

**UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN TIMISOARA**

**Facultatea de Mecanică**

**Catedra de Stiinta Materialelor si Tratamente Termice**

inginer **CORNELIU MARIUS CRACIUNESCU**

# **TEZA DE DOCTORAT**

**CERCETARI ASUPRA ALIAJELOR DE CUPRU  
CU EFECT DE MEMORIE A FORMEI**

**CONDUCATOR STIINTIFIC**

profesor doctor inginer **MARIN TRUSCULESCU**

**BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA**

**TIMISOARA  
1996**



Aduc pe această cale mulțumiri d-lui profesor doctor inginer Marin Trusculescu, conducătorul științific al tezei de doctorat și mentorul domeniului de Materiale Avansate din Universitatea Politehnică din Timisoara, pentru clarviziunea, sprijinul și sfaturile competente acordate pe parcursul dezvoltării și finalizării tezei de doctorat. În același timp sunt recunoscător referenților lucrării pentru sugestiile și recomandările privind dezvoltarea în continuare a domeniului.

Exprim de asemenea mulțumiri colectivului catedrei de Știința Materialelor și Tratamente Termice și colectivului catedrei de Fizică din cadrul Universității Politehnice din Timisoara pentru ajutorul acordat în etapele cercetării experimentale, precum și tuturor celor care într-un fel sau altul au contribuit la finalizarea acestei teze. Menționez pe această cale sprijinul deosebit acordat de fizician Marin Lită la efectuarea analizelor prin difracție de raze X și ajutorul colegial al S.L. fizician Aurel Ercuta la realizarea standurilor și efectuarea măsurătorilor de analiză electrică și pentru determinarea frecării interne.

În numele colectivului angrenat în cercetarea aliajelor cu memorie a formei, exprim recunoștință Ministerului Cercetării și Tehnologiei pentru suportul material acordat în cadrul contractului Nr. 844/B 1995-1996.

Nu în ultimul rând doresc să mulțumesc familiei pentru înțelegerea și sprijinul moral de care au dat dovadă pe parcursul activității la doctorat.

#### NOTA

Teza de doctorat este structurată pe 8 capitole și cuprinde:

- 169 pagini
- 12 tabele
- 100 figuri
- 13 planșe cu 95 imagini
- 14 relații
- 2 anexe
- 193 referințe bibliografice

## CUPRINS

<b>1. Importanta si motivarea alegerii temei</b> .....	6
<b>2. Analiza stadiului actual si stabilirea obiectivelor cercetării</b> .....	8
2.1 Evolutia istorică si orientări în cercetarea fundamentală si aplicativă.	
Studiu comparativ si adoptarea terminologiei .....	8
2.2. Sinteza fenomenologică a comportării aliajelor cu memorie a formei.....	9
2.2.1 Analiza transformării martensitice din aliajele cu memorie a formei.....	10
2.2.1.1 Analiza particularităților energetice ale transformării martensitice din aliajele cu memorie.....	11
2.2.1.2 Caracterizarea fazelor din aliajele cu memorie a formei.....	14
2.2.2 Efectul simplu de memorie a formei.....	18
2.2.3 Efectul dublu de memorie a formei.....	20
2.2.4 Comportarea pseudoelastică .....	21
2.2.5 Capacitatea de amortizare.....	24
2.2.6 Deteriorarea efectelor de memorie.....	24
2.3. Analiza comparativă a familiilor de aliaje cu memorie a formei reprezentative.....	25
2.3.1 Clasificarea aliajelor cu memorie a formei. Familii reprezentative.....	25
2.3.2 Proprietățile aliajelor cu memorie a formei.....	27
2.3.3 Particularități întâlnite la aliajele cu bază de cupru .....	28
2.3.3.1 Familia Cu-Zn .....	28
2.3.3.2 Familia Cu-Zn-Al .....	29
2.3.3.3 Familia Cu-Al .....	30
2.3.3.4 Familia Cu-Al-Ni.....	31
2.3.3.5 Familia Cu-Sn.....	32
2.3.3.6 Cristalografia fazei mamă din aliajele cu bază de cupru .....	32
2.3.3.7 Modificări cristalografice apărute în cursul transformării martensitice ...	33
2.4 Stabilirea obiectivelor cercetării .....	34



<b>3. Contributii privind stabilirea tehnologiei de elaborare si prelucrare</b>	
<b>primară a aliajelor cu memorie a formei cu bază de cupru</b> .....	37
3.1 Alegerea compozitiei chimice .....	37
3.2 Elaborarea si turnarea .....	40
3.3 Prelucrarea primară .....	42
<b>4. Contributii privind stabilirea tehnologiei de inducere a efectelor de memorie</b>	
<b>a formei în aliajele elaborate</b> .....	48
4.1 Determinarea parametrilor tehnologici pentru obtinerea	
transformării martensitice în aliajele elaborate .....	48
4.2 Inducerea si evidentierea efectelor de memorie în aliajele elaborate .....	63
4.2.1 Efectul simplu de memorie a formei .....	64
4.2.2 Inducerea efectului dublu. Tehnologie si rezultate .....	68
<b>5. Contributii privind evidentierea si caracterizarea microstructurală a fazelor</b>	
<b>si a transformarii martensitice din aliajele cu memorie cu bază de cupru</b> .....	72
5.1 Cercetări în vederea evidentierii structurii martensitice .....	72
5.2 Cercetări în vederea evidentierii transformării reversibile din	
aliajele cu memorie obtinute .....	79
5.3 Stabilirea corelatiei între comportarea micro si macroscopică	
în timpul evidentierii efectului de memorie a formei .....	86
<b>6. Contributii privind determinarea comportării aliajelor cu memorie a formei</b>	
<b>în corelatie cu matricea de solicitări</b> .....	90
6.1 Cercetări în vederea determinării parametrilor transformării din aliajele obtinute ..	90
6.1.1 Analiza modificărilor de duritate în timpul transformării martensitice .....	90
6.1.2 Cercetări privind determinarea temperaturilor de transformare	
prin analiză termică .....	92
6.1.3 Cercetări prin difracție de raze X asupra modificărilor structurale	
din aliajele cu memorie a formei .....	95
6.1.4 Determinarea parametrilor transformării prin analiză electrică .....	98

6.2 Stabilirea influenței unor factori termici și termomecanici asupra comportării aliajelor cu bază de cupru .....	99
6.2.1 Analiza modificării intensității picului de difracție în cursul termociclării .....	99
6.2.2 Modificări ale curbelor de analiză electrică în cursul ciclării termice și termomecanice .....	105
6.2.3 Determinarea influenței îmbătrânirii asupra structurii și a proprietăților aliajelor cu memorie cu bază de cupru .....	109
6.2.3.1 Analiza modificărilor structurale apărute înaintea și în timpul evidentierii efectelor de memorie .....	110
6.2.3.2 Cercetări pentru stabilirea influenței îmbătrânirii în faza mamă .....	111
6.2.3.3 Cercetări pentru stabilirea influenței îmbătrânirii în faza martensitică .....	122
6.3 Contribuții la analiza capacității de amortizare a aliajelor realizate .....	124
<b>7. Contribuții la stabilirea dimensiunii aplicative a aliajelor cu memorie a formei .....</b>	<b>134</b>
7.1 Contribuții privind stabilirea principiilor de utilizare .....	134
7.2 Cercetări în vederea utilizării aliajelor cu memorie a formei .....	135
7.3 Cercetări în vederea determinării limitelor de utilizare .....	139
7.4 Oportunitatea cercetărilor în domeniul aliajelor cu memorie a formei .....	140
<b>8. Contribuțiile originale ale lucrării și concluzii finale .....</b>	<b>142</b>
<b>9. Bibliografie .....</b>	<b>148</b>
<b>ANEXA I</b>	
Lista simbolurilor utilizate în cadrul lucrării .....	157
<b>ANEXA II</b>	
Liste cu date privind compozițiile chimice și caracteristicile unor aliaje semnalate în literatura de specialitate .....	158

## CAPITOLUL I

## IMPORTANTA SI MOTIVAREA ALEGERII TEMEI

În ultima perioadă se observă atât în lume, dar mai ales în interiorul Comunității Europene un efort susținut și totodată conjugat de cercetare și dezvoltare a materialelor noi, numite și materiale avansate. Dacă până în urmă cu câteva decenii se putea vorbi numai de o gamă limitată de materiale, astăzi a ajuns la ordinea zilei să se vorbească despre materiale amorfe, de ceramice, de compozite, etc. Mai mult chiar, se pune tot mai acut problema selecției materialelor și aceasta nu numai la nivelul clasei de materiale ci chiar până la nivelul mărcii de material pentru o anumită aplicație.

Dezvoltarea materialelor avansate apare astfel ca o consecință a unei piețe concurențiale în care competitivitatea rezidă și în calitatea materialelor utilizate. De altfel, avansul cercetărilor într-un anumit domeniu atrage după sine aproape inevitabil necesitatea dezvoltării unor clase noi de materiale sau a punerii în evidență a unor proprietăți necunoscute până atunci pentru materialele deja clasice.

Aliajele cu memorie a formei se înscriu în categoria materialelor avansate care sunt astăzi avute în obiectiv de o parte din lumea științifică mondială și aceasta nu numai din punct de vedere al spectaculozității fenomenologice dar și datorită aplicabilității practice deosebite.

Dacă la descoperirea lor, aceste materiale erau considerate ca fiind o soluție înaintea problemei, astăzi inspirația în aplicarea lor pare să fie inepuizabilă, iar domeniile de aplicabilitate par să fie nelimitate, cuprinzând un spectru foarte larg, inclusiv tehnicile de vârf cum sunt: electronica, robotica, biomaterialele, etc.

La alegerea temei de cercetare pentru doctorat mi-am pus două întrebări:

- de ce aliaje cu memorie a formei ?
- de ce aliaje cu bază de cupru ?

Prima întrebare am considerat-o la momentul respectiv ca o provocare, ca o mână aruncată sau poate ca o sfidare a ceea ce la momentul respectiv părea să fie ceva foarte dificil de atins în condițiile avute la dispoziție. Ca să fiu sincer, atât pentru mine, dar opinia cred că era cvasigenerală, problema părea ceva la granița dintre alchimie și empirism, cu un fundament științific nu foarte bine fundamentat, fiind mai degrabă o "ciudățenie a naturii" decât o comportare cu legi rigurose precizate.

Am considerat de datoria mea să încerc să demonstrez și să îmi demonstrez că pot porni și fructifica cercetarea de la nivelul la care era percepută și să o ridic la un nivel de cunoaștere științific, atât din punct de vedere fundamental cât și aplicativ.

Răspunsul la a doua întrebare este strâns legat de cel de la prima, aliajele cu bază de cupru fiind una dintre cele mai interesante cuceriri ale ultimilor ani, în ceea ce privește aliajele cu memorie a formei. Ele se bucură de o seamă de proprietăți tehnologice care le permit o pătrundere rapidă pe piață, de un pret relativ accesibil, iar limitele domeniului de investigație sunt încă departe de a fi atinse. Înainte de a decide asupra acestui domeniu am efectuat o analiză comparativă a proprietăților unor familii de aliaje cunoscute la momentul respectiv, cele cu bază de cupru părănd să aibă posibilități de dezvoltare deosebit de favorabile.

Odată stabilită tema tezei de doctorat mi-am pus problema și am încercat să identific în ce direcții ar trebui să se contureze contribuția lucrării. Astfel au fost propuse următoarele probleme a căror clarificare a fost considerată ca fiind prioritară:

- identificarea principalelor aspecte legate de comportarea aliajelor cu memorie a formei.
- analizarea unor tehnologii de elaborare și prelucrare primară în scopul stabilirii unor variante care să asigure proprietățile dorite.
- inducerea proprietăților principale și evidențierea comportării particulare a acestor aliaje.
- analizarea unor fenomene asociate comportării de bază a aliajelor cu memorie a formei în general și a celor cu bază de cupru în special.
- stabilirea și analizarea posibilităților și a limitelor unor tehnici de investigare a proprietăților.
- identificarea și caracterizarea corelației dintre comportarea micro și macroscopică.
- stabilirea limitelor de utilizare a materialelor obținute și investigate.
- identificarea unor direcții și stabilirea unor principii de utilizare a aliajelor cu memorie a formei.
- analizarea perspectivelor unor cooperări interdisciplinare în vederea extinderii gamei de cercetări efectuate și stabilirea posibilităților de interconectare a cercetărilor în domeniul materialelor avansate.

Desigur că pe parcursul unei singure teze de doctorat este imposibil să se epuizeze multitudinea de aspecte mai mult sau mai puțin clare din domeniul aliajelor cu memorie a formei. Este în dorința și convingerea mea ca această teză să nu constituie o abordare singulară a domeniului, generozitatea fenomenologică fiind atât de variată și oferind atât de multe posibilități încât ar fi păcat ca domeniul să nu fie extins mult mai în profunzimea unora din aspectele cercetate. În această idee am încercat ca pe parcursul tezei să dezvolt cât mai multe direcții de cercetare astfel încât să dau posibilitatea unei abordări pluridisciplinare a subiectului.

## CAPITOLUL al II lea

ANALIZA STADIULUI ACTUAL SI STABILIREA  
OBIECTIVELOR CERCETARII

## 2.1 Evoluția istorică și orientări în cercetarea fundamentală și aplicativă.

## Studiu comparativ și adoptarea terminologiei

Efectul de memorie a formei a fost pus pentru prima dată în evidență în anul 1932 la aliajele din familia Au-Cd, In-Tl și Cu-Zn. Comportarea a fost considerată ca fiind fără un suport fundamental conturat, iar stabilitatea rezultatelor ca fiind dependentă de un număr de factori cu influență greu de precizat. Abia în anii '50, după al doilea război mondial, au fost publicate unele rezultate care leagă transformarea martensitică de efectul de memorie.

Primul nume comercial este NITINOL care este o prescurtare a lui Ni - Ti Naval - Ordinance - Laboratory formula care definea aliajele din familia Ni-Ti situate în vecinătatea concentrației stoechiometrice (50%at Ni). În anul 1972 NASA Report pune la dispoziție o sinteză de date a principalelor cercetări ale momentului. Sursele anilor '50-70 ne fac să credem că aceste materiale au constituit o bună bucată de vreme secretul unui material considerat de importanță strategică fapt care a blocat dezvoltarea laturilor aplicative pasnice.

Anii '80 aduc cu ei creșterea ponderii de importanță a aliajelor cu memorie a formei în activitatea de cercetare științifică și fundamentală, iar anii '90 promit să devină anii "boomului comercial", chiar în absența unui suport științific complet elucidat.

Există în clipa de față foarte puține sinteze care să abordeze complexul de fenomene care guvernează comportarea aliajelor cu memorie a formei [1-8], în majoritatea cazurilor informații despre toate aspectele care privesc aceste materiale sunt reunite de editori care au legat în context un număr de lucrări științifice [9,10].

În prezent, pe plan mondial se observă câteva tendințe bine conturate, dar domeniul este într-o continuă dezvoltare și se simte pregnant lipsa unor clarificări chiar dacă este să ne referim numai la domeniul terminologiei.

Privind aliajele cu memorie a formei se pot distinge următoarele orientări:

- investigarea unor noi domenii compoziționale pentru identificarea de noi aliaje cu memorie [11-14];
- cercetări pe aliaje particulare din domeniile compoziționale cunoscute [15-22];
- stabilirea rolului jucat de elemente suplimentare adăugate la compozițiile de bază [23-36];
- cunoașterea influenței unor factori tehnologici asupra structurii și a proprietăților [37-44];
- identificarea și experimentarea unor metode noi de producere a aliajelor cu memorie [45-49];
- determinarea posibilităților de utilizare a unor metode clasice și avansate de investigare a proprietăților aliajelor cu memorie [50-77];
- analiza comportării particulare asociate efectului de memorie a formei [78-120];

- realizarea de tehnici de educare perfectionate pentru punerea în evidență a efectelor de memorie a formei [121-128];
- stabilirea limitelor și a posibilităților de utilizare practică a aliajelor cu memorie a formei [129-146];
- modelarea matematică a fenomenelor întâlnite [147-151];
- găsirea unor căi de ameliorare calitativă a unor proprietăți;
- stabilirea direcțiilor de aplicare practică, cu precizarea parametrilor calitativi urmăriti;
- realizarea de produse care să încorporeze una sau mai multe din proprietățile aliajelor cu memorie [1-10, 152-164];

Fiecare din aceste direcții este subiectul unor cercetări intense care însă nu epuizează subiectul, conducând la noi unghiuri în abordarea problemelor și chiar deschizând calea spre noi direcții.

Racordarea la noutățile cercetărilor în domeniu s-a efectuat printr-un schimb continuu de informații cu laboratoare specializate din universități motoare ale cercetării cum sunt cele din Louvain, Bochum, Lyon, Laussane, Tsukuba care au facilitat identificarea unor tendințe în dezvoltarea aliajelor cu memorie.

Având în vedere noutatea domeniului, un prim aspect întâlnit a fost legat de necesitatea adoptării, adaptării sau corelării unei terminologii aflată în curs de sistematizare și care de multe ori produce confuzie chiar în rândul cercetătorilor. Rezultatele analizei efectuate sunt prezentate în tabelul 2.1

**Tab. 2.1 Terminologia propusă pentru domeniul aliajelor cu memorie**

Denumire utilizată în cadrul tezei	Simbol	Denumire utilizată în alte lucrări	Referințe bibliografice	Observatii
Aliaj cu memorie a formei	AMF	Marmem NITINOL Shape memory alloys Alliages a memorie de forme Legierungen mit Formgedachnis	[113,118] [163] lit engleză lit franceză lit germană	
Efect simplu de memorie a formei	ESMF	One - way shape memory effect Effet de memorie simple Ein Weg Memory Effect	lit engleză lit franceză lit germană	
Efect dublu de memorie a formei	EDMF	Two -way shape memory effect Effect de memorie double sens Zwei Weg Memory Effect All round effect	lit engleză lit franceză lit germană [6]	
Educare	E	Training Education	lit engleză lit franceză	
Comportare pseudoelastice	CPE	Pseudoelasticity Superelasticity Rubber - like behaviour Effect caoutchoutique Ferroelasticity	[166,170] [167] [168] [3] [169]	detaliu în subcapitolul 2.2.4
Faza mamă (Faza inițială)	O	Parent phase Phase mere Beta Phase Austenita	lit engleză lit franceză [5] [165]	
Martensita	M	Low temperature phase Alpha Phase	lit engleză [5]	

**Observatie:** lista tuturor simbolurilor utilizate în cadrul tezei este prezentată în ANEXA I.

Denumirile utilizate s-au ales pe baza următoarelor considerente:

- **Aliaje cu memorie a formei** este un termen generic, mult mai reprezentativ decât denumirea de MARMEM, care are semnificație într-un domeniu mult mai limitat decât sfera de interes a acestor materiale. Denumirea de NITINOL este deja depășită, datorită numărului mare de alte familii de aliaje la care efectul a fost evidentiat și care caută de asemenea drumul spre piață.

- **Efectul simplu și efectul dublu de memorie a formei și educarea** sunt denumiri adoptate în concordanță cu terminologia franceză, fiind alese pe criterii legate de simplitatea în exprimare. Efectul "all round" a fost inclus în efectul dublu de memorie a formei, aici fiind vorba mai degrabă de o modalitate de obținere a aceluiași rol funcțional, decât de o nouă proprietate de utilizare a aliajului cu memorie.

- **Faza mamă** a fost adoptată pentru că s-a considerat că este o fază dependentă de familia de aliaje cu memorie avută în vedere și pentru că se elimină unele confuzii care pot să apară comparativ cu austenita din oțeluri, respectiv cu faze specifice numai anumitor sisteme de aliaje cu memorie la care faza stabilă la temperatura înaltă este  $\beta$  (subcapitolul 2.3.1).

*Observație:* temperaturile de transformare  $A_s$  și  $A_f$  au rămas ca și simbolizare legate încă de denumirea de austenită. Este o situație care apare în toate lucrările de specialitate de pe plan mondial și s-ar risca să se creeze confuzii. Terminologia este încă în continuă schimbare și ajustare și este posibil ca în viitor să fie necesare noi corelări.

- **Martensita** este deja o denumire consacrată pentru faza de la temperatura joasă din aliajele cu memorie a formei fiind în același timp corelată cu transformarea martensitică considerată motorul efectelor de memorie. Această transformare a fost definită la Congresul ICOMAT de la Cambridge ca fiind o transformare care conduce la deplasări atomice mici (maxim o zecime din distanță interatomică), dar finite, care prezintă o deformare omogenă a rețelei cristalografice, realizată în principal printr-o forfecare.

## 2.2 Sinteza fenomenologică a comportării aliajelor cu memorie a formei

Comportarea aliajelor cu memorie a formei este indisolubil legată de transformarea martensitică și mai ales de unele particularități ale acesteia care sunt evidențiate doar la unele familii de aliaje. O abordare coerentă a domeniului trebuie să pornească de la legătura existentă între memoria formei și această transformare.

### 2.2.1 Analiza transformării martensitice din aliajele cu memorie a formei

Transformarea martensitică este una din transformările de fază în stare solidă care se desfășoară în general cu viteză mare și este caracterizată de deplasări atomice pe distanțe mici, nefiind guvernată de mecanisme bazate pe legile difuziei. La aliajele cu memorie a formei transformarea prezintă unele particularități, și anume: reversibilitate, termoelasticitate precum și un mecanism particular al transformării.

Wayman și Shimizu [118] concentrând concluziile formulate de Otsuka [104], au definit caracteristicile esențiale pe care trebuie să le îndeplinească transformarea martensitică în cazul aliajelor cu memorie a formei, arătând că:

- a) transformarea martensitică este termoelastică.
- b) există un aranjament ordonat al atomilor.
- c) martensita este de tipul cu macle interne.

O abordare a transformărilor structurale și fenomenologice în cazul aliajelor cu memorie a formei, trebuie să aibă în vedere atât faza mamă de la care se pleacă, cât și faza martensitică la care se ajunge, precum și modul în care are loc transformarea martensitică

Această transformare este o transformare care conduce la deplasări atomice mici (maxim o zecime din distanța interatomică), dar finite, care prezintă o deformare omogenă a rețelei cristalografice, realizată în principal printr-o forfecare. Transformarea cu caracter termoelastic prezintă un histeresis mic, creșterea formațiunilor de martensită este controlată de evoluția temperaturii, iar modificarea temperaturii într-un sens sau altul, conduce la deplasarea interfetelor într-un sens sau altul de manieră reversibilă.

### 2.2.1.1 Analiza particularităților energetice ale transformării martensitice

#### din aliajele cu memorie

Se poate vorbi de o martensită indusă termic (sau pur și simplu de martensită) atunci când ea apare numai sub efectul gradientului de temperatură și de martensită indusă termomecanic care se poate forma și deasupra punctului  $M_s$  în anumite condiții legate de existența unei sollicitări mecanice exterioare. Conceptul de "echilibru termodinamic" care definește temperaturile de transformare, în cazul martensitei induse termic este tratat "in extenso" în literatură [117,166] și în această parte se propune numai schițarea de principiu a acestei probleme ca un punct de plecare în analiza reversibilității transformării, abordată în continuare.

Reprezentarea diferenței dintre energiile libere ale celor două faze ( $\Delta G^{O-M}$ ) este arătată în figura 2.1.

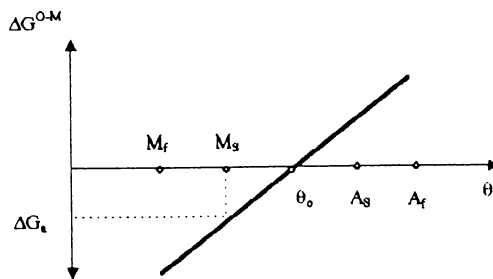


Fig. 2.1 Reprezentarea diferenței dintre energiile libere ale fazei mamă și martensitei

Cu  $\Delta G_a$  s-a notat energia de activare, necesară pentru formarea nucleelor stabile de martensită și pentru învingerea rezistenței la creșterea martensitei.

În sinteza lor documentară, legată de termodinamica și cinetica transformării martensitice, Warlimont și colaboratorii [117] au analizat și descris efectele produse de tratamentul termomecanic asupra transformării martensitice. Astfel, pornind de la relația care arată modificarea energiei libere în cazul prezentei unei sollicitări mecanice exterioare se obține:

$$(1) \Delta G_{\sigma}^{O-M} = 1/2 \sigma_a [\gamma_0 \sin 2\theta \pm \epsilon_0 (1 + \cos 2\varphi)] V_M$$

unde s-au notat:

$\Delta G_{\sigma}^{O-M}$  - diferența energiilor libere ale fazelor mamă și martensită în cazul prezentei tensiunii de natură mecanică, externă.

$\sigma_a$  - tensiunea aplicată.

$\varphi$  - unghiul dintre axa tensiunii și normala la suprafață.

$V_M$  - volumul molar.

$\gamma_0, \epsilon_0$  - deformările corespunzătoare asociate transformării.

Relația (1) este reprezentată grafic în figura 2.2 și prin comparație cu cazul martensitei induse termic ( $\Delta G^{O-M}$ ), formarea martensitei indusă termomecanic ( $\Delta G_{\sigma}^{O-M}$ ) este deplasată spre temperaturi mai ridicate. Mărimea deplasării este invers proporțională cu valoarea entropiei



de transformare și de aceea este de așteptat ca efectele tensiunii asupra unor aliaje neferoase (Ex.Cu-, Au-) să fie considerabil mai mari decât în aliajele cu bază de Fe.

Diferite direcții și valori ale tensiunii aplicate  $\sigma$  pot conduce la transformări diferite. Astfel, pentru două faze de martensită  $M_1$  și  $M_2$  sunt asociate două funcții diferite  $\Delta G^{O-M}_1(\theta)$  și  $\Delta G^{O-M}_2(\theta)$ . Transformarea indusă de tensiune face ca martensita să apară la o temperatură mai mare decât cea la care ea apare în condiții pur termice.

Pornind de la variația energiei libere dintre faza mamă și faza martensitică în etapa de germinare, pentru cazul a două transformări (una indusă termic și una indusă termomecanic), la  $\theta = M_s$  se poate scrie:

$$(2) \Delta G_{M_s}^{O-M} = (\theta_o - M_s) \Delta S^{O-M},$$

unde cu  $\Delta S^{O-M}$  s-a notat entropia transformării. Transpunând grafic și această relație se obține figura 2.2

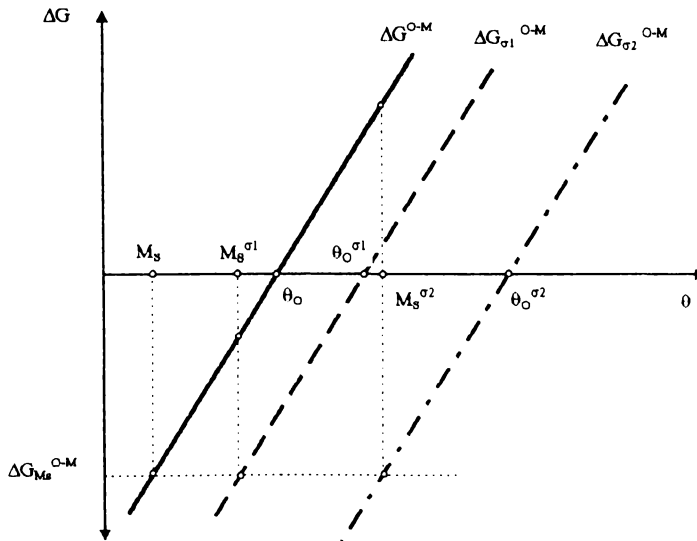


Fig. 2.2 Représentarea limitelor martensitei induse termomecanic

În figură s-a notat cu  $\Delta G^{O-M}$  variația energiei libere pentru cazul martensitei induse termic ( $\theta_o$  și  $M_s$  sunt temperaturile corespunzătoare), iar cu  $\Delta G_{\sigma_1}^{O-M}$  și  $\Delta G_{\sigma_2}^{O-M}$  variațiile energiilor libere pentru cazul martensitei induse termomecanic ( $\theta_o^{\sigma_1}$  și  $M_s^{\sigma_1}$  respectiv  $\theta_o^{\sigma_2}$  și  $M_s^{\sigma_2}$  sunt temperaturile corespunzătoare).

Variația energiei libere a transformării, necesară pentru germinare  $\Delta G_{M_s}^{O-M}$  (considerată independentă de  $\theta$  și  $\sigma_a$ ) va fi atinsă la  $M_s$  pentru transformarea indusă termic și la  $M_s^{\sigma_1}$  respectiv  $M_s^{\sigma_2}$  pentru transformarea indusă termomecanic la  $\sigma_1$  respectiv la  $\sigma_2$ . Cum  $M_s$ ,  $M_s^{\sigma_1} < M_s^{\sigma_2}$  există posibilitatea de a obține martensita indusă termomecanic la temperaturi superioare lui  $M_s$ . La o analiză mai aprofundată se observă că nu întodeauna martensita obținută este stabilă. Astfel, comparând  $\Delta G^{O-M}$  cu  $\Delta G_{\sigma_1}^{O-M}$  la  $M_s^{\sigma_1} < \theta_o$ , se constată că  $\Delta G_{M_s}^{O-M}$

are o componentă indusă termic  $\Delta G_{0,M_s}^{O-M}$  și o componentă indusă mecanic  $\Delta G_{\sigma,M_s}^{O-M}$  și se poate scrie :

$$(3) \Delta G_{M_s}^{O-M} = G_{0,M_s}^{O-M} + \Delta G_{\sigma,M_s}^{O-M},$$

deci martensita odată indusă este, în acest caz, termodinamic stabilă, la temperatura  $M_s^{\sigma 1}$ , chiar dacă încetează solicitarea mecanică externă.

La temperaturi  $M_s^{\sigma} > \theta$ , ca de exemplu la  $M_s^{\sigma 2}$ , rezultă :

$$(4) \Delta G_{M_s}^{O-M} = \Delta G_{\sigma,M_s}^{O-M} - G_{0,M_s}^{O-M}$$

și în acest caz, la încetarea solicitării mecanice energia liberă a fazei mamă este mai mică ( $\Delta G_{M_s}^{O-M} > 0$ ) și martensita formată este termodinamic instabilă.

Odată germinată faza martensitică, se pune problema creșterii acesteia. Contribuția esențială la procesul de creștere a unei plăci de martensită este dată de energia activă, formată din două componente:

- componenta termică  $\Delta G_0^{O-M}$
- componenta mecanică  $\Delta G_{\sigma}^{O-M}$  ( $\Delta G_{\sigma}^{O-M} = \sigma_a \varepsilon_M$ )

Acestei energii active i se opune energia rezistentă formată din următoarele componente :

- componenta deformării elastice înmagazinată datorită tensiunilor interne apărute în urma solicitării
- componenta transformării în interiorul plăcilor de martensită precum și în jurul fazei mamă
- energia interfetei
- energia  $\gamma_D$  datorată defectelor reversibile produse în martensită de planul invariant de forfecare (conventional inclusă în  $\sigma_a \varepsilon_M$ ).
- o energie disipată  $\xi$  datorată frecării și defectelor ireversibile produse în faza mamă și în martensită în timpul transformării

Punând în balanță energia activă și cea rezistentă în cazul creșterii elementare a unei plăci de martensită se obține :

$$(5) \Delta G_0^{O-M} dV_M + \sigma_a \varepsilon_M dV_M = \sigma_a \varepsilon_M dV_M + \gamma_M dA + \xi \varepsilon_M dV_M$$

unde  $dV$  și  $dA$  reprezintă elementul de volum și respectiv de suprafață. Relația (5) se mai poate scrie :

$$(6) \Delta G_0^{O-M} + \sigma_a \varepsilon_M (>, =, <)^* \sigma_a \varepsilon_M + \gamma_M \Lambda^* + \xi \varepsilon_M,$$

unde cu  $\Lambda^*$  s-a notat raportul  $dA / dV_M$ .

\* Cele trei semne care se află între cei doi membrii ai relației (6) au următoarea semnificație

- “>” **energia activă este mai mare decât energia rezistentă** și rămâne mai mare până când creșterea martensitei este stopată de un obstacol. Sunt create în acest caz premisele apariției spontane a martensitei.
- “=” **energia activă este egală cu energia rezistentă**, deci orice modificare termică sau mecanică în membrul stâng va conduce la creșterea sau scăderea plăcii de

martensită. Acest echilibru termodinamic stă la baza formării martensitei termoelastice.

- c. “< energia activă este mai mică decât energia rezistentă, astfel forțele de frecare vor atinge valori critice datorită formării unei rețele ireversibile de defecte și în urma reducerii componentei active, placa de martensită nu se reduce corespunzător din cauză că interfețele sunt înțepenite în defectele de rețea care s-au format în timpul creșterii.

Pentru aliajele cu memorie a formei interesează varianta de echilibru a celor două energii pentru care are loc apariția martensitei termoelastice. Interdependența dintre energia internă, starea de tensiune existentă și temperatură permite explicarea unor proprietăți ale transformării martensitice cum sunt: creșterea martensitei termoelastice, pseudoelasticitatea, efectul de memorie a formei precum și capacitatea ridicată de amortizare.

Trăsătura caracteristică a martensitei termoelastice este dată de apariția sau dispariția ei treptată în funcție de evoluția temperaturii. Astfel, plăci de martensită sau grupuri de plăci se formează și cresc continuu pe măsură ce temperatura probei este scăzută și se reduc și dispar continuu pe măsură ce temperatura este ridicată: prima placă apare la temperatura  $M_s$  și dispare la temperatura  $A_f$  iar ultima placă formată la  $M_f$  este prima care va dispărea la  $A_s$ . Factorii care contribuie la acest mod de transformare sunt:

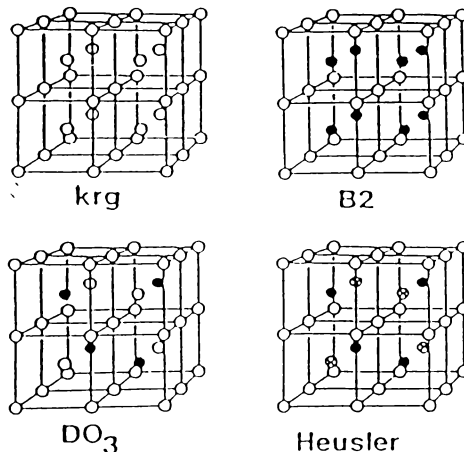
- la  $M_s$  energia activă este destul de mică și în bună parte este contrabalansată de energia rezistivă, la începutul creșterii.
- rata creșterii în energia liberă activă ( $\Delta G_0^{O-M}$ ) la răcirea în continuare este mai mare decât rata creșterii în componentele energiei rezistive, astfel că începe creșterea în termenii relației (6) condiția pentru martensita termoelastică este:

$$(7) \Delta G_{Ms}^{O-M} = \sigma_1 \varepsilon_M + \gamma_M \Lambda' + \xi \varepsilon_M$$

### 2.2.1.2 Caracterizarea fazelor din aliajele cu memorie a formei

**Faza mamă (O)** este fază stabilă la temperatura înaltă. Ea influențează memoria formei și efectele însoțitoare prin capacitatea de a se transforma prin călire în martensită, evitând în

acest fel descompunerea în faze de echilibru. O altă proprietate a fazei mamă este legată de existența unei ordonări îndepărtate, care stă la originea efectului de memorie. În cazul rețelei cubice cu volum centrat (CVC) întâlnită la aliajele cu bază de cupru cu memorie a formei se prezintă în figura 2.3.[1] câteva tipuri de suprafețe care pot apărea în funcție de domeniul compozitional



**Zona de interfață** dintre faza mamă și martensită este caracterizată de planul habitus invariant în dimensiune și orientare, iar transformarea se poate descrie ca o forfecare omogenă paralelă cu acest plan (chiar dacă există o ușoară deformare a volumului, inferioară lui 0,5% pentru aliaje termoelastice)

Fig. 2.3 Tipuri de ordine îndepărtată care pot apărea la rețeaua C.V.C.

**Martensita** are substructura alcătuită din macle interne. Formarea martensitei este însoțită de deformări relative ale materialului. Acestea sunt cu atât mai pronunțate cu cât cantitatea de martensită formată este mai mare, fapt evidențiat în figura 2.4 a,b,c.

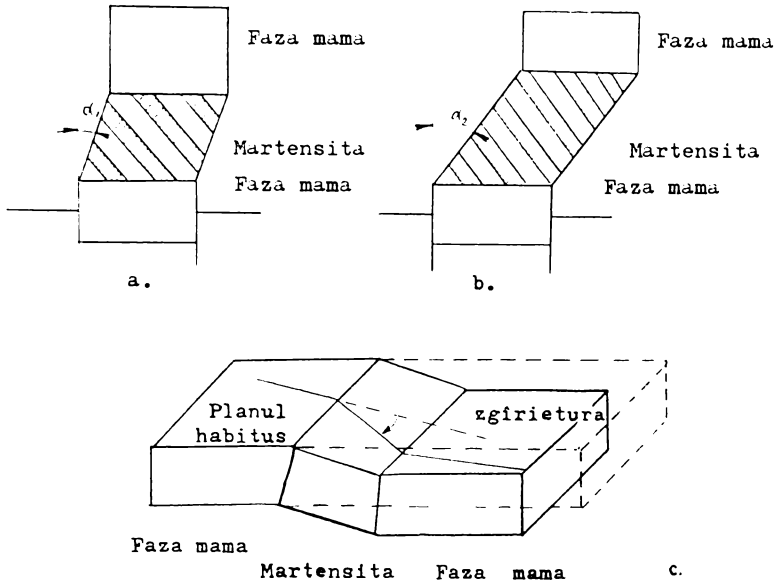


Fig.2.4 Legătura dintre volumul de martensită format și deformatia asociată transformării

Se constată însă absența unor modificări macroscopice efective ale formei. Doar pe suprafața probei lustruite se pot observa mici deformări. Explicația apariției lor rezidă în caracterul de autoaranjare al martensitei. O imagine a acestui tip de substructură este ilustrată în figura 2.5.

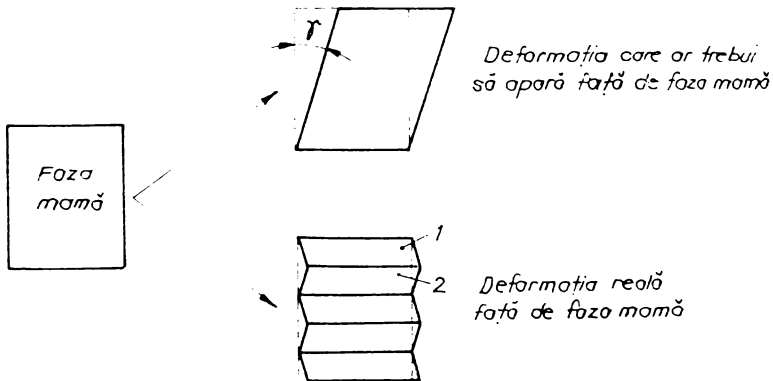


Fig. 2.5 Apariția a două plăchete de martensită

Cu 1 și 2 s-au notat două variante de martensită. Pentru un monocristal de martensită există mai multe posibilități de orientare numite variante, la care corespund plane habitus și de forfecare echivalente din punct de vedere cristalografic.

Modelul schematic al interfeței martensită / fază mamă arătat anterior este exemplificat în reprezentarea spațială din figura 2.6, punându-se clar în evidență maclele apărute.

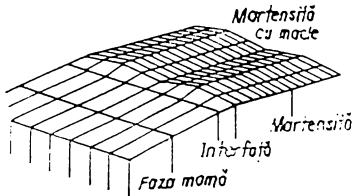


Fig. 2.6 Morfologia martensitei în aliajele cu memorie

În cazul în care faza mamă prezintă o rețea cubică cu volum centrat cum se întâmplă și la aliajele cu memorie cu bază de cupru s-a pus în evidență [1] posibilitatea de formare a 24 de variante diferite de martensită, a căror apariție este echiprobabilă (în absența unor solicitări exterioare).

În transformarea martensitică deformarea rezultată prin modificarea rețelei în urma deplasării colective a atomilor, poate fi descrisă ca o forfecare de-a lungul planelor cristalografice specifice și în direcții specifice ale fazei mamă. S-a constatat că.

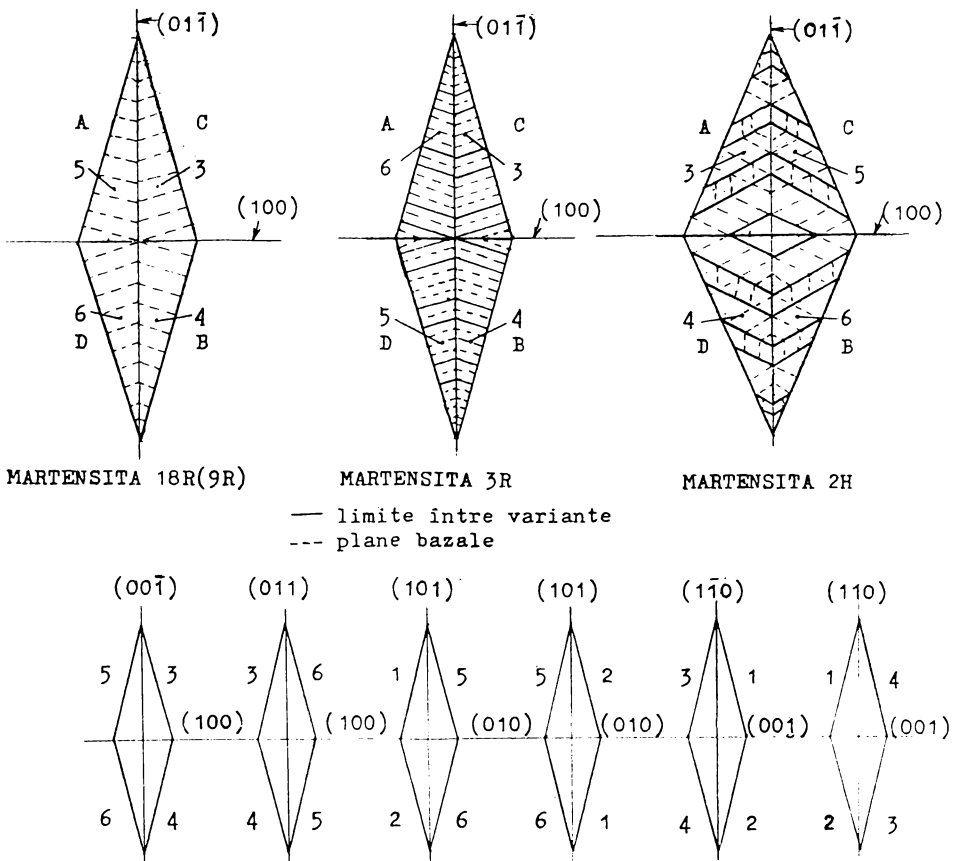


Fig. 2.7 Apariția grupurilor autoorganizate

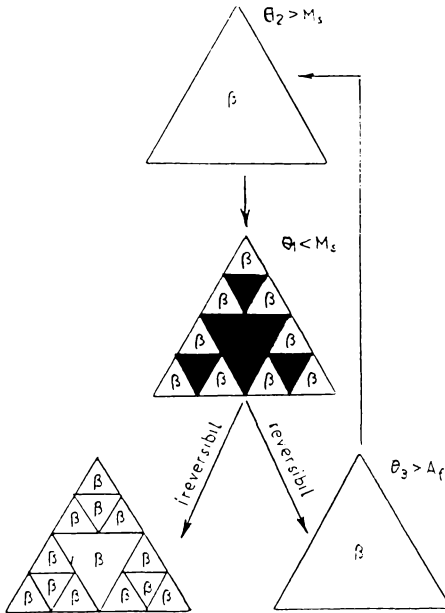


Fig. 2.8 Schematizarea tendinței reversibile, respectiv ireversibile a transformării martensitice

legatură de maclă cu respectarea planului (111), iar variantele A,D și B,C sunt în legatură de maclă cu respectarea planului (100). La martensita 3R, apar două tipuri de cristale legate prin maclă, care sunt suprapuse strat cu strat ca zone paralele, iar la martensita 2H, forfecarea neomogenă este asigurată de maclarea într-un plan care nu este plan bazal.

Analiza corelației dintre apariția și dispariția martensitei și respectiv a fazei mamă în cursul unei transformări martensitice termoelastice scoate în evidență, în figura 2.8 comportarea reversibilă, respectiv ireversibilă.

Prin reversibilitate se reface complet structura cristalului original de fază mamă. Caracterul reversibil al transformării martensitice din aliajele de bază de cupru rezidă în respectarea următoarelor condiții [6]:

- temperatura și rata încălzirii și a răcirii pentru transformarea martensitică satisfac relația

$$\theta_{M-O} \ll = b^2/D$$

unde  $b$  este distanța atomică iar  $D$  coeficientul de difuzie.

- deformarea invariantă a rețelei creează numai defecte care să se poată deplasa reversibil și să fie anulate în cursul transformării inverse (maclă, defecte de împachetare dar nu interacțiuni între dislocatii).
- deformația coerentă între cele două faze este elastică.
- există o structură cristalină ordonată a fazei mamă și din această cauză modificările din faza martensitică produc o fază ordonată metastabilă. Singura posibilitate de refacere (fără difuzie) a ordonării originale este posibilă prin reacția de transformare inversă.
- prezența a două faze, una ordonată și alta dezordonată în cazul transformării.

forfecarea apare aproximativ într-un plan care intersectează simetric celula elementară a fazei mamă și de-a lungul unei direcții din acel plan, care intersectează una din fețele cubului. Saburi și Wayman [106] au cercetat, din punct de vedere cristalografic, transformarea martensitică din aliajele cu memorie a formei. În cazul structurii cubice cu volum centrat s-au clasificat tipurile de martensită care pot să apară, fiind denumite 18R, 9R, 3R și 2H. Ținând seama de faptul că tipurile 18R și 9R diferă doar prin faptul că martensita 9R provine din faza mamă  $B_2$  iar martensita 18R apare din faza mamă  $DO_3$ , s-au ilustrat în figura 2.7 cele trei cazuri care pot să apară: 18R (9R), 3R și 2H (s-au notat A,B,C,D variantele legate de planurile habitus notate cu indici Miller, iar cele șase plane mamă s-au notat cu cifre).

În cazul 18R (9R) variantele A,C și B,D sunt în

$$O \implies (O^{dcz} + O^{ord})_O \implies (M^{dcz} + M^{ord})_M$$

impune condiția ca fazele  $O$  să rămână coerente în timpul transformării.

Transformarea martensitică ar trebui să conducă la o modificare a formei cristalului de fază mamă, dar acest lucru nu se observă. Cauza nemodificării formei în urma transformării martensitice, o constituie apariția și creșterea martensitei sub forma grupurilor autoaranjate ("self-accomodating") de variante. În aliajele cu memorie a formei variantele au aspect de plăci și apar ca șase grupuri autoaranjate de patru variante, fiecare variantă având deformarea nulă în orice direcție. Shimizu și Wayman [106] au arătat că prima variantă de martensită indusă este cea care este cel mai favorabil orientată pentru a interacționa cu tensiunea creată. De exemplu în cazul unei solicitări la întindere deasupra temperaturii  $M_s$  va apărea varianta cu cea mai mare extensie de-a lungul axei de întindere. Procesul inițiat de apariția primei variante va continua astfel: varianta formată inițial va induce un câmp de tensiune specific în jurul ei, care controlează nucleerea ulterioară. Următoarea variantă care va lua naștere va fi aceea care contracarează în modul cel mai eficient câmpul de tensiune indus de prima variantă apărută. Când variantele apărute ulterior cresc mai mult decât este necesar pentru anularea tensiunii existente, rezultă apariția de noi câmpuri, care controlează următorul pas.

Modificările de formă cauzate de un grup în care se află patru variante se anulează reciproc. Deci creșterea excesivă a oricăreia din variante va conduce la apariția unui câmp de tensiune, care favorizează nucleerea sau creșterea altor trei variante din același grup. Deși câmpul de tensiune din regiunea netransformată se modifică în timpul desfășurării transformării, el este oricând favorabil pentru nucleerea variantelor din același grup și astfel se formează grupurile autoaranjate.

### 2.2.2 Efectul simplu de memorie a formei

**Efectul simplu de memorie a formei** se definește ca fiind proprietatea unor aliaje de a-și recupera forma pe care au avut-o înaintea unei deformări plastice, atunci când sunt încălzite la o temperatură predeterminată. Operația poate fi repetată și să aibă loc o nouă deformare identică sau diferită de cea anterioară și proba își va recăpăta - în urma încălzirii - forma avută înainte de deformare.

O imagine sugestivă a efectului de memorie a formei este prezentată în figura 2.9, în care este arătată o ciclogramă de evidențiere la o probă la care forma inițială este dreaptă, la temperatura inițială  $\theta$  de valoare ridicată.

Prin răcire corespunzătoare până la o temperatură de deformare situată la o valoare mai mică decât temperatura  $M_f$  a aliajului din care este realizată proba, acesteia i se aplică o deformare plastică. Starea în care se află materialul la această temperatură este cea corespunzătoare structurii martensitice. La o ușoară încălzire, peste temperatura  $A_f$ , materialul suferă transformarea inversă trecând în faza mamă și rezultă - ca efect macroscopic - îndreptarea, deci o recuperare a formei.

Privită prin prisma transformărilor care au loc, efectul de memorie a formei poate fi descris în maniera următoare: un esantion care are o formă dată în faza inițială, răcit în faza martensitică nu își schimbă forma dobândită anterior și poate fi deformat de o manieră aparent plastică, în această stare, prin aplicarea unei solicitări de natură mecanică. O reîncălzire pentru a ajunge la faza inițială provoacă revenirea la forma avută anterior. Operația poate fi reluată și în faza martensitică materialul să fie deformat, de exemplu în alt mod, și la încălzire proba își va regăsi din nou forma.

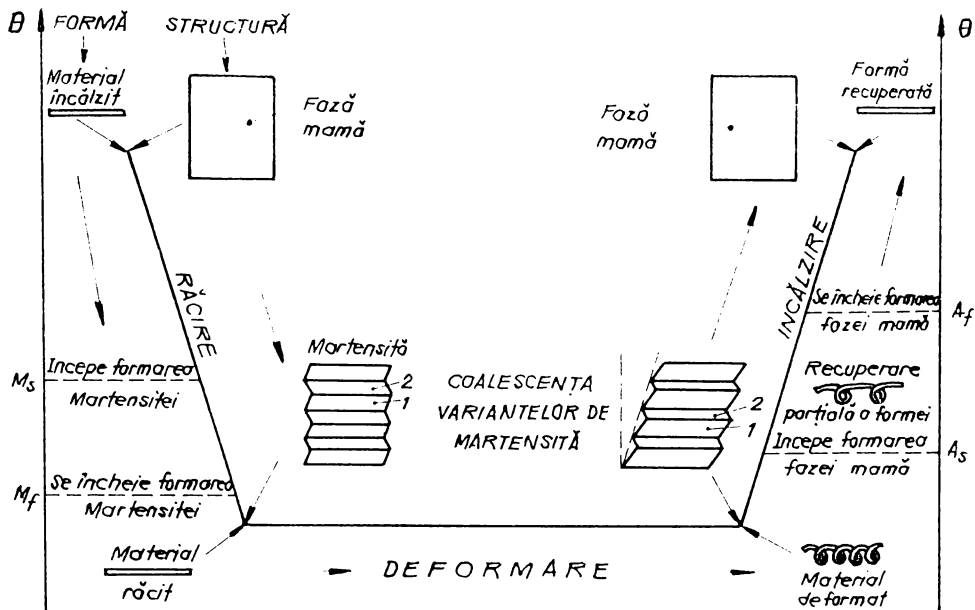


Fig. 2.9 Ciclograma de punere în evidență a efectului simplu de memorie a formei

Datorită faptului că aceste transformări au ca rezultat numai memorarea formei la trecerea de la o temperatură rece la una caldă fenomenul se numește efect simplu de memorie a formei (sau efect de memorie a formei simplu).

Pentru cazul unei martensite compusă din două variante se prezintă în paralel în figura 2.9 modificările care apar la nivelul structurii. În fapt, la încălzirea peste temperatura  $A_S$ , are loc transformarea inversă prin revenirea interfețelor martensitei spre cristalul inițial de fază mamă și începe și recuperarea formei inițiale avute înainte de deformare care se desăvârșeste la  $A_f$ .

În stadiul de recuperare a formei energia liberă activă pentru transformarea inversă este mărită prin încălzire astfel încât să fie mai mare decât componenta rezistentă

$$(8) \left| \Delta G_a^{0-M} \right| > \left| \Delta G_{rev}^{0-M} \right|$$

și recuperarea formei va fi completă la  $A_f$ .

La încălzire pot fi differentiate două stadii ale recuperării formei. Primul stadiu este mic în amplitudine și apare sub  $A_S$ . Considerând că energia elastică stocată este acum, la încălzire, energie activă și componenta  $\xi \varepsilon_R$  este termenul principal al energiei rezistive, acesta din urmă descrește mai rapid decât energia activă, pe măsura reducerii temperaturii, astfel având loc o reorientare parțială.

Al doilea stadiu al recuperării formei începe la  $A_S$  și se termină la  $A_f$ , indicând clar asocierea cu transformarea martensitică inversă. Energia activă a acestui proces este egală cu cea corespunzătoare memoriei formei prin transformare, în timp ce energia rezistivă conține termenii energiei disipate atât ca urmare a reorientării (indice R) cât și ca urmare a transformării (indice M), astfel că pentru acest proces se poate scrie:



$$(9) (\xi \varepsilon)_{cf} = \xi_R \varepsilon_R + \xi_M \varepsilon_M$$

Originea efectului de memorie a formei poate fi explicată pe baze cristalografice. O recuperare completă a formei presupune totodată refacerea aranjamentului atomic existent în faza mamă. Se poate vorbi în acest caz de o reversibilitate cristalografică.

Deși unele cercetări arată modalități particulare de recuperare a formei, specifice sistemelor neordonate, totuși la marea majoritate a aliajelor ordinea joacă un rol important. Se poate considera că variantele de forfecare a rețelei nu modifică vecinătățile atomice. Ca urmare, prin forfecarea omogenă apar structuri ordonate, metastabile, rezultate din ordonarea existentă în faza mamă. La transformarea inversă se formează aceleași structuri ordonate, dacă transformarea este reversibilă. Se poate spune că o ordonare favorizează reversibilitatea transformării. Un

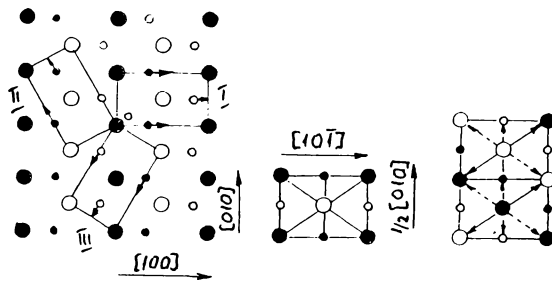


Fig. 2.10 Bazele cristalografice ale reversibilității transformării martensitice

exemplu pentru a pune în evidență transformarea reversibilă în cazul unui sistem ordonat este prezentat în figura 2.10 [5].

Fără să se ia în considerare aranjamentul ordonat al atomilor există trei posibilități de rearanjare a atomilor la transformarea reversibilă, notate cu I, II și III. Dacă se consideră tendința de apariție a aranjamentului I atunci există posibilitatea obținerii ordonării de tip B<sub>2</sub>.

Dacă transformarea reversibilă conduce la aranjamentul II sau III atunci nu se mai obține ordonarea de tip B<sub>2</sub>. Dar ordonarea de tip B<sub>2</sub> este cea care asigură energia liberă minimă și din această cauză nu apar sau este puțin probabil să apară aranjamentele II sau III. Astfel orientarea inițială a fazei mamă poate fi refăcută.

### 2.2.3 Efectul dublu de memorie a formei

Prin tratamente termomecanice speciale, numite și tratamente de educare, aliajul poate memora două forme distincte, una la temperatura înaltă și cealaltă la temperatura joasă astfel încât aliajul să treacă spontan de la o formă la alta atunci când temperatura atinge valorile de transformare.

Într-un ciclu de transformare temperatură - timp analog cu cel prezentat anterior efectul de memorie în dublu sens este exemplificat în figura 2.11:

Deși fenomenul nu este încă suficient clarificat, totuși se bănuiește că are loc o germinare și creștere a unor variante de martensită care par a fi generate de unele asimetrii prezente în faza mamă [121,122]. Se consideră că aceasta poate avea mai multe cauze și anume:

- cristalografice:** rețeaua cristalină a fazei mamă nu este perfect cubică
- existența martensitei reziduale:** în urma tratamentului de educare pot rămâne unele variante de martensită deasupra temperaturii A<sub>f</sub> care la răcire să crească și să dea naștere efectului dublu de memorie.
- defecte de structură orientate:** transformarea martensitică generează defecte de tipul dislocațiilor în faza mamă și acestea pot contribui la germinarea și sau creșterea unor variante favorizate de martensită.

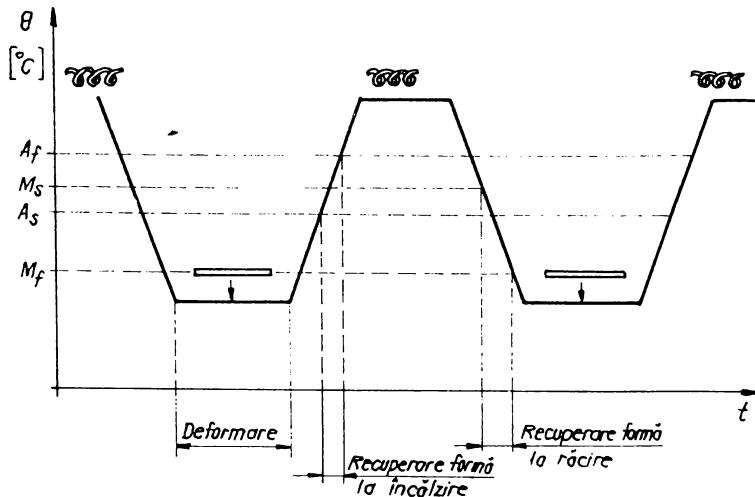


Fig. 2.11 Ciclograma de punere în evidență a efectului dublu de memorie a formeii

Prima ipoteză este mai puțin probabilă dar a doua și mai ales a treia ipoteză au fost puse în evidență pe aliaje particulare. Pentru această ultimă ipoteză s-au considerat mai multe mecanisme care să arate rolul dislocațiilor în formarea și germinarea variantelor și care să conducă la apariția efectului dublu de memorie a formeii :

1. participarea directă a dislocațiilor la nuclearea martensitei este mai puțin probabilă deoarece, odată create dislocațiile de acest tip, s-au dovedit a fi relativ stabile și nu sunt influențate în timpul mai multor cicluri succesive.
2. influența câmpului de tensiuni cauzat de dislocații asupra germinării și creșterii este mai probabilă ținând cont că pentru creșterea unei anumite variante de martensită prezența unei tensiuni interne orientate poate fi favorizantă.

Cunoașterea aspectelor structurale și fenomenologice constituie unul din punctele care trebuie parcurse în cercetarea aliajelor și a efectului de memorie a formeii. Numeroase cercetări efectuate pe plan mondial arată o tendință de investigare susținută a acestor probleme astfel încât să fie abordată o cale fundamentată științific în dezvoltarea și îmbunătățirea proprietăților și a modului de utilizare a aliajelor cu memorie a formeii.

Efectul de memorie a formeii în dublu sens este intens cercetat în ultimii ani atât din punct de vedere al aplicațiilor cât și din punct de vedere fundamental. Sunt adâncite în special direcțiile care vizează modalitățile de educare prin diverse tratamente termomecanice precum și a capacității unor materiale de a avea memorie în dublu sens.

#### 2.2.4 Comportarea pseudoelastică

Aliajele cu memorie a formeii prezintă o comportare elastică deosebită de cea a materialelor metalice uzuale. Termenul de pseudoelasticitate este adoptat pentru a sublinia faptul că deformarea reversibilă este datorată unei transformări de fază (deci unei modificări în structura cristalului), pe când elasticitatea propriu-zisă se referă la o fază de structură constantă.

O analiză a terminologiei utilizate pune în evidență existența unor denumiri comerciale și a unor denumiri științifice care reflectă practic din unghiuri diferite aceleași particularități de comportament. Denumirile comerciale sunt **superelasticitatea** și **comportarea tip cauciuc**

și au în vedere mai ales aspectele comerciale ale acestor materiale. Denumirile științifice au la bază analiza unor aspecte ale modificărilor structurale asociate cu pseudoelasticitatea.

Din punct de vedere fenomenologic în aliajele cu memorie a formei se întâlnesc două tipuri de curbe tensiune - deformatie [170].

**Curba tip I** este caracteristică pentru aliajele așa numite superelastice. În acest caz apariția martensitei poate fi provocată și deasupra temperaturii  $A_f$  prin aplicarea unei tensiuni mecanice.

O curbă de tip I, caracteristică pentru aliaje cu comportare superelastică este exemplificată în figura 2.12 a. Solicitarea mecanică conduce la apariția unei deformatii corespunzătoare iar evoluția se observă pe porțiunea I a graficului. În domeniul notat cu II, creșterea mică a valorii lui  $\sigma$  conduce la apariția unor deformatii  $\epsilon$  de valori ridicate. Reducerea ușoară a tensiunii conduce la reducerea puternică și a deformatiei așa cum arată domeniul III de pe grafic pentru că apoi, la valori mai mici ale tensiunii revenirea să se facă pe curba I. Cauza acestui tip de comportament este dată de deplasarea reversibilă a interfetelor dintre faza mamă și martensită. Teoretic o comportare similară poate să apară și datorită coalescenței variantelor de martensită dar o asemenea ipoteză este mai puțin probabilă deoarece comportarea de tip I nu a fost constatată pe aliaje care se află în stare complet martensitică.

Pentru ca acest tip de transformare să aibă loc trebuie ca:

- aliajul să se găsească la temperatura corespunzătoare fazei mamă ( $\theta > A_f$ ).
- aliajul să se găsească la o temperatură mai mică decât cea la care este posibilă apariția martensitei induse termomecanic ( $\theta < M_d$ ).

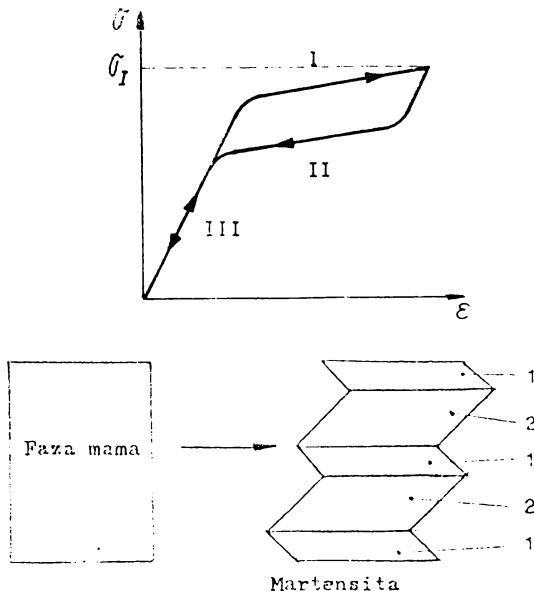


Fig. 2.12 Curba tensiune - deformatie tip I

și se reduce valoarea tensiunii va apare o transformare inversă totală a martensitei și deci o recuperare a deformatiei. Deformatia totală în acest caz se poate exprima astfel:

Superelasticitatea este o proprietate a cărei manifestare derivă din aspectele prezentate la martensita indusă termomecanic și anume: la o temperatură superioară temperaturii  $M_s$ , în urma aplicării unei tensiuni se favorizează apariția variantelor de martensită (în condiții în care aceasta nu există în mod normal). Aceste variante de martensită sunt în strânsă legătură cu deformatia apărută în sensul de acțiune a tensiunii aplicate așa cum se arată în figura 2.12 b

Dacă temperatura este mai ridicată decât  $A_f$  (adică în domeniul în care ar trebui să existe numai faza

$$(10) \varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_{pe} + \varepsilon_p, \text{ unde}$$

- $\varepsilon_e$  deformatia elastică
- $\varepsilon_{pe}$  deformatia pseudoelastică
- $\varepsilon_p$  deformatia plastică

**Curba tip II** este caracteristică pentru “efectul tip cauciuc”. O reprezentare în coordonate tensiune, deformatie a unei probe din aliaj cu memorie a formei aflat în stare martensitică la temperatura  $\theta < M_f$  este prezentată în figura 2.13

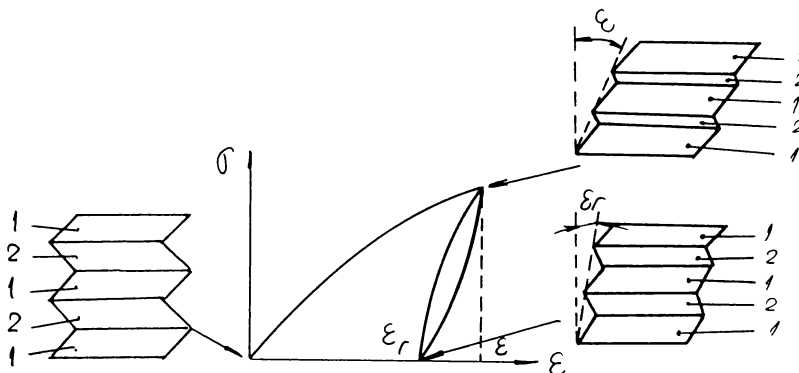


Fig. 2.13 Curbă tip II obținută la aliajele cu memorie

Deformarea materialului implică apariția unei tensiuni  $\sigma$  care va produce o deformare corespunzătoare  $\varepsilon$ . La anularea tensiunii se observă că o mare parte din deformare nu se mai recuperează obținându-se o deformare remanentă. Dacă materialul este acum supus unui nou ciclu de tensiune  $0, \sigma, 0$  curba tensiune - deformare va descrie o formă de fus prin faptul că atunci când tensiunea ajunge din nou la valoarea  $\sigma$  și deformarea va ajunge din nou la valoarea  $\varepsilon$ . Acest comportament este cunoscut și sub denumirea de comportare tip cauciuc sau efect tip cauciuc.

Suplimentar sub influență termică apare prin încălzire și efectul de memorie a formei care începe să se facă simțit la  $\theta > A_s$  și se desăvârșește la  $\theta > A_f$  prin recuperarea integrală a formei. Și în acest caz este valabilă relația pentru determinarea deformărilor totale stabilită la tipul I. Totuși este mai greu de decelat fiecare termen. Este însă evident că  $\varepsilon_{pe} \gg \varepsilon_e$ . Acest tip de comportare este probabil să apară datorită reorientării variantelor de martensită mai degrabă decât datorită transformării.

Pentru analiza comportării de acest tip, cu punerea în evidență a modificărilor structurale care apar, a fost considerat cazul unui model de martensită cu două variante (notate cu 1 și 2). Sub acțiunea tensiunii apare o deformare care este datorată în principal deplasării interfețelor dintre variante ceea ce conduce la creșterea unor variante favorizate (1) și care dau o deformare în sensul în care s-a aplicat tensiunea, aceasta petrecându-se în detrimentul variantelor defavorizate (2).

În cazul reorientării se pornește de la constatarea că plăcile de martensită sunt în general dispuse în grupuri autoaranjate astfel încât tensiunile reziduale să fie cât mai mici. În timpul tensionării limitele plăcilor sunt orientate de așa manieră încât să acumuleze deformarea macroscopică impusă. În mod ideal energia de deformare este stocată elastic. La anularea tensiunii această energie stocată acționează ca energia rezistivă din cazul martensitei termoelastice și poate

deci conduce la o reversare a transformării. Totuși spre deosebire de cazul martensitei termoelastice unde  $\sigma_a = 0$ , în cazul reorientării se consideră  $\Delta G^{O \rightarrow M} = 0$  și ecuația (6) devine:

$$(11) \sigma_a \varepsilon_R <, =, > \sigma_i \varepsilon_R + \gamma_M A' + \xi \varepsilon_R$$

Pseudoelasticitatea prin reorientare apare în aliajele ordonate interstitial în care ordonarea produce o distorsionare tetragonală sau ortorombică a rețelei cubice de bază.

Analizând toate deformatiile care pot să apară într-un aliaj cu memorie se obține:

$$(12) \varepsilon(\sigma, \theta) = \varepsilon_R(\sigma) + \varepsilon_{PE}(\sigma) + \varepsilon_P(\sigma) + \varepsilon_\alpha(\theta) + \varepsilon_1(\sigma, \theta) + \varepsilon_2(\theta), \text{ unde:}$$

- $\varepsilon_R$  deformatia elastică produsă de tensiune
- $\varepsilon_{PE}$  deformatia pseudoelastică (care apare în zona histerezisului)
- $\varepsilon_P$  deformatia plastică
- $\varepsilon_\alpha$  dilatarea termică cauzată de temperatură
- $\varepsilon_1$  efectul de memorie în sens unic sau pseudoplasticitatea (deformatia care poate fi complet înlăturată prin încălzire la  $T > A_f$ ).
- $\varepsilon_2$  efectul dublu care apare la aliaje educate

O altă problemă care se pune este de a stabili când apare o comportare de tip I și când una de tip II. Așa cum s-a arătat comportarea de tip I apare preponderent atunci când aliajul se află la temperatura corespunzătoare fazei mamă ( $\theta > A_f$ ). Comportarea de tip II poate fi obținută atât ca urmare a transformării fazei mamă în martensită cât și ca urmare a reorientării martensitei. Tipul II de curbă necesită tratamente mecanice și termomecanice pentru a introduce dislocatii și/sau particule coerente. În același timp, în aliajul care nu este supus unei tensiuni, martensita se comportă pseudoplastic (deformatia persistă și după înlăturarea tensiunii, dar poate fi recuperată prin încălzire). Denumirea generică pentru acest ansamblu de însușiri este comportare pseudoelastică.

Aceste două aspecte ale comportării pseudoelastice sunt justificate prin considerarea a două mecanisme care se pot asocia transformării martensitice, unul bazat pe reorientare iar celălalt pe transformare.

### 2.2.5 Capacitatea de amortizare

Unele aliaje cu memorie a formei prezintă o capacitate deosebită de amortizare a vibrațiilor și a zgomotului ca rezultat al unui comportament particular al fazelor care compun structura acestora. Din păcate însă, analiza unui mare număr de cazuri practice a arătat că de multe ori condiția pentru amortizare optimă se opune condițiilor date de aplicație, fiind foarte sensibilă la antecedentele termice [1,20,76].

### 2.2.6 Deteriorări ale efectelor de memorie a formei

La unele aliaje neferoase transformarea martensitică este susceptibilă să fie afectată de fenomene guvernate de legile difuziei și se poate ajunge la pierderea proprietății de memorie a formei sau la afectarea unor parametri ai acesteia [5, 78, 79, 81, 83, 136, 137, 139, 140, 143-145].

**Îmbătrânirea** este fenomenul prin care faza martensitică metastabilă rezultată în urma călirii are tendința de a trece spre o stare de echilibru termodinamic, deci spre faza stabilă la temperatura ambiantă. În cazul aliajelor cu memorie folosite în practică, ciclurile termice la temperaturi medii care vizează transformările dorite stimulează reacții de precipitare care

conduc în prima fază la modificări ale temperaturilor de transformare martensitică  $M_s$  și  $M_f$ , iar în final la dispariția totală a fazei martensitice și deci a efectului de memorie a formei. Rezultă de aici necesitatea cunoașterii cineticii transformării pentru a putea evita domeniul de temperatură dezavantajoasă sau pentru estimarea timpului de viață al unui aliaj cu memorie.

**Stabilizarea**, cunoscută și ca efect de stabilizare a martensitei, este fenomenul care interesează aliajele cu memorie a formei fiindcă pentru acestea transformarea este afectată și de poziția și eventual evoluția temperaturilor  $A_s$  și  $A_f$ .

Aspecte privind influența unor factori de natură mecanotermică asupra aliajelor cu memorie a formei vor fi investigate pe aliajele obținute experimental.

### 2.3 Analiza comparativă a familiilor de aliaje cu memorie a formei

De-a lungul timpului au fost descoperite mai multe aliaje sau familii de aliaje la care s-a reușit punerea în evidență, mai mult sau mai puțin semnificativ, a efectului de memorie a formei. În marea lor majoritate este vorba de aliaje neferoase, dar în ultimii ani s-a reușit și realizarea de aliaje feroase cu memorie a formei. Un tablou al principalelor familii de aliaje cu memorie, al domeniului compositional și cel în care apare histerezisul de temperatură, precum și natura aranjamentului atomic al fazei mamă este prezentat în tabelul 2.2 [5]. Trebuie remarcat din tabelul prezentat că nu la toate aliajele efectul de memorie este la fel de bine evidențiat; de asemenea existența unei faze mamă cu ordonare atomică nu este o condiție obligatorie, iar histerezisul transformării variază în limite destul de largi. Se poate remarca totodată faptul că în general nu există numai aliaje particulare la care se întâlnește efectul de memorie, putându-se vorbi de domenii de compoziție în care acesta este prezent.

#### 2.3.1 Clasificarea aliajelor cu memorie a formei. Familii reprezentative.

Clasificarea aliajelor cu memorie se poate realiza după mai multe criterii. O primă clasificare a fost prezentată în tabelul 2.2 și a separat aliajele neferoase, la care efectul de memorie este bine conturat de cele feroase, la care nu se înregistrează întotdeauna o comportare perfectă.

O clasificare din punct de vedere al interesului care se manifestă pentru aceste aliajele, le împarte în:

- a) aliaje așa numite "exotice", pe bază de: uraniu, indiu, niobiu și zirconiu
- b) aliaje "costisitoare", pe bază de metale nobile: aur, platină.
- c) aliaje obișnuite: Ni-Ti, cele pe bază de cupru și mai nou cele feroase.

Aprofundând însă analiza legăturilor între mai multe proprietăți se prezintă în continuare o clasificare mai complexă bazată pe similitudinea transformărilor cristalografice care au loc, rezultând trei grupe principale.

#### a. Aliaje la care faza mamă este alcătuită din compusi intermetalici

cu structură cubică cu volum centrat.

Acestea sunt aliaje tipice pentru memoria formei. Structura fazei mamă este în general ordonată, iar structura fazei martensitice este compactă. Exemple de aliaje din această categorie sunt numeroase, putându-se întâlni: aliaje binare (Au-Cd, Ag-Cd, Cu-Al, Cu-Zn), aliaje ternare (Au-Cu-Zn, Cu-Al-Ni, Cu-Mn-Al, Cu-Zn-Al) sau chiar complexe.

Tab. 2.2 Familii de aliaje cu memorie a formei

ALIAJ	COMPOZITIE % at	HISTEREZIS °C	ORDONARE
<b>ALIAJE NEFEROASE CARE PREZINTA EFECT DE MEMORIE</b>			
Au-Cd	44-49 %Cd	15	ordonat
Cu-Zn	38,5-41,5 %Zn	10	ordonat
Cu-Zn-X, (X=Si;Sn;Al;Ga)	X % scăzute	10	ordonat
Cu-Al-Ni	28-29 %Al	35	ordonat
	3-4,5 %Ni		
Cu-Sn	15 %Sn		ordonat
Cu-Au-Zn	23-28 %Au	6	ordonat
	45-47 %Zn		
Ni-Al	36-38 %Al	10	ordonat
Ti-Ni	49-51 %Ni	20-100	ordonat
In-Tl	18-23 %Tl	4	dezordonat
In-Cd	4-5 %Cd	3	dezordonat
Mn-Cu	5-35 %Cu	-	dezordonat
<b>ALIAJE FERROASE CU EFECT DE MEMORIE PERFECT SAU APROAPE PERFECT</b>			
Fe-Pt	25 %Pt	mic	ordonat
Fe-Pd	30 %Pd	mic	dezordonat
Fe-Ni-Co-Ti	33 %Ni, 10 %Co	mic	dezordonat
	4 %Ti (%masă)		
Fe-Ni-C	31 %Ni, 0,4%C	mare	dezordonat
	(% masă)		
Fe-Mn-Si	30 %Mn, 5 %Si	mare	dezordonat
	(% masă)		
Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co	10 %Cr, <10%Ni	mare	dezordonat
	<15%Mn, <7%Si,		
	<15%Co (%masă)		

**b. Aliaje la care metalul majoritar prezintă mai multe forme alotropice.** Din această categorie fac parte aliajele cu bază de Fe, Co, Ti, Zr și acestea se caracterizează foarte rar prin existența unui efect de memorie complet. În cazul aliajelor cu bază de fier, prezenta unui histerezis termic de valori ridicate nu a permis multă vreme evidențierea efectului de memorie. Totuși aliajul cu Fe-25 %at Pt al cărui histerezis de transformare este puternic diminuat odată cu stabilirea unei ordonări atomice, prezintă posibilitatea de apariție a efectului dorit. Dintre aliajele feroase cu memorie a formei, prezentate în tabelul 2.2, cele din familiile Fe-Pt și Fe-Pd au fost investigate doar din interes pur științific, datorită pretului ridicat al platinei și a paladiului. În ultima vreme se cercetează alte familii de aliaje feroase care prezintă perspective de utilizare practică. Câteva particularități ale acestor aliaje se prezintă, pe scurt în continuare.

**Familia Fe-Ni-Co-Ti** prezintă o transformare martensitică pentru concentrații situate în jurul valorii de 32 %Ni, 4 %Ti, 10 %Co și restul fier. Continuturi ridicate în Ni provoacă scăderea temperaturii de transformare  $M_s$  în timp ce adăugarea de Ti contribuie la îmbunătățirea comportării la transformarea inversă. Unul din dezavantajele acestor aliaje îl constituie valoarea scăzută a temperaturii  $M_s$ , ceea ce impune utilizarea sa la temperaturi situate în jurul valorii de -100°C.

**Familia Fe-Mn-Si** prezintă efectul de memorie a formei pe un domeniu destul de întins de compoziție. În funcție de procentul de Mn și de Si, amplitudinea efectului de memorie variază în limite foarte largi. Aliajele din domeniul compozițional situat între 28-33% Mn și 5-6% Si prezintă un efect de memorie a formei aproape perfect. Unul dintre avantajele acestei familii de aliaje este dat de valoarea temperaturii  $M_s$  care se situează în vecinătatea temperaturii ambiante.

**Familia Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co** dispune de aliaje la care efectul de memorie a formei este complet, cu condiția ca deformările la care este supus materialul să nu fie prea ridicate. Totodată

se asigură valori pentru temperatura de transformare situate între -100 și +50 °C, precum și o bună rezistență la coroziune.

**c. Aliaje cu tranziție cubică - tetragonală.** La aceste aliaje, faza mamă se caracterizează printr-o rețea cristalină cubică, în timp ce la martensită se întâlnește o rețea tetragonală. Ele prezintă fenomenul de memorie a formei, dar cu o amplitudine destul de slabă. Aliaje reprezentative pentru această categorie sunt cele pe bază de indiu (In-Tl sau In-Cd) sau pe bază de mangan (Mn-Cu). Tetragonalitatea martensitei conduce la o amplitudine maximă a deformăției la memorie limitată la mai puțin de 1% la tracțiune. Această evoluție este la originea unei memorii a formei de natură diferită de cea a aliajelor din categoriile precedente.

### 2.3.2 Proprietățile aliajelor cu memorie a formei

Din familiile analizate aplicabilitate practică par să aibă doar aliajele cu memorie a formei din familiile Ni-Ti și cele cu bază de cupru, din familiile Cu-Zn-Al și Cu-Al-Ni. Marea majoritate a restului aliajelor cunoscute până în prezent are puține perspective de utilizare practică datorită unui pret foarte ridicat sau a unor valori ale parametrilor de transformare total neconvenabile. În afară de familiile menționate în acest paragraf, doar aliajele feroase par să mai prezinte interes, dar în cazul lor, cercetările sunt deabia la început. Răspândirea de care se poate vorbi în prezent privind aliajele cu memorie atribuie cam 90 % din piață aliajelor Ni-Ti și doar 10 % aliajelor pe bază de cupru, dar acestea din urmă au perspective frumoase ținând cont de câteva avantaje care le-au permis doar în câțiva ani să ocupe o zonă importantă din piața dominată în totalitate de NITINOL. În tabelul 2.3 [1] sunt prezentate câteva din proprietățile aliajelor cu memorie utilizate în prezent.

Tab. 2.3 Proprietățile aliajelor cu memorie a formei

Proprietatea	U.M.	Ni-Ti	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni
Temperatura de topire	°C	1240-1310	950-1020	1000-1050
Densitate	kg/m <sup>3</sup>	6400-6500	7800-8000	7100-7200
Rezistivitate electrică	10 <sup>-6</sup> Ω	0,5-1,1	0,017-0,12	0,1-0,14
Conductibilitate termică	W/m°C	(10-)-18	120	75
Coefficient de dilatare	10 <sup>-6</sup> /°C	10 β	16-18	16-18
Căldura specifică	J/kg°C	6,6 M	390	(400-)-480
Entalpia de transformare	J/Kg	470(-620)	7000-9000	7000-9000
		3200	700-800	
Modulul de elasticitate	GPa	98	70-100	80-100
Limita de curgere	MPa	150-300 O 200-800 M	150-300	150-300
Alungirea la rupere	%	40-50	10-15	8-10
Domeniul temperaturilor de transformare	°C	-100,+200	-200,-120	0,-170
Histererezis (Af,As)	°C	30	10-20	20-30
Memorie în sens unic	%	8	5	6
Memorie în dublu sens	%			
N = 10 <sup>2</sup>		6	1	1,2
N = 10 <sup>5</sup>		2	0,8	0,8
N = 10 <sup>7</sup>		0,5	0,5	0,5
Temp. de supraîncălzire	°C	400	160-200	300
Capacitate de amortizare	%	15	30	10
Rezistența la coroziune	-	excelentă	acceptabilă	bună
Compatibilitate biologică	-	excelentă	rea	rea
Topire și turnare	-	dificilă	acceptabilă	acceptabilă
Prelucrare primară	-	la cald	semicald	la cald
Forjare, extrudare, etc.	-	dificilă	usoară	usoară
Prelucrare la rece	-	-	stare (α-β)	foarte grea
Aschiabilitate	-	dificilă	excelentă	bună
Pret relativ	-	*	*/10	* 5

O se referă la faza mamă ; M se referă la faza martensitică



Desi în multe privințe proprietățile celor trei familii sunt comparabile, în unele cazuri proprietățile uneia sau alteia dintre familii sunt sensibil mai ridicate și ca urmare conturează domeniile de aplicabilitate. Astfel, se detasează conductibilitatea termică și electrică superioară a aliajelor cu bază de cupru, capacitatea mai bună de a avea memorie în dublu sens a aliajelor Ni-Ti, prelucrabilitatea convenabilă a aliajelor cu bază de cupru și prețul scăzut, comparativ cu aliajele Ni-Ti, care însă se bucură de rezistență la coroziune și compatibilitate biologică deosebit de bună.

Pretul și proprietățile tehnologice par să lase deschise frumoase perspective pentru aliajele cu bază de cupru, cu condiția ameliorării comportării în timp, deoarece aceste materiale sunt sensibile la îmbătrâniri în diverse faze, precum și la oboseală ca urmare a unei tendințe ridicate de fragilizare și rupere intergranulară.

### 2.3.3 Particularități întâlnite la aliajele cu bază de cupru

Aliajele cu bază de cupru cu efect de memorie a formei sunt de tipul binar, ternar sau cuaternar și se caracterizează prin prezența la temperatura înaltă a unui compus intermetalic  $\beta$  având o rețea cristalină C.V.C. și concentrația electronică  $3/2$ . Totodată trebuie arătat că acest compus intermetalic este stabil la temperatura înaltă și se caracterizează prin faptul că în rețeaua cristalină atomii nu au o aranjare ordonată. La scăderea temperaturii sub anumite valori apare o tendință de ordonare în volum care conduce la apariția unor suprafețe caracteristice pentru compusul respectiv. Suprafețele care pot apărea sunt de tip  $B_2$  (tip CsCl),  $DO_3$  (tip  $Fe_3Al$ ), Heusler, etc.

În cazul celor trei familii de aliaje analizate se prezintă în tabelul 2.4 compusii electronici de tip  $\beta$  (C.E. =  $3/2$ , C.V.C.):

**Tab. 2.4** *Compusii electronici de tip  $\beta$  (cu concentrație electronică  $3/2$ , și rețea C.V.C.) din principalele familii de aliaje cu bază de cupru*

Familia	Faza	Limitele de concentrație pe diagrama de echilibru % at	Concentrația electronică	Tip suprafețele apărute la ordonare
Cu - Zn	$\beta$ CuZn	36,4 - 55,8	1,36 - 1,56	$B_2$
Cu-Al	$\beta$ $Cu_3Al$	18,9 - 31,8	1,38 - 1,64	$B_2(DO_3)$
Cu-Sn	$\beta$ $Cu_3Sn$	13,5 - 22	1,40 - 1,66	$DO_3$

La temperatura ambiantă, fiecare din aceste familii prezintă structuri și caracteristici definitorii care influențează asupra proprietăților viitoarelor aliaje cu memorie. Particularitățile care influențează comportarea acestor aliaje vor fi investigate în continuare pentru câteva familii reprezentative.

#### 2.3.3.1 Familia Cu-Zn

Diagrama de echilibru a sistemului de aliaje Cu-Zn este prezentată în figura 2.14 și evidențiază domeniul fazei  $\beta$  situat în jurul compoziției cu 1,5 electroni de valență per atom.

Analiza domeniului compozițional în care a fost evidențiat efectul de memorie a formei situează aceste aliaje în categoria celor bifazice, având la temperatura ambiantă structura alcătuită din soluție solidă  $\alpha$  (de substituție a Zn în Cu, izomorfă cu Cu, rețea cristalină C.F.C.) și soluția solidă ordonată  $\beta$ .

La temperaturi ridicate, situate între 800 - 875 °C, structura este alcătuită din soluția solidă intermediară  $\beta$ , formată pe baza compusului electronic CuZn (concentrație electronică 1,36...1,56), cu rețea C.V.C.

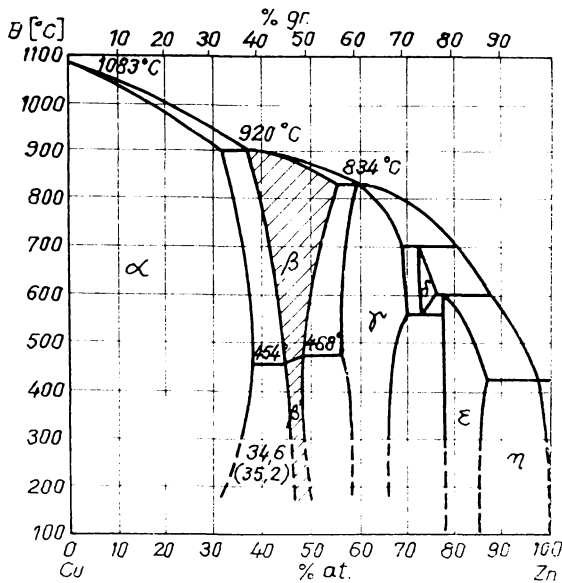


Fig. 2.14 Domeniul de existență al fazei  $\beta$  în cazul sistemului binar Cu-Zn

unei suprarețele de tip  $B_2$  începe la temperatura critică  $\theta_{cr} = 454^\circ\text{C}$  și ordonarea crește până când se obține cel mai înalt grad de ordonare posibil, așa cum apare în figura 2.15 [1].

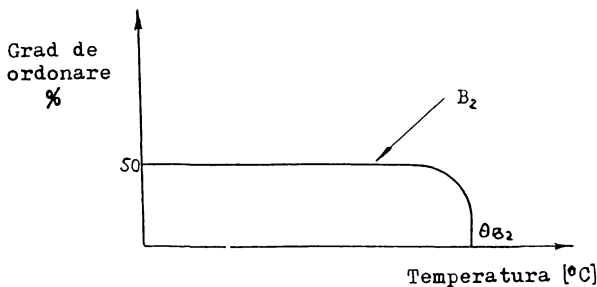


Fig. 2.15 Evoluția gradului de ordonare în funcție de temperatură la aliaje din familia Cu-Zn

O proprietate a fazei  $\beta$ , de mare importanță pentru studiul și dezvoltarea aliajelor cu memorie a formei din această familie o reprezintă susceptibilitatea la ordonare odată cu scăderea temperaturii. Faza  $\beta$  reprezintă o soluție solidă neordonată caracterizată printr-o distribuție statistică a atomilor de Zn și Cu, atomii de cupru aflându-se în nodurile rețelei cubice cu volum centrat. Prin scăderea temperaturii, în jurul valorii de  $454^\circ\text{C}$  apare un fenomen de ordonare a atomilor în rețeaua compusului electronic Cu-Zn, prin care atomii de cupru se repartizează în vârfurile celulelor elementare, iar atomii de Zn în centre. În cazul aliajelor Cu-Zn, la răcirea cu viteză mică, reacția de ordonare care va conduce la instalarea

De observat că în acest caz, gradul maxim de ordonare care poate fi atins este de 50% față de cazul ideal. Totodată trebuie menționat că și în cazul răcirii rapide a unui material aflat în faza  $\beta$ , reacțiile ordine - dezordine nu pot fi eliminate și continuă și la temperatura ambiantă până când gradul de saturare al ordinii este atins.

### 2.3.3.2 Familia Cu-Zn-Al

Diagrama de echilibru ternară a sistemului de aliaje din familia Cu-Zn-Al este prezentată în figura 2.16.

Influența aluminiului asupra sistemului de referință Cu-Zn este de a îngusta domeniul de existență a fazei  $\alpha$  deplasând totodată domeniul fazei  $\beta$  spre regiuni de concentrație mai scăzută în Zn.[4]

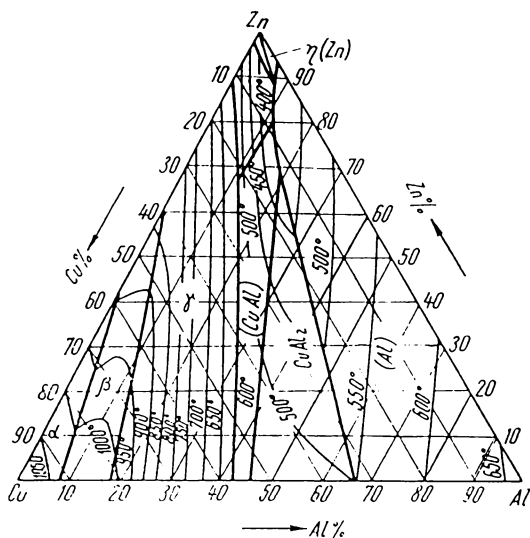


Fig. 2.16 Diagrama ternara Cu-Zn-Al

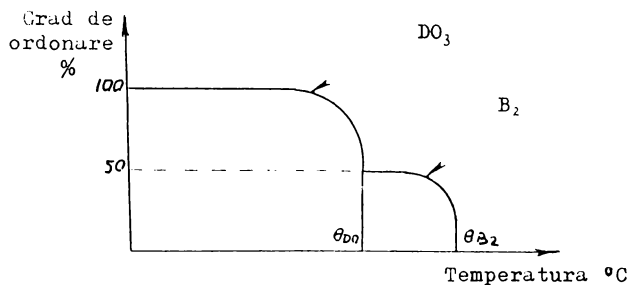


Fig. 2.17 Evoluția gradului de ordonare în funcție de temperatură la aliaje din familia Cu-Zn-Al

aliajelor din această familie, ea poate fi de tipul  $\alpha + \beta$  (la conținuturi reduse în Al, până la 2...3 %),  $\alpha + \beta + \gamma$  (în jur de 4 % Al), respectiv  $\alpha + \beta$  (la conținuturi mai ridicate 6...8 %).

### 2.3.3.3 Familia Cu-Al

Deși diagrama Cu-Al prezintă un domeniu de existență a fazei  $\beta$  la temperatura înaltă (figura 2.18), totuși efectul de memorie a formei are o aplicabilitate limitată.

Domeniul fazei  $\beta$  se situează în jurul concentrației de 12 % Al. În stare de echilibru, faza  $\beta$  se descompune prin reacție eutectoidă, dând naștere fazelor  $\alpha$  (soluție solidă de aluminiu în cupru, izomorfă cu cuprul, rețea C.F.C.) și  $\gamma_2$  (fază intermetalică pe baza compusului electronic  $\text{Cu}_{12}\text{Al}_{17}$ , rețea cubică complexă).

Ca urmare a acestor deplasări, în gama compozițională de existență a aliajelor cu memorie a formei apare o creștere a domeniului de stabilitate a fazei  $\beta$ , cu atât mai importantă cu cât conținutul în aluminiu este mai ridicat.

O particularitate a familiei de aliaje Cu-Zn-Al este dată de prezența a două transformări de ordonare pe care le suferă faza  $\beta$  la răcire. Prima ordonare are loc la temperatura  $\theta_{B_2}$  și are drept efect formarea unei suprastructuri de tip  $B_2$ , iar a doua apare sub temperatura  $\theta_{DO_3}$  și are drept efect ordonarea în suprastructura de tip  $DO_3$ . Pentru aliajele uzuale  $\theta_{B_2}$  se situează în jurul valorii de 500 °C iar  $\theta_{DO_3}$  se situează la 350 - 400 °C, în funcție de compoziție. O reprezentare a acestei tendințe este arătată în figura 2.17.

Deși există tendința de atingere a gradului maxim de ordonare posibil, totuși ordonarea atomică este parțială deoarece aliajul nu prezintă, în general, compoziție stoechiometrică. Astfel, în aliajele Cu-Zn-Al cu conținut mai ridicat în Al (în jur de 6 %) suprastructura este de tipul  $DO_3$ .

În ceea ce privește structura de echilibru la temperatura ambiantă a

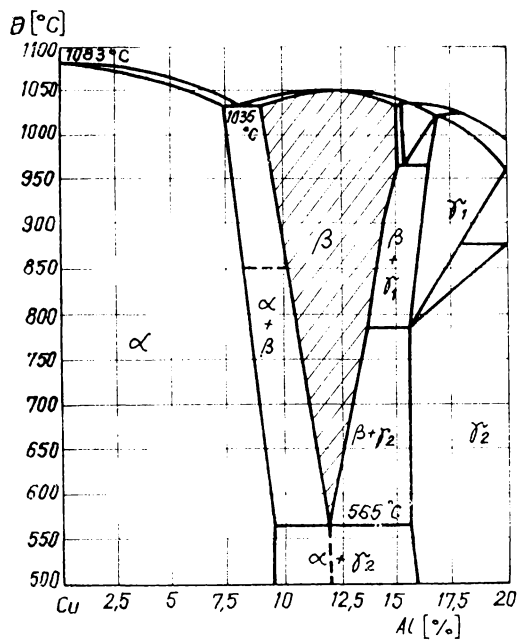
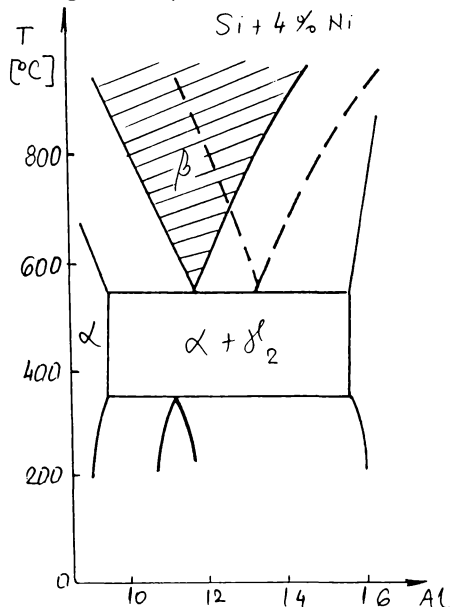


Fig. 2.18 Diagrama de echilibru Cu-Al

Fig. 2.19 Influența Ni asupra domeniului fazei  $\beta$  din aliajele Cu-Al-Ni

**Observatie:** În cazul răcirii cu viteză mare din domeniul fazei  $\beta$  nu se mai produce descompunerea eutectoidă și apare transformarea martensitică. În funcție de concentrația în Al apar fazele  $\beta$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_1 + \gamma_1$  și  $\gamma_1$  (indicele inferior indică existența unei suprafețe). Temperatura  $M_S$  manifestă tendință de scădere pronunțată cu creșterea concentrației în Al [4]. Pentru o temperatură de transformare  $M_S$  situată în apropierea celei ambiante sunt necesare conținuturi ridicate în Al (14...15%). În acest caz însă nu s-a putut până în prezent să se suprime tendința de precipitare a fazei  $\gamma_2$  care reduce drastic termoelasticitatea transformării. Reducerea acestei tendințe este urmărită prin adăugarea de elemente (Ni, Mn) care să deplaseze domeniul de stabilitate al fazei  $\beta$  spre conținuturi mai ridicate în Al.

### 2.3.3.4 Familia Cu-Al-Ni

Adăugarea de Ni deplasează domeniul de stabilitate al fazei  $\beta$  spre concentrații mai ridicate în Al. Figura 2.19 [4] arată deplasarea domeniului fazei  $\beta$  pentru o concentrație în Ni de 4% (domeniul punctat).

Domeniul de concentrație care conduce la valori ale temperaturii de transformare situate în apropierea temperaturii ambiante este situat în jurul concentrației de 14% Al, iar conținutul în Ni este limitat la 4...5%.

Analiza unor secțiuni prin diagrama Cu-Al-Ni [10] arată că structura de echilibru, la temperatura ambiantă, a aliajelor cu memorie din această familie este alcătuită din soluție solidă  $\alpha$ , compusul  $\gamma_2$ , fiind posibilă și apariția unui compus NiAl.

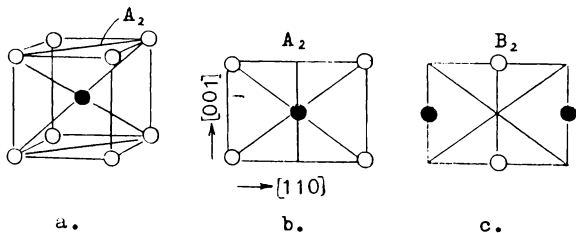


Fig. 2.20 Aranjamentul atomic în cazul suprarețelei de tip  $B_2$

dezvoltarea aliajelor cu memorie a formei

### 2.3.3.6 Cristalografia fazei mamă din aliajele cu bază de cupru

Rețeaua elementara cristalină a fazei mamă în cazul aliajelor cu bază de cupru cu memorie a formei este de tipul cubic cu volum centrat (C.V.C.). După cum s-a aratat, există totuși o aranjare de tip superrețea numită și ordine îndepărtată (long rang order). Pentru aliajele cu bază de cupru (Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni) superrețeaua fazei mamă este de tipul  $B_2$  sau  $DO_3$ .

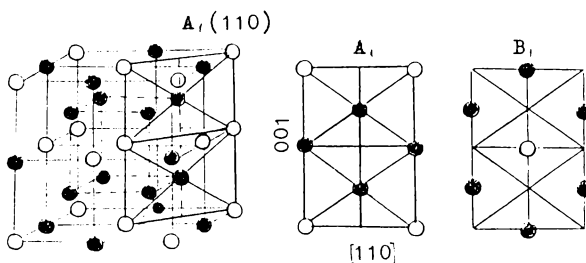


Fig. 2.21 Aranjamentul atomic în cazul suprarețelei de tip  $DO_3$

Suprarețeaua de tipul  $B_2$  (CsCl), aparuta la sistemele Cu-Zn și Cu-Zn-X (unde X-Si, Sn, Al, Ga,...) este descrisă în figura 2.20 [5].

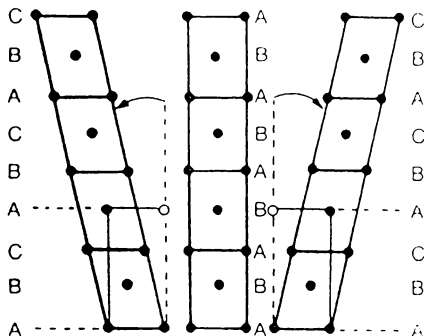


Fig. 2.22 Efectul unei forfecări invariante asupra aranjamentului atomic

### 2.3.3.5 Familia Cu-Sn

Fragilitatea ridicată a aliajelor din această familie, coroborată cu domeniul îngust de existență al fazei  $\beta$  (22...22,5 % Sn) fac ca aliajele din aceasta familie să nu se bucure până în prezent decât de o atenție limitată în

Imaginea tridimensională (fig 2.20 a) arată aranjarea atomilor în spațiu, în timp ce figurile 2.20 b și 2.20 c arată aranjamentul atomic din planul (110) al celei și respectiv cel din planul (110) situat cu fața și în spatele planului de la punctul 2.20 b.

Suprarețeaua de tipul  $DO_3$  (Fe:Al) care poate fi întâlnită și în cazul aliajelor Cu-Zn-X este caracteristică pentru aliajele Cu-Al-Ni. Aranjamentul spațial al atomilor este prezentat în figura 2.21 a. În figura 2.21 b este arătat aranjamentul atomilor în planul (110) iar în figura 2.21 c aranjamentul atomilor în planul (110)

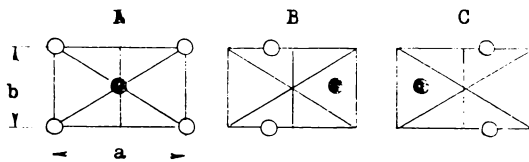


Fig. 2.23 Modificări ale aranjamentului atomic al suprarețelei de tip  $B_2$

din fata si din spatele celui prezentat în figura 2.21 b [5].

Atât pentru superrețeaua  $B_2$  cât și pentru  $DO_3$ , structura spațială se poate obține prin alăturarea alternativă a planelor (b) și (c).

### 2.3.3.7 Modificări

#### cristalografice aparute în cursul transformării martensitice.

Transformarea martensitică în cazul aliajelor cu memorie produce o deformare a rețelei de așa manieră încât interfata dintre martensită și faza mamă să devină un plan nedistorsionat și nerotit pentru a minimiza energia deformării.

Pentru a se obține martensita, în ordonarea structurală apar defecte care pot fi: dislocatii, macles sau defecte de împachetare, rezultatul fiind o forfecare invariantă a rețelei. Ca urmare prin apariția acestei forfecări în planele cu densitate maximă de atomi apare o deplasare a atomilor exemplificată în figura 2.22 [5].

În cazul superrețelelor  $B_2$  și  $DO_3$ , ca urmare a acestor deplasări ale atomilor în direcțiile  $\langle 110 \rangle_c$ , apar noi aranjamente în planele de bază pentru forfecare  $\{110\}_c$ , așa cum rezultă din figura 2.23 (pentru tipul  $B_2$ ) respectiv figura 2.24 (pentru tipul  $DO_3$ ).

Numărul planelor, direcția și sensul forfecării conduc la apariția a 24 de posibilități de formare a unui cristal de martensită dintr-un cristal de faza mamă.

O descriere cristalografică convențională a structurii martensitei ar fi complicată și ar folosi mai multe celule elementare cu simetrie redusă. Descrierea ca rezultat al împachetării este mai

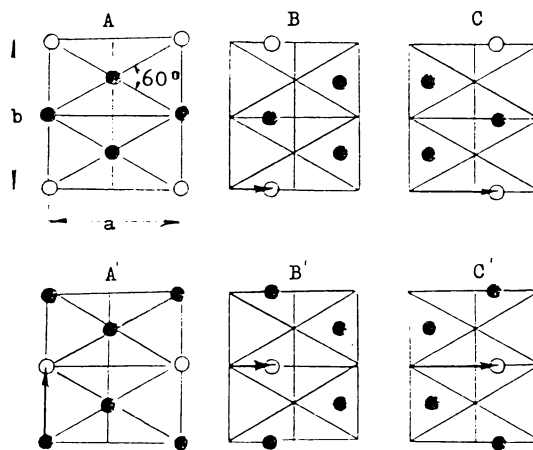


Fig. 2.24 Modificări ale aranjamentului atomic al suprarețelei de tip  $DO_3$

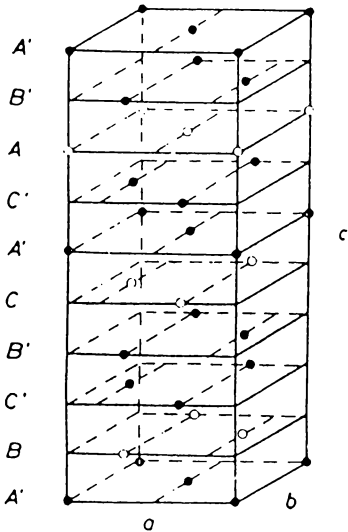


Fig.2.25 Reprezentarea spațială a împachetării planelor atomice în cazul aliajelor din familia Cu-Zn

indicată din punct de vedere a naturii fizice a fazelor martensitei. În figura 2.25 se prezintă o variantă de împachetare apărută ca rezultat al suprapunerilor planelor atomice în cazul unui aliaj Cu-Zn (transformarea  $DO_3 \rightarrow 9R$ ).

Această alternanță de planuri, obținută prin împachetare poate fi reprezentată schematic ca o secvență de împachetare a cărei repetare conduce la apariția structurii cristalului. Secvențele tipice pentru aliajele cu bază de cupru sunt simbolizate astfel:

- 2H-pentru familia Cu-Al-Ni
- 9R-pentru familiile Cu-Zn și Cu-Zn-X
- 18R-pentru unele cazuri Cu-Zn-X (când supraretea din faza mamă este de tipul  $DO_3$ ).

O reprezentare schematică a acestor secvențe de împachetare este prezentată în figura 2.26.

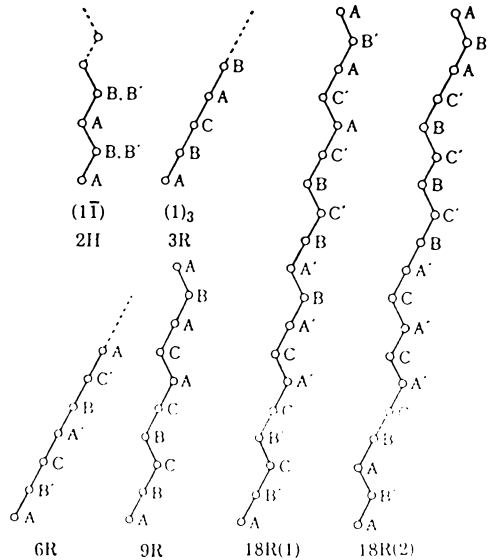


Fig. 2.26 Tipuri de secvențe de împachetare care pot să apară la aliajele cu memorie a formei

### 2.4 Stabilirea obiectivelor urmărite în cadrul tezei

În general domeniul de cercetare al aliajelor cu memorie este divizat în trei direcții de care se ocupă de obicei colective specializate și anume: fabricarea aliajelor, caracterizarea comportării și investigarea de noi proprietăți, respectiv utilizarea aliajelor cu memorie.

Fabricarea aliajelor este în general preluată de firme specializate cum sunt Raychem (SUA), Proteus (Belgia), Furukawa (Japonia). Fondurile de cercetare alocate sunt substanțiale iar rezultatele tehnologice păstrate. S-au decelat totuși tendințe de investigare de noi familii de aliaje, de determinare a influenței alierii suplimentare cu elemente care să îmbunătățească proprietățile, de stabilire de tehnologii performante de fabricare.

Caracterizarea comportării aliajelor cu memorie aparține în general laboratoarelor specializate interdisciplinare din Universități ca Leuven (Belgia), Lyon (Franta), Bochum (Germania), Monterrey (SUA), Tsukuba, Osaka (Japonia), Beijing (China), Moscova (Rusia). Orientările în cercetări vizează: stabilirea mecanismelor care stau la baza comportării aliajelor cu memorie stabilirea influenței unor factori asupra transformărilor de fază din aliaje, dezvoltarea unei aparaturii pentru caracterizarea cât mai completă și din cât mai multe puncte de vedere a aliajelor cu memorie.

De utilizarea aliajelor cu memorie se dovedesc interesate atât firmele care produc materialele dar și firme specializate în utilizarea aliajelor cu memorie sau chiar colective special constituite în firme de prestigiu dar cu alte activități de bază: Mercedes, Nokia, etc.

În România rezultate în producerea și caracterizarea aliajelor cu memorie a formei au fost semnalate de colective de cercetare ale Universităților din Timisoara [2, 15, 23, 42, 56, 60 - 63, 85 - 90, 115, 123 - 127, 155, 171-174], Iasi [175] și București [38].

Stadiul actual al cercetărilor în domeniu atât în țară cât și în străinătate în contextul posibilităților avute la dispoziție a permis conturarea obiectivelor care să fie urmărite în cadrul tezei astfel încât să se permită inițierea și dezvoltarea unor cercetări privind aliajele cu memorie a formei în general și a celor cu bază de cupru în special. S-a considerat de importantă primară focalizarea asupra următoarelor obiective:

- 1. Realizarea unei analize amănunțite a rezultatelor obținute până în prezent, identificarea mecanismelor care guvernează comportarea aliajelor cu memorie și stabilirea tendințelor în domeniu.**
- 2. Elaborarea și prelucrarea primară a unor aliaje din familia aliajelor cu bază de cupru.** Ca și pași principali se consideră:
  - stabilirea tehnologiei de elaborare a aliajelor din familiile Cu-Zn-Al și Cu-Al-Ni și obținerea experimentală de aliaje din aceste familii
  - analiza modalităților de prelucrare primară. Realizarea probelor pentru inducerea efectelor de memorie și pentru programul de analize structurale.
  - caracterizarea în fazele procesului tehnologic de fabricare a aliajelor obținute
- 3. Inducerea efectelor de memorie a formei în aliajele elaborate.** Pentru obținerea rezultatelor dorite este necesară parcurgerea următoarelor etape:
  - determinarea parametrilor de tratament termic pentru obținerea structurii martensitice
  - analiza aptitudinii la călire a aliajelor analizate
  - caracterizarea structurii martensitice
  - evidențierea efectului simplu de memorie a formei
  - stabilirea și experimentarea tehnologiei pe tip de produs din aliaj cu memorie a formei
  - inducerea efectului dublu de memorie a formei
- 4. Caracterizarea transformărilor structurale din aliajele cu memorie realizate.** Se vor analiza posibilitățile de utilizare a unor metode avute la dispoziție în scopul stabilirii unor modalități practice și precise de determinare a parametrilor transformărilor care



apar și de caracterizare calitativă și/sau comparativă a aliajelor cu memorie a formei. În cadrul acestui obiectiv sunt avute în vedere pentru cercetare experimentală următoarele aspecte :

- evidentierea transformării martensitice reversibile
- determinarea parametrilor transformării martensitice
- stabilirea corelației între comportarea micro și macrostructurală
- analiza influenței unor factori termici și termomecanici asupra transformării

**5. Utilizarea aliajelor obținute la realizarea unor aplicații bazate pe efectele de memorie a formei.** Pe baza analizei principiilor de utilizare a aliajelor cu memorie a formei și a limitelor de utilizare determinate pentru aliajele obținute și investigate vor fi realizate și testate prototipuri cu grade de complexitate diverse care să încorporeze proprietățile evidențiate.

Parcurgerea acestor etape permite fundamentarea unor cercetări în domeniu, racordarea la tendințele înregistrate pe plan mondial și creează posibilități de diseminare a rezultatelor în medii cu preocupări colaterale dar potențial interesate de dezvoltarea unei cercetări interdisciplinare.

## CAPITOLUL al III lea

**CONTRIBUTII PRIVIND STABILIREA TEHNOLOGIEI DE ELABORARE  
SI PRELUCRARE PRIMARA A ALIAJELOR CU MEMORIE A FORMEI  
CU BAZA DE CUPRU**

Aliajele cu memorie a formei ridică unele probleme specifice în ceea ce privește tehnologia de fabricație. În mare pot fi considerate două etape principale: o primă etapă de obținere a materialului propriu zis și a doua etapă de inducere a efectelor de memorie a formei.

În cadrul acestui capitol se vor prezenta rezultatele experimentale obținute la fabricarea materialului pornind de la analiza critică a unor date existente în literatura de specialitate.

**3.1 Alegerea compoziției chimice**

Unul dintre cei mai importanți factori care influențează comportarea aliajelor cu memorie îl constituie compoziția chimică și respectiv legătura dintre aceasta și temperaturile de transformare ale aliajului, până în prezent nefiind cunoscute analize sistematice ale acestui aspect. La ora actuală există puține date sintetice care să permită alegerea precisă a domeniului compozițional pentru o anumită temperatură de transformare. În majoritatea cazurilor sunt date exemple de aliaje la care s-au efectuat cercetări privind comportarea și în unele cazuri s-au baleiat părți din domeniile compoziționale.

Alegerea compoziției chimice este unul din factorii hotărâtori pentru comportarea materialului și în această alegere trebuie ținut seama nu numai de temperatura de transformare ci și de proprietățile de utilizare.

Ca un pas primar în calea obținerii aliajelor cu memorie cu baza de cupru a fost realizată o analiză a principalelor lucrări în care s-a semnalat existența efectului de memorie. Astfel, pentru familia Cu-Zn-Al și pentru familia Cu-Al-Ni au fost extrase din literatură datele principale privind compoziția și temperatura de transformare.

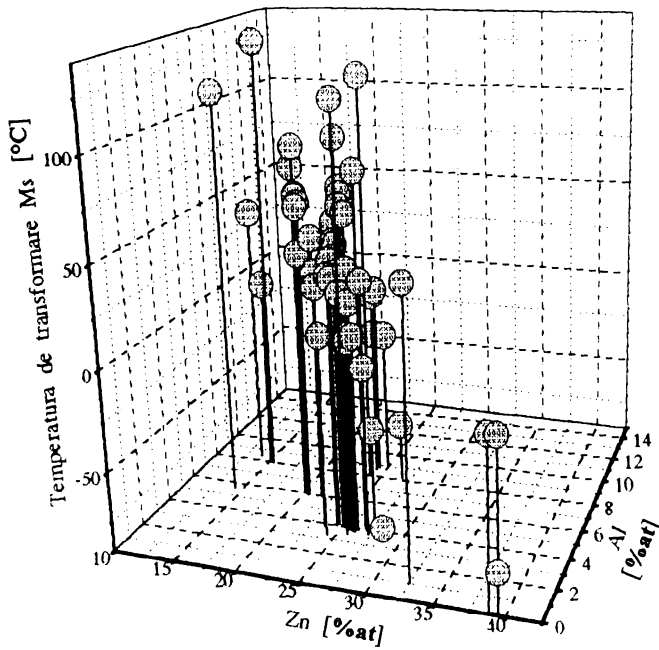
Aceste date sunt prezentate după cum urmează:

- pentru aliajele din familia Cu-Zn-Al
  - monocristale (Tabelul 1, Anexa II)
  - policristale (Tabelul 2, Anexa II)
- pentru aliajele din familia Cu-Al-Ni
  - policristale (Tabelul 3, Anexa II)

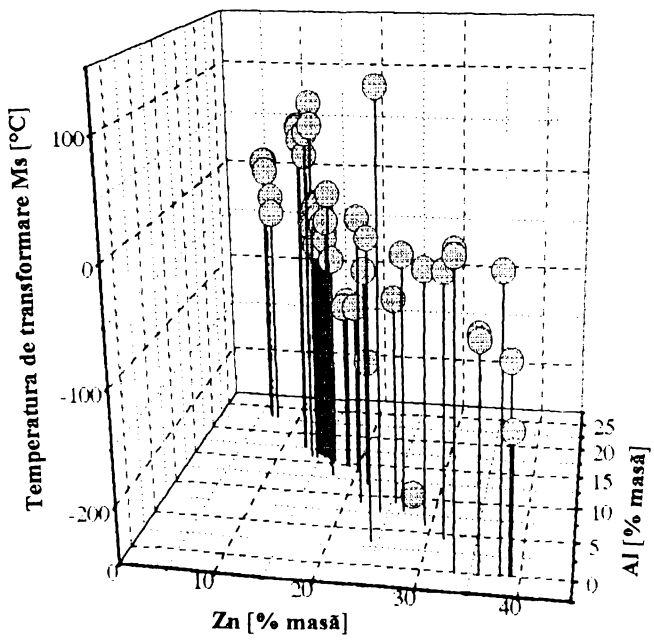
Luând în considerare componentele principale ale aliajelor și temperatura de transformare  $M_s$  s-au obținut reprezentările din figura 3.1 a, b, pentru familia Cu-Zn-Al și respectiv figura 3.2 pentru familia Cu-Al-Ni.

Analiza din punct de vedere metalurgic efectuată în paralel cu o analiză a proprietăților de utilizare (capacitate de deformare, posibilități tehnologice de prelucrare, etc.) impune ca pentru ca aliajele să fie utilizabile să se facă următoarele limitări:

- la aliajele Cu-Zn-Al ( %o masă): %oZn = 25...35 %o și %oAl = 4...6



a. monocristale



b. policristale

Fig.3.1 Dependenta dintre temperatura de transformare Ms si compozitie la aliajele cu memorie din familia Cu-Zn-Al

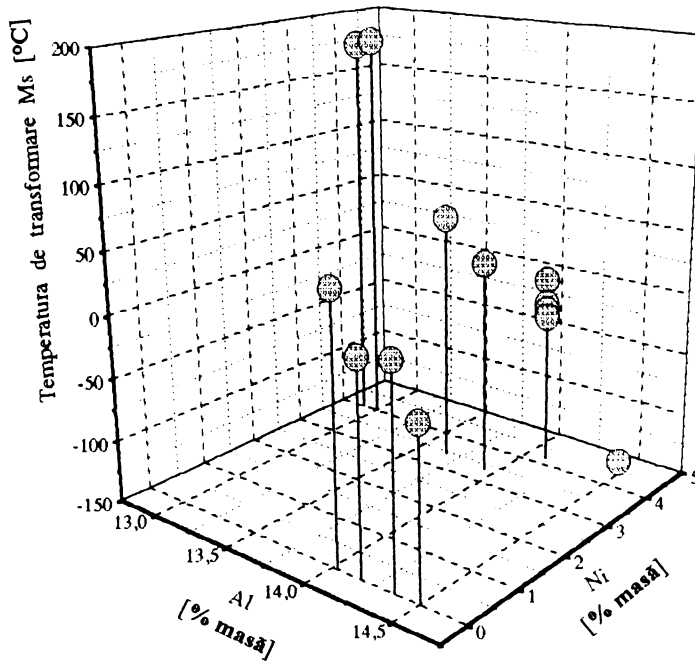


Fig. 3.2 Dependenta dintre temperatura de transformare  $M_s$  si compozitia chimică pentru aliajele din familia Cu-Al-Ni (policristale)

- la aliajele Cu-Al-Ni (% masă): % Al 13...14,5 % pentru  $M_s \approx 20...200$  °C iar % Ni ~ 3...4,5% (pentru % mai mari apare faza  $\gamma_2$  în structură iar împachetarea martensitei trece din tip 9R în tip 2H si se reduce caracterul de reversibilitate al transformării)

Având în vedere aceste limitări s-au detasat domenii din dependentele determinate anterior pentru materialele policristaline, situate la aliajele Cu-Zn-Al între 4...6 %Al (fig. 3.3), iar la Cu-Al-Ni între 3,5...4 % Ni (fig 3.4)

Pentru domeniile considerate au fost stabilite prin regresie ecuațiile primare care caracterizează evoluția temperaturii de transformare  $M_s$  cu concentrația în elementele principale. Ecuațiile de regresie stabilite pe baza datelor avute la dispoziție sunt următoarele:

- Cu-Zn-Al policristale (%masă):  $M_s = 243 - 8\% \text{ Zn} + 4\% \text{ Al}$  [°C] (13)
- Cu-Al-Ni policristale (%masă):  $M_s = 1280 - 76\% \text{ Al} - 55\% \text{ Ni}$  [°C] (14)

Rezultatele obtinute prin analiza efectuată în cadrul acestui subcapitol pot să fie considerate doar ca orientative. Există un număr mare de parametri legati de tehnologia de elaborare si prelucrare primară, de parametri de tratament termic sau termomecanic utilizati la inducerea efectelor de memorie si chiar de modul de activare termică în timpul utilizării. Chiar dacă relatiile pot fi considerate doar ca orientative, ele reflectă tendinta componentelor de modificare a temperaturilor de transformare. Astfel, la aliajele Cu-Zn-Al, cresterea % Zn conduce la o scădere a temperaturii  $M_s$ , în timp ce % Al produce o crestere a aceleiasi temperaturi. La aliajele Cu-Al-Ni, se constată că atât cresterea % Al cât si a celui de Ni conduc la o scădere a temperaturii de transformare. Se poate afirma pe baza rezultatelor obtinute experimental în cadrul

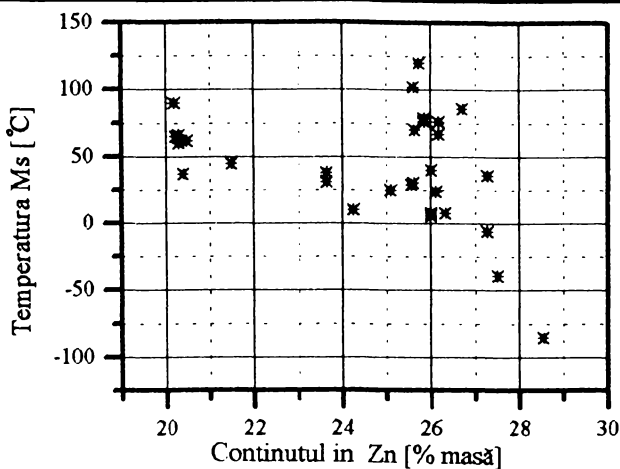


Fig. 3.3 Dependenta dintre temperatura de transformare Ms si continutul in Zn pentru 4...6 % Al

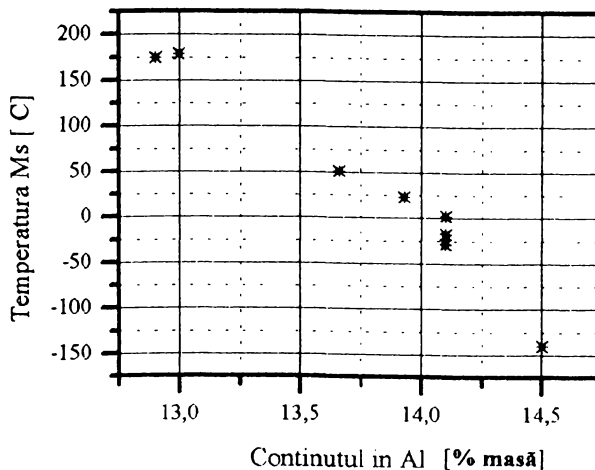


Fig. 3.4 Dependenta dintre temperatura de transformare si continutul in Al pentru 3,5...4 % Ni

tezei ca valorile obtinute pentru prelucrarea standard (turnare, deformare plastică, călire) nu se află în mare discordanță ( $\pm 20$  °C) cu cele deduse din relatiile prezentate.

### 3.2 Elaborarea si turnarea

Pe baza datelor prezentate anterior s-au determinat compozitiile chimice ale unor aliaje din familiile Cu-Zn-Al si Cu-Al-Ni astfel încât să se obțină temperaturi de transformare situate în intervalul 50...200 °C.

Pentru elaborare s-au utilizat:

a.) I.a aliajele Cu-Zn-Al

- cupru electrolitic CuE (STAS 270 - 84)

- zinc Zn 99,99 (STAS 646-76)

- aluminiu Al 99,9 (STAS 7607 80)

b.) La aliajele Cu-Al-Ni:

- cupru electrolitic CuE (STAS 270 - 84)

- prealiaj CuNi 15

- prealiaj CuAl 9

Fondant de protecție: borax, mangal calcinat, sticlă pisată

Dezoxidant: CuP11 (STAS 2270 - 75)

Degazare: argon

Elaborarea a fost efectuată folosind o instalație de topire prin inducție cu creuzet de grafit având puterea instalată de 20 KW. Schema fluxului tehnologic prin care s-au realizat aliajele este dată în figura 3.5

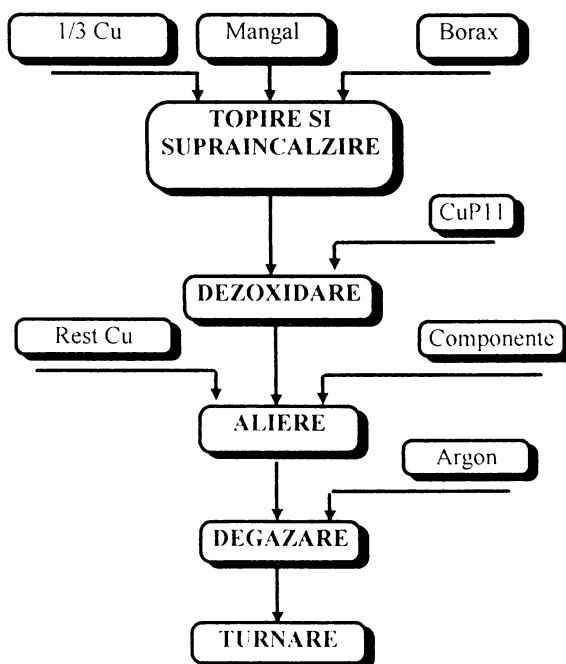


Fig. 3.5 Schema procesului de elaborare a aliajelor considerate

Pentru elaborare s-a procedat în felul următor:

- componentele aliajelor au fost preîncălzite la temperatura de 200 °C
- creuzetul de grafit a fost încălzit la aproximativ 1000 °C, apoi s-a introdus mangal calcinat urmat de o treime din cantitatea de cupru
- după topirea cuprului s-a mai introdus o jumătate din cantitatea de cupru rămasă iar apoi s-a efectuat dezoxidarea folosind cupru fosforos în proporție de 0,20 %. A avut loc o dezoxidare prin precipitare, formându-se pentaoxidul de fosfor care prin barbotare a antrenat și alte impurități spre zgura protectoare

- s-au introdus componentele aliajului odată cu restul de cupru pentru evitarea supraîncălzirii

- pentru degazare s-a utilizat argon, iar protecția topiturii s-a efectuat cu sticlă pisată calcinată, în proporție de aproximativ 1 % din compoziția băii.

Turnarea s-a efectuat folosind metoda directă prin bascularea creuzetului. Formele de turnare au fost realizate din amestec de formare și au fost în prealabil încălzite la 200 °C. Prin dezbateri au rezultat bare cu dimensiunile  $\phi$  35 x 300 mm, din care după înlăturarea zonelor cu neomogenități au rezultat semifabricate cu dimensiunile  $\phi$  35 x 300 mm .

Prin aschiere a fost prelevat material care a fost supus analizei chimice prin metoda umedă. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 3.1 și 3.2

**Tab 3.1** Compozițiile chimice ale aliajelor din familia Cu-Zn-Al obținute experimental

Aliaj Cu-Zn-Al	Cu [%masă]	Zn [%masă]	Al [%masă]
cod 1	71,34	23,4	5,24
cod 2	71,7	22,1	6,15
cod 3	69,5	26,5	4

**Tab 3.2** Compozițiile chimice ale aliajelor din familia Cu-Al-Ni obținute experimental

Aliaj Cu-Al-Ni	Cu [%masă]	Al [%masă]	Ni [%masă]
cod 1	83,04	13,1	3,86
cod 2	83,42	13,25	3,33

### 3.3 Prelucrarea primară

Având în vedere obiectivele cercetării au fost realizate prin aschiere sau deformare plastică la cald sau la rece următoarele tipuri de probe:

- A. probe pentru evidențierea efectelor de memorie (Cu-Zn-Al, cod 1, cod 2, cod 3)
- B. probe pentru determinarea aptitudinii la călire (Cu-Zn-Al, cod 1)
- C. probe pentru analize microstructurale (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, cod 1)
- D. probe pentru analize cu raze X (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, cod 1)
- E. probe pentru analiză termică (Cu-Zn-Al, cod 1, cod 2, cod 3)
- F. probe pentru măsurări de microduritate (Cu-Zn-Al, cod 1)

Caracteristicile probelor realizate și procesul tehnologic de fabricare sunt prezentate în tabelul 3.3

Semifabricatele obținute prin turnare au fost supuse unei recoaceri de omogenizare (R.O.) în scopul eliminării neomogenităților chimice apărute din cauza condițiilor de solidificare. La aliajele Cu-Zn-Al a fost aplicată suplimentar o recoacere de detensionare (R.D.) în scopul reducerii tendinței de fisurare. Parametrii utilizați au fost:

**Tab. 3.3** Dimensiunile si tehnologia de fabricare a probelor pentru cercetările experimentale

Cod	Dimensiuni mm	RO	(RD)	DC	A	DR	RR
A.1	$\phi$ 0,6 x 150; $\phi$ 0,8 x 120	*	*	*		*	*
A.2	1 x 10 x 200; 1x1x200	*	*	*		*	*
B	$\phi$ 25 x 140	*	*		*		
C.1	1 x 10 x 20	*	*	*		*	*
C.2	$\phi$ 20 x 2	*	*		*		
D	2 x 10 x 20	*	*	*	*		
E	3 x 3 x 10	*	*	*	*		
F	2 x 10 x 10	*	*	*	*		

**R.O** - recoacere de omogenizare; **RD** - recoacere de detensionare; **DC**- deformare la cald;  
**A** - aschiere; **DR**- deformare la rece; **R.R.** - recoacere de recristalizare

- **Cu-Zn-Al:**

**R.O.:** încălzire lentă până la 800 °C, menținere 4 ore, răcire odată cu cuptorul

**R.D.:** încălzire lentă la 350°C, menținere 1 oră, răcire odată cu cuptorul

- **Cu-Al-Ni:**

**R.O.:** încălzire lentă până la 950 °C, menținere 2 ore, răcire odată cu cuptorul

Deformarea la cald (D.C.) a fost efectuată prin laminare pe un minilaminor, temperatura la care s-a încălzit materialul s-a situat în jurul valorii de 800 °C. Reducerea de secțiune la fiecare trecere (g<sub>0</sub>-g)/g<sub>0</sub> x 100 a fost cuprinsă între 40...60 %.

Aschieria (A) s-a realizat după caz prin strunjire, frezare sau polizare.

Deformarea la rece (D.R.) s-a realizat prin trefilare, de la diametrul de 2 mm până la cota finală, folosind filiere. Intre trageri s-au efectuat recoaceri de recristalizare (R.R). Parametri recoacerii de recristalizare utilizați pentru aliajul Cu-Zn-Al au fost: încălzire la 400 °C, menținere 30 min și răcire în apă cu alcool. Gradul de deformare între două recoaceri a fost de 3...5 %.

O ciclogramă completă de tratament termic este prezentată în figura 3.6.

Din materialul cod 1 aflat în stare turnată au fost prelevate probe cod C1 care au fost supuse pregătirii metalografice. După polizare și slefuire până la hârtia metalografică cu granulația de 1200, probele au fost lustruite întâi cu praf de diamant iar apoi pe discuri de pâslă folosind suspensie de alumina fină. Atacul metalografic a fost efectuat cu clorura ferică timp de 15 - 20 secunde iar apoi probele au fost spălate cu apă.

Structurile obținute în urma prelucrării primare au fost examinate prin analize de difracție cu raze X și în diverse faze ale prelucrării primare.

În figura 3.7 este prezentată curba de difracție înregistrată la aliajul Cu-Zn-Al, cod 1. Sunt puse în evidență fazele existente  $\alpha$ ,  $\beta'$  și  $\gamma$ . Rezultatele experimentale obținute prin difracție cu raze X confirmă datele prezentate în secțiunile efectuate prin diagrama Cu-Zn-Al [4] care descriu domeniul  $\alpha$ ,  $\beta'$  +  $\gamma$  distinct reprezentat la continuturi mai mari de 4% Al.



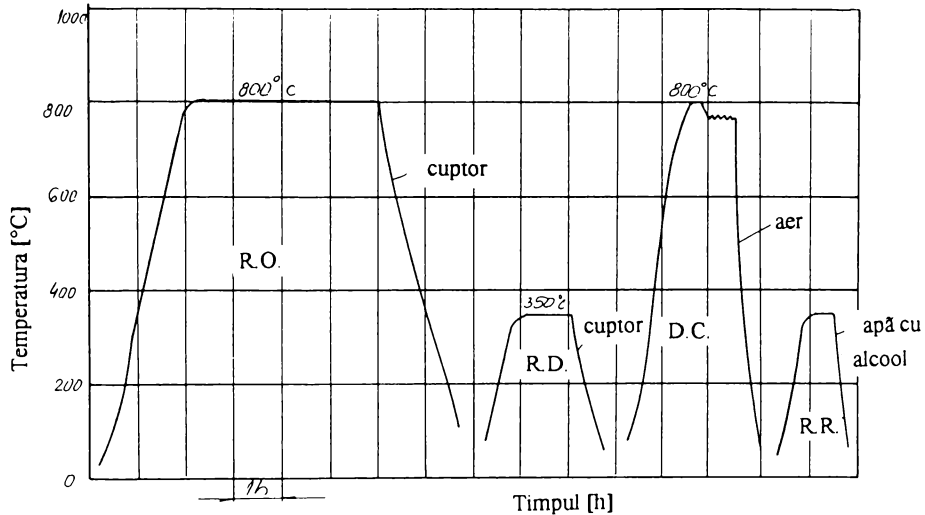


Fig. 3. 6 Ciclograma completă de tratament termic primar pentru aliajele Cu-Zn-Al

Imaginile microstructurale prezentate în plansa numărul III.A reflectă structura de echilibru a aliajului investigat în stare turnată și respectiv deformată plastic la rece. În stare turnată (imaginile III.A I, II, III) s-au pus în evidență fazele  $\alpha$  (culoare deschisă), repartizată în matrice de culoare închisă  $\beta'$ , și tot pe acest fond apar și separări fine ale compusului  $\gamma$  (culoare deschisă, dimensiuni mici). Deformarea plastică la rece a produs o alungire puternică a fazei  $\alpha$ , o repartitie mai uniformă în volum și o orientare preferențială. Imaginile microstructurale obținute sunt prezentate în imaginile III.A IV, V, VI.

Deformarea plastică la cald a condus la modificări în forma și distribuția fazelor, rezultatul final înregistrat prin imagini microscopice care alcătuiesc plansa III.B a depins de viteza de răcire de la temperatura de deformare. Structura din imaginea III.B I a fost obținută prin răcire cu viteză mică de răcire (răcire în aer) iar structurile din imaginile III.B. II, III, IV au rezultat prin răcire în apă de la temperatura de deformare. În acest al doilea caz au fost observate formațiuni fine de martensită care par să fie rezultatul efectului cumulat al componente de natură mecanică și respectiv termică prin care s-a favorizat inducerea termomecanică a martensitei.

Având în vedere rezultatele obținute în elaborarea și prelucrarea primară (realizarea de aliaje din domeniul compozitional al aliajelor cu memorie, obținerea de semifabricate prin deformare plastică, evidențierea structurilor specifice pentru domeniul dorit și chiar obținerea preliminară a structurii martensitice) s-au considerat create premisele de continuare a cercetărilor pe aceste aliaje în vederea inducerii efectelor de memorie.

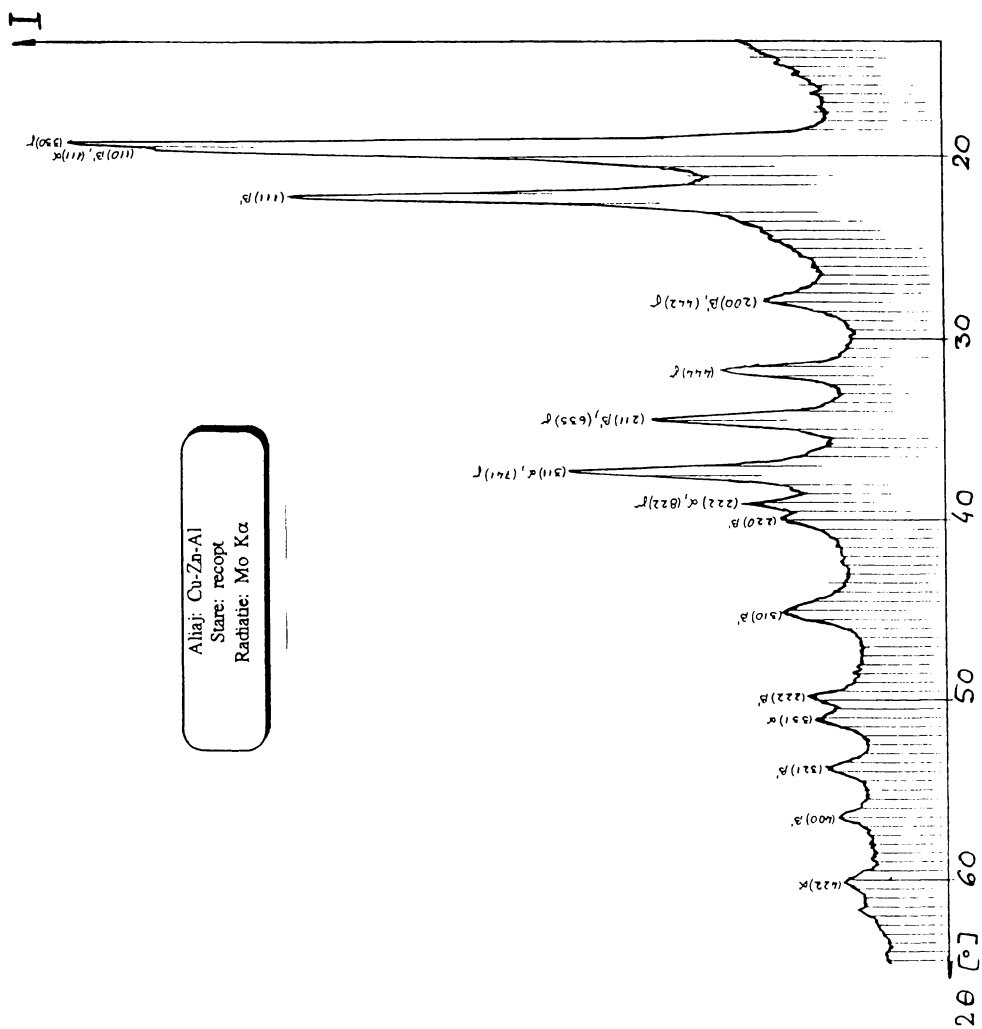
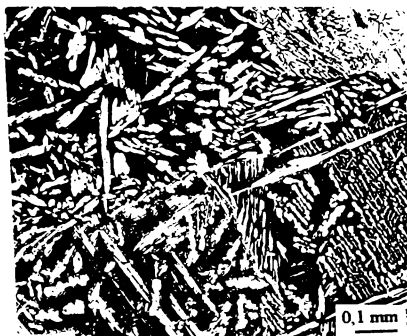


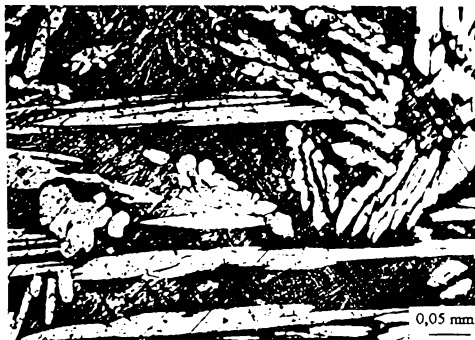
Fig. 3.7 Curbă de difracție obținută pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat  
Stare: recopt  
Radiatie utilizată: Mo K $\alpha$

PLANSA IIIA

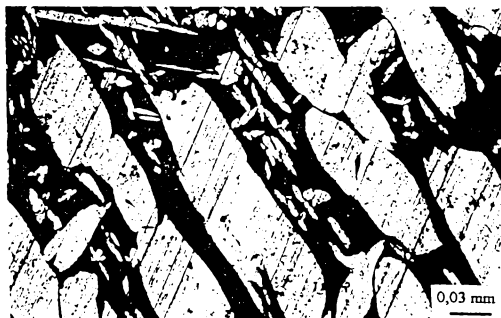
STRUCTURI OBTINUTE IN URMA TURNARII SI DEFORMARII PLASTICE LA RECE



I.



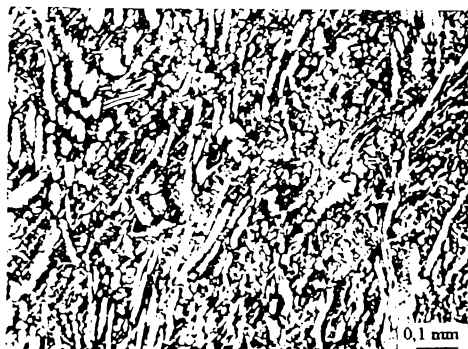
II.



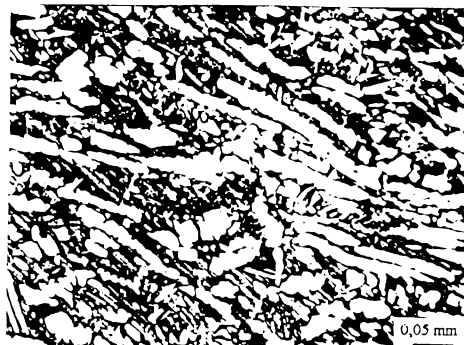
III.

I, II, III - Turnat

IV, V - Deformat plastic la rece



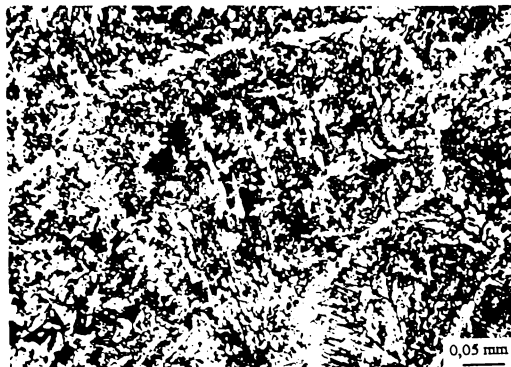
IV.



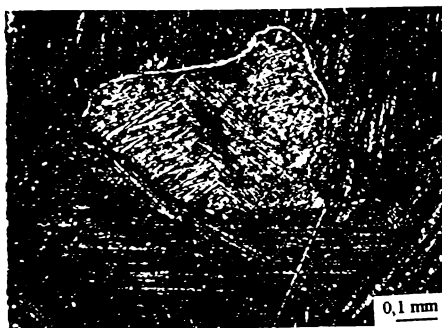
V.

PLANSA III.B

STRUCTURI OBTINUTE IN URMA DEFORMARII PLASTICE LA CALD



I.



II.

I - Răcire în aer

II, III, IV - Răcire în apă



III.



IV.

## CAPITOLUL al IV lea

**CONTRIBUTII PRIVIND STABILIREA TEHNOLOGIEI DE INDUCERE  
A EFECTELOR DE MEMORIE A FORMEI IN ALIAJELE ELABORATE**

Condiția necesară pentru inducerea efectului de memorie o constituie obținerea transformării martensitice termoelastice reversibile la un aliaj din domeniul compozițional precizat în capitolul al II lea.

Principalele probleme care se pun în acest caz sunt următoarele:

- determinarea parametrilor de tratament termic pentru obținerea transformării martensitice
- analiza aptitudinii la călire a aliajului
- stabilirea tehnologiei de tratament termic pentru diferite cazuri particulare
- evidentierea efectului simplu de memorie a formei și determinarea parametrilor transformării martensitice
- stabilirea parametrilor de utilizare și de păstrare

Primele patru aspecte sunt dezvoltate în cadrul acestui capitol, în timp ce ultimul aspect este luat în considerare în corelație și cu matricea de sollicitări, în capitolul al VI lea.

**4.1 Determinarea parametrilor tehnologici pentru obținerea****transformării martensitice în aliajele elaborate**

Pentru determinarea parametrilor de tratament termic necesari obținerii transformării martensitice în aliajele elaborate s-a folosit metoda călirilor succesive asociată cu analiza microstructurală. Având în vedere lipsa unor date în literatura de specialitate privind valori de control ale rezultatelor călirii s-a considerat că microscopia optică este cea mai convenabil de utilizat în acest sens, iar observațiile au fost confirmate pe baza analizelor cu difracție de raze X.

Cercetări anterioare [4] au condus la concluzia că viteza de încălzire la tratamentul de călire nu prezintă o influență semnificativă asupra transformării martensitice. Ca urmare, cercetările s-au orientat în direcția stabilirii temperaturii de încălzire și a mediului optim de răcire pentru aliajele elaborate. În continuare sunt prezentate rezultatele cercetărilor efectuate asupra aliajului Cu-Zn-Al cod 1, concluzii similare fiind obținute și pentru celelalte aliaje elaborate.

Determinările experimentale au fost efectuate pe probe tip C1, cu modul de obținere descris în capitolul al III lea. Pentru stabilirea temperaturii de încălzire s-a utilizat metoda călirilor succesive. Analiza diagramei de echilibru, în corelație cu transformările structurale urmărite (obținerea la încălzire a fazei  $\beta$ ) au permis alegerea temperaturii de la care să pornească cercetările. Pentru aliajul Cu-Zn-Al cod 1, această temperatură a fost 750 °C. Au fost alese temperaturile 750, 800, 850, 900 °C., la care au fost încălzite probe din materialul analizat și după menținere timp de 10 minute acestea au fost răcite în medii diferite: aer, apă cu gheață, azot lichid.

Experimentările au fost dublate de analize microscopice prin care s-au pus în evidență structurile obținute și prezentate în plasa IV.A. Încălzirile efectuate la 750 °C și 800 °C au pus în evidență structuri de tip martensitic asociate cu zone în care apar urme de  $\alpha + \beta$  netransformat. O asemenea structură se observă în imaginea IV.A.1, în care în colțul din stânga jos sunt observate formațiuni de soluție solidă  $\alpha$  (culoare deschisă) pe un fond de culoare închisă  $\beta$ . Structura

PLANSA IV.A

STRUCTURI OBTINUTE LA STABILIREA PARAMETRILOR CALIRII



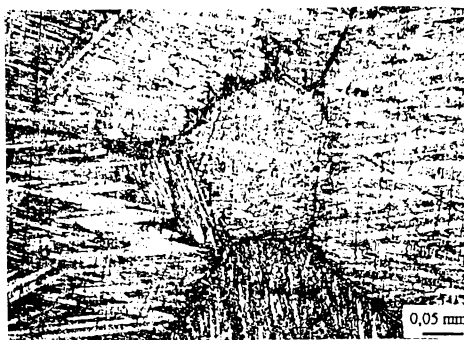
I - Transformare incompletă

II-V - Structuri martensitice

I.



II.



III.



IV.



V.

complet martensitică exemplificată în imaginile IV.A. II, III, IV, V a fost observată pentru temperatura de încălzire de la 850 °C în sus, la 900 °C fiind pusă în evidență și o tendință de creștere a măririi de grăunte. Cu excepția răcirii în aer, la care s-au obținut structuri de echilibru de tipul celor prezentate în capitolul anterior, celelalte medii de răcire au condus la obținerea structurii martensitice.

Temperatura de călire care asigură obținerea transformării martensitice la aliajul analizat a fost 850 °C, iar mediul de răcire care poate să fie utilizat în acest scop a fost apă cu gheață. Rezultate similare au fost înregistrate și la celelalte aliaje din familia Cu-Zn-Al. La aliajele din familia Cu-Al-Ni structura martensitică completă a fost obținută la temperatura de încălzire de 800 °C, urmată de răcirea în apă.

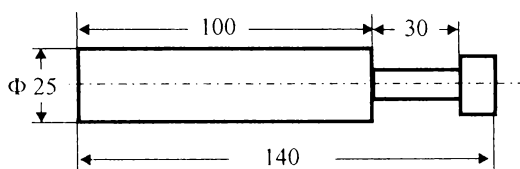


Fig. 4.1 Proba utilizată la analiza aptitudinii la călire

Odată obținută structura martensitică pe probele analizate s-a pus problema analizării aptitudinii la călire a aliajelor elaborate. Cercetările efectuate au avut în vedere obținerea și examinarea unor constituenți structurali care se apropie de cei de echilibru precum și a influențelor care apar asupra transformării martensitice reversibile. Această variantă a fost aleasă luând în considerare caracteristicile termofizice ale aliajelor cu bază de cupru. Forma și dimensiunile probei analizate sunt prezentate în figura 4.1.

Proba a fost răcită pe suprafața frontală și apoi a fost examinată atât sclerometric cât și prin observații microscopice, respectiv cu raze X. Evoluția microdurtății în funcție de distanța de la capătul călit este prezentată în figura 4.2

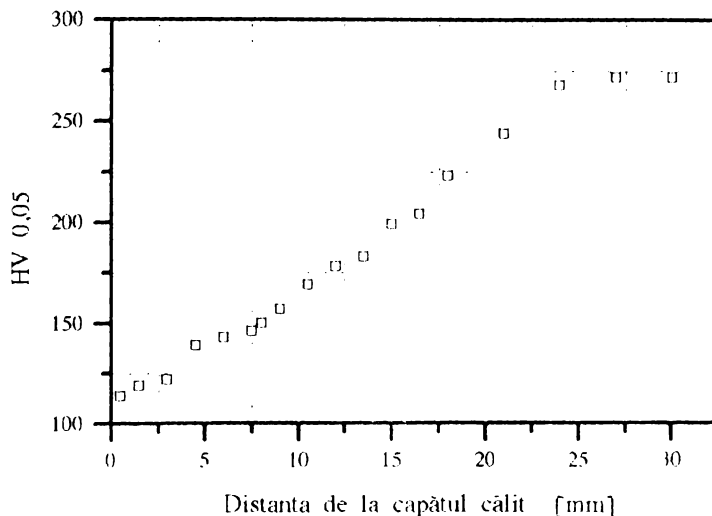


Fig. 4.2 Evoluția microdurtății pe generatoarea probei investigate

Se observă o tendință de creștere a durtății pe măsura depărtării de capătul călit. În paralel au fost examinate microstructurile înregistrate pe generatoarea probei, care în prealabil a fost pregătită metalografic (atac cu clorură ferică). În plansa IV B s-au pus în evidență următoarele zone structurale care au fost observate pe măsura depărtării de suprafața călită, respectiv pe măsura scăderii vitezei de răcire:

- zona cu structură complet martensitică (suprafața frontală și până la 10 mm de capătul călit), imaginile I a,b
- zona cu martensită la limita de grăunți (la 10 mm de capătul călit), imaginile II a,b
- zona cu structură martensitică + formațiuni premartensitice (la 12-16 mm de capătul călit), imaginea III
- zona cu structură premartensitică (la 20 mm de capătul călit), imaginea IV
- zona cu structură parțial transformată (la 22-27 mm de capătul călit), imaginea V
- zona cu structură de echilibru (de la 28 mm de capătul călit și până la capătul necălit), imaginea VI

Pe măsura depărtării de suprafața călită structurile de tip martensitic sunt substituite de structuri care tind tot mai mult spre cele de echilibru. Acest lucru a fost pus în evidență și prin difracție de raze X efectuată pe o instalație tip DRON 3, în zone situate la diverse distanțe față de capătul călit. Curbele de difracție obținute sunt prezentate în figurile 4.3 a...h iar fazele identificate (în concordanță cu observațiile microscopice) și caracteristicile acestora sunt prezentate în tabelul 4.1.

Ca o consecință a substituirii martensitei, efectul de memorie a formei este de așteptat să diminueze până la dispariție. Acest fapt a fost dovedit prin modificarea curbelor de analiză termică diferențială înregistrate la încălzire. Curbele de analiză termică pentru aliajul Cu-Zn-Al, înregistrate în funcție de distanța de la capătul călit sunt reprezentate în figura 4.4.

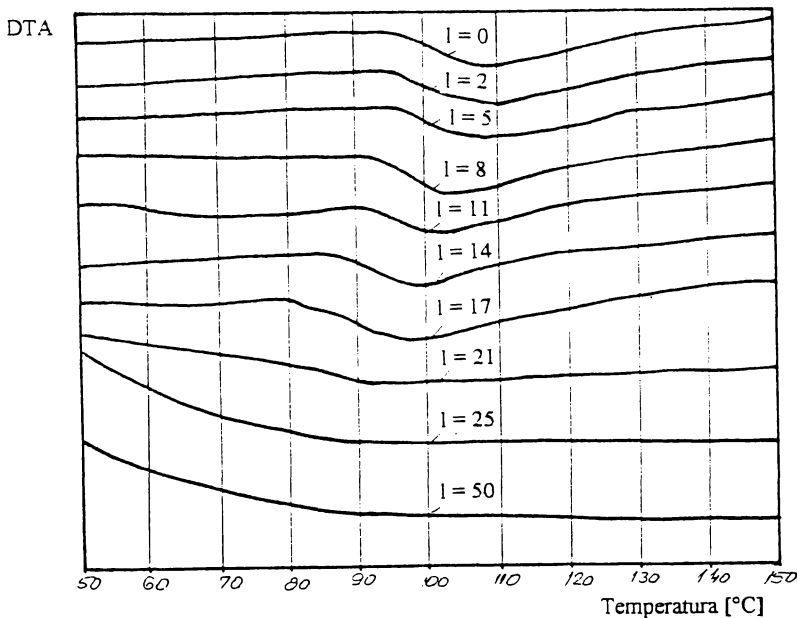
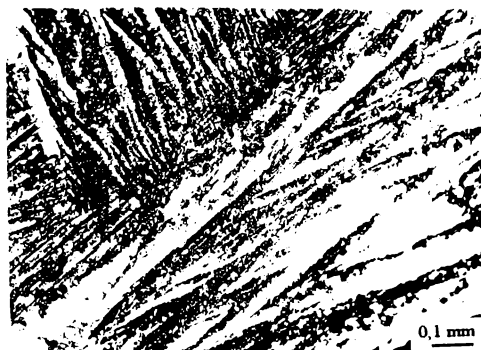


Fig. 4.4 Curbe de analiză termică determinate pentru proba investigată

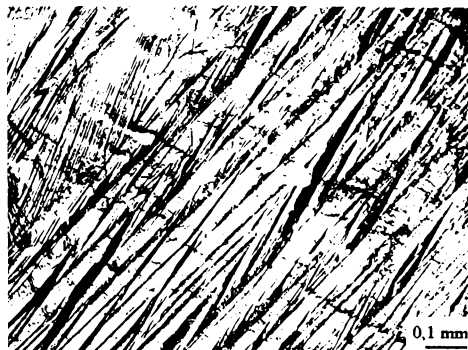


## PLANSA IV.B

## STRUCTURI OBTINUTE LA ANALIZA PROBEI CALITA FRONTAL



I a.



I b.



II a.



II b.

I -Structură martensitică  
a. atac cu clorură ferică  
b. neatacată metalografic

II a, b - Formațiuni martensitice  
la limita de grăunți

## PLANSA IV.B (continuare)

## STRUCTURI OBTINUTE LA ANALIZA PROBEI CALITA FRONTAL



III a.



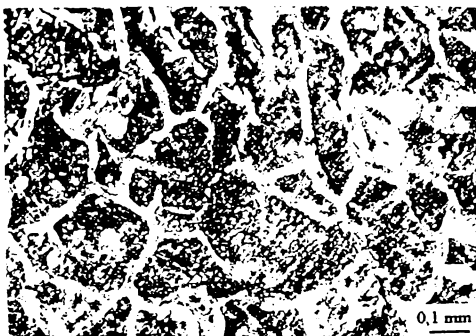
III b.



IV.



V.



VI.

III. - Formatiuni premartensitice  
+ martensită

IV. - Formatiuni premartensitice

V. - Structură combinată

VI. - Structură de echilibru

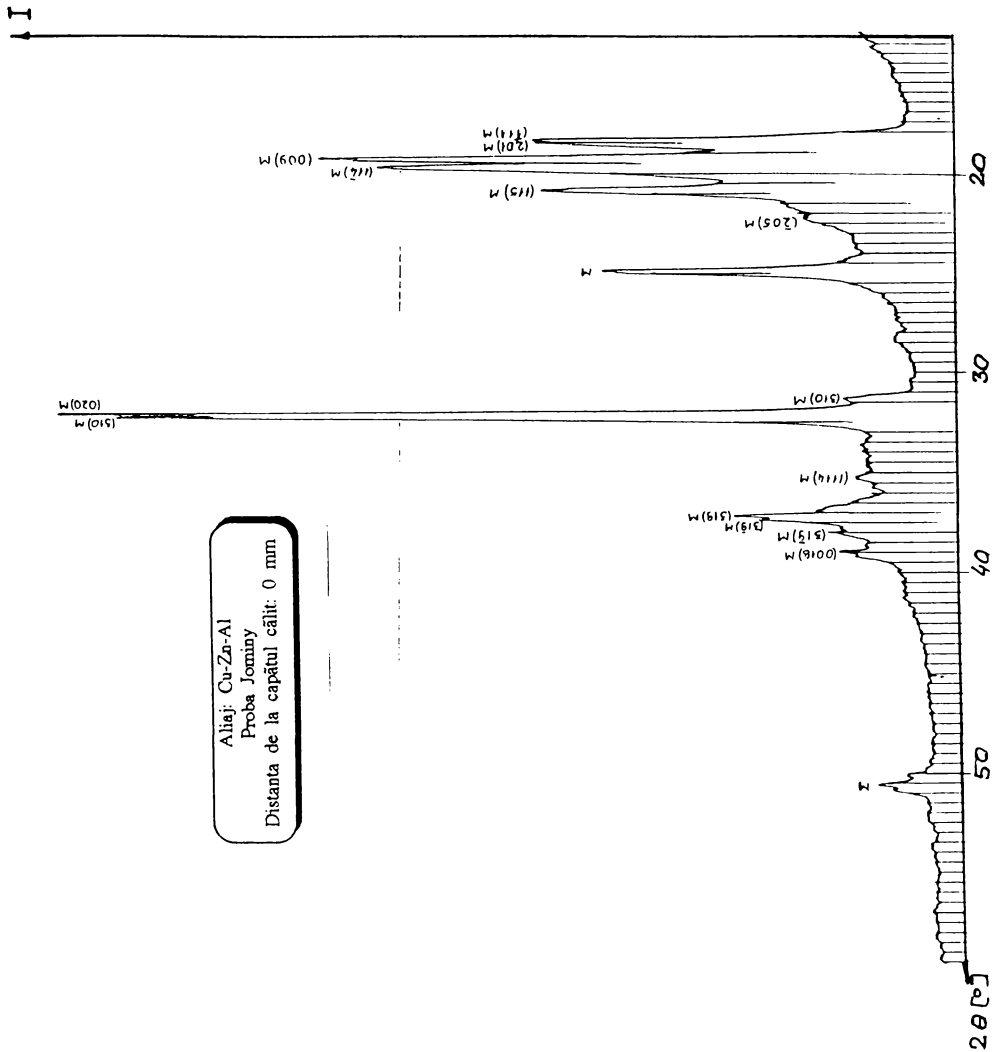


Fig. 4.3. a Curbă de difracție obținută pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat,  
pe proba conform figurii 4.1, călțită frontal  
Distanța de la capătul călții : 0 mm  
Radiație utilizată: Mo  $K\alpha$

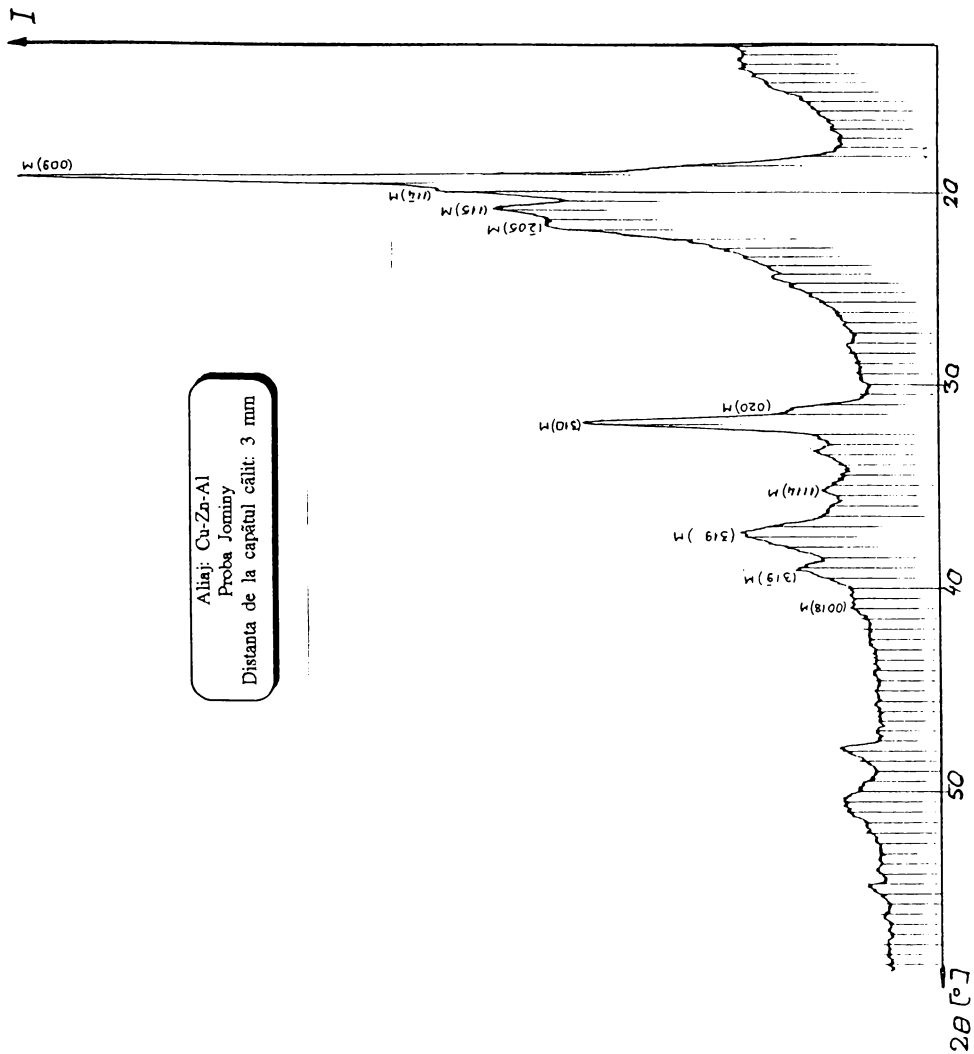


Fig. 4.3. b Curbă de difracție obținută pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat, pe proba conform figurii 4.1, călită frontal  
Distanța de la capătul călit : 3 mm  
Radiație utilizată:  $Mo K\alpha$

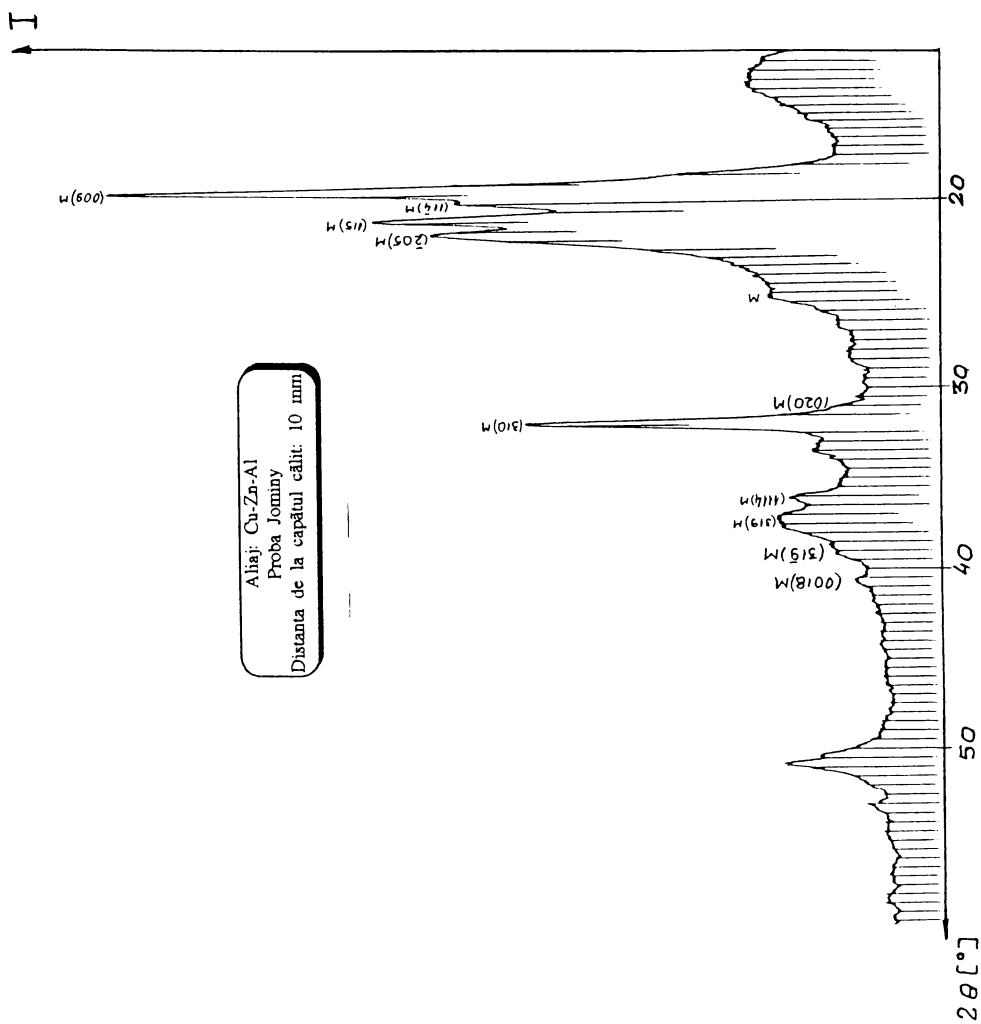


Fig. 4.3. c Curbă de difracție obținută pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat,  
pe proba conform figurii 4.1, câlîță frontal  
Distanța de la capătul câlîi : 10 mm  
Radiație utilizată: Mo  $K\alpha$

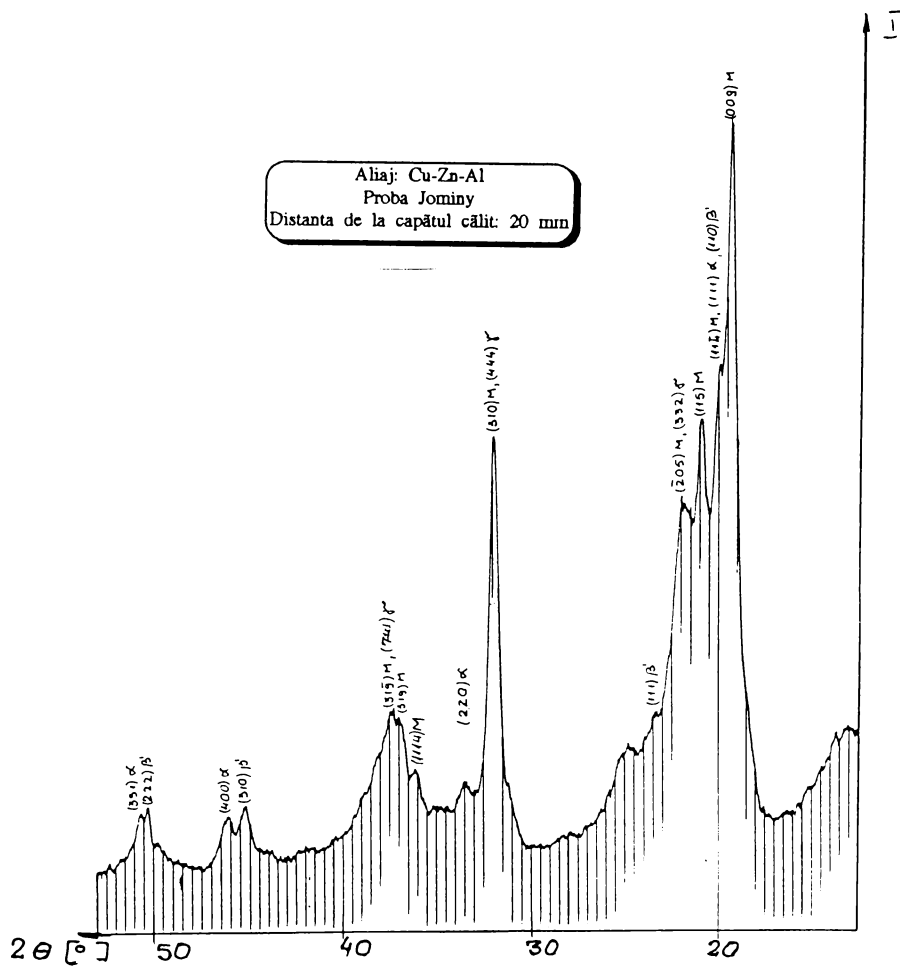


Fig. 4.3. d Curbă de difracție obținută pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat,  
 pe proba conform figurii 4.1, călită frontal  
 Distanța de la capătul călit :20 mm  
 Radiație utilizată: Mo Kα

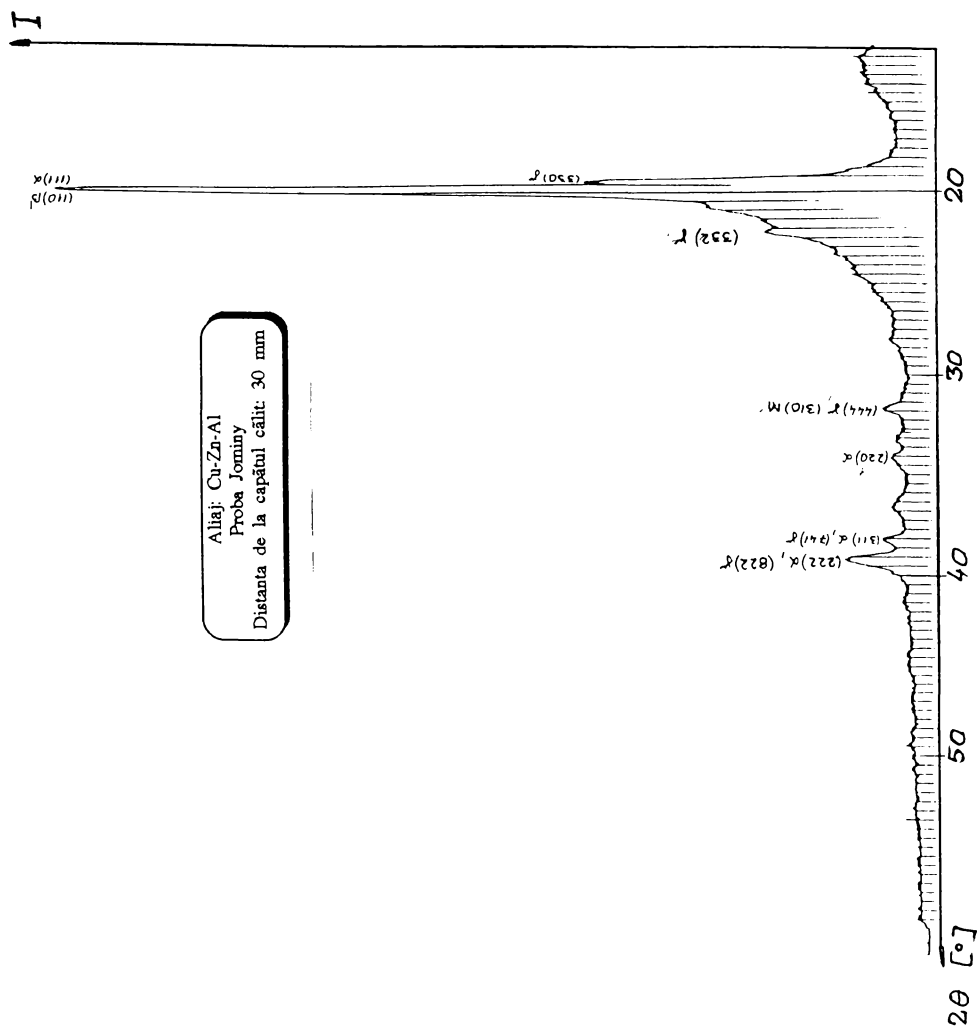


Fig. 4.3. e Curbă de difracție obținută pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat,  
pe proba conform figurii 4.1, călită frontal  
Distanța de la capătul călit : 30 mm  
Radiație utilizată: Mo  $K\alpha$

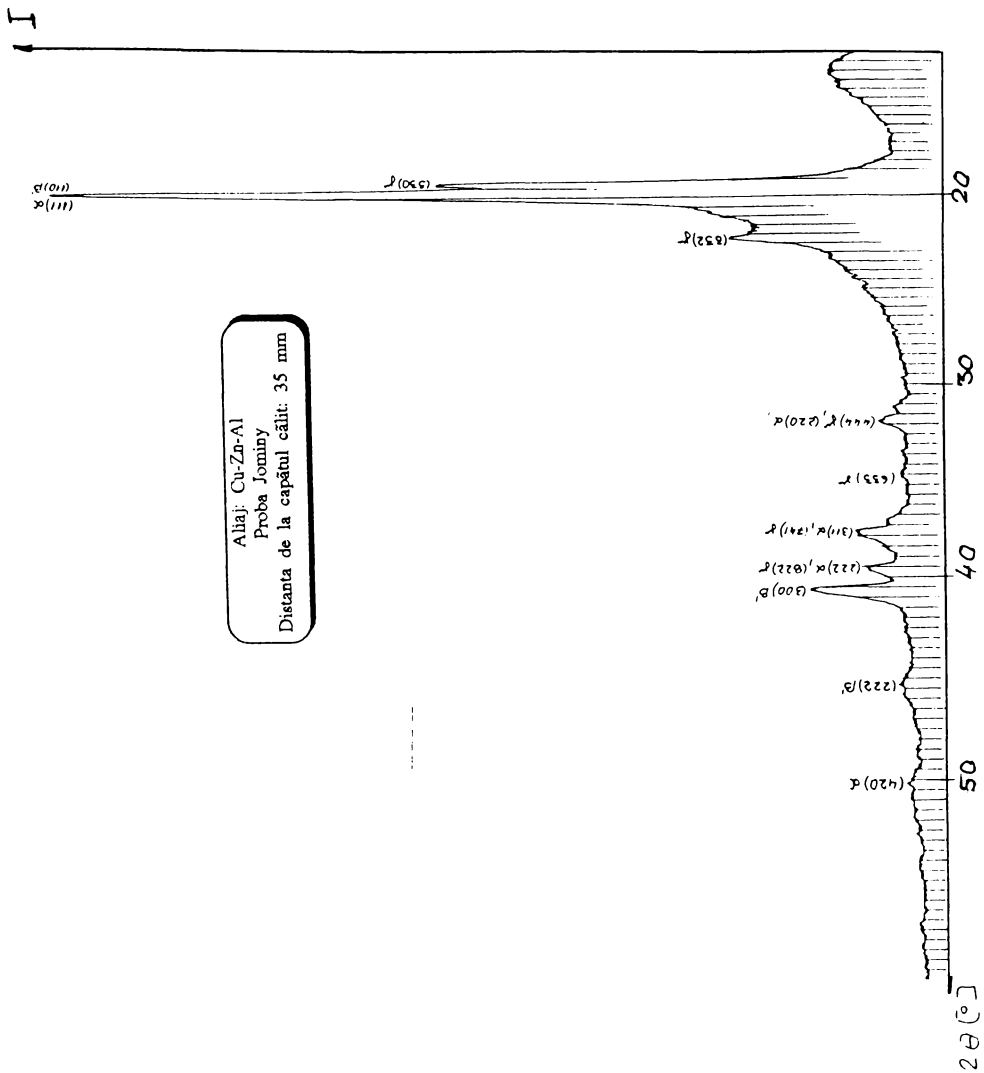


Fig. 4.3. f Curbă de difracție obținută pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat, pe proba conform figurii 4.1, călită frontală  
Distanța de la capătul călit : 35 mm  
Radiatie utilizată: Mo K $\alpha$



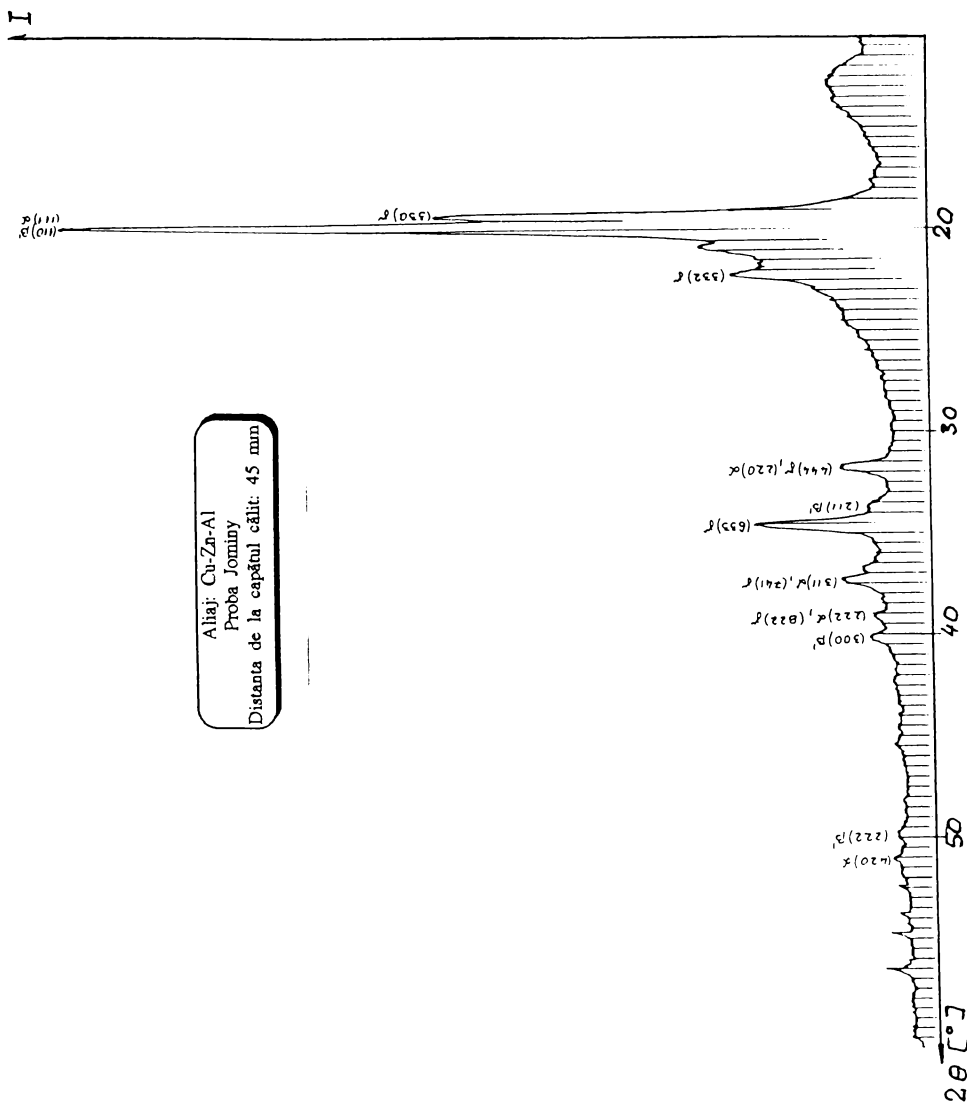


Fig. 4.3. g Curbă de difracție obținută pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat,  
pe proba conform figurii 4.1, câlîță frontală  
Distanța de la capătul câlîi : 45 mm  
Radiație utilizată: Mo  $K\alpha$

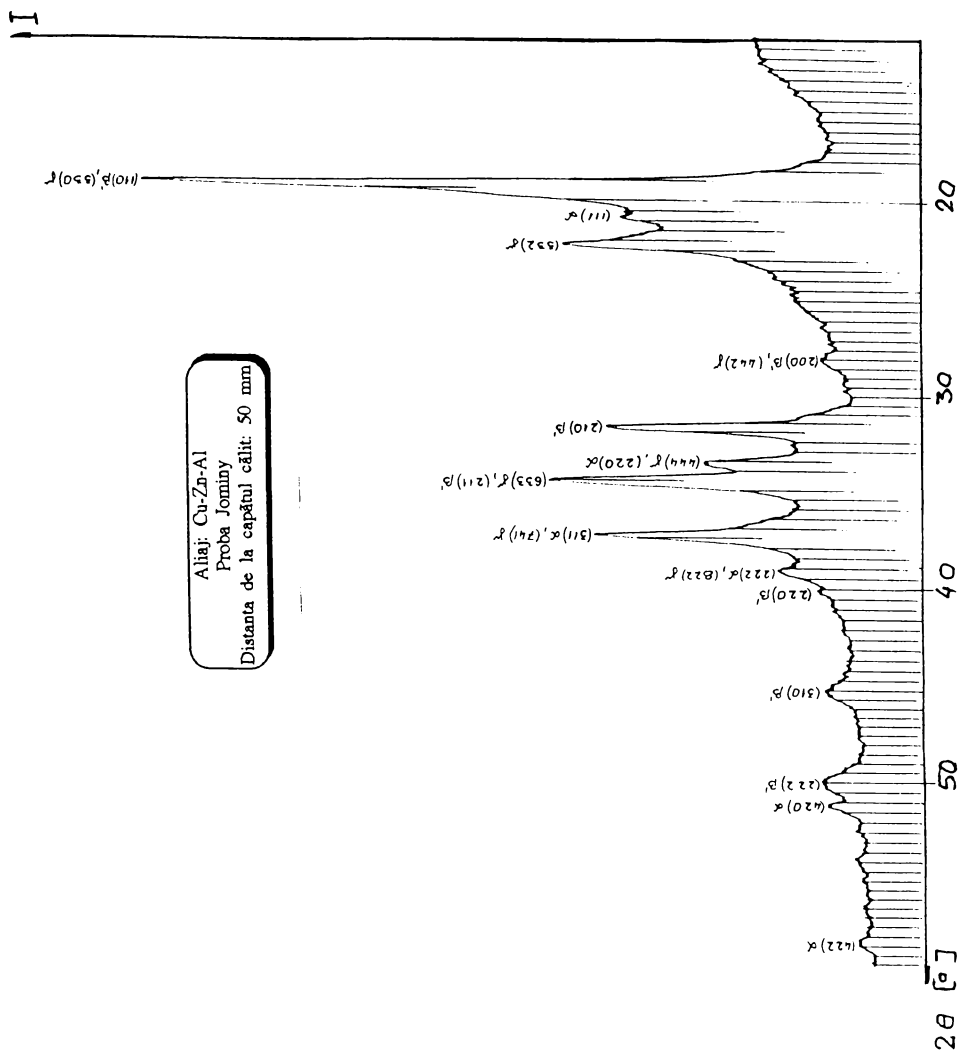


Fig. 4.3. h Curbă de difracție obținută pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat,  
 pe proba conform figurii 4.1, căliuă frontal  
 Distanța de la capătul călit :50 mm  
 Radiație utilizată: Mo K $\alpha$

Tab. 4.1 Rezultatele investigației prin difracție de raze X asupra probei călîte frontal

d	HKL	Faza identificată							
		Distanța de la capatul călît							
		0	3	10	20	30	35	45	50
2,27	(111)M	M							
2,20	(201)M	M							
2,12	(009)M	M	M	M	M				
2,10	(330) $\gamma$					$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$
2,08	(111) $\alpha$ (110) $\beta^*$				$\alpha$ $\beta^*$	$\alpha$ $\beta^*$	$\alpha$ $\beta^*$	$\alpha$ $\beta^*$	$\alpha$ $\beta^*$
2,07	(114)M	M	M	M	M				
1,97	(115)M	M	M	M	M				
1,88	(205)M (332) $\gamma$	M	M	M	M				
1,72	(111) $\beta^*$				$\beta^*$				
1,65	M	M	M	M	M				
1,47	(442) $\gamma$								$\gamma$
1,46	(200) $\beta^*$								$\beta^*$
1,32	(020)M (210) $\beta^*$	M	M	M	M				$\beta^*$
1,29	(310)M (444) $\gamma$	M	M	M	M	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$
1,27	(220) $\alpha$				$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
1,21	(211) $\beta^*$							$\beta^*$	$\beta^*$
1,20	(633) $\gamma$						$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$
1,17	(1114)M	M	M	M	M				
1,11	(319)M	M	M	M	M				
1,09	(319)M (741) $\gamma$	M	M	M	M	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$
1,08	(311) $\alpha$					$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
1,07	(0018)M	M	M	M					
1,04	(222) $\alpha$ (822) $\gamma$						$\alpha$ $\gamma$	$\alpha$ $\gamma$	$\alpha$ $\gamma$
1,03	(220) $\beta^*$								$\beta^*$
0,98	(300) $\beta^*$						$\beta^*$	$\beta^*$	
0,93	(310) $\beta^*$				$\beta^*$				
0,89	(400) $\alpha$				$\alpha$				
0,87	(311) $\beta^*$								
0,84	(222) $\beta^*$				$\beta^*$		$\beta^*$		$\beta^*$
0,83	(331) $\alpha$ M	M	M	M	$\alpha$ M				
0,81	(420) $\alpha$						$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
0,74	(422) $\alpha$						$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
Structura		M	M	M	M+ $\alpha$ + $\beta^*$ + $\gamma$	$\alpha$ + $\beta^*$ + $\gamma$	$\alpha$ + $\beta^*$ + $\gamma$	$\alpha$ + $\beta^*$ + $\gamma$	$\alpha$ + $\beta^*$ + $\gamma$
Faza		1/10/0,25	1/10/0,5	1/10/0,5	1/10/0,25	1/10/0,25	1/10/0,25	1/10/0,25	1/10/0,5

Se observă o tendință de deplasare a transformării spre valori mai mici de temperatură pe măsura creșterii distanței față de capătul călît. Peste 20 mm nu s-a mai pus în evidență existența vreunei transformări de fază în intervalul de temperatură investigat. În figura 4.5 au fost reprezentate modificările înregistrate la temperaturile As și Af.

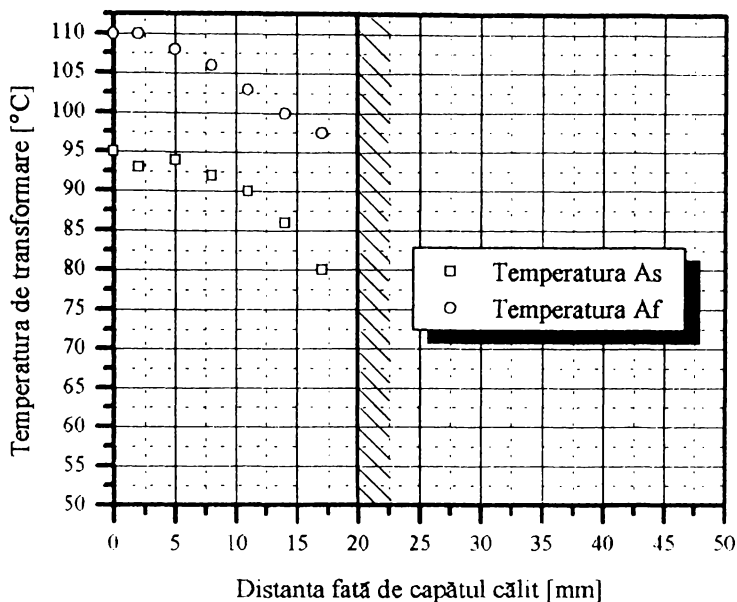


Fig. 4.5 Modificări ale temperaturilor  $A_s$  și  $A_f$  în funcție de distanța de la capătul călit

Se constată că până la 10 mm depărtare de capătul călit nu apar modificări mari ale temperaturilor de transformare (2..5 °C) față de capătul călit, dar peste această distanță modificările devin semnificative mergând până la dispariția totală a transformării martensitice. Măsurătorile de microduritate dublate de observații microscopice, analize cu raze X și analize termice efectuate au permis observarea faptului că structura și respectiv transformarea martensitică s-au obținut pe adâncimi de până la 10-12 mm după care nu mai apar transformări structurale sau sunt doar parțiale.

#### 4.2 Inducerea și evidențierea efectelor de memorie în aliajele elaborate

Inducerea celor două tipuri de efecte de memorie, cel simplu și cel dublu se face în mod diferentiat. Schematic se prezintă în figura 4.6 etapele care trebuie parcurse pentru obținerea efectelor de memorie.

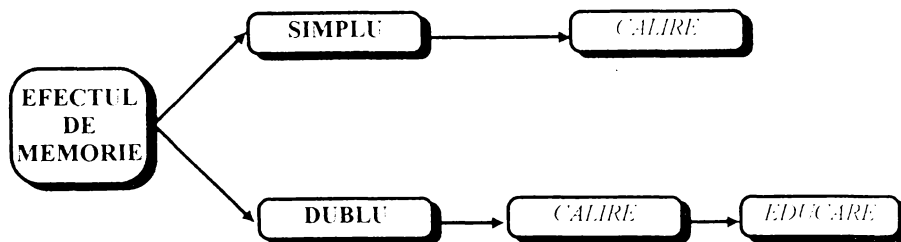


Fig. 4.6 Reprezentarea schematică a fazelor pentru inducerea efectelor de memorie

Efectul simplu de memorie a formei se obține în urma unui tratament termic de călire iar efectul dublu în urma unui tratament termomecanic special numit educare și care se aplică la

aliajele care au deja indus efectul simplu de memorie. Dacă efectul simplu de memorie a formei este relativ ușor de obținut și rezultatele sunt spectaculoase, nu același lucru se poate spune despre efectul dublu de memorie care atât din punctul de vedere al cercetărilor fundamentale cât și din punct de vedere al cercetărilor experimentale se află la început de drum, iar tehnologiile de educare nu sunt încă bine conturate.

#### 4.2.1 Efectul simplu de memorie a formei

Pentru evidențierea efectului simplu de memorie a formei și pentru determinarea temperaturilor de transformare la încălzire s-a utilizat într-o primă fază analiza macroscopică.

Efectul simplu de memorie a fost pus în evidență experimental pe esantioane de material Cu-Zn-Al cod 1, cod 2 de diverse forme. Au fost realizate probe din aliajele obținute având următoarele caracteristici dimensionale:

- a. probe sub formă de lamele (dimensiuni  $1 \times 10 \times 200$ )
- b. probe sub formă de fire de secțiune pătrată ( $1 \times 1 \times 200$ )
- c. probe sub formă de fire de secțiune rotundă ( $\Phi 0,8; 0,6 \times 200$ ).

La toate aceste probe a fost pus în evidență efectul simplu de memorie a formei prin încălzire. S-a constatat că recuperarea formei are loc treptat într-un interval de temperatură de aproximativ  $15..20 \text{ }^\circ\text{C}$ , la capătul căruia recuperarea formei este totală. Rezultatele observate sunt arătate în succesiunile de imagini din planșele **IV. C** și **IV. D**.

Pentru determinarea precisă a modificărilor de formă a fost realizat un stand experimental prezentat în figura 4.7.

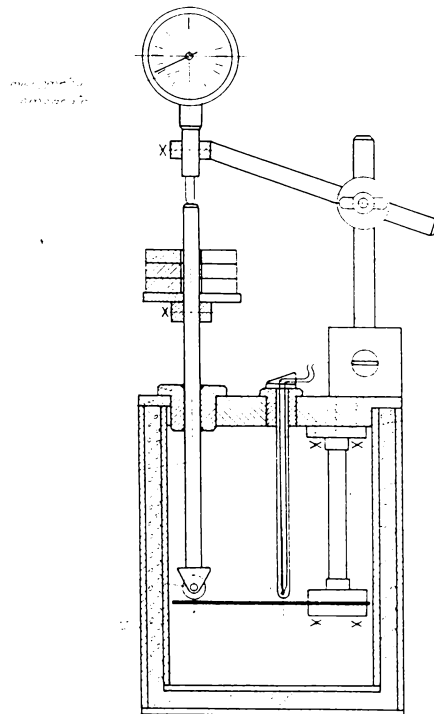


Fig. 4.7 Standul realizat pentru analiza modificărilor de formă la încălzire

PLANSA IV.C

ETAPE SUCCESIVE DE RECUPERARE A FORMEI INREGISTRATE LA PROBE TIP FIR



I.



II.



III.



IV.

I. - Stare călită

II. - Deformată

III. - In cursul recuperării  
formeii

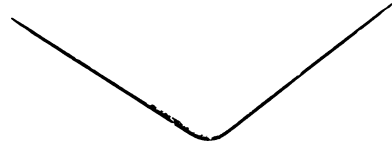
IV. - Forma recuperată

## PLANSA IV. D

## ETAPE SUCCESIVE DE RECUPERARE A FORMEI INREGISTRATE LA PROBE TIP LAMELA



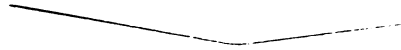
I.



II.



III.



IV.



V.

I. - Stare călită

II. - Deformată

III., IV. - În cursul recuperării  
forme

V. - Forma recuperată

Standul utilizează un comparator pentru amplificarea deformațiilor și este destinat atât la analiza capacității de recuperare a formei cât și la determinarea temperaturii la care începe și se termină recuperarea formei.

Pentru determinarea limitelor de încălzire ale aliajului cu memorie au fost realizate încălziri la temperaturi succesive cu mențineri scurte de maxim 1 minut. Pentru probele analizate din aliajul; Cu-Zn-Al s-a constatat că efectul de memorie nu a mai putut fi evidențiat decât anterior aliajul cu memorie a fost încălzit la temperatura de 250 °C. Pentru mențineri timp mai îndelungat au fost sesizate modificări ale parametrilor transformării. Aceste modificări vor fi investigate în capitolele următoare.

Ciclograma tratamentului aplicat pentru inducerea efectului simplu de memorie a formei este prezentată în figura 4.8:

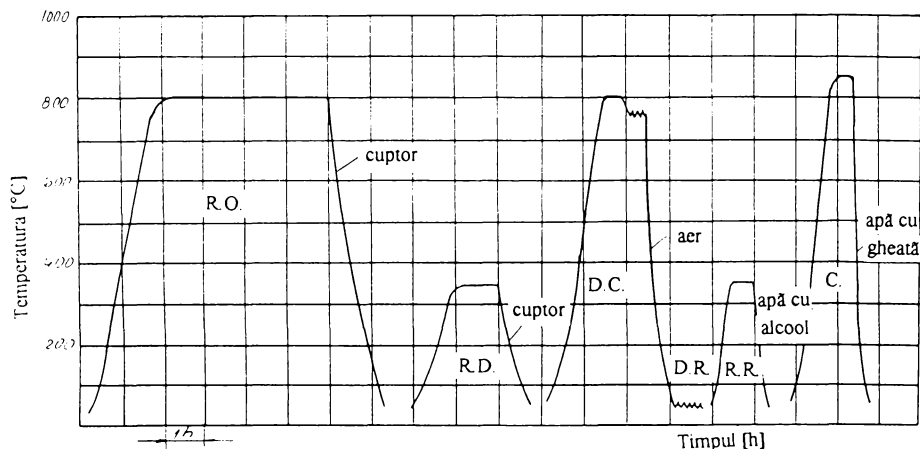


Fig. 4.8 Ciclograma de tratament termic care a condus la obținerea efectului de memorie

În plus față de cele arătate se constată că o menținere a aliajului la temperatura de 120 °C efectuată imediat după călire are rol de stabilizare a temperaturilor transformării.

Practic s-a constatat că evidențierea efectului de memorie a formei este limitată de gradul de deformare care poate să fie recuperat prin încălzire. Amplitudinea deformărilor recuperate și eficacitatea efectului de memorie este cu atât mai semnificativă cu cât grosimea materialului supus deformării este mai mică.

Analiza etapelor care trebuie parcurse pentru inducerea efectului simplu de memorie a formei arată că poziția operației de călire pentru obținerea transformării martensitice în procesul tehnologic de fabricare este diferențiată în funcție de rezultatul urmărit. Astfel, luând exemplul unui arc elicoidal realizat experimental din aliaj cu memorie a formei se disting două situații schematizate în figura 4.9 :



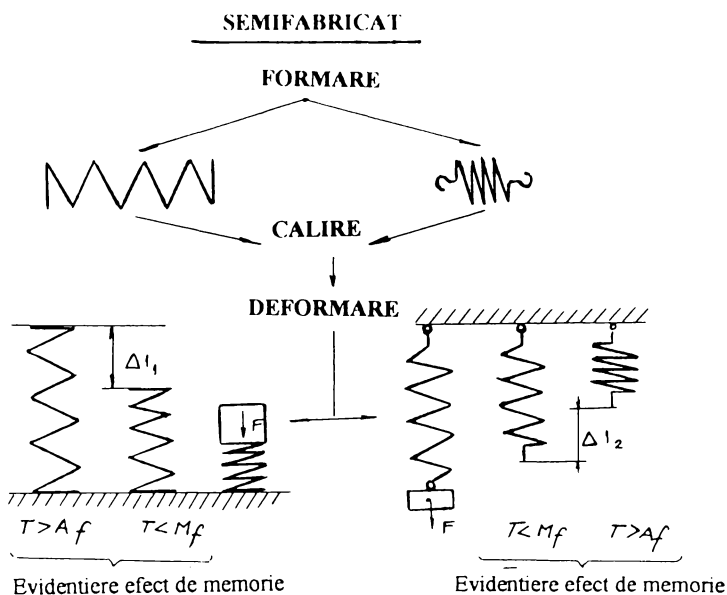


Fig.4.9 Exemple de procese tehnologice de fabricare stabilite experimental

Pentru cazul I procesul tehnologic a fost următorul:

1. Elaborare
2. Prelucrare primară
3. Formare spiră alungită
4. Călire
5. Comprimarea spirii întinse
6. Evidentiere efect de memorie

Pentru cazul al II lea procesul de fabricare a fost:

1. Elaborare
2. Prelucrare primară
3. Formare spiră comprimată
4. Călire
5. Intindere spiră
6. Evidentiere efect de memorie

Concluzia acestor determinări experimentale este următoarea: tratamentul de călire pentru inducerea efectului simplu de memorie se efectuează la materialul aflat în forma corespunzătoare temperaturii ridicată (la care se încălzește materialul pentru evidentierea efectului de memorie); la această formă va ajunge materialul deformat, prin încălzire peste temperatura  $A_f$ .

#### 4.2.2 Inducerea efectului dublu. Tehnologie utilizată și rezultate obținute

Pentru inducerea efectului dublu de memorie a formei a fost realizat un tratament de educare a aliajului. S-a pornit de la constatarea că efectul dublu de memorie a formei apare în aliajele la care transformarea martensitică reversibilă produce apariția aceleiași structuri (conform subcapitol 2.2.3). În acest sens a fost realizat un dispozitiv și s-a stabilit o tehnologie prin care să se impună apariția aceleiași structuri martensitice prin suprapunerea peste un câmp de tensiune orientat a unor cicluri termice.

Dispozitivul utilizat este prezentat în figura 4.10. Principalele sale componente sunt : placa de bază 1, suportul probei 2, placa de fixare a probei 3, placa de deformare 4, surubul de acționare 5 și proba 6.

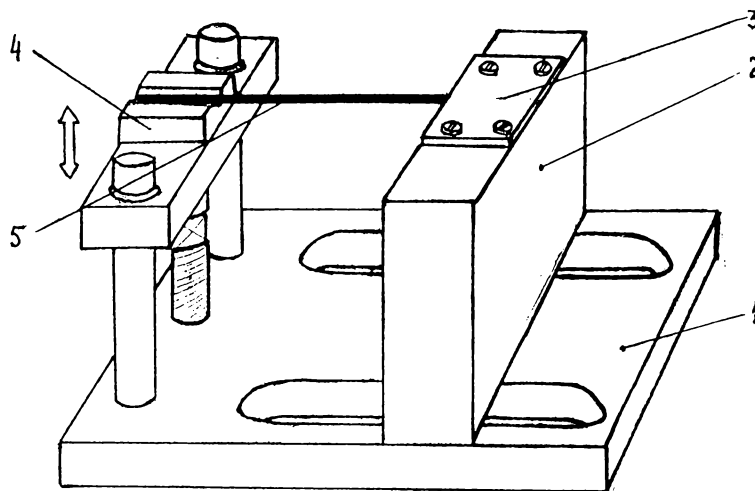


Fig. 4.10 Dispozitiv pentru inducerea efectului dublu de memorie a formei

Proba sub formă de lamelă ( $0,8 \times 1 \times 50$ ) careia i s-a indus în prealabil prin călire efectul simplu de memorie a formei a fost fixată pe suportul 2 prin intermediul plăcii 3 astfel încât să se sprijine pe placa de deformare 4.

Sistemul a fost încălzit la temperatura de  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  și apoi proba a fost supusă unei deformări de încovoiere prin intermediul surubului de acționare 5. În acest fel a fost creat un câmp de tensiune de natură mecanică și care la răcirea sistemului contribuie la obținerea unei variante particulare de martensită. Repetarea ciclului termic de încălzire - răcire face ca apariția acestei variante de martensită să fie favorizată dintre toate variantele posibile. După efectuarea acestui tratament de educare proba a fost scoasă din dispozitiv și s-a constatat existența unui efect dublu de memorie de mică amplitudine. Prin încălzire, proba adoptă în mod spontan o altă formă. Schema experimentului este prezentată în figura 4.11.

De remarcat că amplitudinea efectului dublu de memorie este mult mai mică decât cea a efectului simplu, fapt confirmat și de alte rezultate cunoscute pe plan mondial.

Efectul dublu de memorie apare ca rezultat al repetării - în condiții particulare - a unor cicluri de evidențiere a efectului simplu de memorie a formei. Așa cum s-a arătat în paragrafele precedente, în mod normal, transformarea martensitică poate da naștere la un număr oarecare de plăci de martensită aranjate în așa fel încât să nu apară nici o modificare a formei. Totuși, în cazul apariției unor centre preferențiale de germinare a martensitei se limitează posibilitățile de orientare a variantelor de martensită; efectul macroscopic se concretizează printr-o modificare a formei la răcire. Dacă aceste centre de nucleere nu sunt distruse în timpul transformării reversibile, modificarea formei la răcire poate fi repetată.

Două aspecte microstructurale trebuie avute în vedere în cazul formulării unor ipoteze privind efectul dublu de memorie a formei, și anume unul legat de germinarea sau nucleerea martensitei și al doilea de creșterea ei.

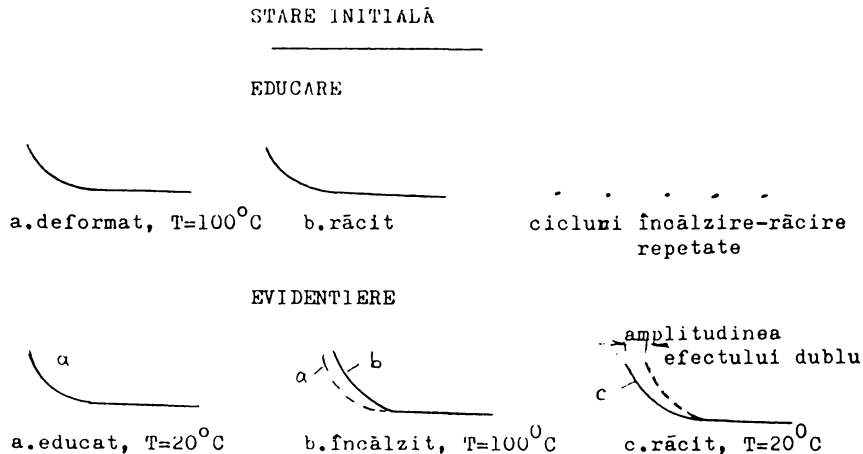


Fig. 4.11 Schema experimentului de inducere a efectului dublu de memorie a formei

În ceea ce privește germinarea martensitei, aceasta este influențată de unele particularități microstructurale existente în faza mamă (de la temperatura ridicată). Astfel se pot constitui ca și cauze producătoare de centre de germinare [95]:

- a. **dislocațiile aparute în faza mamă.** Această ipoteză se verifică pentru aliaje din familia Cu-Zn-Al, la care s-a pus în evidență că, și în absența unor tensiuni externe, ciclarea termică produce dislocații în faza mamă, care inițial conține foarte puține defecte. În ceea ce privește rolul dislocațiilor la nucleerea martensitei sunt formulate până în prezent două ipoteze. Prima se referă la participarea directă a dislocațiilor la nucleerea martensitei, dovezile materiale însă nu au fost puse în evidență. Cea de a doua ipoteză consideră influența câmpului de tensiune al dislocațiilor asupra nucleerii unei variante particulare de martensită, și care pare mai probabilă.
- b. **martensita reziduală.** Această variantă este posibilă, fiind observată prezența martensitei și la temperaturi puțin mai ridicate decât  $A_f$ .
- c. **particule incoerente** existente în faza mamă și pe care se favorizează apariția martensitei.

Odata germinată, martensita trebuie să crească urmărind dezvoltarea parcursă în ciclul termic precedent. Aceasta presupune existența unor tensiuni interne orientate și riguros aceleași. La fel ca și germinarea, mecanismul de creștere a martensitei în cazul efectului dublu de memorie a formei este subiect a numeroase ipoteze, toate însă bazate pe existența unor tensiuni interne orientate. Astfel, sunt considerate :

- a. **Influența câmpului de tensiune a dislocațiilor asupra creșterii unei variante particulare de martensită.** Pentru a se dezvolta în interiorul unei faze mamă, o placă de martensită trebuie să lupte împotriva creșterii energiei elastice. Prezența tensiunilor interne orientate poate relaxa acest fenomen și poate astfel favoriza creșterea unei anumite variante de martensită.
- b. **existența unor particule coerente și parțial coerente** cu faza mamă și care să creeze bariere energetice suplimentare

În afara acestor cauze interne, legate de structură și care definesc efectul de memorie a formei intrinsec există posibilitatea de a obține efect dublu de memorie a formei ca urmare a unei intervenții externe folosind legături de tip compozit dintre un aliaj cu memorie a formei în sens

unic și un elastomer care să conducă la apariția tensiunii necesare pentru transformare (faza mamă - martensită). De asemenea, intervenția poate fi și externă, ca urmare a acțiunii unui sistem prin care se realizează o tensiune exterioară (cu ajutorul unor metode mecanice) care să oblige materialul să revină la forma inițială. Exemple de efect dublu de memorie a formei obținut experimental pe aliajele elaborate, folosind intervenții externe sunt prezentate în capitolul al VII-lea.

Analiza comportării la nivel microscopic trebuie coroborată cu studiul factorilor energetici care favorizează apariția și dispariția martensitei. Luând în considerare componentele care alcătuiesc energia rezistentă a transformării din relația (5) se constată că aceasta este alcătuită din:

- energia elastică acumulată.
- energia apărută la interfața dintre faza mamă și martensită
- energia disipată ca urmare a frecărilor și a defectelor ireversibile produse la apariția martensitei.

La prima transformare de tipul fază mamă - martensită, energia disipată este de valoare ridicată ca rezultat al frecărilor care apar la interfața de transformare. Atunci când numărul de cicluri crește, și este executat în prezența unui câmp de tensiune este practic forțată apariția aceleiași variante de martensită. Ca urmare, energiile care se opun transformării și care apar la interfața de transformare devin tot mai mici (pe măsura creșterii numărului de cicluri), datorită faptului că în timpul ciclurilor efectuate a avut loc o acomodare (adaptare - rodare) a interfețelor dintre faza mamă și martensită. Astfel se justifică rezultatele experimentale care pun în evidență tendința de stabilizare a curbelor tensiune - deformare - temperatură. Apariția variantei de martensită în cadrul primului ciclu termomecanic de evidențiere este legată de prezența unei energii rezistive de valoare ridicată. Aceasta energie scade cu atât mai mult cu cât crește numărul de cicluri până când - după un anumit număr de cicluri (10...40) - modificările energetice rezistive devin ne semnificative și conduc la stabilizarea parametrilor transformării.

## CAPITOLUL al V lea

**CONTRIBUTII PRIVIND EVIDENȚIEREA SI CARACTERIZAREA  
FAZELOR SI A TRANSFORMĂRII MARTENSITICE  
DIN ALIAJELE CU MEMORIE A FORMEI.**

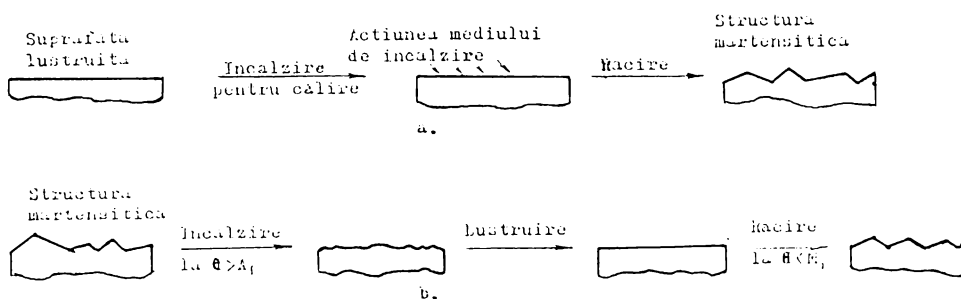
Transformarea martensitică din aliajele cu memorie a formei este un fenomen complex caracterizat de modificări structurale pe multiple planuri. Atât la nivel cristalografic cât și la nivel microstructural apar mecanisme și legi care guvernează transformarea. Particularitățile acestei transformări sunt prezentate în continuare prin rezultatele experimentale obținute la un aliaj din familia Cu-Zn-Al, cod 1.

### 5.1 Cercetări în vederea evidentierii structurii martensitice

Punerea în evidență a unei asemenea structuri poate să fie realizată pe probe lustruite înainte de tratamentul termic de călire, fie în cadrul unui ciclu de încălzire - răcire, lustruirea să fie efectuată în faza mamă.

Modul de formare a imaginii în cazul structurii martensitice din aliajele cu memorie a formei este prezentat - în accepțiunea autorului - în continuare. Pentru cele două situații amintite anterior se prezintă schematic în figura 5.1 a,b aspectul suprafeței aliajului cu memorie în diverse etape ale procesului de evidențiere a structurii

În cazul lustruirii înainte de călire există riscul ca suprafața lustruită să fie supusă în timpul



**Fig. 5.1 Variante de evidențiere a structurii martensitice**  
a. lustruire înainte de călire b. lustruire în faza mamă

încălzirii (la temperatura de călire) acțiunii mediului de încălzire care să dăuneze în parte imaginii obținute. Acest dezavantaj este complet înlăturat în cazul lustruirii în faza mamă deoarece aici lustruirea are loc după călire. Pentru această variantă se necesită existența unor dispozitive care să asigure încălzirea și menținerea temperaturii probei (mai bine zis a suprafeței acesteia) la o anumită temperatură mai mare decât  $A_f$ .

Un alt aspect analizat este legat de formarea imaginii în cazul structurii martensitice din aliajele cu memorie a formei. Modul de formare a imaginii este prezentat schematic în figura 5.2.

În cazul iluminării verticale (figura 5.2 a) imaginea obținută pentru structura martensitică este neclară; rezultate mult mai bune se obțin atunci când lumina cade pe suprafața probei sub un anumit unghi, așa cum apare în figura. 5.2 b.

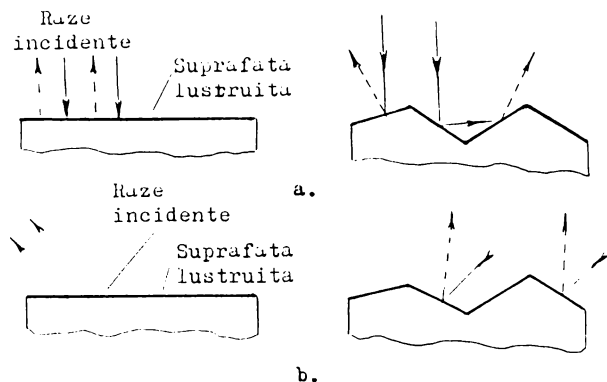


Fig. 5.2 Influența iluminării asupra formării imaginii martensitei în aliajele cu memorie (a. iluminare verticală; b. iluminare oblică)

În planșa V. A sunt prezentate imagini tipice pentru structura martensitică. Lustruirea a fost efectuată înainte de călire iar examinarea microscopică a fost efectuată pe un microscop MC2 folosindu-se iluminarea în câmp întunecat. În imediata vecinătate a marginii rezultate în urma deformării plastice a probei călite a fost pusă în evidență o tendință de deformare a

formațiunilor de martensită, a cărei intensitate se reduce pe măsura depărtării de zona respectivă.

Detalii privind structura martensitică și premartensitică au fost obținute și cu ajutorul microscopiei electronice prin transmisie. Pentru aceasta au fost realizate replici de carbon după mulaje prelevate de pe generatoarea probei utilizată la analiza aptitudinii la călire. Imaginile microstructurale obținute sunt prezentate în planșa V B.

În imaginea I a fost observată o formațiune tipică de martensită la care apare clar planul de maclare median, pe lungime mai mare decât cea observată între macelile din imaginea II, la care după o îngemănare la vârf, macelile se despart. În imaginile III-VI sunt prezentate aspecte ale unor macle paralele care fac parte din grupuri autoaranjate sau care se desprind de alte grupuri de macle paralele.

Imaginile VII-IX permit observarea unor formațiuni premartensitice alcătuite din macle fine dispuse însă în grupuri care prefigurează grupurile autoaranjate de martensită.

La distanță și mai mare față de suprafața călită au fost evidențiate formațiuni singulare a căror unice două laturi formează unghiuri de  $60^\circ$  între ele, de tipul celei descrise de imaginea X, dar și dispoziții ale maclelor în figuri rombice, triunghiulare sau pentagonale (imaginile XI-XV).

Imaginile microstructurale au permis punerea în evidență a patru morfologii de martensită care sunt schitate în figura 5.3:

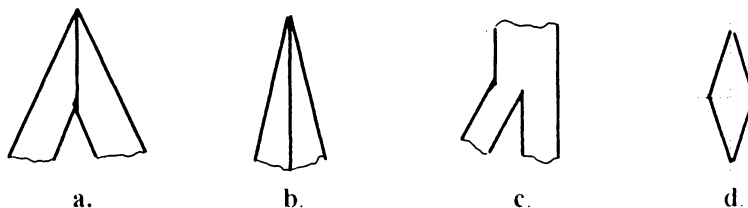
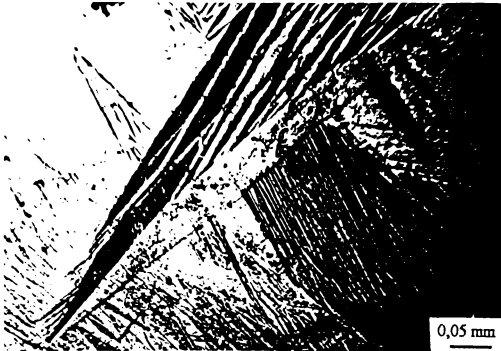


Fig. 5.3 Morfologii ale martensitei observate în aliajele investigate

PLANSA V. A

MICROSTRUCTURA MARTENSITEI DIN ALIAJELE CU MEMORIE A FORMEI



I.



II.



III.



IV.



V.

I-IV. Microstructuri tipice de martensită  
V. Zonă de capăt de influențată de deformarea plastică

PLANSA V. A

MICROSTRUCTURA MARTENSITEI DIN ALIAJELE CU MEMORIE A FORMEI

( imagini color obtinute în lumină polarizată )



I.



II.



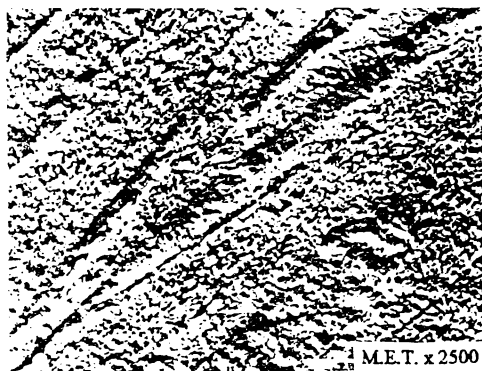
IV.



## PLANSA V. B

IMAGINI OBTINUTE PRIN MICROSCOPIE ELECTRONICA  
LA ALIAJELE CU MEMORIE A FORMEI CU BAZA DE CUPRU

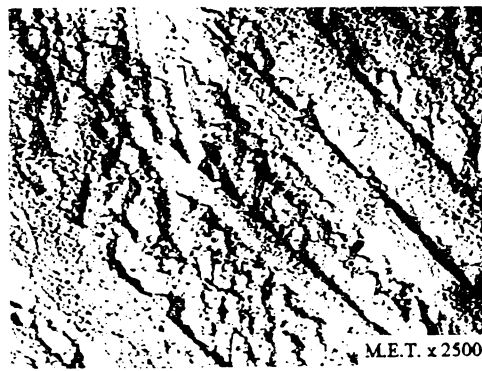
I.



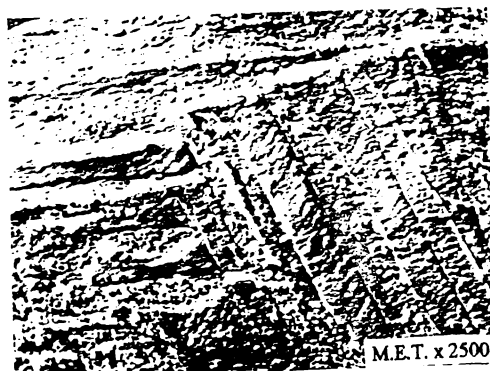
II.



III.



IV.



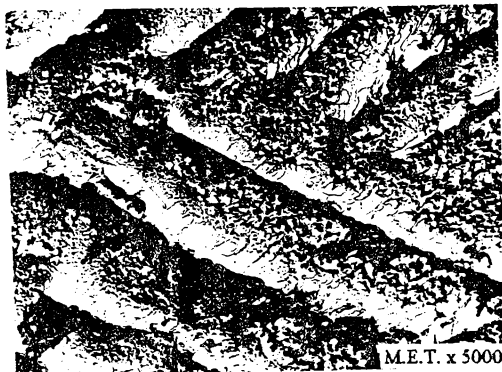
V.

I.; II. - Formatiuni tipice  
de martensită

III-V. - Zone cu macle paralele

PLANSA V. B (continuare)

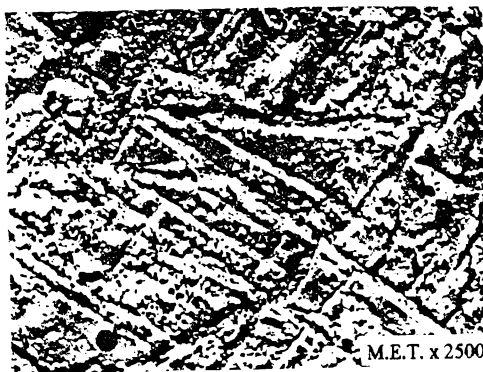
IMAGINI OBTINUTE PRIN MICROSCOPIE ELECTRONICA  
LA ALIAJELE CU MEMORIE A FORMEI CU BAZA DE CUPRU



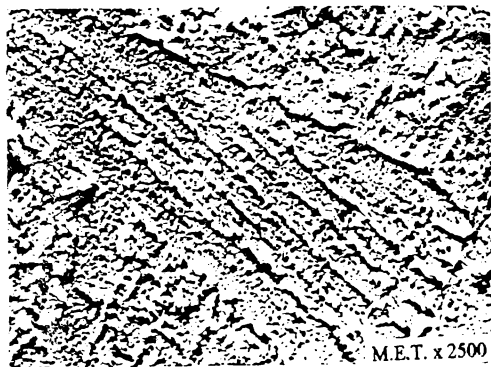
VI.



VII.



VIII.



IX.

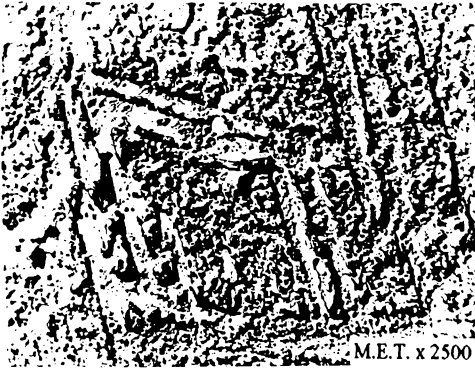


VI. - Zonă cu macle

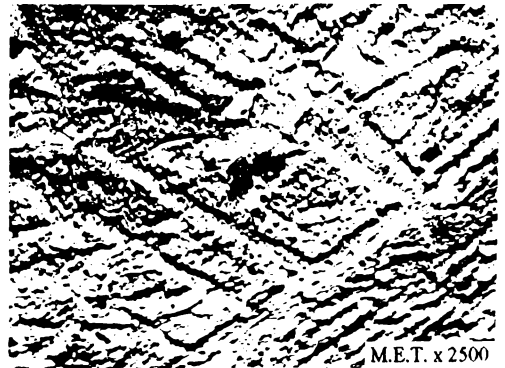
VII.-IX. - Formațiuni  
premartensitice

X. - Formațiuni singulare

## PLANSA V. B (continuare)

IMAGINI OBTINUTE PRIN MICROSCOPIE ELECTRONICĂ  
LA ALIAJELE CU MEMORIE A FORMEI CU BAZA DE CUPRU

XI.



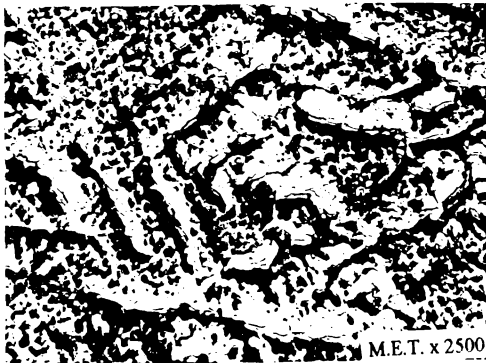
XII.



XIII.



XIV.



XV.

XI-XIII - Dispunere rombică

XIV. - Dispunere triunghiulară

XV. - Dispunere pentagonală

- **morfologia tip sageata** a fost observată în majoritatea cazurilor si asigură un plan de maclare de extindere redusă între cele două variante de martensită.
- **morfologia tip ac** asigură o legătură de maclă mult mai extinsă între cele două variante iar unghiul la vârf format este mai ascutit
- **morfologia tip bifurcatie** apare sub forma unor despicături din care se desprinde o variantă cu orientare diferită de cea inițială si în general cu dimensiune mai redusă.
- **morfologia tip diamant** a fost observată în cantitate redusă si din constatările experimentale pare să aibă o stabilitate mai ridicată rămânând în structură până în vecinătatea temperaturii  $A_f$ .

Un al doilea aspect observat la structurile martensitice obtinute experimental a fost legat de orientarea care există între grupurile de variante autoaranjate. S-au observat două pozitii relative care au fost adoptate în dezvoltarea formatiunilor autoaranjate:

- orientare de  $60^\circ$  între grupuri a fost observată în majoritatea cazurilor, în general la grupuri de dimensiuni apropiate.
- orientare de  $90^\circ$  între grupuri care a aparut cu predilectie în zonele în care există o diferență mare de dimensiuni între grupurile de variante autoaranjate.

Corespunzător aspectelor macrostructurale prezentate, în etapele de transformare de fază apar si unele particularități care sunt analizate în subcapitolele următoare.

## 5.2 Cercetări în vederea evidentierii transformării martensitice reversibile

din aliajele cu memorie a formei

Transformarea martensitică reversibilă poate fi pusă în evidență prin încălzirea si respectiv răcirea probei în timpul examinării microscopice. În acest scop a fost realizat standul prezentat în figura 5.4.

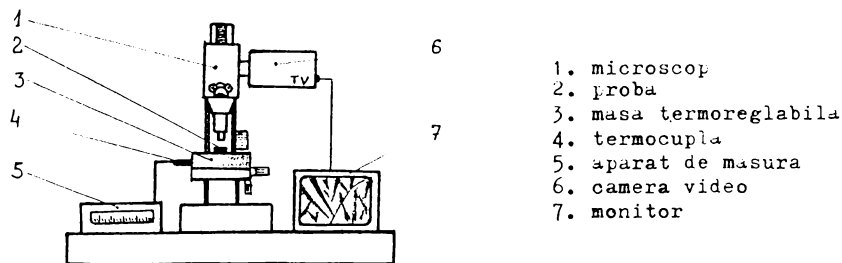


Fig. 5.4 Stand pentru evidentierea transformării martensitice reversibile din aliajele cu memorie a formei

Pe masa mobilă a microscopului a fost fixat un sistem de încălzire a probei. Sistemul de încălzire este alcătuit dintr-o rezistență alimentată prin intermediul unui autotransformator. Temperatura mesei este controlată prin intermediul unei termocuple. Imaginea probei este preluată prin intermediul sistemului optic si transmisă unui sistem închis de televiziune. Pentru evidentierea transformării martensitice s-a procedat în modul următor: s-a reglat imaginea microscopică pentru

proba aflată la temperatura ambiantă (în stare martensitică). S-a încălzit proba utilizând o viteză mică de încălzire până când structura s-a modificat complet apoi s-a decuplat sistemul de încălzire lăsându-se proba să se răcească. În acest timp s-au notat valorile temperaturii în momentele care au marcat orice modificare a structurii.

Sucesiunea de imagini prezentate în plasa V.C prezintă etapele transformării martensitice reversibile la încălzire (martensita trece în faza mamă), iar figura V.D prezintă transformarea care are loc la răcire (din faza mamă se revine la martensită).

Plasele V. E și V F arată aceleași transformări surprinse însă la limita de grăunți, atât la încălzire cât și la răcire.

Experimentul concretizat prin succesiunile de imagini permite formularea următoarelor observații:

- a. structura la temperatura ambiantă este complet martensitică și alcătuită din formațiuni de macle de dimensiuni mai mari sau mai mici.
- b. prin încălzire maclele încep să dispară treptat. Temperatura la care aceste macle încep să dispară este temperatura  $A_S$  și în cazul experimentului efectuat pe aliajul obținut aceasta a avut valoarea măsurată de 80 °C.
- c. se constată că dispariția începe cu formațiunile martensitice mai mici și abia la urmă dispar formațiunile de dimensiuni mari.
- d. temperatura la care întreaga structură martensitică a dispărut este temperatura  $A_f$  și a fost măsurată ca fiind de valoare 95 °C.
- e. la răcire se constată de asemenea apariția treptată a martensitei. La început apar formațiunile de dimensiuni mari iar apoi, pe măsura creșterii gradului de subrăcire apar și formațiunile de dimensiuni mici.
- f. temperaturile măsurate pentru transformarea inversă au fost :
  - temperatura la care martensita începe să apară :  $M_S = 90$  °C
  - temperatura la care s-a încheiat procesul de apariție a martensitei :  $M_f = 65$  °C
- g. structurile observate înainte de încălzire și după răcire nu sunt identice. Deci dispunerea formațiunilor de martensită în interiorul aceluiași grăunte de martensită se modifică în cursul transformării reversibile.
- h. limitele de grăunți acționează ca obstacole în calea dezvoltării formațiunilor de martensită. Starea de tensiune existentă într-un grăunte nu se propagă sau cel puțin nu cu același vector de intensitate în grăunții învecinați.
- i. formațiunile de martensită sunt ascuțite într-o parte fiind confirmate astfel cele expuse în paragrafele anterioare.

Aceste observații dublate de analiza macroscopică permit stabilirea unei legături între comportările pe diverse planuri ale aliajelor cu memorie

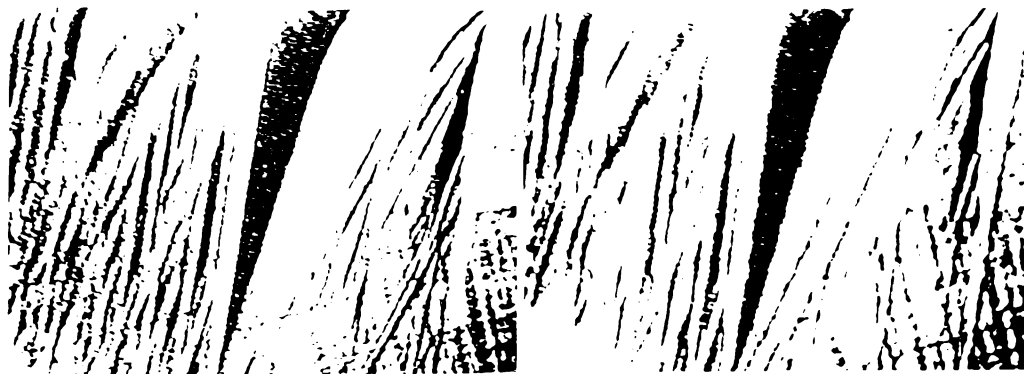
### 5.3 Cercetări în vederea stabilirii corelației între comportarea micro

#### și macroscopică în timpul evidentierii efectului de memorie a formei

Din banda de material au fost tăiate fire de 1 x 1 x 50 mm, care au fost supuse aceluiași tratament de călire. După tratament firul a fost deformat iar apoi a fost așezat pe masa termoreglabilă și comportarea lui la încălzire a fost înregistrată. În paralel cu analiza macroscopică.

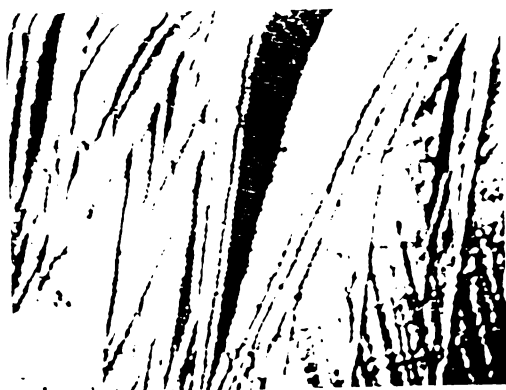
PLANSĂ V. C

EVIDENȚIERA TRANSFORMĂRII MARTENSITICE REVERSIBILE  
LA INCALZIREA ALIAJULUI CU MEMORIE INVESTIGAT



I.

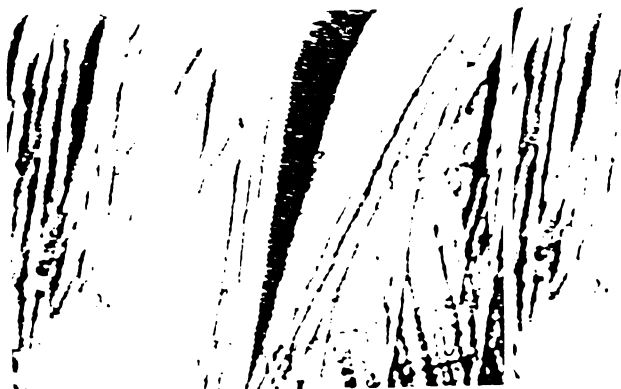
II.



III.



IV.



V.

0,05 mm

VI.

I. → Sensul de creștere al temperaturii → VI.



PLANSA V. C (continuare)

EVIDENȚIERA TRANSFORMĂRII MARTENSITICE REVERSIBILE  
LA INCĂLZIREA ALIAJULUI CU MEMORIE INVESTIGAT



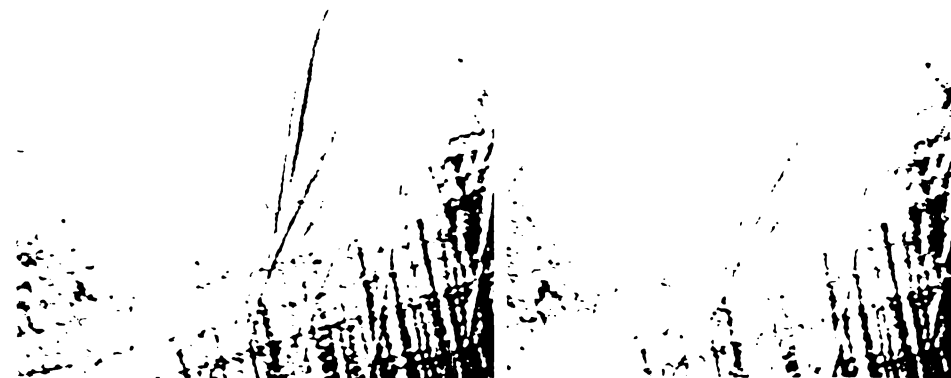
VII.

VIII.



IX.

X.



XI.

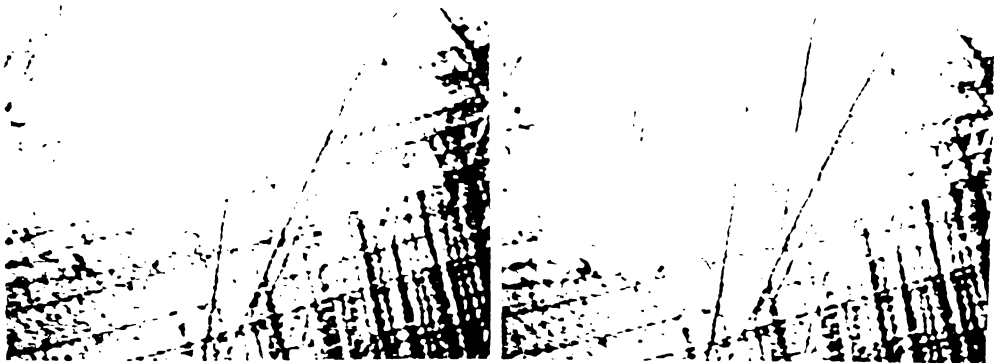
0,05 mm

XII.

VII. → Sensul de creștere al temperaturii → XII.

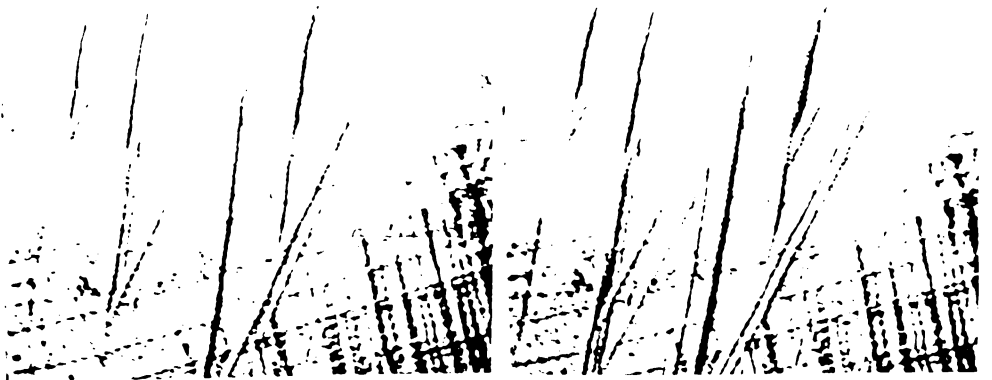
PLANSA V. D

EVIDENȚIERA TRANSFORMĂRII MARTENSITICE REVERSIBILE  
LA RĂCIREA ALIAJULUI CU MEMORIE INVESTIGAT



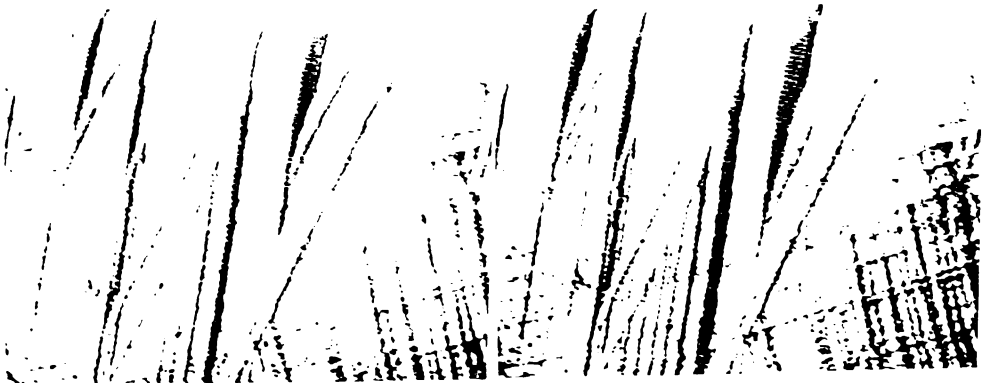
I.

II.



III.

IV.



V.

VI.

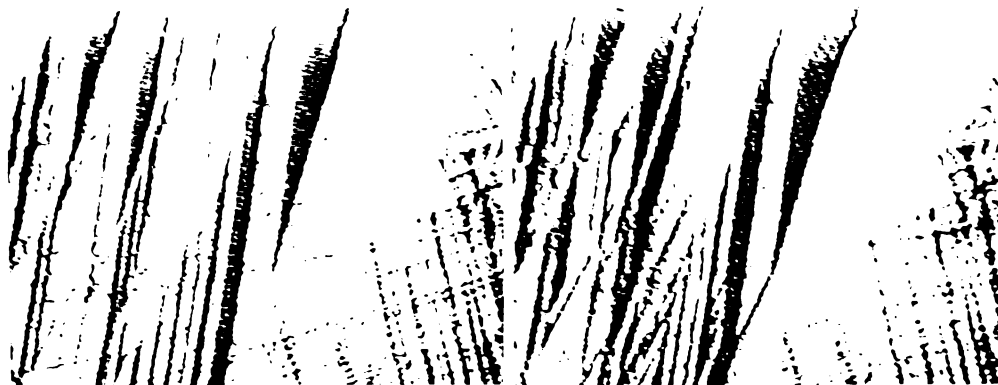
0,05 mm

I. → Sensul de scădere al temperaturii → VI.



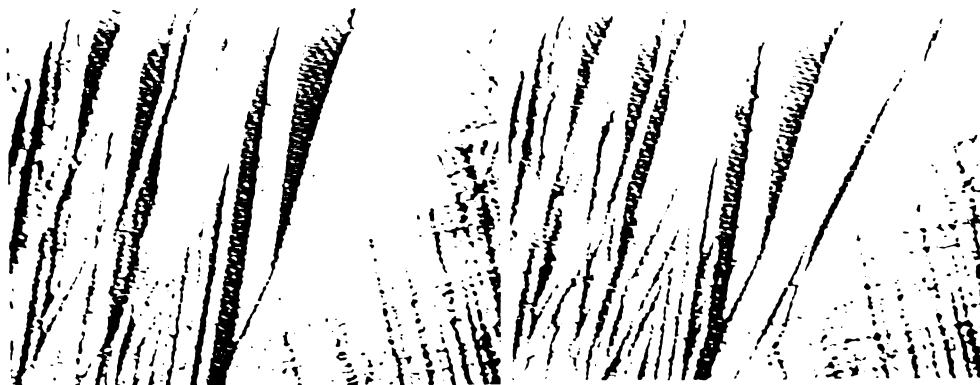
PLANSA V. D (continuare)

EVIDENȚIERA TRANSFORMĂRII MARTENSITICE REVERSIBILE  
LA RACIREA ALIAJULUI CU MEMORIE INVESTIGAT



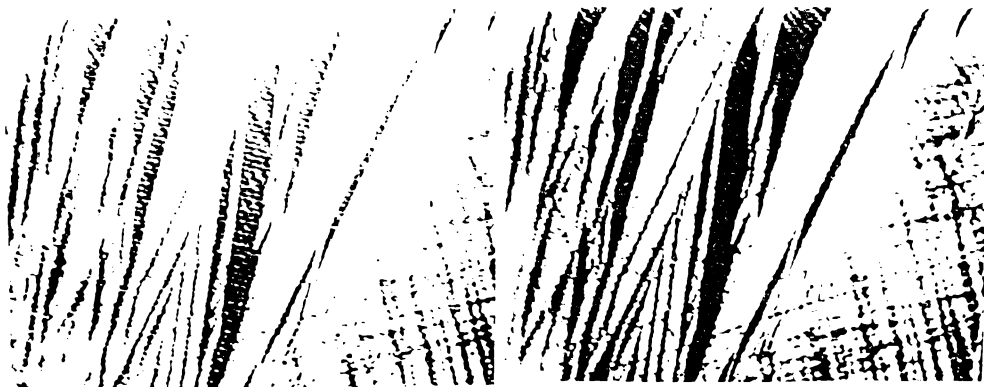
VII.

VIII.



IX.

X.



XI.

0,05 mm

XII.

VII. —————> Sensul de scădere al temperaturii —————> XII.

PLANSA V. E

TRANSFORMARE MARTENSITICA REVERSIBILA OBSERVATA LA INCALZIREA ALIAJULUI CU MEMORIE INVESTIGAT (LA LIMITA DE GRAUNTI)



I.

II.



III.

IV.



V.

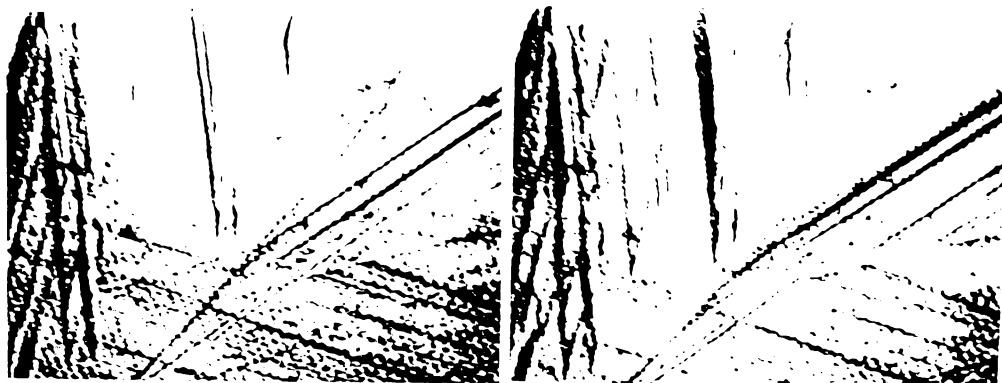
VI.

0,05 mm

I. → Sensul de crestere al temperaturii → VI.

## PLANSĂ V. F

TRANSFORMARE MARTENSITICĂ REVERSIBILĂ OBSERVATĂ LA RĂCIREA ALIAJULUI CU MEMORIE INVESTIGAT (LA LIMITA DE GRAŢI)



0,05 mm

I. → Sensul de scădere al temperaturii → VI.

au fost investigate și înregistrate comportările unor esantioane din aliajul obținut, aflate în aceeași stare ca și firul analizat folosind tehnica microscopiei optice și analiza termică diferențială.

Coroborarea rezultatelor obținute prin cele trei metode și analiza lor a permis realizarea figurii 5.5 ca o sinteză a experimentului realizat. În această figură sunt grefate pe curba de analiză termică diferențială rezultatele obținute prin investigarea macro și microscopică.

Pe curba DTA se remarcă existența unei transformări care începe la  $80,08\text{ }^{\circ}\text{C}$  și se încheie

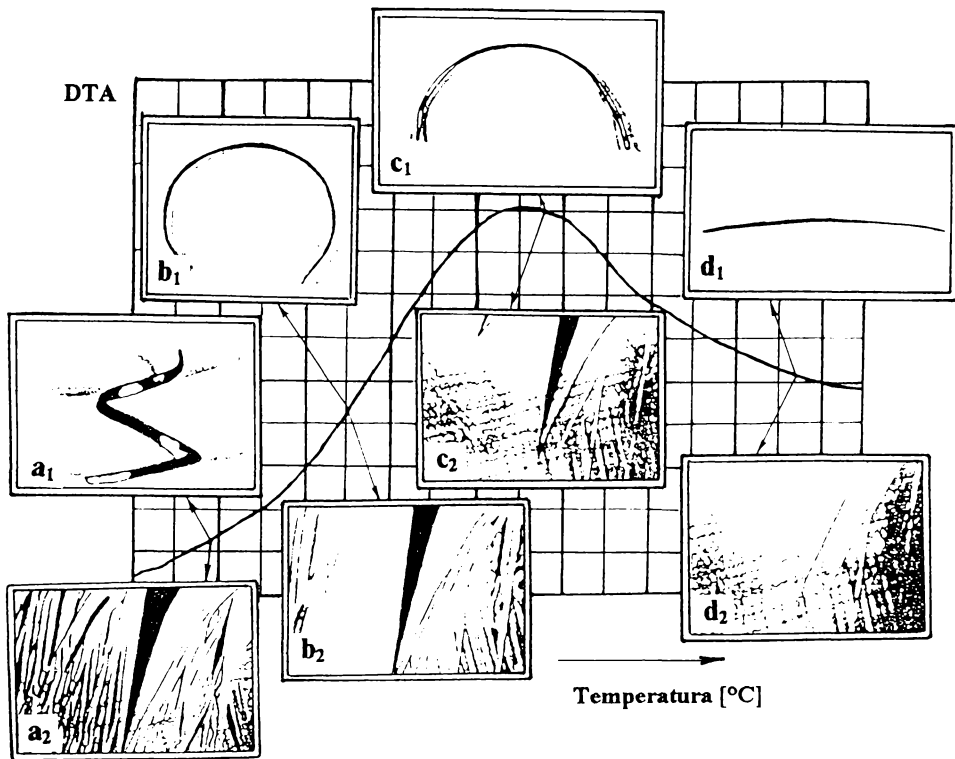


Fig. 5.5 Corelația între comportarea micro și microscopică

la  $95,86\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Observațiile macroscopice arată că în acest interval de temperatură are loc și modificarea formei firului deformat. Această modificare are loc în mod continuu și în sensul recăpătării formei avute înainte de deformare. Se ajunge astfel ca la depășirea valorii de  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  recuperarea formei să fie totală. Succesiunea de imagini din figura 5.5 arată rezultatele obținute prin investigarea macrostructurală:

- inițial proba se află în stare tratată termic și are forma liniară.
- la temperatura ambiantă este deformată plastic astfel încât să adopte forma prezentată în figura  $a_1$ , corespunzătoare structurii martensitice din figura  $a_2$ .

- prin încălzire la temperatura de peste 80°C materialul se deformează fără nici o influență exterioară tinzând să adopte forma avută inițial (figura  $b_1$ ), iar formațiunile de martensită încep să dispară treptat (figura  $b_2$ ).
- la 90 °C forma este și mai apropiată de cea inițială așa cum se observă în figura  $c_1$  și se constată că viteza de dispariție a martensitei crește treptat fiind corelată cu viteza de modificare a formei. Structura corespunzătoare temperaturii este prezentată în figura  $c_2$ .
- la temperaturi situate imediat sub 95 °C, o bună parte din martensită a dispărut iar forma este aproape recuperată.
- la depășirea valorii de 95 °C este recuperată forma inițială (figura  $d_1$ ) iar formațiunile de martensită au dispărut (figura  $d_2$ ).

Rezultatele obținute pe baza experimentelor efectuate permit formularea următoarelor concluzii:

- (1) Există o legătură clară între efectul de memorie a formei și transformarea martensitică, dovedită o dată în plus de faptul că atât modificarea formei la încălzire cât și modificările microstructurale se desfășoară în mod continuu, debutând și încheindu-se la aproximativ aceleași valori de temperatură.
- (2) Transformarea martensitică la încălzire se desfășoară între faza martensitică și o fază stabilă la temperatura ridicată. Această transformare debutează cu o viteză mică dar care însă crește odată cu creșterea temperaturii.
- (3) Temperaturile la care începe și se termină recuperarea formei se pot determina atât prin observații macroscopice cât și microscopice dar rezultate mai exacte sunt furnizate de analiza termică diferențială.

Cercetările efectuate plasate în contextul general al cercetărilor și rezultatelor obținute pe plan mondial scot în evidență următoarele :

- În legătura cu particularitățile martensitei din aliajele cu memorie au fost confirmate concluziile formulate de Waymann și Shimizu în ceea ce privește caracteristicile pe care trebuie să le îndeplinească transformarea martensitică din aliajele cu memorie și anume :
  - transformarea martensitică este termoelastică și reversibilă.
  - substructura martensitei este alcătuită din macle interne.
  - domeniul compozitional se găsește în zona guvernată de transformări de tip ordine - dezordine

Astfel a fost pusă în evidență apariția și dispariția treptată a martensitei la scăderea și respectiv la creșterea temperaturii.
- Totodată s-au confirmat, fiind puse în evidență, datele din literatura de specialitate care arătau că formarea martensitei debutează mai întâi cu creșterea plăcilor mari de martensită și abia pe urmă a celor mici. Dispariția martensitei începe de această dată cu plăcile mici și abia la urma dispar plăcile mari. S-a mai observat că transformarea martensitică reversibilă debutează la încălzire cu o viteză mică care însă crește odată cu creșterea temperaturii astfel încât volumul de martensită transformat în unitatea de timp este maxim în final. Reaparitia martensitei în cazul transformării reversibile începe cu viteză mare (se formează întâi plăcile mari) și se încheie cu viteză mică.
- Compoziția chimică a aliajului cu memorie a formei obținut îl situează în dreptul domeniului fazei  $\beta$ , fapt care confirmă afirmațiile făcute privind domeniul compozitional al acestor aliaje.
- Examinarea macroscopică a probei aflate în stare lustruită și călită arată existența pe suprafața materialului a unor rizuri foarte fine, cu orientare diversă, fapt care confirmă existența variantelor autoaranjate la aliajele policristaline. Acestea apar astfel încât să preia în mod cât

mai avantajos deformația globală indusă de apariția martensitei și cu excepția denivelărilor apărute pe suprafață nu sunt puse în evidență modificări ale formei probei.

În vederea analizării microscopice au fost detaliate posibilitățile de evidențiere a efectului de memorie a formei fiind prezentate schematic atât tehnologii de obținere a probelor cât și modul de formare a imaginii.

## CAPITOLUL al VI lea

**CONTRIBUTII PRIVIND CARACTERIZAREA COMPORTARII  
ALIAJELOR CU MEMORIE A FORMEI CU BAZA DE CUPRU  
IN CORELATIE CU MATRICEA DE SOLICITARI**

Componenta principală externă care influențează comportarea aliajelor cu memorie a formei este - așa cum s-a arătat și până acum - de natură termică. Punerea în evidență a efectului simplu sau dublu se face prin modificarea temperaturii la care se află aliajul. La încălzire există totuși limite de temperaturi care nu pot fi depășite deoarece în caz contrar se poate ajunge la pierderea capacității materialului de a prezenta efectul de memorie a formei.

Un mare număr de factori par să influențeze complexul de proprietăți al aliajelor cu memorie a formei. Pentru analiza influenței acestor factori este necesar în primul rând să se stabilească metode de determinare a caracteristicilor și a parametrilor aliajelor cu memorie, privindu-le în acest scop din cât mai multe unghiuri.

Etapa următoare o constituie analiza experimentală și modelarea matematică a influenței factorilor externi care de cele mai multe ori sunt de natură termică (cel mai frecvent) dar și de natură termomecanică sau chiar complexă.

**6.1 Cercetări în vederea determinării parametrilor transformării din aliajele obținute**

Pe plan mondial se remarcă o tendință accentuată de analizare a unor metode și procedee de caracterizare a comportării aliajelor cu memorie a formei. Cercetările efectuate în această etapă s-au axat pe găsirea unor metode precise și rapide de determinare a parametrilor termici care guvernează efectul de memorie a formei. În afară de analiza microscopică și de investigația microstructurală (prezentate în capitolele anterioare) au fost efectuate cercetări prin analiză termică diferențială și analiză electrică, analiză cu raze X, iar rezultatele relative au fost analizate critic.

**6.1.1 Analiza modificărilor de microduritate în cursul transformării martensitice**

În aliajele cu memorie a formei, duritatea martensitei este în general mai mică decât cea a fazei mamă, favorizând deformarea materialului la temperatura joasă. Datorită însă particularităților martensitei, prin acțiunea penetratorului asupra probei din aliaj cu memorie pot să apară modificări ale poziției relative a variantelor și astfel rezultatele obținute să fie afectate de erori. În figura 6.1 a, b se prezintă zona din vecinătatea unei urme la care se poate observa existența unui câmp creat de tensiunea produsă de penetrator

Au fost puse în evidență atât câmpuri de tensiune apărute în imediată vecinătate a urmei, centrate față de aceasta (figura 6.1 a) sau având o legătură nemijlocită cu ea (figura 6.1 b) dar și câmpuri apărute în vecinătatea urmei și fără legătură vizibilă cu aceasta

În ciuda erorilor care apar la determinările de microduritate se poate pune în evidență și prin această metodă existența unui histerezis al transformării. În figura 6.2 se prezintă rezultatele obținute prin măsurarea microdurității la încălzirea unei probe din aliaj cu memorie



Fig.6.1 Urme obținute la măsurarea de microduritate  $HW0,05$  a aliajului  $Cu-Zn-Al$

Fată de valorile determinate prin analiză termică pentru temperaturile de transformare marcate pe grafic se constată că în timpul încălzirii duritatea scăzută a martensitei se menține până în domeniul de temperatură situat deasupra temperaturii  $A_f$ . La temperaturi superioare se observă o creștere considerabilă a durității, asociată cu obținerea unei faze mamă stabile, la care nu se mai produce transformarea indusă termomecanic, de tipul celor evidențiate în figurile 6.1 a, b. La temperaturi mai ridicate se observă o stabilizare a durității, aici fiind determinată duritatea reală a fazei mamă.

La răcire, s-a constatat că duritatea ridicată persistă până la temperatura  $M_s$ , corespunzătoare apariției martensitei, apoi scade pronunțat până la atingerea temperaturii  $M_f$ , sub care se determină duritatea originală a martensitei. Pentru rezultate apropiate de realitate se necesită măsurarea exactă a temperaturii suprafeței esantionului pentru evitarea erorilor. În cazul determinării experimentale acest deziderat s-a realizat prin fixarea mecanică a unei termocuple pe suprafața esantionului încălzit.



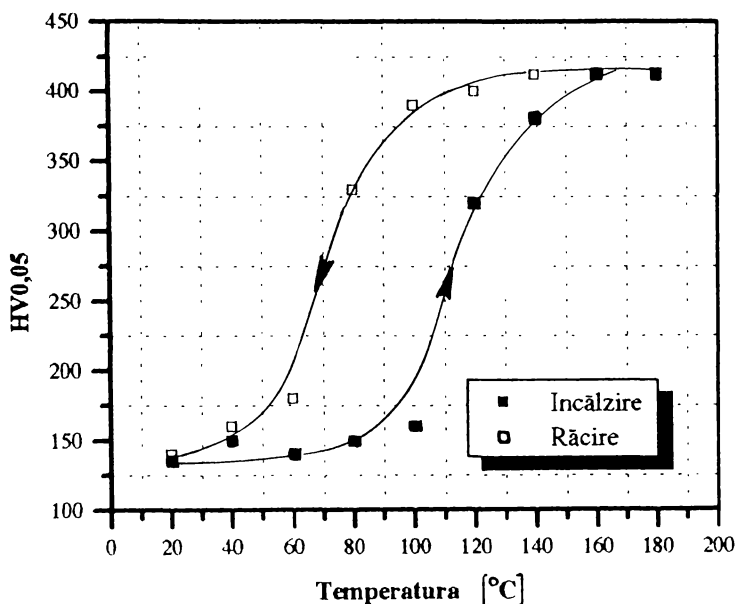


Fig. 6.2 Histerezis de transformare evidentiat prin măsurări de microdunitate

Chiar dacă măsurarea microdunității la încălzire nu permite determinarea exactă a temperaturilor de transformare această metodă poate fi utilizată la analiza efectelor îmbătrânirii aliajelor cu bază de cupru, rezultatele experimentale obținute fiind prezentate în subcapitolul 6.2.3.

### 6.1.2 Cercetări privind determinarea temperaturilor de transformare

#### prin analiză termică

Una dintre metodele de investigare care și-a dovedit utilitatea în determinarea parametrilor transformării martensitice este analiza termică. Prin aportul acesteia pot fi reliefate atât transformările care au loc în aliaj cât și limitele intervalului de încălzire în care activarea termică să nu producă modificări ireversibile. Analiza termică permite cercetarea comportării materialului pe un întreg domeniu de temperatură situat de la temperaturi inferioare temperaturii  $M_f$  și până la temperatura de topire. Se permite punerea în evidență a transformării martensitice, a eventualelor reacții de precipitare și respectiv determinarea temperaturii de topire a aliajului.

Cercetările au fost efectuate cu ajutorul unei instalații de analiză tip Derivatograph, System Paulik. A fost urmărită comportarea la încălzire a materialului aflat atât în stare recoaptă cât și în stare călită. Au fost observate modificări ale curbelor de analiză termică diferențială care pun în evidență transformările care au loc în aliajul cercetat. Ca etalon pentru analiza termică diferențială a fost ales  $Al_2O_3$  care nu prezintă transformări în intervalul de încălzire considerat.

Au fost obținute următoarele curbe de analiză termică diferențială precum și derivatele acestora pentru probe din aliajul Cu-Zn-Al, cod 1:

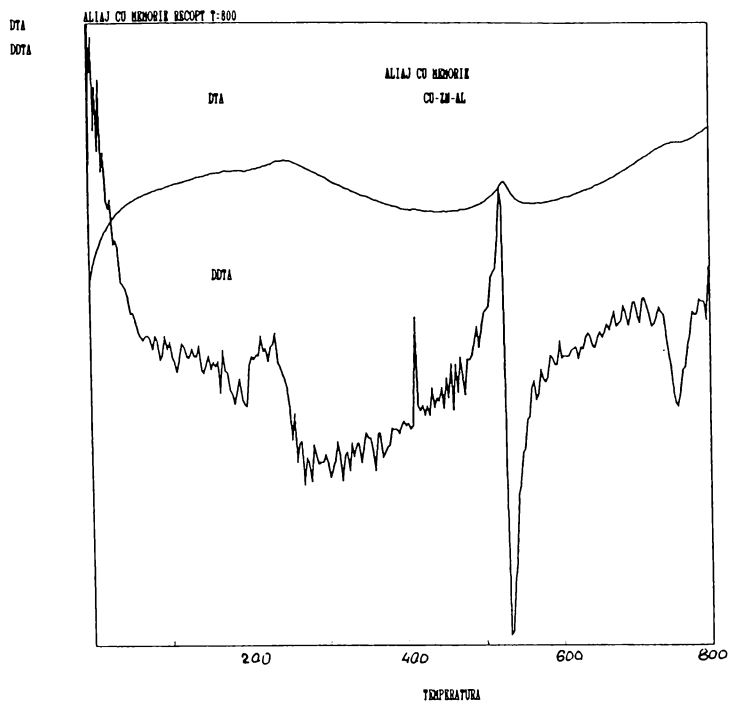


Fig. 6.3 Curba DTA pentru aliajul Cu-Zn-Al, stare recoaptă

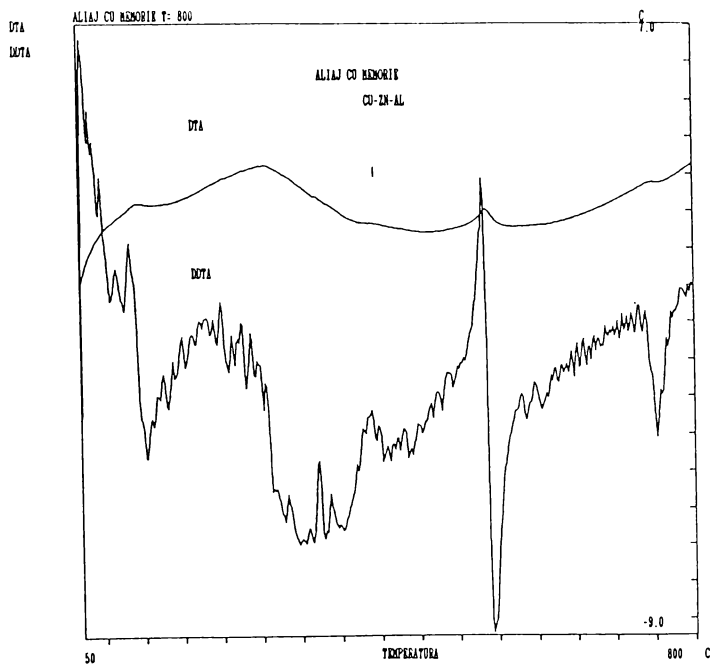


Fig. 6.4 Curba DTA pentru aliajul Cu-Zn-Al, stare călită ( $\theta$  0-800°C)

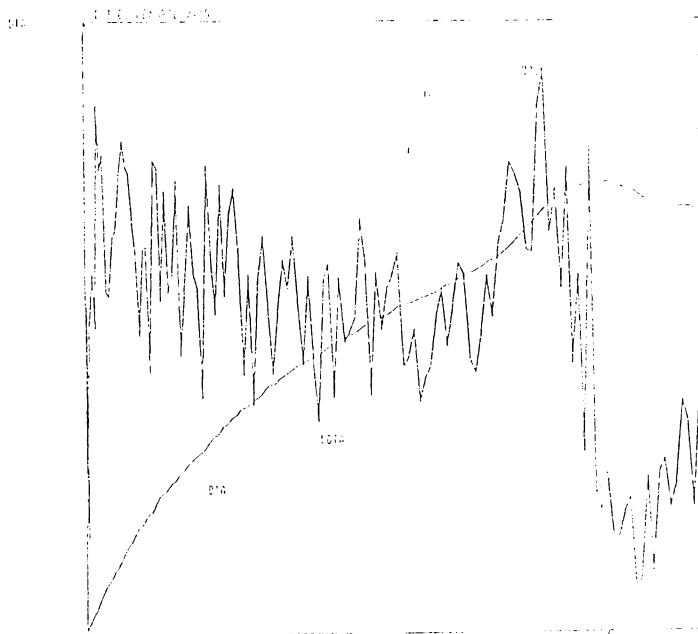


Fig. 6.5 Curba DTA pentru aliajul Cu-Zn-Al, stare călită ( $\theta$  0-120°C)

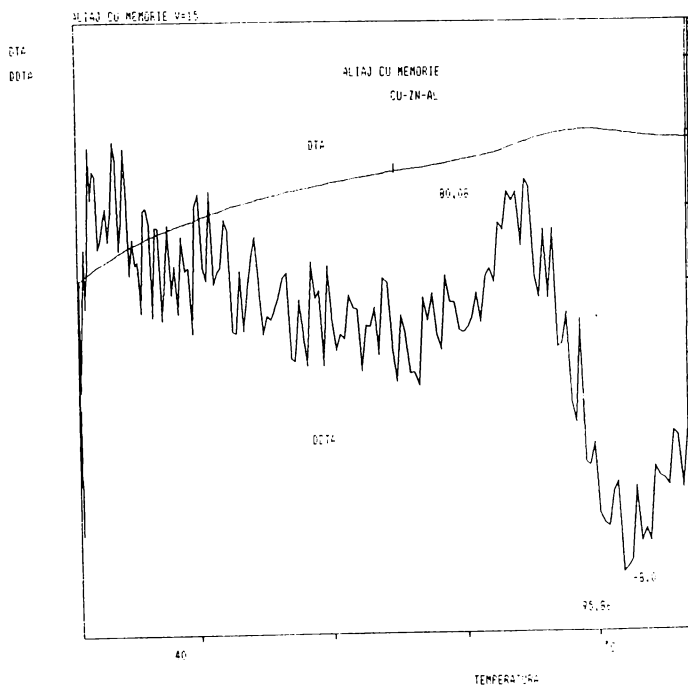


Fig. 6.6 Curba DTA pentru aliajul Cu-Zn-Al, reîncălzit ( $\theta$  0-120°C)

- a. în stare recoaptă, interval de măsurare  $\theta = 0...800^{\circ}\text{C}$ , figura 6.3.
- b. în stare călită, interval de măsurare  $\theta = 0...800^{\circ}\text{C}$ , figura 6.4.
- c. în stare călită, interval de măsurare  $\theta = 0...120^{\circ}\text{C}$ , figura 6.5.
- d. proba anterioară reîncălzită, interval de măsurare  $\theta = 0...120^{\circ}\text{C}$ , figura 6.6.

Studiul acestor curbe asociat cu analiza diagramelor de echilibru și cu rezultatele macro și microscopice obținute pentru aliajul considerat a permis formularea următoarelor concluzii :

- a. La proba aflată în stare recoaptă curbele trasate evidențiază existența transformărilor :
  - la  $\theta = 520^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha + \beta + \gamma \implies \alpha + \beta$
  - la  $\theta = 800^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha + \beta \implies \beta$
- b. Încălzirea în aceleași condiții a probei aflată în stare călită reliefează prezența unei transformări suplimentare situate în jurul valorii de  $90^{\circ}\text{C}$ .
- c. Determinările efectuate pentru încălzirea într-un interval cu rezoluție mărită arată că temperatura la care începe transformarea este  $80,8^{\circ}\text{C}$  și ea se încheie la  $95,86^{\circ}\text{C}$ . Se remarcă faptul că această transformare este specifică probei aflate în stare călită iar rezultatele obținute coroborate cu cercetările micro și macroscopice arată că temperaturile determinate sunt cele la care transformarea martensitică inversă (din martensită în faza mamă) începe și respectiv se termină.
- d. După un ciclu termic de încălzire la  $120^{\circ}\text{C}$  urmat de răcire, printr-o nouă încălzire la  $120^{\circ}\text{C}$  se constată că parametri transformării au rămas nemodificați.

Se poate concluziona - pe baza celor prezentate - importanța analizei termice diferențiale în stabilirea valorilor pentru temperaturile de transformare care asigură evidențierea efectului de memorie. Metoda este expeditivă și precisă iar rezultatele obținute sunt în concordanță cu cele determinate prin analiză microstructurală.

### 6.1.3 Cercetări prin difracție de raze X asupra modificărilor structurale

#### din aliajele cu memorie a formei

Difracția de raze X poate fi considerată o metodă utilă atât pentru determinarea a temperaturilor de transformare cât și la analiza transformării martensitice. Modificarea intensității picurilor de difracție poate fi determinată fie pentru faza mamă fie pentru faza martensitică. Intensitatea picurilor este măsurată între  $M_s$  și  $M_f$  în timpul răcirii și între  $A_s$  și  $A_f$  în timpul încălzirii.

Analiza prin difracție de raze X a fost utilizată la stabilirea parametrilor transformării martensitice reversibile, urmărindu-se modificarea intensității picului de difracție odată cu modificarea temperaturii. Au fost efectuate determinări experimentale pentru aliaje din familia Cu-Zn-Al și Cu-Al-Ni. Pentru măsurători a fost utilizată o instalație de difracție cu raze X tip DRON 3, la care a fost atasat un dispozitiv de încălzire, iar temperatura a fost controlată continuu prin intermediul unei termocuple.

În figura 6.7 este prezentată curba de modificare a intensității picului de difracție (înregistrare semnal analogic) la încălzirea, respectiv la răcirea esantionului investigat. A fost considerat un pic reprezentativ al fazei mamă ( $2\theta = 24,5^{\circ}$ , pentru radiație  $\text{MoK}\alpha$ ).

S-a observat o modificare semnificativă și continuă a intensității picului de difracție, atât la răcire cât și la încălzire. La răcire are loc transformarea din fază mamă în martensită, iar la încălzire are loc transformarea inversă martensită - fază mamă.

În figura 6.8 prin înregistrarea unui semnal discret este pus în evidență histerezisul transformării martensitice înregistrat la încălzirea respectiv răcirea aliajului cu memorie considerat

S-a observat că temperaturile de transformare puse în evidență prin analiză cu difracție de raze X sunt apropiate de valorile obținute prin analiză termică, respectiv cele determinate prin observații microscopice

În timpul transformării martensitice, între fracțiile celor două cristale de martensită, respectiv de fază mamă există relația

$$f_M = 1 - f_O.$$

termoelasticitatea transformării martensitice făcând ca în funcție de sensul de variație al temperaturii să crească fracția de fază mamă, respectiv de martensită în detrimentul fazei complementare.

În figura 6.9 se prezintă rezultatele similare obținute la investigarea cu raze X a unui aliaj cu memorie din familia Cu-Al-Ni:

S-a constatat și în acest caz că transformarea martensitică există și se observă histerezisul transformării, iar temperaturile de transformare sunt situate la temperaturi mai ridicate, corepunzător tipului și compoziției aliajului. Temperaturile de transformare pentru aliajul Cu-Al-Ni au fost:  $M_S = 155\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $M_f = 120\text{ }^\circ\text{C}$ , respectiv  $A_S = 178\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $A_f = 220\text{ }^\circ\text{C}$

Analiza prin difracție de raze X a permis determinarea cu precizie a temperaturilor de transformare, atât la încălzire cât și la răcire, în bună corelare cu transformările structurale din aliajele investigate.

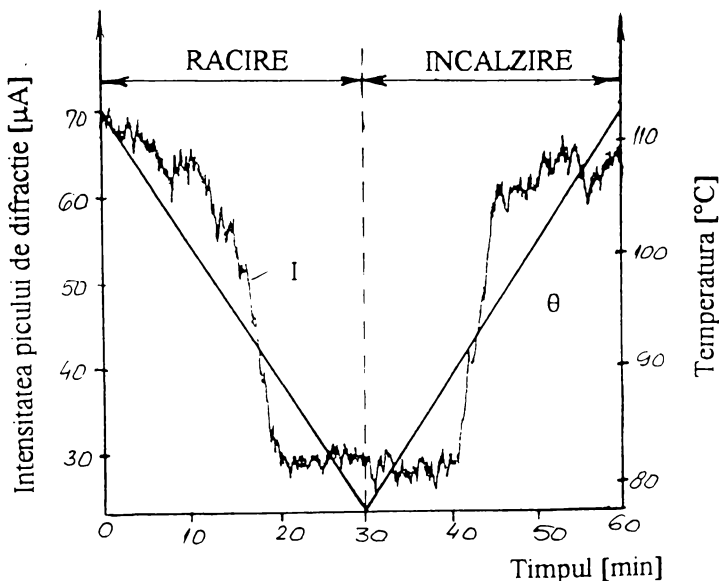


Fig.6.7 Modificarea intensității picului de difracție la răcire și încălzire

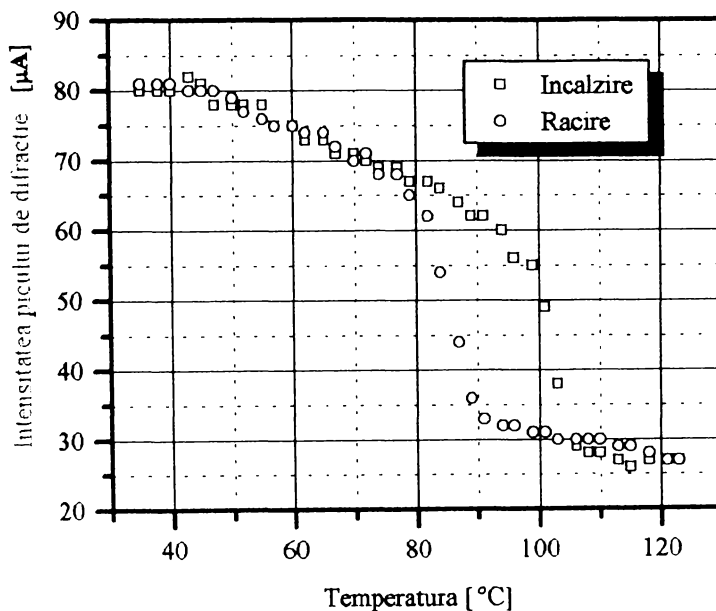


Fig. 6.8 Histerzis de transformare evidentiat prin difracție de raze X la un aliaj Cu-Zn-Al

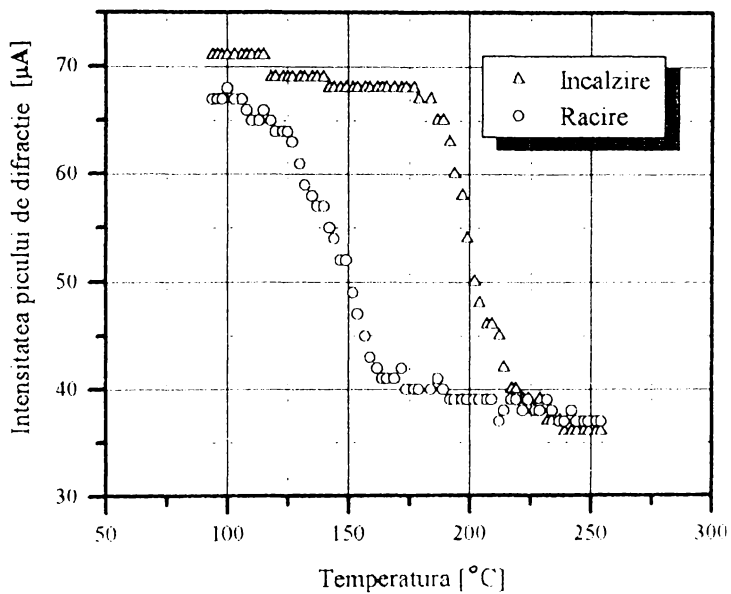


Fig. 6.9 Histerzis de transformare evidentiat prin difracție de raze X la un aliaj Cu-Zn-Al

#### 6.1.4 Determinarea parametrilor transformării martensitice prin analiză electrică

Măsurarea modificării rezistivității electrice în funcție de temperatură este o metodă care se poate utiliza la determinarea parametrilor transformării martensitice.

Principalele caracteristici care se pot determina de pe o asemenea curbă sunt următoarele:  $M_S$ ,  $M_f$ ,  $A_S$ ,  $A_f$  - temperaturile de transformare martensitică;  $M_{Sf}$ ,  $A_{Sf}$  - domeniile de temperatură în care are loc transformarea directă, respectiv inversă;  $\rho_{M/\theta}$ ,  $\rho_{O/\theta}$  - rezistivitățile martensitei și ale fazei mamă la o anumită temperatură  $\theta$ ;  $\Delta\rho_{M/O/\theta}$  - diferența de rezistivitate între cele două faze la temperatura  $\theta$ .

Pentru măsurători a fost realizat un montaj a cărui schemă bloc este reprezentată în figura 6.10

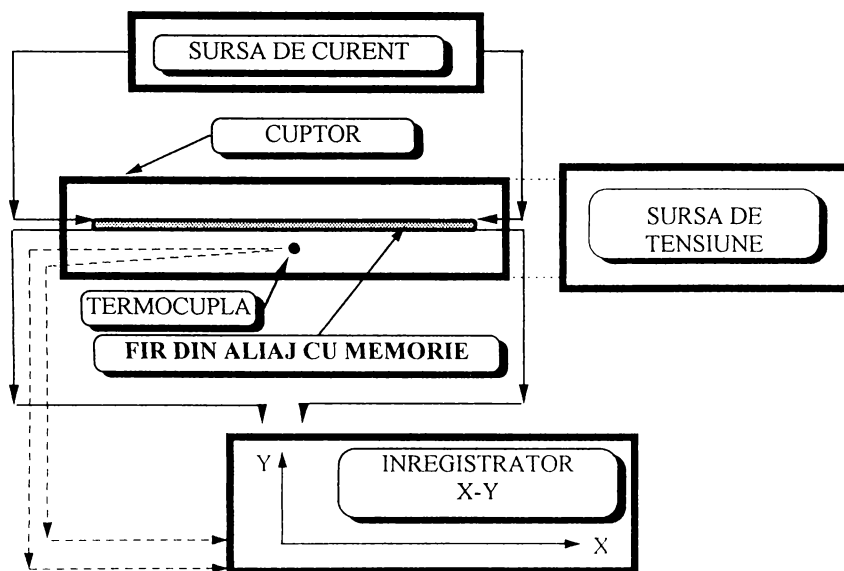


Fig. 6.10 Schema standului utilizat la analiza electrică

Prin intermediul unei surse de curent stabilizat a fost alimentată o probă aflată în stare călită din aliaj cu memorie Cu-Zn-Al, având dimensiunile precizate în capitolul al III-lea. Proba a fost introdusă într-un cuptor de încălzire alimentat la rândul său de la o sursă de tensiune alternativă. Căderea de potențial pe probă a fost transmisă la axa Y a unui înregistrator iar pe axa X a fost preluat semnalul de la o termocuplă. Prin încălzirea și respectiv răcirea probei s-a înregistrat variația căderii de potențial în funcție de temperatură. Valorile obținute prin această metodă sunt reprezentate în figura 6.11.

Rezultatele înregistrate în cursul experimentului situează temperaturile de transformare la valori mai ridicate față de cele determinate prin metodele descrise anterior. Explicația rezidă în faptul că în acest caz au fost utilizate probe de secțiune rotundă obținute prin deformare plastică la rece spre deosebire de cazurile anterioare în care s-au utilizat probe masive. Deformația plastică a produs modificări asupra mărimii de grăunte și era de așteptat să apară și modificări la nivelul temperaturilor de transformare. Asemenea diferențe sunt semnalate și în literatura de specialitate pentru toate familiile de aliaje cu memorie a formei și se constituie ca

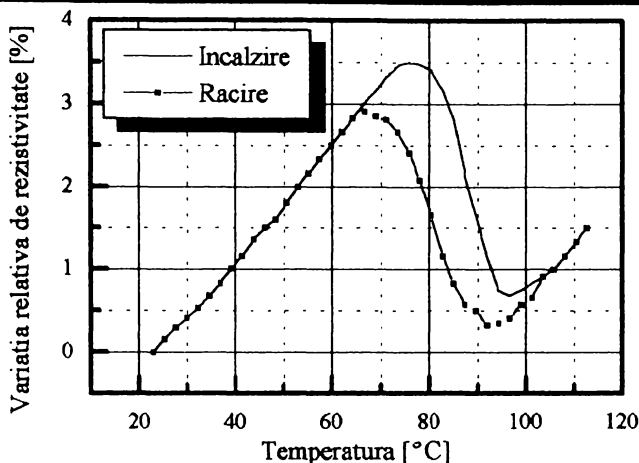


Fig. 6.11 Curbă de analiză electrică determinată experimental pentru un aliaj Cu-Zn-Al

un exemplu în plus al observației că tehnologia de punere în operă joacă un rol important asupra viitoarei comportări a aliajului cu memorie.

Nu au fost identificate la aceste aliaje transformări premartensitice de tipul celor semnalate la aliajele Ni-Ti care prezintă distorsiuni puternice ale fazei mamă la temperaturi imediat deasupra temperaturii Ms. Au fost însă sesizate unele anomalii care apar în timpul primului ciclu de transformare, dar dispar la ciclurile imediat următoare. Asemenea anomalii au mai fost semnalate în literatura de specialitate.

Măsurătorile de rezistivitate au fost folosite atât pentru caracterizarea primară a aliajelor cu memorie a formei cât și pentru analiza lor în diverse condiții de solicitare.

## 6.2 Stabilirea influenței unor factori termici și termomecanici

### asupra comportării aliajelor cu bază de cupru

Comportarea aliajelor cu memorie a formei în general și a celor cu bază de cupru în special este afectată de influența unei multitudini de factori. Printre cei mai importanți se enumeră: tehnologia de obținere, vitezele de încălzire - răcire utilizate la evidențiere, numărul de cicluri termice efectuate anterior, temperatura și durata de menținere, gradul de deformare aplicat, modul de încălzire, mediul de funcționare, etc.

Deși domeniul este foarte puțin investigat până în prezent, cele mai mari influențe asupra comportării aliajelor cu memorie a formei par să le aibă starea materialului, durata de menținere la o anumită temperatură, respectiv gradul de deformare aplicat materialului. Cercetările efectuate în cadrul acestui subcapitol au urmărit analiza influenței unor factori termici și termomecanici asupra parametrilor transformării, în corelație cu modificările structurale și funcționale ale aliajelor cu memorie realizate și dezvoltarea unor cercetări bazate pe metodele descrise anterior.

### 6.2.1 Analiza modificării intensității picului de difracție în cursul termociclării

Pornind de la rezultatele obținute la analiza prin difracție de raze X s-au ridicat următoarele semne de întrebare:

- în ce măsură valorile obținute la determinarea intensității picului de difracție sunt repetabile de-a lungul a mai multor cicluri încălzire-răcire



- ce modificări apar pe curba de difracție care să conducă la scăderea sau creșterea intensității picului de difracție la încălzire și la răcire

Un prim aspect examinat cu această metodă a avut în vedere variația de intensitate a picului principal de difracție pentru proba cu structură martensitică. Această evoluție a fost înregistrată pentru mai multe cicluri succesive de încălzire - răcire, iar rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în figurile următoare:

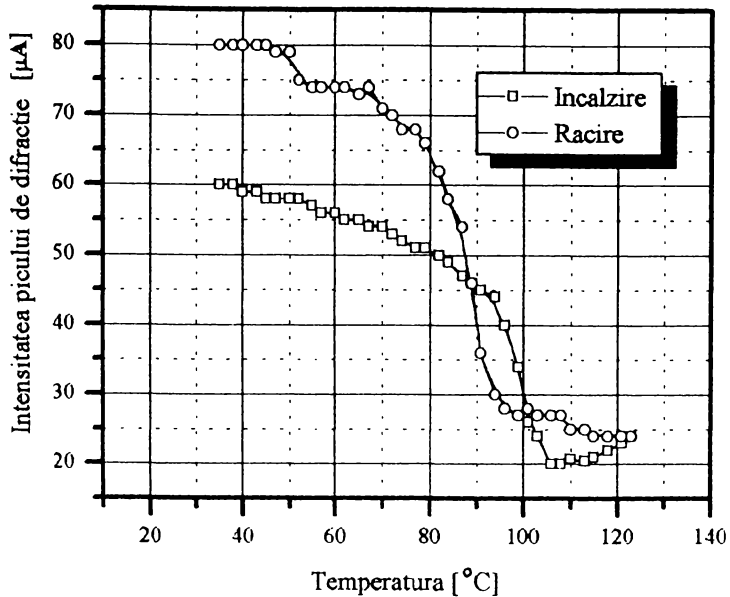


Fig. 6.12 Variația de intensitate a picului în timpul primului ciclu

La ciclul I a fost pusă în evidență o anomalie de transformare dar ciclurile următoare prezintă o tendință de stabilizare a curbelor care poate fi observată din curbele de histerzis stabilizat prezentate în figura 6.16:

Analiza variației intensității picului de difracție la încălzire, efectuată pe baza figurii 6.17 arată o tendință de stabilizare care se manifestă printr-o reducere a diferenței înregistrate între valorile măsurate, cu atât mai accentuată cu cât numărul de cicluri este mai ridicat.

O comportare similară este înregistrată și la răcirea efectuată imediat după încălzire. Evoluția prezentată în figura 6.18 pune însă în evidență o tendință de stabilizare și mai accentuată decât la încălzire.

Considerând două temperaturi de referință, una corespunzătoare fazei mamă și cealaltă corespunzătoare fazei martensitice, au fost înregistrate intensitățile picurilor de difracție în funcție de numărul de cicluri. Rezultatele sunt prezentate în figurile 6.19 și 6.20.

Analiza aspectelor observate în cadrul experimentelor efectuate, în corelație cu studiile energetice a condus la formularea următoarelor concluzii:

- în cursul primului ciclu încălzire - răcire există bariere energetice ale transformării martensitice reversibile (în special prin componentele energiei rezistente - relația (4)) care trebuie să fie învinse la germinarea fazei mamă.
- odată învinse aceste bariere energetice, ele par să nu mai aibă influență nici chiar în timpul primului ciclu de răcire și nici la următoarele cicluri de încălzire

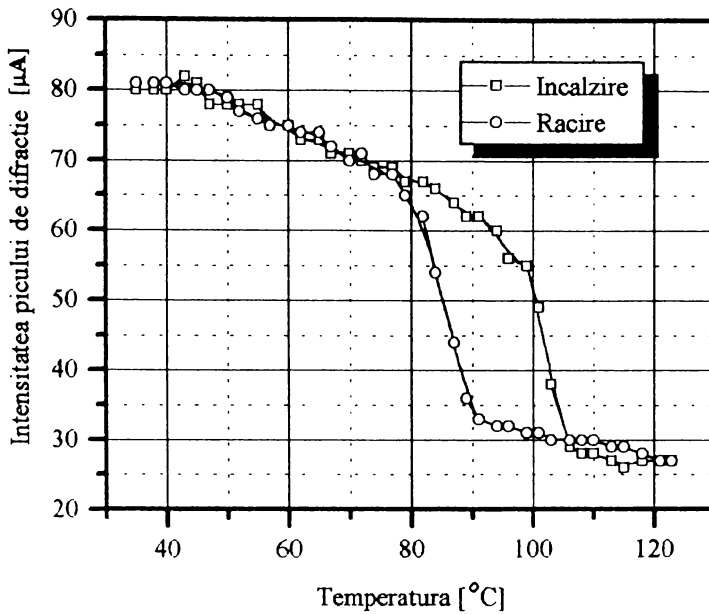


Fig. 6.13 Variația de intensitate a picului în timpul celui de-al doilea ciclu

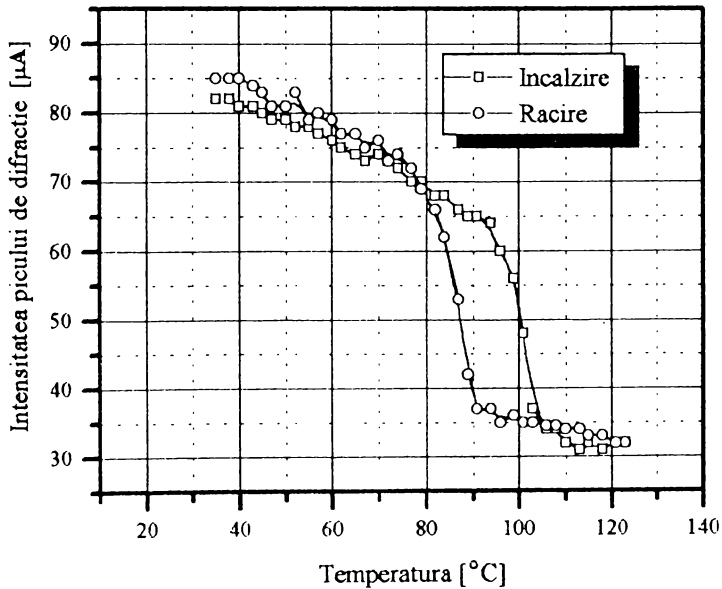


Fig. 6.14 Variația de intensitate a picului în timpul celui de-al treilea ciclu

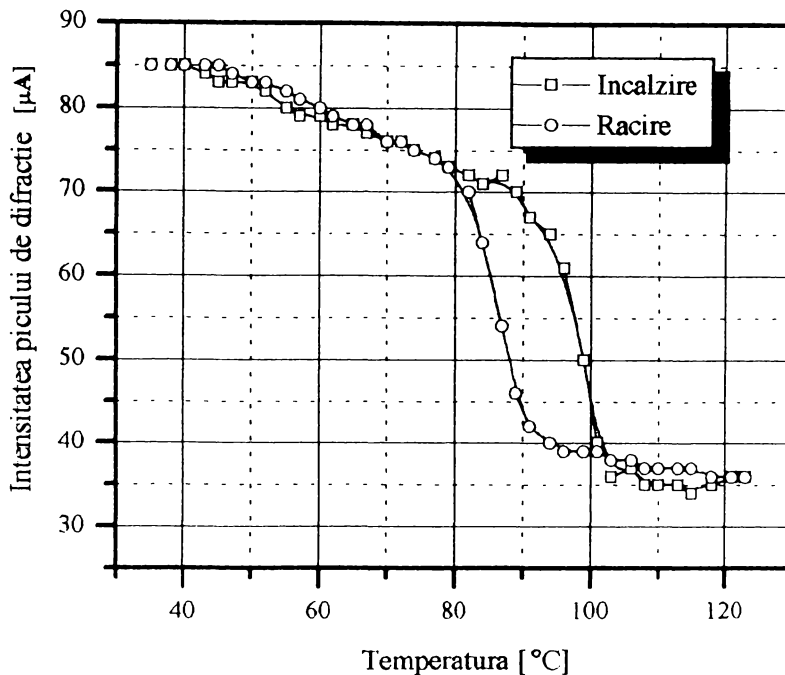


Fig. 6.15 Variatia de intensitate a picului în timpul celui de-al patrulea ciclu

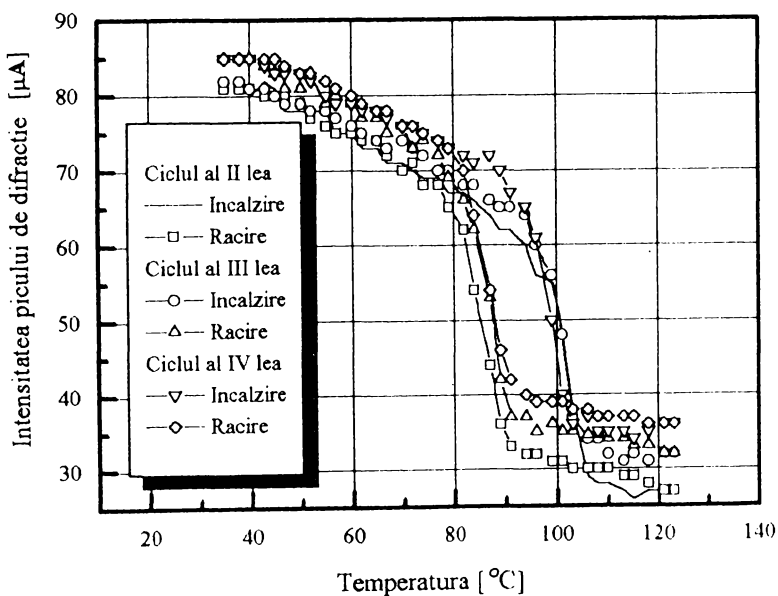


Fig. 6.16 Curbe de histeresis stabilizat la ciclurile II...IV

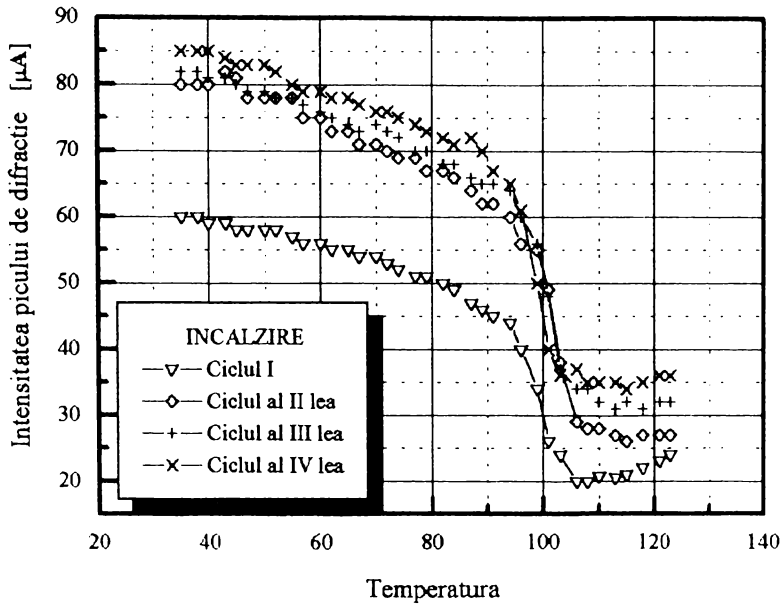


Fig. 6.17 Intensitatea picului la încălzire (ciclurile I-IV)

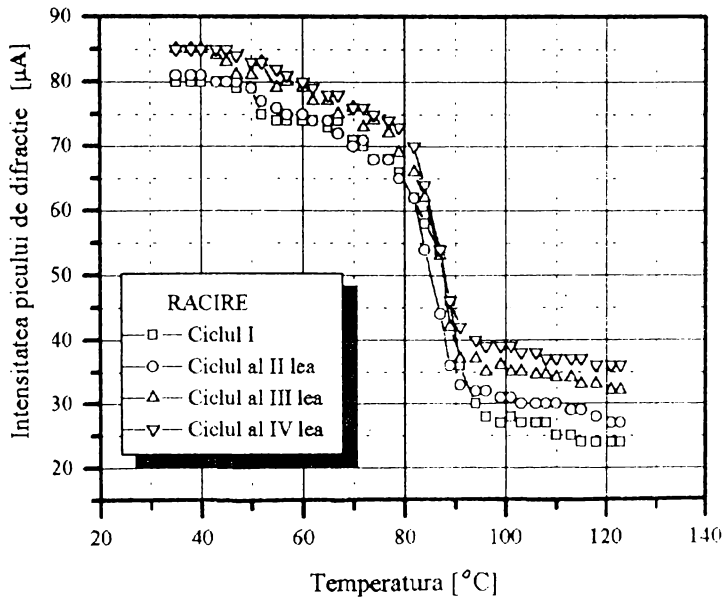


Fig. 6.18 Intensitatea picului la răcire (ciclurile I-IV)

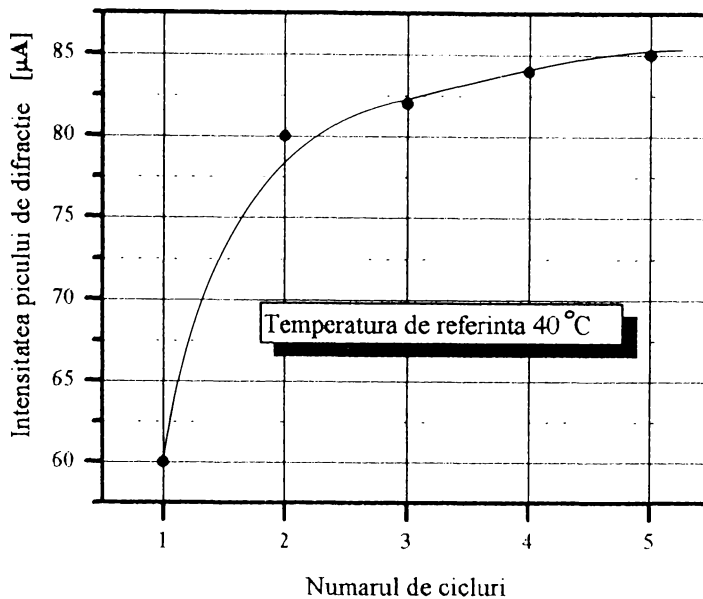


Fig. 6.19 Dependența intensității picului de numărul de cicluri la  $\theta = 40^\circ$

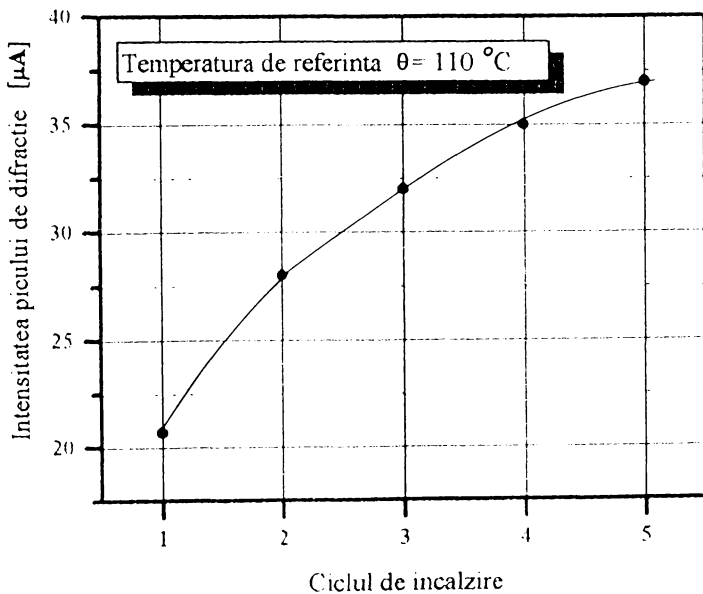


Fig. 6.20 Dependența intensității picului de numărul de cicluri la  $\theta = 110^\circ$

- chiar dacă mai rămân mici bariere energetice de învins în cursul ciclurilor următoare, partea cea mai mare este suportată în cursul primului ciclu de încălzire. În etapele următoare stabilizarea este mai evidentă desi tot pe cursul de încălzire apar diferențe mai mari decât pe cursul de răcire.

Răspunsul la cea de a doua întrebare formulată în cadrul acestui subcapitol a fost dat în urma trasării curbelor de difracție la mai multe temperaturi atât la încălzirea cât și la răcirea aliajelor din cele două familii cu bază de cupru elaborate.

Pentru un aliaj Cu - Al - Ni din cele obținute experimental s-au efectuat determinări prin difracție de raze X prin care s-au pus în evidență fazele prezente și modificarea lor în cursul transformării martensitice.

Având în vedere histerezisul de transformare evidentiat pentru aliajul Cu-Al-Ni prezentat anterior a fost urmărit modul în care se modifică intensitatea picului de difracție. Pentru picul de intensitate maximă a fost analizată la încălzire și răcire zona cuprinsă în intervalul  $2\theta = 16,5 \dots 26^\circ$ , radiație  $MoK_{\alpha}$ . Rezultatele obținute la răcire sunt prezentate pentru intervalul de temperatură considerat, în figura 6.21.

În figura 6.22 sunt prezentate rezultatele similare înregistrate la încălzirea aliajului Cu-Zn-Al cod I.

Au fost puse în evidență două tendințe distincte care conduc la modificarea intensității înregistrată odată cu modificarea temperaturii (a fost luat ca bază de analiză picul situat la  $2\theta = 20^\circ$  la Cu-Al-Ni, respectiv la  $2\theta = 24,75^\circ$  la aliajul Cu-Zn-Al):

- o deplasare continuă pe direcție orizontală a picului de difracție:
  - la încălzire are loc deplasarea picului spre unghiuri mai mici
  - la răcire deplasarea are loc spre unghiuri mai mari
- o modificare a înălțimii picului:
  - creștere la încălzire
  - descreștere la răcire

Prin corelarea observațiilor micro și macrostructurale se poate afirma că deplasarea continuă a picului într-un sens sau altul este continuă și are loc în intervale de temperatură de încălzire de pretransformare propriu-zisă, în timp ce modificarea intensității picului are loc în domeniul de transformare.

În același timp datele rezultate din analiza cu raze X arată că în prima etapă ar avea loc o deformare care are ca rezultat o distorsionare a rețelei și care pregătește condițiile de apariție a noii faze care poate să fie cea martensitică (la răcire) sau faza mamă (la încălzire).

### 6.2.2 Modificări ale curbelor de analiză electrică în cursul

**ciclării termice și termomecanice.**

Programul de cercetări a cuprins două etape distincte. S-au urmărit în primă fază modificările curbei de analiză electrică în funcție de numărul de cicluri, iar în faza a doua s-a urmărit influența deformății plastice asupra curbei de rezistivitate.

#### a. Influența ciclării termice asupra curbelor de analiză electrică

S-au efectuat cicluri încălzire -răcire asupra unei probe din aliaj Cu-Zn-Al cu dimensiunile  $\Phi 0,8 \times 120$  [mm]. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 6.23

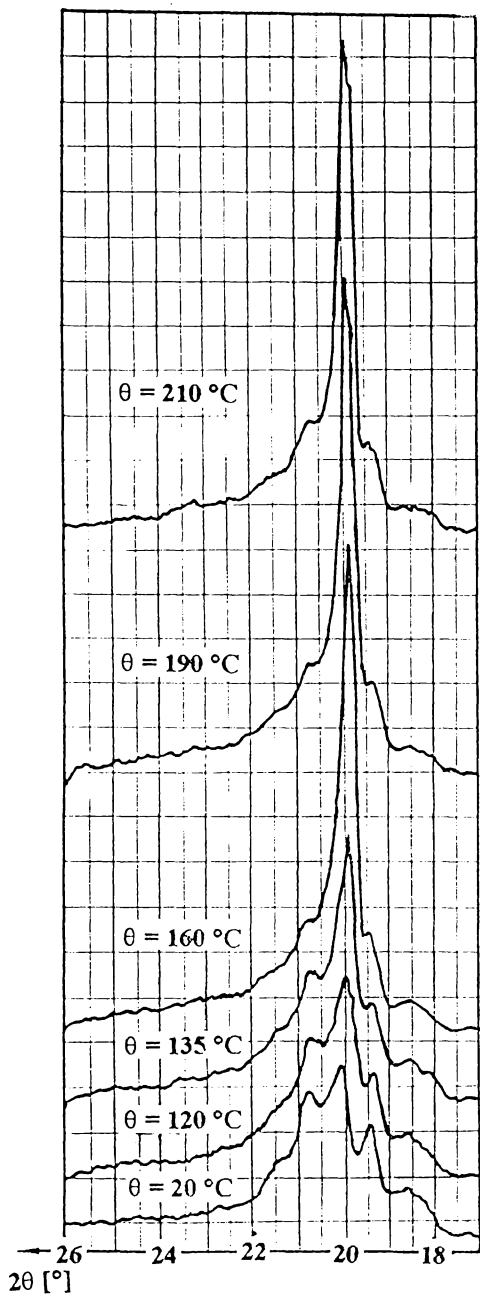


Fig. 6.21 Curbe de difracție trasate la răcirea aliajului Cu-Al-Ni

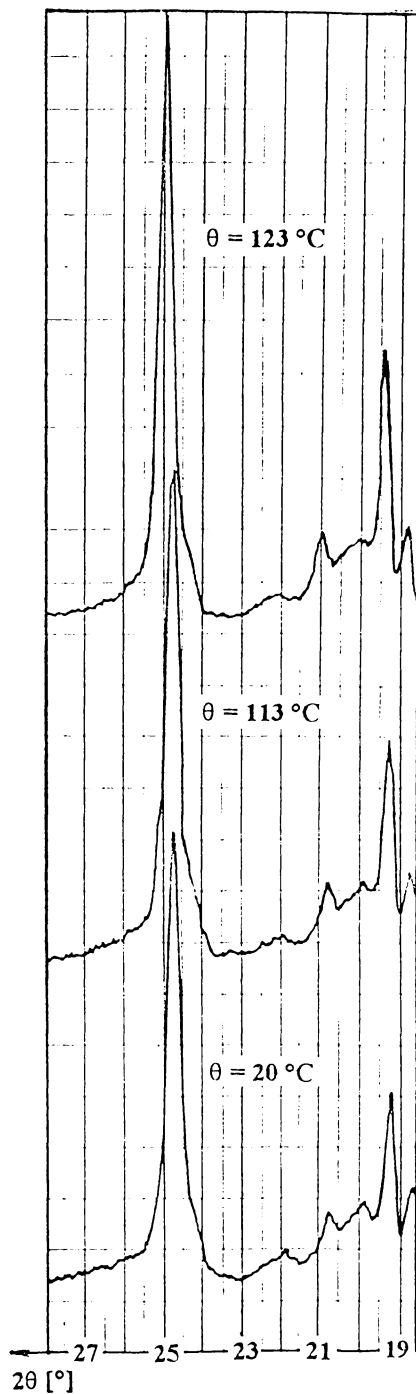


Fig. 6.22 Curbe de difracție trasate la încălzirea aliajului Cu-Zn-Al

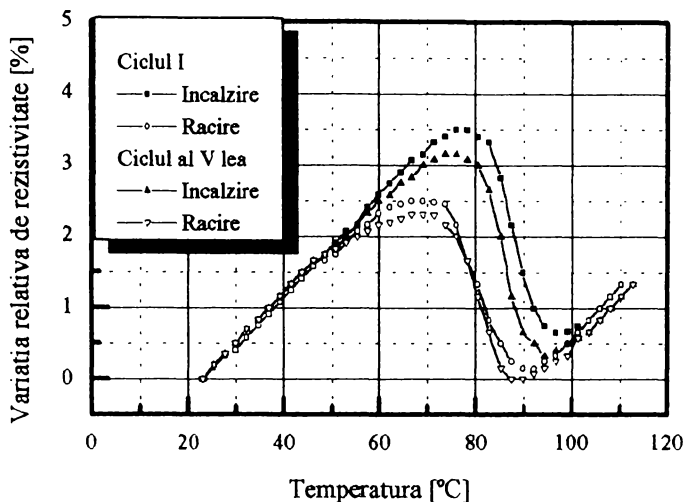


Fig. 6.23 Curbe de analiză electrică obținute la termociclarea aliajului Cu-Zn-Al

Se poate vorbi de o oarecare stabilitate a ciclurilor de transformare chiar dacă au fost sesizate deplasări usoare ale curbelor de transformare înspre valori mai mici de temperatură. Până la cinci - zece cicluri de încălzire - răcire, deplasările nu depășesc 4...5 °C, tendința de stabilizare ulterioară fiind și mai evidentă. Cauza pentru această comportare ar putea fi atribuită unor reacții de ordonare atomică favorizate de încălzirea la temperatura corespunzătoare fazei mamă. Această ipoteză este susținută și de tendința de stabilizare remarcată și care se consideră că apare atunci când posibilitățile de ordonare devin tot mai limitate, deoarece un număr tot mai mare de atomi a ajuns în pozițiile corespunzătoare gradului de ordine maxim.

#### b. Influența deformăției plastice asupra rezistivității electrice

Deformarea plastică a fost efectuată prin torsiune asupra firelor, fiind luate în considerare două cazuri distincte:

- deformăție plastică efectuată înaintea încălzirii și recuperată în timpul încălzirii (fig. 6.24 a,b)  
S-a constatat o ușoară distorsionare a curbei înregistrată la încălzire, în special în zona temperaturii  $A_f$ . Ciclurile ulterioare efectuate fără deformare nu au mai pus în evidență nici distorsionări ale curbei și nici alte efecte semnificative (6.24 b). Distorsionarea înregistrată a fost cu atât mai importantă cu cât gradul de deformare a fost mai ridicat.
- deformățiile plastice impuse și menținute în timpul ciclului încălzire - răcire conduc la o aplatizare a curbelor direct proporțională cu gradul de deformare aplicat (figura 6.25 a), dar după eliminarea deformăției, comportarea a revenit la cea obișnuită (figura 6.25 b).

Efectele observate prin analiză electrică asupra firelor din aliaj cu memorie a formei investigate sunt cel mai probabil să apară în aliajele cu memorie utilizate în practică, datorită asemănării dintre forma probelor examinate și cea a produselor realizate. Este totuși dificil de finalizat o analiză a influenței factorilor asupra comportării aliajelor cu bază de cupru pornind numai de la proprietățile determinate în această parte. Se poate totuși concluziona că atât factorii termici cât și cei termomecanici conduc la modificări mai mult sau mai puțin reversibile ale proprietăților. La aliajele cu bază de cupru este necesară o analiză în special a influenței factorilor de natură termică asupra structurii și a proprietăților.



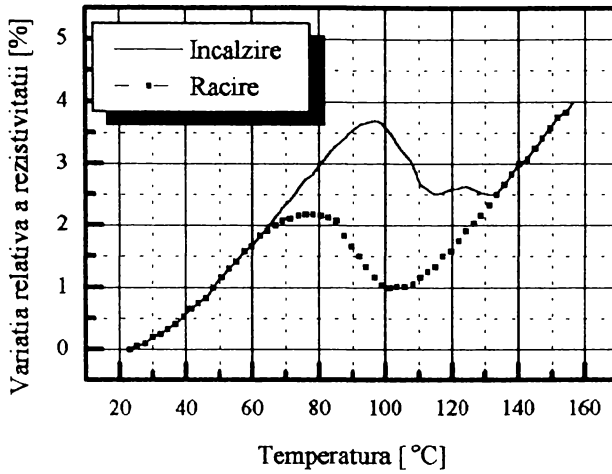


Fig. 6.24 a Curbă de analiză electrică la aliajul Cu-Zn-Al deformat

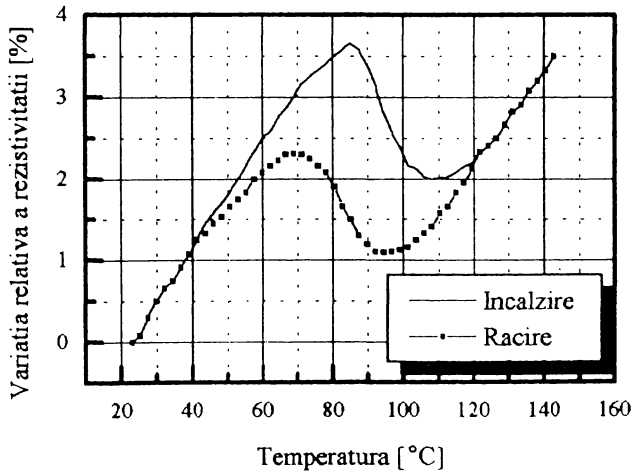


Fig. 6.24 b Curbă de analiză electrică la aliajul Cu-Zn-Al după recuperare

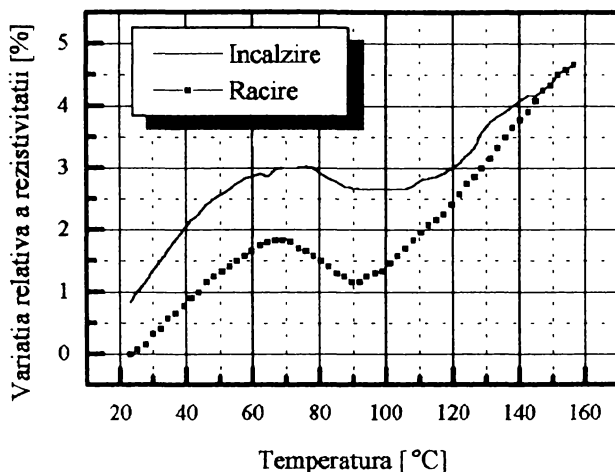


Fig. 6.25 a Curbă de analiză electrică la aliajul Cu-Zn-Al cu deformare mentinută

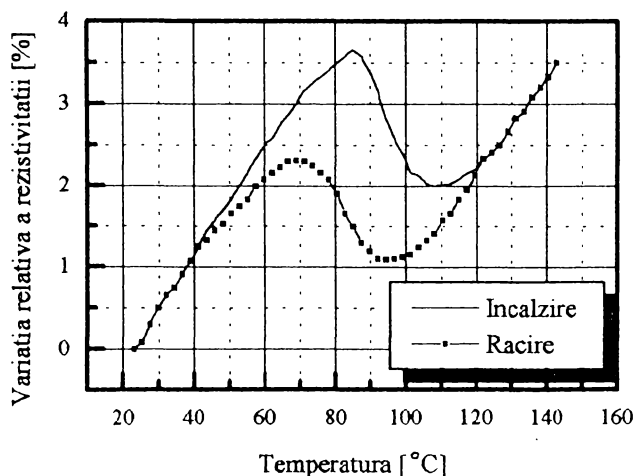


Fig. 6.25 b Curbă de analiză electrică la aliajul Cu-Zn-Al după recuperare

### 6.2.3 Determinarea influenței îmbătrânirii asupra structurii și a

proprietăților aliajelor cu memorie cu bază de cupru

Ca urmare a influenței unor factori atât de natură internă cât și externă se poate ajunge la pierderea parțială sau totală a capacității aliajelor cu memorie a formei de a satisface funcțiile proiectate. Aceasta poate apare ca urmare atât a solicitărilor termice, respectiv termomecanice cât și ca urmare a unor transformări care apar în timp chiar în absența solicitărilor. Pentru aliajele cu bază de cupru apare o tendință ridicată de modificare în timp a proprietăților, aflată în strânsă

legătură cu solicitările existente. Devine astfel foarte importantă stabilirea unor legături între modificările aparute la nivel microstructural și cele de la nivel macrostructural astfel încât să se facă posibil anihilarea sau reducerea dezavantajelor rezultate prin folosirea unor parametri tehnologici adecvați.

Cauza principală a tendinței de pierdere a stabilității în aliajele cu memorie a formei este dată de particularitățile transformării martensitice. Aceasta se desfășoară fără difuzie și are ca rezultat obținerea unei faze metastabile. Ca urmare, faza martensitică nu se află în starea de energie minimă imediat după călire și astfel sistemul va tinde spre o energie liberă minimă care nu mai respectă însă condițiile impuse de transformarea martensitică reversibilă. Astfel se ajunge ca efectul de memorie a formei să devină instabil.

Între principalele aspecte care influențează comportarea aliajelor cu memorie se numără:

- modificarea histerezisului transformării martensitice
- supraîncălzirea în faza mamă (îmbătrânirea în faza mamă)
- stabilizarea fazei martensitice (îmbătrânirea în faza martensitică).
- reducerea ratei de recuperare a formei
- diferențe între comportarea proiectată și cea reală.

În majoritatea aplicațiilor bazate pe aliaje cu memorie, modificarea proprietăților sau a dimensiunilor ca urmare a instabilităților sunt mici și pot fi neglijate. În unele cazuri însă ele trebuie luate în considerare putând conduce chiar la imposibilitatea utilizării acestor materiale în practică. În ceea ce privește legătura dintre comportarea micro și macrostructurală și respectiv a dependenței acesteia de parametri solicitării ( $\theta$ ,  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $t$ ), cel mai important rol la aliajele cu bază de cupru îl joacă îmbătrânirea.

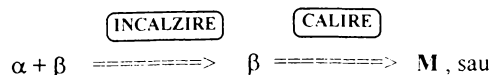
### 6.2.3.1 Analiza modificărilor microstructurale apărute înaintea și în timpul

#### evidențierii efectelor de memorie a formei

După cum s-a arătat în capitolele anterioare, în aliajele cu memorie a formei, transformarea martensitică este o transformare care are loc fără difuzie, printr-o mișcare coordonată a tuturor atomilor din zona care se transformă, printr-o propagare succesivă, din aproape în aproape, pe măsură ce condițiile energetice favorizează deplasarea frontului martensitic în material. Acest tip de transformare martensitică coroborat cu particularitățile sistemelor de aliaje cu bază de cupru și în special existența transformărilor de tip ordine - dezordine sunt factorii de bază care concură la apariția efectelor de îmbătrânire. Totodată, existența unor cicluri termice sau termomecanice necesare pentru evidențierea efectului de memorie favorizează atât separat cât și împreună degradarea efectului de memorie. În funcție de temperatura la care are loc îmbătrânirea pot să apară îmbătrânirea în faza mamă (la temperaturi ridicate, peste  $A_1$ ), respectiv în faza martensitică (la temperaturi scăzute, sub  $M_f$ ).

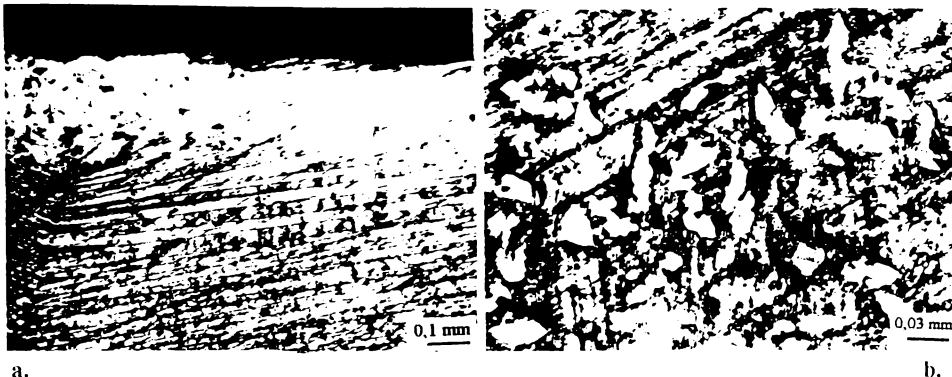
Pentru principalele familii de aliaje cu memorie a formei cu bază de cupru și anume Cu-Zn-Al și Cu-Al-Ni, analiza diagramelor de echilibru și rezultatele obținute prin analiza microstructurală coroborate cu cele obținute prin analiză termică au permis fundamentarea reacțiilor care au loc în aliajele cu memorie cu bază de cupru :

- la familia Cu-Zn-Al - în funcție de concentrația componentelor - apare în cursul tratamentului termic de inducere a efectului simplu de memorie a formei una din reacțiile următoare:





Precipitarea este favorizată atunci când simultan cu încălzirea este aplicată și o deformare. În figura 6.26 a,b sunt prezentate modificările microstructurale apărute în straturile superficiale ale unei probe din aliaj cu memorie Cu-Zn-Al cod 1, dimensiuni  $\Phi$  0,8 x 120 mm, care a fost deformată prin torsiune și încălzită la 200 °C ( $\theta > A_f$ ), timp de 60 min.



a.

b.

Fig. 6.26 Microstructuri observate în urma îmbătrânirii sub tensiune

Se remarcă apariția unei zone de culoare deschisă (figura a) în straturile superficiale ale probei, corespunzătoare fibrelor întinse. În zonele respective s-au remarcat precipitații (figura b) care nu au fost observate pe proba aflată în stare caldă.

Precipitarea fazelor de echilibru este însoțită de o creștere a durității materialelor și este de așteptat ca determinările microduritate să permită aprecierea unor efecte ale îmbătrânirii care sunt asociate cu reacțiile apărute. În acest sens au fost tratate termic (încălzire la 850 °C, menținere 10 minute, răcire în apă cu gheață) probe din aliajul Cu-Zn-Al iar apoi au fost supuse unei îmbătrâniri la temperaturi mai mari decât  $A_f$ , după următorul program:

- a. încălzire la 120 °C, menținere 0,5; 1; 5; 10; 30; 60 minute
- b. încălzire la 160 °C, menținere 0,5; 1; 5; 10; 30; 60 minute
- c. încălzire la 200 °C, menținere 0,5; 1; 5; 10; 30; 60 minute

La probele astfel obținute s-a măsurat microduritatea HV0,05 iar rezultatele obținute sunt reliefate în figura 6.27.

Din figura anterioară se observă o tendință de creștere a durității dependentă de temperatura și de timpul de menținere. Dacă la temperaturi mai joase (mai apropiate de temperatura de transformare) tendința de creștere a durității este mai lentă, la temperaturi mai ridicate, aceasta este mai accentuată. Coportări similare au fost observate și celalalte aliaje obținute experimental. La probele de evidențiere a memoriei formei a fost constatată o diminuare a efectului dependentă de aceiași parametri și care s-a manifestat prin reducerea gradului de deformare suportat de material, provocând, în consecință, o diminuare a amplitudinii efectului. În plus a fost observat faptul că odată cu creșterea temperaturii, respectiv a timpului de menținere sunt necesare temperaturi de încălzire la evidențiere tot mai ridicate.

Reacțiile de precipitare din aliajele cu memorie a formei au fost remarcate și prin analizele efectuate cu raze X efectuate asupra unui aliaj Cu-Zn-Al cald și respectiv îmbătrânit la diverse temperaturi. Difractograma din figura 6.28 a pune în evidență structura complet martensitică observată la aliajul aflat în stare caldă. După o menținere de 120 minute la 160 °C au fost observate modificări ale picului de difracție situat la  $2\theta = 106 \dots 110^\circ$  (figura 6.28 b). Aici a fost observată o lățire a picului de difracție, iar la încălzirea la 250 °C timp de 30 minute a rezultat o separare de pic care este legată de precipitarea fazei  $\gamma$  (figura 6.28 c). În figura 6.28 d, obținută

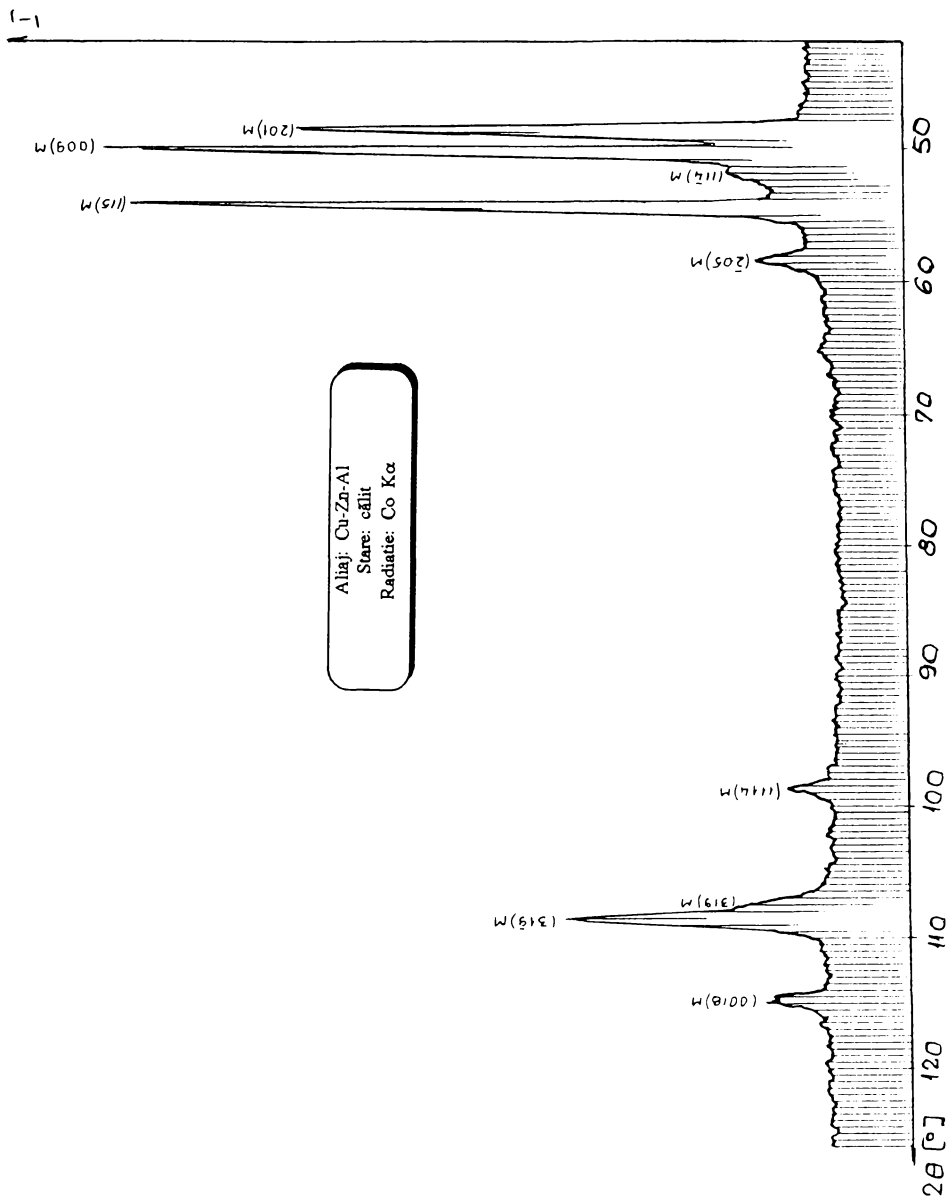


Fig. 6.28. a Curbă de difracție obținută pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat  
Stare: călit  
Radiație utilizată: Co  $K\alpha$

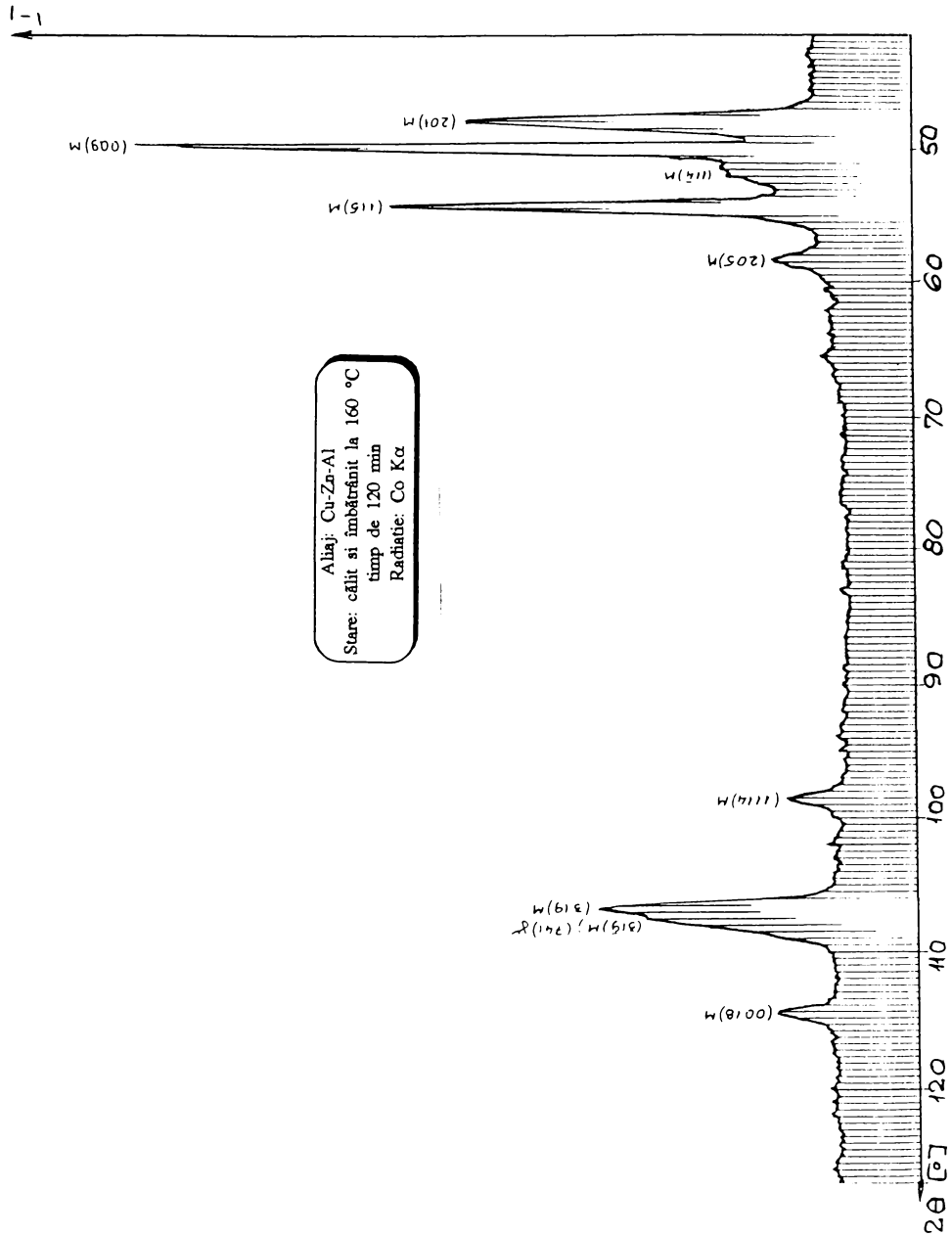


Fig. 6.28. b Curbă de difracție obținută pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat  
 Stare: călit și îmbătrânit la 160 °C timp de 120 min  
 Radiație utilizată: Co K $\alpha$

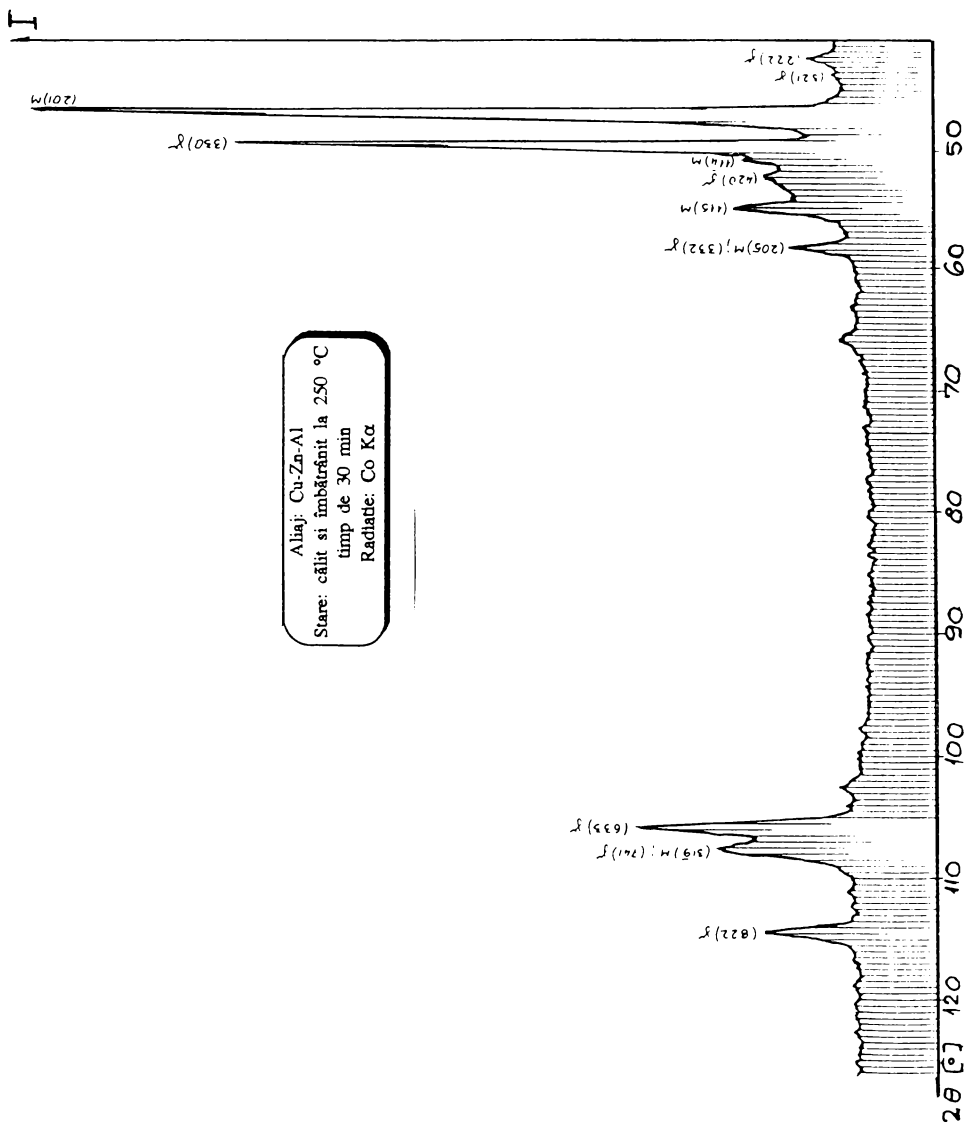


Fig. 6.28. c Curbă de difracție obținută pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat  
 Stare: călit și îmbătrânit la 250 °C timp de 30 min  
 Radiație utilizată: Co K $\alpha$



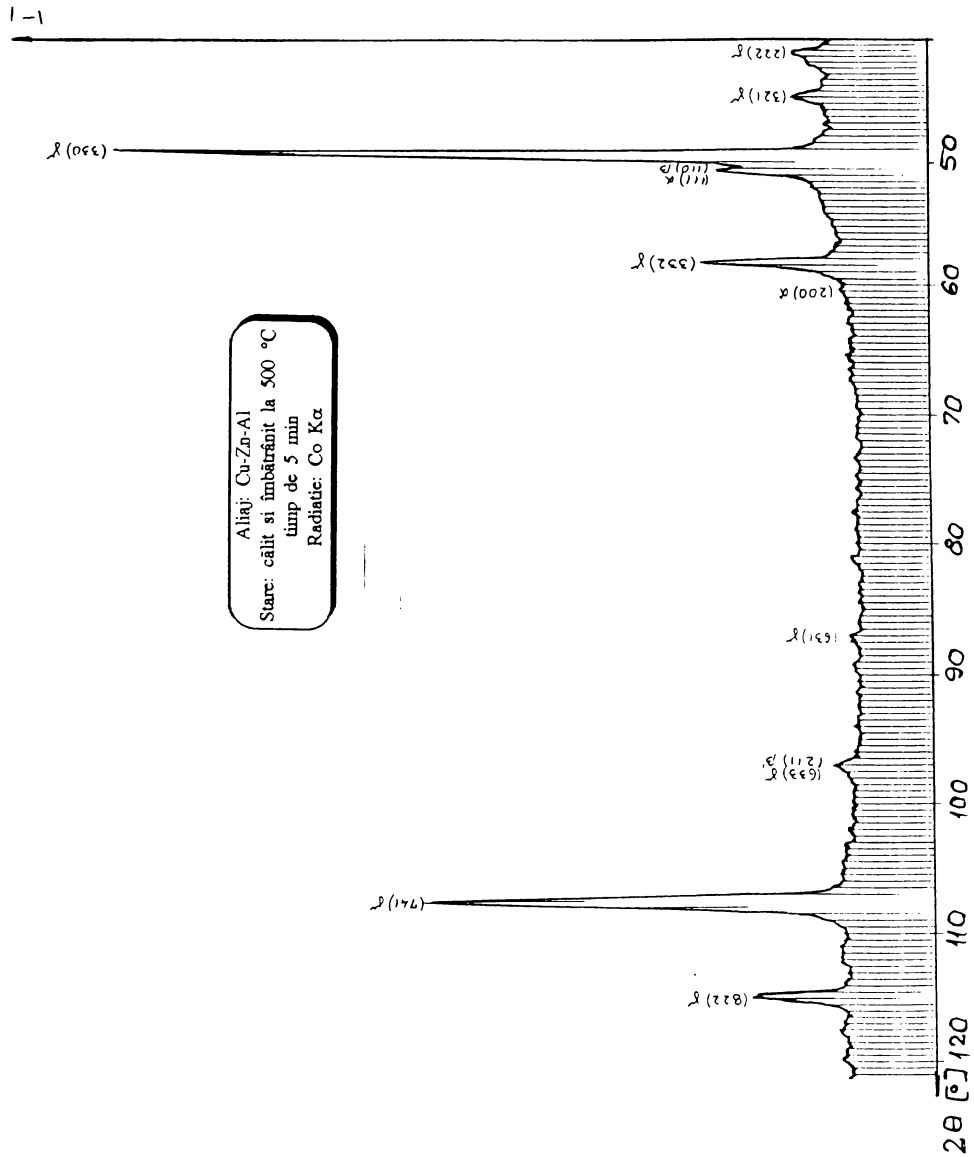


Fig. 6.28. d Curbă de difracție obținută pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat  
 Stare: călit și îmbătrănit la 500 °C timp de 5 min  
 Radiație utilizată: Co Kα

după încălzirea la 500 °C timp de 5 minute pentru aliajul călit au fost puse în evidență fazele de echilibru în paralel cu disparitia oricărei urme de martensită.

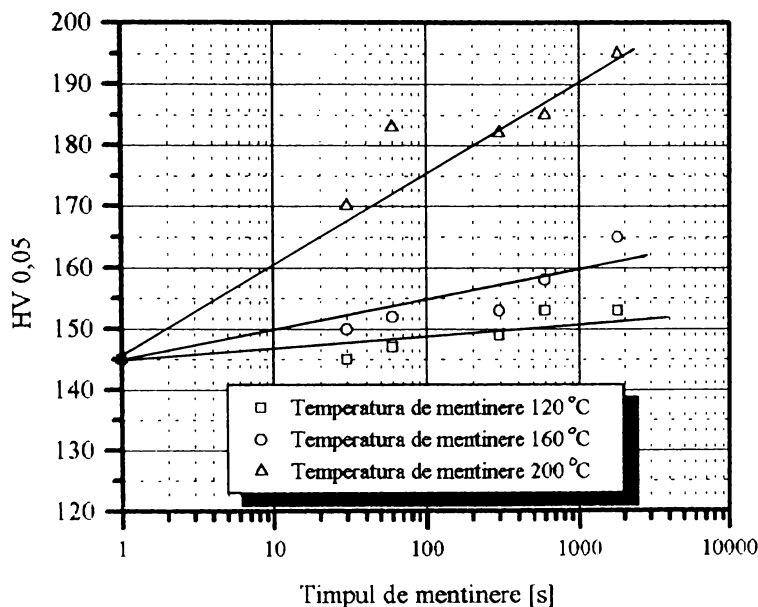


Fig. 6.27 Modificări de microdurețate la îmbătrânirea în faza mamă

Aceste aspecte observate experimental, analizate în raport și cu comportările cunoscute în aliajele cu bază de cupru conduc la concluzia că apare și aici o tendință de evoluție spre echilibru care conduce la apariția reacțiilor de precipitare. Prin precipitare, faza mamă  $\beta$  își modifică compoziția și ca urmare, în prima fază, se modifică și temperaturile de transformare iar în ultima fază dispăre transformarea martensitică reversibilă cu consecința pierderii efectului de memorie.

Pierderea efectului de memorie ca urmare a supraîncălzirii a fost pusă în evidență prin analiză termică. Pentru aceasta au fost utilizate trei probe cărora li s-au trasat curbele de analiză termică. Încercările de analiză termică diferențială au fost executate după următorul program:

1. proba călită, încălzită în intervalul de temperatură  $\theta = 20...350$  °C, figura 6.29
2. proba anterioară, reîncălzită în intervalul de temperatură  $\theta = 20...350$  °C, figura 6.30
3. proba anterioară după o nouă călire, încălzită în intervalul de temperatură  $\theta = 20...350$  °C, figura 6.31

Supraîncălzirea probei aflate în stare martensitică a condus la dispariția transformării și ca atare a efectului de memorie a formei. Acest fapt a fost reliefat pe curba din figura 6.30, la care s-a observat dispariția picurilor corespunzătoare transformării martensitice. În paralel, la probele care prezentau efectul de memorie a formei s-a constatat dispariția acestuia ca urmare a încălzirii în domeniul menționat.

Dacă materialul care a fost supraîncălzit este supus din nou unui tratament de călire, se restabilește efectul de memorie și pe curba de analiză termică asociată (figura 6.31.) reapare domeniul transformării martensitice, iar temperaturile de transformare nu sunt afectate.

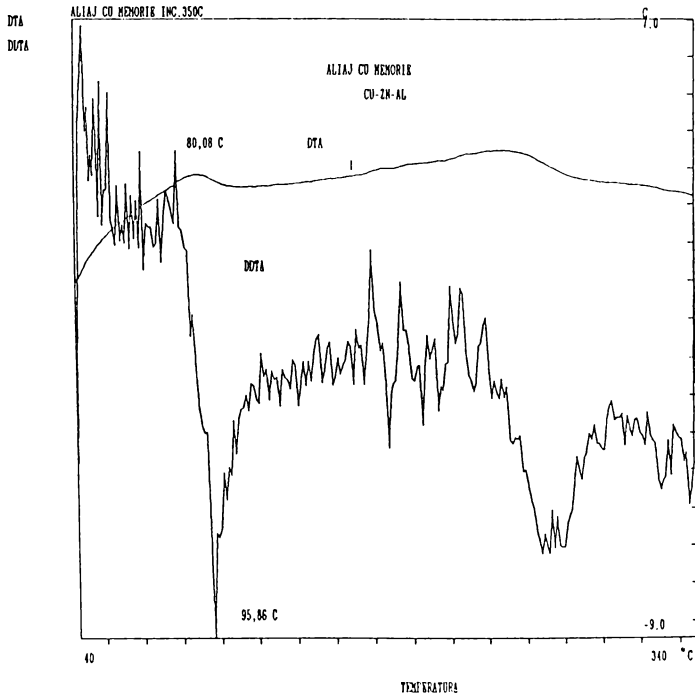


Fig. 6.29 Curba DTA a probei din aliaj Cu-Zn-Al, călită,  $\theta$  20-350°C

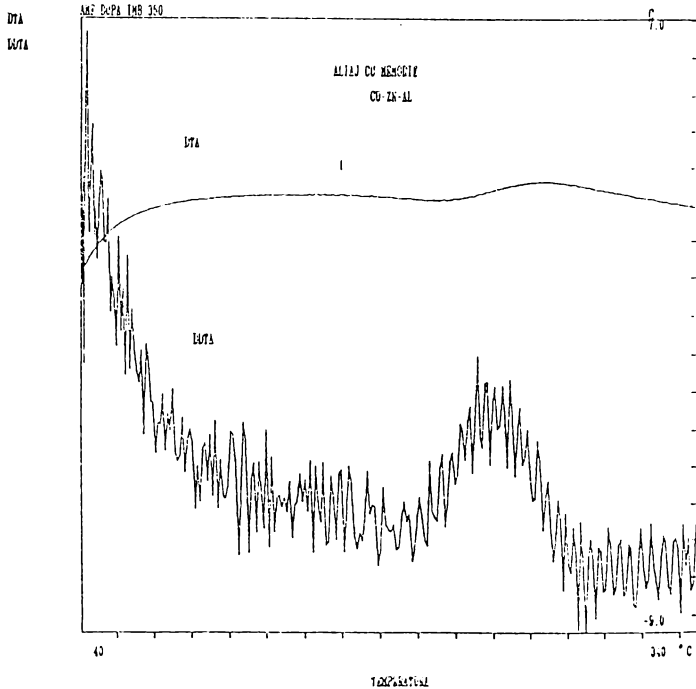


Fig. 6.30 Curba DTA a probei din Cu-Zn-Al, reîncălzită,  $\theta$  20-350°C

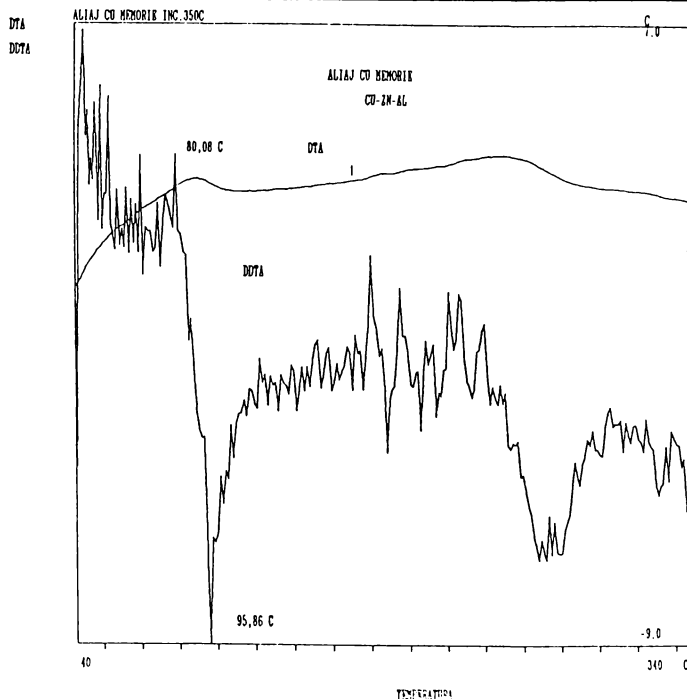


Fig. 6.31 Curba DTA a probei din aliaj Cu-Zn-Al, recălită,  $\theta = 20-350^{\circ}\text{C}$

Observatiile macroscopice prin care s-a arătat că îmbătrânirea în faza mamă conduce la o modificare a parametrilor transformării martensitice au fost verificate experimental. Pentru aprecierea influenței parametrilor îmbătrânirii au fost efectuate determinări ale temperaturilor de transformare la încălzire  $A_S$  și  $A_F$ , utilizând analiza termică diferențială pentru patru temperaturi de încălzire (140, 160, 180, 200 °C) și timpi de mentinere crescători (5, 10, 20, 40, 80 minute).

În figura 6.32 sunt arătate curbele de analiză termică pentru temperatura de mentinere de 180 °C, programul de încercări fiind următorul:

- 1. proba călită, încălzită pentru măsurare în intervalul de temperatură  $\theta = 20...150^{\circ}\text{C}$
- 2. proba călită, mentinută la  $\theta = 180^{\circ}\text{C}$ , timp de 5 min,  $\theta$  măsurare = 20...150 °C.
- 3. proba călită, mentinută la  $\theta = 180^{\circ}\text{C}$ , timp de 10 min,  $\theta$  măsurare = 20...150 °C.
- 4. proba călită, mentinută la  $\theta = 180^{\circ}\text{C}$ , timp de 20 min,  $\theta$  măsurare = 20...150 °C.
- 5. proba călită, mentinută la  $\theta = 180^{\circ}\text{C}$ , timp de 40 min,  $\theta$  măsurare = 20...150 °C.
- 6. proba călită, mentinută la  $\theta = 180^{\circ}\text{C}$ , timp de 80 min,  $\theta$  măsurare = 20...150 °C.

În figura 6.33 s-a trasat dependenta:  $A_S$  și  $A_F = f(t_{\text{ment}})$ .

S-a constatat o tendință de modificare a temperaturilor de transformare în sensul creșterii lor. Aceasta este foarte pronunțată chiar și la timpi mici de mentinere la temperatura de încălzire. La timpi mai ridicați s-a constatat o tendință de stabilizare a curbelor  $A_S$  și  $A_F$ . Este de remarcat că apare și o modificare a ecarterului între temperaturile  $A_S$  și  $A_F$  care conduce (la timpi de mentinere ridicați) la reducerea histerezisului de transformare și deci a intervalului de temperatură scurs de la

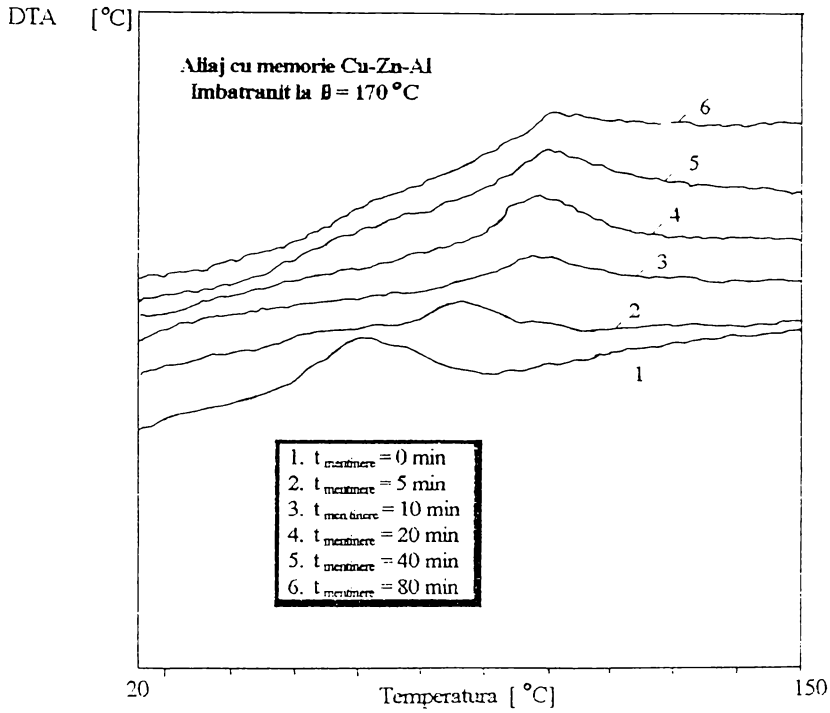


Fig.6.32 Curbe DTA obtinute la îmbătrânirea în fază mană

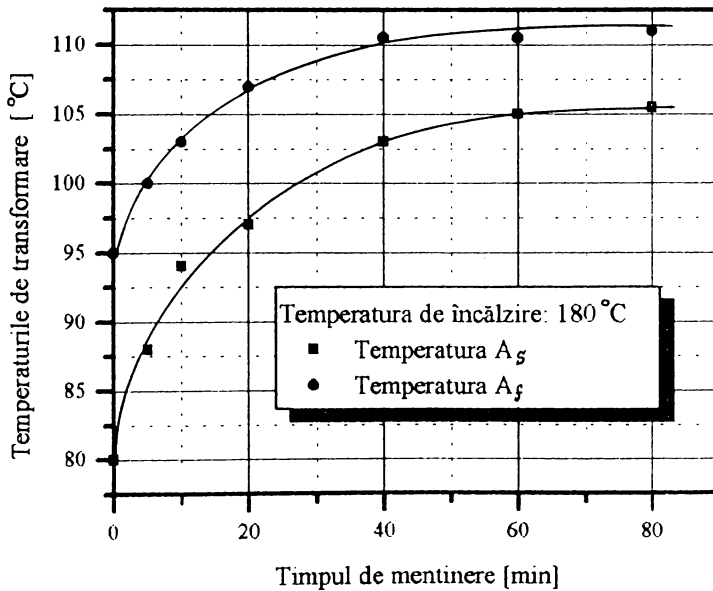


Fig.6.33 Influența timpului de mentinere asupra temperaturilor  $A_s$  și  $A_f$

începerea și până la desăvârșirea recuperării formei. Se poate concluziona că și mențineri scurte la temperaturi ridicate (în domeniul fazei mamă) conduc la modificări ale temperaturilor de transformare care permit evidențierea efectului de memorie. Aceste deteriorări au putut fi înlăturate printr-o nouă călire revenindu-se la valorile parametrilor inițiali.

Rezultatele obținute pentru cele trei temperaturi la care a avut loc îmbătrânirea în faza mamă sunt prezentate în figurile 6.34 și 6.35.

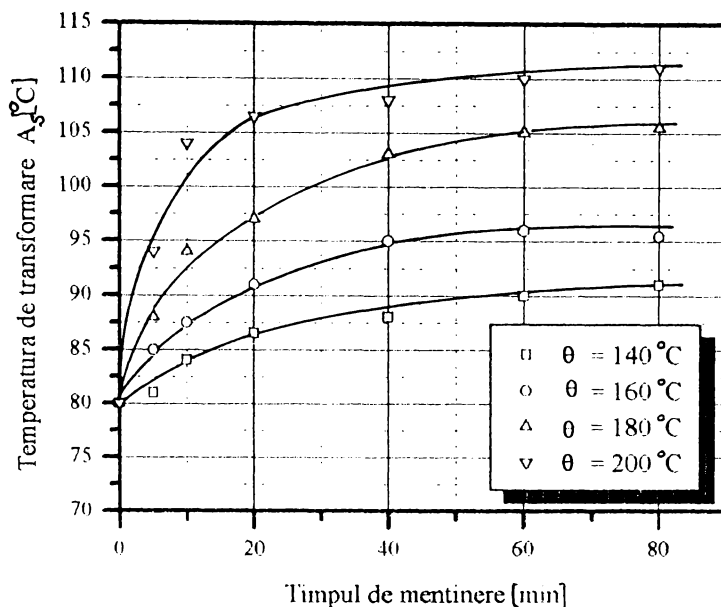


Fig. 6.34 Influența parametrilor îmbătrânirii asupra temperaturii  $A_s$

De remarcat că și în acest caz influența este atât a temperaturii de încălzire cât și a timpului de menținere. Totodată modificarea parametrilor este mai accentuată la temperaturi ridicate decât la cele apropiate de  $A_f$ . În toate cazurile se remarcă însă o tendință de stabilizare a temperaturilor de transformare la o valoare dependentă de parametrii îmbătrânirii.

În ceea ce privește efectul dublu de memorie a formei s-a constatat că încălzirea în faza mamă la temperaturi ridicate a condus la dispariția acestuia. Se estimează că principala cauză este datorată distrugerii centrelor de nucleere pentru apariția variantelor preferențiate de martensită, fiind necesar un nou tratament termomecanic de educare pentru refacerea acestor centre. A fost însă constatată persistența efectului simplu de memorie atâta timp cât parametrii îmbătrânirii nu duc la dispariția acestuia.

S-a arătat în acest subcapitol că îmbătrânirea în faza mamă poate conduce atât la modificarea temperaturilor de transformare cât și la dispariția a efectelor de memorie (ca urmare a reacțiilor de precipitare, sau de distrugere a centrelor de nucleere).

Rezultatele obținute experimental arată că îmbătrânirea în faza mamă este afectată de temperatura și de timpul de menținere, fiind cu atât mai semnificativă cu cât valorile acestor

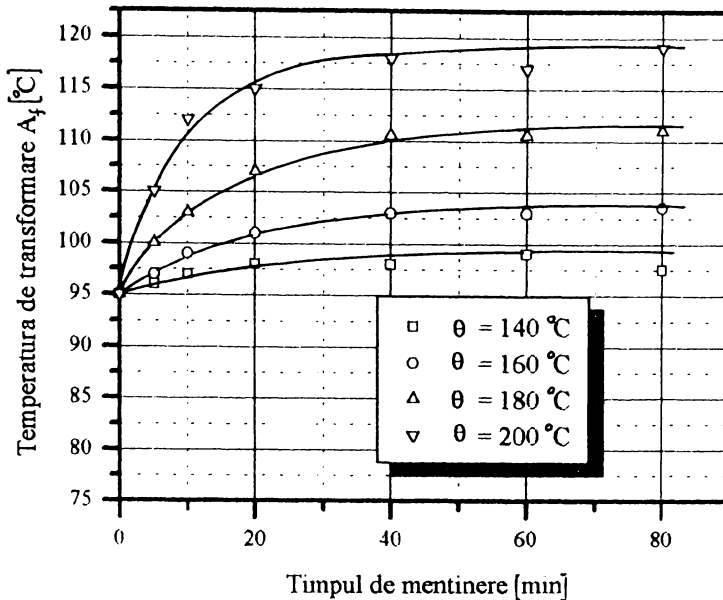


Fig. 6.35 Influența parametrilor îmbătrânirii asupra temperaturii  $A_f$

parametri sunt mai mari. Aceste observații conduc la concluzia că transformarea martensitică este afectată de apariția fenomenului de difuzie care produce în aliajele cu memorie cu bază de cupru modificări structurale și funcționale.

### 6.2.3.3 Cercetări pentru stabilirea influenței îmbătrânirii în faza martensitică

Și în faza martensitică au fost observate efecte ale îmbătrânirii. Cele mai importante efecte sunt legate de modificarea temperaturilor de transformare, creșterea durezzații, scăderea capacității de amortizare. Această creștere este cu atât mai pronunțată cu cât temperatura de îmbătrânire este mai ridicată.

Efectul îmbătrânirii în faza martensitică a fost evidențiat pe o probă îmbătrânită la temperatura ambiantă. Determinările temperaturilor de transformare  $A_s$  și  $A_f$  au fost efectuate prin analiză termică pe următoarele probe:

1. proba călită, încălzită în intervalul de temperatură  $\theta = 0...120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , figura 6.36.
2. proba călită menținută la  $\theta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , timp de trei luni, interval de temperatură  $\theta = 0...120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , figura 6.37.

La îmbătrânirea în faza martensitică a fost constatată modificarea temperaturilor  $A_s$  și  $A_f$  în sensul creșterii lor, observându-se totodată că ecartul dintre cele două temperaturi se pastrează. Deci efectul îmbătrânirii în acest caz este acela de a transla temperaturile de evidențiere a efectului de memorie spre valori mai ridicate ale temperaturii.

Responsabilitatea pentru aceste modificări este atribuită tot fenomenelor de difuzie care au ca efect rearanjarea atomilor în faza martensitică. Este de așteptat ca prin călire să apară în structură un număr ridicat de vacanțe. În timp, și mai ales în condițiile unui stimulent termic sunt favorizate deplasările atomilor care tind să se apropie de starea de energie minimă. Această stare este diferită de cea a martensitei și în consecință, pe măsura rearanjării atomilor, apar și modificări ale proprietăților.

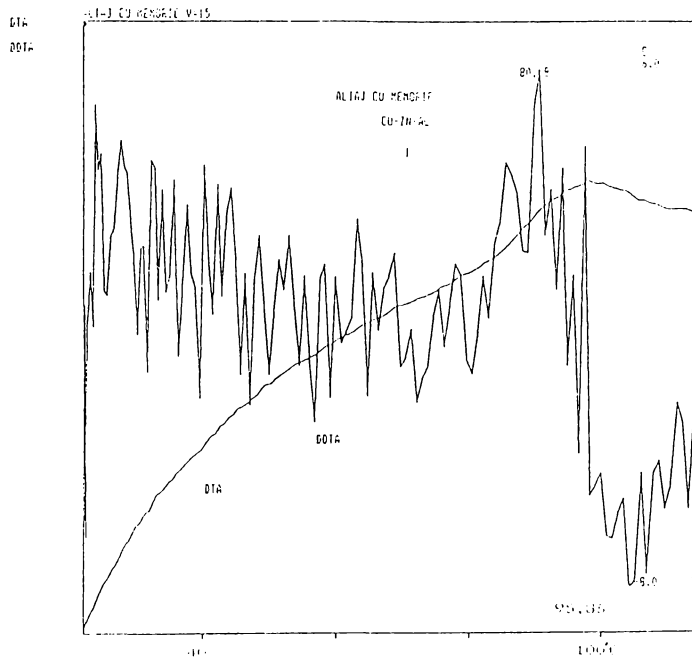


Fig. 6.36 Curbă DTA pentru aliajul Cu-Zn-Al, stare călită

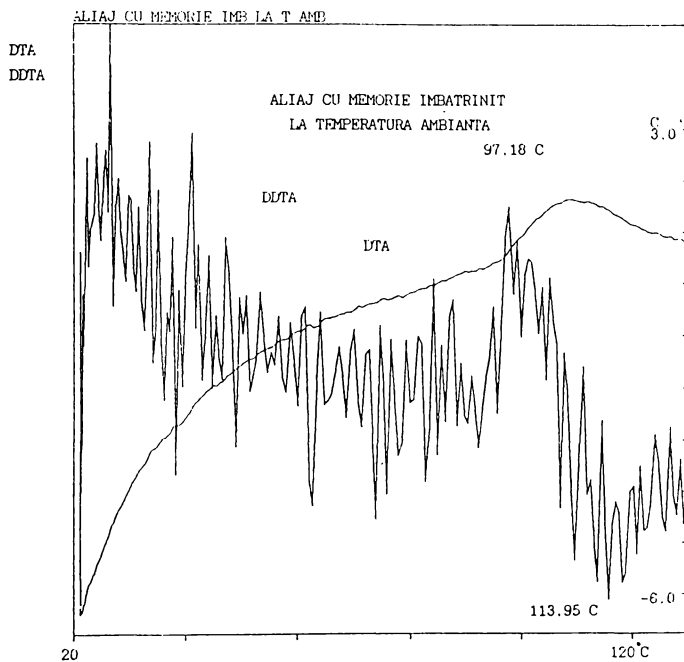


Fig. 6.37 Curbă DTA pentru aliajul Cu-Zn-Al îmbătrânit la  $\theta$  ambiant



Ipozeza a fost verificată pe probe călite la care răcirea s-a efectuat de la temperatura de încălzire până la  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\rightarrow M_s$ ) unde a fost efectuată o menținere timp de o oră. Ca rezultat s-au obținut valori stabile pentru temperaturile de transformare  $A_s$  și  $A_f$ . Se consideră că menținerea deasupra temperaturii  $M_s$  a favorizat o aranjare atomică înainte de transformarea martensitică. În cursul transformării martensitice mișcarea atomilor este ordonată prin definiție și în consecință martensita astfel obținută nu mai permite atât de ușor deplasări atomice.

### 6.3 Contribuții la analiza capacității de amortizare a

#### aliajelor cu memorie din familia Cu-Zn-Al

S-a urmărit determinarea capacității de amortizare a aliajelor cu memorie din familia Cu-Zn-Al, la care s-au observat tendințe puternice de amortizare.

Pentru determinarea capacității de amortizare a aliajelor cu memorie a formei s-a analizat frecarea internă (FI).

Martensita complet transformată este de așteptat să prezinte o capacitate de amortizare ridicată, datorată reorientării grupurilor autoaranjate chiar la tensiuni externe mici. La analiza aliajelor cu memorie a formei se impune luarea în considerare a trei domenii de temperatură diferite, în care să se realizeze experimentările: domeniul în care materialul se găsește în stare complet martensitică, domeniul în care materialul se transformă și domeniul corespunzător fazei mamă.

Pentru determinarea frecării interne au fost utilizate fire din aliaje cu memorie a formei având dimensiunile  $\varnothing 0.8 \times 100\text{ mm}$ . Schema de principiu a standului utilizat este prezentată în figura 6.38.

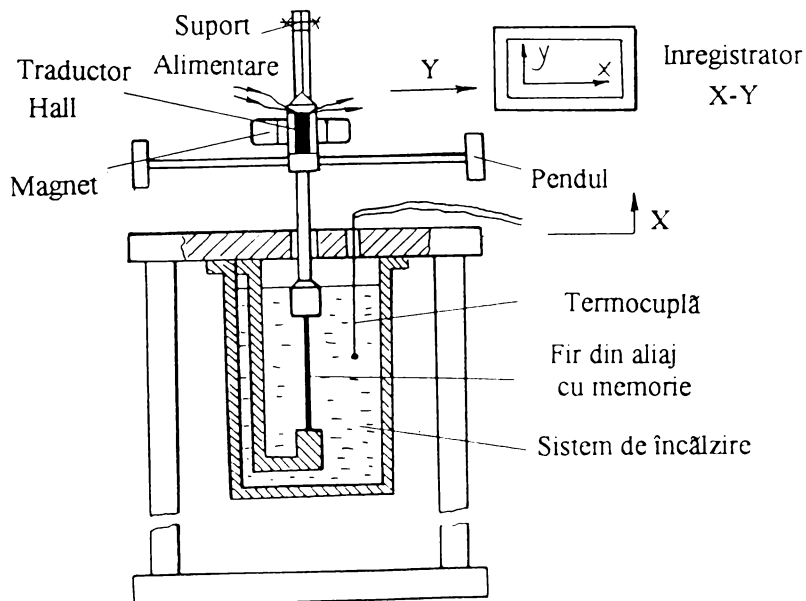


Fig. 6.38 Standul utilizat la determinarea frecării interne

Standul este alcătuit dintr-un pendul inversat, suspendat prin intermediul unui fir de un suport. Firul din aliaj cu memorie este fixat la un capăt de pendul iar la capătul celălalt este solidarizat cu partea fixă a pendulului. Firul se găsește cufundat într-o cuvă cu ulei, încălzită prin intermediul unui sistem de încălzire, iar temperatura este controlată prin intermediul unei termocuple. Pendulului i se imprimă o oscilație care este detectată de un generator Hall, solidar cu pendulul, și care se rotește într-un câmp magnetic produs de un magnet permanent. Generatorul Hall este legat la un înregistrator X-Y permițând astfel trasarea curbei de amortizare. Sistemul permite înregistrarea curbei de amortizare pe domenii de temperatură.

Prin intermediul pendulului inversat se imprimă o oscilație forțată și se determină amortizarea acesteia. În figura 6.39 se prezintă o curbă de amortizare a oscilației pentru un aliaj din familia Cu-Zn-Al obținută cu ajutorul standului realizat experimental.

Pentru caracterizare s-a urmărit determinarea frecării interne în toate cele trei domenii care caracterizează comportarea aliajelor cu memorie: domeniul martensitic, domeniul de transformare, domeniul fazei mamă.

În planșa VI. A sunt prezentate curbele de amortizare obținute la încălzirea aliajului Cu-Zn-Al cu memorie a formei.

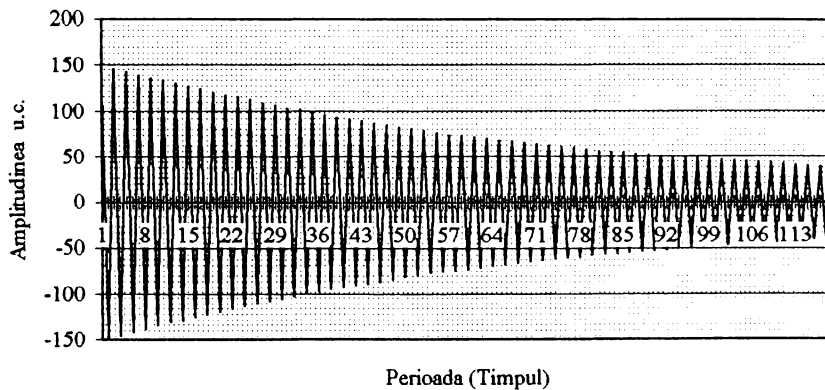


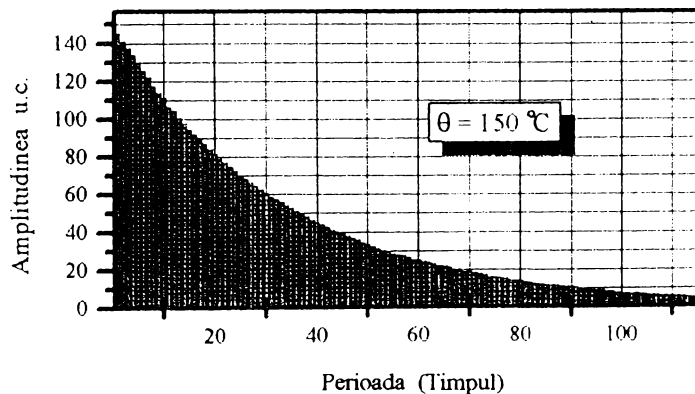
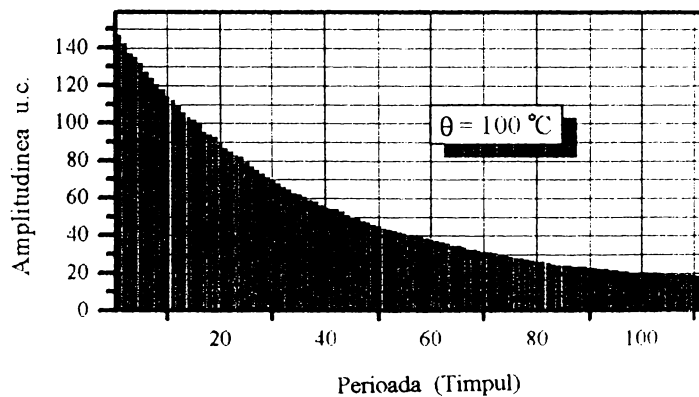
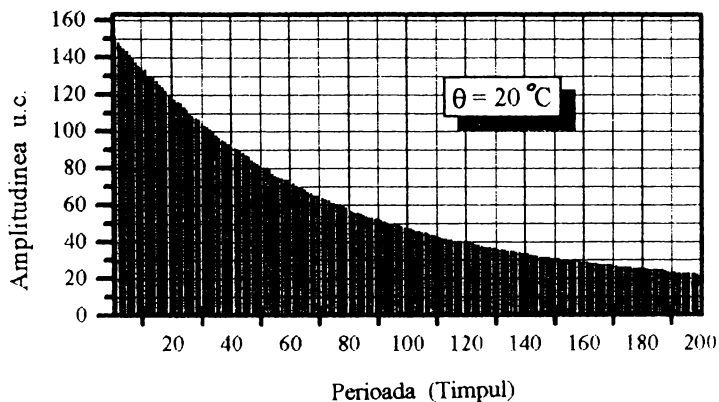
Fig. 6.39 Curbă de amortizare obținută pe standul realizat experimental

Pe baza curbelor trasate experimental s-au determinat prin regresie ecuațiile curbelor de amortizare:

- $\theta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $y = 137,95 e^{-x/67,78}$
- $\theta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $y = 136,16 e^{-x/34,69}$
- $\theta = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $y = 149,40 e^{-x/33,26}$
- $\theta = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $y = 167,94 e^{-x/18,47}$
- $\theta = 185\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $y = 168,53 e^{-x/13,04}$
- $\theta = 192\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $y = 180,96 e^{-x/9,76}$

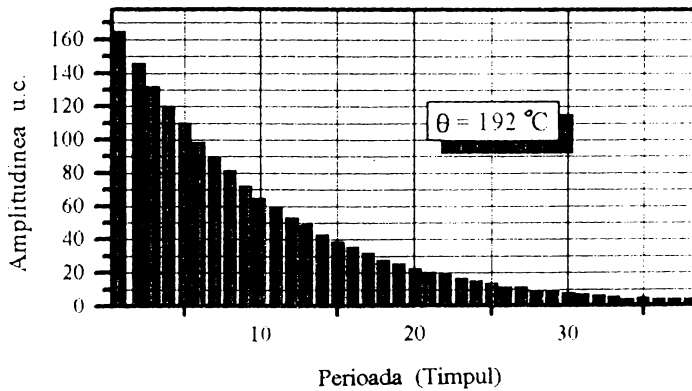
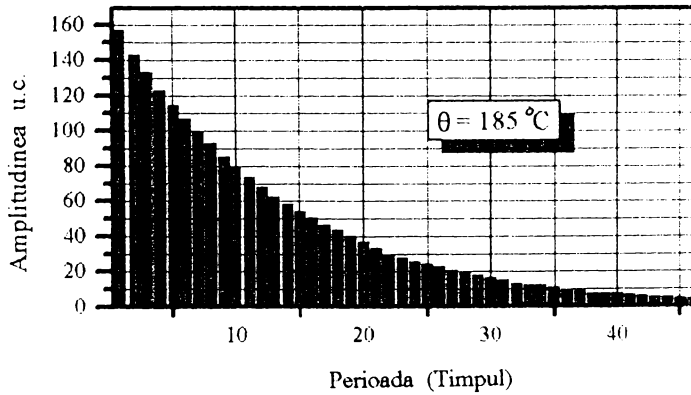
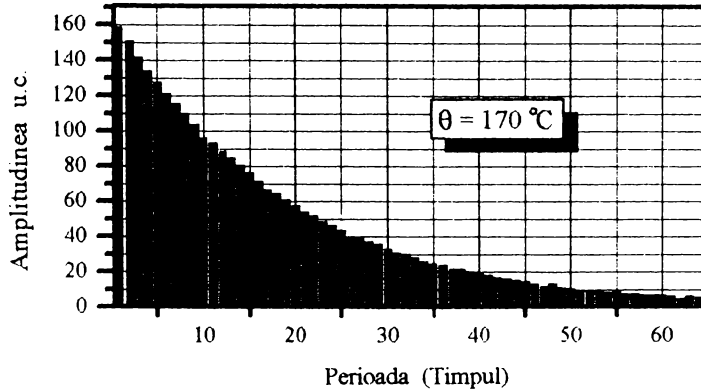
## PLANSA VI:A

## CURBE DE AMORTIZARE OBTINUTE LA INCALZIREA ALIAJULUI Cu-Zn-Al



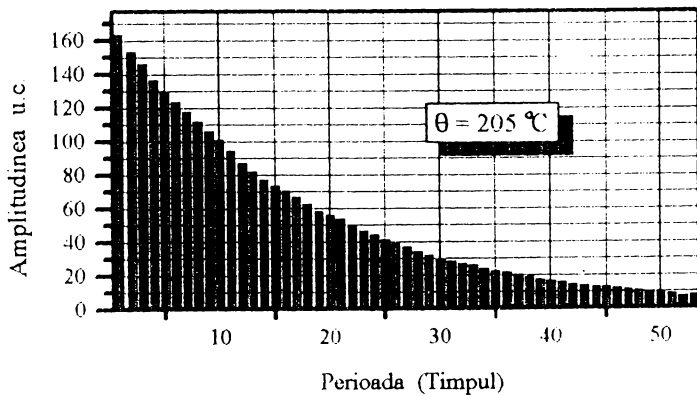
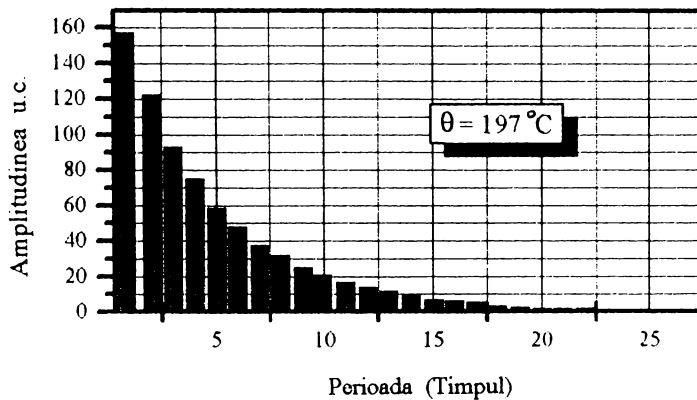
## PLANSA VI:A (continuare)

## CURBE DE AMORTIZARE OBTINUTE LA INCALZIREA ALIAJULUI Cu-Zn-Al



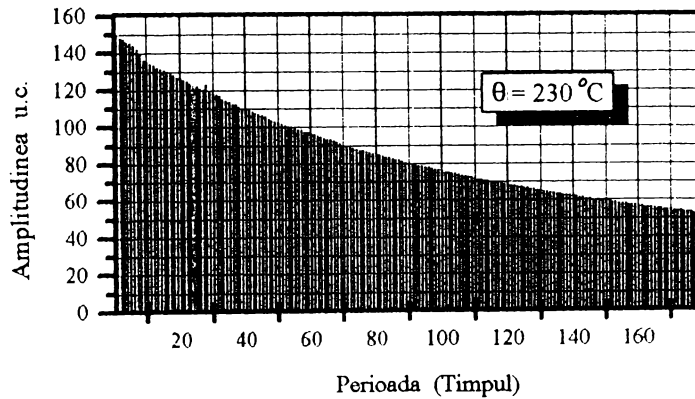
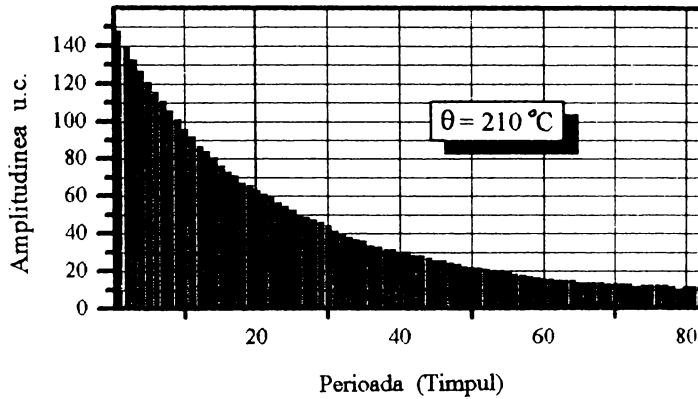
## PLANSA VI:A (continuare)

## CURBE DE AMORTIZARE OBTINUTE LA INCALZIREA ALIAJULUI Cu-Zn-Al



## PLANSA VI:A (continuare)

## CURBE DE AMORTIZARE OBTINUTE LA INCALZIREA ALIAJULUI Cu-Zn-Al



- $\theta = 197\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $y = 190,63 e^{-x/4,38}$
- $\theta = 205\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $y = 142,91 e^{-x/20,81}$
- $\theta = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $y = 112,89 e^{-x/97,5}$
- $\theta = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $y = 112,89 e^{-x/97,5}$

Cu rezultatele din aceste curbe s-au calculat frecările interne  $Q^{-1}$  pentru fiecare temperatură atât ca valori medii pentru întreg domeniul de amplitudine, dar și pentru domenii de amplitudini. Reprezentările grafice ale ecuațiilor curbilor de amortizare sunt prezentate în figura 6.40 pentru temperaturi mai mici decât temperatura de transformare și în figura 6.41 pentru temperaturi mai mari decât temperatura de transformare

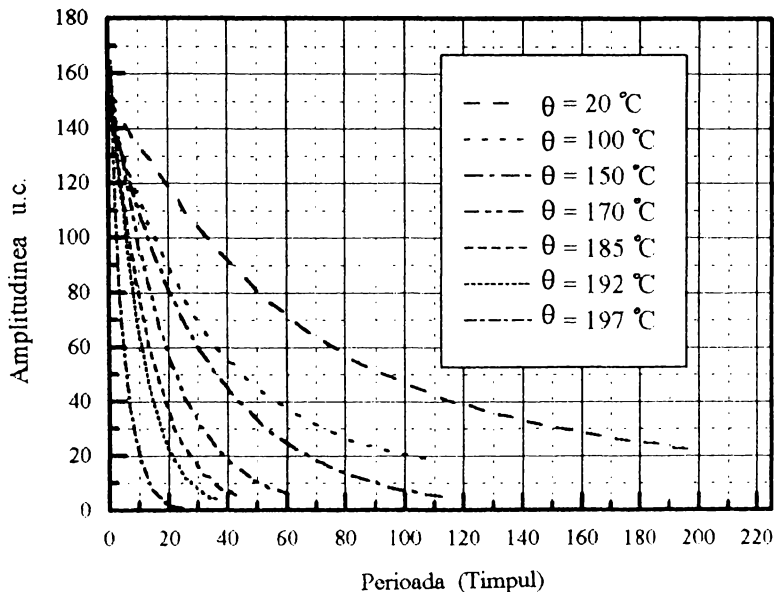


Fig. 6.40 Représentarea grafică a ecuațiilor curbilor de amortizare la  $\theta \leq 197^{\circ}\text{C}$

Se observă din aceste figuri tendința de creștere a amortizării pe măsura creșterii temperaturii până la o valoare critică egală cu temperatura de transformare. Peste această temperatură are loc o scădere a amortizării cu atât mai pronunțată cu cât depărtarea de temperatura de transformare este mai accentuată.

În figura 6.42 este prezentată evoluția frecării interne ca valoare medie în funcție de temperatură.

S-au pus în evidență cele trei domenii distincte în care apar particularități în evoluția frecării interne:

**Domeniul fazei mamă** se caracterizează prin valori minime ale frecării interne și ca urmare capacitatea de amortizare a aliajului atinge valori scăzute iar importanța practică a materialului este nulă din punct de vedere al utilizatorului.

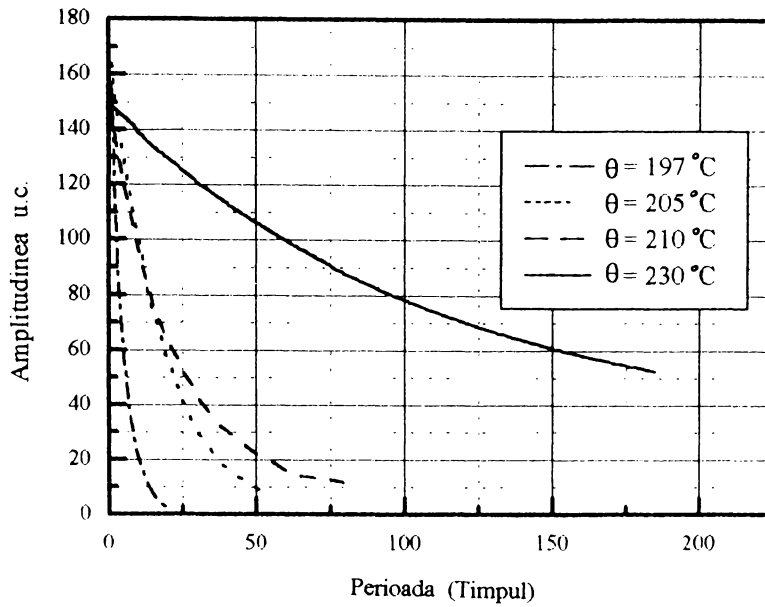
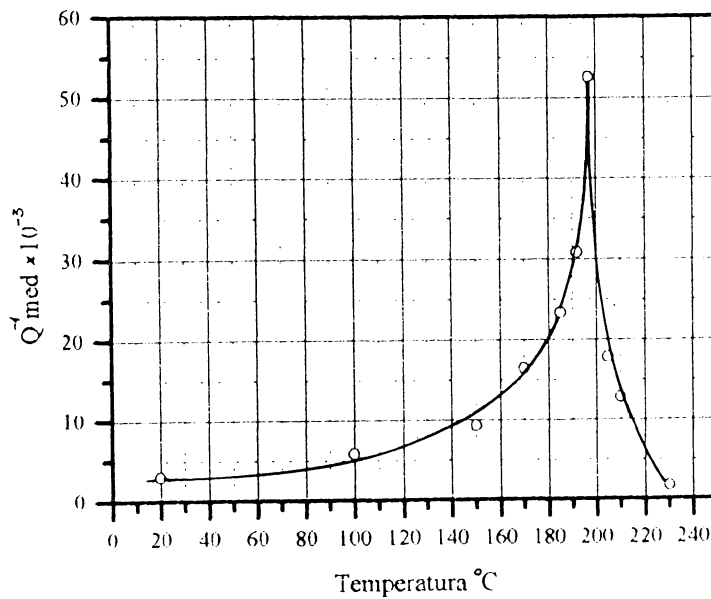


Fig. 6.41 Reprezentarea grafică a ecuațiilor curbelor de amortizare la  $\theta \geq 197^\circ\text{C}$





**Domeniul fazei martensitice** prezintă o frecare internă mai ridicată decât cea observată în faza mamă. Acest lucru trebuie atribuit termoelasticității martensitei și mobilității interfețelor dintre variantele de martensită.

**Domeniul transformării martensitice** este caracterizat de valori ale frecării interne de până la 10 ori mai mari decât cele observate în martensită. Prezența celor două faze: martensita și faza mamă impune ca în plus față de interfețele dintre variantele de martensită să fie luate în considerare și interfețele de transformare dintre faza mamă și martensită. Creșterea frecării interne în prima fază a transformării se datorează apariției fazei mamă și a creșterii în consecință a numărului și a cantității de interfețe capabile să absoarbă energie. În faza doua a transformării numărul interfețelor scade și aceasta în principal datorită dispariției martensitei și a înlocuirii acesteia cu faza mamă. În finalul transformării frecarea internă este nesemnificativă datorită faptului că în faza mamă nu mai există nici interfețele variantelor de martensită (care măreau energia absorbită dar într-o măsură mai mică) dar nici interfețele dintre faza mamă și martensită (capabile să absoarbă energie într-o măsură foarte mare). Un al doilea aspect care a fost analizat este legat de stabilirea unei corelații între capacitatea de amortizare și amplitudinea oscilațiilor. Cauza pentru care s-a insistat asupra acestei corelații a pornit de la observația că la amplitudini mari valorile frecării interne sunt mai ridicate. În figura 6.43 se arată rezultatele experimentale obținute la încălzirea aliajului din familia Cu-Zn-Al.

Se pune în evidență faptul că frecarea internă este mai mare atunci când amplitudinea oscilației este mai ridicată și acest fenomen este mai bine pus în evidență în domeniul transformării martensitice, dar mai ales în zona picului înregistrat. În figura 6.44 este prezentată evoluția frecării interne în funcție de amplitudine și de temperatură.

Valorile obținute pentru frecarea internă sunt și mai ridicate la răcire, dar sunt de asemenea puse în evidență cele trei domenii descrise anterior.

Capacitatea de amortizare a aliajelor cu memorie a formei analizată este în strânsă legătură cu frecarea internă. Valorile determinate la analiza frecării interne arată că aceasta este dependentă de domeniul de temperatură în care se face investigația. Pentru utilizarea unui aliaj cu memorie într-o aplicație bazată pe capacitatea de amortizare este imperios necesar să se asigure o

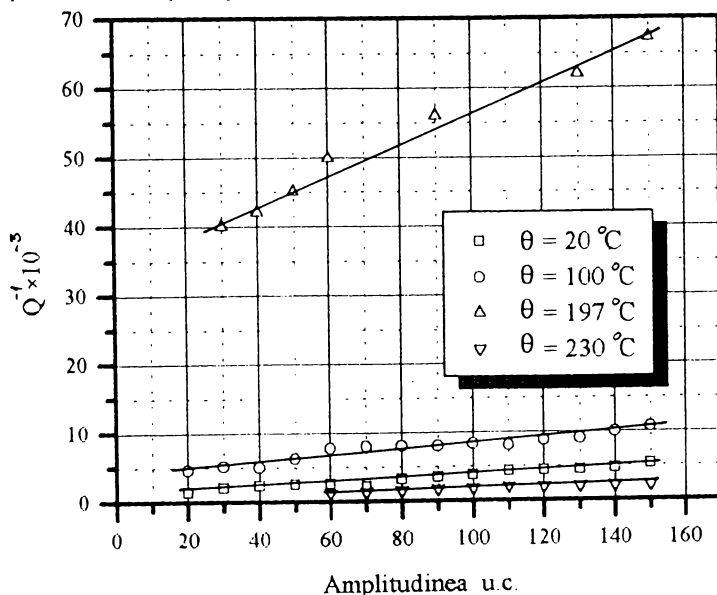


Fig. 6.43 Influța amplitudinii oscilației asupra frecării interne

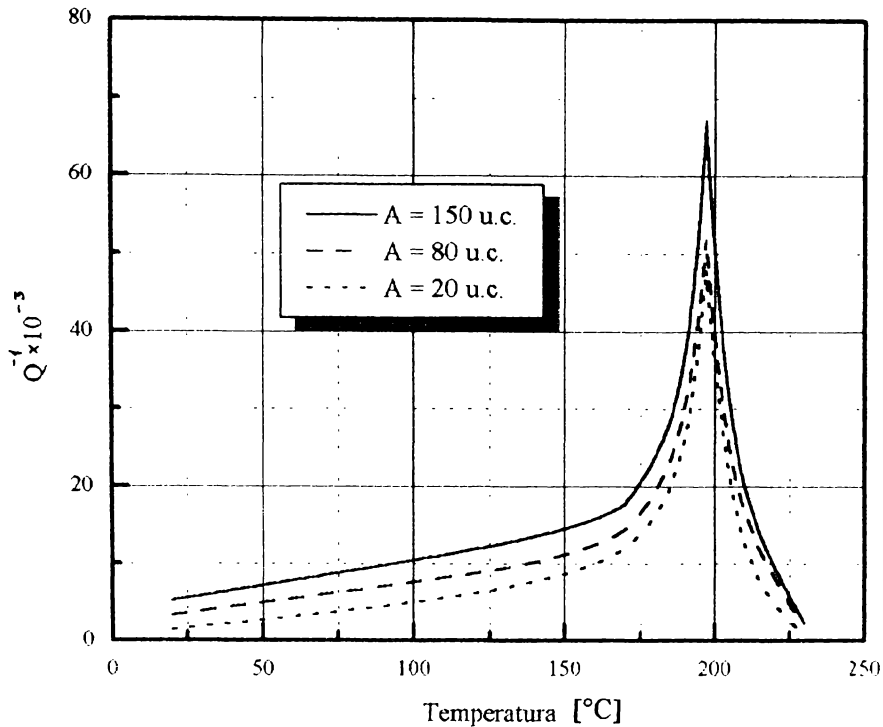


Fig. 6.44 Influența amplitudinii oscilației și a temperaturii asupra frecării interne

temperatură constantă de utilizare, situată în domeniul de transformare, și mai mult decât atât, la o valoare bine precizată, dependentă de compoziția chimică și la care se obține picul pe curba de frecare internă. Orice variații de temperatură, fie în plus, fie în minus conduc la scăderi dramatice ale frecării interne și implicit ale capacității de amortizare. Valoarea extrem de ridicată a frecării interne ar avea perspective deosebite de utilizare dacă s-ar obține o aplatizare a vârfului de frecare internă (evidențiat în figura 6.44) care să asigure preservarea proprietății pe un domeniu mai larg de temperatură.

Deși cercetările - efectuate în această fază - au atins doar anumite laturi ale comportării în diverse condiții de solicitare ale aliajelor cu memorie, s-a putut totuși observa complexitatea fenomenelor înregistrate. Această complexitate rezidă, printre altele și în particularitățile fenomenelor care apar într-un interval relativ îngust de temperatură.

## CAPITOLUL al VII lea

CONTRIBUTII LA STABILIREA DIMENSIUNII APLICATIVE  
A ALIAJELOR CU MEMORIE A FORMEI

## 7.1. Contributii privind stabilirea principiilor si a modului de utilizare

Dezvoltarea și utilizarea materialelor avansate este un domeniu tipic de transfer de inovatie dinspre cercetarea științifică spre producție. Aliajele cu memorie a formei se încadrează și ele în această grupă. Este suficient să amintim că ani de zile, aceste materiale au fost privite ca o curiozitate și doar un mic grup de cercetători a avut inspirația să le considere ca fiind o rezolvare a unei probleme care nu s-a pus încă. Comparativ cu alte materiale avansate care au beneficiat de o dezvoltare vertiginosă, utilizarea aliajelor cu memorie a formei a fost încetinită pe de o parte datorită neîncrederii în capacitatea fizică de a se realiza asemenea performante, iar pe de altă parte datorită faptului că s-a considerat necesară crearea de aplicații noi pentru acest material nou.

Analiza aplicațiilor practice concretizate până în prezent, au permis să se stabilească următoarele principii de întrebuințare:

- *utilizarea efectului de memorie propriu-zis*, care are în vedere doar punerea demonstrativă în evidență a acestei proprietăți. Se utilizează la reclamele publicitare, în industria jucăriilor sau în opere artistice.
- *utilizarea forței produse de efectul de memorie a formei* permite asigurarea unei fixări ferme. Acest principiu stă la baza aplicațiilor aliajelor cu memorie într-un domeniu nou, al elementelor de fixare de dimensiuni reduse și cu proprietăți aparte numit conecțică.
- *utilizarea deplasării produse de efectul de memorie*, care permite acționarea sau activarea comandată a unor elemente. Prin aceasta s-a permis realizarea de elemente de acționare și dezvoltarea unui domeniu concretizat recent și denumit actuatorică.
- *utilizarea capacității de senzor* este folosită la sesizoarele de temperatură sau de curent.
- *funcția de regulator a aliajelor cu memorie a formei* este realizată prin îmbinarea celor două funcții amintite anterior. Un asemenea regulator este deopotrivă și senzor și element de acționare, fiind până în prezent cea mai complexă aplicație a aliajelor cu memorie.
- *superelasticitatea* este utilizată datorită capacității de a realiza deformatii de valoare ridicată (de aproape 10 ori mai mare decât la aliajele obisnuite) în condițiile păstrării unei forte aproximativ constante. Isi găsește utilitate în special în domeniile tehnicii medicale, unde temperatura constantă a corpului uman constituie o premisă ideală.
- *capacitatea de amortizare* rezultată din particularitățile microstructurale ale acestor materiale, permite folosirea lor acolo unde se impun condiții severe privind limitarea zgomotelor sau a vibrațiilor.
- *capacitatea de conversie a energiei termice în energie mecanică* este încă insuficient dezvoltată dar ar putea să dea soluții ingenioase pentru aplicațiile din energetică.

Pe baza principiilor prezentate, se dezvoltă trei direcții importante de aplicare în practică:

- **înlocuirea**, atunci când se urmărește ca o piesă din aliaj cu memorie să ia locul unui reper dintr-un dispozitiv sau mecanism.

- **simplificarea**, atunci când se are în vedere realizarea aceluiași scop funcțional prin folosirea unui singur element din aliaj cu memorie, care să preia rolul unui ansamblu sau subansamblu mult mai complex.
- **aplicațiile noi** se realizează folosind proprietățile deosebite ale acestor materiale.

Proiectantul de produs care intenționează să folosească aliajele cu memorie a formei trebuie să cunoască dinainte care este plaja de valori pe care o are la dispoziție. Aceste limite de utilizare sunt date în principal de: limita de deformare, temperatura de transformare și variația acesteia, precizia de repetabilitate a efectului și mentenabilitatea. În orice caz un potențial utilizator de produse care încorporează aliaje cu memorie a formei trebuie să fie pregătit să răspundă la următoarele întrebări:

- a. *Se necesită efect simplu sau dublu de memorie a formei ?*
- b. *Care este domeniul de temperatură în care se va evidenția efectul de memorie ?*
- c. *Dupa cât timp trebuie să apară efectul de memorie ?*
- d. *Care este temperatura maximă de utilizare ?*
- e. *La efectul dublu de memorie, după cât timp urmează răcirea ?*
- f. *Care este frecvența de repetare a ciclurilor termice la efectul dublu de memorie a formei ?*
- g. *În ce fel de mediu va funcționa aplicația ?*
- h. *Cum se face transmiterea căldurii ? (prin convecție; prin conducție; prin radiație directă; prin încălzire electrică externă directă; alte metode).*
- i. *Volumul producției cantitatea de material solicitată.*

Cu toate dificultățile care există, interesul pentru aliajele cu memorie este în continuă creștere, fiind bazat pe colaborarea între sectoarele de elaborare, de utilizare și nu în ultimul rând pe colaborarea cu laboratoarele de cercetare.

## 7.2 Cercetări în vederea utilizării aliajelor cu memorie a formei

Perspectivile de utilizare practică a aliajelor cu memorie par să nu lase nici un fel de limite pentru imaginație, fiind de inovare continuă. Pe baza principiilor de utilizare a aliajelor cu memorie evidențiate în subcapitolul 7.1 s-au realizat în cadrul tezei - pentru prima dată în țară - prototipuri de produse care să încorporeze proprietățile acestor materiale. Prototipurile au fost realizate utilizând aliajele cu memorie cu bază de cupru realizate experimental. Au fost realizate aplicații cu grade diferite de complexitate în câteva din principalele direcții de aplicare identificate.

### a. Conectori pe bază de aliaj cu memorie

O aplicație simplă sub forma unei mușe mamă cu principiul prezentat în figura 7.1 este realizată pe baza unui aliaj obținut experimental din familia Cu-Zn-Al și permite fixarea fermă a mușei tată printr-o simplă încălzire. De remarcat că în cazul aplicației realizate creșterea temperaturii nu provoacă o slăbire a forței de fixare, rigiditatea fiind mult mai mare la temperaturi corespunzătoare fazei mamă. Forța de cuplare cu care este necesar să se acționeze asupra mușei tată este nulă și din această cauză sistemul se poate utiliza la realizarea de microelemente tip conector.

În funcție de temperatura la care se urmărește funcționarea ansamblului conectat au fost identificate liniile directe care să asigure obținerea proprietăților dorite:

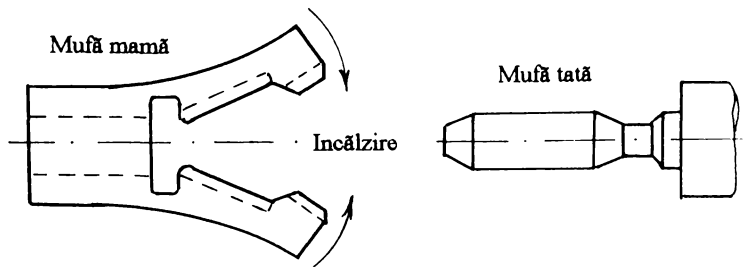


Fig. 7.1 Sistem de fixare de tip bucsă elastică

- se stabilește temperatura de funcționare
- se alege aliajul cu memorie astfel încât să prezinte temperatura de transformare  $A_f$  sub cea de funcționare
- se realizează prelucrarea la cote finale pentru forma dorită în stare cuplată
- se efectuează tratamentul termic de inducere a efectului de memorie
- se deformează aliajul aflat la o temperatură de valoare mai mică decât temperatura de transformare  $M_f$
- se assemblează mufele la temperatură mai mare decât  $A_s$
- se încălzește ansamblul la temperatură mai mare decât  $A_f$

Un al doilea exemplu de acest tip, prezentat în figura 7.2 este un nit care poate însă funcționa și în cadrul unor asamblări semidemontabile.

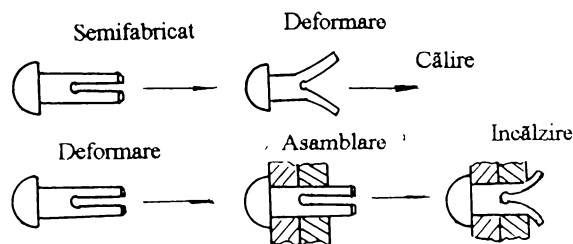


Fig.7.2 Nit din aliaj cu memorie a formei pentru asamblări semidemontabile

Principiul este asemănător cu cel arătat anterior, avantajul față de soluțiile clasice cunoscute se reflectă prin faptul că permite dezamblarea sistemului prin răcire la starea martensitică, unde nitul poate să fie foarte ușor redeformat și chiar recuperat pentru o nouă utilizare.

#### b. Module de deplasare activate de aliaje cu memorie

În cadrul dezvoltării dimensiunii aplicative a aliajelor cu memorie au fost realizate module de deplasare care să asigure principalele tipuri de mișcări: rotație și translație.

Modulul de rotație realizat experimental este prezentat în figura 7.3. Acționarea este realizată printr-un element spiral din aliaj cu memorie a formei cu efect simplu care acționează în mișcare de rotație o roată prin intermediul unui fir inextensibil. Prin încălzirea aliajului are loc comprimarea elementului spiral și rotirea într-un sens a rotii. Rotirea în sens opus are loc la răcirea aliajului datorită arcului a cărui pretenționare poate să fie reglată prin intermediul tijei filetate

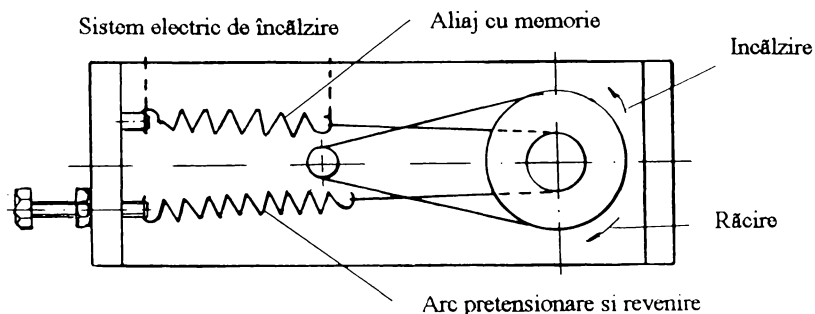


Fig. 7.3 Modul de rotație acționat de aliaj cu memorie

Modulul de translație cu un sistem asemănător este acela care asigură o deplasare liniară bazată pe aceleași principii și prezentat în figura 7.4

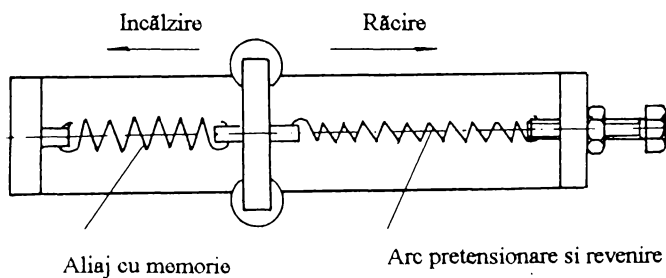


Fig. 7.4 Modul de translație acționat de aliaj cu memorie

Unghiurile de rotație și cursele depind de elementele de acționare utilizate, atât ca și material cât și ca dimensiuni efective ale elementului spiral din aliajul cu memorie, pretenționare, etc.

Pentru cele două tipuri de module realizate practic s-au obținut următoarele valori:

- pentru modulul de rotație: unghiul 180°.
- pentru modulul de translație: cursa 50 mm

### c. Sesizor de temperatură

Modificarea macroscopică semnificativă a aliajelor cu memorie a formei care apare într-un interval relativ strâns de temperatură este exploatată prin realizarea unui sesizor de temperatură cu schema prezentată în figura 7.5 :

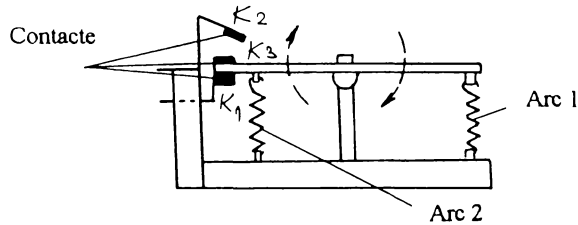


Fig. 7.5. Sesizor de temperatură pe bază de aliaj cu memorie

Soluția prezentată folosește ca sesizor de temperatură un ansamblu element elastic - element din aliaj cu memorie care acționează o pârghie. La rândul ei pârghia permite după caz întreruperea sau restabilirea unui contact electric.

### d. Regulator termic

Regulatele termice constituie până în prezent cea mai complexă aplicație a aliajelor cu memorie a formei. Realizarea unei aplicații de acest tip presupune stabilirea unei concordante între comportarea aliajului cu memorie folosit ca și element de acționare și parametri procesului regularizat. Ca o ilustrare a acestui tip de aplicații a fost realizat un tip de regulator de debit bazat pe modificarea secțiunii prin care trece fluidul cu o temperatură variabilă, prezentat în figura 7.6.

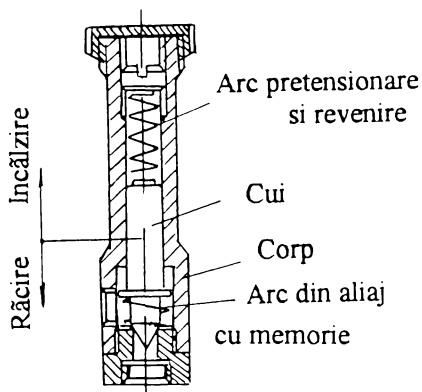


Fig. 7.6 Regulator termic tip cui, acționat de aliaj cu memorie

Soluția a cărei schemă este prezentată în figura anterioară permite obținerea unei variații de secțiune ca urmare a deplasării unei piese tip cui cu unghiul la vârf de  $60^\circ$  acționată în mișcare rectilinie axială de un arc din aliaj cu memorie. Arcul își modifică dimensiunile și constanta elastică în mod continuu și pe pe întreg domeniul de transformare la încălzire ( $A_s$ ,  $A_f$ ). Rezultatul încălzirii se materializează printr-o deplasare în sus sau în jos a cuiului, în funcție de poziția pe care o ocupă resortul din aliaj cu memorie a formei (pentru cazul unui resort care funcționează la compresiune

montat în poziția 1, la încălzire orificiul are tendința să se mărească iar pentru montarea în poziția 2 orificiul se închide la încălzire).

Testele experimentale efectuate au arătat modificări de debit (creștere la încălzire, respectiv scădere la răcire) de până la cinci ori față de situația înregistrată la temperatura de referință

### 7.3 Cercetări în vederea determinării limitelor de utilizare

#### ale aliajelor cu memorie a formei

Rezultatele obținute la caracterizarea aliajelor obținute experimental au arătat influența pe care o pot avea un număr mare de factori asupra comportării. Înainte de a ieși pe piață cu un asemenea produs este necesar să se efectueze teste atât la nivel de material cât și la nivel de produs. Metodele care se pot utiliza la caracterizarea aliajelor cu memorie a formei au fost analizate în capitolul al VI-lea. În această etapă s-a urmărit rezolvarea următoarelor aspecte: stabilirea parametrilor care influențează comportarea în exploatarea produselor realizate pe bază de aliaje cu memorie a formei, respectiv proiectarea și realizarea unui stand care să permită stabilirea limitelor de comportare a produselor realizate pe această bază.

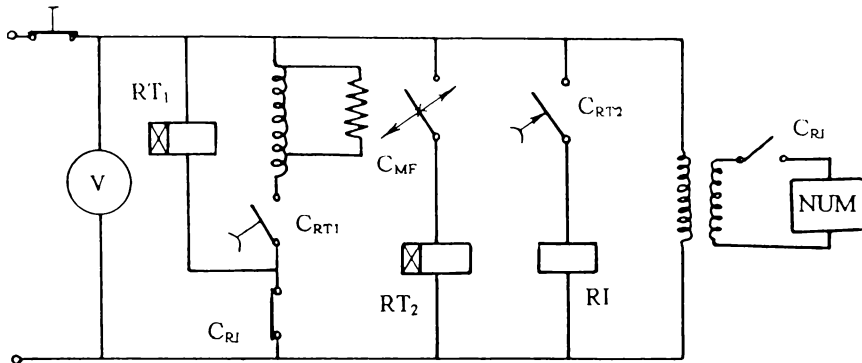
În ceea ce privește principalii parametri care trebuie avuți în vedere la realizarea unui stand pentru testarea produselor din aliaje cu memorie acestia sunt considerați:

- temperatura de încălzire pentru evidențierea efectului de memorie ( $T \rightarrow A_f$ )
- viteza de încălzire
- timpul de menținere la temperatura de încălzire
- temperatura de răcire pentru transformarea martensitică ( $T \leftarrow M_f$ )
- viteza de răcire
- timpul de menținere la temperatura de răcire
- temperaturile maxime de încălzire și de răcire

Având în vedere că produsele care încorporează aliaje cu memorie a formei funcționează fie în regim de siguranță și atunci se presupune că depășirea temperaturii de evidențiere conduce la distrugerea prezumată a materialului, fie în regim de decuplare a încălzirii, când la depășirea temperaturii de evidențiere se întrerupe comandat și încălzirea, a fost realizat un stand pentru testare cu schema prezentată în figura 7.7

Standul permite determinarea numărului de cicluri încălzire - răcire la care poate să fie supus un produs din aliaj cu memorie a formei de tip senzor termic, înainte de a-și pierde capacitatea de reacție la modificările de temperatură. Standul este compus dintr-un sistem de încălzire - răcire cu viteze variabile care este activat în momentul conectării la rețea. Prin încălzire are loc deformarea aliajului cu memorie care închide un circuit electric și conduce la alimentarea unui releu de timp care permite la rândul lui continuarea încălzirii pentru un timp prestabilit înainte de a se comanda răcirea. Este posibilă astfel reglarea temperaturii de încălzire și a timpului de menținere la această temperatură. În același timp este furnizat un semnal electric unui numărător care înregistrează numărul de cicluri de încălzire - răcire. După expirarea timpului de încălzire releul comandă întreruperea încălzirii și activarea sistemului de răcire. Prin răcire aliajul își recapătă forma stabilă la temperatura joasă și întrerupe circuitul electric, alimentând în același timp releul de timp care are prestabilit timpul în care senzorul va rămâne la temperatura joasă. După expirarea acestui timp releul de timp furnizează automat semnalul de reîncepere a încălzirii și ciclul se reia.





V- ventilator ; C<sub>MF</sub> - contact cu memorie a formei ; RT<sub>1</sub>; RT<sub>2</sub> - releu de timp (MET 13-1)  
RI - releu intermediar (RI -13) ; NUM - numărător ; C<sub>RI</sub>; C<sub>RT</sub> - contactele releelor

Fig. 7.7. Schema standului experimental pentru testarea prototipurilor din aliaje cu memorie a formei

#### 7.4 Oportunitatea cercetărilor în domeniul aliajelor cu memorie a formei

Aliajele cu memorie a formei își găsesc aplicabilitate în aproape toate domeniile vietii economico-sociale fiind deja un subiect care depășește limitele laboratoarelor de cercetare.

Deși există o serie de aplicații realizate din aceste materiale, totuși cercetările efectuate până în prezent arată că mai sunt probleme de soluționat. Oportunitatea utilizării acestor materiale trebuie evaluată în raport cu eficiența economică rezultată. Din păcate însă nu întotdeauna se poate determina simplu această eficiență și în continuare sunt prezentate câteva cazuri distincte:

**I.** Cazul în care aliajele cu memorie rezolvă o problemă tehnică specifică privind realizarea și funcționalitatea unui produs simplu sau complex, rezolvarea unei cerințe locale orientată spre un obiectiv imediat fără să se urmărească deocamdată transferul de soluții și aplicații la alte produse sau domenii de activitate. În această situație în locul eficienței economice se propune folosirea indicatorului de eficacitate - utilitate ( $E_f$ ) prin care se caracterizează nivelul la care s-a soluționat o problemă esențială. Ca atare, în acest caz  $EFICIENTA = EFICACITATE$  ( $E = E_f$ ). În funcție de interesul general sau local, de natura contractului (guvernamental sau agent economic), finanțarea se poate face din fondul centralizat sau pe baza fondului de cercetare dezvoltare al întreprinderii producătoare. Cheltuielile făcute în acest caz se reflectă în costuri și devize la stabilirea pretului. Valorificarea cercetării trebuie să se facă și prin obținerea unui brevet, urmând ca ulterior să se estimeze eficiența economică, în funcție de posibilitatea generalizării utilizării materialului.

**II.** În cazul în care utilizarea aliajului cu memorie conduce la înlocuirea unor materii prime sau materiale epuizabile, eficiența ( $E$ ) a utilizării acestor materiale se poate stabili pe baza relației:

$$E = E_f \times E_c, \text{ în care:}$$

$E_f$  reprezintă eficacitatea social-economică a materialului avansat. Aceasta s-ar putea exprima prin coeficienți  $E_f > 1$ . Valorile se estimează în funcție de importanța resurselor epuizabile care s-au înlocuit cu materiale avansate.

$E_c$  reprezintă eficiența economică determinată prin indicatori specifici cunoscuți (raportul efort-cheltuieli cu cercetarea și aplicarea la producător, respectiv beneficiari, față de efectele economice generate la cele două categorii de agenți economici, valorile fiind actualizate).

Stimularea cercetării-dezvoltării acestor materiale avansate se poate realiza prin mai multe căi, ca de exemplu: finanțări din fondul central de cercetare în cazul în care  $E_f > 1$  sau scăderea totală sau parțială, din profitul impozabil, a cheltuielilor cu asimilarea acestor materiale în întreprinderile producătoare.

O altă modalitate de finanțare poate rezulta din constituirea unui "fond de risc" la o bancă din care să se finanțeze soluțiile care pot avea șansă de succes.

**III.** În cazul în care rezultatele conduc la îmbunătățirea condițiilor de mediu ambiant pot fi analizate sub aspectul eficienței economice ( $E_e$ ) și al eficacității ecologice ( $E_f$ ). Deci și în cazul acestor materiale eficiența se poate estima prin relația  $E = E_f \times E_e$ .

Eficiența economică se determină pe baza indicatorilor și a metodelor adaptate, prezentate în literatura de specialitate. Efectele economice sunt multiple, în funcție de obiectivele urmărite. Astfel, pot fi realizate materiale noi cu proprietăți deosebite din prelucrarea unor deseuri industriale, materiale avansate pentru epurarea apelor, reținerea noxelor, înlocuirea unor materiale sau gaze nocive, etc.

Problemele ecologice sunt de interes local, național și mondial. Prin sprijinirea cercetării-dezvoltării în acest domeniu s-ar putea constitui un "fond de finanțare ecologic", cu sprijin guvernamental național și finanțare din fonduri constituite pe plan mondial.

**IV.** Având în vedere sfera largă de utilizare cercetarea în domeniul aliajelor cu memorie se poate analiza pe baza eficienței economice, determinându-se în acest scop indicatorii de eficiență. În acest cadru se menționează: investiția specifică; durata de recuperare; raportul dintre veniturile și costurile actualizate; valoarea netă curentă actualizată - respectiv indicatori de sinteză, cum sunt: profitabilitatea financiară a investițiilor; profitabilitatea economică a investițiilor; profitabilitatea globală a investiției; rata financiară de rentabilitate, rata economică de rentabilitate).

Folosirea concomitentă a mai multor metode pentru determinarea eficienței economice asigură informații suplimentare pentru aprecierea economică a materialului analizat privind eforturile și efectele economice. În același timp se impune estimarea corectă a factorilor din relațiile de calcul a indicatorilor de eficiență.

## CAPITOLUL al VIII lea

## CONTRIBUTII ORIGINALE SI CONCLUZII FINALE

Prin această teză s-a urmărit să se pună bazele unei cercetări științifice coerente și fundamentate în domeniul aliajelor cu memorie a formei, cu focalizare asupra familiilor de aliaje cu bază de cupru.

Contributiile tezei pot fi evidențiate atât în plan teoretic cât și în plan experimental și respectiv aplicativ.

**Contributia în plan teoretic** a fost materializată sub forma unei *sinteze fenomenologice* în care au fost descrise aspectele de bază întâlnite la aliajele cu memorie a formei. Au fost analizate atât funcțiile principale cât și cele asociate, dar și principalele probleme care pot să apară la utilizare.

Totodată s-a realizat și *o analiză comparativă a principalelor familii de aliaje cu memorie* cu precizarea limitelor domeniilor compositionale, a particularităților și respectiv a proprietăților.

Într-o fază următoare, pe baza unor date preluate din literatura de specialitate, *s-au determinat ecuații de regresie care descriu corelația dintre temperatura de transformare  $M_s$  în funcție de compoziția chimică de bază* a familiilor de aliaje Cu-Zn-Al și Cu-Al-Ni. Pe baza acestor relații se permite stabilirea proporției componentelor, în vederea obținerii de aliaje cu memorie cu temperatura de transformare predeterminată, fiind de asemenea evidențiate influențele componentelor principale asupra temperaturii de transformare.

*Stabilirea a principilor de utilizare*, a oportunității utilizării și continuării cercetărilor constituie de asemenea alte contribuții teoretice aduse la dezvoltarea domeniului.

**Contributiile în cercetarea experimentală** a aliajelor cu memorie s-au concretizat prin elaborarea de aliaje cu memorie a formei cu bază de cupru, inducerea efectelor de memorie a formei și caracterizarea lor din punct de vedere macro și microstructural pe baza analizei fenomenelor observate. Contributiile s-au concretizat prin:

- **Elaborarea a cinci aliaje cu memorie din familiile Cu-Zn-Al și Cu-Al-Ni** din următoarele domenii compositionale (%masă):

familia Cu-Zn-Al: Cu = 69,5...71,35 ; Zn = 22,1...26,5 ; Al = 4...5,24

familia Cu-Al-Ni: Cu = 83,04...83,42 ; Al = 13,1...13,25 ; Ni = 3,33...3,86

- **Stabilirea tehnologiei de prelucrare primară pentru aliajele elaborate** prin determinarea parametrilor tratamentelor termice primare. Au fost realizate probe pentru analize macro și microstructurale prin deformare plastică la cald sau la rece, respectiv aschiere și s-au analizat structurile obținute în diversele faze de prelucrare primară.
- **Stabilirea parametrilor de tratament termic pentru obținerea structurii martensitice** în aliajele elaborate a fost realizată prin experimentări tehnologice dublate de analize microstructurale. Analiza aptitudinii la călire a aliajului Cu - Zn - Al prin investigații de microduritate, microscopie optică și electronică, analiză prin difracție de raze X și analiză termică a permis formularea concluziilor următoare:

- structura martensitică tipică a fost observată până la 10 mm distanță de la capătul călit. La distanțe mai mari au fost reliefate formațiuni premartensitice (interval 10...20 mm de capătul călit) sau structuri de recoacere.
- au fost evidențiate modificări ale temperaturilor de transformare la încălzire  $A_c$  și  $A_f$  și chiar dispariția transformării martensitice la distanță mai mare de 20 mm de capătul călit. Peste 10 mm distanță de capătul călit apar scăderi pronunțate ale valorilor măsurate iar până la 10 mm de capătul călit s-a observat o ușoară tendință de scădere a acestor temperaturi.
- **Efectul simplu de memorie a formei a fost indus și evidențiat** pe probe călite din aliajele elaborate având dimensiunile:  $1 \times 10 \times 200$ ;  $1 \times 1 \times 200$ ;  $\phi 0,6 \times 200$  și  $\phi 0,8 \times 200$ . După călire aliajele au fost deformat la temperatura joasă, iar prin încălzire a fost recuperată forma avută înainte de deformarea plastică.
- **A fost stabilită și experimentată tehnologia de inducere a efectului de memorie pe tipologii de produse.**
- La un aliaj Cu-Zn-Al a fost indus **efectul dublu de memorie a formei** folosind un stand și o tehnologie de educare bazată pe analiza fenomenologică a transformării martensitice induse termomecanic. Efectul dublu s-a manifestat prin capacitatea materialului educat de a adopta spontan la încălzire și la răcire formele corespunzătoare, fără să mai fie necesară o intervenție externă. Amplitudinea efectului dublu observat a fost mult mai mică decât cea obținută în cazul efectului simplu (aproximativ 10 %).
- **A fost pusă în evidență structura martensitică**, pe baza modificărilor microstructurale anticipate fiind observate particularitățile martensitei din aliajele elaborate. Pe baza microfotografiilor obținute au fost analizate morfologiile microstructurale, formațiunile autoaranjate de martensită și pozițiile relative dintre ele. Cel mai frecvent s-au întâlnit dispuneri de  $60^\circ$  între formațiunile autoaranjate și mai rar  $90^\circ$ .
- **Pe un stand realizat experimental a fost pusă în evidență transformarea martensitică reversibilă termoelastică din aliajele elaborate**, s-a observat dispariția formațiunilor de martensită la încălzire și reapariția lor la răcire. S-au confirmat astfel afirmațiile formulate de Waymann și Shimizu referitor la particularitățile transformării martensitice din aliajele cu memorie. Transformarea a fost înregistrată pe bandă video permițând formularea unor concluzii legate de cinetica transformării. S-a constatat că transformarea debutează cu viteză mică, care însă crește cu creșterea temperaturii. La răcire apar întâi formațiunile de dimensiuni mari și abia pe urmă cele de dimensiuni mici și ca urmare transformarea debutează cu viteză mare și se încheie cu viteză mică. În același timp modificarea într-un sens sau altul a temperaturii în timpul transformării duce la modificarea raportului între cele două faze: martensita și faza mamă.
- Pe baza observațiilor macro și microscopice **a fost construită o reprezentare sugestivă a corelației dintre modificarea formei și modificarea structurii**, grefată pe o curbă de analiză termică diferențială.
- **Au fost determinați parametri transformării martensitice** punându-se în evidență particularitățile unor metode de investigare utilizate, în corelație cu familia, compoziția și dimensiunile aliajelor cu memorie analizate:
  - la măsurătorile de microdurate a fost observată apariția martensitei induse termomecanic în diverse dispuneri, față de urma produsă de penetrator. Totodată a fost pusă în evidență modificarea de microdurate la încălzire și la răcire: temperaturile de transformare determinate de pe curba trasată experimental diferă de cele determinate prin alte metode pentru același aliaj. Conform cercetărilor efectuate cauza pentru

neconcordantă rezidă tocmai în particularitățile microstructurale ale martensitei prin comportarea de natură pseudoelastică.

- rezultatele obținute prin analiză termică în ceea ce privește determinarea parametrilor transformării au fost cele mai apropiate de cele observate pe cale microstructurală la încălzirea aliajelor investigate
- analiza cu raze X a permis de asemenea măsurarea cu exactitate a parametrilor transformării în legătură cu modificarea intensității unui pic de difracție reprezentativ atât la încălzire cât și la răcire.
- aceeași transformare pusă în evidență și prin analiză electrică a permis confirmarea observațiilor anterioare, dar în acest caz temperaturile de transformare înregistrate pentru aliajul Cu-Zn-Al au fost mai ridicate comparativ cu valorile determinate prin metodele descrise anterior. Cauza a fost atribuită formei probei (fir cu diametrul de 0.8 mm) spre deosebire de cazurile anterioare la care proba a fost paralelipedică. Diferențe de temperatură înregistrate în funcție de formă au fost semnalate și în alte lucrări de specialitate.
- **Dezvoltarea cercetărilor asupra influenței unor factori termici și termomecanici** a permis observarea următoarelor fenomene:
  - o tendință de stabilizare a intensității picului de difracție pe măsura creșterii numărului de cicluri încălzire - răcire. Cele mai mari diferențe au fost înregistrate între picurile corespunzătoare primelor cicluri iar apoi diferența a scăzut treptat.
  - o deplasare continuă a picului de difracție concomitent cu modificarea intensității sale a fost pusă în evidență atât la încălzire cât și la răcire pentru aliajele Cu-Zn-Al și Cu-Al-Ni investigate.
  - o modificare a curbelor de analiză electrică dependentă de numărul de cicluri care a demonstrat o tendință de creștere a temperaturilor de transformare la încălzire, respectiv la răcire
  - deformarea curbelor de analiză electrică sub acțiunea unor deformări plastice aplicate în faza martensitică și menținute în timpul încălzirii.
  - dispariția efectului de memorie la depășirea unei temperaturi limită a fost evidențiată prin observații macroscopice dublate de analiză termică, în urma căreia s-a remarcat dispariția domeniului transformării martensitice (pentru aliajul Cu-Zn-Al investigat valoarea "temperaturii de supraîncălzire" de la care s-a remarcat dispariția efectului de memorie a fost 220 °C).
  - la îmbătrânirea aliajelor examinate au fost puse în evidență reacții de precipitare ca urmare a menținerii la temperaturi corespunzătoare domeniului fazei mamă. Corespunzător acestor reacții au fost înregistrate creșteri de microdurate  $HV_{0.05}$  și în paralel creșteri ale temperaturilor de transformare la încălzire  $A_s$  și  $A_f$ , determinate prin analiză termică. A fost analizată influența temperaturii de încălzire și a timpului de menținere asupra temperaturilor de transformare la încălzire și s-au constatat creșteri ale temperaturilor de transformare direct proporționale cu valorile parametrilor termici.

Concluzia formulată referitor la îmbătrânirea în faza mamă a avut în vedere particularitățile transformării martensitice reversibile și rezultatele experimentale obținute. Pe baza analizelor și a observațiilor efectuate, responsabilitatea pentru îmbătrânirea în faza mamă a fost atribuită fenomenului de difuzie care a condus la apariția reacțiilor de precipitare. Acestea au provocat o creștere a durității în corespondență cu scăderea capacității de deformare în stare martensitică și cu o creștere a temperaturilor de transformare.

Si în faza martensitică au fost puse în evidență creșteri ale temperaturilor de transformare, dar după timpi mai îndelungați. Având în vedere că prin menținerea izotermă la temperaturi situate imediat deasupra temperaturii  $M_s$ , s-a observat o stabilitate a temperaturilor înregistrate s-a considerat că responsabilitatea pentru acest tip de îmbătrânire este atribuită rearanjării atomice favorizată de unele lacune structurale moștenite la călire dar care pot fi eliminate prin menținerea izotermă.

- **A fost analizată prin determinări de frecare internă capacitatea de amortizare a aliajului Cu-Zn-Al cod 1** și au fost determinate curbele de amortizare pe domeniul 20...230 °C. S-au observat trei domenii distincte cu proprietăți de amortizare diferite:

- domeniul fazei mamă în care capacitatea de amortizare este foarte redusă
- domeniul fazei martensitice în care capacitatea de amortizare este mai ridicată decât cea din faza mamă.
- domeniul de transformare în care coexistă cele două faze: martensita și faza mamă. A fost observată apariția unui pic de amortizare în interval îngust de temperatură. Acesta a fost pus pe seama interfețelor de transformare dintre faza mamă și martensită care apar suplimentar față de cele dintre variantele de martensită. O a doua concluzie a experimentelor efectuate a fost că frecarea internă, ca măsură a capacității de amortizare este influențată de amplitudinea solicitării, fiind mai semnificativă la amplitudini mai mari.

Rezultatele obținute în cercetarea experimentală au demonstrat complexitatea fenomenelor care apar în aliajele cu memorie iar rezultatele obținute s-au constituit ca puncte de plecare în abordarea dimensiunii aplicative a aliajelor cu memorie cu bază de cupru.

**Contribuțiile în cercetarea aplicativă** s-au materializat prin proiectarea și realizarea a patru tipuri și respectiv șase exemple de aplicare practică a aliajelor cu memorie din familia Cu-Zn-Al. Au fost realizate următoarele tipuri de produse:

- *element de fixare* (două modele: nit și conector tip bucsă)
- *modul de deplasare* (două modele: rotație și translație)
- *sesizor de temperatură* (un model: cu pârghie)
- *regulator* (un model: cu ac)

Prototipurile au fost testate din punct de vedere funcțional și a fost urmărită atât plaja de valori a mărimilor de ieșire cât și corelația acestora cu mărimile de intrare.

Pentru testarea produselor realizate pe bază de aliaje cu memorie a formei *a fost conceput și realizat un stand de încercări* folosit la determinarea fiabilității sesizoarelor de temperatură realizate experimental.

În abordarea temei de doctorat au fost întâlnite o serie de dificultăți datorate în special noutății domeniului, a lipsei de date concrete și respectiv a unei abordări neconjugate a fenomenelor. În tabelul 8.1 se prezintă principalele probleme întâlnite, modul în care ele au fost soluționate precum și direcțiile care se desprind ca urmare a contribuțiilor acestei teze pentru cercetarea ulterioară.

Tab. 8.1 Concluzii privind modul de abordare în prezent și în perspectivă a domeniului

DIFICULTATI INTALNITE	MODUL DE REZOLVARE	DIRECTII DE CERCETARE DESCHISE
Terminologie neconturată	Studiu comparativ și adoptarea terminologiei	-
Fenomenologie insuficient corelată	Abordare sistematică a fenomenelor apărute în concordanță cu cele mai noi tendințe desprinse din rezultatele cercetărilor mondiale.  Explicitarea pe multiple planuri a interconexiunilor dintre fenomenele și aspectele existente	Analiza energetică a fenomenelor  Formularea și verificarea unor teorii și ipoteze legate de comportarea materialelor
Stabilirea domeniului compozitional	Identificarea familiilor de aliaje și stabilirea domeniului compozitional pe baza aspectelor fenomenologice identificate	Identificarea de noi familii de aliaje  Lărgirea domeniului compozitional cunoscut
Identificarea factorilor de importanță pentru funcțiile materialului	Stabilirea corelației între compoziția chimică și proprietățile aliajelor cu memorie a formei	Determinarea influenței microalierii asupra structurii și a proprietăților
Tehnologia de obtinere a aliajelor	Elaborarea și caracterizarea unor aliaje din domeniile compozitionale selectate	Optimizarea tehnologiei de elaborare și prelucrare primară prin:  - utilizarea metodelor avansate de elaborare  - studiul influenței unor factori asupra granulatiei
Tehnologia de inducere a efectelor de memorie	Stabilirea parametrilor de tratament termic pentru inducerea efectului simplu  Realizarea unor standuri de laborator și stabilirea tehnologiei de inducere a efectului dublu	Analiza influenței unor factori asupra ratei de recuperare a formei.  Optimizarea tehnologiei de inducere a efectului dublu de memorie a formei.
Modalități de caracterizare și comparare a aliajelor cu memorie	Analiza comparativă critică a metodelor de investigare uzuale  Caracterizarea aliajelor obținute prin diverse metode	Perfecționarea metodelor de cercetare prin realizarea unei aparaturi performante de cercetare
Comportarea aliajelor cu memorie în diverse condiții	Stabilirea influenței unor factori termomecanici asupra parametrilor aliajelor elaborate  Determinarea capacității de amortizare a aliajelor elaborate	Identificarea unor metode tehnologice de creștere a stabilității parametrilor unor proprietăți ale aliajelor cu memorie

DIFICULTATI INTALNITE	MODUL DE REZOLVARE	DIRECTII DE CERCETARE DESCHISE
Stabilirea principiilor de utilizare	Identificarea tendintelor existente pe plan mondial în realizarea de produse care încorporează proprietățile aliajelor cu memorie  Stabilirea directiilor de utilizare în concordantă cu matricea de cerinte impuse materialului	Stabilirea de noi directii de utilizare pentru proprietățile insuficient cercetate, respectiv pentru cele care vor fi descoperite în viitor
Limitele de utilizare	Realizarea unor standuri de laborator pentru testarea fiabilității aliajelor	Extinderea gamei de cercetări si la influenta altor factori asupra comportării în conditii de exploatare
Realizarea de aplicatii efective ale aliajelor cu memorie a formei	Realizarea unor aplicatii simple si complexe bazate pe efectul de memorie a formei si fenomenele asociate acestuia	Cresterea gradului de complexitate al aplicatiilor bazate pe efectul de memorie a formei
Stabilirea impactului economico-social rezultat din dezvoltarea cercetărilor în domeniul aliajelor cu memorie a formei	Evaluarea oportunității utilizării practice a aliajelor cu memorie a formei si respectiv a cercetărilor în domeniu	Stabilirea de criterii si metode de determinare a eficienței economice a cercetărilor în domeniul AMF

Fată de nivelul dezvoltării cercetărilor privind aliajele cu memorie a formei în țară si în lume se consideră ca prioritară abordarea următoarelor aspecte:

- *Cercetarea influenței unor factori de natură metalurgică, termică si termomecanică asupra proprietăților aliajelor cu memorie.*
- *Realizarea si caracterizarea aliajelor cu memorie din familiile Ni-Ti, respectiv din familiile cu bază de fier.*
- *Caracterizarea comportării pseudoelastice a aliajelor cu memorie a formei*
- *Realizarea de aplicatii bazate pe proprietățile aliajelor cu memorie a formei.*

Această teză este departe de a fi clarificat complexitatea aspectelor legate de cercetarea aliajelor cu memorie a formei. Mai degrabă ea trebuie să fie considerată ca un punct de plecare într-o abordare interdisciplinară a fenomenelor. Există numeroase aspecte care privesc aliajele cu memorie a formei și care nu au fost cuprinse în teză în principal datorită posibilităților relativ limitate avute la dispozitie, respectiv care au fost considerate de importantă secundară în abordarea primară a domeniului, dar si alte aspecte care abia se conturează sau sunt pe cale să fie descoperite într-un viitor mai mult sau mai puțin îndepărtat. Se speră ca importanta acestei teze va crește odată cu dezvoltarea unor noi cercetări în domeniu izvorâte din aspectele relevante.



## BIBLIOGRAFIE

1. Aernoudt E.; Humbeeck, Van J.; s.a. - Cooper - base shape memory alloys: alloys for tomorrow Cu '86 Copper Tomorrow Technology. Products-Research Proc. Conf Barga (Lucca), Italy, 1986.
2. Budău, V.; Crăciunescu, C.M - Un material în pragul secolului XXI. Aliaje cu memorie a formei, Ed. Marineasa, 1994
3. Guenin G. - Effect memoire de forme et phenomenes associes. Rev. d'Orthopedie Dento Faciale. Vol. 22, No. 1, 1988.
4. Guenin G. - Memoire de forme et alliages cuivreux. Traitement Thermique, No. 234, 1990.
5. Hornbogen, E. - Legierungen mit Formgedachtnis. Westdeutsche Verlag, 1991.
6. Stockel, D.; s.a. - Legierungen mit Formgedachtnis, Expert Verlag 1988.
7. Van Humbeeck J. - Les alliages a memoire de forme: le phenomene, les materiaux, les proprietes et les applications. Traitement thermique, No. 234, 1990.
8. Van Humbeeck J.; Stalmans R - Shape memory behaviour. Mat. Science. Forum, vol. 56-58, 1990.
9. Wayman, C.W.; Duering, T.W., editor - Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Butterworth Heinemann, 1990.
10. Miyazaki S.; Otsuka K - Development of shape memory alloys (Review). ISIJ International. vol.29, No.5, 1989.
11. Donner, P.; s.a. - Shape memory effects in meltspun Fe-Mn-Si alloys. Journal of Mat.Sci. Lett. 8, 1989.
12. Enami K.; s.a. - Martensitic transformation in TiPd-Cr alloys, ISIJ International, vol.29, No.5, 1989.
13. Maki T.; s.a. - Shape memory effect related to thin plate martensite with large thermal hysteresis in ausaged Fe-Ni-Co-Ti alloy. ISIJ International, vol. 29, No.5, 1989.
14. Jost, N. - Microstructure and shape memory properties of thermomechanical treated Fe-Ni-Co-Ti alloys. Journ. de Physique IV, Coll. C.4, Vol 1, Nov 1991.
15. Craciunescu, C.M. Budau,V - Research for producing a copper based. memory alloy. Bul. St. si Tehn. al Universitatii Tehnice Timisoara, 1993.
16. Delaey L.; DeVos, R. - TTT-diagrams of some copper-zinc- aluminium alloys. Z. Metallkd., 70(1), Jan. 1979.
17. Deng, Y.; Ansell, G.S. -Investigation of thermoelastic martensitic transformation in a CuZnAl alloy. Acta Metalurgica, Vol. 27, Pergamon Press Ltd. 1979.
18. Dunne D.; Kennon N.F - The structure of martensite in a Cu-Zn-Al alloy, Scr. Metall. 16(6), June 1982.
19. Franz, M; Hornbogen, E - Ausforming of a  $\beta$ -CuZn<sub>24</sub>Al<sub>9</sub> shape memory alloy. Carl Hanser Verlag, München. Z. Metallkde 86, 1995.
20. Harangozo I.Z.; Kedves F.J.; s.a - Investigation of stability of two Cu- Zn-Al shape memory alloys by internal friction and electrical, rezistance measurements. Cu '86 Copper Tomorrow Technology. Products-Research Proc. Conf., Barga (Lucca), Italy, 1986.
21. Hornbogen, E.; Kobus, E - Alterung einer  $\beta$  Cu ( Al,Ni,Mn,Ti). Legierungen mit Formgedachtnis. Z.Metallkd. 83 (1992) 2.
22. Melton K.; s.a. - Method of producing a memory alloy. U.S. Pat. 4,365,996, Dec. 28, 1982.
23. Budau, V Craciunescu, C.M.; - L' influence de la composition sur la. temperature de transformation  $M_s$  pour les alliages a memoire de forme. Bul. St. si Tehn. al Universitatii Tehnice Timisoara, 1992.

24. Elst R.; s.a. - Grain refinement during solidification of  $\beta$ -Cu based alloys. *Metallkde.* Bd. 77., N.7, 1986.
25. Elst R.; s.a. - Grain refinement of Cu-Zn-Al and Cu-Al-Ni by Ti addition. *Mat. Sci. and Technology*, July 1988, vol. 4.
26. Elst, R.; s.a. - Evaluation of Grain Growth Criteria in Particle Containing Materials, *Acta Metall.* Vol 36, No 7, 1988
27. Eucken, S; Horhbogen, E - The effect of titanium additions on Ms of  $\beta$ -CuZn. *Journal of materials science* 19, 1984.
28. Huimin, S. si colaboratorii - The prebainitic transformation in CuZnAlMn alloy. *Acta Metallurgica Mater.* Vol. 42, No. 3, 1994.
29. Kim, J. W. - Microstructure and properties of grain refined Cu-Zn-Al-X shape memory alloys. *Journ. of Mat. Sci. Lett.*, 1990
30. Quin M.P. - Nickel/Titanium/Vanadium shape memory alloy, U.S. Pat. 4,505,767, 19 Mar. 1985.
31. Saburi T.; s.a. - Morphological characteristics of the orthorhombic martensite in a shape memory Ti-Ni-Cu alloy. *ISIJ International*, vol.29, No.5, 1989.
32. Wield, D.W. ; Gillam, E. - Deformation behavior of CuZn-Si alloys close to their martensitic transformation temperature. *Acta Metallurgica*, Vol 25, Pergamon Press, 1977
33. Harrison J.D. - Nickel/ Titanium/ Copper shape memory alloy, U.S. Pat. 4,565,589, 21 Jan.1986.
34. Jianxin, Wu, si colaboratorii - Influence of grain size and ordering degree of the parent phase on M<sub>s</sub> in a CuZnAl alloy containing boron. *Acta Metallurgica*, Vol. 36, No. 6, 1988.
35. Motomura M. - Characteristics of Cu-Zn-Al shape memorizing alloys and improvement by addition of small amount of elements, the 37th Proceedings of the japanese joint conference for the technology of plasticity , 1983.
36. Adachi K.; s.a. - Formation of X phases and origin of grain refinement effect in Cu-Al-Ni shape memory alloys added with titanium, *ISIJ International*, vol. 29, No.5, 1989.
37. Gui, J.; s.a. - The effect of thermal treatment on the structure and fine structure of CuZnAl martensite. *Journ. of Materials Science*, 25,1990
38. Ienciu M.; Chirca D - Cercetari experimentale asupra aliajelor cu efect de memorie a formei. *Metalurgia*, No. 10, Oct., 1985.
39. Macqueron J.L. - High temperature martensite induced by quencing. *Phis. Stat. Sol.(a)* 117,113,1990.
40. Planes A. - Martensitic transformation quenching effects in Cu-Zn-Al shape-memory alloys. *Philosophical Mag.*,61(2),1990.
41. Sakamoto H.; Shimizu K - Effect of heat treatments on thermally formed martensite phases in monocrystalline Cu-Al-Ni shape memory alloy. *ISIJ International*, vol.29, No 5, 1989.
42. Trusculescu, M.; s.a. - Influenta unor factori asupra marimii de graunte in aliajul Cu-Zn-Al cu memorie a formei. *Conf. de Tratamete Termice si Termomecanice*, Cluj , 1992.
43. Zhang Yi , Hornbogen, E. - Plastic Deformation of Cu-Zn Base Shape Memory Alloys in the Martensitic State. *Z. Metallkde.* Bd. 79, 1988, H1
44. Zhang, Yi; Hornbogen, E. - Effects of plastic deformation of beta - CuZnAl shape memory alloys on martensitic transformation cycles  $\beta \rightarrow \alpha$ . *Z. Metallkde.* Bd. 78, H6, 1987
45. Deruyterre A.E.; s.a - Process of manufacturing solid bodies of copper-zinc-aluminium alloys. U.S. Pat 4,285,739, Aug 25, 1981.
46. Donner, P. - Microstructure and phase - transformation in meltspun shape memory alloys. *Journ. de Physique IV, Coll C4, Vol 1, Nov 1991.*
47. Melton K.; s.a. - Shape-memory alloy based on copper, zinc and aluminium and process for preparing it. U.S. Pat 4,398,969, Aug. 16, 1983.

48. Mizaki, S.; s.a. - Development and Characterisation of Ti-Ni Shape Memory Thin Films. Proc. of International Symposium on Measurement and Control in Robotics.
49. Perkins J. - Rapid solidification effects in martensitic Cu-Zn-Al Alloys. Metall Trans. A. 13A(8). Aug. 1982.
50. Airoidi G.; Riva G. - Calorimetry and fractal analysis of stepwise martensitic transformation of NiTi alloys, ISIJ International, vol. 29, No.5, 1989.
51. Airoidi, G. - Step-wise stimulated martensitic transformation, Key Eng. Mat. Vols 48/1990.
52. Airoidi, G.; s.a. - Electric transport properties of a NiTi shape memory alloy under applied stress. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 246, 1992.
53. Airoidi, G.; s.a. - Differential Scanning Calorimetry Study on Transformations in a NiTiFe alloy. Mat. Trans., JIM, Vol.33, No 8/1992.
54. Airoidi, G.; s.a. - Mechanical and electrical properties of a NiTi shape memory alloy, Journ. de Physique IV, Coll. C4, Vol 1, Nov. 1991.
55. Amengual, A. si colaboratorii - Acoustic emission of the interface motion in the martensitic transformation of CuZnAl shape memory alloy, Acta Metallurgica Vol. 36, No. 8, 1988.
56. Budău, V.; Crăciunescu, C.M.; Ercuta, A. - Investigatii asupra unor proprietăți ale aliajelor cu memorie a formei cu bază de cupru, Lucrarile Simpozionului Studiul Materialelor si Tratamente Termice din cadrul Zilelor Academice Timisene, Timisoara, 1995
57. Buffard L.; Charbonnier P.; s.a. - Etude de l'evolution des caracteristique d'alliages a memoire de forme Cu-Zn-Al employes industriellement.
58. Chakravorty, S.; Wayman, C.M. - Electron microscopy of internally faulted CuZnAl martensite. Acta Metallurgica, Vol. 25, 1977.
59. Chattopadhyay, K - An electron diffraction Study on Thin Foil Martensites of Cu-Zn Alloy. Z. Metallkde. Bd 76 (1985), H7
60. Crăciunescu, C.M., Budău, V. - Investigation Methods considered for characterizing a Shape Memory Alloy, Lucr comunicată la Conferinta ICOMAT Laussane, 1995.
61. Crăciunescu, C.M. - Investigatii calorimetrice asupra unui aliaj Cu-Zn-Al cu memorie a formei. Ses. Comunic Stiintifice Universitatea Aurel Vlaicu, Arad 1994
62. Crăciunescu, C.M.; V. Budău - Research for emphasizing the reversible martensitic transformation in a copper based shape memory alloy, Bul. St. si Tehn. al Universității Politehnice din Timisoara, 1994
63. Craciunescu, C.M. - Aspecte macro si microscopice observate la incalzirea unui aliaj Cu-Zn-Al cu memorie a formei. Lucr Sesiunii de Comun St. Bacău 1993.
64. Donner, P.; s.a. - Experimentelle Methoden zur Charakterisierung des Umwandlungsverlaufes in Legierungen, Metall - 44, Heft 5, Mai 1990.
65. Giarda A.; s.a. - Thermal cycling effects in a Cu-Zn-Al shape memory alloy. Cu '86 Cooper Tomorrow Technology. Products-Research, Barga (Lucca) Italy, Sept. 10-12 1986.
66. Huibin, Xu -Experimentelle und theoretische Untersuchungen des Last-Verformung- Verhaltens von CuZnAl-und CuAlNi-Einkristallen, Carl Hanser Verlag, München, 1993; Z. Metallkde 84, 1993.
67. Lovey, F.; s.a - Diffraction Effects in B-Cu-Zn-Al. Observation and Interpretation of extra maxima. Z. Metallkde. Bd 71 (1980) H1
68. Lovey, F.C.; Chandrasekaran, M. - Diffraction effects in CuZn and CuZnAl surface martensite transformation and microstructure. Acta Metall. Vol 31, No11, 1983
69. Mathur, B.K. s.a. - X - Ray Determination of Stacking Fault Energies in Cu-Ni, Cu-Zn and Cu-Al Alloys. Indian J. Pure Appl. Phys., 19 (3), 1981

70. Pons, J.; s.c. - Electron Microscopy Study of Dislocations Associated with Thermal Cycling in a Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy. *Acta Metall. Mater.* Vol 38, No12, 1990
71. Rios-Jara, D.; Guenin, G. - On the characterization and origin of the dislocations associated with the two way memory effect in CuZnAl thermoelastic alloys. Quantitative analysis of the dislocations. *Acta Metallurgica* Vol. 35, No.1, 1987.
72. Sade, M si colaboratorii - Calorimetry of CuZnAl single crystals during pseudoelastic transformation, *Journal of materials science letters* 8, 1989.
73. Segers D.; s.a. - Positron annihilation study of defects in the cyclically transformed martensite phase in a Cu-Zn-Al, alloy. *Appl. Phys.*, A36, 1985.
74. Topp K.; - A technique for observing the martensitic transformation in Cu-Al-Ni memory alloys. *Metall Mater Technol.*, 12(8), Aug. 1980.
75. Torra V.; Tachoire H - Apport de L'analyse thermique a; l'etude des alliages a memoire de forme. *Traitement thermique*, No.234, 1990.
76. Van Humbeek J.; s.a. - The internal friction behaviour of martensitic Cu-Zn-Al alloys. *Journal de Physique, Colloque C9, Tome 44, Dec. 1983.*
77. Coreman, L.; s.c. - Thermoelectric Power Measurements on Stabilized Cu-Zn-Al Martensite. *Acta Metall. Mater.* Vol 38, No12, 1990
78. Abu Arab, M; Ahlers, M - The Stabilization of Martensite in Cu-Zn-Al Alloys *Acta Metall.* Vol. 36, No 9, 1988
79. Ahlers, M.; Pelegrina, J.L. - The Martensitic Phases and their Stability in Cu-Zn and Cu-Zn-Al Alloys II. The Transformation Between the Close Packed Martensitic Phases. *Acta Metall. Mater.* Vol 40, No 12, 1992
80. Airoidi, G.; s.a. - Microstructural changes in step-wise thermally stimulated Martensitic Transformations. *Journ. de Phisique IV, Coll. C4, Vol 1, Nov. 1991.*
81. Airoidi, G.; s.a. - R - phase and instabilities in the NiTi system, *MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats.*, Vol 9, 1989 Materials Research Society.
82. Bidaux, J-E; Ahlers, M - Cristallography of stress-induced martensite transformations in CuZnAl alloys. *Stress-induced transformations in CuZnAl* Karl Hanser Kerleg. München. 1992.
83. Chandrasekaron, M. si colaboratorii - The relation between dislocation disorder, premartensitic instabilities and the martensitic formation in  $\beta$ -CuZn alloys. *Electron microscopy and analysis of diffraction effects.* *Z. Metallkde.* Bd. 67, 1976.
84. Chattopadhyay, K.; Aaronson, H.I. - Interfacial structure and cristalographic studies of transformations in  $\beta'$  AND  $\beta$  CuZn alloys isothermal formation of  $\alpha_1$  plates from  $\beta'$ . *Acta Metallurgica.* Vol. 34, No. 4, 1986.
85. Crăciunescu, C.M. - Comportarea microstructurală în cursul recuperării formei la aliajele cu memorie cu bază de cupru. *Analele Universității din Oradea.* vol. I, 1995
86. Crăciunescu, C.M. - Particularitățile microstructurale ale martensitei din aliajele cu memorie a formei. *Analele Universității din Oradea.* vol. I, 1995
87. Crăciunescu, C.M. -Studii si cercetări asupra stabilității termodinamice a martensitei din aliajele cu memorie a formei. *Analele Universității "Eftimie Murgu" Resita.* 1995
88. Crăciunescu, C.M.; Budău, V - Achievements in Shape Memory Alloys Investigation. *First International Congress in Mat. Sci. and Engineering.* Iasi, 1994
89. Craciunescu, C.M. - Cercetari asupra transformarilor care apar la un aliaj cu memorie a formei. *Comunicare la Zilele Academice Timisene.* 1992.
90. Crăciunescu, C.M.; - Comportarea specifică a aliajelor cu memorie a formei. *Ses. Comunic Stiintifice Universitatea Aurel Vlaicu, Arad* 1994

91. Crosky, A. si colaboratorii - Relief effects associated with the precipitation of  $\alpha$  rods from  $\beta$ CuZn alloys. *Acta Metallurgica* Vol. 31, No. 4, 1983.
92. De Vos, J si colaboratorii - Theoretical analysis and physical transformation model for a self accomodating group of 9R martensitic variants. *Z. Metallkde*, Bd.69, 1978.
93. Delaey L.; s.a. - Changes in stacking sequence of martensite plates interacting with particles. *Scripta Met.*, 24, Pergamon Press, 1990.
94. Dutkiewicz , J ; Morgoel , J - The effect of DO3 ordering on the parent --- martensitic transformation in the CuZnAl shape-memory alloy, *Journal of materials science* 21, 1986.
94. Euken, S.; s.a. - Microstructure and Properties of NiTi Shape Memory Alloys Produced by Meltspinning, Sixth World Conf. on Titanium, Cannes 1988.
95. Guenin G. - Martensitic transformation: phenomenology and the origin of the two-way memory effect, *Phase Transitions*, 14. Gordon and Breach Science Publishers, 1989.
96. Hornbogen, E. - Reversibility and Hysterezis of Martensitic Transformation, *Phys. Stat. Sol (b)* 172, 161 (1992).
97. Lovey, F.C. si colaboratorii - Hysteresis loops in stress induced  $\beta$ -18R martensitic transformation in CuZnAl. *Acta Metallurgica Mater.* Vol. 40, No. 12, 1992.
98. Lovey, F.C. - The fault density in 9R type martensities: a comparison between experimental and calculated results. *Acta Metallurgica*, Vol. 35, No. 5, 1987.
99. Lovey, F.C. si colaboratorii - Interaction of single variant martensitic transformation with small  $\gamma$  Type precipitates in CuZnAl. *Acta Metallurgica Mater.* Vol. 42, No. 2, 1994.
100. Miazaki, S.; Otsuka, K - The shape memory mechanism associated. with the Martensitic Transformation in Ti-Ni alloys - II-Variant Coalescence and Shape Recovery. *Acta metall.* vol 37, No.7, 1989.
101. Miazaki, S.; Wayman, C.M - The R - phase transition and associated. shape memory mechanism in Ti-Ni single cristals. *Acta metall.* vol 37, No.7, 1989.
102. Miazaki, S.;Otsuka, K - The shape memory mechanism associated with the Martensitic Transformation in Ti-Ni alloys - I Self Accomodation. *Acta metall.* vol 37, No.7, 1989.
103. Miyazaki S.; s.a. Morfological changes associated with the R-phase and martensitic transformation in Ti-Ni single crystals. *ISIJ International*, vol.29, No.5, 1989.
104. Otsuka K. - Origin of memory effect in Cu-Al-Ni alloy, *Jap. Jour Applied Phys.*, 10(5), .May 1971.
105. Pons, J. ; Cesari, E. - Martensitic transformation cycling in a  $\beta$  CuZnAl alloy containing  $\gamma$  precipitates. *Acta Metallurgica Mater.* Vol. 41, No. 9, 1993.
106. Saburi T.; Wayman C.M - Crystallographic similarities in shape memory martensites. *Acta Metall.* 27(6), June 1979.
107. Saule, F; s.a - The Martensitic Phases and their Stability in Cu-Zn and Cu-Zn-Al Alloys IV. The Influence of Lattice Parameter Changes and Evaluation of Phase Stabilities. *Acta Metall. Mater.* Vol 40, No12, 1992.
108. Scarsbrook, G.; Stobbs, W.M. - The martensitic transformation behaviour and stabilisation of rapidly quenched CuZnAl ribbons. *Acta Metallurgica*, Vol. 35, No. 1, 1987
109. Schroeder T.A.; Wayman C.M - Martensite to martensite transformations in Cu-Zn alloys. *Acta Met.*,26(11), 1978.
110. Escher, K.; - Aspects of two-way shape memory in NiTi-Hornbogen, E. Silicone composite materials, *Journ. de Phisique IV*, Coll. C 4, Vol I, Nov 1991.
111. Schroeder, T.A.; Wayman, C.M. - The formation of Martensite and the Mechanism of the Shape Memory Effect in Single Crystals of Cu-Zn-Al Alloys. *Acta Metall.* 25 (12), 1977.

112. Skrotzki, B.; s.a. - The course of the volume fraction of martensite v.s. temperature function  $M_v(T)$ . Journ. de Physique IV, Coll. C 4, Vol I, Nov 1991.
113. Stobbs W.M.; Cook J.M - The development of copper-based marmem alloys. Final Report INCRA, INCRA Project 340, Oct. 1983.
114. Tolley, A. și colaboratorii - 18R to 2H transformation in CuZnAl alloys. Acta Metallurgica, Vol. 37, No. 4, 1989.
115. Trusculescu, M.; Budău, V.; Crăciunescu, C.M. - Corelatare între evoluția structurală și efectul de memorie a formei dintr-un aliaj cu bază de cupru, Lucrările Simpozionului Studiul Materialelor și Tratamente Termice din cadrul Zilelor Academice Timisene, Timisoara. 1995
116. Van Humbeeck J.; s.a.; - Hysteretic transformation behaviour of shape memory alloys. Rev. Phys. Appl., 23, 1988.
117. Warlimont H.; s.a. - Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects asociated with martensitic transformations. Thermodynamics and Kinetics. Journal of Mat. Sci., 9, 1974.
118. Wayman C.M.; Shimizu K - The shape memory (MARMEN) effect in alloys. Met. Science Jour, 6, Sept. 1972.
119. Xiaowang, Z.; Hsu, T.Y. - Thermodynamics of the  $\alpha$  and  $\beta$  Phases Equilibria and Ordering in Cu-Zn System. Acta Metall. Vol 37, No11, 1989
120. Adachi, K. ; s.a - Type II Twins in self - accomodated mertensite plate variants in a CuZnAl Shape Memory Alloy. Acta Metall. Vol 34, No 12, 1986
121. Cingolami E. s.a - The two way shape memory effect in Cu-Zn-Al single crystals: Role of dislocations and stabilisation. Acta Metall Mater. Vol 43, No. 6, 1995
122. Contardo L.; Guenin G. - Training and two way memory effect in Cu-Zn-Al alloy. Acta metall., 38, Pergamon Press, 1990.
123. Crăciunescu , C.M., Budău, V. - Particularități ale tratamentelor termice de inducere și păstrare a efectelor de memorie în aliajele cu bază de cupru, Revista de Tratamente Termice, vol 8-9, 1994
124. Craciunescu, C.M. - Cercetari in vederea evidentierii efectelor de memorie a formei la un aliaj Cu-Zn-Al. Lucr. Simp. Noutati in domeniul tehnologiilor și utilajelor pentru prelucrare la cald a metalelor, Brasov 1993.
125. Craciunescu, C.M. - Contributii la inducerea efectului dublu de memorie a formei intr-un aliaj cu baza de Cu. Comunicare la Zilele Academice Timisene, 1992.
126. Craciunescu, C.M. - Research on the possibilities for inducing the two-way shape memory effect in a copper based alloy. Bul. St. și Tehn. al Universitatii Tehnice Timisoara, 1993.
127. Trusculescu, M.; s.a. - Efecte de memorie a formei in aliajele cu baza de cupru Conf. de Tratamente Termice și Termomecanice. Cluj -Napoca 1992.
128. Escher, K.; - Aspects of two-way shape memory in NiTi-Hornbogen, E. Silicone composite materials. Journ. de Physique IV, Coll. C 4, Vol I, Nov 1991.
129. Crăciunescu , C.M - Experimental Research for Establishing aging effects on a Coppr based shape memory alloy, Bul St. și Tehn. al Universității Politehnice din Timisoara, 1994
130. Donner, P.; Koerbes, P - Reversibilität und Langzeit stabilität in Cu-Al-Ni Formgedachtnishalbzügen. Metall 46, Heft 7, Juli 1992.
131. Hornbogen, E - The effect of aging at ambient temperature on martensitic transformation of a  $\beta$ -CuZn shape memory alloy. Z. Metallkde Bd.78, 1987.
132. Hornbogen, E - Fatigue of Copper-Base Shape Memory Alloys. Engineering Aspect of Shape Memory Alloys. Michigan State University, Kellogg Center, 1988
133. Hornbogen, E - Fatigue of Copper - Base Shape Memory Alloys. Conf of Engineering Aspect of Shape Memory Alloys. Michigan State University, 1988.

134. Ilczuk J.; s.a. - The influence of martensite stabilisation on changes density in Cu-Zn-Al alloy, Journal de Physique, Coloque C8 Tome 48, Dec. 1987.
135. Manfred, A - The stability of martensite in CuZn alloys, Z. Metallkde Bd.70, 1979.
136. Pelegrina, J.L.; Ahlers, M - The Martensitic Phases and their Stability in Cu-Zn and Cu-Zn-Al Alloys I. The Transformation Between the High Temperature beta Phase and the 18R Martensite, Acta Metall. Mater. Vol 40, No 12, 1992
137. Pelegrina, J.L.; Ahlers, M. - The Stability of the Martensitic Phases in Cu-Zn-Al at an Electron Concentration of 1.534 Acta Metall. Mater. Vol 38, No 2, 1990
138. Rodriguez P.; Guenin G - Thermal Aging Behaviour and origin of. a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy, Mat. Sci. and Eng., A129, 1990.
139. Sade, M si colaboratorii - Thermo-mechanical and pseudoelastic fatigue of a polycrystalline CuZn24Al3 alloy, Z. Metallkde Bd.79, 1988.
140. Sade, M.; Hornbogen, E - Fatigue of single and Policristalline beta - Cu-Zn-Al Base Shape Memory Alloys, Z. Metallkde, Bd. 79, 1988, H12
141. Saule , F ; Ahlers, M - Stability, Stabilization and lattice parameters in CuZnAl martensites, Acta Metall. vol. 43, No 6, 1995.
142. Thumann, M; Hornbogen, E - Thermal and mechanical fatigue in Cu base shape memory alloys, Z. Metallkde Bd.79, 1988.
143. Van Humbeeck J.; s.a. - The influence of ageing in the martensite phase on the internal friction in Cu-Zn-Al alloys, Journal de Phisique, Colloque C10, Tome 46, Dec. 1985.
144. Van Humbeeck J.; s.a. - The influence of post quench ageing in the beta-phase on the transformation characteristics and the physical and mechanical properties of martensite in a Cu-Al-Ni shape memory alloy, ISIJ International, vol.29, No.5, 1989.
145. Van Humbeeck J.; s.a.; - On the stability of Shape Memory Alloys, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann, 1990.
146. Zher, M si colaboratorii - Isothermal transformation and decomposition of B1 phase in a CuZnAl alloy, Journal of materials science 25, 1990.
147. Elgueta J.; Guenin G - On the stability of a strained solid and localized soft made theory, J. Phys. Condens. Matler 2, 1990.
148. Guilemany J.M, Gil F.G. - The relationship between the stress to induce martensitic transformation and chemiel composition in Cu-Zn-Al shape memory single crystals, Journ. of Mat. Science Letters 9 /1990
149. Park, N-J; Bunge H-J - Determination of the orientation distribution function of a CuZnAl shape memory alloy, Z. Metallkde, Bd. 81,1990.
150. Rodriguez, P. L. s.c. - Elastic Constanta of the Monoclinic 18R Martensite of a Cu-Zn-Al Alloy Acta Metall. Mater. Vol 41, No11, 1993
151. Wei-Juang, Z. si colaboratorii - Group theory and crystallography of the martensitic transformation in a Cu26.71Zn4.15Al shape memory alloy, Acta Metallurgica Vol. 33, No. 11, 1985.
152. Hornbogen E. - Sensor, Stellglied und Antrieb, Maschinenmarkt, Wurzberg 93, 1987, 9.
153. Jost, N.; s.a. - Model eines Roboter aus Formgedachtnismetall Forschung im Ingenieurwesen - Bd. 58 (1992), No 3.
154. Oshida, Y.; Mizakaky, S - Corossion and Biocompatibility of Shape. Memory Alloys, Corrosion Engineering 40.
154. Todoraki T.; s.a. - Termally actuated devices, U.S. Pat. 44,531,988, 30Jul., 1985.
155. Trusculescu, M.; s.a. - Optiuni pentru aliaje cu memorie a formei, Comunicare la Zilele Academice Timisene, 1991.
156. Warlimont H. - Metallische Spezialwerkstoffe, Umschau 84, Heft 3.

157. Wayman C.M. - Some applications of shape memory alloys. *J. Met.*, 32(6), 129-137, June, 1980.
158. Weinant E.Barreau G.: - Nouvelles applications industrielles. d'alliages a memoire de forme (Cu-Zn-Al). *Traitement thermique* No.234, 1990
159. \* \* \* - Alliages a memoire. *Pour la science*. No. 139, Mai, 1989.
160. \* \* \* - Gedachnis-Effekt und technisch anwendbare Legierungen, Prospect firma G. RAU, Pforzheim.
161. \* \* \* - Werkstoffe simulieren organische Functionen, *VDI-Nachrichten*, 1.6.1990.
162. Tautzenberger P.; Stockel D - Konstruieren mit Elementen aus Memory-Legierungen. *Der Konstrukteur*, nr.1/2, Jan./Febr. 1984.
163. Thier, M.; s.a. - Ni-Ti wires for orthodontic application. *Journ. de Phisique IV, Coll. C.4, Vol 1*, Nov 1991.
164. Thier, M.; Treppmann, D - Transformation characteristics and related deformation behavior in orthodontic NiTi wire. *Journ. of Mat.Sci. Materials in Medicine* 3 (1992).
165. Gadea S.; Petrescu M - *Metalurgie fizica si studiul metalelor*. Ed. Didactica si Pedagogica, Bucuresti 1983, vol. III.
166. Delacy L.; s.a. - Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations. Structural and microstructural hanges associated with the transformations. *Journal of Mat. Sci.* 9, 1974.
167. Rachinger, W.A. - *Brit. J. Appl. Phys.* 9, 1958
168. Burkhart, M.W.; Read, T.A. - *Trans. Met. Soc. AIME* 197, 1968
169. Chang, L.C.; Read, T.A. - *Trans. Met. Soc. AIME* 191, 1951
170. Hornbogen, E. - On the term "Pseudoelasticity". *Z. Metallkd.* 86 (1995), 5
171. Crăciunescu, C.M. - Căi de dezvoltare si metode de determinare a eficienței economice în domeniul materialeelor avansate. *Lucr. Al II lea Simpozion International de Management*, Timisoara, 1994
172. Crăciunescu, C.M. - Elemente de inginerie a valorii utilizate în analiza aliajelor cu memorie a formei, *Lucr. Al II lea Simpozion International de Management*, Timisoara, 1994
173. Craciunescu, C.M. - Oportunitatea utilizarii în practica a aliajelor cu memorie a formei. *Lucr. Simp. Tranzitia la economia de piata în Romania*, Universitatea Timisoara, 1992.
174. Craciunescu, C.M. - Selectia materialeelor avansate în inginerie. *Cazul aliajelor cu memorie a formei*. *Lucr. Simp. Tranzitia la economia de piata în Romania*, Universitatea Timisoara, 1992.
175. Bujoreanu, L.; s.c. - Comportamentul elastic al unui aliaj Cu-Al-Ni cu memorie a formei. *Metalurgia*, Nr. 9, 1994.
176. Pelegrina, M. s.a. - On the structural implication of some weak Reflections in [100] Zone Electron Diffraction Patterns from beta Cu-Zn-Al Martensite. *Acta Metall.* Vol 36, No 4, 1988
177. Ortin, J.; Planes, A. - Thermodynamic Analysis of Thermal Measurements in Thermoelastic Martensitic Transformations. *Acta Metall.* Vol 36, No8, 1988.
178. Zhou, X.W.; Hsu, T.Y. - Thermodynamics of the martensitic transformation in CuZnAl alloys. *Acta Metallurgica* Vol. 39, No. 6, 1991.
179. Rapacioli, R.; Ahlers, M - The influence of short-range disorder on the martensitic transformation in CuZn and CuZnAl alloys. *Acta Metalurgica*, Vol.27, Pergamon Press Ltd, 1979.
180. Isothermal transformation and decomposition of beta phase in a CuZnAl alloy. *Journ. of Mat.Sci.* 25 (1990)
181. Saburi, T.; s.c. - Stress induced martensitic transformation in a Cu-Zn-Al and Cu-Zn-Ga alloys. *Journ de Phisique*, Col4, C4 - 1982



182. Janssen, J. s.c. - Stabilisation of martensite in copper - zinc - aluminium alloys. Journ de Physique. Col4, C4 - 1982
183. Van Humbeeck, J.; Delaey, L. - The evolution of the damping characteristic of Cu-Zn-Al martensitic alloys with time and temperature - The peaking. Journ de Physique. Col4, C4 - 1982
184. Janssen, J.; s.c. - The fatigue properties of some Cu-Zn-Al shape memory alloys. Journ de Physique, Col4, C4 - 1982
185. Otsuka, K.; Wayman, C.M. - Superelasticity effects and stress - induced martensitic transformation in a Cu-Al-Ni Alloys, Acta Metall, Vol. 24, 1976.
186. Sugimoto, K.; s.c. - Grain refinement and the related phenomena in quaternary Cu-Al-Ni-Ti Shape Memory Alloys. Journ de Physique, Col4, C4 - 1982
187. Higuchi, A.; s.c. - Shape Memory effect in a Cu-Al-Be ternary Alloys. Journ de Physique, Col4, C4 - 1982
188. Matsushita, K.; s.c. - Effect of manganese and ageing on martensitic transformation of Cu-Al-Mn alloys, Journ. of Mat. Sci. 20, 1985
189. Chira, I. - Tehnologia turnării și elaborării aliajelor neferoase. Litografia Institutului Politehnic București, 1989
190. Ienciu M.; Moldovan P.; s.a - Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase. Ed. Didactica și Pedagogica, București, 1992.
191. Ienciu M.; Moldovan P.; s.a - Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase speciale. Ed. Didactica și Pedagogica, București, 1985.
192. Sontea, S.; s.c - Metale și aliaje neferoase de turnătorie. Ed. Scrisul Românesc. 1981
193. Gorelik, S.S.; s.c. - Rentgenograficeskii i electronoopticeskii analiz. Ed. Metallurgia, Moskva, 1970.

## ANEXA I

## LISTA SIMBOLURILOR UTILIZATE IN CADRUL TEZEI

<b>AMF</b> - Aliaj cu memorie a formei	$V_M$ - volumul molar
<b>ESMF</b> - Efect simplu de memorie a formei	$\gamma_0 ; \epsilon_0$ - deformatiile asociate transformării
<b>EDMF</b> - Efect dublu de memorie a formei	$\Delta G_{M_s}^{O-M}$ - diferența dintre energiile libere ale fazei mamă și martensitei la temperatura $M_s$
<b>E</b> - Educare	$\Delta S^{O-M}$ - entropia transformării
<b>CPE</b> - Comportare pseudoelastică	$\Delta G_0^{O-M}$ - diferența dintre energiile libere ale fazei mamă și martensitei datorată factorilor termici
<b>O</b> - Faza mamă	$\xi$ - energia disipată în timpul transformării
<b>M</b> - Martensita	<b>C.V.C.</b> - rețea cubică cu volum centrat
<b>B</b> - Faza mamă la aliajele care prezintă la temperatura înaltă un aranjament ordonat, de tipul compusilor intermetalici cu concentrația electronică situată în jurul valorii de 1,5 electroni de valență per atom; întâlnită și la aliajele cu bază de cupru.	<b>18R ; 9R ; 3R ; 2H</b> - tipuri de secvențe de împachetare care pot să apară la aliajele cu memorie a formei
$M_s$ - temperatura la care începe formarea martensitei	$\Delta G_a^{O-M}$ - energia liberă activă
$M_f$ - temperatura la care se încheie formarea martensitei	$\Delta G_{rez}^{O-M}$ - energia liberă rezistentă
$A_s$ - temperatura la care începe formarea fazei mamă	$\epsilon_e$ - deformatie elastică
$A_f$ - temperatura la care se încheie formarea fazei mamă	$\epsilon_{pe}$ - deformatie plastică
$\Delta G^{O-M}$ - diferența dintre energiile libere ale fazei mamă și martensitei	$\epsilon_{tt}$ - deformatie produsă de dilatarea termică
$\Delta G_\sigma^{O-M}$ - diferența dintre energiile libere ale fazei mamă și martensitei în cazul prezentei unei tensiuni mecanice externe	$\epsilon_1$ - deformatie înlăturată prin efectul simplu de memorie
$\sigma_a$ - tensiunea mecanică externă	$\epsilon_2$ - deformatie înlăturată prin efectul dublu de memorie
$\varphi$ - unghiul dintre axa tensiunii și normala la suprafață	<b>B<sub>2</sub> ; DO<sub>3</sub></b> - tipuri de suprarețele care apar în compusii electronici B ordonați
	$\theta$ - temperatura
	20 - dublul unghiului de difracție

## ANEXA II

**Tab. 1** Date privind aliajele cu memorie a formei Cu-Zn-Al monocristaline  
extrase din literatura de specialitate

Cu - Zn - Al monocristal									
Nr crt	Cu [%]	Zn [%]	Al [%]	Ms [°C]	Mf [°C]	As [°C]	Af [°C]	Observatii	Referinte bibliografice
1	68,80	14,2	17	-28	-	-	-		39
2	69,40	14,6	16	87	-	-	-		113
3	69,86	14,01	16,13	60	-	-	-		73
4	65,28	25,51	9,21	-64	-	-	-		73
5	68,10	15,8	16,1	-13	-	-	-		40
6	68,60	14,8	16,6	-9	-	-	-		68
7	66,50	18,9	14,6	-90	-	-	-		68
8	65,30	21,4	13,3	-140	-	-	-		68
9	62,40	27,1	10,5	-250	-	-	-		68
10	69,30	14,6	16,1	67	-	-	-		120
11	69,72	12,56	17,72	62	-	-	-		176
12	69,31	13,57	17,12	37	-	-	-		176
13	67,54	16,92	15,54	-55	-	-	-		78
14	66,74	18,51	14,75	-96	-	-	-		78
15	68,00	16,1	15,9	-37	-61	-52	-32		177
16	69,70	7,2	23,1	-38	-	-	-		177
17	69,70	7,18	23,12	-22	-28	-12	-4		137
18	68,40	15,5	16,1	-5	-20	-15	0		70
19	69,60	12,8	17,6	50	-	72	-		70
20	68,20	14,7	17,1	-48	-	-	-		114
21	68,20	15,7	16,1	-23	-	-	-		98
22	68,50	14,4	17,1	-30	-	-	-		98
23	66,00	20	14	-93	-	-	-		179
24	60,90	39,1	0	-127	-	-	-		179
25	68,70	16,7	14,6	-15	-	-	-		97
26	72,42	24,26	3,32	10	-	-	-		139
27	68,43	15,14	16,43	-5	-	-	-		140
28	68,23	15,54	16,23	-15	-	-	-		140
29	61,16	38,84	0	-70	-	-	-		140
30	67,90	24,08	8,02	120	-	-	-		140
31	69,45	21,73	8,82	8	-	-	-		140
32	66,55	18,9	14,55	-90	-	-	-		67
33	68,58	14,83	16,59	-9	-	-	-		67
34	62,02	37,98	0	0	-	-	-		59
35	70,25	6,1	23,65	11	-	-	-		82
36	70,08	6,41	23,51	2	-	-	-		82
37	70,27	6,45	23,28	13	-	-	-		82
38	69,16	17,4	13	15	52	78	131		37
39	64,00	31,6	4,4	-19	-37	-23	-17		181
40	64,50	29,3	6,2	-25	-43	-29	-22		181
41	65,30	26,6	8,1	-20	-40	-30	-18		181
42	66,50	21,6	11,9	-50	-68	-60	-47		181
43	67,90	16,1	16	-31	-45	-35	-27		181
44	69,40	12,6	17,7	60	-	-	-		182
45	64,10	35,9	0	-55	-20	-50	-15		31
46	66,60	33,4	0	15	-5	15	55		31
47	64,20	35,8	0	-50	-75	-45	-10		31

## ANEXA II

**Tab. 2** Date privind aliajele cu memorie a formei Cu-Zn-Al policristaline  
extrase din literatura de specialitate

Cu - Zn -Al policristal									
Nr crt	Cu [%]	Zn [%]	Al [%]	Ms [°C]	Mf [°C]	As [°C]	Af [°C]	Observatii	Referinte bibliografice
1	53,92	19,9	6,18	79	-	82	-	+0,94% Ti	25
2	66,45	32,55	1	50	-	110	-		38
3	69,90	26,1	4	24	10	23	30		122
4	60,49	39,51	0	-70	-	-	-		133
5	69,76	26,32	3,92	8	-	-	-		133
6	70,74	25,72	3,54	120	-	-	-		133
7	72,42	24,26	3,32	10	-	-	-		133
8	70,41	25,62	3,97	70	70	-	-	+0,0018B	34
9	69,12	26,71	4,17	86	48	82	126	+0,89% Mn	28
10	70,35	25,84	3,81	79	34	51	102		178
11	70,66	25,55	3,79	29	5	15	37	+0,005% Zr	178
12	70,57	25,6	3,83	102	52	64	121	+0,005% Zr	178
13	70,05	26,16	3,79	76	44	49	88	+0,005% Zr	178
14	69,00	27,27	3,73	36	-5	5	54	+0,005% Zr	178
15	72,54	23,65	3,81	38	10	28	54	+0,005% B	178
16	70,35	25,84	3,81	76	-	28	90	+0,005% B	178
17	70,05	26,16	3,79	67	37	57	87	-0,005% Zr	178
18	69,07	27,27	3,73	-6	-32	-35	-	+0,005% Zr	178
19	72,54	23,65	3,81	31	-20	-	-	+0,005% B	178
20	70,19	26	3,81	6	-	-	-		142
21	69,76	26,32	3,92	8	-	-	-		142
22	66,92	24,26	8,82	8	-	-	-		142
23	60,45	39,51	0	-7	-	-	-		142
24	61,16	38,84	0	-7	-	-	-		142
25	70,75	25,71	3,54	120	-	-	-		142
26	67,90	24,08	8,02	120	-	-	-		142
27	67,84	28,53	3,64	-85,5	-	-	-		43
28	70,56	25,08	4,36	25	-	-	-		43
29	77,74	13,8	8,46	45	-	-	-		43
30	66,73	22,24	11,03	-28	-	-	-		44
31	66,18	24,88	8,94	-17	-	-	-		44
32	65,12	26,66	8,22	-61	-	-	-		44
33	67,58	19,28	13,14	-8	-	-	-		44
34	80,20	14,2	5,6	115	99	119	128		149
35	70,00	26	4	40	-	-	-		180
36	73,70	20,24	6,06	65	40	63	70		183
37	73,70	20,3	6	66	37	58	80		183
38	76,60	15,4	8	135	92	124	151		183
39	73,50	20,5	6	62	-	58	-		182
40	73,70	20,3	6	60	-	55	-		182
41	73,80	20,2	6	90	-	85	-		182
42	68,40	27,5	4,1	-39	-	-	-		184
43	73,70	20,4	5,9	37	-	-	-		184
44	70,10	25,6	4,3	30,4	-	-	-		184
45	70,00	26	4	8	-	-	-		184
46	76,90	14,8	8,3	8	-	-	-		184
47	72,50	21,5	6	45	-	-	-		184

## ANEXA II

**Tab. 3** Date privind aliajele cu memorie a formei Cu-Al-Ni policristaline extrase din literatura de specialitate

Cu-Al-Ni policristal									
Nr crt	Cu [%]	Al [%]	Ni [%]	Ms [°C]	Mf [°C]	As [°C]	Af [°C]	Observatii	Referinte bibliografice
1	83,00	13	4	175	151	171	188		138
2	83,10	12,9	4	175	156	175	185		138
3	85,97	14,03	0	55	-	-	-		188
4	85,83	14,17	0	12	-	-	-		188
5	85,64	14,36	0	17	-	-	-		188
6	81,10	14,5	4,4	-140	-150	-109	-90		185
7	81,70	14,1	4,2	-28,5	-39	-4	10		185
8	81,70	14,1	4,2	2,5	-11,5	20	38,5		185
9	81,70	14,1	4,2	-23	-42	2	14		185
10	81,70	14,1	4,2	-18	-30	2	21		185
11	82,71	13,93	3,36	23	-	-	-		186
12	83,90	13,66	3,44	51	-	-	-		187

## RESEARCH ON COPPER BASED SHAPE MEMORY ALLOYS

1. The importance and the motivation for subject selection
2. Examination of the present status and defining research targets
  - 2.1 Evolution and trends in fundamental and applicative research.  
Comparative studies and alignment of terminology.
  - 2.2 Phenomenological synthesis of shape memory alloys behaviour.
    - 2.2.1 The martensitic transformation in shape memory alloys
      - 2.2.1.1 Energetic particularities of martensitic transformation in shape memory alloys
      - 2.2.1.2 Characterization of phases in shape memory alloys
    - 2.2.2 The one way shape memory effect
    - 2.2.3 The two way shape memory effect
    - 2.2.4 The pseudoelastic behaviour
    - 2.2.5 The damping capacity
    - 2.2.6 Degradation of the memory effects
  - 2.3 Comparative analyse of shape memory alloys representative families
    - 2.3.1 Shape memory alloys classification. Representative families
    - 2.3.2 Shape memory alloys properties
    - 2.3.3 Particularities observed on copper based shape memory alloys
      - 2.3.3.1 The Cu-Zn family
      - 2.3.3.2 The Cu-Zn-Al family
      - 2.3.3.3 The Cu-Al family
      - 2.3.3.4 The Cu-Al-Ni family
      - 2.3.3.5 The Cu-Sn family
      - 2.3.3.6. The cristalography of the parent phase in copper based shape memory alloys
      - 2.3.3.7 Cristalographic changes during the martensitic transformation
  - 2.4 Research targets
3. Research for producing copper based shape memory alloys
  - 3.1 Selection of the chemical composition
  - 3.2 Melting and casting
  - 3.3 Primary work

4. Contribution for establishing the technology for inducing the shape memory effects in the produced alloys
  - 4.1 The technology for inducing the reversible martensitic transformation
  - 4.2 The technology for inducing the shape memory effects
    - 4.2.1 The one way memory effect
    - 4.2.2 The two way memory effect. Technology and results
  
5. Contributions for emphasizing and characterizing the microstructure of the martensitic transformation in copper based shape memory alloys
  - 5.1 Research for revealing the martensitic structure
  - 5.2 Research for emphasizing the reversible martensitic transformation in the produced alloys
  - 5.3 The correlation between the microscopic and macroscopic behaviour during heating
  
6. Contributions for establishing the shape memory alloys behaviour in correlation with the external influence matrix
  - 6.1 Research for establishing the transformation parameters in the produced alloys
    - 6.1.1 Hardness modifications during the martensitic transformation
    - 6.1.2 Research for establishing the transformation temperatures using differential thermal analyses.
    - 6.1.3 X ray investigations on structural modifications from shape memory alloys
    - 6.1.4 Electric resistivity measurements for establishing transformation parameters
  
  - 6.2 Research for establishing the influence of some thermic and thermomecanic factors on copper based shape memory alloys behaviour
    - 6.2.1 Modification of diffraction intensity pique during alloys thermocycling process
    - 6.2.2 Modification of electric resistivity curves during thermic and thermomecanic cycling
    - 6.2.3 The influence of aging on copper based shape memory alloys structure and properties
      - 6.2.3.1 Structural modifications appeared before and during memory effects observations
      - 6.2.3.2 The influence of aging in parent phase
      - 6.2.3.3 The influence of aging in martensitic phase
  
  - 6.3 The analyse of the damping capacity of the produced alloys

7. The applicative coordinates of shape memory alloys

7.1 The principles for practical use

7.2 Research for using shape memory alloys in practical applications

7.3 Research for establishing the limits for practical use

7.4 The opportunity for shape memory alloys research

8 Original contributions and final conclusions

9. References

Appendix I The list of symbols used in this paper

Appendix II The data list with chemical composition and characteristics of copper based alloys reported in scientific publications.



## CHAPTER VIII

## ORIGINAL CONTRIBUTIONS AND FINAL CONCLUSIONS

The aim of this thesis was to build the fundament for a coherent scientific research in the area of Shape Memory Alloys, with focus on copper based families of alloys.

The thesis contributions can be emphasized on theoretical and experimental level but also in applicative direction.

**The theoretical contribution** was materialized as a phenomenological synthesis in which the basic aspects concerning shape memory alloys were described. The main and the associated functions were analyzed and a special attention was afforded to the principal problems that may appear on practical application of shape memory alloys.

Simultaneously *a comparative analyze of the main shape memory alloys families* was realized and the compositional field, the particularities and properties were described.

In a following phase, *the equations describing the correlation between the transformation temperature Ms as function of the basic chemical composition* were determined for the Cu-Zn-Al and Cu-Al-Ni alloys. Based on these relations the proportion of components can be established and this allow the production of shape memory alloys with predetermined transformation temperature; also the influence of principal components on the transformation temperature was pointed.

*Establishing the principles for practical use*, the opportunities for using and for research development were others theoretical contributions in the area.

**The contribution in experimental research** of shape memory alloys was materialized trough the production of copper based alloys from the compositional field, induction of the shape memory effects and characterization from micro and macrostructural point of view based on the analyze of the observed phenomenon. The contributions are supported by the following aspects:

- **Production of five Cu-Zn-Al and Cu-Al-Ni alloys** from the following compositional fields (mass %):
  - the Cu-Zn-Al family: Cu = 69,5...71,35 ; Zn = 22,1...26,5 ; Al = 4...5,24
  - the Cu-Al-Ni- family: Cu = 83,04...83,42 ; Al = 13,1...13,25 ; Ni = 3,33...3,86
- **Establishing the primary work technology** for the produced alloys by determination of the parameters for primary heat treatments. Samples for macro and microscopic analyze were produced trough hot or cold work and respectively cutting process. The microscopic structure was analyzed in various phases of the primary work process.
- **Establishing the heat treatment parameters for acquiring the martensitic structure** in the produced alloys was realized trough technological experimentation coordinated with microstructure analyses. The analyze of the quenching aptitude of the Cu-Zn-Al alloy by

microhardness, optical and electronically microscopy, X ray diffraction and thermal analyses allowed the statement of the following conclusions:

- the typical martensitic structure was observed up to 10 mm distance from the quenched margin. For larger distance premartensitic formations (10 to 20 mm from the quenched margin) or annealing structures were detected.
  - modifications of the transformation temperatures on heating  $A_s$  and  $A_f$  were emphasized and also the disappearance of the martensitic transformation for more than 20 mm from the quenched margin. Up to 10 mm from the margin a slight disposition for decrease of the temperatures was detected but for more than 10 mm the tendency was pronounced.
- ***The one way shape memory effect was induced and emphasized*** on quenched samples from the produced alloys with dimensions  $1 \times 10 \times 200$ ;  $1 \times 1 \times 200$ ;  $\Phi 0,6 \times 200$  and  $\Phi 0,8 \times 200$ . After quenching the alloys were deformed at low temperature, and by heating the original shape was recovered.
  - ***The technology for inducing the shape memory effect was established and tested for representative products***
  - For a Cu-Zn-Al alloy ***the two way shape memory effect was induced*** using a device and a technology based on the phenomenological analyze of the stress induced martensitic transformation. The two - way effect was detected through the capacity of the educated alloy to adopt spontaneous on heating and on cooling the correspondent shape, without an external intervention. The magnitude of the observed two-way effect was smaller than the one observed for the one way memory effect (approximately 10 %).
  - ***The martensitic structure was emphasized*** on the basis of the anticipated microstructure modifications and the particularities of the martensite from the produced alloys were analyzed. The microstructure morphologies, the self accommodated variants and the relative positions between them were analyzed based on the microphotographs obtained. Most frequently  $60^\circ$  and sometime  $90^\circ$  angles were measured between the self accommodated variants.
  - ***The reversible thermoelastic transformation from the produced alloys was emphasized using an experimental device*** which allowed the observation of martensite disappearance on heating and reappearance on cooling. The affirmations of Waymann and Shimizu concerning the martensitic transformation particularities from shape memory alloys were so confirmed. The phenomenon was recorded on videotape and allowed some conclusions concerning the transformation kinetic. It was observed that the transformation starts with a small speed but an increase was observed as temperature raised. On cooling the first formations that appeared were the large ones and only later the small ones and so the transformation starts with high speed and ends with low speed. At the same time the modification of the temperature one way or another during the transformation, generate the modification of the proportion between the two phases: the martensite and the parent phase.
  - Based on microscopic and macroscopic research ***a suggestive representation of the correlation between the shape modification and the structure modification was realized*** by plotting the observations on a differential thermal analyze curve.

- ***The martensitic transformation parameters were established*** for the produced alloys emphasizing the particularities of some considered investigation methods, in correlation with the analyzed alloys family, composition and dimensions:
  - the stress induced martensite in several positions with respect to the indentation was observed at microhardness measurements. The modification of microhardness on heating and on cooling was emphasized; the transformation temperatures measured from the experimental curve are different compared to those measured using other methods for the same alloy. According to our research the main cause for the difference reside exactly in the microstructure particularities of martensite and the pseudoelastic behaviour.
  - the thermal analyze results concerning the transformation parameters were the closest with respect to those observed on microstructure examination on heating the investigated alloys
  - the X ray analyze allowed the exact measurement of transformation parameters in connection with the modification of the representative diffraction maxim on heating and on cooling.
  - the same transformation, emphasized using electrical measurements confirmed the previous observations, but in this case the recorded transformation temperatures for the Cu-Zn-Al alloy were higher than the values determined with other methods. The responsibility was afforded to the sample shape (wire with 0,8 mm diameter) compared with the samples used in other measurements where massive samples were used. Such differences for the transformation temperatures as function of sample shape were also reported in other similar papers.
  
- ***The development of research on some thermal and thermomechanical factors*** allowed the observation of the following phenomena:
  - a stabilization tendency of the diffraction maxim while increasing the number of cycles heating - cooling. The largest differences were recorded between the maxim corresponding to the first cycles and for subsequent cycles the difference decreased slowly.
  - a continuous movement of the diffraction maxim conjoined with the intensity modification was emphasized on heating and on cooling for the Cu-Zn-Al and Cu-Al-Ni alloys.
  - a modification of the electrical analyze curves as result of plastic deformation applied in martensitic phase and maintained during heating.
  - the disappearance of the shape memory effect on heating above a limit temperature was emphasized through macroscopic observations and corroborated with thermal analyses who proved the disappearance of the martensitic transformation domain (for the investigated Cu-Zn-Al alloy the "overheating temperature" was 220 °C).
  - ageing reactions were detected as result of maintaining the alloys to a correspondent parent phase temperature. Several reactions were registered such as: increasing of  $HV_{0,05}$  microhardness associated with an increase of transformation temperatures on heating  $A_s$  and  $A_f$  and determined by thermal analyze measurements. The influence of the heating temperature and of the maintaining time on the transformation temperatures on heating was analyzed and an increase of the transformation temperatures proportional with the thermal parameters was detected.

The conclusions concerning the ageing in parent phase was based on the particularities of the reversible martensitic transformation and the experimental results. Based on the analyzes and observations performed, the responsibility for parent phase ageing was afforded to the diffusion phenomena who produced the precipitation reactions. These were responsible for an increase of the hardness in correspondence with a decrease of the deformation capacity in martensitic state and an increase of the transformation temperatures.

In martensitic phase was also emphasized the increase of the transformation temperatures but only for longer maintaining time. The responsibility for this type of ageing was afforded to atomic rearrangements favored by structural defects inherited on quenching but which can be eliminated by isothermal treatment.

- **The damping capacity of the Cu-Zn-Al alloy code 1 was analyzed by internal friction measurements** and damping curves were recorded for the 20...230 °C temperatures. Three distinct areas with different damping capacity were observed:
  - the parent phase domain with a very low damping capacity
  - the martensitic phase domain where the damping capacity was higher than the one recorded in parent phase
  - the transformation domain in which the two phases coexist. A damping maxim was detected in a very narrow interval of temperature. This was considered a result of the presence of transformation interfaces between the phases. The second conclusion of the experiments was that the internal friction, as a measure for the damping capacity is influenced by the amplitude of oscillation; higher values were determined for higher amplitudes.

The results in experimental research proved the complexity of the phenomena that appear in shape memory alloys and the experience and knowledge's accumulated were starting points in constructing the applicative dimension of copper based shape memory alloys.

**The contributions in applicative research** were materialized by projecting and constructing four types and six examples of practical applications with Cu-Zn-Al alloys. The following type of products were realized:

- *coupling elements* (two models)
- *displacement modules* (two models)
- *temperature signal* (one model)
- *thermal regulator* (one model)

The prototypes were functionally tested and the it was analyzed the correlation between the input and output values.

**An installation for testing shape memory** alloys products was projected and realized and was use for temperature signal products.

A series of difficulties were encountered during the work for this thesis mainly due to the newly of the field, to the absence of concrete data and the noncorrelation of phenomena studies. The 8.1 Table emphasize the main problems encountered, the way in which they were solved and the directions for further research considered.

Based on the research development of shape memory alloys in Romania and in the world the following aspects are considered of primary importance for our country:

- *Research on the influence of metallurgical, thermal and thermomechanical factors on shape memory alloys properties*
- *Production and characterization of shape memory alloys from Ni-Ti and ferrous families*
- *Characterization of the pseudoelastic behaviour of shape memory alloys*
- *Production of applications based on the shape memory alloys properties*

Tab. 8.1 *Conclusions concerning the present and future development of the field*

<b>DIFFICULTIES ENCOUNTERED</b>	<b>ADOPTED SOLUTION</b>	<b>RESEARCH AREA OPENED</b>
Unclear terminology	Comparative study and adaptation of terminology	-
Insufficiently correlated phenomenology	A systematic analyze of the phenomena accordingly with the newest orientation observed in world research A discussion on multiple levels of the interconnections between the phenomena and the behaviour	An energetic analyze of the phenomena Statement and verification of theories and hypothesis concerning materials behaviour
The compositional field	Identification of the alloys families and an analyze of the compositional field based on the identified phenomenological aspects	Identification of new alloys families Increase of the known compositional field
Identification of the importance factors for the materials functions	Establishing the interdependence between the chemical composition and the properties of the shape memory alloys	Determination of microalloying influence on structure and properties
The technology for alloys production	Production and characterization of alloys from the selected compositional field	The optimization of the technology trough: - the use of advanced production technology - the study of the influence of some factors on the grain size
The technology for induction of the shape memory effects	Establishing heat treatment parameters for inducing the one way shape memory effect Manufacture of the lab devices and establishing the technology for inducing the two - way shape memory effect	The analyze of the influence of some factors on the shape recovery rate The optimization of the technology for inducing the two - way shape memory effect
Methods for characterization and comparison of shape memory alloys	A critical and comparative analyze of the usual investigation methods Characterization of the alloys using several methods	Improvement of the characterization methods using advanced investigation methods
The behaviour of shape memory alloys in various conditions	Establishing the influence of some thermal and thermomechanical factors influence on the alloys parameters The analyze of the damping capacity of the produced alloys	The identification of some technological methods for increasing the stability of the properties parameters of shape memory alloys.

<b>DIFFICULTIES ENCOUNTERED</b>	<b>ADOPTED SOLUTION</b>	<b>RESEARCH AREA OPENED</b>
The limits for practical use	Design and realization of a lab apparatus for testing the alloys fiability	The extension of the research sphere to the influence of others factors on the behaviour under real conditions
Realization of effective products based on shape memory alloys properties	Production of simple and complex applications based on the shape memory effects and associated phenomena	The increase of the complexity degree of the application based on the shape memory effect
Establishing the result of economic and social impact as result of the development of research in the shape memory alloys field	Evaluation of the opportunity for practical use of shape memory alloys and respectively the research in the area	Establishing of methods and criteria for determining the economic efficiency of the research in the field

This thesis is far from solving the complexity of the aspects concerning the shape memory alloys research. Moreover this should be considered as a starting point in an interdisciplinary investigation of phenomena. There are a lot of aspects concerning shape memory alloys which have not been considered in this thesis mainly due to the limited possibilities or they were considered of secondary importance in the first contact with the field. There are others aspects that have just been investigated and also others that are only now predicted or will be discovered in the future. It is the expectation that for our research the importance of this thesis will increase on the basis of the new research in the field inspired from the presented aspects.