotezele de mai sus, s-a făcut în cazul unidimensional deoarece, pe de o parte, mecanismul pentru două sau trei dimensiuni este insuficient cunoscut iar pe de altă parte, austenita nu se poate transforma de la început într-o singură variantă de martensită [180].

Pentru modelarea memoriei mecanice a unui AMF, indiferent de material, s-a recurs la utilizarea unei funcții transformate a energiei libere (f) exprimată în raport cu deformația de forfecare (e) și cu temperatura, prin intermediul ecuației [181]:

$$f(e, t) = e^6 - e^4 + (t+1/4)e^2 + f_0(t) \quad (2.5)$$

în care: $f = (\alpha^2/\beta^3)F$ este energia liberă modificată, exprimată în raport cu energia liberă Helmholtz pe unitatea de volum (F); $e = \sqrt{\alpha/\beta}E$ - deformația modificată, exprimată în raport cu deformația de forfecare (E), considerată omogenă, pe direcția $[1\bar{1}0]$ a unui monocristal iar $t = (\alpha\delta/\beta^2)T - (\alpha\gamma/\beta^2) - 1/4$ este temperatura modificată, exprimată în raport cu temperatura (T). În relațiile de mai sus, α , β , γ și δ sunt constante pozitive care caracterizează toate proprietățile materialului analizat. Așadar, ecuația (2.5) reprezintă, conform modelului cristalografic, energia liberă a unui monocristal supus unei forfecări unidirecționale și omogene. Graficul acestei funcții, pentru câteva valori ale parametrului t , este redat în **Fig.2.85(a)**.

Derivând energia liberă Helmholtz, pe unitatea de volum (F) în raport cu deformația de forfecare (E) și înmulțind rezultatul cu $\sqrt{a^3/b^5}$ se obține expresia tensiunii modificate:

$$\sigma(e, t) = \frac{\partial f(e, t)}{\partial e} = 6e^5 - 4e^3 + 2\left(t + \frac{1}{4}\right)e \quad (2.6)$$

al cărei grafic este redat în Fig.2.85(b), pentru aceleași valori ale parametrului t ca și în cazul energiei libere.

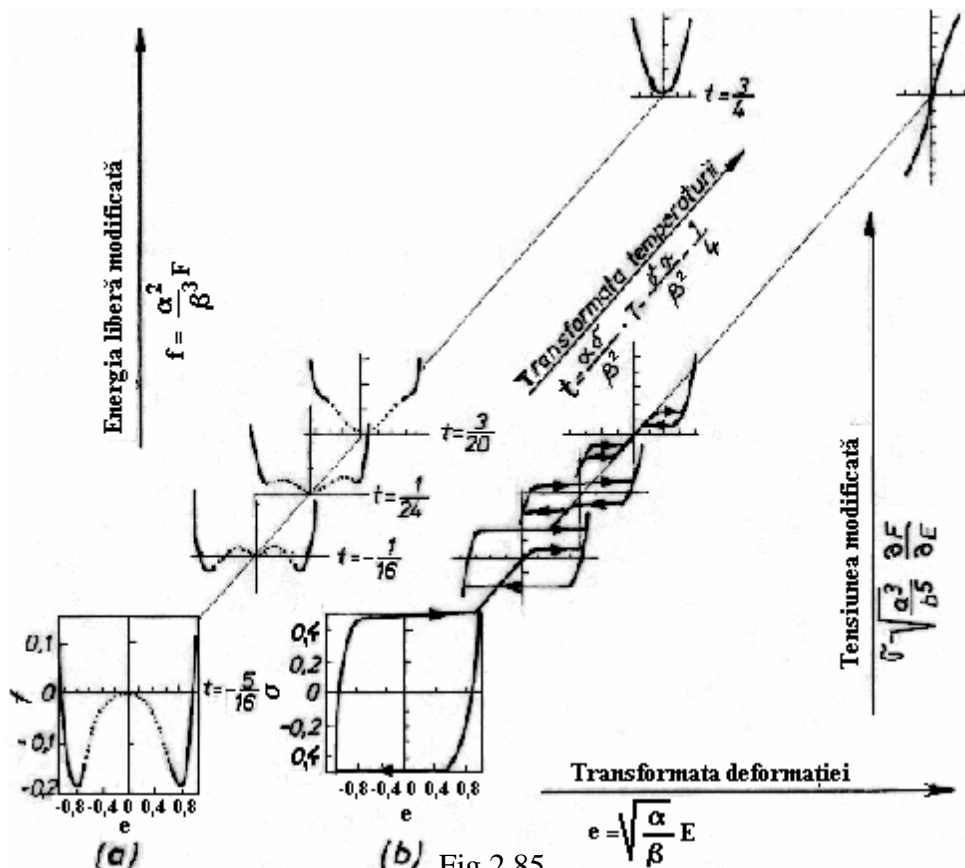


Fig.2.85

Reprezentare grafică a modelului cristalografic descris prin ecuația (2.5) pentru 5 valori ale temperaturii transformate, t : (a) variația energiei libere modificate, f , în raport cu deformația transformată, e , (cristalul este instabil pe porțiunile punctate); (b) variația tensiunii modificate, σ , în raport cu deformația transformată, e [181]

S-a constatat că, pentru valori ale temperaturii transformate $t > 1/12$, energia liberă are un singur minim și din acest motiv este stabilă doar faza de la temperaturi înalte: austenita. Această observație este perfect valabilă pentru $t = 3/4$. Pentru $t = 3/20$, se observă că, în cazul valorilor lui e situate între aproximativ $-0,6$ și $-0,2$ și între aprox. $0,2$ și $0,6$, cristalul este instabil. Graficul corespunzător, din Fig2.85(b), arată că între aceste valori ale deformației transformate are loc inducerea sub tensiune a MIT. Cu toate acestea, la îndepărtarea sarcinii externe, MIT se retransformă în austenită. Pentru temperaturi transformate t cuprinse între $-1/4$ și $1/12$ graficul lui f are trei minime, după cum se observă în exemplele date, pentru $t = 1/24$ și $t = -1/16$. Cele trei minime corespund austenitei, (la $e = 0$) și celor două variante de martensită aflate în relație de maclare, ce sunt stabile la deformațiile $e =$

$\pm \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{6} \sqrt{1-12t}}$. Pentru exemplul oferit în cazul $t = 1/24$ se observă că austenita este faza cea mai stabilă dar recuperarea deformației nu se realizează prin simplă descărcare ci prin inversarea sensului tensiunii aplicate și trecerea de la întindere la comprimare. În cazul $t = -1/16$, austenita metastabilă se transformă în MIT numai la prima încărcare, palierele observate datorându-se reorientării variantelor de martensită indusă termic, dispuse simetric, în raport cu deformația. La temperaturi $t < -1/4$ (ca de exemplu $t = -5/16$) apar doar minimele variantelor de plăci de martensită, bucla $\sigma = \sigma(\epsilon)$ obținută în acest caz fiind denumită feroelastică (prin analogie cu buclele magnetizație-câmp magnetic ale materialelor feromagnetice; pentru detalii vezi capitolul 4).

Modelul cristalografic de mai sus, propus de Falk, a fost verificat cu ajutorul datelor disponibile în literatura de specialitate pentru aliajul $Au_{23}Cu_{30}Zn_{47}$ în stare monocristalină. Valorile determinate ale constantelor de material au fost: $\alpha = 7,5 \cdot 10^3 \text{ GJ/m}^3$; $\beta = 1,5 \cdot 10^2 \text{ GJ/m}^3$, $\gamma = 5 \text{ GJ/m}^3$ și $\delta = 24 \text{ MJ/m}^3$ [181].

Pornind de la modelul cristalografic, s-au obținut modele matematice din ce în ce mai complexe ale memoriei mecanice, prin luarea în considerație a unor funcții ale energiei libere cu forme diferite pentru austenită și MIT și totodată ținând cont de interacțiunea dintre cele două faze, dintre care martensita poate fi indusă termic sau prin tensiune dar și maclată sau demaclată (reorientată). Astfel, funcția energiei libere specifice Helmholtz se exprimă diferit pentru austenită [182]:

$$F_A = \frac{1}{2} E_A \epsilon_A^2 + f_A(t) \quad (2.7)$$

și pentru martensită:

$$F_M = \frac{1}{2} E_M (\epsilon_M - \epsilon_0)^2 + f_M(t) \quad (2.8)$$

unde $E_{A,M}$, $\epsilon_{A,M}$ și $f_{A,M}(t)$ sunt modulul de elasticitate, deformația și termenul dependent de temperatură al austenitei, respectiv martensitei iar ϵ_0 este deformația asociată cu structura rețelei cristaline. Ca și la modelul cristalografic, diferențierea energiei libere în raport cu deformația corespunzătoare permite determinarea tensiunii în stare austenitică:

$$\frac{\partial F_A}{\partial \epsilon_A} = \sigma_A = E_A \epsilon_A \quad (2.9)$$

și respectiv martensitică:

$$\frac{\partial F_M}{\partial \epsilon_M} = \sigma_M = E_M (\epsilon_M - \epsilon_0) \quad (2.10)$$

Atât timp cât durează transformarea martensitică indusă prin tensiune, materialul este în stare bifazică. În urma modificării rețelei cristaline, o parte din energie se disipă sub formă de lucru mecanic de distorsionare a rețelei, ceea ce impune luarea în considerare a energiei specifice de interacțiune $F_{iM,A}(z,t)$ pentru transformarea martensitică directă și respectiv inversă, indusă sub tensiune. Așadar, energia liberă specifică extinsă devine:

$$F = (1-z)F_A + zF_M + F_i \quad (2.11)$$

unde z este fracțiunea de martensită transformată, cu valori între 0,01 și 0,99.

Ținând cont de tensiunea aplicată extern, σ , se poate exprima energia extinsă de potențial a stării bifazice sub forma:

$$G = F - \sigma \cdot \varepsilon \quad (2.12)$$

în care deformația totală ε are expresia:

$$\varepsilon = (1-z)\varepsilon_A + z\varepsilon_M \quad (2.13)$$

Deoarece memoria mecanică se manifestă la $T = ct.$, în stare de echilibru, diferențialele potențialului extins, în raport cu deformația martensitică ($\partial G/\partial \varepsilon_M$), cu deformația austenitică ($\partial G/\partial \varepsilon_A$) și cu fracțiunea de martensită transformată ($\partial G/\partial z$), se anulează. Din anularea acestei ultime diferențiale, prin introducerea relațiilor (2.11-2.13) rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial z} \{ (1-z)F_A + zF_M + F_i - \sigma[(1-z)\varepsilon_A + z\varepsilon_M] \} = 0 \quad (2.14)$$

Ținând cont că doar F_i depinde de z , se obține:

$$F_M - F_A - \sigma(\varepsilon_M - \varepsilon_A) = 0 \quad (2.15)$$

În ecuația (2.15) se introduc relațiile (2.7), (2.8) și (2.9) sau (2.10) și se obțin expresiile tensiunii de echilibru bifazic din cadrul transformării martensitice directe, respectiv inverse, indusă prin tensiune. Aceste tensiuni au fost notate $\sigma_M(z)$ și respectiv $\sigma_A(z)$. Variațiile acestor tensiuni de palier sunt reprezentate prin curbele schematice din **Fig.2.86**.

Valorile deformațiilor notate pe abscisă au semnificații diferite, pentru începutul și sfârșitul transformării martensitice directe, indusă prin tensiune:

$$\varepsilon_{MS} = \sigma_M(0)/E_A \text{ și } \varepsilon_{MF} = \varepsilon_0 + \sigma_M(1)/E_M \quad (2.16)$$

și respectiv pentru cea inversă:

$$\varepsilon_{AS} = \varepsilon_0 + \sigma_A(1)/E_M \text{ și } \varepsilon_{AF} = \sigma_A(0)/E_A \quad (2.17)$$

Cea mai interesantă concluzie a modelului de mai sus, propus de Kamita și Matsuzaki, este că forța motrice a transformării martensitice directe sau inverse, indusă prin tensiune, este derivata parțială a energiei de

interacțiune în raport cu fracțiunea de fază transformată, $\partial F_{iM}/\partial z$, respectiv $\partial F_{iA}/\partial z$ [182].

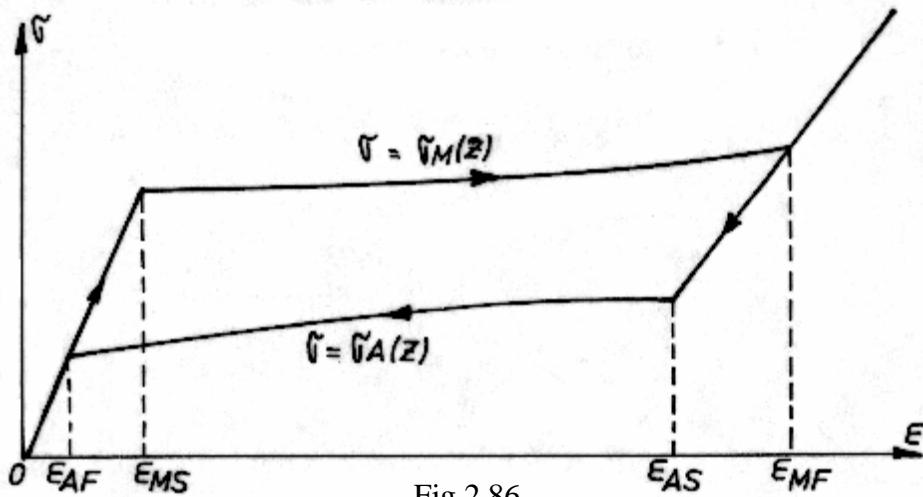


Fig.2.86

Curbă schematică tensiune-deformație ilustrând alungirile specifice critice de început și de sfârșit de transformare martensitică indusă prin tensiune: directă (ϵ_{MS} și respectiv ϵ_{MF}) și inversă (ϵ_{AS} și respectiv ϵ_{AF}) [182]

Una dintre cele mai interesante caracteristici ale memoriei mecanice, observată la monocristalele de Cu-Zn-Al, este apariția reversibilității incomplete în urma transformării martensitice parțiale, indusă prin tensiune, atât directă cât și inversă. Această caracteristică este schematizată în Fig.2.87.

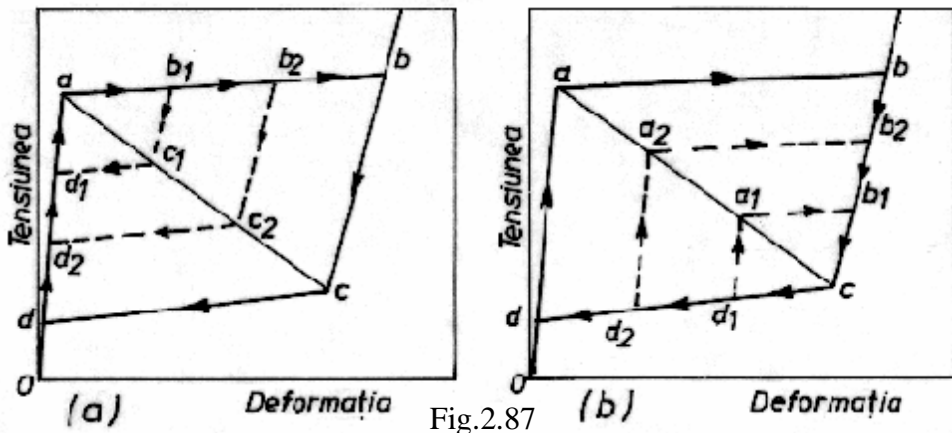


Fig.2.87

Bucle superelastice schematice ilustrând apariția reversibilității incomplete ca urmare a întreruperii transformării martensitice indusă prin tensiune: (a) la încărcare; (b) la descărcare [183]

După cum s-a arătat mai sus, porțiunea oa corespunde deformației elastice a austenitei (până la atingerea alungirii critice ε_{MS} , din Fig.2.86 și a tensiunii de prag, σ_i din Fig.2.72); iar porțiunea ab corespunde transformării martensitice directe, indusă prin tensiune (formarea MIT). La descărcare se produc aceleași fenomene, în ordine inversă: bc – revenirea elastică a MIT și cd – transformarea martensitică inversă, indusă prin tensiune (reversia MIT). La încărcarea sau descărcarea parțială s-a constatat formarea unor sub-bucle superelastice, conform Fig.2.86(a) respectiv (b). Este interesant de remarcat că, atât la încărcarea parțială cât și la descărcarea parțială, punctele c_i respectiv a_i rămân coliniare, fiind dispuse pe dreapta ac, care a fost numită „curbă de comutare” (switching curve) deoarece marchează locul geometric al punctelor de trecere de la comportamentul elastic la cel plastic sau reciproc [183].

Tot o dependență liniară se întâlnește și la variația tensiunii de prag, σ_i , în funcție de temperatura de încercare, care se supune ecuației Clausius-Clapeyron, a cărei formă generală este [17, 22]:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \quad (2.18)$$

unde P și V sunt presiunea și respectiv volumul iar ΔH este variația de entalpie. Pentru AMF s-a dezvoltat o formă a ecuației Clausius-Clapeyron în care locul presiunii elementare este luat de tensiunea elementară de forfecare, aplicată din exterior ($d\tau_{ext}$) iar cel al variației de volum de diferența dintre deformația cristalografică de la transformare (γ_0) și deformația plastică ce însoțește formarea unei plăci de MIT (γ_p) [184]:

$$\frac{d\tau_{ext}}{dT} = \frac{\Delta S}{\gamma_0 - \gamma_p} \quad (2.19)$$

2.3.2 Originea memoriei termice

Memoria termică este legată în primul rând de EMF și de EMFDS, care presupun redobândirea spontană a unei anumite forme calde (sau reci). La acestea se adaugă și unele fenomene particulare, cum ar fi memoria arestului termic sau cea a formei complet rotunde.

2.3.2.1 Efectul simplu de memoria formei

Efectul simplu de memoria formei (EMF) reprezintă redobândirea unică și spontană a „forme calde” în urma încălzirii materialului aflat în „forma rece”. Forma caldă este caracteristică domeniului austenitic iar

forma rece celui martensitic. Cea mai clară evidențiere a EMF se realizează prin intermediul variației alungirii în raport cu tensiunea și temperatura, ca în Fig.2.88.

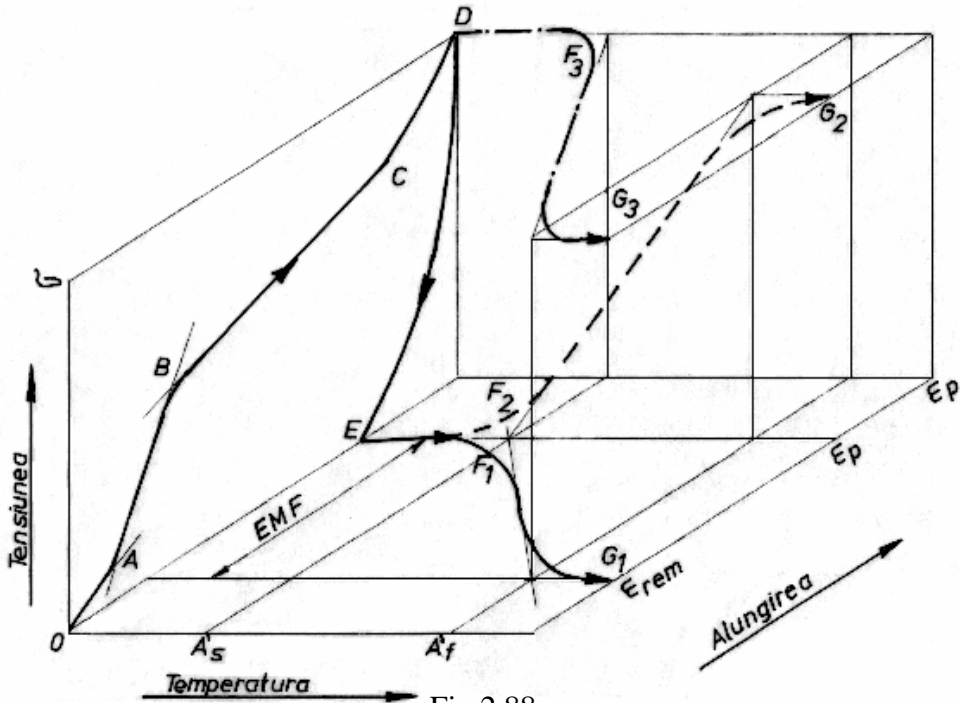


Fig.2.88

Ilustrarea efectului simplu de memoria formei (EMF) prin intermediul curbelor schematice din spațiul tensiune-deformație-temperatură: EF_1G_1 – EMF cu revenire liberă; EF_2G_2 – EMF cu revenire reținută; DF_3G_3 – EMF generator de lucru mecanic [30]

În figură este reprezentată o curbă schematică de încărcare-descărcare la tracțiune, OABCDE, în domeniul martensitic ($T < A_s$). După descărcare, se obține forma rece, caracterizată prin alungirea permanentă ϵ_p , mai mică decât cea totală, ϵ_t , din cauza revenirii pseudoelastice. EMF este evidențiat la creșterea temperaturii, în coordonate alungire-temperatură sau tensiune-temperatură. În funcție de condițiile în care se produce redobândirea formei calde, EMF poate fi: 1-cu revenire liberă (EF_1G_1), 2-cu revenire reținută (EF_2G_2) sau 3-generator de lucru mecanic (DF_3G_3). În Fig.2.88 forma caldă este caracterizată prin alungirea remanentă ϵ_{rem} .

EMF cu revenire liberă (EF_1G_1) constă din contractarea materialului alungit, în timpul încălzirii între punctele critice A_s' și A_f' , când se produce trecerea spontană de la forma rece (ϵ_p) la cea caldă (ϵ_{rem}). Acest

efect se produce în absența oricăror constrângeri exterioare. Valoarea alungirii recuperabile (EMF) este mai mică la policristale decât la monocristale, fiind mult influențată de orientarea cristalografică. De exemplu, la monocristalele de AMF Ni-Ti, EMF atinge 10,7% pe direcția $[233]_{\beta_2}$, 9,8% pe direcția $[111]_{\beta_2}$, 8,4% pe direcția $[011]_{\beta_2}$ și 2,7% pe $[001]_{\beta_2}$.

EMF cu revenire reținută (EF_2G_2) se produce atunci când elementul de memoria formei este împiedicat să-și redobândească forma caldă, prin încălzire. În exemplul din Fig.2.88 se observă că este păstrată forma rece, caracterizată prin alungirea ε_p și din acest motiv, în timpul încălzirii între A_s' și A_f' , este generată tensiunea σ , în punctul G_2 . Cercetările au arătat că EMF cu revenire reținută poate fi evidențiat chiar și la un AMF care este menținut în domeniul elastic, cu condiția să existe o diferență între forma caldă și cea rece. Această evidențiere a avut loc atât la AMF de tip Cu-Al-Ni [185] cât și la AMF de tip Cu-Zn-Al [186].

EMF generator de lucru mecanic (DF_3G_3) este evidențiat sub efectul unei tensiuni σ , menținută constantă, în timpul încălzirii. Deoarece prin EMF este efectuată o deplasare $\varepsilon_p - \varepsilon_{rem}$ prin învingerea unei tensiuni σ , este generat lucrul mecanic util pe unitatea de volum: $L_{util} = \sigma(\varepsilon_p - \varepsilon_{rem})$.

EMF, în special cel generator de lucru mecanic, reprezintă una dintre cele mai spectaculoase și mai utile aplicații ale AMF. În lucrările anterioare au fost prezentate descrieri detaliate ale comportării termomecanice [29], caracterizării macroscopice [30] și metodelor practice de analiză [46] a EMF.

2.3.2.2 Efectul de memorie a arestului termic

Efectul de memorie a arestului termic (EMAT) constă din „amintirea” temperaturii de întrerupere a transformării din ciclul termic precedent. EMAT este o consecință a energiei de deformare care, în momentul întreruperii transformării martensitice, rămâne blocată în structura autoacomodantă a martensitei. EMAT se manifestă în mod diferit în funcție de starea materialului (de exemplu: recopt + călit, deformat la rece + restaurat) sau de natura lui (de exemplu: Ni-Ti, Cu-Zn-Al).

La AMF Ni-Ti echiatomic, obținut prin topire cu arc electric, laminat la 1073 K, rectificat mecanic, recopt și călit, s-a observat că EMAT nu se manifestă decât în urma întreruperii (arestului) transformării martensitice inverse ($M \rightarrow A$), după cum arată Fig.2.89.

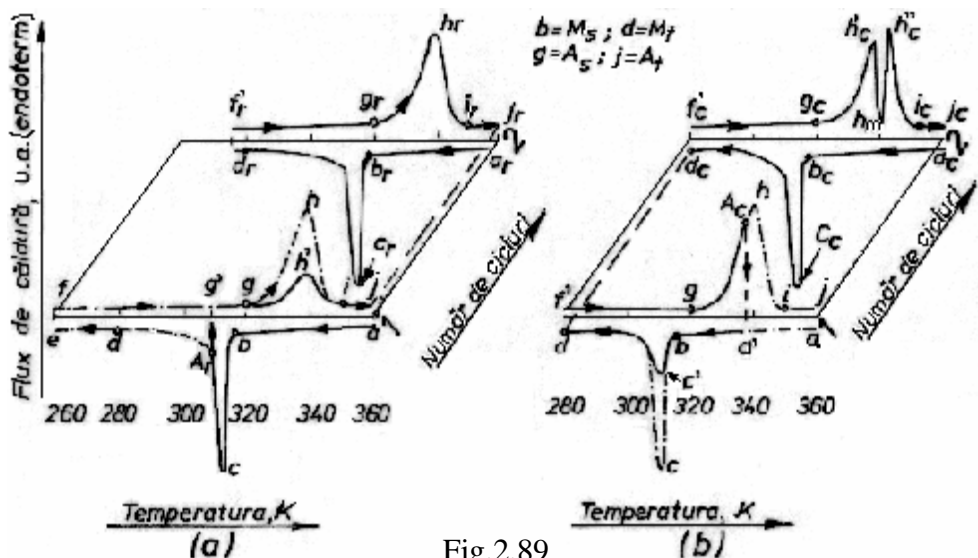


Fig.2.89

Termograme DSC ilustrând efectele întreruperii (arestului) transformării martensitice în primul ciclu termic (abcde-fghij, cu linie-punct) asupra transformării similare din ciclul al doilea, la un AMF $Ni_{50}Ti_{50}$ recopt și călit: (a) întreruperea transformării directe în A_r (314,8 K) urmată de încălzirea peste A_f nu produce nici un efect asupra transformării directe din cel de-al doilea ciclu (a,b,c,r,d,) a cărei transformare inversă este completă (f_r, g_r, h_r, i_r, j_r); (b) întreruperea transformării inverse în A_c (331,7 K), urmată de răcirea până la M_f produce scindarea transformării inverse (f_c, g_c, h_c, i_c, j_c) din ciclul al doilea, la temperatura de întrerupere din primul ciclu a cărei transformări directe (a,c,b,c,c,d,c) este completă [187]

Termogramele corespunzătoare transformărilor martensitice complete din primul ciclu (trasate cu linie-punct) sunt abcde pentru transformarea directă (de la răcire) și fghij pentru cea inversă (de la încălzire). Punctele critice ale transformării directe sunt reprezentate prin b și d iar cele ale transformării inverse prin g și i. În Fig.2.89(a) transformarea martensitică directă a fost întreruptă în A_r , la 314,8 K. Dacă răcirea ar fi fost continuată, s-ar fi obținut termograma cu linie-punct, corespunzătoare transformării complete. Imediat după întrerupere (arest) s-a aplicat încălzirea până peste A_f (punctul i) rezultând termograma $g'gh'ij$. Picul endoterm cu maximul în h' este mai mic deoarece cantitatea de martensită care se transformă în austenită este mai mică decât în mod normal, o parte din austenită rămânând netransformată la răcire. În ciclul 2 se aplică din nou o răcire, rezultând termograma a,b,c,r,d,r, identică cu cea a transformării complete. La încălzire se obține termograma f_r, g_r, h_r, i_r, j_r caracteristică transformării martensitice inverse, complete.

Așadar întreruperea transformării martensitice directe, la AMF Ni₅₀Ti₅₀, recoapte și călite, nu are nici un efect asupra transformărilor din ciclurile termice ulterioare. În Fig.2.89(b) se observă că transformarea martensitică inversă a fost întreruptă în A_c (337,1 K). Dacă încălzirea ar fi continuat s-ar fi obținut termograma trasată cu linie-punct, corespunzătoare transformării complete. Răcirea aplicată imediat după întrerupere (arest), până în M_f (punctul d) a dus la obținerea unei termograme (a'bc'd) cu pic exoterm diminuat, deoarece numai o parte din cantitatea totală de martensită s-a transformat în austenită în timpul încălzirii. Deci proporția de austenită care se transformă martensitic la răcire este diminuată. La încălzirea din cel de-al doilea ciclu, se observă că materialul și-a „amintit” temperatura la care a fost întreruptă transformarea martensitică inversă din ciclul precedent, deoarece termograma corespunzătoare (f_c'g_ch_c'h_mh_c''i_cj_c) are două picuri endoterme cu maximele în h' și h''. La răcirea din cadrul celui de-al doilea ciclu se obține o termogramă (a_cb_cc_cd_c) caracteristică unei transformări martensitice directe complete. Deci, la AMF Ni₅₀Ti₅₀ recoapte și călite, EMAT nu se manifestă decât la transformarea martensitică inversă. După cum arată **Fig.2.90**, în cazul întreruperii transformării martensitice inverse la temperaturi din ce în ce mai mari, în cicluri termice succesive, EMAT se manifestă numai pentru ultima temperatură de întrerupere (cea mai ridicată).

Se observă că întreruperea transformării martensitice inverse în ciclul 1, la A_{c1} = 329 K, duce la producerea unei transformări directe parțiale, la răcirea ulterioară iar în ciclul 2 antrenează apariția EMAT la A_{c1}. Continuând încălzirea și aplicând o „nouă întrerupere” la A_{c2} = 335,3 K, se constată amplificarea transformării martensitice directe de la răcire în raport cu ciclul 1. În ciclul 3, se constată producerea EMAT numai la A_{c2}, fără a mai fi memorată și temperatura A_{c1}. Cercetările întreprinse asupra EMAT la AMF Ni-Ti, recoapte și călite, au mai permis să se formuleze următoarele observații: (i) EMAT nu are nici o legătură cu transformarea de fază R; (ii) EMAT poate fi evidențiat numai în urma întreruperii transformării martensitice inverse, atât la probele recoapte și călite cât și la cele ciclitate termic; (iii) EMAT nu este afectat de întreruperea transformării martensitice directe.

La AMF Ni-Ti deformat la rece și supuse unui ciclu termic complet de încălzire-răcire, EMAT poate fi evidențiat atât la transformarea inversă cât și la cea directă, după cum ilustrează **Fig.2.91**.

Fig.2.91(a) arată că, dacă transformarea martensitică directă este întreruptă în timpul răcirii din cadrul primului ciclu, la A_r = 303,3 K, încălzirea ulterioară duce la obținerea unui pic mai redus (în punctul h') iar

răcirea din cel de-al doilea ciclu este însoțită de scindarea transformării directe în punctul c_m , corespunzător temperaturii lui A_r .

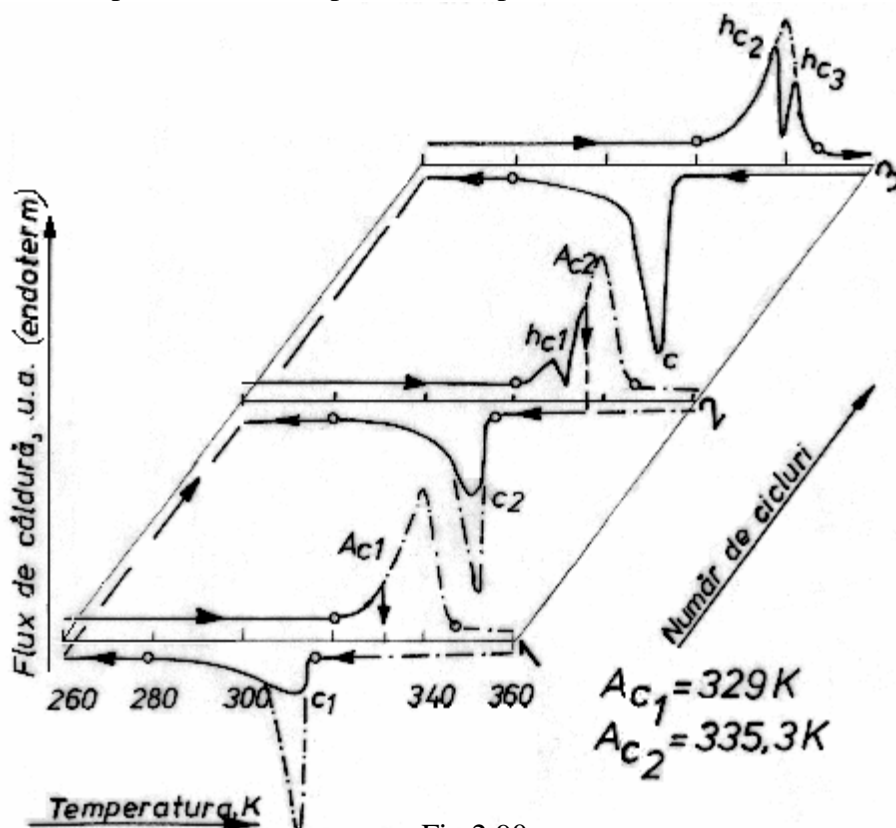


Fig.2.90

Termograme DSC ilustrând apariția EMAT, la AMF Ni₅₀Ti₅₀, recoapt și călit, numai la temperatura de întrerupere a transformării martensitice inverse din ciclul termic precedent [187]

Dacă răcirea este continuată până sub M_f , încălzirea din cel de-al doilea ciclu prezintă o termogramă (f_r, g_r, h_r, i_r, j_r) corespunzătoare unei transformări martensitice inverse complete. Așadar, spre deosebire de aliajele recoapte și călite, AMF Ni-Ti deformat la rece și recuperate prezintă EMAT și la transformarea martensitică directă. În Fig.2.91(b) este ilustrată Prezența EMAT la transformarea martensitică inversă, observându-se termograme similare celor din Fig.2.89(b).

La AMF Cu-Zn-Al EMAT poate fi evidențiat atât la transformarea martensitică directă cât și la cea inversă însă numai dacă întreruperea răcirii respectiv încălzirii se face după ce s-a produs aproximativ 80 % din transformare.

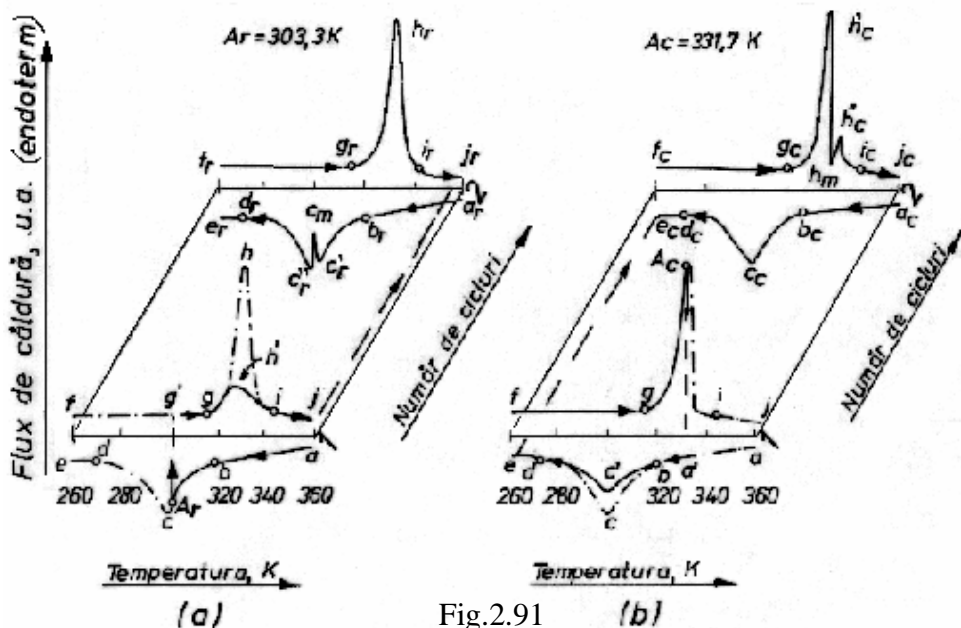


Fig.2.91 (a) (b)

Termograme DSC ilustrând apariția EMAT la AMF Ni-Ti deformate la rece și având forma caldă recuperată printr-un ciclu termic de încălzire-răcire: (a) la transformarea martensitică directă; (b) la transformarea martensitică inversă [187]

Prezența EMAT la AMF Cu-Zn-Al nu se face observată pe termogramele celui de-al doilea ciclu prin scindări ale picurilor ci doar prin mici discontinuități [187].

2.3.2.3 Efectul de memoria formei în dublu sens

Efectul de memoria formei în dublu sens (EMFDS) reprezintă redobândirea spontană atât a formei calde cât și a celei reci, la încălzire respectiv răcire. Cele două forme, reproduse la sfârșitul încălzirii și respectiv răcirii, nu sunt formele caldă și respectiv rece, inițiale, deoarece se caracterizează prin deformații mai mari. Pentru exemplificare, în **Fig.2.92** este prezentată obținerea EMFDS în cazul unei lamele de 0,9 g, din AMF pe bază de Cu-Zn-Al, supusă ciclurilor de încălzire-răcire, cu încovoiere sub o sarcină de 300 g, aplicată la capătul liber.

Probele au fost obținute dintr-un aliaj $\text{Cu}_{73}\text{Zn}_{14}\text{Al}_{13}$, după laminare la cald pe o instalație experimentală specială, ce include și o cuvă de răcire. Imediat după laminarea propriu-zisă, la 800°C , proba este împinsă de cilindrii de laminare în cuva de răcire, unde se produce călirea în apă.

Probele laminare la cald și călite au avut dimensiunile finale de 0,5 x 4 x 50 mm și masa de 0,9 g.

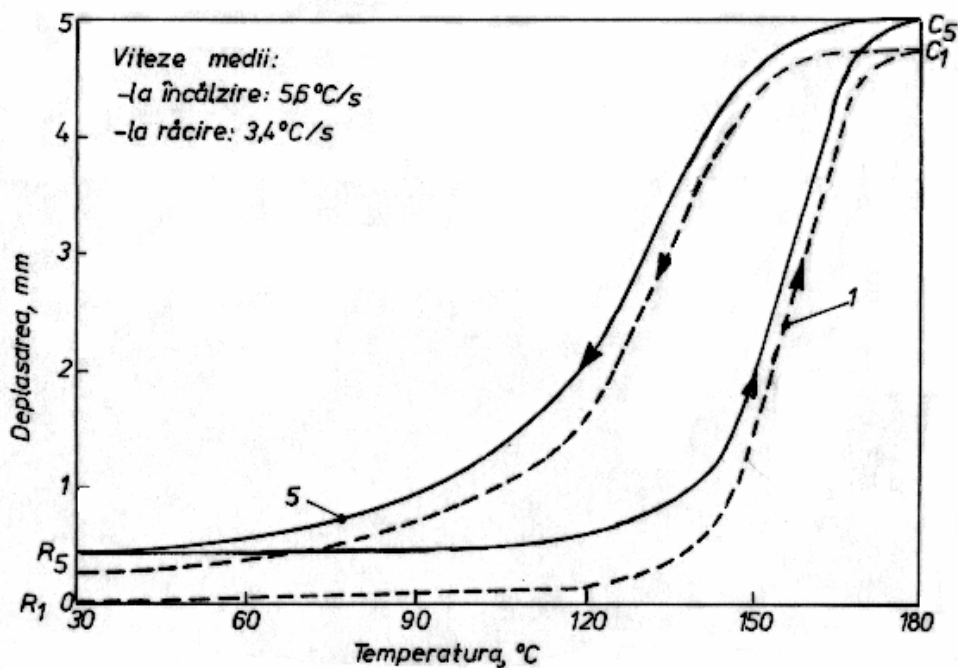


Fig.2.92

Evoluția deflectogramelor, de la primul la cel de-al cincilea ciclu, până la obținerea EMFDS, la încovoierea unei lamele de 0,9 g, din AMF pe bază de Cu-Zn-Al, sub efectul unei sarcini de 300 g, aplicată la capătul liber [188]

Se constată că atât forma rece cât și cea caldă (R_5 respectiv C_5), obținute în ciclul 5 căruia îi corespunde bucla închisă trasată cu linie continuă, sunt deplasate față de formele corespunzătoare primului ciclu, cu cca. 0,44 și respectiv 0,29 mm [188].

Pentru obținerea EMFDS este necesară aplicarea unui tratament termomecanic special, numit „educare”, ce constă din parcurgerea repetată a unui traseu în spațiul tensiune-deformație-temperatură. Se pot utiliza mai multe proceduri de educare cum ar fi [189]: 1-educare prin supradeformare în stare martensitică; 2-educare prin cicluri de memoria formei; 3-educare prin efect pseudoelastic [88]; 4- educare prin ciclare combinată EMF/PSE; 5- educare cu intervenția difuziei atomice [20] sau 6- educare sub tensiune constantă, ca în exemplul prezentat în Fig.2.92. Educarea sub tensiune constantă se poate face prin mai multe variante de aplicare a sarcinii [190]: 1-numai la răcire; 2-numai la încălzire sau 3-pe întreg ciclul termic.

2.3.2.4 Efectul de memorie a formei complet rotunde

Efectul de memorie a formei complet rotunde (EMFCR) este asemănător EMFDS dar nu apare decât la AMF Ni-Ti care conțin peste 50,5 % at., Ni. Memoria formei complet rotunde presupune intervenția difuziei atomice deoarece aliajului i se imprimă o formă rotundă, în stare martensitică, după care este îmbătrânit în stare austenitică, fără a i se permite recuperarea formei calde. Tratamentul termic tipic, cu revenire reținută durează până la 50 de ore. La răcirea până în domeniul martensitic, după îndepărtarea constrângerii aplicate și eliberarea materialului, se costată curbarea în sens exact opus, astfel încât straturile exterioare, care erau comprimate, devin alungite și vice-versa. La ciclarea termică ulterioară între domeniile martensitic și austenitic materialul își modifică spontan forma între cele două moduri opuse de curbare [189].

Un exemplu de obținere a EMFCR, cazul unei lamele din AMF $Ni_{51}Ti_{49}$, este prezentat în Fig.2.93.

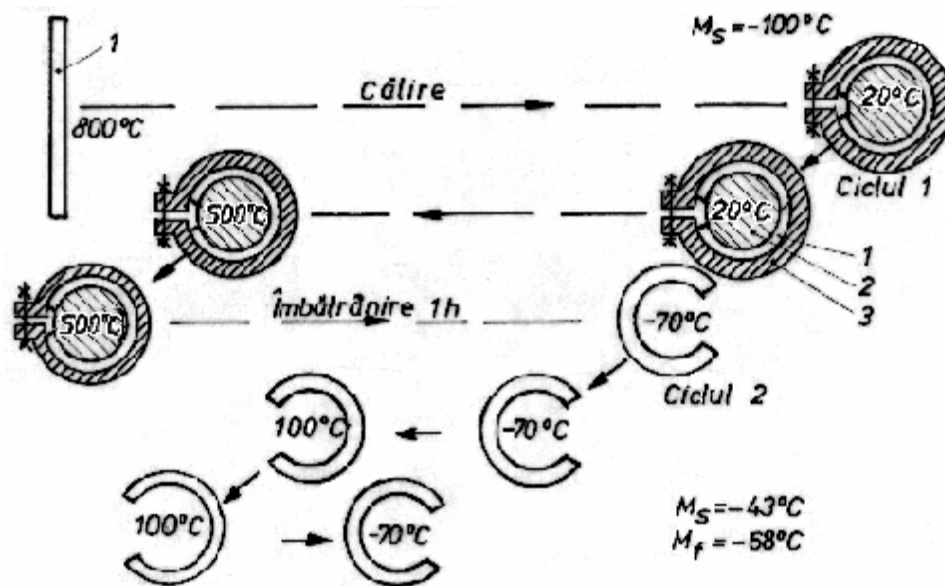


Fig.2.93

Ilustrare schematică e modului de obținere a efectului de memorie a formei complet rotunde (all round shape memory effect) la o lamelă din aliaj $Ni_{51}Ti_{49}$: 1-probă; 2-cilindru din oțel inoxidabil; 3-sistem tubular de fixare, din oțel inoxidabil [20]

La început, proba (1) este pusă în soluție la $800^{\circ}C$ și călită până la temperatura ambiantă, când este încă în stare austenitică deoarece are punctul critic $M_s = -100^{\circ}C$. Apoi proba este curbată în jurul unui cilindru (2)

și imobilizată în această poziție cu ajutorul unui sistem tubular de fixare (3). La începutul primului ciclu termic, întreg ansamblul este încălzit până la 500°C, unde este menținut timp de o oră. În ciclul 2 ansamblul este răcit până la -70°C unde proba este eliberată și se constată curbarea ei în sens opus. La încălzirea până la 100°C, proba se curbează din nou în sensul inițial. Reluarea răcirii, până la -70°C, indică redobândirea formei reci, deci în timpul ciclării termice proba își va modifica succesiv forma între cele 2 moduri opuse de curbare [20].

2.3.2.5 Mecanismul memoriei termice

Memoria termică este legată de modificarea formei în urma variației temperaturii sau de „memorarea” temperaturii de întrerupere a ciclului termic precedent. Deoarece memoria termică include EMF, EMAT, EMFDS și EMFCR, în continuare se vor prezenta mecanismele fiecăruia dintre aceste patru efecte.

A. Mecanismul EMF, care este cel mai important fenomen de memoria formei, va fi prezentat la nivel macro și microscopic.

Redobândirea formei calde (ε_a) prin încălzire, poate fi explicată, *din punct de vedere macroscopic*, prin modificarea rigidității AMF, după cum s-a ilustrat în **Fig.2.94**.

La început, materialul a fost încărcat în domeniul martensitic ($T_1 < A_s'$) până la tensiunea σ , de-a lungul curbei OAB. Analizând alura acestei curbe și poziția punctului B, se poate considera că acesta se află în domeniul elastic al MIT. Deci materialul aflat în stare martensitică a fost alungit până la ε_m , sub efectul unei tensiuni σ . Odată cu încălzirea de la T_1 la T_2 , pe traiectoria BDE aflată la tensiunea $\sigma = ct.$, se produce transformarea martensitică inversă (reversia martensitei) materialul ajungând în stare complet austenitică. ($T_2 > A_f'$). Austenita fiind mult mai rigidă decât martensita, se deformează numai cu ε_a , sub efectul tensiunii σ . În concluzie, materialul se scurtează de la ε_m la ε_a , diferența dintre cele două alungiri fiind tocmai valoarea EMF. Fiind vorba despre o deplasare cu învingerea tensiunii σ , exemplul prezentat în Fig.2.94 este un EMF generator de lucru mecanic.

Deci *originea macroscopică a EMF* este rigiditatea superioară a austenitei.

Pentru a descrie *originea microscopică a EMF*, trebuie să se pornească de la caracterul auto-acomodant al martensitei termoelastice. În urma răcirii unui AMF până la temperaturi situate sub M_f , în material se

formează mai multe domenii martensitice, cu plane habitale diferite (dar echivalente din punct de vedere cristalografic) care se numesc *variante*.

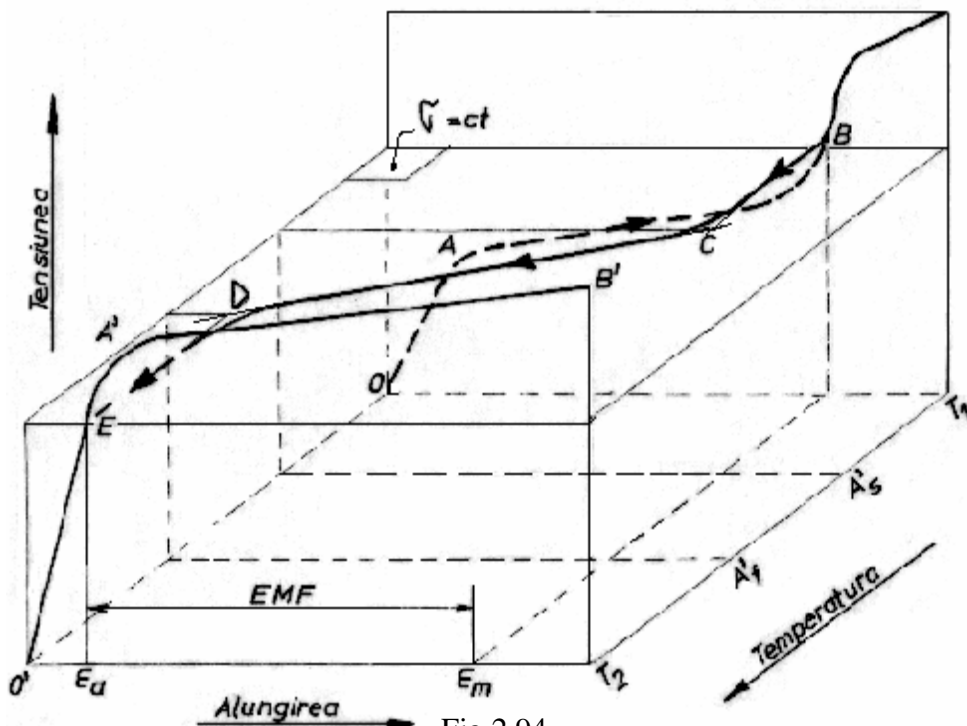


Fig.2.94

Evidențierea originii macroscopice a EMF, prin intermediul diferenței de rigiditate dintre martensită și austenită

După cum s-a arătat în Fig.2.82, variantele sunt dispuse câte 4, formând astfel un grup auto-acomodat [20]. Întreaga transformare poate fi prezentată drept formarea secvențială de grupuri autoacomodate de variante de plăci de martensită, cu dimensiuni descrescătoare. S-a arătat că atât la martensitele 2H [65] cât și la cele 9(18)R [58], numărul maxim al variantelor de plăci de martensită este de 24. Deoarece perechile de variante de plăci de martensită trebuie să se încadreze în volumul oferit de matricea austenitică, ele se dispun simetric, două câte două, acomodându-se prin maclare. Mecanismul EMF la nivel microscopic este schițat în Fig. 2.95.

În figură, variantele de martensită acomodată prin maclare s-au notat cu M^+ și M^- . La aplicarea unei tensiuni mecanice, cresc numai variantele M^+ care sunt cel mai favorabil orientate în raport cu axa tensiunii aplicate. Din punct de vedere microscopic, se poate considera că există o infinitate de forme reci dar numai o singură formă caldă, spre care tinde aliajul în timpul

producerii transformării martensitice inverse (reversia martensitei), atunci când rețeaua cristalină revine la forma inițială.

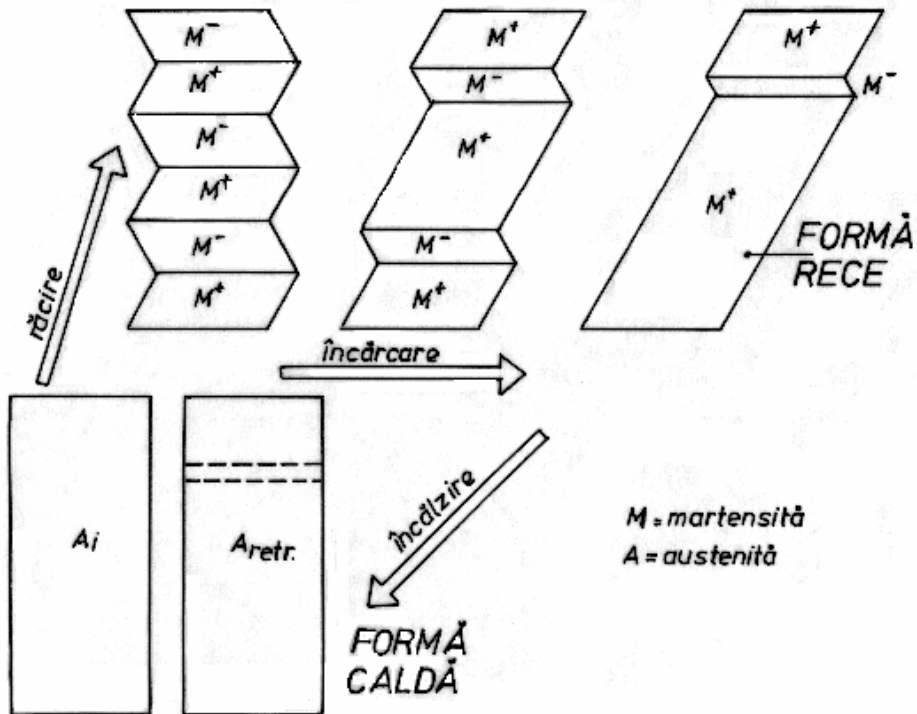


Fig.2.95

Evidențierea originii microscopice a EMF, prin schimbarea morfologiei fazelor, în cadrul unui ciclu răcire-deformare-încălzire [20]

În timpul reversiei, „contractarea” plăcilor de martensită se produce în ordine exact inversă creșterii lor, astfel încât ultima placă formată la sfârșitul răcirii este prima care se transformă în austenită la începutul încălzirii.

După încălzire, se obține austenita retransformată ($A_{retr.}$) care este identică cristalografic cu austenita inițială (A_i). Diferența dintre aceste două tipuri de austenită este că cea retransformată păstrează urme ale limitelor de macle de acomodare ale variantelor de martensită.

Deci din punct de vedere microscopic, originea EMF este gradul mai scăzut de simetrie al martensitei în raport cu austenita. Redobândirea formei calde nu va mai fi completă atunci când intervine alunecarea, ca mod de deformare plastică, la imprimarea forme reci. Pentru recuperarea integrală a forme calde, trebuie asigurată „reversibilitatea cristalografică” a transformării, ceea ce implică redobândirea atât a structurii cristaline cât și a

orientării cristalografice [20, 26]. În plus, matricea austenitică trebuie să fie menținută în domeniul elastic.

Rolul energiei elastice este analizat în continuare din punct de vedere termodinamic. Forța motrice a transformării martensitice termoelastice este [191]:

- pentru transformarea directă:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta H_c^{A \rightarrow M} - T \Delta S_c^{A \rightarrow M} + \Delta E_e^{A \rightarrow M} + \Delta E_{\text{irev}}^{A \rightarrow M} \quad (2.20)$$

- pentru transformarea inversă:

$$\Delta G^{M \rightarrow A} = \Delta H_c^{M \rightarrow A} - T \Delta S_c^{M \rightarrow A} + \Delta E_e^{M \rightarrow A} + \Delta E_{\text{irev}}^{M \rightarrow A} \quad (2.21)$$

în care: $\Delta H_c^{A \rightarrow M}$ și $\Delta H_c^{M \rightarrow A}$ sunt variațiile critice de entalpie; $\Delta S_c^{A \rightarrow M}$ și $\Delta S_c^{M \rightarrow A}$ sunt variațiile critice de entropie; $\Delta E_e^{A \rightarrow M}$ și $\Delta E_e^{M \rightarrow A}$ sunt variațiile energiei elastice din matricea austenitică sau martensitică iar $\Delta E_{\text{irev}}^{A \rightarrow M}$ și $\Delta E_{\text{irev}}^{M \rightarrow A}$ sunt variațiile ireversibile de energie, la transformarea martensitică directă (A→M) respectiv inversă (M→A).

Dintre termenii chimic, elastic și ireversibil ai energiei libere, ΔE_e are cea mai mare importanță asupra reversibilității transformării. Măsurătorile emisiei acustice au evidențiat faptul că activitatea acustică este mult mai intensă în timpul transformării martensitice inverse decât în timpul celei directe. Acest lucru se datorează eliberării, la încălzire, a energiei elastice de deformare, acumulată la răcire, în timpul transformării directe [192]. Pentru ca austenita să se deformeze elastic în timpul transformării martensitice directe, este necesar ca austenita să fie mai rigidă decât martensita. Așadar *condiția esențială de producere a EMF este rigiditatea superioară a austenitei, în raport cu martensita.*

În aceste condiții s-au căutat modalități de exprimare a energiei elastice înmagazinată în timpul transformării martensitice directe ($\Delta E_e^{A \rightarrow M}$). Considerând că, într-un aliaj de volum V, s-au format n variante de plăci de martensită de tip I care ocupă fracțiunea de volum $f_I = V_I/V$ și m variante de tip II care ocupă fracțiunea de volum $f_{II} = V_{II}/V$, energia elastică înmagazinată este [191]:

$$\begin{aligned} \Delta E_e^{A \rightarrow M} = & \tau_{\text{ext}}(\gamma_0 - \gamma_p^F)(f_{II} - f_I) + (\gamma_0 - \gamma_p^F)^2 [H_{\text{auto}}(f_I + f_{II}) + \\ & + H^{11} \alpha_I f_I^2 + H^{22} \alpha_{II} f_{II}^2 - 2H^{12} \alpha_I \alpha_{II} f_I f_{II}] \end{aligned} \quad (2.22)$$

în care:

τ_{ext} – tensiunea externă aplicată; γ_0 – forfecarea totală de transformare; γ_p^F – componenta plastică a forfecării; H_{auto} – constantă de autoacomodare a

tensiunii; $H^{11} = \sum_{i=1}^{n(n-1)/2} M_{(i)}^{11}$ - coeficientul total al energiei de interacțiune între variantele I-I; $H^{22} = \sum_{i=1}^{m(m-1)/2} M_{(i)}^{22}$ - coeficientul total al energiei de interacțiune între variantele II-II; $H^{12} = \sum_{i=1}^{nm/2} M_{(i)}^{12}$ - același coeficient pentru perechile I-II; $\alpha_{I, II, I II}$ - constante.

Cu $M_{(i)}^{11}$, ($i = 1, \dots, n(n-1)/2$); $M_{(i)}^{22}$, ($i = 1, \dots, m(m-1)/2$) și $M_{(i)}^{12}$, ($i = 1, \dots, nm$) s-au notat matricele de interacțiune dintre aceleași perechi de variante de mai sus. Matricele de interacțiune au semnificațiile unor tensori ai tensiunilor. Reprezentând grafic influența tensiunii aplicate, τ_{ext} , asupra variației energiei elastice pe unitatea de volum în funcție de fracțiunea relativă de variantă I transformată (f_I/f_I+f_{II}), pentru un total de 50 % de fracțiune de fază transformată, se obține **Fig.2.96**.

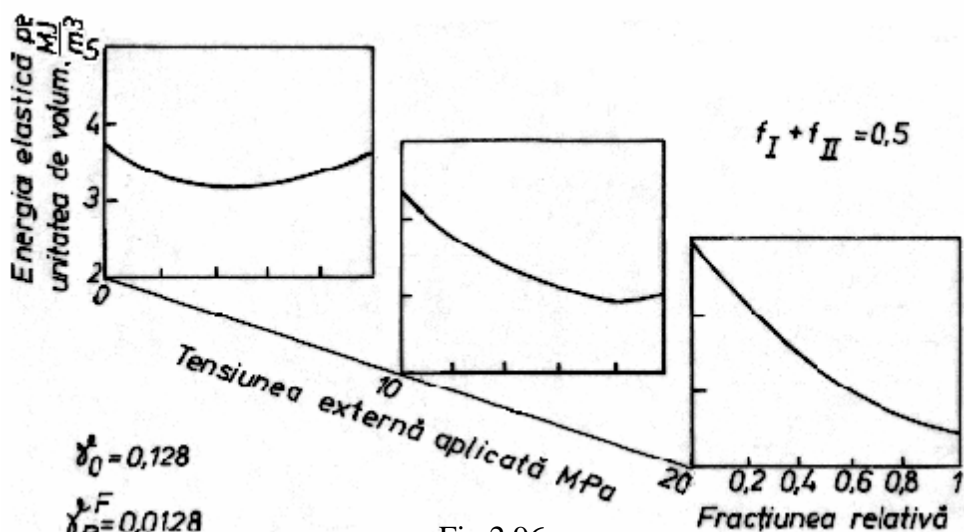


Fig.2.96

Influența tensiunii externe aplicate, asupra variației energiei elastice în funcție de fracțiunea relativă de variantă I, $f_I/(f_I+f_{II})$, pentru un volum transformat de 50% [191]

Se constată că, în absența tensiunii aplicate, energia elastică atinge un minim la $f_I/f_I+f_{II}=0,5$. Valoarea fracțiunii relative corespunzătoare minimului crește odată cu tensiunea externă aplicată și peste a anumită valoare critică, toate variantele devin complet aliniate (paralele) deoarece $f_I/f_I+f_{II}=1$ [191].

Revenind la ecuațiile (2.20) și (2.21), ultimul termen al forței motrice a transformării, ΔE_{irev} , reprezintă pierderile de energie cauzate atât de frecarea internă ce însoțește deplasarea interfeței A/M cât și de intervenția alunecării. Pe lângă termenii cuprinși în cele două ecuații, s-a

constatat că și microstructura influențează termodinamica transformării martensitice termoelastice [193].

B. Mecanismul EMAT pornește de la faptul că întreruperea la T_A ($A_s < T_A < A_f$) a transformării martensitice inverse, din timpul încălzirii, împarte cantitatea totală de variante de plăci de martensită, care se obțin la sfârșitul răcirii ulterioare, în două „populații”: 1-populația primară (reprezentată de martensita care nu a apucat să se transforme în austenită din cauza întreruperii) și 2-populația secundară care s-a obținut după răcirea austenitei retransformate. Cele două populații diferă din punct de vedere al energiei elastice de deformație, înmagazinată în austenită. Influența câmpului de deformație constă din „grăbirea” transformării inverse a populației secundare care se produce la temperaturi mai scăzute, după cum arată Fig.2.97.

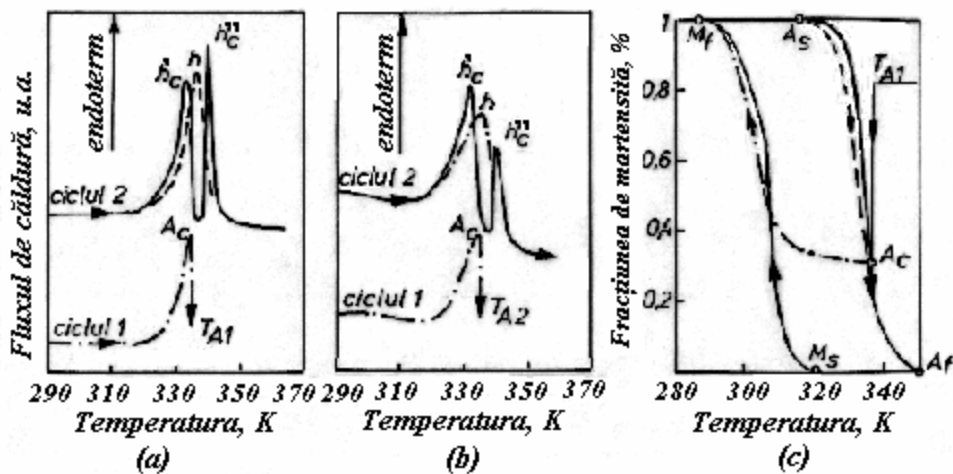


Fig.2.97

Deplasarea spre temperaturi mai scăzute a transformării martensitice inverse a populației secundare de martensită, din AMF Ni₅₀Ti₅₀: (a) termograme DSC ilustrând efectul arestului termic la $T_{A1} = 337,1$ K în primul ciclu; (b) termograme DSC ilustrând efectul arestului termic la $T_{A2} = 335,6$ K în primul ciclu; (c) influența arestului termic la $T_{A1} = 337,1$ K asupra variației fracțiunii de martensită în raport cu temperatura [187]

Termogramele din Fig.2.97(a) și (b) arată efectul arestului termic la $T_{A1} = 337,1$ K și respectiv $T_{A2} = 335,1$ K, în primul ciclu (cu linie-punct) asupra transformării martensitice inverse din cel de-al doilea ciclu (cu linie continuă). Picul h' , corespunzător transformării martensitice inverse a populației secundare de martensită este, în mod evident, situat la temperaturi mai scăzute decât picul h , corespunzător transformării inverse fără arest

termic (cu linie întreruptă). Această „grăbire” a transformării martensitice inverse, suferită de populația secundară este o consecință a surplusului de energie de deformare care este înmagazinată în austenită, la formarea populației respective. Se consideră că fiecare grup de plăci de martensită, care se formează în mod succesiv, are de învins o energie de deformare elastică a matricei austenitice mai mare decât grupul precedent. Pe aceste considerente, densitatea energiei de deformare elastică din austenită (E) este dependentă de fracțiunea de martensită transformată, f_m , conform relației:

$$E = E_{\text{tot}} \frac{100 - G_{\text{aut}}}{100} \frac{f_m}{1 - f_m} \quad (2.23)$$

în care E_{tot} – energia elastică înmagazinată în austenită la formarea grupurilor preferențiale de plăci de martensită, G_{aut} – gradul de autoacomodare a grupului de plăci de martensită. În conformitate cu Fig.2.11, grupurile de plăci de martensită au 4 variante la AMF Cu-Zn-Al și 3 variante la Ni-Ti. Gradul de autoacomodare este de 98 % la Cu-Zn-Al și de 70 % la Ni-Ti. Cu aceste valori introduse în relația (2.23) se poate trasa grafic dependența densității energiei de deformare elastică din austenită de fracțiunea de martensită din timpul transformării (f_m) și de fracțiunea de martensită la care se s-a produs întreruperea, conform Fig.2.98.

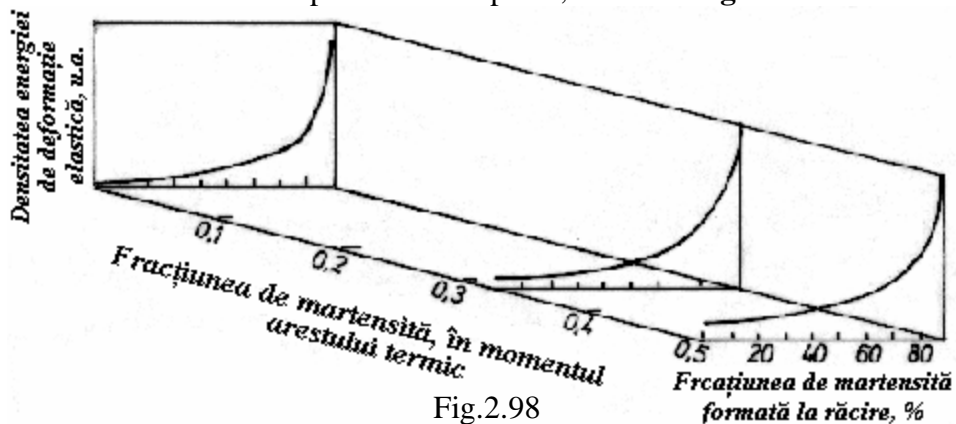


Fig.2.98

Variația densității energiei de deformare elastică din austenită, în funcție de fracțiunea de martensită formată la răcire și de fracțiunea de martensită existentă în momentul arestului termic, la AMF Ni₅₀Ti₅₀ [187]

Se observă că, odată cu creșterea fracțiunii de martensită formată la răcire se produce și creșterea densității energiei de deformare elastică din austenită, atât în cadrul fiecărui ciclu termic cât și în cadrul arestului termic. Pe de altă parte, se știe că înmagazinarea energiei elastice de deformare grăbește reversia martensitelor termoelastice, coborând temperatura de transformare [56]. Deci temperatura transformării martensitice inverse este

mai scăzută la populația secundară deoarece are înmagazinată mai multă energie elastică de deformație.

C. Mecanismul EMFDS se bazează pe cumulara rigidității superioare a austenitei (necesară pentru redobândirea spontană a formei calde prin încălzire, în cadrul EMF) cu prezența dislocațiilor orientate din austenită (care favorizează redobândirea formei reci, la scăderea temperaturii). EMFDS a fost mediatizat pentru prima dată a Simpozionul Internațional de Efecte și Aplicații cu Memoria Formei, desfășurat la Toronto, în 1975 [194]. Baza microstructurală a EMFDS a fost reprezentată schematic în **Fig.2.99**, în cazul unui AMF policristalin, cu morfologie tip diamant.

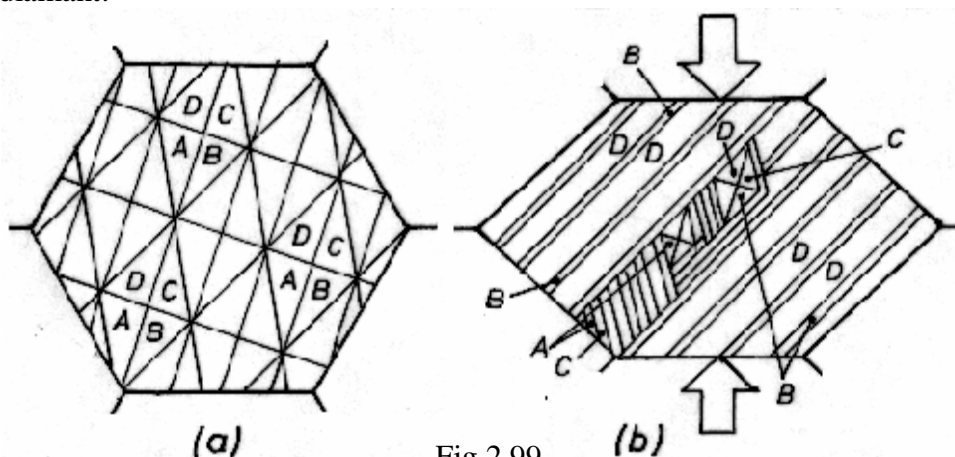


Fig.2.99

Reprezentare schematică a transformărilor microstructurale în cadrul EMDFS la un AMF policristalin cu morfologie tip diamant: (a) subdivizarea fostului grăunte austenitic în grupuri de 4 variante de plăci de martensită; (b) reorientarea sub tensiune a plăcilor de martensită care se transformă în variantele B și D, cele mai favorabil orientate [189]

Fig.2.99(a) prezintă modul în care este subdivizat grăuntele austenitic inițial, în grupuri autoacomodate de câte patru variante de plăci de martensită termoelastică. Fig.2.99(b) ilustrează modul în care se produce reorientarea plăcilor de martensită sub efectul unei tensiuni aplicate, σ . Ca și în Fig.2.82, variantele orientate în mod nefavorabil (în cazul de față A și C) sunt demaclate parțial, în timp ce variantele orientate favorabil (B și D) tind să se dezvolte pe întreg grăuntele cristalin. Se observă că varianta cea mai favorabil orientată este D, care ocupă cea mai mare suprafață. La încălzire se produce reversia martensitei care se transformă în austenită odată cu producerea EMF însă răcirea duce doar la obținerea microstructurii nedeformate din Fig.2.99(a), fără a fi însoțită de modificare de formă.

Pentru obținerea spontană a formei reci, după cum s-a arătat în capitolul 2.3.2.3, trebuie aplicat un tratament termomecanic de educare. În timpul educării, se produce reversia repetată a martensitei însoțită de deplasarea interfeței A/M dinspre austenită spre martensită. În deplasarea ei, interfața A/M captează și îngrămădește de-a lungul ei dislocațiile de compensare (care au rolul de a asigura coerența martensitei termoelastice cu austenita). În felul acesta se dezvoltă densități foarte mari de dislocații care, atunci când ating o valoare critică, se relaxează prin eliberarea unor așa-numite „dislocații emisar” orientate [103]. Deoarece relaxarea se produce în mod periodic, după un număr aleatoriu de cicluri, în austenită rămân „păduri de dislocații” orientate, dispuse la distanțe aproximativ egale și intercalate cu zonele dezordonate. Rolul acestor dislocații orientate, la formarea preferențială a martensitei la răcire, este ilustrat în **Fig.2.100**.

Ca și în Fig.2.95, Fig.2.100(a) arată că, în urma răcirii sub M_f , se pot forma mai multe variante de plăci de martensită. În cazul de față s-au luat în considerație doar variantele M^+ și M^- . Fig.2.100(b) ilustrează reorientarea celor două variante sub efectul tensiunii aplicate, la temperaturi sub M_f . Se observă că, sub efectul componente tangențiale a tensiunii (τ), se dezvoltă doar varianta cea mai favorabil orientată, M^+ , în timp ce M^- este demaclată parțial. Reorientarea cristalografică este însoțită de acumularea de dislocații orientate care se păstrează și în austenită, la $T > A_f$, Fig.2.100(c). La răcirea din cadrul celui de-al doilea ciclu termic are loc germinarea și creșterea preferențială a martensitei care păstrează orientarea dislocațiilor. Formarea structurii martensitice orientată preferențial, din Fig.2.100(d) este însoțită de redobândirea spontană a formei reci și stă la baza mecanismului EMFDS [195].

D. Mecanismul EMFCR bazează pe fenomenul de precipitare care se produce în timpul îmbătrânirii, cu revenire reținută în stare austenitică. Formula stoichiometrică a precipitatului format a fost identificată drept $Ti_{11}Ni_{14}$, ceea ce înseamnă aproximativ Ti_2Ni_3 , compoziția unuia dintre precipitatele menționate în secțiunea 2.2.2.3, ca fază rezultată în urma unei recoaceri la $600^{\circ}C$. Interacțiunea dintre precipitatele $Ti_{11}Ni_{14}$ și matricea austenitică este reprezentată schematic în **Fig.2.101**.

Atunci când iau naștere într-o probă austenitică deformată, precipitatele de $Ti_{11}Ni_{14}$, care sunt coerente cu matricea, au o asemenea orientare încât prin apariția lor contribuie la reducerea tensiunilor interne din austenită. Cu alte cuvinte, precipitarea este însoțită de generarea unei tensiuni interne care se opune tensiunii externe, aplicată materialului. În exemplul ilustrat în Fig.2.101, s-a considerat o tensiune externă, aplicată, de

întindere (σ_{ext}). Se observă că tensiunea internă (σ_{int}), creată prin formarea precipitatului, este tot de întindere dar este dispusă perpendicular pe axa tensiunii externe, astfel încât efectul ei constă din scurtarea materialului.

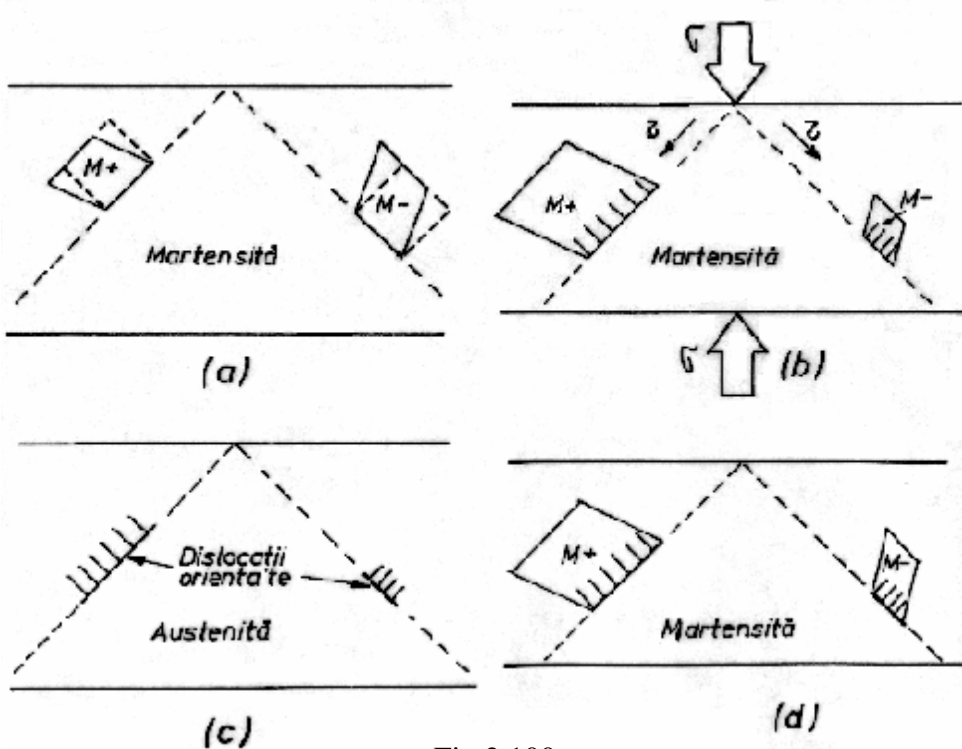


Fig.2.100

Ilustrare schematică a mecanismului EMFDS: (a) formarea a 2 variante de plăci de martensită termoelastică, în urma răcirii până sub M_f ; (b) formarea martensitei induse prin tensiune, însoțită de creșterea variantei M+ și demarcarea parțială a variantei M-, odată cu obținerea formei reci, sub M_f ; (c) reversia martensitei în austenită, în care se păstrează dislocațiile orientate, concomitent cu redobândirea formei calde, în urma încălzirii peste A_f ; (d) germinarea preferențială a martensitei, la răcire, după cel de-al doilea ciclu, odată cu redobândirea formei reci, la răcire sub M_f [195]

La răcire, se formează acele variante de martensită care sunt favorizate de tensiunile interne de întindere (σ_{int}) dispuse pe o direcție perpendiculară pe axa deformației austenitei. Deci răcirea produce deformarea materialului martensitic în direcție exact opusă deformației din austenită. În felul acesta, deși nu are o valoare mai mare de cca. 2 %, EMFCR produce modificarea succesivă a curburii probelor subțiri din AMF Ti-Ni (cu peste 50,5 % at. Ni) atunci când sunt ciclitate termic între domeniul austenitic și martensitic [20].

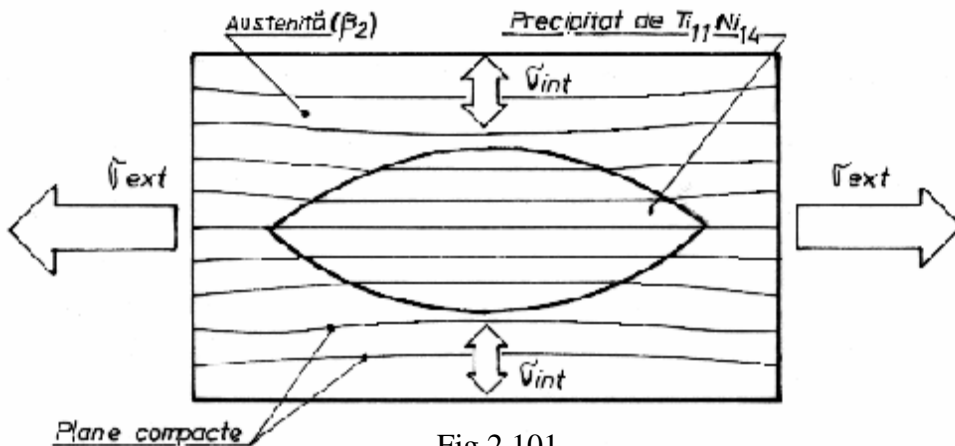


Fig.2.101

Ilustrare schematică a mecanismului EMFCR prin interacțiunea dintre precipitatele coerente de $Ti_{11}Ni_{14}$ și matricea austenitică de β_2 [20]

2.3.3 Originea efectului de amortizare vibrațiilor

Originea efectului de amortizare a vibrațiilor este una dintre caracteristicile AMF pseudoelastice, datorită atât reducerii treptate a modului de elasticitate la descărcare, cât și absorbirii energiei mecanice prin frecare internă. Pe o scară convențională a indicilor de amortizare, oțelul are un indice de 0,1; aluminiul un indice de 0,3; AMF Ni-45% at. Ti poate atinge indicele de 30 iar AMF pe bază de Mn-Cu pot atinge indicele maxim de 40 [129]. Aceste valori susțin afirmația că AMF au o capacitate de amortizare a vibrațiilor de până la 200 de ori mai mare decât materialele clasice. Capacitatea de amortizare mecanică este adesea identificată cu frecarea internă, definită drept efectul transformării ireversibile a energiei mecanice în energie termică, disipată. Pentru caracterizarea frecării interne (F) se utilizează un factor de calitate (Q) care este inversul frecării interne:

$$Q = 1/F \quad (2.24)$$

Frecarea internă este dependentă de mai mulți factori: 1-temperatură, 2-gradul de deformare, 3-starea materialului, 4-frecvența oscilațiilor amortizate. Dependența frecării interne de temperatură este schematizată în Fig.2.102.

În regiunea 1, materialul este în stare martensitică, fiind caracterizat printr-o frecare internă ridicată. În regiunea 2, materialul se află în stare de

tranziție deci martensita coexistă cu austenita. Capacitate de amortizare și frecarea internă sunt maxime.

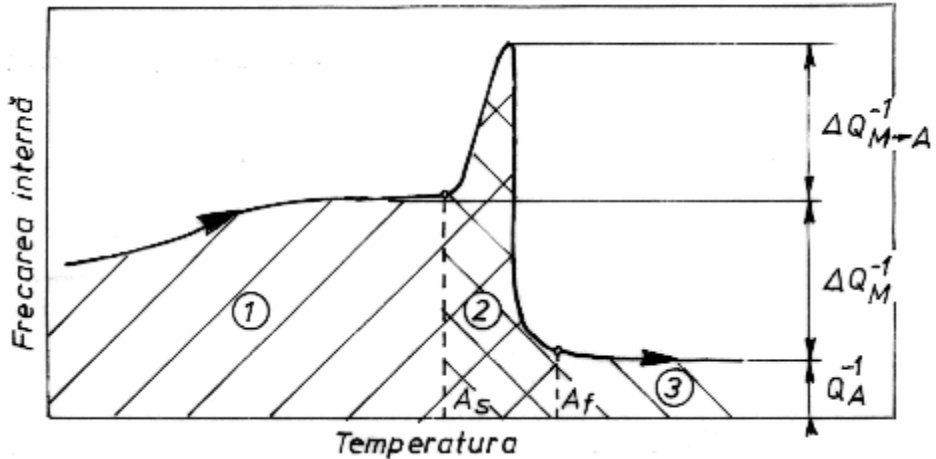


Fig.2.102

Diagramă schematică de variație a frecării interne cu temperatura la AMF [196]

În regiunea 3 materialul este în stare austenitică iar frecare internă Q_A este foarte scăzută [196].

Pentru a ilustra influența cumulată, a gradului de deformare și a stării materialului, asupra frecării interne, se prezintă Fig.2.103.

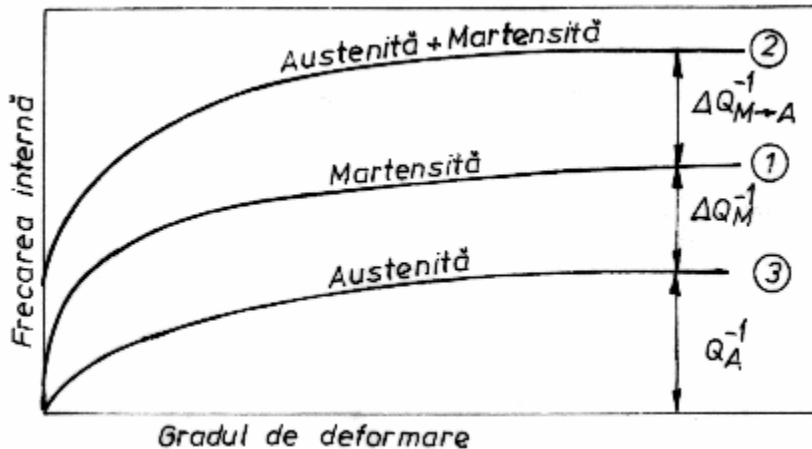


Fig.2.103

Influența gradului de deformare și a stării materialului asupra frecării interne la AMF [20]

Cele trei curbe, notate 1-3, corespund celor 3 zone din Fig.2.102. Diferența dintre frecarea internă a materialului austenitic și cea a

materialului martensitic a fost notată cu Q_M^{-1} . Spre deosebire de austenită, la care frecarea internă este de ordinul a 10^{-4} fiind cauzată de deplasarea reversibilă a dislocațiilor și a defectelor punctiforme, frecarea internă din martensită este de ordinul a $5 \cdot 10^{-3}$ fiind asociată cu deplasarea reversibilă a interfețelor dintre variantele de plăci de martensită. Așadar $Q_A^{-1} \approx 10^{-4}$ iar $Q_M^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-3}$. În zona de tranziție, 2, frecarea internă este cauzată de deplasarea reversibilă a interfeței A/M și atinge valori de ordinul a 10^{-2} . Deci $\Delta Q_{M \rightarrow A}^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ [20].

Influența celui de-al patrulea factor sus-menționat – *frecvența oscilațiilor* – asupra frecării interne este ilustrată în **Fig.2.104**.

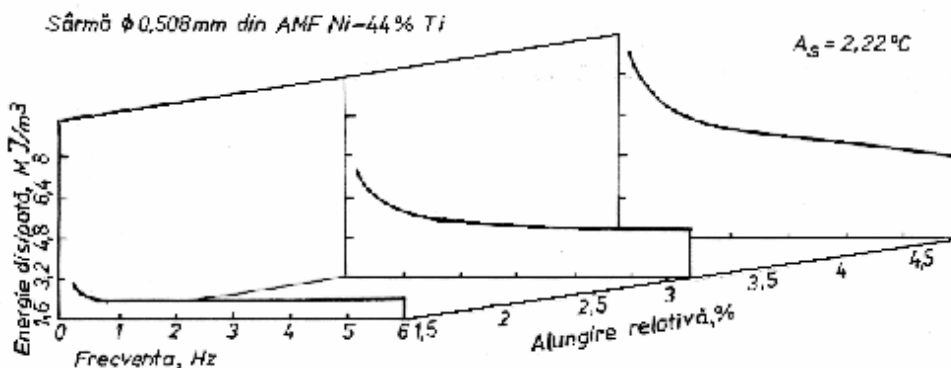


Fig.2.104

Ilustrare schematică a influenței frecvenței de deformare și deformației asupra energiei disipate (capacitatea de amortizare) [197]

Frecarea internă a fost exprimată prin intermediul energiei disipate pe unitatea de volum, în cadrul unui ciclu de încărcare-descărcare. Această energie specifică este determinată prin aria dintre curbele de încărcare și de descărcare ale unei bucle superelastice închise. Este evident că energia disipată (deci și frecarea internă) crește odată cu alungirea relativă, deoarece crește aria buclei. Cum aria buclelor scade odată cu creșterea frecvenței, această scădere este reflectată de Fig.2.104. Scăderea capacității de amortizare odată cu creșterea frecvenței de excitație a fost explicată prin introducerea unui modul complex de elasticitate pentru AMF:

$$E = E_{\text{rigid}} + i \cdot E_{\text{amort}} \quad (2.25)$$

În care E_{rigid} este modulul de înmagazinare a energiei, ceea ce este caracteristic materialelor rigide (deci va fi numit modul de rigiditate) iar E_{amort} este modulul de pierdere a energiei, ceea ce este caracteristic materialelor amortizabile (deci va fi numit modul de amortizare). În

conformitate cu scăderea frecării interne la creșterea frecvenței, s-a observat o scădere bruscă, de până la 50 % și a modulului de amortizare, la creșterea frecvenței de excitație până la cca. 6 Hz. Dincolo de această valoare nu s-au mai observat scăderi. Și modulul de rigiditate prezintă o scădere dar la creșterea amplitudinii nu a frecvenței [197].

2.4 Materiale nemetalice cu memoria formei

După cum s-a arătat la începutul capitolului 2, există și materiale ceramice, polimerice sau compozite cu memoria formei. Câteva exemple reprezentative sunt prezentate în continuare.

2.4.1 Materiale ceramice cu memoria formei

Pornind de la ideea că transformarea martensitică a fost observată și într-o serie de materiale ceramice –cum ar fi titanajii de stronțiu (SrTiO_3) și de bariu (BaTiO_3) sau bioxidul de zirconiu (ZrO_2) – s-au căutat modalități de evidențiere și fructificare a unor fenomene de memoria formei și pe această clasă de materiale.

Principala deosebire, față de transformarea martensitică termoelastică este forfecarea foarte redusă de la transformare, care este de ordinul a 10^{-5} , deci cu 2-3 ordine de mărime mai mică decât la AMF [62]. La materialele ceramice a fost dezvoltat un concept nou de „memoria formei”: transformările de fază induse termic sau prin tensiune fiind înlocuite prin variația deformării elastice produse de transformarea de fază indusă de câmpul electric. Deoarece aceste fenomene fac parte din efectele piezoelectric și electrostrictiv, materialele respective sunt considerate drept piezoelectrice și respectiv electrostrictive și nu drept materiale ceramice cu memoria formei, fiind prezentate în capitolele 3 și respectiv 4.

Primul material ceramic mediatizat, cu memoria formei, este bioxidul de zirconiu (ZrO_2) sau zirconia. Acesta poate exista sub forma a trei stări alotropice: cubic (*c*), tetragonal (*t*) și monoclinic (*m*). Transformarea tetragonal→monoclinic se produce începând de la 1150°C [198] și până la 880°C și este de tip martensitic, asemănătoare tranziției din aliajele metalice [20]. Deoarece această transformare este însoțită de o creștere de volum de cca. 3 %, producerea ei duce la fisurarea bioxidul de zirconiu pur. Pentru reducerea tendinței de fisurare se practică alierea cu oxizi stabilizatori (de exemplu Y_2O_3 sau CeO_2) care inhibă transformarea martensitică permițând aducerea fazei tetragonale până la T_{amb} .

În urma alierii cu *cantități relativ mari* de Y_2O_3 , cea care este adusă până la T_{amb} este faza cubică. La *cantități intermediare* (cca. 6 % mol. Y_2O_3) se obține ZrO_2 parțial stabilizat (PSZ – partially stabilized zirconia) care conține toate cele trei stări alotropice – cubic (*c*), tetragonal (*t*) și monoclinic (*m*). PSZ este tratat termic în domeniul bifazic, $t + c$, ceea ce duce la precipitarea unor particule fine de fază tetragonală. În timpul răcirii ulterioare până la T_{amb} , o parte dintre precipitatele tetragonale se transformă martensitic în faza *m*. Această inhibare a transformării martensitice a fost atribuită reacțiunii elastice a matricei cubice, care se opune creșterii de volum ce însoțește transformarea. Inhibarea este cu atât mai puternică cu cât precipitatele tetragonale sunt mai mici. Astfel de precipitate tetragonale, cu granulație sub 1 μm , se formează în urma alierii cu *cantități mici* de Y_2O_3 (cca. 3 % mol.). Din cauza gradului ridicat de inhibiție și a cantității mici de Y_2O_3 , se obțin numai policristale de bioxid de zirconiu tetragonal (TZP – tetragonal zirconia polycrystals). Atât PSZ cât și TZP se caracterizează prin reziliență mult mai ridicată decât majoritatea materialelor ceramice, datorită transformării martensitice ($t \rightarrow m$) ce acționează prin intermediul a 2 mecanisme durificatoare: microfisurare și transformare.

Durificarea prin microfisurare se bazează pe microfisurile produse de transformarea martensitică a unei cantități limitate de precipitate tetragonale. Aceste microfisuri acționează ca bariere în calea fisurilor mari ce se propagă prin material, descărcând o parte din tensiunea superficială a acestora, prin încovoiere și turtirea capetelor ascuțite [198].

Durificarea prin transformare are cea mai mare eficiență datorită frânării deplasării fisurilor prin intermediul tensiunii de comprimare ce însoțește transformarea martensitică. După cum s-a arătat, la răcire, o parte dintre particulele tetragonale se transformă martensitic, producând fisurarea materialului. Atunci când aceste fisuri, în timpul propagării prin material, întâlnesc alte particule tetragonale (care sunt în stare metastabilă) câmpul lor de tensiuni induce transformarea martensitică și în particulele respective. Creșterea de volum specific, corespunzătoare acestei transformări martensitice indusă prin tensiune, dă naștere unei tensiuni de comprimare în capătul fisurii care se propagă. În urma acestei interacțiuni, propagarea fisurii este încetinită sau chiar blocată.

Principalul avantaj al durificării prin transformare, în contrast cu durificarea prin microfisurare, constă din păstrarea rezistenței mecanice și modulului de elasticitate la valori acceptabile (aprox. 82 MPa și respectiv 172 GPa) în paralel cu asigurarea unei reziliențe ridicate (până la 25 $MPa \cdot m^{1/2}$).

La materialele ceramice pe bază de bioxid de zirconiu, care au granulații reduse (sub 10 μm) și sunt deformate cu viteze foarte mici (cca. 10^{-4}s^{-1}) la temperaturi mai mari decât jumătate din temperatura de topire, s-a observat apariția superelasticității. Astfel, la bioxidul de zirconiu tetragonal stabilizat cu ytriu, (Y-TZP, yttrium-stabilized tetragonal zirconia), s-au obținut grade de deformare de până la 78 % la comprimare și 160 % la tracțiune [199].

Bioxidul de zirconiu stabilizat cu ytriu este intens studiat atât ca senzor de oxigen cât și ca element de ranforsare a materialelor compozite cu matrice ceramică.

Rezultate și mai spectaculoase, legate de fenomenele de memoria formei, s-au obținut prin stabilizarea bioxidului de zirconiu cu bioxid de ceriu. Pe TZP stabilizat cu CeO_2 (Ce-TZP) s-au putut pune în evidență atât memoria termică cât și cea mecanică. Un exemplu de evidențiere a EMF la Ce-TZP este prezentat în Fig.2.105.

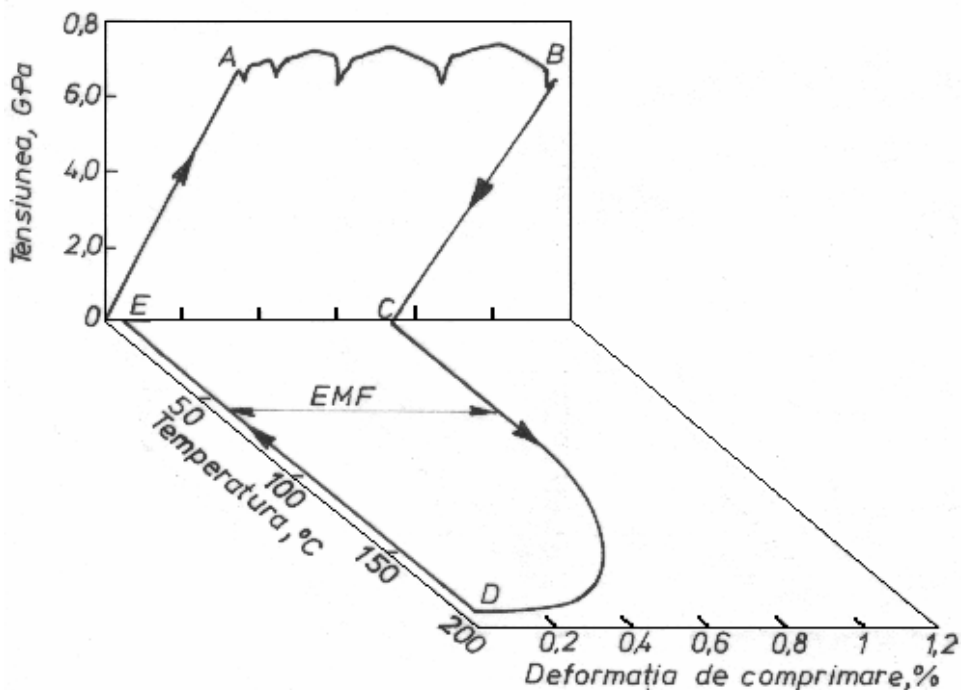


Fig.2.105

Evidențierea EMF la Ce-TZP policristalin, supus la comprimare uniaxială la temperatura ambiantă [200]

Probele policristaline au fost comprimate la T_{amb} până la 0,7 GPa, unde s-au obținut un palier al tensiunii, AB, cu o curgere aparentă de cca.

0,8 % și cu serații specifice fenomenelor de maclare ca, de exemplu, în Fig.2.80(a). După descărcarea, BC, a rezultat o comprimare permanentă de cca. 0,7 %. În timpul încălzirii ulterioare, CD, între 60 și 186⁰C s-a produs recuperarea lungimii inițiale printr-un EMF cu o proporție de 95 % [200].

Principalele avantaje ale materialelor ceramice cu memoria formei sunt: (i) viteză de reacție de ordinul ms; (ii) control ușor al formei prin intermediul curentului electric, fără generare de căldură; (iii) consum energetic redus, de ordinul W și (iv) compactitate ridicată.

Transformarea de tip martensitic din titațoni, indusă prin câmp electric, este de tip paraelectric-feroelectric sau feroelectric-antiferoelectric și va fi prezentată în capitolul 4.

2.4.2 Polimeri cu memoria formei

În secțiunile următoare sunt prezentate sintetic câteva tipuri de polimeri care au capacitatea de-a-și redobândi o anumită formă, prin încălzire. În această categorie au fost incluși polimerii termoplastici și elastomerii cu memoria formei, polimerii cu rețele interpenetrante și polimerii ionici.

2.4.2.1 Polimeri termoplastici și elastomeri cu memoria formei

În mod normal, atunci când sunt solicitați în intervalul termic localizat sub temperatura de curgere și peste temperatura de vitrifiere (T_a – numită și temperatură de amorfizare) polimerii termoplastici și elastomerii prezintă un „comportament tip cauciuc”. Rezultă că aceste materiale nu pot fi deformatate în mod permanent, fără a fi încălzite sau deteriorate (fisurate) într-o anumită măsură. Prin urmare cea mai importantă problemă, la obținerea polimerilor termoplastici și a elastomerilor cu memoria formei este imprimarea formei reci.

Metoda cea mai răspândită de imprimare a formei reci constă din răcirea în stare deformată, până sub T_a . În felul acesta polimerul este „înghețat” în starea amorfă, caracterizată printr-o formă rece alungită. Ca și la AMF, deși nu este cristalin, polimerul cărui i s-a imprimat o formă caldă înmagazinează o anumită cantitate de energie de deformare, care va favoriza redobândirea formei calde, imediat ce mobilitatea moleculelor va permite aceste lucru (odată cu încălzirea peste T_a). În timpul încălzirii, lanțurile macromoleculare interacționează prin formarea de microcristale sau prin modificarea gradului de amorfizare.

Așadar forma rece este amorfă (deci rigidă) iar cea caldă este semicristalină (deci elastică) și aceasta este deosebirea majoră dintre polimerii cu memoria formei și AMF (unde forma caldă este mai rigidă). Aceste materiale se bucură de avantajele polimerilor (densitate redusă, fiabilitate, preț scăzut) și au T_a în vecinătatea temperaturii ambiante.

În cadrul **polimerilor termoplastici cu memoria formei** se numără polimerii termocontractabili, folosiți cu precădere la obținerea mantalelor de la conductorii electrici „grei” și în general la orice izolare electrică eficace și operativă. Un exemplu de polimer termocontractabil este *poliolefina* bombardată cu electroni de mare energie. În urma acestui tratament, poliolefina – în mod normal un polimer termoplastic – nu se mai înmoaie la încălzire. La aplicarea unei încălziri, cu o lampă de benzină sau cu o suflantă de aer cald, (până la 120°C , în cazul poliolefinei) polimerii termocontractabili se strâng asigurând astfel, de exemplu, izolarea unui mănunchi de conductori electrici sau cuplarea a două capete de conducte pneuno-hidraulice. Printre polimerii termoplastici cu memoria formei se numără și poliizoprenul, copolimerul de butadien-stirenă, poliuretanul, polietilena, etc. *Poliizoprenul* are temperatura de curgere de 67°C și un grad de cristalinitate de 40 %. Forma rece este obținută după încălzire la 145°C , menținere 30 min și răcire la T_{amb} . Redobândirea formei calde are loc la încălzire peste 80°C . Poliizoprenul permite deformații de 400 %, dezvoltând tensiuni de recuperare de cca. 1-3 MPa. *Butadien-stirena* prezintă succesiunea de modificări microstructurale ilustrată în **Fog.2.106** [201].

Un exemplu de **elastomer cu memoria formei** este NORSOREX R căruia i se poate imprima o anumită formă, înmagazinând o cantitate apreciabilă de tensiuni interne, chiar la temperatura ambiantă. În momentul apariției acestei lucrări, elastomerii cu memoria formei nu aveau aplicații industriale mediatizate însă în Japonia ei erau deja folosiți pentru confecționarea jucăriilor-surpriză (gadget) [20]. Un alt exemplu îl oferă *polimerii cu structură de cauciuc celular* care au servit pentru evidențierea unei „memorii elastice hibernate” (hibernated elastic memory). Acest polimer a fost dezvoltat de Mitsubishi Heavy Industries și este conceput pe bază de poliuretan. Modulul de elasticitate al acestui material în stare vitroasă este de cca. 500 de ori mai mare decât cel din stare semicristalină (elastică).

2.4.2.2 Polimeri cu rețele interpenetrante

Prin copolimerizarea la 60°C , timp de 24 ore, a uracil acrilometilului ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{N}_2-\text{O}_2\text{H}_2$) cu o soluție de 10 % mol. acid acrilic

(CH₂-CH-COOH) și de 1 % metilen biacrilamidă (CH₂=CH-CONH-CH₂-NHCO-CH=CH₂), se obține poliuracilacriloiloximetil, sub formă de hidrogel.

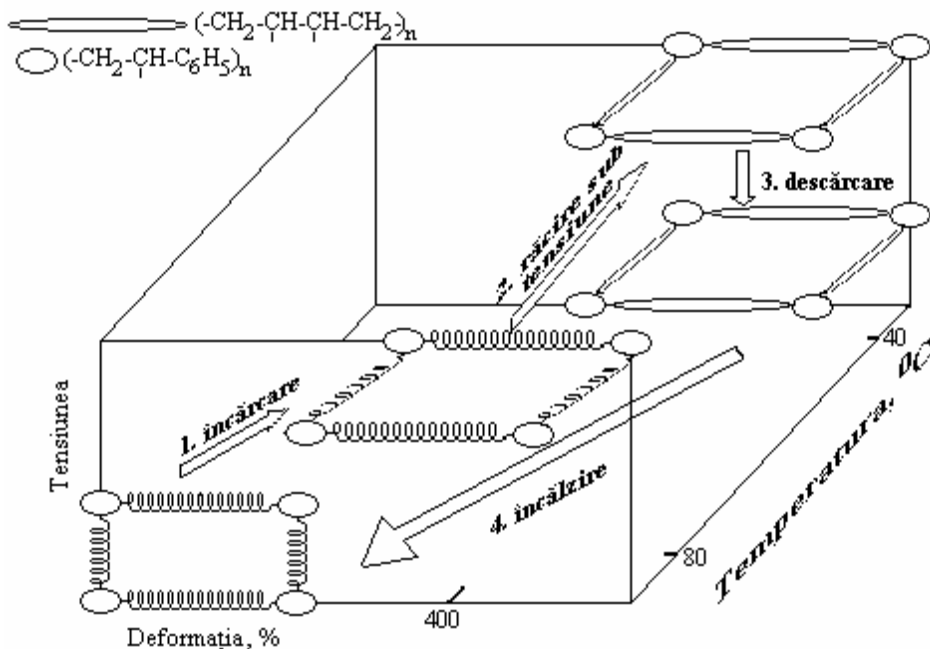
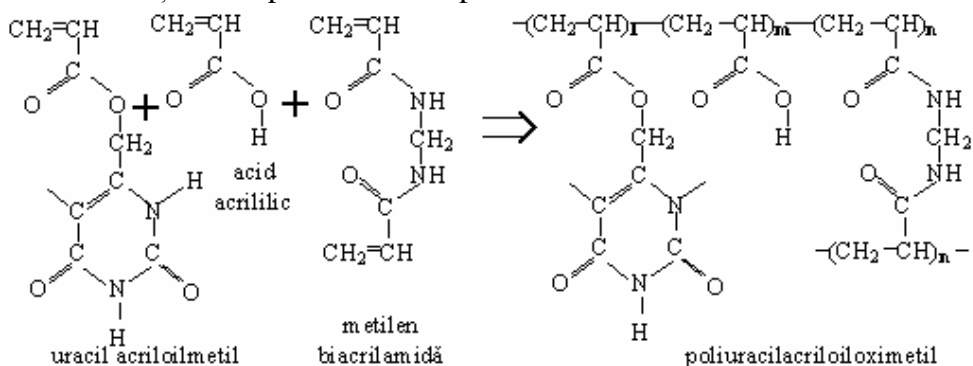


Fig.2.106

Ilustrare schematică a EMF la copolimerul de butadien-stirenă în cadrul unui ciclu de încărcare-răcire-descărcare-încălzire. Peste 80°C copolimerul conține agregate cristaline sau amorfe de polistiren, (-CH₂-CH-C₆H₅)_n, care asigură stabilitatea formei calde. La această temperatură copolimerul poate fi deformat (1) deoarece lanțurile răscuite de butadienă, (-CH₂-CH-CH-CH₂)_n, sunt flexibile. În urma răcirii (2) până sub 40°C, catenele de butadienă cristalizează fixând forma deformată (rece) a materialului care nu se mai modifică la descărcare (3). La încălzirea peste 80°C (4) microcristalele de butadienă se tocesc, forma rece devine instabilă și se produce EMF cu redobândirea formei calde, nealungită [201]

Reacția de copolimerizare a poliuracilacriloiloximetilului este:



Între pirimidinele (C_4N_2) din cadrul hidrogelului de poliuracilacrililoximetil se formează legături de hidrogen care determină moleculele să se împacheteze compact, cu inelele aromatice suprapuse [202], ceea ce contribuie la scăderea volumului specific și interpenetrarea rețelilor. Această dispunere, caracteristică temperaturilor sub $35^{\circ}C$, este ilustrată în **Fig.2.107(a)**.

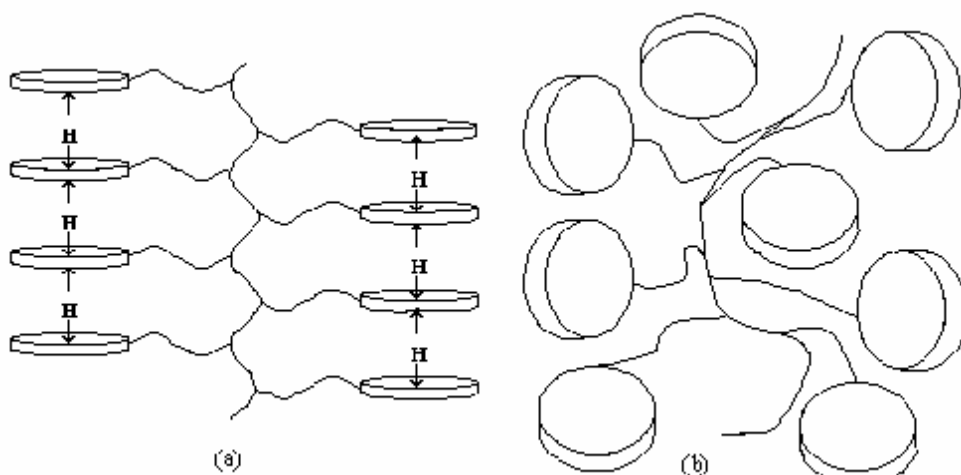


Fig.2.107

Ilustrare schematică a structurii hidrogelului de poliuracilacrililoximetil: (a) structură compactă sub $35^{\circ}C$, determinată de prezența legăturilor de hidrogen; (b) structură dilatată, la ruperea legăturilor de hidrogen peste $35^{\circ}C$ [16]

Dacă hidrogelul este încălzit peste $35^{\circ}C$, legăturile de hidrogen se rup și structura devine dezordonată, ca în Fig.2.107(b). Variațiile volumului relativ al hidrogelului, odată cu temperatura, sunt ilustrate în **Fig.2.108**.

Fig.2.108(a) ilustrează umflarea rapidă a hidrogelului la $35^{\circ}C$. Se observă că creșterea de volum este de cca. 13 ori. În plus, variația este reversibilă, hidrogelul strângându-se la loc, odată cu răcirea sub $35^{\circ}C$. Comportamentul reversibil de umflare-strângere este ilustrat în Fig.2.108(b), în cazul unei soluții de 10 % mol. în apă distilată. Temperatura a fost variată în trepte, între 35 și $40^{\circ}C$. Variația în timp, a creșterii relative de volum, a soluției de hidrogel, este într-o bună concordanță cu variația temperaturii: umflare la încălzire și strângere la răcire. În plus, se constată că menținerea constantă a temperaturii nu a produs variații semnificative ale volumului. Prin imersarea hidrogelului într-o soluție de ketoprofen dizolvat în metanol, s-a reușit încărcarea medicamentului în polimerul aflat în stare compactă. Temperatura de rupere a legăturilor de hidrogen (deci de umflare) poate fi controlată prin intermediul unei soluții-tampon de fosfat.

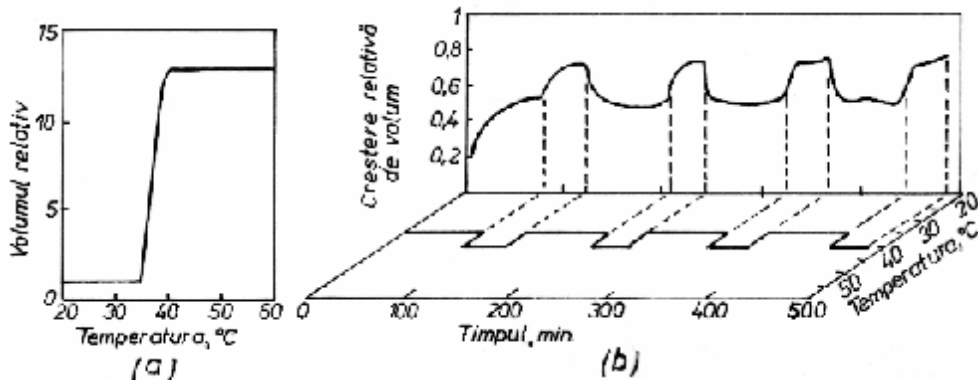


Fig.2.108

Variația volumului hidrogelului: (a) dependența de temperatură a volumului relativ; (b) influența variației temperaturii în trepte, între 35 și 40°C, asupra variației în timp a volumului relativ, pentru o soluție de 10 % hidrogel în apă distilată [16]

Reglând această temperatură cu puțin deasupra temperaturii normale a corpului, (la o valoare caracteristică stării febrile, când organismul luptă împotriva unei infecții), s-a obținut un sistem adaptiv de distribuire a medicamentelor deoarece odată cu umflarea hidrogelului, ketoprofenul a fost eliberat imediat în corpul bolnavului. Cum odată cu scăderea temperaturii (revenirea la starea normală) hidrogelul se strânge la loc, eliberarea medicamentului încetează. Așadar, prin utilizarea polimerilor adaptivi la temperatură, cu rețele interpenetrante, au fost create noi sisteme adaptive (inteligente) de distribuire a medicamentelor [10].

2.4.2.3 Polimeri ionici

Polimerii ionici (cu ioni de schimb), dacă sunt introduși în mediu umed, acționează ca și polielectroliți. Polielectroliții conțin, pe lanțurile lor principale, grupuri de ioni capabile să dezvolte câmpuri electrice cu intensități de până la 10^{10} V/m. La aplicarea unui câmp electric extern, acesta interacționează cu câmpul electric al polimerului, producând o deformare electromecanică. Un exemplu de polielectrolit este oferit de sistemul acid poli-acrilic-policlorură de vinil. Atunci când unei benzi din polielectrolit i se aplică un câmp electric transversal, perpendicular pe axa benzii, contracția și alungirea diferențiale, ale fibrelor din straturile superficiale ale materialului, pot produce încovoierea. Deformația poate fi amplificată dacă în spațiul interstițial al rețelei polielectrolitului se introduce un lichid care conține ioni. La îndepărtarea câmpului extern, polielectrolitul revine la forma inițială, deci deformația este reversibilă. În particular, atunci când se

introduc ioni metalici, se obțin materiale compozite polimer ionic-metal care sunt descrise pe scurt la sfârșitul secțiunii următoare [19].

2.4.3 Materiale compozite cu memoria formei

Cele mai larg răspândite materiale compozite cu memoria formei sunt obținute prin laminarea într-o matrice polimerică (în general elastomerică) a unor elemente actuatoare (lamelle, benzi, sârme educate) din AMF. La proiectarea acestor materiale sunt esențiale atât investigarea transformării (pre)martensitice cât și modelarea corectă a comportamentului materialului compozit în zona de interacțiune matrice-fibre. Modelarea micromecanică a materialelor compozite cu memoria formei pornește de la analogia cu materialele compozite convenționale, ranforsate cu fibre distribuite în mod întâmplător [203]. La deformarea fibrelor, în zonele adiacente interfeței cu matricea polimerică, aceasta din urmă este puternic solicitată, deformația fiind dependentă de mai mulți factori. Cei mai importanți factori sunt: volumul fibrelor, elasticitățile fibrelor și matricei, orientarea fibrelor și geometria împachetării. Fibrele din AMF (Ni-Ti, Cu-Zn-Al sau Cu-Al-Ni) contribuie la obținerea unor valori ridicate ale capacității specifice de amortizare a materialului compozit laminat care poate fi utilizat atât ca actuator cât și senzor [5]. Din acest motiv, cel mai important parametru al analizei micromecanice este volumul relativ, ocupat de fibre în cadrul materialului compozit.

Considerând că atât fibrele cât și matricea prezintă dependențe tensiune-deformație liniare și că nu se produc desprinderi pe interfața matrice-fibre, influența volumului fibrelor de AMF Ni-Ti asupra comportamentului *la tracțiune* al materialului compozit laminat este cea redată în **Fig.2.109**.

Se observă că, odată cu creșterea volumului fibrelor de la 30 la 60 %, rezistența compozitului crește dar crește și frecarea internă (proporțională cu suprafața dintre porțiunile de încărcare-descărcare ale curbilor de tracțiune) deoarece bucla de histerezis este din ce în ce mai lată. Pe de altă parte, coborârea temperaturii de încărcare-descărcare la tracțiune, de la 363 la 323 K, evidențiază intervenția transformării de fază R care este responsabilă pentru palierele mici și scurte observate la valori reduse ale tensiunii și deformației. Reducând alungirea maximă aplicată, de la 6 la 4 %, s-a putut constata păstrarea atât a formei cât și, mai important, a lățimii buclei de histerezis, ceea ce indică o creștere clară a frecării interne specifice, deoarece raportul dintre frecarea internă (proporțională cu

suprafața buclei de histerzis) și energia totală consumată la încărcare (proporțională cu suprafața de sub curba de încărcare) crește.

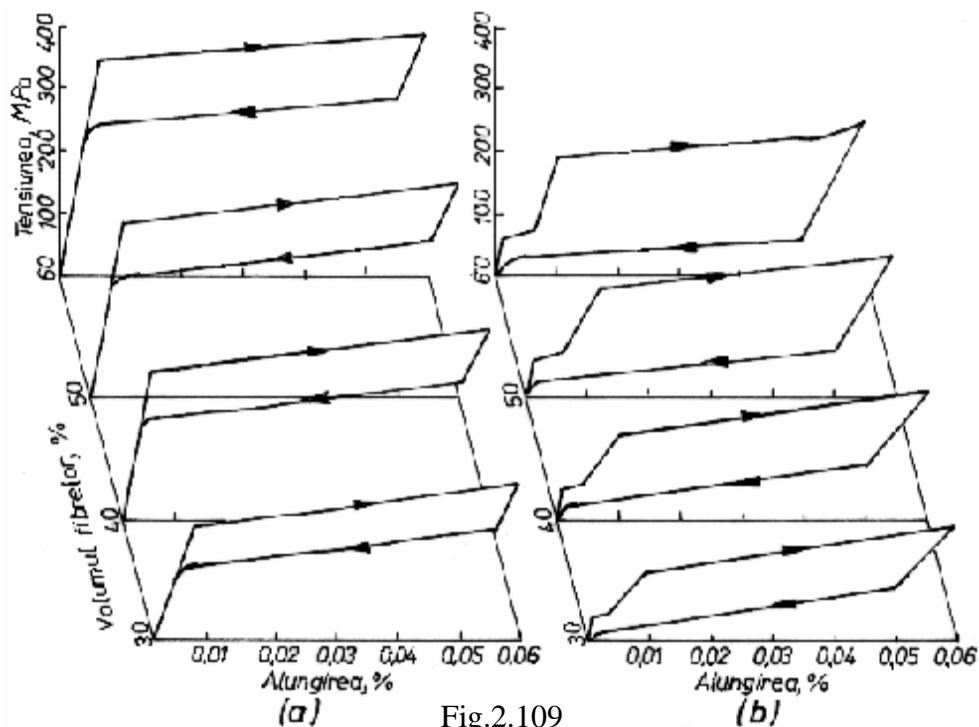


Fig.2.109

Influența volumului ocupat de fibrele de AMF Ni-Ti asupra comportamentului la tracțiune, cu încărcare-descărcare până la 6 % a materialului compozit laminat: (a) superelasticitate austenitică până la 363 K; (b) superelasticitate cu curgere dublă la 323 K, datorită interferenței cu transformarea de fază R [204]

Analizând influența cumulată a volumului fibrelor și a temperaturii de încercare, asupra capacității specifice de amortizare, s-a constatat că aceasta din urmă crește atât la creșterea volumului fibrelor cât și la scăderea temperaturii de încercare fiind, totodată, cu atât mai mare cu cât alungirea maximă aplicată este mai redusă [204].

În aplicații, mult mai des întâlnite sunt barele sau plăcile obținute din compozite inteligente, laminate, în care au fost încorporate sârme din AMF educate pentru EMFDS la încovoiere. Încovoierea este produsă prin scurtarea elementelor actuale din AMF, plasate excentric față de axa neutră a barei sau plăcii. În cazul unei bare din material compozit (fibre de sticlă cu matrice din rășină epoxidică) modul de încorporare directă a fibrelor este ilustrat în Fig.2.110.

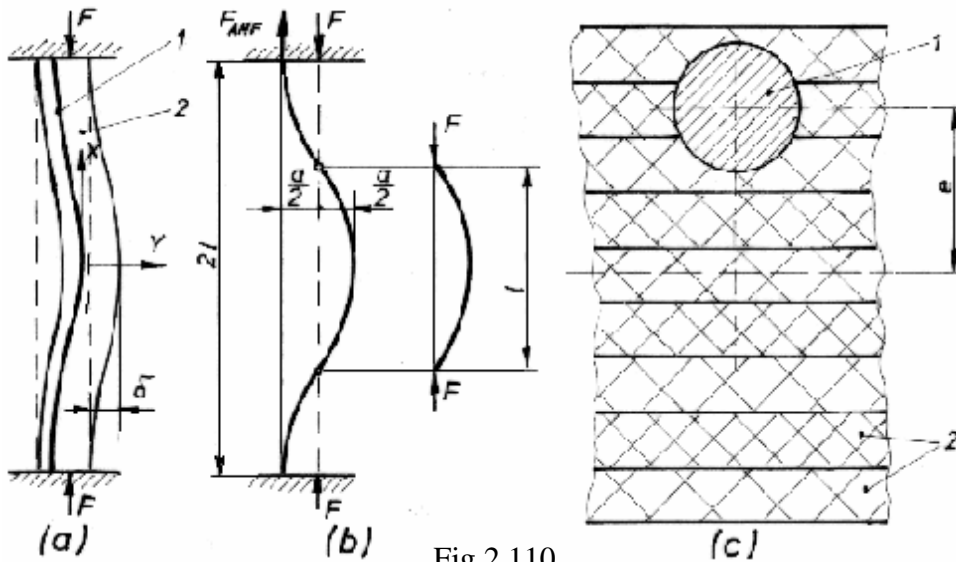


Fig.2.110

Calculul și construcția unei bare din material compozit cu memoria formei, alcătuită din sârmele din AMF-1 și straturile din material compozit cu matrice epoxidică și fibre de sticlă-2: (a) reprezentare schematică a barei cu capetele fixe, supusă la compresiune, în care apare o săgeată laterală inițială δ ; (b) model de calcul al barei reale cu capetele fixe și al barei echivalente; (c) structura barei în secțiune transversală [205]

Fig.2.110(a) este o reprezentare schematică a barei cu capetele fixe, supusă la compresiune. S-a ilustrat modul de încastrare a sârmei din AMF și săgeata laterală, δ , produsă la mijlocul barei, deci la lungimea „ l ” față de capete. Pentru a calcula forța și momentele dezvoltate în bară, se consideră modelul din Fig.2.110(b). Momentul de încovoiere trebuie să compenseze atât curbarea inițială a barei cât și aplicarea excentrică a sarcinii. Analiza se face cu ajutorul barei echivalente, având lungimea „ l ”, jumătate din lungimea reală. Pentru modelul din Fig.2.110(b) curbarea inițială se determină cu:

$$y_0 = \frac{a}{2} \left(1 - \cos \frac{\pi x}{l}\right) \quad (2.24)$$

Considerând bara echivalentă, cu o imperfecțiune inițială $a/2$, la mijlocul barei, săgeata laterală este:

$$y = \frac{1}{1 - \alpha} \frac{a}{2} \sin \frac{\pi x}{l} \quad (2.25)$$

În aceleași condiții, momentul de încovoiere este:

$$M = \frac{\alpha F}{2(1 - \alpha)} \quad (2.26)$$

În ecuațiile de mai sus α este raportul dintre sarcina efectivă, de compresiune axială și valoarea critică a acesteia.

Considerând că, atunci când sunt activate, sârmele din AMF se comprimă, ele vor fi alungite de reacțiunea matricei. Forța dezvoltată de sârma din AMF, notată F_{AMF} pe figura 2.110, generează un moment reactiv, datorită excentricității (e):

$$M_{AMF} = F_{AMF} \cdot e \quad (2.27)$$

La nivelul întregului material compozit cu memoria formei, momentul de încovoiere rezultat este egal cu diferența dintre momentele date de relațiile (2.26) și (2.27):

$$M_{rez} = \frac{\alpha F}{2(1 - \alpha)} - F_{AMF} \cdot e \quad (2.28)$$

Considerând săgeata inițială, cauzată de imperfecțiunea „a”:

$$\delta_0 = \frac{a}{2(1 - \alpha)} - \frac{a}{2} \quad (2.29)$$

și săgeata produsă de momentul reactiv:

$$\delta_{AMF} = \frac{M_{AMF} l^2}{8EI} \quad (2.30)$$

se obține săgeata rezultantă:

$$\delta_{rez} = \delta_0 - \delta_{AMF} = \frac{a\alpha}{2(1 - \alpha)} - \frac{M_{AMF} l^2}{8EI} \quad (2.31)$$

Structura barei din compozit cu memoria formei, în secțiune transversală, este ilustrată în Fig.2.110(c). S-au folosit straturi (1 x 23 x 170 mm) de material compozit cu matrice epoxidică și fibre de sticlă, în care s-au încorporat direct sârme din AMF (Φ 0,38 mm) la intervale de 4 mm. Volumul relativ al sârmelor a fost de 2,78 % din cel al materialului compozit. Fiind vorba de compresiune, nu a fost necesar ca sârmele din AMF să fie pre-comprimate deoarece aceasta ar duce la reducerea forței dezvoltate de sârme prin EMF, (vezi Fig.2.130). Modul de împachetare a straturilor și de încastrare a sârmei a fost ales în acest fel deoarece minimizează influența zonelor bogate în rășină (cu care s-au lipit straturile) [205].

Atunci când elementele actuale au fost educate pentru EMFDS iar matricea are rigiditate ridicată, trebuie luate măsuri speciale pentru a corela deformațiile mari ale elementelor cu memorie cu formațiile mici ale

matricei. Cea mai des întâlnită soluție este utilizarea unui elastomer tip cauciuc siliconic, ca material pentru matrice [206].

O categorie specială de materiale compozite cu memoria formei sunt magneții superconductori, cu matrice din Cu sau Cu-Ni și filamente de aliaj Nb-Ti. Spre deosebire de compozitele cu matrice polimerică, aceste materiale conțin filamente dure într-o matrice moale. Aceste caracteristici mecanice sunt utile dacă se ține cont de faptul că magneții superconductori utilizați pentru reținerea plasmă, în cadrul fuziunii termonucleare controlate, ating dimensiuni apreciabile (diametre interioare și exterioare de aproximativ 6 și respectiv 12 m), sunt supuși unor forțe complexe, de natură termică, mecanică și magnetică și funcționează la temperaturi foarte scăzute (4,2 K) care favorizează apariția comportamentului fragil. Proprietățile mecanice ale acestor materiale, la 4,2 K, sunt sintetizate în Fig.2.111.

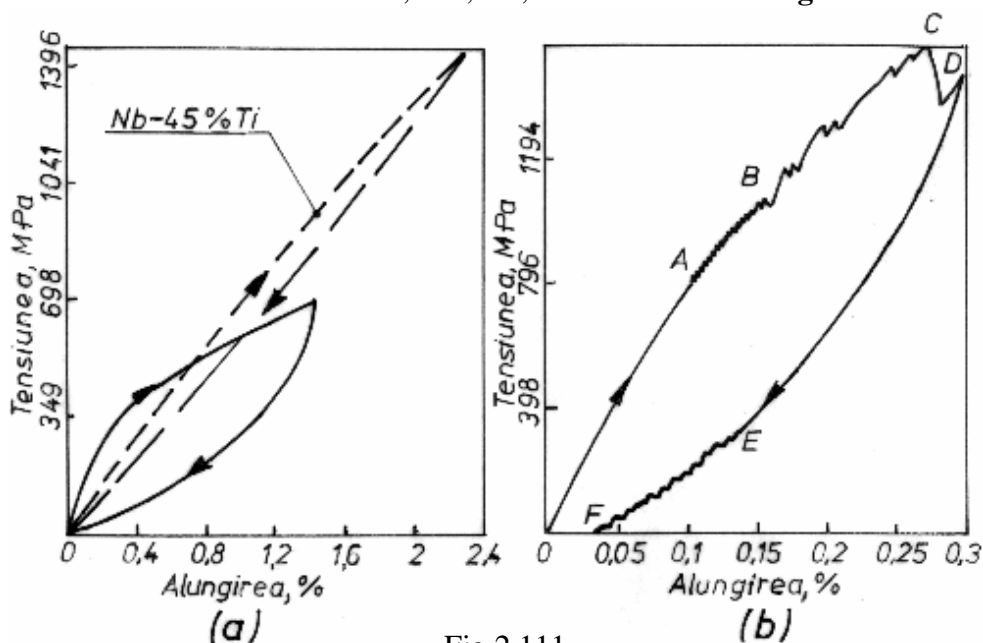


Fig.2.111

Curbe de încărcare-descărcare la tracțiune, la 4,2 K: (a) pentru materialul compozit cu matrice de cupru și filamente de AMF Nb-48% Ti și pentru fibrele de Nb-45% Ti (cu linie întreruptă) obținute în cel de-al doilea ciclu de încărcare-descărcare până la aprox. 1448 MPa (210000 psi); (b) pentru o sârmă din AMF Nb-48% Ti, solicitată până la 1553 MPa, care prezintă serații pronunțate pe porțiunile BCD și EF [85]

Fig.2.111(a) prezintă buclele de histererezis mecanic, cu pseudomaclare, obținute prin încărcarea-descărcarea la tracțiune a materialului compozit și a fibrelor. Bucla de pseudomaclare a materialului compozit – care are o secțiune inițială de 0,05 x 0,12 in (aproximativ 1,27 x

3,048 mm) și în care au fost încorporate 18 filamente din aliaj Nb-48 %Ti cu $\Phi 0,01$ in (aproximativ 0,254 mm) – se caracterizează printr-un histerezis mecanic accentuat. Aceste consum ridicat de energie prin frecare internă se datorează rigidităților diferite ale matricei și fibrelor. La descărcare, matricea a atins deja domeniul plastic dar fibrele au încă tendința de a reveni elastic, după cum arată bucla cu linie întreruptă. Din acest motiv, matricea este supusă la comprimare iar fibrele la tracțiune. Modulul de elasticitate al fibrelor de aliaj Nb-45 %Ti, la 4,2 K, a fost de 16,9 psi (aproximativ 117 GPa) iar bucla închisă s-a obținut într-al doilea ciclu de încărcare-descărcare, până la aprox. 1448 MPa ($2,1 \cdot 10^5$ psi). Alura buclei cu linie întreruptă, din Fig.2.111(a) s-a păstrat chiar și după 100 de cicluri. Supunând o sârmă de aliaj Nb-48 %Ti, cu diametrul de 0,0105 in (cca. 0,2667 mm), la un ciclu de încărcare-descărcare la tracțiune până la 19,5 psi, (cca. 1553 MPa), se constată apariția unor „serații” atât la încărcare (pe porțiunea BCD) cât și la descărcare (pe EF), în Fig.2.111(b). Astfel de serații, au fost puse în legătură cu producerea macelării de tip II în martensita γ_1 din monocristalele de AMF Cu-Al-Ni [95], fiind observate la acest sistem de aliaje și în stare policristalină, atunci când au fost încărcate-descărcate cu o viteză de deformare de ordinul a 10^{-5}s^{-1} [207]. Deoarece, la sârmele din AMF Nb-48 % Ti sollicitate la 4,2 K, apariția serațiilor a fost însoțită de o anumită emisie acustică și de creșteri de temperatură de ordinul a câtorva K, s-a putut face și în acest caz o bună corelație între serații și formarea macelilor de tip II. În cazul magneților superconductor mari, care funcționează la 5 K, aceste creșteri de temperatură, chiar dacă sunt de câteva grade, produc instabilități apreciable ale curentului electric [85].

Tot în categoria materialelor compozite cu memoria formei pot fi incluse și compozitele polimer ionic-metal. Structura polimerilor ionici, (polielectroliti) a fost prezentată succint în secțiunea 2.4.2.3. Un exemplu de astfel de structură, în cazul copolimerizării unui compus perfluorinat, este redată în Fig.2.112.

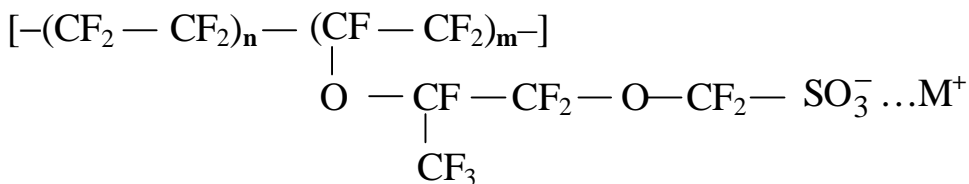


Fig.2.112

Structura unui polielectrolit [19]

În formula polielectrolitului, $n \in \{5, 6, \dots, 11\}$, $m \approx 1$ iar M^+ este un cation de hidrogen, litiu sau sodiu. Acest material este hidrofil, putând absorbi mari cantități de apă. Dacă apa absorbită conține ioni de platină sau aur, aceștia vor pătrunde în structura polielectrolitului unde vor fi neutralizați, rezultând un material compozit format dintr-un polimer ionic metalizat, atât în adâncime cât și superficial, cu platină sau respectiv aur. În cadrul matricei polimerice, grupurile de sarcină ionică sunt distribuite în mod neuniform, deoarece polielectroliții au rețele macromoleculare ramificate tridimensional. La aplicarea unui câmp electric exterior, se produce o redistribuire a ionilor ficși și o migrare a celor mobili, în cadrul rețelei polielectrolitului. Aceste două fenomene, cumulate cu deplasarea apei, produc deformația electromecanică (încovoierea) materialului compozit în așa fel încât suprafața concavă (de-a lungul căreia sunt distribuite tensiuni de compresiune) este îndreptată întotdeauna înspre anod. La schimbarea polarității curentului se modifică și sensul de încovoiere. În mod reciproc, prin așa-numitul „efect flexoelectric”, încovoierea compozitului poate da naștere unei diferențe de potențial. Acest fenomen este explicat prin deplasarea ionilor mobili, sub efectul gradientului de tensiune mecanică (alungire la exterior și comprimare la interior), prin care ia naștere un excedent de sarcină electrică, într-o anumită regiune a compozitului și un deficit de sarcină, într-altă regiune. În funcție de modul în care este aplicată deformația, se poate vorbi despre o detecție cvasi-statică sau de o detecție dinamică. Detecția cvasi-statică se exprimă printr-o relație liniară între deplasarea capătului unei benzi din compozitul polimer ionic-metal, supusă la încovoiere și tensiunea aplicată. Detecția dinamică constă din producerea unui curent electric alternativ, cu amplitudine descrescătoare, în urma supunerii compozitului la un șoc dinamic. Din punct de vedere al *deformației electromecanice*, materialele compozite polimer ionic-metal pot fi considerate drept niște actuatori cu deplasare mai mare (peste 10 %) decât AMF (peste 8 %) care se obține sub efectul unor tensiuni electrice aplicate mici (4-7 V). Timpul de reacție al AMF este de ordinul secundelor până la minute iar timpii de reacție ai compozitelor polimer ionic-metal, ca și la materialele piezoceramice, sunt de ordinul microsecundelor până la secunde. Dacă la proprietățile de mai sus se adaugă densitatea foarte redusă, $(1-2,5) \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ și reziliența ridicată, se obțin calitățile esențiale care recomandă materialele compozite polimer ionic-metal drept candidați ideali pentru fabricarea „mușchilor” artificiali. Deplasarea acestei categorii de mușchi este dependentă de frecvența curentului aplicat și cantitatea de apă absorbită. Utilizând filme subțiri,

obținute din aceste materiale compozite, s-au conceput actuatori liniari (cu detecție cvasi-statică) sau de tip platformă (cu detecție dinamică) utilizați într-o serie de ansambluri robotice experimentale care se pot deplasa pe sol, în apă sau în aer sau pot vibra în stare staționară [19].

2.5 Fabricarea materialelor cu memoria formei

Fabricarea unui material cu memoria formei presupune: 1-obținerea acestuia la forma dorită; 2-prelucrarea termică (tratamente termice) sau termomecanică (educare) în vederea evidențierii unui anumit fenomen de memoria formei și 3-verificarea comportamentului materialului la creșterea numărului de cicluri (comportarea la oboseală). Aceste trei etape de mai sus sunt prezentate în continuare, cu referiri la cele patru tipuri de AMF de uz comercial (Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni și Fe-Mn-Si) dar și la unele materiale compozite cu memoria formei.

2.5.1 Obținerea materialelor cu memoria formei

În general, obținerea AMF presupune parcurgerea următoarelor operații metalografice: 1-topirea, 2-alierea, 3-turnarea, 4-tratamentul termic primar, 5-deformarea plastică. În afară de obținerea prin metode clasice, se mai pot aplica procedee „neconvenționale” legate de metalurgia pulberilor, solidificarea ultrarapidă și ingineria suprafețelor.

Principalele probleme întâlnite la obținerea materialelor cu memoria formei sunt legate de controlul compoziției chimice, deformarea plastică la rece și tratamentul termomecanic de imprimare a memoriei.

2.5.1.1 Obținerea AMF pe bază de Ni-Ti

Procesul de obținere a AMF pe bază de Ni-Ti presupune: topirea, turnarea, forjarea, laminarea, tragerea la rece, punerea în formă și tratamentul de imprimare a memoriei.

A. Topirea la 1240-1310⁰C presupune utilizarea unei încărcături din componente pure sau din pre-aliaje. Purițiile menționate în literatură au fost de 99,7 % pentru Ti și de 99,97 % pentru Ni [67, 68, 71]. După cum s-a arătat la sfârșitul secțiunii 2.2.2.4, AMF pe bază de Ti-Ni au compoziții chimice situate în vecinătatea concentrației echiatomice (Ti₅₀Ni₅₀) dar o parte din Ni poate fi înlocuită cu Fe, Cu, Pd, Pt, etc. Pregătirea pre-aliajelor se face în cuptoare cu arc electric în vid și electrod consumabil (din

componentele AMF) sau neconsumabil (din W) [174, 208]. Topirea propriuzisă s-a realizat în *cuptoare de înaltă frecvență* – cu creuzet de grafit, în vid [67, 68, 71, 174] sau în argon [208] – sau cu arc de plasmă dar și cu creuzet de alumină [209] sau oxid de calciu [60]. În principiu, topitura este foarte ușor impurificată, atât cu oxigen (de exemplu cel provenit din alumină) cât și cu carbon (de exemplu cel din grafit) dacă temperatura depășește 1723 K. În mod normal, conținutul de carbon este limitat la 0,0002-0,0005 %, pentru a nu afecta comportamentul de memorie. În cazurile când s-a urmărit obținerea unor purități foarte ridicate, s-au utilizat cuptoare cu fascicul de electroni [173]. *Topirea cu fascicul de electroni* este urmată de colectarea materialului topit într-o formă de cupru răcită cu apă, unde se solidifică de jos în sus. Datorită vidului înaintat și a temperaturii de topire mari, se obține un material cu puritate extrem de ridicată dar cu insuficientă omogenitate chimică (din cauza solidificării unidirecționale) și compoziție imprecisă (din cauza intervenției unor fenomene de evaporare). *Topirea în arc de plasmă* utilizează un catod cav și un fascicul de electroni de joasă tensiune. Din cauza energiilor mai scăzute, evaporările sunt mai puțin intense decât la topirea cu fascicul de electroni iar compoziția chimică este uniformă.

B. Alierea este practică în scopul obținerii temperaturilor critice dorite, în paralel cu mărirea rezistenței la curgere. Variația cu 1 % a conținutului de nichel duce la modificarea temperaturilor critice cu cca. 100 K. Prin introducerea unor elemente de finisare a structurii, cum ar fi: V, Cr, Mn, Fe, Co sau Cu, s-a reușit un control strict al granulației și implicit al temperaturilor critice de transformare [163]. Controlul strict al compoziției permite obținerea unor precizii de $\pm 5K$ la determinarea valorii temperaturii M_s . Legătura dintre granulație și temperaturile critice poate fi mai ușor înțeleasă dacă se ia în considerație rolul mărimii grăunților de austenită asupra rezistenței la curgere a martensitei. Astfel, s-a constatat că limitele grăunților de austenită reduc mărirea deformației recuperabile, amplificând amnezia (deformația nerecuperabilă) deoarece frânează deplasarea limitelor de macle ale martensitei. Pentru evitarea efectelor parazite, produse de interacțiunea grăunților cristalini cu suprafața corpului, s-a constatat că diametrul acestora (d) trebuie să fie mai mic decât jumătatea grosimii corpului:

$$d < 0,5 t \quad (2.32)$$

Eliminând interferențele suprafețelor, tensiunea de curgere a martensitei, σ_M , poate fi exprimată ca sumă dintre tensiunea produsă de forțele de frecare, σ_f , necesară pentru deplasarea limitelor de macle în martensită și o tensiune dependentă de granulație:

$$\sigma_M = \sigma_f + K \cdot d^n \quad (2.33)$$

unde K este o constantă de material [210].

Pe diagrama de echilibru a sistemului Ni-Ti, ilustrată în Fig.2.16, s-a constatat că AMF din porțiunea bogată în titan au temperaturi critice mai puțin sensibile la variațiile de concentrație deoarece se formează precipitate bogate în Ti (cum ar fi Ti_2Ni) iar matricea rămâne practic neschimbată. În partea bogată în nichel, temperaturile critice scad puternic, odată cu creșterea procentului de nichel (sau descreșterea celui de titan) după cum arată Fig.2.113.

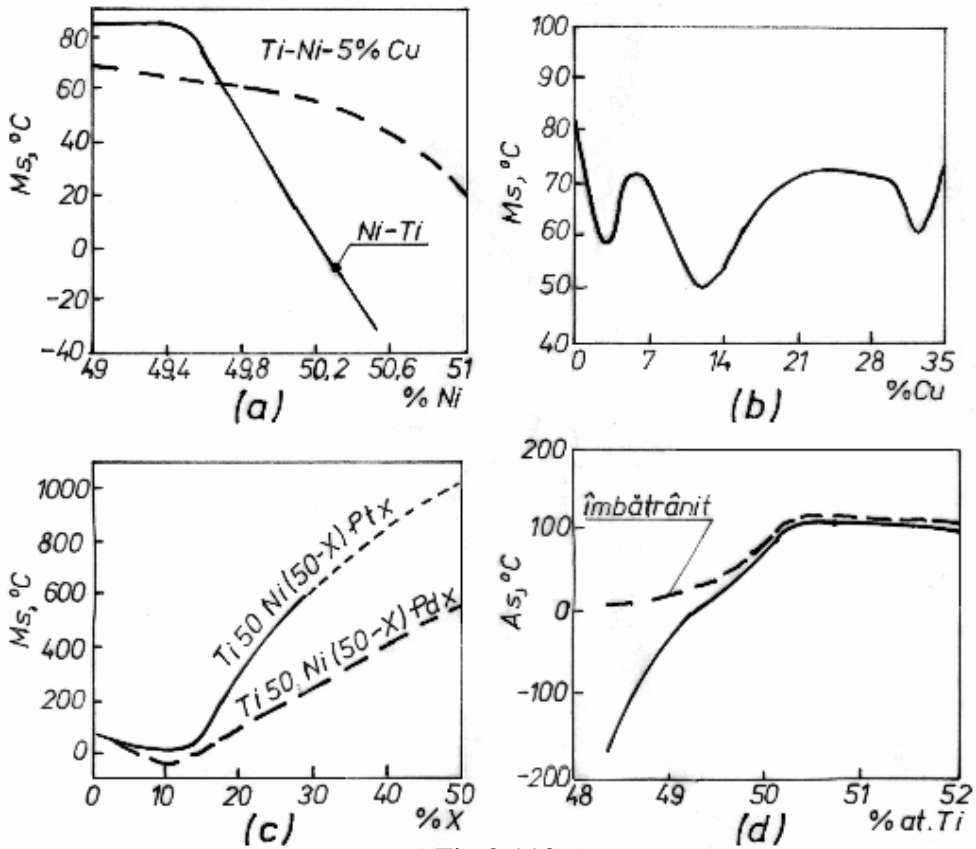


Fig.2.113

Variația temperaturilor critice la AMF pe bază de Ni-Ti: (a) în funcție de cantitatea de nichel, în cazul aliajelor Ni-Ti și $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$; (b) în funcție de cantitatea de cupru în cazul aliajelor Ti-Ni-Cu; (c) în funcție de cantitatea de platină și de paladiu, în cazul aliajelor Ti-Ni-Pt și Ti-Ni-Pd; (d) în funcție de cantitatea de titan, în cazul aliajelor Ni-Ti călite [25, 82, 83]

Fig.2.133(a) confirmă puternica dependență a temperaturii critice M_s de cantitatea de nichel, atunci când acest element este majoritar în

compoziția AMF binare. Se observă că, prin introducerea a 5 % Cu, aliajul devine mult mai insensibil la variațiile de concentrație. Pe de altă parte, Fig.2.113(b) arată că variația cantității de cupru cu până la 35 % nu produce modificarea temperaturii M_s cu mai mult de 35°C [82]. Introducerea a peste 10 % Pt sau Pd, în aliajele Ti-Ni care conțin 50 % at. Ti, poate produce creșteri ale temperaturii M_s cu câteva sute de grade. Atunci când tot nichelul este înlocuit cu Pd sau Pt, se pot atinge valori ale temperaturii M_s de 563 respectiv 1040°C . Fig.2.113(c) arată că influența Pt este mai puternică decât cea a Pd [83]. Fig.2.113(d) confirmă puternica dependență a temperaturilor critice de compoziția chimică, sub 50 % at. Ti, în cazul aliajelor Ni-Ti călite. Scăderea bruscă a temperaturilor critice, odată cu îndepărtarea de concentrația echiatomică înspre porțiunea bogată în Ni, poate fi înțeleasă cu ajutorul diagramei de echilibru din Fig.2.16. Se observă că îmbogățirea în Ni duce invariabil la îmbogățirea soluției solide β (austenita). Concentrația acesteia este păstrată prin transformarea martensitică (în urma călirii) însă după îmbătrânirea la temperaturi sub 500°C se produce precipitarea unor compuși bogați în Ni (TiNi_3) și austenita revine la concentrația echiatomică. Din acest motiv temperaturile critice ale aliajelor îmbătrânite sunt mai puțin sensibile la variațiile de concentrație în porțiunea bogată în Ni [25].

După cum s-a arătat în secțiunea 2.2.2.4, introducerea Fe, Al, Co, Cr, ca cel de-al treilea element de aliere în AMF Ni-Ti, produce coborârea puternică a temperaturii M_s , favorizând producerea transformării de fază R. Astfel, adăugarea de 3 % Fe coboară M_s până la -80°C [20].

C. Turnarea se face în forme metalice [80] din fontă [67] sau din cupru, răcite cu apă [174]. Pentru cercetările experimentale care au urmărit caracterizarea AMF Ni-Ti, fără interferența limitelor de grăunți sau a defectelor reticulare, lingourile au fost utilizate pentru obținerea monocristalelor prin metoda Bridgman obișnuită sau modificată [67, 71, 80]. Densitatea AMF Ni-Ti astfel obținute este de $6,4-6,5 \cdot 10^3 \text{kg/m}^3$.

D. Tratamentul termic primar (omogenizarea) se aplică imediat după turnare și are rolul de-a uniformiza compoziția chimică și granulația în paralel cu mărirea plasticității. Tratamentul cel mai larg cunoscut este: $1000^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ / apă cu gheață. Răcirea bruscă se aplică în scopul evitării proceselor de precipitare a fazelor secundare [67, 71, 80].

E. Deformarea plastică se aplică după omogenizare atât mono cât și policristalelor în scopul reducerii secțiunii până la grosimi $t \leq 1 \text{mm}$. În acest scop se utilizează deformarea plastică, mai întâi la cald, între 800°C [208] și 870°C [79] și apoi la rece. În cadrul deformării plastice la cald, s-a utilizat forjarea, ca operație pregătitoare [67, 68] și laminarea, în urma

căreia s-au obținut bare [208], plăci [67, 68, 173] sau table cu grosimi între 1 mm [124] și 0,5 mm [79]. Odată cu creșterea temperaturii, rezistența la rupere de 800-1500 MPa, la T_{amb} , scade la început lent și apoi brusc (650 K) atingând 100 MPa la 1100 K. Alungirea la rupere crește de la 40-50 % la T_{amb} până la 100 % la 900 K. Din acest motiv, deformarea plastică la cald se efectuează peste 800 K însă prelucrarea este dificilă. În cadrul deformării plastice la rece s-a utilizat laminarea și în special tragerea cu recoaceri intermediare și grade de reducere de până la 15 %, rezultând sârmă cu diametrul de 1 mm [71]. Deformarea plastică la rece, în domeniul martensitic, dacă nu este urmată de recoacere, produce o puternică ecrusare a materialului, reducând drastic proprietățile de memorie. De exemplu, după o deformare la rece cu un grad de reducere de 40 %, limita de curgere crește de la 100 MPa (în stare recoaptă) până la 1000 MPa. Din acest motiv se consideră că deformarea plastică la rece este mult mai dificilă decât deformarea plastică la cald. Pentru refacerea proprietăților de memorie, se aplică recoaceri intermediare, între fiecare etapă de deformare plastică la rece. Laminarea la rece, urmată de recoacere la 673 K/1 h, favorizează superelasticitatea la 323 K. Deformația recuperabilă crește odată cu gradul de deformare aplicat, superelasticitatea apărând la un grad de deformare de 20 %. Efectele gradului de deformare plastică la rece și ale temperaturii de recoacere intermediară, au fost sintetizate în **Fig.2.114**.

În Fig.2.114(a) este ilustrată comportarea unui AMF $Ni_{50}Ti_{50}$ supus unor cicluri de încălzire-răcire, sub efectul unei tensiuni de întindere. Aliajul sub formă de sârmă, cu diametrul inițial de 1,14 mm, a fost laminat la rece cu patru grade diferite de deformare (de reducere a secțiunii): 10, 20, 30 și 40 % și apoi recoapt la 400°C. Fiecare probă a fost supusă câte unui ciclu de încălzire-răcire sub efectul a cinci tensiuni de întindere, menținute constante: 100, 200, 300, 400 și 500 MPa. La sfârșit, s-a măsurat alungirea remanentă, pentru fiecare grad de deformare și fiecare tensiune aplicată în timpul ciclului de încălzire-răcire. Rezultatele arată că, odată cu creșterea gradului de deformare plastică la rece, urmată de recoacerea la 400°C, memoria termică este favorizată, astfel încât alungirea remanentă (amnezia) scade. De exemplu, în cazul probei deformate cu 40 %, amnezia apare de abia la ciclarea termică sub tensiuni mai mari de 300 MPa. La tensiuni mai mici, memoria termică este perfectă [211]. În Fig.2.114(b) este reprezentată influența temperaturii de recoacere, atât asupra tensiunii de curgere în austenită cât și asupra temperaturii critice M_s , sub efectul unei tensiuni de 150 MPa, aplicate unui AMF Ti-50,6 % at. Ni, deformat plastic la rece cu 40 %. Se observă că recoacerile aplicate între 350-450°C produc o scădere

bruscă a rezistenței la curgere în austenită și o creștere bruscă a temperaturii critice M_s , sub efectul sarcinii aplicate.

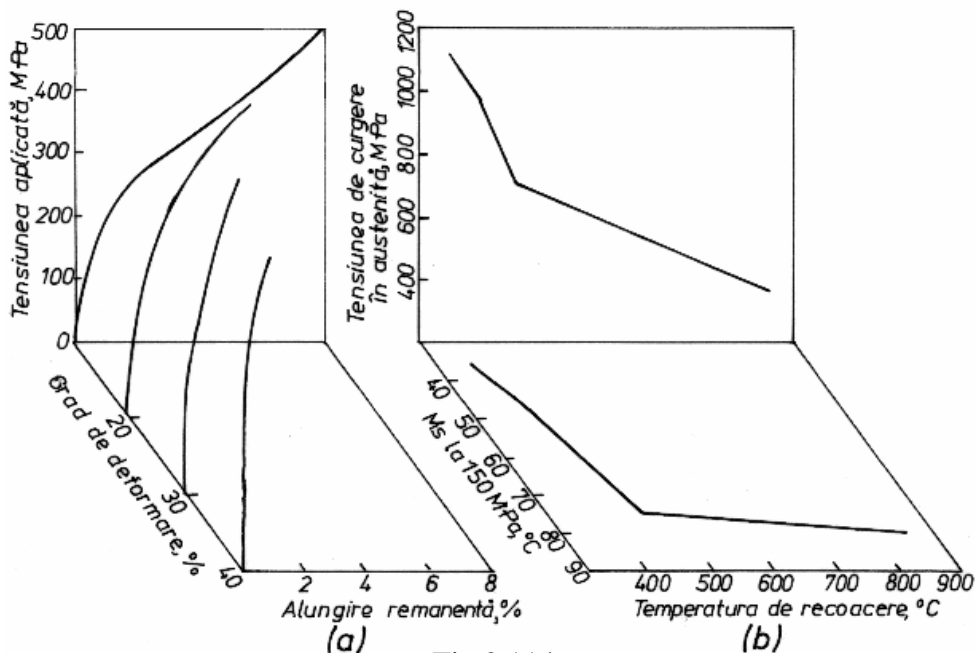


Fig.2.114

Efectele deformării plastice la rece și temperaturii de recoacere asupra comportamentului AMF Ni-Ti: (a) influența gradului de deformare plastică la rece asupra dependenței alungirii remanente de tensiunea aplicată în timpul unui ciclu de încălzire-răcire, în cazul unui AMF $Ni_{50}Ti_{50}$, recoapt după deformare; (b) influența temperaturii de recoacere asupra tensiunii de curgere în stare austenitică și a temperaturii critice M_s a transformării martensitice sub o sarcină de 150 MPa, în cazul AMF Ti-50,6 % at. Ni, deformat la rece cu 40 % [25, 211]

Deci la AMF Ni-Ti, deformarea plastică la rece urmată de recoacere poate duce la creșterea rezistenței la curgere în austenită – importantă pentru obținerea unor valori ridicate ale EMF cu revenire reținută sau generator de lucru mecanic (vezi Fig.2.88) – însă această creștere este însoțită de o scădere a temperaturii M_s [25].

Pe de altă parte, atât memoria termică cât și cea mecanică dispar complet, în urma iradierii. De exemplu, pe probe din AMF Ni-Ti iradiată cu neutroni rapizi, s-a constatat dispariția pseudoelasticității între 173 și 373 K, interval pe care materialul prezintă elasticitate perfectă până la 1000 MPa. Pseudoelasticitatea reapare în urma aplicării unor recoaceri peste 550 K.

Pe lângă metodele clasice, bazate pe topire-aliere-turnare, AMF Ni-Ti au mai fost obținute și prin alte tehnologii cum ar fi metalurgia pulberilor

sau solidificarea rapidă. Deși deformarea plastică este cea mai răspândită metodă de obținere a unei secțiuni dorite, în anumite situații, scopuri experimentale, s-a recurs și la așchiera cu plăcuțe mineralo-ceramice pentru subțierea lingourilor [212].

F. Obținerea AMF Ni-Ti prin metalurgia pulberilor prezintă avantajul eliminării operațiilor de deformare plastică. La această tehnologie, foarte importantă este metoda de producere a pulberilor de titan, dată fiind reactivitatea foarte ridicată a acestui element. Una dintre metodele de producere a pulberilor, care asigură uniformitatea formei și mărimii granulelor precum și evitarea contaminării cu impurități (provenite atât din topitură cât și din materialul electrodului), este procesul cu electrod rotativ. Prin acest procedeu s-au obținut pulberi rezultate după topirea în arc de plasmă a electrodului rotativ (cca. 900 rot/min), confecționat dintr-un lingou pre-aliat și pulverizarea picăturilor rezultate (diametrul mediu 287 μm) în atmosferă de He. Pulberile au fost consolidate prin presare izostatică la cald (1073 K/180 MPa/2h) rezultând un grad de porozitate de 0,4 %. Aliajul astfel obținut a prezentat atât memorie mecanică cât și termică, alungirea recuperabilă atingând 6 %. Singurul impediment l-a reprezentat plasticitatea inferioară [213].

G. Răcirea rapidă prin centrifugarea topiturii (meltspinning) este o metodă utilă pentru obținerea benzilor și filamentelor subțiri. Varianta cea mai răspândită a metodei presupune proiectarea unui jet subțire de aliaj lichid pe un substrat de rotație răcit (un disc rotativ), după un principiu similar obținerii benzilor din sticlă metalică [214]. Dacă împrôscarea topiturii se face într-un start de apă menținută de forța centrifugă pe suprafața interioară a unui cilindru rotativ, se pot obține chiar și sârme, cu secțiune transversală circulară [215]. În cazul AMF Ni-Ti obținut prin centrifugarea topiturii, **Fig.2.115** ilustrează două aspecte ale transformării martensitice, legate de comportamentul de memoria formei.

În Fig.2.115(a) este ilustrată influența vitezei de rotație a discului utilizat pentru centrifugarea topiturii asupra temperaturilor critice de transformare. În dreptul vitezei discului de 0 m/s, pe ordonată s-au marcat temperaturile critice ale unui AMF Ni-Ti cu aceeași compoziție, obținut prin tehnologia convențională. Se observă că temperaturile critice ale aliajului obținut prin centrifugarea topiturii sunt cu cca. 20 $^{\circ}\text{C}$ mai mici [215].

În Fig.2.115(b) este prezentată o comparație între comportamentele la ciclare termică a două AMF Ni-Ti, cu aceeași compoziție chimică, obținute prin două metode diferite: centrifugarea topiturii (cu linie continuă) și laminare la cald (cu linie întreruptă).

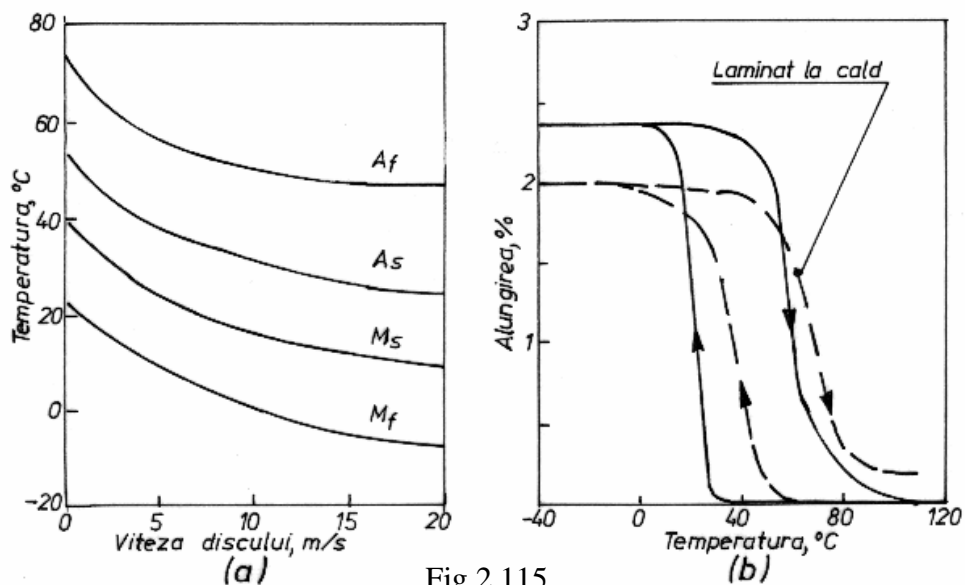


Fig.2.115

Ilustrare schematică a particularităților transformării martensitice din AMF Ni-Ti obținute prin centrifugarea topiturii: (a) dependența temperaturilor critice de viteza de rotație a discului; (b) comparație între ciclurile de răcire-încălzire, sub o tensiune de întindere constantă, ale AMF Ni-Ti obținute prin centrifugarea topiturii (cu linie continuă, sub o tensiune aplicată de 130 MPa) și prin laminare la cald (cu linie întreruptă, sub o tensiune aplicată de 140 MPa) [215, 216]

Benzile solidificate rapid au fost obținute prin topire în atmosferă de He, în creuzete de cuarț cu duze având diametrul între 0,8-1,5 mm. Împroșcarea aliajului topit s-a făcut pe un disc de cupru, având diametrul de 200 mm și viteza de rotație cuprinsă între 5 și 20 m/s. Modificând viteza de rotație, presiunea gazului din creuzet (0,8-1,5 bar) și unghiul de impact al topiturii cu discul rotativ, s-au obținut diferite grosimi de bandă. Cele două bucle, ilustrate în Fig.2.115(b) au fost obținute în câte un ciclu de răcire-încălzire, sub efectul câte unei tensiuni de întindere menținută constantă. În cazul benzii solidificate rapid, această tensiune a fost de 130 MPa. Se constată că alungirea complet recuperabilă a fost de 2,5 %. Proba obținută prin laminare la cald, supusă unei tensiuni de 140 MPa, a prezentat o alungire de numai 2 % care a fost recuperabilă în proporție de 90 % [216]. Prin metoda centrifugării topiturii s-au putut obține benzi din AMF Ti-Ni-10 % Cu care sunt prea fragile pentru a fi produse prin tehnologiile clasice, bazate pe deformare.

H. Obținerea filmelor subțiri este utilă datorită raportului scăzut între suprafață și volum, care contribuie la mărirea vitezei de reacție, prin

accelerarea răcirii. Astfel de filme subțiri s-au obținut prin pulverizare pe un substrat de cauciuc siliconic, luându-se măsuri speciale pentru limitarea prezenței microdefectelor și a unor impurități, cum ar fi oxigenul și hidrogenul, care conferă fragilitate [21].

Alte experimente au inclus pulverizarea pe ținte pre-aliate, obținându-se filme amorfe, dacă temperatura substratului s-a menținut sub 473 K. Filmele au cristalizat după recoacere la temperaturi mai mari de 673K. De exemplu, filmele subțiri amorfe, recristalizate după o recoacere de 1 oră la 773 K, au prezentat temperaturi critice ale transformării de fază R situate între 335 K (în cazul compozițiilor cu mai puțin de 50 % at. Ni) și 278 K (pentru aliajele cu peste 50,5 % at. Ni). Valorile tipice ale alungirii total recuperabile prin EMF au fost de 2,5 % la filmele subțiri bogate în Ni ($Ti_{50-x}Ni_{50+x}$) și de aprox. 5,5 % la cele bogate în Ti ($Ti_{50+x}Ni_{50-x}$).

Caracteristicile de mai sus fac din filmele subțiri de Ni-Ti, utilizate în intervalul termic al transformării de fază R, candidate foarte promițătoare pentru confecționarea elementelor active ale actuatorilor.

După ce s-a obținut semifabricatul din AMF Ni-Ti, cu secțiunea dorită, este necesar să se obțină forma produsului finit. În cazul configurațiilor larg răspândite, cum ar fi resorturile din AMF Ni-Ti, se utilizează mașini automate de spiralat, cu amplitudini de formare alese în mod corespunzător, deoarece aceste elemente au elasticitate mai mare decât cele din oțel.

2.5.1.2 Obținerea AMF pe bază de Cu-Zn-Al

Procesul tipic de obținere a AMF pe bază de Cu-Zn-Al presupune topirea, alierea și turnarea, tratamentul termic primar, deformarea plastică, tratamentul termic de pregătire pentru deformarea la rece, deformarea la rece, punerea în formă, tratamentul de imprimare a memoriei și tratamentul de stabilizare.

A. Topirea componentelor de înaltă puritate, 99,99 %, s-a realizat sub protecție de argon sau în vid, utilizând cuptoare de inducție de înaltă frecvență și creuzet de grafit [93-95]. În cazuri speciale s-au folosit fluxuri de acoperire, conținând NaCl, KCl, etc., pentru protecția băii metalice [217]. Intervalul tipic de topire este 950-1020⁰C.

B. Alierea constă din introducerea treptată a aluminiului, în masa de cupru topit. Operația este însoțită de agitarea băii metalice pentru a asigura înglobarea aluminului a cărui densitate, $2,7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, l-ar menține la suprafață. La cuptoarele de inducție, agitația este asigurată de curenții

turbionari induși care, datorită frecvențelor înalte, pătrund în tot volumul băii metalice. Astfel, se obține omogenizarea compoziției chimice. La sfârșit, se introduce zincul, care vaporizează la 907⁰C. Din acest motiv, cantitatea de zinc trebuie majorată cu cca. 4 %. Rolul alierii este, ca și la AMF pe bază de Ni-Ti, controlul temperaturii critice și al granulației.

Variația temperaturii critice M_s , în funcție de cantitatea de zinc, a fost ilustrată în Fig.2.32. După cum s-a menționat în secțiunea 2.2.2.5, AMF Cu-Zn-Al de uz comercial au compoziții chimice tipice care se încadrează în domeniul Cu-(19-30) % Zn-(4-8) % Al, au $M_s = -200...100^0\text{C}$ și conțin elemente de finisare a structurii, cum ar fi: max. 0,04 % B, (0,3-1,3) % Zr și (0,2,-0,8) % Ti, ultimele două favorizând obținerea unor granulații de cca. 50 și respectiv (50-100) μm [87]. Compoziția chimică a AMF pe bază de Cu-Zn-Al trebuie foarte atent controlată deoarece variații de 1 % produc modificări ale temperaturii M_s de 100 K în cazul aluminiului și de 60 K în cazul zincului.

În ceea ce privește efectul titanului, s-au efectuat experimente legate de influența sa, în aliajele ternare sau în aliajele Cu-Zn la care Ti înlocuiește o parte din cupru în proporție de până la cca. 2 %, asupra temperaturii critice M_s . Efectele acestei înlocuiri sunt sintetizate în Fig.2.116.

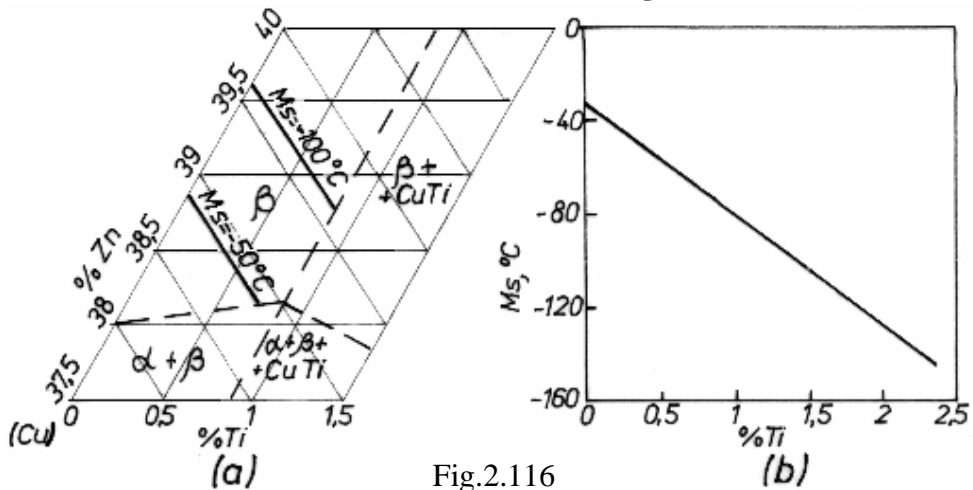


Fig.2.116

Influența conținutului de titan asupra temperaturii critice M_s la AMF Cu-Zn-Ti: (a) la aliajele ternare tip fază β ; (b) la aliajele Cu-38,5 % Zn, la care titanul înlocuiește o parte din cupru [218]

Fig.2.116(a) prezintă o secțiune la T_{amb} din diagrama ternară Cu-Zn-Ti. Secțiunea este împărțită în patru domenii iar pe domeniul β s-au trasat cu linie groasă locurile geometrice ale aliajelor cu $M_s = -100^0\text{C}$ și $M_s = -50^0\text{C}$.

Se observă că adăugarea a cca. 0,8 % Ti are ca efect scăderea temperaturii M_s cu cca. 50⁰C.

Fig.2.116(b) prezintă reducerea temperaturii M_s , odată cu înlocuirea cu titan a unei părți din cupru [218]. Și aici se observă aceeași scădere a temperaturii M_s , odată cu creșterea cantității de Ti.

Finisarea granulației constă din mărirea vitezei de germinare și reducerea celei de creștere și se realizează prin: (i) adăugarea de elemente insolubile sau generatoare de compuși insolubili ce constituie germeni de cristalizare eterogenă; (ii) călirea din topitură care împiedică creșterea cristalelor; (iii) sinterizarea la presiuni și temperaturi înalte.

Dacă nu se iau măsuri speciale de finisare a granulației, se obțin grăunți cu diametre tipice de până la 1 mm, care fragilizează materialul.

C. Turnarea s-a efectuat de obicei în formă metalică din cupru, răcită cu apă [93] sau din oțel, preîncălzit [219]. Înaintea turnării, topitura metalică trebuie supraîncălzită la cca. 1250⁰C. În condiții speciale turnarea s-a efectuat în vid [196]. Ca și la AMF pe bază de Ni-Ti, atunci când s-au efectuat cercetări fundamentale, legate de proprietățile materialul pur, lingourile au fost folosite la obținerea monocristalelor [220].

D. Tratamentul termic primar a presupus încălzirea între 800-900⁰C, temperatura cea mai uzuală fiind 850⁰C. Pentru evitarea evaporării zincului, încălzirea s-a efectuat în tuburi de cuarț aflate sub presiune [114]. Durata de menținere a variat între 5 ore [112] și 24 ore, răcirea făcându-se în apă [58], ulei [112] sau aer [221].

E. Deformarea plastică atât a lingourilor cât și a monocristalelor, s-a făcut la cald – prin forjare, extrudare sau laminare (800⁰C) [124] – sau la rece, cu recoaceri intermediare [219]. Foarte eficace s-a dovedit a fi extrudarea la cald care permite, de exemplu, obținerea unei sârme Φ 3 mm direct dintr-o bară Φ 200 mm, turnată. În general, forjarea liberă a fost utilizată ca și operație premergătoare, în cadrul căreia lingourile încălzite la 750⁰C și plasate pe suprafața preîncălzită (350-450⁰C) a nicovalei au suferit câte o singură lovitură, prin care s-au atins grade de reducere a grosimii de până la 75 %. Reducerea secțiunii, prin deformare plastică la rece, contribuie în mare măsură la inhibarea transformării martensitice. Aceasta este inhibată complet, în cazul unui AMF Cu-22,24 Zn-11,03 Al (% at.) care a suferit o reducere de grosime de 24 % sau parțial din cauză că punctele critice scad foarte mult. De exemplu, în cazul unui AMF Cu-26,66 Zn-8,22 Al (% at.) punctele critice scad cu până la 50 grd. după o reducere de grosime de 35 % [222]. Temperatura uzuală de deformare plastică la cald este de 600-700⁰C (când limita de curgere a materialului atinge cca. 200

MPa). Atunci când temperatura de recoacere a fost judicios aleasă (cca. 500°C) se poate obține o structură bifazică ($\alpha+\beta$) care poate fi deformată chiar și la T_{amb} datorită plasticității ridicate a fazei α (cfc) [20].

În principiu, AMF Cu-Zn-Al policristaline sunt puternic expuse fisurării intergranulare, din cauza raportului de anizotropie care poate atinge 15:1. Anizotropia duce la concentrarea de-a lungul limitelor de grăunți iar după deformare plastică la cald se obține o granulație mare.

Atunci când s-a urmărit studiul proprietăților AMF Cu-Zn-Al în stare forjată, s-au utilizat, succesiv, frezarea plană cu turații de cca. 1000 rot./min și rectificarea plană (ambele cu răcire abundentă) în scopul corectării „bombării” de la forjare [116]. Din cauză că forjarea liberă nu permite în general obținerea unor grosimi de semifabricat sub 1 mm (din cauza efectului de pană) iar forjarea în matriță este o operație prea elaborată, ce nu se justifică în cazul obținerii unor piese plane, s-a recurs la laminarea la cald, urmată de călire instantanee a semifabricatelor, imediat după desprinderea din cajă, sub efectul forței de împingere a cilindrilor de laminare [188]. Schema instalației este redată în **Fig.2.117**.

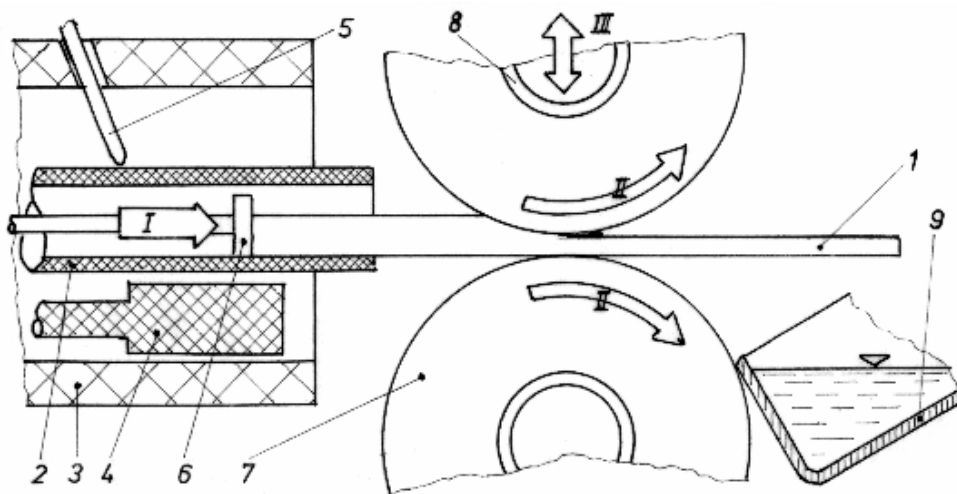


Fig.2.117

Schemă de principiu a unei instalații de laminare cu călire instantanee: 1- semifabricat; 2-tub de aluminiu; 3-carcasa cuptorului electric; 4-bare de silită; 5-teaca termocuplului; 6-tijă de împingere a semifabricatului; 7-cilindru de laminor; 8-cuzinet de bronz grafitat; 9-cuvă cu apă, pentru călire

Semifabricatul (1) este încălzit în tubul de aluminiu (2), fixat în carcasa cuptorului (3) care este încălzit de barele de silită (4). Temperatura tubului este determinată cu ajutorul termocuplului (5). Semifabricatul este

împins, în sensul I, de tija (6), până când ia contact cilindrii de laminare (7) care se rotesc în sensul II și au drept lagăre semicuzineții din bronz grafitat (8). Distanța dintre cilindri poate fi reglată prin deplasarea pe verticală (III) a cilindrului superior. După laminare, proba este împinsă cu o viteză de 0,2 m/s în cuva (9) unde este călită în apă [116]. Din cauza răcirii bruște, aplicată imediat după ieșirea din cajă, proba nu are timp să recrystalizeze. Din acest motiv, grăunții își păstrează forma alungită după direcția de laminare care este imprimată și plăcilor de martensită obținute după călire. Această structură s-a dovedit a fi foarte favorabilă educării și ciclării la încovoiere, deoarece o probă cântărind 0,9 g a fost capabilă să ridice o sarcină de 300g, în timpul educării și să reproducă prin EMFDS aceeași cursă stabilă, pe parcursul a peste 2000 de cicluri [223].

F. Obținerea AMF Cu-Zn-Al prin metalurgia pulberilor utilizează granule cu diametrul de aprox. 150 μm, obținute prin atomizare în apă. După compactizare și extrudare la cald, au rezultat aliaje cu granulații de cca. 30 μm care au rezistență la oboseală mai bună decât aliajele prelucrate în mod convențional [87].

G. Solidificare rapidă a permis obținerea unor aliaje prin centrifugarea topiturii sau prin extracție din topitură. Aceasta au temperaturi de transformare mai mici decât aliajele obținute prin tehnologiile convenționale, scăderea fiind cu atât mai pronunțată cu cât viteza de răcire sau temperatura de încălzire a topiturii sunt mai ridicate. *Centrifugarea topiturii* a permis obținerea unei ductilități de 15 % și a unei alungiri recuperabile prin EMF de 8 % [215]. Filamentele de AMF Cu-Zn-Al s-au obținut cu granulații mai mici de 20 μm, prin *metoda extragerii din topitură* sau de cca. 10 μm, prin *metoda extragerii din picătură suspendată* [108].

2.5.1.3 Obținerea AMF pe bază de Cu-Al-Ni

A. Topirea componentelor, cu purități între 99,9 % (Ni) și 99,99 % (Cu și Al), s-a efectuat în creuzetul de cuarțit al cuptoarelor de medie sau înaltă frecvență, în argon [93] sau în vid. În cazul elaborării în atmosferă necontrolată, s-a utilizat un flux de acoperire ($\text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaCl}$) concomitent cu menținerea băii metalice timp de 5 minute la cca. 1250°C [224].

B. Alierea începe prin introducerea unor pre-aliaje Cu-Ni și Cu-Al, urmată de adăugarea aluminiului, în scopul obținerii compoziției chimice dorite. În secțiunea 2.2.2.5 s-a arătat că AMF Cu-Al-Ni, de uz comercial, au compozițiile chimice tipice Cu-(10-14) % Al-(2-4) % Ni la care se adaugă o

serie de elemente de finisare a structurii. Efectele alierii, asupra temperaturilor critice, au fost prezentate în Fig.2.28(a), în ceea ce privește conținutul de aluminiu. Se constată, de fapt, că toate cele patru temperaturi critice scad odată cu creșterea cantității de aluminiu [21], ceea ce favorizează obținerea martensitei termoelastice indusă termic, cu morfologie de tip pană, conținând macule de tipurile I și II [225]. Fragilitatea AMF Cu-Al-Ni, care în mod normal nu suportă alungiri la rupere mai mari de 3 % [96], este legată de fisurarea intergranulară, a cărei cauză este formarea la călire a unor martensite induse prin tensiune, dispuse de-a lungul limitelor de grăunți. Din cauza înaltei lor fragilități, aceste aliaje trebuie utilizate fie sub formă de monocristale [226] fie sub formă policristalină cu granulația finisată prin aliere cu Mn și Ti. Cu ajutorul Ti, granulația a fost limitată la max. 100 μm dar pentru a mări deformabilitatea la rece, s-a recurs la scăderea cantității de aluminiu de la 14 la 12 %. Această scădere a dus la creșterea M_s (cca. 120⁰C/1 % Al) și pentru a compensa acest efect s-a introdus Mn [21].

C. Turnarea s-a efectuat în forme metalice, la 1150⁰C, sau crude, la 1130⁰C [227]. Pentru evitarea formării cristalelor mari de martensită, încă de la solidificare, formele metalice au fost răcite în apă [93]. Cu cât granulația pieselor turnate a fost mai mare, cu atât temperaturile critice au fost mai ridicate [120], cele mai mari temperaturi obținându-se la monocristale [21].

D. Omogenizarea a presupus încălzirea la 950-1000⁰C, cu menținere 24 de ore și răcire lentă în cuptor [93-95], deoarece una dintre particularitățile AMF pe bază de Cu-Al-Ni este scăderea temperaturilor critice odată cu creșterea vitezei de răcire [87]. Datorită proprietăților lor mecanice, superioare celor întâlnite la AMF Cu-Zn-Al și a stabilității mai ridicate la temperaturi de ordinul a 100⁰C, AMF pe bază de Cu-Al-Ni sunt preferate pentru obținerea aplicațiilor, în acest interval termic. O categorie de aliaje nou-apărute, cu temperaturi critice peste 100⁰C ($M_s=200^0C$) sunt Ti_{36,5}Ni_{48,5}Hf₁₅ care reprezintă candidate foarte promițătoare pentru aplicații speciale la temperaturi înalte [228].

E. Deformarea plastică se efectuează la cald – peste 600⁰C, temperaturile uzuale fiind 900-950⁰C – prin forjare [93] sau laminare [94]. La forjarea liberă a AMF Cu-Al-Ni, s-a constatat formarea în zona centrală a unei cantități mai mari de martensită termoelastice ortorombică, γ'_1 , indusă termic, în raport cu straturile exterioare ale piesei forjate. Acest efect a fost pus pe seama cantității mari de căldură, dezvoltată în timpul deformării, care a acționat cu precădere în zonele periferice, producând reversia martensitei

γ_1 și favorizând precipitarea fazei dure γ_2 . Existența acestei ultime faze este pusă în legătură directă cu fragilitatea accentuată a AMF Cu-Al-Ni [229].

F. Obținerea AMF Cu-Al-Ni prin metalurgia pulberilor a fost dictată de nevoia finisării granulației, pentru mărirea prelucrabilității. Cu ajutorul metalurgiei pulberilor s-a putut realiza o reducere substanțială a granulației medii, de la 150 la 15 μm , ceea ce a permis creșterea ductilității de la 1 la 6 %.

G. Solidificarea rapidă, prin centrifugarea topiturii, a permis obținerea unei structuri cu grăunți columnari, caracterizată prin orientare de-a lungul familiei de direcții $\langle 100 \rangle$ și prin deformare recuperabilă de cca. 9 %, mai mare decât valoarea obținută la aliajele clasice (cca. 6,5 %) la care textura a fost orientată după direcțiile $\langle 110 \rangle$ [230].

2.5.1.4 Obținerea AMF pe bază de Fe-Mn-Si

A. Topirea fierului electrolitic se efectuează în cuptoare cu arc electric sau de inducție, în vid înaintat (10^{-2} torr) și este urmată de adăugarea manganului de mare puritate. În timpul elaborării, în baia de Fe-Mn se adaugă pre-aliaje Fe₃Si [23].

B. Alierea are drept scop favorizarea transformării martensitice $\gamma(\text{cfc}) \leftrightarrow \varepsilon(\text{hc})$ – prin introducerea manganului – și obținerea unui EMF perfect – prin adăugarea siliciului, datorită măririi rezistenței mecanice a austenitei. O parte dintre efectele alierii cu Mn și Si au fost prezentate în secțiunea 2.2.3.2C. Tendințele de variație a temperaturilor critice, în funcție de cantitățile celor două elemente de aliere, sunt ilustrate în **Fig.2.118**.

Se observă din Fig.2.118(a) că creșterea % Mn duce la scăderea temperaturilor critice. Fiindcă $M_{s, f}$ și $A_{s, f}$ au pante diferite, histeresisul termic, definit prin $A_f - M_s \approx A_s - M_f$, crește puțin, odată cu creșterea conținutului de mangan. Efectul siliciului este mult mai slab, deoarece, după cum arată Fig.2.118(b), panta de variație a temperaturilor critice în funcție de % Si, est relativ redusă [145].

C. Turnarea se face în scopul obținerii unor lingouri ce prezintă materialul de pornire, la obținerea monocristalelor.

D. Tratamentul termic primar constă dintr-o recoacere de omogenizare ($1000^{\circ}\text{C}/24\text{h}/\text{cuptor}$) [151].

E. Deformarea plastică s-a efectuat: (i) prin forjare (urmată eventual de prelucrare prin așchiere) în scopul obținerii monocristalelor în atmosferă de Ar, cu o viteză de creștere de 50 mm/h [146] sau (ii) prin laminare la 1000°C , în cazul aliajelor policristaline.

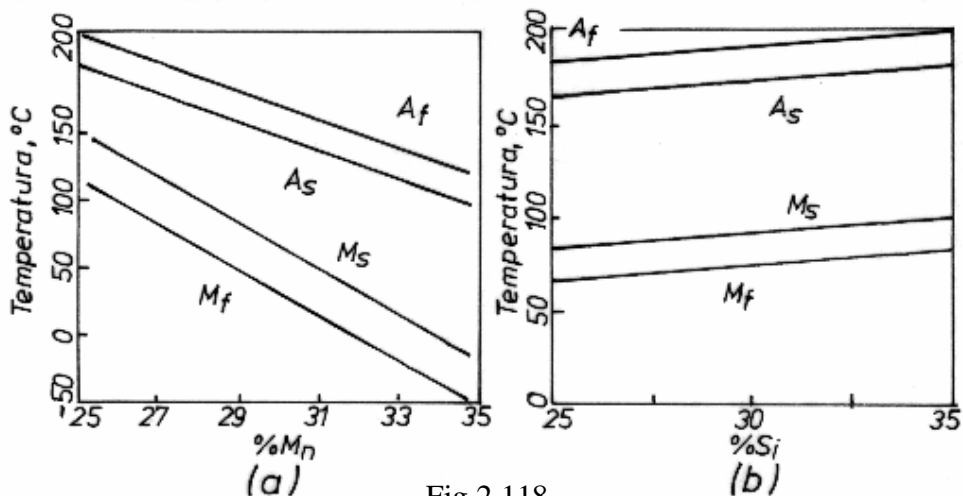


Fig.2.118

Tendențe de variație a temperaturilor critice ale AMF Fe-Mn-Si, în funcție de compoziția chimică: (a) la aliajul FeMnSi_{3,1-4}; (b) la aliajul FeMn_{27,3-27,9}Si [145]

F. Solidificarea rapidă a AMF Fe-Mn-Si a permis obținerea benzilor și filamentelor cu textură și microstructură (columnară) favorabile fenomenelor de memoria forme. Creșterea vitezei de solidificare duce la dispariția structurii dendritice, între viteza discului rotitor (din cadrul metodei de centrifugare a topiturii) și lungimea brațelor secundare ale dendritelor stabilindu-se o relație de dependență de tip liniar. Concret, în cazul AMF Fe-Mn-Si obținute prin centrifugarea topiturii, s-a constatat că, pentru o viteză a discului de cca. 40m/s, se obține o structură complet uniformă, fără ramificații dendritice.

2.5.1.5 Obținerea materialelor compozite cu memoria forme

După cum s-a arătat în secțiunea 2.4.3, majoritatea materialelor compozite cu memoria forme au o matrice elastomerică (cel mai adesea din cauciuc siliconic) în care sunt încorporate elemente actuatorie (în general sub formă de sârmă) din AMF. Încorporarea poate fi directă sau indirectă, caz în care elementele actuatorie sunt învelite (de exemplu într-o teacă sau într-un manșon). În continuare, sunt prezentate sintetic trei exemple de obținere a unor materiale compozite cu memoria forme, cu structuri și configurații diferite.

a. Benzile din aliaj Cu-26,32 Zn-3,92 Al (%) sau din aliaj echiatomic Ni₅₀Ti₅₀, după ce au fost tratate termic primar în baie de săruri (780⁰C/1 h și

respectiv 860⁰C/1h), călite în apă, laminate la cald și tăiate la dimensiunile 0,7 x 12 x 130 mm și respectiv 0,7 x 6 x 80 mm, au fost austenitizate (betatizate) timp de 10 minute la 780 și respectiv 860⁰C și apoi încorporate între straturi de cauciuc, cu grosimi de 4-12 mm. Benzile din AMF Cu-Zn-Al au fost tratate în prealabil, înainte de încorporării, cu un „agent de legătură” [231].

b. S-au obținut bare circulare, Φ 25,4 x 305 mm, din cauciuc siliconic, vulcanizabil la temperatura camerei, în care s-a încorporat o sârmă Φ 0,48 mm, plasată la o distanță de 7,62 mm față de centrul geometric al barei. Modulul longitudinal de elasticitate al elastomerului a fost 5,51 MPa iar limita de rupere a interfeței sârmă-elastomer s-a determinat la valoarea de 1,45 MPa.

Celelalte caracteristici de material ale compozitului s-au sintetizat în **Tabelul 2.3** [206].

Tabelul 2.3

Caracteristici de material ale compozitelor elastomer-sârmă din Nitinol [206]

Nr. crt.	Caracteristica	Unitatea de măsură	Valoarea
1	Modulul de elasticitate al martensitei	GPa	30,3
2	Modulul de elasticitate al austenitei	GPa	70
3	Coeficientul lui Poisson	–	0,3
4	Densitatea Nitinolului	kg/m ³	6455
5	Coeficientul de dilatare termică a martensitei	⁰ C ⁻¹	10 ⁻⁵
6	Coeficientul de dilatare termică a austenitei	⁰ C ⁻¹	10 ⁻⁵
7	Tensionarea specifică a martensitei	MPa/ ⁰ C	4
8	Tensionarea specifică a austenitei	MPa/ ⁰ C	3,5
9	Deformația maximă la transformare	%	-4,8
10	Densitatea elastomerului	kg/m ³	1263

c. Barele paralelipipedice, 1 x 23 x 170 mm, au fost obținute prin încorporarea directă, la intervale de 4 mm, a sârmelor din AMF cu diametrul Φ 0,38 mm, plasate cu o excentricitate de 0,2-0,3 mm față de axa neutră a pachetului format din straturile de material compozit, după cum s-a arătat în Fig.2.110(c) [205].

2.5.2 Prelucrarea termică și termomecanică a materialelor cu memoria formei

Această secțiune prezintă cele mai uzuale tratamente termice și proceduri de educare, aplicate AMF de uz comercial (care au fost tratate în secțiunea precedentă) și materialelor compozite cu memoria formei.

2.5.2.1 Tratamentul termic secundar și educarea AMF pe bază de Ni-Ti

Tratamentul termic secundar are drept scop obținerea martensitei α_2' prin betatizare și călire. Pentru obținerea atât a memoriei termice cât și a celei mecanice, este necesar să se poată obține o transformare martensitică indusă prin tensiune, înaintea producerii deformației plastice prin alunecare. În acest scop, este necesar ca limita de curgere a AMF să fie cât mai ridicată. Pentru ridicarea limitei de curgere, este importantă cunoașterea temperaturilor de recoacere și de îmbătrânire.

După cum s-a arătat în Fig.2.114(a), mărirea temperaturii de încălzire (recoacere) este însoțită de scăderea tensiunii de curgere în austenită și descreșterea temperaturii critice M_s . Pentru a menține tensiunea de curgere la valori ridicate, se practică recoacerea la temperaturi mai mari decât pragul de recrystalizare. În Fig.2.119 sunt ilustrate două exemple ale efectelor temperaturii de recoacere la AMF Ni-Ti.

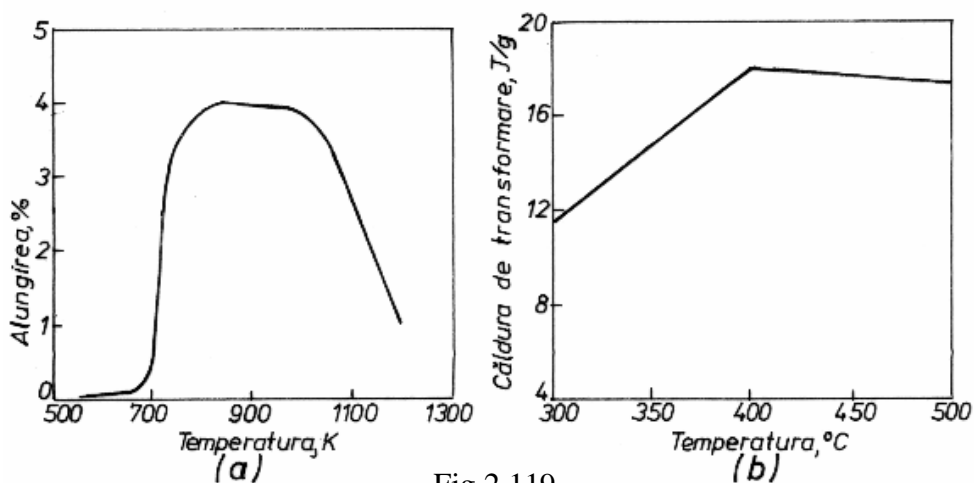


Fig.2.119

Efectele temperaturii de recoacere, la AMF Ni-Ti: (a) asupra alungirii recuperabile prin EMFDS la aliajul $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$; (b) asupra căldurii latente de transformare, la aliajul $Ti_{50}Ni_{50}$, deformat plastic la rece cu 10 % [190, 211]

Fig.2.119(a) ilustrează schematic influența temperaturii de recoacere asupra deformației recuperabile prin EMFDS, după ciclare, în cazul unui AMF $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$. Se observă că valorile maxime ale deformației recuperabile, de cca. 4 %, s-au obținut în urma recoacerilor la temperaturi cuprinse între 870-950 K [190].

În Fig.2.119(b) s-a redat schematic tendința de variație a căldurii latente de transformare, a unui AMF $Ti_{50}Ni_{50}$ deformat la rece cu un grad de reducere a secțiunii de 10 %, în funcție de temperatura de recoacere. La creșterea gradului de reducere a secțiunii s-a constatat scăderea căldurii latente de transformare. Se observă că valoarea maximă a căldurii latente se obține în cadrul unei recoaceri la $400^{\circ}C$ [211]. După călire, se obține în general o martensită instabilă. Stabilizarea ei se realizează prin îmbătrânire. Rolul îmbătrânirii a fost schematizat în Fig.2.113(d), prilej cu care s-a arătat că menținerea la temperaturi sub $500^{\circ}C$ favorizează formarea unor precipitate bogate în Ni, reducând sensibilitatea la variațiile de concentrație ale temperaturii critice A_s . Așadar recoacerea și îmbătrânirea au rolul de a redistribui dislocațiile și respectiv de-a produce precipitate fine, bogate în Ni. Câteva alte efecte ale îmbătrânirii, asupra unor proprietăți ale AMF Ni-Ti, au fost sintetizate în **Fig.2.120**.

Fig.2.120(a) ilustrează modul în care o recoacere de 2 ore, la $400^{\circ}C$, poate modifica bucla de transformare, deplasând temperaturile critice ale transformării martensitice inverse spre valori mai ridicate [232].

Fig.2.120(b) prezintă efectele îmbătrânirii la 673 K, asupra comportamentului la tracțiune a unui AMF $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$, călit (cu linie întreruptă) de la 1273 K. Se observă că după îmbătrânire are loc o majorare a limitei de curgere, ceea ce contribuie în mod substanțial la îmbunătățirea memorie termice și mecanice [21].

În cazul unei sârme Φ 0,47 mm, obținută dintr-un AMF $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ forjat la cald, tras la rece cu un grad de deformare plastică de 40 % și omogenizat în atmosferă de heliu ($850^{\circ}C/30\text{min/apă}$), efectele duratei de menținere în baie de săruri, la $325^{\circ}C$, asupra temperaturilor critice M_s și A_s , determinate prin calorimetrie diferențială cu baleiaj, au fost prezentate în Fig.2.120(c) [233].

În fine, Fig.2.120(d) arată că îmbătrânirea în stare bifazică poate ridica foarte mult temperatura de transformare martensitică inversă. Astfel, menținerea c'c" duce a deplasarea temperaturii critice din punctul d în punctul d". Cu toate acestea, transformarea martensitică directă se produce tot după ab [20].

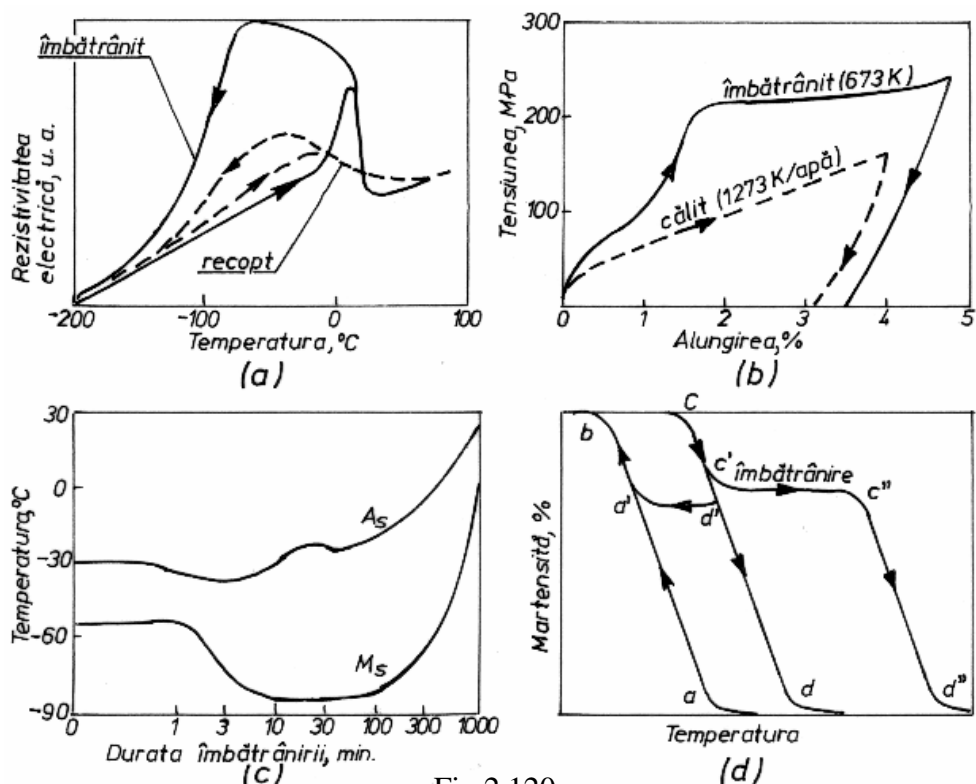


Fig.2.120

Efectele îmbătrânirii, la AMF Ni-Ti: (a) asupra variației rezistivității electrice cu temperatura; (b) asupra comportării la tracțiune în cazul unui AMF $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$; (c) asupra variației temperaturilor critice M_s și A_s în funcție de durata îmbătrânirii la $325^{\circ}C$, în cazul unui AMF $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$; (d) asupra transformării martensitice inverse [20, 21, 232, 233]

Educarea AMF Ni-Ti s-a efectuat pe diverse dispozitive capabile să urmărească evoluția materialului în spațiul tensiune-deformație-temperatură.

În general, se alege o valoare constantă a unuia dintre acești trei parametri, se variază continuu cel de-al doilea parametru, între anumite limite și se înregistrează valorile celui de-al treilea. În cazul sârmelor din AMF Ti-50,2 % Ni, laminate la rece și recoapte timp de 1,8 ks la temperaturi cuprinse între 460 și 1200 K, s-au folosit patru proceduri de educare. Acestea au constat din variația ciclică a temperaturii, în prezența unei sarcini aplicate, care a fost menținută pe toată durata educării sau numai pe anumite stadii ale acesteia. Cele mai bune rezultate s-au obținut la educarea sub sarcină constantă, aplicată după prima încălzire peste A_f . Un exemplu de astfel de procedură de educare a fost prezentat în Fig.2.19.

2.5.2.2 Tratamentul termic secundar și educarea AMF pe bază de Cu-Zn-Al

Tratamentul termic secundar (călirea) presupune încălzirea și menținerea în domeniul β , reprezentat în Fig.2.32, urmată de răcire bruscă. Ca și la celelalte AMF, rolul tratamentului termic secundar este de a obține martensita care, în cazul sistemului Cu-Zn-Al, poate fi ortorombică β'_2 sau monoclinică β''_2 . Viteza de încălzire este cuprinsă între 4-40 $^{\circ}\text{C/s}$, valorile mai mari fiind aplicate materialelor mai subțiri [234]. În general, se consideră că temperaturile critice cresc odată cu majorarea temperaturii de betatizare, între 650 și 950 $^{\circ}\text{C}$ dar și cu mărirea duratei de menținere, între 10 și 60 minute. Viteza de răcire este un parametru deosebit de important al tratamentului termic secundar, deoarece scăderea ei produce reduceri ale temperaturilor critice de ordinul zecilor de grade. Sub o anumită viteză critică de răcire transformarea martensitică nu se mai produce, locul ei fiind luat de transformarea bainitică și de reacțiile de precipitare [87]. Chiar și în situația în care parametrii călirii au fost aleși în mod corect, s-a observat că se obține o martensită instabilă, modificări ale acesteia fiind detectate chiar și la mulți ani după tratament [105]. Principala modalitate de stabilizare a martensitei, atunci când se dorește acest lucru (în ciuda efectului dăunător pe care îl are asupra transformării martensitice inverse) este îmbătrânirea la temperaturi sub 70 $^{\circ}\text{C}$. Contribuția îmbătrânirii la stabilizarea martensitei a fost prezentată în Fig.2.43(b) iar cele 3 etape de variație a temperaturilor critice odată cu durata de îmbătrânire – în Fig.2.43(c). O imagine și mai clară a efectelor îmbătrânirii asupra transformării martensitice din AMF Cu-Zn-Al este oferită de **Fig.2.121**.

S-au reprezentat curbele R-T pentru un aliaj Cu-25,8 Zn-3,58 Al (%) călit din faza β . Temperatura critică nominală, a începutului de transformare martensitică directă este $M_s = 100^{\circ}\text{C}$. După călirea directă se obține o martensită stabilizată, astfel încât în timpul încălzirii până la 150 $^{\circ}\text{C}$ nu se produce nici o transformare martensitică inversă. În Fig.2.121(a) s-au prezentat câteva efecte ale călirii în trepte, cu menținere la 150 $^{\circ}\text{C}$, pentru diferite perioade de timp. Se constată că, odată cu mărirea duratei de menținere, transformarea martensitică inversă devine din ce în ce mai clar evidențiată, deci martensita devine din ce în ce mai instabilă, ceea ce favorizează reversia, ale cărei temperaturi critice de transformare scad. Din Fig.2.121(b) se poate constata că efectul menținerii la 80 $^{\circ}\text{C}$ este exact opus. Odată cu mărirea duratei de îmbătrânire are loc stabilizarea martensitei,

astfel încât transformarea martensitică inversă devine din ce în ce mai puțin evidențiată iar temperaturile critice A_s și A_f cresc substanțial (cca. 40°C în cazul lui A_f).

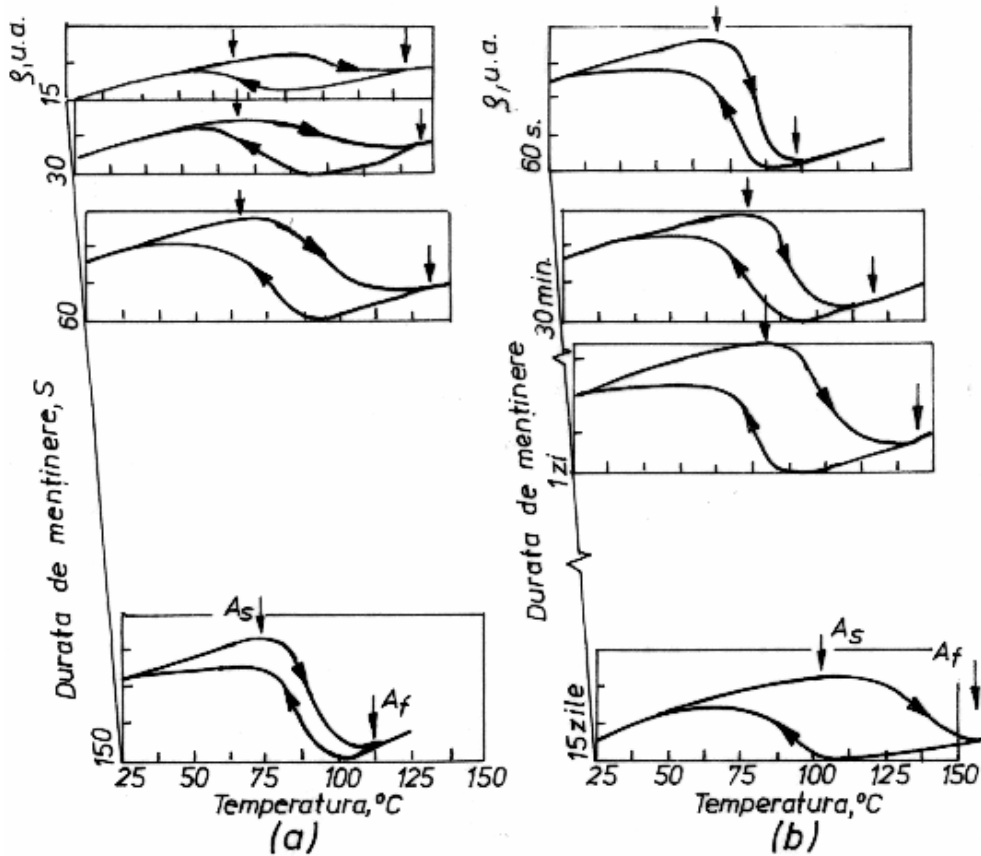


Fig.2.121

Ilustrare schematică a efectelor îmbătrânirii asupra stabilizării martensitei din AMF Cu-25,8 Zn-3,58 Al (%) călitate, prin intermediul curbelor R-T: (a) influența duratei de menținere la 150°C , în cadrul călirii în trepte; (b) influența îmbătrânirii la 80°C [87]

Efecte similare s-au constatat și la îmbătrânirea AMF Cu-40%Zn călît ($850^{\circ}\text{C}/\text{apă}$). Îmbătrânirea îndelungată la temperatura ambientă în stare austenitică ($M_s = -135^{\circ}\text{C}$) a dus la scăderea temperaturii critice M_s până la -162°C . Totuși, o scurtă reîncălzire (8 minute) la 850°C duce la restaurarea valorii inițiale a lui M_s [235].

O altă modalitate de destabilizare a martensitei este revenirea, la temperaturi mai mici de 500°C . Astfel, s-au obținut epruvete lamelare din AMF Cu-15 Zn-6 Al (%), prin forjare la cald ($750^{\circ}\text{C}/\text{aer}$) și rectificare, cu

secțiunea transversală 2 x 3,3 mm și lungimea de prindere între bacuri de 100 mm. Probele au fost revenite timp de 5 minute la temperaturile: 100, 200, 300 și 400°C, cu răcire în aer. În urma aplicării câte unui ciclu de încărcare-descărcare la tracțiune, cu o viteză de deformare de $8,33 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$, s-a constatat în cazul fiecărei probe că, odată cu creșterea temperaturii de revenire, pot fi evidențiate două fenomene:

1 – este accentuată curgerea inițială, caracteristică demaclarării prin care se modifică puternic valoarea modulului de elasticitate [236];

2 – se face trecerea de la pseudomaclare la superelasticitate, deoarece pe porțiunile de încărcare și de descărcare ale curbelor de tracțiune apar paliere din ce în ce mai lungi [237]. În plus, odată cu creșterea temperaturii de revenire se constată o scădere treptată a tensiunii palierului de încărcare și o creștere treptată a tensiunii palierului de descărcare. Aceeași scădere a palierelor de încărcare, odată cu creșterea temperaturii sau a duratei de revenire a fost constatată și în cazul monocristalelor de AMF Cu-Zn-Al [238]. Toate aceste fenomene sunt efecte ale destabilizării martensitei care nu se mai deformează prin pseudomaclare ci prin superelasticitate, ca urmare a inducerii sub tensiune a unor reorientări cristalografice ale variantelor de martensită indusă termic [239].

Educarea AMF Cu-Zn-Al se poate realiza prin: 1 – repetarea ciclurilor de EMF (încărcare-descărcare-încălzire-răcire); 2 – ciclarea mecanică (încărcare-descărcare izotermă); 3 – ciclarea termică sub tensiune constantă; 4 – ciclare combinată. Dispozitivele utilizate în cadrul acestor metode pot fi bazate pe diverse moduri de deformare, cum ar fi: tracțiune, torsiune, compresiune, încovoiere, etc. Un exemplu de *instalație de educare la tracțiune* este prezentat în **Fig.2.122**.

Proba (1), cu dimensiunile $\Phi 6 \times 100$ mm, este prinsă în menghina fixă (2), rigidizată cu cadrul (3) și în menghina mobilă (4). Temperatura probei este măsurată, cu o precizie de 0,1 K, de termocuplul (5), legat de aceasta. De probă mai sunt legate 2 bare de cuarț (6) care au rolul de a elimina efectele parazite introduse de dilatarea termică a probei și a sistemului de prindere. Ansamblul probă-menghine-termocuplu, precum și o parte din cadru și din barele de cuarț sunt imersate în rezervorul care conține ulei siliconic (8). Temperatura băii poate fi mărită până la 473 K sau coborâtă până a 278 K, cu o viteză de 0,5 K/s, prin intermediul rezistenței electrice (9) și respectiv al serpentinei cu apă de răcire (10). Uniformizarea termică a băii se realizează cu ajutorul agitatorului (11), temperatura fiind verificată cu termocuplul (12). Prin intermediul pompei (13) este comandat

cilindrul hidraulic (14) care dezvoltă forțe de întindere a probei de până la 6kN, care pot fi măsurate cu traductorul de forță (15) cu o precizie de $\pm 1\text{N}$.

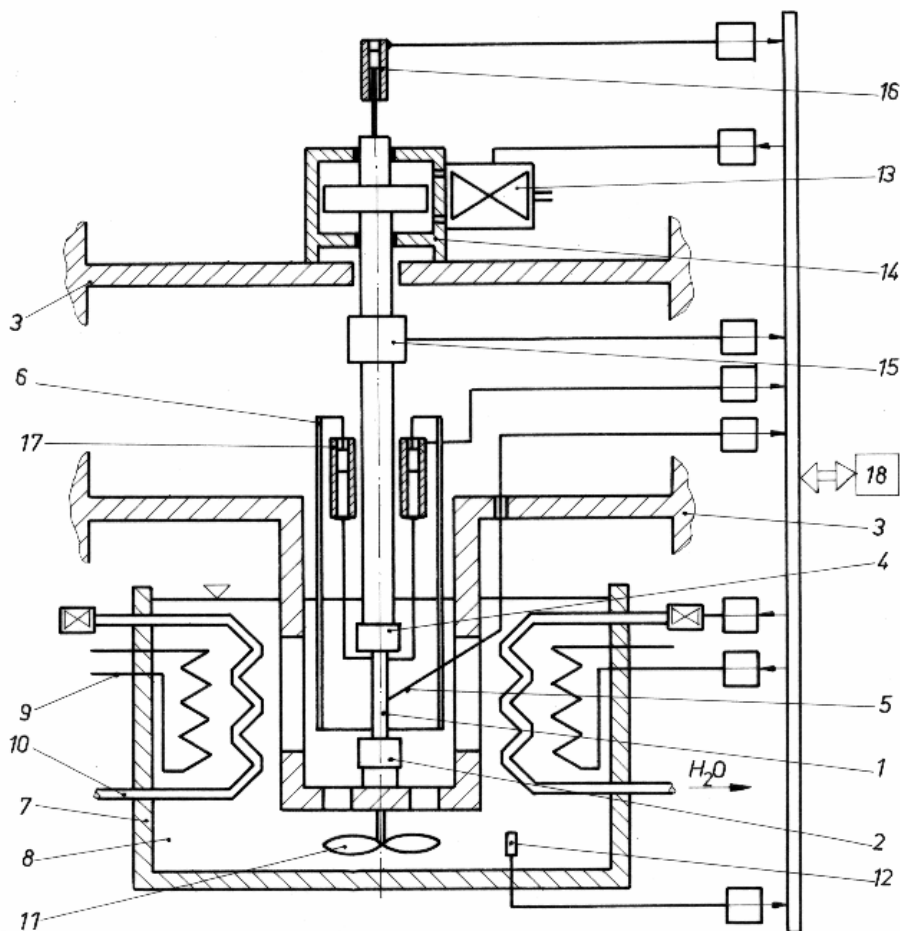


Fig.2.122

Instalația de educare prin tracțiune utilizată în cazul probelor de AMF Cu-19,49 Zn-6,74 Al-0,4 Co (%): 1-probă; 2-menghină fixă; 3-cadru; 4-menghină mobilă; 5-termocuplu; 6-bară de cuarț; 7-rezervor de ulei; 8-ulei siliconic; 9-rezistență electrică; 10-serpentină de răcire; 11-agitator; 12-termocuplu; 13-pompă; 14-cilindru hidraulic; 15-traductor de forță; 16-traductor de deplasare; 17-traductor de deformație; 18-computer [240]

Pentru a evita efectele dilatării termice, deplasarea menghinei mobile este măsurată cu traductorul (16) iar deformația probei cu traductoarele (17), legate prin intermediul barelor de cuarț, nedeformabile. Toate traductoarele au precizia de 2 μm . Datele de ieșire, furnizate de termocuple și de

traductoare sunt culese de placa de achiziție și transmise la computerul (18). Tot cu ajutorul computerului sunt controlate și datele de intrare legate de forța de tragere și de temperatura băii de ulei, prin intermediul pompei (13) și respectiv al rezistențelor electrice (9) și al serpentinelor de răcire (10). Cu ajutorul acestei instalații s-a aplicat un procedeu de educare uniformă, cu comanda concomitentă a temperaturii și tensiunii aplicate, în conformitate cu Fig.2.123.

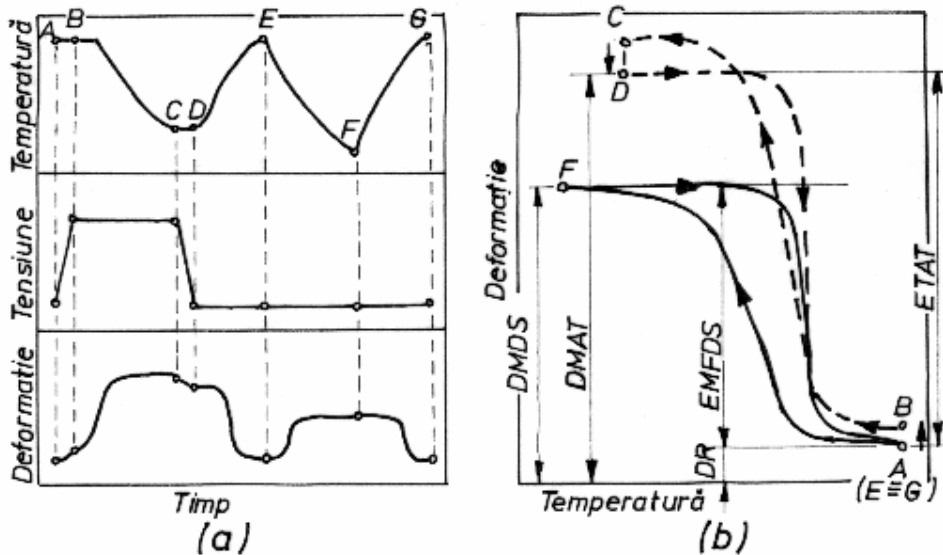


Fig.2.123

Educarea uniformă la tracțiune a probelor $\Phi 6 \times 100$ mm din AMF Cu-19,49 Zn-6,74 Al-0,4 Co (%) cu ajutorul instalației din Fig.2.122: (a) procedeu de educare cu comanda concomitentă a temperaturii (încălzire-răcire-încălzire) și tensiunii (încărcare-descărcare) în cadrul unui ciclu de educare termodinamică propriu-zisă (ABCD) și un ciclu termic de încălzire-răcire fără tensiune, pentru verificarea memoriei în dublu sens; (b) variația alungirii în timpul ciclului „n” de educare [240]

Procedeu include un ciclu de educare termomecanică propriu-zisă, ABCDE și un ciclu termic de verificare a memoriei în dublu sens, după cum arată Fig.2.123(a). La început s-a aplicat o încălzire până la temperatura maximă $T_A > A_f$. Apoi, menținând temperatura constantă, s-a aplicat o tensiune de întindere între punctele A și B, proba fiind, în mod evident în domeniul austenitic. În aceste condiții, deoarece materialul este relativ rigid, ($E = 72$ GPa) sarcina aplicată produce doar o creștere relativ redusă a deformației. Între B și C proba este răcită sub tensiune constantă, până în domeniul martensitic. Din cauza înmuierii materialului, între B și C se

produce o alungire mult mai mare decât cea dintre A și B. Tensiunea aplicată este înlăturată între punctele C și D, la temperatură constantă, ceea ce produce o ușoară reducere a deformației. Pe porțiunea DE se produce o încălzire în urma căreia materialul suferă EMF cu revenire liberă, alungirea din E fiind egală cu cea din stare inițială. Ciclul termic următor (EFG) are rolul de-a verifica prezența EMFDS și se observă că, deși materialul a fost răcit în punctul F până la o temperatură și mai scăzută decât în timpul educării propriu-zise, alungirea dintre E și F a fost mai mică decât cea produsă în timpul ciclului termomecanic. Pe porțiunea FG se produce cel de-al doilea EMF cu revenire liberă și alungirea scade din nou până la valoarea inițială. Analizând variația deformației cu temperatura, în timpul ciclului „n” de educare, se obține Fig.2.123(b). Ciclul de educare termomecanică propriu-zisă, ABCD, arată faptul că creșterea alungirii la aplicarea tensiunii de educare, între A și B, este mai mică decât scăderea dintre C și D, produsă de descărcare. La aplicarea încălzirii, după îndepărtarea tensiunii, se produce pe porțiunea DE un așa-numit „efect de transformare asistată de tensiune (ETAT). Acesta nu este un EMFDS propriu-zis, din cauza pseudomaclării și din acest motiv cele 2 curbe, BC și DA, se intersectează. Alungirea totală obținută în D, după răcire și îndepărtarea tensiunii, a fost numită deformație martensitică asistată de tensiune (DMAT). După răcirea de pe porțiunea EF se obține, în F, o deformație martensitică în dublu sens (DMDS) care este, la rândul ei, mai mare decât EMFDS. Diferența este reprezentată prin deformația permanentă (DR). Practic, s-a observat că deformația remanentă se stabilizează după cca. 70 de cicluri [240].

Un alt exemplu de *instalație de educare* dar în cazul acesta *prin torsiune*, este ilustrat în **Fig.2.124**. Prin intermediul motorului de torsiune (3) i se imprimă probei (5), cu dimensiunile 1 x 4 x 30 mm, un moment de răsucire care este măsurat, cu ajutorul unei pârghii, de traductorul de forță (9). Variațiile termice sunt produse de baia de ulei cu temperatura controlată (12). Valorile deformației, sub forma unghiului de rotație, sunt măsurate de traductorul (8). Pentru ca deformația probei să fie exclusiv de torsiune, întreg ansamblul superior – compus din motorul de torsiune (3), rulmentul radial (11), traductorul de forță (9) și traductorul de rotație (8), toate fixate pe suportul orizontal (2) – poate culisa pe verticală, fiind ghidat pe suportii fișei (13) prin intermediul rulmenților axiali (10) și menținut în stare de echilibru de contragreutatea (7). Probele supuse educării au fost în prealabil călitate (825⁰C/200 s/apă în fierbere) și îmbătrânite (50⁰C/50 ks). Educarea a constat din ciclare termică, sub tensiune constantă sau mecanică, sub

temperatură constantă, în domeniul austenitic. Educarea prin ciclare termică sub tensiune constantă a fost finalizată după aprox. 40 de cicluri, rezultând un EMFDS de cca. 5 % iar cea prin ciclare mecanică după 80 de cicluri, valoarea deformației superelastice recuperabile fiind de aprox. 6 %.

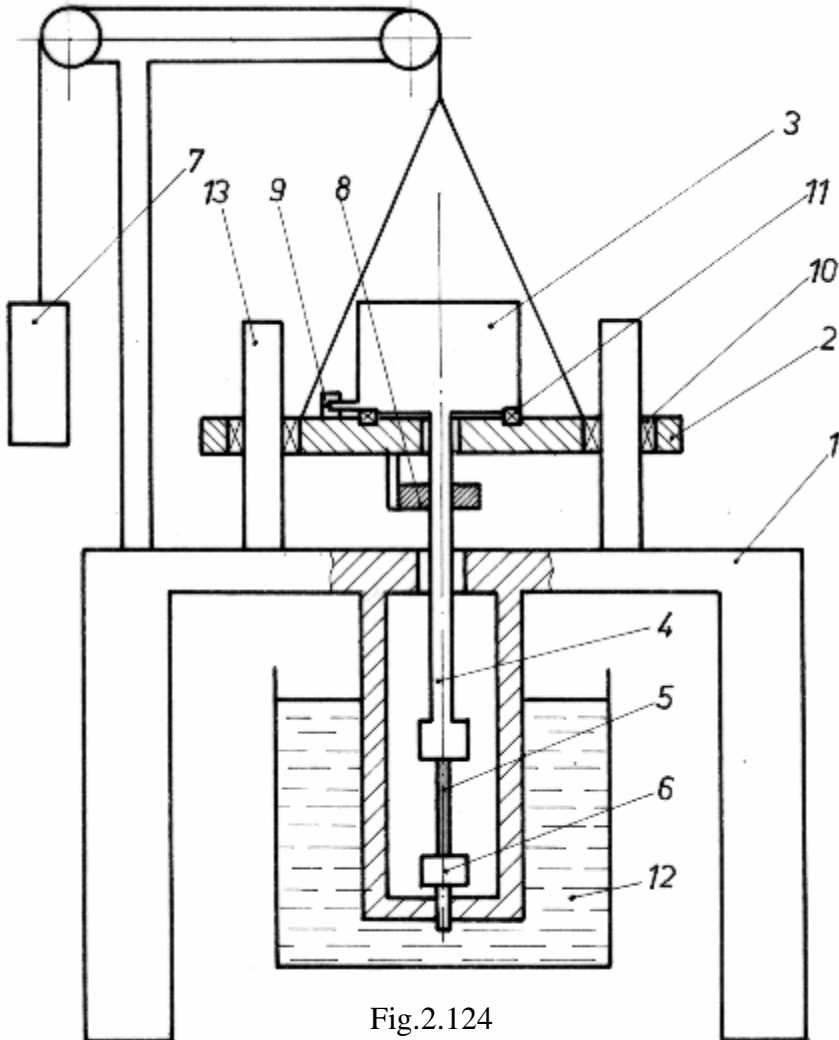


Fig.2.124

Instalație utilizată pentru educarea prin torsiune a plăcuțelor din AMF Cu-26,1 Zn-4 Al (%):1-cadru; 2-suport deplasabil pe verticală; 3-motor de torsiune; 4-menghină superioară mobilă; 5-probă; 6-menghină inferioară fixă; 7-contragreutate; 8-traductor de rotație; 9-traductor de forță; 10-rulment axial; 11-rulment radial; 12-baie de ulei cu temperatură controlată; 13-suport fix [241]

În ambele cazuri, deformația recuperabilă obținută după educare a fost stabilă, păstrându-și valoarea neschimbată timp de mai mulți ani [241].

AMF Cu-Zn-Al au fost educate și prin compresiune, rezultând așa-numitul efect de memorie în dublu sens sub tensiune (EMDST). Sub o tensiune de comprimare de 25 MPa, s-a obținut un EMDST de 0,8 % căruia îi corespunde un lucru mecanic specific de 0,26 J/g [242].

Un alt exemplu de procedură de educare prin compresiune este cea aplicată în cazul unui resort, din sârmă (Φ 2mm) din AMF Cu-Zn-Al, având diametrul de 21 mm și lungimea de 50 mm. Educarea s-a produs sub o sarcină $F \approx 2,7$ N care comprimă resortul, aflat în stare martensitică, până când spirele se ating. Tensiunea (τ) și deformația (γ) de forfecare a spirelor se exprimă cu relația:

$$\tau = \frac{8DF}{\pi d^3} \text{ și } \gamma = \frac{d\Delta L}{\pi ND^2} \quad (2.34)$$

La o tensiune de forfecare $\tau = 20$ MPa s-a obținut o deformație de cca. 0,6 %, prin EMFDS, ceea ce a fost considerat drept „o valoare acceptabilă pentru un aliaj policristalin” [20].

În fine, pentru *educarea prin încovoiere* a AMF Cu-Zn-Al a fost concepută o instalație specială care, deoarece permite înregistrarea curbelor deformație-temperatură obținute prin flexia-deflexia probelor lamelare, a fost numită deflectometru [243]. Principiul său de funcționare și deflectograma unei probe educate sunt prezentate în **Fig.2.125**.

Pe proba (1), prinsă într-o menghină din textolit (2), se așează vârful unei diode termice (5) care este introdusă într-o teacă de teflon (3) peste care este înfășurată o rezistență de kanthal (4), ca în Fig.2.125(a), unde nu s-a mai figurat și sarcina aplicată de capătul liber al probei. La încălzire, capătul liber al probei se ridică odată cu sarcina aplicată, până când întâlnește unul dintre limitatorii de deplasare (9). În acel moment încălzirea este întreruptă automat și este pornit ventilatorul (6) care răcește proba. Din cauza înmuierii, ce însoțește transformarea martensitică, proba este încovoiată suplimentar de sarcină și capătul ei liber coboară până când întâlnește limitatorul inferior care comandă oprirea răcirii, comutând alimentarea rezistenței de kanthal (încălzirea) și procesul se reia. Variațiile de temperatură sunt măsurate cu dioda termică iar variațiile de poziție ale capătului liber (deplasarea) cu traductorul de deplasare (8) controlat prin 2 ferite înglobate în suportul de textolit. Evoluția aspectului deflectogramelor, de la primul la cel de-al cincilea ciclu de educare, a fost descrisă în Fig.2.92. După aprox. 5 cicluri, procesul de educare este considerat încheiat, deoarece deflectograma se închide. O astfel de deflectogramă este redată în Fig.2.125(b). Se observă că, prin deconectarea ventilatorului, s-a obținut (cu linie întreruptă) o curbă de răcire în aer liber care nu se mai închide, din

cauza apariției unei deformații permanente de cca. 0,1 mm, pe axa deplasării.

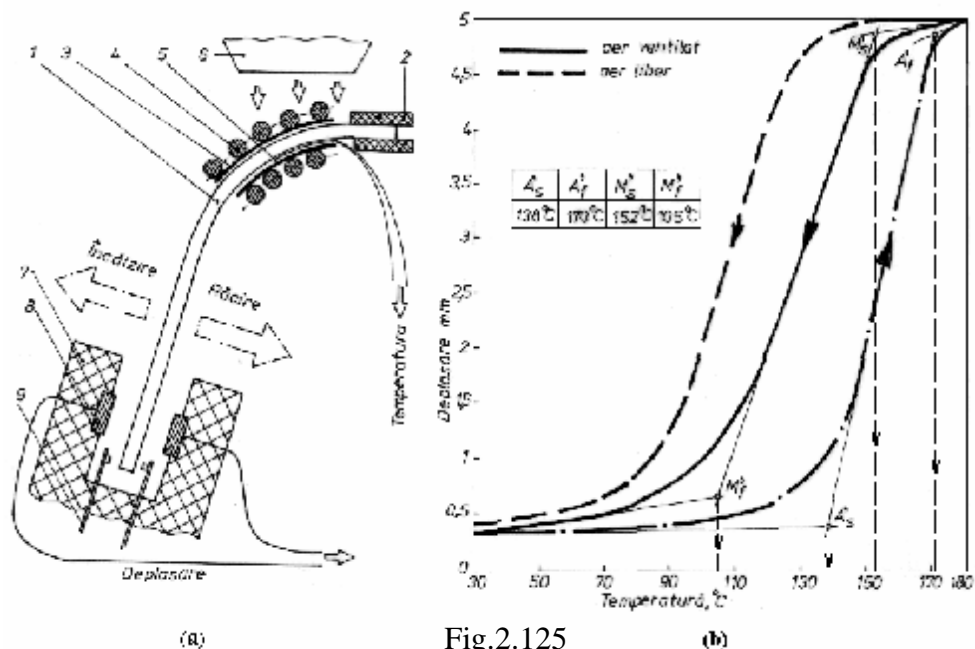


Fig.2.125

Metodă de educare prin încovoiere a probelor din AMF Cu-14,86 Zn-5,81 Al-0,5 Fe (%): (a) principiul de funcționare al deflectometrului: 1- probă; 2- menghină; 3-placă de teflon; 4- rezistență electrică; 5-diodă termică; 6-ventilator; 7- suport; 8- traductor de deplasare (ferită); 9- limitator de deplasare; (b) deflectograma probei educate [46]

Pe figură au fost determinate grafic și punctele critice de transformare, în cazul deflectogramei obținute cu răcire în aer ventilat [46].

2.5.2.3 Tratamentul termic secundar și educarea AMF pe bază de Cu-Al-Ni

Tratamentul termic secundar cuprinde, ca și la AMF Cu-Zn-Al, călirea și revenirea. Călirea necesită încălzirea în domeniul fazei β , ilustrat în Fig.2.28(b). Temperatura tipică de încălzire este situată în intervalul 600-1000°C, rezistențele mecanice ale austenitei și martensitei scăzând la creșterea temperaturii de betatizare [98]. Durata de menținere este de ordinul zecilor de minute, în funcție de grosimea piesei tratate. Principala problemă ce poate apare în timpul menținerii în fază β este producerea precipitării. Din cauza formării precipitatelor, faza β își modifică compoziția chimică, ceea ce duce la modificarea temperaturilor critice [20].

În ceea ce privește efectul vitezei de răcire asupra temperaturilor critice, la AMF Cu-Al-Ni se constată o tendință contrară față de Cu-Zn-Al: creșterea vitezei de răcire oboară punctele critice [87]. Același efect se poate obține și prin mărirea cantităților de Al sau de Ni [21] dar și prin trecerea de la monocristal la policristal, odată cu finisarea granulației [193]. În cazul unui AMF Cu-Al-Mn-Fe, răcirea în apă, după călire, a dus la apariția unor efecte premartensitice care nu au fost observate după răcirea în aer, din cauza valorilor ridicate ale temperaturilor critice [244]. La AMF Cu-Al-Ni uzuale, cu (2-4) %Ni, temperaturile de transformare cresc în urma îmbătrânirii între 200-300°C și descresc atunci când sunt îmbătrânite peste 400°C. Stabilitatea termică a acestor AMF indică o tendință clară de reducere a temperaturii maxime de utilizare, în timp. Aceste două efecte ale îmbătrânirii sunt sintetizate în Fig.2.126.

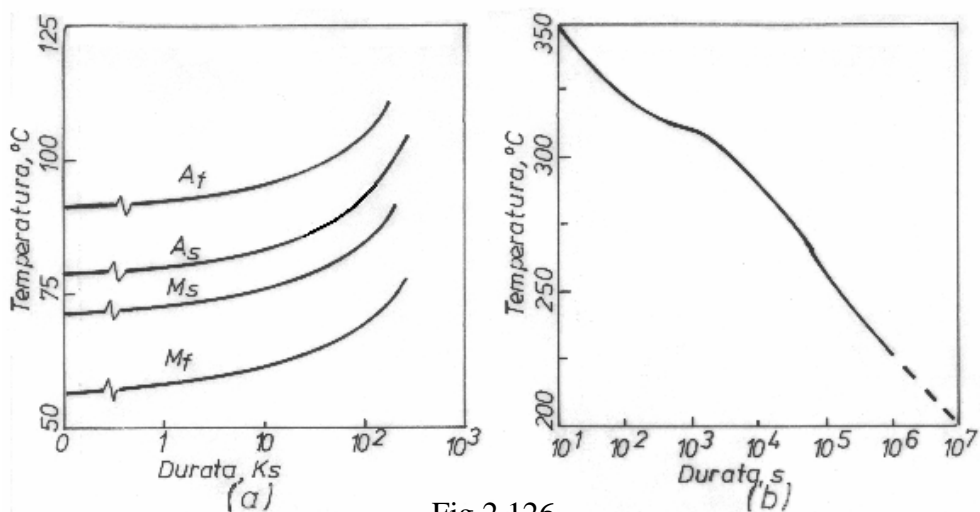


Fig.2.126

Efectele îmbătrânirii la AMF pe bază de Cu-Al-Ni (%): (a) tendință de variație a temperaturilor critice, în funcție de durata de îmbătrânire la 200°C, a AMF Cu-12,4 Al-5,08 Ni-2,02 Mn-1 Ti (%) cu denumirea comercială CANTIM-75; (b) variația temperaturii maxime de utilizare a fenomenelor de memoria formei, în funcție de durata de expunere, la AMF Cu-14,2 Al-3,3 Ni [87, 98]

La AMF pe bază de Cu-Al-Ni s-a constatat că în timpul îmbătrânirii au loc la început reacții de reordonare și apoi de precipitare a fazei γ_2 , (Cu₉Al₄). La precipitarea unor cantități mari de γ_2 , are loc o scădere a temperaturilor critice din cauza sărăcirii puternice în cupru [87]. Curba din Fig.2.126(b) prezintă variația temperaturii maxime până la care pot fi utilizate performanțele de memoria formei ale AMF Cu-14,2 Al-3,3 Ni (%), în funcție de durata de menținere (expunere) în timpul îmbătrânirii.

Efectele tratamentului termic de revenire asupra unui AMF Cu-10,82 Al-4,09 Ni (%) au constat din modificarea radicală a comportamentului pseudoelastic. Astfel, după turnare, omogenizare ($950^{\circ}\text{C}/30\text{min}/\text{cuptor}$) și forjare la cald ($900-960^{\circ}\text{C}/\text{aer}$) s-a obținut bucla superelastice cu curgere dublă din Fig.2.78(a), caracterizată printr-o alungire recuperabilă de 1,56 %. După cum arată **Fig.2.127**, superelasticitatea dublă dispare după o revenire înaltă și reapare (însă în varianta simplă, cu câte un singur palier decurgere pe porțiunile de încărcare și de descărcare) după o scurtă revenire joasă.

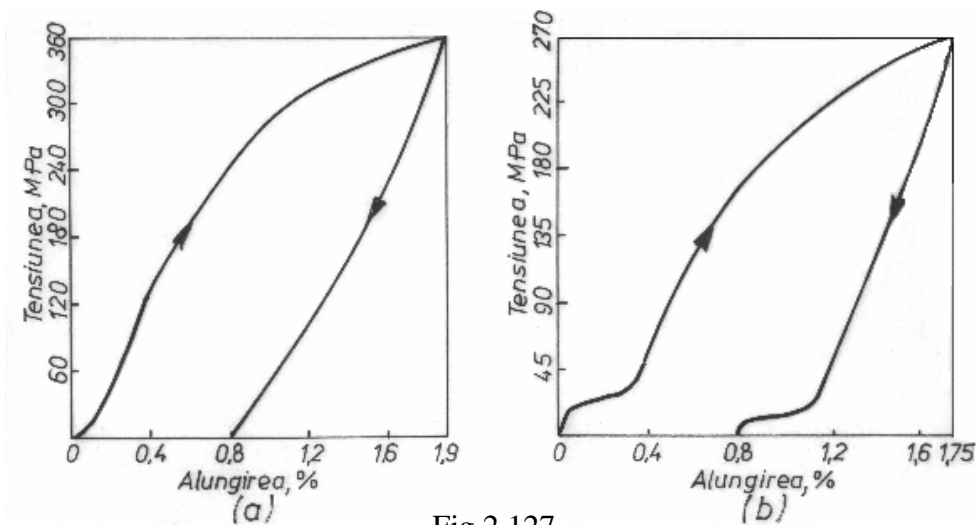


Fig.2.127

Efectele revenirii asupra comportamentului pseudoelastic la tracțiune al unui AMF Cu-10,82 Al-4,09 Ni (%), care a prezentat în stare forjată la cald bucla superelastice cu curgere dublă din Fig.2.78(a). Viteza de alungire relativă a fost de $1,33 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$: (a) buclă de pseudomaclare obținută după o revenire înaltă ($300^{\circ}\text{C}/5 \text{ min}/\text{cuptor}$); (b) buclă superelastice cu curgere simplă, obținută după o revenire înaltă ($300^{\circ}\text{C}/5 \text{ min}/\text{cuptor}$) și o revenire joasă ($100^{\circ}\text{C}/30 \text{ s}/\text{aer}$) [245]

Se poate constata, din Fig.2.127(a), că superelasticitatea a dispărut, după o revenire la 300°C (5 min/cuptor). Alungirea maximă a fost de 1,9 % iar cea recuperabilă de 1,1 %. Așadar gradul de recuperare a alungirii a fost de $(1,1/1,9) \cdot 100 \approx 57,9 \%$. Dacă după prima revenire se mai aplică încă una, mai scurtă ($100^{\circ}\text{C}/30\text{s}/\text{aer}$) superelasticitatea reapare dar nu mai este cu curgere dublă, ci simplă. Alungirea maximă a fost de 1,75 % iar cea recuperabilă de 0,95 %. Rezultă un grad de recuperare a alungirii de $(0,95/1,75) \cdot 100 \approx 54,3 \%$ [245].

Educarea AMF de tip Cu-Al-Ni are aceleași caracteristici cu cea a aliajelor prezentate anterior. În cazul lamelelor din Cu-Al-Ni, utilizate ca

elemente active în construcția disjunctorului electric s-a utilizat instalația de educare din **Fig.2.128**.

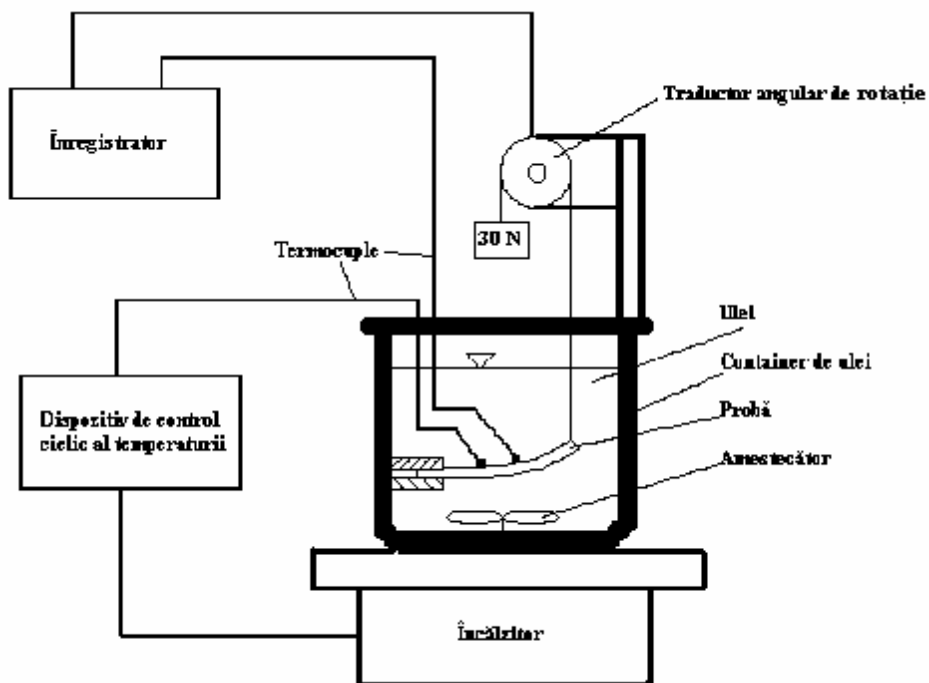


Fig.2.128

Schema instalației de educare la încovoiere a lamelor de AMF de tip Cu-Al-Ni utilizate ca elemente active în construcția disjunctorului electric [246]

Drept probe s-au utilizat fire dreptunghiulare (1,7 x 1,6 mm) cu lungimea de 35 mm, obținute prin metalurgia pulberilor, cu o granulație medie de 15 μm . Proba a fost încovoiată sub efectul unei sarcini de 0,3 N, deplasarea capătului liber fiind măsurată cu ajutorul unui traductor angular de rotație. Cele două termocuple plasate pe probă transmit temperatura acesteia la înregistrator – care trasează curbe deplasare-temperatură asemănătoare deflectogramelor din Fig.2.92 și 2.125(b) – și respectiv la dispozitivul de control al temperaturii băii de ulei. Firele din AMF Cu-Al-Ni au fost educate astfel încât să permită o deplasare de 3 mm a capătului liber, la o temperatură de declanșare de 170⁰C. Pentru a verifica dacă sunt corespunzătoare pentru utilizarea în construcția disjunctorului, probele au fost menținute timp de 1 oră la 300⁰C considerându-se că, în felul acesta, sunt reproduse condițiile ce însoțesc supraîncălzirea din timpul funcționării disjunctorului în regim de exploatare. Degradările maxime admisibile, care

pot apare în urma acestei expunerii, au fost condiționate la valorile de: 25 % pentru EMFDS, 10 % pentru A_f și de 7,5 % pentru deformația punctului zero (inițială) [246].

2.5.2.4 Tratamentul termic secundar și educarea AMF pe bază de Fe-Mn-Si

Tratamentul termic secundar tipic al AMF Fe-Mn-Si a constat din austenitizarea la 1000°C , menținere 1 oră și răcire în baie de ulei siliconic la 100°C [23]. Îmbătrânirea la temperaturi sub 300°C nu a produs nici un efect asupra temperaturilor de transformare însă atunci când temperatura de îmbătrânire a crescut peste 400°C , s-au putut constata scăderi de cca. 25°C ale temperaturii critice M_s [151].

Educarea AMF Fe-Mn-Si s-a realizat prin cicluri de EMF (încărcare-descărcare-încălzire-răcire), rezultatele fiind schematizate în **Fig.2.129**.

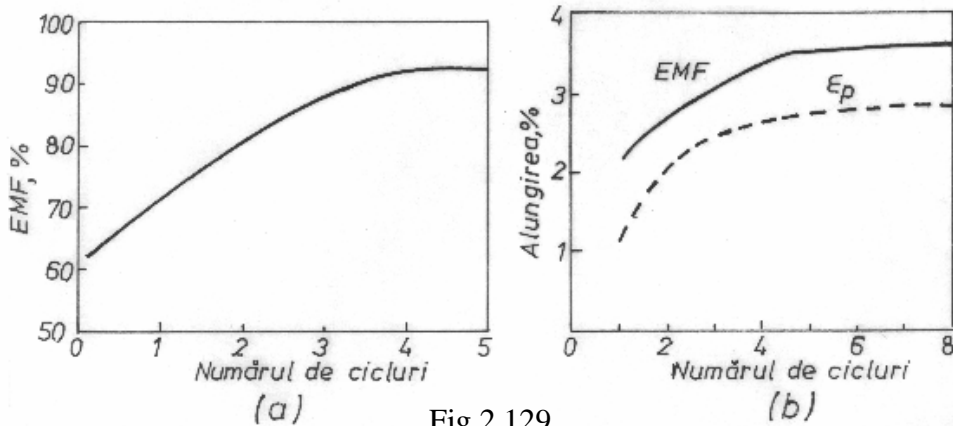


Fig.2.129

Educarea AMF pe bază de Fe-Mn-Si prin încărcare-descărcare la tracțiune urmată de încălzire-răcire: (a) alungire 2,5 % și încălzire la 873 K, în cazul aliajului Fe-32Mn-6Si (%) (b) alungire 3,5 % și încălzire (873 K/60 s), în cazul aliajului Fe-14,39Mn-5,97Si-8,96Cr-5,17Ni (%) [247, 248]

În cazul unui AMF Fe-32Mn-6Si (%) s-a aplicat o alungire de 2,5 %, urmată de o recoacere la 873 K, după care s-a măsurat valoarea EMF. Se observă că după cinci cicluri de educare s-a obținut un EMF de 90% [247]. În cazul unui AMF Fe-14,39Mn-5,97Si-8,96Cr-5,17Ni (%), sub formă de sârmă $\Phi 1$ mm, s-a aplicat o laminare la temperatura ambiantă, obținându-se o bandă cu grosimea de 0,5 mm din care s-au tăiat probe. Acestea au fost recoapte în vid ($1273\text{K}/3,6\text{ks/apă}$) și alungite cu 3,5 % la T_{amb} . Apoi s-a aplicat o scurtă încălzire ($873\text{K}/60\text{s}$), după care s-au măsurat EMF și

alungirea permanentă (ϵ_p) ținându-se cont că suma lor este 3,5%. În timpul primului ciclu de educare $EMF = 2,25\%$ și $\epsilon_p = 1,25\%$. După opt cicluri aliajul se stabilizează (este educat) și EMF atinge 3,5% [248].

2.5.2.5 Educarea materialelor compozite cu memoria formei

În cazul celor mai larg-răspândite materiale compozite cu memoria formei – cu matrice polimerică și elemente actuatoriale din AMF – elementele care se înglobează sunt deja educate matricea având rolul de a crea tensiuni care grăbesc redobândirea formei reci [206]. Aceste tensiuni au fost de tracțiune, la nivelul elementelor din AMF, chiar dacă solicitarea globală a compozitului a fost de altă natură (de exemplu încovoiere) [229]. În plus, aceste tensiuni interne „ajutătoare” trebuie generate de matrice și nu de elementele actuatoriale din AMF, deoarece atunci când s-a încercat acest lucru s-a obținut un efect opus, după cum arată **Fig.2.130**.

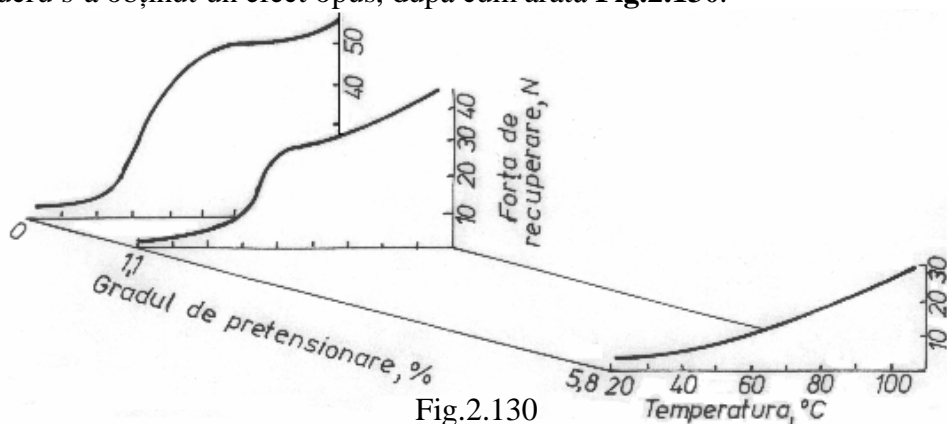


Fig.2.130

Tendință de variație a forței de recuperare, dezvoltată prin EMF de materialul compozit ilustrat în Fig. 2.110, în funcție de temperatură și de gradul de pretensionare a sârmelor din AMF [205]

Așa cum s-a precizat în secțiunea 2.4.3, creșterea gradului de pretensionare a sârmelor din AMF, înainte de înglobarea în matricea polimerică, duce la scăderea forței de recuperare, a formei calde, prin EMF [205].

2.5.3 Oboseala materialelor cu memoria formei

Rezistența la oboseală a materialelor cu memoria formei a fost definită prin numărul de cicluri până la care tensiunea de recuperare a formei calde scade la o valoare minimă (în general 70 % din cea inițială)

[249]. Pentru evidențierea efectelor oboselii, în cazul celor cinci categorii de materiale prezentate în secțiunile 2.5.1 și 2.5.2, sunt prezentate în continuare câteva exemple de variație a caracteristicilor de memoria forme în timpul ciclării termomecanice, utilizând metode de analiză specifice acestor materiale [250].

2.5.3.1 Ciclarea AMF pe bază de Ni-Ti

A. Ciclarea mecanică presupune repetarea încărcării-descărcării izoterme cu monitorizarea curbelor tensiune-deformație. În general, ciclarea mecanică modifică forma curbelor tensiune-deformație, din cauza apariției alunecării, ca mod de deformare a martensitei. La policristale, alunecarea relaxează tensiunile intergranulare, produse de incompatibilitățile dintre grăunții cristalini învecinați. La determinarea comportamentului la ciclare mecanică, un rol esențial îl joacă tratamentul termic aplicat, care trebuie astfel ales încât să minimizeze concentrația de vacanțe din martensită, pentru a reduce efectele stabilizării [251]. Un exemplu, al modului în care temperatura și numărul de cicluri pot afecta memoria mecanică a unui AMF Ni-Ti, este prezentat în **Fig. 2.131**.

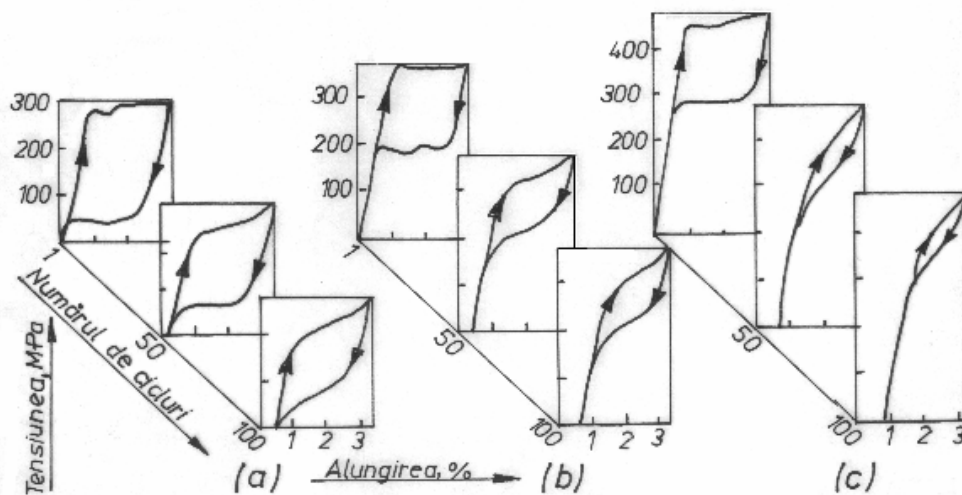


Fig.2.131

Efectele ciclurilor de încărcare-descărcare la tracțiune asupra memoriei mecanice a unui AMF Ti-50,5 %at. Ni, la diferite temperaturi: (a) 284,6 K; (b) 298,5 K; (c) 308,5 K [252]

În principiu, ciclarea mecanică produce o creștere a rigidității, panta porțiunii de încărcare devenind mai abruptă din cauza ecruisării ciclice

(primul stadiu al deteriorării AMF) care constă din mărirea densității de dislocații în cadrul fiecărui ciclu aplicat. Alte efecte ale ciclării mecanice sunt: (i) apariția și creșterea deformației reziduale; (ii) scăderea tensiunii de prag (vezi Fig.272) și (iii) reducerea histerezisului mecanic. Principala cauză a acestor efecte o reprezintă apariția alunecării în fază martensitică – de-a lungul planului habitual și a planelor de bază ce conțin defecte de împachetare – care dă naștere unor tensiuni interne, ce favorizează formarea martensitelor induse prin tensiune. Deoarece reorientarea cristalografică, ce însoțește formarea MIT, se produce mai ușor, tensiunea de prag (palier) scade. După un anumit număr (critic) de cicluri, densitatea de dislocații atinge valoarea de saturație și bucla superelastice devine stabilă [20, 21].

Analizând rezistența la oboseală caracteristică ciclării mecanice a unui AMF Ni-Ti, prin intermediul tensiunii de prag, (tensiunea critică de inducere a MIT la o anumită temperatură), s-a constatat că rezistența la oboseală scade la creșterea tensiunii de prag. Același efect se obține și în funcție de alți parametri și anume: (a) scăderea temperaturii de încercare; (b) creșterea temperaturii de revenire; (c) creșterea cantității de nichel și (d) prezența carburilor (în special TiC) sub formă de incluziuni nemetalice [73].

B. Ciclarea termică presupune încălzirea-răcirea AMF, cu sau fără sarcină aplicată, pe un interval termic care este în general mai mare decât cel de transformare. Efectele ciclării termice a unui AMF Ti-50,6 % at. Ni, sunt redate în Fig.2.132, pentru două tratamente termice aplicate.

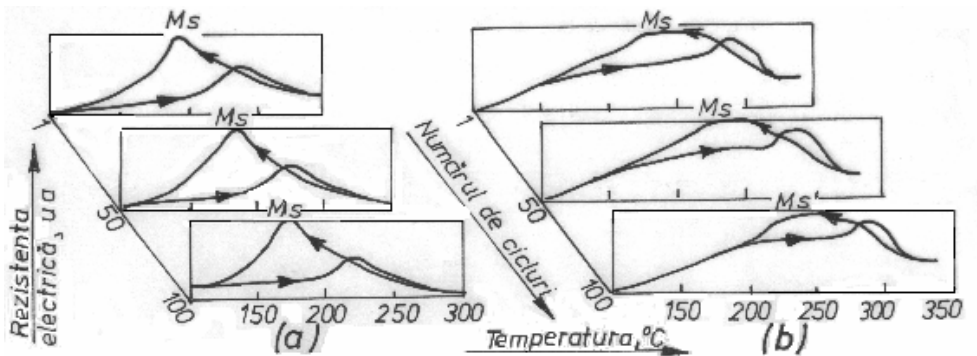


Fig.2.132

Efectele ciclării termice asupra transformării martensitice a unui AMF Ti-50,6 %at. Ni, în două stări tratate termic: (a) călit (1273 K/1 h/apă cu gheață); (b) călit (1273 K/1 h/apă cu gheață) și revenit (673 K/1h/apă cu gheață) [71]

Se constată că ciclarea termică a produs scăderea temperaturilor critice în aliajul călit, Fig. 2.132(a). Ca și în cazul ciclării mecanice, densitatea de dislocații a crescut odată cu creșterea numărului de cicluri.

Aplicarea revenirii, după călire, a favorizat precipitarea particulelor fine de Ti_3Ni_4 și/sau formarea unor densități mari de dislocații, încă de la începutul ciclării. În aceste condiții, ciclarea termică a probelor călite și revenite nu a mai produs scăderea temperaturilor critice [71].

O importanță deosebită, în timpul ciclării termice, o are și „durata supraîncălzirii”. Acest reprezintă durata maximă de menținere la o anumită temperatură, până la apariția fenomenelor controlate prin difuziune care pot produce modificări ale compoziției chimice a matricei, antrenând astfel deteriorarea comportamentului de memoria formei. În cazul AMF Ni-Ti, durata supraîncălzirii este de câteva ore la $400^{\circ}C$ [251].

Cea de-a doua categorie de experimente, legate de ciclarea termică, au constat din încălzirea-răcirea, prin imersarea alternativă în două băi cu temperaturi diferite, a unui resort din AMF Ni-Ti comprimat total în stare martensitică de un așa-numit „resort de restabilire” (bias spring) din oțel. La încălzire, se produce EMF și resortul cu memorie devine mai rigid, comprimându-l pe cel din oțel. La răcire, resortul cu memorie se înmoaie și este din nou comprimat total, până când spirele se ating. Efectuând experimente pe mai multe compoziții chimice de AMF pe bază de Ni-Ti, s-a constatat că cea mai mare rezistență la oboseală o are faza R, urmată de martensita ortorombică din Ni-Ti-Cu. Martensita monoclinică, din aliajele binare, deși are cea mai mare deformație recuperabilă, are cea mai mică rezistență la oboseală.

Au fost înregistrate variațiile, în funcție de temperatură, ale tensiunii și deformației de forfecare, pe durata ciclării termice a unui AMF Ni-Ti binar. Rezultatele sunt sintetizate în **Fig.2.133**.

Intervalul termic de ciclare a inclus atât transformarea de fază R cât și transformarea martensitică. Din cauza transformării martensitice se observă că, după 10000 de cicluri, s-a produs o scădere puternică, atât a tensiunii cât și a deformației de forfecare. Chiar și atunci când intervalul termic de ciclare a fost ales deasupra punctului critic M_s , dacă deformația aplicată a fost prea mare, (peste 0,8 %) s-a observat o scădere puternică a forței dezvoltate prin EMF (scădere amplificată la creșterea numărului de cicluri) din cauza producerii transformării martensitice induse prin tensiune.

Concluzia acestor experimente a fost că, în cazul resorturilor din AMF Ni-Ti supuse la comprimare prin resorturi de restabilire din oțel, singura modalitate de mărire a rezistenței la oboseală este ciclarea termică în domeniul transformării de fază R, cu evitarea aplicării unor deformații prea mari care ar putea duce la apariția MIT.

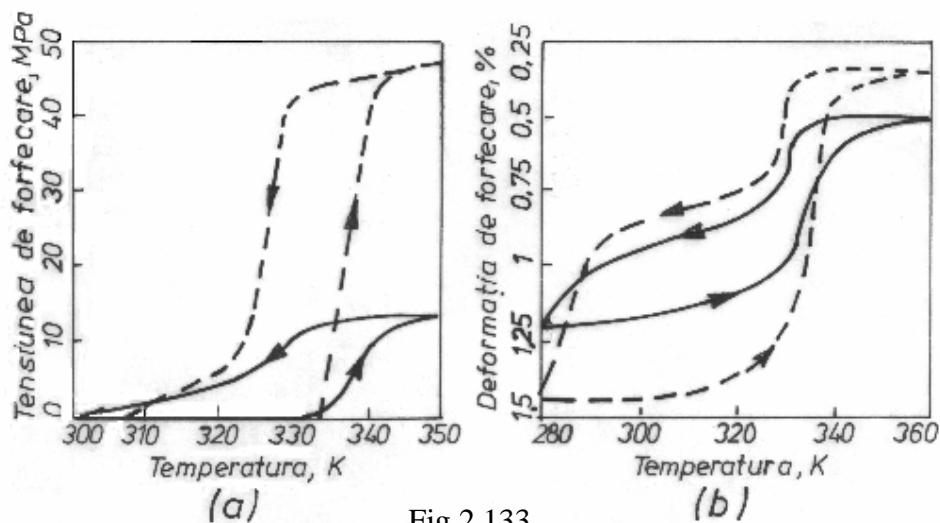


Fig.2.133

Efectele ciclării termice a unui resort din AMF Ni-Ti supus la compresiune de către un resort de restabilire, din oțel, după 10^4 cicluri (cu linie întreruptă s-a reprezentat primul ciclu): (a) variația tensiunii de forfecare; (b) variația deformației de forfecare [253]

În aceste condiții, s-au obținut rezistențe la oboseală de peste un milion de cicluri [253].

2.5.3.2 Ciclarea AMF pe bază de Cu-Zn-Al

A. Ciclarea mecanică a AMF pe bază de Cu-Zn-Al a permis punerea în evidență a celor patru stadii de producere a ruperii la oboseală: 1-ecruisarea ciclică; 2-amorsarea fisurilor; 3-propagarea staționară a fisurilor și 4-propagarea instabilă a fisurilor, până la ruperea finală. Durata de viață (rezistența la oboseală), în timpul ciclării mecanice, depinde de granulație, de starea materialului (dependentă de temperatura de încercare), de istoria termică, etc. Efectele primilor doi factori asupra tensiunii de rupere la ciclare mecanică au fost sintetizate în **Fig.2.134**.

Curbele din Fig.2.134(a) poartă numele de curbe Wöhler. Odată cu creșterea tensiunii maxime aplicate în timpul ciclării mecanice, rezistența la oboseală scade. Din acest motiv, pe curbele Wöhler ale AMF pe bază de Cu-Zn-Al se pot defini două porțiuni: una mai înclinată, situată la tensiuni mai ridicate, corespunzătoare ruperilor produse după un număr relativ redus de cicluri (cca. 10^5) și alta mai puțin înclinată, situată la tensiuni mai scăzute, care corespunde unui număr mare de cicluri aplicate până la rupere. În cazul AMF Cu-39,51 % Zn (și în general în cazul AMF Cu-Zn-Al)

rezistența la oboseala produsă prin ciclare mecanică este mai mare, cu cel puțin un ordin de mărime, în stare martensitică în raport cu starea austenitică.

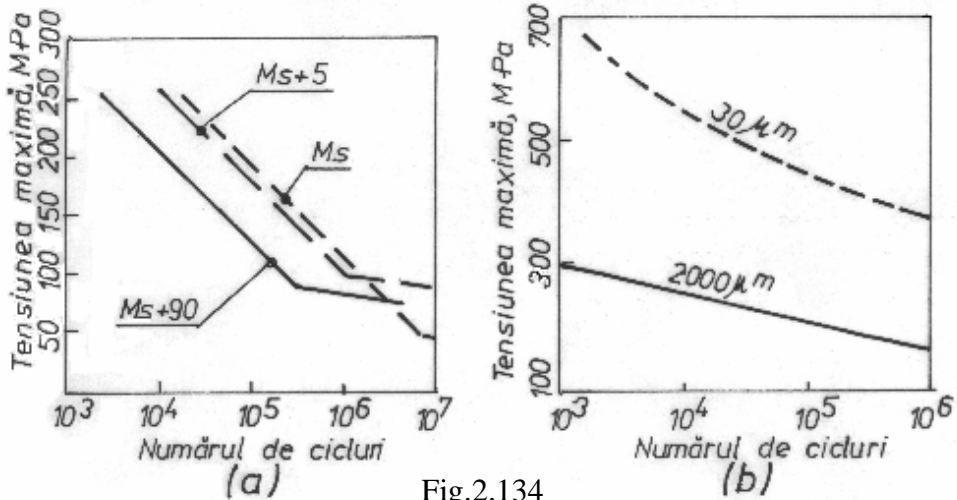


Fig.2.134

Modificarea rezistenței la oboseală prin ciclare mecanică la AMF pe bază de Cu-Zn-Al: (a) efectele temperaturii de încercare (care determină starea materialului) în cazul unui AMF Cu-39,51 % Zn, $M_s = -70^{\circ}\text{C}$; (b) efectele granulației, la AMF Cu-26,3 Zn-3,4 Al (%), cu $M_s = 8^{\circ}\text{C}$ [254, 255]

Cu alte cuvinte, pentru o tensiune maximă aplicată dată, numărul de cicluri până la rupere scade dacă M_s coboară. Această comportare a fost atribuită fragilității limitelor de grăunți, din stare austenitică. În urma laminării la cald urmată de călire în apă, se obține martensita, ale cărei limitele de grăunți devin neregulate. Îndreptarea lor, în timpul ciclării mecanice, contribuie la absorbția de energie suplimentară și deci la creșterea rezistenței la oboseală. În plus, în stare martensitică, chiar dacă există numeroase fisuri, propagarea lor se face cu dificultate ceea ce explică rezistența mai ridicată a martensitei, în comparație cu austenita [254].

Fig.2.134(b) ilustrează efectele reducerii granulației asupra rezistenței la oboseală prin ciclare mecanică. Se observă o creștere substanțială a tensiunii de rupere la ciclare mecanică (deci și a rezistenței la oboseală) odată cu scăderea granulației, care poate fi obținută atât prin introducerea elementelor de finisare a structurii cât și prin metalurgia pulberilor [255].

Principalele efecte ale ciclării mecanice a AMF pe bază de Cu-Zn-Al au fost: 1-reducerea temperaturilor critice cu până la 30°C ; 2-creșterea rigidității pe palierul de transformare, din cauza ecrusării ciclice și 3-

reducerea histerezisului mecanic [256]. Pe lângă efectele de mai sus, trebuie menționat că ciclarea mecanică mai este însoțită și de o creștere a deformației remanente care variază aproximativ liniar în funcție de tensiunea maximă aplicată [257]. Închiderea buclei de histerezis fost posibilă deoarece, în timpul fiecărui ciclu mecanic, ecrusarea determină scăderea mai rapidă a alungirii totale decât a alungirii recuperabile. În acest fel, după un anumit număr de cicluri, cele două alungiri devin egale și bucla se închide [258]. Valorile tipice ale modulului de elasticitate secant mediu [161], caracteristic buclelor de histerezis la ciclarea mecanică în stare martensitică, au fost de 34-37 GPa [259]. Din cauza reducerii histerezisului prin ciclare mecanică, s-a obținut o creștere cu 19,8-26,4 % a randamentului de înmagazinare a energiei (raportul dintre energia recuperată prin descărcare și energia totală consumată la încărcare) care a atins valori tipice de 85-88 % [260].

Din punct de vedere microstructural, efectele ciclării mecanice au constat din acumularea dislocațiilor în planul de bază al martensitei, ceea ce contribuie la îngreunarea propagării benzilor din acest constituent structural. Din acest motiv, benzile de martensită sunt puternic deformate iar aceste deformații cauzează apariția unor cavități și extruziuni pe suprafețele pieselor ciclante mecanic. Odată cu creșterea numărului de cicluri, cavitățile se unesc dând naștere fisurilor la oboseală [261].

B. Ciclarea termică a avut, cu mici excepții, efecte contrare celei mecanice, din punct de vedere al variațiilor punctelor critice A_f și M_s , care au crescut (în loc să scadă). Din punct de vedere al proprietăților mecanice, ciclarea termică a AMF Cu-Zn-Al a dus la o puternică durificare, care a contribuit la creșterea, cu aproape un ordin de mărime, a numărului de cicluri până la rupere. Aceste efecte au fost asociate cu modificările de volum din cadrul transformării martensitice. Și durificarea produsă de ciclarea termică are la origine tot creșterea densității de dislocații, ceea ce duce și în acest caz, la reducerea buclei de histerezis (însă de această dată este vorba despre histerezisul termic, nu de cel mecanic). Două exemplificări le acestui fenomen sunt oferite de **Fig.2.135**.

Este evident că, în urma ciclării termice, se produce o substanțială diminuare a histerezisului termic al transformării martensitice. În Fig.2.135(a) s-a reprezentat variația rezistenței electrice cu temperatura și se observă că, după aprox. 200 de cicluri, histerezisul scade cu cel puțin 50 %.

În cazul ciclării termice a lamelelor din AMF Cu-14,86Zn-5,81Al-0,5Fe (%), educate conform metodei descrise în Fig.2.125, pe lângă

reducerea histerezisului termic cu 43 %, după 1000 de cicluri s-a constatat și o reducere a temperaturii critice A_s , de la 138 la 132°C.

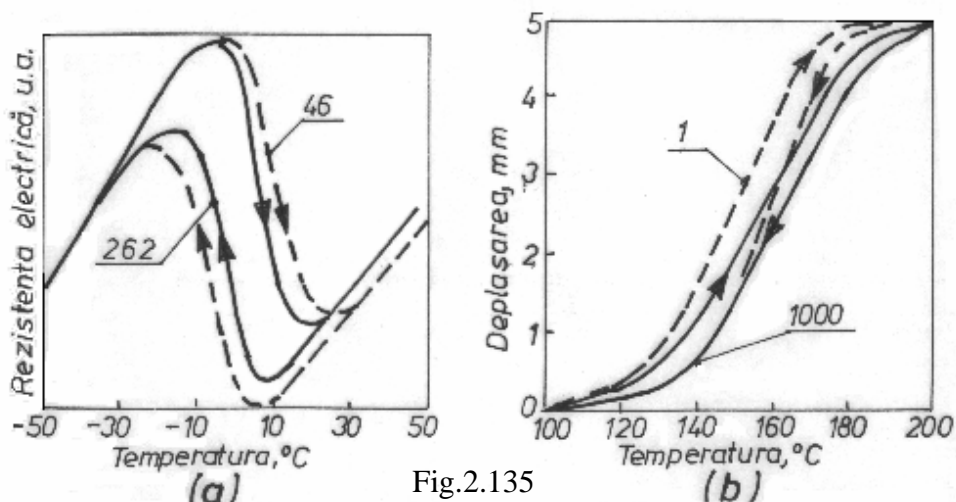


Fig.2.135

Efectele ciclării termice la un AMF Cu-Zn-Al: (a) variația rezistenței electrice cu temperatura, de la ciclul 46 la ciclul 262; (b) modificarea deflectogramei probei educate, din Fig.2125(b), de la ciclul 1 la ciclul 1000 [123, 256]

Această tendință reprezintă una dintre puținele excepții de la regula generală, conform căreia punctele critice cresc în urma ciclării termice a AMF pe bază de Cu-Zn-Al [261].

2.5.3.3 Ciclarea AMF pe bază de Cu-Al-Ni

A. Ciclarea mecanică la temperatură constantă, a *monocristalelor* din AMF Cu-Al-Ni, într-un interval pe care se formează în mod reversibil MIT ($T > A_f$), a arătat că bucla superelastice tensiune-deformație rămâne aproape neschimbată după 1000 de cicluri. Acest fenomen a fost atribuit rezistenței ridicate la alunecare a austenitei ordonate, ceea ce nu favorizează creșterea densității de dislocații. Din cauza incompatibilității intergranulare și a relaxării produse de alunecare, *policristalele* de AMF Cu-Al-Ni au prezentat rezistențe la oboseală mai mici decât monocristalele, atunci când au fost cicluate mecanic [262].

Ca și în cazul AMF pe bază de Cu-Zn-Al, ciclarea mecanică a evidențiat o puternică dependență de structura materialului și implicit de modul de deformare la temperatura camerei. Aceste concluzii sunt ilustrate în Fig.2.136.

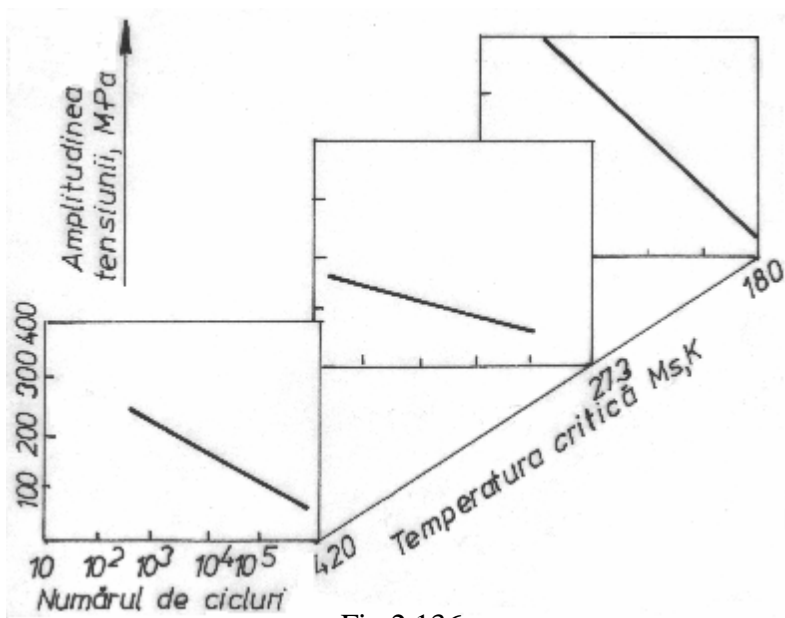


Fig.2.136

Influența stării AMF Cu-Al-Ni (definită prin poziția față de temperatura critică M_s) asupra rezistenței la oboseală, la ciclarea mecanică la temperatura camerei [21]

În cazul aliajelor cu $M_s = 180$ K, este evident că la T_{amb} ele se vor găsi în stare austenitică, astfel încât în timpul ciclării mecanice se produce, de fapt, deformarea pur elastică, ciclică, a austenitei. Aliajul cu $M_s = 273$ K suferă o transformare martensitică indusă prin tensiune iar aliajul cu $M_s = 420$ K o reorientare cristalografică a martensitei induse termic. Este evident că cea mai scăzută rezistență la oboseala produsă de ciclarea termică se obține atunci când se produce o transformare reversibilă indusă prin tensiune. Fenomenul a fost atribuit deplasării reversibile a interfeței A/M [21] care favorizează propagarea fisurilor de-a lungul limitelor de grăunți [20].

B. Ciclarea termică a AMF Cu-Al-Ni a produs o substanțială rigidizare a materialului, mai ales atunci când s-au aplicat cicluri de revenire reținută la tracțiune (încălzire-răcire sub alungire menținută constantă) [263]. În mod normal, ciclarea termică a dus la creșterea densității de dislocații, ceea ce a determinat deplasarea temperaturilor critice, după cum ilustrează **Fig.2.137**.

Fig.2.137 arată că A_f și M_s scad puternic odată cu creșterea numărului de cicluri termice, din cauza tensiunilor interne acumulate în jurul dislocațiilor. Scăderea totală, cumulată după 10000 de cicluri, este de peste 40 K, fiind mai mare la M_s decât la A_f [262].

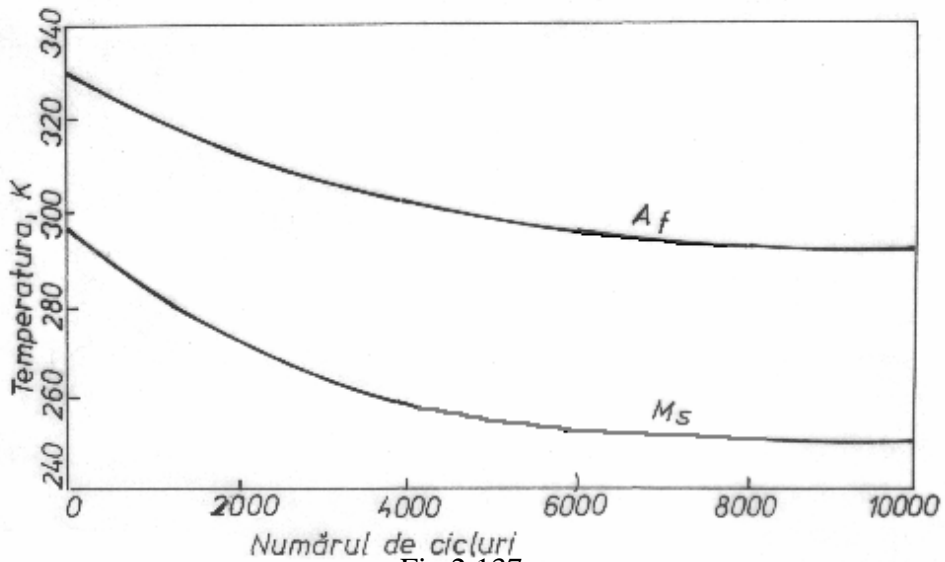


Fig.2.137

Efectul ciclării termice asupra punctelor critice A_f și M_s , la AMF Cu-Al-Ni [262]

2.5.3.4 Ciclarea AMF pe bază de Fe-Mn-Si

Principalul efect al ciclării termice a AMF pe bază de Fe-Mn-Si constă din ridicarea temperaturilor de transformare, ca urmare a durificării accentuate, după cum ilustrează **Fig.2.138**.

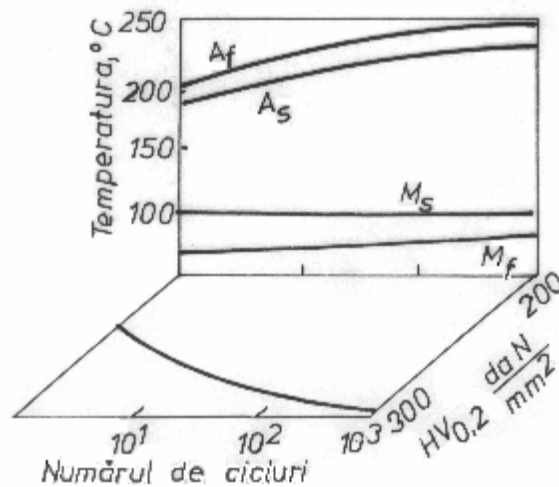


Fig.2.138

Efectele ciclării termice a AMF Fe-Mn-Si, asupra durității și a temperaturilor critice de transformare [151]

După 1000 de cicluri, punctele critice A_s și A_f au crescut cu cca. 50°C iar M_f cu aprox. 20°C [151]. În urma ciclării termice între T_{amb} și 573 K , transformarea martensitică inversă a fost favorizată, ceea ce a dus la creșterea valorii EMF. Rolul principal în această evoluție, ilustrată și în Fig.2.129, îl joacă creșterea densității de dislocații din austenită. Aceste dislocații contribuie la durificarea austenitei (prin reducerea deformației permanente) și constituie locuri de germinare preferențială a martensitei. Martensita orientată, astfel formată, va fi localizată în zonele cu cele mai mari câmpuri de tensiuni (create prin acumularea dislocațiilor) și din acest motiv se va retransforma mai ușor în austenită [247]

2.5.3.5 Ciclarea termică a materialelor compozite cu memoria formei

Ciclarea termică a materialelor compozite cu memoria formei, obținute prin introducerea într-o matrice de elastomer a unor elemente din AMF, active și educate, a evidențiat aceeași amplificare a EMFDS, odată cu creșterea numărului de cicluri, ca și în cazul celorlalte patru categorii de AMF de uz comercial, prezentate anterior. În plus, materialul compozit are un comportament superior elementului activ din AMF, după cum relevă Fig.2.139.

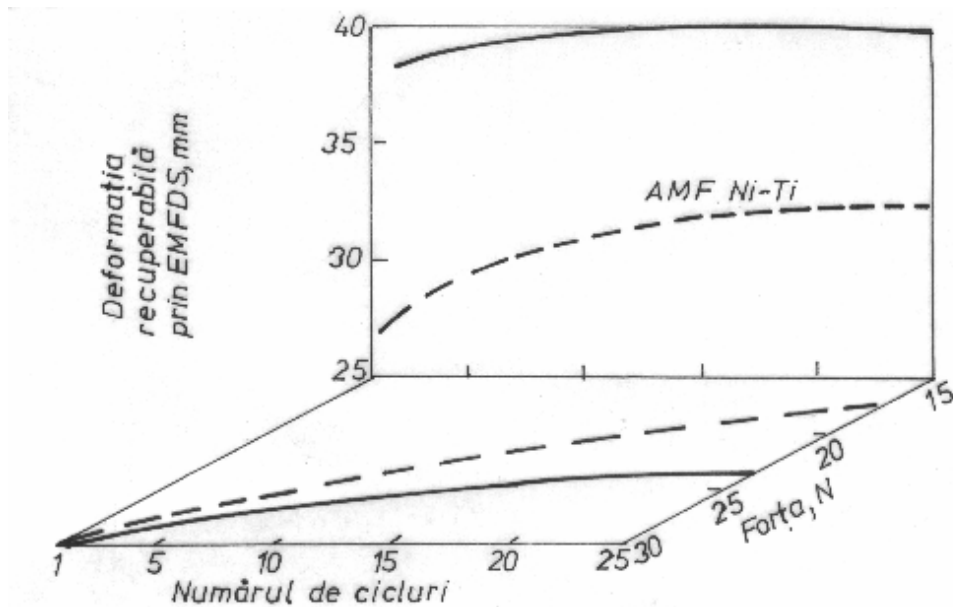


Fig.2.139

Comparație între comportarea la ciclare termică a sârmelor din AMF Ni-Ti (cu linie întreruptă) și cea a unui material compozit obținut prin înglobarea aceluiași sârme într-o matrice elastomerică (cu linie continuă) [229]

Se observă că în timpul ciclării termice, deformația reversibilă (egală cu EMFDS) crește mult mai mult la sârma din AMF Ni-Ti dar nu atinge niciodată nivelul din materialul compozit. Pe de altă parte, forța dezvoltată prin EMF scade mult mai brusc la AMF simplu decât la materialul compozit care-și păstrează mult mai bine nivelul tensiunilor interne inițiale, în timpul ciclării termice [229].

2.6 Aplicațiile materialelor cu memoria formei

În funcție de tipul de EMF care determină modul de obținere a formei calde (a se vedea Fig.2.88) aplicațiile bazate pe *memoria termică* pot fi: (i) cu revenire liberă; (ii) cu revenire reținută sau (iii) generatoare de lucru mecanic. Toate aplicațiile bazate pe *memoria mecanică* sunt pseudoelastice. Pe lângă acestea există și aplicații medicale care pot fi încadrate în toate categoriile de mai sus.

2.6.1 Aplicații cu revenire liberă

Aplicațiile cu revenire liberă au exclusiv funcția de a produce mișcare sau deformație. Ele se pot regăsi într-o serie de domenii specifice, cum ar fi:

- medicină (filtre sangvine ce depărtează pereții venelor, oprind deplasarea cheagurilor de sânge);
- artă (sculpturi metalice mișcătoare, statui ce deschid ochii la răsăritul soarelui, flori ce se deschid sau se închid la lumină sau căldură);
- lenjerie (inel de fixare a cupelor la sutiene, cămăși care-și recapătă volumul dacă sunt puse în apă caldă);
- jucării (fluturi care bat din aripi);
- obiecte de uz casnic (scrumiere care-și ridică marginile atunci când țigările așezate pe ele ard până la capăt).

2.6.2 Aplicații cu revenire reținută

La aceste aplicații, materialelor cu memoria formei nu li se permite să-și redobândească forma caldă, din cauza unei constrângeri externe și din acest motiv pot dezvolta tensiuni de până la 700 MPa. Aplicațiile cu revenire reținută pot fi de patru tipuri: (i) cuplaje hidro-pneumatice; (ii) conectori electrici; (iii) dispozitive de fixare și (iv) aplicații spațiale.

2.6.2.1 Cuplaje hidro-pneumatice

Principiul de funcționare a unui cuplaj hidro-pneumatic din material cu memoria forme este ilustrat în Fig.2.140

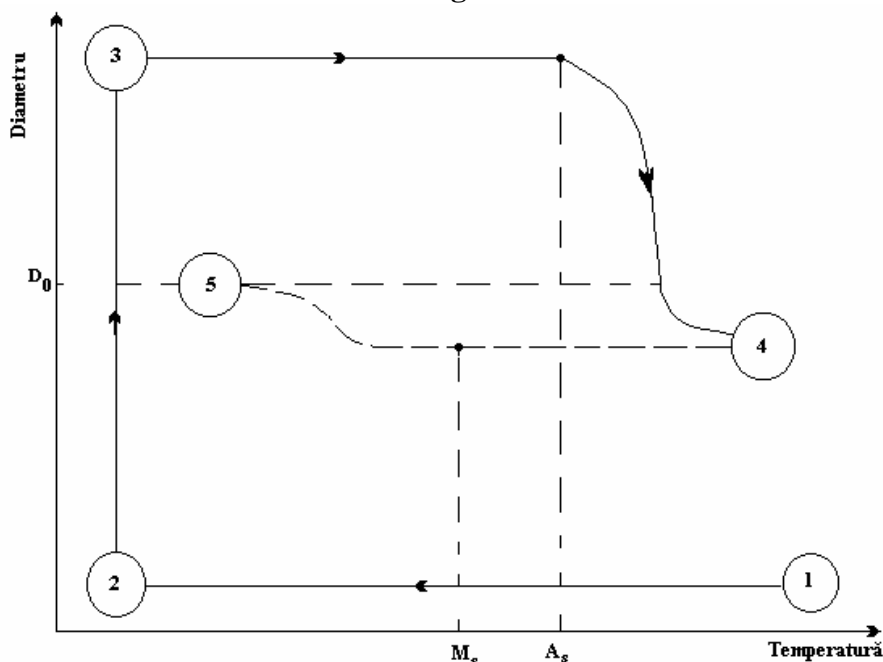


Fig.2.140

Ilustrare schematică a principiului de funcționare a unui cuplaj hidro-pneumatic din material cu memoria forme [264]

Cuplajului i se imprimă forma caldă (1), caracterizată printr-un diametru interior mai mic decât cel nominal, D_0 , al conductelor sau țevilor pe care urmează să le îmbine. După răcire până în domeniul martensitic (2), cuplajul, care acum s-a înmuiat considerabil, este expandat prin introducerea forțată a unui dorn cu diametrul mai mare decât D_0 . În această stare (3), care este practic starea de livrare, cuplajul poate fi depozitat o perioadă îndelungată. La instalare, cuplajul este montat rapid, fiind scos din mediul de depozitare (de exemplu azot lichid) în atmosferă, unde se încălzește până în domeniul austenitic (4) și prin EMF cu revenire reținută, asigură strângerea necesară realizării unei îmbinări etanșe între conducte. Pentru deschiderea cuplajului, este necesară o răcire puternică până în domeniul martensitic (5). Din acest motiv, valoarea prescrisă a lui M_s este destul de scăzută: -40°C la cuplajele industriale, de uz comercial și -90°C la cele militare [264]. Primele cuplaje hidro-pneumatice s-au confecționat în 1967

din AMF Ni-(49-50)Ti-(3-4)Fe (% at.) și au fost utilizate la legarea conductelor de răcire ale avioanelor de luptă „Gruman” F14, care atingeau, în timpul zborului, o temperatură minimă de -55°C .

Deși cunoscute încă din 1963 și exploatate în construcția cuplajelor hidro-pneumatice din 1967, proprietățile de memoria formei ale aliajelor Ti-Ni au fost ignorate de comunitatea științifică internațională. În felul acesta se explică absența oricărei referiri la proprietățile de memoria formei, în cadrul simpozionului de la Los Angeles, 1967, consacrat în mod special aplicațiilor aliajelor de titan („Applications Related Phenomena in Titanium Alloys”, ASTM, 1968).

După cum s-a arătat în secțiunea 2.2.2.4, alierea cu Fe, a AMF Ni-Ti, inhibă foarte puternic transformarea martensitică, coborând M_s până la -150°C . Exemplul tipic de cuplaj hidro-pneumatic, confecționat din AMF Ni-Ti-Fe, este CRYOFIT cu forma constructivă schițată în **Fig.2.141**

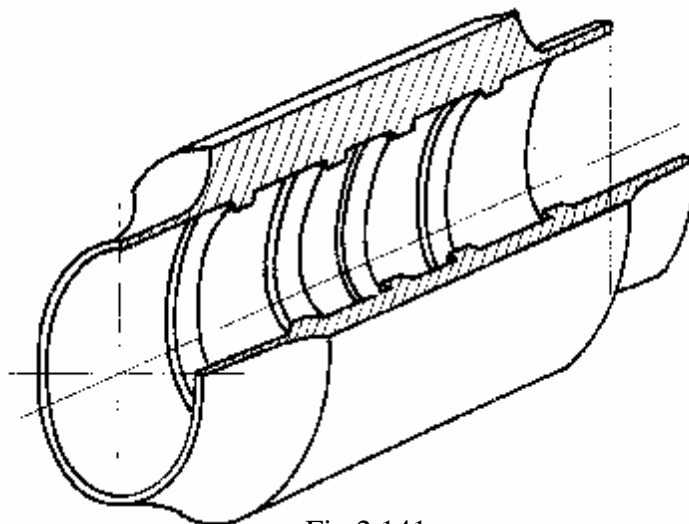


Fig.2.141

Forma constructivă a cuplajelor hidro-pneumatice CRYOFIT, din AMF Ni-Ti-Fe, ale conductelor de răcire de la avioanele de luptă Gruman F14 [265]

Pentru a evita dezavantajul păstrării în azot lichid, s-au dezvoltat aliaje la care histerezisul termic a fost majorat, până la 80 sau chiar 145°C , prin adăugarea a cca. 9% Nb. După cum s-a arătat la sfârșitul secțiunii 2.2.2.4, Nb mărește histerezisul termic prin introducerea unei componente ireversibile a deformației care „întârzie” transformarea martensitică inversă [264]. Principalele avantaje ale cuplajelor hidro-pneumatice din AMF pe bază de Ni-Ti sunt: compactitatea, instalarea ușoară și fiabilitatea [265].

Spre deosebire de AMF pe bază de Ni-Ti, care oferă cea mai bună combinație de fiabilitate și instalare nepretențioasă (dar sunt și cele mai scumpe) AMF Cu-Zn-Al-Mn au forțe și deformații recuperabile mult mai reduse iar cele pe bază de Fe-Mn-Si dezvoltă forțe, prin EMF cu revenire reținută, care variază foarte puternic în funcție de deformația nerecuperată.

În ciuda dezavantajelor de mai sus, AMF pe bază de cupru s-au folosit la confecționare unor cuplaje de uz militar în S.U.A. iar AMF pe bază de Fe-Mn-Si la producerea unor cuplaje care se înfiletează, în stare expandată, pe capetele conductelor și apoi, prin încălzire, dezvoltă forțe de strângere considerabile.

O utilizare de perspectivă a AMF, la confecționarea cuplajelor hidro-pneumatice, constă din folosirea acestor materiale ca elemente de întărire a unor îmbinări existente dintre două conducte sau țevi. Această tehnică utilizează sârmă din AMF Ni-Ti-Nb și se aplică la repararea operativă a legăturilor dintre conductele din centralele nucleare [266], a cuplajelor militare deteriorate după luptă sau pur-și-simplu la întărea sudurii dintre conductele de diametre mari [267]. În ultimul deceniu au fost fabricate și cuplaje hidro-pneumatice din polimeri cu memoria formei, care au avantajul densității reduse și a înaltei rezistențe la coroziune.

2.6.2.2 Conectori electrici

Conectorii electrici cu memoria formei se utilizează de peste 25 de ani. Spre deosebire de cuplajele hidro-pneumatice, conectorii electrici trebuie să facă față unui număr mult mai mare de cicluri de cuplare-decuplare. Acești conectori au următoarele caracteristici: 1-forța de cuplare nulă; 2-rezistență la coroziune; 3-au carcasa cu gabarit redus, deoarece nu trebuie să preia componente ale forțelor de cuplare; 4-forța de reținere este foarte ridicată, 5-etanșare perfectă; 6-rezistență la șocuri și vibrații [268]. Principalele tipuri de conectori electrici sunt CRYOCON și CRYOTACT. Principiul constructiv-funcțional al cuplajelor CRYOCON este ilustrat în **Fig.2.142**.

Cuplajul este asamblat după ce mufa din bronz cu beriliu (2) a fost lărgită, Fig.2.142(b) iar inelul din AMF Ni-Ti, aflat în stare austenitică, este introdus forțat peste mufă, Fig.2.142(d). Dacă inelul nu este răcit pentru a se înmuia și a fi lărgit de mufă, Fig.2.142(e), fișa nu poate fi introdusă. În felul acesta se realizează conectarea electrică, fără forță de apăsare. În timpul încălzirii cuplajului până la temperatura camerei, fișa este strânsă de mufă care primește forța de la inel, Fig.2.142(f), pe întreaga ei suprafață. Pentru a

mări cursa de strângere, evitând curgerea austenitei, inelele active se fac din AMF Ni-Ti-Cu [269].

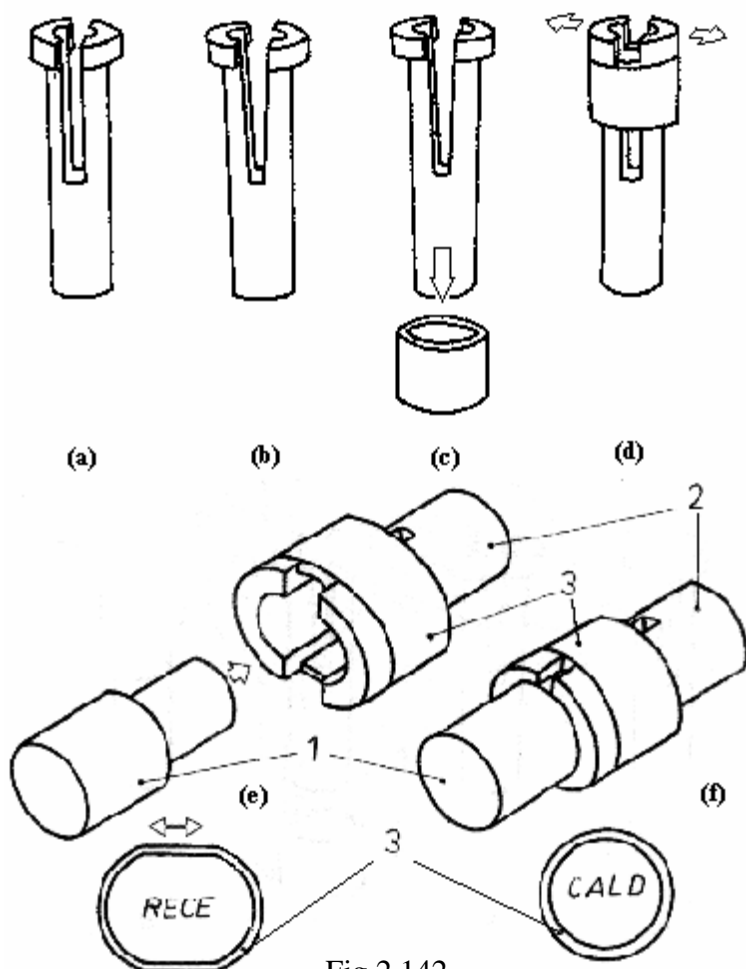


Fig.2.142

Ilustrarea principiului constructiv-funcțional al conectorului electric de tip CRYOCON, compus din 1-fișă, 2-mufă din bronz cu beriliu și 3-inel din AMF Ni-Ti: (a) forma inițială a mufei; (b) forma lărgită; (c) introducerea forțată a mufei în inelul aflat în stare austenitică; (d) ansamblul mufă-inel pregătit pentru conectare, cu inelul în stare austenitică (strânsă); (e) răcirea inelului (în stare martensitică) produce înmuierea lui și lărgirea de către mufă ceea ce permite introducerea fișei; (f) starea asamblată a cuplajului [269]

Principalul dezavantaj al conectorilor electrici tip CRYOCON este precizia foarte ridicată care se impune diametrului fișei pentru a asigura forța de strângere, în condițiile în care însuși materialul fișei este deformat elastic și trebuie evitată suprasolicitarea elementului activ din AMF, care

poate provoca deteriorarea memoriei termice și reducerea rezistenței la oboseală. Pentru a mări flexibilitatea sistemului de contact, au fost dezvoltate cuplajele CRYOTACT ale căror formă și funcționare sunt descrise în Fig.2.143.

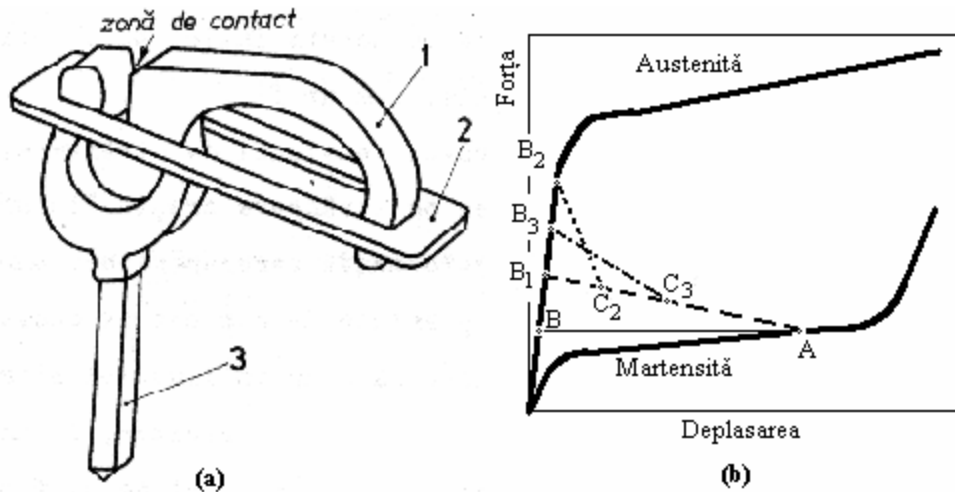


Fig.2.143

Ilustrarea formei și principiului de funcționare a conectorului electric de tip CRYOTACT: (a) forma conectorului: 1-partea de compensare, 2-ramă activă din AMF Ni-Ti, 3-capăt de cuplare; (b) variația forței dezvoltate în funcție de deplasarea capetelor active în zona de contact: AB-revenire liberă, AB₁-revenire reținută cu element de restabilire, AC₂B₂-revenire reținută după principiul funcțional al conectorului CRYOCON, AC₃B₃- revenire reținută după principiul funcțional al conectorului CRYOTACT [269]

Datorită părții de compensare, (1) în Fig.2.143(a), o parte din energia de strângere a ramei (2), din AMF Ni-Ti, este disipată. Din acest motiv fișa care se introduce în zona de contact poate avea o precizie dimensională mult mai redusă față de cuplajele CRYOCON. Introducând în același ansamblu câte două rânduri de câte 12 cuplaje CRYOTACT, s-a obținut un „pachet dublu în linie” (dual in-line package = DIP), care a fost conceput inițial pentru aplicații militare, cum ar fi sistemele de control al rachetelor, care sunt supuse la mari forțe de inerție. Fig.2.143(b) descrie modul de funcționare al conectorilor electrice, între cele două stări ale elementelor active din AMF: austenita și martensita. Curbele celor 2 faze sunt similare cu cele prezentate în Fig.2.94. În absența oricărei constrângeri exterioare, în urma transformării martensitice inverse, AMF suferă EMF cu revenire liberă, efectuând o deplasare între punctele A și B. Dacă se introduce un element elastic de restabilire, deplasarea cuplajului se va face pe „calea de

operare” AB_1 , deoarece, pe măsură ce cuplajul încearcă să se deschidă, forța dezvoltată de elementul de restabilire crește. Cum recuperarea formei calde este împiedicată de o forță crescătoare, cursa conectorului (egală cu proiecția pe abscisă a lui AB_1) este mai mică decât la revenirea liberă. Atunci când în cuplaj se introduce o fișă, ca în cazul conectorului CRYOCON, în punctul C_2 elementul de restabilire ia contact cu un element mult mai rigid, astfel încât deplasarea acestui tip de cuplaj se efectuează pe calea AC_2B_2 . Se observă că s-a obținut o cursă mult mai scurtă. În cazul conectorului CRYOTACT, datorită porțiunii de compensare, strângerea este mai flexibilă iar cursa dezvoltată, AC_3B_3 , este mai mare decât la CRYOCON (deoarece proiecția pe abscisă a lui AC_3B_3 este mai mare decât proiecția lui AC_2B_2) [269].

La conectorii electrici tip CRYOCON și CRYOTACT, elementul din AMF este folosit pentru a realiza contactul electric în stare austenitică. Există și alte tipuri de conectori, cum ar fi BETAFLEX, la care contactul electric se realizează cu elementul din AMF aflat în stare martensitică. Încălzirea acestui element este fructificată pentru a deforma un resort, înmagazinând energie în acesta și deschizând conectorul. La răcirea elementului din AMF care are, în mod evident, $M_s > T_{amb}$, energia înmagazinată în resort reînchide conectorul.

Tot în cadrul conectorilor electric dar de tip permanent, pot fi încadrate și ramele conductoare din AMF Cu-Zn-Si-Sn, utilizate la asamblarea circuitelor integrate. Principiul constructiv-funcțional al uneia dintre aceste metode de asamblare este ilustrat în Fig.2.144.

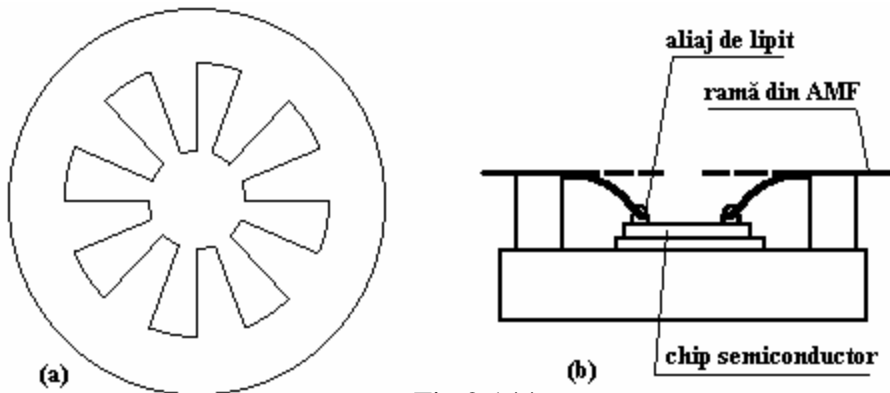


Fig.2.144

Principiul constructiv-funcțional al unei metode de asamblare a circuitelor integrate, utilizând rame din AMF Cu-Zn-Si-Sn: (a) forma constructivă a ramei; (b) principiul metodei de asamblare [270]

Din bandă de AMF Cu-Zn-Si-Sn bifazic ($\alpha+\beta$) s-au fabricat, prin stampare și corodare fotochimică, ramele cu forma din Fig.2.144(a). Aripioarele centrale au fost încovoiate la 90° , prin introducerea unui dorn, ceea ce corespunde unei deformații de 7 % a fibrei exterioare. Apoi ramele au fost încălzite la 830°C , în domeniul fazei β și călite în apă. După călire, ramele au fost mai întâi îndreptate și apoi aliniat deasupra unui „chip”, în poziția reprezentată cu linie întreruptă în Fig.2.144(b). Încălzind tot ansamblul la 200°C , aripioarele s-au îndoit intrând în contact cu un aliaj de lipit. După răcire, aliajul de lipit se solidifică reținând aripioarele în ceastă poziție [270].

2.6.2.3 Dispozitive de fixare

La dispozitivele de fixare, materialele cu memoria formei se folosesc sub formă de inele ce lucrează în domeniul austenitic și care permit obținerea unor asamblări permanente, nedemontabile. La încălzire, inelele suferă EMF cu revenire reținută și nu-și mai modifică forma la răcire.

Sistemele de fixare pe bază de AMF au următoarele avantaje:

- controlul tensiunii de strângere (max. 400 MPa) prin deformația de contact (max. 1,5 %);
- toleranțe mai mari ale pieselor conjugate ce pot compensa abateri dimensionale mai mari decât alte sisteme de fixare;
- presiune radială uniformă;
- temperatură scăzută de instalare;
- instalare ușoară (ce poate fi automatizată);
- temperaturi variate de funcționare ($-65\dots 300^{\circ}\text{C}$).

În plus, aceste inele pot fi instalate într-o poziție foarte precis localizată, fixând anumite elemente (rulmenți, roți dințate, etc.) într-un loc prestabilit de-a lungul unui ax sau arbore.

Prin marcarea inelului cu o vopsea termocromatică, se poate urmări dacă încălzirea pentru instalarea lui s-a efectuat până la temperatura corespunzătoare.

Primele aplicații ale dispozitivelor de fixare pe bază de materiale cu memoria formei au fost inelele din Cu-Zn-Al-Mn, cu histerezis termic mărit prin „precondiționare” (mărirea temperaturii A_s în urma îmbătrânirii în stare austenitică), utilizate la fixarea împletiturii de ecranare, din cupru cositorit, pe capetele mufelor adaptoare. Ulterior aceste inele s-au confecționat din sârmă de AMF Ni-Ti-Nb sudată, ceea ce a permis renunțarea la preconditionare, temperatura de lucru lărgindu-se, între -65 și 150°C .

Fixarea acestor inele se realizează printr-o simplă încălzire, cu ajutorul unei rezistențe electrice.

Alte aplicații ale materialelor cu memoria formei, ca dispozitive de fixare, sunt inelele cu diverse secțiuni transversale, utilizate în domenii specifice cum ar fi: fixarea proiectilelor, sigilarea ermetică, preîncărcarea rulmenților, etc.

A. Inelul de fixare a încărcăturii proiectilelor este schematizat în Fig.2.145.

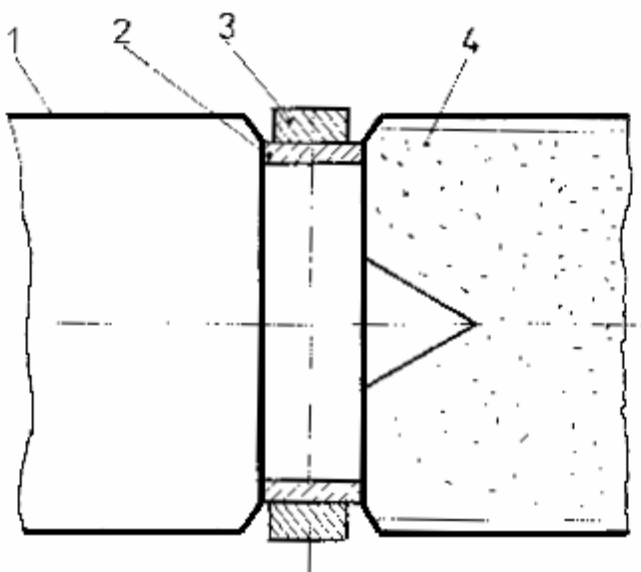


Fig.2.145

Schema de fixare a încărcăturii proiectilelor, cu ajutorul unui inel din AMF: 1-înveliș, 2-inel din AMF pentru fixare; 3-inel din aluminiu pentru poziționare; 4-încărcătura [271]

Poziționarea încărcăturii explozive (4) se realizează prin intermediul inelului din aluminiu (3) introdus în interiorul proiectilului. Inelul din AMF (2) fixează definitiv inelul din aluminiu, controlând forța de pretensionare axială a încărcăturii.

B. Inelul de fixare a sigiliilor ermetice este schematizat în Fig.2.146.

Inelul din AMF (2) se montează peste recipientul pe care trebuie să-l etanșeze (1). Prin încălzirea inelului, acesta se strânge, deformând plastic recipientul peste baza de prindere (3). Această tehnică de ermetizare se utilizează cu succes la etanșarea de înaltă calitate a giroscopelor, a rachetelor, a detonatoarelor, etc. [271].

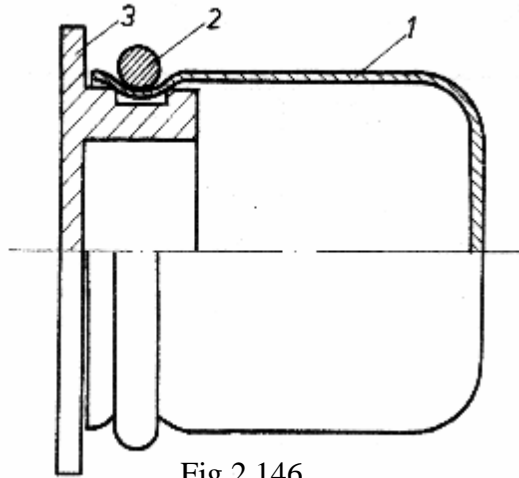


Fig.2.146

Schema de fixare a sigiliilor ermetice: 1-recipient, 2-inel din AMF pentru fixare; 3-bază de prindere [271]

În celelalte situații larg răspândite, etanșările uzuale nu se fac prin sisteme de fixare din materiale cu memoria formei din cauza costurilor prea ridicate [267].

2.6.2.4 Utilizarea revenirii reținute la aplicații spațiale

Multe dintre sistemele de control, sigiliile, încuietorile, cuplajele și actuarii utilizați în tehnologiile spațiale, precum și sateliții înșiși (fie ei comercial, științifici sau militari) se pretează la utilizarea materialelor cu memoria formei.

Aplicațiile spațiale ale AMF au avantajul instalării rapide în spațiul cosmic, unde eforturile și timpii de instalare trebuie să fie minime. În acest sens, NASA a dezvoltat o serie de sisteme de legare, bazate pe AMF, care ușurează cuplarea tubulaturii în spațiul cosmic. Aceste sisteme sunt de tip bilă-soclu de reținere, de tip piedică pentru cuplarea conductelor coaxiale sau de tip zăvor mecanic pentru cuplarea conductelor perpendiculare.

O aplicație deosebit de performantă și de eficace o reprezintă scuturile auto-desfășurabile care asigură protecția sateliților și a laboratoarelor spațiale geostaționare, împotriva asteroizilor și a meteorilor naturali sau artificiali (proveniți din resturile rachetelor purtătoare, folosite la începuturile astronauticii). Schema constructivă a unui scut spațial, ilustrată în **Fig.2.147(a)**, prezintă plăci (1) prinse prin intermediul unor bare

de torsiune din AMF (2) care, atunci când sunt activate termic, comandă „erecția” (ridicarea) ansamblului.

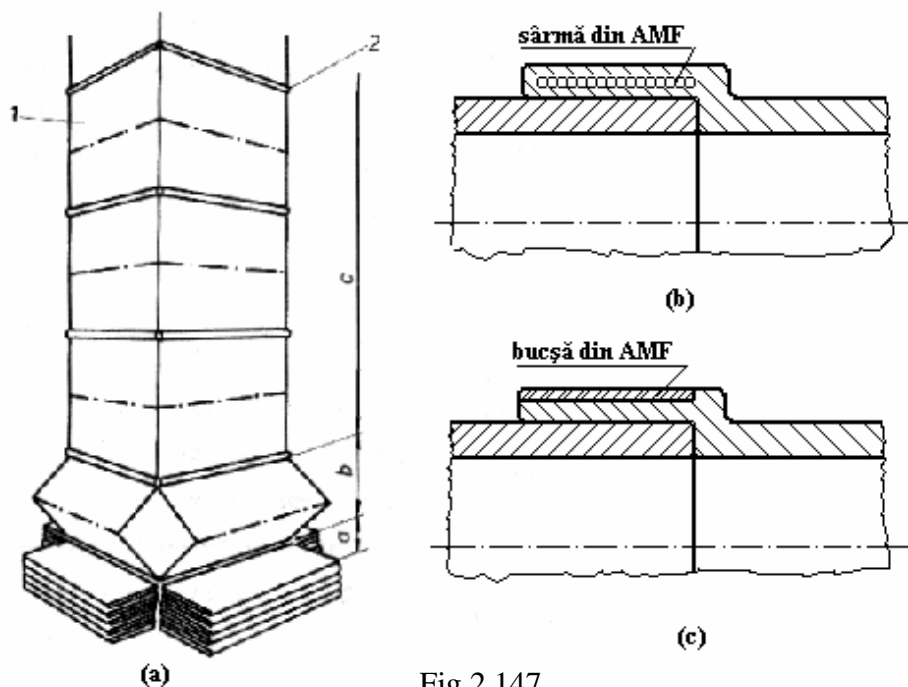


Fig.2.147

Exemple de aplicații spațiale ale AMF: (a) principiul constructiv-funcțional al scuturilor spațiale auto-erectile, de protecție: 1-placă de protecție, 2-bară de torsiune din AMF (a-formă strânsă, b-formă intermediară, c-formă desfășurată); (b) cuplarea conductelor din material compozit cu sârmă din AMF înfășurată pe locul îmbinării; (c) cuplarea conductelor cu bucsă din AMF [272]

Între forma de depozitare (a) și cea complet desfășurată (c) un scut auto-erectil își poate mări volumul de până la 72 de ori, în cazul geometriilor paralelipipedice cum este cea din Fig.2.147(a) și chiar de mai multe ori în cazul geometriilor circulare. În Fig.2.147(b) și (c) sunt prezentate două variante de cuplaje, ale conductelor din material compozit, în spațiul cosmic. Un astfel de cuplaj se poate realiza în mod operativ prin înfășurarea unei sârme sau prin montarea unei bucsă din material cu memoria formei, care sunt ulterior încălzite [272]. Aplicațiile spațiale ale materialelor cu memoria formei includ și amortizoarele de vibrații.

2.6.3 Aplicații cu generare de lucru mecanic

Acest tip de aplicații se bazează pe EMF generator de lucru mecanic și este fructificat în construcția dispozitivelor de acționare (actuatori), a

senzorilor și a motoarelor termice. În funcție de modul în care este furnizată energia care se transformă în lucru mecanic, actuatorii pot fi termici sau electrici.

2.6.3.1 Actuatori termici cu memoria formei

Acest tip de aplicații transformă energia termică în energie mecanică. Configurația cea mai des utilizată, de actuator termic cu memoria formei, este cea de resort elicoidal. Actuatorii termici cu memoria formei pot fi utilizați în două scopuri: (i) detectarea unei anumite temperaturi (când joacă rol de senzori) sau (ii) efectuarea de lucru mecanic atunci când ating o anumită temperatură [273]. Energia termică, necesară declanșării actuatorilor este transmisă elementului cu memoria formei prin convecție (naturală sau forțată, prin conducție termică sau chiar prin radiație [20].

Principalii contracandidați ai actuatorilor termici cu memoria formei sunt bimetalesle termostactice și actuatorii cu parafină. Curbele deplasare-temperatură ale acestor trei tipuri de actuatori sunt ilustrate în **Fig.2.148**

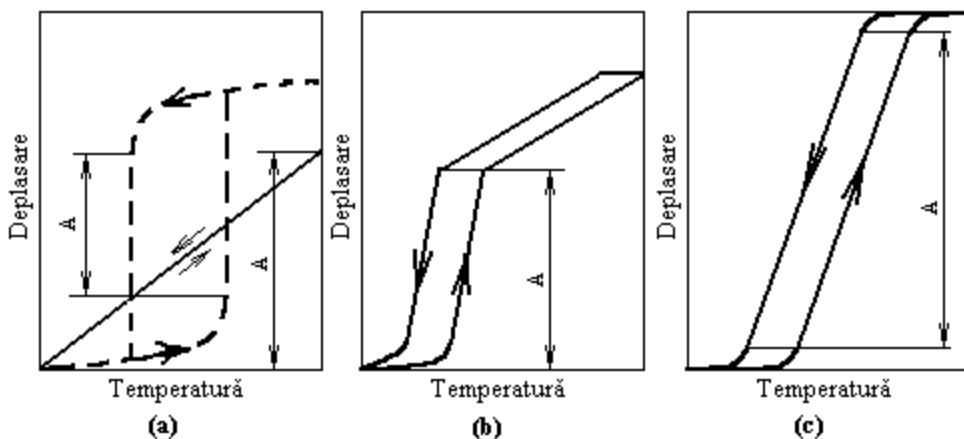


Fig.2.148

Curbe deplasare-temperatură ale principalelor tipuri de actuatori termici, având o cursă activă (de control) notată cu A: (a) termostat bimetalic clasic (linie continuă) sau cu declanșare bruscă (cu linie întreruptă); (b) actuator cu parafină; (c) actuator din AMF Cu-(15-25) Zn-(6-8) Al (%) [274]

Termostatele bimetalice, produse de peste un secol, sunt materiale compozite obținute prin laminarea simultană a 2 materiale metalice (de obicei Fe-Ni, Mn-Cu-Ni sau oțel inoxidabil) cu coeficienți net diferiți de dilatare termică. La variația temperaturii, termostatele bimetalice clasice suferă o încovoiere, deplasarea capătului liber (relativ redusă) variind liniar

cu temperatura, în intervalul termic uzual situat între -20 și 200°C . Atunci când se folosește oțel inoxidabil, limita superioară este de 600°C . În afara acestui interval variația deplasare-temperatură este neliniară. În urma pretensionării bimetalicelor care au anumite forme, (discuri profilate, bare cu configurații speciale, etc.) se poate obține o declanșare bruscă, de tipul celei reprezentate cu linie întreruptă în Fig. 2.148(a). Cursa utilă a termostaților bimetalice cu declanșare bruscă are o valoare relativ redusă (sub 1 mm), intervalul termic de funcționare este de $-30\dots350^{\circ}\text{C}$ iar histerezisul lor termic se încadrează între 6 și 250°C . Termostatele bimetalice pot fi utilizate atât ca actuatori termici cât și ca dispozitive de protecție la supraîncălzire a circuitelor electrice și își găsesc cea mai bună fructificare în aplicațiile care necesită caracteristică liniară sau efectuarea de lucru mecanic în timpul răcirii.

Actuatorii cu parafină sunt mici containere cu pistoane mobile. La încălzire, parafina se topește, procesul fiind însoțit de o însemnată creștere de volum care deplasează pistonul. La răcire are loc transformarea inversă, cu un histerezis termic de $2-5^{\circ}\text{C}$ însă este necesară prezența unui resort de restabilire (care consumă cca. 30 % din forța actuatorului) pentru readucerea pistonului în poziția inițială. În funcție de tipul și compoziția parafinei, deplasarea poate neproportională sau proporțională cu temperatura, în ultimul caz proporționalitatea existând pe un interval termic care poate fi redus (cca. 15°C) sau lărgit (aprox. 150°C). În Fig.2.148(b) este ilustrată curba deplasare-temperatură a unui actuator proporțional cu interval termic redus. Intervalul termic de funcționare a actuatorilor cu parafină este $-40\dots180^{\circ}\text{C}$, cursa maximă este de aproximativ 25 mm iar forța dezvoltată de 300 N. Cele mai reușite aplicații ale actuatorilor cu parafină sunt termostatele auto din sistemul de răcire cu apă sau ulei precum și supapele din sistemele de încălzire centrală.

În comparație cu actuatorii bimetalici sau cu cei cu parafină, actuatorii cu memoria formei, a căror curbă tipică deplasare-temperatură este ilustrată în Fig.2.148(c), au următoarele avantaje:

- a – în raport cu bimetalicele termostatiche: dezvoltă forțe mai mari și curse (de până la 200 ori) mai mari precum și deplasări mai variate (în comparație cu încovoierea);
- b – în raport cu actuatorii cu parafină: timpii de reacție sunt mai reduși și forma constructivă este mult mai simplă;
- c – au o capacitate mult mai ridicată de înmagazinare a energiei pe unitatea de volum: $(6-25)\cdot 10^6 \text{ J/m}^3$.

Pe lângă forma de resort elicoidal, actuatorii termici cu memoria formei pot fi: arcuri spirale; sârme; lamele; bare de torsiune, încovoiere sau compresiune, etc. [274].

Randamentul unui astfel de actuator se determină cu relația [273]:

$$\eta = \frac{(\varepsilon_A - \varepsilon_M)(\sigma_{\max} - \sigma_{\min})}{\rho C \left(\Delta T + \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{d\sigma/dT} \right) + d\sigma/dT (\varepsilon_A - \varepsilon_M) \left(M_s + \Delta T + \frac{\sigma_{\max}}{d\sigma/dT} \right)} \quad (2.35)$$

în care: $\varepsilon_{A, M}$ – deformația în starea austenitică, respectiv martensitică; $\sigma_{\max, \min}$ – tensiunea maximă, respectiv minimă; ρ – densitatea; C – căldura specifică; ΔT – histerezisul termic; $d\sigma/dT$ – viteza de tensionare. Caracteristicile tipice ale primelor trei categorii de AMF de uz comercial, caracteristici care pot fi utilizate pentru calculul randamentului, sunt sintetizate în **Tabelul 2.4**.

Tabelul 2.4

Caracteristicile primelor trei tipuri de AMF devenite de uz comercial [20, 274, 275]

Nr. Crt.	Caracteristica	Unitatea de măsură	Aliajul			
			Ni-Ti	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	
1.	Densitatea	kg/m ³	6400-6500	7800-7900	7000-7200	
2.	Căldura specifică	J/kg·K	470-620	390	400-480	
3.	Limita de curgere	austenită	MPa	200-800	150-300	150-300
		martensită				
4.	Alungirea la rupere	austenită	%	15-20	10-15	5-6
		martensită				
5.	Histerezisul termic	K	20-30	10-20	20-30	
6.	Viteza de deformare	MPa/K	3-20	2,5-6	-	
7.	Temperaturile critice M_s	K	173-373	73-373	73-473	

În continuare sunt prezentate câteva dintre cele mai cunoscute exemple de utilizare a actuatorilor termici cu memoria formei.

A. Protecția contra incendiilor include funcțiile: (i) detecție a unei temperaturi prestabilite sau (ii) detecție și acționare.

A.1 Detecția unei temperaturi prestabilite, de către senzorii termici cu memoria formei, se poate realiza prin: a-detecția variațiilor de rezistivitate sau b-EMF, în sine.

a – După cum s-a arătat în Fig.2.10, 2.20, 2.27(a), 2.30, 2.33(b), 2.54, 2.63, 2.120(a), 2.121, 2.132 și 2.135(a), transformarea martensitică din AMF, atât directă cât și inversă, este însoțită de *variații bruște ale rezistivității electrice* care pot fi utilizate pentru a asigura protecția la

supraîncălzire sau suprarăcire. Senzorii termici cu memoria formei, bazați pe variațiile rezistivității electrice, sunt foarte utili pentru protecția instalațiilor mari sau a conductorilor electric foarte lungi. **Fig.2.149** prezintă schema unui generator de semnal de supraîncălzire.

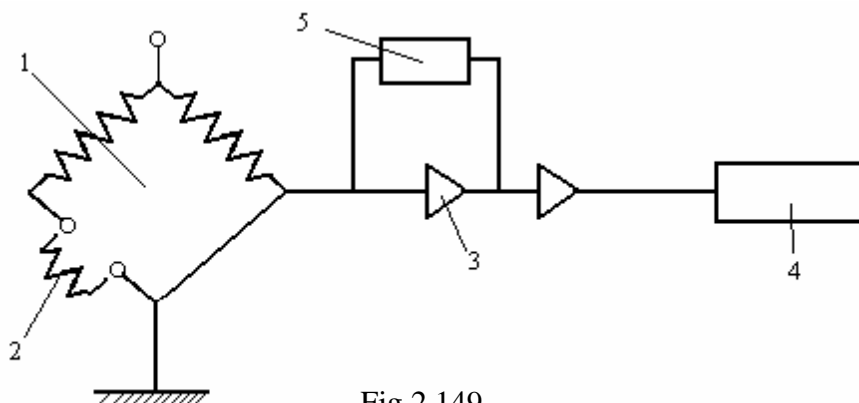


Fig.2.149

Schemă-bloc a generatorului de semnal de supraîncălzire: 1-punte Wheatstone; 2-sârmă din AMF pe bază de cupru; 3-amplificator; 4-releu; 5-feed-back [276]

La o creștere bruscă de temperatură, prin care este depășit punctul critic A_s , rezistivitatea sârmei din AMF pe bază de cupru (2) suferă o scădere bruscă, deoarece, în conformitate cu Fig.2.30 și 2.33(b), transformarea martensitică inversă este însoțită de o scădere bruscă a rezistivității electrice. Aceste variații bruște dezechilibrează puntea Wheatstone (1). Diferența de potențial este majorată de amplificatoarele (3) care activează releul (4). Asupra primului amplificator acționează circuitul de feed-back (5) care asigură reacția circuitului numai la scăderile bruște de rezistivitate care se produc în intervalul termic de transformare (fiind insensibil la variațiile treptate, din afara intervalului) [276].

b – *EMF* poate genera suficient lucru mecanic pentru a acționa un sistem de alarmă (de exemplu prin intermediul unui microcomutator) care anunță atingerea unei temperaturi periculoase. Astfel de sisteme s-au utilizat pentru protecția împotriva incendiilor la morile rotative pentru bumbac. Elementul activ este o sârmă din AMF Cu-Zn-Al, alungită la rece, care se contractă prin încălzire. Legând în serie două astfel de elemente actuatoriale din AMF, cu temperaturi de transformare diferite, s-a obținut un indicator în trepte, capabil să activeze mai întâi o alarmă și apoi sistemele de stingere a incendiilor.

A.2 Detecția și acționarea pot fi exemplificate prin intermediul supapei termice și a legăturilor PROTEUS, ilustrate în **Fig.2.150**.

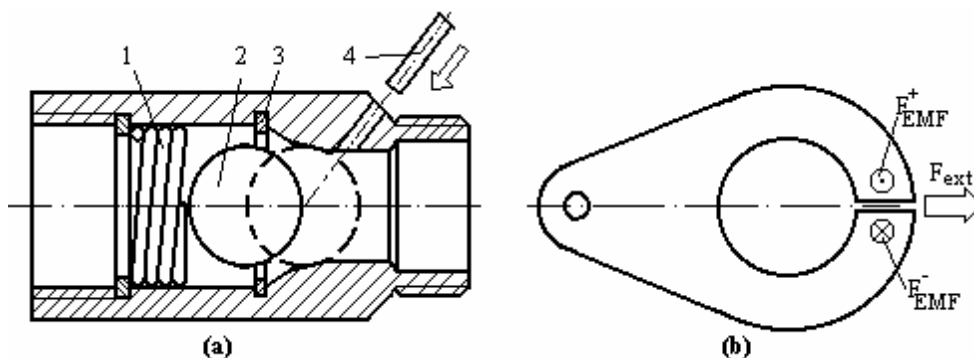


Fig.2.150

Actuatori termici de protecție contra incendiilor, de tip PROTEUS, cu rol de detecție și acționare: (a) supapă: 1-arc din AMF, 2-bilă de oțel, 3-inel de reținere, din oțel inoxidabil, 4-dispozitiv de resetare; (b) legătură [276]

Supapa PROTEUS, din Fig.2.150(a), a fost proiectată pentru a întrerupe fluxul de gaz, în caz de incendiu. Atunci când T_{amb} depășește temperatura critică A_s , Resortul din AMF Cu-Zn-Al (1) suferă EMF și se extinde, împingând bila de oțel (2), prin inelul de reținere din oțel inoxidabil (3), până când închide supapa, blocând accesul gazului. În poziția „închis”, marcată cu linie întreruptă în Fig.2.150(a), bila este blocată de inel. Pentru armarea (resetarea) manuală a supapei, se utilizează dispozitivul (4) care împinge la loc bila, prin inelul de reținere al cărui diametru interior este puțin mai mic decât cel al bilei. Tot cu detecție și acționare lucrează și legăturile PROTEUS. Acestea pot avea diverse forme constructive, de obicei incluzând cel puțin două orificii, dintre care unul decupat până la conturul exterior, ca în Fig.2.150(b). Legăturile PROTEUS dezvoltă prin EMF forțe care sunt dispuse pe altă direcție (F_{EMF}^+ și F_{EMF}^-) în comparație cu direcția pe care se aplică forța exterioară (F_{ext}). Practic, legăturile se află sub tensiune, în condiții normale și se deschid, eliberând piesa legată, ceea ce declanșează sistemul de alarmă [276].

B. Controlul temperaturilor în instalațiile frigorifice se realizează cu ajutorul TERMOMARCATORULUI, al cărui principiu de funcționare este ilustrat în Fig.2.151.

Termomarcatorul este un dispozitiv mecanic, utilizabil în instalațiile frigorifice din piețele agro-alimentare (care sunt destinate păstrării produselor în stare proaspătă sau congelată) sau din domeniul sanitar (care sunt destinate păstrării sângelui sau a produselor farmaceutice). Ansamblul conține un resort (1) cu 9 spire complete, cu diametrul mediu de $3,4 \pm 0,1$ mm, fabricat din AMF Cu-Zn-Al educat, un piston (2) care controlează

deplasarea bilelor, un resort de împingere(3) și mai multe bile roșii (4), precum și una verde (5).

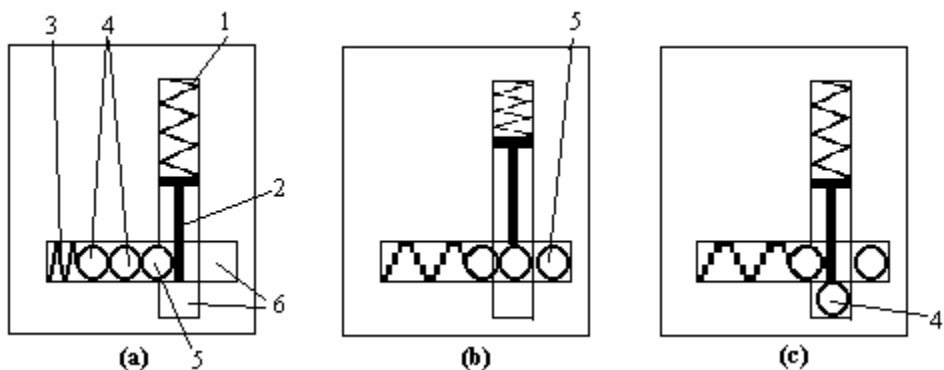


Fig.2.151

Ilustrarea principiului de funcționare al TERMOMARCATORULUI, utilizat pentru detecția încălzirilor periculoase ale instalațiilor frigorifice și compus din 1-arc elicoidal din AMF Cu-Zn-Al(Ni), 2-piston, 3-arc, 4-bile roșii, 5-bilă verde și 6-lupă: (a) starea nearmată, la temperatura ambiantă; (b) starea armată, după montarea în instalația frigorifică; (c) stare de detecție a unei încălziri peste temperatura maximă permisă [277]

La T_{amb} , Fig.2.151(a) arată că resortul din AMF este destinat (materialul fiind în stare austenitică) și obține trecerea bilelor. Când este introdus în instalația frigorifică, resortul din AMF este răcit și se contractă prin EMFDS, retrăgând pistonul care eliberează trecerea bilei verzi (5). Aceasta apare sub lupă și poate fi observată de utilizator. Atât timp cât bila verde este singura bilă vizibilă, sub lupele (6), utilizatorul știe că temperatura de funcționare este păstrată între limitele prescrise – de exemplu -18°C , pentru produse congelate, -5°C , pentru sânge sau 5°C pentru banane [20] – iar TERMOMARCATORUL este armat, ca în Fig.2.151(b). Atunci când temperatura maximă admisă este depășită, resortul din AMF suferă EMF și împinge pistonul (2) care introduce bila roșie (5) sub cea de-a doua lupă. În felul acesta, utilizatorul a fost informat că s-a produs o defecțiune. La reluarea funcționării normale, aparatul se armează automat, devenind din nou apt să detecteze o nouă încălzire nepermisă (maximum 3, în total), Fig.2.151(c).

Deoarece nu consumă energie și nu poate fi influențat din exterior, TERMOMARCATORUL a devenit un aparat foarte căutat pentru monitorizarea funcționării instalațiilor frigorifice [277].

C. Prevenirea opăririi este asigurată printr-o supapă „anti-opărire” care se montează în interiorul dușurilor și permite întreruperea circuitului apei clocotite. Principiul de funcționare al supapei este ilustrat în **Fig.2.152**.

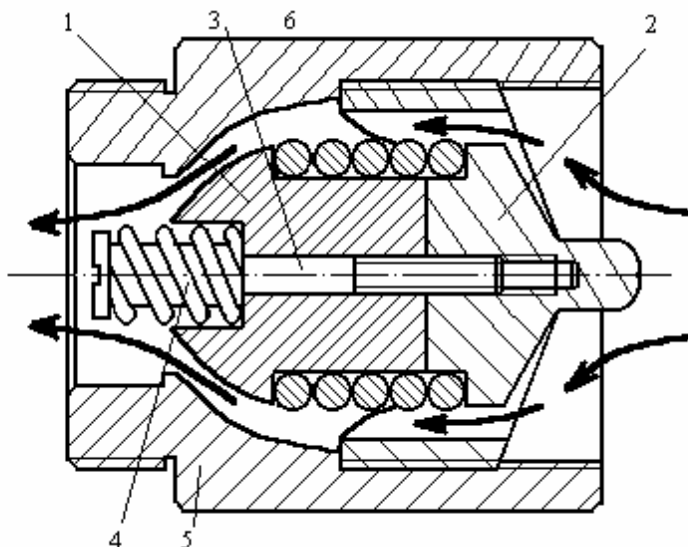


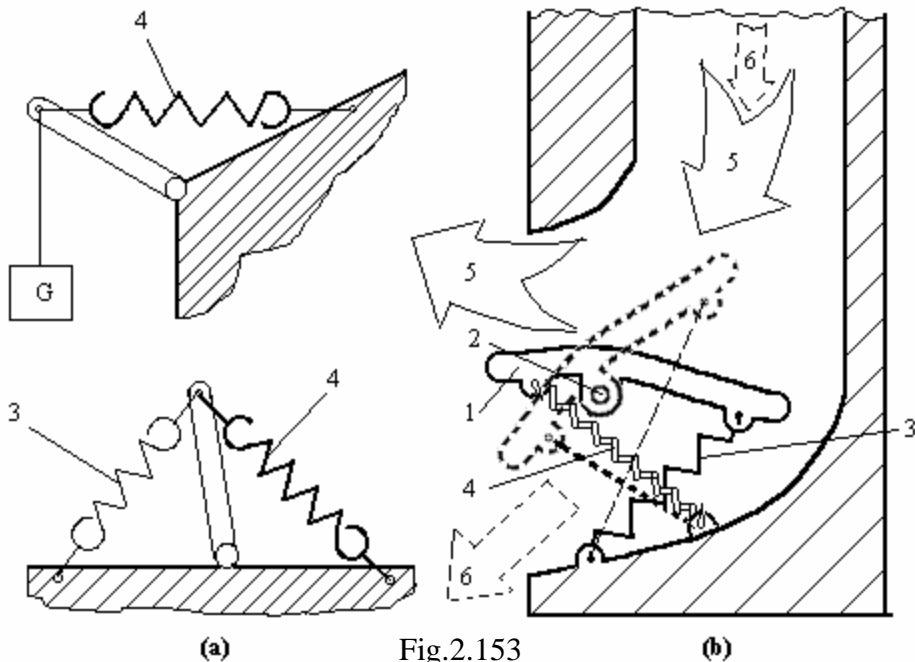
Fig.2.152

Ilustrarea principiului de funcționare al unei supape „anti-opărire”: 1-supapă; 2-cep filetat; 3-șurub, 4-arc din oțel, pentru revenire; 5-carcasă din alamă cromată; 6-arc elicoidal din AMF [278]

Ansamblul a fost ilustrat în starea „deschisă”, când temperatura apei, al cărei traseu a fost marcat prin săgeți, nu atinge valori periculoase pentru utilizator. Când acest lucru se întâmplă, arcu elicoidal din AMF (6) se destinde, prin EMF, deplasând supapa (1) astfel încât să blocheze traseul apei. Această deplasare comprimă arcu din oțel, pentru revenire (4). Gradul de precomprimare a arcu elicoidal din AMF este reglat prin intermediul șurubului (3) care se înfiletează în cepul (2). Subansamblul supapă (1)-cep (2)-șurub (3)-arc de revenire (4)-arc din AMF (6) este înfiletat în interiorul carcasei din alamă cromată (5). În exploatare, supapa anti-opărire asigură, în mai puțin de 1 secundă, întreruperea circuitului de apă, caracterizat printr-un debit de 4-20 l/min, o presiune de 1,7-5,5 bar și o temperatură de 49-71⁰C [278].

D. Condiționarea aerului a fost optimizată prin intermediul unui mecanism automat de schimbare a direcției curentului de aer. În mod normal, 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

(flaps) deplasată de un motor, comandat de un senzor cu termistor. Această deplasare urmărește evitarea răcirii accentuate a unei singure regiuni din încăpere, ceea ce ar putea aduce neplăceri persoanelor aflate în acea zonă. Ținând cont că aparatele de condiționare a aerului se montează cât mai sus pe perete, lângă plafon, (pentru a lăsa cât mai mult spațiu liber), pentru o climatizare cât mai eficientă aerul cald trebuie suflat în jos iar cel rece în sus. În felul acesta se asigură încălzirea aerului de lângă podea și respectiv se evită expunerea directă la curenții de aer rece. Prin utilizarea unui resort educat, din AMF Ni-Ti-Fe, care lucrează în domeniul termic al fazei R (deci cu histerezis termic foarte redus) s-a reușit înlocuirea atât a senzorului cu termistor cât și a motorului de deplasare a flapsului. Principiul de funcționare a acestui mecanism este ilustrat în Fig.2.153.



Ilustrarea principiului de funcționare al dispozitivului automat de schimbare a direcției aerului, la aparatele de climatizare, pe baza unui resort din AMF Ni-Ti-Fe: (a) variante de restabilire a formei reci, din cadrul EMFDS, prin intermediul momentelor de rotație generate de o greutate sau de un alt resort, care scad în timpul transformării martensitice inverse a resortului din AMF; (b) schema de funcționare a mecanismului în stare asamblată: 1-flaps, 2-pivot de articulație a flapsului, 3-resort de restabilire din oțel, 4-resort din AMF 5-direcția aerului rece, 6-direcția aerului cald (pozițiile trasate cu linie continuă corespund unor temperaturi sub 34°C iar cele cu linie întreruptă unor temperaturi peste 37°C [279])

În Fig.2.153(a) s-au prezentat două variante de restabilire a formei reci, printr-o greutate (G) sau printr-un resort din oțel (3), care acționează cu cea mai mare intensitate la începutul cursei dezvoltate prin EMF. În timpul transformării martensitice inverse a resortului din AMF (4), momentele de rotație produse de elementele de restabilire scad. Această variantă este cea mai bună pentru restabilirea formei reci a unui resort din AMF care funcționează pe intervalul termic al transformării de fază R.

Resortul din AMF, utilizat ca element activ la dispozitivul de condiționarea aerului, este educat pentru transformarea de fază R și are $R_s^{\hat{1}} = 34^{\circ}\text{C}$ și $R_s^{\hat{r}} = 37^{\circ}\text{C}$, în conformitate cu Fig.2.20(c). Mecanismul este prezentat în poziția pe care o adoptă atunci când temperatura este sub 34°C (cu linie continuă). În această situație, resortul din AMF (4) este mai moale (deoarece este în stare complet martensitică) și este alungit de resortul de restabilire din oțel (3), care rotește flapsul (1) în jurul pivotului (2), până într-o poziție orizontală. Fiind dirijat de flaps, curentul de aer rece (5) este suflat pe o direcție tangentă la plafon. Atunci când temperatura urcă peste 37°C , resortul trece în stare complet austenitică și devine mai rigid decât resortul de restabilire. Din acest motiv, resortul din AMF se comprimă rotind flapsul în poziția apropiată de verticală, reprezentată în Fig.2.153(b) cu linie întreruptă, ceea ce antrenează dirijarea în jos a curentului de aer cald (6).

Trebuie remarcat că, în comparație cu celelalte exemple de actuatori termici cu memoria formei, prezentate anterior, mecanismul utilizat la condiționare aerului este singurul care permite generarea unei curse continue, între două poziții extreme. Dacă celelalte aplicații funcționează toate pe principiul „închis-deschis”, mecanismul din Fig.2.153(b) permite atingerea unei infinități de poziții intermediare între cele trasate cu linie continuă și cu linie întreruptă, care corespund formelor rece și respectiv caldă ale resortului din AMF. Toleranța de temperatură impusă resortului din AMF este de $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$ iar rezistența la oboseală de $5 \cdot 10^5$ cicluri, corespunzătoare unei perioade de funcționare de 10 ani.

Avantajele aparatelor de condiționare a aerului ce folosesc actuatori termici cu memoria formei, care funcționează în intervalul termic al fazei R, sunt următoarele:

- 1 – simplitate constructivă și gabarit redus;
- 2 – excelentă rezistență la coroziune, fără acoperiri de protecție;
- 3 – funcționare silențioasă (nu se folosesc motoare).

Aparatele de condiționare a aerului, cu mecanisme de schimbare a direcției acționate de un resort din AMF, au fost lansate pe piață în septembrie 1983, de Matsushita Electric Industrial [279].

E. Protecția termică a filtrelor de apă este necesară deoarece apa fierbinte poate provoca distrugerea filtrelor. Pentru a evita acest lucru, s-a conceput un dispozitiv de protecție care este ilustrat în poziția de funcționare în regim în **Fig.2.154**.

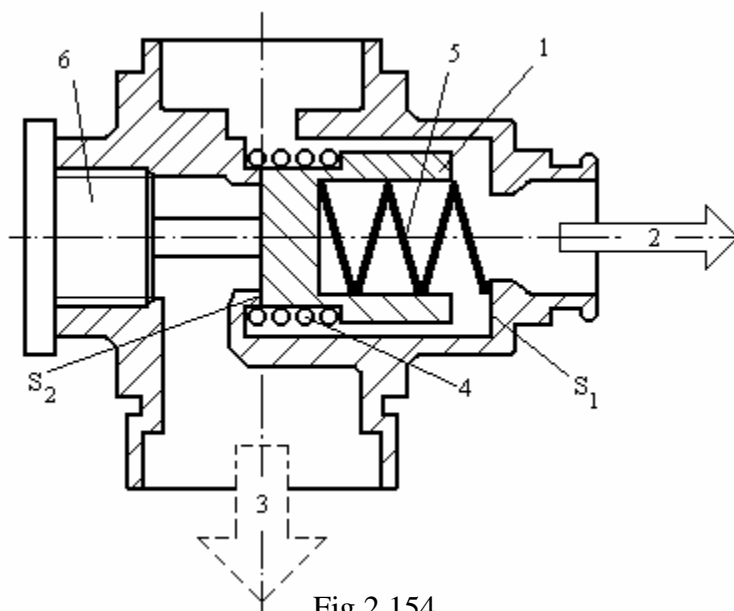


Fig.2.154

Dispozitiv de protecție a filtrelor de apă, împotriva expunerii accidentale la apă fierbinte, reprezentat schematic în poziția de funcționare în regim: 1-supapă; 2-traseul apei reci, spre filtru; 3-traseul apei calde, spre robinet; 4-resort din AMF; 5-resort din oțel, de restabilire; 6-șurub de reglare; S₁-scaunul supapei pentru poziția „închis” (apa fierbinte trece spre robinet); S₂-scaunul supapei pentru poziția „deschis”, de regim (apa rece trece spre filtru) [280]

Acest dispozitiv este instalat înaintea filtrelor de apă rece de la robinete „tip canea”, în care se realizează o amestecare a apei calde cu cea rece. Atunci când apa care intră în dispozitiv este prea caldă, resortul din AMF (4) dezvoltă EMF, se distinde și comprimă resortul de restabilire (5). Supapa (1) calcă pe scaunul S₁ și închide traseul apei reci (2), spre filtru, deschizând circuitul apei calde (3) spre robinet. Atunci când în dispozitiv intră numai apă rece, resortul din AMF este în stare martensitică, deci moale și este comprimat de resortul de restabilire. Supapa este deplasată spre stânga și calcă pe scaunul S₂, ca în Fig.2.154, închizând traseul apei calde

dar menținându-l pe cel al apei reci, spre filtru. Atunci când se dorește ocolirea filtrului, se strânge șurubul (6) până când supapa calcă pe scaunul S_1 , astfel încât apa rece intră direct în robinet [280].

F. Controlul aburului în instalațiile de încălzire ale trenurilor de marfă sau de călători este necesar pentru a asigura îndepărtarea aburului condensat care ar putea bloca circuitul închis, dintre vagoane și locomotivă. Principala problemă apare iarna, atunci când condensul poate îngheța blocând conductele. Această problemă a fost rezolvată cu succes prin construirea unui separator de abur, cu actuator termic cu memoria formei, a cărei diagramă de funcționare este prezentată în **Fig.2.155**.

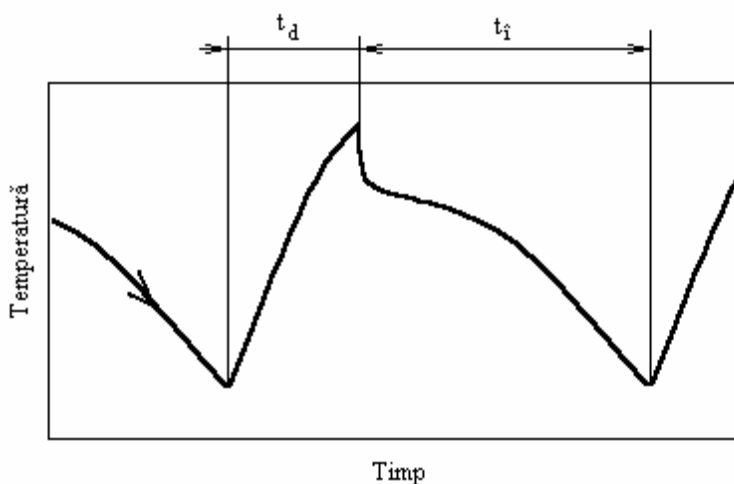


Fig.2.155

Diagramă schematică de funcționare a separatorului de abur, cu actuator termic din AMF, de la instalația de încălzire a vagoanelor, în condițiile în care $T_{amb} = -10^{\circ}\text{C}$ [280]

Principiul de funcționare al separatorului se bazează pe faptul că acumularea de abur condensat duce la scăderea temperaturii. Din cauza acestei răcirii, resortul din AMF din componența separatorului trece în stare martensitică, este comprimat de un resort de restabilire și deschide o supapă care elimină condensul acumulat. Timpul de deschidere (t_d) este de 4,2 secunde și la sfârșitul acestui interval, după eliminarea condensului, prin supapă începe să treacă abur, ceea ce duce la încălzirea resortului din AMF și închiderea supapei. În cazul vagoanelor încălzite, atunci când $T_{amb} = -10^{\circ}\text{C}$, separatorul s-a umplut cu abur condensat în 3,6 minute, interval care reprezintă timpul de închidere (t_i). Circulația continuă a aburului fiind asigurată, variația temperatură-timp din Fig.2.154 a fost reprodusă periodic [280].

G. Controlul temperaturii apei se poate realiza, în mod economic, cu ajutorul unui dispozitiv de amestecare al cărui principiu de funcționare este ilustrat în **Fig.2.156**.

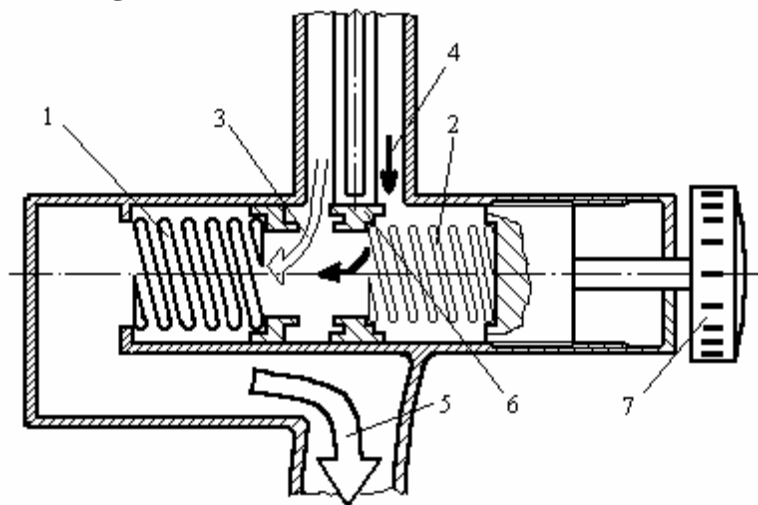


Fig.2.156

Schema unui dispozitiv de control al temperaturii apei: 1-resort din AMF; 2-resort din oțel, pentru restabilire; 3-apă rece; 4-apă caldă; 5-apă cu temperatură controlată; 6-sertar; 7-buton de reglare [280]

Ca și mecanismul de schimbare a direcției aerului, dispozitivul din Fig.2.156 este tot cu funcționare continuă, cu variație liniară, pe intervalul de transformare. Principiul acestei variații liniare este detaliat în Fig.2.161(b). Apa prea caldă (4) cauzează dilatarea prin EMF a resortului din AMF (1) care deplasează spre dreapta sertarul (6), comprimând resortul de restabilire (2). În urma acestei deplasări, traseul apei calde este obturat parțial și din acest motiv temperatura apei care ajunge la resortul din AMF este mai scăzută. Răcindu-se, resortul din AMF se înmoaie, este comprimat de resortul de restabilire, ceea ce duce la deplasarea sertarului spre stânga, redeschizând circuitul apei calde. Temperatura apei la ieșire (5) poate fi controlată prin butonul (7) care poate modifica starea de încărcare a resortului de restabilire [280].

H. Industria de automobile utilizează actuatori termici cu memoria formei în următoarele scopuri: 1-deschiderea clapetei de la radiator; 2-cuplarea ventilatorului; 3-controlul combustibilului; 4-controlul climatizării la bord; 5-controlul temperaturii motorului; 6-aerisirea frânelor; 7-controlul transmisiei; 8-reducerea zgomotului; 9-reglarea suspensiei. Printre aplicații se numără: compensatori termici de putere; șaibe de reducere a zgomotului; supape de reducere a emisiei de fum, etc.

Cele mai reușite aplicații, din industria de autovehicule, ale actuatorilor termici cu memoria formei sunt supapele de reglare automată a presiunii uleiului în sistemele de transmisie și comutatoarele electrice ale ventilatorului din instalațiile de răcire.

Schema de funcționare a unei supape termice pentru reglarea automată a presiunii uleiului în transmisia autovehiculelor este ilustrată în **Fig.2.157**.

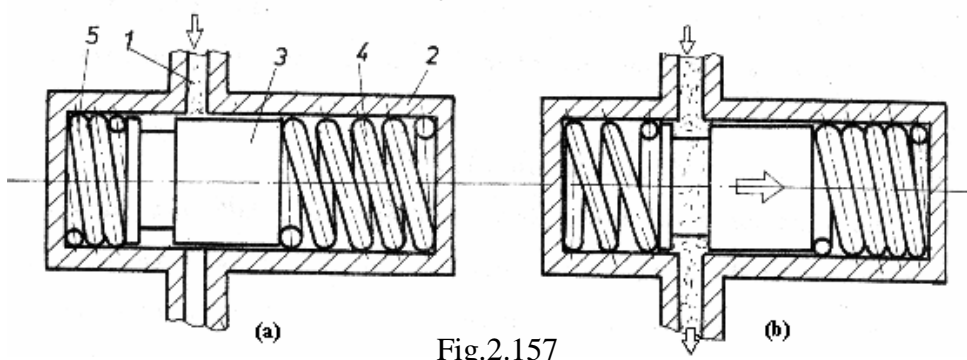


Fig.2.157

Schemă de funcționare a unei supape termice pentru reglarea automată a presiunii uleiului în sistemul de transmisie al unui autovehicul: (a) la rece ($T < M_f$); (b) la cald ($T > A_f$): 1-ulei de transmisie; 2-corpul supapei; 3-piston; 4-resort din oțel, pentru restabilire; 5- resort din AMF Ni-Ti [281]

La $T < M_f$, Fig.2.157(a), supapa este închisă, deoarece accesul uleiului de transmisie (1) este blocat de pistonul (3) care este împins de resortul din oțel pentru restabilire (4), comprimând resortul din AMF (5). La $T > A_f$, Fig.2.157(b), supapa se deschide, accesul uleiului este permis, ceea ce asigură regularizarea presiunii uleiului în instalație. În felul acesta este îmbunătățită funcționarea „la rece” a transmisiei, fiind asigurată o cuplare mai lină la temperaturi scăzute, atunci când uleiul este mai vâscos. Alte variante de supape termice sunt utilizate pentru a controla faza de încălzire a transmisiilor automate, reducând emisia de fum și consumul de combustibil [281].

Cel de-al doilea exemplu de utilizare a actuatorilor termici cu memoria formei în industria de autovehicule este comutatorul electric al ventilatorului, din instalațiile de răcire ale motoarelor Diesel. Acest ventilator trebuie pornit sau oprit ori de câte ori temperatura apei din instalație crește peste o valoare admisibilă, respectiv scade sub valoarea de regim. Problema majoră pe care trebuie să o depășească acest comutator electric este nivelul ridicat al vibrațiilor existente în vecinătatea unui astfel de motor. Din acest motiv, termostatele bimetalice, utilizate în mod curent în astfel de situații,

nu au putut asigura forțe și curse de comutare suficient de ridicate. Comutatorul este acționat de un resort din AMF al cărui principiu de

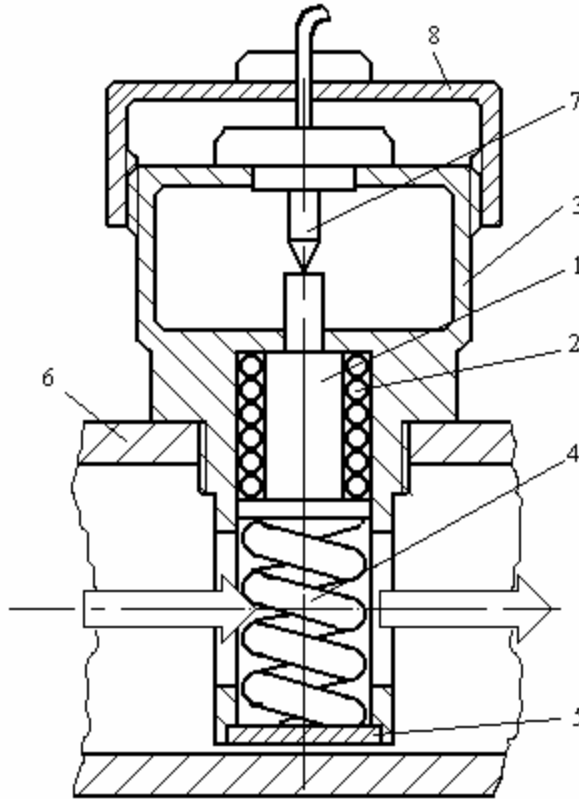


Fig.2.158

Schemă de funcționare a unui comutator electric, comandat prin actuator termic cu memoria formei, pentru pornirea ventilatorului din cadrul instalației de răcire a unui motor Diesel: 1-piston; 2-resort din oțel pentru restabilire; 3-corpul comutatorului; 4-resort din AMF; 5-capac; 6-conductă de răcire; 7-contact electric; 8-capac de protecție [280]

funcționare este ilustrat în **Fig.2.158**.

Atunci când temperatura apei de răcire crește peste limita permisă, resortul din AMF (4) devine austenitic, suferă EMF, comprimă resortul de restabilire (2) și deplasează pistonul (1) până când declanșează contactul electric (7) care stă deschis doar atât timp cât este apăsat și care comandă pornirea ventilatorului. Când temperatura apei scade, resortul din AMF se înmoaie și este din nou comprimat de pistonul împins de resortul de restabilire. Atunci, contactul electric este eliberat, comandând oprirea ventilatorului [280].

2.6.3.2 Actuatori electrici cu memoria formei

Actuatorii electrici cu memoria formei au doar funcția de a efectua lucru mecanic. În aplicații, ei înlocuiesc cu mult succes actuatorii convenționali, cum ar fi solenoizii electromagnetici, servomotoarele și motoarele electrice, pneumatice, sau hidraulice cărora le sunt superiori în ceea ce privește:

- compactitatea (au gabarit mult mai redus);
- funcționarea mai silențioasă;
- simplitatea constructivă.

Exemplul cel mai sugestiv, care sintetizează toate aceste avantaje, este clapeta de aerisire de la cuptoarele electrice multifuncționale. Dispozitivul convențional de acționare al acesteia era un subansamblu, tip bielă-manivelă, acționat de un motor electric. Actuatorul electric cu memoria formei este un simplu resort elicoidal, fixat în două cuple dotate cu fișe electrice, care ocupă un volum de cca. 10 ori mai redus. Ca materiale, sunt preferate aliajele pe bază de Ni-Ti, datorită rezistivității lor electrice și a comportării la oboseală superioare față de AMF pe bază de cupru [20].

Pe lângă robotică, unde s-au realizat cele mai reușite aplicații ale actuatorilor electrici cu memoria formei, aceștia au mai fost introduși și în alte domenii, câteva dintre cele mai reprezentative exemple fiind prezentate în continuare.

A. Industria de autovehicule utilizează o serie de actuatori electrici cu memoria formei, cum ar fi cei produși în Japonia, pentru acționarea dispozitivelor de protecție a farurilor de ceață și sistemul de răcire al motorului (Nissan) precum și actuatorii care controlează presiunea de apăsare a ștergătoarelor de parbriz sau sistemele de încuiere, atât centrale cât și localizate la nivelul capotei, bușonului de umplere al rezervorului de combustibil, etc. În **Fig.2.159** este prezentat un exemplu de mecanism de închidere centralizată, comandat printr-un actuator electric cu memoria formei.

Actuatorul este reprezentat prin arcul elicoidal din AMF (1) care, atunci când este încălzit electric, împinge cremaliera culisantă (2), comprimând arcul din oțel pentru restabilire (7). În timp ce culisează pe tija-suport a opritorului (3), cremaliera antrenează în mișcare de rotație pinionul (4) care transmite mișcarea la sectorul dințat (5). Odată cu acesta, se rotește și încuietoria (6) care asigură blocarea propriu-zisă. Singura problemă a acestor mecanisme este riscul ridicării accidentale a T_{amb} (de exemplu în

urma expunerii îndelungate la soare) care poate declanșa blocarea sistemului de închidere, în mod inopinat [281].

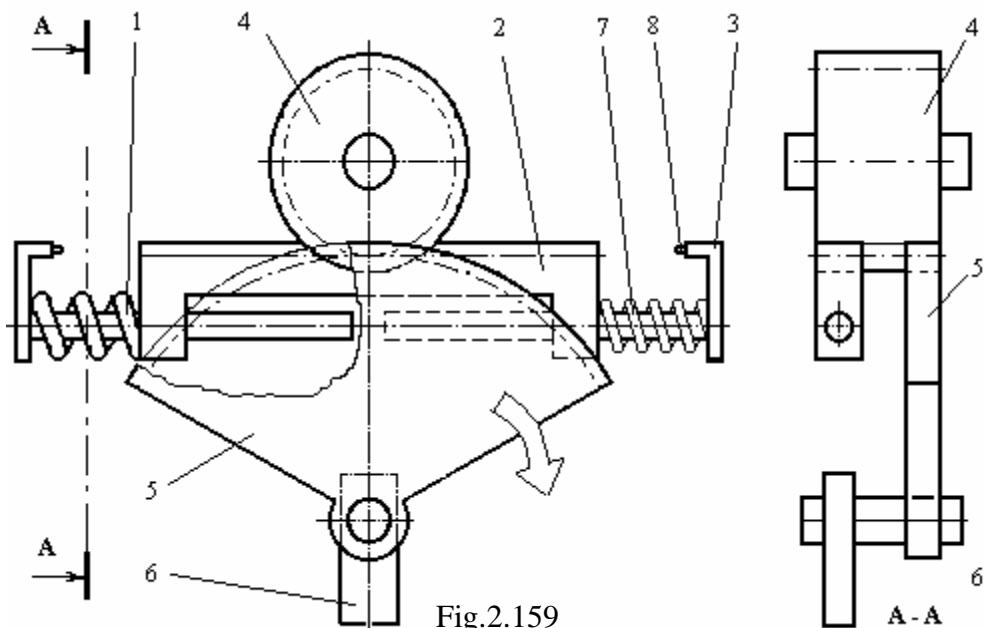


Fig.2.159

Schema unui mecanism de închidere centralizată, cu actuator electric cu memoria formei: 1- resort din AMF; 2-cremalieră culisantă; 3-opritor cu tijă-suport de ghidare; 4-pinion; 5-sector dințat; 6-încuietoare; 7-resort din oțel pentru restabilire; 8-limitator [281]

Un alt exemplu de aplicație a actuatorilor electrici cu memoria formei, din industria de autovehicule, este dispozitivul de protecție a farurilor de ceață. Acestea sunt montate întotdeauna în fața mașinii, cât mai aproape de carosabil, ceea ce le expune la lovirea accidentală cu pietre. Pentru a evita acest inconvenient, s-a conceput un dispozitiv de protecție a lămpilor, comandat de un resort din AMF, care funcționează conform principiului din **Fig.2.160**.

Atunci când lampa de ceață (2) este aprinsă, resortul din AMF (1), care este legat în serie cu lampa, este încălzit electric și se contractă prin EMF după direcția (8). Această mișcare coboară cadrul (6) care, printr-un sistem de pârghii de gradul I, rotește jaluzelele (5) în direcția (7), deschizându-le. Odată cu stingerea lămpilor de ceață, resortul din AMF se răcește rapid, devine martensitic (deci mai moale) și este alungit din nou de resortul de restabilire (4) care ridică cadrul (6), coborând jaluzelele și menținându-le în această poziție [280]. Un principiu asemănător se aplică în cazul ștergătoarelor de parbriz, rolul actuatorilor electrici cu memoria

formeii fiind acela de-a mări presiunea de apăsare a ștergătoarelor, odată cu creșterea vitezei lor de funcționare.

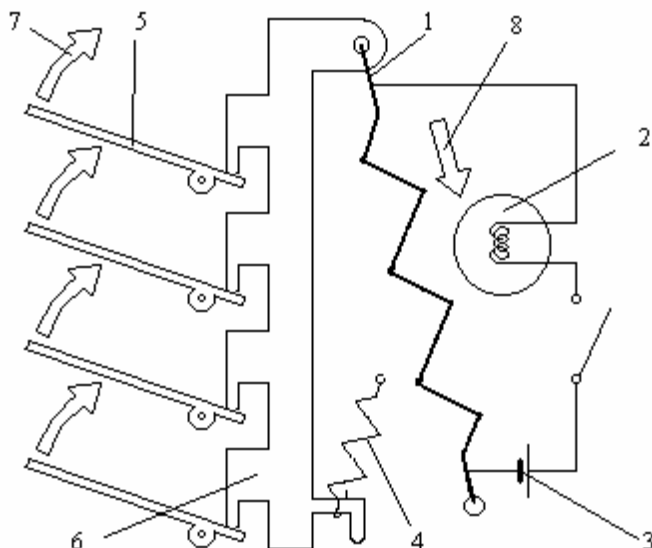


Fig.2.160

Principiu de funcționare a dispozitivului de protecție a farurilor de ceață, ilustrat în poziția „deschis”: 1- resort din AMF; 2-lampă de ceață; 3-acumulator electric; 4- resort din oțel pentru restabilire; 5-jaluzele; 6-cadru; 7-direcția de rotație a jaluzelelor; 8-direcția de contracție a resortului [281]

B. Controlul proporțional reprezintă exemplul tipic de actuator cu memoria formeii, cu funcționare continuă și variație liniară a deplasării, pe intervalul de transformare, ilustrat prin exemplele date în Fig.2.153 și 2.156. Modul de obținere a variației liniare și schema de principiu a unui dispozitiv de control proporțional au fost reprezentate în **Fig.2.161**.

Variația lungime-temperatură, din Fig.2.161(a) este caracteristică unui AMF obișnuit, ciclat termic sub tensiune constantă, deoarece transformările martensitice, atât directă cât și inversă, se produc brusc între M_s și M_f respectiv A_s și A_f . Se observă că, pentru a obține o creștere prestabilită de lungime (de la l_1 la l_2), variația temperaturii este foarte greu de controlat în cadrul răcirii între T_A și T_B . În cazul în care, după creșterea lungimii de la l_1 la l_2 , se impune imediat o contracție însoțită de revenirea la l_1 , trebuie mai întâi aplicată o încălzire substanțială până la T_C , pentru a anihila efectul de stabilizare a martensitei și apoi încă o încălzire până la T_D , pentru ca materialul să efectueze contracția propriu-zisă. Așadar o alungire-contracție, în succesiunea $l_1-l_2-l_1$, impune variația temperaturii pe traseul $T_A-T_B-T_C-T_D$. Deci limitele de variație ale temperaturii sunt T_B-T_D , ceea ce

reprezintă un interval destul de mare, din cauza histerezisului termic apreciabil, al AMF obișnuit.

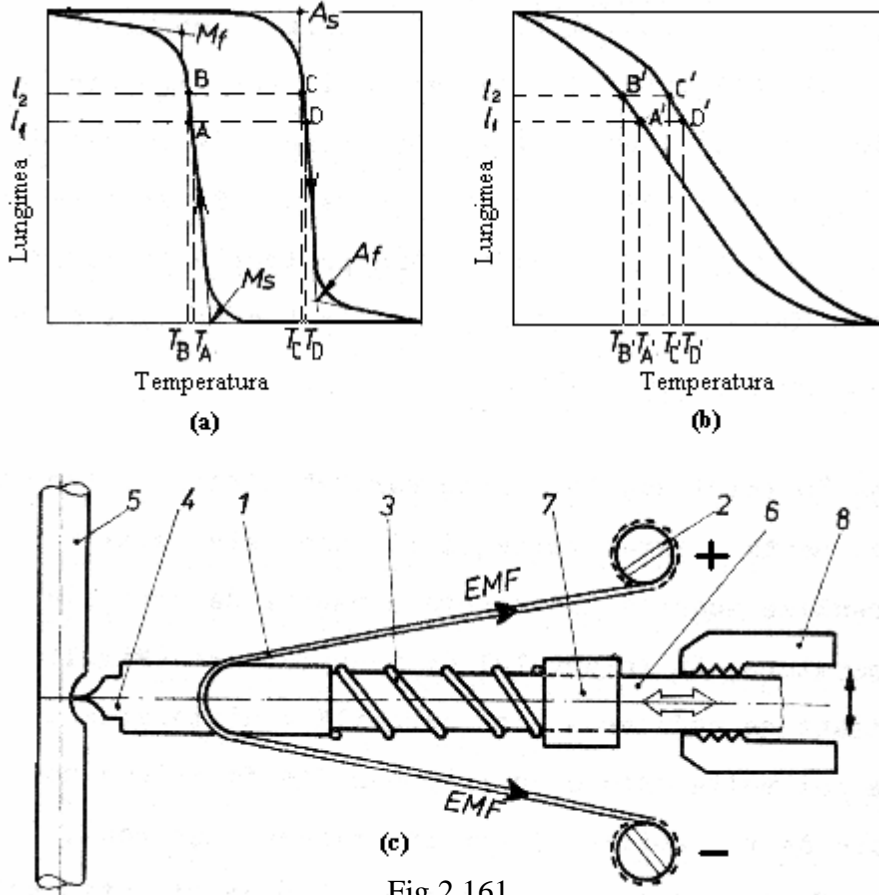


Fig.2.161

Caracteristicile de principiu, de funcționare și de ansamblu ale mecanismelor de control proporțional, cu ajutorul actuatorilor electrice cu memoria formei: (a) variație liniară standard, cu modificări bruște de lungime la modificări mici de temperatură; (b) variație liniară controlabilă, cu modificări mici de lungime la modificări mici de temperatură; (c) schema unui dispozitiv de reglare a debitului: 1- sârmă din AMF; 2- borne electrice; 3-resort din oțel pentru restabilire; 4-supapă; 5-tub de plastic; 6- arbore; 7-lagăr de alunecare; 8-frână [282]

Pentru a obține o variație liniară și lentă (controlabilă) a cursei actuatorului, se impune reducerea histerezisului termic și a vitezei de transformare ceea ce se realizează prin aplicarea unor tratamente termice adecvate și respectiv prin introducerea unor resorturi de restabilire, foarte puternice, care încetinesc mișcarea. Efectele acestor măsuri se concretizează sub forma curbelor lungime-temperatură din Fig.2.161(b). În acest caz,

aceeași creștere de la l_1 la l_2 necesită răcirea pe un interval $T_{A'}-T_{B'}$, mai mare decât cel corespunzător Fig.2.161(a) dar mult mai ușor controlabil. Pe de altă parte, deoarece histerezisul termic este mult mai mic, creșterea de temperatură pentru anihilarea stabilizării martensitei, $T_{B'}-T_{C'}$, este mult mai redusă, deci nu mai este necesară aplicarea unei considerabile încălziri inutile. Per ansamblu, variația totală de temperatură, pentru o alungire-contracție $l_1-l_2-l_1$ este $T_{B'}-T_{D'}$, mult mai redusă decât cea din Fig.2.161(a).

Controlul proporțional poate fi folosit pentru comanda unei supape de reglare a debitului de lichid ce curge printr-o conductă, un exemplu fiind ilustrat în Fig.2.161(c). În poziția „închis” a supapei, sârma din AMF (1) se află în stare martensitică, deci moale și este alungită de resortul de restabilire (3). La aplicarea curentului între bornele electrice (2), supapa se deschide, deoarece sârma din AMF se contractă prin EMF. Variind foarte fin curentul electric aplicat, este controlată poziția supapei deci și debitul de lichid prin tubul de plastic (5). Fixarea arborelui (6) într-o anumită poziție axială se realizează cu ajutorul frânei (8), după care curentul electric poate fi oprit. La eliberarea frânei, se produce o nouă închidere a supapei [282].

C. Armarea focoarelor este operația care precede detonarea explozibililor și care poate fi realizată – în condiții de maximă protecție la supraîncălzire și la șocuri, concomitent cu o importantă simplificare constructivă – prin intermediul unui actuator electric reprezentat printr-o sârmă din AMF Ni-Ti. Aceasta este încălzită electric și se contractă prin EMF, extrăgând „cuiul” declanșator. Sârmele din AMF Ni-Ti, care au fost pregătite special în acest scop, sunt stabile (inactive) între -55 și 80°C , asigură protecția la detonare prematură între 100 și 120°C și armează focosul, prin încălzire electrică, 130 și 160°C . Pentru armare, sârmele din AMF trebuie să se contracte cu 6 mm, sub efectul unei energii de 10 J, înmagazinată într-un condensator electric [283].

D. Protecția circuitelor electrice la supraîncălzire poate fi realizată prin intermediul „disjunctoarelor” comandate prin fire de secțiune dreptunghiulară, din AMF Cu-Al-Ni-Ti-Mn (CANTIM), a căror educare la încovoiere a fost prezentată în secțiunea 2.5.2.3. Disjunctoarele electrice trebuie să declanșeze deschiderea circuitului electric în două situații extreme, legate de raportul dintre curentul instantaneu și cel nominal (I/I_n): 1 – la scurt circuit ($I/I_n = 3-5$) și 2 – la supraîncălzire ($I/I_n \geq 1,45$). La instalațiile electrice convenționale, protecția la scurt-circuit se realizează prin relee magnetice, care deconectează circuitul în 10 secunde (la $I/I_n = 5$) iar protecția la supraîncălzire prin termostate bimetalice, care întrerup circuitul într-o oră (la $I/I_n \geq 1,45$). Ambele funcții de protecție au putut fi

preluate de actuatorii electrice cu memoria formei, obținuți prin metalurgia pulberilor, din CANTIM, sub formă de fire cu secțiune dreptunghiulară (1,7 x 1,6 x 35 mm). Aceste fire au temperatura de declanșare (între A_s și A_f) de 170°C și dezvoltă la capătul liber, prin încovoiere, curse de 3 mm [246].

Principalul inconvenient al aliajelor CANTIM este pierderea stabilității termice în timp, în special la scurt-circuit. O alternativă promițătoare, de AMF pentru temperaturi înalte, este oferită de aliajele pe bază de Ni-Ti aparținând sistemelor Ti-Ni-Pd sau Ni-Ti-Hf care, deși sunt mai scumpe, au o stabilitate mult mai ridicată.

Dezvoltarea industrială a actuatorilor electrice cu memoria formei este limitată de viteza lor de reacție care este de ordinul secundelor, fiind tributară modului în care se evacuează căldura, în timpul răcirii. Singura soluție o reprezintă utilizarea unor materiale cu memoria formei cu histerezis termic foarte redus, o soluție promițătoare fiind AMF pe bază de Mn-Cu [20].

2.6.3.3 Principii de proiectare a actuatorilor cu memoria formei

Așa cum s-a arătat în capitolul 1, actuatorii au rolul de a-și modifica o serie întreagă de caracteristici (în cazul de față, cea mai importantă este considerată forma) ca reacție la variațiile de mediu. După cum s-a mai menționat, configurația cea mai uzuală a actuatorilor cu memoria formei este cea de resort elicoidal iar modificarea ei constă din alungire-comprimare. Superioritatea acestei configurații, în raport cu alte tipuri de actuatori sau chiar cu sârmele cu memoria formei, este ilustrată în **Fig.2.162**.

Este evident că resorturile elicoidale din AMF (b) acoperă cea mai mare suprafață din nomogramă. În plus, ele au și cele mai mari curse, deoarece, de exemplu, un resort cu diametrul de 8 mm, cu 30 de spire din sârmă Φ 1 mm, poate dezvolta o cursă de 50 mm [280].

În general, se utilizează sârmă trasă la rece care permite o flexibilitate mai ridicată la prelucrare. Atunci când se adoptă materialul, se ține cont de dependența tensiune-deformație și de modul în care este influențată aceasta de o serie întreagă de factori, cum ar fi: (i) histerezisul termic; (ii) temperatura ambiantă; (iii) evoluția în timp (creșterea numărului de cicluri) și (iv) consumul energetic. Cele mai utilizate opțiuni de material cu memoria formei sunt primele două categorii de AMF de uz comercial: Ni-Ti și Cu-Zn-Al [284].

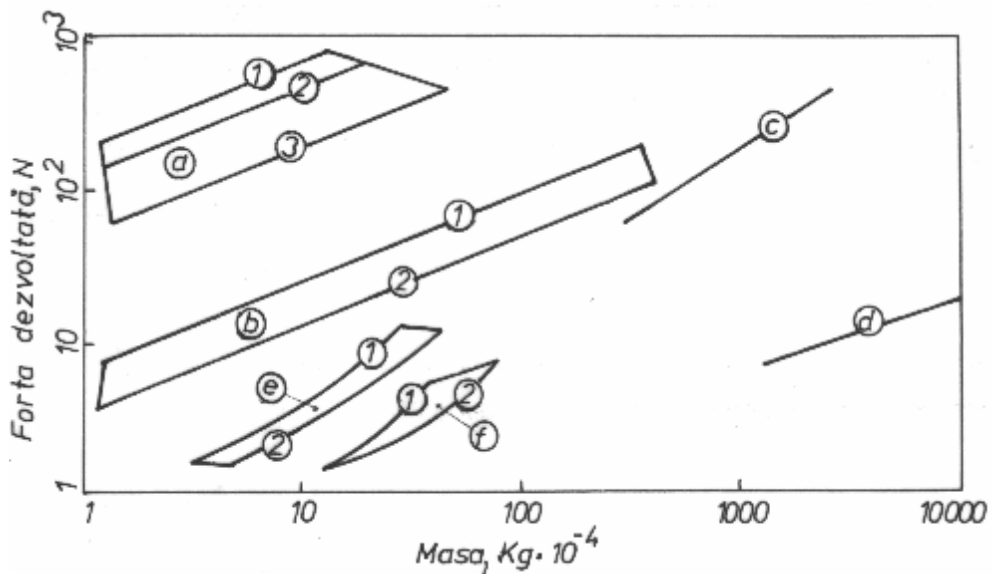


Fig.2.162

Comparație între caracteristicile principalelor tipuri de actuatori: a – sârme din AMF, cu raportul lungime/diametru: 1-50, 2-100, 3-500; b – resorturi elicoidale din AMF, cu numărul de spire active: 1-5,5, 2-10; c – actuatori cu parafină; d – solenoizi magnetici; e – benzi din AMF, cu raportul lățime/grosime: 1-5, 2-10; f – termostate bimetalice, cu raportul lățime/grosime: 1-5, 2-10 [280]

Proiectarea actuatorilor din AMF pe bază de Ni-Ti pornește de la diferența apreciabilă dintre rigiditățile austenitei ($E = 70-98$ GPa, $G = 23-24,5$ GPa) și martensitei ($E = 30$ GPa, $G = 2,7-8$ GPa).

În **Fig.2.163** sunt sintetizate variațiile forță-deformație ale resorturilor din AMF Ni-Ti, supuse la întindere și la compresune.

Se observă că materialul aflat în stare austenitică se deformează elastic însă același material aflat în stare martensitică se deformează plastic, sub acțiunea aceleiași forțe F .

Pentru calculul resorturilor cu memoria formei, se utilizează următorii parametri: ΔL – deformația absorbită; d – diametrul sârmei (în mod curent, între 0,7 și 1,2 mm); N – numărul de spire active (de obicei 10,5-20); C – indicele resortului ($C = D/d$); D_{ext} – diametrul exterior al resortului; D – diametrul mediu ($D = D_{ext}-d$); τ – tensiunea de forfecare, determinată de relația (2.34); γ – deformația relativă de forfecare, determinată de relația (2.34); k – factorul de corecție a forfecării:

$$k = \frac{4C-1}{4C-4} + \frac{0,615}{C} \quad (2.36)$$

Cu ajutorul lui k se determină tensiunea „corectă” (reală), $\tau_c = \tau \cdot k$.

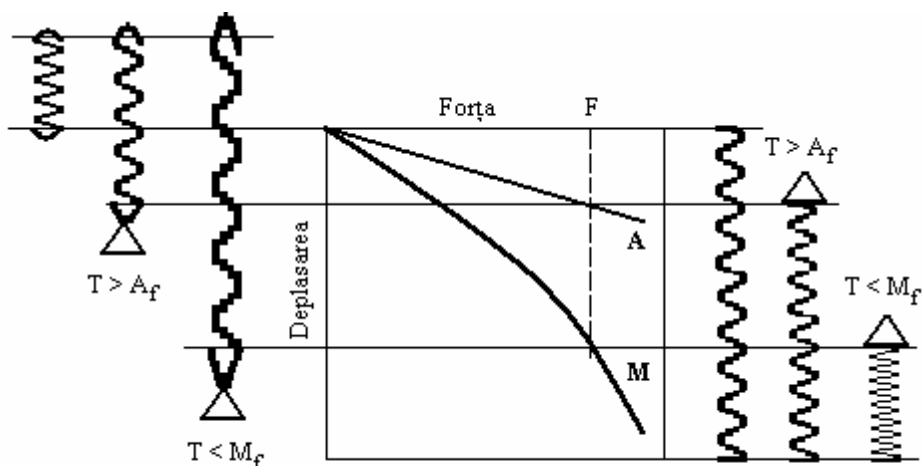


Fig.2.163

Comportamente schematice, forță-deplasare, ale resorturilor din AMF Ti-Ni supuse la întindere sau comprimare în stare austenitică (A) sau martensitică (M) [285]

Dependența dintre forța aplicată resortului, F și deplasarea rezultantă, ΔL , este dată de:

$$\Delta L = \frac{8FD^3N}{Gd^4} \quad (2.37)$$

în care $G = \tau/\gamma$ este modulul de forfecare, cu valorile de mai sus [285].

Dimensiunile tipice ale resortului se pot stabili în funcție de:

A – forța și deplasarea (cursa) prescrise;

B – rezistența la oboseală;

C – spațiul disponibil pentru amplasarea resortului

și sunt definite prin *diametrul mediu* (D), *diametrul sârmei* (d) și *numărul de spire active* (N). Pentru calculul dimensiunilor caracteristice sunt necesari următorii *parametri*: 1. tensiunea maximă de forfecare (la AMF Ni-Ti de uz comercial, $\tau_{\max} = 120$ MPa); 2. modulul de forfecare al austenitei ($G_A = 23-24,5$ GPa) și 3. modulul de forfecare al martensitei ($G_M = 2,7-8$ GPa);

Indicele resortului are valoarea uzuală $C = D/d = 6$, ceea ce permite o înfășurare ușoară a spirelor la fabricarea resortului. În continuare, se prezintă metodologia proiectării, pentru cele trei tipuri de condiții inițiale de mai sus, care influențează modul de determinare a dimensiunilor resorturilor de AMF Ni-Ti.

A. Dacă se dau valorile forței și ale cursei necesare (F și respectiv ΔL) precum și valorile celor 3 parametri de mai sus, la care se adaugă indicele resortului, $C = 6$, se determină mai întâi factorul de corecție cu relația (2.36). Rezultă $k = 1,2525$, ceea ce reprezintă raportul dintre

tensiunea de forfecare reală și tensiunea dată de legea lui Hooke. Introducând relația (2.34), pentru tensiunea dată de legea lui Hooke, în expresia tensiunii reale de forfecare, $\tau_c = \tau \cdot k < \tau_{\max}$, și ținând cont de expresia indicelui resortului, $C = D/d$, se obține, pentru tensiunea reală de forfecare:

$$\tau_c = \frac{8CFk}{\pi d^2} \Rightarrow d = \sqrt{\frac{8CFk}{\pi \tau_c}} \quad (2.38)$$

Cunoscând diametrul sârmei, se determină diametrul mediu al resortului:

$$D = C \cdot d \quad (2.39)$$

Pentru determinarea numărului de spire active se utilizează expresia lui γ dată de relația (2.34) iar valoarea lui se consideră egală cu diferența dintre deformațiile de forfecare specifică produse de tensiunea maximă de forfecare în martensită și în austenită:

$$\gamma = \frac{\tau_{\max}}{G_M} - \frac{\tau_{\max}}{G_A} = \frac{d\Delta L}{\pi N D^2} \Rightarrow N = \frac{d\Delta L G_A G_M}{\pi D^2 \tau_{\max} (G_A - G_M)} \quad (2.40)$$

B. Atunci când se ia în considerație, în primul rând, rezistența la oboseală, deformația specifică de forfecare are o valoare maximă admisă cuprinsă între 1 % (în fază R) și 2 % (la AMF Ni-Ti-Cu).

C. Când principala condiție este încadrarea resortului într-un anumit spațiu, deci se impune D , parametrul de proiectare este produsul kC^3 , a cărei expresie se determină din prima parte a relației (2.38) în care se consideră $d = D/C$:

$$\tau_c = \frac{8CFk}{\pi d^2} = \frac{8C^3 Fk}{\pi D^2} \Rightarrow kC^3 = \frac{\pi \tau_c D^2}{8F} \quad (2.41)$$

Cu valoarea lui kC^3 , se determină indicele resortului (C), din nomograma ilustrată în **Fig.2.164**.

Cunoscând indicele resortului și D (impus), se determină d . În final se determină numărul de spire active, din expresia forfecării specifice dată de relația (2.34):

$$N = \frac{d\Delta L}{\pi \gamma D^2} \quad (2.42)$$

În anumite situații, proiectarea unui resort elicoidal, dintr-o sârmă de AMF Ni-Ti cu o compoziție chimică dată, poate impune determinarea experimentală a constantelor de material, cum ar fi modulul de forfecare G . Acesta se determină din legea lui Hooke, $G = \tau/\gamma$ iar τ și γ se determină experimental în funcție de forță și de deplasare.

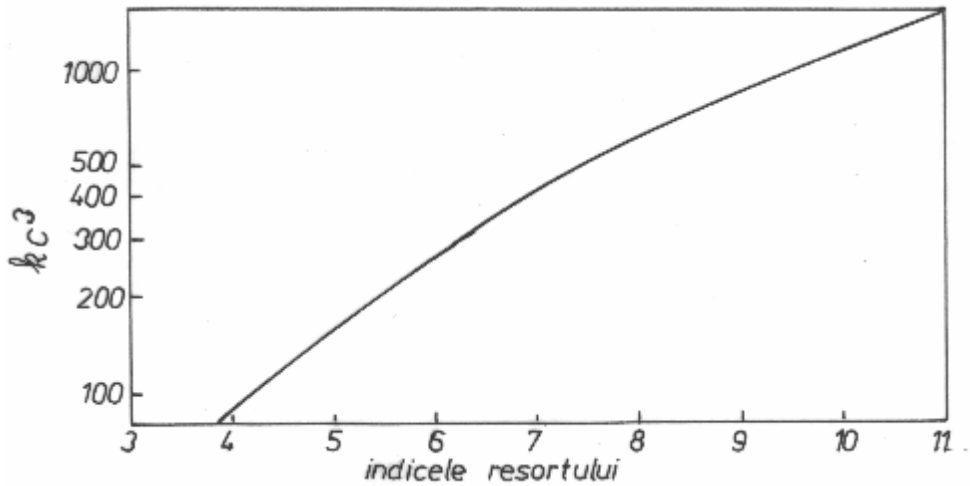


Fig.2.164

Determinarea indicelui resortului, $C = D/d$, în funcție de factorul kC^3 [280]

În acest scop, se poate înregistra variația forță-deplasare la temperatură constantă sau – în cazul în care se urmărește obținerea unei deplasări (curse) foarte precise – se determină variațiile deplasare-temperatură la forță constantă sau forță-temperatură la deplasare constantă. Schemele celor trei metode experimentale sunt ilustrate în Fig.2.165.

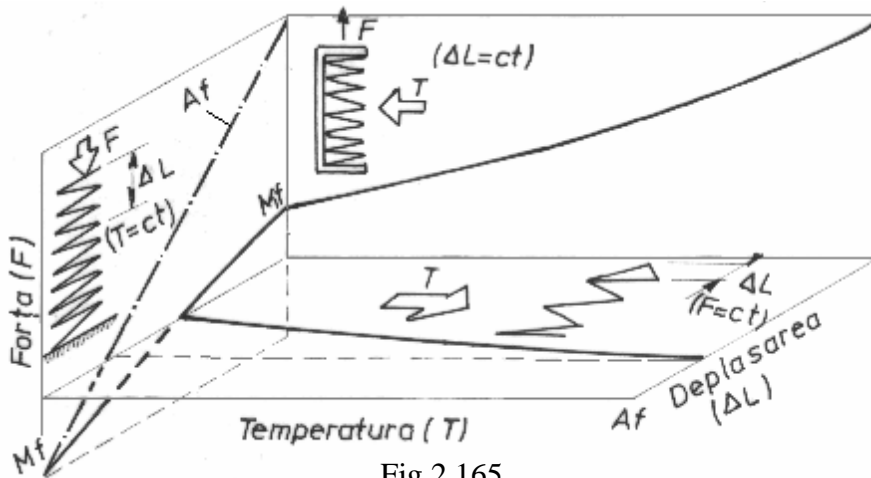
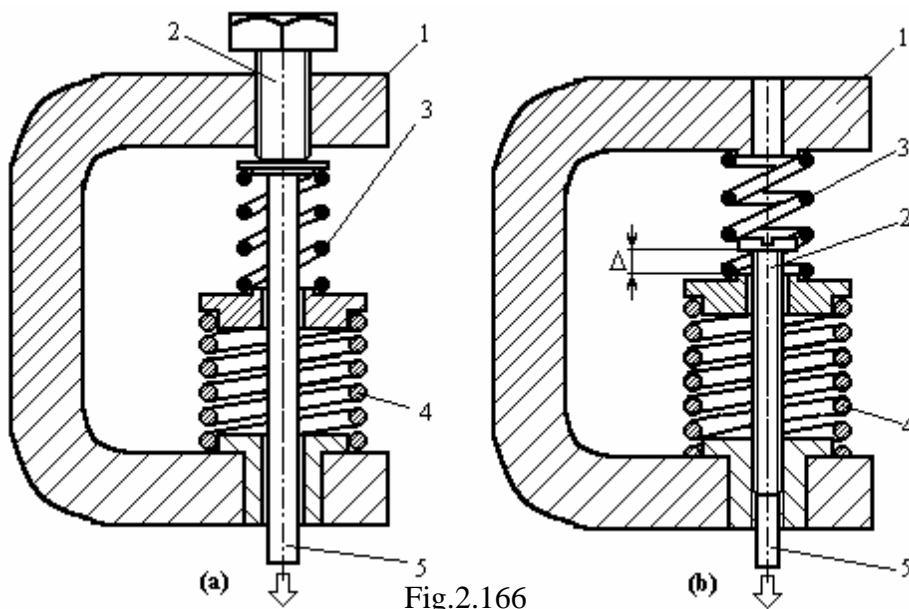


Fig.2.165

Ilustrarea celor 3 metode experimentale de determinare a caracteristicilor unui resort elicoidal, în spațiul forță-deplasare-temperatură, prin păstrarea constantă a câte unui parametru și înregistrarea variației celorlalți 2 [280]

În considerațiile de mai sus, s-a prezentat pe scurt metodologia de proiectare a resorturilor elicoidale din AMF Ni-Ti, în ipoteza în care restabilirea formei reci se face prin EMFDS sau prin „sarcină moartă”. După cum s-a arătat în schemele de principiu ale funcționării actuatorilor cu memoria formei, ilustrate în Fig.2.152-2.154 și 2.156-2.161, o soluție frecvent utilizată este restabilirea formei reci a resortului din AMF sub efectul unui resort din oțel față de care actuatorul este mai moale în stare martensitică și mai rigid în stare austenitică. Schema de funcționare a unui astfel de montaj a fost cel mai bine descrisă în Fig.2.143(b), unde efectul resortului de restabilire este ilustrat prin dreapta A-B₁ [280].

Proiectarea actuatorilor din AMF pe bază de Cu-Zn-Al se bazează pe caracteristicile mecanice neliniare ale acestor materiale, în domeniul martensitic. Schema cea mai uzuală de solicitare este compresiunea, două variante de control al acesteia fiind ilustrate în Fig.2.166.



Tehnici de calibrare a resorturilor elicoidale din AMF Cu-Zn-Al supuse la comprimare: (a) preîncărcare variabilă; (b) cursă variabilă: 1-cadru, 2-șurub de preîncărcare (a) sau de prestabilire a cursei (b), 3-resort din oțel pentru restabilire, 4-resort elicoidal din AMF, 5-capăt de transmitere a forței sau deplasării prestabilite [286]

Șurubul (2) este utilizat pentru a regla preîncărcarea resortului din oțel, pentru restabilire (3) sau cursa (Δ). În general, preîncărcarea are ca

efect comprimarea resortului elicoidal din AMF Cu-Zn-Al (4) până când spirele acestuia se ating. Forța sau deplasarea dezvoltate sunt transmise prin intermediul capătului inferior (5) al șurubului de reglare.

Cu ajutorul nomogramelor special concepute în acest scop, se pot determina caracteristicile de memoria formei ale acestor tipuri de actuatori. Resortul din AMF poate lucra împotriva unei sarcini moarte (F_0) sau a unui resort din oțel pentru restabilire, ca în Fig.2.166. O astfel de nomogramă, cu sarcină moartă a fost schematizată în Fig.2.167.

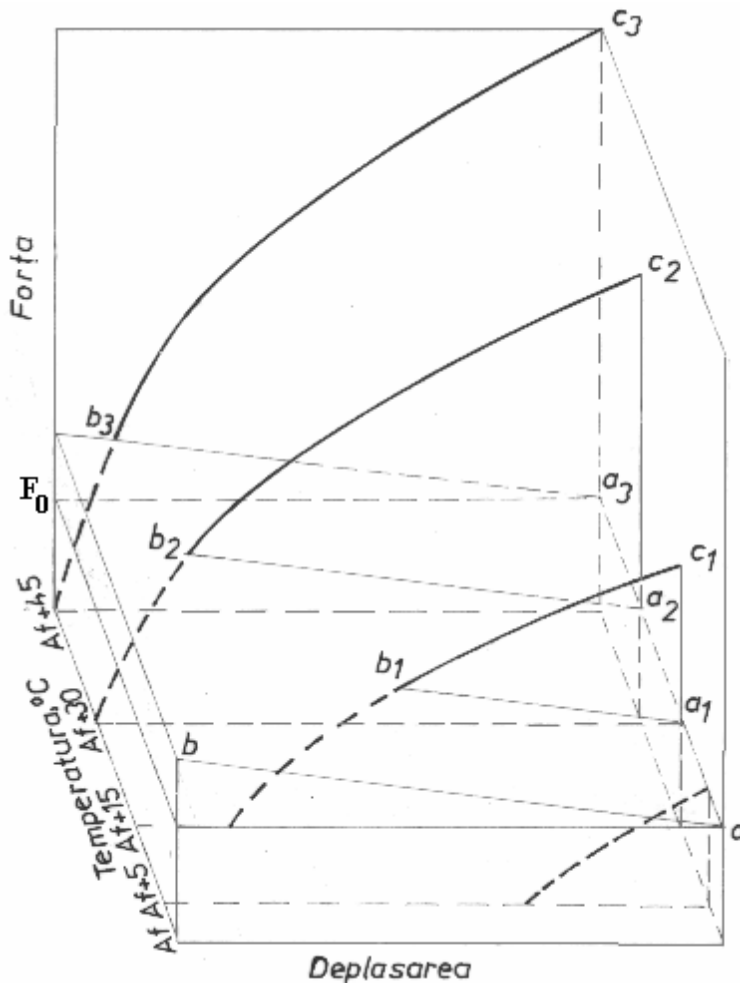


Fig.2.167

Ilustrare schematică a influenței temperaturii de solicitare asupra comportării forță-deformație a resorturilor elicoidale din AMF Cu-Zn-Al, supuse la comprimare [286]

În reprezentarea grafică s-au reținut doar curbele de variație forță-deplasare de la temperaturile A_s+5 ; A_s+15 , A_s+30 și $A_s+45^{\circ}\text{C}$. În nomogramele reale, utilizate în proiectare, aceste curbe sunt trasate toate pe o singură diagramă și corespund unor temperaturi care variază din 5 în 5°C . Cu ajutorul nomogramelor de acest tip, se determină temperatura („start to move”) la care începe mișcarea actuatorului. În exemplul schematizat în Fig.2.167, această temperatură este $A_s+5^{\circ}\text{C}$, deoarece, atunci când este încălzit la această temperatură, resortul poate învinge preîncărcarea F_0 . Temperatura la care începe mișcarea poate fi majorată prin mărirea preîncărcării. Se observă că, începând cu $A_s+5^{\circ}\text{C}$, resortul are o „rezervă” de mișcare, din ce în ce mai mare, sub forma porțiunii $b_i c_i$. Așadar, modificând preîncărcarea se poate controla mișcarea actuatorului.

Proiectarea resortului elicoidal de compresiune, din AMF Cu-Zn-Al, presupune determinarea aceluiași dimensiuni tipice: diametrul mediu (D), diametrul sârmei (d) și numărul de spire active (N). Cunoscând valoarea sarcinii (F), temperatura de început de deplasare (A_s+T) și cursa impusă (ΔL), dimensionarea resortului se face parcurgând următoarele etape:

1 – se alege de pe nomograma forță-deformație care este trasată direct în coordonate tensiune (τ)-forfecare specifică($\Delta\gamma$), curba care corespunde temperaturii de început de deplasare A_s+T ;

2 – pe curba selectată se alege un punct „pe bază de experiență” pentru care se citesc tensiunea (τ) și forfecare specifică($\Delta\gamma$), care au expresiile:

$$\tau = F \frac{D}{d^3} \text{ și } \Delta\gamma = \frac{\Delta L}{\pi \frac{D^2}{d} N} \quad (2.43)$$

3 – din expresiile tensiunii și forfecării specifice, se izolează dimensiunile tipice ale resortului (D , d și N) și se introduce expresia indicelui resortului, $C = D/d$:

$$\frac{D}{d^3} = \frac{C}{d^2} = \frac{\tau}{F} \text{ și } C \cdot D \cdot N = \frac{\pi \Delta\gamma}{\Delta L} \quad (2.44)$$

În acest moment se poate alege cea mai convenabilă tripletă (D , d , N) adoptând un anumit indice al resortului din considerente economice sau geometrice. Valorile recomandate sunt prezentate în **Tabelul 2.5** [286].

2.6.3.4 Aplicații robotice

Deși ar putea fi încadrate în grupa actuatorilor electrici, aplicațiile robotice ale materialelor cu memoria formei se constituie într-o grupă de sine stătătoare datorită posibilităților pe care le oferă, pe de o parte de a

reduce greutatea roboților industriali de până la 10 ori iar pe de altă parte de a construi roboți „care seamănă mai mult și sunt în mai deplină armonie cu natura și cu viața umană” [287].

Tabelul 2.5

Valori recomandate pentru dimensionarea resorturilor elicoidale de compresiune, din AMF Cu-Zn-Al [286]

C	d	D	N
4	2,49	9,94	8,5
4,5	2,64	11,88	6,3
5	2,78	13,9	4,8
5,5	2,91	16	3,8

Au fost luate în considerație două tipuri de actuatori, ilustrate în Fig.2.168: cu restabilire și diferențiali.

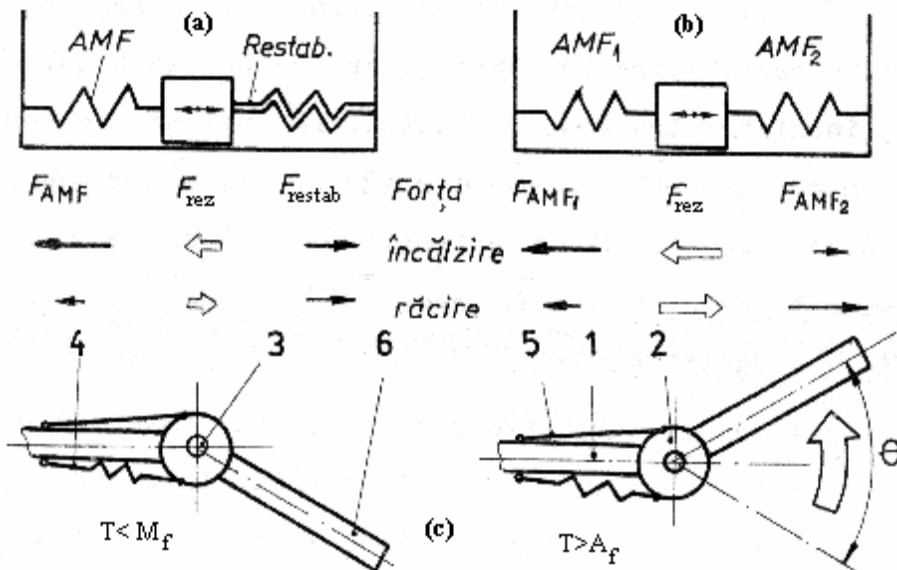


Fig.2.168

Principiul de funcționare al actuatorilor robotici cu memoria formei: (a) actuatori liniari cu restabilire; (b) actuatori liniari diferențiali; (c) actuatori rotaționali cu restabilire: 1-braț fix, 2-scripete, 3-articulație, 4-resort din oțel pentru restabilire, 5-sârmă din AMF, 6- braț mobil [288]

Actuatorii cu restabilire, Fig.2.168(a) utilizează resorturi din oțel pentru redobândirea formei reci. Forța rezultantă, F_{rez} , este asimetrică pe cele două sensuri de mișcare. La actuatorii diferențiali, Fig.2.168(b), forța

rezultantă este simetrică și în general dublă față de cea a actuatorilor cu restabilire.

În funcție de tipul mișcării generate, actuatorii robotici pot fi liniari, ca în Fig.2.168(a) și (b), rotaționali, flexionali, etc. Principiul de funcționare al actuatorilor rotaționali cu restabilire este prezentat în Fig.2.168(c). La $T < M_f$, sârma din AMF Ni-Ti (5) este în stare martensitică, fiind alungită de resortul de restabilire (4). La trecerea curentului electric temperatura crește peste A_f , sârma din AMF prezintă EMF generator de lucru mecanic și se contractă, rotind brațul mobil (6), cu unghiul θ . În urma acestei rotiri, resortul de restabilire este alungit și înmagazinează energia necesară redobândirii formei reci.

După cum s-a arătat la sfârșitul secțiunii 2.6.3.2, redobândirii formei reci, în cadrul EMFDS, este principalul factor de încetinire a procesului și de limitare a utilizării materialelor cu memoria formei la generarea repetată de lucru mecanic, din cauza vitezei relativ reduse de răcire. Pentru mărirea acesteia s-au căutat măsuri de accelerare a transferului termic prin convecție, conducție sau combinații ale acestora.

Accelerarea convecției s-a realizat prin reducerea grosimii actuatorilor (pentru limitarea inerției termice) și prin mărirea suprafeței de răcire. Au rezultat benzi subțiri din AMF care au o viteză de reacție mai mare cu 20 % față de configurațiile convenționale [280]. Altă variantă presupune utilizarea actuatorului în spațiul cosmic.

Pentru accelerarea conducției se utilizează răcirea în apă rece care, în situații extreme, poate deveni mediu de funcționare, ca în cazul roboților submarini.

Crabii robotici submarini au fost concepuți, în 1985, la Universitatea Tohoku din Japonia și sunt caracterizați prin rapoarte putere/greutate mari dar și prin valori ridicate ale rezistențelor mecanice și la coroziune. Rolul inițial al acestor aplicații robotice a fost colectarea nodurilor de mangan, de pe fundul mării. Principiul constructiv și funcțional al crabilor robotici submarini este ilustrat în **Fig.2.169**.

În Fig.2.169(a) este schematizată structura celor două articulații care asigură rotația fiecăruia dintre cele șase brațe ale robotului. În prima versiune, robotul a fost proiectat astfel încât să imite un crab a cărui structură reprezintă configurația ideală pentru deplasarea pe fundul mării. De corpul principal (10) sunt articulate segmentele intermediare (3) și de acestea segmentele finale ale brațelor (7). Rotirea segmentelor intermediare este asigurată de actuatorii diferențiali reprezentați prin resorturile elicoidale din AMF (1) și (2) care permit ridicarea (4) și coborârea. Rotația

segmentelor finale, pe direcția (8), este asigurată de sârmele $\Phi 0,4$ mm din AMF (5) care sunt trecute peste scripetii (6).

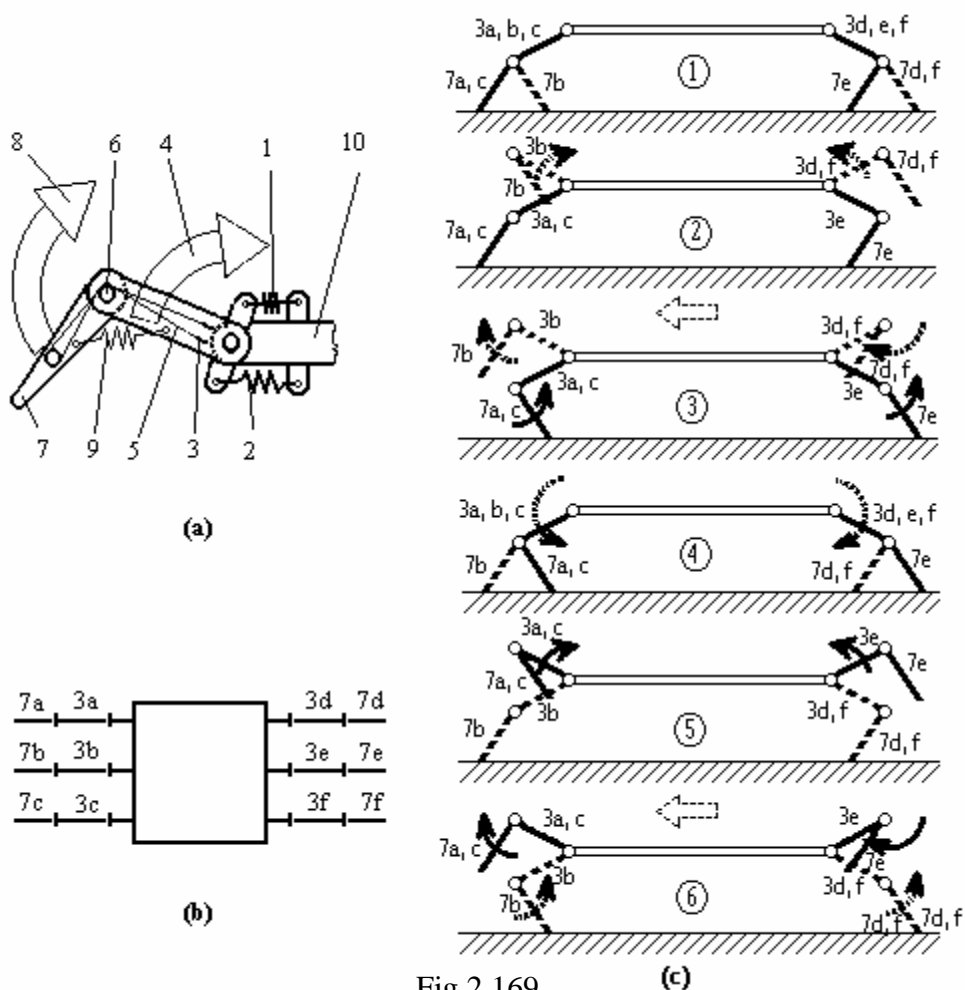


Fig.2.169

Ilustrarea principiului constructiv-funcțional al crabilor robotici subacvatici: (a) structura celor 2 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; (b) vedere de sus, cu repartizarea segmentelor intermediare și finale ale celor 6 brațe; (c) succesiunea mișcărilor brațelor în timpul deplasării crabului [288]

Restabilirea poziției inițiale este asigurată de resorturile de compensare (9). Resorturile elicoidale (1) și (2) precum și sârmele din AMF (5), din AMF, sunt încălzite electric și răcite de apa de mare, în care se

găesc. Conracțiile acestor actuatori electrice sunt controlate de către un microcomputer.

Structura crabilor, într-o vedere de sus, este ilustrată în Fig.2.169(b). Cele șase segmente intermediare s-au notat 3 a-f iar cele șase segmente finale 7 a-f, în conformitate cu Fig.2.169(a). Cu „b” și „e” s-au notat brațele mijlocii centrale, pe ambele părți ale crabului.

Sucesiunea mișcărilor brațelor, care duce la deplasarea crabului, este ilustrată în Fig.2.169(c). La început se ridică segmentele intermediare ale brațului mijlociu din stânga, 3b și ale brațelor marginale din dreapta, 3d și 3f. Apoi se rotesc segmentele finale ale aceluiași brațe, 7b și respectiv 7d și 7f, concomitent cu segmentele finale ale celorlalte brațe, 7a și 7c, în stânga și 7b în dreapta. Această ultimă rotație este cea care deplasează crabul, spre stânga. Apoi brațele care au fost ridicate se coboară și mișcarea se continuă prin deplasarea celorlalte brațe. Este interesant de remarcat că, în fiecare secvență, nu se rotesc decât segmente de același fel – intermediare sau finale, acestea din urmă fiind cele care deplasează efectiv crabul. În urma perfecționărilor succesive au apărut mai multe „generații” de crabi robotici submarini, dotați cu cameră video, senzor ultrasonic și microcomputer propriu.

Micromanipuloarele cu actuatori electrice cu memoria formei utilizează sârme și filme din AMF cu dimensiuni de ordinul micrometrilor. Din cauza configurațiilor lor specifice, aceste micromașini se caracterizează prin valori mari ale raportului suprafață/greutate ceea ce contribuie la accelerarea răcirii, rezolvând astfel una dintre cele mai dificile probleme ale aplicațiilor robotice cu memoria formei. Cealaltă problemă – randamentul foarte redus, de cca. 5-6 % – poate fi neglijată dacă se iau în calcul dimensiunile extrem de reduse ale micromanipuloarelor [288].

Principalele domenii de aplicație ale micromanipuloarelor sunt: (a) recoltarea probelor din cadrul studiilor biotehnologice și (b) utilizarea în incinte cu grad ridicat de sterilitate, unde trebuie exclus orice risc de contaminare sau poluare. În primul domeniu de aplicație s-a recurs tot la imitarea modelelor oferite de natură, dezvoltându-se configurații „tip moluscă” [280] sau „tip insectă” care asigură efectuarea unor mișcări tipice animalelor respective [288]. În cel de-al doilea domeniu s-au utilizat configurații dintre cele mai variate, ce presupun soluții complexe de asigurare a forței de restabilire, a aportului de energie termică sau de amplificare a forței de prindere, toate contribuind la obținerea unei înalte precizii de manipulare. Trei exemple de astfel de micromanipuloare au fost ilustrate schematic în **Fig.2.170**.

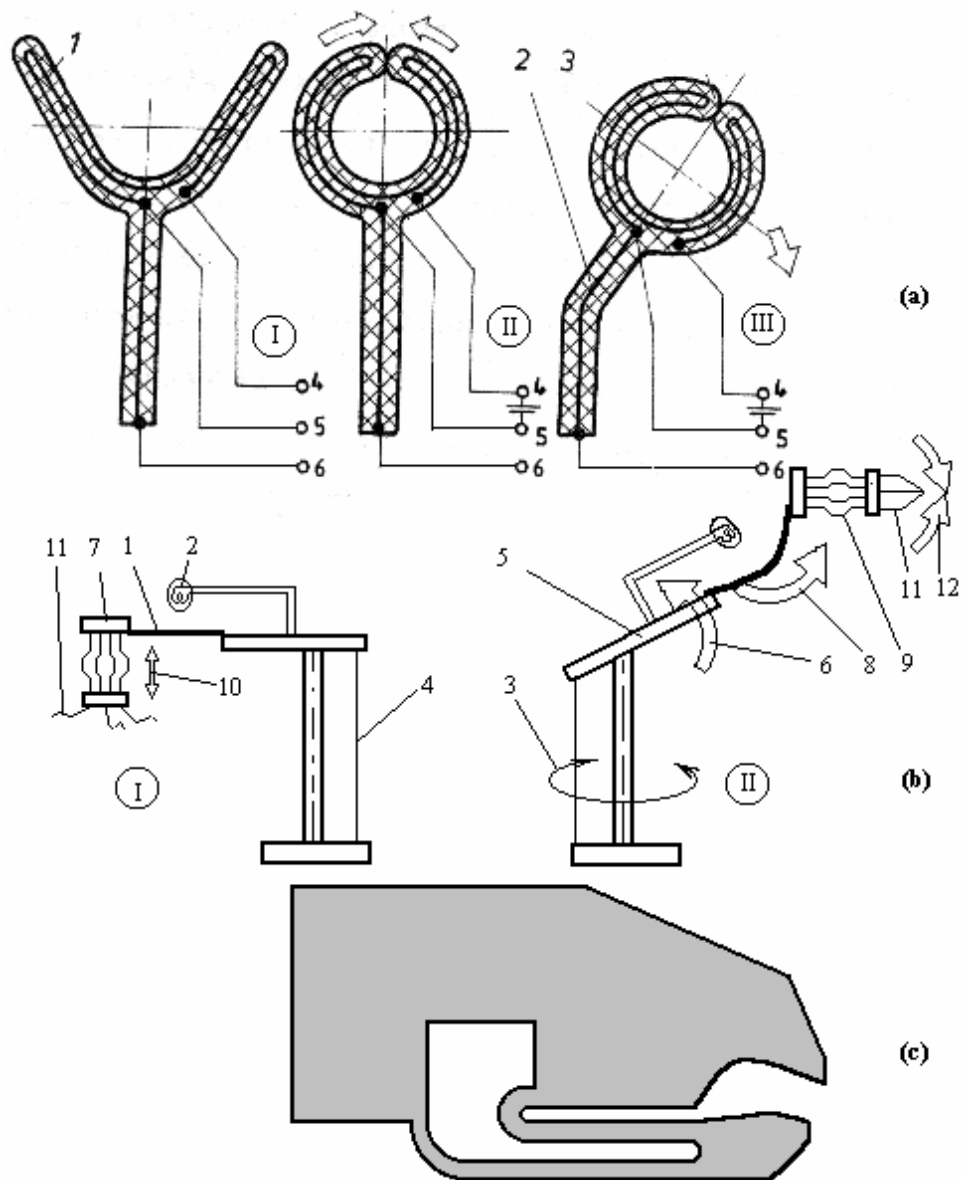


Fig.2.170

Ilustrarea principiilor constructiv-funcționale ale unor micromanipulatoare cu memoria formei: (a) braț din cauciuc siliconic I-neactivat; II-activarea apucării; III-activarea îndoirii; 1- sârmă din AMF, pentru apucare, 2- sârmă din AMF, pentru îndoire, 3-înveliș din cauciuc siliconic, 4-6-borne electrice; (b) braț cu 3 degete și 5 grade de libertate I-neactivat; II-activat: 1-bandă din AMF, 2-lampă electrică, 3- rotația piciorului central, 4-sârmă din AMF pentru înclinare, 5-braț intermediar, 6-înclinarea brațului intermediar, 7-cap, 8-rotația capului, 9- sârme din AMF pentru deplasarea ansamblului de apucare, 10-deplasarea ansamblului de apucare, 11-degete, 12-mișcarea degetelor; (c) configurație monolitică, cu autocompensarea forței de prindere și încălzire localizată [288, 289, 290]

Varianta constructivă din Fig.2.170(a) utilizează drept element de restabilirea matricea din cauciuc siliconic (3) care asigură și integritatea ansamblului. Cele două sârme din AMF au roluri diferite, legate de apucarea obiectelor (1) și de îndoirea brațului (2) atunci când sunt alimentate electric. Atunci când este utilizat în apă, micromanipulatorul poate efectua 2 cicluri pe secundă [288].

Varianta de micromanipulator cu trei degete de apucare și cinci grade de libertate, din Fig.2.170(b), a fost reprezentată în două situații extreme, legate de pozițiile actuatorilor din AMF: I – în stare martensitică și II – în stare austenitică. Micromanipulatorul utilizează încălzire combinată: *rezistivă* – în cazul sârmelor din AMF care asigură rotația (3) a piciorului central, rotația (6) a brațului intermediar (5), apropierea-îndepărtarea (10) a ansamblului de apucare și prinderea propriu-zisă (12) – și *prin radiație*, de la lampa (2), care încălzește banda din AMF (1), asigurând rotația (8) a capului (7). Se observă că, atunci când nu sunt activate, sârmele stau în poziția „deschis”, I, ilustrată în Fig.2.170(b) [289].

În Fig.2.170(c) este prezentată o variantă de micromanipulator cu structura monolitică, tăiată dintr-o singură placă din AMF. Pentru compensarea forței de prindere se utilizează superelasticitatea proprie a plăcii, încălzirea realizându-se local, prin intermediul unui fascicul laser. Cumulând, pe o singură placă, memoria termică (în zona încălzită cu fasciculul laser) cu memoria mecanică, (prezentă pe restul plăcii neîncălzite) s-au putut realiza timpi de închidere-deschidere a micromanipulatorului de 0,5 s [290].

2.6.3.5 Utilizarea AMF la construcția motoarelor termice

Ideea utilizării materialelor cu memoria în construcția motoarelor termice a fost puternic vehiculată în deceniul al VIII-lea al secolului XX, deoarece aceste materiale oferă o soluție nepoluantă de recuperare a energiei termice degradate sau de slabă intensitate [18]. Din multitudinea de variante constructive, au fost selectate trei propuneri de motoare termice, cu mișcare oscilantă sau rotativă, cu excentric și ax vertical sau orizontal [291].

A. Motorul oscilant, ilustrat în Fig.2.171 a fost prezentat în 1975 și se compune dintr-un ansamblu atârnat de o bară masivă, deasupra unui vas cu apă caldă.

În starea de echilibru, trasată cu linie continuă Fig.2.171(a) și în Fig.2.171(b), ansamblul este perfect simetric, elasticitatea arcurilor lamelare

(2) și (3) contribuind la încovoierea sârmelor din AMF (4) și (5) care sunt în stare martensitică atât timp cât se află la temperatura camerei.

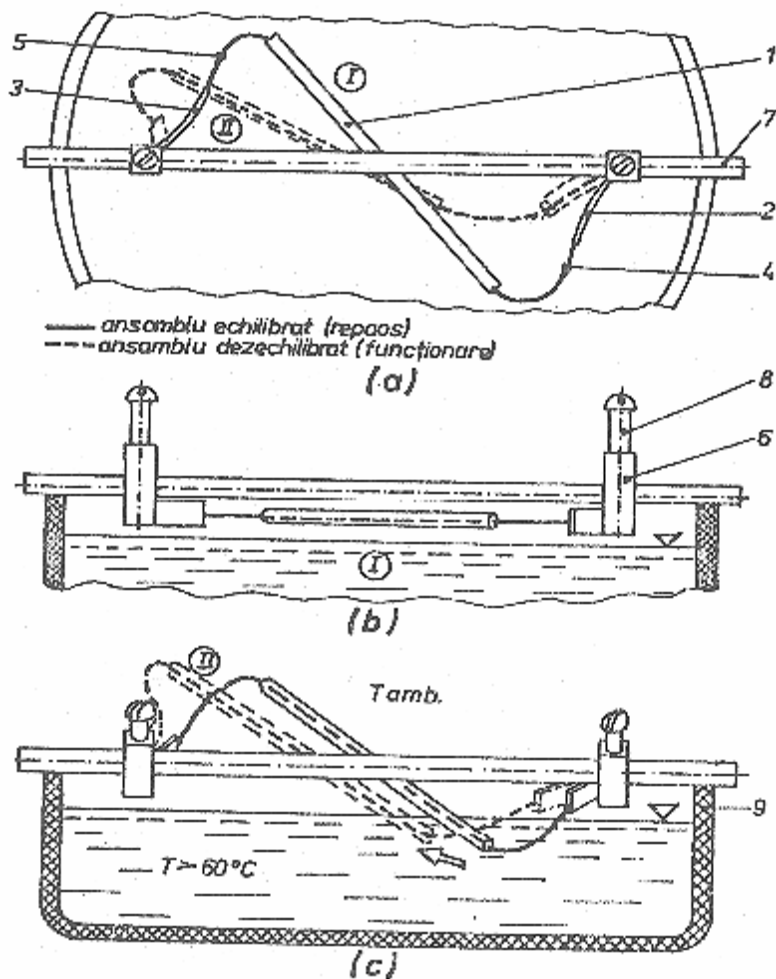


Fig.2.171

Ilustrarea principiului constructiv-funcțional al motorului oscilant: (a) vedere de sus; (b) vedere laterală, la echilibru; (c) vedere laterală, în momentul punerii în funcțiune: 1-bară de echilibrare, 2, 3-arcuri lamelare de restabilire, 4, 5-sârme din AMF Ni-Ti, 6-piesă de fixare, 7-bară de sprijin, 8-șurub, 9-vas cu apă caldă [51]

La rotirea ansamblului, una dintre sârmele din AMF Ni-Ti este imersată în apa caldă, cu temperatura de 60°C , suferă EMF și împinge bara de echilibrare (1) în sensul săgeții din Fig.2.171(c), până în poziția II. În felul acesta, ia naștere un moment care produce rotația în sens opus, imersând cealaltă sârmă, astfel încât procesul se reia. Motorul este astfel dimensionat încât fiecare dezechilibrare să fie imediat contracarată de un

moment de rotație de sens opus. Oscilațiile se succed la fiecare 0,5 secunde, dezvoltând o putere specifică de 0,5 W/g, atât timp cât apa din vas nu scade sub 60°C [51].

B. Motorul cu excentric și ax vertical a fost conceput în 1973 la Universitatea Berkeley, din California, S.U.A., fiind cunoscut drept prototipul L.B.L. (de la Lawrence Berkeley Laboratory). Principiul său de funcționare este ilustrat în **Fig.2.172**.

Motorul este antrenat de douăzeci de sârme din AMF Ni-Ti (1) care au o formă caldă rectilinie sau o formă rece încovoiată, atât timp cât se găsesc în regiunea ca apă aflată la 48°C sau respectiv la 24°C, a bazinului (9). Atunci când intră în apa caldă, sârmele suferă EMF și se îndreaptă parțial, generând o forță F_s , coaxială cu spițele (2). Din cauza excentricității de 25 mm, dintre axul de rotație al spițelor și arborele fix (5) care constituie axa de rotație a butucului (8), F_s se descompune după o componentă radială și una tangențială la roata (4), în funcție de axul arborelui fix. Componenta tangențială F_R este cea care produce rotația întregului ansamblu, dezvoltând o putere medie de cca. 0,2 W/rot. [292].

Viabilitatea prototipului LBL a fost demonstrată prin înlocuirea sârmelor din AMF Ni-Ti prin benzi din AMF Cu-Zn-Al, cu $M_s \approx 50^\circ\text{C}$ [293].

C. Motorul cu excentric și ax orizontal a fost conceput la Argonne National Laboratory, U.S.A., în 1980. După cum arată schema principiului de funcționare, reprezentată într-o direcție axială în **Fig.2.173**, cuplul de rotație, de aprox. 0,12 N·m, al ansamblului este produs prin dezechilibrarea inelului plutitor (5), ca urmare a împingerii cauzate de sârma (4.1) din AMF Ni-Ti, cu $A_f = 33 \pm 7^\circ\text{C}$.

Aceasta dezvoltă EMF atunci când este imersată în apă caldă la 45-90°C și se găsește în stare martensitică atunci când este în aer liber, la cca. 24°C.

Drept rezultat, se obține o turație constantă, de 39 rot/min, produsă, cu un randament de 4,7 %, de un ansamblu de sârme din AMF care cântăresc împreună 3 grame dar care rotesc o masă totală de 420 kg [294].

Detalii privind funcționarea celor trei variante de motoare termice, acționate prin sârme din AMF, au fost date în [291] și în secțiunea 9.2.7.3.3 din [176].

Alte variante de motoare termice sunt acționate prin arcuri elicoidale din AMF și utilizează arbori cotiți sau excentric și ax orizontal [295], existând configurații care dezvoltă puteri specifice de 2,35 W/g și turații maxime până la 110 rot/min [296].

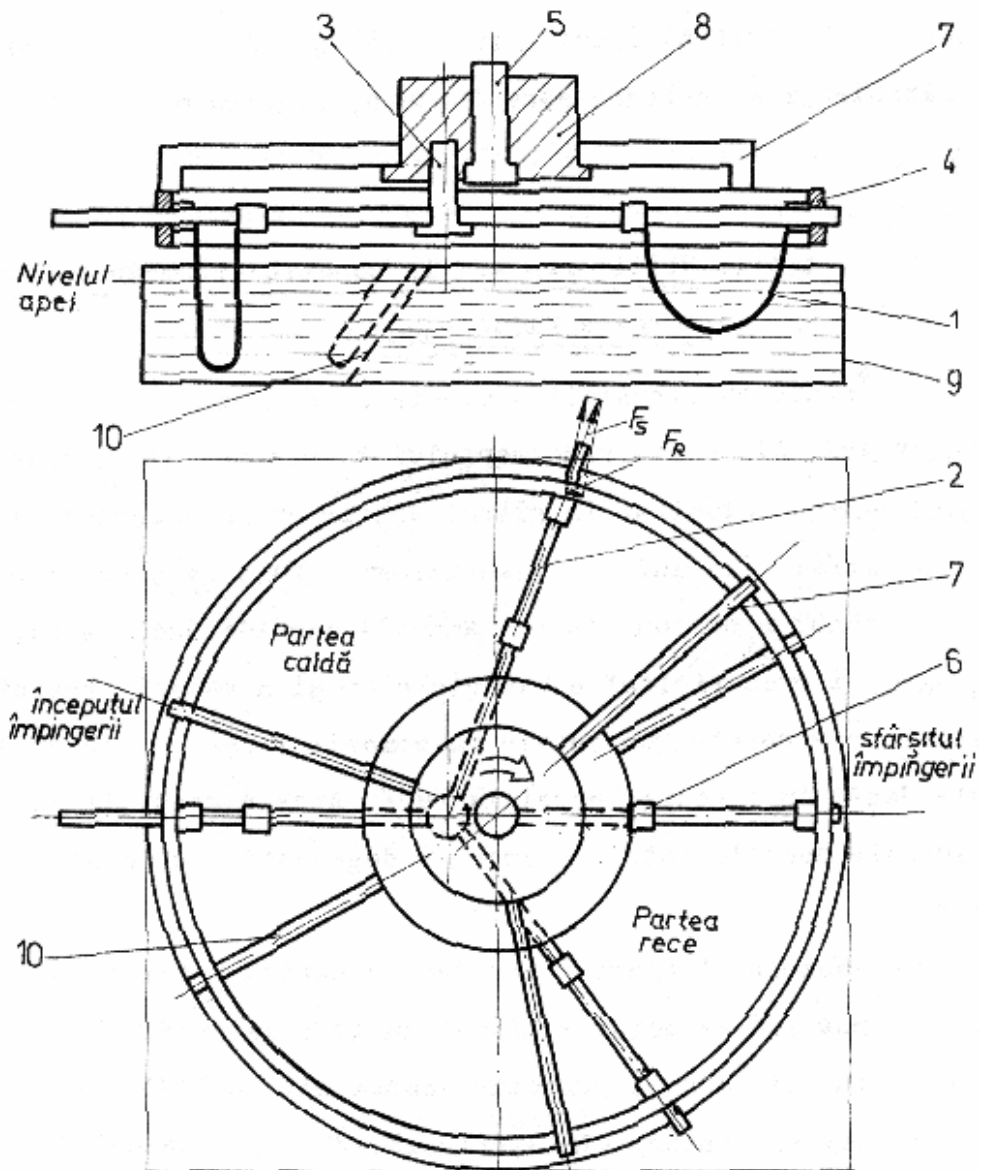


Fig.2.172

Ilustrarea principiului constructiv-funcțional al prototipului LBL: 1- sârmă din AMF Ni-Ti; 2-spiță; 3-arbore; 4-roată; 5-ax fix; 6-opritor; 7-braț de legătură; 8-butuc rotativ; 9-bazin cu apă; 10-perete trapezoidal [292]

Concluzionând observațiile de mai sus, se poate considera că, din cauza randamentului redus, motoarele termice acționate prin materiale cu

memoria formei reprezintă o alternativă foarte promițătoare de conversie în energie mecanică a energiei termice de slabă intensitate .

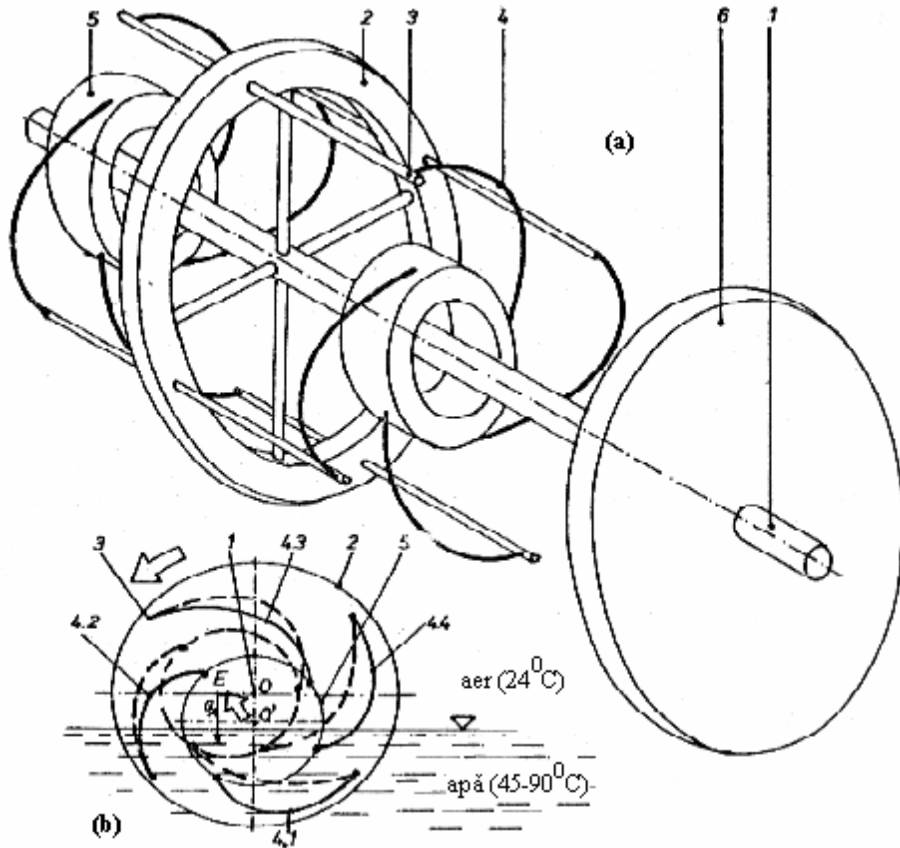


Fig.2.173

Ilustrarea principiului constructiv-funcțional al motorului cu excentric și ax orizontal: (a) vedere de ansamblu; (b) schema principiului de funcționare, în vedere axială: 1- arbore; 2-roată; 3-tijă; 4-sârmă din AMF Ni-Ti; 5-inel plutitor; 6-volantă [294]

Posibile surse de energie sunt izvoarele termale și diferențele de temperatură dintre apa de mare de la fundul (4°C) și de la suprafața (25°C) oceanelor [288].

2.6.4 Aplicații pseudoelastice

În timp ce memoria termică poate fi dezvoltată și de o serie întreagă de alți actuatori (cu parafină, bimetale termostactice, etc.) memoria mecanică (superelasticitatea) este doar apanajul materialelor cu memoria formei care în această privință nu au nici un fel de concurent. Din punct de vedere

ingineresc, AMF superelastice, pe bază de Ni-Ti, permit obținerea celor mai utile aplicații deoarece se caracterizează, în stare policristalină, printr-o deformare recuperabilă de 10 % și a alungire la rupere de 50 % [297]. În comparație cu resorturile din oțel, (5 J/cm^3), datorită modulului lor scăzut de elasticitate și a tensiunii lor ridicate de curgere, AMF Ni-Ti au o capacitate de înmagazinare a energiei mecanice mai mare de peste opt ori în stare recoaptă (42 J/cm^3) și de peste 4 ori în stare ecruisată (20 J/cm^3) [298].

Toate calitățile de mai sus au contribuit la introducerea AMF Ni-Ti în aplicații superelastice, cele mai reușite fiind cele din domeniul medical, care vor fi sintetizate în secțiunea următoare.

Prima aplicație pseudoelastică comercială a fost sutienul cu armătură din AMF Ni-Ti. Au urmat antenele telefoanelor mobile (în special în Japonia), armăturile de modelare a branțurilor la pantofi și ramele căștilor fabricate de Sony pentru mini-disk walkman-urile „Eggo” (numite astfel deoarece se pot strânge într-o formă foarte compactă asemănătoare unui ou = egg, engl.) [267].

Un exemplu special de aplicații pseudoelastice ale materialelor cu memoria formei sunt ramele de ochelari care, sub denumirea de „Memory Metal”, au pătruns și pe piața românească, de aparatură optică medicală. În raport cu ramele clasice, din Ni-Ag, cele din Ni-Ti sunt mai ușoare (cu cca. 30 %), se pot auto-îndrepta prin imersarea în apă caldă și au o excepțională rezistență la coroziune în contact cu pielea. Pe baza argumentelor de mai sus, ramele „cu memorie” au fost brevetate în Japonia în 1975, fiind lansate pe piață și în S.U.A., în 1986, după o amplă campanie publicitară în care s-au folosit cu dărnicie epitete de genul „produs magic”, menite să atragă atenția marelui public purtător de ochelari [299].

Tot în cadrul aplicațiilor pseudoelastice pot fi încadrate și amortizoarele de vibrații bazate pe frecarea internă foarte ridicată a AMF cu histerezis termic mărit. În acest domeniu, încă de la primele cercetări legate de utilizarea AMF la amortizarea vibrațiilor din materialele de construcție [300], a fost evidențiată capacitatea superioară de amortizare a AMF pe bază de Cu, în comparație cu cele pe bază de Ni-Ti, caracteristică producerii transformării martensitice. Pe de altă parte, materiale speciale, cum ar fi INCRAMUTE (pe bază de Mn-Cu) pot atinge indici de amortizare de până la 400 de ori mai mari decât oțelul [196]. Pe aceste considerente, s-au dezvoltat grinzi cu geometrie controlabilă, în special pentru antenele din spațiul cosmic, la care AMF au fost utilizate la disiparea energiei mecanice parazite [301] dar și construcții modulate, legate prin amortizoare seismice, care au permis creșterea cu 15 % a rezistenței la cutremur. Concluziile

studiilor efectuate au arătat că, deși comportamentul pseudoelastic nu este influențat de variația vitezei de deformare între $(10^{-4}-10^{-2}) \text{ s}^{-1}$ [302], capacitatea de amortizare a vibrațiilor depinde de o serie de parametri interni și externi [275] dintre care cei mai importanți sunt factorii dinamici: frecvența și amplitudinea vibrațiilor precum și viteza de variație a temperaturii [303].

2.6.5 Aplicații medicale

Biomaterialele trebuie să fie biofuncționale și biocompatibile, calități pe care, dintre materialele metalice clasice, le îndeplinesc numai aliajele Fe-Cr-Ni, Co-Cr și Ti-Al-V. Apariția și dezvoltarea AMF pe bază de Ni-Ti a oferit o excelentă alternativă de biomaterial, datorită excelenței sale rezistențe mecanice și la coroziune la care se adaugă biocompatibilitatea și biofuncționalitatea. Aplicațiile medicale ale AMF Ni-Ti pot fi întâlnite în: 1- ortopedie, 2-chirurgie (organe artificiale, endoscoape) și 3-stomatologie.

1. Aplicațiile ortopedice includ: a-tijele Harrington, pentru tratarea scoliozei; b-plăcile și scoabele de osteosinteză; c-cuiele medulare; d-inelele de consolidare a vertebrelor, e-protezele coxo-femorale, etc. și reprezintă unele dintre cele mai reușite aplicații ale fenomenelor de memoria formei.

A. *Tijele Harrington*, din AMF Ni-Ti aproape echiatomic, au construcția mult simplificată, față de aparatele clasice, cu cârlige din oțel care se atașează de coloana vertebrală de cele două părți ale curbării scolioțice. În plus, tijele clasice se relaxează treptat, atât în timpul operației cât și ulterior, astfel încât după 10-15 zile forța de întindere a coloanei vertebrale scade la cca. 30 % din valoarea inițială, ceea ce impune, în general, efectuarea celei de-a doua operații. La tijele din AMF Ni-Ti, cu $A_f \approx 43^\circ\text{C}$, după perioada inerentă de relaxare, se aplică o încălzire externă, ceea ce produce revenirea la lungimea inițială de cca. 76 cm, în urma unei alungiri de aproximativ 1 cm, care restabilește forța corectă de întindere a vertebrelor [304].

B. *Plăcile și scoabele de osteosinteză* se fixează prin șuruburi pe cele două părți ale osului rupt după ce, în prealabil, au fost alungite cu 8 % în stare martensitică. Prin încălzirea plăcilor sau a scoabelor (temperatura fiind controlată de un termocuplu) acestea se strâng, închizând fisura sau golul dintre oase și asigurând o forță de comprimare între cele două fragmente, ceea ce favorizează formarea cartilajului și depunerea de calciu. După cum ilustrează **Fig.2.174**, contractia este dublată, în cazul scoabelor, prin

strângerea capetelor, astfel încât forța de comprimare între fragmentele de os rupt este și mai mare, grăbind vindecarea.

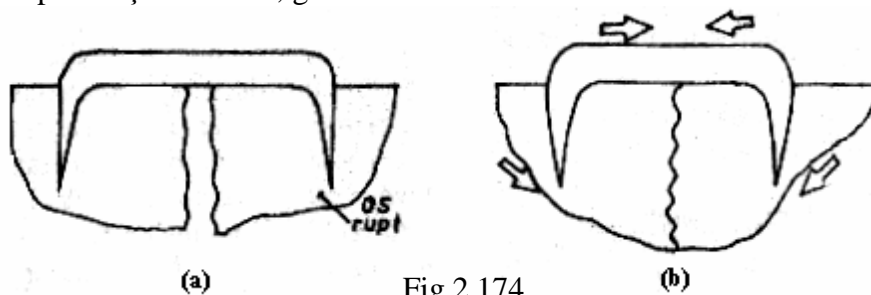


Fig.2.174

Principiul de funcționare al scoabelor de osteosinteză: (a) la montare; (b) după încălzire [294]

C. *Cuiete medulare* se utilizează la imobilizarea fracturilor „curate” și închise ale oaselor lungi. După ce se găurește cavitatea medulară a osului rupt, se introduce un știft din AMF, aflat în stare austenitică-martensitică. Știftul a fost educat pentru EMFDS și are un diametru mai mic decât cavitatea medulară. Prin turnarea unei soluții sterile și încălzite, știftul este adus în stare complet austenitică și se dilată, ocupând întregul diametru al cavității. În acest fel, știftul exercită, asupra pereților osului, o forță de comprimare care este necesară pentru grăbirea vindecării. Apoi prin știft se introduce cuiul propriu-zis. După vindecare, știftul este răcit până sub M_f , ușurând extracția cuiului din canalul medular.

D. *Inelele de consolidare a vertebrelor* au rolul de a asigura îndepărtarea și imobilizarea acestora, pentru a permite refacerea țesuturilor cartilajinoase distruse [305].

E. *Protezele coxo-femorale* constau dintr-un capăt sferic, implantat în capul femurului și o cupă sferică aplicată pe osul coxal. Pentru o poziționare corectă a capătului femural, sfera coxală trebuie să aibă o margine cu diametru mai mare. Confeccionând această cupă din AMF Ni-Ti, s-a putut aplica o încălzire locală, după introducerea cupei pe capătul femural, astfel încât marginea exterioară a cupei să se contracte, „îmbrăcând” sfera. Se obține astfel o cuplă sferică stabilă, ferită de riscurile dislocării și capabilă să suporte sarcini de 3-6 ori mai mari decât greutatea corpului, pe parcursul a 10^6 cicluri [306].

2. Chirurgia utilizează AMF Ni-Ti, în componența: a-organelor artificiale, b-endoscoapelor, c-implanturilor sau d-instrumentalului.

A. *Organele artificiale* cum ar fi rinichii sau inimile utilizează pompe acționate prin AMF Ni-Ti. Un exemplu de pompă de rinichi artificial este ilustrat în **Fig.2.175**.

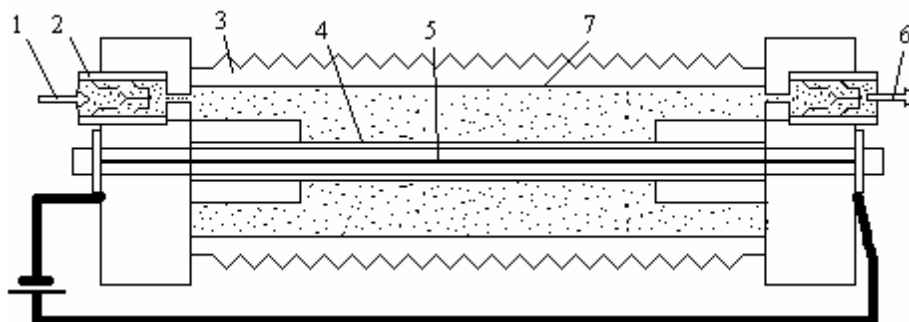


Fig.2.175

Schemă de principiu a pompei unui rinichi artificial: 1-circuit de admisie; 2-supapă, 3-burdof metalic, 4-tub de cauciuc siliconic, 5-sârmă din AMF, 6-circuit de evacuare, 7-tub de teflon [307]

Rinichiul artificial este proiectat să absoarbă sânge dintr-o arteră și să-l trimită într-o venă, după ce l-a supus unui anumit tratament. În cazul de față, sârma Φ 0,2 mm, din AMF Ni-Ti, (5) se contractă la încălzire electrică, evacuând sângele pe circuitul (6) și este din nou alungită, atunci când nu mai este alimentată electric, sub efectul elasticității tubului de cauciuc siliconic, absorbind sângele pe circuitul (1). Grație nanotehnologiilor, filmele subțiri din AMF Ni-Ti au devenit, începând cu 1987, elementele de acționare a micromașinilor și microroboților capabili să funcționeze în interiorul corpului uman, pentru a prelua funcțiile organelor bolnave sau a efectua intervenții microchirurgicale [307].

B. Endoscoapele sunt aparate care se introduc în corp, prin orificii naturale, pentru diagnosticare precisă. Utilizând articulații fabricate din materiale cu memoria formei, controlate de un microcomputer, s-a reușit producerea unor endoscoape cu formă programabilă, adaptate la forma traseului pe care îl au de urmărit. Un rol asemănător îl au *sârmele de ghidare* care se introduc în corp pentru a facilita instalarea unui tub subțire, o sondă sau un cateter, în cardiologie, radiologie, gastroenterologie sau urologie. Aceste aparate alunecă mult mai ușor dacă sunt ghidate peste o sârmă din AMF superelastice, cu lungimi până la 4 m și diametre de 0,35-1 mm. După instalarea aparatului, sârma este scoasă și prin interiorul sondei sau a tubului, se poate administra un anumit tratament sau se poate lua o probă dintr-un anumit lichid [308].

C. Implanturile chirurgicale se utilizează în tratarea angio- și a artropatiilor. În prima grupă sunt incluse filtrele sangvine care pot avea și

rol de dilatare a pereților vaselor de sânge iar în cea de-a doua categorie ácele artroscopice, utilizate pentru sutura meniscului [309].

D. *Localizatorii tumorilor mamare* reprezintă doar un exemplu de *instrumental chirurgical* fabricat dintr-o sârmă de AMF Ni-Ti superelastice. Acești localizatori, care au rolul de a marca poziția tumorilor mamare (fiind introduse de radiolog) sunt, de fapt, niște cârlige care se deschid după introducerea în țesut și ghidează bisturiul chirurgului, evitând îndepărtarea inutilă de țesut sănătos. Avantajele utilizării AMF la confecționarea acestor localizatori sunt ilustrate în **Fig.2.176**.

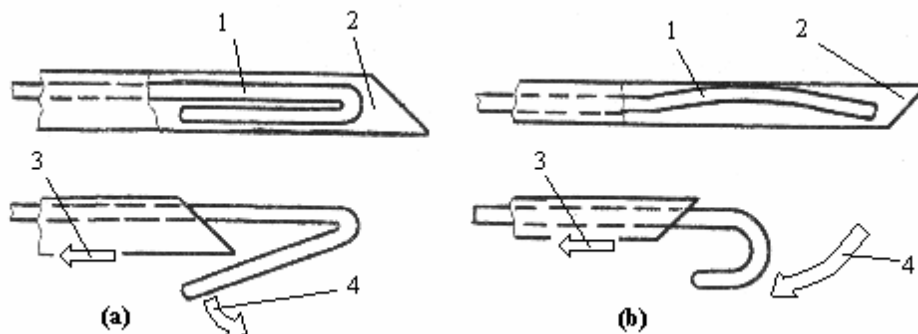


Fig.2.176

Avantajele utilizării sârmelor superelastice din AMF la confecționarea localizatorilor de tumori mamare: (a) varianta clasică; (b) varianta cu sârmă din AMF superelastice: 1-sârmă din oțel, respectiv din AMF, 2-canulă, 3-direcția de retragere a canulei, 4-direcția de deschidere a localizatorului [310]

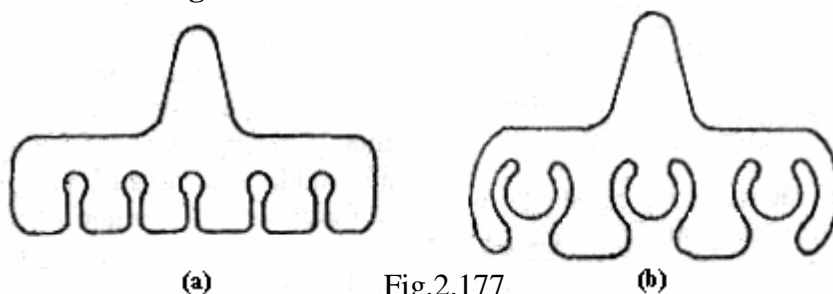
În varianta clasică, din Fig.2.176(a), este utilizată o sârmă de oțel, îndoită. Dacă se folosește o sârmă prea subțire, există riscul tăierii ei la operație. În mod normal, sârma are o anumită grosime iar canula trebuie să fie de cel puțin două ori mai groasă, ceea ce complică introducerea ei. La varianta cu AMF Ni-Ti superelastice, din Fig.2.176(b), canula este mult mai subțire (Φ 0,6 mm) iar sârma are un diametru de 0,1 mm și o rază a cârligului de fixare de 25 mm [310].

3. Stomatologia reprezintă domeniul în care s-au dezvoltat unele dintre cele mai reușite aplicații ale AMF Ni-Ti, sub forma: a-protezelor ortodontice și b-implanturilor dentare.

A. *Protezele ortodontice*, utilizate din 1982, sunt sârme din AMF superelastice, pe bază de Ni-Ti, cărora li s-a imprimat o formă caldă ce reproduce parțial sau total profilul danturii. Aceste sârme sunt în stare martensitică, deci relativ moi, la T_{amb} . Ele se introduc prin orificiile unor bride, lipite de fiecare dinte în parte și după ce pacientul închide gura, devin

austenitice, exercitând o presiune constantă asupra dinților deplasați care, în câteva săptămâni, sunt aduși în pozițiile corecte [311].

B. *Implanturile dentare*, cu lame de fixare din AMF Ni-Ti, au fost oficializate în Japonia în 1985. Două exemple de astfel de implanturi sunt schematizate în **Fig.2.177**.



Forme constructive ale implanturilor dentare din AMF Ni-Ti, cu lame de fixare: (a) cu un singur tip de lame; (b) cu două tipuri [312]

Fixarea implanturilor (cu $A_f = 40^{\circ}\text{C}$) se realizează prin deschiderea lamelor, în urma încălzirii locale (sub anestezie) la 42°C , prin turnarea de apă sărată. Operația este simplă și fixarea foarte stabilă [312].

O aplicație, de dată mai recentă, a AMF Ni-Ti în stomatologie este reprezentată prin clamele detașabile, de fixare a danturilor parțiale [307].

Sfera aplicațiilor materialelor cu memoria formei este în continuă dezvoltare. Specialiștii care lucrează în acest domeniu sunt tot mai des abordați, de alți ingineri, de oameni de afaceri sau chiar de simpli amatori de știință și tehnică, care au câte o idee legată de o nouă aplicație. Înainte de a proceda la orice fel de studiu, legat de aplicațiile materialelor cu memorie, trebuie analizate următoarele *criterii*:

1. dacă prețul utilizării aplicației cu memoria formei este justificat;
2. dacă nu există altă alternativă de aplicație mai ieftină care realizează aceeași funcție;
3. dacă există posibilitatea utilizării unui material standardizat existent sau dacă, pentru un eventual material nou, există perspectiva producerii a cel puțin câteva mii de aplicații, pentru a putea aduce profit;
4. dacă sunt plauzibile condițiile tehnice impuse, legate de deformația recuperabilă, lucrul mecanic dezvoltat, rezistența la oboseală, etc. [267].

3. MATERIALE PIEZOELECTRICE

Piezoelectricitatea a fost descoperită în 1880, de către frații Pierre și Jacques Curie [313]. Termenul provine de la „piezen” (gr.) care înseamnă a apăsa, deoarece efectul piezoelectric direct presupune producerea electricității prin apăsare.

3.1 Efectul piezoelectric

Descoperirea efectului piezoelectric a fost precedată și chiar favorizată de **efectul piroelectric**, cunoscut încă din secolul al-XVII-lea, la cristalul de turmalină. Efectul piroelectric se manifestă la 10 clase de cristale care – din cauza modului asimetric în care sunt distribuite sarcinile electrice – prezintă fenomenul de *polarizare spontană*. Într-o atmosferă normală, polarizarea spontană trece neobservată, deoarece mediul ambiant conține suficienți ioni liberi ce neutralizează sarcinile superficiale. Odată cu creșterea temperaturii, ionii liberi neutralizatori, din atmosferă, sunt îndepărtați și cristalul „pare” să se fi încărcat electric, în timpul încălzirii [313].

Piezoelectricitatea apare numai în anumite materiale izolatoare și se manifestă prin apariția sarcinilor electrice pe suprafețele unui monocristal care este deformat mecanic, ca în **Fig.3.1**.

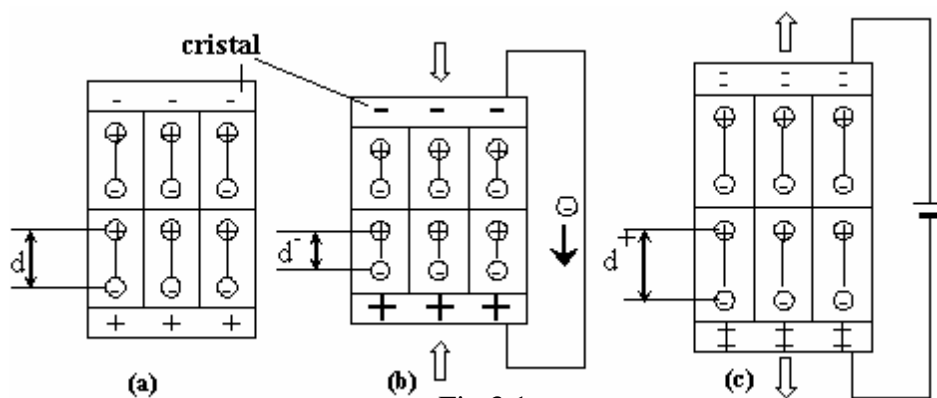


Fig.3.1

Ilustrare schematică a efectului piezoelectric: (a) în stare inițială; (b) generarea curentului electric prin comprimare (efect piezoelectric direct); (c) dilatare la aplicarea curentului electric (efect piezoelectric invers) [199]

Prin aplicarea tensiunii mecanice, se produce o separare a centrelor de greutate a sarcinilor electrice, negative și pozitive, ceea ce dă naștere unui dipol electric, caracterizat printr-un moment electric dipolar.

Deci efectul piezoelectric direct constă din producerea curentului electric prin deformare și este determinat de distribuția asimetrică a sarcinilor electrice (nu există centru de simetrie). Tensiunea electrică, generată prin efect piezoelectric direct, este direct proporțională cu tensiunea mecanică aplicată și reciproc (în cazul efectului piezoelectric invers).

Dintre cele 32 de clase de cristale existente numai 20 pot prezenta efect piezoelectric. Majoritatea materialelor piezoelectrice importante sunt și feroelectrice (prezentate în capitolul 4). Materialele feroelectrice prezintă o fază de înaltă simetrie cristalină care apare deasupra unei temperaturi critice (temperatură Curie = T_C) și care nu se poate polariza spontan. Faza de la temperatură scăzută prezintă în general efect piezoelectric.

După descoperirea piezoelectricității, s-a considerat multă vreme că efectul piezoelectric este limitat doar la monocristale, deoarece materialele policristaline au grăunți orientați în mod întâmplător, astfel încât efectele lor se anulează reciproc, rezultând un efect global nul.

În deceniul al-V-lea al secolului XX s-au descoperit materialele piezoceramice, cu constante dielectrice, K' , foarte ridicate. Constanta dielectrică este definită drept raportul dintre permitivitatea electrică a dielectricului respectiv (ϵ) și cea a vidului (ϵ_0):

$$K' = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3.1)$$

în care $\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$. Majoritatea materialelor ceramice sunt considerate izolatori obișnuiți dacă au $K' < 12$ și capacitatori dacă au $K' > 12$. La materialele feroelectrice $K' = 2000 \dots 10000$, atingând chiar valori de până la 30000, în funcție de frecvența curentului electric aplicat [7].

Cele mai reprezentative materiale, cu efect piezoelectric important datorită unei valori ridicate a constantei dielectrice, sunt titanatii. Exemplul uzual îl constituie titanatul de bariu, BaTiO_3 (BT), a cărei polarizare este prezentată în **Fig.3.2**.

Se observă, din Fig.3.2(a), că deasupra temperaturii Curie ($T > T_C$) celula elementară a BT prezintă o înaltă simetrie cristalină iar sub T_C cationii Ba^{2+} și Ti^{4+} se deplasează în raport cu anionii O^{2-} , producând o polarizare spontană. Aplicarea unui câmp electric alternativ produce deplasarea alternativă a cationului Ti^{4+} , între cele două poziții limită din Fig.3.2(b) [199].

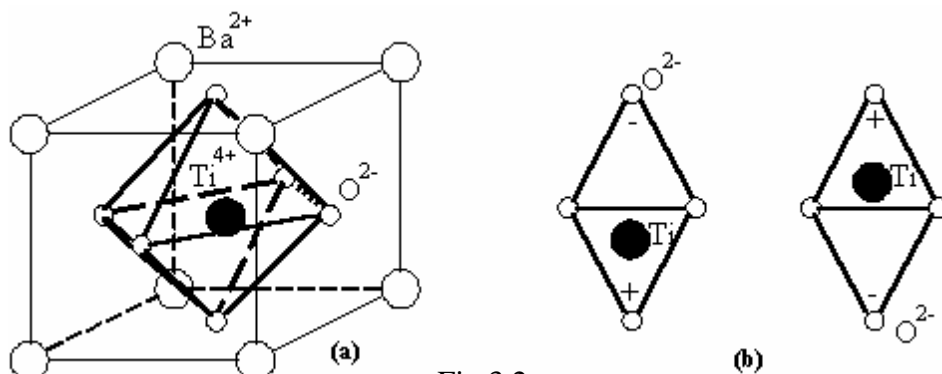


Fig.3.2

Polarizarea titanatului de bariu, BT (BaTiO_3): (a) celula elementară, la $T > T_C$; (b) deplasarea cationului de titan (Ti^{4+}), sub efectul unui câmp electric alternativ, $T < T_C$ [199]

La definirea polarizării (sarcina pe unitatea de suprafață) se utilizează *coeficientul de cuplare piezoelectrică* (coeficient piezoelectric) care se notează „d”. Acesta poate fi definit drept viteza de variație a polarizării (P) în funcție de tensiunea mecanică (σ), aplicată sub câmp electric constant ($E = \text{ct.}$) sau drept viteza de variație a deformației (S) în funcție de câmpul electric (E), aplicat la polarizare constantă ($P = \text{ct.}$), după cum este vorba despre efectul piezoelectric direct sau respectiv invers [7, 198]:

$$d = \begin{cases} (\partial P / \partial \sigma)_{E=\text{ct.}}, \text{C/N} \\ (\partial S / \partial E)_{P=\text{ct.}}, \text{m/V} \end{cases} \quad (3.2)$$

Pe lângă coeficientul de cuplare piezoelectrică există și un *coeficient de tensiune* (g) care descrie câmpul electric (E) produs de o tensiune mecanică (σ), aplicată la polarizare constantă ($P = \text{ct.}$) [7, 198]:

$$g = (-\partial E / \partial \sigma)_{P=\text{ct.}}, \text{m}^2/\text{C} \quad (3.3)$$

Între coeficientul de cuplarea piezoelectrică (d) și cel de tensiune (g) există o relație de proporționalitate, prin intermediul permitivității electrice (ϵ) [198]:

$$d = \epsilon \cdot g \quad (3.4)$$

Cel de-al treilea coeficient, *factorul de cuplare electromecanică*, k, reprezintă eficacitatea transformării energiei electrice în energie mecanică și vice-versa și se definește prin [198]:

$$k^2 = \frac{\begin{matrix} \text{energia electrică transformată în energie mecanică} \\ \text{energia electrică consumată} \\ \text{energia mecanică transformată în energie electrică} \\ \text{energia mecanică consumată} \end{matrix}}{\quad} \quad (3.5)$$

Actuatorii trebuie să aibă coeficienți de cuplare piezoelectrică, d , mari, pentru a putea dezvolta deformații (curse) însemnate la variații mici ale curentului electric iar senzorii trebuie să aibă coeficienți de tensiune mari, g , mari, pentru a genera tensiuni electrice importante la tensiuni mecanice slabe [7].

Din cauza asimetriei cristaline a materialelor piezoelectrice, coeficienții de cuplare se exprimă sub formă tensorială, d_{ij} . Primul indice arată direcția câmpului electric sau a polarizării iar cel de-al doilea tensiunea sau deformația mecanică. Valorile temperaturii Curie (T_C) precum și ale unor proprietăți caracteristice, la T_{amb} , cum ar fi polarizarea (P), coeficienții de cuplare piezoelectrică (d) și de tensiune (g) și constanta dielectrică K' , sunt sintetizate în **Tabelul 3.1**.

Tabelul 3.1

Proprietăți piezoelectrice la T_{amb} [4, 5]

Nr. crt.	Materialul	Formula	T_C $^{\circ}C$	P C/cm^2	d_{33} $10^{-12} C/N$	g_{33} $10^{-14} C/N$	K'
1	Cuarț	SiO_2	573	-	-2,3	-57,5	4
2	Titanat de bariu (BT)	$BaTiO_3$	130	26	191	11,4	2000
3	Titanat-zirconat de plumb (PZT)	$PbTi_{0,48}Zr_{0,52}O_3$	386	-	223	39,5	1500
4	Titanat-zirconat de plumb și lantan (PLZT)	$Pb_{0,88}La_{0,08}Zr_{0,35}Ti_{0,65}O_3$	65	47	682	20	3400
5	Fluorură de poliviniliden (PVDF)	$(CH_2-CF_2)_n$	41	-	30	200	15

În conformitate cu cele arătate mai sus, titanajii sunt recomandați ca materiale pentru actuatori (au d mare) iar fluorura de poliviniliden ca material pentru senzori (are g mare).

3.2 Actuatori piezoelectrics

Actuatorii piezoelectrics exercită forțe mecanice ca efect al tensiunii electrice aplicate, prin efect piezoelectric invers. Deformația tipică este de ordinul a 2-3 ‰ însă cercetările actuale sunt direcționate spre obținerea unei deformații de ordinul a 1 ‰. La aceste materiale, energia transformată pe unitatea de volum este de ordinul a $(0,18-120) \cdot 10^3 J/m^3$.

Principalele calități ale actuatorilor piezoceramici sunt timpii reduși de reacție și coeficienții ridicați de cuplare piezoelectrică. Ei se împart în trei clase: monocristale, materiale ceramice polarizate și compozite piezoelectrice.

Cuarțul este cel mai răspândit mineral din natură (cca. 16 %) și reprezintă o formă polimorfică a silicei (SiO_2), regăsită atât în compoziția chimică a sticlei silicioase (de geam) cât și (împreună cu anumite impurități) în „chimismul” unei largi varietăți de pietre prețioase: agat, ametist, calcedonie, opal, etc. [313].

Cuarțul este, din punct de vedere istoric, primul material piezoelectric. El se găsește în stare naturală sub formă de monocristale mari. Silicea se topește la 1710°C și dacă este răcită foarte încet, se formează monocristale de cuarț β , de înaltă simetrie cristalină, cu structura formată din tetraedre SiO_4^{4-} care se reproduc regulat în spațiu. La viteze de cristalizare mai mari de $2,2 \cdot 10^{-7}$ cm/s se obține cuarț vitros (amorf). Sub $T_C = 573^\circ\text{C}$ se obține cuarțul α , cu simetrie cristalină mai redusă, din cauza unei rețele cristaline triple de formă elicoidală.

Monocristalele de cuarțul artificial, obținute prin solidificare dirijată, se utilizează la oscilatoarele electronice. Dacă este tăiat în plăci subțiri, după anumite orientări și cu grosimi foarte exacte, cuarțul capătă a frecvență de rezonanță extrem de precisă, dependentă de dimensiunile plăcii. Sub efectul unui curent alternativ, se obține un oscilator electronic cu frecvență foarte ridicată (cca. 20 GHz) și precisă, capabil să furnizeze impulsuri „de ceas” în computere sau ceasuri cu cuarț sau să controleze frecvențele emițătoarelor radio [198].

Cei mai larg răspândiți actuatori piezoelectrice sunt cei ceramici. Aceștia sunt capabili să genereze forțe mari în timpii foarte reduși, fiind utilizați la: controlul vibrațiilor, capetele imprimantelor matriciale și motoarele piezoelectrice [314].

Titanat-zirconatul de plumb (PZT), cu formula stoechiometrică $\text{PbTi}_{1-z}\text{Zr}_z\text{O}_3$ ($z \approx 0,52$), a fost descoperit în 1954 și deține, la ora actuală, cel mai mare procent din piața mondială de traductori electromecanici. Valoarea de 0,52 este justificată de diagrama pseudobinară PbZrO_3 - PbTiO_3 , din **Fig.3.3**.

Se observă că, la limita „morfotropică” dintre faza tetragonală, bogată în Ti și cea romboedrică, bogată în Zr, se produce o creștere asimptotică a coeficientului de cuplare piezoelectrică, care poate atinge valori de până la $d_{33} = 400 \cdot 10^{-12}$ C/N [315].

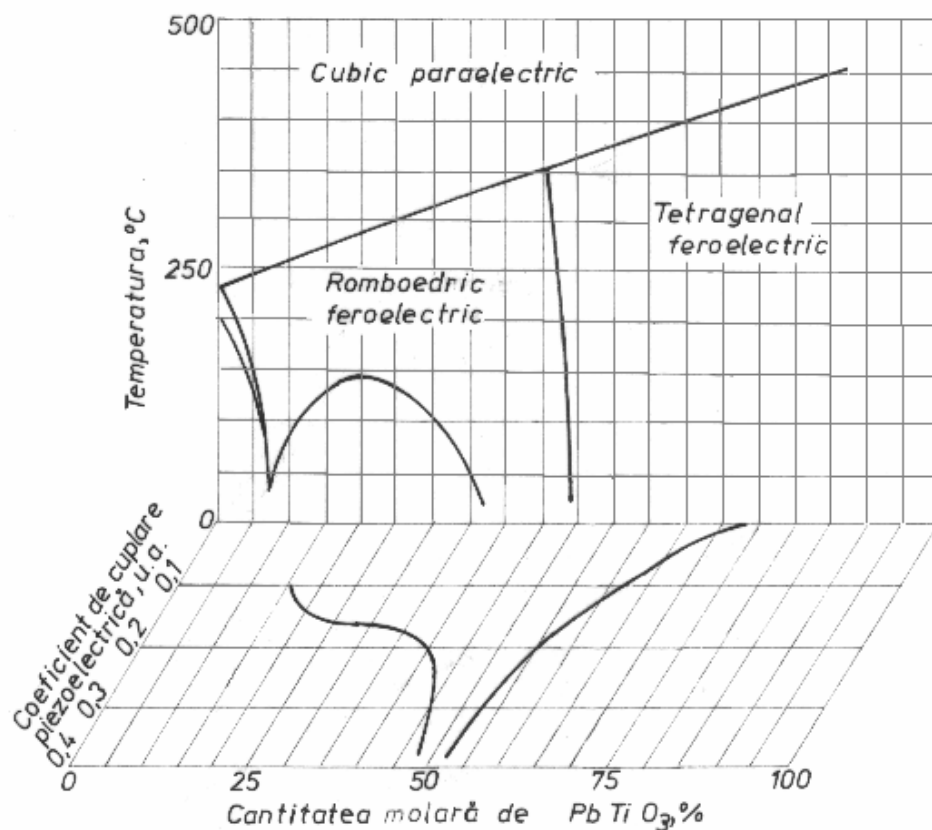


Fig.3.3

Ilustrarea creșterii bruște a coeficientului de cuplare piezoelectrică lângă limita morfotropică a sistemului PbZrO_3 - PbTiO_3 [315]

Efectul piezoelectric direct al PZT poate fi mai corect apreciat dacă se ține cont că o bară din acest material, cu secțiunea transversală de 1 mm^2 și lungimea de 1 cm , dacă este lovită cu un ciocan obișnuit (o masă de 1 kg dezvoltă o forță de cca. 10 N) generează la capetele ei o diferență de potențial de 1550 V [198]. Fiind vorba despre materiale ceramice, acestea se obțin prin presare izostatică la cald, în urma căreia rezultă o structură ale cărei defecte sunt reprezentate prin pori și microfisuri superficiale.

Considerând forma cea mai generală a defectelor ca fiind plană eliptică, influența geometriei defectelor asupra gradului de concentrare al tensiunilor este reprezentată în **Fig.3.4**.

Gradul de concentrare al tensiunilor a fost exprimat sub forma σ/E , în care σ este tensiunea normalizată, determinată pe marginea curbă a defectului (găurii) iar geometria defectelor prin intermediul raportului de

formă a/b care reprezintă diametrele elipsei, după cele două axe, Ox și respectiv Oy .

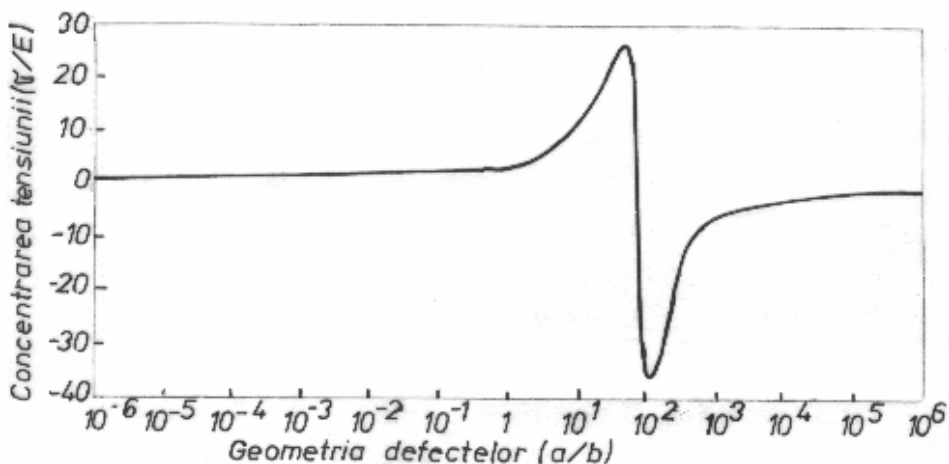


Fig.3.4

Dependenta gradului de concentrare al tensiunii (σ/E) de geometria defectelor (a/b) la PZT [316]

La valori foarte mici ($a/b \rightarrow 0$) sau foarte mari ($a/b \rightarrow \infty$) ale raportului de formă, geometria defectelor tinde spre o fisură verticală, respectiv orizontală iar gradul de concentrare al tensiunii tinde la 0. Pentru $a/b < 1$, defectul este o elipsă alungită după axa Oy iar pentru $a/b > 1$ o elipsă alungită după axa Ox . Se observă că cel mai mare grad de concentrare al tensiunii se obține pentru elipsele alungite după Ox , cu raportul de formă $a/b \approx 10^2$ și este cu aproximativ un ordin de mărime mai mare decât pentru găurile circulare [316].

Piezoelectricitatea PZT există numai până la 386°C , atât timp cât celula elementară se menține asimetrică. Peste $T_C = 386^{\circ}\text{C}$ rezultă o celulă elementară de înaltă simetrie cristalină, **Fig.3.5**.

Împreună cu alte materiale piezoceramice, PZT se utilizează la aplicațiile care necesită viteză de reacție și precizie foarte ridicată.

Prin modificarea compoziției chimice a materialelor ceramice pe bază de PZT, se pot obține îmbunătățiri substanțiale ale proprietăților piezoelectrice.

Astfel, prin presarea izostatică la 1200°C , a oxizilor de plumb (PbO), de niobiu (Nb_2O_5), de zirconiu (ZrO_2), de staniu (SnO_2) și de titan (TiO_2), se obține **titanat stano-zirconatul de niobiu și plumb**, $\text{Pb}_{0,99}\text{Nb}_{0,02}[(\text{Zr}_{0,6}\text{Sn}_{0,4})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0,98}\text{O}_3$, cu $0,05 < y < 0,09$, abreviat PNZST. Acest material ceramic cu memoria formei, care suferă o tranziție

antiferoelectric↔feroelectric, este capabil să dezvolte, la 26⁰C, sub efectul unui câmp electric aplicat de 3 kV/mm, o polarizare de cca. 0,4 C/m² și o deformare reversibilă de aprox. 0,085 %, ceea ce îl recomandă drept candidat ideal pentru confecționarea actuatorilor de la traductoarele „digitale” de deplasare, tip OFF/ON [200].

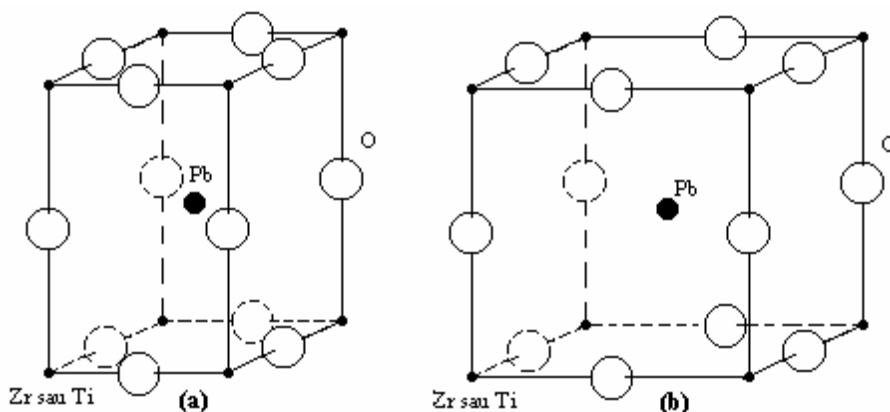


Fig.3.5

Structura cristalină a PZT: (a) celula elementară a fazei piezoelectrice, la $T < 386^{\circ}\text{C}$; (b) celula elementară a fazei de înaltă simetrie cristalină, la $T > 386^{\circ}\text{C}$ [7]

Un alt material piezoceramic, utilizat ca actuator, se obține din PZT prin „doparea” acestuia cu lantan. Rezultă **titanat-zirconatul de lantan și plumb (PLZT)**, cu formula stoechiometrică $\text{Pb}_{0,88}\text{La}_{0,08}\text{Zr}_{0,35}\text{Ti}_{0,65}\text{O}_3$, „un extraordinar material electrooptic”, cu un coeficient de cuplare piezoelectrică (d_{33}) de peste trei ori mai mare decât PZT, în conformitate cu tabelul 3.1 [7]. Materialul cu concentrația de mai sus, notat uzual 8/65/35 PLZT are o granulație tipică de 5 μm și prezintă o transformare martensitică de tip romboedric↔tetragonal care favorizează cuplarea electromecanică. Tensiunea de prag, peste care poate apare depolarizarea, este de 5 MPa însă deși materialul are un modul de elasticitate longitudinal de 80 GPa, la sollicitarea combinată, compusă din încărcare mecanică și electrică, se obține un comportament neliniar, mai apropiat de materialele electrostrictive decât de cele piezoelectrice [317].

3.2.1 Materiale piezocompozite

Materialele piezoceramice sunt utilizate pe scară largă ca actuatori, cele mai frecvente aplicații ale lor, care se regăsesc în domeniile militar, aerospațial, spațial, etc., fiind legate de controlul geometriei și complianței

structurilor mari și în special de controlul vibrațiilor. Principalul impediment al materialelor piezoceramice este fragilitatea lor foarte ridicată. Pentru a elimina acest dezavantaj s-au dezvoltat materiale compozite piezoelectrice (piezocompozite).

Conceptul de piezocompozit presupune asocierea într-un singur produs a unor elemente active din material piezoceramic și a unei matrice pasive, din polimer, în scopul fructificării proprietăților benefice ale acestora. În funcție de modul în care sunt aranjate cele două faze, altfel spus de numărul de dimensiuni după care fiecare fază este auto-conectată în piezocompozit, se obțin diverse tipuri de „conectivitate”, ilustrate în **Fig.3.6**.

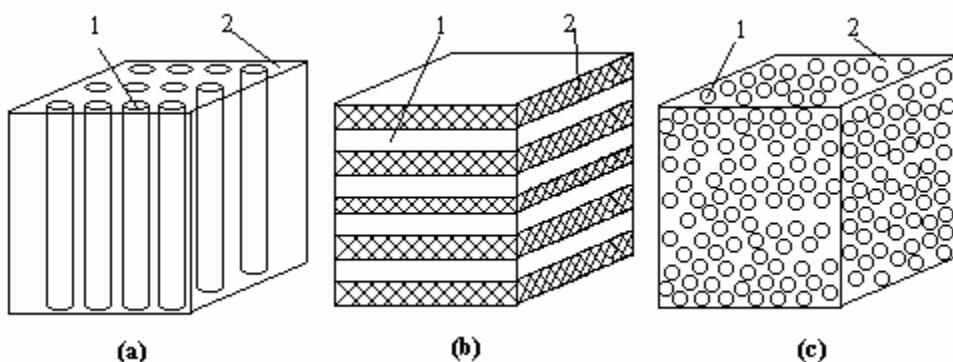


Fig.3.6

Exemple de conectivități în piezocompozite: (a) conectivitate 1-3 cu bare piezoceramice încastate într-o matrice continuă; (b) conectivitate 2-2, la compozitele stratificate; (c) conectivitate 0-3 cu granule piezoceramice în matrice polimerică [7]

Modul de notare a piezocompozitelor se bazează pe atribuirea primului număr pentru conectivitatea părții active (piezoceramică) și a celui de-al doilea număr pentru conectivitatea părții pasive (matricea polimerică). Astfel, piezocompozitul 1-3, din Fig.3.6(a), este obținut prin conectarea barelor piezoceramice de-a lungul unei singure dimensiuni (direcții) în timp ce matricea polimerică este conectată de-a lungul tuturor celor trei direcții. Acest tip de piezocompozite sunt utilizate pentru fabricarea de actuatori și senzori care rezistă undelor de șoc provenite din exploziile submarine, având capacitatea de a-și relua funcțiile după fiecare explozie [318]. Dacă se încorporează fibre piezoceramice subțiri, în proporție de cca. 15-25 %, într-o matrice poliuretanică, se obțin compozite cu amortizare piezoceramică activă, capabile să atenueze nivelul presiunii vibrațiilor cu până la aprox. 70 % [319]. Un piezocompozit 2-2, ca în Fig.3.6(b), se obține prin stratificarea plăcilor piezoceramice și a celor polimerice iar unul de tip 0-3, ca în Fig.3.6(c), prin înglobarea particulelor piezoceramice în matricea

polimerică. Piezocompozitul 0-3, numit și „piezocauciuc”, este utilizat în mod curent ca senzor [318].

Pentru a îmbunătăți și mai mult performanțele piezocompozitelor, s-au dezvoltat materiale cu complianță controlabilă. Două astfel de exemple sunt ilustrate în **Fig.3.7**.

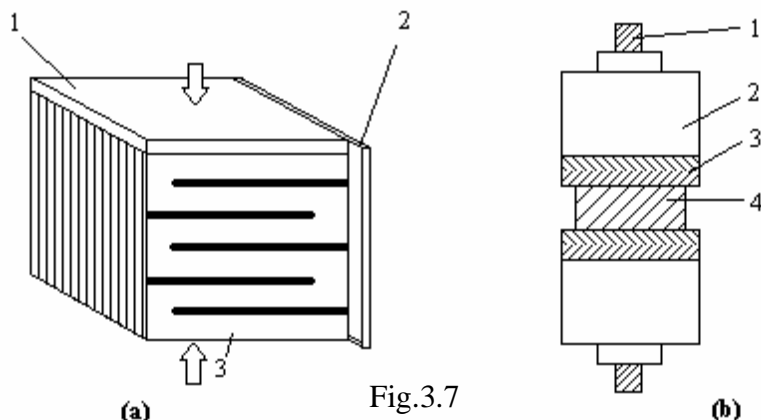


Fig.3.7
Exemple de piezocompozite cu complianță controlabilă: (a) actuator și senzor cu material ceramic „moale”: 1-senzor, 2-amplificator de feed-back, 3-actuator multistrat; (b) traductor reglabil „foarte inteligent”: 1-bolț de tensionare, 2-placă din alamă, 3-strat de cauciuc; 4-PZT [7]

Fig.3.7(a) prezintă un actuator și senzor cu material ceramic „moale”, rezultat prin combinarea funcțiilor de actuator și senzor ale PZT. Senzorului (1) detectează tensiunea mecanică aplicată iar actuatorul contractă materialul piezoceramic căruia îi este imprimată o comportare de tip „cauciuc”. În principiu, piezocompozitul se compune din actuatori și senzori asamblați în pachete tip sandwich, prin intermediul unui strat de cauciuc. Actuatorii și senzorii interacționează reciproc, atât direct, prin intermediul cauciucului care transmite presiunea aplicată cât și indirect, prin intermediul amplificatorului de feed-back (2). Ansamblul piezocompozit poate prezenta fie o rigiditate foarte ridicată, atunci când trebuie să transmită eforturile, fie o comportare tip cauciuc, atunci când trebuie să amortizeze vibrațiile. Traductorul reglabil din Fig.3.7(b) fructifică elasticitatea neliniară a cauciucului, prin intercalarea plăcuțelor de PZT (4) între 2 straturi subțiri de cauciuc (3), acoperite cu plăci de alamă (2). Ansamblul este solidarizat prin bolțul „de tensiune” (1). Traductorul este astfel conceput încât își poate dubla frecvența de rezonanță (de la 19 la 37 Hz) prin combinarea acțiunii PZT cu rigidizarea sub presiune a cauciucului. În felul acesta, crește factorul de calitate $Q = 1/F$, de la 11 la 34, în urma scăderii frecării interne (F) [7].

Alte traductoare se bazează pe capacitatea fluidelor de a redirecționa unele de presiune aplicate de la exterior, două exemple fiind ilustrate în **Fig.3.8**.

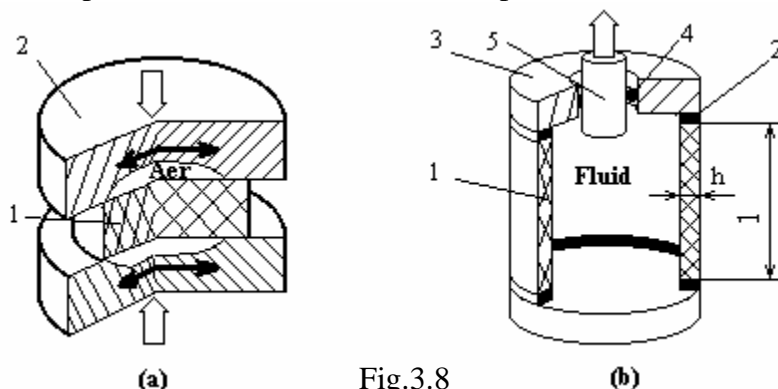


Fig.3.8

Exemple de utilizare a fluidelor pentru transmiterea deformațiilor între actuatorii piezoceramici și elementele active: (a) traductor flexiotensional utilizat ca hidrofون piezoelectric: 1-disc din PZT, 2-electrozi metalici cavi; (b) actuator hidraulic cu deplasare mare: 1-inel din PZT, 2-suspensie elastică de etanșare, 3-capac; 4-garnitură, 5-piston [7, 321]

Traductorul flexiotensional din Fig.3.8(a), utilizat ca hidrofون piezoelectric include doi electrozi metalici cavi (2) care conțin două pungi cu aer, localizate pe suprafața de contact cu discul din PZT (1). Atunci când sunt supuși la tensiunea hidrostatică (reprezentată prin săgeata goală) produsă de undele sonore care se deplasează prin lichidul înconjurător, electrozii transformă o parte din componenta axială a efortului unitar în componente radiale (marcate prin săgețile pline) și tangențiale apreciabile. Ca urmare a acestei îmbunătățiri, produsul dintre coeficientul piezoelectric (d) și coeficientul de tensiune (g) devine de cca. 250 ori mai mare decât la PZT [7]. Același principiu s-a aplicat și în cazul actuatorului RAINBOW, cu profil tip calotă sferică. Datorită densității sale reduse și a design-ului extraplat, actuatorul RAINBOW este utilizat ca difuzor în interiorul aeronavelor [320].

Actuatorul hidraulic cu deplasare mare, din Fig.3.8(b), conține un inel din PZT (1), umplut cu fluid, pe ale cărui suprafețe interioară și exterioară sunt aplicați electrozi. La aplicarea tensiunii electrice, prin intermediul electrozilor, cilindrul din PZT se contractă, prin efect piezoelectric invers, comprimând fluidul care deplasează pistonul (5) pe direcție axială marcată prin săgeată. Dimensiunile cilindrilor din PZT sunt $h = 3,18$ mm și $l = 38,1$ mm, raza inferioară fiind de 22,22 mm. În aceste condiții, deplasarea pistonului poate atinge cca. 0,8 mm, la o tensiune electrică aplicată de 3 kV [321]. Alte metode de amplificare a deplasării

actuatoilor piezoelectrice, în sistemele micromecanice, presupun utilizarea unui sistem de pârghii elastice, obținut prin tehnica LIGA (lithographie galvanoformung abformung, ger. = galvanoformare litografică), care are un raport de multiplicare de 5,48:1 [322].

3.2.2 Piezostructuri

După cum s-a arătat anterior, actuatoorii piezoelectrice sunt utilizați în mod curent pentru controlul vibrațiilor, atunci când nivelul acestora constituie o amenințare pentru integritatea ansamblului respectiv. O altă aplicație o constituie controlul complianței (care indică gradul de elasticitate și este inversa rigidității) structurilor mari, atât terestre cât și spațiale, pentru care s-a introdus termenul de piezostructuri [323].

Principalul efect al vibrațiilor constă din concentrarea periodică a tensiunilor care grăbește apariția fisurilor, din cauza ecruisării ciclice în regim dinamic. Prin încorporarea actuatoilor piezoelectrice, în acele zone ale materialului care prezintă cel mai mare risc de fisurare, s-a reușit creșterea rezistenței la fisurare cu peste un ordin de mărime. Un astfel de exemplu îl reprezintă *palele de elicopter* care sunt supuse unui nivel foarte ridicat al vibrațiilor, mai ales în timpul zborului pe orizontală. Pentru a monitoriza continuu gradul de îndoire al elicei s-a introdus „controlul individual al palelor” prin intermediul actuatoilor de torsiune, după principiul schematizat în Fig.3.9.

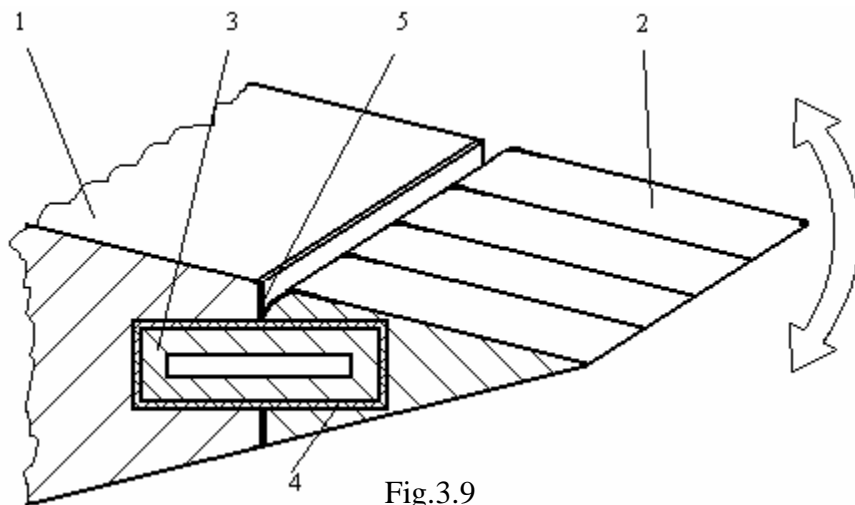


Fig.3.9

Sistem de control aerosevaelastic individual, al palelor de elicopter, prin actuatoii piezoelectrice de torsiune: 1-pală; 2-flaps; 3-grindă de material compozit; 4-actuator din piezocompozit cu electrozi intermediari; 5-articulație [324]

Grinda din material compozit (3) este acoperită cu un strat de piezocompozit (4) obținut prin înglobarea fibrelor din PZT, dispuse la 45° față de axele de simetrie ale grinzii, într-o matrice epoxidică în care sunt incluși și electrozi interdigitali, pentru aplicarea tensiunii electrice de comandă. Actuatorul piezoelectric astfel obținut este jumătate înglobat în pala (1) și jumătate în flapsul segmentat (2). Articulația (5) este plasată exact în punctul de rotație a flapsului. La aplicarea tensiunii electrice, la electrozi, actuatorul se torsionează, comandând răsucirea controlată a flapsurilor, ceea ce permite modificarea geometriei palei de elicopter, reducând nivelul vibrațiilor [324]. Alte metode de control individual al palei utilizează actuatori piezoelectrice plasați între partea interioară a palei și plăcuțele de acționare legate de discul rotorului [325].

Alt domeniu de utilizare a actuatorilor piezoelectrice, la controlul vibrațiilor, este reprezentat de structurile spațiale mari, cum ar fi antenele și sateliții.

Antenele spațiale reprezintă instalații cu formă cvasi-statică, compuse din ansambluri de cabluri și împletituri, cu a structură de susținere și rigidizare. Deformarea lor se realizează prin intermediul unor brațe extensibile care se alungesc în sens centrifug, pe direcție radială. Forma suprafeței antenei este deosebit de importantă deoarece influențează direct capacitatea de emisie-recepție a instalației. Din cauza suprafeței sale mari – o astfel de antenă are un diametru de deschidere de cca. 8 m – instalația captează o cantitate importantă de energie solară radiantă, care determină dilatarea ansamblului [326]. Pentru controlul geometriei antenei se pot utiliza actuatori piezoceramici în formă de benzi, din PZT, care dezvoltă momente de încovoiere prin efect piezoelectric invers [327].

Aceleași probleme, legate de controlul geometriei și amortizarea vibrațiilor, apar și la celelalte structuri desfășurabile din spațiul cosmic. Prin utilizarea unor elemente de rezistență, active, cu actuatori piezoelectrice înglobați, s-a reușit controlul formei structurilor spațiale și s-au redus duratele de reparație, în care astronauții erau nevoiți să iasă în spațiul cosmic [328]. Astfel de soluții au fost utilizate la amortizarea activă a vibrațiilor din elementele flexibile [329] ale *sateliților* în cadrul experimentului CASTOR (Caractérisation des Structures en Orbite, fr.) desfășurat pe stația orbitală MIR [330]. Sistemul de comunicații intersatelit prin fascicul laser, impune condiții extrem de riguroase, în legătură cu precizia de direcționare a fasciculului, toleranța deviației fiind de ordinul μrad. Cum la bordul sateliților există diverse motoare, chiar dacă sunt foarte bine izolate, acestea produc vibrații ce pot perturba buna funcționare a

transmisiei prin laser și trebuie deci amortizate. Utilizând sisteme de amortizare activă, cu actuatori și senzori piezoelectrice distribuiți pe întreaga structură, s-a reușit, de exemplu, în cadrul satelitului de comunicații ARTEMIS (Advaced Relay and Technology Mission) o reducere a nivelului vibrațiilor de până la 69 de ori [331].

Metodele de încorporare a actuatorilor și senzorilor piezoelectrice, în cadrul piezostructurilor, au fost aplicate și la *structurile terestre* staționare. Pentru a monitoriza comportarea structurilor terestre, s-au utilizat inițial sisteme digitale tradiționale, de control în circuit închis, cu schema-bloc prezentată în **Fig.3.10**.

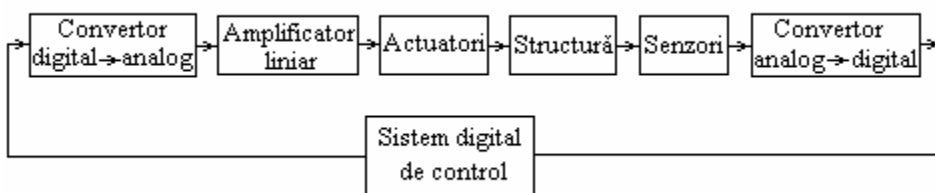


Fig.3.10
Schema-bloc a unui sistem digital tradițional de control în circuit închis a piezostructurilor [332]

Convertorul digital→analog reprezintă interfața dintre sistemul digital de control și actuator. Prezența convertorului și a amplificatorului liniar complică mult sistemul de control și din acest motiv s-a recurs la eliminarea lor și înglobarea actuatorilor și senzorilor piezoelectrice cu comandă directă. Excitarea digitală directă, controlată prin calculator, a piezostructurilor a permis o simplificare substanțială a interfeței sistem de control/structură, concomitent cu păstrarea calității procesului de monitorizare [332]. Utilizând această metodă, au fost dezvoltate piezostructuri tip ramă din oțel cu secțiune „în H”, la care actuatorii și senzorii încorporați asigură controlul momentului de încovoiere și implicit al (micro)vibrațiilor. Aceste piezostructuri se folosesc pentru monitorizarea stării de tensiune a zgârie-norilor [333]

Alte aplicații ale actuatorilor piezoelectrice includ: controlul vibrațiilor la tăierea de precizie a metalelor [334], direcționarea, reducerea și izolarea vibrațiilor la sistemele optice adaptive de tipul Telescopului Spațial Hubble [335], amortizarea activă a substratului tensionat [336], capetele magnetice ale aparatelor de înregistrare-redare a sunetului, micromanipulatoarele robotice, imprimantele cu jet de cerneală și motoarele piezoelectrice[1].

3.2.3 Motoarele piezoelectrice ultrasonore

După mai bine de un secol de la inventarea lor, motoarele electromagnetice au atins un anumit grad de perfecționare peste care nu mai pot trece fără descoperirea unor materiale magnetice și superconductoare noi. În plus, la dimensiuni reduse, sub 1 cm^3 , solicitate de tendința continuă de miniaturizare, randamentul acestor motoare scade foarte mult. În aceste condiții, în domeniul tehnicii de calcul, s-a impus o nouă categorie de generatoare de energie mecanică – motoarele piezoelectrice – dezvoltate de IBM, în 1973.

3.2.3.1 Clasificarea motoarelor piezoelectrice

În principiu, motoarele piezoelectrice se pot clasifica după mai multe criterii:

- 1 – tensiunea electrică aplicată și tipul deformației provocate de aceasta:
 - a – cu deplasare rigidă și deformație indusă unidirecțional de un curent continuu, care pot fi:
 - cu servotradoctoare de deplasare;
 - cu motoare controlate prin pulsații tip pornit/oprit;
 - b – cu deplasare rezonantă și deformație ondulatorie indusă de un curent alternativ la frecvența de rezonanță mecanică (*motoare ultrasonore*);
- 2 – tipul mișcării generate:
 - a – rotativ;
 - b – liniar;
- 3 – forma vibratorului:
 - a – bară;
 - b – π ;
 - c – inel (pătrat);
 - d – cilindru;
- 4 – natura unde vibratorie generatoare:
 - a – staționară;
 - b - deplasabilă

Dintre categoriile de mai sus, cele mai larg răspândite sunt motoarele piezoelectrice cu deformație alternativă (ondulatorie) la rezonanță, numite uzual motoare ultrasonore. Pe de altă parte, motoarele din categoria 1.a, cu deformație unidirecțională, utilizează, în special, materiale electrostrictive.

Principiile constructiv-funcționale ale motoarelor ultrasonore sunt ilustrate în Fig.3.11.

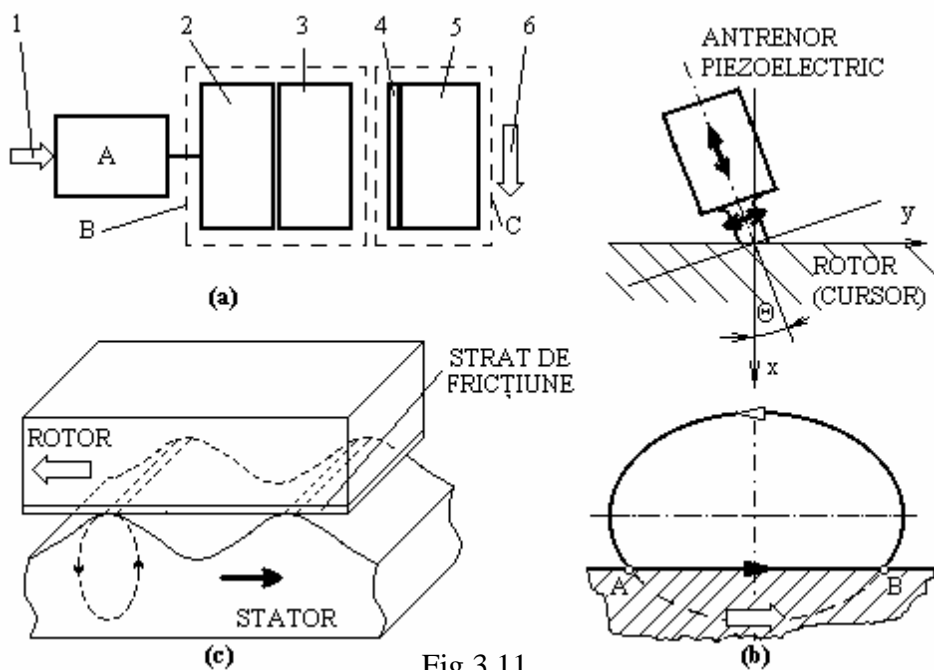


Fig.3.11

Scheme de principiu ale motoarelor piezoelectrice ultrasonore: (a) principiul constructiv-funcțional general al unui motor cu subansamble A-sursă de curent de înaltă frecvență, B-vibrator, C-cursor sau rotor: 1-semnal electric de intrare, 2-antrenor piezoelectric, 3-piesă elastică, 4-strat de fricțiune, 5-piesă elastică de rotație sau translație, 6-lucru mecanic dezvoltat; (b) motor cu undă staționară: schema de principiu și traiectoria descrisă de capătul antrenorului piezoelectric; (c) motor cu undă deplasabilă [337]

Fig.3.11(a) ilustrează principiul constructiv-funcțional general al unui motor piezoelectric ultrasonor. Există trei subansamble de bază: A-sursa de curent de înaltă frecvență; B-vibratorul și C-cursorul sau rotorul (în funcție de tipul motorului, liniar sau respectiv rotativ). În cadrul vibratorului (care mai este numit și stator, deoarece în raport cu el este generată mișcarea, la ieșirea din motor) intră antrenorul piezoelectric (2), care este principalul component activ și piesa elastică (3) care transmite mișcarea. Mișcarea este preluată de stratul de fricțiune (4) al cursorului sau rotorului. Deoarece unicul mod în care se transmite mișcarea între stator și rotor este frecarea, rezultă că stratul de fricțiune este foarte important pentru buna funcționare a motorului. Cele mai bune randamente și puteri dezvoltate s-au obținut la utilizarea, ca materiale de fricțiune, a teflonului,

polibutireftalului și polietilchetonei. Așadar motorul transformă semnalul electric de intrare (1) în lucru mecanic (6).

Fig.3.11(b) prezintă principiul funcțional al motoarelor ultrasonore cu undă staționară (de tip „ciocănitore”). Capătul activ al antrenorului piezoelectric generează o mișcare eliptică plană. La grosimi sub 1 μm , amplitudinea acestor vibrații devine nesemnificativă. Vibrațiile antrenorului, atât axiale cât și transversale, sunt parțial limitate de rotor (cursor) ceea ce produce încovoierea. Capătul activ al antrenorului este astfel poziționat încât pe porțiunea AB se deplasează cu frecare pe suprafața rotorului (cursorului) iar pe porțiunea BA pe elipsă (adică în gol). Ansamblul este astfel reglat încât cele două piese ating frecvența de rezonanță iar motorul sau cursorul este deplasat în direcția săgeții goale, imprimându-i-se un cuplu de rotație sau respectiv un „șoc liniar” unidirecțional intermitent.

Principiul de funcționare al motoarelor cu undă deplasabilă este redat în Fig.3.11(c). Unda deplasabilă, după direcția cu săgeată plină, este generată prin suprapunerea a două unde staționare cu o diferență de fază de 90^0 în timp și spațiu. Particulele de pe suprafața statorului au o mișcare eliptică, rezultată prin compunerea undelor longitudinală și transversală. Deoarece această mișcare eliptică are sens opus celei de deplasare a undei, rotorul se deplasează în sensul marcat cu săgeată goală, deci opus undei. În continuare sunt prezentate câteva exemple constructiv-funcționale de motoare piezoelectrice ultrasonore aparținând celor două tipuri principale sus-menționate [337].

3.2.3.2 Motoare ultrasonore cu undă staționară

În această categorie de motoare intră diverse variante cu mișcare rotativă sau liniară.

Motoarele rotative au în general vibrator piezoelectric cilindric. O variantă de vibrator cu inel este ilustrată în **Fig.3.12**.

Ansamblul din Fig.3.21(a) arată că inelul piezoelectric (1) este fixat între două discuri profilate (2). Forma unui astfel de disc, prezentată în detaliul din Fig.3.12(b), este asemănătoare cu cea a unei mori de vânt, de unde și denumirea motorului. Ansamblul inel-discuri reprezintă statorul. Vibrația inelului este preluată de „aripile” discului superior, fiind transformată într-un cuplu de rotație ce acționează asupra rotorului (4). Diametrul discului profilat poate coborî până la 3 mm. Fiind alimentat cu un curent cu frecvența de 160 kHz, un motor ultrasonic tip „moară de vânt”,

având diametrul discului profilat de 11 mm, a dezvoltat o turație maximă de 600 rot./min și un cuplu de 1 mN·m [337].

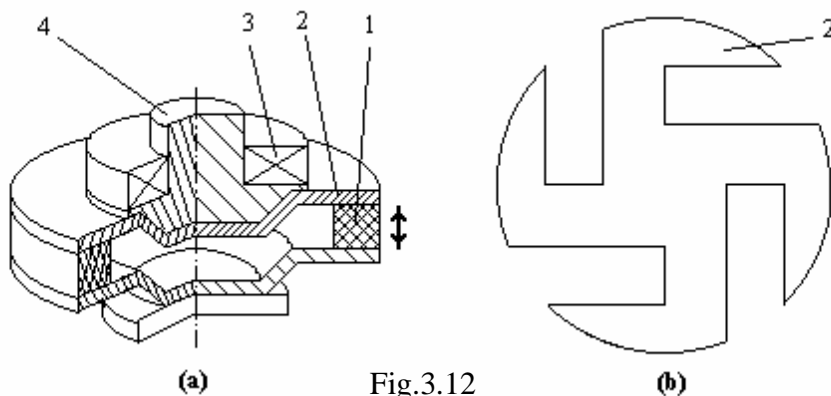


Fig.3.12

Principiul constructiv-funcțional al motoarelor ultrasonore rotative tip „moară de vânt”, cu undă staționară: (a) componenta ansamblului: 1-inel piezoelectric, 2-disc profilat, 3-lagăr, 4-rotor; (b) detaliu cu forma discului profilat [337]

Motoarele liniare pot avea diverse forme de vibrator (de exemplu placă, supusă la 2 moduri de vibrație) însă cel mai reprezentativ este motorul în formă de „π”, ale căror caracteristici sunt prezentate în Fig.3.13.

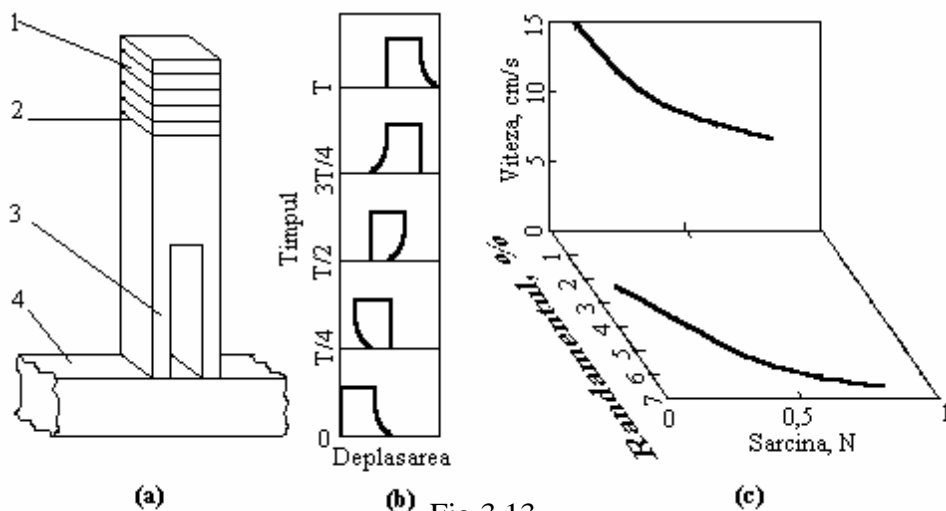


Fig.3.13

Caracteristicile motorului ultrasonor liniar, în formă de „Π”, cu undă staționară: (a) schema constructivă: 1-actuato piezoelectric multistrat, 2-lipitură, 3-picior, 4-șină; (b) schema funcțională; (c) dependența vitezei și randamentului de sarcina aplicată [337]

Vibratorul din Fig.3.13(a) se compune din actuatorul piezoelectric multistrat (1) și din picioarele metalice în formă de furcă (3), între care există o ușoară diferență în ceea ce privește frecvența mecanică de rezonanță.

După cum arată Fig.3.13(b), deplasarea acestui tip de motor seamănă cu cea a unui cal care merge la trap. Se observă că cele două picioare se apropie unul de altul în prima jumătate a perioadei și se depărtează în cea de-a doua.

Din Fig.3.13(c) se observă că, odată cu creșterea sarcinii aplicate până la 1 N (100 gf) randamentul crește până la cca. 6,5 % însă viteza de deplasare scade la aprox. 7 cm/s. Având dimensiunile 20 x 20 x 5 cm, motorul din Fig.3.13 a dezvoltat o viteză maximă de 20 cm/s, atunci când a fost alimentat cu un curent cu frecvența de 98 kHz și tensiunea de 6 V.

Motoarele ultrasonore cu undă staționară au cost redus și randament ridicat însă controlul sensului de mișcare se realizează cu dificultate [337].

3.2.3.3 Motoare ultrasonore cu undă deplasabilă

Motoarele liniare reprezentative sunt de tip bară și utilizează vibrații de încovoiere, ca în exemplul ilustrat în Fig.3.14.

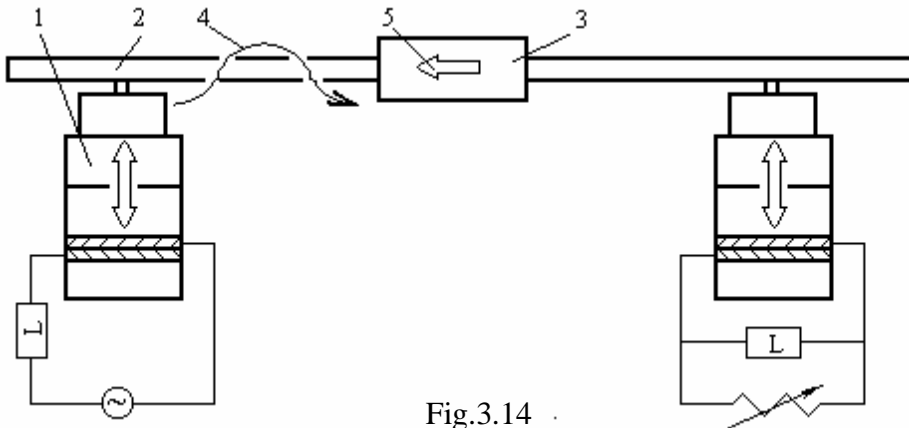


Fig.3.14

Schema de principiu a unui motor ultrasonor liniar, tip „bară”, cu undă deplasabilă: 1-vibrator piezoelectric, 2-bară din oțel, 3-cursor, 4-sens de deplasare a undei, 5-sens de deplasare a cursorului [337]

Se utilizează două vibratoare piezoelectrice cilindrice (1), Φ 20 mm, cu o frecvență de 28 kHz, instalate la cele două capete ale unei bare din oțel (2). Cele două vibratoare pot juca, pe rând, rolul de emițător și de receptor. Când rolurile se inversează, se schimbă sensul de deplasare (4) al undei din

bară și implicit sensul de deplasare (5), ilustrat cu săgeată goală, al cursorului (3). Stratul de contact al cursorului cu bara este din cauciuc sau rășină vinilică. În mod normal, vârfurile vibratoarelor se poziționează la o distanță egală cu o lungime de undă, față de capătul barei. Utilizând un cursor cu o lungime de 60 mm și frecvența de 28 kHz, s-a obținut o viteză de deplasare de 20 cm/s. Deoarece lungimea cursorului este întotdeauna mai mică decât cea a barei (statorul), care trebuie să vibreze pe toată lungimea ei, motoarele tip bară au un randament foarte redus (cca. 3 %). În aceste condiții, au fost dezvoltate motoare rotative tip inel, la care rotorul și statorul au aceeași lungime [337].

Motoarele rotative au în general rotorul sub formă de inel, supus la vibrații frontale de încovoiere sau radiale de dilatare-comprimare. Cum sensul de deplasare a rotorului este pus față de cel al undei, aceste micromașini mai sunt numite și motoare rotative tip „surfing”. Schema de principiu a unui motor rotativ tip inel este redată în **Fig.3.15**.

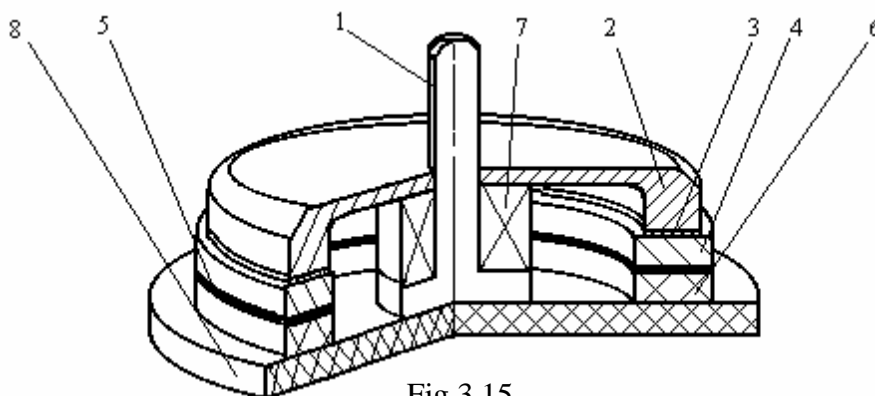


Fig.3.15

Schema de principiu a unui motor ultrasonor rotativ, tip inel, cu undă deplasabilă: 1-ax; 2-rotor; 3-inel alunecător; 4-inel elastic; 5-inel piezoelectric; 6-inel de pâslă; 7-lagăr; 8-suport [337]

Unda deplasabilă este indusă de inelul piezoelectric (5), de care este legat inelul elastic (4) care antrenează inelul alunecător (3). Inelul elastic al statorului este confecționat din alamă (CuZn37) iar inelul piezoelectric legat de el este din PZT, fiind împărțit în 16 sectoare polarizate în mod diferit (pozitiv și negativ) și în două regiuni cave, care conțin electrozi asimetrice [338]. Sensul de rotație al rotorului (2) poate fi inversat prin decalarea semnalului electric alternativ, de înaltă frecvență, aplicat. Datorită formei sale și a funcționării silențioase, acest tip de motor este larg utilizat la mecanismul de focalizare automată al camerelor fotografice și de filmat [337].

Motoarele ultrasonore cu undă deplasabilă au mișcarea controlată în ambele sensuri însă, deoarece necesită două surse de vibrație, au dezavantajul unui randament mai mic de 50 %.

Principalele avantaje ale motoarelor piezoelectrice ultrasonore sunt: (i) viteză redusă și cuplu mare; (ii) nu necesită mecanisme reductoare, deci nu produc zgomot și ocupă spațiu mai puțin; (iii) nu sunt influențate de radiații sau câmpuri magnetice; (iv) au raport putere/greutate foarte ridicat; (v) randament mare și (vi) construcție compactă [337].

3.3 Senzori piezoelectrice

Cel mai larg răspândit senzor piezoelectric este un polimer (deoarece materialele piezoceramice sunt prea fragile) – fluorura de poliviniliden (PVDF) cu formula $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$. Structura semicristalină a PVDF este ilustrată în **Fig.3.16**.

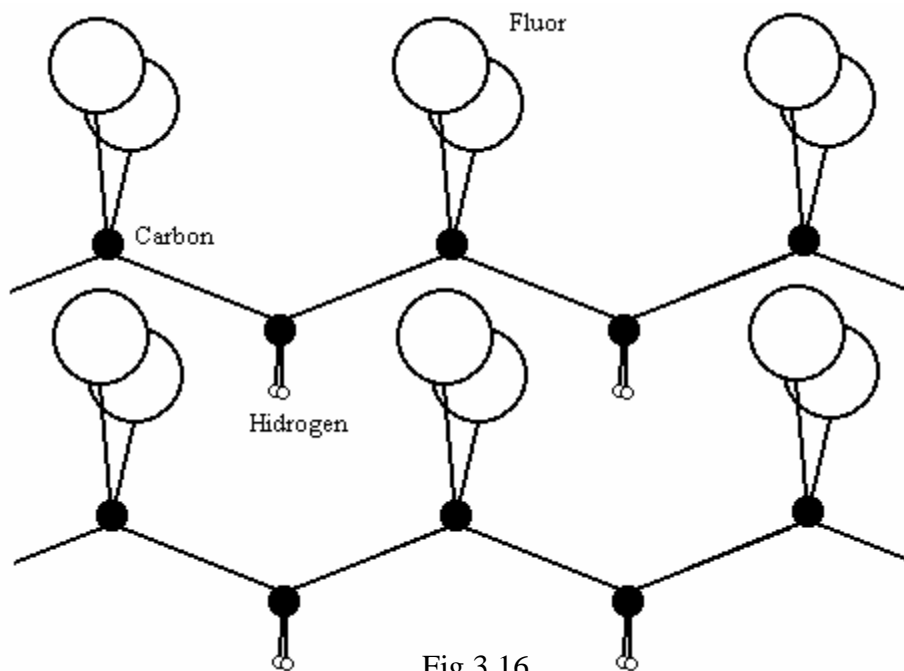


Fig.3.16
Structura semicristalină a PVDF [7]

Efectul piezoelectric al PVDF a fost observat în 1969 iar cel piroelectric în 1972. Piezoelectricitatea polimerilor se datorează existenței regiunilor cu lanțuri de legături covalente ordonate, care formează faze (semi)cristaline localizate, înconjurată de regiuni amorfe. La PVDF au fost

observate până la patru faze cristaline diferite, în starea α (sub 41°C , în conformitate cu Tabelul 3.1) care este cristalină în proporție de 50-90 % [198]. Polarizarea PVDF apare numai în starea β deoarece, după cum arată Fig.3.16, anionii F^{1-} și cationii H^{1-} au orientări diferite, ceea ce dă naștere unor dipoli electrici, dispuși perpendicular pe scheletul de carbon [7].

Utilizarea PVDF ca senzor este recomandată de valoarea mare, $g_{33} = 200 \cdot 10^{-14} \text{C/N}$, a coeficientului de tensiune. Pentru a obține PVDF în starea β , polimerul se depune mecanic, la temperaturi cuprinse între $(50-100)^{\circ}\text{C}$, sub forma unui film subțire, ce se poate alungi cu 400-500 %. În urma alungirii filmului de polimer, se produce polarizarea întâmplătoare, în diverse regiuni ale materialului. Pentru evidențierea efectului piezoelectric este necesar să se obțină o singură direcție de polarizare în tot materialul. În acest scop, se depun electrozi de aluminiu la cele două capete ale foliei de PVDF, se aplică o încălzire de cca. 100°C și o tensiune puternică, de 8 GV/m. Apoi se răcește proba, păstrându-se tensiunea electrică aplicată, ceea ce duce la „blocarea” orientării dipolilor [198].

Filmele uniaxiale de PVDF sau alți polimeri, cum ar fi copolimerul de fluorură de vinil-trifluoretilenă, cu grosimi de 9-100 μm , se lipesc cu adezivi epoxidici pe diverse suprafețe metalice pentru a mări tensiunea și deformația de-a lungul unei axe [339].

Filmele biaxiale pot măsura tensiuni într-un plan. PVDF se utilizează pe scară largă pentru receptoare ultrasonice mai ales la sistemele subacvatice de tip SONAR (Sound Navigation Ranging). Deoarece filmele de PVDF sunt extrem de sensibile la presiune, s-au dezvoltat senzori tactili, capabili să citească alfabetul Braille sau să facă distincție între diferite granulații (mărci) de hârtie abrazivă. Filmele cu grosimi de 200-300 μm se folosesc în robotică, drept senzori tactili, capabili să detecteze muchii, colțuri sau alte elemente geometrice prestabilite și să deosebească între ele diferite tipuri de țesături. Filmele de PVDF aplicate pe resorturile elicoidale de comprimare și pe arcurile-foi multiple, au fost folosite pentru determinarea deformațiilor acestora realizându-se astfel suspensii adaptive pentru autovehicule. Suspensiile adaptive, dezvoltate la începutul anilor '80, sunt astfel concepute încât, atunci când roata autovehiculului suferă șocuri mai mari decât o anumită limită, semnalul transmis de senzorii piezoelectrici determină modificarea modului de amortizare, ceea ce antrenează o scădere substanțială a factorului de calitate, ca urmare a măririi frecării interne. Când viteza de variație a denivelărilor drumului scade sub limita prescrisă, modul de amortizare revine la normal [340].

Principalul impediment al PVDF este posibilitatea utilizării numai la temperaturi relativ scăzute, deoarece încălzirea poate produce pierderea polarizării. Pentru a depăși acest inconvenient s-au dezvoltat senzori care se obțin prin înglobarea pulberilor piezoelectrice într-o matrice polimerică [1].

Pentru a determina evoluția stării de tensiuni a unui material, metodele moderne prevăd aplicarea unor vopsele piezoelectrice care joacă rol de senzori. Aceste vopsele conțin particule piezoceramice de PZT, în proporție de cca. 90 %, înglobate într-o matrice de rășină epoxidică, cu rol de întăritor. Ele au avantajul că se pot aplica și pe suprafețe complexe, de care filmele de PVDF se lipesc mai greu. Grosimea stratului de vopsea variază între 25 și 300 μm . După depunerea vopselei, se aplică un câmp electric de ordinul kV/cm care asigură polarizarea materialului. În felul acesta, se obține un sistem material inteligent, capabil să monitorizeze nivelul vibrațiilor receptate și să detecteze apariția defectelor. Aceste calități permit o monitorizare continuă a „stării de sănătate”, asigurând intervenția operativă în momentul în care tensiunea dezvoltată de senzori depășește limitele prescrise [341].

Ca și materialele cu memoria formei, materialele piezoelectrice și-au găsit aplicații în domeniul implanturilor ortopedice. În plus, utilizarea materialelor piezoelectrice, de exemplu la vindecarea fracturilor, este justificată și de influența benefică pe care o au, asupra osteogenezei (care în acest caz se referă la refacerea osului) curenții electrice foarte slabi (sub $0,075 \mu\text{A}$) în special atunci când sunt continui. Pentru a genera curent electric continuu s-a recurs la utilizarea unor plăci de fixare a fracturilor, care aveau particule piroelectrice încorporate. Sub efectul deformațiilor (presiunii) care acționează în placă, particulele piroelectrice generează căldură ridicând temperatura plăcii cu până la 5°C față de cea a corpului. Această diferență de temperatură generează o tensiune termoelectromotoare ce permite apariția curentului electric continuu, care accelerează refacerea osului fracturat, prin intensificarea transportului cationilor de Ca^{2+} [15].

4. MATERIALE ELECTRO ȘI MAGNETOSTRICTIVE

Aceste materiale au proprietatea de-a-și modifica dimensiunile atunci când sunt plasate în câmp electric respectiv magnetic.

4.1 Materiale electrostrictive

La începutul capitolului 3 s-a arătat că, sub efectul unei tensiuni electrice sau mecanice externe, se produce fenomenul de polarizare. Prin acest fenomen, sarcinile electrice de polarități diferite se decalează la o anumită distanță în spațiu, formând un dipol electric, căruia îi corespunde un moment electric dipolar, egal cu produsul dintre sarcină și distanță [342].

4.1.1 Orientarea domeniilor electrice

În funcție de modul în care sunt aranjați dipolii celulelor elementare adiacente, pot apărea trei tipuri fundamentale de materiale dielectrice (izolatoare) polare: paraelectrice, feroelectrice și antiferoelectrice. Modul de dispunere al dipolilor și curbele corespunzătoare, de variație a polarizării induse în funcție de câmpul electric aplicat, pentru cele trei tipuri de materiale dielectrice, s-au ilustrat, în **Fig.4.1**.

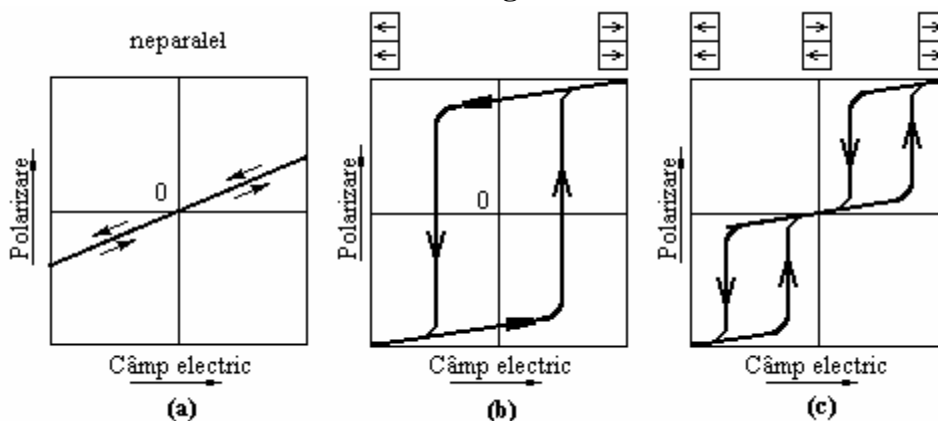


Fig.4.1

Ilustrarea modului de dispunere a dipolilor electrice și de variație a polarizării, în funcție de curentul electric aplicat, pentru 3 categorii de materiale dielectrice: (a) paraelectrice; (b) feroelectrice, (c) antiferoelectrice [200]

La materialele paraelectrice din Fig.4.1(a) polarizarea variază liniar cu câmpul deoarece dipolii electrici sunt orientați în mod întâmplător (sunt nepolare).

La materialele feroelectrice se observă, în Fig.4.1(b), orientarea „în paralel” a dipolilor electrici și inversarea polarizării odată cu inversarea direcției câmpului electric [200]. Această inversare a polarizării și prezența histererezului între cele două sensuri de variație au sugerat denumirea de „material feroelectric”, prin analogie cu cea de material feromagnetic, la care se observă variații similare ale inducției magnetice în funcție de intensitatea câmpului magnetic aplicat. Un material este considerat feroelectric atunci când are două sau mai multe „stări de orientare a polarizării” [198]. Prin orientarea „în paralel” a dipolilor electrici ai celulelor adiacente, materialele feroelectrice ating o stare cu energie liberă mai redusă. Considerând un dielectric la care există numai două direcții inițiale de orientare a dipolilor, se obține variația polarizării electrice, în funcție de câmpului electric aplicat, ilustrată în Fig.4.2.

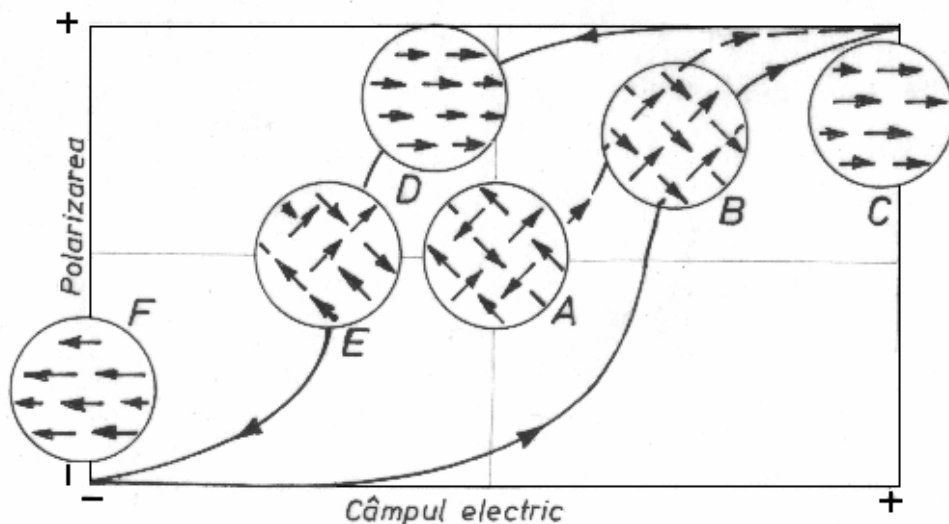


Fig.4.2

Ilustrarea mecanismului de inversare a polarizării la materialele feroelectrice [199]

La aplicarea unui câmp electric, dipolii orientați în cele două sensuri, ale celor două direcții inițiale (A) încep să se rotească până când capătă același sens de orientare (B) iar la sfârșit au toți aceeași direcție și același sens (C), imprimare de câmpul electric aplicat. Prin analogie cu transformările eterogene în stare solidă, se consideră că în (A) are loc germinarea domeniilor cu același moment magnetic dipolar, în (B) se

produce creșterea domeniilor iar în (C) unirea lor [343]. Odată cu creșterea gradului de aliniere a domeniilor electrice, crește și polarizarea care în (C) atinge valoarea de saturație. La inversarea polarizării, domeniile tind să revină la dispunerea inițială, neorientată. Totuși orientarea se păstrează până în (D), dezorientarea apărând de-abia în (E), odată cu inversarea câmpului electric aplicat. Continuând procesul de inversare a polarizării rezultă o nouă unire a domeniilor în (F) și o buclă de histerezis caracteristică feromagnetismului [199]. La materialele feroelectrice policristaline, schimbarea repetată a polarizării, după un număr mare de cicluri de aplicare-inversare a câmpului electric, duce la așa-numita „oboseală electrică” însoțită de apariția unor microfisuri [344]. După 10^9 cicluri, acest fenomen a produs reducerea polarizării cu cca. 50 % [343].

Revenind la Fig.4.1(c), se constată că la materialele antiferoelectrice dipolii electrice ai celulelor adiacente (domeniile) sunt aranjați „antiparalel”. Prin analogie cu curbele tensiune-deformație ale AMF, la care apar paliere de tensiune indicând producerea unor transformări de fază în stare solidă, induse prin tensiune (vezi secțiunea 2.3.1), se consideră că la materialele antiferoelectrice are loc o transformare de fază indusă prin câmp electric. Produsul de transformare este starea feroelectrică, deoarece dipolii electrice capătă dispunere în paralel. Materialele antiferoelectrice nu au polarizare remanentă (ca cele feroelectrice) și din acest motiv inversarea câmpului electric aplicat duce la apariția unei curbe cu „histerezis dublu”. Transformarea antiferoelectric \leftrightarrow feroelectric, indusă prin câmp electric, este asociată cu o variație dimensională apreciabilă a materialului, ca în cazul PNZST [200].

4.1.2 Efectul electrostrictiv

Efectul electrostrictiv poate fi considerat drept o „contribuție neliniară, dependentă de câmpul electric, la efectul piezoelectric liniar”. Prin urmare, efectul electrostrictiv descrie variația neliniară a deformației, în funcție de câmpul electric aplicat. Diferența majoră dintre materialele electrostrictive și cele piezoelectrice, (ambele de tip ceramic) este condiția existenței, la cele din urmă, a centrelor de greutate diferite pentru cele două sarcini electrice („noncentrosimetrie”).

La majoritatea materialelor nonferoelectrice convenționale, precum și la o parte dintre materialele feroelectrice, efectul electrostrictiv este prea mic. În ultimii treizeci de ani s-au descoperit materialele feroelectrice „relaxoare” care prezintă constante dielectrice (permitivități electrice

relative) extrem de mari și care nu pot fi polarizate. Materialul electrostrictiv tipic este **niobiatul de magneziu și plumb**, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, care conține 10 % mol de titanat de plumb, PbTiO_3 și este abreviat 0.9PMN-0.1PT. Comportarea acestui material „relaxor” este sintetizată în **Fig.4.3**.

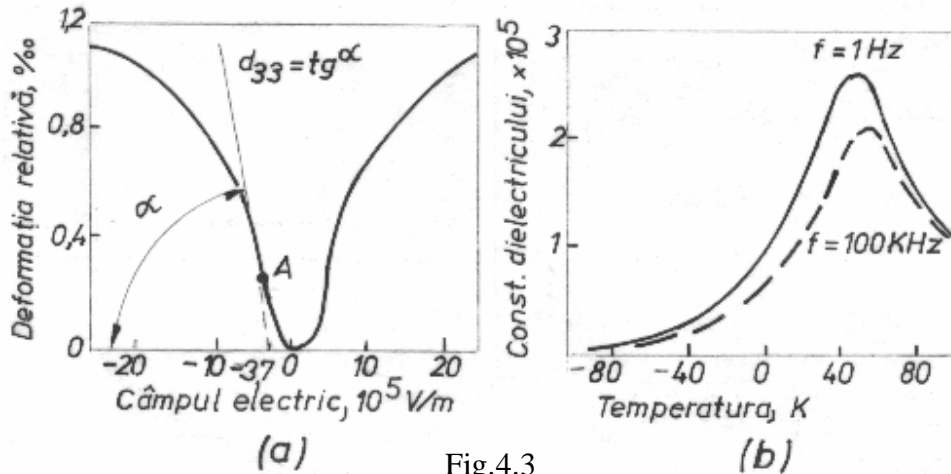


Fig.4.3 Caracteristicile „relaxoare” ale 0.9PMN-0.1PT: (a) efectul electrostrictiv invers; (b) influența frecvenței asupra variației constantei dielectrice cu temperatura [315]

După cum arată Fig.4.3(a), la un câmp electric aplicat de $3,7 \cdot 10^5 \text{ V/m}$, constanta de cuplare piezoelectrică, d_{33} , definită prin tangenta la curbă în punctul A, în conformitate cu relația (3.2), poate atinge o valoare de cca. $1500 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$. Această valoare este de peste două ori mai mare decât cea corespunzătoare PLZT, din Tabelul 3.1. În plus, se observă că efectul electrostrictiv permite obținerea unei deformații de peste 1 %, care nu poate fi atinsă prin efect piezoelectric.

Denumirea de „relaxor” provine de la scăderea bruscă a constantei dielectrice, odată cu creșterea frecvenței curentului electric aplicat, conform Fig.4.3(b). Această reacție a materialelor relaxoare se explică prin distribuția neomogenă, statistică, a cationilor, în celula elementară. Din acest motiv se formează microregiuni (microdomenii) care au temperaturi Curie diferite. Prezența acestor microdomenii face ca materialele relaxoare să prezinte un interval de temperatură Curie și nu o temperatură unică, precis determinată. În acest interval termic, materialul relaxor este constituit dintr-un amestec statistic de domenii para și feroelectrice. Sub intervalul Curie constantele dielectrice scad brusc iar deasupra lui curba câmp electric (E)-tensiune mecanică (σ) nu prezintă histerezis [315]. O ilustrare a

dependenței deformației de tensiunea mecanică aplicată, la PMN, este prezentată în **Fig.4.4**.

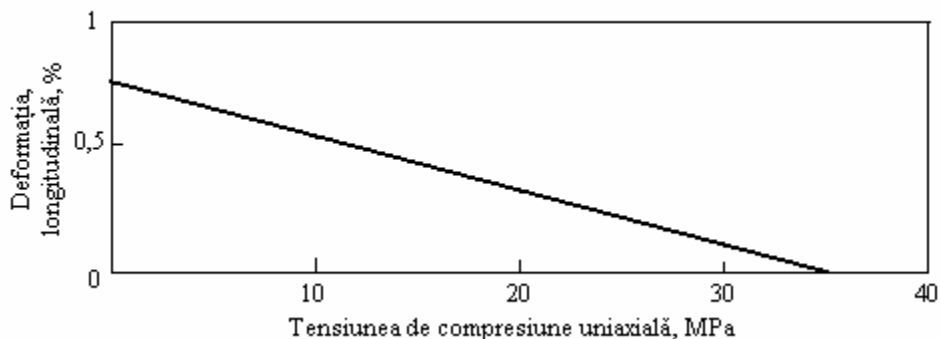


Fig.4.4

Dependența deformației longitudinale de tensiunea de compresiune uniaxială, la PMN [200]

Se observă că tensiunea maximă de fixare, pe care o poate dezvolta PMN este de 35 MPa [200].

4.1.3 Aplicațiile materialelor electrostrictive

Proprietățile materialelor electrostrictive, din clasa PMN-PT, sunt următoarele:

- 1 – prezintă efecte electrostrictive inverse comparabile, ca mărime a deformației, cu cele mai bune materiale piezoceramice convenționale;
- 2 – nu prezintă comportare histeretică;
- 3 – nu este necesară existența polarizării inițiale;
- 4 – au constantă dielectrică reglabilă prin intermediul câmpului electric aplicat, putându-se atinge valori de 2-3 ori mai mari decât la materialele piezoceramice.

Datorită lipsei histerezisului, la fiecare valoare a intensității câmpului electric aplicat corespunde o singură valoare a deformației materialului electrostrictiv, indiferent dacă este vorba despre creșterea sau descreșterea curentului electric [200].

La actuatori, în general, controlul deformației prin intermediul câmpului electric se poate face în mai multe moduri, după cum s-a ilustrat în **Fig.4.5**.

La actuatorul cu control direct al deplasării, din Fig.4.5(a), variația alternativă a câmpului electric se alege în funcție de variația prescrisă a deformației (deplasării) actuatorului. Variația deplasării în raport cu câmpul

electric va fi doar liniară. Materialul inteligent, din componența actuatorului, trebuie să prezinte o variație reproductibilă și nehistetică, în funcție de câmpul electric aplicat, ceea ce corespunde proprietăților materialelor electrostrictive.

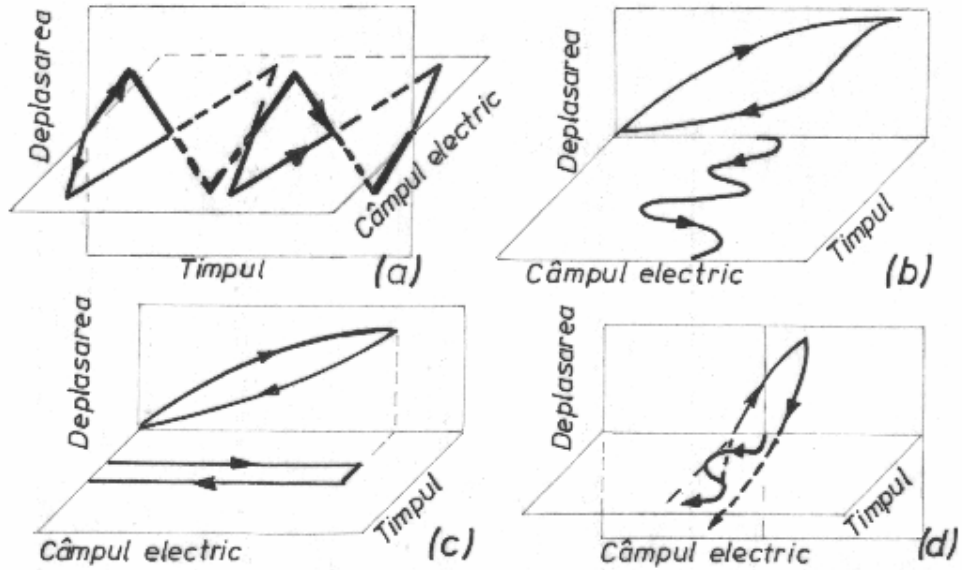


Fig.4.5

Clasificarea actuatorilor, în funcție de modul în care se realizează controlul deplasării prin intermediul câmpului electric: (a) control direct; (b) control prin feedback și câmp electric compensator; (c) control de tip pornit-oprit; (d) control prin câmp electric cu frecvență de rezonanță [315]

Actuatorul cu control prin sistem de feed-back și câmp electric compensator, din Fig.4.5(b), este destinat aplicațiilor în care deplasarea poate fi afectată de un stimul extern, de natură termică sau mecanică. Rolul sistemului de feed-back este de a regla valoarea câmpului electric de compensare, astfel încât să se aducă deplasarea la valoarea dorită. Materialul acestui tip de actuator tolerează neliniaritatea dintre deformație și câmp electric dar nu și comportamentul histeretic, putând fi și în acest caz, de tip electrostrictiv.

Deplasarea actuatorului cu control de tip pornit/oprit poate dispărea imediat ce câmpul electric este întrerupt, ca în Fig.4.5(c) sau poate fi menținută prin alte mijloace, după oprirea câmpului. Actuatorul reproduce cu fidelitate numai deplasarea maximă, indusă de câmpul electric aplicat, ale căror impulsuri electrice sunt foarte scurte și din acest motiv materialul trebuie să aibă o viteză de reacție foarte ridicată. Actuatorii cu control

pornit/oprit se pot confecționa din materiale piezoelectrice sau magnetostrictive dar și din materiale ceramice cu memoria formei, cum ar fi titanat stano-zirconatul de niobiu și plumb (PNZST).

Actuatorii cu control prin curent electric, cu frecvență de rezonanță, ilustrați în Fig.4.5(d), sunt caracteristici motoarelor ultrasonore. Deplasarea este imprimată de componenta orizontală a mișcării eliptice a particulelor de pe suprafața vibratorului, după cum s-a arătat în secțiunea 3.2.3 [315].

În raport cu actuatorii obținuți din alte tipuri de materiale inteligente (de exemplu materiale cu memoria formei sau materiale magnetostrictive) actuatorii electrostrictivi au următoarele avantaje:

- 1 – precizie ridicată (de ordinul 10^{-8} m);
- 2 – timp de reacție redus (1-10 μ s);
- 3 – putere consumată redusă;
- 4 – forță dezvoltată relativ mare;
- 5 – posibilități de miniaturizare.

Prin asocierea unui material electrostrictiv cu unul piezoelectric, se poate obține un actuator multistrat piezoelectric/electrostrictiv. La acest tip de actuator, variația neliniară a deformației materialului electrostrictiv, în funcție de câmpul electric, ilustrată în Fig.4.3(a), poate fi fructificată la controlul coeficientului de cuplare piezoelectrică, d_{33} , al materialului piezoceramic [315]. Actuatorul se compune dintr-o succesiune de straturi piezoelectrice sau electrostrictive, conectate în mod alternativ la polii pozitiv și negativ ai unei surse de înaltă tensiune și ilustrate schematic în Fig.4.6

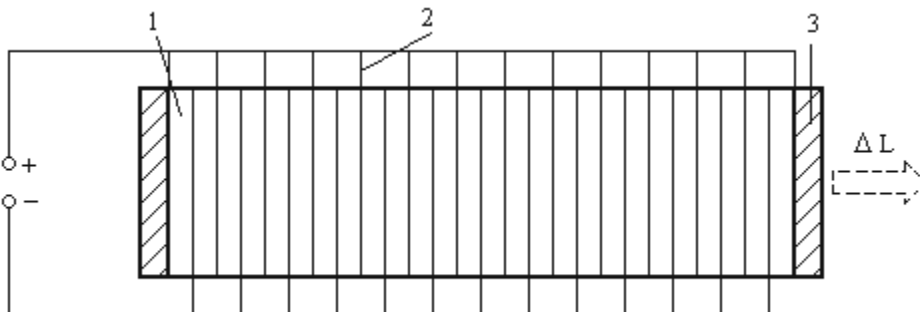


Fig.4.6

**Schema de principiu a unui actuator multistrat piezoelectric/electrostrictiv:
1-straturi ceramice; 2-electrozi; 3-întăritor din oțel [345]**

Straturile ceramice (1) sunt protejate prin intermediul unor înfășurări polimerice. Electrozii (2) sunt reprezentați prin sârme care străpung aceste înfășurări. La capetele actuatorului sunt aplicate două plăci întăritoare din

oțel (3). Rolul lor este de a distribui sarcina pe suprafața materialului ceramic, care este în general fragil. La aplicarea curentului electric, deformările straturilor succesive se acumulează, producând deplasarea totală ΔL care este de ordinul a 0,075-0,12 % (750-1200 $\mu\text{m/m}$).

Actuatorii multistrat se pot obține prin lipirea sau presarea izostatică la cald a straturilor ceramice și a electrozilor. La *metoda lipirii* se utilizează straturi de adeziv structural cu rigiditate mai mică decât cea a materialului ceramic, cu cel puțin un ordin de mărime și cu grosimi cât mai reduse, pentru a nu diminua rigiditatea ansamblului.

Prin metoda *presării izostatice la cald* straturile ceramice și electrozii sunt asamblați în stare „verde”, fiind presați și încălziți în cuptor. Actuatorul multistrat, obținut prin presare izostatică la cald, are o rigiditate mult mai mare decât cel obținut prin lipire, ceea ce permite și obținerea unor performanțe electromecanice superioare. Singurele impedimente sunt gabaritul cuptorului și mărimea presiunii necesare, care limitează la valori reduse dimensiunile actuatorilor multistrat obținute prin această metodă.

Din punct de vedere al întregului ansamblu al actuatorului multistrat, principalul dezavantaj îl reprezintă tot fragilitatea accentuată a straturilor ceramice. Din acest motiv, actuatorii trebuie feriți de șocuri accidentale iar în aplicații trebuie aliniați în așa fel încât să nu fie expuși la tensiuni mecanice de întindere, singurele permise fiind tensiunile de compresiune, perfect centrate. Dacă aplicația este de așa natură încât va introduce tensiuni de întindere în actuatorul multistrat, acesta trebuie pretensionat prin comprimare pentru a evita orice solicitare la tracțiune [345].

Așadar principala aplicație a materialelor electrostrictive o reprezintă construcția actuatorilor utilizați pentru obținerea traductorilor analogi de deplasare (dispozitive de poziționare) care mai sunt numiți și servotraductoare de deplasare [337]. Acestea se utilizează cu precădere în următoarele patru domenii:

1 – *Oglinzile deformabile* (sisteme optice adaptive) întâlnite la: structurile mari și telescoapele spațiale, laserele de mari energii, sistemele de comunicații prin laser și dilatometrele interferometrice ultrasensibile, în curent alternativ. Suprafața oglinzii este centrată dinamic printr-un actuator de feed-back, ca în Fig.4.6(b), care înlătură efectele parazite create de gravitație, turbulența atmosferică și dilatarea termică. Abaterea maximă admisă este de ordinul a $\pm 20 \mu\text{m}$.

2 – *Dispozitivele de micropoziționare mecanică*, cu precizii (sub)micrometrice, se utilizează în: microscopia optică, dispozitivele de tăiere de înaltă precizie (pentru corectarea erorilor), robotică și poziționarea

capetelor magnetice și optice de înregistrare-redare. Principalele condiții impuse actuatorilor, care și în acest caz sunt tot cu control prin feed-back, se referă la lipsa oboselii și a histerezisului, în variația ciclică și reversibilă a deformației în funcție de câmpul electric.

3 – *Dispozitivele de impact* sunt actuatori cu control de tip pornit/oprit, ca în Fig.4.6(c) care au rolul de a deplasa anumite piese, cu care se ciocnesc, până într-o anumită poziție. În această categorie intră elementele active ale releelor și comutatoarelor precum și imprimantele prin puncte sau cu jet de cerneală. Pe lângă viteza foarte ridicată de reacție, actuatorii cu control tip pornit/oprit trebuie să aibă factori mari de cuplare piezoelectrică, vezi relația (3.5) și să genereze forțe ridicate.

4 – *Motoarele ultrasonore* cu elemente active din materiale electrostrictive sunt, în primul rând, cu deplasare rigidă și deformație indusă unidirecțional, de tip servotraductor sau de tip pornit/oprit. Cel mai cunoscut exemplu îi oferă dispozitivele de focalizare automată ale camerelor vide [315].

Un domeniu foarte promițător, pentru aplicații, îl reprezintă utilizarea materialelor electrostrictive sub formă de filme subțiri depuse pe substraturi elastice [346]. La aceste filme subțiri intervine maclarea mecanică în urma căreia survin importante modificări ale proprietăților electromecanice [347].

4.2 Materiale magnetostrictive

Magnetostricțiunea a fost observată pentru prima dată în 1842, de către James Prescott Joule, care a remarcat că o bară de nichel își modifică lungimea atunci când este magnetizată. Ulterior, fenomenul a fost remarcat și la alte elemente feromagnetice – Fe și Co – precum și la aliajele acestora.

Materialele magnetostrictive, care pot fi atât cristaline cât și amorfe, au proprietatea de a transforma energia magnetică în energie mecanică și reciproc (după cum materialele electrostrictive făceau același lucru cu energia electrică).

4.2.1 Efectul magnetostrictiv

Efectul magnetostrictiv direct reprezintă alungirea sau contracția ce însoțesc magnetizarea spontană a unui material magnetostrictiv [199]. În **Fig.4.7** s-au ilustrat schematic caracteristicile macro și microstructurale ale efectului magnetostrictiv direct, liniar.

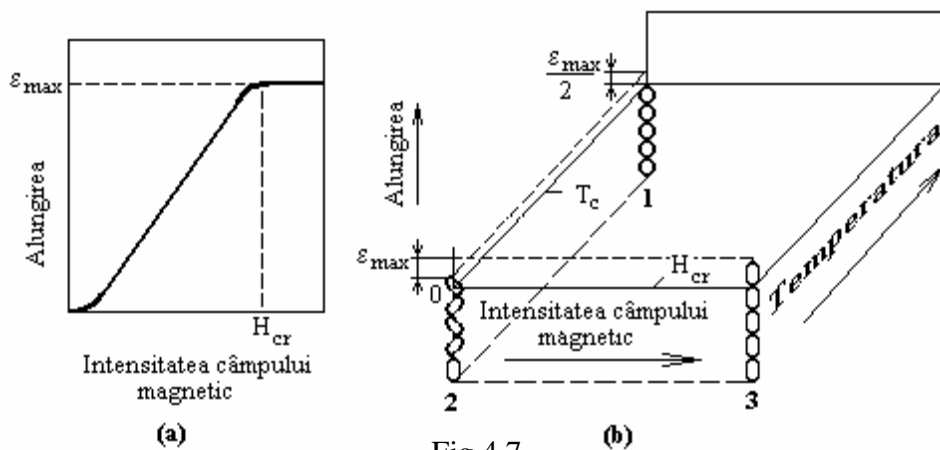


Fig.4.7

Ilustrarea efectului magnetostrictiv direct, liniar: (a) la nivel macrostructural; (b) la nivel microstructural: 1-stare paramagnetică, 2-stare feromagnetică dezorientată, 3-stare feromagnetică orientată [348]

În Fig.4.7(a) se consideră că, la mărirea intensității câmpului magnetic aplicat, materialul magnetostrictiv se alungește. La atingerea unei valori critice a intensității câmpului magnetic, H_{cr} , alungirea atinge valoarea maximă, ϵ_{max} , de saturație.

Explicația fenomenului de saturație este ilustrată la nivelul domeniilor magnetice în Fig.4.7(b). Se știe că materialele feromagnetice se caracterizează prin existența domeniilor magnetice, definite prin intermediul momentelor magnetice dipolare (care joacă același rol ca domeniile electrice ale materialelor feroelectrice). La aplicarea câmpului magnetic, domeniile magnetice se orientează în paralel și își mențin orientarea atât timp cât temperatura nu depășește o valoare critică, numită tot temperatură Curie (T_C). Peste T_C materialul devine paramagnetic și domeniile se dezorientează, pierzându-și alinierea. În Fig.4.7(b) s-a considerat că, materialul paramagnetic (1), aflat deasupra lui T_C , are domeniile magnetice neorientate și nedeformate, deci sferice. La răcirea până sub T_C , materialul devine feromagnetic (2), domeniile capătă o magnetizare spontană și se alungesc, fiecare după direcția momentului magnetic dipolar propriu. Deși corpul s-a alungit, față de starea paramagnetică, din cauza dezorientării domeniilor magnetice, această alungire este doar jumătate din valoarea maximă, obținută la saturație. La aplicarea unui câmp magnetic mai mare decât valoarea critică H_{cr} , dipolii magnetici se orientează în paralel și alungirile individuale ale domeniilor se cumulează. În starea magnetizată (3) corpul s-a alungit cu ϵ_{max} față de starea neorientată (2).

Efectul magnetostrictiv direct, (numit și *efect Joule*) ilustrat în Fig.4.7, se caracterizează prin magnetostricțiune pozitivă (însoțită de alungire) dar există și magnetostricțiune negativă (însoțită de contracție).

Un fenomen suplimentar îl reprezintă *efectul Wiedemann*, ce constă din răsucirea unui material atunci când este aplicat un câmp magnetic elicoidal.

Atât efectul Joule cât și efectul Wiedemann au variante inverse. Varianta reciprocă a efectului Joule se numește *efect Villari* și poate fi caracterizat prin magnetostricțiune pozitivă sau negativă, după cum direcția câmpului magnetic generat – ca urmare a reorientării domeniilor magnetice la aplicarea unei tensiuni mecanice externe – este paralelă sau respectiv perpendiculară pe axa tensiunii aplicate. Deci efectul Villari constă din producerea unui câmp magnetic la deformare [348].

Fenomenul invers efectului Wiedemann se numește *efect Matteuci* și constă din crearea unui câmp magnetic elicoidal într-un material feromagnetic supus unei solicitări de torsiune.

S-a arătat că materialele magnetostrictive transformă energia magnetică în energie mecanică și vice-versa. Posibilitatea de cuplare a celor două energii, definită drept „capacitate de transducere”, reprezintă condiția esențială de utilizare a materialelor magnetostrictive atât ca actuatori cât și ca senzori [349].

4.2.2 Terfenolul

În anii '60 s-a observat că două actinide, terbiul (Tb) și disprosiul (Dy), prezintă deformații magnetostrictive „uriașe” cu două până la patru ordine de mărime mai mari decât aliajele nichelului. Cum aceste deformații apăreau numai la temperaturi scăzute, fenomenul nu a putut fi exploatat în aplicații, la acea oră. Ulterior s-a constatat că prin combinarea terbiului și disprosiului cu fierul se obțin compuși intermetalici $TbFe_2$ și $DyFe_2$, care prezintă magnetostricțiune la T_{amb} dar necesită câmpuri magnetice aplicate foarte mari. În fine, la mijlocul anilor '70, la fostul Naval Ordnance Laboratory (actualmente Naval Surface Warfare Center) din Silver Spring, statul Maryland, S.U.A. – același loc unde s-a descoperit și Nitinolul – prin combinarea celor doi compuși de mai sus, s-a obținut cel mai performant material magnetostrictiv actual, numit TERFENOL-D, după terbiu, fier, inițialele vechii denumiri a laboratorului și disprosiu. Formula stoechiometrică a terfenolului-D este $Tb_{1-x}Dy_xFe_y$, unde $x = 0,27-0,3$ și $y = 1,9-2$.

Caracteristicile terfenolului-D sunt prezentate în **Fig.4.8**, sub forma diagramei pseudobinare a sistemului $TbFe_2 - DyFe_2$ și a celulei elementare.

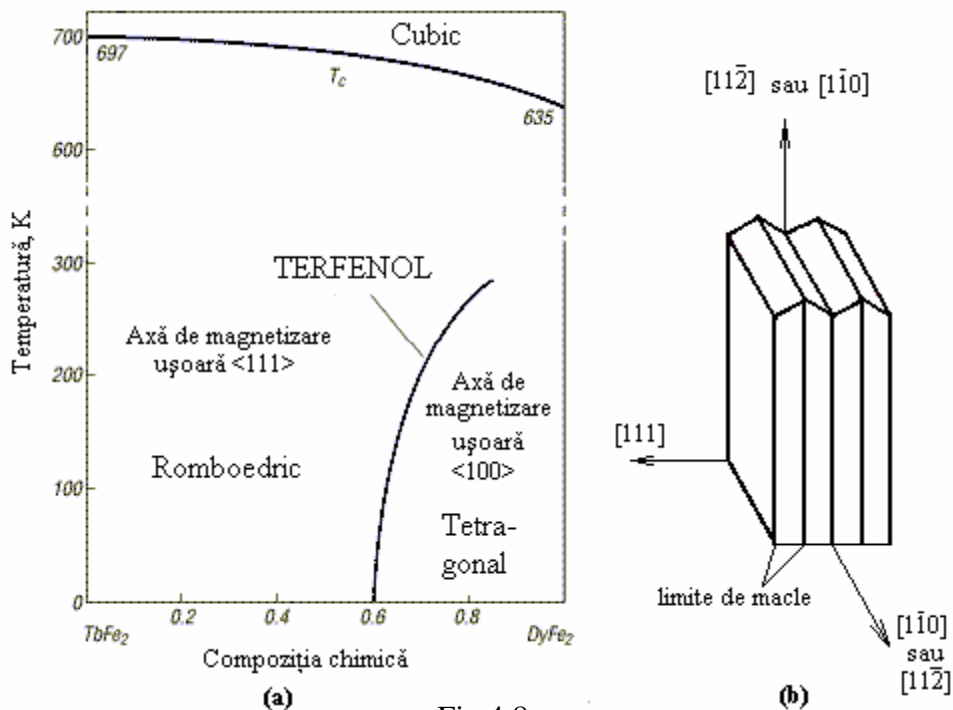


Fig.4.8

Caracteristicile terfenolului-D: (a) locul ocupat în diagrama pseudobinară $TbFe_2-DyFe_2$ corespunde formulei stoichiometrice $Tb_{1-x}Dy_xFe_y$, cu $x = 0,27-0,3$ și $y = 1,9-2$; (b) celula elementară [350, 351]

Pe diagrama din Fig.4.8(a) s-au prezentat curbele de variație ale temperaturii Curie (T_c) și ale transformării de fază romboedric↔tetragonal (același tip de transformare ca la sistemul $PbZrO_3-PbTiO_3$, din Fig.3.3) [350].

În Fig.4.8(b) s-a prezentat celula elementară a terfenolului, la care planele (111) sunt plane principale de maclare. Din acest motiv, direcția perpendiculară pe aceste plane, $[111]$, este direcția deformației magnetostrictive maxime fiind, totodată și axa de magnetizare ușoară. Celula elementară crește după direcțiile $\langle 110 \rangle$ sau $\langle 112 \rangle$ deoarece bara de terfenol este topită, turnată și solidificată unidirecțional, pentru a avea performanțele magnetostrictive prescrise. Alte caracteristici ale terfenolului sunt: (i) deformații magnetostrictive uzuale de ordinul a 0,15 % (1500 $\mu m/m$) obținute la câmpuri magnetice aplicate relativ scăzute (cca. 100

A/m); (ii) timpi de reacție de ordinul milisecundelor; (iii) posibilitatea dezvoltării unor forțe de ordinul sutelor de N și (iv) temperatură de funcționare situată între -50 și 71°C [351]. Caracteristicile de mai sus sunt considerate drept medii și corespund unor valori „normale” ale parametrilor externi (presiune, temperatură, etc.) De exemplu, măririi câmpului magnetic aplicat, până la cca. 200 kA/m (2500 Oe), se obține o deformare magnetostrictivă de $0,2\%$ ($2000\text{ }\mu\text{m/m}$) [352]. Deci deformarea magnetostrictivă crește odată cu câmpul magnetic aplicat însă o influență în acest sens are și tensiunea mecanică aplicată, după cum arată **Fig.4.9**.

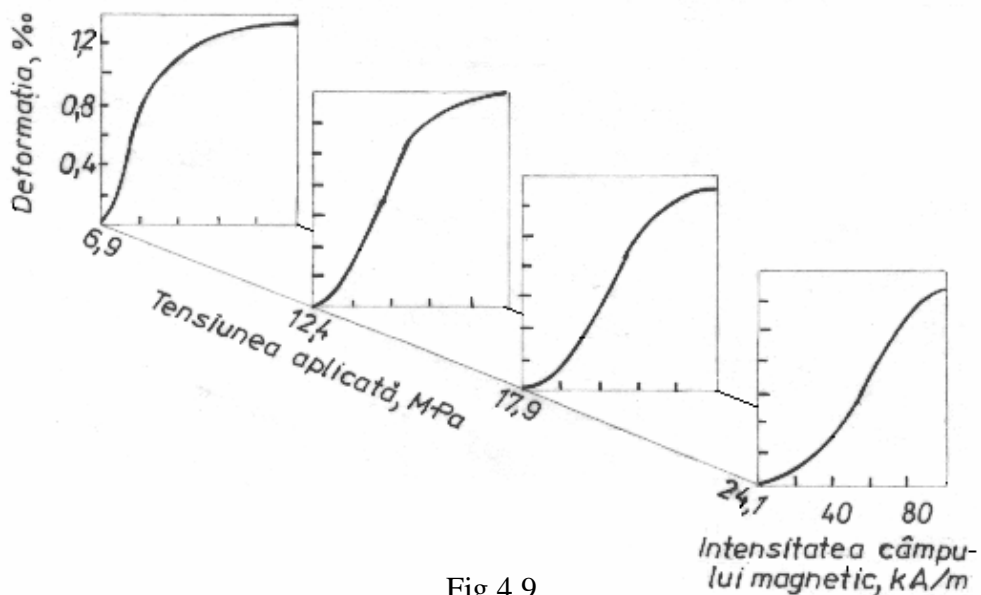


Fig.4.9

Influența câmpului magnetic și a tensiunii mecanice aplicate asupra deformației magnetostrictive a terfenolului [348]

Se observă că deformarea crește odată cu intensitatea câmpului magnetic aplicat dar tensiunea mecanică externă, pe care o are de înfruntat materialul magnetostrictiv, reduce această viteză de creștere [348]. Comparativ cu materialele magnetostrictive clasice, cu deformații de saturație de ordinul a $100\text{ }\mu\text{m/m}$ ($0,01\%$), magnetostricțiunea terfenolului a fost catalogată drept „gigantică”.

4.2.3 Materiale magnetostrictive cu memoria formei

O clasă specială de materiale, cu efecte magnetostrictive de cca. 25 de ori mai mari decât terfenolul, se obține prin combinarea efectului magnetostrictiv cu efectul de memoria formei [353].

Materialele magnetostrictive cu memoria formeii includ sistemele Fe-Pd și Ni-Mn-Ga dar aliajul tipic are formula stoichiometrică Ni_2MnGa . Caracteristicile cristalografice ale acestui material sunt sintetizate în Fig.4.10.

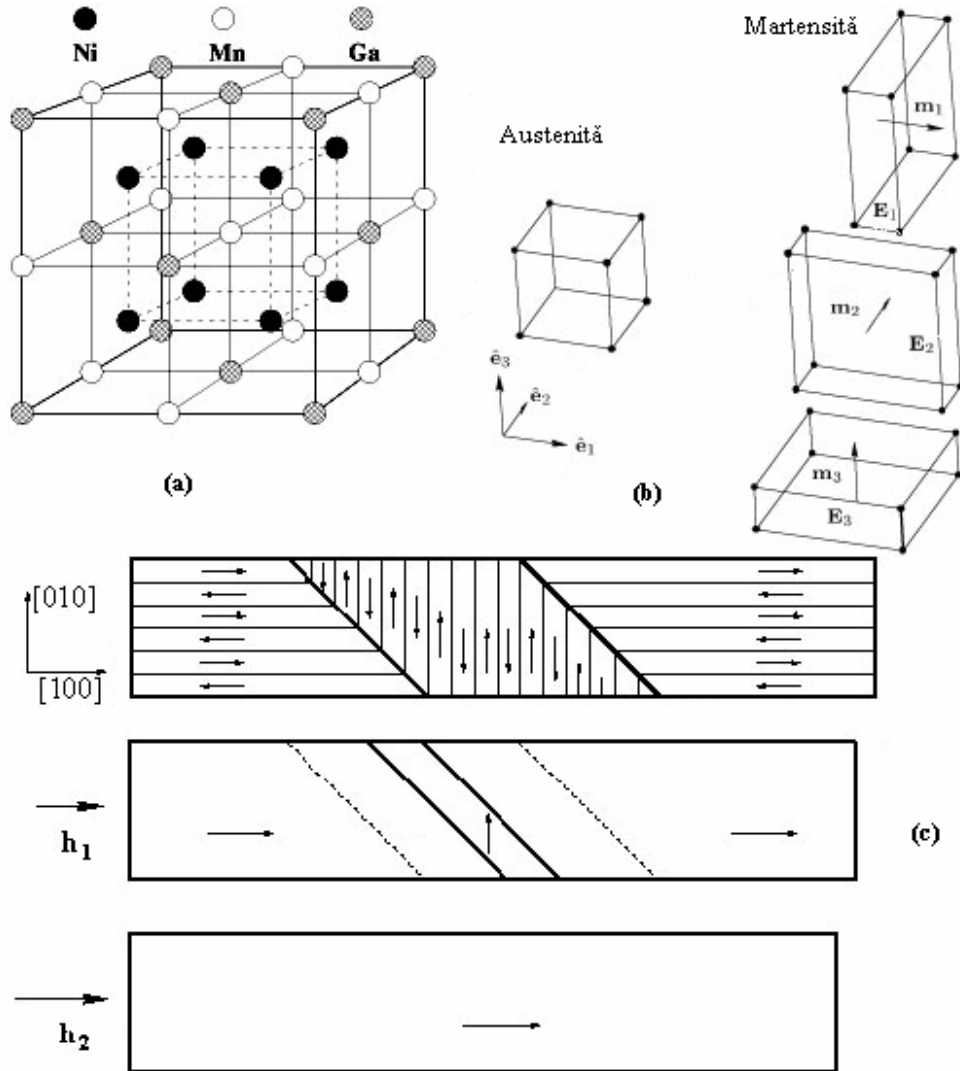


Fig.4.10

Caracteristici cristalografice ale AMF Ni_2MnGa , magnetostrictiv: (a) celula elementară a austenitei; (b) distorsiunea Bain a transformării martensitice, cu formarea celor 3 variante de martensită; (c) redistribuirea variantelor, odată cu creșterea intensității câmpului magnetic aplicat [354]

Se constată că celula elementară a austenitei, din Fig.4.10(a), este de tip $L2_1$ sau Heusler, după cum s-a arătat în Fig.2.2(d). Materialul are o temperatură Curie $T_C \approx 85^\circ\text{C}$, începe să se transforme martensitic la $M_s \approx -10^\circ\text{C}$, se termină de transformat pe un interval termic mai mic de 3°C și are o densitate de $8,02 \text{ kg/dm}^3$.

Transformarea martensitică este de tip cubic \leftrightarrow tetragonal și este însoțită de contracție de-a lungul uneia dintre axele $\langle 100 \rangle$ și de alungiri de-a lungul celorlalte două, ca în Fig.4.10(b). Prin transformare martensitică se pot forma trei variante de plăci de martensită tetragonală, în funcție de axa de tip $\langle 100 \rangle$ care se contractă. În mod normal, se obține un amestec al celor trei variante, prezente în proporții variabile într-un material martensitic policristalin. Efectul feromagnetic de memoria formei (FMF) se referă atât la transformarea martensitică indusă în câmp magnetic cât și la modificarea reversibilă de formă, la aplicarea câmpului magnetic.

În Fig.4.10(c) este ilustrată redistribuirea variantelor de martensită sub efectul câmpului magnetic. Considerând că fiecare variantă are un moment magnetic dipolar propriu, aliniat de-a lungul axei Oz , se observă că după răcire, dipolii celulelor învecinate, aflate în relație de maclare (ca și martensita auto-acomodantă din AMF In-Tl, ilustrată în Fig.2.49) sunt dispuși aproximativ perpendicular unul de celălalt. Particularitatea aliajelor feromagnetice cu memoria formei (AFMF) este că redistribuirea variantelor de plăci de martensită se poate face prin aplicarea atât a unei tensiuni mecanice externe cât și a unui câmp magnetic. În Fig.4.10(b) se observă că, la aplicarea câmpului magnetic h_1 , este favorizată varianta care are dipolul magnetic pe direcția câmpului. La creșterea intensității câmpului magnetic aplicat, $h_2 > h_1$, se poate obține demaclarea completă, însoțită de o modificare apreciabilă de lungime.

Experimental, s-a constatat că demaclarea AFMF Ni_2MnGa martensitic se produce în mod reversibil, la aplicarea unor câmpuri magnetice cu intensități de ordinul a 955 kA/m , fiind însoțită de o deformare magnetică de 5 %. Determinând deformația magnetostrictivă maximă (de saturație, conform Fig.4.7) la diverse temperaturi din domeniul austenitic, s-a observat că magnetostricțiunea crește odată cu coborârea temperaturii, numai pentru direcția $[100]$ de magnetizare, după care se produc deformațiile din cadrul transformării martensitice, ca în **Fig.4.11**.

Deformațiile de saturație au fost calculate pentru intervalul de la 50 la -9°C , înaintea producerii transformării martensitice ($M_s \approx -10^\circ\text{C}$). Se constată că în vecinătatea temperaturii M_s , viteza de scădere a deformației de saturație atinge valoarea maximă [354].

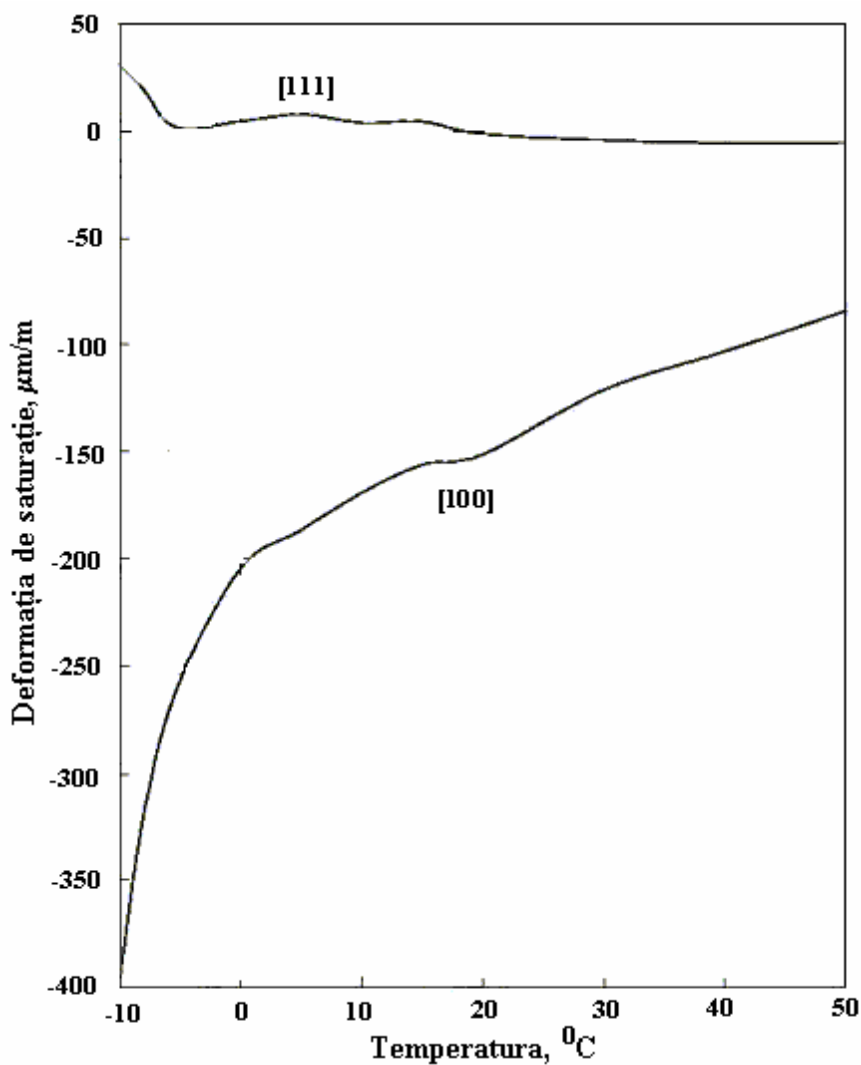


Fig.4.11

Variația deformației de saturație a AFMF Ni₂MnGa austenitic, în funcție de temperatură, pentru 2 direcții de magnetizare [354]

În ciuda rezultatelor promițătoare, materialele magnetostrictive cu memoria formei sunt deocamdată, doar la stadiul de laborator.

4.2.4 Aplicațiile materialelor magnetostrictive

Primele aplicații ale materialelor magnetostrictive au fost receptoarele telefonice, hidrofoanele de tip SONAR de joasă frecvență (sub

2 Hz) utilizate pentru ecolocație în cel de-al Doilea Război Mondial, oscilatoarele magnetostrictive și traductoarele de cuplu. Ulterior, materialele magnetostrictive au fost utilizate atât ca actuatori cât și ca senzori, pentru controlul vibrațiilor.

4.2.4.1 Actuatori magnetostrictivi

Aceste aplicații, bazate pe efectele magnetostrictive directe Joule și Wiedemann, sunt concepute după principiul ilustrat în **Fig.4.12**.

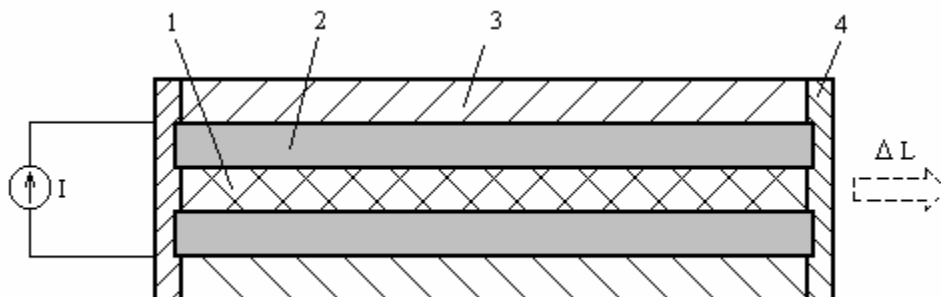


Fig.4.12

Schemă de principiu a unui actuator magnetostrictiv: 1-bară de terfenol, 2-bobină electromagnetică, 3-armătură magnetică inelară, 4-întăritor din oțel [355]

La activarea bobinei (2), bara de terfenol (1) se dilată în general cu $\Delta L = (0,75-1) \mu\text{m/m}$. Un astfel de actuator, cu diametrul barei de terfenol de 12 mm, aria materialului activ de 113 mm^2 , lungimea activă de 140 mm, volumul activ de 15826 mm^3 , masa activă de 46,4 g, deformația maximă de $110 \mu\text{m/m}$ și forța maximă dezvoltată de 1,1 kN, costă 845 \$. Randamentul de transformare a energiei este de 67,1 % [355].

În principiu, bobina electromagnetică (2) este înfășurată pe un tub în care bara de terfenol este introdusă forțat (cu strângere). Dacă prin bobină trece un câmp electric alternativ, bara de terfenol va efectua o mișcare de dilatare-comprimare care o va ajuta „să se târâie prin tub, ca un vierme”. Se obține astfel, un motor liniar peristaltic.

Astfel de motoare, produse de compania americană ETREMA, au fost utilizate de Departamentul American al Apărării pentru a dezvolta aripi inteligente, care-și pot modifica aria secțiunii transversale, reducând pierderile aerodinamice și consumul de combustibil, în paralel cu îmbunătățirea portanței și a manevrabilității.

Printre aplicațiile civile ale actuatorilor magnetostrictivi se numără: industria medicală (distribuirea controlată a fluidelor) și industria de automobile (panouri de protecție solară, sisteme de frânare, etc.) [356].

Cercetări recente au permis dezvoltarea unui actuator magnetostrictiv de „a treia generație”. Acesta este capabil să dezvolte atât curse axiale cât și curse radiale, fiind utilizat pentru controlul poziției pe două direcții în plan, la prelucrarea de înaltă precizie [357].

4.2.4.2 Senzori magnetostrictivi

Senzorii magnetostrictivi aplică efectele Joule și Wiedemann, atunci când sunt concepuți pentru a detecta intensitatea câmpurilor magnetice înconjurătoare sau efectele Villari și Matteuci, atunci când au rolul de a detecta mișcarea sau de a modifica starea magnetică a unui material [358].

Principiul general de funcționare al unui senzor magnetostrictiv este ilustrat schematic în Fig.4.13.

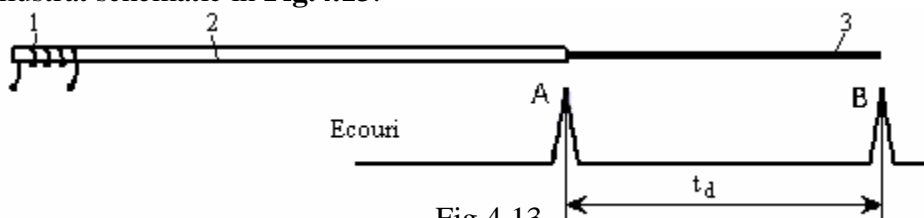


Fig.4.13

Principiu general de funcționare al senzorilor magnetostrictivi: 1-bobină electromagnetică, 2-tub de ghidare, 3-sârmă din material magnetostrictiv [359]

Proba (3) sub formă de sârmă Φ (1-3) mm, din material magnetostrictiv, este introdusă în tubul de ghidare (2). La capătul sârmei este legată o bobină (1) care joacă rol dublu, de emițător-receptor. La alimentarea bobinei în curent alternativ, în sârmă sunt induse unde electrice ultrasonore de întindere-comprimare și de răsucire oscilantă. Vitezele de deplasare ale undei axiale (V_a) și torsionale (V_t) pot fi determinate din:

$$V_a = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \text{ și } V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (4.1)$$

Unde E și G sunt modulele de elasticitate pe direcție longitudinală, respectiv transversal iar ρ este densitatea. Cunoscând E și G se determină coeficientul Poisson al contractiei transversale:

$$\mu = \frac{E}{2G - 1} \quad (4.2)$$

Principala problemă o reprezintă determinarea vitezelor de deplasare a undelor. În acest scop, se introduce un umăr reflectant, la o anumită distanță (cunoscută) față de capătul sârmei, cum ar fi poziția A din Fig.4.13. Datorită introducerii umărului, în sârmă vor apare două semnale (ecouri)

elastice, poziționate unul în A și altul la capătul sârmei (B). Pentru calculul vitezei, se determină perioada de decalaj, t_d , care este de ordinul a $50 \cdot 10^{-9}$ s (50 ns) [359].

Pornind de la acest principiu, s-au dezvoltat diverse variante de senzori magnetostrictivi, dintre care cei mai larg răspândiți sunt cei de deplasare. Schema de principiu a unui astfel de senzor numit „traductor temposonic” este redată, sub forma originală prezentată în site-ul grupului RDP, în Fig.4.14.

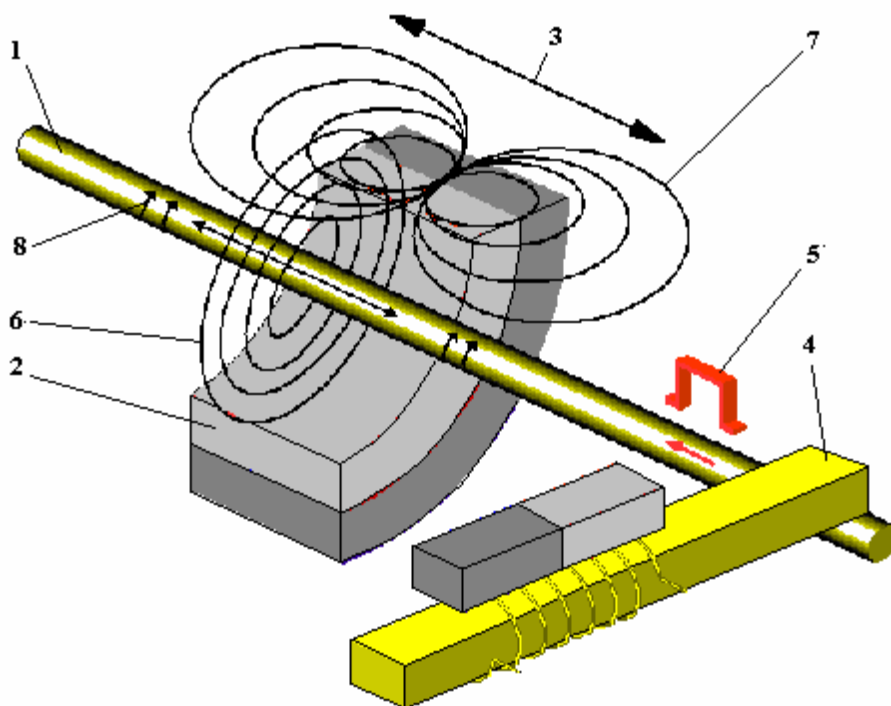


Fig.4.14

Schemă de principiu a unui traductor magnetostrictiv de poziție: 1- tub de ghidare, 2- magnet de poziție, 3-direcție de deplasare a magnetului de poziție, 4-modul electronic, 5-semnal electric, 6-câmp magnetic transversal indus de semnalul electric, 7-câmp magnetic elicoidal indus prin deplasarea magnetului de poziție, 8-undă elastică ultrasonoră de torsiune [360]

În vecinătatea unui tub de ghidare (1) este plasat un magnet de poziție (2) care se deplasează pe direcția (3), generând un câmp magnetic (7), dispus radial față de axa tubului de ghidare. Sub efectul câmpului magnetic elicoidal alternativ, în tubul de ghidare ia naștere, prin efect Wiedemann, o undă elastică ultrasonoră de torsiune (8). La un capăt al tubului de ghidare, este plasat un modul electronic (4) care transformă

energia mecanică a undei elastice ultrasonore într-un curent electric alternativ (5). Acestui câmp electric îi corespunde câmpul magnetic (6) indus în tubul de ghidare, în plan transversal față de axa acestuia. Senzorul detectează pulsurile de curent electric, prin intermediul câmpului indus (6). Deoarece perioada de decalaj dintre pulsuri, t_d , este proporțională cu poziția magnetului (2), senzorul poate afișa direct variațiile poziției absolute sau relative ale acestuia[360].

Pe baza aceluiași principiu de interacțiune între două câmpuri magnetice perpendiculare, s-au construit traductoare analoge de nivel, acționate de un flotor magnetic. Schema constructiv-funcțională a traductoarelor produse de grupul PHOENIX este redată în Fig.4.15.

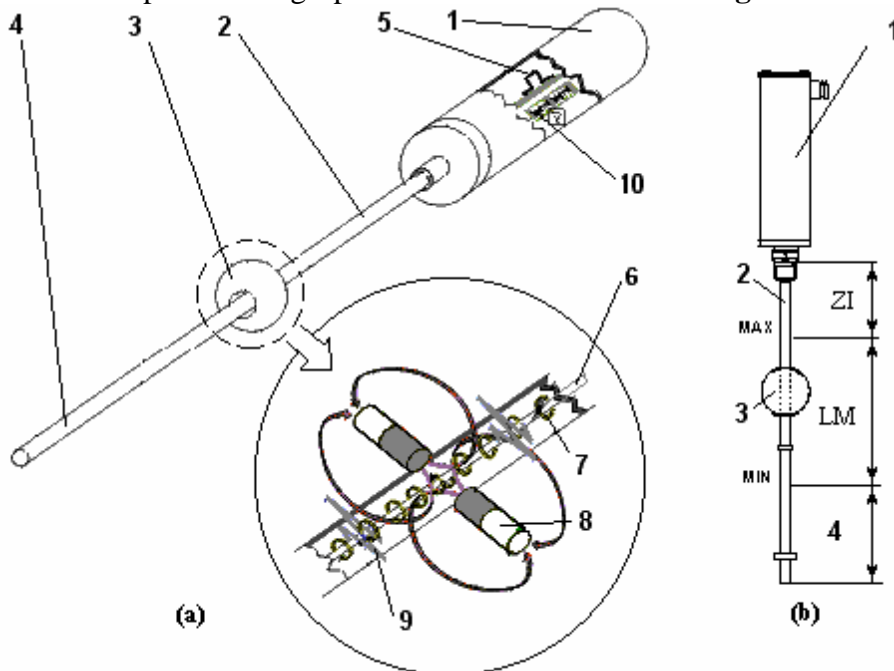


Fig.4.15

Schemă constructiv-funcțională a traductoarelor magnetostrictive analogice de nivel, cu flotor magnetic: (a) schema constructivă: 1-capul traductorului, 2-tub de ghidare, 3-plutitor, 4-zonă de amortizare, 5-semnal electric, 6-sârma de material magnetostrictiv, 7-câmp magnetic circular, 8-magnet plutitor, 9-undă elastică ultrasonoră de torsiune, 10-traductor electromagnetice; (b) schemă funcțională: 1-4-aceleași elemente ca în Fig.4.15(a), 5-ZI-zona inactivă, LM-lungimea de măsurare [361]

Schema constructivă din Fig.4.15(a) arată că este folosit un principiu foarte asemănător celui din Fig.4.14, bazat pe efectul Wiedemann. În sârma magnetostrictivă (6) se compune câmpul magnetic elicoidal – indus de

magnetul (8) care se deplasează longitudinal față de tubul fix (2), odată cu flotorul (3) – și câmpul magnetic circular (7), indus de semnalul electric (5). Cum aceste două câmpuri sunt alternative, prin efect Wiedemann ia naștere o undă elastică ultrasonoră de torsiune (9). Poziția magnetului este determinată prin intermediul duratei decalajului dintre semnale, fiind direct proporțională cu nivelul lichidului.

Principiul funcțional din Fig.4.15(b) arată poziționarea lungimii de măsurare (LM) în raport cu zona de amortizare (4) și cu zona inactivă (ZI). Lungimea de măsurare poate atinge 3 m iar precizia de măsurare este sub 0,05 % LM [361].

5. MATERIALE ELECTRO ȘI MAGNETOREOLOGICE

Fluidele electrorreologice și suspensiile magnetoreologice sunt sisteme de particule care, sub efectul câmpurilor electrice și respectiv magnetice, își pot mări vâscozitatea cu 2-6 ordine de mărime, trecând din stare lichidă în stare solidă, în intervale de timp de ordinul milisecundelor [362].

5.1 Materiale electrorreologice

Materialele electrorreologice (ER) au fost descoperite în 1949, de către W.M. Winslow. Materialele ER sunt soluții de particule coloidale, polarizabile, cu dimensiuni de ordinul a 1-100 μm , în solvenți izolatori, cu constantă dielectrică ridicată.

5.1.1 Caracterizarea generală a materialelor ER

La aplicarea unui câmp electric puternic, de ordinul kV/m , materialele ER, aflate în curgere, își modifică proprietățile reologice (vâscozitate, plasticitate, elasticitate) formând lanțuri, în succesiune prezentată schematic în **Fig.5.1**.

Se constată că particulele au tendința de-a forma lanțuri chiar și la intensități reduse ale câmpului electric aplicat. Odată cu creșterea intensității câmpului, lanțurile sunt forfecate din ce în ce mai greu și atunci când viteza particulelor scade la zero, lanțurile devin perpendiculare pe suprafețele electrozilor.

Creșterea vâscozității, cu până la trei ordine de mărime, este datorată energiei consumate pentru disocierea lanțurilor de particule [363].

Reluarea curgerii are loc numai atunci când tensiunea de forfecare aplicată depășește tensiunea de curgere dinamică. Din acel moment, în continuare, materialul ER se comportă ca un fluid obișnuit, cu vâscozitate constantă [364].

Așadar materialele ER au comportamente diferite: în regim pre-curgere și în regim post-curgere. Majoritatea aplicațiilor sunt cu comportare la forfecare controlabilă în regim post-curgere. **Fig.5.2** prezintă o schemă idealizată a comportării la forfecare a unui material ER.

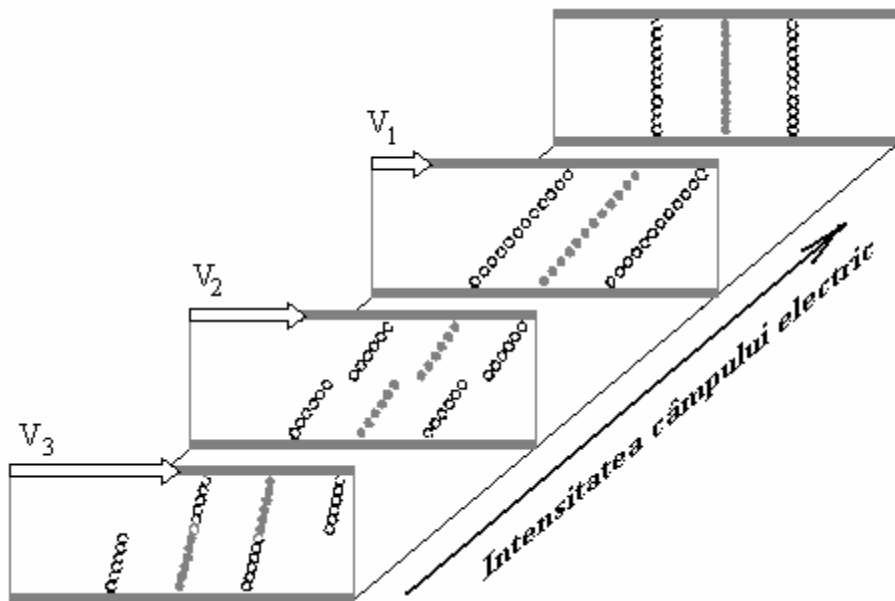


Fig.5.1

Reprezentare schematică a efectelor câmpului electric aplicat asupra modului de dispunere și a vitezei de curgere a particulelor dintr-un material ER [363]

Regimul pre-curgere există numai la deformății mici, $\gamma < \gamma_y$. În regim post-curgere, se observă o dependență liniară a tensiunii de forfecare (τ) de viteza de deformare ($\dot{\gamma}$), conform relației:

$$\tau = \tau_y + \eta \dot{\gamma} \quad (5.1)$$

unde τ_y este tensiunea de curgere dinamică, care este puternic dependentă de câmpul electric aplicat ($E_1 < E_2 < E_3 \Rightarrow \tau_{y1} < \tau_{y2} < \tau_{y3}$); η – vâscozitatea plastică care este puțin dependentă de câmpul electric [362].

Aplicațiile materialelor ER sunt de două tipuri: (i) dispozitive controlabile și (ii) structuri adaptive.

Dispozitivele controlabile operează cu vâscozitate constantă, după un principiu de funcționare bazat pe două configurații fundamentale, de interacțiune a materialului ER cu electrozidul: 1 – cu electrod fix și 2 – cu electrod mobil. Aceste două configurații sunt ilustrate schematic în **Fig.5.3**.

Dispozitivele controlabile, bazate pe *configurația cu electrod fix*, din Fig.5.3(a), conțin electrozi staționari, între care curge materialul ER, cu un anumit flux, produs de un gradient de presiune.

La *configurația cu electrod alunecător*, electrozii sunt paraleli și cel puțin unul dintre ei se poate deplasa tangențial, sub efectul unei forțe de forfecare a materialului ER, ca în Fig.5.3(b). Alunecarea este controlată prin

viteza electrodului alunecător și prin forța de forfecare a materialului, exercitată între electrozi [362].

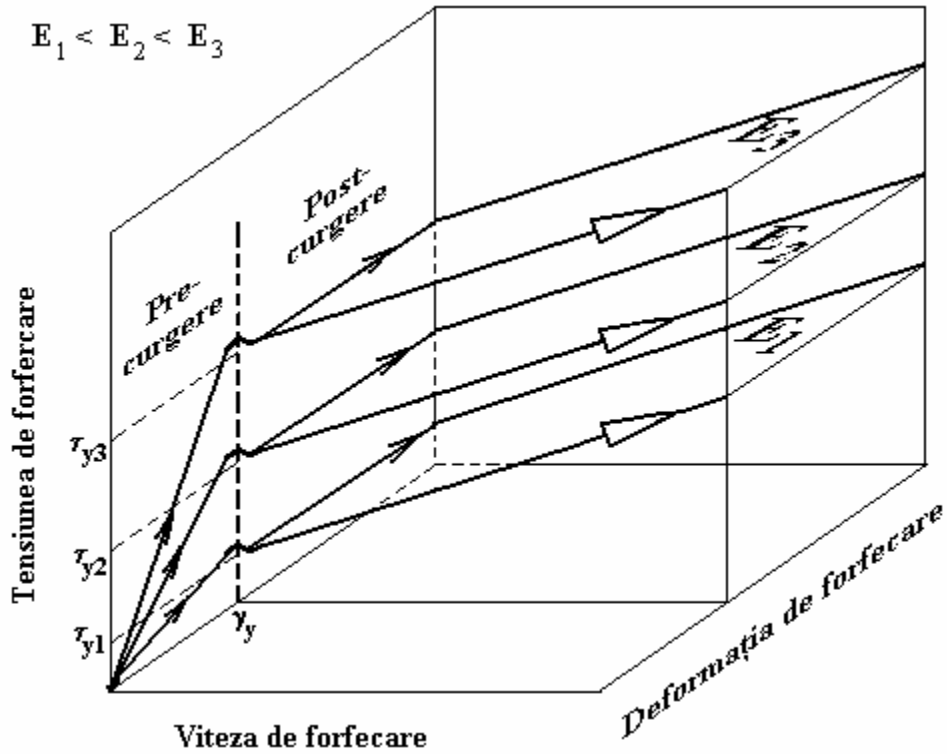


Fig.5.2

Schemă idealizată a comportării la forfecare a unui material ER în spațiul tensiune-deformație-viteză de forfecare, în funcție de intensitatea câmpului electric aplicat [362]

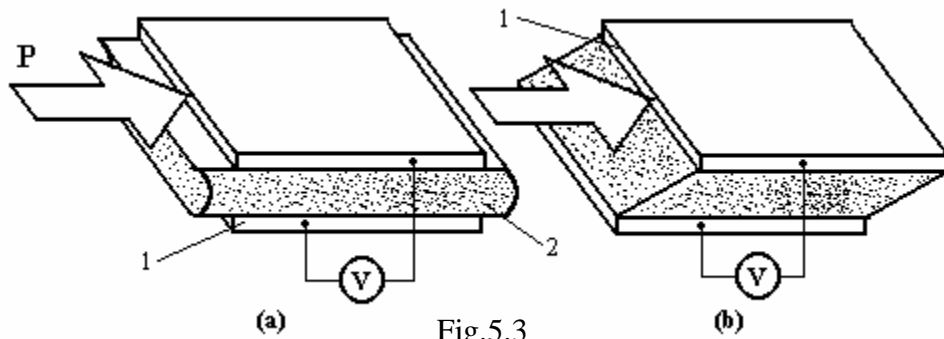


Fig.5.3

Ilustrarea celor două configurații fundamentale de interacțiune dintre electrozi (1) și materialul ER (2), la dispozitivele controlabile: (a) electrod fix; (b) electrod alunecător [362]

Structurile adaptive au proprietăți reologice ajustabile datorită încorporării a cel puțin un component ER. Acesta funcționează în regim pre-curgere, fiind supus la două tipuri de solicitări: forfecare sau extensie. Conformându-se definiției generale din capitolul 1, structurile adaptive au capacitatea de a detecta stimulii externi și de a reacționa astfel încât comportamentul lor să se încadreze între anumite criterii de performanță prestabilite. În general, controlul structurilor adaptive se poate realiza *în mod activ* prin reducerea vibrațiilor structurii cu ajutorul unui actuator extern care introduce energie suplimentară în sistem sau *în mod semiactiv*, prin modificarea rigidității și a proprietăților de amortizare ale structurii cu ajutorul componentului ER [365].

Un exemplu de structură adaptivă cu control semiactiv se obține prin încorporarea unui miez din material ER într-o placă de elastomer. Caracteristicile acestei structuri sunt ilustrate în **Fig.5.4**.

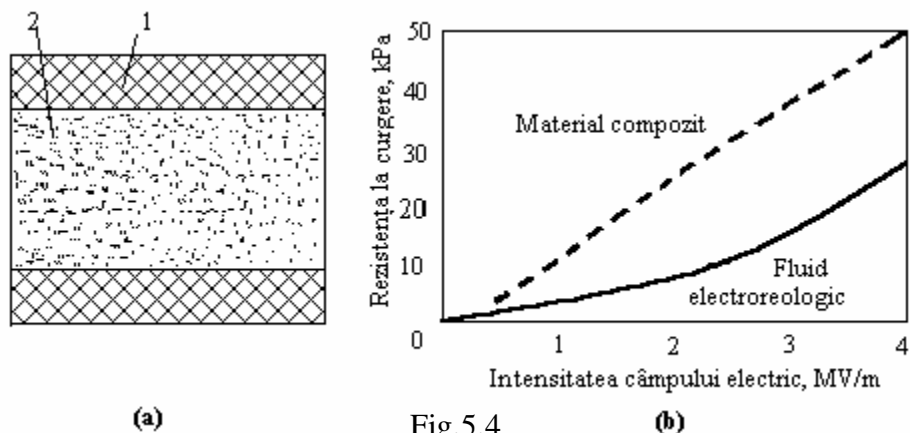


Fig.5.4 Caracteristicile unei structuri adaptive din elastomer cu miez ER: (a) schema ansamblului: 1-elastomer, 2-material ER; (b) dependența limitei de curgere de intensitatea câmpului electric aplicat, la materialul ER și la compozit [366]

Placa de elastomer din Fig.5.4(a) are un miez ER cu o grosime de 1,8 mm, straturile exterioare fiind de 0,46 mm. Limita de curgere a materialului ER (τ_y) depinde de intensitatea câmpului electric (E) conform relației:

$$\tau_y = aE + bE^2 \quad (5.2)$$

unde $a = 0,8867$ și $b = 0,7833$ sunt constante determinate experimental. Valoarea uzuală a forfecării de curgere este $\gamma_y \approx 1\%$.

Relația (5.2) a fost reprezentată grafic în Fig.5.4(b). Vâscozitatea materialului ER este $\eta = 0,25$ Pa·s. Elastomerul în care s-a încorporat miezul ER are modulul de forfecare $G = 12$ MPa și coeficientul Poisson $\mu = 0,4$.

Atunci când este încovoiată cu o viteză de deformare de ordinul a 10^2s^{-1} , sub efectul unei forțe dispusă perpendicular pe direcția de stratificare, rezistența materialului compozit crește odată cu intensitatea câmpului electric care acționează asupra miezului ER. Din Fig.5.4(b) se observă că această creștere este cvasi-liniară, valoarea rezistenței de curgere a materialului compozit fiind întotdeauna mai mare decât cea a materialului ER [366].

Datorită capacității lor, de a înmagazina energia electrică aplicată și de a disipa energia mecanică externă, materialele ER au fost introduse în anumite aplicații industriale care au avut un impact deosebit în domeniile respective.

5.1.2 Aplicațiile materialelor ER

În cadrul celor două categorii principale de aplicații ale materialelor ER se regăsesc:

- 1 – dispozitive controlabile tip: supapă, suport pentru motoare și mecanisme; frână și ambreiaj; amortizor, etc.
- 2 – structuri adaptive tip: poduri, blocuri, etc.

Supapele controlabile au fost descoperite și cercetate chiar de către W.M. Winslow și au configurație cu electrod fix. Aceste supape permit controlul debitului și al pierderii de presiune, ce poate atinge cca. 6,9 MPa, fără a necesita piese de mișcare. Timpii de reacție sunt sub 1 ms.

Suportii controlabili pentru motoare și mecanisme sunt cunoscuți din 1987. Un model de astfel de suport este prezentat în **Fig.5.5**.

Elasticitatea suportului este asigurată prin nervurile de cauciuc (1) și prin membrana (3). Rigiditatea suportului este reglată prin intermediul canalului de inerție (4) care conține și electrozii. Complianța ansamblului se modifică (crește) odată cu creșterea frecvenței de vibrație, până la 50 Hz [362].

Frânele și ambreiajele controlabile au fost descoperite tot de W.M. Winslow, rămânând în stadiul atins de cercetările acestuia, până în anii '80. Ambreiajele ER au configurație cu electrod alunecător, putând prezenta geometrii diferite, cu cilindru concentric sau cu discuri paralele, după cum ilustrează **Fig.5.6(a)**, respectiv **(b)**.

S-au perfecționat ambreiaje cu turație ridicată, capabile să transmită cupluri de rotație de peste 6 N·m. De asemenea, au fost studiate și frâne controlabile care funcționează la turații de până la 4000 rot./min și pot dezvolta forțe de frecare de până la 225 N [362].

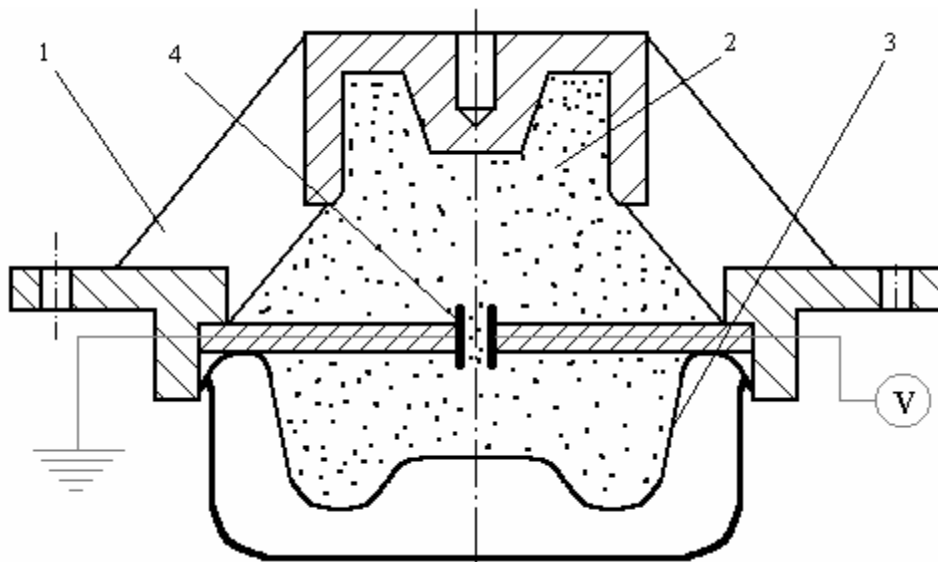


Fig.5.5

Model de configurație de suport ER controlabil, pentru motoare sau mecanisme: 1-nervură elastică din cauciuc, 2-material ER, 3-membrană elastică, 4-canal de inerție [362]

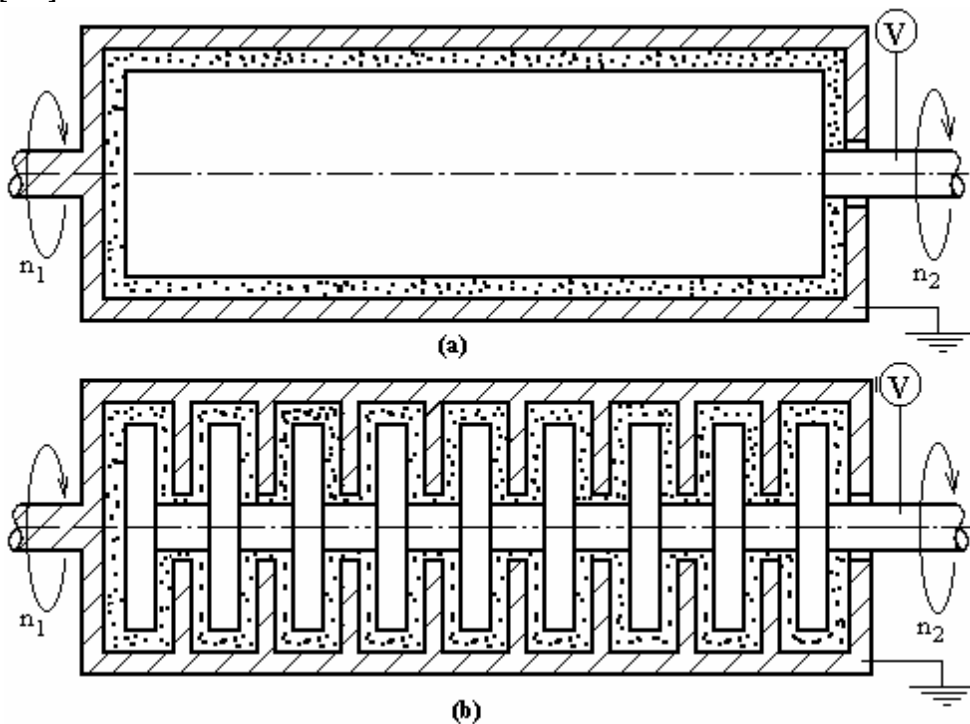


Fig.5.6

Model de ambreiaje ER controlabile: (a) cu cilindru concentric; (b) cu discuri paralele [362]

Amortizoarele controlabile pot fi utilizate într-o gamă largă de aplicații, datorită capacității lor de a-și modifica raportul dintre viteză și limita de curgere. În anumite aplicații se impune ca amortizoarele să poată dezvolta o gamă largă de forțe controlabile. Astfel, au fost dezvoltate amortizoare cu cilindri concențrici, multipli, ce pot fi conectați în paralel, în serie sau în moduri combinate. Variația viteză-forță, a dispozitivului controlabil, este dependentă de modul în care se realizează legătura dintre traseele hidraulice ale amortizorului. În **Fig.5.7** este prezentată schematic o configurație tipică de amortizor controlabil, cu cilindri concențrici.

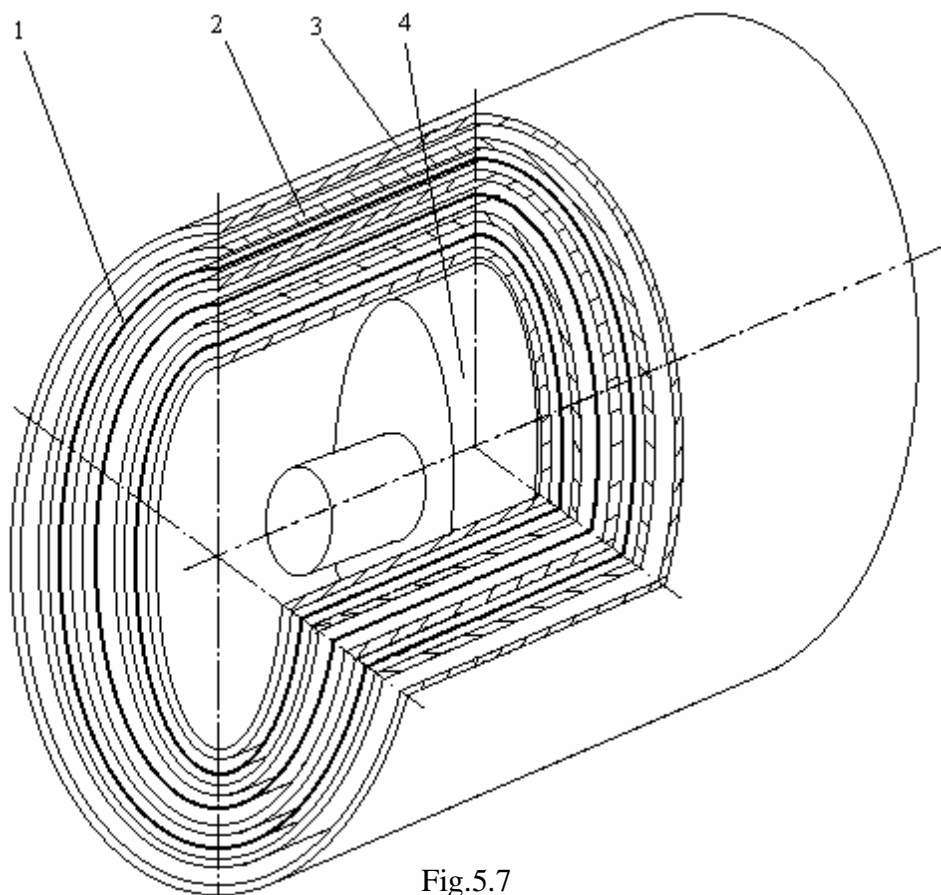


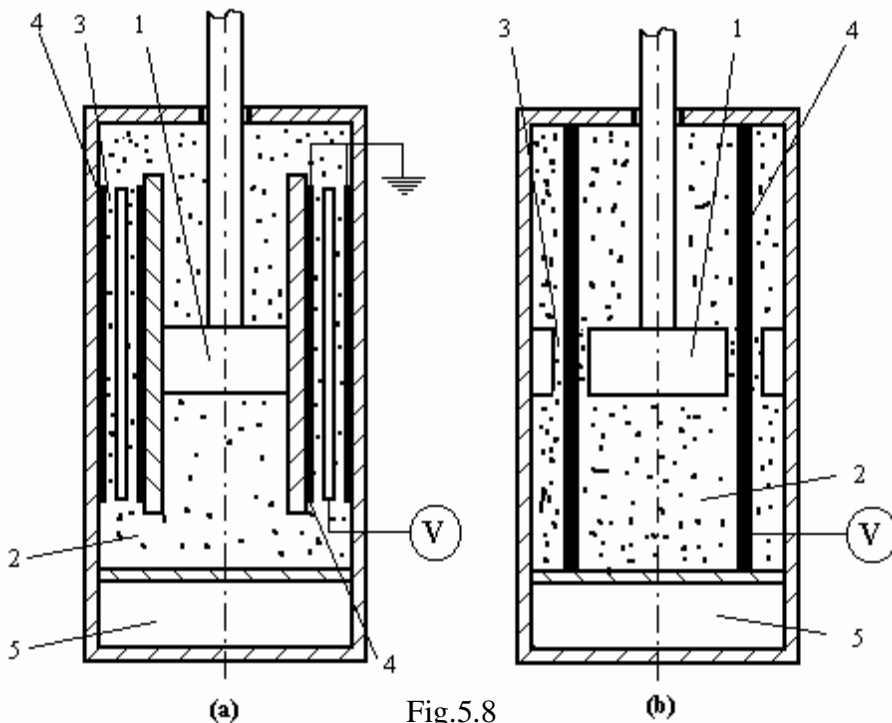
Fig.5.7

Ilustrare schematică a configurației unui amortizor ER controlabil, cu cilindri concențrici și canalele de trecere legate în paralel: 1-electrozi legați la pământ, 2-electrozi legați la sursa de înaltă tensiune, 3-învelișul amortizorului, 4-piston [367]

Se observă că electrozii sunt legați în mod alternativ, fie la pământ (1) fie la sursa de înaltă tensiune (2). Învelișul amortizorului (3) reprezintă

electrodul exterior, legat la pământ. Atunci când sunt alimentați, electrozii formează un set de condensatori paraleli. Canalele de trecere a fluidului printre electrozi pot fi conectate și altfel, decât în paralel. Legarea în paralel asigură cel mai mare interval de forțe controlabile. Performanțele amortizorului depind de: mărimea spațiului dintre electrozi; grosimea electrozilor; razele pistonului, arborelui și învelișului și lungimea amortizorului. Această configurație de amortizor asigură o compactitate mai mare, în raport cu amortizoarele clasice [367].

În mod curent, amortizoarele ER controlabile clasice, ilustrate în Fig.5.8, au fost dezvoltate cu configurații cu electrod fix sau alunecător.



Modele de amortizoare ER controlabile, clasice: (a) cu electrod fix; (b) cu electrod alunecător: 1-piston, 2-fluid ER, 3-canal de descărcare, 4-electrod, 5-acumulator de presiune [362]

La amortizorul cu electrozi fiși, din Fig.5.8(a), forța de amortizare a pistonului (1) este controlată prin pierderea de presiune din canalele de descărcare (3) prin care este forțat să treacă fluidul ER (2). Electrozii (4) sunt plăci fixe.

La amortizorul cu electrozi alunecători, ilustrat în Fig.5.8(b), forța de amortizare este controlată prin modificarea rezistenței la frecare a fluidului

ER, la trecerea prin canalele de descărcare. În acest caz, pistonul (1) joacă rol de electrod alunecător.

Cele mai multe aplicații ale amortizoarelor ER controlabile se regăsesc în aeronautică, ca de exemplu trenurile de aterizare ale avioanelor sau lonjeroanele elicopterelor (unde sarcinile dinamice ating valori de 2 kN, la frecvențe de până la 150 Hz). Alte cazuri în care este necesară utilizarea amortizoarelor controlabile, din cauza nivelului foarte ridicat al vibrațiilor, sunt *autovehiculele grele* (unde s-au fabricat amortizoare tip bară de torsiune, capabile să controleze cupluri de forță de până la 1 kN·m, la frecvențe de 2 Hz) sau *mașinile de spălat automate, cu centrifugă*.

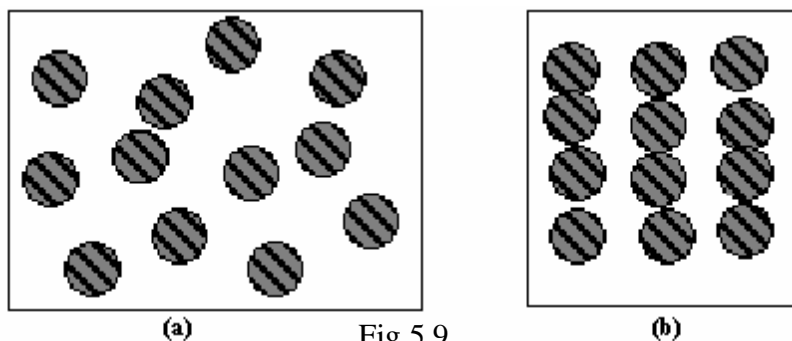
Structurile adaptive se obțin prin încorporarea amortizoarelor ER în zonele concentratoare de eforturi. Rolul materialelor ER este de a controla și modifica frecarea din lagărele amortizoarelor, reglând complianța construcțiilor mari (blocuri, poduri, etc.) din zonele cu activitate seismică ridicată [362].

5.2 Materialele magnetoreologice

Materialele magnetoreologice (MR) sunt suspensii stabile de particule feromagnetice ultrafine, cu dimensiuni de ordinul a 0,05-10 μm , într-un mediu fluid purtător, izolator.

5.2.1 Caracterizarea generală a materialelor MR

La aplicarea unui câmp magnetic, materialele MR au capacitatea de a-și modifica vâscozitatea cu până la șase ordine de mărime, datorită formării lanțurilor de particule aliniate. Fenomenul este ilustrat în **Fig.5.9**.



Ilustrare schematică a comportamentului reversibil al particulelor din cadrul materialelor MR: (a) dispunere dezordonată, în absența câmpului magnetic extern; (b) aliniere după o direcție unică, la aplicarea câmpului [368]

Formarea lanțurilor „de perle”, cum mai sunt numite șirurile de particule MR aliniate din Fig.5.9(b), este însoțită de modificarea proprietăților reologice (elasticitate, plasticitate, vâscozitate), magnetice, electrice, termice, acustice, etc. însă principalul efect este creșterea vâscozității aparente. La îndepărtarea câmpului magnetic, particulele revin la starea dezordonată din Fig.5.9(a) [368].

În structura unui material MR se regăsesc 3 componente majore: particulele feromagnetice, fluidul purtător și stabilizatorul.

1. Particulele feromagnetice dispersate au formă sferică și ocupă cca. 20-50 % din volumul materialului MR. În mod curent, se utilizează pulbere din material magnetic moale (remagnetizabil) cum ar fi carbonil de fier (FeCO).

Un exemplu de astfel de pulbere este S-3700, obținută de societatea ISP, prin descompunerea pentacarbonilului de fier, $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Compoziția chimică a particulelor acestei mărci este: Fe-max 1 % C-max 0,7 % O –max 1 % N.

2. Fluidul purtător servește ca mediu continuu de izolare și trebuie să aibă o vâscozitate de 0,01-1 Pa·s la 40°C. Fluidele purtătoare utilizate în mod curent sunt: apa, glicolul, kerosenul și uleiul sintetic sau mineral (siliconic).

3. Stabilizatorul are rolul de a păstra particulele suspendate în fluid, împiedicându-le să se strângă împreună sau să se depună gravitațional. Stabilizarea se face în mod diferit, în funcție de concentrația particulelor:

a) *la concentrații mici*, în jur de 10 %, stabilizarea constă din formarea unui gel care favorizează dispersia și lubrifierea, modifică vâscozitatea și inhibă uzura. Un exemplu de astfel de stabilizator este silica-gelul, format din particule ultrafine și poroase de silice, care au capacitatea de-a absorbi mari cantități de lichid;

b) *la concentrații mari*, de până la 50 %, stabilizarea se face cu substanțe tensioactive, neutre sau ionice care aderă pe suprafața particulelor, favorizând dispunerea lor în structuri fin dispersate, ramificate spațial.

Materialele ER se obțin prin măcinarea în mori cu bile, unde se introduc toate componentele materialului, inclusiv fluidul purtător și se produce fărâmițarea și amestecarea lor sub efectul ciocnirilor bilelor, la turații de ordinul a 2000 rot./min.

Comportarea materialelor MR, în spațiul tensiune-deformație-viteză de forfecare, este asemănătoare celei prezentate în Fig.5.2, pentru materialele ER. În ceea ce privește influența intensității câmpului magnetic aplicat asupra variației tensiunii cu viteza de forfecare, se prezintă **Fig.5.10**.

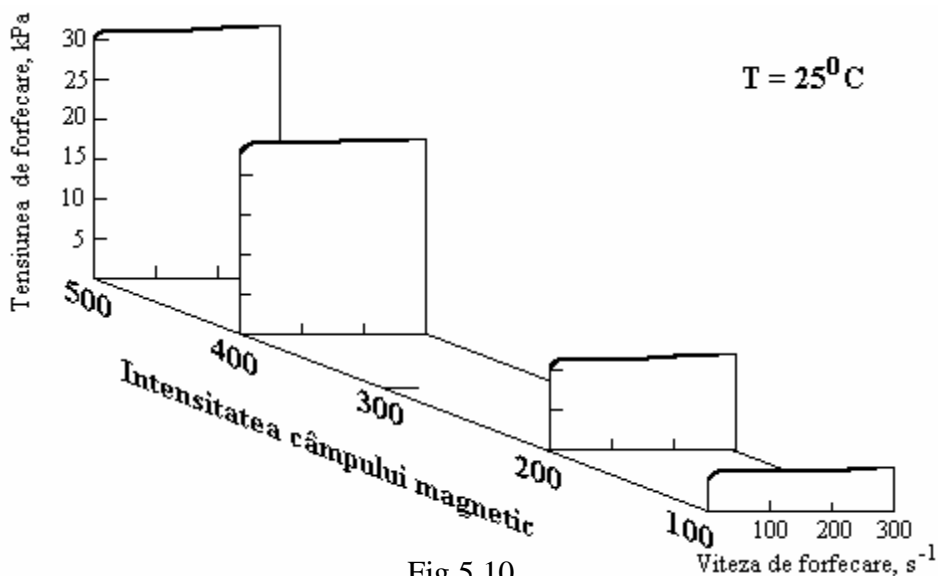


Fig.5.10

Influența intensității câmpului magnetic asupra variației tensiunii în funcție de viteza de forfecare, la un material MR [369]

Se observă că tensiunea de forfecare se stabilizează, odată cu creșterea vitezei de forfecare dar crește proporțional, în funcție de rădăcina pătrată a intensității câmpului magnetic aplicat [369].

Un material MR „bun” este caracterizat prin: (i) vâscozitate inițială scăzută; (ii) valori ridicate ale tensiunii de forfecare la anumite valori ale intensității câmpului magnetic; (iii) dependență neglijabilă de temperatură și (iv) înaltă stabilitate. După cum s-a mai menționat, cele mai bune proprietăți MR le are fierul pur. Superioritatea acestuia este ilustrată în Fig.5.11.

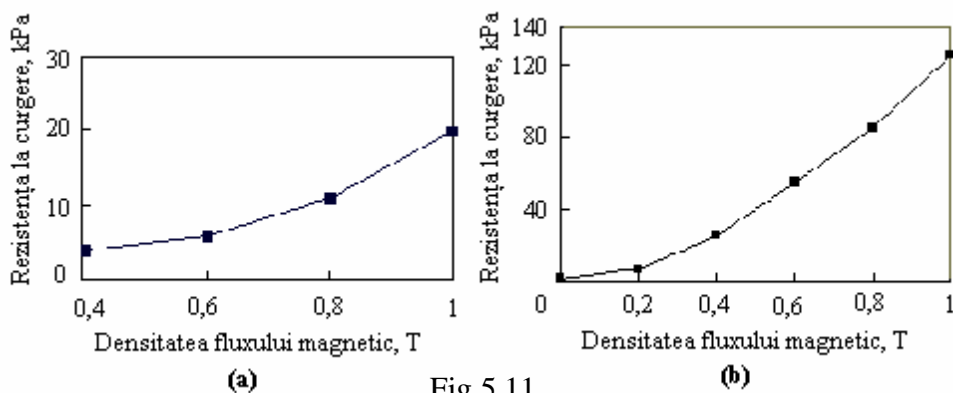


Fig.5.11

Influența materialului particulelor asupra proprietăților MR: (a) la oxidul de fier; (b) la o suspensie de 40 % fier pur [368]

Se observă că rezistența la curgere a suspensiei MR de fier pur, din Fig.5.11(a) este de cca. șase ori mai mare decât cea a suspensiei pe bază de oxid de fier din Fig.5.11(b).

Trebuie precizat că materialele MR au proprietăți superioare materialelor ER, din următoarele puncte de vedere:

- 1 – au rezistența la curgere mai ridicată, după cum se observă prin compararea Fig.5.4(b) cu Fig.5.11(b);
- 2 – au stabilitate mai mare la impuritățile și elementele de contaminare, care apar în mod uzual în timpul producerii și utilizării materialului;
- 3 – consumul energetic este mai redus (puterile necesare, mai mici de 50 W, putând fi asigurate, la tensiuni de 12-24 V și intensități de 1-2 A, chiar și de bateriile electrice).

Datorită atât superiorității lor față de materialele ER cât și proprietăților lor reologice ușor-controlabile, materialele MR sunt utilizate cu succes în aplicații, la controlul șocurilor și vibrațiilor.

5.2.2 Aplicațiile materialelor MR

Aplicațiile materialelor MR se regăsesc în cadrul aceluiași categorii generale, întâlnite și la materialele ER – dispozitivele controlabile și structurile adaptive.

Cele mai răspândite *dispozitive controlabile* cu materiale MR sunt amortizoarele. Câteva tipuri de amortizoare cu materiale MR sunt prezentate schematic în Fig.5.12.

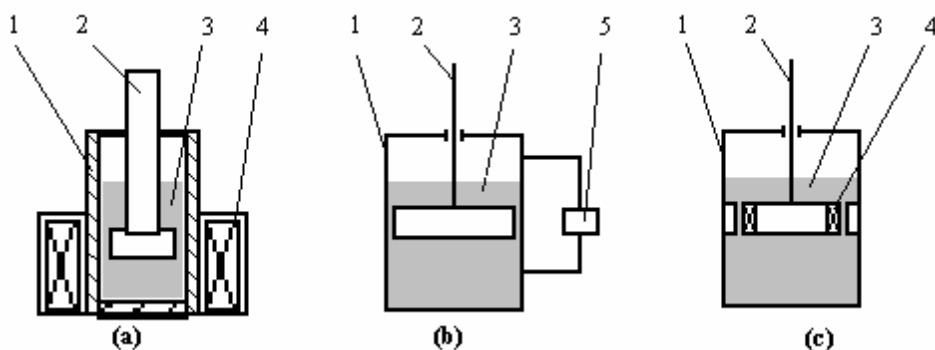


Fig.5.12

Tipuri de amortizoare controlabile cu materiale MR: (a) amortizor clasic; (b) amortizor cu supapă exterioară de reglare; (c) amortizor cu supapă de reglare încorporată: 1-cilindru, 2-piston, 3-fluid MR, 4-bobină electromagnetică, 5-supapă de reglare a debitului [368, 369]

Amortizorul MR clasic, din Fig.5.12(a), are dezavantajul că efectul electromagnetului (4) trebuie să acopere tot diametrul cilindrului, deci o regiune destul de mare, ceea ce necesită un câmp magnetic foarte puternic [368]. Variantele de amortizoare din Fig.5.12(b) și (c) folosesc o valvă de reglare a debitului care, din punct de vedere funcțional, este o rezistență hidraulică controlată. Viteza de trecere a fluidului MR (4) prin supapa (5) este reglată prin intermediul unui câmp magnetic perpendicular pe direcția fluxului. Supapa de control al debitului este un ansamblu de cilindri și inele coaxiale, la exteriorul cărora s-a înfășurat o bobină din sârmă de cupru. Solenoidul astfel format generează un câmp magnetic perpendicular pe axa supapei, care poate atinge, de exemplu, o intensitate de 300 kA/m, la un curent de 1,2 A și un număr de 1000 de spire.

Un exemplu de utilizare a dispozitivelor controlabile cu fluide MR sunt amortizoarele de la scaunele șoferilor de pe camioanele grele, frânele și ambreiajele controlabile, sistemele de frânare de la simulatoarele de conducere auto, etc.

Amortizoarele controlabile cu fluid MR sunt candidați foarte promițători pentru *sistemele de reglare a rigidității structurilor adaptive*, în special în cazurile cu risc ridicat de expunere la calamități naturale cum ar fi furtunile mari sau cutremurele. Un astfel de amortizor pentru protecție antiseismică, produs de firma Lord, este schițat în Fig.5.13.

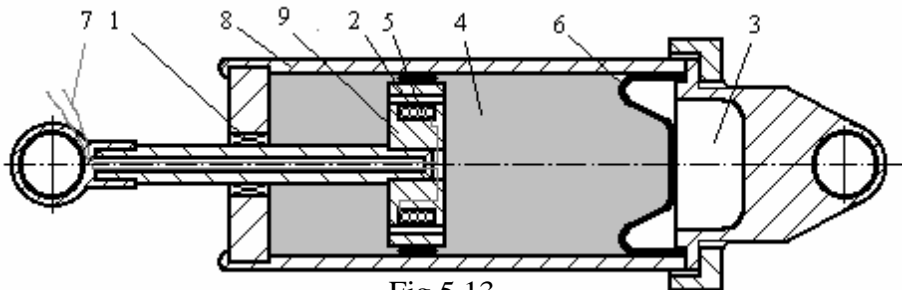


Fig.5.13

Schema unui amortizor controlabil cu material MR: 1-lagăr și etanșare, 2-orificiu inelar, 3-acumulator de presiune, 4-fluid MR, 5- bobină electromagnetică, 6- diafragmă elastică, 7-sârme de alimentare a electromagnetului, 8-cilindru, 9-piston [370]

Cursa amortizorului este de $\pm 2,5$ cm. Cilindrul principal (8) are un diametru de 3,8 cm și conține pistonul (9), acumulatorul de presiune (3) și fluidul MR (4). Câmpul magnetic este produs de bobina (5), plasată pe piston. Puterea absorbită la funcționarea amortizorului este mai mică de 10 W. Timpul de reacție al ansamblului a fost mai mic de 10 ms [370].

Utilizând astfel de amortizoare, firma Lord a dezvoltat structuri adaptive protejate la vibrații și șocuri, două exemple fiind oferite de Fig.5.14.

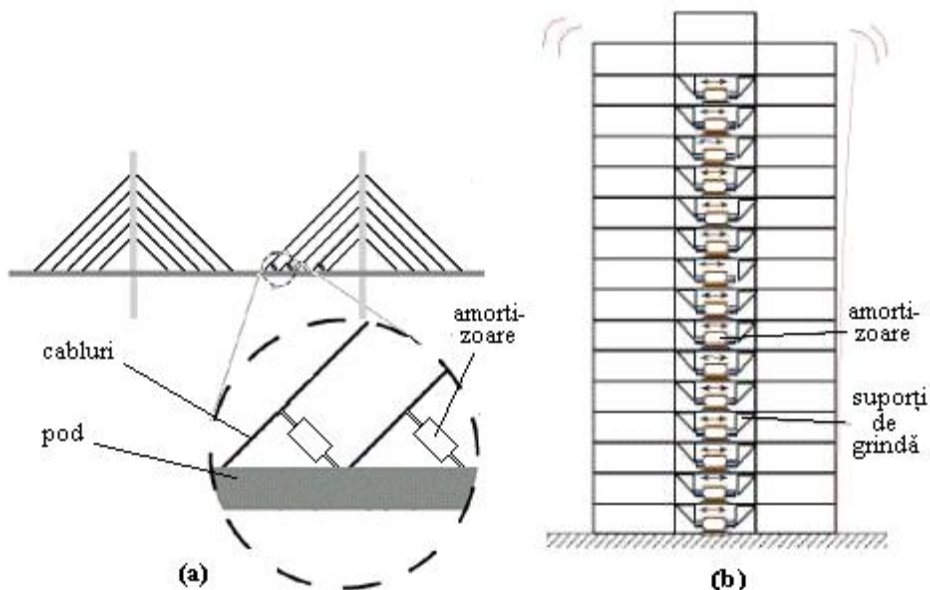


Fig.5.14

Ilustrarea modului de utilizare a amortizoarelor controlabile, cu material MR, la construcția structurilor adaptive: (a) la poduri fixate prin cabluri; (b) la blocuri cu multe etaje [370]

Acest sistem de protecție este ieftin, necesită o întreținere necostisitoare și consumă puțină energie electrică. În principiu, amortizoarele sunt astfel plasate încât disipă energia mecanică, de forfecare a diverselor segmente succesive ale structurii.

Dacă sunt corect amplasate și legate, amortizoarele asigură protecția podurilor fixate prin cabluri, Fig.5.14(a) și a blocurilor înalte, Fig.5.14(b), chiar și în cazul unor furtuni mari sau a unui cutremur puternic [371].

O aplicație aparte a fluidelor MR o reprezintă *finisarea de mare precizie*. Materialul de prelucrat este adus în contact cu fluidul MR exact în zona care trebuie îndepărtată. La aplicarea câmpului magnetic, fluidul MR – care până atunci se rotea odată cu piesa de prelucrat – își mărește brusc vâscozitatea, ceea ce duce la desprinderea unui strat superficial, numai în zona vizată. Dacă procesul este calibrat corect și condus prin calculator, se asigură o precizie de prelucrare tipică de 50 μm , pentru operațiile de superfinisare [372].

În cadrul materialelor inteligente, au mai fost incluse recent încă două categorii „senzoriale” – materialele optice și particulele de marcare – care ocupă însă fracțiuni neglijabile din piața mondială.

În comparație cu materialele cu memoria formei – care sunt considerate în mod unanim drept primele care au fost utilizate în *aplicații adaptive*, celelalte materiale inteligente pot fi considerate „în primele stadii ale copilăriei” [267]. Acest lucru a fost reflectat prin spațiul acordat fiecăreia dintre categoriile de materiale prezentate în lucrarea de față.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Roberts, C.A., *Intelligent material systems – The dawn of a new materials age*, **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, 4-July, 1993, ISSN 1045-389X, **4-12**
- [2] Ashby, M.F. – **Materials Selection in Mechanical Design**, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1995, ISBN 0-7506-2727-1, **232**
- [3] Yoshihito, A. – *Information processing using intelligent materials – Information-processing architectures for materials processors*, **J. Intell. Mater. Syst. and Struct.**, 5-May, 1994, **418-423**
- [4] Green, H.S. and Triffet, T. – *Modelling intelligent behavior*, **J. Intell. Mater. Syst. and Struct.**, 4-January, 1993, **35-42**
- [5] Matsuzaki, Y. – *Adaptive structures: new technical development for structural dynamics*, **Sixth International Conference on Adaptive Structures**, (Rogers, C.A., Tani, J. and Breitbach, E., editors), Technomic Publishing Company, Lancaster-Basel, ISSN 1-56676-427-0, 1996, **167-176**
- [6] Neumann, D. – *Adaptronik: the governmental german activities in the field of smart structures*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, Lancaster-Basel, 1996, **44-53**
- [7] Newham, R.E. and Rushau, G.R. – *Electromechanical properties of smart materials*, **J. Intell. Mater. Syst. and Struct.**, 4-July, 1993, **289-294**
- [8] Hwang, W.S., Park, H.C., and Hwang, W. – *Vibration control of laminated plate with piezoelectric sensor/actuator: finite element formulation and modal analysis*, **J. Intell. Mater. Syst. and Struct.**, 4-July, 1993, **317-329**
- [9] Hogg, T. and Huberman, B.A. – *Controlling smart matter*, **Smart Material Structures**, 7, 1998, **R1-R4**
- [10] XXX – *Matériaux fonctionnels. Les matériaux fonctionnels pour les équipements de défense*, **La Revue de Métallurgie – CIT/Science et Génie des Matériaux**, Septembre, 1999, **1175**
- [11] Kobayashi, M., Fudouzi, H., Egashira, M. and Shinya, N. – *Assemblage of particles for intelligent materials*, **Smart Mater. Struct.**, 7, 1998, **496-501**
- [12] Yang, M., Manabe, K. and Nishimura, H. – *Development of an intelligent tool system for flexible L-bending process of metal sheets*, **Smart Mater. Struct.**, 7, 1998, **530-536**
- [13] Poterașu, V.F. – **Structuri și sisteme inteligente adaptive. I. Materiale, dinamică, control**, Editura CERMI, Iași, 2000, ISBN 973-8000-49-7-1

- [14] Kumar, S., Bhalla, A.S. and Cross, L.E. – *Smart ferroelectrics for acoustic vibration control*, **J. Intell. Mater. Syst. and Struct.**, 5-September, 1994, **678-682**
- [15] Hastings, G.W. and Mahmud, F.A. – *Intelligent orthopaedic materials*, **J. Intell. Mater. Syst. and Struct.**, 4-October, 1993, **452-456**
- [16] Ogata, N. – *Temperature-adaptive polymers for drug release controls*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. *et al.*, eds.), Technomic, 1996, **54-60**
- [17] Lieberman, D.S., Schmerling, M.A. and Karz, R.W. – *Ferroelastic "memory" and mechanical properties in gold-cadmium*, **Shape Memory Effects in Alloys**, (Perkins, J., editor), Plenum Press, New York-London, 1975, ISBN 0-306-30891-6, **203-244**
- [18] Wayman, C.M. – *Deformation, mechanisms and other characteristics of shape memory alloys*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **1-27**
- [19] Shahinpoor, M., Bar-Cohen, V., Simpson, J.O. and Smith, J. – *Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles-A review*, **Smart Mater. Struct.**, 7, 1998, ISSN 0-964-1726, **R15-R30**
- [20] Patoor, E. et Berveiller, M. (coordonnateurs) – **Technologie des alliages à mémoire de forme. Comportement mécanique et mise en oeuvre**, Hermès, Paris, 1994, ISBN 2-86601-426-X, **228**
- [21] Frémond, M. and Miyazaki, S. – **Shape Memory Alloys. CISM Courses and Lectures**, Springer, Wien-New York, 1996, ISBN 3-211-82804-4
- [22] Wayman, C.M. and Duerig, T.W. – *An introduction to martensite and shape memory*, **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**, (Duerig, T.W., Melton, K.N., Stöckel, D. and Wayman, C.M., editors), Butterworth-Heinemann, London-Boston-Singapore-Sydney-Toronto-Wellington, 1990, ISBN 0-750-61009-3, **3-20**
- [23] Sato, A., Chishima, E., Yamaji, Y. and Mori, T. – *Orientation and composition dependencies of shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys*, **Acta Metallurgica**, 32, 1984, ISSN 0001-6160, **539-547**
- [24] Kajiwara, S. and Kikuchi, T. – *Shape memory effect and related transformation behavior in Fe-Ni-C alloys*, **Acta metall.**, 38, 1990, **847-855**
- [25] Melton, K.N. – *Ni-Ti based shape memory alloys*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **21-35**
- [26] Patoor, E., Eberhardt, A. et Berveiller, M. – *Comportement pseudoélastique et effet de mémoire de forme double sens. Application à la*

- torsion du barreau cylindrique, Traitement thermique*, **234**, 1990, ISSN 0041-0950, **43-48**
- [27] Van Humbeeck, J. – *Les alliages à mémoire de forme: le phénomène, les matériaux et les applications*, **Trait.therm.,234**, 1990, **20**
- [28] Hornbogen, E. – *Alloys with shape memory-New materials for the technology of the future?*, **Progress in Shape Memory Alloys**, (Eucken, S., editor), DGM Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, ISBN 3-88355-178-3, **3-22**
- [29] Călugaru, 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, ISBN 973-9150-50-0.
- [30] Bujoreanu, L.G., Dia, V. și Mărginean S. – **Tehnologie și utilaje de obținere a unor aliaje cu memoria formei. Vol.I**, Editura Științifică “Fundatia Metalurgia Română”, București, 1998, ISBN 973-98314-2-7
- [31] Schumann, H. – **Metalurgie fizică** (traducere din limba germană), Editura Tehnică, București, 1962
- [32] Henderson, J.G. and Bates, J.M. – **Metallurgical Dictionary**, Reinhold Publishing Corporation, S.U.A., 1953
- [33] Gâdea, Suzana și Petrescu, Maria, - “7. *Transformarea martensitică și bainitică*” în **Metalurgie fizică și studiul metalelor, Vol. III**, Editura didactică și pedagogică, București, 1983, **254-303**
- [34] Hătărăscu, O., Iordănescu, P., Rozolino, P. și Tripșa, I. – **Mică enciclopedie de metalurgie**, Editura științifică și enciclopedică, București, 1980
- [35] Colan, H., Tudoran, P., Ailincăi, G., Marcu, M. și Drugescu, Elena – “6.3.3. *Tansformarea fără difuzie a austenitei (transformarea martensitică)*” în **Studiul metalelor**, Editura didactică și pedagogică, București, 1983, **201-206**
- [36] Geru, N. – **Metalurgie fizică**, Editura didactică și pedagogică, București 1981
- [37] Hopulele, I., Alexandru, I. și Găluscă, D.G. – **Tratamente termice și termochimice**, Institutul Politehnic Iași, 1983
- [38] Reed-Hill, R.E. – “16. *Deformation twinning and martensite reactions*”, in **Physical Metallurgy Principles**, Brooks/Cole Engineering Division, Monterey, California, S.U.A., 1973, **611-660**
- [39] Sinha, A.K. – “6. *Martensite*”, **Ferrous Physical Metallurgy**, Butterworth, Boston, 1989, ISBN 0-409-90139-3, **227-279**
- [40] Crocker, A.G. – *Twinned martensite*, **Acta metall.**, **10**, 1962, **113-122**

- [41] James, R.D. and Hane, K.F. – *Martensitic transformations and shape memory materials*, **Acta Materialia**, **48**, 2000, ISSN 1359-6454, **197-222**
- [42] Keating, D.T. and Golard, A.N. – *Atomic displacement in iron martensite*, **Acta metall.**, **15**, 1967, **1805-1814**
- [43] Dunne, D.P. and Bowles, J.S. – *Measurements of the shape strain for (225) and (259) martensitic transformations*, **Acta metall.**, **17**, 1969, **201-212**
- [44] Hume-Rothery, W. – *Atomic diameters, atomic volumes and solid solubility reactions in alloys*, **Acta metall.**, **14**, 1966, **17-20**
- [45] Vatanoy, S. and Heheman, R.F. – *Martensitic transformations in β phase alloys*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **115-145**
- [46] Bujoreanu, L.G. și Stanciu, S. – **Materiale cu memoria formei. Metode practice de analiză**, Editura CERMI, Iași, 1998, ISBN 973-9378-28-5
- [47] Bujoreanu, L.G., Craus, M.L., Stanciu, S. și Dia, V. – *Studiul unui AMF experimental de tip Cu-Zn-Al. Analiza metalografică și difractometrică a efectelor produse de tratamentul termic primar (I)*, **Metalurgia**, **48**, 1996, ISSN 0461-9579, nr. 8-9, **84-91**
- [48] Otsuka, K., Skamoto, H. and Shimizu, K. – *Successive stress-induced martensitic transformations and associated transformation pseudoelasticity*, **Acta metall.**, **27**, 1979, **585-601**
- [49] Otsuka, K., Ohba, T., Tokonami, M. and Wayman, C.M. – *New description of long period stacking order structures of β -phase alloys*, **Scripta metallurgica et materialia**, **29**, 1993, **1359-1364**
- [50] Călugaru, G., Solomon, V., Andrei, E. și Hopulele, Ioana – **Aliaje cu memoria formei din pulberi metalice**, Editura Tehnică, Chișinău, 1998, ISBN 9975-910-36-X
- [51] Cunningham, B. and Ashbee, K.H.G. – *Marmem engines*, **Acta metall.**, **25**, 1977, **1315-1321**
- [52] Smithells, C.J. (editor) – **Metals Reference Book**, 5th edition, Butterworth, London and Boston, 1978
- [53] Bhattacharya, K., James, R.D. and Swart, P.J. – *Relaxation in shape-memory alloys-Part I. Mechanical model*, **Acta mater.**, **45**, 1997, **4547-4560**
- [54] Mukherjee, K. Chandrasekaran, M. and Milillo, F. – *Premartensitic-martensite transitions related to shape memory effect*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **177-201**

- [55] Ling, H.C. and Owen, W.S. – *A model of the thermoelastic growth of martensite*, **Acta metall.**, **29**, 1981, **1721-1736**
- [56] Tong, H.C. and Wayman, C.M. – *Thermodynamics of the thermoelastic martensitic transformations*, **Acta metall.**, **23**, 1975, **209-215**
- [57] Foos, M., Frantz, C. and Gantois, M. – *Shape memory effect and elasticity associated with the martensitic transformations in the stoichiometric Fe₃Pt alloy*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **407-418**
- [58] Saburi, T., Wayman, C.M., Takata, K. and Nenno, S. – *The shape memory mechanism in 18R martensitic alloys*, **Acta metall.**, **28**, 1980, **15-23**
- [59] Zhu, Wei-Juang, Chen, Wei-Ye, and Hsu, T.Y.(Xu Zuyao) – *Group theory and crystallography of the martensitic transformation in a Cu-26.71Zn-4.15Al shape memory alloy*, **Acta metall.**, **33**, 1985, **2075-2082**
- [60] Morris, D.P. and Morris, J.G. – *A crystallographic and magnetic study of Au-Mn alloys in the equiatomic region*, **Acta metall.**, **26**, 1978, **547-555**
- [61] Finbow, D. and Gaunt, P. – *Martensitic transformations in Au-Mn alloys near the equiatomic composition*, **Acta metall.**, **17**, 1969, **41-48**
- [62] Nakanishi, N. – *Lattice softening and the origin of SME*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **147-175**
- [63] Kittl, J.E., Serebrinsky, H. and Gomez. M.P. – *Kinetics of $\zeta \rightarrow \beta'$ transformation in the AgCd system*, **Acta metall.**, **15**, 1967, **1703-1714**
- [64] Mendelson, S. – *Mechanisms for the martensite formation and the shape memory effect*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **487-502**
- [65] Saburi, T. and Wayman, C.M., – *The shape memory mechanism and related phenomena in Ag-45at.%Cd*, **Acta metall.**, **28**, 1980, **1-14**
- [66] Wu, M.H., Mudde, B.C. and Wayman, C.M. – *Analytical electron microscopy studies of the $\beta_2 \rightarrow \alpha_2'$ (“bainite”) transformations in an Ag-45 at.%Cd alloy*, **Acta metall.**, **36**, 1988, **2095-2106**
- [67] Matsumoto, O., Miyazaki, S., Otsuka, K. and Tamura, H. – *Crystallography of martensitic transformation in Ti-Ni single crystals*, **Acta metall.**, **35**, 1987, **2137-2144**
- [68] Miyazaki, S. and Wayman, C.M. – *The R-phase transition and associated shape memory mechanism in Ti-Ni single crystals*, **Acta metall.**, **36**, 1988, **181-192**
- [69] Otsuka, K. – *Introduction to R-phase transition*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **36-45**

- [70] Lin, H.C. and Wu, S.K. – *The tensile behavior of a cold-rolled and reverse transformed equiatomic TiNi alloy*, **Acta metallurgica et materialia**, **42**, 1994, **1623-1630**
- [71] Miyazaki, S., Igo, Y. and Otsuka, K. – *Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni alloys*, **Acta metall.**, **34**, 1986, **2045-2051**
- [72] Stachowiak, G.B. and McCormick, P.G. – *Shape memory behavior associated with the R and martensitic transformations in a NiTi alloy*, **Acta metall.**, **36**, 1988, **291-297**
- [73] Miyazaki, S. – *Thermal and stress cycling effects and fatigue properties of Ni-Ti alloys*, in **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **394-413**
- [74] Moine, P., Michal, G.M. and Sinclair, R. – *A morphological study of “premartensitic” effects in TiNi*, **Acta metall.**, **30**, 1982, **109-123**
- [75] Yinong Liu, Galvin, S.P. – *Criteria for pseudoelasticity in near-equiatomic NiTi shape memory alloys*, **Acta mater.**, **45**, 1997, **4431-4439**
- [76] Wang, F.E., DeSavage, B.F., Buehler, W.F. and Hosler, W.R. – *The irreversible critical range in the TiNi transition*, **Journal of Applied physics**, **39**, 1968, **2166-2175**
- [77] Wu, S.K., Khachaturian, A.G. and Wayman, C.M. – *Superstructure of interstitial ordering of oxygen in TiNi alloys*, **Acta metall.**, **36**, 1988, **2065-2070**
- [78] Wu, S.K. and Wayman, C.M. – *Interstitial ordering of hydrogen and oxygen in TiNi alloys*, **Acta metall.**, **36**, 1988, **1005-1013**
- [79] Michal, G.M., Moine, P. and Sinclair, R. – *Characterization of the lattice displacement waves in premartensitic TiNi*, **Acta metall.**, **30**, 1982, **125-138**
- [80] Kudoh, Y., Tokonami, M., Miyazaki, S. and Otsuka, K. – *Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.% Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method*, **Acta metall.**, **33**, 1985, **2049-2056**
- [81] Golestaneh, A.A. and Carpenter, J.M. – *Study of martensitic transformation in shape-memory Nitinol alloy by time-of-flight neutron diffraction techniques*, **Acta metall.**, **38**, 1990, **1291-1305**
- [82] Moberley, W.J. and Melton, K.N. – *Ni-Ti-Cu shape memory alloys*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **46-57**
- [83] Lindquist, P.G. and Wayman, C.M. – *Shape memory transformation and transformation behavior of martensitic Ti-Pd-Ni and Ti-Pt-Ni alloys*,

- Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **58-68**
- [84] Otsuka, K., Oda, K., Ueno, Y., Piao, M., Ueki, T. and Horikawa, H. – *The shape memory effect in a Ti₅₀Pd₅₀ alloy*, **Scripta metall. mater.**, **29**, 1993, **1355-1358**
- [85] Easton, D.S. and Koch, C.C. – *Tensile properties of superconducting composite conductors and Nb-Ti alloys at 4.2⁰K*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **431-444**
- [86] Duerig, T.W., Albrecht, J., Richter, D. and Fisher, P. – *Formation and reversion of stress-induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al*, **Acta metall.**, **30**, 1982, **2161-2172**
- [87] Wu, M.H. – *Cu-based shape memory alloys*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **69-88**
- [88] Guenin, G. – *Mémoire de forme et alliages cuivreux*, **Trait. therm.**, **234**, 1990, **21-26**
- [89] 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, Pergamon Press, New York, 1958, **327-331**
- [90] Swann, P.R. and Warlimont, H. – *The electron metallography of copper-aluminium martensite*, **Acta metall.**, **11**, 1963, **511-527**
- [91] Trieb, L. and Veith, G. – *Kinetics of short range order in α -CuAl alloys*, **Acta metall.**, **26**, 1978, **185-196**
- [92] Lefeber, I. and Delaey, L. – *The long period superlattice phases in tempered copper-aluminium martensite*, **Acta metall.**, **20**, 1972, **797-802**
- [93] Otsuka, K., Wayman, C.M., Nakai, K., Sakamoto, H. and Shimizu, K. – *Superelasticity effects and stress-induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni alloys*, **Acta metall.**, **24**, 1976, **207-226**
- [94] 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, **2065-2073**
- [95] Ichinose, S., Funatsu, Y. and Otsuka, K. – *Type II deformation twinning in γ'_1 martensite in a Cu-Al-Ni alloy*, **Acta metall.**, **33**, 1985, **1613-1620**
- [96] Xu, H.M., Tan, S., Roy, S.N., Kim, K.H. and Müller, I. – *The thermomechanical behaviour of Cu-Al-Ni single crystals with shape memory*, **Advanced Materials and Processes**, (Exner, H. and Schumacher, V., eds.), Informationsgesellschaft Verlag, 1990, **1357-1362**

- [97] Kato, H., Dutkiewicz, J. and Miura, S. – *Superelasticity and shape memory effect in Cu-23 at.%Mn alloy single crystals*, **Acta metall.mater.**, **42**, 1994, **1359-1365**
- [98] Sugimoto, K., Kamei, K. and Nakaniwa, M. – *Cu-Al-Ni-Mn: a new shape memory alloy for high temperature applications*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **89-95**
- [99] Morris, M.A. and Lipe, T. – *Microstructural influence of Mn additions on thermoelastic and pseudoelastic properties of Cu-Al-Ni alloys*, **Acta metall.mater.**, **42**, 1994, **1583-1594**
- [100] 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 alloy*, **Acta metall.mater.**, **40**, 1992, **495-499**
- [101] Eucken, S., Kobus, E. and Hornbogen, E. – *Tensile and shape memory behaviour of a high temperature Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloy*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **47-62**
- [102] Kennon, N.F. and Dunne, D.P. – *Shape strains associated with thermally-induced and stress-induced martensite in a Cu-Al-Ni shape memory alloy*, **Acta metall.**, **30**, 1982, **429-435**
- [103] Kajiwara, S. and Kikuchi, T. – *Dislocations structures produced by reverse martensitic transformations in Cu-Zn alloys*, **Acta metall.**, **30**, 1982, **589-598**
- [104] Schroeder, T.A. and Wayman, C.M. – *Martensite-to-martensite transformations in Cu-Zn alloys*, **Acta metall.**, **26**, 1978, **1745-1757**
- [105] Lovey, F.C. and Torra, V. – *Shape memory in Cu-based alloys: phenomenological behavior at the mesoscale level and interaction of martensite transformation with structural defects in Cu-Zn-Al*, **Progress in Materials Science**, **44**, 1999, **189-289**
- [106] Morton, A.J. – *The γ -phase regions of the Cu-Zn, Ni-Zn and Pd-Zn binary systems*, **Acta metall.**, **27**, 1979, **863-867**
- [107] Chakravorty, S. and Wayman, C.M. – *Electron microscopy of internally faulted Cu-Zn-Al martensite*, **Acta metall.**, **25**, 1977, **989-1000**
- [108] Stobbs, W.M. and Wood, J.V. - *A rapidly solidified marmem alloy*, **Acta metall.**, **27**, 1979, **575-584**
- [109] Pelegrina, J.L., Chandrasekaran, M. and Andrade, M.S. – *On the structural implications of some weak reflections in [100] zone electron diffraction patterns from b_1' Cu-Zn-Al martensite*, **Acta metall.**, **36**, 1988, **1111-1115**

- [110] Adachi, K., Perkins, J. and Wayman, C.M. – *The crystallography and boundary structure of interplate-group combinations of 18R martensite variants in Cu-Zn-Al shape memory alloys*, **Acta metall.**, **36**, 1988, **1343-1364**
- [111] Delaey, L. and Warlimont, H. – *Crystallography and thermodynamics of SME-martensites*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **89-114**
- [112] Rios-Jara, D. and Guenin, G. – *On the characterization and origin of the dislocations associated with the two way memory effect in Cu-Zn-Al thermoelastic alloys – I. Quantitative analysis of the dislocations*, **Acta metall.**, **35**, 1987, **109-119**
- [113] Rios-Jara, D. and Guenin, G. – *On the characterization and origin of the dislocations associated with the two way memory effect in Cu-Zn-Al thermoelastic alloys – II. The model of the formation of dislocations*, **Acta metall.**, **35**, 1987, **121-126**
- [114] Adachi, K., Perkins, J. and Wayman, C.M. – *Type II twins in self-accommodating martensite plate variants in a Cu-Zn-Al shape memory alloy*, **Acta metall.**, **34**, 1986, **2471-2485**
- [115] Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., Dima, A., Moldoveanu, V. și Craus, L. – *Studiul efectelor tratamentelor termice la un aliaj experimental Cu-Zn-Al cu memoria formei: II – Variația structurii fazice*, **Cercetări metalurgice și de noi materiale**, ISSN 1221-5503, **VII**, 1999, **nr. 2**, **45-60**
- [116] Bujoreanu, L.G., Dia, V., Drăgulănescu, Elena și Roșescu, G. – **Tehnologie și utilaje de obținere a unor aliaje cu memoria formei. Vol.II**, Editura Științifică “Fundatia Metalurgia Română”, București, 1999, ISBN 973-98314-8-6
- [117] 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**, **99-107**
- [118] Velten, B. – *Methods for characterization of transformation- and shape memory properties*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **23-46**
- [119] Amengual, A., Garcias, F., Marco, F. Segui, C. and Torra, V. – *Acoustic emission of the interface motion in the martensitic transformation of Cu-Zn-Al shape memory alloy*, **Acta metall.**, **36**, 1988, **2329-2334**
- [120] Ortin, J. and Planes, A. – *Overview No. 68. Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations*, **Acta metall.**, **36**, 1988, **1873-1889**

- [121] Scarsbrook, K. and Stobbs, W.M. – *The martensitic transformation behaviour and stabilization of rapidly quenched Cu-Zn-Al ribbons*, **Acta metall.**, **37**, 1987, **47-56**
- [122] Bujoreanu, L.G., Craus, M.L., 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, ISSN 0925-8388, **190-193**
- [123] Bujoreanu, L.G., Craus, M.L., Stanciu, S. and Dia, V. – *Thermally and stress induced changes in three phase structure of Cu-Zn-Al-Fe shape memory alloy*, **Materials Science and Technology**, **16**, 2000, ISSN 0267-0826, **June**, **612-616**
- [124] Xu, H. and Müller, I. – *Three different ways to influence the hysteresis in shape memory alloys*, **Adv.Mater.Proc.**, (Exner, H. and Schumacher, V., eds.), Informationsgesellschaft Verlag, 1990, **1363-1368**
- [125] Stoiber, J., Gotthardt, R. and Van Humbeeck, J. – *Interface reactions during martensitic transformation in Cu-Zn-Al shape memory alloys*, **Adv.Mater.Proc.**, (Exner, H. and Schumacher, V., eds.), Informationsgesellschaft Verlag, 1990, **1369-1374**
- [126] Wield, D.W. and Gillan, E. – *Deformation behaviour of Cu-Zn-Si alloys close to their martensitic transformation temperature*, **Acta metall.**, **25**, 1977, **725-733**
- [127] Proft, J.L. and Duerig, T.W. – *The mechanical aspects of constraint recovery*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **115-129**
- [128] Bujoreanu, L.G., Stanciu, S. și Dia, V – *Efectul vitezei de deformare asupra pseudoelasticității de transformare la aliajele cu memoria formei*, **Metalurgia**, **46**, 1994, **Nr. 10**, **38-46**
- [129] Rodriguez, C. and Brown, L.C. – *The mechanical properties of SME alloys*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **29-58**
- [130] Miura, S., Morita, Y. and Nakanishi, N. – *Superelasticity and shape memory effect in Cu-Sn alloys*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **389-405**
- [131] Pons, J., Chernenko, V.A., Santamarta, R. and Cesari, E. – *Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloy*, **Acta mater.**, **48**, 2000, **3027-3038**
- [132] Meyerhoff, R.W. and Smith, J.F. – *The thallium-indium phase diagram as a function of composition, temperature and pressure*, **Acta metall.**, **11**, 1963, **529-536**

- [133] Donovan, D.W., Barsch, G.R., Parigborn, R.N. and Finlayson, T.R. – *X-ray of the martensite transformation in an indium-thallium alloy*, **Acta metall.**, **42**, 1994, **1985-1996**
- [134] Christian, J.W. and Laughlin, D.E. – *Overview no. 67. Deformation twinning of superlattice structures derived from disordered b.c.c or f.c.c solid solutions*, **Acta metall.**, **36**, 1988, **1617-1642**
- [135] Kraus, G. jr. – *Structure of austenite produced by reverse transformation*, **Acta metall.**, **11**, 1963, **499-509**
- [136] Alexandru, I. – **Contribuții privind influența tratamentului termic sub zero grade asupra oțelurilor înalt aliate și proprietăților lor de așchiere**, Teză de doctorat, Institutul Politehnic Iași, 1980
- [137] Girzhon, V.V. and Danilčenko, V.E. – *Decomposition of phase-hardened martensite in Fe-Ni-C alloy*, **Scripta metall.mater.**, **32**, 1995, **No.1, 83-86**
- [138] Jost, N. – *Shape memory effects in Fe-Ni-Co alloys*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **173-190**
- [139] Kokorin, V.V., Gunko, L.P. and Shevchenko, O.M. – *Martensitic transformation in ausaged Fe/Co based alloys*, **Scripta metall.mater.**, **28**, 1993, **35-40**
- [140] Brook, G.B., Iles, R.F. and Brooks, P.L. – *The relationship between stacking fault energy and shape memory in primary solid solutions*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **477-486**
- [141] Koval. Yu.N. and Monastirsky, G.E. – *Reversible martensite transformation and shape memory effect in Fe-Ni-Nb alloys*, **Scripta metall.mater.**, **28**, 1993, **41-46**
- [142] Chang, S.N. and Meyers, M.A. – *Martensite transformation induced by a tensile stress pulse in Fe-22,5 wt. % Ni –4 wt. % Mn alloy*, **Acta metall.**, **36**, 1988, **1085-1098**
- [143] Pandey, D. and Lele, S. – *On the study of the f.c.c – h.c.p. martensitic transformation using a diffraction approach – I. f.c.c.→h.c.p. transformation*, **Acta metall.**, **34**, 1986, **405-413**
- [144] Dubois, B. – *Aciers à mémoire de forme. Espoir ou réalité?*, **Trait.therm.**, **234**, 1990, **27-34**
- [145] Sade, M., Halter, K. and Hornbogen, E. – *Transformation behaviour and one-way shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **191-199**

- [146] Sato, A., Chishima, E., Soma, K. and Mori, T. – *Shape memory effect in $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals*, **Acta metall.**, **30**, 1982, **1177-1183**
- [147] Pandey, D. and Lele, S. – *On the study of the f.c.c – h.c.p. martensitic transformation using a diffraction approach – II. h.c.p. \rightarrow f.c.c. transformation*, **Acta metall.**, **34**, 1986, **415-424**
- [148] Tsuzaki, K., Natsume, Y., Tomota, Y. and Maki, T. – *Effect of solution hardening on the shape memory effect of Fe-Mn based alloys*, **Scripta metall.mater.**, **33**, 1995, **No.7, 1087-1092**
- [149] Sato, A., Soma, K. and Mori, T. – *Hardening due to pre-existing ϵ -martensite in an Fe-30Mn-1Si alloy single crystal*, **Acta metall.**, **30**, 1982, **1901-1907**
- [150] Liu, H.C. and Liu, K.M. – *An investigation of martensite transformation in an Fe-30Mn-6Si shape memory alloy*, **Scripta metall.mater.**, **34**, 1996, **No.3, 343-347**
- [151] Sade, M., Halter, K. and Hornbogen, E. – *The effect of thermal cycling on the transformation behaviour of Fe-Mn-Si shape memory alloys*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **201-212**
- [152] Donner, Petra, Sade, M. and Hornbogen, E. – *Shape memory effect in meltspun Fe-Mn-Si shape memory alloys*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **289-297**
- [153] Fujita, H. and Ueda, S. – *Stacking faults and f.c.c (γ) \rightarrow h.c.p. (ϵ) transformation in 18/8-type stainless steel*, **Acta metall.**, **20**, 1972, **759-767**
- [154] Rong, L.J., Ping, D.H., Li, Y.Y. and Shi, C.X. – *Improvement of shape memory effect in Fe-Mn-Si alloy by Cr and Ni addition*, **Scripta metall.mater.**, **32**, 1995, **No.12, 1905-1909**
- [155] Rong, L.J., Li, Y.Y. and Shi, C.X. – *Improvement of shape memory effect in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloy*, **Scripta metall.mater.**, **34**, 1996, **No.6, 993-998**
- [156] Nosova, G. and Vintaikin, E. – *Investigations of nature of two-way shape memory effect in γ -Mn based alloys*, **Scripta materialia**, **40**, 1999, **No. 3, 347-351**
- [157] Jee, K.K., Potapov, P.L., Baschenko, G.A., Song, S.Y. and Shiu, M.C. – *Thermoelastic behaviour of shape memory alloy Mn-15Cu-2Ni-3Cr*, **Scripta metall.mater.**, **32**, 1995, **No.11, 1839-1844**
- [158] Huang, J.H. and Kuo, P.C. – *Phase transformation of Mn-Al powders*, **Scripta metall.mater.**, **28**, 1993, **133-138**

- [159] Potapov, P.L. – *The elastic energy induced by martensitic transformation in NiMn(Ti)*, **Scripta metall.mater.**, **31**, 1994, **No.9**, **1243-1248**
- [160] John, V. – **Testing of Materials**, McMillan Education Ltd., London, 1992
- [161] Duerig, T.W., Zadno, R. – *An engineer's perspective of pseudoelasticity*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **369-393**
- [162] Patoor, E., Eberhardt, A. et Berveiller, M. – *Potentiel pseudoélastique et plasticité de transformation martensitique dans les mono et polycristaux métalliques*, **Acta metall.**, **35**, 1987, **2779-2789**
- [163] Wasilewski, R.J. – *The shape memory effect in TiNi: one aspect of stress-assisted martensitic transformation*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **245-271**
- [164] Shimizu, K. and Otsuka, K. – *Optical and electron microscope observations of transformation and deformation characteristics in Cu-Al-Ni marmem alloys*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **59-87**
- [165] Otsuka, K., Sakamoto, H. and Shimizu, K. – *Direct observation of martensitic transformation between martensites in a Cu-Al-Ni alloy*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **327-340**
- [166] Bujoreanu, L.G., Stanciu, S. și Dia, V. – *Comportament elastic al unui aliaj Cu-Al-Ni, cu memoria formei*, **Metalurgia**, **46**, 1994, **Nr. 9**, **12-17**
- [167] Ford, D.S. and White, S.R. – *Thermomechanical behavior of 55Ni45Ti nitinol*, **Acta mater.**, **44**, 1996, **2295-2307**
- [168] 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*, **Ingineria materialelor și Tehnologiile Neconvenționale, Simpozionul științific TEHNOMUS**, ediția a-VII-a, 26-27 mai, 1995, Universitatea „Ștefan cel Mare”, Suceava, **101-109**
- [169] 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*, **TSTM-2, Optimum Technologies, Technologic Systems and Materials in the Machine Building Field**, Romanian Academy Branch of Iași, Bacău, ISSN 1224-7499, 1996, **168-176**
- [170] Bujoreanu, L.G. – *Transformările martensitei de călire, sub efectul tensiunii aplicate, într-un aliaj superelastice Cu-Zn-Al cu memoria formei*, **Metalurgia**, **51**, 1999, **Nr.8**, **64-69**

- [171] Bujoreanu, L.G., Craus, M.L. and Tașcă, M. – *The stress-induced crystallographic reorientation in polycrystalline superelastic shape memory alloys*, **Buletinul Institutului Politehnic Iași, Tomul XLV (II), fascicula 3-4, secțiunea Știința și Ingineria Materialelor**, 1999, **243-250**
- [172] Owen, S. – *Shape memory effects and applications: an overview*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **305-323**
- [173] Perkins, J., Edwards, G.R., Such, C.R., Johnson, J.M. and Allen, R.R. – *Thermomechanical characteristics of alloys exhibiting martensitic Superelasticity*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **273-304**
- [174] Melton, K.N. and Mercier, O. – *The mechanical properties of Ni-Ti based shape memory alloys*, **Acta metall.**, **29**, 1981, **393-398**
- [175] Bujoreanu, L.G., Dima, A. and Stanciu, S., Moldoveanu, V., Zaharia, L. – *Studiul efectelor tratamentelor termice la un aliaj experimental Cu-Zn-Al cu memoria formei: I Variația comportamentului pseudoelastic la tracțiune*, **Cerc.Metal.Noii Mater.**, **VII**, 1999, **Nr.1, 57-67**
- [176] Bujoreanu, L.G., Roșescu, G. și Avram, I. – **Studiul Materialelor din Construcția de Mașini**, Editura Științifică “Fundatia Metalurgia Română”, București, 1998, ISBN 973-98314-5-1
- [177] Delaey, L., Van de Voorde, F. and Krishnan, R.V. - *Martensite formation as a deformation process in polycrystalline copper-zinc based alloys*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **351-364**
- [178] Bujoreanu, L.G. și Craus, M.L. – *Efectele metodei de deformare plastică la cald asupra echilibrului dintre memoria termică și cea mecanică*, în curs de publicare în **Cerc.Metal.Noii Mater.**, **X**, 2002
- [179] Birman, V. – *On mode I fracture of shape memory alloy plate*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **433-437**
- [180] Bhattacharya, K., James, R.D. and Swart, P.J. – *Relaxation in shape-memory alloys – Part II. Thermomechanical model and proposed experiments*, **Acta mater**, **45**, 1997, **4561-4568**
- [181] Falk, F. – *Model free energy, mechanics and thermodynamics of shape memory alloys*, **Acta metall.**, **28**, 1980, **1773-1780**
- [182] Kamita, T. and Matsuzaki, Y. – *One-dimensional pseudoelastic theory of shape memory alloys*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **489-495**
- [183] Brandon, Deborah and Rogers, C.A. – *Constitutive laws for pseudoelastic materials*, **J. Intell. Mater. Syst. and Struct.**, **3**, 1992, **255-267**

- [184] Zhang, S. and McCormick, P.G. – *Thermodynamic analysis of shape memory phenomena – II. Modelling*, **Acta mater.**, **48**, 2000, **3091-3101**
- [185] Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., Hopulele, I. și Dia, V. – *The balance between thermal expansion and shape memory effect in tensioned Cu-Al-Ni –type alloy subjected to constrained recovery*, **Metal '96, The 5th International Metallurgical Symposium**, 14-16 May, 1996, Ostrava, Czech Republic, **152-158**
- [186] Bujoreanu, L.G., Stanciu, S. și Stoica, M. – *Analysis of the shape memory behaviour for a Cu-Zn-Al experimental alloy*, **Bull.Inst.Polit Iași, XL(XLIV)**, fasc. 1-2, sect. IX, 1994, **74-82**
- [187] Madangopal, K., Banerjee, S. and Lele, S. – *Thermal arrest memory effect*, **Acta metall. mater.**, **42**, 1994, **1875-1885**
- [188] 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*, **Cerc.Metal.Noi Mater.**, **V**, 1997, **Nr. 4, 12-24**
- [189] Perkins, J. and Hodgson, D. – *The two-way shape memory effect*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **195-206**
- [190] Yinong, Liu and McCormick, P.G. – *Factors influencing the development of two-way shape memory in NiTi*, **Acta metall.**, **38**, 1990, **1321-1326**
- [191] Zhang, S. and McCormick, P.G. – *Thermodynamic analysis of shape memory phenomena – I. Effect of transformation plasticity on elastic strain energy*, **Acta mater.**, **48**, 2000, **3081-3089**
- [192] Baram. J. and Rosen, M. – *On the nature of the thermoelastic martensitic phase transformation in Au-47,7 at.% Cd determined by acoustic emission*, **Acta metall.**, **30**, 1982, **655-662**
- [193] Salzbrenner, R.J. and Cohen, M. – *On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations*, **Acta metall.**, **27**, 1979, **739-748**
- [194] Delaey, L. and Thienel, J. – *Microstructural changes during SME behavior*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **341-350**
- [195] Zhang, Yi and Hornbogen, E. – *Plastic deformation of CuZn-base shape memory alloys in the martensitic state*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **155-170**

- [196] De Jonghe, W., De Baptist, R., Delaey, L. and De Bonte, M. – *Internal friction measurements on copper-zinc based martensite*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **451-466**
- [197] Gandhi, F. and Wolons, D. – *Characterization of the pseudoelastic damping behavior of shape memory alloy wires using complex modulus*, **Smart Mater. Struct.**, **8**, 1999, **49-56**
- [198] Anderson, J.C., Leaver, K.D., Rawlings, R.D. and Alexander, J.M. – **Materials Science**, Fourth edition, Chapman and Hall, London, ISBN 0-412-34150-6, 1990
- [199] Murray, G.T. – **Introduction to Engineering Materials. Behavior, properties and Selection**, Marcel Dekker, New York, ISBN 0-8247-8965-2, 1993
- [200] Uchino, K. – *Shape memory ceramics*, **Shape Memory Materials**, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., editors), Cambridge University Press, ISBN 0-521-44487-X, 1998, **182-202**
- [201] Irie, M. – *Shape memory polymers*, **Shape Mem.Mater.**, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.), Cambridge University Press, 1998, **203-219**
- [202] Beral, Edith și Zapan, M. – **Chimie organică**, ediția a cincea, revăzută și completată, Editura Tehnică, București, 1973
- [203] Lexcelent, C., Goo, B.C., Sun, Q.P. and Bernardini, J. – *Characterization, thermomechanical behaviour and micromechanical-based constitutive model of shape memory Cu-Zn-Al single crystals*, **Acta mater.**, **44**, 1996, **3773-3780**
- [204] Baburaj, V., Kawai, M., Kinoshita, K. and Koga, T. – *An accurate prediction of specific damping capacity of TiNi SMA composite through a three dimensional constitutive model*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **275-285**
- [205] Choi, S. and Lee, J.J. – *The shape control of a composite beam with embedded shape memory alloy wire actuators*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **759-770**
- [206] De Blonk, B.J. and Lagoudas, D.C. – *Actuation of elastomeric rods with embedded two-way shape memory actuators*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **771-783**
- [207] 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, **Nr. 9-10, 87-93**
- [208] Morcier, O., Melton, K.N. and DePréville, Y. – *Low-frequency internal friction peaks associated with the martensitic phase transformation of NiTi*, **Acta metal.** **27**, 1979, **1467-1475**

- [209] Dumitrescu, C., Răducanu, Doina, Bojin, D., Ciucă, I., Pencea, I. și Răducanu, A. – *Aspecte structurale ale unor aliaje moderne cu memoria formei*, **Metalurgia**, **50**, 1998, **Nr.4**, **122-125**
- [210] Edwards, G. and Perkins, J. – *Suggestions for applying a phenomenological approach to investigations of mechanical behavior in SME alloys*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **445-449**
- [211] Miller, D. and Lagoudas, D. – *Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi*, **Materials Science and Engineering, A** **308**, 2001, **161-175**
- [212] Wang, F.E., Desavage, B.F., Buehler, W.F. and Hosler, W.R. – *Irreversible critical range in TiNi transition*, **Journal of Applied Physics**, **39**, 1968, **2166-2175**
- [213] Kato, H., Koyari, T., Tokizane, M. and Miura, S. – *Stress-strain behavior and shape memory effect in powder metallurgy TiNi alloys*, **Acta metall. mater.**, **42**, 1994, **1351-1358**
- [214] Călugaru, G., Apachiței, I., Căliman, R., Turcu, O.L. și Bujoreanu, L.G. – **Materiale avansate. Pulberi metalice amorfe**, Editura „Plumb” Bacău, 1995, ISBN 973-9150-49-7
- [215] Eucken, S. – *Shape memory effect in alloy produced by meltspinning*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **239-275**
- [216] Eucken, S. and Otto, G. – *Rapid solidification of NiTi shape memory alloys*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **277-289**
- [217] Stanciu, S., Bujoreanu, L.G. ;I Dia, V. – *Cercetări experimentale privind elaborarea și comportamentul de memoria formei ale unei alame aliate*, **Simpozionul științific TEHNOMUS, Ediția a-VIII-a**, Universitatea „Ștefan cel Mare”, Suceava, Volumul „Ingineria materialelor și tehnologii neconvenționale”, 1995, **85-91**
- [218] Eucken, S. and Hornbogen, E. – *Titanium additions in β -CuZn shape memory alloys*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **213-224**
- [219] Ienciu, M., Chircă D., Moldovan, P., Cristea, Lidia și Cincă, L. – *Cercetări experimentale asupra aliajelor cu efect de memorie a formei*, **Metalurgia**, **37**, 1985, **Nr. 10**, **533-536**
- [220] Rapaciolli, R., Chandrasekaran, M., Ahlers, M. and Delaey, L. – *The rubberlike behavior in Cu-Zn-Al martensite single crystals*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **385-388**

- [221] Rapaciolli, R. and Ahlers, M. – *The influence of short-range disorder on the martensitic transformation in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys*, **Acta metall.**, **27**, 1979, **777-784**
- [222] Zhang, Y. and Hornbogen, E. – *Effects of plastic deformation of β -CuZnAl shape memory alloys in martensitic transformation cycles $\beta \rightarrow \alpha$* , **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **141-154**
- [223] Bujoreanu, L.G. – *Mecanism de modificare a structurii la educarea la încovoiere sub sarcină a probelor dintr-un aliaj $\text{Cu}_{73}\text{Zn}_{14}\text{Al}_{13}$, cu memoria formei*, **Academia Română**, Filiala Iași, Subcomisia de Știința Materialelor, Buletinul sesiunii științifice din octombrie 1998, ISBN 973-95206-7-8, **145-148**
- [224] Stanciu, S., Bujoreanu, L.G. și Dia, V. - *Cercetări experimentale privind obținerea aliajelor Cu-Al-Ni-Fe-Sn cu efect de memoria formei*, **Metalurgia**, **46**, 1994, Nr. **11-12**, **5-7**
- [225] Bhattacharya, K. – *Wedge/like microstructure in martensites*, **Acta metall. mater.**, **39**, 1991, **2431-2444**
- [226] Novak, V., Kadeckova, S. and Lejček, P. – *Dilatometric study of martensitic transformation in Cu-Al-Ni single crystal*, **Scripta metall. mater.**, **28**, 1993, **139-144**
- [227] Stanciu, S., Bujoreanu, L.G. și Dia, V. – *Metallographic study of the influence of chemical composition on the structure of shape memory bronzes*, **Bull.Inst.Polit Iași, t.XL(XLIV)**, f. **1-2**, Șt.ing.mater., 1994, **157-164**
- [228] Han, X.D., Zou, W.H., Wang, R., Zhang, Z. and Yang, D.Z. – *Structure and substructure of martensite in a $\text{Ti}_{36.5}\text{Ni}_{48.5}\text{Hf}_{15}$ high temperature shape memory alloy*, **Acta mater**, **44**, 1996, **3711-3721**
- [229] Stanciu, S., Bujoreanu, L.G., Craus, M.L. Dia, V. și Răileanu, D. – *Cercetări experimentale privind efectul deformării plastice asupra martensitei γ_1 din aliajele cu memoria formei*, **Metalurgia**, **50**, 1998, **27-30**
- [230] Eucken, S. and Hirsch, J. – *The effect of textures on the shape memory behaviour*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **81-88**
- [231] Thumann, M., Velten, B. and Hornbogen, E. – *An explanatory study of shape memory composites*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **256-236**

- [232] Harrison, J.D. – *Measurable changes concomitant with the shape memory effect transformation*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **106-111**
- [233] Eucken, S. And Duerig, T.W. – *The effects of pseudoelastic prestraining on the tensile behaviour and two-way shape memory effect in aged NiTi*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **121-138**
- [234] Buffard, L., Charbonier, P. Vincent, L., Morin, M., Guenin, G. et Barreau, G. – *Étude de évolution des caractéristiques d'alliages à mémoire de forme Cu-Zn-Al employés industriellement*, **Trait.therm.**, **234**, 1990, **45-55**
- [235] Hornbogen, E. *The effect of aging at ambient temperature on martensitic transformation of a β -CuZn shape memory alloy*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **111-120**
- [236] Bujoreanu, L.G., Craus, M.L., Stanciu, S. and Apachiței, I. – *Dependence of Young modulus on the heat treatment applied to shape memory alloyed experimental brass*, **Abstract of the 15th General Conference of the Condensed Matter Division, Europhysics Conference Abstracts**, European Physical Society, Baveno/Stressa, Lago Maggiore, Italy, April, 22-25, 1996, **222**
- [237] Bujoreanu, L.G, Stanciu, S. and Rotaru, T. *Training by pseudoelastic cycling of a shape memory alloyed experimental brass. II Heat treatment effects*, , **Bull.Inst.Polit Iași, t.XL(XLIV), f. 1-2**, Șt.ing.mater., 1994, **90-95**
- [238] Rapaciolli, R., Chandrasekaran, M. and Delaey, L. – *The influence of thermal history on the pseudoelasticity of Copper-Zinc based alloys and mechanical behavior of martensite*, **II Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **365-378**
- [239] Bujoreanu, L.G., Craus, M.L., Stanciu, S. and Dia, V. – *Tempering effects in shape memory alloyed experimental brass*, **Metalurgia (English version) II**, 1997, **No. 1, 5-10**
- [240] Stalmans, R., Van Humbeeck, J. and Delaey, L. – *Thermomechanical cycling, two way memory and concomitant effects in Cu-Zn-Al alloys*, **Acta metall. mater.**, **40**, 1992, **501-511**
- [241] Contardo, L. and Guening, G. – *Training and two way memory effect in Cu-Zn-Al alloy*, **Acta metall.**, **38**, 1990, **1267-1272**
- [242] Stalmans, R., Van Humbeeck, J. and Delaey, L. – *The two way memory effect in copper-based shape memory alloys – Thermodynamics and mechanisms*, **Acta metall. mater.**, **40**, 1992, **2921-2931**

- [243] Bujoreanu, L.G. – **Tehnologie și utilaje de obținere a unor aliaje cu memoria formei**, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică „Gh.Asachi” din Iași, 1997
- [244] Torra, V. et Tachoire, H. – *Apport de l'analyse thermique à l'étude des alliages à mémoire de forme*, **Trait.therm.**, **234**, 1990, **35-42**
- [245] Dia, V., Bujoreanu, L. și Stanciu, S. – *Pseudoelasticitate de transformare și de maclare într-un aliaj cu memoria formei de tip Cu-Al-Ni*, **Cerc.Metal.Noii Mater.**, **III**, 1995, **Nr.1**, **47-54**
- [246] Runtzsch, E. – *Shape memory actuators in circuit breakers*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **330-337**
- [247] Maki, T. – *Ferrous shape memory alloys*, **Shape Mem.Mater.**, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.), Cambridge University Press, 1998, **117-132**
- [248] Reyhani, M.M. and McCormick, P.G. – *Effect of thermomechanical cycling in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy*, **Scripta metall. mater.**, **31**, 1994, **No.7**, **875-878**
- [249] Melton, K. and Mercier, O. – *Fatigue of Ni-Ti thermoelastic martensites*, **Acta metall.**, **24**, 1979, **137-144**
- [250] Zhang, Y. and Hornbogen, E. – *Experimental methods for analysis of thermal cycles in shape memory alloys*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **63-78**
- [251] Van Humbeeck, J., Stalmans, R. and Chandrasekaran, M. – *On the stability of shape memory alloys*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **96-105**
- [252] Miyazaki, S., Imai, T., Igo, Y. and Otsuka, K. – *Effect of the cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ni-Ti alloys*, **Metallurgical Transactions A**, 1996, **nr. 17**, **115-120**
- [253] Suzuki, Y. and Tamura, H. – *Fatigue properties of Ni-Ti shape memory alloys*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **256-266**
- [254] Hornbogen, E. – *Fatigue of copper based shape memory alloys*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **267-280**
- [255] Thumann, M. and Hornbogen, E. – *Thermal and mechanical fatigue in Cu-base shape memory alloys*, **Zeitschrift Metallkunde**, **79**, 1988, **119-126**

- [256] Thumann, M. and Hornbogen, E. – *Thermal and mechanical fatigue in Cu-base shape memory alloys*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **89-110**
- [257] Bujoreanu, L.G., Stanciu, S. and Hopulele, I. – *Training by pseudoelastic cycling of a shape memory alloyed experimental brass*, **Bull.Inst.Polit Iași, t. XL(XLIV)**, f. 1-2, s. IX, St.ing.mater., 1994, **83-89**
- [258] Bujoreanu, L.G., Stanciu, S., Păduraru, Carmen, Teofan, Lavinia și Dia, V. – *Dependența parametrilor de pseudoelasticitate din istoria mecanică și termică a unei alame experimentale cu memoria formei*, **Metalurgia**, **48**, 1996, Nr. 8-9, **59-66**
- [259] Bujoreanu, L.G., Stanciu, S. și Dia, V. – *Analiza buclelor de pseudomaclare obținute prin ciclarea mecanică a unor aliaje cu memoria formei*, **Simpozionul științific TEHNOMUS, Ediția a-VIII-a**, Universitatea „Ștefan cel Mare”, Suceava, Volumul „Ingineria materialelor și tehnologii neconvenționale”, 1995, **92-100**
- [260] Bujoreanu, L.G. – *Variation of pseudoelasticity parameters during mechanical cycling of a shape memory alloyed experimental brass*, **Conferința internațională de comunicări științifice „Tehnologii moderne în construcția de mașini TMCM ‘96”**, Vol. II, **Tehnologii de deformare plastică la rece**. Iași, 24+25 mai, 1996, ISBN 9975-910-00-9, **161-169**
- [261] Bujoreanu, L.G. – *Variația punctului critic A_s în timpul educării termodinamice și al ciclării ulterioare prin efect de memoria formei în dublu sens a unui aliaj cu memoria formei pe bază de Cu-Zn-Al*, **Metalurgia**, **52**, 2000, Nr. 3, **17-25**
- [262] Tadaki, T. – *Cu-based shape memory alloys*, **Shape Mem.Mater.**, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.), Cambridge University Press, 1998, **97-116**
- [263] 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, **47-50**
- [264] Duerig, T.W., Melton, K.N. and Proft, J.L. – *Wide hysteresis shape memory alloys*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **130-136**
- [265] Kapgan, M. and Melton, K.N. – *Shape memory alloy tube and pipe coupling*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **137-148**
- [266] Saburi, T. *Shape memory alloys*, **Shape Mem.Mater.**, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.), Cambridge University Press, 1998, **49-96**

- [267] Melton, K.N. – *General applications of SMA's and smart materials*, **Shape Mem.Mater.**, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.), Cambridge University Press, 1998, **220-239**
- [268] Cydzik, E. – *The design of electrical interconnection systems with shape memory*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **149-157**
- [269] Harrison, J.D. and Hodgson, D.E. – *Use of Ti-Ni in mechanical and electrical connectors*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **517-523**
- [270] Pops, H. – *Manufacture of integrated circuit package*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **525-536**
- [271] Borden, T. – *Shape memory alloy fastener rings*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **158-169**
- [272] McDonald Schetky, L. - *Shape memory alloy applications in space systems*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **170-177**
- [273] Duerig, T.W., Stöckel, D. and Keeley, A. – *Actuator and work production devices*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **181-194**
- [274] Tautzenberger, P. – *Thermal actuators: a comparison of shape memory alloys with thermostatic bimetals and wax actuators*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **207-218**
- [275] Van Humbeeck, J. and Stalmans, R. – *Characteristics of shape memory alloys*, **Shape Mem.Mater.**, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.), Cambridge University Press, 1998, **149-183**
- [276] Van Moorleghem, W. and Otte, D. – *The use of shape memory alloys for fire protection*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **295-302**
- [277] Weynant, E. et Barreau G. – *Nouvelles applications industrielles d'alliages à mémoire de forme (Cu-Zn-Al)*, **Trait.therm.**, **57-62**
- [278] Fisher, S.M. – *In line anti-scald safety valve*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **303-314**
- [279] Todoroki, T. – *Shape memory sensor and actuator for air conditioning*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **315-329**
- [280] Ohkata, I. and Suzuki, Y. – *The design of shape memory alloy actuators and their applications*, **Shape Mem.Mater.**, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.), Cambridge University Press, 1998, **240-266**

- [281] Stöckel, D. – *Shape memory actuators for automotive applications*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **283-294**
- [282] Hodgson, D.E. – *Using shape memory for proportional control*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **362-366**
- [283] Goldstein, D. and Weiner, E.A. – *A shape memory arming device*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **356-361**
- [284] Yaeger, J.R. – *Electrical actuators: alloy selection, processing and evaluation*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **219-233**
- [285] Waram, T. – *Design principles for Ni-Ti actuators*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **234-244**
- [286] Gordon, R.F. – *Design principles for Cu-Zn-Al actuators*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **245-255**
- [287] XXX – *Summary of engineering research*, College of Engineering, University of Illinois at Urbana Champaign, A Report of activities during calendar year 1989
- [288] Furuya, Y. and Shinada, H. – *Shape memory actuators for robotic applications*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. *et al.* eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **338-355**
- [289] Escher, K. and Hornbogen, E. – *Robot grippers-an application of two way shape memory*, **Progr.Shape Mem.All.**, (Eucken, S. ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, Bochum, 1992, **301-316**
- [290] Van Brussel, H. Peirs, J., Reynaerts, D., Delchambre, A., Reinhart, G., Roth, N., Weck, M. and Zussman, E. – *Assembly of microsystems*, **Annals of the CIRP**, **49**, 2000, **Volume 2**, Editions Colibri, Berne, ISBN 3-905-277-34-4, **451-472**
- [291] 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 utilajelor pentru prelucrarea la cald a metalelor”**, Brașov, 29-30 aprilie, 1993, Vol. IV, Știința materialelor, **113-120**
- [292] Banks, R. – *Nitinol heat engines*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **537-545**
- [293] Delaey, L. And Smeesters, J. – *Written discussion*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **577**

- [294] Golestaneh, A.A. – *Energetic shape recovery associated with martensitic transformation in shape memory alloys*, **Acta metal.**, **28**, 1980, **1427-1436**
- [295] Iwanaga, H., Tobushi, H. and Ido, H. – *Basic research on output power characteristics of shape memory alloy heat engine (Twin crank heat engine)*, **JSME International Journal**, **31**, 1988, **634-637**
- [296] Tobushi, H., Iwanaga, H., Ohashi, Y., Inaba, A., Kawagushi, M. and Saida, H. – *Cyclic characteristics of shape memory effect in Ti-Ni alloy wires and helical springs*, **JSME International Journal**, **33**, 1990, **256-262**
- [297] Comstock, R.J. jr., Buchheit, T.E., Somerday, M. and West, J.A. – *Modeling the transformation stress of constrained shape memory alloy single crystals*, **Acta mater**, **44**, 1996, **3505-3514**
- [298] Zadno, G.R. and Duerig, T.W. – *Linear superelasticity in old-worked Ni-Ti*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **414-419**
- [299] Chute, J.D. and Hodgson, D. – *Eyeglass frames and SMA – The challenge and the product*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **420-425**
- [300] Kaufman, L., Kulin, S.A., Neshe, P. and Salzbrenner, R. – *Internal vibration absorption in potential structural material*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **547-561**
- [301] Partch, R. and Farhat, C. – *Energy reduction methods for quasi-static shape control of space truss structures*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **144-154**
- [302] Wu, K., Yang, F., Pu, Z. and Shi, J. – *The effect of strain rate on detwinning and superelastic behaviour of NiTi shape memory alloys*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, 286-294
- [303] Pu, Z.J., Shi, J.D., Liu, Y.Q. and Wu, K.H. – *Constructive modelling of damping behaviour of NiTi shape memory alloys*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **265-274**
- [304] Schmerling, M.A., Wilkov, M.A., Sanders, A.E. and Woosley, J.E. – *A proposed medical application of shape memory alloys: a NiTi Harrington rod for the treatment of scoliosis*, **Shape Mem. Eff. All.**, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, **563-574**
- [305] Hausters, J., Van Salis-Solio, G. and Beusmann, G. – *The use of Ni-Ti as an implant material in orthopaedics*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **426-444**

- [306] Lu, S. – *Medical applications of Ni-Ti alloys in China*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **445-451**
- [307] Miyazaki, S. – *Medical and dental applications of shape memory alloys*, **Shape Mem.Mater.**, (Otsuka, K. and Wayman, C.M., eds.), Cambridge University Press, 1998, **267-281**
- [308] Stice, J. – *The use of superelasticity in guide wires and arthroscopic instrumentation*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **483-487**
- [309] Pop, G.T. and Carcea, I. – *Researches on some properties and medical applications of shape memory alloys*, **Bull.Inst.Polit Iași, t.XLVIII(LII), f.3-4**, St.ing.mater., 2002, **173-178**
- [310] O’Leary, J.P., Nicholson, J. and Gattorna, R.F. – *The use of Ni-Ti in the Homer mammalock*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **477-482**
- [311] Sachdeva, R.C.L. and Miyazaki, S. – *Superelastic Ni-Ti alloys in orthodontics*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **452-469**
- [312] Fukuyo, S., Suzuki, Y., Suzuki, K. and Saivenji, E. – *Shape memory implants*, **Eng.Asp.Shape Mem.All.** (Duerig, T.W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, **470-476**
- [313] Gridan. T. – **Pietre și metale prețioase**, Editura enciclopedică, București, 1996, ISBN 973-45-0010-4
- [314] Chonan, S., Jiang, Z. and Yamamoto, T. – *Nonlinear hysteresis compensation of piezoelectric ceramic actuators*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **75-86**
- [315] Damjanovici, D. and Newnham, E. – *Electrostrictive and piezoelectric materials for actuator applications*, **J. Intell. Mater. Syst. and Struct.**, **3**, April, 1992, **190-208**
- [316] Park, S.E., Fotinich, Y. and Carman, G.P. – *Minimizing stress fields near defects in piezoceramics*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **87-101**
- [317] Lynch, C.S. – *The effect of uniaxial stress on the electro-mechanical response of 8/65/35 PLZT*, **Acta mater**, **44**, 1996, **4137-4148**
- [318] Horwarth, T.R. and Gentilman, R.L. – *Underwater explosive shock evaluation of large area 1-3 piezocomposite sensor and actuator structures*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **102-112**

- [319] Shields, W., Ro, J. and Baz, A. – *Control of sound radiation from a plate into an acoustic cavity using active piezoelectric-damping composites*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **1-11**
- [320] Jayachandran, V., Westervelt, M.A., Meyer, N.E. and Sun, J.Q. – *Experimental studies of shallow spherical shell piezoceramic actuators as acoustic boundary control elements*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **467-471**
- [321] Garcia-Bonito, J., Brennan, M.J., Elliot, S.J., David, A and Pinnington, R.J. – *A novel high-displacement piezoelectric actuator for active vibration control*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **31-42**
- [322] Pokines, B.J. and E. – *A smart material microamplification mechanism fabricated using LIGA*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **105-112**
- [323] Saunders, W.R., Cole, D.G. and Fannin, C.A. – *Similitude analysis for piezostructures*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **338-347**
- [324] Du Plessis, A.J. and Hagood, N.W. – *Performance investigation of twist actuated single cell composite blades for helicopter blade control*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **191-216**
- [325] Nitzsche, F. – *Smart spring-type actuation for helicopter individual blade control*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **230-240**
- [326] Tabata, M. and Natori, M.C. – *Active shape control of a deployable space antenna reflector*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **177-187**
- [327] Yoon, H.S. and Washington, G. – *Piezoceramic actuated aperture antennae*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **537-542**
- [328] Baycan, C.M. and Utku, S. – *Relations between energy consumption and strain compatibility in active vibration control of distributed parameter structures*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **319-326**
- [329] Meyer, J.L., Harrington, W.B., Agrawal, B.N. and Song, G. – *Vibration suppression of a spacecraft flexible appendage using smart material*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **95-104**
- [330] Bousquet, P.W., Guay, P. and Mercier, F. – *Evaluation of active damping performances on orbit*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **133-143S**

- [331] Galeazzi, C., Morganti, F., Arduini, C. and Gaudenzi, P. – *Analysis and control of microvibrations in Artemis satellite*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **155-166**
- [332] Bowman, C., Rao, V.S. and Kern, F.J. – *Design and implementation of digital controllers on smart structures using single board computers*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **327-337**
- [333] Kamada, T., Fujita, T., Hatayama, T., Arikabe, T., Murai, N., Aizawa, S. and Tohyama, K. – *Active vibration control of flexural-type frame structures with smart structures using piezoelectric actuators*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **497-488**
- [334] Martinez, D.R., Hinnerichs, T.D. and Redmond, J.M. – *Vibration control for precision manufacturing using piezoelectric actuators*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **3-22**
- [335] Woda, B.K., Rahman, Z. Kedikian, R. and Kuo, C.P. – *Vibration isolation, suppression and steering*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **527-535**
- [336] Inman, D.J., Huang, S.C. and Austin, E.M. – *Piezoceramic versus viscoelastic damping treatments*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **241-251**
- [337] Uchino, K. – *Piezoelectric ultrasonic motors: an overview*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **273-285**
- [338] Krome, J.W. and Wallaschek, J. – *Finite element models for the piezoelectric actuation in ultrasonic travelling wave motors*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **461-469**
- [339] Egashira, M. and Shinya, N. – *Local strain sensing using piezoelectric polymer*, **J. Intell. Mater. Syst. and Struct.**, **4**, 1993, **558-560**
- [340] Pletner, B. and Abramovich, H. – *Piezoelectric sensors for adaptive suspensions*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **407-417**
- [341] Egusa, S. and Iwasawa, N. – *Piezoelectric paints as one approach to smart structural materials with health-monitoring capabilities*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **438-445**
- [342] Bărbulescu, N., Țițeica, R., Bârcă-Gălățeanu, D., Spânulescu, I. și Georgescu, L. – **Fizica, Vol. I**; Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972

- [343] Zoo, I.K. and Desu, S.B. – Fatigue and hysteresis modeling of ferroelastic materials, **J. Intell. Mater. Syst. and Struct.**, **4**, October, 1993, **490-495**
- [344] Kim, S.J. – *A simple continuum model for polarization reversal in ferroelectrics*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **572-579**
- [345] Giurgiutiu, V., Rogers, C.A. and Rusovici, R. – *Solid-state actuation of rotor blade servo-flap for active vibration control*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **217-229**
- [346] Sridhar, N., Rickman, J.M. and Srolovitz, D.J. – *Twinning in thin films – I. Elastic analysis*, **Acta mater**, **44**, 1996, **4085-4096**
- [347] Sridhar, N., Rickman, J.M. and Srolovitz, D.J. – *Twinning in thin films – II. Equilibrium microstructures*, **Acta mater**, **44**, 1996, **4097-4113**
- [348] Gavrilă, H., Chiriac, H., Ciureanu, P., Ioniță, V. Și Yelon, A. – **Magnetism tehnic aplicat**, Editura Academiei Române, București, 2000, ISBN 973-27-0756-9
- [349] www.physics.hull.ac.uk
- [350] Newnham, R.E., and Amin, A. – *Smart systems: microphones, farm fishing and beyond*, **Chemtech**, **29**, 1999, No. **12**, **38-47**
- [351] www.terfenol.com
- [352] Flatau, A.B., Hall, D.L. and Schlesselman, J.M. – *Magnetostrictive vibration and control systems*, **J. Intell. Mater. Syst. and Struct.**, **4**, October, 1993, **560-561**
- [353] Furuya, Y., Hagoood, N.W., Kimura, H. and Watanabe, T. – *Shape memory effect and magnetostriction in rapidly solidified Fe-29,6 at.% Pd alloy*, **Materials Transactions, JIM**, **39**, 1998, No. **12**, **1248-1254**
- [354] www.aem.umn.edu
- [355] Giurgiutiu, V. and Rogers, C.A. – *Energy-based comparison of high-power commercially-available induced-strain state actuators*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. et al., eds.), Technomic, 1996, **113-130**
- [356] www.nemagazine.org
- [357] www.me.mtu.edu
- [358] www.public.iastate.edu
- [359] www.panametrix.com
- [360] www.rdelectro.com
- [361] www.phoenix-mt.com
- [362] Tao, R. (editor) – **Electro-rheological fluids and magneto-rheological suspensions. Processing of the 7th International Conference**, World Scientific, 2000, ISBN 981-02-4258-1

- [363] Klingenberg, D.J. and Zukoski, C.F. – *Studies on steady-shear behavior of electrorheological suspensions*, **Langmuir**, **6**, 1990, 15-24
- [364] Wereley, N.M. and Pang, Li – *Nondimensional analysis of semi-active electrorheological and magnetorheological dampers using approximate parallel plate models*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **732-743**
- [365] Yalcintas, M. and Coulter, J.P. – *Electrorheological material based non-homogeneous adaptive beams*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **128-143**
- [366] Aboudi, J. – *Effective behavior and dynamic response modeling of electro-rheological and magneto-rheological fluid composites*, **Smart Mater. Struct.**, **8**, 1999, **106-115**
- [367] Gavin, H.P. – *Design method for high-force electrorheological dampers*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **664-673**
- [368] www.pitt.edu
- [370] Dyke, S.J., Spencer, B.F.jr., Sain, M.K. and Carson, J.D. – *An experimental study of MR dampers for seismic protection*, **Smart Mater. Struct.**, **7**, 1998, **693-703**
- [371] www.rheonetic.com
- [372] Kordonski, W. and Jacobs, S. – *Model for magnetorheological finishing*, **Sixth Inter. Conf. on Adapt. Struct.**, (Rogers, C.A. *et al.*, eds.), Technomic, 1996, **63-74**