



**HAL**  
open science

# Application of infrared thermography to the characterization of mechanical dissipation of shape memory alloysCu-Zn-Al

Constantin Bubulinca

► **To cite this version:**

Constantin Bubulinca. Application of infrared thermography to the characterization of mechanical dissipation of shape memory alloysCu-Zn-Al. Other. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Romanian. NNT : 2013CLF22397 . tel-00952664

**HAL Id: tel-00952664**

**<https://theses.hal.science/tel-00952664>**

Submitted on 27 Feb 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : D.U : 2397

EDSPIC : 625

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL - CLERMONT II**

**ECOLE DOCTORALE  
SCIENCES POUR L'INGENIEUR DE CLERMONT-FERRAND**

**Thèse**

**Présentée par**

**Constantin BUBULINCA**

**pour obtenir le grade de**

**docteur d'Université**

**Spécialité : Mécanique du Solide**

**Application de la thermographie Infrarouge à la caractérisation de  
la dissipation mécanique d'alliages à mémoire de forme Cu-ZN-Al**

**Soutenue publiquement à Pitești, Roumanie, le 29 novembre 2013  
devant jury composé de**

<b>Mme M. ABRUDEANU</b>	<b>co-directrice de thèse</b>
<b>Mr. X. BALANDRAUD</b>	<b>co-directeur de thèse</b>
<b>Mr. I. CIUCA</b>	<b>rapporteur</b>
<b>Mr. M. GREDIAC</b>	<b>co-directeur de thèse</b>
<b>Mme. M. MARTINY</b>	<b>rapporteur</b>
<b>Mr. D. POPA</b>	<b>président</b>
<b>Mr. STANCIU</b>	<b>invité</b>

*Conformément à la convention de co-tutelle établi entre l'Université de Pitești et l'Université Blaise Pascal, ce mémoire comprend un résumé étendu en français suivi d'un document complet écrit en roumain.*

## **Résumé étendu en français**

La science a émergé avec l'homme et s'est développée au même rythme. En fait, par la science, l'homme a réussi à atteindre l'état actuel des connaissances. Le métal est un élément clé dans cette évolution. Il est donc toujours nécessaire de trouver de nouveaux métaux avec de meilleures propriétés ou des mélanges de métaux (appelés «alliages») dont les caractéristiques sont supérieures à celles d'un seul métal.

Les matériaux de type « alliages à mémoire de forme» (AMF) constituent un groupe spécial de métaux qui sont obtenus en combinant deux ou plusieurs métaux, et qui ont des propriétés remarquables. Une de leurs caractéristiques est le processus de changement de la forme géométrique, en passant de la phase «basse température» (martensite) à la phase «haute température» (austénite). Les AMF sont caractérisés par l'*effet de mémoire de forme* et leur *comportement superélastique*. Les propriétés des AMF sont basées sur la transformation martensitique thermoélastique austénite-martensite. Découverts en 1951 dans un alliage Au-47, 5% Cd, les AMF font partie d'une catégorie de matériaux qui ont subis un développement rapide ces dernières décennies. Ces matériaux ont un large champ d'utilisation, de l'industrie de la médecine à l'aérospatiale.

L'objectif de la thèse est d'étudier le comportement thermomécanique d'AMF de type Cu-Zn-Al, notamment à l'aide de moyen de mesures par thermographie infrarouge (IR). Ce document rassemble une étude bibliographique succincte sur le comportement de ces matériaux, puis une recherche de compositions chimiques d'AMF Cu-Zn-Al (qui ont été réalisés dans le cadre de la thèse) et enfin une étude expérimentale à l'aide de mesures thermiques par thermographie IR. Notamment, la dissipation mécanique associée à la transformation de phase sous contrainte sera déterminée expérimentalement. La quantification de cette dissipation mécanique est importante car cette grandeur traduit le niveau d'irréversibilité de la transformation de phase.

Ce travail de thèse porte sur les AMF à base cuivre (en particulier de type Cu-Zn-Al), avec pour objectif principal de contribuer à étudier leur comportement thermomécanique. Plus précisément, il s'agira de mesurer la dissipation mécanique en couplant des essais mécaniques réalisés à l'aide d'une machine de traction MTS et des mesures de températures par thermographie infrarouge à l'aide d'une camera infrarouge Cedip Jave III. Il s'agira aussi d'analyser l'influence de la composition de l'AMF sur le niveau de dissipation mécanique lors d'essais cycliques à température ambiante.

Il a été élaboré des échantillons d'AMF Cu-Zn-Al avec deux formes distinctes :

- des échantillons de forme cylindrique (fabriqués en premier);
- des échantillons parallélépipédiques (fabriqués dans un deuxième temps), sur lesquels nous avons fait des mesures thermomécaniques.

La composition de ces AMF sera telle que les échantillons seront martensitiques ou austénitiques à température ambiante. (Ils ont été élaborés en Roumanie).

La dissipation mécanique est la quantité de chaleur étant due aux irréversibilités mécaniques qui apparaissent dans les éprouvettes (dislocations, défauts d'empilements). Observer son évolution en fonction de la composition des éprouvettes permettra de trouver la ou les compositions qui pourront être jugées optimales au sens où les AMF qui vont dissiper le moins pourront être considérés comme les meilleurs. Ce travail se fait en collaboration franco-roumaine, et par participation de trois universités: Université de Pitesti, Université Gh. Asachi, Iasi et Université Blaise Pascal. En France, le travail a été réalisé au laboratoire "Institut Pascal" (UBP/IFMA/CNRS).

Le travail de doctorat a commencé par le choix de compositions chimiques d'AMF Cu-Zn-Al, suivie de leur élaboration (fabrication, traitement thermique, usinage...), et à la fin les mesures thermomécaniques.

Ce résumé se divise en deux parties.

La première partie de la thèse présente l'état de l'art dans le domaine des AMF : microstructures et transformation de phase, élaboration et traitement thermique primaire, propriétés mécaniques, influence de la composition chimique sur les propriétés des AMF et étude de l'influence de la température.

Dans la seconde partie, nous présentons successivement : le programme expérimental suivi dans chaque laboratoire ; les matériaux et les techniques expérimentales utilisées ; l'élaboration et la caractérisation préalable des échantillons à l'état laminé, la déformation plastique et la caractérisation en l'état déformée pour les échantillons d'AMF Cu-Zn-Al choisis ; la technique de mesure de la dissipation mécanique à l'aide de mesure de température par thermographie IR ; l'influence de la composition chimique sur la dissipation mécanique. Les conclusions et les perspectives sont enfin présentées.

Des essais ont été effectués sur des AMF cuivre-zinc-aluminium (Cu-Zn-Al), polycristallins, avec un comportement pseudoélastique (transformation austénite-martensite) ou pseudoplastique (réorientation des variantes de martensite). Les essais ont été effectués à température ambiante. Les échantillons étaient austénitiques ou martensitiques à l'état initial. Le chargement mécanique a été appliqué utilisant une machine d'essais uni-axiale. Les mesures de température ont été faites en surface d'échantillon par thermographie infrarouge. D'abord, chaque échantillon a été étiré de façon à transformer partiellement. Ensuite, un petit déplacement cyclique (mais rapide) de l'actionneur de la machine d'essai a été superposé au déplacement moyen atteint dans la première partie. L'analyse des résultats obtenus consiste à traiter les températures mesurées par thermographie IR pendant le chargement. L'objectif de cette étude n'est pas d'analyser les propriétés d'amortissement, mais on peut noter que le chargement mécanique est assez similaire à celui habituellement utilisé pour une analyse dynamique mécanique. Les AMF sont en effet connus pour leurs propres propriétés d'amortissement, qui sont généralement expliquées par un frottement interne dû aux mouvements des interfaces des microstructures. Durant le chargement cyclique, il apparaît toujours un couplage thermoélastique (entre la température et la partie élastique de la déformation). Il faut noter que la simple observation de la température ne fournit pas d'informations claires sur l'évolution de la transformation martensitique à cause du phénomène de diffusion thermique. Ainsi, un traitement spécifique du signal thermique est réalisé pour remonter aux sources de chaleur produites par le matériau. Notamment, la partie liée aux irréversibilités mécaniques ("dissipation mécanique") peut être déduite de ces mesures thermiques durant le chargement cyclique.

## **I Partie – Travail Bibliographique**

### ***Introduction***

Les alliages à mémoire de forme (AMF) possèdent des propriétés particulières parmi lesquelles la superélasticité et l'effet mémoire sont certainement les plus célèbres. La grande réversibilité de la transformation austénite-martensite (A-M) survenant dans ces matériaux est le point-clé de la performance mécanique des AMF. Cependant, l'existence d'une petite

irréversibilité est révélée par l'hystérésis thermique de transformation, c'est à dire la différence entre la température martensite-finish  $M_f$  et la température austénite-start  $A_s$  (ou entre la température austénitique-finish  $A_f$  et la température martensite-start  $M_s$ ). Les bonnes propriétés d'amortissement des AMF dans certaines gammes de températures révèlent également l'existence d'irréversibilités mécaniques lors de la transformation de phase induite par la contrainte. Ces irréversibilités sont généralement expliquées par un frottement interne due aux mouvements des interfaces [1]. L'évaluation expérimentale de l'irréversibilité de la transformation a été proposée dans la littérature avec un accent particulier sur l'influence de la composition chimique: voir par exemple [2] et [3] pour les transformations induites par la température et la contrainte induite, respectivement. En effet, la composition chimique règle les paramètres de maille de l'austénite et de la martensite. Comme le niveau d'incompatibilité entre les phases cristallographiques est une fonction des paramètres de maille [4, 5], on peut s'attendre à ce qu'un lien existe entre la composition chimique et l'irréversibilité de transformation.

Le présent travail se propose d'évaluer le niveau d'irréversibilité de la transformation de phase induite par la contrainte dans des échantillons de Cu-Zn-Al. La thermographie infrarouge (IR) est utilisée pour cela. La thermographie infrarouge est une technique basée sur l'utilisation de caméras infrarouges. Dans le contexte de la thermomécanique, ces caméras sont utilisées pour capter les variations de température à la surface des échantillons soumis à des chargements mécaniques. Divers phénomènes tels que la plasticité ou la transformation de phase induisent des changements de la température locale et l'idée est de détecter et de suivre ces changements au cours des essais mécaniques. Cette technique a récemment diffusé dans la communauté de la mécanique expérimentale. On peut citer des articles récents traitant de la caractérisation des différents types de matériaux [6] tels que les aciers [7], les alliages d'aluminium [8], la céramique [9], les polymères [10], les caoutchoucs [11] ou les AMF [12, 13, 14, 15]. Concernant les AMF, il faut souligner que la transformation A-M induit généralement des changements de température locales importants qui font que la thermographie infrarouge un outil qui est particulièrement adapté pour détecter et analyser ce phénomène.

Tout processus de déformation est généralement associé à une source de chaleur produite ou absorbée par le matériau. Cette source de chaleur peut être divisée en deux parties [6]:



- I. une partie est due au couplage thermomécanique comme la source de couplage thermoélastique ou la source de chaleur latente liée à la transformation de phase. Cette source de chaleur peut être positive ou négative.
- II. l'autre partie est due à des irréversibilités mécaniques. Elle est généralement considérée comme étant la dissipation intrinsèque (ou dissipation mécanique). Elle doit être distinguée de la dissipation thermique dans l'inégalité de Clausius-Duhem.

Cette irréversibilité peut être liée à la viscosité, la plasticité ou l'endommagement par fatigue, par exemple. Cependant, il est intéressant de noter que tout changement dans la microstructure possède une partie d'irréversibilité mécanique. Par exemple, les transformations de phase solide-solide dans les métaux conduisent en général à des incompatibilités de déformations locales qui peuvent créer des dislocations. Tout changement dans la microstructure est alors associé à une dissipation mécanique. Cette source de chaleur est toujours positive.

La présente étude traite de la dissipation mécanique produite par les AMF lors de la transformation induite par la contrainte. L'objectif de ces expériences est d'utiliser la thermographie infrarouge pour mesurer la dissipation mécanique dans les échantillons de Cu-Zn-Al sous chargement mécanique uniaxial cyclique à température ambiante constante. Il faut noter que les premières tentatives pour utiliser cette approche concernent l'identification de la limite de fatigue des aciers [16, 17, 18]. Dans le cas des AMF, aucune approche n'a jamais été utilisée à notre connaissance. L'idée ici est donc d'examiner la dissipation mécanique en testant différents échantillons, chacun d'entre eux étant d'une composition chimique différente.

## **II Partie – Programme expérimental**

Cette thèse présente un travail effectué pendant une période de trois ans dans trois laboratoires différents:

- I. le Département des Sciences et Ingénierie des Matériaux de l' Université de Pitesti, Pitesti, Roumanie ;
- II. Le Département de Sciences et Ingénierie des Matériaux, Université Technique Gh, Asachi, Iasi, Roumanie;

III. L'Institut Pascal, laboratoire conjoint de l'Université Blaise Pascal et de l'Institut Français de Mécanique Avancée (IFMA), Clermont Ferrand, France.

Le programme expérimental est décrit dans le tableau ci-dessous:

NR CRT	ACTIVITE	Les équipements utilisés	EMPLACEMENT	ANALYSES
1	Élaboration d'AMF	Four électrique avec résistance  Moules de coulée continue (cylindrique ou rectangulaire)	Université Technique d'Iasi	Choisir les alliages à étudier  Choix de la composition chimique  Fabrication des AMF : Cu-Zn-Al et Cu-Al-Ni
2	Caractérisation de la microstructure et les propriétés des alliages dans l'état coulé	Microscopie optique  Dilatomètre  MEB  DRX	Université de Pitesti  Université Technique d'Iasi	Analyse des microstructures  Détermination de l'effet mémoire de forme  Détermination des phases constitutives
3	Traitement thermique	Four électrique avec résistance	Université Technique d'Iasi	mettant en évidence l'effet de mémoire
4	Contrôle de la composition chimique	Spectrophotomètre par étincelle	Université Technique d'Iasi	Détermination de la composition chimique
5	Caractérisation de l'AMF après des traitements	Microscopie optique  MEB  DRX	Université de Pitesti  Université Technique d'Iasi	Analyse des microstructures  Détermination des phases constitutives
6	Déformation plastique des alliages à l'état coulé et traitement thermique	Roulage	Université Technique d'Iasi	Réduction de l'épaisseur des éprouvettes d'AMF fabriquées
	Analyse de la chaleur latente	Calorimétrie différentielle à	Université Technique d'Iasi	Détermination des points critiques de la température de transformation (Af, Ms, As, Mf)

7		balayage		
8	Caractérisation des échantillons afin de déterminer l'influence de la déformation plastique sur la composition chimique et microstructure	Microscopie optique Dilatomètre MEB DRX	Universite de Pitesti Université Technique d'Iasi Univ. Blaise Pascal	Mesures des microstructures pour la comparaison entre états après coulée et laminage  Spectre d'énergie chimique émise par l'alliage
9	Essais de traction et mesure du champ de variation de température à la surface des éprouvettes	Machine de traction et camérainfrarouge	Univ. Blaise Pascal	Essais mécaniques pour déterminer la phase dans l'état initial  Essais mécaniques cyclique pour déterminer le champ de variation de température
10	Traitement et interprétation des données expérimentales	Logiciel Matlab	Univ. Blaise Pascal	Traitement des champs de variation de température Détermination de la dissipation mécanique caractéristique de chaque alliage pendant le cyclage mécanique
11	La corrélation entre la dissipation mécanique-composition chimique-microstructure		Universite de Pitesti	Traitement de donnes et établir les liaisons suivantes : la dissipation ↔ la composition chimique, microstructure ↔ dissipation chimique

### III. Fabrication des échantillons

Le matériau constitutif des échantillons testés pendant cette étude est un alliage Cu-Zn-Al. La composition chimique est cependant légèrement modifiée d'un échantillon à l'autre pour explorer une partie de l'espace de composition où la transformation  $A \rightarrow M$  peut potentiellement se produire. Tous les matériaux sont d'abord élaborés dans un four à chauffage par induction avec creuset en graphite, ce qui permet d'obtenir des lingots parallélépipédique pour chaque composition. La charge métallique comprend des composants

qui ont une grande pureté chimique (99,97% en poids de Cu; 99,50% en poids d'Al; 99,5% en poids de Zn). Elle forme un bain métallique. 70% du cuivre a été d'abord introduit dans le four et a été fondu. L'aluminium et le cuivre restants ont ensuite été ajoutés dans le bain. Cette procédure a été utilisée pour limiter l'oxydation de l'aluminium. Le zinc a été mis dans le mélange à la fin de la procédure. Cette composition contient un pourcentage des composants près de la moyenne des pourcentages souhaités pour tous les échantillons à fabriquer. Cette composition a été obtenue précisément par le calcul (voir plus loin les explications à ce sujet). La charge a été préparée à chaque fois pour 1 kg de mélange.

Une petite quantité correspondant à la matière nécessaire à l'élaboration de deux échantillons a été prise tour à tour dans le mélange à l'état fondu. Après chaque coulée, une petite quantité d'Al ou Zn a été ajoutée au mélange fondu restant pour obtenir une nouvelle composition chimique puisque le but était d'explorer un certain domaine de l'espace de composition où une la transformation AM peut se produire, comme expliqué ci-dessus. Ces faibles mélanges de fusion modifiés ont ensuite été placés à leur tour dans le moule pour obtenir de nouveaux échantillons. Nous avons utilisés deux types de moules :

- au début nous avons utilisés des moules cylindriques. Pour obtenir des échantillons parallélépipédiques il faut toutefois laminier les éprouvettes obtenues initialement. Plusieurs passages (5-6) sont nécessaires pour atteindre la forme voulue. Ces passages changeront la structure microstructural et peuvent introduire aussi des contraintes résiduelles dans les matériaux. Nous avons fabriqué 20 échantillons cylindriques qui ont été utilisés pour déterminer l'effet de mémoire existant dans les alliages fabriqués et aussi pour mesurer le pourcentage de déformation récupéré par l'effet de mémoire de forme, comme expliqué dans la Réf. [36].
- un moule parallélépipédique nous a aussi permis d'obtenir des éprouvettes proches des dimensions désirées, puisque seuls 2-3 passages ont été nécessaires pour chaque échantillon. Avec le moule parallélépipédique, nous avons fabriqué au total 40 échantillons qui comprennent différentes compositions chimiques.

Le moule utilisé pour préparer les échantillons testés était donc celui de forme parallélépipédique. Cinq minutes ont été nécessaires pour préparer chaque échantillon. A la fin de la procédure, une série d'échantillons comportant diverses compositions chimiques était donc disponible, avec deux échantillons pour chaque composition (voir annexe 2, tableau 1). Après refroidissement, les surfaces supérieure et inférieure des échantillons ont été polies. A la fin de cette procédure, les échantillons avaient une épaisseur constante d'environ 4 mm,

avec des surfaces planes et régulières. Ces échantillons ont été ensuite chauffés jusqu'à 750°C et laminés à chaud pour obtenir l'épaisseur finale désirée, qui est près égale à 1 mm. Trois passages étaient nécessaires pour réduire cette épaisseur initiale de 4 à 1 mm. La feuille obtenue a finalement été coupée pour obtenir les échantillons qui ont été testés. Tous les échantillons ont finalement été trempés par chauffage à 750°C, puis refroidis pour obtenir des alliages à mémoire de forme. Après cette étape, une analyse microstructurale a été faite pour montrer la microstructure caractéristique obtenue après la trempe (annexe 1, figure 7). Cette analyse sera utile ultérieurement, après avoir mesuré les valeurs caractéristiques des dissipations mécaniques, afin de déterminer la relation entre la microstructure et la composition chimique. Une analyse d'émission spectrale a aussi été réalisée pour déterminer les pics de la phase dominante qui apparaissent pour certains échantillons pour lesquels l'analyse microstructurale n'offre pas de données suffisantes. Cette procédure a été appliquée à des lots de dix éprouvettes placés dans des cadres rigides afin que la forme parallélépipédique régulière désirée soit imposée pendant le traitement thermique. Le refroidissement a été réalisé à l'air jusqu'à la température ambiante. Cette procédure de refroidissement a été choisie pour obtenir une martensite auto-accommodante, comme suggéré dans [19]. Les talons en aluminium de forme carrée ont ensuite été collés sur les extrémités des éprouvettes pour empêcher le glissement dans les mors de la machine d'essai. Les dimensions de la section des échantillons change légèrement de l'un à l'autre, en fonction des dimensions de la feuille où ils ont été coupés.

La composition chimique théorique des échantillons a été choisie pour être distribués de manière linéaire sur une certaine partie de l'espace de la composition chimique, l'idée étant d'explorer une zone pour la transformation A-M puisse se produire potentiellement. L'emplacement exact de ces points n'était pas exactement celui désiré. Une première raison est qu'il y a toujours une incertitude dans l'élaboration des matériaux. En outre, il est bien connu que le zinc s'évapore aux températures élevées atteintes lors de l'élaboration. Car il n'était pas possible de contrôler l'atmosphère dans le four utilisé pour fabriquer les échantillons, le pourcentage des différents constituants évoluait légèrement pendant l'élaboration, ce qui a conduit finalement à des éprouvettes présentant une composition chimique légèrement différente de celle qui était désirée. Enfin, des scories métallurgiques se sont formées sur la surface du mélange. Elles ont protégé le mélange de l'oxydation, mais elles ont également contribué à modifier légèrement la composition chimique finale. Toutefois, le point important est que la composition finale a bien pu être mesurée à l'aide d'un spectromètre de type Foundry Master. Cette analyse a été réalisée en plusieurs points de

chaque surface de l'échantillon. Les résultats obtenus ont été moyennés pour obtenir la composition réellement obtenue pour chaque échantillon à la fin de la procédure de fabrication.

Un diagramme Zn-Al présentant le domaine où la transformation martensitique est potentiellement présente a été utilisé pour décrire la position des spécimens élaborés. La zone étudiée dans le diagramme Zn-Al est montrée sur la Figure 1-a. Etant donné que le pourcentage atomique est utilisé le long des deux axes, le pourcentage massique initialement disponible a été transformé en utilisant la densité de chaque composante. Les compositions chimiques finales qui ont été atteintes à la fin de la procédure de fabrication sont indiquées par des points dans la Figure 1-b. On peut constater que ces points ne sont pas espacés régulièrement alors que les compositions souhaitées l'étaient, mais ils couvrent une partie suffisante du diagramme de pouvoir détecter les changements de dissipation mécaniques pouvant se produire en fonction de la composition chimique.

Pour ces 40 échantillons d'AMF Cu-Zn-Al obtenus après cette procédure, tous présentent une composition chimique différente. Cette composition chimique finale a été mesurée à l'aide d'un spectromètre de Foundry Master. Comme il a été observé que certains des échantillons obtenus avaient des compositions chimiques très similaires, seuls 31 échantillons parmi les 40 ont été testés. Leur composition chimique est rapportée dans le tableau 1. Dans cet ensemble, certains échantillons sont purement austénitiques à température ambiante ( $M_s < 25\text{ °C}$ ). La température martensite-start  $M_s$ , peut être estimée à l'aide d'une formule donnée en [20], mais nous avons utilisé ici la valeur de  $M_s$  obtenue à partir du diagramme donné dans [21], qui est plus précise.

## IV. Procédure expérimentale

### IV.1 Le chargement mécanique

Tous les échantillons ont été testés selon la même procédure. La température ambiante était égale à  $25 \pm 0,1\text{ °C}$ . Chaque échantillon a été fixé dans les mors d'une machine d'essai uniaxiale ( $MTS \pm 15\text{ kN}$ ). La procédure mécanique se compose de trois essais cycliques à déplacement contrôlé de courte durée (voir la figure 2-a).

La valeur maximale imposée était égale à  $\varepsilon = 1\%$ ,  $2\%$  et  $3,2\%$  successivement, tandis que l'amplitude de la déformation et de la fréquence de chargement étaient les mêmes pour les

trois étapes:  $\pm 0,05\%$  et 13 hertz. Un retour à contrainte nulle a été appliqué entre chaque étape. L'idée était d'observer si le niveau de contrainte pendant le chargement cyclique influençait la dissipation mécanique.

En fait, chacune des trois étapes a été divisée en quatre étapes qui sont décrites ci-dessous. Cela se justifie par le fait que comme la dissipation mécanique induit de très légères variations de température, une attention particulière doit être accordée à la mesure et au traitement des variations de température pendant le chargement cyclique. La procédure d'essai de chaque étape a été les suivantes:

- Étape 1 - la première étape a consisté à charger l'échantillon jusqu'à un certain niveau de déformation notée  $\varepsilon$ .

Cette charge a été appliquée pendant 10 s quelle que soit la valeur de  $\varepsilon$ . Ces variations de température sont induites dans les éprouvettes. Par exemple, pour les éprouvettes purement martensitiques, la température a légèrement diminué en raison du couplage thermo-élastique. Pour les échantillons qui ont été d'abord purement austénitiques au début de l'essai, la température d'abord légèrement diminuée en raison du couplage thermoélastique, puis fortement augmenté en raison de l'apparition de martensite qui est un phénomène exothermique. Ces phénomènes ont été observés avec la caméra infrarouge (voir le chapitre 5 pour des observations complémentaires);

- Étape 2 - la deuxième étape a consisté à maintenir le niveau de déformation  $\varepsilon$  sur une certaine durée.

En effet, comme la dissipation mécanique induit de très faibles variations de température, il est nécessaire d'atteindre l'équilibre thermodynamique entre l'échantillon et son environnement avant de commencer le chargement cyclique à l'étape suivante. Ceci a été contrôlé en mesurant la température avec la caméra infrarouge. Une période d'environ 160 s a été généralement nécessaire pour atteindre cet équilibre thermique;

- Étape 3 - la troisième étape a consisté à appliquer le chargement cyclique à  $\pm 0,05\%$  et 13 Hz avec la déformation maximale égale à  $\varepsilon$  pendant 180s.

Comme expliqué plus haut, l'objectif de l'étude est d'évaluer la dissipation mécanique pendant ce chargement cyclique. Les données à traiter pour évaluer la dissipation mécanique sont les variations de température (voir le chapitre 5);

- Étape 4 – l'éprouvette a été finalement déchargée en 3 s.

La Figure 2-b montre un exemple de la réponse mécanique obtenue pour l'échantillon 10 (retour vers contrainte zéro de chaque étape n'est pas signalé pour des raisons de lisibilité). On peut observer une diminution de la contrainte progressive au cours de l'étape de chargement constante (étape 2). Ce phénomène est dû au retour à température ambiante, car cela induit une transformation de phase, ce qui entraîne une relaxation des contraintes évidentes.

## V. Traitement des données

Les changements de température recueillie au cours de l'étape 3 (chargement cyclique) ont été traités pour déduire l'évolution de la dissipation mécanique. Une procédure dite « 0 D » a été utilisée. Elle est appelée ainsi car elle concerne des valeurs moyennes sur la zone utile de l'échantillon, contrairement à la procédure dite « 1 D » qui consiste à suivre des évolutions selon l'axe de l'échantillon, après moyenne selon la direction perpendiculaire, et la procédure « 2 D » qui se base quant à elle sur une analyse en deux dimensions, sur la surface extérieure de la zone utile. Ces deux dernières approches n'ont pas été utilisées ici vu les très faibles dissipations déjà mesurées lors de l'approche « 0 D » et vu que la dissipation était a priori homogène dans la zone observée.

L'analyse des résultats expérimentaux est basée sur l'équation de la diffusion de chaleur. L'objectif était d'évaluer les sources de chaleur à partir des changements de température et surtout d'extraire la partie de la source de chaleur correspondant à la dissipation mécanique.

### V.1. Equation simplifiée de la diffusion de chaleur

L'équation de la diffusion de chaleur 3D peut être réduite à une formulation '0D' qui peut être utilisée lorsque les sources de chaleur sont réparties uniformément dans l'échantillon. Elle consiste à utiliser la valeur moyenne des changements de température au cours de la section de l'échantillon pour estimer la source de chaleur qu'il produit ou absorbe. Cette approche peut être trouvée par exemple dans les références. [7, 10, 27-32]. L'équation s'écrit comme suit:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\theta}{\tau} = s \quad (1)$$



où :

$s$  - est la source de chaleur produite ou absorbée par le matériau. Pour des raisons de lisibilité, la source de la chaleur est exprimé ici en  $^{\circ}\text{C} / \text{s}$ . Cette unité est en fait obtenue en divisant la valeur initialement en  $\text{W}/\text{m}^3$  par le produit densité  $\times$  chaleur spécifique. La valeur, donnée en  $^{\circ}\text{C} / \text{s}$ , nous permet de lire directement le changement de température qui serait observé en cas d'évolution adiabatique. Ce changement est évidemment différent pour une évolution non-adiabatique ;

$\Theta$  - est la variation de la température (par rapport à la température initiale) moyennée sur la section observée de l'échantillon ;

$\tau$  - est une constante de temps qui caractérise l'échange thermique global avec l'extérieur.  $\tau$  a été mesuré au cours d'un retour naturel à la température ambiante avec l'échantillon placé dans la même configuration que lors des essais mécaniques, c'est-à-dire serré dans les mors de la machine d'essai.  $\tau$  est ici égal à 18 s pour les deux échantillons.

L'équation 1 est utilisée pour le calcul de la variation suivant le temps de la source de chaleur  $s(t)$  en fonction des changements de température  $\Theta(t)$ . La dérivée temporelle  $d\Theta/dt$  s'effectue simplement par différences finies. La source de chaleur est composée de plusieurs termes, comme détaillé dans la section suivante où l'on explique comment extraire la dissipation mécanique à partir des mesures effectuées pendant le chargement cyclique.

## *V.2 Extraction de la dissipation mécanique*

La source de chaleur se compose de trois parties possibles: la source de chaleur due au couplage thermoélastique, la source de chaleur latente résultant d'une transformation de phase, et enfin la dissipation mécanique, objet de l'étude conduite ici. La procédure pour extraire la dissipation mécanique est basée sur les propriétés suivantes dans le cas d'une sollicitation mécanique cyclique:

- la chaleur produite par le couplage thermoélastique est égale à zéro sur un cycle mécanique. En effet, cette source de chaleur s'écrit  $-\alpha T d\sigma/dt$ , où  $\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique du matériau,  $T$  la température en Kelvin (elle est à peu près constante pour les variations de température de quelques degrés) et  $\sigma$  la somme des

contraintes principales du tenseur des contraintes, ou encore sa trace par définition. Elle est ici égale à la composante uniaxiale puisque la sollicitation est uniaxiale [33]. La source de chaleur est négative lorsque la contrainte appliquée est positive (traction) et positives lorsque cette contrainte devient négative (compression). Son intégration dans le temps sur un cycle mécanique est égale à zéro. La source de chaleur et la température oscillent à la même fréquence que la charge. En outre, pour l'état d'équilibre (après un régime transitoire dont la durée peut être estimée à environ  $3\tau$ ), la température oscille autour de la température ambiante.

- de même, la chaleur latente est aussi égale à zéro sur un cycle mécanique. La source de chaleur latente est positive quand la contrainte augmente (transformation  $A \rightarrow M$ ) et négative lorsque la contrainte diminue (une transformation  $M \rightarrow A$ ). En conséquence, la source de chaleur oscille à la même fréquence que celle de la charge, pour un bilan nul. En outre, comme le changement de déformation due au changement de phase est proportionnel au changement de la fraction de martensite, son intégration dans le temps sur un cycle de déformation contrôlée est égale à zéro. La température oscille également à la même fréquence que la charge. Pour le régime stationnaire, ces oscillations s'effectuent autour de la température ambiante. Évidemment, ces commentaires ne concernent pas les éprouvettes qui sont déjà martensitiques car aucune chaleur latente n'est produite par un quelconque changement de phase dans le matériau dans ce cas. En effet, la réorientation de la martensite ne produit pas de chaleur latente.

En conclusion, quel que soit l'état de l'échantillon, il existe normalement une chaleur produite par le matériau sur un cycle mécanique qui est dû à la dissipation mécanique. Par ailleurs, dans le régime de l'état d'équilibre, il est prévu également que la valeur moyenne de l'oscillation de la température évolue en raison de la dissipation mécanique. En d'autres termes, la valeur moyenne de la variation de température  $\Theta$  dans le régime de l'état d'équilibre est un indicateur de dissipation mécanique. Elle est égale à zéro lorsqu'il n'y a pas de dissipation mécanique. Une étude similaire peut être trouvée dans la Ref. [13] qui étudie la variation de température au cours de la transition de phase cyclique.

## **VI. Analyse préliminaire pour déterminer la dissipation mécanique**

Avant d'analyser les résultats au cours du chargement cyclique, ce chapitre vise à analyser la réponse thermique au cours de l'étape 1 (chargement monotone). Ces

observations sont utiles pour révéler des échantillons testés dans l'état martensitique ou austénitique.

Les réponses thermiques des deux types d'échantillons sont tracées sur la Figure 3. L'un est austénitique, l'autre est martensitique. Ces deux échantillons présentent un type différent de réponse qui peut être distingué et interprété de la façon suivante:

- pour l'échantillon M (voir la figure 3-a), la réponse thermique révèle l'état martensitique de l'éprouvette. En effet, dans un tel cas, la variation de température est causée par deux termes uniquement de source de chaleur: l'un est la source de chaleur de couplage thermomécanique et l'autre la dissipation. La température diminue légèrement au début du chargement en raison du couplage thermoélastique. La température augmente alors légèrement en raison de la dissipation mécanique qui se superpose à la source de chaleur de couplage thermoélastique. La dissipation mécanique peut être attribuée au processus de réorientation martensite qui se produit au-dessus d'un certain niveau de contrainte.

- pour l'échantillon A (voir la figure 3-b) - la réponse thermique est typique d'un AMF qui est austénitique au début de l'essai. La variation de température est causée par les trois termes de source de chaleur discutée au chapitre 5: la source thermique de couplage thermoélastique, la dissipation mécanique et la source de chaleur latente qui était absente dans le cas précédent. Ce dernier terme correspond à une source de chaleur positive élevée lors de la transformation  $A \rightarrow M$ . Pour le premier niveau de déformation ( $\varepsilon = 1\%$ ), l'effet de la source de chaleur de couplage thermoélastique est clairement visible au début de l'essai. Ensuite, la température augmente dès que la martensite apparaît. L'amplitude de l'augmentation de la température devient de plus en plus importante lorsque le niveau de la déformation appliquée augmente. Ce résultat est logique puisque la production de martensite augmente avec le niveau de contrainte atteint. Le début de l'étape 2, pour laquelle la déformation est maintenue constante, est également visible: la température commence son retour à la valeur ambiante (le retour complet dure en fait environ une minute).

Pour cette étape de chargement quasi-statique, il est intéressant de noter que le calcul des sources de chaleur à partir des variations de température à l'aide de l'équation 1 fournirait la variation suivant le temps de la source de chaleur "totale", c'est à dire la somme de la dissipation mécanique et des sources de chaleur de couplage thermomécanique (couplage thermoélastique et transformation de phase). C'est la raison pour laquelle un chargement cyclique spécifique est utilisé à l'étape 3 pour extraire la dissipation mécanique.

## **VII. Résultats et analyse au cours du chargement cyclique**

Les résultats au cours du chargement cyclique à 13 Hz sont maintenant présentés et analysés, la première en utilisant la fréquence de la caméra fixée à 150 Hz (section VII.1), puis à 3 Hz (section VII.2). Une procédure de filtrage approprié a été utilisée dans le dernier cas.

### *VII.1 Résultats obtenus avec une fréquence de caméra de 150 Hz*

La Figure 3 présente les résultats au cours des premières 15 secondes de l'étape du chargement cyclique (étape 3) pour  $\varepsilon = 1\%$ , en utilisant une fréquence de caméra égale à 150 Hz. Tout d'abord, cette figure nous permet de comparer les réponses thermiques  $\Theta(t)$  entre l'éprouvette martensitique et l'éprouvette qui était austénitique au début de l'essai. Les remarques suivantes peuvent être formulées :

- pour l'échantillon M (voir Figure 4-a-haut) - On peut observer que la température augmente immédiatement lorsque le chargement cyclique commence :  $\Theta > 0$ . Ceci est dû au couplage thermoélastique. En effet, le premier cycle mécanique commence par une diminution de la contrainte appliquée (voir Figure 2):  $\partial\sigma / \partial t < 0$ . Cela conduit à une valeur positive de la source de chaleur de couplage thermoélastique :  $-\alpha T \partial\sigma / \partial t > 0$  (voir paragraphe V.2). En conséquence, le premier cycle commence par une augmentation de la température. Ensuite, l'oscillation de la contrainte conduit à une oscillation de la température. Lorsque la température est supérieure à la température ambiante sur le premier cycle, l'échantillon fournit de la chaleur à l'extérieur. Ainsi, au fil des cycles, la température moyenne devrait diminuer progressivement et revenir à température ambiante si aucune dissipation ne s'est produite. On constate clairement que ce n'est pas le cas : la température totale augmente de en raison de la dissipation mécanique qui est bien visible.
- pour l'échantillon A (voir la figure 4-b-dessus) - on peut observer que la température diminue immédiatement lorsque le chargement cyclique commence:  $\Theta < 0$ .  
Il en ressort que la forte chaleur latente est absorbée par le matériau. En effet, le premier cycle mécanique commence par une diminution du chargement qui se traduit par une transformation M→A (phénomène endothermique): la source de chaleur latente négative est superposée à la source de chaleur de couplage thermoélastique positive, mais avec une amplitude plus élevée à partir du moment où une diminution de température est observée. Ensuite, l'oscillation de la contrainte conduit à une

oscillation  $A \leftrightarrow M$ . Lorsque la température est inférieure à la température ambiante sur le premier cycle, l'éprouvette reçoit de la chaleur de l'extérieur. Ainsi, au fil des cycles, la température moyenne devrait augmenter progressivement et revenir à température ambiante : la variation de  $\Theta$  devrait progressivement tendre vers une oscillation centrée autour de zéro. On peut observer que, à la fin des premières 15 secondes, la valeur moyenne de  $\Theta$  sur un cycle est supérieur à zéro (ce sera confirmé au paragraphe VII.2 qui montre la variation temporelle sur plus de 180 secondes). Ceci met en évidence la présence d'une dissipation mécanique produite par le matériau au cours des cycles.

De surcroît certains commentaires peuvent être formulés en ce qui concerne la variation de chaleur de source  $s(t)$  déduite de la variation de changement de température  $\Theta(t)$  en utilisant l'équation 1: voir la Figure 4-a haut pour l'échantillon M et la figure 4-b haut pour l'échantillon A.

Dans les deux cas, la source de chaleur oscille à la même fréquence que la charge, mais en opposition de phase. De plus, la valeur moyenne de la source de chaleur au cours des cycles est proche de zéro. Selon la conclusion de la partie V.2, la moyenne de la variation de la source de chaleur au cours de plusieurs cycles devrait fournir la valeur de la dissipation mécanique. Cependant, l'ordre de grandeur de la dissipation mécanique est beaucoup plus faible que l'ordre de grandeur de l'amplitude des sources de chaleur de couplage thermomécanique (voir Refs. [25, 28]), la résolution n'est pas suffisante pour extraire précisément la dissipation mécanique. Ce problème a été résolu en utilisant une fréquence de caméra égale à 3 Hz avec une opération de filtrage appropriée.

### *VII.2 Résultats obtenus avec une fréquence de caméra de 3 Hz avec une procédure de filtrage*

La Figure 5-a présente l'évolution de la variation de température de l'échantillon martensitique (échantillon M) pour  $\varepsilon = 2\%$ , avec une fréquence d'acquisition correspondant à trois images/seconde. Chaque image thermique est désormais la moyenne de 50 images prises à 150 Hz. La durée totale de l'étape 3 est représenté (180 s). Une augmentation brusque de la température est observée au début du chargement cyclique. Ceci est simplement dû au filtrage créé par la moyenne temporelle (la variation moyenne de la température au cours du premier cycle est immédiatement positive, voir la partie VII.1). La température augmente alors encore

pendant environ 60 s et se stabilise finalement. Dû à la moyenne temporelle, la variation dans le temps de la dissipation mécanique est directement déduite de la variation de la variation de température à l'aide de l'équation 1. Le résultat est montré sur la Figure 5-b. Le pic initial doit être retiré de l'analyse (voir le commentaire ci-dessus en ce qui concerne la variation de la température moyenne au cours du premier cycle qui est immédiatement positive avec les conditions d'acquisition utilisées). On peut observer que la dissipation mécanique est presque constante en fonction du temps. Dans la pratique, cela signifie que la somme de  $d\Theta/dt$  et de  $\Theta/\tau$  reste constante au cours des cycles. En particulier, pour l'état d'équilibre, comme  $d\Theta/dt = 0$ , la valeur est donnée par  $\Theta/\tau \approx 0,17/18 \approx 0,009^\circ\text{C/s}$ . A noter que le bruit est dû au calcul du terme de la dérivée temporelle. Une dissipation mécanique moyenne égale à  $0,0096^\circ\text{C} / \text{s}$  est obtenue.

La Figure 6 présente les résultats pour l'échantillon A. Le changement de température  $\Theta$  augmente progressivement pendant environ 60 secondes, puis se stabilise. Des sources de chaleur négatives sont observées au début du chargement cyclique. Comme ci-dessus, c'est tout simplement dû au filtrage créé par la moyenne temporelle (le changement de la température moyenne sur le premier cycle est immédiatement négative, voir la partie VII.1). Sauf pour cette limite, on observe que la dissipation mécanique est presque constante en fonction du temps. Une dissipation mécanique moyenne égale à  $0,0093^\circ\text{C} / \text{s}$  est finalement obtenue.

Le tableau 2 donne les valeurs de la dissipation mécanique obtenue pour les deux échantillons et pour les trois niveaux de contrainte  $\varepsilon$ . On peut observer que le même ordre de grandeur est obtenu dans chaque cas. On peut noter que la dissipation mécanique diminue légèrement quand  $\varepsilon$  augmente. Pour un échantillon M, ce résultat peut être expliqué par le fait que les variantes de martensite se réorientent progressivement lorsque le chargement augmente. La dissipation mécanique devrait être, au moins partiellement, liée au mouvement des interfaces entre les variantes de martensite. Il est tout à fait logique que la dissipation mécanique diminue lorsque les interfaces sont moins sollicitées.

L'influence de la composition chimique sur la dissipation mécanique a été étudiée pour les autres échantillons parallélépipédiques à la suite des résultats présentés ci-dessus. Nous avons aussi étudié l'influence de la microstructure sur la dissipation mécanique pour les mêmes éprouvettes.

## VIII. Conclusions et perspectives

Les alliages à mémoire de forme sont des matériaux utilisés dans un nombre croissant de domaines pour leurs propriétés intéressantes, d'où des études aussi en nombre croissant qui sont développées ces dernières années sur ces alliages en utilisant différentes techniques expérimentales : analyse en microscopie électronique et propriétés mécaniques notamment. Une des nouvelles techniques utilisées récemment et introduite dans cette thèse est d'analyser les propriétés des cartes de températures prises par des caméras infrarouges pendant un chargement cyclique de traction exercé à l'aide d'une machine d'essai.

Dans ce mémoire nous avons étudié l'évolution de la température sur la surface des AMF Cu-Zn-Al qui sont exposés à un cycle de traction. La réponse mécanique ainsi obtenue se présente sous la forme de cartes de température en surface qui sont ensuite moyennées dans la cadre de l'approche « 0-D ». Ces valeurs sont ensuite traitées pour obtenir des sources de chaleur dégagées pendant la transformation de phases or ou la transformation de l'une à l'autre de variantes de martensite en fonction de composition chimique (nous avons tester 31 échantillons) et de l'histoire thermomécanique des échantillons.

L'effet thermomécanique qui existe dans tous les matériaux est dû au *couplage thermoélastique* (également appelé couplage isentropique), qui est le couplage entre la température et la partie élastique de la déformation.

Le chargement est 'complexe' et nécessite une machine de traction adaptée et performante. Le traitement numérique des données thermiques est relativement rapide, notamment pour trouver des champs des amplitudes de température. Il l'est un peu moins pour la détermination des sources de chaleur. Ce traitement nous donne des données importantes avec lesquelles nous pouvons interpréter les résultats en termes de dissipation mécanique.

La méthode expérimentale proposée dans la présente étude est complémentaire à d'autres techniques "plein champ" pour analyser les microstructures martensitiques. Coupler les mesures impliquant à la fois l'infrarouge et les mesures optiques devraient fournir des résultats intéressants sur les microstructures martensitiques dans le futur.

Les AMF se caractérisent par une très bonne réversibilité de transformation de phase solide-solide qui se produit dans ces matériaux. Il est donc logique que la production de chaleur associée à l'irréversibilité mécanique du changement de phase soit très faible par rapport à d'autres termes de sources de chaleur tel que celui dû au couplage thermoélastique et à la source de chaleur latente.

Cette étude propose une méthode expérimentale basée sur la thermographie infrarouge pour évaluer la dissipation mécanique dans des échantillons d'AMF soumis à chargement cyclique mécanique (c'est à dire sous transformation de phase induite par la contrainte). Les applications étaient réalisées sur des échantillons de Cu-Zn-Al soit dans l'état austénitique soit dans l'état martensitique, chacun d'eux disposant d'une réponse thermique spécifique. Ce type d'approche expérimentale peut être utilisé pour la conception de matériel AMF en termes de compositions chimiques. En effet, un lien entre la composition chimique et l'irréversibilité de transformation peut être théoriquement établi : le niveau d'incompatibilité cristallographique entre des phases est une fonction des paramètres de maille [34, 35], et ce dernier est régi par la composition chimique.

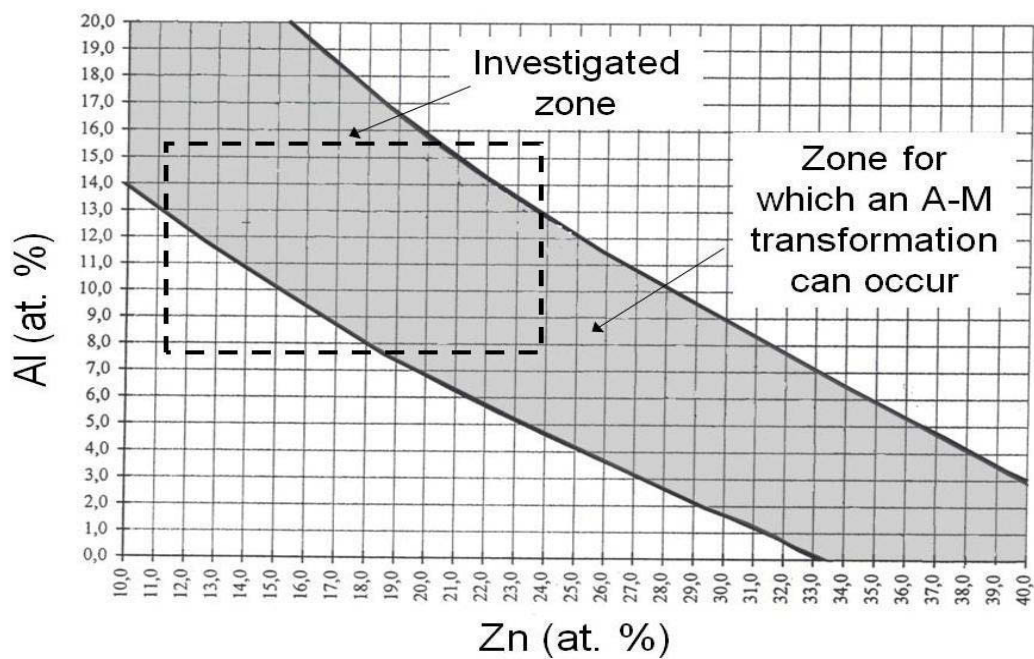
Les applications nécessitant une longue durée de l'effet de mémoire ou la superplasticité nécessitent des AMF à faible irréversibilité mécanique de la transformation de phase. Au contraire, les applications nécessitant de fortes propriétés d'amortissement doivent AMF avec irréversibilité mécanique supérieure, ce qui justifie pleinement que l'on ait conduit ce travail de défrichage sur la mesure de la dissipation mécanique dans ces matériaux.

Les perspectives les plus intéressantes sont les suivantes:

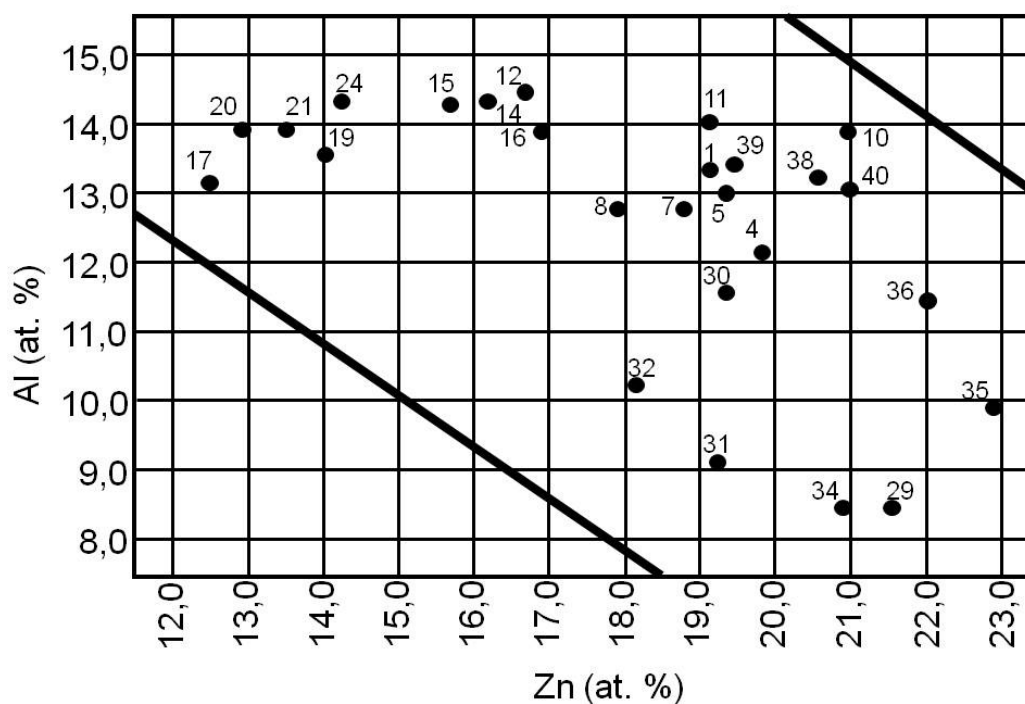
- établir une évolution de la dissipation mécanique pour une grande zone de la surface du diagramme Zn-Al et établir une corrélation entre les résultats ;
- effectuer une nouvelle étude pour les alliages étudiés afin de déterminer la réponse à une deuxième série d'essais mécaniques pour identifier la réponse donnée par l'AMF Cu-Zn-Al en fatigue après accommodation ;
- caractériser des alliages en fonction de l'effet thermique produit par l'application de différents traitements thermiques ;
- identifier le lien entre les microstructures typiques dans les AMF étudiés et la production de chaleur lors des essais mécaniques cycliques ;
- reproduire de nouveaux essais pour mesurer individuellement la constante de temps de l'échange de chaleur de l'échantillon avec l'environnement ( $\tau$ ), puis introduire les valeurs l'équation de la chaleur pour calculer les nouvelles valeurs de la dissipation mécanique ;
- développer de nouveaux tests pour étudier si la fréquence de chargement peut apporter des modifications sur les résultats des essais mécaniques suivant la même procédure ;
- il serait aussi intéressant de déterminer s'il existe une corrélation entre la quantité de chaleur produite et les variantes de martensite qui apparaissent lors du chargement mécanique.



### Annexe 1 du résumé étendu - Figures

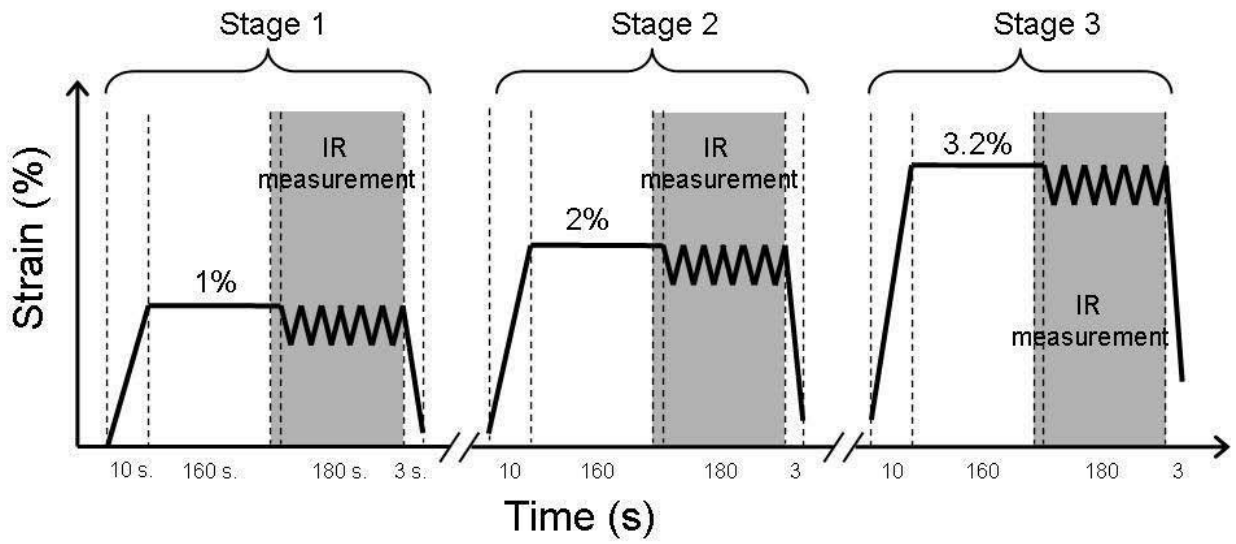


a) Localisation de la zone étudiée

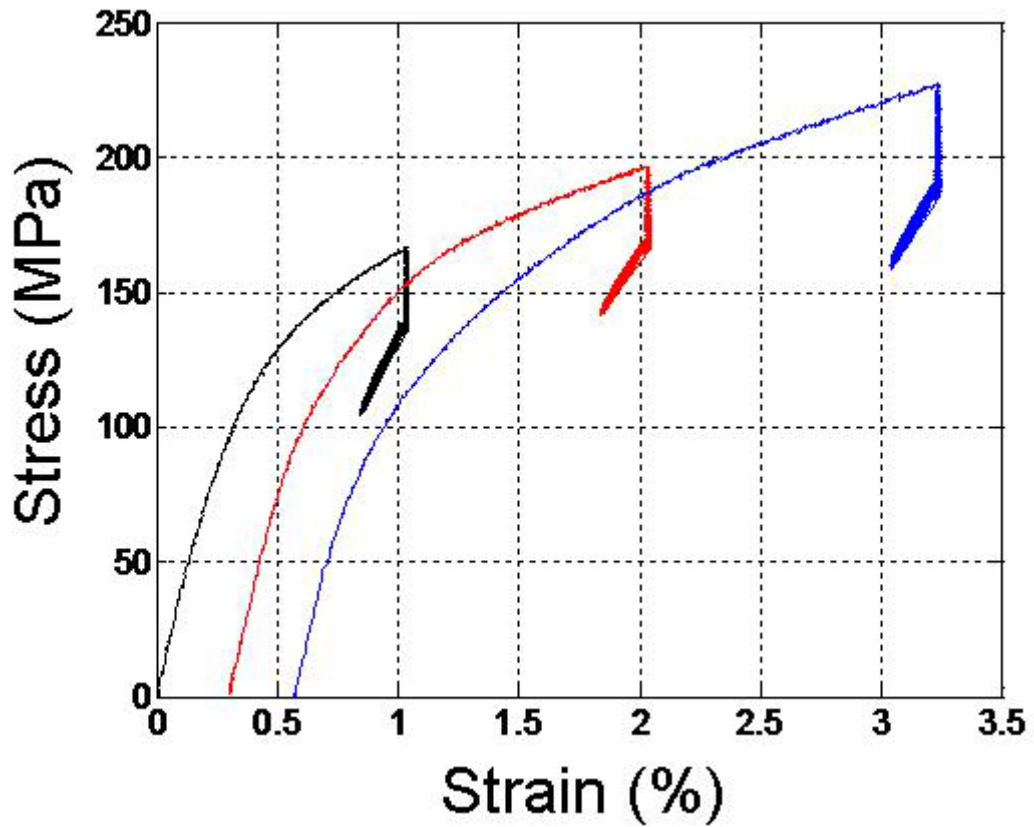


b) Zoom sur la localisation des échantillons obtenus

Figure 1. Localisation des échantillons de Cu-Zn-Al dans l'espace de la composition chimique

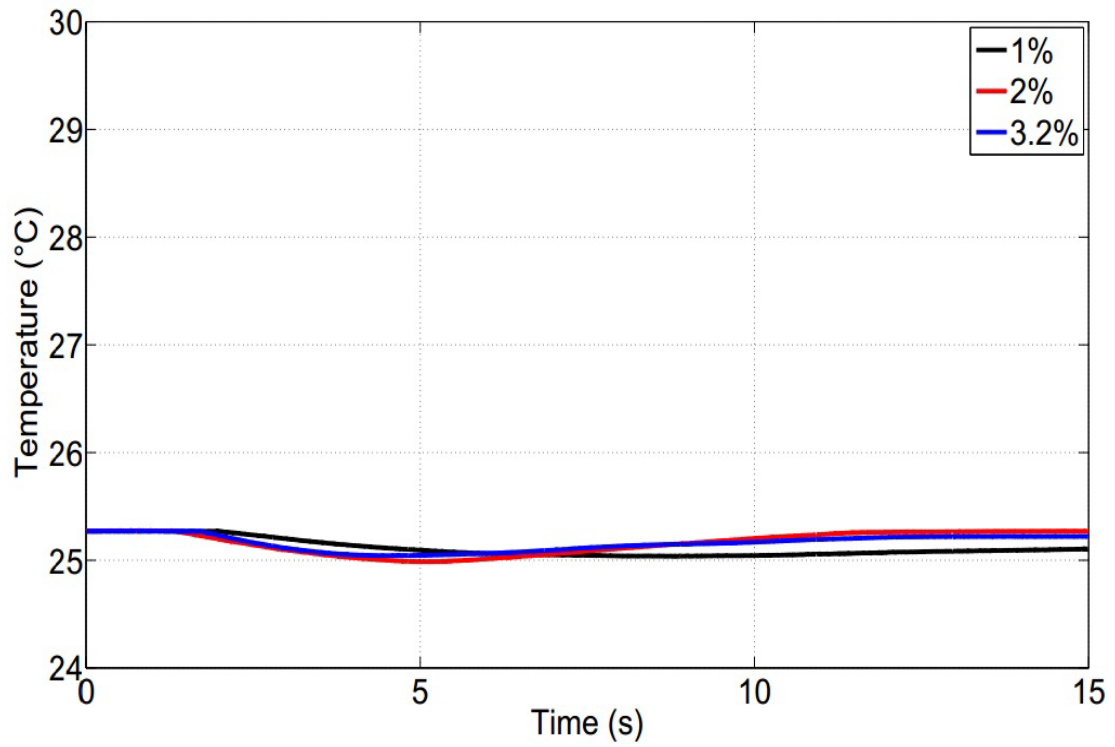


a) Les étapes du chargement

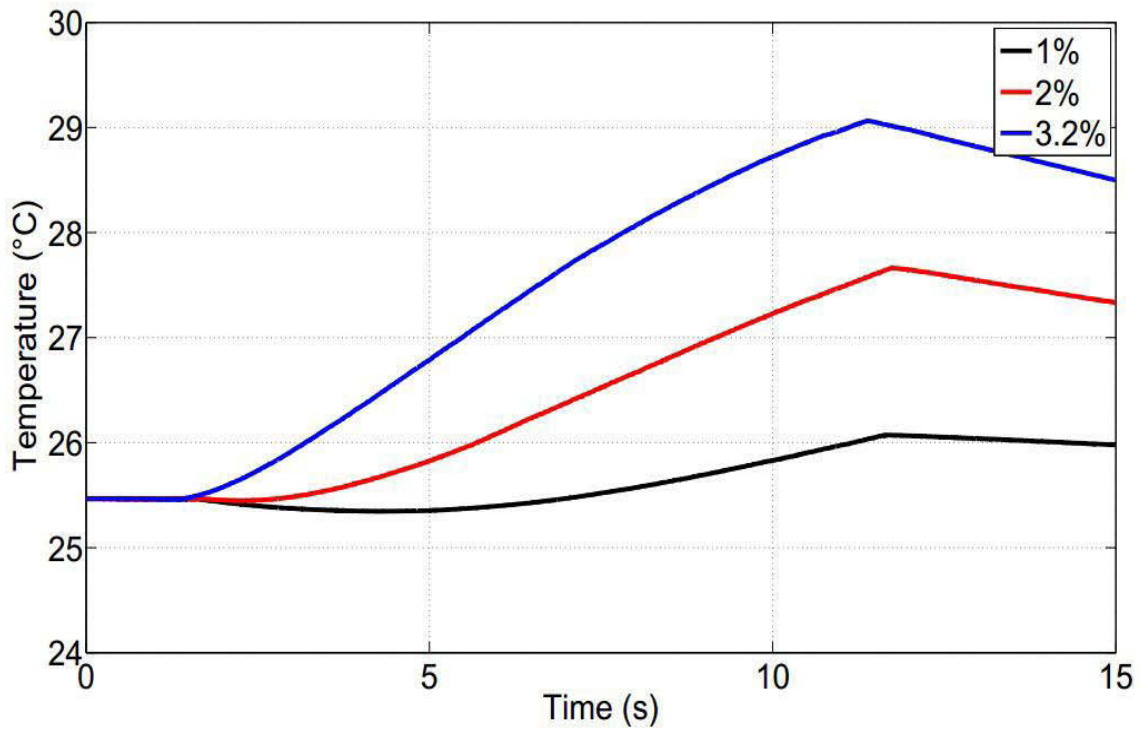


b)-Courbe contrainte-déformation pour l'échantillon A

Figure 2. Procédure d'essai et réponse mécanique

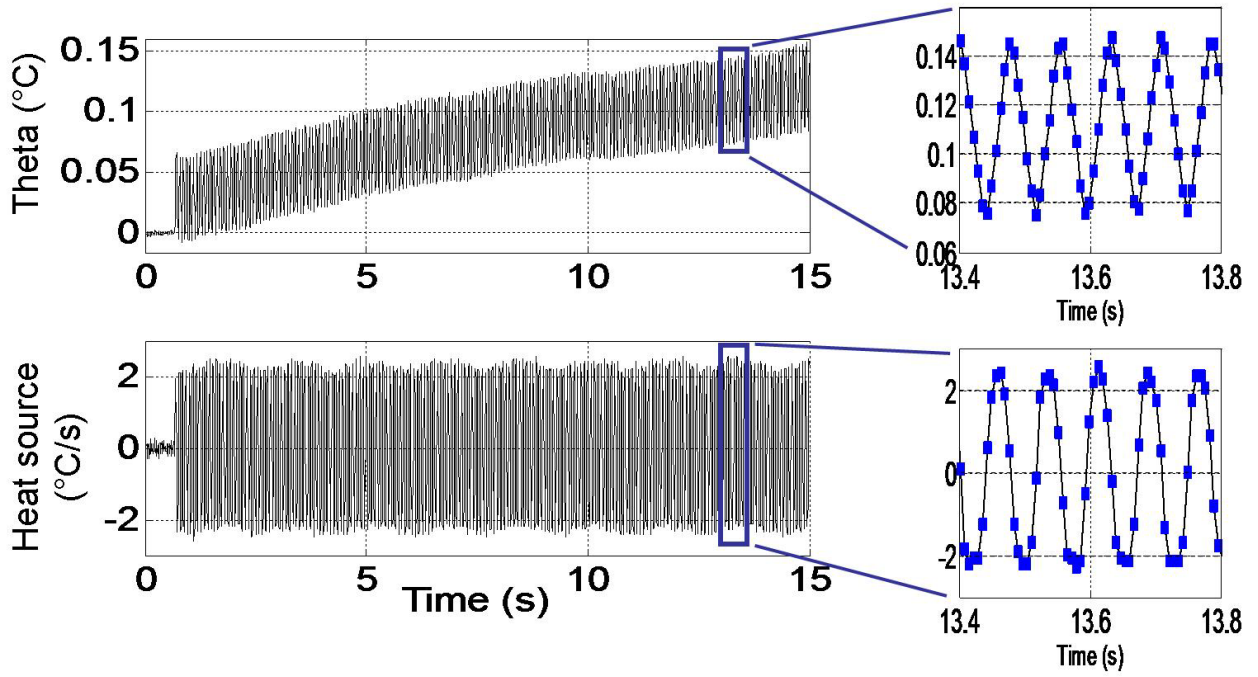


a) Echantillon M

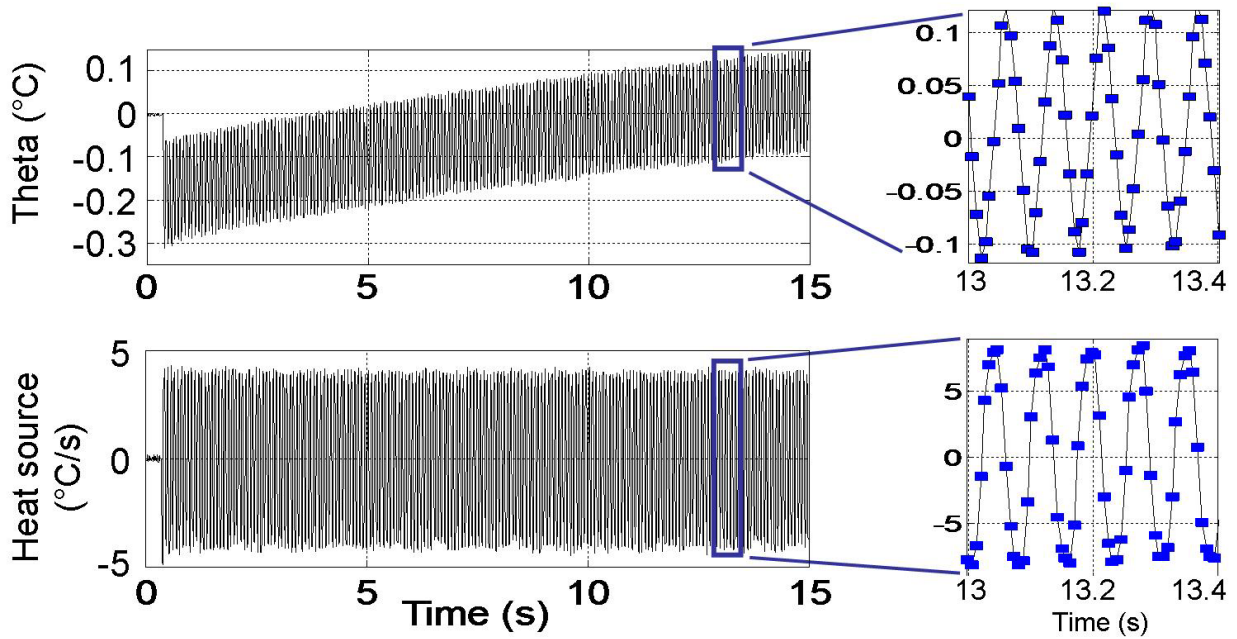


b) Echantillon A

Figure 3. Observations préliminaires: réponse thermique au cours de l'étape 1

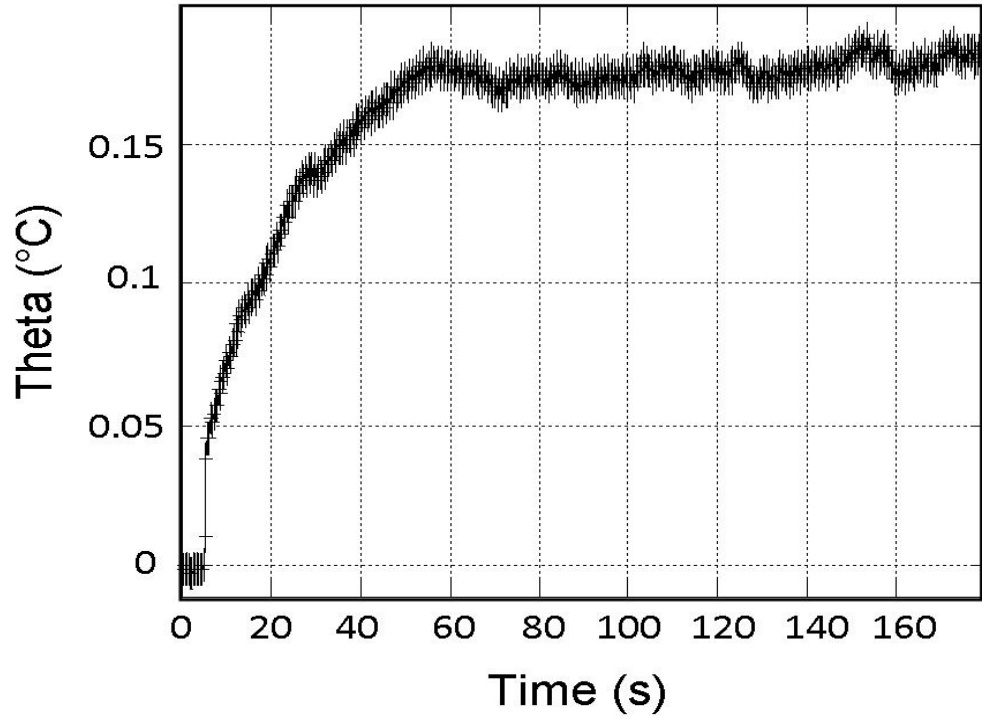


a) Echantillon M

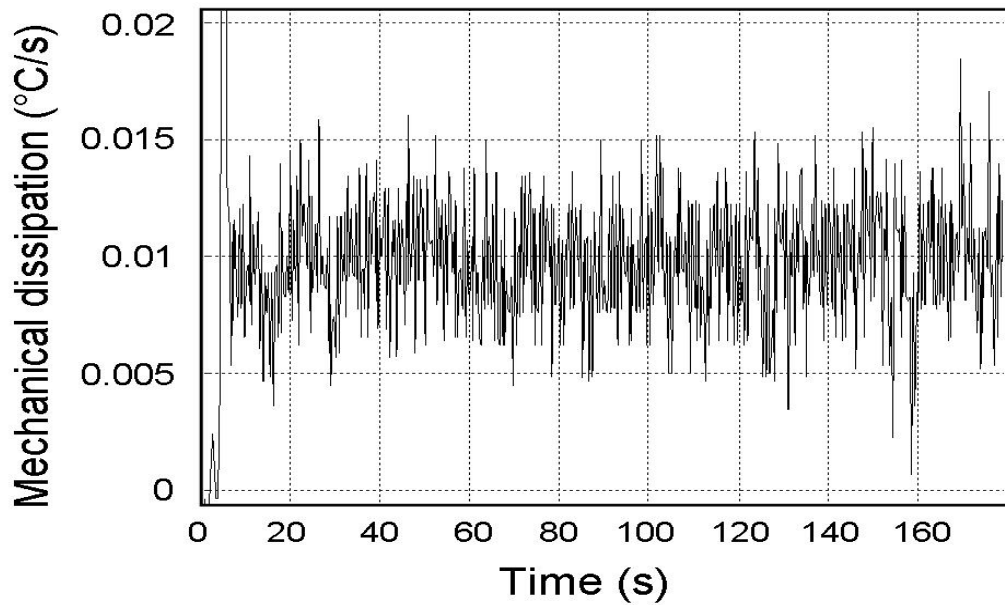


b) Echantillon A

Figure 4. Traitement des données thermiques pour  $\varepsilon = 1\%$ , avec 150 images / seconde (au cours de la première 15 secondes de l'étape de chargement cyclique)

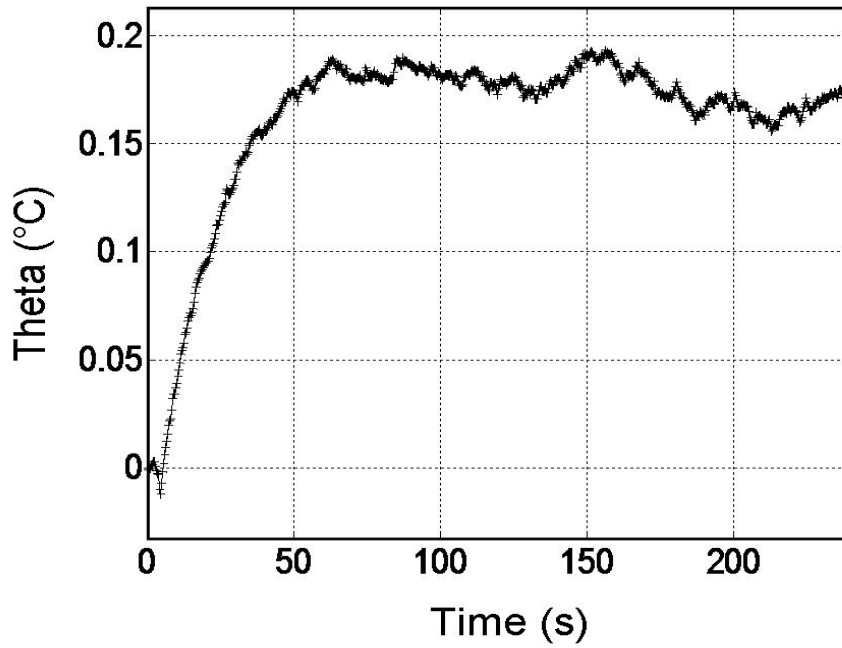


a) Variation de la température en fonction de temps

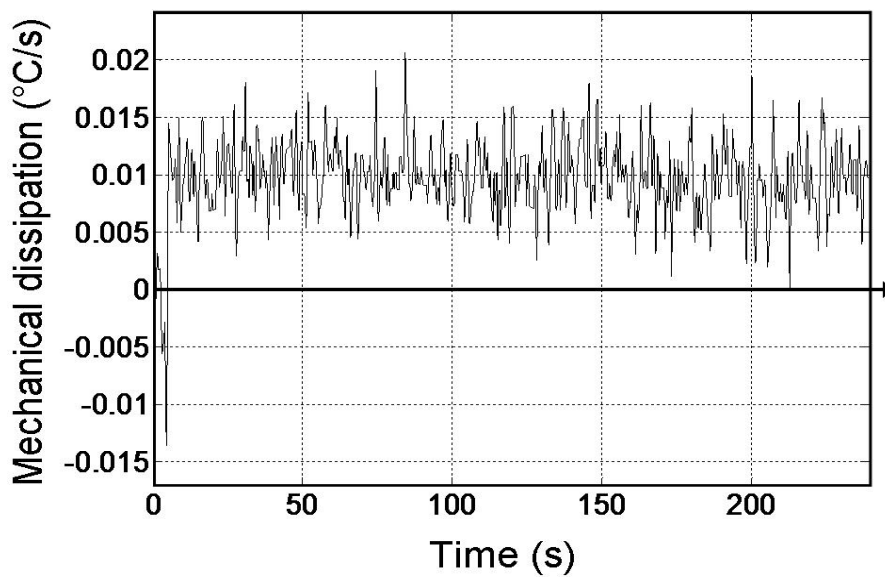


b) Evolution de la dissipation mécanique en fonction de temps

Figure 5. Traitement des données thermiques pour l'échantillon M pour  $\varepsilon = 2\%$ , avec 3 images / seconde (Chaque image est la moyenne de 50 images prises à 150 Hz)



a) Variation de la température en fonction de temps



b) Evolution de la dissipation mécanique en fonction de temps

Figure 6. Traitement des données thermiques pour l'échantillon A pour  $\varepsilon = 2\%$ , avec 3 images / seconde (chaque image est la moyenne de 50 images prises à 150 Hz)

## Annexe 2 du résumé étendu - Tableaux

Specimen number	Chemical composition (at. %)		Groupe A	Groupe B	Groupe AB	Theoretical Ms(°C)	Initial state of alloy(M - martensite, A- austenite, AM – austenite - martensite)
	Zn	Al					
1	19.15	13.3		B		80	M
4	19.82	12.15				85	-
5	19.35	13.01		B		120	-
7	18.81	12.86				160	M
8	17.91	12.72				110	M
10	20.95	13.83	A	B	AB	-5	A
11	19.17	14.02		B		65	M
12	16.74	14.51		B		160	-
14	16.15	14.38		B		215	-
15	15.69	14.28		B		220	-
16	16.93	13.86		B		200	M
17	12.5	13.15		B		10	A
19	14	13.6		B		15	A
20	12.98	13.92		B		20	A
21	13.51	13.92		B		25	AM
24	14.23	14.35		B		30	AM
29	21.53	8.42	A			170	M
30	19.31	11.6				120	M
31	19.19	9.11				230	M
32	18.15	10.19	A			290	M
34	20.87	8.42				70	AM
35	22.8	9.82	A			160	M
36	22.02	11.37				40	M
38	20.6	13.24	A	B	AB	25	AM
39	19.38	13.39		B		35	AM
40	20.98	13.07	A	B	AB	50	M

Tableau 1. Composition chimique des échantillons parallélépipédique Cu-Zn-Al testée

	1%	2%	3%
$\varepsilon$			
Specimen			
M	0.0109	0.0096	0.0078
A	0.0110	0.0093	0.0082

Tableau 2. Dissipation mécanique (en °C/s) mesurée pour deux types différentes d'échantillons

## **Mémoire en roumain**



## Cuprins

### Partea I-a

CAPITOLUL 1- STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND AMF PE BAZĂ DE CUPRU .....	5
<i>Introducere</i> .....	5
1.1 Clasificarea aliajelor cu memoria formei.....	7
1.2. Transformarea martensitică în AMF.....	8
1.2.1 Termodinamica transformării martensitice .....	10
1.2.2 Aspecte cinematice ale transformării martensitice.....	10
1.3 Proprietățile termomecanice ale AMF din sistemul Cu-Zn-Al.....	11
1.4 Considerente privind obținerea aliajelor cu memoria formei .....	17
1.4.1 Criterii de alegere a compoziției chimice.....	18
1.4.2. Obținerea AMF pe bază de Cu-Zn-Al.....	21
• <i>Alierea</i> .....	21
• <i>Turnarea</i> .....	22
• <i>Tratamentul termic primar sau betatizarea</i> .....	22
1.5 Influența compoziției chimice asupra proprietăților AMF .....	22
1.6 Studiul variației temperaturii AMF în timpul încercărilor mecanice.....	23
1.6.1 Termografia în infraroșu pentru studiul AMF .....	24
1.6.2 Cadrul termodinamic .....	25
- Termodinamica Proceselor Ireversibile .....	25
- Inegalitatea lui Clausius-Duhem.....	26
1.6.3 Ecuația difuziei de căldură.....	27
1.6.4 Radiația termică: natură și emisivitate .....	28
1.6.5 Ecuația căldurii în 0D .....	30
i. Simplificarea ecuației difuziei de căldură.....	30

ii. Unitățile de măsură ale sursei de căldură.....	31
Concluzii parțiale.....	31
PARTEA A II-A .....	32
CERCETĂRI EXPERIMENTALE .....	32
CAPITOLUL 2 - ARGUMENTAREA ALEGERII COMPOZIȚIEI CHIMICE ȘI PROGRAMUL EXPERIMENTAL.....	32
2.1 Argumentarea plajei de compoziții.....	32
2.2 Programul experimental.....	33
Concluzii.....	35
CAPITOLUL 3 – MATERIALE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE.....	36
3.1. Materialele utilizate .....	36
3.2. Tehnici experimentale folosite în cadrul cercetărilor .....	37
3.2.1. Analiza chimică prin spectrometrie cu scânteie.....	37
3.2.2. Studiul materialelor prin microanaliză chimică EDS.....	38
3.2.4. Analiza microstructurală prin microscopie electronică – SEM .....	39
3.2.4. Echipament pentru încercarea la tracțiune .....	41
3.2.5. Analiza dilatometrică a materialelor .....	44
3.2.6. Analiza calorimetrică a materialelor utilizând un echipament D.S.C. ....	45
3.2.7. Măsurile termice .....	48
Concluzii.....	50
CAPITOLUL 4 - ELABORAREA ȘI CARACTERIZAREA AMF Cu-Zn-Al ÎN STARE TURNATĂ.....	51
4.1 Alegerea compoziției unui AMF în funcție de temperatura critică de transformare : Formula sau nomograma .....	51
4.1.1 Primul aliaj cu memoria formei studiat.....	52
a) Analiza microscopică.....	52
b) Analiza dilatometrică.....	52
c) Analiza DSC .....	53
d) Calculul Ms utilizând formula și compararea cu rezultatele valorilor obținute experimental .....	54
4.1.2 Al doilea aliaj.....	55

Al doilea aliaj cu memoria formei studiat are compoziție chimică prezentată în tabelul 4.2 : .....	55
a) Analiza microstructurală.....	55
b) Analiza DSC .....	56
c) Analiza dilatometrică .....	56
d) Calculul Ms utilizând formula și compararea cu rezultatele valorilor obținute experimental .....	56
4.2 Procedura experimentală a elaborării și fabricării AMF Cu-Zn-Al în laboratorul Facultății SIM din Iași.....	56
4.3 Determinarea capacității de recuperare a formei și comportamentul mecanic al unui AMF Cu-Zn-Al	62
4.3.1 Analiza microstructurală .....	63
4.3.2 Determinarea punctelor critice de transformare.....	65
4.3.3 Determinarea recuperării efectului de memoria formei.....	67
Concluzii.....	68
CAPITOLUL 5 - DEFORMAREA PLASTICĂ ȘI CARACTERIZAREA ÎN STARE DEFORMATĂ .....	
5.1. Laminarea AMF Cu-Zn-Al.....	70
5.2. Caracterizarea microstructurală a aliajelor în stare călită.....	73
Concluzii parțiale.....	77
CAPITOLUL 6 – MĂSURAREA TEMPERATURII ȘI DETERMINAREA ENERGIEI MECANICE DISIPATE PENTRU AMF Cu-Zn-Al.....	
6.1 Noțiuni recapitulative asupra disipării mecanice.....	78
<i>Probele utilizate</i> .....	79
6.2 Procedura de testare .....	80
6.2.1.Determinarea parametrilor optimi termo-mecanici.....	80
6.2.2 Procesul de încărcare prin ciclare multiplă .....	85
6.2.3. Analiza disipării energiei în timpul testelor de încercare.....	88
Încărcarea mecanică.....	92
6.2.4 Determinarea temperaturii .....	94

6.3. Prelucrarea datelor experimentale.....	95
Simplificarea ecuației difuziei de căldura.....	95
Extragerea disipării mecanice .....	96
6.4 . Considerații privind analiza rezultatelor experimentale .....	96
6.5 Analiza ciclajului termomecanic.....	99
6.5.1 Rezultatele pentru frecvență camerei de 150 Hz.....	99
6.5.2 Rezultatele obținute pentru frecvența camerei de 3 Hz, cu o procedură filtraj.....	101
Concluzii parțiale .....	104
<b>CAPITOLUL 7 – INFLUENȚA COMPOZIȚIEI CHIMICE ASUPRA DISIPĂRII MECANICE.....</b>	<b>105</b>
7.1 Influența compoziției chimice asupra disipării mecanice.....	105
7.3.1 Pregătirea probelor.....	106
7.3.2 Procedura de testare .....	110
7.3.3. Analiza calorimetrică .....	110
7.4. Concluzii.....	114

# **CAPITOLUL 1- STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND AMF PE BAZĂ DE CUPRU**

## *Introducere*

Aliajele *cu memoria formei (AMF)* se remarcă prin proprietăți impresionante. Denumirea lor este legată de *efectul de memoria formei și de comportamentul superelastice*, proprietăți care au la bază particularitatea *transformării martensitice în aceste aliaje*.

Prima mențiune din literatură cu privire la această categorie de aliaje este din anul 1932, când A. Ölander a prezentat în cadrul unei întruniri științifice a Societății Metalografice Suedeze un aliaj Au-Cd cu o elasticitate de cca. 8%. De atunci și până astăzi au fost definite efectele de memoria formei și superelasticitatea și s-au făcut progrese importante în dezvoltarea acestor materiale. Astăzi, aliaje cu memoria formei sunt utilizate în industrie, medicina, aeronautica și în multe alte domenii.

Lucrarea de față este elaborată în colaborare româno-franceză, în triplă tutelă, conform acordurilor stabilite între Universitatea din Pitești, Universitatea Blaise Pascal din Clermont Ferrand și Universitatea Tehnică Gh. Asachi din Iași.

Structurată în două părți și șapte capitole, teza își propune să studieze o grupă importantă de aliaje cu memoria formei și anume, cele din sistemul Cu-Zn-Al derivate din alamele obișnuite, axându-se în mod deosebit pe studiul disipării mecanice prin analiza câmpurilor de temperatură de la suprafața probelor în corelație cu compoziția și microstructura probelor.

În prima parte a tezei s-a realizat un studiu bibliografic privind cercetările efectuate în general asupra AMF și în mod deosebit au fost studiate grupa aliajelor Cu-Zn-Al, de la elaborare, prelucrare, tratament termic la microstructură și proprietăți. Acest studiu a permis stabilirea punctelor albe și a proprietăților insuficient studiate din domeniu și în funcție de acestea s-au stabilit direcțiile de cercetare.

În partea a doua a tezei sunt prezentate cercetările proprii, după cum urmează:

Capitolul al doilea „*Argumentarea alegerii compoziției chimice*” prezintă considerentele care au stat la baza alegerii domeniului de compoziție pentru aliajele cu memoria formei studiate și planul experimental pe capitole și activități, realizat în laboratoarele celor trei universități.

Capitolul 3 „*Materiale și tehnici experimentale*” prezintă materialele utilizate pentru elaborarea aliajelor cu memoria formei, tehnologiile, instalațiile utilizate la elaborare, deformare plastică și tratament termic, precum și tehnicile de caracterizare a probelor: analiza spectrală a compoziției chimice, microscopia electronică cu baleiaj și EDS, încercarea la tracțiune, analiza dilatometrică, analiza calorimetrică, măsurarea surselor de căldură prin intermediul camerei cu infraroșu.

Capitolul al patrulea „*Elaborarea și caracterizarea în stare turnată a aliajelor cu memoria formei Cu-Zn-Al în stare turnată*” prezintă în prima parte un studiu comparativ formule-nomogramă privind alegerea metodei pentru determinarea compoziției chimice finale în raport cu componentele încărcăturii. În partea a doua sunt prezentate elaborarea aliajelor în cuptorul termic cu inducție;

caracterizarea termomecanică prin determinarea punctelor critice de transformare; recuperarea efectului de memoria formei, analiza dilatometrică și analiza microstructurală.

În capitolul 5 „*Deformarea plastică și caracterizarea în stare deformată*” este prezentată deformarea plastică la cald a probelor turnate, tratamentul termic și caracterizarea microstructurală.

În capitolul 6 „*Stabilirea procedurii de măsurare a câmpurilor termice și a metodei de calcul a disipării energiei mecanice*” se prezintă modul de pregătire a probelor pentru testele mecanice, încărcarea mecanică, determinarea temperaturii și prelucrarea datelor experimentale pentru calculul disipării mecanice în cazul a două probe cu structură austenitică, respectiv martensitică.

Ultimul capitol al părții experimentale,7, „*Influența compoziției chimice asupra disipării mecanice*” prezintă corelația între compoziția chimică, microstructură și energia mecanică disipată pentru probele din plaja de compoziție studiată.

La finele fiecărui capitol sunt prezentate concluzii parțiale care sunt sintetizate în capitolul „*Concluzii finale și perspective*”.

## 1.1 Clasificarea aliajelor cu memoria formei

Aliajele cu memoria formei au o serie de proprietăți mult deosebite față de materialele metalice obișnuite. Caracteristică este capacitatea de a-și schimba forma geometrică la trecerea de la o temperatură scăzută la una ridicată. În condiții de educare, schimbarea de formă poate fi reversibilă, încât materialul poate memora două forme geometrice respectiv: forma la temperatură înaltă (forma caldă) și forma la temperatură joasă (forma rece). Transformările se realizează ca urmare a efectului de memoria formei și cu variație de temperatură. Materialul poate executa un lucru mecanic în timpul trecerii de la forma rece la forma caldă [1]. Aliajele cu memoria formei sunt clasificate în funcție de microstructură astfel:

- a) Aliaje cu structură austenitică  $\beta$  (cvc/cc) din sistemele: Cu-Al, Cu-Al-Ni, Au-Cd, Cu-Zn, Cu-Zn-Al);
- b) Aliaje cu memoria formei cu bază de metale ce prezintă mai multe stări alotropice (Co și aliajele sale, Ti și  $Fe_3Pt$ );
- c) Aliaje cu tranziție cubică (aliajele pe bază de In și pe bază de Mn-Cu).

În funcție de compoziția chimică, AMF pot fi încadrate în mai multe familii (tabelul 1.1).

Tabel 1.1. Clasificarea aliajelor cu memoria formei.

Nr. crt	Aliaje exotice	Aliaje nobile	Aliaje feroase	Aliaje pe bază de Cu	Aliaje pe bază de Ni-Ti	Aliaje pe bază de Ni-Mn-Ga
1	Au-Cu-Al	Ti-Ta	Fe-Mn-Cr-Ni-Si	Cu-Zn-Al	Ni-Ti-Cr	Ni-Mn-Ga
2	Au-Cd	Ni-Ti-V	Fe-Cu-C	Cu-Al-Ag	Ni-Ti-Fe-Nd	Ni-Mn-Cu-GA
3	Ni-Mn-In	Ni-Ti-Pd	Fe-Mn	Cu-Zn-Al-Zr	Ni-Ti-Hg	Ni-Mn-Ga-Ti
4	Co-Ni-Ga-Al	Ni-Ti-W	Ni-Fe-Ga-Ge	Cu-Al-Ni	Ni-Ti-Nb	
5	Co-Ni-Ga	Ni-Ti-Ta		Cu-Mn-Al		
6	Co-Al			Cu-Al-Be		

Întrucât aliajele din grupa a) prezintă cele mai bune proprietăți termoelastice, ele au cunoscut și dezvoltări importante pentru aplicații practice. Se remarcă din această grupă aliajele Ni-Ti și aliajele pe bază de Cu. Aliajele Ni-Ti prezintă proprietăți de memorie și rezistență la coroziune mai bune decât aliajele pe bază de cupru, însă din cauza dificultăților de elaborare, de prelucrare și costului ridicat al

materiei prime, utilizarea lor este limitată. Pentru multe aplicații, AMF pe bază de cupru furnizează alternativă economică privind înlocuirea aliajelor de tip nitinol.

Cu toate că aceste aliaje sunt cercetate la nivel fundamental de câteva zeci de ani și proprietățile lor sunt cunoscute în mare parte, interesul aplicativ nu s-a manifestat decât în țările puternic dezvoltate tehnologic, numărul brevetelor de invenție aplicate depășind 15000 [2]. Acest lucru se datorează atât dificultăților legate de obținere, cât și necesității folosirii unor laboratoare de studiu ultramoderne.

În prezent se consideră că proprietățile AMF nu sunt încă valorificate decât în mică măsură. Studiul acestor aliaje a determinat o dezvoltare a cercetării în diverse domenii în scopul găsirii unor aplicații corespunzătoare proprietăților de memoria formei [3, 4]. În prezent aceste aliaje au utilizări în industria aeronautică, aerospațială, mecanică, electronică, în tehnica medicală și în multe alte domenii (vestimentație, jucării, mobilier, artă etc.) [2].

## 1.2. Transformarea martensitică în AMF

Transformarea structurală austenită-martensită, numită și *transformare martensitică*, stă la baza efectului de memorie a formei și a superelasticității. Faza stabilă la temperatură înaltă este austenita ( $\beta$ -cfc) numită și fază mamă. În timpul transformării de fază, structura cubică cu fețe centrate trece în structuri cristaline cum ar fi: ortorombică, monoclinică, tetragonală etc. Transformarea martensitică poate fi produsă fie prin variația temperaturii, fie prin aplicarea unei deformații mecanice.

Caracteristicile transformării martensitice, definite de Cohen Olson și Clapp, sunt:

- Este o transformare fără difuzie, chiar dacă se produce un proces difuzional el nu este esențial pentru transformare.
- Transformarea implică o deformare omogenă a rețelei care conduce la o schimbare de formă macroscopică și nu poate fi redusă la o deplasare prin “shuffles” a atomilor, într-un element de volum dat.
- Deformarea rețelei în timpul transformării este în esență cu deviație, fără variație de volum.
- Cinetica și morfologia fazei formate sunt dominate de energia de deformare.

Microstructura martensitică este mult studiată datorită rolului principal pe care îl joacă în lumea AMF. În figura 1.1 este prezentată schematic legătura dintre compoziția chimică a unui AMF și caracteristicile mecanice.



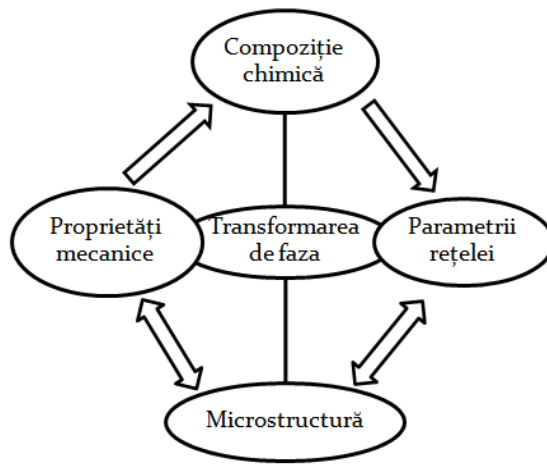


Figura 1.1 Relația indirectă dintre compoziția chimică și proprietățile mecanice într-un AMF.

Compoziția chimică a unui AMF influențează direct parametrii rețelei cristaline, microstructura martensitică și proprietățile mecanice.

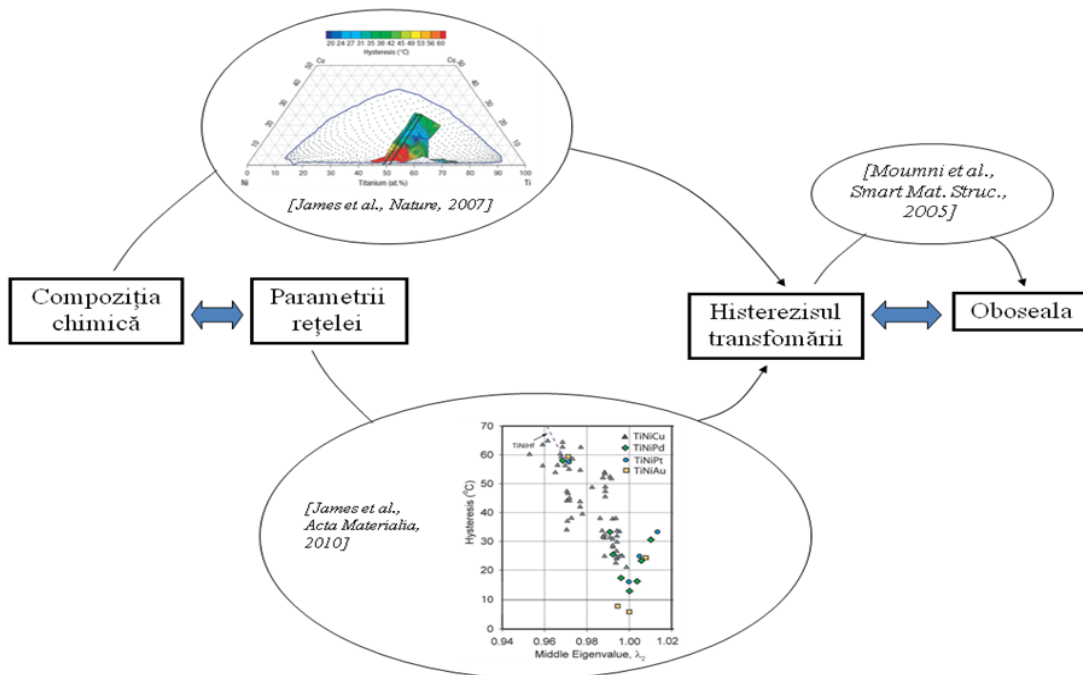


Figura 1.2 Relațiile stabilite între compoziția chimică, parametrii rețelei, histerezisul de transformare și oboseala proprietății de memoria formei.

În figura 1.2 sunt prezentate trei relații ce pun în evidență legăturile stabilite mai sus:

- Relația dintre compoziția chimică și histerezisul transformării sale [5]. Rezultatul publicat de Cui și alții în jurnalul științific Nature în 2006 este prezentat sub forma unei hărți a histerezisului de transformare ca funcție de parametrii rețelei cristaline;

- Relația între parametrii rețelei cristaline și histerezisul de transformare [6]. Zhang și alții au studiat aceste relații la nivelul interfeței austenită-martensită numit plan de habitat;
- Relația dintre histerezisul transformării și comportamentul mecanic al unui AMF. Spre exemplu Mounmi ș.a. [7] arată legătura dintre histerezis și oboseala proprietăților de memoria formei.

Deci putem trage următoarea concluzie: microstructura martensitică are o influență directă asupra proprietăților mecanice ale unui AMF. Influența microstructurii martensitice asupra proprietăților mecanice ale aliajelor cu memoria formei a fost studiată de un număr mare de autori [8-15].

### 1.2.1 Termodinamica transformării martensitice

În literatură există numeroase date ce definesc condițiile termodinamice corespunzătoare transformării austenită-martensită. Au fost determinate domeniile de stabilitate ale microstructurii martensitice și austenitice în funcție de tensiunea de deformare și de temperatura (figura 1.3). Transformarea directă austenită-martensită este reprezentată schematic în diagramă cu o linie continuă. Transformarea inversă este evidențiată cu ajutorul liniei întrerupte. Această diagramă pune în evidență cele patru puncte critice ale transformării la tensiune nulă: Af-austenită final, Ms- martensită start, As-austenită start și Mf – martensită final.

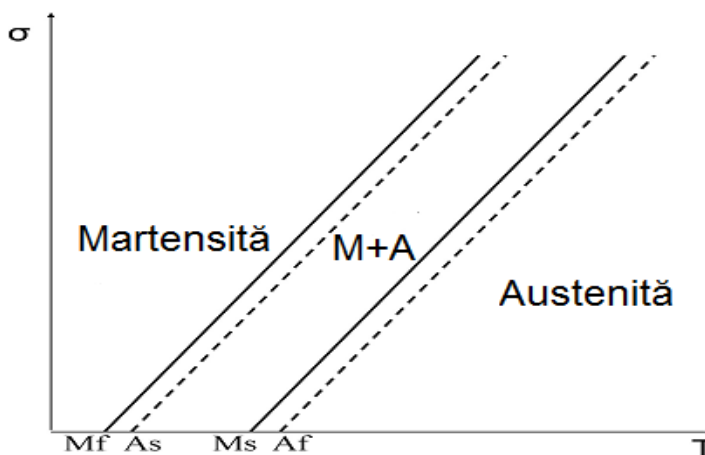


Figura 1.3 Diagrama tensiune-deformație.

### 1.2.2 Aspecte cinematice ale transformării martensitice

În această parte a capitolului vom discuta despre cum se produc, ce sunt și cum sunt reprezentate variatele de martensită la nivel microstructural. În cazul unei probe monocristaline, plăcile de martensită pot fi repartizate pe toată lungimea acestuia. Dacă aliajul studiat este policristalin plăcile de martensită sunt în număr mare și orientate aleatoriu în cazul transformării martensitice induse termic sau preferențial în sensul direcției de deformație, în cazul transformării indusă prin tensiune.

Transformarea martensitică este asociată cu apariția unor tensiuni și deformații:

- a) Dacă transformarea are ca rezultat o singură variantă de martensită, aliajul poate suferi deformații elastice foarte mari, până la 10 %. Această deformație este de zeci de ori mai mare decât la aliajele obișnuite.
- b) Dacă transformarea are ca rezultat mai multe variante de martensită, deformația elastică este mai mică, variind între 3 și 7 %, dar mult mai mare decât cea pe care o pot suferi aliajele obișnuite.

Aliajele utilizate la nivel industrial sunt în majoritate policristaline, acestea pot suferi deformații elastice mai mici de până la 3,2 %.

#### 1.2.4 Reorientarea variantelor de martensită

În cazul unui aliaj ce prezintă mai multe variante de martensită, aplicarea unei tensiuni duce la apariția unei singure variante dezvoltate preferențial în direcția deformării. Dacă deformația produsă este mică, reversibilitatea variantelor de martensită este mare pe când dacă deformația este mare aliajul suferă o deformare ce trece în domeniul plastic, la final rezultând o deformație remanentă.

În cazul unui policristal creșterea și dezvoltarea plăcilor de martensită este limitată de prezența **limitelor de grăunte**. Blocajul produs prin limitele de grăunte impune aplicarea unor forțe termodinamice ridicate pentru a se produce transformarea de fază. În acest mod sunt introduse tensiuni interne în aliaj. În acest caz orientarea plăcilor de martensită se face aleatoriu.

### 1.3 Proprietățile termomecanice ale AMF din sistemul Cu-Zn-Al

Aliajele cu memoria formei au drept caracteristică principală capacitatea de a-și schimba forma geometrică odată cu variația temperaturii. În anumite condiții, schimbarea de formă poate fi reversibilă, astfel încât materialul poate memora două forme geometrice respectiv atât forma de la temperatura înaltă (forma caldă) cât și forma de la temperatura joasă (forma rece [35]. Efectul de memoria formei stă la baza realizării unui lucru mecanic în timpul schimbării formei materialului.

Memoria este o proprietate al cărei efect poate fi măsurat în funcție de domeniul compoziției ales. Caracterizând memoria formei pentru materiale s-a considerat că putem să o măsurăm prin deformația relativă în procente care reprezintă diferența dintre deformația materialului între două limite de temperatură  $M_s$  și  $M_f$  ( $A_s$  și  $A_f$ ).

Principalele caracteristici ale aliajelor cu memoria formei sunt:

1. Efectul simplu de memorie a formei (EMF, figura 1.4) este legat de memoria termică. În esență, el reprezintă redobândirea spontană a formei calde prin încălzire [35]. Cea mai importantă metodă de urmărire a acestui fenomen este încercarea dilatometrică.

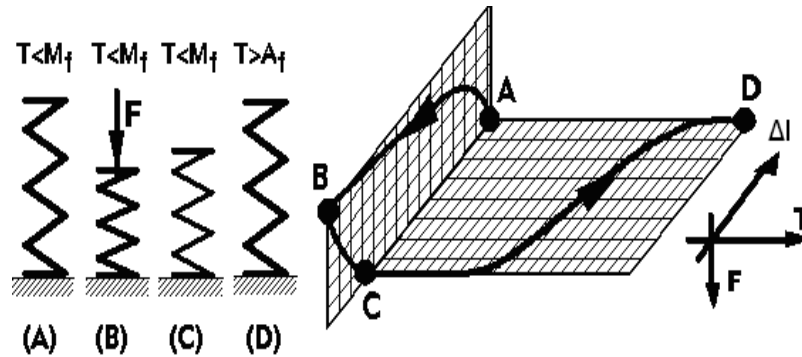


Figura 1.4 Reprezentarea schematică a efectului simplu de memoria formei ( $l$ -alungirea,  $T$ -temperatura,  $F$ -forța)

2. Pseudoelasticitatea (PSE) reprezintă memoria mecanică (figura 1.5). Sub această denumire sunt reunite o serie de comportamente specifice acestor aliaje și se caracterizează prin apariția unei neliniarități pe porțiunea de descărcare a curbei de tracțiune. Pseudo-elasticitatea de maclare este produsă de un proces de germinare și de creștere reversibilă a maclelor, astfel că formarea și creșterea maclelor sau deplasarea limitelor de macle la încărcare duce la o acumulare de energie, care va favoriza producerea fenomenului invers de descărcare [36]. Pseudoelasticitatea de transformare este însoțită de o transformare martensitică indusă prin tensiune. Formarea și reversia martensitei induse prin tensiune odată cu creșterea sau scăderea efortului unitar sunt marcate pe curbele de tracțiune prin prezența unui palier asemănător celui de curgere, pe porțiunile de încărcare respectiv de descărcare [37].

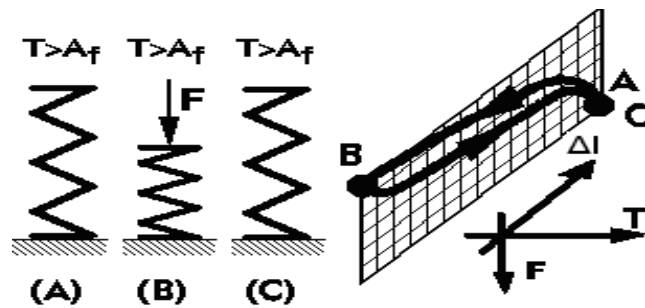


Figura 2.5 Reprezentarea schematică a efectului superelastic ( $l$ -alungirea,  $T$ -temperatura,  $F$ -forța)

3. Efectul de memoria formei cu revenire liberă. Prin revenire liberă elementul de memorie își recapătă forma caldă în absența oricărei constrângeri exterioare, cu scopul de a se produce o deformație. Deformația respectivă, în sens invers, copie procesul de deformare plastică, efectuat la imprimarea formei reci [38].

4. Efectul de memoria formei cu revenire reținută. Prin revenire reținută se înțelege împiedicarea revenirii la forma caldă. În aceste condiții elementul de memoria formei va exercita un efort în sistemul de reținere al deformației [39].

5. Efect de memoria formei generator de lucru mecanic. Aliajele cu memoria formei ce generează lucru mecanic au o largă utilizare. Pentru realizarea unui lucru mecanic este necesar ca încălzirea și răcirea să se facă sub sarcină, în felul acesta se impune existența unei tensiuni de restabilire, reprezentând de fapt o sarcină inițială (o sarcină moartă) [40].

6. Efectul dublu de memorie a formei (efectul de memorie în dublu sens –EMFDS). Acest efect presupune redobândirea spontană a formei calde respectiv a formei reci la încălzire și la răcire(figura 1.6). Pentru imprimarea memoriei în dublu sens trebuie aplicat un tratament termo-mecanic numit de educare care constă în solicitarea de imprimare a memoriei prin repetarea mai multor cicluri [41].

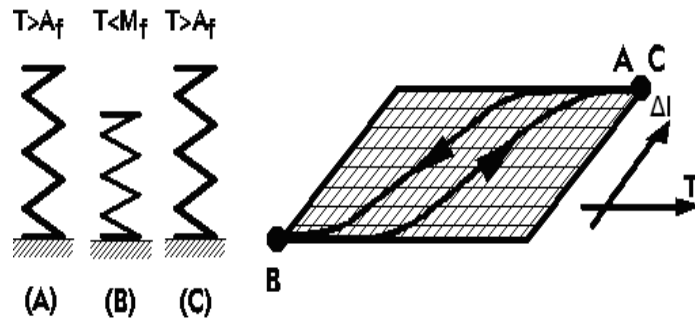


Figura 1.6 Ilustrarea efectului dublu de memoria formei

7. Degradarea efectului de memoria formei în cazul elementelor cu memoria formei, apare la dispozitivele care efectuează un lucru mecanic sau o deformație liberă. Limita de oboseală se definește prin numărul de cicluri până la care tensiunea de recuperare sau deformația scad la o valoare minimă admisă [42]. *Oboseala mecanică* implică ruperea care se produce în patru etape:

- a) acumularea de defecte
- b) formarea fisurilor
- c) propagarea fisurilor
- d) ruperea finală

Pentru mărirea rezistenței la oboseală mecanică a AMF se aplică o laminare la cald urmată de o călire în apă, aceasta conducând la o creștere a tenacității. Metoda cea mai eficientă de creștere a rezistenței la oboseală mecanică este microalierea urmată de călire. *Oboseala termică* este legată în special de degradarea structurală prin acumulare de defecte și durificare.

*Oboseala termomecanică* apare mai accentuat la aliajele cu efect de memorie în dublu sens. Amplitudinea deformației scade brusc după primele 10 cicluri după programul de educare, dar în continuare se stabilizează.

Efectul de amortizare a vibrațiilor este una dintre caracteristicile AMF pseudoelastice și se explică prin reducerea treptată a modulului de elasticitate la descărcare și absorbția energiei mecanice prin frecare internă. Pe o scară convențională a indicilor de amortizare, oțelul are un indice de 0,1; aluminiul un indice de 0,3; AMF Ni<sub>45</sub>Ti % at. poate atinge indicele de 30, iar AMF pe bază de Mn-Cu pot atinge indicele maxim de 40 [43]. Aceste valori susțin afirmația că aliajele cu memoria formei au o capacitate de amortizare a vibrațiilor de până la 200 de ori mai mare decât materialele clasice. Frecarea internă este definită ca efectul transformării ireversibile a energiei mecanice în energie termică, disipată. Pentru caracterizarea frecării interne (F) se utilizează un factor de calitate (Q) care este inversul frecării interne:

$$Q = 1/F \quad (1.1)$$

Frecarea internă este dependentă de mai mulți factori: temperatura; gradul de deformare; starea materialului; frecvența oscilațiilor amortizate.

Dependența frecării interne de temperatură este reprezentată schematic în figura 1.7. În regiunea 1, materialul este în stare martensitică, fiind caracterizat printr-o frecare internă ridicată. În regiunea 2, materialul se află în stare de tranziție deci martensita coexistă cu austenita.

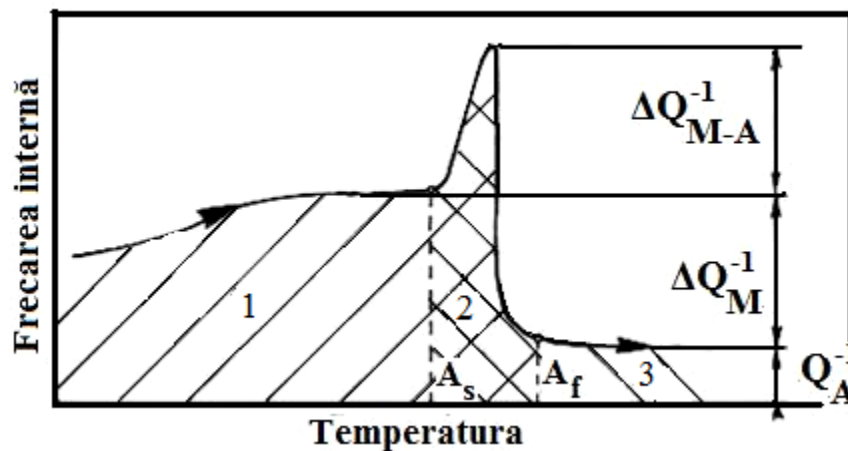


Figura 1.7. Schema de variație a frecării interne cu temperatura la AMF [44].

Frecarea internă a fost exprimată prin intermediul energiei disipate pe unitatea de volum, în cadrul unui ciclu de încărcare-descărcare. Această energie specifică este determinată prin aria dintre curbele de încărcare și de descărcare ale unei bucle superelastice închise. Este evident că energia disipată crește odată cu alungirea relativă, deoarece crește aria buclei. Cum aria buclelor scade odată cu creșterea frecvenței, această scădere este reflectată de figura 1.4. Scăderea capacității de amortizare odată cu creșterea frecvenței de excitație a fost explicată prin introducerea unui modul complex de elasticitate pentru AMF:

$$E = E_{\text{rigid}} + i \cdot E_{\text{amort}} \quad (1.2) \quad [47]$$

În care  $E_{\text{rigid}}$  este modulul de înmagazinare a energiei, caracteristic materialelor rigide (modul de rigiditate), iar  $E_{\text{amort}}$  este modulul de pierdere a energiei, caracteristic materialelor amortizabile (modul de amortizare). În conformitate cu scăderea frecării interne la creșterea frecvenței, s-a observat o scădere bruscă, de până la 50 % și a modulului de amortizare, la creșterea frecvenței de excitație până la cca. 6 Hz [47]. Dincolo de această valoare nu s-au mai observat scăderi. Și modulul de rigiditate prezintă o scădere, dar la creșterea amplitudinii nu a frecvenței [46].

În tabelul 1.2 [48] sunt prezentate principalele caracteristici tehnice ale aliajelor cu memoria formei ce și-au găsit utilități în practică. Pentru aliajele Ni-Ti, Cu-Zn-Al și Cu-Al-Ni, sunt date proprietăți structurale, fizice, chimice, mecanice și tehnologice.

*Tabel 1.2 Principalele proprietăți ale aliajelor cu memoria formei.*

<b>Proprietate</b>	<b>Unitate de măsură</b>	<b>Ni-Ti</b>	<b>Cu-Zn-Al</b>	<b>Cu-Al-Ni</b>
Punct de topire	°C	1240 – 1310	950 – 1020	1000 – 1050
Densitate	$10^3 \text{kgm}^{-3}$	6,4 – 6,5	7,8 – 8	7,1 – 7,2
Conductivitate termică 20 °C	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	10 – 18	120	75
Coeficient de expansiune termică a martensitei	$10^{-6}\text{K}^{-1}$	8,6 – 6,6	17	17
Căldura specifică a martensitei	$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$	470 – 620	390	400 – 480
Entalpia de transformare	$\text{Jkg}^{-1}$	19000	7000	9000
Comportament la corodare		Similar cu seriile 300 de oțel inoxidabil	Similar cu bronzurile cu aluminiu	Similar cu bronzurile cu aluminiu
Compatibilitate biologică		Excelentă	Slabă	Slabă
Rezistență la uzură		Bună	-	-
Susceptibilitate magnetică		$3 \times 10^6$	-	-
Modulul lui Young mecanic	GPa	70 – 98	70 – 100	80 – 100
G martensită	GPa	27	-	-
Rezistența la rupere martensită	MPa	100 – 800	150 – 350	150 – 300
Forța maximă de tracțiune martensită	MPa %	800 – 1000	400 – 900	500 – 1000
Alungirea la rupere martensită	MPa	15 – 60	10 – 15	5 – 12

Rezistența la oboseală 10 <sup>6</sup> cicluri	μm	350	270	350
Dimensiunea grăunților		1 – 100	50 – 150	25 – 100
Anizotropie elastică $2C_{44}(C_{11}-C_{22})^{-1}$		2	15	13
Temperaturile de transformare a formei memorate	°C	-200 la 120 200 la 300 (NiTiPd)	-200 la 150	-200 la 200
	°C	108 la 170	5 la 20	20 la 40
Histerezis termic	%	(NiTiZr)	4 – 6	4 – 6
Deformația recuperabilă prin memorie într-un singur sens	%	4 la 120 6 – 8	4	4
Sub 10 <sup>5</sup> cicluri	%	6 – 8		
Sub 10 <sup>7</sup> cicluri		2		
Deformație recuperabilă prin memorie în dublu sens	%	0,5	0,8 – 4	1 – 2
	%		1	1 – 1,2
Sub 100 cicluri	%	3,2 – 5	0,8	0,8
Sub 10 <sup>5</sup> cicluri	%	6	0,5	0,5
Sub 10 <sup>7</sup> cicluri	°C	2	150 – 200	300
Capacitatea de amortizare (dependentă de frecvență și de amplitudine)	% SDC	400	30 – 85	10 – 20
Deformație superelastice	%	15 – 20	10	10 – 15
Monocristal			2 – 5	1 – 2
Policristal		10		
Înmagazinarea energiei superelastice	J/g MPa	4 – 10	1,8 400 – 700	1 300 – 600
Deformația recuperabilă	J/g	8	1	
Controlul compoziției, topirea și turnarea materialelor		Cu dificultate, în vid	Relativ ușor, în aer	Relativ ușor, în aer
Prelucrare prin laminare și extruziune		Foarte dificilă	Relativ ușoară	Relativ ușoară
Prelucrare la rece		Dificilă	Restricționată	Foarte greu



				de realizat
Prelucrabilitatea		Dificilă	Foarte bună	Dificilă
Raporturi de cost		10 – 100	1 – 10	1,5 – 20

#### 1.4 Considerente privind obținerea aliajelor cu memoria formei

În funcție de faza tehnologică specifică procesului de obținere a AMF - urilor s-a încercat să se determine modul și ponderea cu care diferiți factori influențează prelucrabilitatea metalurgică și implicit caracteristicile fizico-mecanice și cele de memorie ale aliajelor. În funcție de etapa tehnologică parcursă sunt alese metodele experimentale, echipamentele precum și dispozitivele de testare pentru monitorizarea principalilor parametri.

Parametrii de elaborare (compoziția încărcăturii, gradul de puritate a componentelor șarjei, temperatura optimă de elaborare, durata de elaborare, viteza de răcire în fază lichidă și solidă, viteza de solidificare) influențează constituția aliajului (natura și proporția constituenților structurali), mărimea de grăunte, gradul de compactitate, natura și proporția incluziunilor [16].

Elaborarea este prima etapă din procesul de obținere a AMF. Procedeele de obținere se diferențiază în funcție de tipul aliajului, dar și în cadrul aceluiași tip de aliaj, în funcție de proprietățile urmărite. În prezent se folosesc trei tehnologii de obținere a aliajelor cu memoria formei:

- metode convenționale
- centrifugarea topiturii
- metalurgia pulberilor

Metodele convenționale pentru fabricarea AMF Cu-Zn-Al utilizează tehnologia clasică topire-turnare ce este descrisă în 1.4.2.

Tehnicile de solidificare rapidă sunt folosite pentru producerea aliajelor cu memoria formei în benzi subțiri sau fire, cu proprietăți bune de funcționare. Se folosește metoda centrifugării topiturii cu flux plan [17].

Metode de obținere a AMF-urilor din pulberi metalice pot fi grupate în două categorii:

- Obținerea aliajelor din pulberile metalelor componente.
- Obținerea aliajelor din pulberi prealiate.

Cele mai cunoscute și utilizate aliaje cu memoria formei obținute prin aceste tehnologii sunt cele pe bază de cupru, nichel-titan și nichel-aluminiu.

Aliajele ce fac parte din sistemul Cu-Zn-Al pot fi obținute din utilizarea ca materii prime pulberi elementare de Cu, Zn și Al sau din pulberi prealiate (Cu-Zn, Al-Cu, Cu-Zn-Al).

Înainte de efectuarea presării la cald, în vederea prevenirii oxidării pulberilor, matrița se obturează cu un cep și apoi se sudează de teacă. Temperatura de încălzire este de 500°C, iar presiunea cu care se face presarea la cald este de circa 1000 MN/m<sup>2</sup> [18]. Tehnologia de obținere a AMF-urilor de tip Cu-Zn-Al din pulberi prealiate are avantajul obținerii unei granulații fine și uniforme (mărimea medie a grăunților ~100 μm) și a unor proprietăți mecanice superioare. Presarea la rece se face la presiuni de 3000-10000 bari într-o formă flexibilă de cauciuc. Sintetizarea la cald poate fi făcută în curent de hidrogen sau în curent de argon la temperatură mai ridicată (~ 950 °C). Epruvetele obținute sunt supuse în continuare deformării plastice la cald, tratamentului termic de recoacere intermediară și la final călirea [19].

#### 1.4.1 Criterii de alegere a compoziției chimice

Aliajele cu memoria formei din sistemul Cu-Zn-Al sunt aliaje ce derivă din alamele obișnuite a căror diagramă de echilibru este reprezentată în fig.1.8. Este bine să menționăm că determinarea compoziției AMF pe bază de cupru se află în strânsă relație cu diagrama de echilibru, cu variația punctelor critice și cu concentrația elementelor de aliere. Se poate observa din diagramă că temperatura  $M_s = 0$  °C este obținută pentru o concentrație atomică de 38,5 %. Faza β este stabilă aici doar într-un mic interval de temperaturi cuprins între 830-900 °C. Totodată pentru a păstra aceeași structură a fazei β și obținerea martensitei și a efectului de memoria formei la temperatura ambiantă e nevoie de o răcire rapidă.

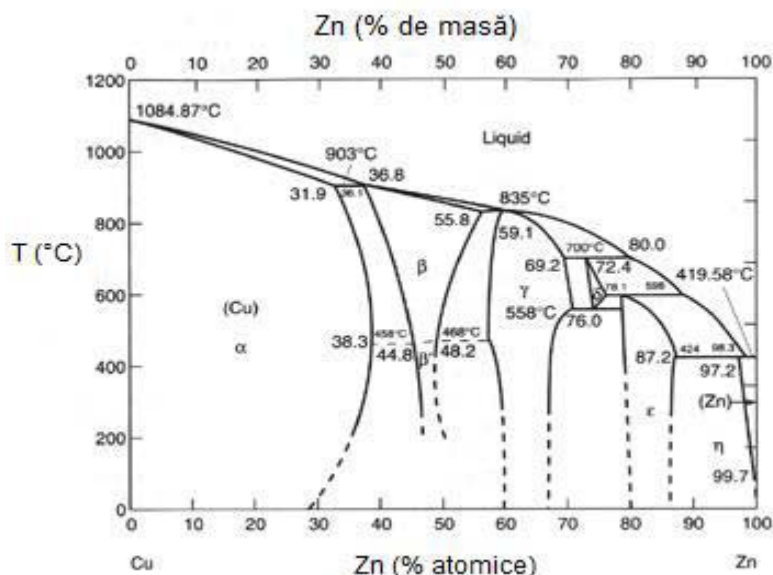


Figura 1.8 Diagrama binară Cu-Zn

Prin alierea cu al treilea element se poate observa o diminuare a temperaturii de răcire. Pentru aceeași temperatură de transformare  $M_s = 0$  °C, se observă că punctul P, ce marchează limita  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ , se situează la 870 °C pentru 2 % Al, la 700 °C pentru 4 % Al și la 650 °C pentru 6 % Al [21]. Deci, alierea cu 2-8 % aluminiu este benefică îmbunătățind capacitatea de călire. De asemenea aluminiul

crește rezistența aliajului la coroziune, rezistența mecanică și plasticitatea. Pentru cantități mai mari de 8 % aluminiu ireversibilitatea transformării este mai mică. AMF Cu-Zn-Al uzuale au un  $M_s$  cuprins între -200 °C și +100 °C [22]. Compoziția chimică a alamelor cu memoria formei se alege, în funcție de valoarea  $M_s$  dorită, între limitele: 62-72 % Cu, 14-30 % Zn, 4-8 % Al.

Alegerea temperaturii  $M_s$  pentru aliajul Cu-Zn-Al se face ținând cont de următoarele:

- Temperatură de transformare inferioară pentru  $M_s$  vor fi obținute la compoziții de 25-30 % zinc și aproximativ 4 % aluminiu [11, 21];
- Temperatură de transformare superioară pentru  $M_s$  vor fi obținute pentru concentrații de 14-19% zinc și aproximativ 8 % aluminiu [11, 21].

Creșterea de la 4 la 8 % a conținutului de Al asigură formarea microstructurii caracteristice martensitei cu o bună reversibilitate a transformării și cu un histerezis de 5-15 °C.

La concentrații de Al mai mari de 8 % reversibilitatea transformării este mai slabă. De asemenea trebuie avut în vedere și că peste 5 % Al punerea în formă la temperatura ambiantă este practic imposibilă [23].

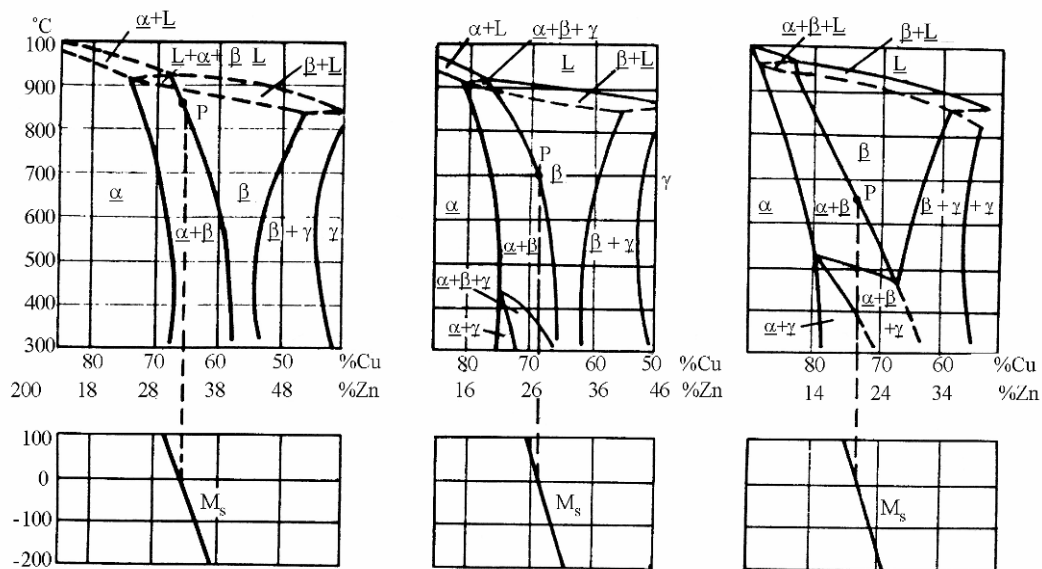


Figura 1.9 Secțiuni în diagrama Cu-Zn-Al, pentru trei concentrații de Al asociate cu variația punctului critic  $M_s$ : a - pentru 2% Al; b - pentru 4% Al; c - pentru 6% Al [25].

Temperaturile  $M_s$  inferioare se obțin la compoziții de 25-30 % Zn, 4 % Al, iar cele superioare la concentrații 14-19 % Zn, 8 % Al [11, 25].

Punctele critice  $M_s$  și  $A_s$  se pot calcula pe baza unor relații empirice [24]:

$$M_s = 2212 - 66,9 [1,355(\%at.Al) + (\%at.Zn)], ^\circ C \quad (1.3)$$

$$A_s = 2177 - 58,79 (\%Zn) - 149,64 (\%Al), ^\circ C \quad (1.4)$$

În figura 1.10 este prezentată variația temperaturii critice de transformare a  $M_s$  în funcție de compoziția chimică. Această nomogramă stabilită de cercetătorul C. M. Wayman și este utilizată la elaborarea AMF Cu-Zn-Al.

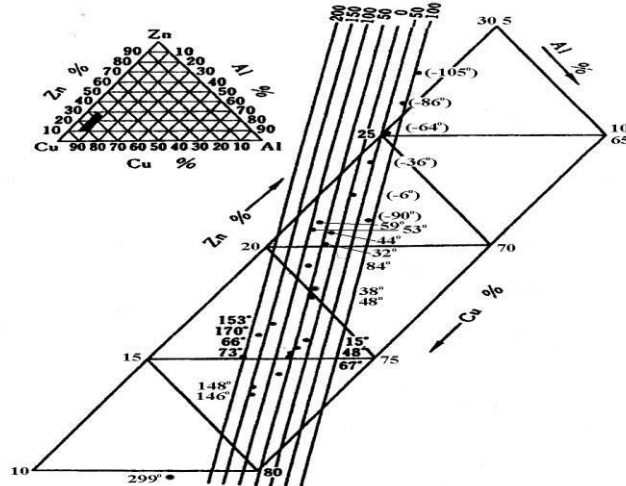


Figura 1.10 Temperatura  $M_s$  în funcție de compoziția aliajelor cu memorie Cu-Zn-Al [23].

Se cunosc de asemenea aliaje Cu-Zn-Al comerciale aliate suplimentar cu unul sau chiar două elemente. Acestea sunt aliaje Cu-Zn-Al-X sau Cu-Zn-Al-Mn-X unde X=B, Ce, Co, Fe, Zr, Ni, la care manganul sau elementul X au fost adăugate în scopul finisării structurii și îmbunătățirii plasticității și proprietăților mecanice, sau pentru modificarea temperaturii  $M_s$  în cazul alierii cu Ni [24, 27].

Două exemple prezentând valori diferite ale temperaturii de început de transformare martensitică în funcție de compoziția chimică, produse de firme recunoscute în acest domeniu sunt prezentate în tabelul de mai jos

Tabelul 1.3. Exemplul a două AMF Cu-Zn-Al comerciale ce prezintă valorile  $M_s$  în funcție de compoziția chimică

Nr. crt.	Compania producătoare	Compoziția chimică	$M_s(^{\circ}C)$	Sursa bibliografică
1	Trefimetaux	Cu - 26,1 % Zn – 4 % Al	24	[8]
2	Delta Metals Research Ltd	Cu – 25 % Zn – 9 % Al	67	[26]

Componentele încărcăturii folosite la elaborare pentru probele prezentate în literatură sunt Cu, Zn și Al sub formă de metale pure cu puritatea minimă de 99,99 %. Pentru îmbunătățirea randamentului

de asimilare a zincului și aluminului se pot utiliza și prealiaje (Cu-Zn și Cu-Al) de compoziție cunoscută dar elaborate tot din componente pure [10, 27, 28]. Ca fluxuri pentru protecția băii se pot utiliza: mangal, sticlă, borax, praf de cocs, negru de fum,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  (separat sau în amestecuri) [27].

#### 1.4.2. Obținerea AMF pe bază de Cu-Zn-Al

Procesul tipic de obținere a AMF pe bază de Cu-Zn-Al presupune topire, aliere și turnare, prelucrare mecanică, tratament termic primar, deformare plastică, tratament termic de pregătire pentru deformare la rece, deformare la rece, prelucrare prin aliere, tratament de imprimare a memoriei și tratament de stabilizare.

- *Topirea*

Utilajele folosite sunt cuptoare electrice cu inducție de înaltă sau medie frecvență cu creuzet din grafit. Topirea se realizează sub mediu de argon, sub vid sau în atmosferă necontrolată. Pentru încărcătură se folosesc componente de înaltă puritate minim 99,99 % [12, 24]. În cazuri speciale se folosesc fluxuri de acoperire, conținând  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  etc., pentru protecția băii metalice [13]. Intervalul de temperatură recomandat pentru topire este 950-1020 °C. În literatura de specialitate nu se găsesc date concrete care să prezinte parametri tehnologici caracteristici elaborării și turnării



Figura 1.11 Elaborarea aliajului cu memoria formei pe bază de cupru-zinc-aluminiu a) cuptor în starea inițială a topirii și b) arderea cu flacără a zincului[51]

- *Alierea*

La finele procesului de elaborare se realizează alierea elementelor chimice. Operația este însoțită de agitarea băii metalice pentru înglobarea aluminului, deoarece densitatea acestuia de  $2,7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  l-ar menține la suprafață. La cuptoarele cu inducție, agitația este asigurată de curenții turbionari induși, care, datorită frecvențelor înalte, pătrund în tot volumul băii metalice. Astfel se obține omogenizarea compoziției chimice. La sfârșitul procesului se introduce zincul. Acesta se evaporă la 907 °C. Din acest

motiv, cantitatea de zinc trebuie majorată cu cca. 10 %. Alierea are permite controlul temperaturii critice și microstructurii (mărimea de grăunte).

Variația temperaturii critice  $M_s$ , în funcție de cantitatea de zinc, a fost ilustrată în Fig. 1.9. După cum s-a menționat mai sus, AMF Cu-Zn-Al de uz comercial au compoziții chimice tipice care se încadrează în domeniul Cu-(18-25) % Zn-(4-8) % Al, cu  $M_s = -200$  °C și  $+100$  °C și conțin elemente de finisare a structurii, cum ar fi: max. 0,04 % B, (0,3-1,3) % Zr și (0,2-0,8) % Ti, ultimele două favorizând obținerea unor granulații de cca. 50-100  $\mu\text{m}$  [29].

Compoziția chimică a AMF pe bază de Cu-Zn-Al trebuie foarte atent controlată deoarece variații de 1 % produc modificări ale temperaturii  $M_s$  de 100 K în cazul aluminiului și de 60 K în cazul zincului.

- *Turnarea*

Turnare probelor de AMF se efectuează de obicei în formă metalică din cupru, răcită cu apă [11] sau în formă din oțel, preîncălzit [30]. Formele sunt vopsite cu o vopsea refractară pentru a se evita disiparea cu viteza, a căldurii în masa formei, provocând defecte de compactitate (pori, retasuri). Înaintea turnării, topitura metalică trebuie supraîncălzită la cca. 1250 °C. În condiții speciale turnarea se poate efectua și în vid [31].

- *Tratamentul termic primar sau betatizarea*

În urma prelucrării mecanice pentru obținerea formei optime dobândirii efectului de memorie a formei este necesară efectuarea unui tratament termic ce poartă numele de *tratament termic primar sau betatizare*. În timpul tratamentului proba a fost încălzită la o temperatură situată între 750-850 °C, temperatura la care proba se afla în domeniul austenitic ( $\beta$ ). Pentru evitarea evaporării zincului, încălzirea se poate efectua în tuburi de cuarț aflate sub presiune [32].

Ciclograma presupune încălzirea odată cu cuptorul până la temperatura de 850°C, menținerea pentru omogenizarea temperaturii pe secțiune. . Răcirea se face în apă [15], ulei [33] sau aer [34].

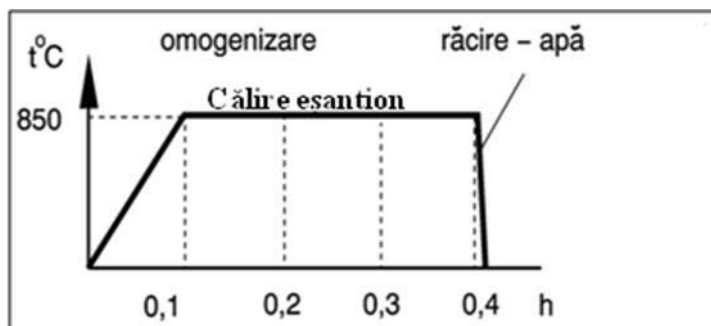


Figura 1.12 *Tratamentul termic de betatizare*

## 1.5 Influența compoziției chimice asupra proprietăților AMF

Utilizarea aliajelor cu memoria formei necesită identificarea compozițiilor chimice optime ce prezintă caracteristici în acord cu proprietățile domeniului de aplicare. Spre exemplu, în construirea de

dispozitive antiseismice, materialele cu memoria formei folosite necesită durată cât mai lungă de utilizare și cu cantitate a energiei mecanice disipate cât mai mare.

Analiza influenței compoziției chimice în procesele de amortizare a vibrațiilor ale unui AMF Cu-Al-Ni a fost realizată de către S.H Chang. Studiul acestuia a vizat aliaje Cu-xAl-4Ni (unde  $x = 13,0-14,5$ ) prezintă transformarea martensitică într-o gamă largă de temperaturi, ce pot fi reglate prin compoziția chimice. Variația compoziției chimice influențează semnificativ caracteristicile de frecare internă. AMF Cu-xAl-4Ni cu un conținut mai mare de Al au maxime de frecare internă mai mici din cauza scăderii proporției de martensită transformată și formarea de precipitate [49].

Cercetări privind influența compoziției chimice asupra histerezisului de transformare au fost făcute de Cui ș.a., rezultatele sunt prezentate sub forma unei cartografii a histerezisului de transformare în funcție de parametrii rețelei cristaline. Cui a testat un număr mare de AMF în aceleași condiții reușind să identifice aliajele ale căror compoziții chimice eliberează cantitate mai mică de căldura în timpul transformării[93].

De asemenea Zhang ș.a. au efectuat cercetări care au stabilit legătura dintre parametrii rețelei cristaline și histerezisul de transformare pentru o serie de AMF. Rezultatele au fost obținute prin studiul interfeței austenită – martensită, zona denumită plan de habitat[50].

În teza de doctorat a lui N. Cimpoeșu este prezentat un studiu amplu al influenței compoziției chimice asupra fenomenului de amortizare al vibrațiilor. În lucrare sunt studiate 4 aliaje Cu-Zn-Al cu compoziție chimică diferită și un aliaj Cu-Mn-Al. Printre rezultatele obținute menționăm:

- stabilirea valorilor frecării interne (capacitate de disipare sau amortizare) pentru cele două stări caracteristice aliajelor cu memoria formei pe bază de Cu-Zn-Al, martensită și austenită.
- obținerea unui aliaj cu frecare internă mare, CuZnAl14 utilizabil în aplicații practice de amortizare și disipare a energiei mecanice.
- obținerea unui aliaj cu memoria formei, CuMnAl01, ce prezintă un vârf de frecare internă la temperaturi criogenice, aliaj ce lărgeste gama de aplicații în domeniul de elemente de amortizare [51].

## **1.6 Studiul variației temperaturii AMF în timpul încercărilor mecanice**

Măsurarea surselor de căldura este imposibil de realizat în mod direct. Cercetările lui A. Chrysochoos [52], utilizate și dezvoltate de către alți autori [53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61], au la bază utilizarea termografiei cu infraroșu ca instrument de măsură pentru studiul aliajelor cu memoria formei.

### 1.6.1 Termografia în infraroșu pentru studiul AMF

Termografia în infraroșu (TI) este folosită la observarea comportamentului AMF, însă există domenii foarte diverse care utilizează această tehnică experimentală.

Utilizarea TI în mecanica solidelor s-a făcut pentru prima dată la începutul anilor 1980. În 1985 [62] apar pentru prima dată principalele aplicații ale acestei tehnici de măsură axate pe studiul disipării și al tensiunii în vecinătatea extremităților unei fisuri. Câțiva ani mai târziu TI a fost folosită pentru identificarea limitelor de oboseală ale metalelor [63].

La sfârșitul anilor '80, lucrările lui A. Chrysochoos își propun stabilirea unei relații directe dintre răspunsurile teoretice ale diferitelor modele propuse în literatură și observațiile lor experimentale. Acestea din urmă sunt realizate asupra oțelurilor, aliajelor pe baza de aluminiu și a AMF.

R. Abeyaratne ș.a. [64] propun utilizarea TI pentru analiza propagării fisurilor și a transformărilor de fază în diverse aliaje. J.A. Shaw și S. Kyriakides [65, 66] pun în evidență prin metoda cuplajului (optic și termic) aspecte termomecanice și apariția transformărilor prezente în AMF pe baza de nichel.

Variația temperaturii surselor de căldură pentru două aliaje cu memoria formei (Ni-Ti și Cu-Zn-Al) este prezentată în figura 1.13: evoluția temperaturilor și a surselor de căldură într-un anumit interval de timp și într-un anumit spațiu, determinate experimental în urma testelor de tracțiune uniaxială asupra unei probe din AMF pe baza de cupru (1.13 a).

Evoluția temperaturilor și a surselor de căldură într-un anumit interval de timp și într-un spațiu bine definit, ca urmare a testelor de încercare mecanică uniaxială asupra unui tub de AMF pe bază de nichel. În aceste două exemple se identifică transformarea de fază grație calculului surselor de căldură ce este descrisă în figura 1.13 (b).

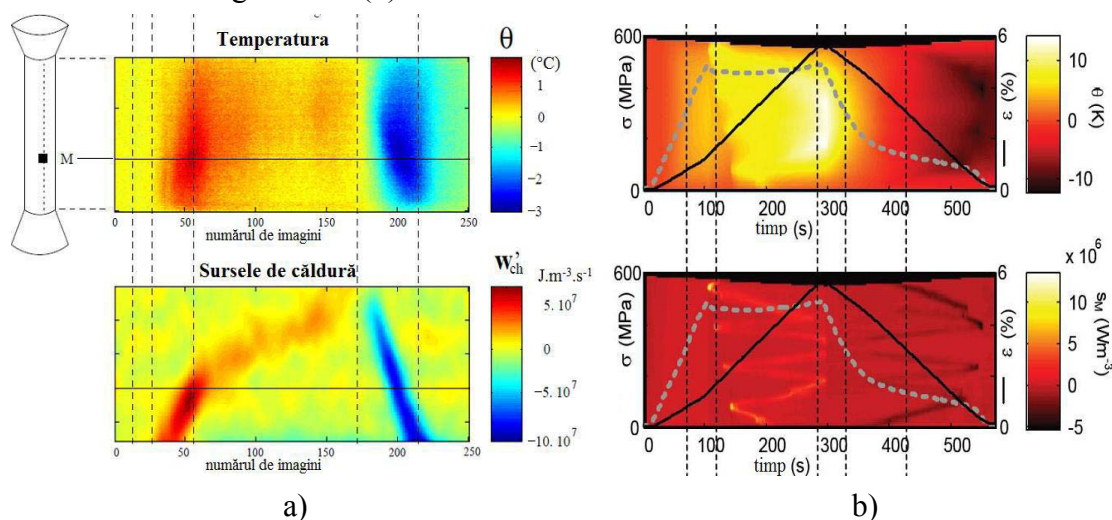


Figura 1.33 Ilustrarea variației temperaturilor și surselor de căldură asupra unui AMF pe baza de cupru și nichel: (a) Evoluția temperaturilor (imaginea din stânga) măsurate în timpul unui test de tracțiune uniaxială asupra unui AMF pe bază de cupru (CuZnAl) și a surselor de căldură asociate (imaginea de mai jos) [54]. (b) Evoluția temperaturilor (imaginea superioară) măsurate în timpul unui test de tracțiune uniaxială asupra unui tub din AMF pe baza de nichel (NiTi). Sursele de căldură asociate se regăsesc în imaginea de mai jos [67].



Articolul de sinteza a lui A. Chrysochoos [53] prezintă TI ca metoda de studiu în comportamentul materialelor. În această lucrare este descrisă prelucrarea imaginilor termice ce conduce la estimarea surselor de căldură plecând de la datele înregistrate cu ajutorul camerei cu infraroșu.

Metoda a fost utilizată și în [54, 55, 56, 57, 58, 67, 68, 69, 70].

### 1.6.2 Cadrul termodinamic

Cadrul utilizat în continuarea acestui lucru pentru determinarea surselor de căldură și a disipării asociate acestora va fi acela al Termodinamicii Mediilor Continue (TMC). El va permite analiza efectelor termice și a celor termice asociate deformării unui mediu continuu. TMC regrupează mai multe tehnici de abordare ale căror obiect de studiu sunt sistemele macroscopice globale.

Prima abordare, numită Termodinamica Proceselor Ireversibile (TPI), generalizează conceptele termostaticii în evoluție lentă și aproape de echilibru termodinamic global și se bazează pe axioma stării locale.

A doua abordare, numită Termodinamica rațională (TR) propune construirea unei teorii termodinamice pentru sistemele „aproape de echilibru”. Abordarea folosită în continuarea acestui document va fi descrisă de termodinamica proceselor ireversibile. Cititorul interesat de diferitele metode de abordare va putea să se delecteze cu teza lui H. Louche [63].

#### - Termodinamica Proceselor Ireversibile

Obiectivul acestei secțiuni este de a prezenta principalele concepte și rezultate legate de TPI. Astfel, un *sistem termodinamic* este un sistem care produce schimb energetic de tipul *lucru mecanic* sau *căldură* cu exteriorul. Un mediu continuu poate fi considerat ca un sistem termodinamic. Un *proces termodinamic* este reprezentat de multitudinea de stări prin care trece sistemul termodinamic în timpul evoluției acestuia.

Astfel, tuturor particulelor acestui sistem li se va asocia câte un element de volum presupus omogen și considerat ca un subsistem termodinamic.

Potrivit axiomei stării locale ce sta la baza TPI : „*în orice moment al unei evoluții, întreg sistemul, chiar și în afara echilibrului, poate fi considerat ca fiind format din reuniunea subsistemelor omogene aflate în stare de echilibru*”. Aceasta înseamnă că pentru evoluțiile suficient de lente, timpul de întoarcere la echilibru termostatic a fiecărei particule este infinit mai mic decât timpul caracteristic întregului sistem.

În continuarea acestui studiu considerăm că un subsistem termodinamic va fi un element de volum al unui material solid.

La echilibru termodinamic, un element de volum va fi descris prin  $(n+1)$  variabile  $(\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_n)$  reale independente, scalare sau tensoriale, numite *variabile de stare*. Ele se pot traduce prin caracteristicile mecanice și fizico-chimice ale elementului de volum. Alegerea acestor variabile va fi condusă de finețea descrierii dorite și de tipul fenomenului ce urmează a fi modelat. Astfel aceste variabile de stare pot fi de două tipuri: *variabilele observabile* (T- temperatura absolută,  $\epsilon$ - deformația

total etc) care definesc integral un sistem reversibil. *variabilele interne* ( $\epsilon_p$ - deformația plastică,  $\epsilon_e$ - deformația elastică, parametri de transformare microstructurală, parametri de îmbătrânire etc) care țin cont de istoria internă și de evoluția microstructurală a materialului.

O *funcție de stare* va fi definită ca o funcție  $F$  cu variabilele de stare corespunzătoare. Ea va fi numită *potențialul termodinamic* atunci când ea va reprezenta energiei (interna, libera, entropie).

Deformația cvasistatică a unui mediu continuu este un exemplu tipic de proces termodinamic cvasistatic (în sensul stării locale). O astfel de deformație trebuie să se producă în conformitate cu principiile TPI, ale căror procese sunt reamintite în ceea ce urmează.

Primul principiu al termodinamicii prezintă conservarea energiei unui sistem. El exprimă posibilitatea de transformare a energiei mecanice în căldură și invers. Pentru descrierea globală a unui sistem  $S$  de volum  $V$  și a cărui limită este  $\delta V$ :

$$dE/dt = P'_{\text{ext}} + Q' \quad (1.5)$$

unde  $E = E + K$  reprezintă energia totală a sistemului și  $E$ -reprezintă energia internă,  $P'_{\text{ext}}$ -reprezintă puterea eforturilor exterioare,  $Q'$ -reprezintă câmpul de căldură primit din exterior de către sistem. Principiul al doilea al termodinamicii postulat vorbește despre existența entropiei și temperaturii absolute, notate cu  $S$  și  $T$ . Câmpul de producere a entropiei este totdeauna superior sau egal cu câmpul de căldură primit împărțit la temperatură.

Principiul al doilea enunțat sub formă globală a unei inegalități apare sub forma:

$$\frac{dS}{dt} \geq \int_V \frac{r}{T} dV - \int_{\delta V} \frac{\vec{q} \cdot \vec{n}}{T} dS \quad (1.6)$$

#### - Inegalitatea lui Clausius-Duhem

Inegalitatea lui Clausius-Duhem se obține introducând energia liberă specifică în ecuația 1.5 și are următoarea formă:

$$\omega_i - \rho \left( \dot{\psi} + s \dot{T} \right) - \vec{q} \cdot \frac{\overrightarrow{\text{grad}T}}{T} \geq 0 \quad (1.7)$$

Inegalitatea poate fi scrisă și sub formă restrânsă prin adăugarea a două mărimi cantitative  $d_1$  și  $d_2$ :

$$d_1 + d_2 \geq 0 \quad (1.8)$$

în care  $d_1$  -corespunde disipării intrinseci sau mecanice și  $d_2$  corespunde disipării termice.

### 1.6.3 Ecuația difuziei de căldură

Ecuația locală a difuziei de căldură pune în evidență variația spațială și temporală a variabilei de stare  $T$  (temperatura absolută). Aceasta reprezintă de fapt o rescriere a expresiei locale a conservării energiei plecând de la potențialul termodinamic al energiei libere specifice care descrie legile de stare:

$$\rho \frac{ds}{dt} = \rho \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \dot{\alpha}_j - \rho \left( T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T^2} T + T \frac{\partial^2 \psi}{\partial \alpha_j \partial T} \dot{\alpha}_j \right) = r - \text{div } \vec{q} - w'_i \quad (1.9)$$

Daca vom introduce noțiunea de căldură specifică  $C$ , pe care o presupunem constantă pentru variații mici de temperatură și legea lui Fourier, vom avea următoarele ecuații:

$$C = T \frac{\partial s}{\partial T} \quad (1.10)$$

$$\vec{q} = -k \text{grad} T$$

Ecuația căldurii devine:

$$\rho C \dot{T} - \text{div} (k \overrightarrow{\text{grad} T}) - r = d_1 + \rho T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T \partial s} \dot{s} + \rho T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T \partial \alpha_i} \dot{\alpha}_i \quad (1.11)$$

unde :

$C$ : căldura specifică (în  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ );

$\rho$ : masa volumică (în  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ );

$k$ : tensor de conductivitate (de ordinul 2) (în  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

În scopul simplificării ecuației de mai sus, aceasta se poate rescrie sub următoarea formă:

$$\rho C \dot{T} - \text{div} (k \overrightarrow{\text{grad} T}) = d_1 + w'_{ctm} + r \quad (1.12)$$

Fiecare termen al acestei ecuații poate fi detaliat astfel:

- i.  $\rho C \dot{T}$  și  $\text{div} (k \overrightarrow{\text{grad} T})$ : acești doi termeni se traduc prin câmpul de absorbție sau de desorbție a căldurii și variațiile câmpului de căldură în mediu respectiv. Acestea din urmă sunt datorate conducție termice.
- ii.  $d_1$ : acest termen se refera la *puterea volumică disipata* (disipare intrinsecă). Definiția acesteia este data de ecuația 1.10. Acest termen este omogen la o putere volumică ( $\text{W}/\text{m}^3$ ) și este totdeauna pozitiv. El este urmarea fenomenelor ireversibile (îmbătrânire prin oboseala, plasticitate etc.) ce se produc la nivel microstructural în timpul deformației

materialului. Trebuie precizat că buclele de histerezis observate în timpul testelor de tracțiune uniaxială (încărcare-descărcare) efectuate asupra unui AMF sunt datorate acestui termen. Pe de altă parte este provocat de către cuplajul termomecanic pentru condiții nonizoteme ale testelor [54, 55, 59, 71].

- iii.  $r$ : reprezintă *câmpul de căldură volumică* ce este schimbat cu mediul extern (efect joule, radiație,...).
- iv.  $w'_{\text{ctm}}$ : acest termen descrie ansamblul *cuplajului termomecanic* și se desprinde în două părți:

- $\rho T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T \partial \epsilon} \div \dot{\epsilon}$ , numit *cuplaj termoelastic*. Acest termen ține cont de faptul că un material solicitat la întindere se încălzește după ce este comprimat și se răcește în momentul solicitării. Influența acestei mărimi asupra temperaturii se face prin componenta elastică  $\epsilon^{\text{el}}$  a câmpului de deformație și prin intermediul coeficientului de dilatare termică din expresia energiei libere [60]. Acest termen poate fi scris în modul următor:

$$-T \tilde{A} \underline{\alpha} : \frac{\partial \epsilon^{\text{el}}}{\partial t} \quad (1.13)$$

în care  $\tilde{A}$  este tensorul de rigiditate de ordinul al patrulea și  $\underline{\alpha}$  este tensorul de ordinul al doilea al dilatației termice. În cazul particular al unui material izotrop, ecuația 20 devine:

$$-T \alpha \frac{\partial \sigma}{\partial t} \quad (1.14)$$

unde  $\alpha$  este coeficientul de dilatație termică material și  $\sigma$  urma tensorului tensiunilor;

- $\rho T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T \partial \alpha_i} \dot{\alpha}_i$ . Această mărime ține cont de toate cuplajele generate de alte fenomene termomecanice.

Fenomenul caracteristic ce se produce în cazul transformării martensitice al aliajelor cu memoria formei este asociat cu căldura latentă produsă în timpul transformării de fază.

- v.  $S_i$ : reprezintă *densitatea volumică a surselor de căldură de origine mecanică*.

El arată că sursele de căldură sunt apar în același timp de disiparea intrinsecă și cu termenii cuplajului termomecanic. Importanța unuia sau celuilalt dintre acești doi termeni variază în funcție de tipul materialului sau de solicitările studiate.

#### 1.6.4 Radiația termică: natură și emisivitate

Secțiunea precedentă arată cât de importantă este măsurarea corectă a câmpului de temperatura la suprafața eșantionului. Termografia în infraroșu este tehnica de analiză care este foarte puternic legată de radiația ce provine de la suprafața probei analizate termic și a obiectele ce emit radiație electromagnetică [63]. Radiația termică este o emisie a unei unde electromagnetice caracterizată prin

lungimi de undă cuprinse între 0,3 și 1000  $\mu\text{m}$ . Spectrul infraroșu ocupa intervalul situat între 0,75- 1000  $\mu\text{m}$ . Radiația măsurată prin observarea unui corp a cărei temperatură este  $T_0$  rezultă din suprapunerea a patru fenomene [72], întâlnite (figura 1.14):

- Corpul cu temperatura  $T_0$  emite radiație proprie, notată  $R_a$ ;
- Corpul reflectă o parte din energia primită sub forma de radiație spre mediul ambiant; aceasta este notată  $R_e$ ;
- Dacă corpul este parțial transparent, el transmite o parte din radiația emisă de fond. Partea de radiație transmisă de către corp este notată  $A_{bat}$ ;
- La sfârșit se adăugă absorbția radiației apărute în urma traversării spațiului dintre obiect și camera cu infraroșu; aceasta se notează  $A_{bat}$ .

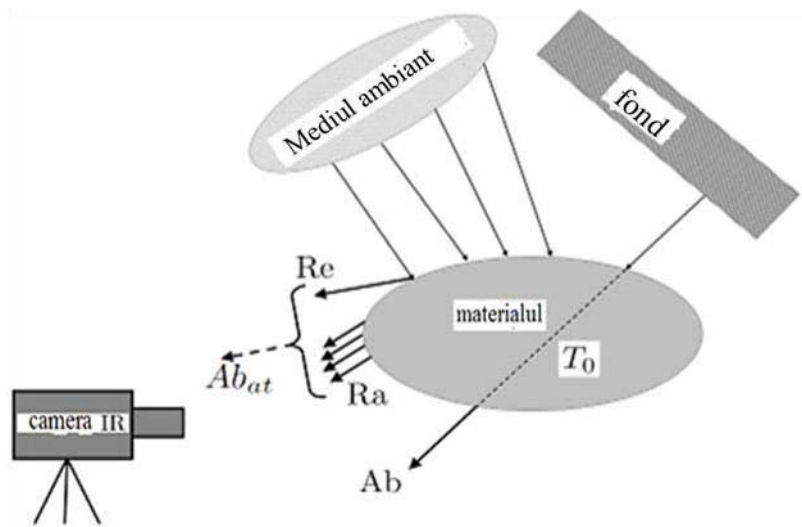


Figura 1.14 Reprezentarea schematică a reflexiei ( $R_e$ ), a absorbțiilor ( $A_b$ ), ( $A_{bat}$ ) și a emisiilor datorate radiației ( $R_a$ ) a unui corp la o temperatură  $T_0$ [89]

Radiațiile reflectate și emise de către obiectul studiat variază în funcție de natura obiectului. Apare necesitatea definirii unui corp etalon, numit „Corp Negru”. Acesta poate fi definit în felul următor [63]. Un 'Corp Negru' absoarbe complet toate radiațiile termice întâlnite, indiferent de lungimea de undă a radiației și de direcția lor. El este în aceeași măsură considerat un „emițător perfect” la toate temperaturile și în mediu izotrop. Emisivitatea sa, notată cu  $e$  este egală cu 1.

Emisivitatea unui material este dată de raportul dintre energia primită de către corp și aceea ce va fi radiată de corp la aceeași temperatură. Ea depinde de direcția radiației, de temperatura și de starea suprafeței materialului.

Camera măsoară radiația rezultată în urma celor patru fenomene descrise precedent. Prin urmare, radiația depinde în același timp de emisivitatea și de temperatura obiectului radiant. Radiația măsurată pe un „corp negru” provine în cea mai mare măsură din emisia proprie. Acesta este motivul pentru care probele folosite în timpul testelor cu termografie în IR sunt în prealabil spălate, degresate iar mai apoi

sunt acoperite de un strat de vopsea neagră mată cu o puternică emisivitate ( $> 0,96$ ) [63]. Proba poate să fie considerată un „corp negru” în măsura în care reflexia radiației IR pe vopsea este neglijabilă.

### 1.6.5 Ecuția căldurii în 0D

Această secțiune are scopul de a stabili ecuația căldurii 0D, care stă la baza estimării surselor de căldură în cazul studiului nostru.

Orice sistem termomecanic aflat în afara echilibrului este considerat ca o sumă a unui număr de subsisteme omogene aflate la echilibru. În acest context, ecuația corespunzătoare este stabilită considerând procesul deformației aspect al unui proces termodinamic quasistatic. Acest proces poate fi disipativ din punct de vedere mecanic. Prin simplificarea ecuației difuziei de căldură cu ajutorul legii conducției de căldură determinată de Fourier se obține:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} - k \operatorname{div}(\mathbf{grad} T) = s_c + r_{ext} \quad (1.15)$$

unde  $T$  - este temperatura,  $r_{ext}$  - sursa externă de căldură și  $s_c$  - sursa de căldură produsă sau absorbită de material. Parametrii materialului sunt: densitatea -  $\rho$ , conductivitatea termică -  $k$  și căldura specifică  $C$ . Variațiile temperaturii  $\theta = T - T_{ref}$  sunt definite în concordanță cu câmpul temperaturii de referință  $T_{ref}$  care este definit atunci când specimenul nu produce sursă de căldură. Considerăm sursa externă de căldură ca fiind constantă pe durata testului, ecuația 1.15 devine:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} - k \Delta \theta = s_c \quad (1.16)$$

Pentru comportament termoelastic, sursa de căldură  $s_c$  produsă de material este compusă din termenul cuplajului termoelastic și disiparea mecanică (intrinsecă). Acest parametru din urmă apare datorită ireversibilității ce apare în material în timpul testelor.

#### i. Simplificarea ecuației difuziei de căldură

Se consideră o geometrie a probei și o încărcare mecanică astfel încât deformația câmpului este omogenă în eșantion în orice moment. Datorită unor valori foarte scăzute ale difuzivității în AMF în comparație cu celelalte metale, câmpul de temperatură este aproape omogen la suprafața probei. În consecință, temperatura la suprafața probei este aproape egală cu media temperaturilor de pe întreaga suprafață. Ecuația sursei de căldură poate fi scrisă în acest caz astfel [74, 75, 76, 77]:

$$\rho C \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\theta}{\tau} \right) = s_{the} \quad (1.17)$$

unde  $\tau$  - reprezintă o constantă de timp ce caracterizează schimburile de căldură dintre probă și aerul din interiorul sălii de experimente (convecție). Această formulare a ecuației căldură poate fi numită formularea **ecuației sursei căldurii în 0D**. Pentru determinări similare ale ecuației sursei de căldură, se

pot studia referințele [78, 79, 80, 81, 82, 83], care prezintă calculul ecuației sursei de căldură în 1D respectiv 2D.

Valoarea lui  $\tau$  caracterizează nivelul de adiabaticitate al evoluției sistemului termodinamic. Astfel, dacă  $\tau$  are o valoare prea mare în timpul testelor, sistemul termodinamic poate fi considerat adiabatic.

## ii. Unitățile de măsură ale sursei de căldură

Sursa de căldură  $s_c$  este exprimată în  $W.m^{-3}$ . Însă, este util să dividem această cantitate cu  $\rho C$ :

$$s = \frac{s_c}{\rho C} \quad (1.18)$$

În urma simplificării prin  $\rho C$  rezultă ecuația sursei de căldură exprimată în  $^{\circ}C.s^{-1}$ . Folosind această unitate de măsură este posibil să exprimăm cantitatea de căldură produsă în cazul unui proces adiabatic. În cazul în care sistemul respectă condițiile non adiabaticității rata de temperatură obținută este diferită datorită schimbului de căldură cu mediul înconjurător.

Astfel din ecuația 1.17, ecuația sursei de căldură în 0D este exprimată astfel:

$$\left( \dot{\theta} + \frac{\theta}{\tau} \right) = s \quad (1.19)$$

## Concluzii

Datele din literatură privind cercetările în domeniul aliajelor cu memoria formei arată că aliajele cu bază de cupru constituie o variantă importantă ce poate fi luată în considerare pentru numeroase aplicații industriale.

Studiile din literatură au fost efectuate în general pentru un singur aliaj sau pentru un grup mic de aliaje cu compoziții foarte apropiate.

Există referințe privind măsurarea câmpurilor termice de la suprafața probelor în timpul deformării folosind camera în infraroșu, chiar și o metodă pusă la punct de A. Chrysochoos.

În literatura sunt prezentate cercetări privind dependența capacității de amortizare a vibrațiilor de compoziția chimică, cât și influența acesteia asupra frecării interne.

Cui ș.a. au reușit să traseze o hartă a histerezisului de transformare în funcție de parametrii rețelei cristaline, realizând o corelație cu compoziția chimică a aliajelor studiate.

În bibliografia studiată nu există date și nici metode de calcul a energiei mecanice disipate în funcție de câmpurile termice.

## **PARTEA A II-A**

### **CERCETĂRI EXPERIMENTALE**

#### **CAPITOLUL 2 - ARGUMENTAREA ALEGERII COMPOZIȚIEI CHIMICE ȘI PROGRAMUL EXPERIMENTAL**

Obiectivele cercetării științifice derulate în cadrul tezei sunt:

- Elaborarea unui grup de aliaje cu memoria formei din sistemul Cu-Zn-Al ce acoperă o plajă importantă de compoziții din domeniul cu transformare  $\beta \rightarrow M$ ;
- Stabilirea corelației între compoziția chimică, microstructură, proprietăți termomecanice și efectul termic care însoțește transformarea structurală;
- Calculul disipării de energie mecanică pe baza efectul termic care însoțește transformarea structurală.

#### **2.1 Argumentarea plajei de compoziții**

Pentru a stabili corelația între compoziția chimică, microstructură, proprietăți termomecanice și efectul termic care însoțește transformarea structurală este necesar un studiu pe un domeniu de compoziție cât mai larg. Aliajele elaborate pentru acest studiu au fost alese în funcție de mai multe criterii:

- Aliaje din sistemul Cu-Zn-Al cu structură martensitică sau austenitică la temperatură ambiantă;
- Influența proporțiilor de zinc și aluminiu asupra microstructurii;
- Stabilirea unei compoziții chimice de bază, aleasă cu ajutorul diagramei de stare Cu-Zn pentru a putea obține cu ușurință transformarea  $\beta \rightarrow M$  chiar și la viteze de răcire mai mici de la care se pornește pentru obținerea prin aliere a setului de aliaje;

Deoarece nu au fost găsite articole în literatura de specialitate care să măsoare disiparea mecanică la AMF, am avut dreptul la liber arbitru în alegerea zonei de pe suprafața diagramei care să fie supusă studiului. Însă studiul reprezintă o continuitate a cercetărilor AMF în domeniul disipării energiei mecanice și legăturii dintre aceasta și compoziția chimică. Mulți cercetători din domeniul AMF au fost și sunt interesați de stabilirea unei legături dintre microstructură și compoziție chimică, compoziție chimică și histerezisul de transformare, histerezis și structura cristalină a rețelei cristaline (vezi concluziile capitolului 1).



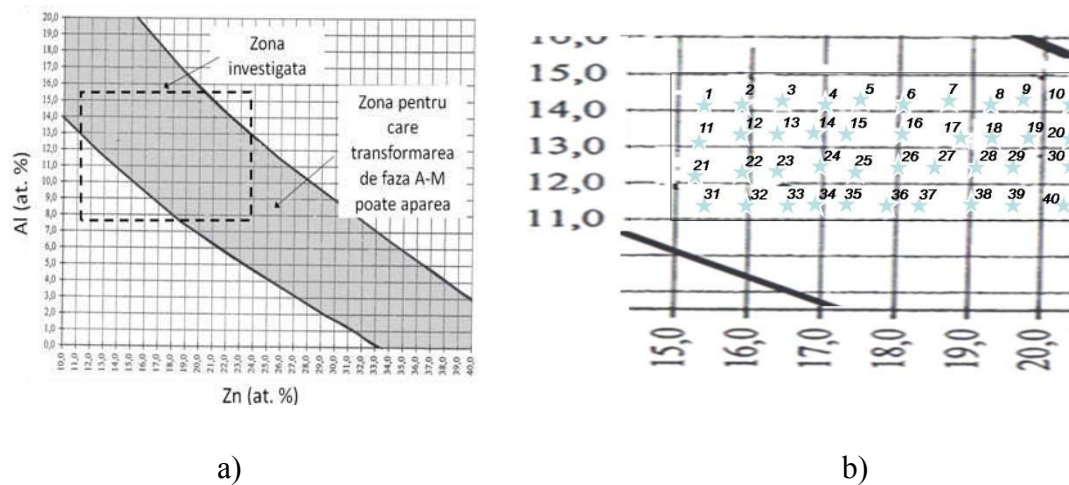


Figura 2.1 Zona aleasă teoretic pentru analiza disipării energiei mecanice în a) și zoom cu pozițiile alese pentru probele de AMF Cu-Zn-Al pentru a fi fabricate în b)

În figura 2.1 sunt prezentate pozițiile aliajele Cu-Zn-Al alese pentru a fi fabricate. În partea stângă este prezentată integral diagrama binară Al-Zn, exprimată în procente atomice, care prezintă zonă unde transformarea de fază poate avea loc [115]. Astfel, alegerea aliajelor destinate cercetării a fost făcută în acest spațiu delimitat cu linie groasă continuă. Pentru elaborare s-a ales zona superioară a acestei diagrame.

În partea dreaptă pentru o identificare ușoară a pozițiilor exacte ale aliajelor destinate elaborării s-a efectuat o mărire a spațiului delimitat cu linie întreruptă în diagrama Al-Zn ce prezintă zona destinată cercetărilor. Mai multe detalii cu privire la aspecte legate de procedura de elaborare vor fi prezentate în capitolul 4.

De asemenea variația compoziției chimice este destul de mare pentru a fi trasate concluzii referitoare la măsurarea disipării mecanice și influenței compoziției chimice asupra disipării ireversibilității mecanice, între 11-15% atomice pentru concentrația de aluminiu și între 15-21 pentru concentrația de zinc.

## 2.2 Programul experimental

Studiul de față reprezintă munca depusă de o echipă întreagă și pusă laolaltă de mine. Prezenta lucrare reprezintă muncă desfășurată pe o perioadă de trei ani în trei laboratoare diferite:

- ✓ Universitatea din Pitești, Laboratorul de Știința și Ingineria Materialelor din Pitești;
- ✓ Universitatea Tehnică Gh. Asachi, Laboratorul de Știința și Ingineria Materialelor din Iași;
- ✓ Universitatea Blaise Pascal, Laboratorul de Mecanică și Inginerie (LaMI), Institutul Francez de Mecanică Avansată (IFMA)

Programul experimental este descris în tabelul de mai jos:

Tabelul 2.1 Descrierea programului experimental

NR. CRT	ACTIVITATEA	ECHIPAMENTE FOLOSITE	LOCAȚIA	DETERMINĂRI
1	Elaborarea AMF	Cuptor electric cu rezistența  Forme de turnare continuă (cilindrică și paralelipipedică)	Universitatea Tehnica Iași	Alegerea aliajelor studiate  Alegerea compoziției chimice  Fabricarea AMF Cu-Zn-Al și Cu-Al-Ni
2	Caracterizarea microstructurii și proprietăților aliajelor în stare turnată	Microscopie optica  Dilatometru  MEB  DRX	UPIT  Universitatea Tehnica Iași	Analiza microstructurală  Determinarea efectului de memoria formei  Determinarea fazelor constituente
3	Tratamente termice de punere în soluție	Cuptor cu rezistență	Univ. Teh. Iași	Evidențierea efectului de memorie
4	Controlul compoziției chimice	Spectrofotometru cu scânteie	Univ. Tehnică din Iași	Determinarea compoziției chimice
5	Caracterizarea AMF după tratamente	Microscopie optica  MEB  DRX	UPIT  Universitatea Tehnica Iași	Analiza microstructurală  Determinarea fazelor constituente
6	Deformarea plastica a aliajelor în stare turnată și după tratamentul termic	Instalație de deformare tip laminor	U Tehnica Iași	Micșorarea grosimii AMF fabricate
7	Analize calorimetrice	Calorimetru	Univ. Tehnica Iași	Determinarea punctelor critice ale temperaturilor de transformare (Af, Ms, As, Mf)

8	Caracterizarea eșantioanelor în vederea stabilirii influenței deformării plastice asupra microstructurii și compoziției chimice	Microscopie optică MEB DRX	UPIT Universitatea Tehnica Iași Univ. Blaise Pascal	Determinări microstructurale pentru comparații între starea turnată și starea laminată Spectrul energiilor chimice emise de aliaj
9	Teste de tracțiune și înregistrarea câmpului de temperatură	Cuplajul dintre mașina de tracțiune și camera cu infraroșu	Univ. Blaise Pascal	Teste de încercări mecanice cu determinarea fazei în stare inițială Teste de ciclaj mecanic cu determinarea câmpului de temperatură
10	Prelucrarea și interpretarea datelor experimentale	Programul Matlab	Univ. Blaise Pascal	Prelucrarea câmpului de temperatură și determinarea evoluției temperaturii în timpul testelor Determinarea disipării mecanice caracteristice fiecărui aliaj în timpul ciclajului mecanic
11	Determinarea legăturii disipare mecanică, compoziție chimică, microstructură		UPIT	Prelucrarea datelor termomecanice și stabilirea legăturii disipare, concentrație, microstructură

## Concluzii

- A fost aleasă o plajă de compoziție care permite stabilirea unei corelații între compoziția chimică, proprietățile termomecanice și disiparea de energie.
- S-a stabilit un program experimental riguros, pe etape și activități pentru realizarea obiectivelor tezei.

## ***CAPITOLUL 3 – MATERIALE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE***

Materialele metalice prezintă întrebuințări încă din cele mai vechi timpuri datorită proprietăților pe care le prezintă. Dezvoltarea acestora începe încă din timpuri străvechi, odată cu descoperirea fierului și a prelucrării acestuia. De asemenea descoperirea cuprului și a bronzurilor a dus la îmbunătățirea nivelului de trai și creșterea nivelului de viață.

Încă de pe atunci omul continuă expansiunea pe treptele cunoașterii și dezvoltării, ca urmare apar primele semne ale apariției aliajelor cu memorie la începutul secolului XIX. Se descoperă apoi proprietățile uluitoare ale acestor aliaje iar cercetările în această direcție cresc exponențial. Iar toate aceste proprietăți se datorează existenței transformării martensitice, transformare care se poate produce prin variația temperaturii și prin încărcare mecanică.

Însă pentru identificarea transformării produse și a modificărilor produse la nivel microstructural s-au adaptat diferite tehnici de măsură și analiză cum ar fi: microscopia optică și microscopia cu transmisie de electroni. De asemenea pentru determinări ale punctelor critice de transformare se folosesc tehnici specializate, cum ar fi: calorimetrie, rezistivitate și dilatometrie.

Și inventivitatea cercetătorilor nu se oprește aici, tot timpul există tendința determinării a noi metode de analiză care să ofere date cât mai precise și cât mai puțin impurificate.

În continuare sunt prezentate aspecte teoretice ale materialelor și metodelor folosite în determinările realizate în cadrul tezei de doctorat.

### **3.1. Materialele utilizate**

În această teză de doctorat sunt studiate aliaje metalice cu memoria formei din familia cuprului. Mai exact sunt studiate aliaje cu memoria formei Cu-Zn-Al. Inițial s-au fabricat două familii diferite de aliaje cu scopul de a studia disiparea mecanică asupra lor și a compara proprietățile prezentate de fiecare. Însă planul de cercetare prevăzut a anticipat imposibilitatea studierii ambelor grupe și s-a decis alegerea unei singure grupe: Cu-Zn-Al.

Materialele utilizate în această teză sunt materiale metalice, de înalta puritate care se găsesc în stare inițială sub formă de lingouri:

- Cupru – materialul metalic cu conținut majoritar, cu o puritate minimă de 99,99%;
- Zinc-metalul cu aportul secundar din punct de vedere al compoziției chimice și cu o puritate mai mare de 99,9 %;
- Aluminul – metalul cu aportul cel mai scăzut, dar de o puritate crescută(99,99%), la fel ca și celelalte două componente ce alcătuiesc aliajul neferos cu memoria formei.

### 3.2. Tehnici experimentale folosite în cadrul cercetărilor

În cadrul tezei de doctorat s-au folosit o serie de tehnici experimentale, începând cu pregătirea materialelor destinate fabricării amestecului și finalizând cu analiza disipării energiei în timpul testelor mecanice. Astfel, conform etapelor tehnologice de lucru și tehnicilor corespunzătoare utilizate pot fi enumerate în ordinea cronologică efectuării acestora, următoarele etape:

- I. Tehnici utilizate la prelucrare mecanică a lingourilor metalice pentru pregătirea corespunzătoare a maselor calculate în vederea topirii și alierii materialelor;
  - II. Topirea aliajelor și alierea AMF, s-a făcut într-un cuptor cu inducție cu creuzet din grafit;
  - III. Analiza aliajelor în sare turnată, unde se folosesc mașini standard de prelucrarea electromecanică, de șlefuire și lustruire;
  - IV. Analiza aliajelor se face în urma aplicării unui tratament chimic de punere în soluție;
  - V. Analiza microstructurală, se utilizează microscopul optic și electronic cu baleiaj(MEB);
  - VI. Determinării compoziției chimice, sunt folosite două instrumente de măsură: microscopul cu scanare de electroni și spectrofotometru cu scânteie;
  - VII. Determinarea efectului de memoria formei( mașinii de tracțiune și dilatometru);
  - VIII. Analiza temperaturilor critice de transformare, folosește calorimetru și dilatometru( analiza calorimetrică);
  - IX. Deformare plastică la cald pentru reducerea dimensiunilor probelor cu ajutorul unui laminor;
  - X. Ajustarea dimensiunii probelor laminate conform dimensiunilor dorite se face cu ajutorul unei mașini de debitat;
  - XI. Tratamente termice (cuptor electric cu rezistență);
  - XII. Măsurarea variației temperaturii în timpul testelor de încercări mecanice se face cu ajutorul camerei cu infraroșu, iar pentru încercările mecanice de ciclaaj se folosește o altă mașină de tracțiune
- În cele ce urmează vor fi descrise cele mai importante tehnici folosite pentru studiul materialelor din această teză. Vor fi prezentate: echipamentul utilizat, tehnica de analiză și proprietățile acestora.

#### 3.2.1. Analiza chimică prin spectrometrie cu scânteie

Spectrometru Foundry Master – model 01J0013, Alimentare 220 VAC, 50/60 Hz, dimensiuni: 368 x 625 x 889 mm, P= 600 W lucru/500 W- stand by, reductor de argon: 99,999 % puritate, sistem optic, pompă vid.

Compozițiile aliajelor realizate au fost determinate după tratamentul termic primar cu ajutorul unui spectrometru cu scânteie Foundry Master, prezentat în figura 3.1, aflat în dotarea laboratorului Facultății de Știința și Ingineria Materialelor, Iași cât și prin analiză EDX (analiză cu raze X a energiei dispersate, cu ajutorul microscopului cu scanare de electroni) [15].



*Figura 3.1. Spectrofotometrul Foundry Master utilizat pentru determinarea compoziției chimice a AMF studiate*

Testele se realizează prin analiza a trei-cinci scânteii, fiecare de aproximativ 1 mm, în final realizându-se media aritmetică a acestora.

### **3.2.2. Studiul materialelor prin microanaliză chimică EDS**

Microscopia electronică cu scanare (SEM), precum și micro analiza calitativă și cantitativă se poate realiza cu un sistem SEM-EDX model VEGA II LSH TESCAN. Microscopul electronic cu scanare de electroni are cuplat un detector EDX tip QUANTAX - Bruker. Etapele unei analize spectral generale sunt: achiziția spectrului; corectarea efectelor detectorului; identificarea elementelor și selectarea unei serii de linii pentru fiecare element; calcularea radiației de frânare a mediului; evaluarea picurilor suprapuse și estimarea intensităților nete; calcularea concentrațiilor prin raportarea sau nu la etaloane; editarea rezultatului și prezentarea.



*Figura 3.2 Detector EDX Bruker pentru microanaliză*

Analiza spectrală complet automată este folosită în cazul analizelor de rutină atât în industrie cât și în multe laboratoare. Principalele caracteristici tehnice ale detectorului EDX sunt prezentate în tabelul 3.1 iar imaginea acestuia în figura 3.3. Acest tip de analiza a fost făcută pentru determinarea compozițiilor chimice ale aliajelor elaborate.

Tabelul 3.1 Caracteristici tehnice ale detectorului EDX utilizat pe un echipament SEM pentru microanaliză cantitativă și calitativă

<b>Tipul de detector</b>	<b>UHV-Si(Li)</b>
<b>Aria activă</b>	10/20/30/80 mm <sup>2</sup>
<b>Materialele ferestrei</b>	Dura-Berylium 8 μm
<b>Materialul colimatorului</b>	Zirconiu
<b>Intrarea radiațiilor</b>	Axială sau înclinată
<b>Stabilitate</b>	0...1,2 bari (-15...+3 psi), <±0,3 bari/s (5psi/s)
<b>Viteza maximă de numărare</b>	1 000 000 cps (în funcție de procesorul de semnal)
<b>Timpul de formare recomandat</b>	1 ... 50 μs
<b>Rezoluția energiei</b>	>129 eV (MnKa, 1000 cps)
<b>Răcire</b>	Azot lichid
<b>Modurile de răcire</b>	Aprox. 0,5 l/zi
<b>Temperatura de operare</b>	0 ... 35 °C
<b>Temperatura de depozitare</b>	-10 ... +55 °C, < 90% umiditate relativă

În ceea ce privește modul de utilizare, detectorul EDX beneficiază de tunul de electroni și de incinta vidată a microscopului cu scanare de electroni, dar în rest are separat unitatea de preluare a semnalului și de procesare și înregistrare a acestuia. Pentru analiza datelor captate de detectorul EDX este folosit soft-ul Quantax care se pornește prin dublu clic pe iconița de pe desktop sau din programul Start[131].

#### **3.2.4. Analiza microstructurală prin microscopie electronică – SEM**

Microscopul electronic este nelipsit în multe laboratoare. Cercetătorii îl folosesc pentru a examina material biologic (cum ar fi microorganisme și celule), diferite molecule mari, probe de biopsie medicală, metale și structuri cristaline, și caracteristicile diferitelor suprafețe. Microscopul electronic este folosit extensiv pentru inspecția și asigurarea calității în industrie, inclusiv, în mod deosebit, în fabricarea dispozitivelor semiconductoare.

În tabelele 3.2 și 3.3 sunt prezentate comparații între principalele microscopie utilizate în analiza materialelor.

Tabelul 3.2 Comparație între examinarea la microscopul optic (MO) și microscopul electronic cu baleiaj (SEM)

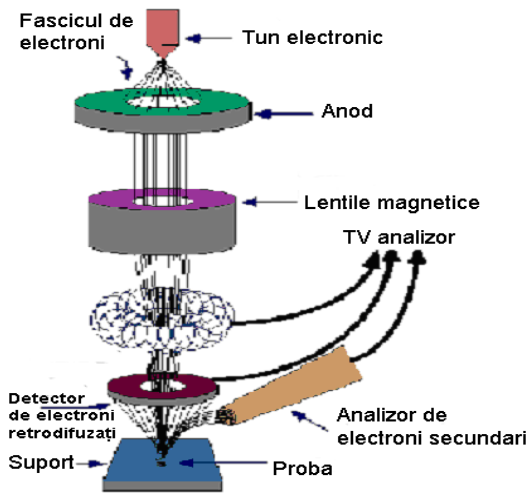
<b>PROBĂ/CARACTERISTICI</b>	<b>MO</b>	<b>SEM</b>
<i>Modul de examinare</i>	La presiune atmosferică	În vid
<i>Starea de agregare</i>	Solidă Lichidă	Solidă
<i>Conductivitate electrică</i>	Nu este necesară	Necesară (în vid înaintat)
<i>Adâncime de câmp</i>	Mică	Mare
<i>Rezoluție maximă</i>	3200 Å (uzual) 1000 Å (condiții speciale)	35 Å (uzual) 5 Å (tun cu emisie în câmp)

Tabelul 3.3 Comparație între caracteristicile microscopelor electronice cu baleiaj (SEM) și ale celor cu transmisie (TEM)

<b>CARACTERISTICI</b>	<b>SEM</b>	<b>TEM</b>
<i>Rezoluție maximă</i>	5 Å	1 Å
<i>Tensiune de accelerare</i>	0,2 ÷ 50 kV	20 ÷ 1250 kV
<i>Forma probei</i>	Masivă	Film subțire
<i>Imagine</i>	Topografia suprafeței permite imagini stereoscopice	Structură internă Imagini de înaltă rezoluție

Rezoluția unui microscop electronic cu transmisie este limitată în principal de aberația de sfericitate, dar o nouă generație de sisteme de corecție a aberațiilor a avut ca efect depășirea parțială a aberațiilor sferice și creșterea rezoluțiilor. Corecțiile din software ale aberației de sfericitate pentru microscopul electronic cu transmisie de înaltă rezoluție a permis producerea unor imagini cu rezoluție suficient de bună pentru a evidenția atomi de carbon în diamante, aflați la distanțe de doar 0,89 ăngströmi (89 picometri) unii de alții și atomi din silicon la distanțe de 0,78 ăngströmi (78 picometri), mărirind de 50 de milioane de ori [95].





a)



b)

Figura 3.3 Microscop cu scanare cu electroni – a) principiul de funcționare, b) microscopul folosit pentru analiza microstructurală

Principiul fizic al microscopului cu scanare de electroni (sem), prezentat în figura 3.3 a), se bazează pe aceleași principii ca și microscopul optic, cu singura deosebire că „sursa de lumină” este în acest caz un fascicul de electroni, iar lentilele nu sunt optice, ci electromagnetice [96]. În figura 3.3 b) este prezentată imaginea microscopului cu scanare de electroni (Sem) aflat în dotarea laboratoarelor Facultății de Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași.

Avantajele utilizării SEM sunt următoarele:

- puterea de focalizare a fasciculului, ceea ce duce la obținerea de imagini pentru diferite forme ale suprafețelor;
- gamă largă de mărimi de la  $20\times$  până la  $> 80000\times$ ;
- se pot obține imagini 3D și date despre compoziție chimică dacă acest lucru este dorit.

### 3.2.4. Echipament pentru încercarea la tracțiune

#### Mașina pentru încercarea la tracțiune / compresiune INSTRON 3382

Mașina pentru încercarea la tracțiune / compresiune INSTRON 3382 USA Capacitate de încărcare 100 kN, viteză maximă: 500 mm/min, viteză minimă:  $5 \times 10^{-3}$  mm/min, forța maximă la viteză maximă: 50 kN, viteză maximă la forța maximă: 250 mm/min, viteză de revenire: 600 mm/min, Bluehill® Lite Software, incinta climatică INSTRON -70°C ... + 350°C, dispozitiv de flexiune INSTRON în 3 puncte, 100kN, dispozitiv de compresiune [135]. Echipamentul acceptă probe sub forma

„os de pește” de diferite dimensiuni. Încercările de tracțiune pentru care a fost folosită mașina de tracțiune din dotarea laboratoarelor Facultății de Știința și Ingineria Materialelor din Iași au urmărit:

1) determinarea fenomenului superelastic limitei și eventual evidențierea palierelor ce marchează formarea martensitei induse prin tensiune folosind curbele de încărcare - descărcare.;

2) determinarea gradului de recuperare a alungirii, respectiv a prezenței efectului de memoria formei,

Aceste analize au rolul determinării prezenței efectului de memoria formei prin determinarea gradului de recuperare al deformației la încălzire sau al efectului superelasticității mai înainte efectuării de măsuri calorimetrice.



*Figura 3.4 Mașină de încercări mecanice Instron 3382*

### **Mașina de încercare mecanică MTS±15kN**

Inginerii din toată lumea se bazează pe sisteme de testare a materialelor, dintre care face parte și mașina de tracțiune de tipul MTS±15kN, deoarece se dorește obținerea unor rezultate corecte atât pentru materialele supuse testelor statice și dinamice.

Renumită pentru acuratețea ei de neegalat, flexibilitatea de înaltă performanță și caracteristici standard inovatoare, aceste sisteme testare oferă condiții ridicate și rezultate de înaltă acuratețe pentru toate tipurile de medii de testare și de laborator.

Mașina de încercări mecanice MTS 858 este dotată cu un sistem mecanic de încărcare de 15 kN. Această mașină comportă o sarcină de încărcare care poate funcționa la frecvențe de până 30 Hz. Acesta oferă un spațiu generos de testare între coloanele de pe orizontala mașinii cât și o fixare ușoară a

specimenului. Forța de acționare a mașinii este datorată presiunii exercitate de unitatea sistemului hidraulic la care este conectat întreg sistemul.

Mașina de tracțiune MTS  $\pm 15$  kN este alcătuită din mai multe componente: două coloane, o traversă pe care este prinsă una dintre „fâlcile” de prindere, cea mobilă, cealaltă este prinsă la capătul celălalt; sistemul de aliniere al probei; traductorii de forță; sistemul de comandă și control și sistem de fixare cu protecție contra vibrațiilor externe. Cu ajutorul acestui sistem se pot efectua teste de tracțiune sub sarcină continuă cât și sub formă de cicluri de tensiune cu aceeași forță. În imaginea de mai jos este prezentată mașina de tracțiune cu principalele componente utilizată pentru testele din această teză de doctorat.

Tabelul 3.4 Principalele caracteristici ale mașinii de tracțiune MTS $\pm 15$ kN

Specificațiile tehnice	Model Standard	Model Extins
<i>Capacitatea forței(maximă)</i>	15 kN	15 kN
<i>Spațiu de testare pe verticală</i>	789 mm	1289 mm
<i>Distanța dintre coloanele de testare</i>	460 mm	460 mm
<i>Înălțime totală</i>	1687 mm	2187 mm
<i>Greutate totală</i>	192 kg	231 kg

În figura de mai jos este prezentat sistemul format din mașina de tracțiune MTS  $\pm 15$ kN folosită în cadrul studiului tezei de doctorat.



Figura 3.5 Mașina de tracțiune MTS  $\pm 15$ kN utilizată pentru testele mecanice din teză

Mașina de tracțiune dispune de centru de comandă digital extern care ajută la reglajul distanței dintre axele mașinii, astfel se evită eventualele accidente ce pot apărea în timpul reglajului prealabil încercărilor. Nu sunt descrise sistemul de răcire, circuitul primar și consola de comandă externă.

### 3.2.5. Analiza dilatometrică a materialelor

Dilatometrul este echipamentul capabil să măsoare modificarea formei geometrice a corpurilor prin variația temperaturii. În figura 3.6 sunt prezentate câteva modele de dilatometre utilizate în investigarea termică a aliajelor.

Echipamentul de laborator, pe care s-au realizat testele, este prezentat în figura 3.7, dilatometru orizontal tip L75HS care poate înregistra: modificarea termică (reversibilă și ireversibilă) pas cu pas, transformările de fază cu transfer de masă și proprietățile de cristalizare [133]. Sistemul principal prezentat este conectat printr-un sistem de achiziție la un calculator personal pe care rulează softul acestui echipament de prelucrare a informațiilor. Probele care pot fi analizate pe acest tip de dilatometru pot fi solide, lichide, pulberi, fibre și folii și acestea necesită o prelucrare prealabilă datorită suportului standard pe care îl posedă echipamentul [102].



a)



b)



c)

Figura 3.6 Tipuri de dilatometre utilizate în analiza proprietăților termice ale materialelor metalice: a) dilatometru cu scală, b) dilatometru electric, c) dilatometru clasic

Probele pot fi supuse încălzirii sau răcirii, după caz, cu un regim de temperatură linear, variația temperaturii probei în este măsurată cu ajutorul unui termocuplu până la 2050°C sau cu un pirometru (prin radiație) până la 2400°C. Testele pot fi realizate în aer, vid sau sub un gaz inert.



*Figura 3.7. Dilatometru orizontal Linseis L75HS*

Sistemele de măsură a temperaturii folosesc următoarele materiale: siguranța de siliciu pentru temperaturi cuprinse între -160 și 1100°C,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sau  $\text{ZrO}_2$  pentru temperaturi până la 1750°C, tungsten și grafit pentru temperaturi mai mari de 2000°C.

Răcirea cuptorului se face cu apă (este nevoie de un flux de minim 1 litru pe minut cu temperatura între 10 și 25 grade Celsius).

Cuptorul de încălzire depinde de modelul de dilatometru, cel pe care îl avem în dotare utilizează ca elemente de încălzire bare de grafit, răcire cu apă și atmosfera controlată.

Tot echipamentul de analiză este controlat de un calculator pe care este instalat atât programul pentru comanda și controlul echipamentului, cât și programul de analiză a datelor înregistrate în urma experimentului.

Acest tip de instrument a fost folosit în cadrul acestei teze pentru determinarea coeficientului de recuperare al deformației unei probe cilindrice supusă în prealabil la tracțiune. De asemenea s-au determinat temperaturile critice de transformare cu ajutorul diagramei temperatură/timp înregistrată în timpul încălzirii eșantionului studiat.

### **3.2.6. Analiza calorimetrică a materialelor utilizând un echipament D.S.C.**

Deoarece cantitatea de căldură pe care o poate primi sau ceda un corp este o formă de energie, ca unitate pentru măsurarea ei în sistemul internațional [SI] se folosește joulele. Cantitatea de căldură de 1 joule este echivalentă cu lucrul mecanic efectuat de 1 newton pe distanța de 1 metru, adică  $1\text{J} = 1\text{N} \times 1\text{m}$ . Căldura schimbată de un sistem termodinamic și mediul exterior (celelalte sisteme care îl înconjoară) nu se poate măsura direct, indiferent de modul de transfer (încălzire, răcire, efectuarea

unui lucru mecanic). De exemplu, este imposibil de măsurat cantitatea de căldură apărută la nivelul frânelor în cursul opririi unui automobil. În acest caz, valoarea căldurii  $Q$  se calculează din variația (scăderea) energiei mecanice a vehiculului:

$$Q = E_m \text{ inițială} - E_m \text{ finală} \quad (3.1)$$

Într-o incintă izolatoare termic (izolată adiabatic) sunt plasate două corpuri aflate la temperaturi diferite (figura 3.9): corpul C, aflat inițial la temperatura  $t_1$  mai ridicată, pe care îl vom numi corpul cald, și corpul R aflat inițial la temperatura mai coborâtă decât  $t_1$ , pe care îl vom numi corpul rece ( $t_2 < t_1$ ).

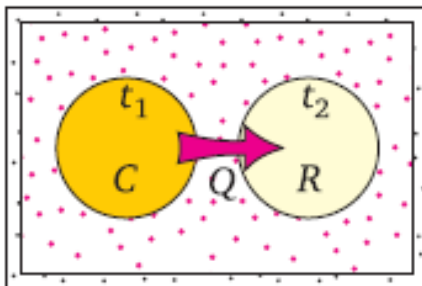


Figura 3.9 Descrierea principiului schimbului de căldură al unui calorimetru

În incintă există aer, ale cărui molecule servesc schimbului de căldură între cele două corpuri. Este evident că starea descrisă nu este o stare de echilibru termodinamic. Căldura va trece de la corpul C la corpul R, până la atingerea unei stări globale de echilibru termic. Temperatura lui C va scădea prin răcirea lui, în timp ce temperatura lui R va crește prin încălzire.

Evoluția aceasta se va termina când C și R vor avea aceeași temperatură, fie aceasta  $t_0$ , numită temperatura de echilibru. Valoarea lui  $t_0$  va fi intermediară între  $t_1$  și  $t_2$ . Atingerea temperaturii de echilibru va interveni în toate măsurătorile calorimetrice. Deoarece ansamblul celor două corpuri este izolat adiabatic de exterior, căldura cedată prin răcirea până la starea de echilibru termic a corpului C va fi integral acceptată de corpul R pentru a se încălzi până la temperatura de echilibru. Conform principiului I al termodinamicii aplicat sistemelor izolate termic și mecanic:

$$Q_{\text{abs}} = |Q_{\text{ced}}| \quad (3.10)$$

Acesta este principiul schimburilor de căldură, iar relația (3.10) se numește ecuația calorimetrică. Ea se aplică tuturor măsurătorilor calorimetrice.

Calorimetria diferențială cu baleiaj (DSC) face parte din categoria metodelor calorimetrice de analiză al căror obiectiv este măsurarea schimbului de căldură. Tehnica DSC reprezintă metoda cel mai frecvent utilizată pentru studiul descompunerilor exoterme în vederea determinării căldurii totale de reacție și pentru evaluarea cineticii reacției chimice prin prelucrarea ulterioară a datelor primare.

Folosind metoda DSC se poate determina căldura de reacție care apare în domeniul de temperatură analizat (de obicei de la temperatura camerei până la aproximativ 600-1000 °C în funcție de firma furnizoare de echipament). Datorită cantității mici de probă utilizată (aproximativ 1 mg) este exclus orice pericol de explozie. Această cantitate de substanță se așează în interiorul unui mic creuzet din metal, natura materialului din care este realizat creuzetul fiind funcție de procesul pentru care este utilizat, tranziții fizice sau efecte exoterme.

Din curba DSC este posibilă nu numai caracterizarea unui proces exoterm sau endoterm, ci și definirea tipurilor de tranziții implicate. Dacă pe diagramă apar mai multe picuri, endoterme sau exoterme, acestea se raportează la picul endoterm ce reprezintă topirea substanței și care este cunoscut. Dacă are loc o suprapunere a picurilor atunci trebuie ca experimentele ulterioare să fie realizate în condiții în care sunt variate masa probei sau viteza de încălzire, pentru a avea o bună rezoluție a picurilor.

Metoda DSC este aplicată pentru caracterizarea materialelor, control calitativ, identificare de substanțe sau amestecuri de substanțe, investigarea stabilității, evaluarea diagramelor de fază, determinări de puritate, investigații cinetice, cercetare în vederea prevenirii accidentelor.

Din diagramele DSC se pot evalua: temperatura de început a procesului de topire, temperatura minimului vârfului endoterm, temperatura începutului descompunerii exoterme, precum și temperatura maximului vârfului exoterm. Temperatura de topire a substanței se obține prin extrapolare la viteza nulă de încălzire. Din evaluarea ariilor vârfului endoterm și a celui exoterm și prin utilizarea curbelor de calibrare se obțin căldurile de topire și de reacție. În figura 3.10 sunt prezentate două modele de calorimetre produse de firma Netzsch din Germania.



*Figura 3.10. Fotografii ilustrând două modele de calorimetre cu scanare diferențială*

Acest echipament în analiza materialelor metalice este foarte util și pentru determinarea punctelor de topire a metalelor și aliajelor. Calorimetrul este dotat cu un senzor de temperatură foarte sensibil care poate face o excelentă diferențiere între punctele de topire a componentelor diferite dintr-un

material. Proba de analizat: Probele care pot fi analizate cu ajutorul calorimetrului cu scanare diferențială sunt de dimensiuni mici și sunt închise în vase speciale din aluminiu, masa unei astfel de probe trebuie să fie între 1 și 10 mg iar vasul se poate comanda în funcție de aplicație existând vase etanșe, vase deschise sau vase pentru presiune ridicată.

### **3.2.7. Măsurile termice**

Măsura surselor de căldură este imposibil să fie făcută în mod direct. Aceasta abordare constă în utilizarea informației termice locale furnizate de către camera cu infraroșu pentru evaluarea termenilor „surselor de căldură”. Înainte de a prezenta această analiză detaliată, este necesar să se reaminte principalele caracteristici și proprietățile ale instrumentului de măsură: **camera cu infraroșu**.

#### **✓ Camera cu infraroșu**

Aceasta dispune de o rezoluție de 320 x 240 pixeli și o rezoluție termică care este în funcție de gama de temperaturi utilizate. Acest număr mare de detectori permite achiziția unui număr foarte de imagini în comparație cu modelele mai vechi de camere. Detectorii sunt independenți unii de alții.

De asemenea utilizarea diferitelor tipuri de detectori vor modifica calitatea imaginii înregistrate. Măsura este mai puțin omogenă dacă este realizată cu ajutorul unui singur senzor completat printr-un sistem de baleiaj (vechile generații de camere cu infraroșu).

Altfel, este necesar să se corectăm imaginile cu ajutorul unui tabel „CNU” (Corecția Non Uniformitatilor) dat de către producător iar efectuarea etalonării se va face cu ajutorul unui „corp negru” care va fi descris în capitolul următor. Aceste corecții se fac în urma unei analize sau după efectuarea etalonării prealabile măsurii. Fiecare senzor are propria sa curbă de etalonare, ceea ce înseamnă că are propriile setări.



*Figura 3.12. Imaginea ce prezintă camera cu infraroșu Cedip Jade MWIR*

Camera cu infraroșu Cedip Jade MWIR (Middle Wave Infrared), este dispozitivul care a avut scopul măsurării și înregistrării variațiilor de temperatură în timpul testelor mecanice. CI este verificată



și etalonată o dată la patru ani. Această cameră prezintă o matrice egală cu 240x320 pixeli. Acest model utilizează un senzor de unde medii ce utilizează o bandă de 3-5  $\mu\text{m}$ .

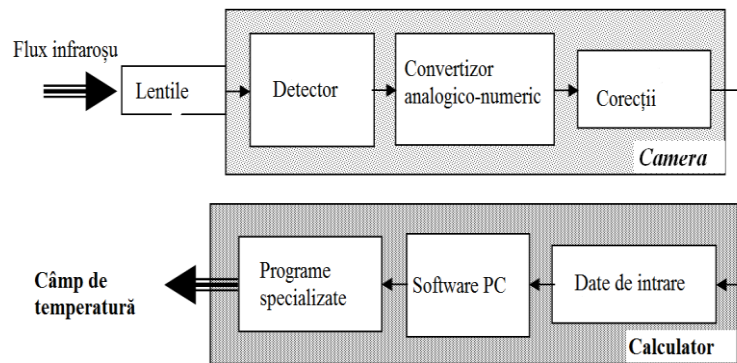


Figura 3.13 Schema determinării câmpurilor de temperatură

Frecvența maximă de achiziție a imaginilor complete este de 50 Hz. Se pot face reglaje ale timpilor de integrare în limite cuprinse între 10-3000 $\mu\text{s}$ , cu scopul determinării unei precizii de înaltă calitate a măsurii efectuate. Schema de principiu a determinării câmpurilor de temperatură este prezentată în figura 3.13. Radiațiile traversează lentila fiind transformate în semnal electric de detector. Acest semnal este la rândul lui transformat în semnal numeric cu ajutorul unui convertizor. Următoarea etapă constă în corecția non uniformităților detectorului. Mai apoi semnalul corectat este trimis calculatorului. Datele înregistrate vor fi stocate, iar mai apoi cu ajutorul unor programe de specialitate furnizate de producător vor fi prelucrate și astfel se obțin valori numerice ale surselor de căldură. Toate curbele ce au fost trasate în timpul experimentelor vor fi de prezentate, iar analizate numai cele mai importante dintre ele, datorita volumului mare de date înregistrate.

Pentru acest studiu rezoluția termică este de 20 mK pentru o gama de temperaturi cuprinsa între 5- 40°C corespunzătoare unui timp de integrare egal cu 1500  $\mu\text{s}$ .

Fișierul cu ajutorul căruia se face calibrarea a fost făcut de producătorul camerei. Acesta a fost instalat pe un computer personal care ne ajuta sa prelucram si sa înregistrăm filmul termic (lansarea înregistrării a unei scene dintr-un film termic si/sau imagine termica într-un anumit interval de timp)datorita programului CIRRUS.

Pentru testele prezentate în această teză, matricea de detectori nu va fi utilizata in totalitate: singurii pixeli ce vor fi utilizați sunt 80 x160. Motivul pentru care se utilizează numai o parte din detectori ne va permite sa utilizăm o frecvență de achiziție(notată prescurtat  $f_a$ ) mai ridicată, aceasta va fi fixata la  $f_a = 436$  Hz. Acesta alegerea se datorează testelor ce au fost făcute pentru determinarea frecvenței optime de achiziții. Alegerea unei frecvențe de achiziție ridicate ajuta la obținerea unei bune rezoluții temporala a semnalului in detrimentul numărului de detectori utilizați.

## Concluzii

Au fost prezentate materialele folosite ca materie primă la elaborarea aliajelor cu memoria formei din sistemul Cu-Zn-Al, tehnologiile și echipamentele folosite la elaborare, deformarea plastică și tratament termic.

Sunt prezentate tehnicile de laborator și echipamentele care au fost utilizate la caracterizarea probelor în diverse etape ale cercetărilor.

Materialele studiate necesită o analiză complexă care începe la nivelul macrostructural unde se pot observa modificările apărute în urma fenomenelor fizice ce se dezvoltă la nivelul microstructural. Însă pentru a explica care sunt cauzele reacțiilor apărute la nivel macro este nevoie de o analiză la nivel microstructural. Aliajele cu memoria formei își au baza proprietăților deosebite pe care le prezintă în existența transformării directe austenită → martensită.

Performanțele acestor proprietăți prezintă variații semnificative în funcție de natura aliajelor implicate, în funcție de compoziția chimică a componentilor și de particularitățile microstructurale etalate. Pentru a determina acești factori determinanți în studiul AMF se utilizează instrumente de studiu specializate. Astfel este important să se înțeleagă construcția, principiul de funcționare și de înregistrarea datelor acestor instrumente pentru a reuși explicarea fenomenelor ce au loc și de a realiza corelarea legăturii existente dintre proprietățile mecanice ale aliajelor → disiparea mecanică → microstructura.

Studiul analizei microstructurale caracteristice fiecărei probe aduce informații valoroase în compararea și identificarea microstructurii caracteristice unui eșantion, se poate observa orientarea variantelor de martensită, densitatea și dimensiunile acestora pentru un eșantion martensitic; microstructura caracteristică fazei mamă, austenita și fazei alfa în stare recoaptă. Pentru identificare acestor parametri se folosesc spectroscopia electronică și optică.

Pentru determinarea compoziției chimice s-au folosit două metode: spectrofotometria cu scânteie și analiza de raze X.

Pentru determinarea temperaturilor de transformare ale aliajelor se vor utiliza analiza calorimetrică diferențială și analiza dilatometrică.

În vederea determinării existenței efectului de memoria formei s-a utilizat o mașină de tracțiune și un dilatometru pentru măsurarea recuperării deformației la transformare.

Ultima parte constituie studiul disipării mecanice cu ajutorul cuplajului dintre mașina de tracțiune și camera cu infraroșu. Acest cuplaj are rolul înregistrării variațiilor temperaturii cu ajutorul camerei cu infraroșu de la suprafața probei supusă încercărilor mecanice cu ajutorul mașinii de tracțiune.

## ***CAPITOLUL 4 - ELABORAREA ȘI CARACTERIZAREA AMF Cu-Zn-Al ÎN STARE TURNATĂ***

În acest capitol sunt prezentate aspecte ce privesc determinarea metodei optime de alegere a compoziției chimice, elaborarea aliajelor cu memoria formei studiate în cadrul acestei teze, caracterizarea microstructurală a acestora și stabilirea prezenței efectului de memorie în aliajele fabricate.

Capitolul este împărțit în trei părți. Prima parte prezintă un studiu comparativ în vederea stabilirii metodei optime de calcul în alegerea compoziției chimice a probelor ce urmează să fie elaborate.

Scopul părții a doua este de a descrie tehnologia de obținere a unui aliaj cu memoria formei ternar Cu-Zn-Al alegerea compoziției chimice a acestuia, alegerea compoziției, calculul încărcăturii, topirea și alierea, prelucrarea mecanică (îndepărtarea rețelei de turnare, șlefuirea și lustruirea) și tratamentele termice.

Al treilea subcapitol este destinat caracterizării termomecanice, a efectului de memoria formei și a capacității de recuperare a deformației remanente prin efect de memorie.

### **4.1 Alegerea compoziției unui AMF în funcție de temperatura critică de transformare : Formula sau nomograma**

Pentru studiul privind metoda de alegere a compoziției chimice prin formule sau nomograme au fost testate două probe cu compoziții chimice cunoscute (tabelul 4.1 și tabelul 4.2). Probele au fost supuse analizei microscopice, dilatometrice și calorimetrice. Rezultatele temperaturilor critice au fost analizate, interpretate și comparate cu rezultatele oferite de formule respectiv nomogramă.

Pentru calculul temperaturilor critice  $M_s$  și  $A_s$  au fost folosite formulele de calcul determinate de Guenin. Rezultatele sunt prezentate în cele ce urmează.

AMF Cu-Zn-Al au în general o temperatura de transformare martensitică situată în general între valorile  $-200^\circ\text{C}$  și  $+100^\circ\text{C}$ . La alegerea temperaturii de început de transformare martensitică se va ține cont de faptul că:

- Temperaturile inferioare de transformare pentru  $M_s$  vor fi obținute pentru compoziții de 25-30% zinc și 4% aluminiu [11, 25];
- Temperaturile superioare de transformare pentru  $M_s$  vor fi obținute pentru compoziții de 14-19% zinc și 8% [11, 25].

Una dintre metodele folosite pentru determinarea punctelor critice de transformare în funcție de compoziția chimică a aliajului a fost folosirea formulelor de calcul determinate de Guenin ( formula 1.3

și 1.4). Pentru comparație s-au folosit valorile determinate din calcul cu ajutorul formulei și cele identificate cu ajutorul nomogramei Cu-Zn-Al în care sunt identificate pozițiile de început de transformare martensitică în funcție de compoziția chimică a aliajului în procente masice(figura 1.10 ).

#### 4.1.1 *Aliajul* Cu-19.96Zn-7.28Al

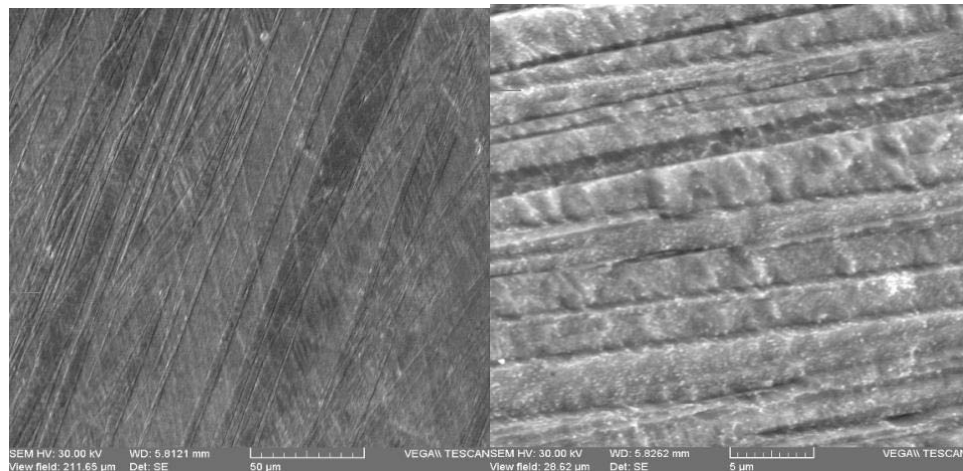
Primul aliaj cu memoria formei studiat are compoziția chimică prezentată în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1 Compoziția chimică exprimată în procente masice pentru primul aliaj studiat Cu-Zn-Al

Element chimic	Cu	Zn	Al
% de masă	72,25	19,96	7,28

#### a) Analiza microscopică

Microstructura în stare turnată și călită a fost pusă în evidență cu ajutorul microscopiei cu scanare electronica(SEM). În acest sens a fost utilizat un microscop de tipul II LMH produs de firma Vega Tescan utilizând un detector cu electroni secundari.



a)

b)

Figura 4.1 Analiza microscopica a aliajului Cu-19.96Zn-7.28Al în stare turnată și tratat termic (a) și (b)

Microstructura acestui aliaj, determinată prin microscopie electronică cu baleiaj la temperatura mediului ambiant este prezentată în figura 4.1. Se observă clar prezența martensitei în benzi, deci aliajul este martensitic la temperatură ambiantă. Deci temperaturile critice de transformare trebuie să se găsească în totalitate peste 20°C.

#### b) Analiza dilatometrică

Pentru evidențierea efectului de memoria formei și a procentului de recuperare a deformației remanente impuse cu mașina de tracțiune s-a folosit un dilatometru orizontal de tipul L75HS ce dispune

de bare de grafit pentru încălzirea probei, atmosfera controlată, iar sistemul de răcire este pe bază de apă. Cu ajutorul acestuia se pot determina de asemenea temperaturile de început și sfârșit de transformare de fază. Dilatometru lucrează în domeniul de temperaturi 0-1600°C iar datorită formei orizontale oferă avantaje datorită încălzirii omogene a probei, a manipulării ușoare sau datorită protecției la măsurare pe care o oferă fluxul de gaz inert.

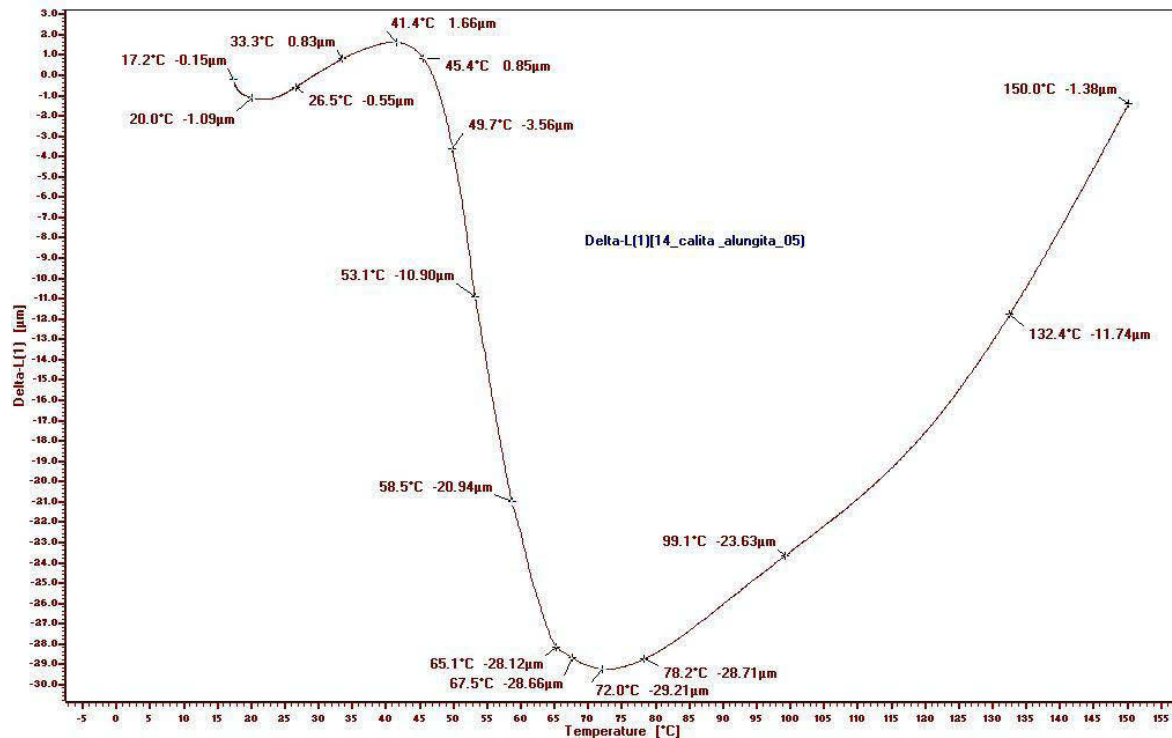


Figura 4.2 Dilatograma aliajului Cu-19.96Zn-7.28Al turnat, tratat termic și supus la tracțiune cu o amplitudine a deformație de  $\epsilon_r = 2\%$

Diagrama obținută în urma analizei dilatometrice (figura 4.2) pentru AMF Cu-19.96Zn-7.28Al care a suferit un tratament termic de călire, aceasta prezintă variația lungimii eșantionului în timpul încălzirii aliajului cât și punctele critice ale transformării martensită-austenită. Acest eșantion a suferit o încărcare mecanică monotonă de aproximativ 4%. În urma testului, aliajul înregistrează o deformație remanentă de aproximativ 1,8%. După îndepărtarea încărcării mecanice, aliajul este pregătit pentru analiza dilatometrică. Astfel acesta va fi secționat, prelevându-se o proba de dimensiuni mici care va fi supusă unui proces fizic de încălzire în intervalul de temperaturi 25-150°C. Pe diagramă poate fi remarcată la 58,5°C un început de transformare inversă, As. De asemenea pe diagramă se distinge o recuperare a deformației remanente datorată efectului de memoria formei .

### c) Analiza DSC

. Pentru determinarea punctelor critice de transformare a fost utilizat un calorimetru cu scanare diferențială (DSC) produs de firma germana Netzsch. Acesta lucrează în domeniul de temperaturi 25°.....700°C, cu răcire cu apă între -85 ...600°C și cu răcire mecanică cu azot -180°...700°C;

Analiza calorimetrică diferențială înregistrează orice modificare apărută și o transpune pe un grafic care este analizat și interpretat pentru stabilirea transformărilor obținute. Se încearcă identificarea transformării de fază, a punctelor critice de transformare ce apar la încălzire ca efect al transformării indirecte și la răcire, ca efect al transformării directe. Există cazuri în care se pot determina doar temperaturile  $A_s$  și  $A_f$  datorita lipsei sistemului de răcire din dotarea instalației aparatului DSC. În figura de mai jos este prezentat un astfel de caz.

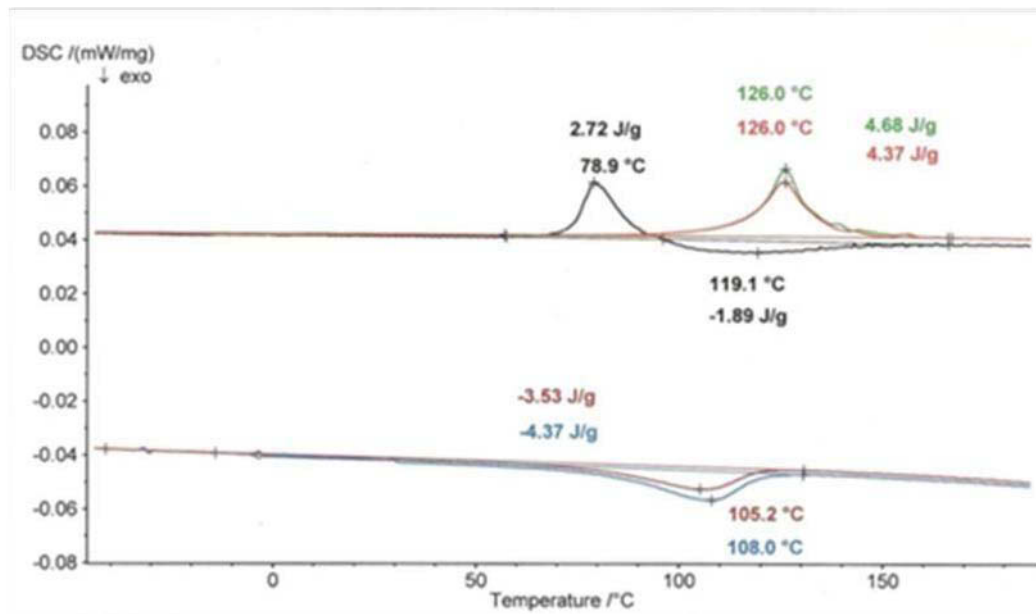


Figura 4.3 Termograma caracteristică unui aliaj Cu-19.96Zn-7.28Al ce prezintă comportamentul la ciclaj termic (3 cicluri)

Curba calorimetrică corespunzătoare specimenului nostru studiat Cu-19.96Zn-7.28Al este prezentată în figura 4.3. Calorimetria a fost făcută în același interval de temperatura ca și analiza dilatometrică (20-150°C), dar în acest caz răcirea este produsă până la -50°C pentru determinarea transformării directe austenită-martensită. În timpul încălzirii are loc o reacție endotermă la 78,9 °C care este urmată de o reacție exotermă slabă ca intensitate la temperatura de 119,1°C.

Pentru transformarea directă apare o reacție exotermă la temperatura de 105,2°C, transformarea  $A \rightarrow M$ . De unde putem trage concluzia că aliajul studiat se află în stare martensitică la temperatura ambiantă.

#### d) Calculul $M_s$ utilizând formula și compararea cu rezultatele valorilor obținute experimental

Vom calcula temperatura de început de transformare martensitică cu ajutorul formulei 1.3 pentru compoziție chimică a aliajului: 72,25Cu19,96Zn7,28Al %.

Deoarece formula utilizată este exprimată în procente atomice, este necesară transformarea procentelor masice în procente atomice. În urma calculului s-au obținut: 66 Cu-18Zn-16Al % atomice. Vom introduce valorile în formula de mai jos:

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

Introducând valorile numerice în formulă am obținut:

$$M_S = 2212 - 66,9 [1,355(13) + (18)] = - 442,36^\circ\text{C} (\text{nu e posibil}, 0 \text{ absolut} = - 273,15^\circ\text{C})$$

În conformitate cu analiza calorimetrică diferențială DSC valoarea corespunzătoare  $M_s$  este egală cu  $105,2^\circ\text{C}$ . (figura 4.3)

#### 4.1.2 Aliajul Cu-22.633Zn-6.44Al

Al doilea aliaj cu memoria formei studiat are compoziție chimică prezentată în tabelul 4.2 :

Tabelul 4.2. Compoziția chimică a celui de-al doilea aliaj cu memoria formei studiat

##### 4.2 Compoziția chimică a aliajului studiat

Element		concentrația (mas.%)	concentrația (at.%)
Cupru		70.94	65.63
Zinc		22.63	20.34
Aluminiu		6.44	14.03
	Total	100	100

#### a) Analiza microstructurală

Microstructura acestui aliaj, determinată prin microscopie electronică cu baleiaj în starea turnată și după tratamentul termic primar al AMF este prezentat în figura 4.10. În primele două imagini a) și b), microstructura corespunzătoare AMF Cu-22.633Zn-6.44Al prezintă variante de martensită primare și secundare, intersecția a trei grăunți cu planul habitual bine definit și limita de creștere a martensite la nivelul graniței grăunților. Impuritățile ce apar pe suprafața studiată sunt datorate procesului de pregătire a probei în vederea analizei metalografice a probei.

În figura 4.10 c) este prezentată micrografia unei probe tratate termic la o mărire de 500X. Se constată că proba prezintă structură martensitică la temperatura ambiantă. Scopul acestor micrografii nu este acela de a efectua o analiza microstructurală ci de a arăta existența fazei martensitice la temperatură ambiantă. Punctele critice sunt determinate ca și la aliajul prezentat anterior prin două metode: DSC și analiza dilatometrică.

### **b) Analiza DSC**

Prin DSC se pune în evidență existența unei modificări în structura internă a materialului odată cu creșterea temperaturii.

În figura 4.12 este prezentată termograma DSC pentru proba de AMF Cu-22.63Zn-6.44Al, care a avut greutatea egală cu 23,5 mg și pentru care s-au identificat valorilor temperaturilor  $A_s$  și  $A_f$ . Aparatul utilizat nu dispune de sistem de răcire. Intervalul de temperaturi în care s-a făcut analiza a fost 25-500°C. Sunt înregistrate două picuri, primul dintre ele este exoterm și corespunzător transformării de fază cu vârful la 231,7 °C și al doilea la 479 °C.

### **c) Analiza dilatometrică**

Dilatograma obținută în timpul procesului de încălzire este prezentată în figura 4.11 arată. Încălzirea s-a făcut cu o viteză de 5°C/min într-un domeniu de temperaturi situat între 25-400°C. Proba testată are forma cilindrică și dimensiunile:  $l=23$  mm și  $d=31$  mm. Pe diagramă se observă un punct de transformare în stare solidă la 307°C care reprezintă începutul de transformare de fază  $M \rightarrow A$ . Diferența de temperatură dintre punctul determinat cu ajutorul analizei DSC și cea determinată prin dilatometrie este pusă pe seama tensiunii acumulate în proba în timpul încărcării mecanice.

### **d) Calculul $M_s$ utilizând formula și compararea cu rezultatele valorilor obținute experimental**

Vom înlocui valorile corespunzătoare în formulele pentru calculul  $M_s$  și  $A_s$  :

$$M_s = 2212 - 66,9 [1,355(14.03) + (20, 33)] = 2212 - 2631 = - 419 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{respectiv } A_s = 2177 - 2295 = -118 \text{ } ^\circ\text{C (vezi figura 4.6)}$$

## **4.2 Procedura experimentală a elaborării și fabricării AMF Cu-Zn-Al în laboratorul Facultății SIM din Iași**

Reluăm această analiza prin a prezenta ideea de la care s-a pornit în alegerea compoziției chimice a aliajelor studiate. Teza este bazată pe analiza variației temperaturii în funcție de variația compoziției chimice a aliajelor elaborate, mai exact este vorba despre disiparea de energie mecanică obținută în timpul tracțiunii cu ajutorul unei mașini de tracțiune și urmărită cu o cameră cu infraroșu.



Ideea inițială de la care s-a pornit a fost aceea ca aliajele studiate să se găsească în stare martensitică la temperatură ambiantă, încercând să se evite disiparea energiei datorate căldurii latente produsă în timpul transformării de faza austenită-martensită. Etapele urmate de un aliaj de la elaborare și până la analiza finală la care a fost supuse sunt descrise schematic în figura 4.4.

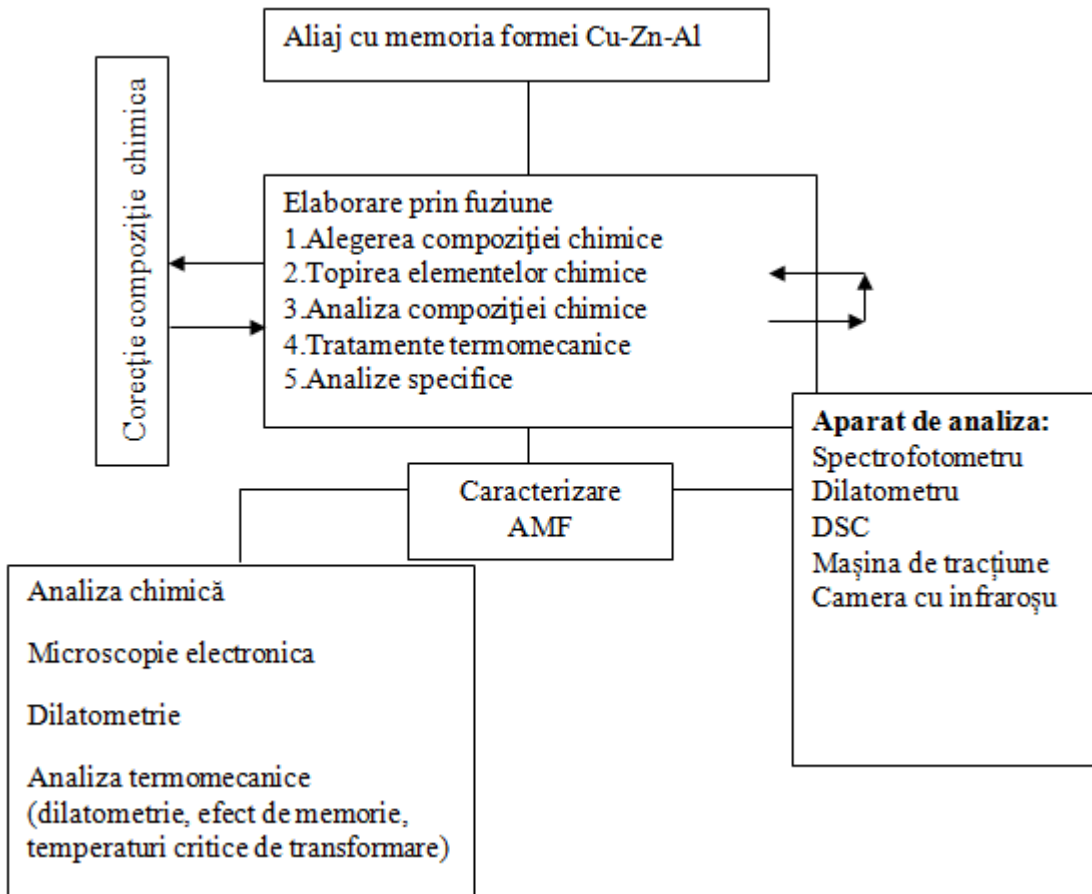


Figura 4.4 Etapele parcurse de un AMF de la elaborare până la analiza finală

Probele paralelipipedice fabricate au dimensiunile:  $L=100$  mm,  $l= 20$  mm,  $g= 1$ mm. În urma determinării microstructurii inițiale a aliajelor ce urmează a fi elaborate, s-a trecut la analiza diagramelor binare, a nomogramelor pentru stabilirea exacta a cantității componentelor încărcăturii ce urmează a fi supusă topirii în aer liber și identificarea formulelor de calcul al temperaturilor de început de transformare martensitică și austenitică.

Ca urmare a efectuării calculelor și a analizei comparative dintre temperatura de început de transformare martensitică obținută prin formula dedusa de Guenin ș.a. și din nomograma(figura 1.6) lui Wayman ș.a., constatăm că rezultatul corect este dat de nomograma.

Formulele de calcul pentru începutul transformării martensitice  $M_s$ , respectiv începutul transformării austenitice  $A_s$  prezintă diferențe destul de mari între valoarea reală a temperaturii de transformare și valoarea calculată

Pentru fabricarea primei șarje a AMF Cu-Zn-Al se folosește o cantitate netă de 1 kg din care:

- 740 de grame de cupru (74% Cu),
- 200 de grame de zinc (20% Zn) la care se mai adaugă 10-20 de grame care se vor pierde în procesul de elaborare;
- 70 de grame de aluminiu(7% Al).

Procesul de topire are loc în următoarele etape:

- I. în prima fază se aduce cuptorul cu inducție la o temperatura de 1100-1200°C introducându-se o parte din cantitatea totală de cupru; apoi se adaugă o parte din aluminiu.
- II. în urma topirii cuprului și aluminiului se scade temperatura cuptorului și se introduce zincul .
- III. după ce zincul s-a topit și s-a efectuat o omogenizare a băii metalice se introduce cuprul și aluminiu rămas(figura 4.5). Se folosește, la nevoie, un flux pentru protecție și degazare, care are rolul de a forma un strat de zgură la suprafața băii metalice și de a împiedica oxigenarea acesteia și în special a zincului care este predispus arderii.

Cantitatea de zinc din încărcătura este mai mare cu 1-2% decât cea datorită pierderilor ce se produc pe parcursul topirii aliajelor.



*Figura 4.5 Baia metalica a unui aliaj cu memoria formei Cu-Zn-Al*

- IV. După omogenizare băii, aliajul are o fluiditate bună; deci se pregătește forma în care va avea loc turnare. Pentru studiul nostru turnarea s-a efectuat gravitațional, în aer liber în forme de turnare inițial cilindrice și apoi în forme paralelipedice.

Opțiunea pentru formă paralelipipedică utilizată în procesul termomecanic este dată de deformare plastică. Probele turnate în forme paralelipipedice sunt apoi supuse unui număr mai mic de treceri până la obținerea grosimii dorite. Acest procedeu ușurează laminarea, iar riscul acumulării de tensiuni, defecte și microfisuri este redus. Probele turnate în astfel de forme vor fi supuse unei analize chimice cu ajutorul spectrofotometriei cu scânteie.

În general, analiza chimică a unui aliaj s-a rezumat la identificarea elementelor principale de aliere și mai puțin a celorlalte, deoarece nivelul impurităților este redus. În tabelul de mai jos este prezentată totalitatea aliajelor elaborate sub formă cilindrică.

Pentru studiu vor fi alese probele a căror compoziției chimice prezintă o variație semnificativă de la un eșantion la altul, pentru a încerca evidențierea efectului variației compoziției în funcție de fluxul energetic.

Analiza compoziției chimice cu ajutorul metodei EDX se realizează pe probe de mici dimensiuni, pentru a putea introduce cât mai multe probe în incinta analizorului. Însă dimensiunile probelor trebuie să permită prelucrarea în vederea analizei microstructurale.

Etapile parcurse de materiale începând cu alegerea compoziției și până la forma paralelipipedică sunt reprezentate schematic în figura de mai jos:

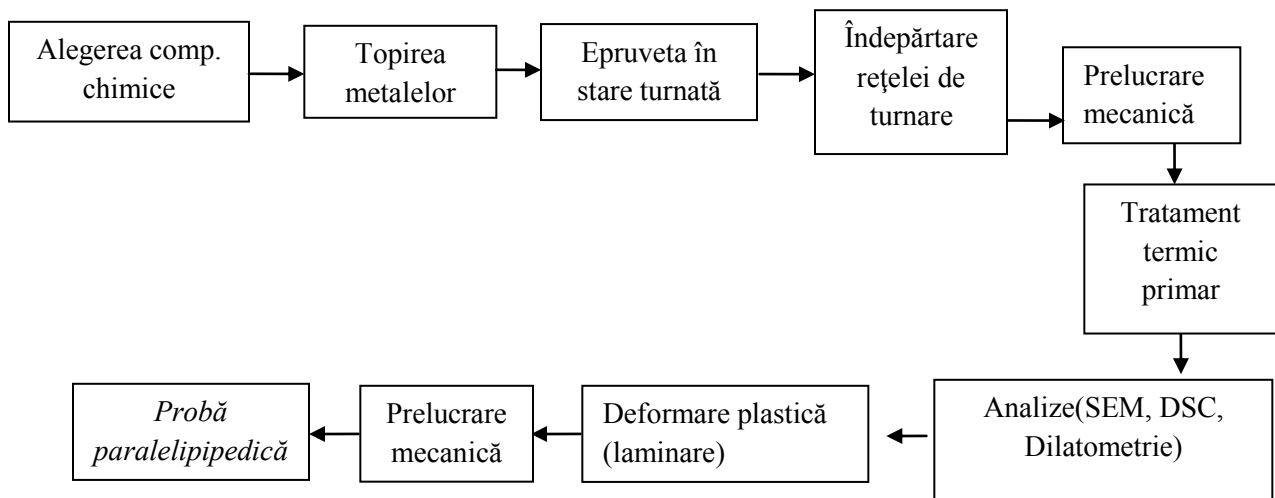


Figura 4.6 Prezentarea parcursului materialului până la forma paralelipipedică și analiza finală a AMF

Tabelul 4.3 - Aliajele elaborate sub formă cilindrică în laboratorul de SIM, Iași

Element chimic/aliaj	Cupru (% masice)	Zinc (% masice)	Aluminiu (% masice)	Alte(% masice)
Cu-Zn-Al 01	75,81	17,52	6,67	
Cu-Zn-Al 02	74,96	18,23	6,82	
Cu-Zn-Al 03	71,24	22,75	6,01	
Cu-Zn-Al 04	75,9	17	7,09	
Cu-Zn-Al 05	72,55	19,56	7,89	
Cu-Zn-Al 06	72,28	19,47	8,24	
Cu-Zn-Al 07	76,5	16,63	6,88	
Cu-Zn-Al 08	73,37	17	8,8	Fe = 0,84
Cu-Zn-Al 09	71,19	20,54	8,27	
Cu-ZnAl 10 (28)	74	20	6	
Cu-ZnAl 11 (8)	72	23	5	
Cu-ZnAl 12 (6)	73,3	19,5	6,75	Co=0,6
Cu-ZnAl 13(20)	71	23	6	
Cu-ZnAl 14 (22)	74,5	20	5,5	
Cu-ZnAl 15 (23)	74	21	5	
Cu-ZnAl 16 (24)	71	20	9	
Cu-ZnAl 17 (29)	66	32	2	
Cu-ZnAl 18 (26)	70	26	4	
Cu-ZnAl 19 (19)	71	20	9	

Parcursul tehnologic și experimental al unei probe este unul destul de lung și presupune respectarea strictă a parametrilor pentru fiecare etapă.



Figura 4.7 Probe turnate în forma paralelipipedică și cilindrică, în stare brută

După ce se efectuează analiza chimică a probelor, dacă probele corespund din punct de vedere chimic, se înlătură forma și rețeaua de turnare. Pentru analiza probelor:

- proba de AMF Cu-Zn-Al ce urmează a fi analizată chimic poate fi turnată separat sau se prelevează din aliajul turnat sub formă brută;
- prelucrarea mecanică a probei se efectuează astfel: are loc îndepărtarea primului strat, urmat de o șlefuire cu o hârtie abrazivă care prezintă următoarele granulații: 200X-500X-800X-1000X-1200X iar la final se efectuează o lustruire pentru finisarea suprafeței probei;
- analiza microstructurală are loc atac cu nital 3% sau clorură ferică.
- analiza chimică se realizează apoi prin spectrofotometrică și EDX.

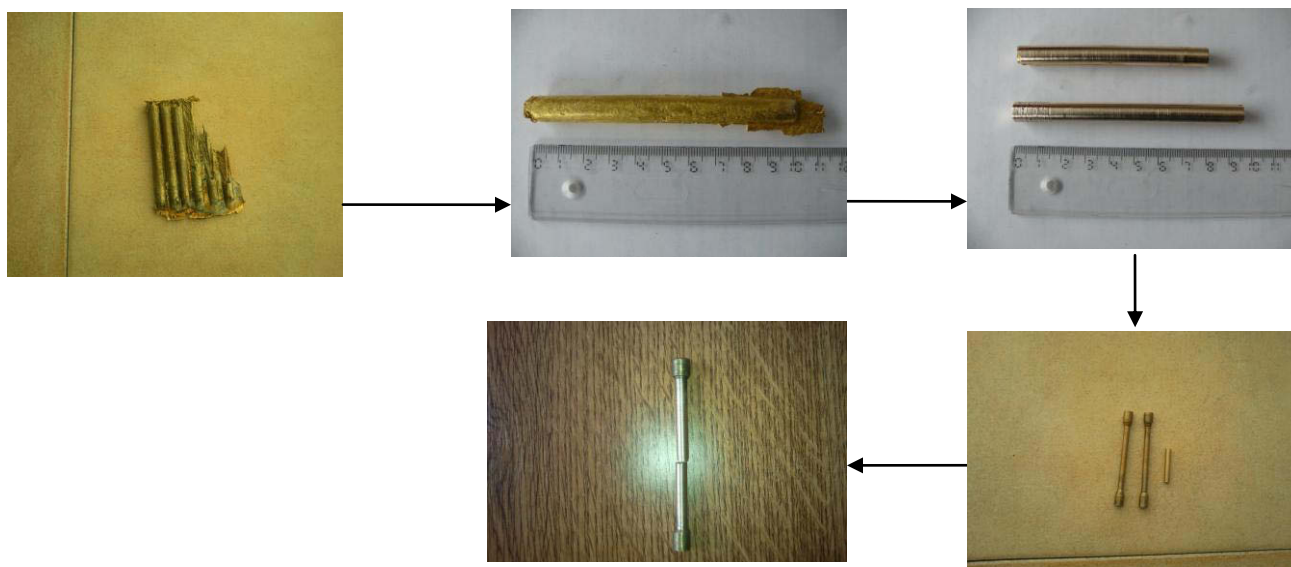


Figura 4.8 Imagini din timpul fabricării și prelucrării termomecanice a unui eșantion de AMF studiat

Ilustrarea etapelor urmate pentru probele cilindrice s-a realizat în figura 4.8.

### **4.3. Determinarea capacității de recuperare a formei și comportamentul mecanic al unui AMF Cu-Zn-Al**

Studiul experimental vizează determinarea recuperării deformației impuse asupra unui AMF Cu-Zn-Al cu ajutorul efectului de memorie. Acest exercițiu este esențial pentru evidențierea efectului de memoria formei și dovedirea faptului ca aliajele fabricate sunt AMF. Experimentele efectuate pentru a pune în evidență efectul de memoria se bazează pe principiul încărcării monotone, analizând diagrama încărcare-descărcare. Proba supusă la tracțiune va acumula tensiune primită în cursul deformației. Proba este supusa analizei dilatometrice pentru a se evidenția efectul de memoria formei.

Efectul de memoria formei nu este întâlnit la toate aliajele Cu-Zn-Al și de aceea fiecărui aliaj fabricat și destinat cercetării li se vor aplica diferite metode prin care se va evidenția efectul de memorie. Metoda utilizată pentru verificarea efectului de memoria formei constă în aplicarea unei sarcini mecanice ce deformează aliajul. Aceasta deformație este de aproximativ 4%. Deformație este apoi recuperată prin încălzire. Analiza dilatometrică ne oferă informații legate de modificarea proprietăților fizice ale probei în sensul recuperării deformației impuse. Dacă dilatograma pune în evidență revenirea aliajului putem afirma că acesta se încadrează în clasa aliajelor cu memoria formei. Au fost analizate proprietățile mecanice și capacitatea de memorie a formei a aliajului terțiar Cu-Zn-Al. Transformările microstructurale rezultate în urma tratamentului de călire au fost de asemenea puse în evidență.

Aliajul studiat a fost elaborat într-un cuptor cu inducție cu creuzet din grafit în aer liber folosind metale de înalta puritate. Compoziția chimică a fost determinată folosindu-se spectrometru prin scânteie Foundry Master. Analiza chimică cu ajutorul spectrometrului a fost realizată în mai multe puncte de pe suprafața probei, efectuându-se mai apoi o mediere pentru o analiză cât mai precisă. Pentru testele de încercări mecanice a fost folosită o mașină de tracțiune/compresiune INSTRON 3382 cu o capacitate de încărcare 100 kN

Deoarece majoritatea reacțiilor chimice și fenomenelor fizice sunt însoțite de generare sau consum de căldură, metoda calorimetrică este o metodă generală și pentru investigarea unor astfel de procese.

Proba analizată are formă cilindrică și diametrul egal cu 31 mm cu capete perfect plate. Specimenul este supus unei analize cuprinsă în domeniul de temperaturi 25 - 400 °C. În acest interval vom observa evoluția dimensiunilor fizice ale probei în funcție de temperatura și valorile punctelor critice pentru transformarea inversă.

Scopul acestui studiu este acela de a pune în evidență existența efectului de memoria formei. Calculul încărcăturii metalice a fost făcut pentru 1 kg de aliaj Cu-Zn-Al, deoarece astfel vom avea diferențe minime între compoziția calculată și cea obținută în urma topirii aliajului. Aliajul elaborat a

fost turnat în forme cilindrice supus prelucrării mecanice pentru a fi adus la forma și dimensiunile dorite. Compoziția chimică a aliajului studiat este prezentată în tabelul 4.2.

Probele folosite pentru încercări mecanice și pentru punerea în evidență a efectului de memoria formei, sunt analizate în stare cilindrică. Probele cilindrice turnate sunt supuse prelucrării pentru îndepărtarea rețelei de turnare, prelucrării mecanice și apoi în vederea testului de încercare mecanică. Forma și dimensiunile eșantionului din aliaj cu memoria formei Cu-22,63Zn-6,44Al obținut în urma tratamentului termomecanic sunt 100 mm = lungime totală, 12 mm = diametru și 70 mm = lungime utilă, (figura 4.9). Înaintea testului pentru determinarea proprietăților termomecanice și a efectului de memoria formei, aliajul a fost supus unui tratament termic de călire în apă. Testele au fost efectuate la temperatura camerei. Valorile temperaturilor critice de transformare martensitică directă și indirectă au fost măsurate cu ajutorul calorimetriei diferențiale și a dilatometriei.

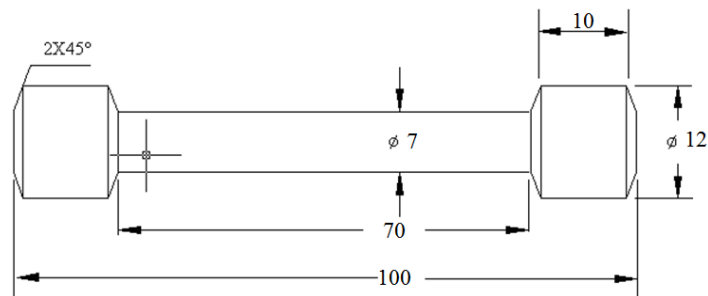


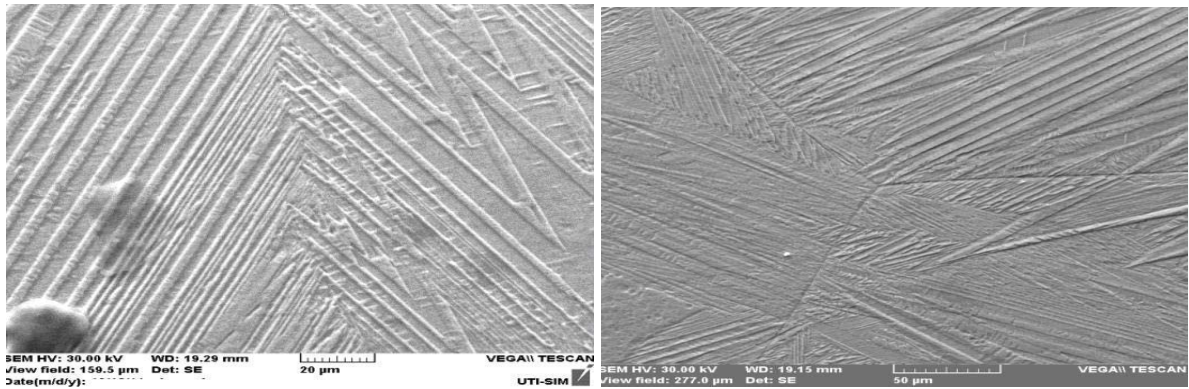
Figura 4.9 Dimensiunile și forma probei din aliaj Cu-22,63Zn-6,44Al după prelucrare mecanică în mm

Determinarea capacității de recuperare a formei aliajului a fost pusă în evidență cu ajutorul analizei dilatometrice.

În urma testelor de încercări mecanice, proba prezintă o deformație maximală și o deformare plastică (permanentă). Această deformație poate fi recuperată prin efectul de memoria formei. A fost prelevată o parte din probă de mici dimensiuni care a fost supusă analizei dilatometrice, care înregistrează variația dimensiunii în timp cu creșterea temperaturii probei la încălzirea la temperaturi înalte de până la 600 °C. Variațiile înregistrate pe diagrama ne ajută să caracterizăm aliajul supus testului și determinăm prezența sau nu a efectului de memoria formei. Gradul de recuperare a formei față de deformația remanentă ne oferă informații asupra capacității efectului de memorie pe care îl manifesta aliajul studiat.

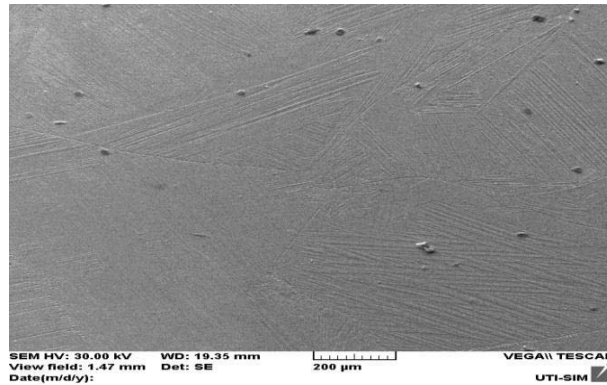
### 4.3.1 Analiza microstructurală

Caracterizarea microstructurală s-a realizat în stare turnată după tratamentul termic de călire, prin microscopie optică și electronică de baleiaj



a)

b)



c)

Figura 4.10 Microscopie electronică cu scanare (SEM) a aliajului cu memoria formei Cu-22,63Zn-6,44Al în stare turnată(c) și călită (a,b)

. Diferite zone de pe suprafața probei au fost prelucrate mecanic și atacate cu reactivi pentru a pune în evidență microstructura în diferite momente ale elaborării aliajului. Analiza microstructurală a aliajului Cu-22,63Zn-6,44Al a fost realizată în stare turnată (figura 4.10 c) și în urma unui tratament termic de călire(4.10 a,b). Punerea în evidență a structurii martensitice obținute este prezentată în figura 4.10 a), b) și c) la diferite puteri de mărire. Microstructura tipică aliajului a fost realizată cu ajutorul microscop electronic cu scanare (SME) - Secondary Electron Detector în având ca scop identificarea constituentului microstructural care este identificat la temperatura mediului ambiant. Microstructura aliajului a fost studiată la trei puteri de mărire diferite, respectiv 2500X, 1000X și 500X, acesta pune în evidență variantele de martensită orientate prin autoacomodare obținute în urma tratamentului de călire cât și martensită obținută după turnare.

S-au pus în evidență variantele de martensită de diverse forme și dimensiuni, limitele de grăunte și intersecția a 3 grăunți. De asemenea pe suprafața probei sunt prezente urme ale atacului cu reactivi cât și urme de impurități .



### 4.3.2 Determinarea punctelor critice de transformare

Punctele critice de transformare ale aliajului cu memoria formei Cu-22,63Zn-6,44Al în stare călita au fost analizate utilizând două metode distincte: analiza dilatometrică și analiza calorimetrică diferențială.

DSC este analiza specifică determinării punctelor critice de transformare pe când analiza dilatometrică ne oferă informații despre variația dimensiunilor fizice ale specimenului.

Punctele de transformare au fost determinate utilizând metoda tangențelor iar valorile obținute sunt prezentate în tabelul 4.4. De asemenea cu ajutorul analizei dilatometrice se pot preciza valorile temperaturilor corespunzătoare începutului de transformare austenitică(As), respectiv sfârșitul de transformare austenitică(Af) cât și domeniile de transformare corespunzătoare începutului de transformare martensitică (Ms) cât și finalul transformării martensitice (Mf), însă acestea din urmă pot fi determinate în care aparatul este dotat cu sistem de răcire. Pentru stabilirea domeniului de temperaturi de transformare s-a analizat dilatograma materialului, prezentată în figura 4.11, prin încălzirea pe un domeniu de temperaturi de la 25 la 400°C cu o viteză de încălzire de 5°C/min. Testul s-a realizat în atmosferă de heliu, He<sub>5</sub>0, folosind un senzor de silica condensată. Forma probei a fost cilindrică cu dimensiunile următoare: diametru ( $\phi$ ) egal cu 31 mm și lungimea (l) de 23 mm.

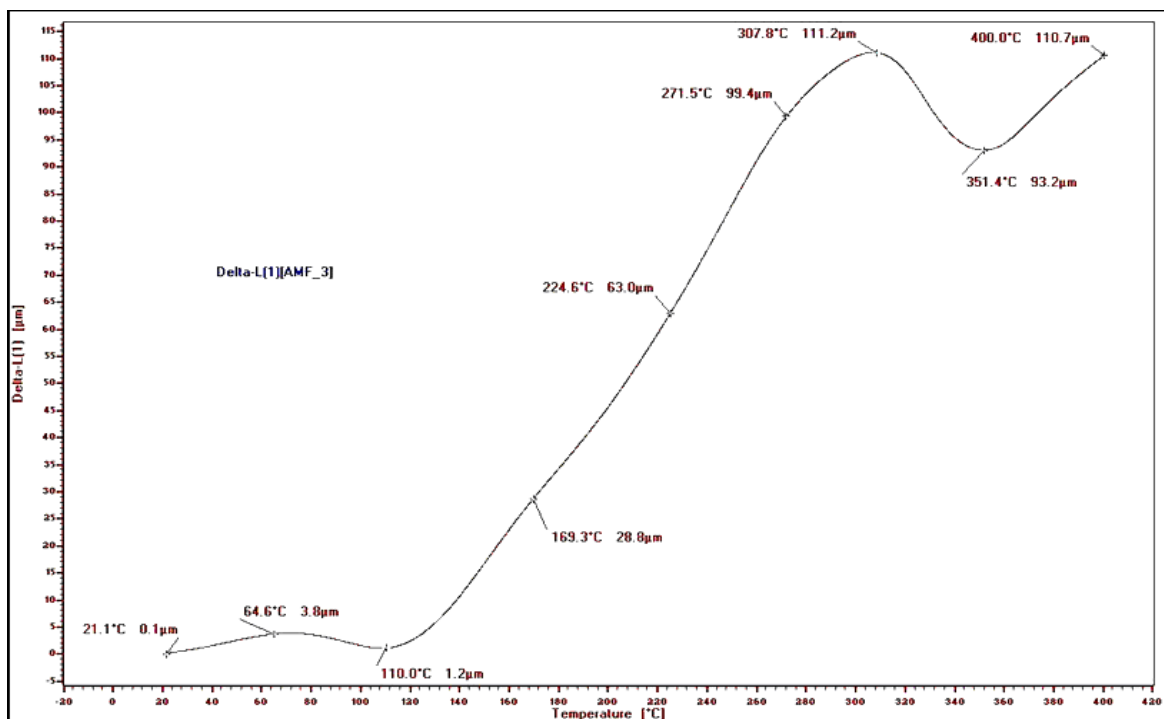


Figura 4.11 Dilatograma caracteristică aliajului cu memoria formei Cu-22,63Zn-6,44Al în stare turnată și tratat termic pe un interval de temperaturi cuprins între 25-400°C[104]

Dilatograma determină numai punctele critice corespunzătoare transformării de faza inverse, martensita-austenita. Se observă clar un domeniu de transformare în stare solidă, cuprins între temperaturile 307,8 și 351,4°C. Variația din jurul temperaturii de 110°C ce poate fi caracterizată ca fiind o reorientare a variantelor de martensita în timpul încălzirii. Aceasta mică variație din jurul valorii de 110°C este reprezentată de o mică contracție în volum a dimensiunii probei. A doua variație de pe diagrama este datorată începutului transformării austenitice ( $A_s=307.8^\circ\text{C}$ ) iar cea de a doua inflexiune este caracteristică temperaturii de sfârșit de transformare austenitică se găsește la  $T=351,4^\circ\text{C}$ [104].

În continuare este prezentat rezultatul analizei calorimetrice a aliajului cu memoria formei Cu-22,63Zn-6,44Al în stare turnată și tratat termic(figura 4.12).

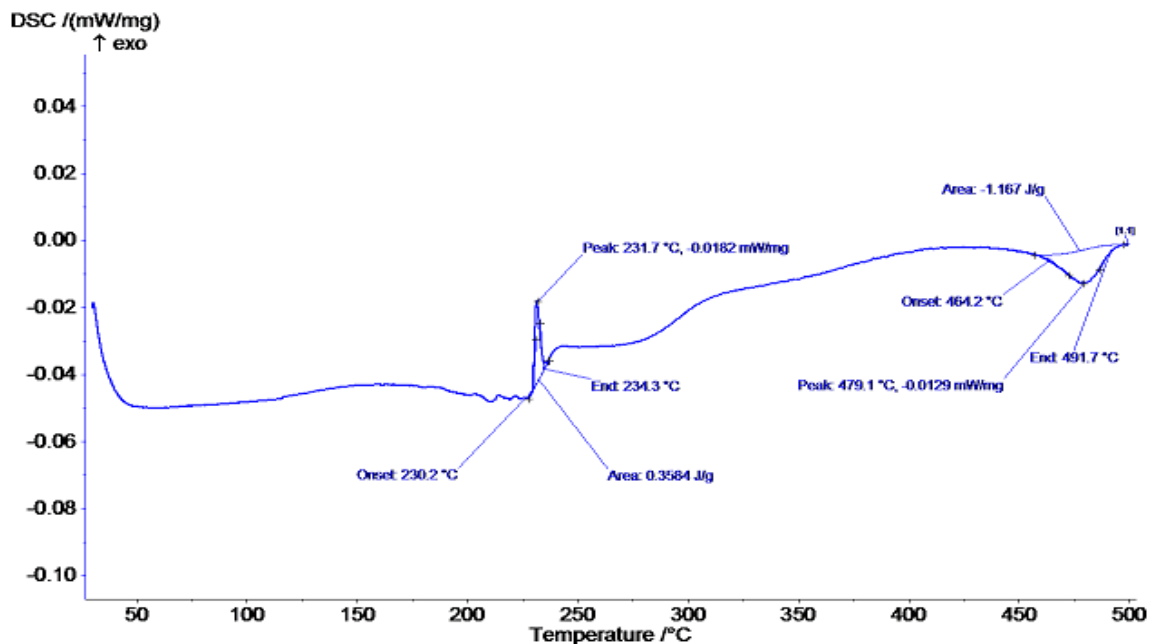


Figura 4.12 Termograma DSC înregistrată pe încălzire într-un interval de temperaturi 25-500 °C[104]

Proba investigată a avut o masă de 23,5 mg, testul s-a realizat în atmosferă de argon având încălzirea și răcirea pe intervalul 25-600 °C, realizându-se cu o viteză de 10 °C/min. Pentru partea de încălzire, corespunzătoare liniei continue de culoare albastră, se observă prezența unui vârf exoterm la temperatura de 231,7°C cât și un vârf endoterm la temperatura de 479,1 °C.

În această diagramă calorimetrică sunt arătate numai picurile înregistrate pe încălzire ca și în cazul dilatogramei. De asemenea pe diagrama sunt calculate și energiile care marchează transformarea prin intermediul soft-ului Proteus, valorile entalpiilor corespunzătoare vârfurilor de transformare fiind de 0,3584 J/g pentru vârf exoterm și de -1,167 J/g pentru vârf endoterm. Valorile corespunzătoare punctelor critice transformării indirecte de pe aceasta diagrama sunt următoarele:  $A_s=230,2^\circ\text{C}$  și  $A_f=234,3^\circ\text{C}$ . În tabelul 4.4 se prezintă valorile punctelor critice de transformare obținute cu cele două metode de analiză prezentate mai sus.

Tabelul 4.4. Valorile temperaturilor critice corespunzatoare transformării inverse

Metoda de măsurare folosita	DSC	DIL
As(°C)	230,2	307,8
Af(°C)	234,3	351,4

Se remarcă o diferență între punctele critice de transformare indirectă determinate pe cale experimentală cu ajutorul dilatogramei și cele determinate cu ajutorul analizei termice prin DSC. Aceasta variație este de 77,6 °C pentru As, respectiv 116,9 °C pentru Af. Diferența de temperatură poate fi pusă pe seama tensiunii înmagazinate de către probă în urma încărcării mecanice monotone.

Unul dintre factorii cei mai importanți ce controlează temperaturile critice de transformare este compoziția chimică a aliajului, însă valorile sunt influențate și de tratamentele aplicate probei, deci de istoricul termomecanic[104].

### 4.3.3 Determinarea recuperării efectului de memoria forme

Determinarea recuperării deformației permanente suferite în urma testului mecanic la care a fost supusă proba are ca scop analiza existenței efectului de memoria forme a aliajului Cu-22,63Zn-6,44Al. Curba tensiune-deformație obținută la temperatura ambiantă pentru proba studiată în acest articol este prezentată în figura 4.13.

Această curbă încărcare-descărcare prezintă o configurație tipică de curbă pseudoelastice de maclare în stare martensitică. Până la aproape 400 MPa remarcăm o deformație elastică a martensitei, în sensul direcției de tracțiune. După un prag de 440-450 MPa în lipsa unei tensiuni impuse se observă apariția unui semiplatou în timpul căruia structura martensitică este autoacomodantă. După acest platou tensiunea este îndepărtată rapid obținându-se o deformație remanentă de aproximativ 1,8 %.

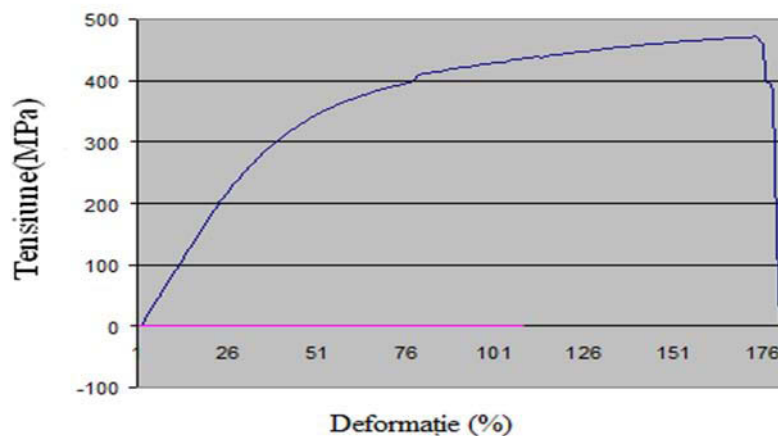


Figura 4.13 Curba tensiune-deformație a aliajului policristalin cu memoria forme Cu-22,63Zn-6,44Al[104]

Din epruveta supusă testelor mecanice monotone (Cu-22,63Zn-6,44Al) a fost prelevată o probă cu dimensiunile următoare:  $\phi=31$  mm și  $l= 23$  mm care a fost analizată dilatometric într-un interval de temperaturi 25-400°C, pentru a determina capacitatea de recuperare a deformației prin efectul de memoria formei și punctele critice de transformare.

Evoluția alungirii curbei înregistrate pe dilatograma în funcție de temperatura T este foarte importanta deoarece orice schimbare de faza sau de microstructura se pune în evidență prin variația de lungime  $\delta l$ . O recuperare integrala (100%) a deformației nu se poate realiza datorită numărului mare de grăunți și prezenței unei mici cantitate de faza  $\alpha$  sau  $DO_3$ [127]. O transformare de structură este asociată cu o schimbare a coeficientului liniar de dilatație transpusă pe curba dilatometrică printr-o schimbare a pantei ( figura 4.13). Punctele de transformare sunt întâlnite în anumite zone localizate pe panta curbei dilatometrice.

Pentru determinarea efectului de memoria formei vom încălzi proba pana în momentul în care are loc transformarea de faza martensită-austenită. Remarcam ca odată cu creșterea temperaturii are loc o recuperare treptată a deformației( pe dilatogramă ). Această recuperare se încheie odată cu transformarea de fază ce are loc la 351,8 °C. Pe dilatogramă se observă în urma încălzirii deasupra temperaturii Af, o revenire dovedind existența efectului de memoria formei. De fapt aceasta este una din proprietățile aliajelor cu memoria formei si anume efectul simplu de memorie. Prin această metodă se evidențiază atât prezenta efectului de memoria formei cât și a efectului simplu de memoria formei[104].

## Concluzii

Compozitia chimica a aliajelor ce urmează a fi elaborate se stabileste astfel incat aliajele sa prezinte transformarile caracteristice AMF. In cazul a doua aliaje, de compozitie chimica determinata, au fost stabilite punctele critice ale transformarilor de faza prin analiza calorimetrica diferentia si prin analiza dilatometrica.

Pentru aceste aliaje s-au determinat punctele critice prin doua metode : formulele lui Guenin si folosind nomogramele Wayman.

Valorile stabilite prin cele doua metode, au fost comparate cu rezultatele obtinute pentru temperaturile punctelor critice prin analiza calorimetrica diferentia si prin analiza dilatometrica.

Folosind ca reper valorile determinate experimental, se constata ca valorile calculate cele mai apropiate de valorile experimentale sunt cele stabilite cu ajutorul nomogramei Wayman, metoda ce va fi utilizata pentru toate aliajele din plaja de compozitie aleasa.

Sunt descrie etapele experimentale folosite la fabricarea aliajelor, de la alegerea compoziției chimice și până la analiza probei cu ajutorul cuplajului mașina de tracțiune-camera cu infraroșu pentru determinarea cantității de căldură disipată de probele analizată.

Studiul asupra unui aliaj Cu-Zn-Al deformat în stare martensitică la temperatura ambiantă ce poate recupera deformația permanentă prin efectul de memoria formei. Au fost analizate microstructura, punctele critice ale transformării directe, proprietățile mecanice și capacitatea efectului de memoria formei a aliajului, cu următoarele rezultate:

- analiza microstructurală evidențiază structura martensitică la temperatură ambiantă;
- temperaturilor critice de transformare directă obținute prin DSC( $A_s=230,2^\circ\text{C}$  și  $A_f= 234,3^\circ\text{C}$ ) și dilatometrie ( $A_s =307,4^\circ\text{C}$  și  $A_f =351,7^\circ\text{C}$ ) confirmă prezența structurii martensitice la temperatură ambiantă
- deformația remanentă de aproximativ 1,8 % a fost recuperată datorita efectului de memoria formei după încălzire deasupra temperaturii  $A_f$
- aliajul Cu-22,63Zn-6,44Al prezintă efect de memoria formei simplu [104]

## ***CAPITOLUL 5 - DEFORMAREA PLASTICĂ ȘI CARACTERIZAREA ÎN STARE DEFORMATĂ***

În acest capitol vor fi descrise tehnologia de deformare plastică a AMF pe bază de cupru și principalele caracteristici microstructurale determinate în urma tratamentelor termice suferite. Scopul analizei microstructurale este de a demonstra eficacitatea tratamentului de călire în aer (obținerea martensitei autoacomodante) pentru eșantioanele de aliaj Cu-Zn-Al fabricate. Totodată datorită grosimii mici obținute, probele au fost călite în pachet.

Pentru studiul căldurii disipate s-au utilizat probe de formă paralelipipedică. Pentru a ajunge la forma dorită aliajele au suferit mai multe tratamente termomecanice care sunt prezentate în figura 4.5. Decizia de a fabrica epruvete sub formă paralelipipedică a fost pusă pe seama următorilor factori:

- scopul tezei este acela de a măsura în ansamblu câmpul de căldură și mai exact disiparea mecanică de la suprafața probelor în timpul testelor de ciclaaj mecanic sau a testelor de încărcare mecanică monotona
- forma probelor este foarte importantă pentru a atinge scopul urmărit:
  - a) în cazul în care forma probelor este cilindrică, calculul sursei de căldură este dificil de efectuat;
  - b) pentru probele paralelipipedice, analiza termică se face mai ușor datorită formei regulate și bine definite, cu variații foarte mici a grosimii probei sau a lungimii utile ce caracterizează suprafața de măsurare.

În cele ce urmează va fi descrisă procedura experimentală de deformare plastică a probelor și analiza microstructurală în urma tratamentului termic.

### **5.1. Laminarea AMF Cu-Zn-Al**

Pentru deformarea plastică a probelor turnate în vederea obținerii formei paralelipipedice se face prin laminare la cald.

Pentru obținerea formei paralelipipedice se poate opta pentru o deformare inițială prin forjare. În acest caz lingourilor preîncălzite până la 750°C sunt așezate pe o suprafață la 350-450°C a nicovalei. Reducerea grosimii se face cu aproape 75% printr-o singură lovitură. Dacă după forjare s-ar aplica deformare plastică la rece, aceasta ar putea duce la înlăturarea transformării martensitice prin coborârea punctelor de transformare [28].

Înainte de deformarea plastică s-a realizat o recoacere intermediară la 750°C, cu durata de menținere de 120 de minute, pentru omogenizarea compoziției.

Aliajele elaborate conțin între 14 și 23 % Zn și între 4 și 7 % Al. Alierea aliajelor Cu-Zn cu aluminiu determină deplasarea spre stânga a diagramei de echilibru Cu-Zn (fig. 1.8) și apariția fazei  $\beta$  la concentrații mai mici de zinc. Aliajele elaborate au structură  $\alpha+\beta$  și  $\beta$ .

Temperatura optimă de deformare este situată deasupra punctului P (fig. 1.8), astfel încât deformarea se va realiza în faza  $\beta$ .

Pentru aliajele Cu-Zn-4Al, punctul P este situat între 650 și 700 °C. Având în vedere pierderile termice din timpul transferului probei de la cuptorul de încălzire la laminor, care sunt de 100 până la 150°C, la poziția punctului P se adaugă  $30^{\circ}\text{C}+100\div 150^{\circ}\text{C}$ .

Pentru laminare sunt utilizate probe în stare turnată sub formă paralelipipedică cu grosime inițială de 4 mm (figura 5.2). Deformarea plastică are în vedere reducerea grosimii cu 1mm pentru fiecare trecere consecutivă până la o grosime finală de 1 mm.

Laminorul utilizat este unul clasic, aflat în dotarea Facultății de Știința și Ingineria Materialelor, Iași (figura 5.5).

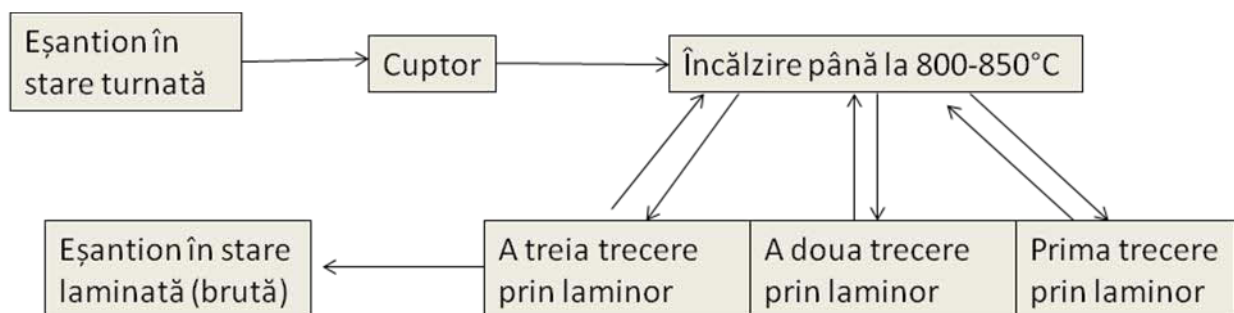


Figura 5.1. Schema de principiu a traseului parcurs de o probă pentru a fi deformată plastic prin laminare până la grosimea dorită



Figura 5.2. Probă turnată din AMF Cu-Zn-Al ce urmează a fi suspendă laminării

Schema de laminare este prezentată în figura 5.1 și cuprinde următoarele etape:

- Probele sunt încălzite în cuptorul electric cu rezistență (figura 5.3), situat în imediata vecinătate a laminorului, pentru a putea face ușor transferul și pentru a evita pierderile mari de căldură în timpul transferului;
- Probele se introduc în cuptorul setat la temperatura optimă și sunt încălzite odată cu cuptorul.
- În figura 5.4 este prezentată proba în timpul încălzirii în cuptor.
- La temperatura optimă, se scoate din cuptor și se transferă pe suportul metalic al laminorului.



*Figura 5.3 Cuptorul electric cu rezistență Vulcan A 130 folosit pentru încălzirea probelor laminate*

- Distanța dintre cilindri laminorului a fost setată pentru a reduce grosimea probei cu 1 mm după fiecare trecere.
- Semifabricatul din AMF este împins ușor și se realizează prima trecere printre cilindrii laminorului.



*Figura 5.4. Eșantionul de AMF în timpul procesului de încălzire premergător laminării*



- Se reia ciclul de încălzire cu menținere până la atingerea temperaturii optime și apoi deformarea plastică pentru trei treceri succesive până când grosimea finală a probei este de aproximativ 1 mm. După fiecare trecere, grosimea probei este măsurată cu ajutorul unui șubler cu afișaj electronic.



*Figura 5.5. Laminorul folosit pentru deformarea plastică a AMF utilizate în această teză*

- Răcirea probelor după fiecare laminare se face în aer liber și permite recristalizarea

## **5.2. Caracterizarea microstructurală a aliajelor în stare călită**

Partea a doua a acestui capitol prezintă analiza microstructurală a AMF Cu-Zn-Al în urma procesului termomecanic de deformare plastică la cald și a tratamentului termic de călire. Scopul acestui studiu este de a determina microstructura tipică aliajelor laminate, tratate termic și de a determina efectul călirii în pachet asupra structurii interne caracteristice fiecărui aliaj.

Tratamentul termic de călire pentru punere în soluție a fost făcut cu răcire în aer și pentru probe așezate în pachet. De asemenea tratamentul a fost repetat, de această data cu răcire în apă.

Datorită dimensiunilor caracteristice pe care le prezintă proba după laminare,  $100 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$ , gradientul de temperatură suferă variații rapide prin schimbul de temperatură cu mediul ambiant. Această ipoteză ne-a permis efectuarea tratamentului termic de călire cu răcire în aer pentru obținerea martensitei autoacomodante cum este sugerat și în [90]. Încălzirea s-a realizat în cuptorul cu rezistență, la o temperatură de  $750^\circ\text{C}$ , timp de 30 minute cu o viteză de încălzire de aproximativ  $20\text{-}25^\circ\text{C}/\text{min}$ . Tratamentul în pachet s-a făcut pentru a menține forma plană la temperatură înaltă pentru probele din aliaj Cu-Zn-Al studiate.

Sunt prezentate comparativ rezultatele obținute pentru 3 eșantioane cu poziții diferite în pachet:

- două eșantioane situate la extremitatea pachetului de probe paralelipipedice Cu-Zn-Al răcite în aer;
- două eșantioane, unul situat la extremitățile pachetului iar celălalt central;
- două probe de AMF Cu-Zn-Al tratate termic și răcite în aer, respectiv apă.

În primul caz,(a), sunt prezentate microstructurile caracteristice pentru două eșantioane situate la extremitățile pachetului de probe călite și răcite în aer (figura 5.6). Se observă cu ușurință limitele dintre grăunți și diferite variante de martensită (în paralel, vârful de lance) indusă termic (figura 5.6 a și c). Pe lângă microstructura autoacomodantă caracteristică procesului de călire în aer, se disting variante secundare de martensită puse în evidență în figura 5.6 (b și d). Ca o scurtă concluzie, pentru cele două probe plasate la exteriorul pachetului, tratamentul termic s-a produs corespunzător.

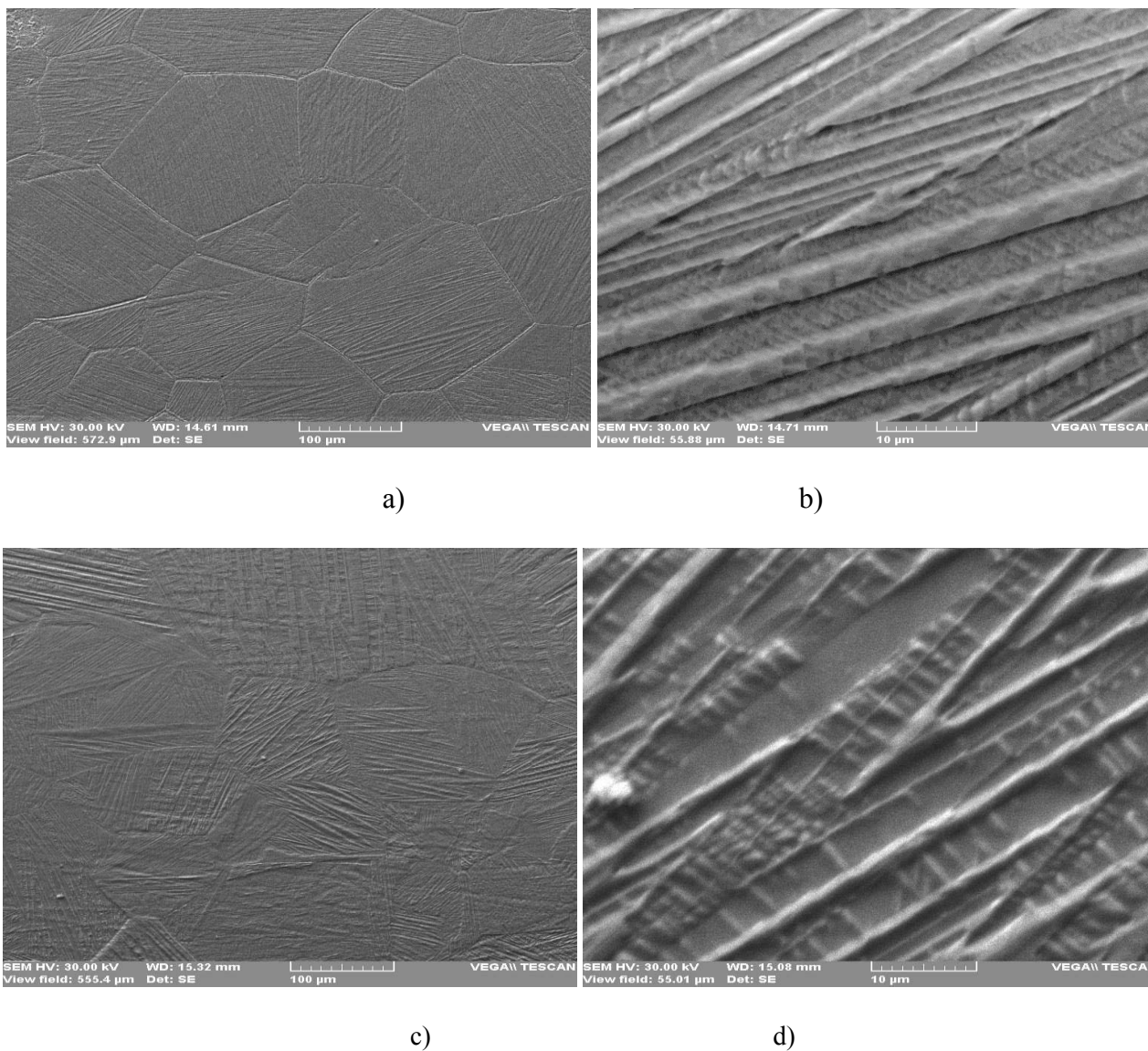
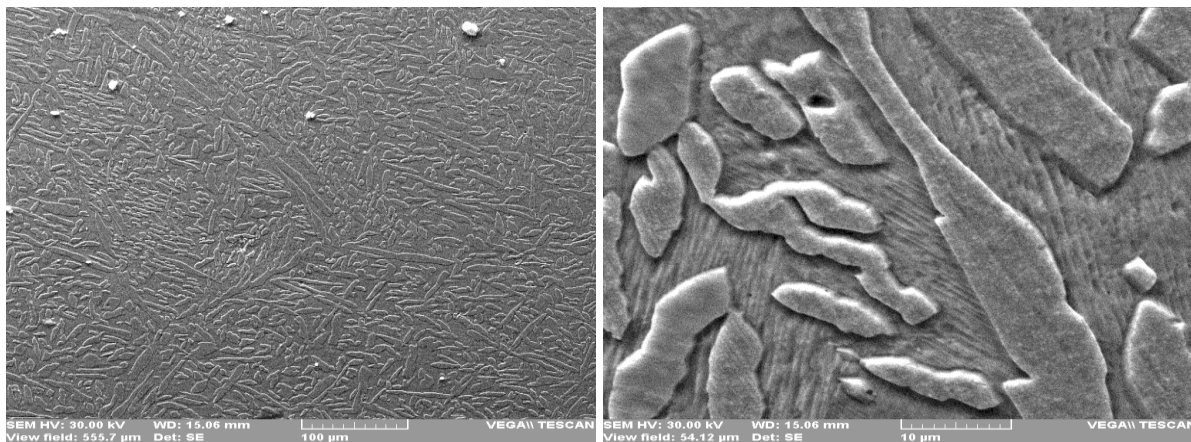


Figura 5.6. Microstructura aliajelor  $Cu-20.71Zn-6.02Al$  și  $Cu-15.21Zn-6.13Al$  în stare laminată și călitate cu răcire în aer pentru a), b) c) și d), la diferite mărimi: 500X a),c) și 5000X în b) și d)

În cazul b), același tratament termic s-a efectuat pentru două probe, una situată la extremitatea setului de probe iar cealaltă central, ele oferă rezultate diferite față de primul caz. Conform microstructurii determinate cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj la diferite puteri de mărire,

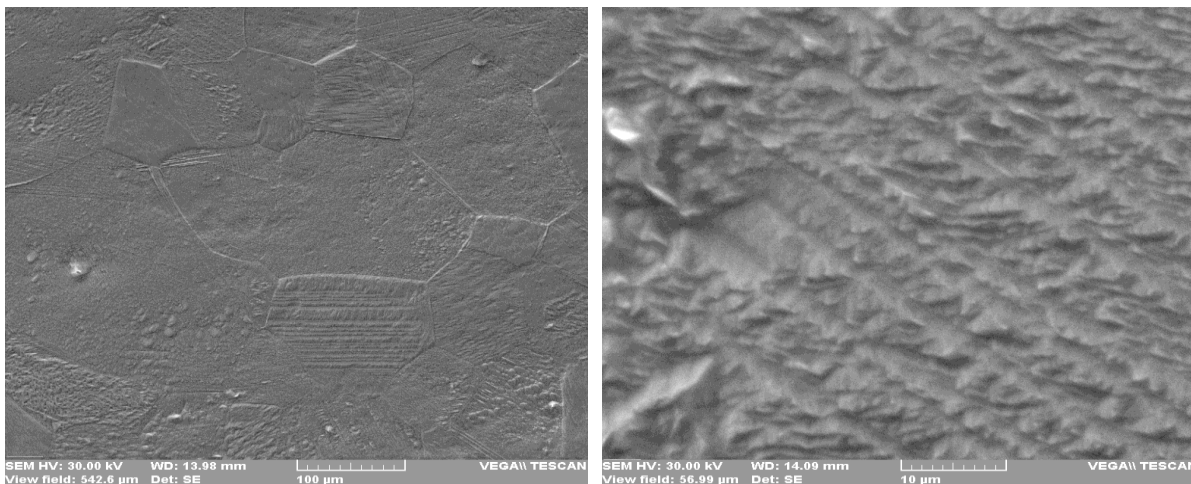
microstructura tipică probei de la exteriorul pachetului este una tipică martensitică autoacomodantă (figura 5.7c și d) .

Analiza microstructurală asupra probei de aliaj Cu-Zn-Al5 situată în centrul pachetului arată prezența fazei  $\alpha$ , datorată răcirii mai lente (figura 5.7 a și b).



a)

b)



c)

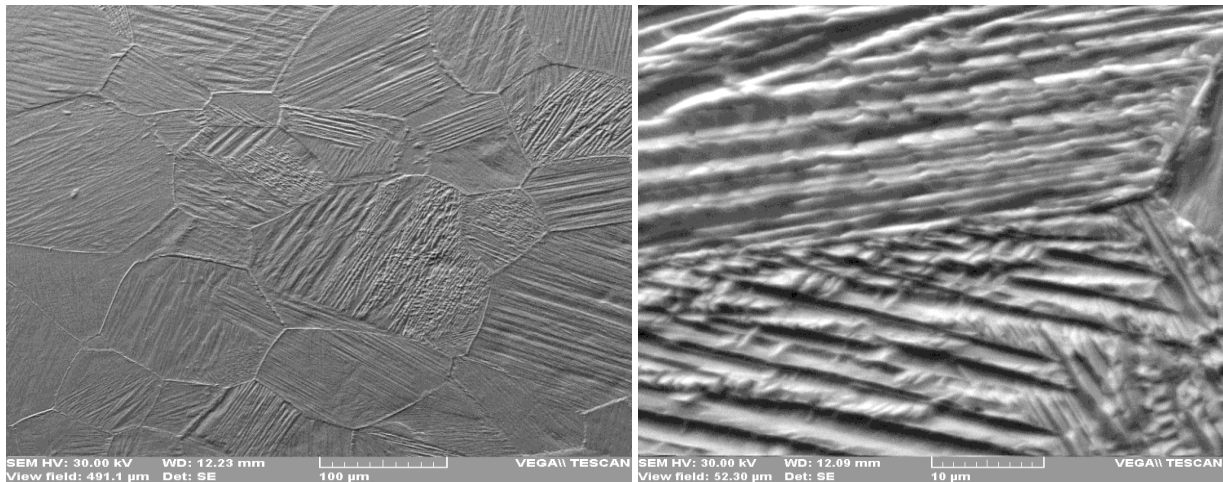
d)

*Figura 5.7. Analiza prin microscopie cu baleiaj a probelor din aliajele Cu-23.06Zn-6.21Al și Cu-20.71Zn-6.02Al în stare laminată și după tratamentul termic de călire de punere în soluție cu răcire în aer pentru a), b), respectiv c), d), la diferite mărituri: 500X a),c) și 5000X în b) și d)*

Dacă numărul de probe din pachet supuse tratamentului este mare, cele situate în centrul pachetului suferă o răcire mult mai lentă decât cele situate la extremități, ceea ce oferă posibilitatea apariției precipitatelor și a fazei  $\alpha$ .

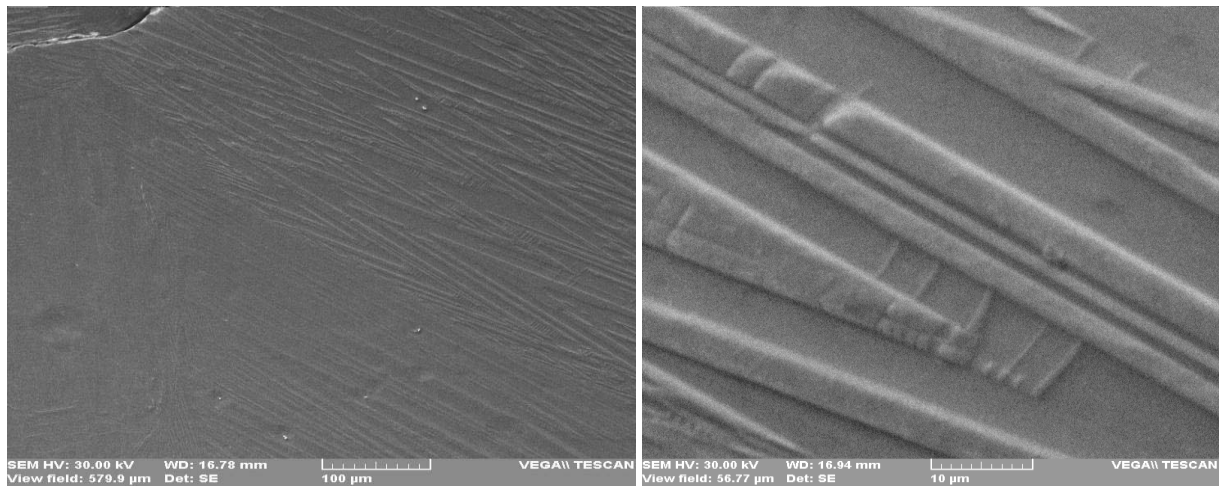
Efectul tratamentului termic pentru două probe supuse aceluiași tratament termic de călire , c), (temperatura de tratament 750-800°C, viteza de încălzire de aproximativ 25°C/minut, durata menținerii egală cu 30 minute) și răcite în medii diferite (aer și apă) este prezentat în figura 5.8.

Structura caracteristică aliajului după tratamentul de călire cu răcire în aer, prezintă numeroși grăunți. Forma predominantă a plăcilor de martensită este cea paralelă (figura 5.8. a). Totodată se disting variante primare de martensită și limita a trei grăunți în figura 5.8 b.



a)

b)



c)

d)

*Figura 5.8 Microstructura aliajelor Cu-20.5Zn-5.60Al și Cu-20.17Zn-5.06Al în stare laminată și în urma tratamentul termic de călire de punere în soluție cu răcire în aer pentru a), b) și e) și în apă, pentru c) și d), la diferite mărimi: 500X a),c) și e) și 5000X în b) și d)*

Microstructura tipică a aliajului după tratament termic de călire în apă este prezentată în figura 5.8 (c,d). Se poate observa o structura tipică martensitică, diamant, cu plăci mari primare și plăci secundare mici.

## Concluzii

Eșantioanele de AMF Cu-Zn-Al turnate au fost prelucrate prin laminare la cald, pentru reducerea secțiunii în 3 etape, realizând o reducere cu 25% pentru fiecare trecere.

Premergător efectuării testelor de încărcare mecanică, pentru obținerea efectului de memoria formei, aliajele laminate au fost supuse unui tratament termic de călire pentru punere în soluție cu răcire în aer în vederea obținerii martensitei autoacomodante. Călirea probelor a fost realizată în pachet, astfel efectul tratamentului asupra probelor a fost diferit.

Au fost analizate microstructural, trei seturi reprezentative de câte două probe fiecare. În cazul primelor două seturi cu același tratament termic (racire în aer) microstructurile diferite sunt datorate diferențelor de viteză de răcire prin poziția probelor în timpul călirii. Pentru probele din al treilea set, tratamentul termic a fost diferit prin viteză de răcire (apă și aer).

Comparativ, rezultatele microstructurale ale tratamentului termic primar pentru seriile de probe în pachet cu racire în aer, se conțin :

- Microstructura probelor situate la extremitățile pachetului unde viteză de răcire era destul de mare este martensitică ( $\beta \rightarrow M$ ).
- Microstructura probei situată în centrul pachetului, unde viteză de răcire este mai mică, este formată dintr-o cantitate mare de fază  $\alpha$ .

Prezintă structuri  $\alpha + \beta$ , M sau numai  $\beta$ , probele călite aer. Eșantioane cu răcirea în apă prezintă structura martensitică.

Dacă numărul probelor aflate în pachet este prea mare nu se obține aceeași viteză de răcire, tratamentul termic trebuie refăcut. Este recomandat să se utilizeze un număr cât mai mic de probe în pachet.

## **CAPITOLUL 6 – MĂSURAREA TEMPERATURII ȘI DETERMINAREA ENERGIEI MECANICE DISIPATE PENTRU AMF Cu-Zn-Al**

### **6.1 Noțiuni recapitulative asupra disipării mecanice**

Reversibilitatea ridicată a transformării austenitei în martensită (A-M) este punctul cheie al performanțelor mecanice al AMF. Cu toate acestea, existența unei ireversibilități mici este relevantă de histerezisul termic de transformare, adică diferența dintre  $M_f$  temperatura de sfârșit de transformare martensitică și temperatura de început de transformare austenita-start  $A_s$  (sau temperatura austenita - final  $A_f$  și temperatura martensită - start  $M_s$ ). Cele mai bune proprietăți de amortizare ale AMF se găsesc în anumite intervale de temperatură care arată, de asemenea, existența ireversibilității mecanice în timpul transformării fazei induse prin tensiune, explicate de obicei, printr-o frecare internă cauzată de mișcările interfețelor [91]. Evaluarea experimentală a ireversibilității transformării de fază a fost propusă în literatura de specialitate, cu un accent special pe influența compoziției chimice: pentru transformările induse de temperatură și respectiv de tensiune [92, 93]. Compoziția chimică reglementează parametrii rețelelor cristaline austenitice și martensitice. Pe măsură ce nivelul de incompatibilitate cristalografică între faze crește [94, 95], se poate stabili o legătură între compoziția chimică și ireversibilitatea de transformare.

În acest capitol s-a evaluat nivelul de ireversibilitate al fazei induse prin tensiune de transformare în probele de Cu-Zn-Al, cu ajutorul termografiei în infraroșu (IR).

În contextul termomecanic, camerele IR sunt folosite pentru a capta schimbările de temperatură pe suprafața probelor supuse la solicitări mecanice. Diferite fenomene cum ar fi plasticitatea sau transformarea de fază induc schimbări de temperatură locale și ideea este de a detecta și urmări aceste modificări în timpul testelor mecanice. Aceasta tehnica s-a extins recent în comunitatea mecanică experimentală, lucru care a condus la lucrări ce realizează caracterizarea diferitelor tipuri de materiale [96], cum ar fi oțelurile [97], aliajele de aluminiu [98], ceramica [99], polimeri [100], cauciuc [101] sau AMF [102-105], publicate recent în literatura de specialitate. În ceea ce privește AMF, trebuie subliniat că o transformarea  $A \rightarrow M$  induce în general modificări semnificative ale temperaturii locale, care fac termografia în IR un instrument adecvat în detectarea și analizarea acestui fenomen.

Orice deformație este asociată unei surse de căldura produsă sau absorbită de către material. Aceasta sursa de căldura poate fi împărțită în 2 părți:

- O parte este datorată cuplajului termomecanic: sursa cuplajului termoelastic, căldura latentă produsă în timpul transformării de fază.
- Cealaltă parte este datorată ireversibilității mecanice. Aceasta se referă la *disiparea intrinsecă* sau *disiparea mecanică*. Aceasta influențează viscozitatea, plasticitatea sau rezistența la oboseală. La nivel microstructural nu se produce nicio schimbare datorată ireversibilității

mecanice: pentru cazul de față, transformarea de faza în stare solidă din metale conduce la producerea de incompatibilități locale ale deformației care pot crea dislocații. Orice transformare microstructurală poate fi asociată disipării mecanice. Această sursă de căldură este întotdeauna pozitivă.

În literatură, acest model de studiu a fost folosit pentru identificarea limitei de oboseala a oțelurilor [106-108]. Nu am identificat în literatură date privind AMF.

Reversibilitatea transformării austenită-martensită care apare în aliajele cu memoria formei (AMF) este un element determinant al performanței mecanice ale acestor materiale. Termografia în infraroșu este utilizată pentru a măsura disiparea mecanică (disipare intrinsecă) produsă de probele AMF Cu-Zn-Al supuse la încercări mecanice ciclice și la temperatură constantă. Sursele de căldură produse de material pot fi deduse din variațiile de temperatură utilizând ecuația difuziei căldurii.

Valoare disipării mecanice este mult mai mică decât valoarea sursei de căldură a cuplajul termomecanic (sursa cuplajului termoelastic și sursa de căldură latentă), deci măsurarea disipării mecanice este dificil de realizat. În cele ce urmează se va măsura sursa disipării mecanice pentru două eșantioane distincte, unul martensitic iar celălalt austenitic la temperatură mediului ambiant. Rezultatele obținute sunt prezentate și discutate.

Acest capitol este cuprinde prezentarea probele și a metodei prin care este determinată disiparea mecanică, procedura de testare, inclusiv încărcarea mecanică și condițiile de măsurare a temperaturii, calculul de energie mecanică, prezentarea rezultatelor obținute și interpretarea lor.

### *Probele utilizate*

Probele folosite pentru determinarea disipării de energie mecanică sunt din aliaj Cu-Zn-Al cu diferențe mari pentru conținutul de zinc și cu conținut apropiat de aluminiu, dar cu structură diferită: o probă cu structură martensitică la temperatură ambiantă-  $\text{Cu-Zn}_{20.83}\text{-Al}_{13.57}$  (at.%) și o probă cu structură austenitică la temperatură ambiantă -  $\text{Cu-Zn}_{13.7}\text{-Al}_{14.34}$  (at.%)

Testele au fost efectuate pe eșantioane călite și testate în premieră (niciun test de ciclaș mecanic sau termic nu a fost aplicat mai înainte de efectuarea acestor teste). Starea inițială este starea unde nivelul de ireversibilitate mecanică se așteaptă să fie cel mai ridicat. Efectul primului ciclu de transformare a fost descris în literatură: schimbări puternice ale proprietățile termomecanice sunt de obicei observate în timpul primelor ciclurilor de transformare, acestea conduc la o disipare ridicată a energiei [92, 110]. Toate probele au fost fabricate în dublu exemplar. La extremitățile probelor au fost lipite flanșe din aluminiu pentru a evita alunecarea probelor în timpul testelor. Acestea se atașează cu ajutorul unui adeziv special. Dimensiunile probelor au mici variații de la una la alta datorate laminării și prelucrărilor mecanice imprecise; erori ce sunt de ordinul milimetrelor. Două tipuri de probe au fost pregătite: martensitică și austenitică la temperatura ambiantă (25°C). Starea probelor (martensită sau austenită) a

fost determinată în mod direct în timpul încercărilor mecanice observate de camera cu IR. Analiza a fost însoțită de o caracterizare microstructurală a fiecărui eșantion. (vezi capitolul 6.4) [113]

În literatură se cunoaște că temperaturile de transformare variază puternic în timpul primelor cicluri de transformări termice sau mecanice.

## 6.2 Procedura de testare

Disiparea mecanică în AMF poate să inducă schimbări foarte mici de temperatura. Procesul de deformare prezintă o mare reversibilitate în AMF.

Prin urmare, un procedeu specific de încărcare mecanică a fost definit și o atenție deosebită a fost acordată acestui fenomenului de măsurare a variației de temperatură.

### 6.2.1. Determinarea parametrilor optimi termo-mecanici

Descrierea procedurii mecanice de încărcare a fost făcută în subcapitolele prezentate anterior. În acest capitol se vor prezenta mai multe tipuri de încercări ce au avut ca principal scop determinarea setărilor optime impuși mașinii de tracțiune pentru a obține rezultate corecte, cât mai puțin afectate de mediul înconjurător și pentru determinarea constantei de timp  $\tau$ .

Procedura de încărcare mecanică a suferit modificări în decursul testelor efectuate ce vor fi descrise în ceea ce urmează. Modificările induse au avut scopul de a identifica parametri optimi de timp și amplitudine a oscilației. Toate testele au fost efectuate cu ajutorul mașini de tracțiune MTS  $\pm 15\text{kN}$  și la temperatura mediului ambiant.

Au fost folosite trei probe din AMF Cu-Zn-Al a căror compoziție chimică este prezentată în tabelul 7.1. Etapele principale de încărcare mecanică sunt următoarele:

- a) După fixarea epruvetei între bacurile mașinii de tracțiune se aștepta o perioadă de timp scurtă (câteva secunde);
- b) Impunerea unei deformații care este notată  $\varepsilon_{\text{max}}$ . În timpul primelor teste deformația impusă a fost cuprinsă între 0,4 % și 2,4%, cu variații periodice egale cu 0,4%. Testele ulterioare au fost efectuate la trei deformații diferite: 1, 2 și 3,2 %. Obiectivul a fost de a studia răspunsul probei în urma primului ciclu mecanic și analiza termică datorată ciclajului. Viteza de deformație este de asemenea variabilă, la început a fost egală cu  $2 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  iar mai apoi a scăzut la  $6 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$  aceeași pentru toate probele, cu scopul evitării unor transformări brutale și încălzirii bruște a probei (scăzând timpul necesar întoarcerii temperaturii probei la temperatura mediului ambiant, premergătoare ciclajului mecanic).



- c) Se așteaptă un interval de timp în urma deplasării impuse. Scopul acestei etape de așteptare este acela de a acorda timp suficient probei de a reveni la temperatura de dinainte de efectuarea deformație (temperatura mediului ambiant).

În urma deformației impuse în etapa precedentă proba a suferit o modificare a temperaturii, datorate pe de o parte producerii de căldură latente în cazul transformării de fază austenita-martensita iar de pe alta parte o creștere a temperaturii ce se pune pe seama cuplajului termoelastic, acest caz este întâlnit numai pentru probele martensitice la temperatură ambiantă. Cantitatea de căldură produsă este net superioară în cazul transformării de faza decât în cazul disipării căldurii. Timpul de așteptare impus a variat de asemenea. Timpul de așteptare ideal pentru întoarcerea la echilibru termic în cazul testelor efectuate a fost determinat ca având o durată de 160 s.

- d) În a patra etapă o mică oscilație ciclică este impusa mașinii de tracțiune. Amplitudinea ciclajului este de asemenea variabilă iar durata și tipul acestuia vor fi prezentate schematizat mai jos. Frecvența încărcării este aceeași pentru toate testele, aceasta este notată cu  $f_L$  și este egală cu 13Hz. Amplitudinea deformației oscilației este notată cu  $\Delta\varepsilon_{\max}$  și variază în cazul primelor teste.
- e) Ultima etapa constă în descărcarea tensiunii impuse. Aceasta produce modificarea stării materialului prin revenirea lui la starea inițială. Pot apărea modificări ale structurii materialului cum ar fi defectele de compactitate sau dislocații noi și deformări plastice ale materialului. În figura de mai jos sunt reprezentate sub formă schematizată etapele descrise mai sus:

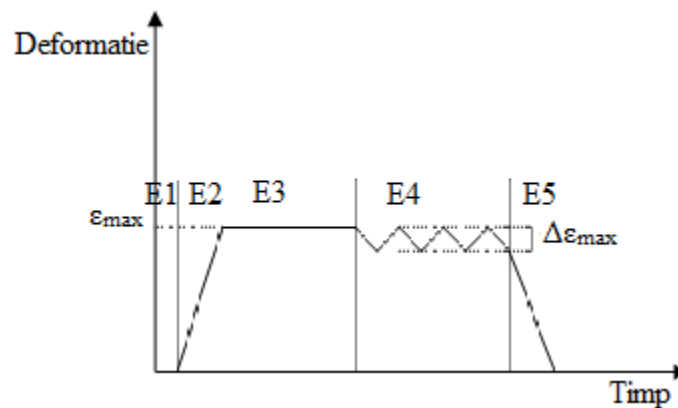


Figura 6.1. Descrierea schematică a procedurii experimentale de încărcare

În figura 6.1 este prezentat schematizat procedeul de bază încărcare-descărcare, însă acesta a suferit o serie de modificări datorate identificării pe cale empirică a intervalelor de timp și nivelelor de deformație ideale pentru determinarea corectă a termenilor ecuației sursei de căldură.

În continuare vom descrie fiecare mărime fizică implicată în desfășurarea testelor și mărimea corespunzătoare fiecăreia:

- *Deformația*

Aici este necesar să prezentăm două situații distincte: *nivelul deformației și amplitudinea oscilației deformației.*

*Nivelul deformației* - a suferit modificări pe timpul efectuării experimentelor. Nivelul minim a fost de 0,4 % iar cel maxim de 3,2%. Primele experimente s-au desfășurat cu o variație a deformației din 0,4 – 0,4%, deoarece s-a analizat efectul termic înregistrat după fiecare ciclu.

*Amplitudinea oscilației deformației* – a fost aleasă pe baza a două ipoteze:

I – aceasta trebuie să prezinte o valoare minimă care să stimuleze evoluția microstructurii în timpul tracțiunii ciclice;

II – valoarea maximă posibilă pune în evidență cuplajul termoelastic, astfel cu cât amplitudinea oscilației deformației elastice este mai mare cu atât variația temperaturii datorată cuplajului termoelastic este mai mare.

În diagramele din figura 6.2. se prezintă variația amplitudinii temperaturii în funcție de variația amplitudinii oscilației elastice pentru un punct de pe suprafața probei. Poate fi precizat că evoluția amplitudinii oscilației temperaturii în funcție de amplitudinea deformației prezintă următorul comportament:

- o amplitudine a temperaturii egală cu  $0,15^{\circ}\text{C}$  corespunde unei variații a amplitudinii oscilației de 0,150 mm;
- o amplitudine a temperaturii egală cu  $0,3-0,4^{\circ}\text{C}$  corespunde unei variații a amplitudinii oscilației de 0,050 mm;
- o amplitudine a temperaturii egală cu  $0,1^{\circ}\text{C}$  corespunde unei variații a amplitudinii oscilației de 0,010 mm;

Totodată trebuie să ținem cont și de limitările mașina de tracțiune, astfel valorile deformației și ale oscilațiilor amplitudinii deformației elastice se raportează și la acest lucru. De asemenea frecvența de încărcare trebuie să aibă o valoare care să respecte condițiile adiabatice în care să se desfășoare testele.

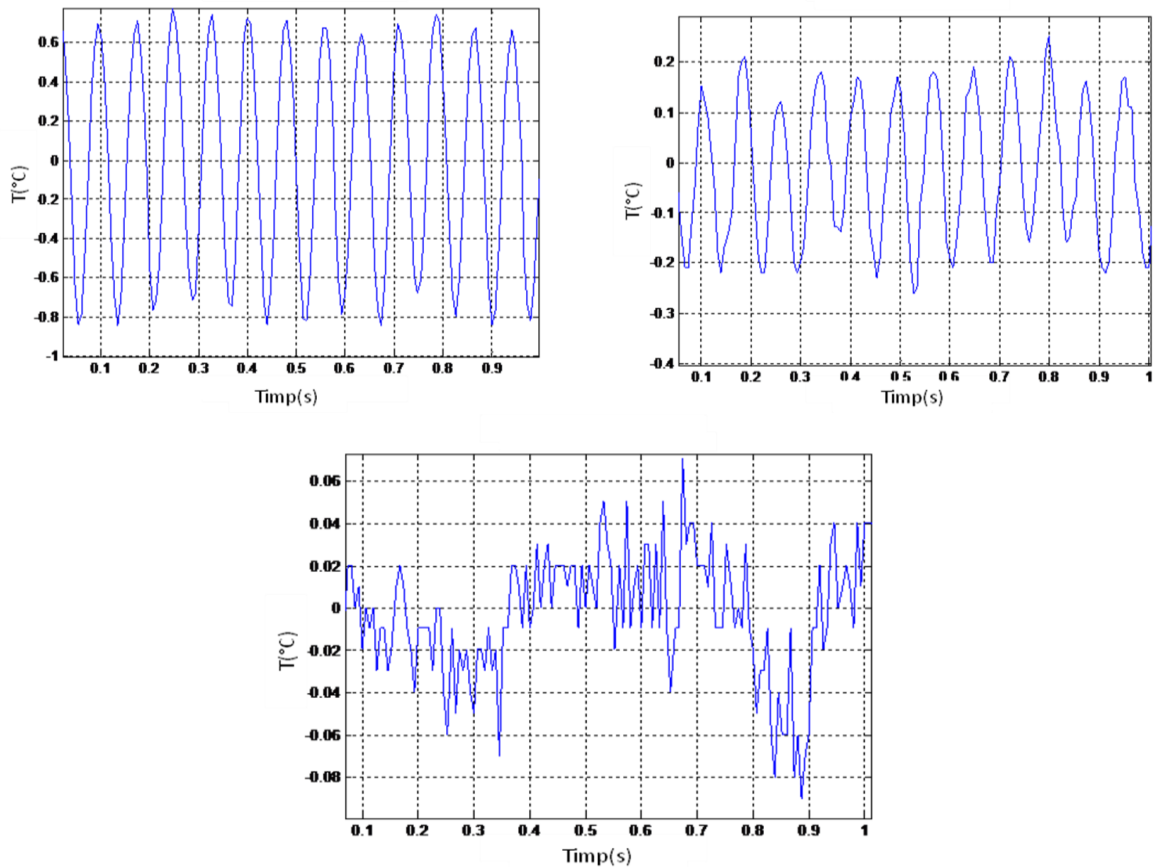


Figura 6.2. Variația amplitudinii deformației elastice pentru trei valori diferite: 0,010; 0,050 și 0,150 mm

### Temperatura

Valoarea corespunzătoare câmpului de temperatură a fost măsurată în zona utilă de pe suprafața probei, în timpul etapei 4 (figura 6.2). Rezoluția termică a camerei este de  $0,02^{\circ}\text{C}$  iar frecvența de achiziție este egală cu 436 Hz. Zona analizată de pe suprafața probei este constituită dintr-un număr de  $80 \times 60$  de pixeli ( figura 6.3) iar rezoluția spațială a fiecărui pixel este de 0.36 mm, ceea ce reprezintă de fapt dimensiunea corespunzătoare unui pixel.

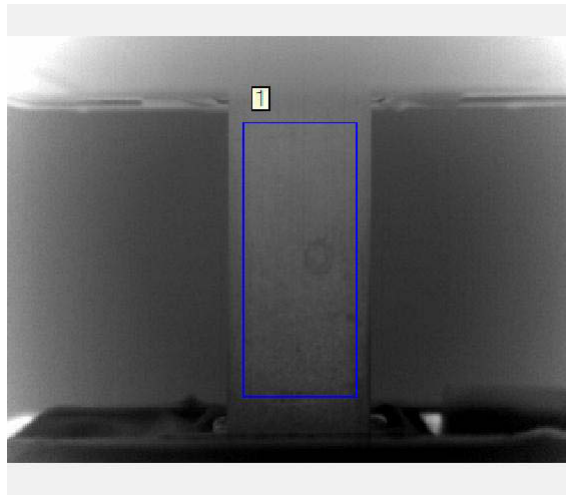


Figura 6.3. Poziția ferestrei ce reprezintă zona utilă de pe suprafața probei analizate

Suprafața probei supusă analizei cu ajutorul detectorului infraroșu a fost mai înainte vopsită uniform pe întreaga suprafață cu o vopsea de culoare neagră și opacă. Astfel proba noastră poate fi caracterizată ca fiind un corp negru iar emisivitatea termică a acesteia este apropiată de 1. Vopseaua a fost aplicată cu câteva momente înainte de efectuarea testului cu scopul de a înlătura apariția unor microfisuri datorate uscării acesteia în timpul testelor. Mai înainte de aplicarea vopselei, proba se curăță de impuritățile ce ar putea împiedica aderența vopselei la suprafața probei. În figura de mai jos este prezentată o probă proaspăt vopsită și înainte de vopsire.



Figura 6.4 - Proba înainte și după aplicarea vopselei

Frecvența de achiziție nu trebuie să fie un multiplu întreg al frecvenței de încărcare, dacă acest lucru se produce, analiza efectuată va fi perturbată. În cazul testelor efectuate  $f_a = 436$  Hz este frecvența camerei iar  $f_i = 13$  Hz este frecvența de încărcare a mașinii de tracțiune. Înregistrarea datelor termice nu s-a sincronizat cu încărcarea mecanică, cu toate că sincronizarea acestora ne oferă informații importante despre starea în care se află proba la momentul tracțiunii.

- *Căldura latentă de transformare.* În cazul în care proba studiată se află în stare austenitică la temperatura efectuării testelor (temperatura camerei), transformarea austenită-martensită ce se produce datorită tensiunii aplicate în timpul ciclajului mecanic este responsabilă de apariția

căldurii latente. Aliajele care se găsesc în stare martensitică la temperatură ambiantă nu produc căldură latentă. Transformarea unei variante de martensită în alta va produce o disipare termică ale căror valori sunt net inferioare celor produse de căldură latentă.

Deoarece în literatura de specialitate nu s-au găsit modele pe care să le folosim în cazul încărcării mecanice și apariției cuplajului termoelastic, au fost necesare efectuarea de determinări empirice pentru determinarea valorilor parametrilor de timp și deformație. Astfel, în cele ce urmează, sunt prezentate schematizat modelele utilizate.

### 6.2.2 Procesul de încărcare prin ciclare multiplă

Experimentele efectuate au fost produse în patru etape diferite astfel:

- în prima etapa au fost testate 3 probe din AMF Cu-Zn-Al. Compozițiile chimice ale eșantioanelor alese pentru determinarea parametrilor de timp și deformație se situează la extremitățile, respectiv mijlocul compoziție chimice ale probelor fabricate. Aceste trei probe au fost probe de “sacrificiu”, cu ajutorul cărora s-au determinat parametrii temporali, nivelul deformației și amplitudinea oscilației deformației impuse pentru obținerea unor rezultate corecte. Acest proces se referă de fapt la utilizarea mai multor deformații succesive în următoarea ordine: din 0,4 în 0,4% deformație până la o deformație maximala de 3,2%. După fiecare nivel de deformație impus are loc un ciclaaj cu o anumită valoare a amplitudinii deformației oscilației.

Pentru prima proba, notată cu P1 seria experimentală de încărcare mecanică efectuată este prezentată în schema următoare:

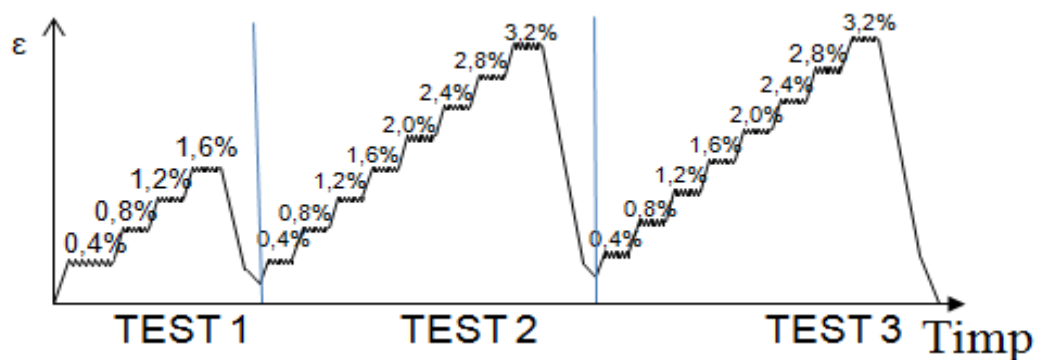


Figura 6.5. Reprezentarea schematica a primei serii de experimente (deformație în funcție de timp pentru prima probă)

În descrierea schematizata de mai sus au fost efectuate 3 teste diferite pentru această probă. Primul test a constat în efectuarea a 4 serii de ciclaje mecanice din 0,4 în 0,4 % cu o amplitudine maximală a oscilației  $\Delta\epsilon_{\max}$  de 0,1 % ce reprezintă 0,035 mm din lungimea utilă a probei și o deformație maximală  $\epsilon_{\max}$  egal cu 1,6 %. Prin *lungime utilă* a probei se înțelege suprafața totală a probei mai puțin suprafața acoperită de flanșele de prindere cu ajutorul cărora se fixează proba în bacurile mașinii de tracțiune.

Frecvența de încărcare a fost de 13Hz iar durata unui ciclaaj este de 20 de secunde rezultând un număr total de cicluri de încărcare egal cu 260.

Pentru a doua probă, notată - P 8 – schema experimentală de încărcare mecanică este prezentată mai jos:

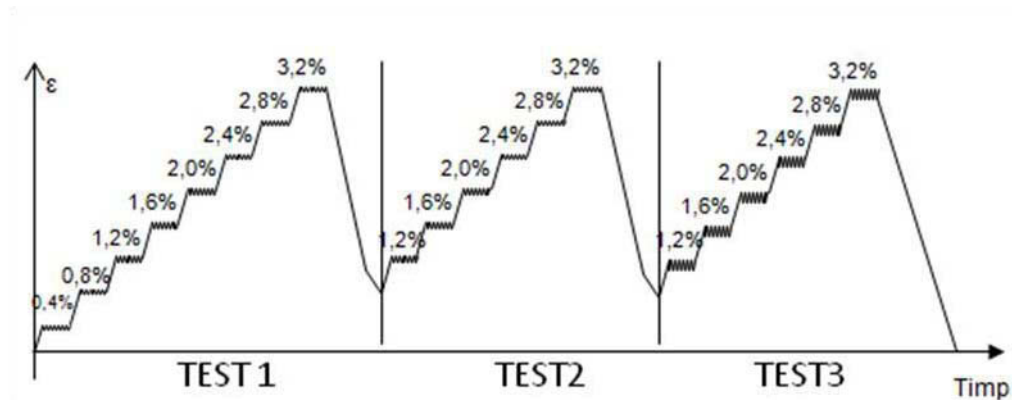


Figura 6.6. Reprezentarea schematică a primei serii de încercări mecanice (deformație în funcție de timp pentru a doua probă testată)

Pentru cea de-a doua proba testată au fost urmați aceiași pași ca la testul anterior, diferența constă în amplitudinea deformația maximală la care a fost dublată de la 0,1% la 0,2 % ceea ce reprezintă 0,07 mm din lungimea utilă totală a probei. Această modificare a amplitudinii oscilației este aplicată deoarece prima amplitudine a oscilației a fost considerată prea mică pentru evidențierea cuplajului termoelastic. De altfel, deformația permanentă a fost mai mare după prima serie de încercări datorită deformației maxime dublate. Astfel pentru a doua și a treia serie de teste punctul 0 al deformației a fost stabilit fiind aproximativ 1,2%.

Pentru cea de-a treia probă, notată P26- schema arată ca în figura 6.7.:

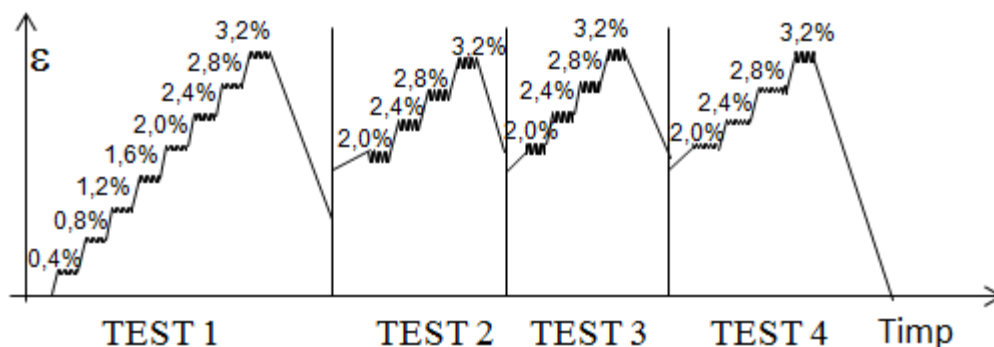


Figura 6.7. Reprezentarea schematică a primei serii de încercări mecanice (deformație în funcție de timp pentru a treia probă)

În cazul celei de-a treia probe testate, notată P26 au fost efectuate patru teste, primele două prezintă aceeași amplitudine a oscilației deformației  $\Delta\varepsilon_{\max}$  (0,1%), testul al treilea este făcut la  $\Delta\varepsilon_{\max}=0,15\%$  iar testul patru la o amplitudine a oscilației de 0,2%. De asemenea și în cazul acestei probe deformația plastică suferită a fost mai mare în urma primului test, iar toate celelalte trei teste au început de la 2% deformație, astfel în aceste cazuri putem afirma ca  $\varepsilon_{\max}=1,2\%$ .

După prima serie de experimente pentru determinarea empirică a parametrilor temporali și nivelului  $\Delta\varepsilon_{\max}$  optim și prelucrarea ulterioară a datelor (termice și mecanice înregistrate în timpul testelor) pentru determinarea formei curbei tracțiune-deformație, identificarea buclelor de histerezis și a disipării mecanice din timpul testelor s-au trasat următoarele concluzii:

- prima serie de experimente a fost făcută ținând seama că scopul studiului nostru este de a analiza răspunsul oferit de proba în timpul primului ciclaș, de a face comparația cu ciclajele ulterioare, de a analiza disiparea mecanică și de a studia histerezisul;
- s-au efectuat diferite teste de încărcare mecanică urmărite cu ajutorul camerei cu infraroșu în vederea studierii câmpului de căldură și extragerii disipării mecanice;
- variația amplitudinii oscilației deformației elastice pentru obținerea răspunsului dorit a fost determinată pe cale empirică și a fost stabilită ca având o valoare de 0,15%;

Experimentele ce au urmat au avut ca rezultat determinarea parametrilor optimi, aceștia fiind reprezentați în imaginea de mai jos:

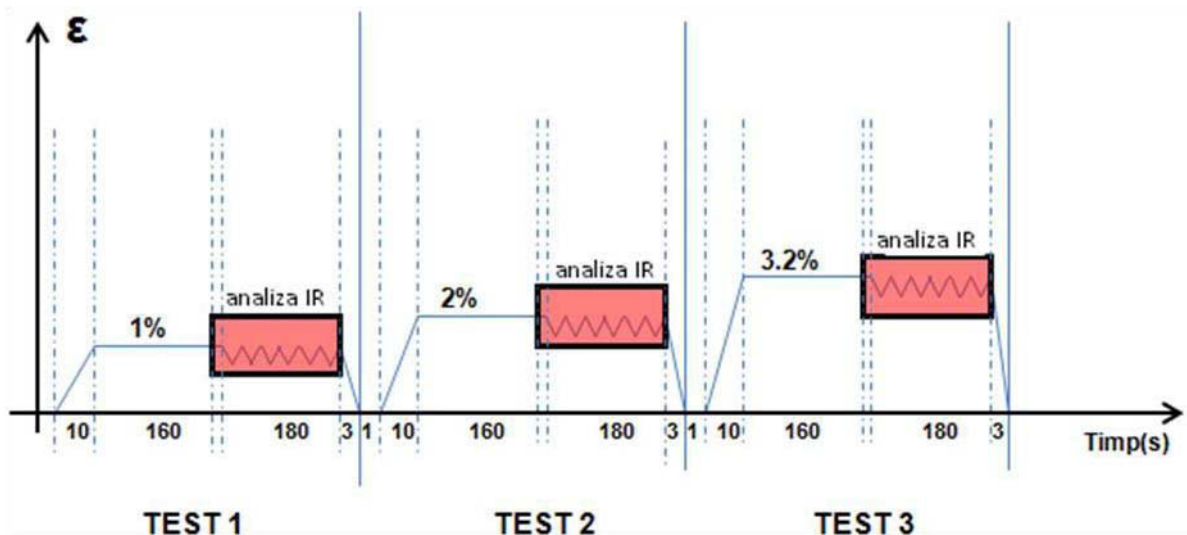


Figura 6.8. Descrierea procedurii de măsură a căldurii disipate în timpul testelor de încercări mecanice

În figura 6.8. este descrisă procedura experimentală de studiu a probelor din aliaj Cu-Zn-Al și intervalul de timp corespunzător fiecărui stadiu al încercării mecanice. În cele ce urmează vom detalia procedura experimentală:

- a) fiecare dintre cele trei teste are loc prin impunerea unei deformații a probei, deformație ce are rol pe de o parte pentru probele austenitice de transformare parțială a austenitei în martensită (martensita indusă prin tensiune) iar pe de altă parte o demarcare a martensitei pentru probele martensitice la temperatură ambiantă. Deformarea macroscopică pentru cele trei teste a fost de : 1, 2 și 3,2%;
- b) un timp de așteptare este folosit după fiecare încărcare monotonă. Deoarece în timpul deformației probei ( în stare austenitică) are loc o degajare de căldură latentă care schimbă temperatura la suprafața probei sau (probă martensitică) proba se va încălzi datorită reorientărilor martensitice ce au loc cu producere de căldură (efectul termoelasticității). Astfel pentru această etapă s-a considerat un interval de timp egal cu 160 secunde pentru ca temperatura de la suprafața probei să revină la valorile temperaturii mediului ambiant;
- c) o deplasare ciclică este impusă mașinii de tracțiune. Mișcarea este produsă în jurul poziției de echilibru. Frecvența de încărcare are valoarea de 13 Hz iar amplitudinea deformației are valoarea de 0,15 %. Durata ciclajului este de 180 secunde, interval în care temperatura în timpul ciclajului poate fi stabilizată și se poate măsura cu exactitate  $\tau$ .
- d) procesul de descărcare reprezintă ultima etapă a circuitului mecanic. Acesta se realizează într-un timp destul de scurt de 3 secunde, în urma căruia tensiunea exercitată asupra probei este eliberată.

Amplitudinea oscilației deformației a fost aleasă pentru a îndeplini două condiții:

- aceasta trebuie să fie suficient de mică pentru a produce o singură configurație martensitică în timpul procesului de încărcare ciclică și trebuie să se evite deformațiilor plastice produse de o amplitudine mare;
- valoarea amplitudinii oscilației deformației nu trebuie să fie nici prea scăzută deoarece se dorește punerea în evidență a cuplajului termoelastic. La valori prea mici ale amplitudinii deformației acesta nu apare.

Astfel dacă vom avea amplitudinii mari ale oscilației deformației elastice a probei se observă la suprafața probei creșterea variației amplitudinii temperaturii datorită cuplajului termoelastic. Frecvența de încărcare  $f_L$  trebuie să fie suficient de mare pentru a îndeplini condițiile adiabactice. De asemenea alegerea  $\Delta\varepsilon_{\max}$  și  $f_L$  sunt condiționate de limitele fizice ale mașinilor de tracțiune.

### **6.2.3. Analiza disipării energiei în timpul testelor de încercare**

Scopul acestui studiu este de a determina aliajul cu compoziția chimică care disipă cea mai mică cantitate de căldură în timpul testelor de tracțiune. De asemenea datorită numărului mare de probe testate s-au efectuat reprezentări ale disipării energiei mecanice în funcție de structura tipică a probei și s-a



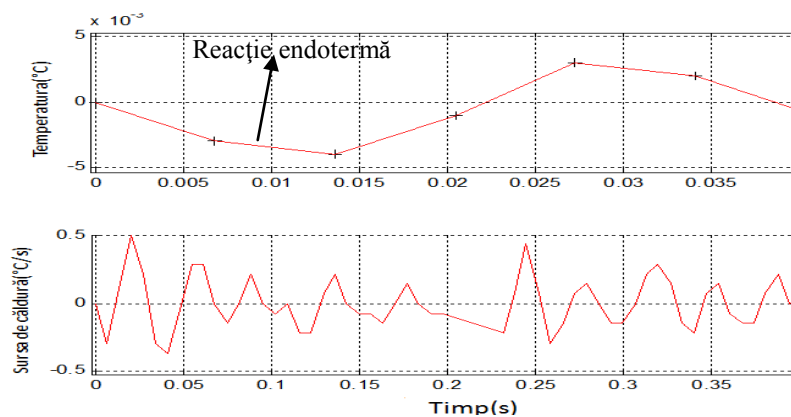
încercat determinarea unei legături dintre cantitatea de căldură disipată și compoziția chimică a aliajului studiat.

Din totalul de 40 probe fabricate ce prezintă compoziție chimică diferită, 3 dintre ele au fost ,sacrificate’ pentru determinarea parametrilor ideali de efectuare a testelor. Din totalul probelor fabricate, au fost testate o parte dintre ele (26). Cele înlăturate prezentau compoziții chimice apropiate una de alta. În cele ce urmează vor fi descrise rezultatele obținute în urma prelucrării datelor termico-mecanice înregistrate prin intermediul softului MATLAB.

#### *Determinarea amplitudinilor de temperatură și ale sursei de căldură pentru probele în stare austenitică și martensitică la temperatură ambiantă*

În urma testelor de ciclaaj și cu ajutorul cuplajului mașină de tracțiune-cameră cu infraroșu am au în structură în diverse proporții martensită și austenită la temperatura camerei. Determinarea microstructurii tipice unei probe s-a realizat prin analiză termică. În funcție de cantitatea de căldură degajată sau absorbită în momentul începerii ciclaajului putem determina dacă o proba se găsește în stare martensitică sau austenitică la temperatura mediului ambiant.

Este cunoscut faptul că un aliaj care se află în stare austenitică la temperatură ambiantă, în timpul ciclaajului se transformă în martensita indusă prin tensiune ceea ce va degaja o cantitate mare de căldura latentă. Pe când în cazul in care proba este în stare martensitică la temperatura ambiantă nu se mai produce degajare de căldura latentă ca urmare a transformării de fază ci cantitatea de căldura disipată este datorată reorientării martensitei sau transformării unei variante de martensită în alta. Reacția produsă în timpul transformării austenită-martensită este una endotermă, în urma căreia temperatura la suprafața probei va scădea. Cazul unei probe în stare austenitică determinata prin analiza termică este cel prezentat în figura de mai jos.



*Figura 6.9. Răspunsul termic în timpul ciclaajului al unei probe austenitice în timpul transformării de fază*

În figura de mai sus este descris fenomenul de transfer termic ce se produce în timpul testelor mecanice la care este supusă proba. Din analiza datelor termice înregistrate cu camera cu infraroșu și prelucrate cu

ajutorul programului Matlab deducem că epruveta supusa testului se găsește în stare austenitică la temperatura ambiantă. Graficul de mai sus prezintă variația temperaturii înainte de ciclaj. Temperatura marchează o scădere la debutul ciclajului deoarece are loc o reacție endoterma, reacție caracteristică transformării de fază austenită-martensită. Cea de a doua reprezentare grafică descrie evoluția sursei de căldură în timpul testului de încărcare mecanică. Cu ajutorul acesteia se analizează evoluția câmpului de căldură în timpul testelor și se determină cantitatea de căldură disipată. În acest mod au fost analizate fiecare dintre probele testate și au fost identificate ca fiind austenitice, martensitice sau amestec ale acestor două faze. Rezultatele obținute vor fi comparate cu rezultatele analizelor microstructurale ce vor fi efectuate. Corelarea rezultatelor va fi prezentată va fi prezentată la finele acestui capitol.

În cazul probelor martensitice temperatura la debutul ciclajului va înregistra o creștere datorită cuplajului dintre deformația elastică și temperatură. În imaginea de mai jos este descrisă evoluția temperaturii la suprafața unei probei martensitice la debutul ciclajului mecanic.

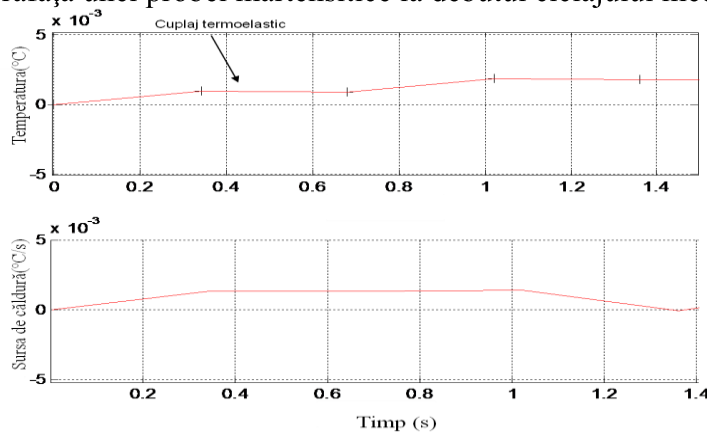


Figura 6.10. Evoluția temperaturii în cazul unei probei martensitice la temperatură ambiantă

Figura 6.10. descrie evoluția temperaturii, respectiv a sursei de căldură la suprafața unei probei din AMF Cu-Zn-Al în timpul ciclajului mecanic. Remarcăm tendința de creștere a temperaturii la începutul ciclajului. Proba se găsește în stare martensitică la temperatură ambiantă. Creșterea temperaturii este pusă pe seama cuplajului termoelastic. Cuplajul termoelastic produce o oscilație a temperaturii cu aceeași frecvență cu o frecvență egală cu cea a deformației elastice, dar în opoziție de fază. Camera cu infraroșu are o rezoluție termică de ordinul câtorva sutimi de grad și datorită prelucrării datelor termice cu ajutorul transformatei discrete Fourier, rezoluția amplitudinii de temperatura este de ordinul a câtorva miimi de grade. Reprezentarea grafică a evoluției variației amplitudinii de temperatura în timpul ciclajului mecanic arată ca în figura 6.11. Aceasta descrie două situații distincte pentru probele austenitice la temperatură ambiantă:

- imaginea superioară descrie variația amplitudinii temperaturii la suprafața probei și tendința temperaturii în timpul ciclajului. În partea dreaptă este arătată oscilația amplitudinii temperaturii pe un anumit interval de timp. Se dorește evidențierea picurilor și determinarea oscilației amplitudinii de temperatură. În domeniul ales amplitudinea temperaturii este de aproximativ  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  iar picurile se afla

aproape integral în domeniul temperaturilor pozitive. Tendința temperaturii la exteriorul probei este de creștere ușoară datorită energiei produse în timpul transformării de fază și producerii de căldură latentă.

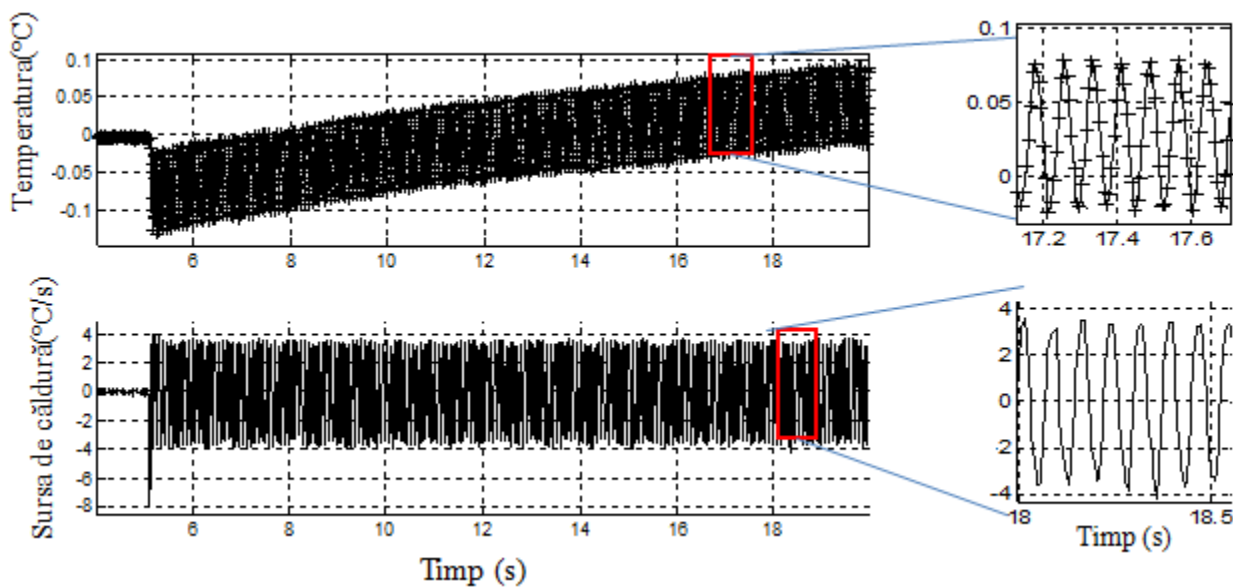


Figura 6.11. Variația amplitudinii temperaturii și a sursei de căldură pentru o probă din Cu-Zn-Al în stare austenitică supusă la ciclaaj

- imaginea de jos prezintă evoluția amplitudinii sursei de căldură la suprafața eșantionului. Aceasta are o valoare de 3 °C pe toată durata încărcării mecanice. Nivelul ridicat al energiei produse este valabil numai în cazul probelor austenitice.

Pentru descrierea evoluției temperaturii și a sursei de căldură la suprafața unei probe în stare martensitică la temperatura ambiantă s-a realizat în cele ce urmează.

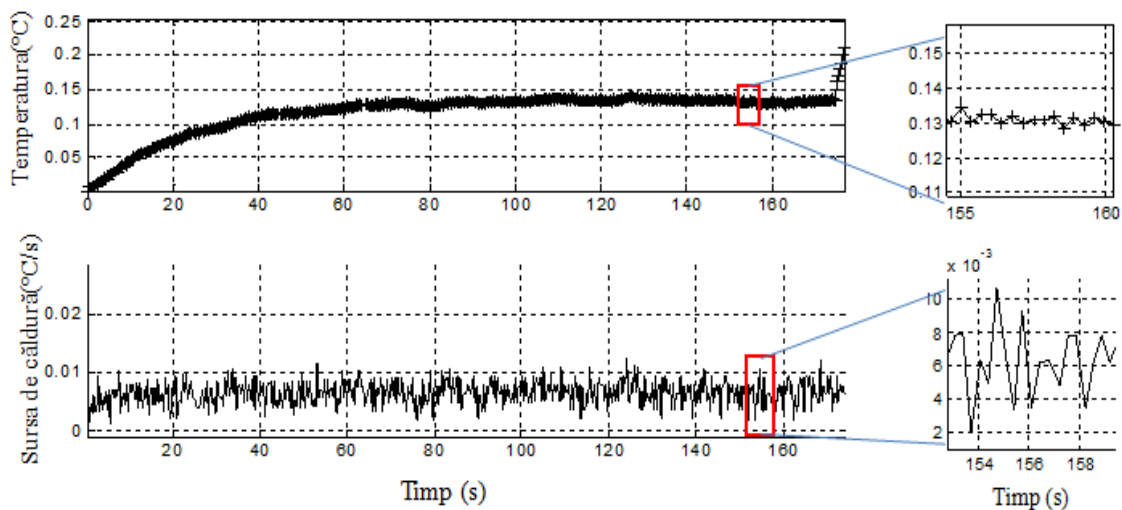


Figura 6.12. Descrierea variației amplitudinii temperaturii și a sursei de căldură pentru o probă din Cu-Zn-Al în stare martensitică supusă la ciclaaj

O proba în stare martensitică a fost testată iar rezultatul obținut este prezentat în figura 6.12. În imaginea de mai sus este descrisă evoluția amplitudinii temperaturii în timpul ciclaajului. Amplitudinea temperaturii măsurată ( $0,025^{\circ}\text{C}$ ) este mult mai mică pentru proba martensitică în comparație cu cea austenitică. Se observa tendința stabilizării amplitudinii temperaturii după un anumit interval de timp care poate fi explicată prin reorientări ale plăcilor de martensită și transformări ale unei variante. În interiorul probei se întâlnește o varianta orientată preferențial în sensul de acțiune al tensiunii.

În imaginea de mai jos din figura 6.12. este descrisă evoluția amplitudinii sursei de caldura la o amplitudine a oscilației deformației elastice de 0,15 % într-un interval de 180 de secunde. În timpul acestui test valoarea amplitudinii sursei de caldura a avut valori mici de ordinul  $0,003^{\circ}\text{C}$ .

### Încărcarea mecanică

Probele testate au urmat aceeași procedura. Temperatura ambiantă a fost considerată egală cu  $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Proba a fost fixată în dispozitivul de prindere al mașinii de tracțiune (MTS  $\pm 15$  kN). Procedura de încărcare mecanică constă în trei teste. Se propun valori maxime ale deformației egale cu 1 %, 2 % și 3.2 % succesiv. Amplitudinea deformației și frecvența de încărcare au fost aceleași pentru toate cele trei etape:  $\pm 0,05$  % și 13 Hz. Întoarcerea la tensiune nulă a fost aplicată după fiecare etapă. Scopul a fost de a observa care dintre nivelele de deformație ale încărcării ciclice influențează mai puternic disiparea mecanică.

Procedura de încărcare mecanică la care au fost supuse probele este prezentată schematic în figura 6.13.

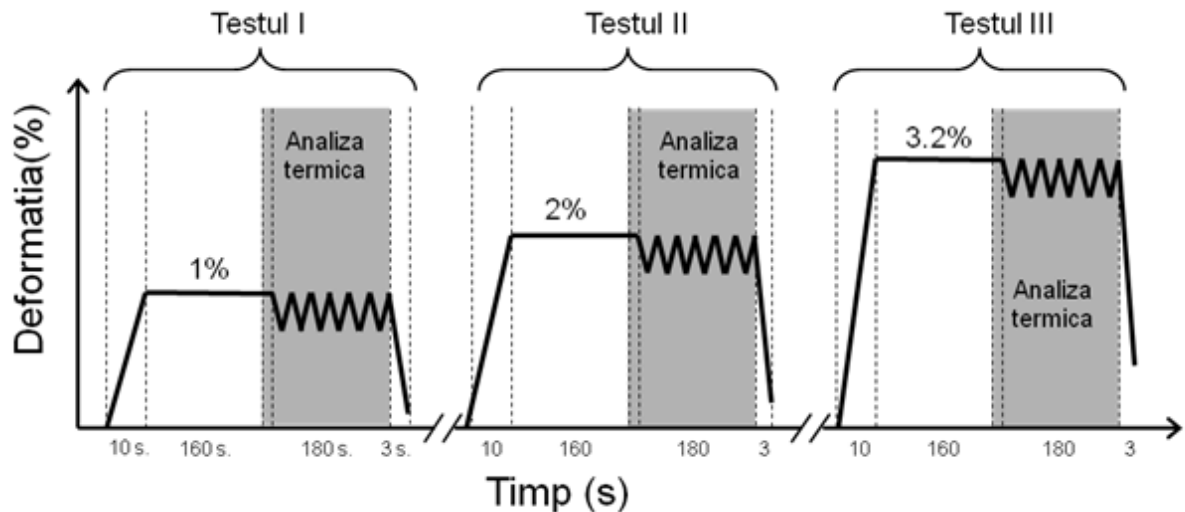


Figura 6.13 – Etapele de testare

Fiecare dintre cele 3 etape prezintă patru stadii sunt descrise în cele ce urmează:

- Stadiul 1 - constă în aplicarea unei deformații maxime până la un anumit nivel notat cu  $\varepsilon$ . Acesta încărcare a fost aplicată timp de 10 s, pana la atingerea valorii corespunzătoare deformației maxime. Fenomenul fizic produce creșterea temperaturii în eșantion. Pentru proba martensitică la temperatura ambiantă, sursa de căldură din interiorul aliajului studiat este reprezentată de cuplajul termoelastice. Acesta face valoarea temperaturii sa scadă ușor în timpul acestui stadiu, după care crește puternic datorita reorientării martensitice (fenomen exoterm). Acest fenomen a fost observat cu ajutorul camerei termice IR (observații suplimentare sunt prezentate în 6.4).
- Stadiul 2 – menținem un nivel al deformației  $\varepsilon$  constant, într-un anumit interval de timp. Deoarece disiparea mecanică induce variații foarte mici ale temperaturii, este necesar să se atingă echilibrul termodinamic eșantion-mediul înconjurător înainte de începerea ciclajului mecanic. În această fază se utilizează camera cu infraroșu IR pentru controlul temperaturii. A fost necesar pentru atingerea echilibrului un interval de timp de 160 de
- Stadiul 3 – se aplică o încărcare ciclică la o amplitudine a oscilației de 0.05% și o frecvență de încărcare ( $f_i$ ) de 13 Hz. Amplitudinea maximă este notată cu  $\varepsilon_{\max}$  și este menținută 180 de secunde.  
Prelucrarea datelor pentru determinarea valorilor disipării mecanice din variațiile de temperatură este descrisă în capitolul 6.3 .
- Stadiul 4 – eșantionul a fost la final descărcat în 3 secunde.

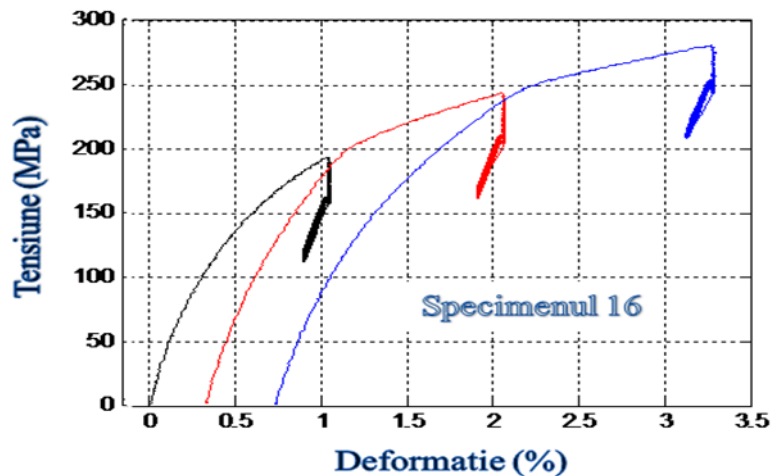


Figura 6.14. Curba tensiune-deformație pentru un eșantion martensitic

Figura 6.14 arată un exemplu de răspuns mecanic obținut de la eșantionul din aliajul Cu-16.24Zn-14.84Al % at., întoarcerea la tensiune nulă nu este prezentată. Poate fi observată o scădere progresivă a tensiunii în timpul celui de-al 2-lea stadiu, unde menținem încărcarea de la primul stadiu constantă. Acest fenomen este datorat întoarcerii la temperatura mediului ambiant, care provoacă o transformare de fază, rezultată dintr-o aparentă relaxare a tensiunii, vezi [112].

#### 6.2.4 Determinarea temperaturii

Filmul termic înregistrat a fost măsurat în timpul testelor cu o camera IR, model Cedip Jade III-MWIR. Secțiunea destinată măsurării temperaturii la suprafața fiecărei probe, a fost vopsită cu vopsea mată de culoare neagră, cu câteva momente înainte de începerea testelor, deoarece se dorește obținerea unei emisivități apropiate de 1. Acest strat fin de vopsea a fost aplicat în mod uniform pe suprafața probei. O alta măsură de precauție a fost aceea de a acoperi camera și eșantionul cu ajutorul unei anvelope din carton rigid, cum este descris în [119]. Aceasta anvelopă limitează puternic influența provocată de convecția ce se poate produce în timpul testelor.

Frecvența de achiziție a datelor a fost de 147 Hz pentru ambele probe cu scopul de a observa fenomenele ce apar în timpul ciclului de încărcare. Deoarece frecvența de încărcarea a fost de 13 Hz, mai mult de 10 puncte/ciclu sunt disponibile analizei, acestea oferindu-ne posibilitatea investigațiilor asupra fenomenelor ce apar în timpul fiecărui ciclu.

S-a efectuat un al doilea set de teste, pe proba martor a fiecărei probe pentru care fiecare imagine înregistrată a fost o medie a 50 de imagini succesive, conducând la o frecvență de achiziție de 3 Hz. Această aproximare ne oferă posibilitatea de a îndepărta oscilațiile ciclice ale temperaturii (vezi Secțiunea 6.3) și conduce la filtrarea directă a semnalului termic și la observarea mai clară a tendinței generale a temperaturii în timpul ciclajului. Această mediere ne oferă o alternativă practică: înregistrarea unei cantități mai mici de fișiere, care pot fi mult mai ușor de prelucrat.

Pentru fiecare eșantion, evoluția câmpului de temperatura a fost captată la suprafața zonei de analiză. Rezoluția termică este îmbunătățită printr-o mediere a câmpului de temperatură peste întreaga secțiune din suprafața analizată. Valorile disipării mecanice în cazul AMF-urilor sunt foarte mici iar analiza variațiilor de temperatură este cea mai importantă. În concluzie, mediind temperatura peste secțiunea suprafeței de analiză, am obținut o valoare a rezoluției de temperatură de 0.001 °C, ceea ce ne conferă posibilitatea detectării efectului foarte mic produs de disiparea mecanică.

Semnalul termic procesat a fost studiat pentru stadiul 3 al încărcării ciclice. Acesta este prezentat în secțiunea următoare.

### 6.3. Prelucrarea datelor experimentale

Datele înregistrate în ceea ce privește variația temperaturii în timpul pasului 3 au fost procesate pentru deducerea evoluției disipării mecanice. Prelucrarea se bazează pe utilizarea ecuației de difuziune a căldurii. Obiectivul a fost de a extrage sursele de căldură din variația temperaturii și în mod special de a extrage partea sursei de căldură corespunzătoare disipării mecanice.

#### *Simplificarea ecuației difuziei de căldură*

Ecuația difuziei de căldură în 3D poate fi redusă la formularea în 0D, care poate fi folosită când sursa de căldură este uniform distribuită la suprafața probei. Aceasta constă în medierea valorii variației de temperatură asupra secțiunii studiate a probei pentru estimarea sursei de căldură degajată sau absorbită de probă. Această aproximare poate fi întâlnită și în [120-123, 105, 108]. Ecuația poate fi scrisă astfel:

$$\frac{d\Theta}{dt} + \frac{\Theta}{\tau} = s \quad (6.1)$$

unde

- $s$  este sursa de căldură degajată sau absorbită aliaj,  $\Theta$  – media variației de temperatură pe suprafața secțiunii analizate a probei,
- $\tau$  – este o constantă de timp care caracterizează schimbul global de căldură dintre proba și mediul.

$\tau$  a fost măsurat în timpul întoarcerii la temperatura de echilibru a probei.  $\tau$  este egal cu 18 s pentru toate eșantioanele. Pentru a obține sursa de căldură măsurată în °C este necesară divizarea acestei ecuații la  $\rho c$ , astfel termenul sursei de căldură va fi măsurat în °C/s. În ecuația 6.1 este calculată evoluția sursei de căldură  $s(t)$  funcție de evoluția variației temperaturii  $\Theta(t)$ . Sursa de căldură este compusă din mai mulți termeni (sursa cuplajului termoelastic, sursa căldurii latente și disiparea mecanică). În subcapitolul următor se explică extragerea disipării mecanice în timpul testelor de ciclaaj.

## *Extragerea disipării mecanice*

Sursa de căldură poate fi compusă din trei părți: căldura produsă de cuplajului termoelastic, căldura latentă datorată transformării de fază, dacă există, și disiparea mecanică. Procedul prin care se obține disiparea mecanică în cazul încercărilor mecanice ciclice este bazat pe următoarele considerente :

- *Căldura produsă de cuplajul termoelastic* este egală cu zero pentru un ciclu mecanic. De altfel sursa de căldură este scrisă sub forma:  $-\alpha T \partial\sigma/\partial t$ , unde  $\alpha$  este coeficientul de expansiune termală al materialului,  $T$  temperatura exprimată în Kelvin, este aproape constantă pentru variații ale temperaturii de câteva zecimi de grad și  $\sigma$  este suma tensiunilor principale al tensorului tensiunilor (egala pentru componentii tensiunii uniaxiale) [122]. Aceasta este negativă atunci când tensiunea crește și pozitivă atunci când tensiunea scade. De aici se desprinde următoarea consecință: sursa de căldură și temperatura oscilează cu aceeași frecvență ca și încărcarea .
- *Căldura latentă* este de asemenea egală cu zero în timpul unui de ciclu mecanic. De altfel sursa căldurii latente este pozitivă dacă tensiunea crește (transformare de faza a  $A \rightarrow M$ ) și negativă când tensiunea scade (transformare de faza a  $M \rightarrow A$ ). În concluzie, sursa de căldură oscilează cu aceeași frecvență cu încărcarea. Mai mult de atât, variația deformației transformării este proporțională cu variația fracțiunii de martensită formată. Aceasta este integrată pe un ciclu mecanic și este egală cu zero. Temperatura oscilează de asemenea cu aceeași frecvență cu încărcarea. În regim staționar, variația temperaturii datorate transformării de faza oscilează în jurul lui zero. Aceste aspecte nu corespund probelor în stare martensitică la temperatura ambiantă, din moment ce nu are loc producerea de căldură latentă caracteristică transformării de fază. Totodată martensită reorientată nu produce căldură latentă.

Ca urmare a celor prezentate mai sus, căldura produsă de AMF în timpul unui ciclu este de așteptat să provină numai datorită disipării mecanice. Pe de altă parte, în regim staționar, valoarea medie a oscilației temperaturii este de așteptat să se datoreze numai disipării mecanice.

### **6.4 . Considerații privind analiza rezultatelor experimentale**

Înainte de a analiza rezultatele în timpul încărcării ciclice, în această parte ne propunem să analizăm răspunsul termic în timpul stadiului 1 (încărcare uniformă). În plus, aceste observații sunt utile pentru determinarea stării inițiale martensitice sau austenitice a eșantioanelor testate.

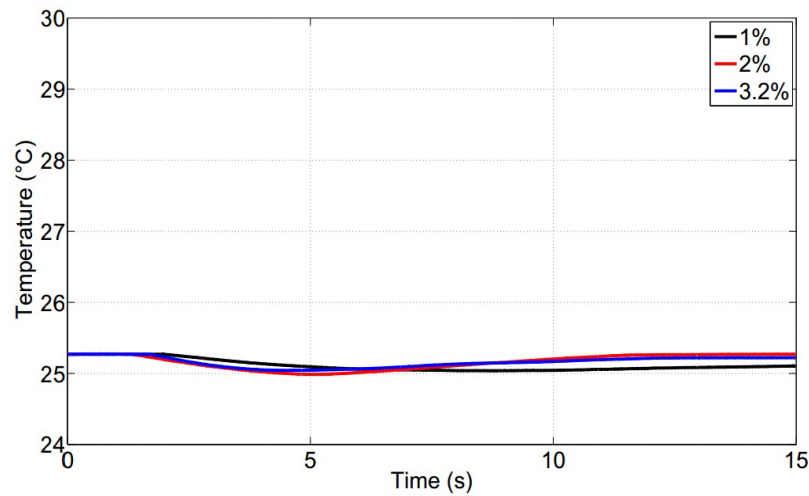
Răspunsurile termice ale celor două tipuri de probe sunt reprezentate grafic în figura 6.15. Aceste două probe prezintă un tip diferit de răspuns care poate fi identificat și interpretat:

1 - pentru proba martensitică M (figura 6.15-a), răspunsul termic descrie un eșantion în stare martensitică. Într-adevăr, în acest caz, variația temperaturii este cauzată de doi termeni ai sursei de căldură: cuplajul termoelastic al sursei de căldură și disiparea lui mecanică. Temperatura scade ușor la începutul încărcării datorită cuplajului termoelastic. Apoi, valoarea temperaturii crește ușor din cauza

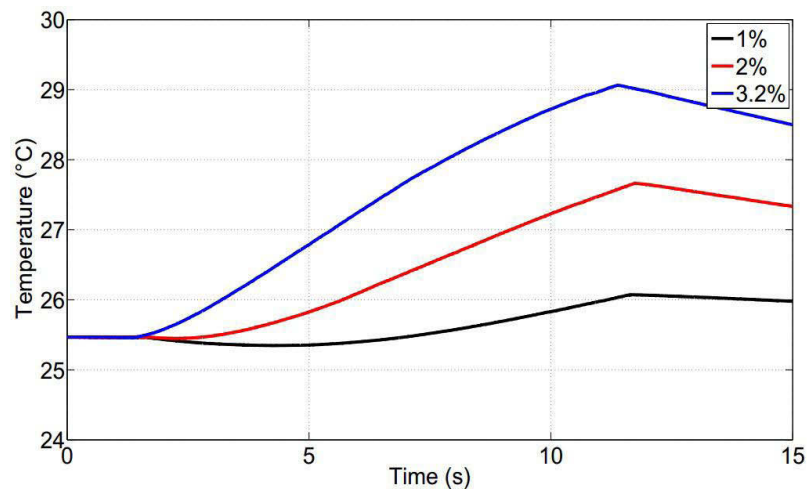


disipării mecanice, care este suprapusă la sursa de căldură a cuplajului termoelastic. Disiparea mecanică poate fi atribuită procesului de reorientare a martensitei care are loc la un anumit nivel de tensiune.

2 - pentru proba austenitică -A (figura 6.15-b), răspunsul termic este tipic pentru un AMF în stare austenitică la începutul încărcării. Variația de temperatură este cauzată de cei trei termeni ai sursei de căldură prezentați mai sus: sursa de căldură datorată cuplajului termoelastic, disiparea mecanică și sursa de căldură latentă. Aceasta din urmă corespunde unei surse de căldură pozitive și ridicate atunci când are loc transformarea  $A \rightarrow M$ . Pentru primul nivel de deformare ( $\epsilon = 1\%$ ), efectul sursei de căldură datorată cuplajului termoelastic este vizibil la începutul încercării. Apoi temperatura crește, deoarece apare martensita. Amplitudinea creșterii temperaturii devine cu atât mai importantă cu cât nivelul de deformare crește. Acest fapt este normal, deoarece nivelul apariției martensitei induse prin tensiune crește. Începutul stadiului 2, pentru care deformarea este menținută constantă, este de asemenea vizibil: temperatura începe să scadă și să revină la temperatura mediului ambiant (întoarcerea completă durează aproximativ un minut).



a) probă în stare martensitică

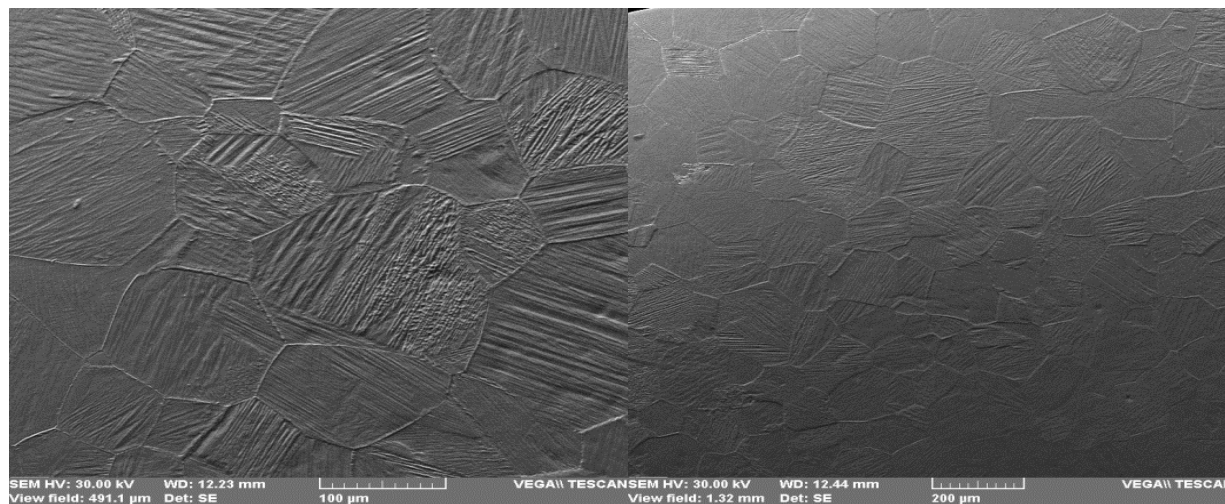


b) probă în stare austenitică

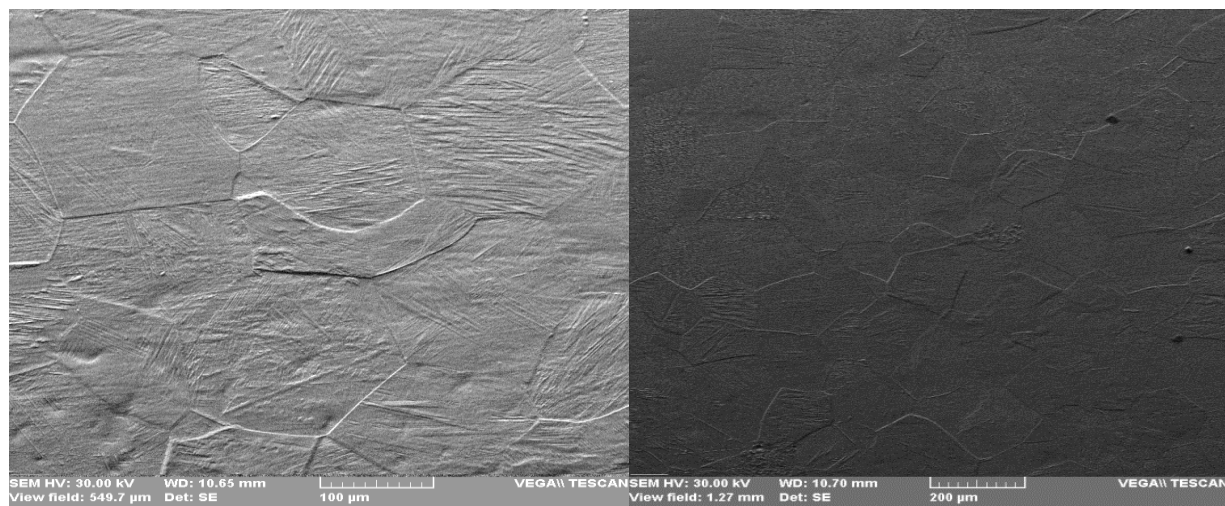
Figura 6.15 Răspunsul termic oferit de eșantion în timpul încărcării monotone (stadiul 1)

Pentru acest stadiu al încărcării cvasi-statice este de remarcant faptul că modul de calcul al surselor de căldură plecând de la variațiile temperaturii și folosind ecuația 1 ar oferi variația în timp a sursei de căldură "totale", adică suma dintre disiparea mecanică și sursele de căldură ale cuplajului termomecanic (cuplaj termoelastic și transformare de fază). Acesta este motivul pentru care o încărcare ciclică este folosită aici în stadiul 3 pentru extragerea disipării mecanice.

Cele două aliaje au fost supuse și unei analize microstructurale care să susțină rezultatele determinărilor termice.



a) probă martensitică



b) probă austenitică

Figura 6.16. Micrografuli electronice ale celor două eșantioane călite și atacate la diferite puteri de mărire (200X, 500X): a) eșantion martensitic și b) eșantion austenitic

În urma măsurării și interpretării rezultatelor surselor de căldură din timpul încărcării monotone a probei din aliaj  $\text{Cu-Zn}_{20.83}\text{-Al}_{13.57}$  at.%, se poate afirma că aceasta prezintă o structură tipic

martensitică, cum este determinată prin analiză microscopică. Două micrografii tipice sunt descrise în figura 6.16 a) la o mărire de 200X, respectiv 500X. Se remarcă cu ușurință limitele de grăunte și diferite variante de martensită autoacomodantă. De precizat este faptul că analiza a fost făcută înaintea testelor de încărcare mecanică.

În figura 6.16 b) este descrisă structura tipică austenitică a probei Cu-Zn<sub>13,7</sub>-Al<sub>14,34</sub> at. Analiza microstructurală relevă rezultat similar celui prezentat în urma analizei sursei de căldură corespondente.

## 6.5 Analiza ciclajului termomecanic

Rezultatele în timpul încărcării ciclice pentru o frecvență de încărcare de 13 Hz sunt prezentate și analizate, folosind frecvența camerei stabilită la 150 Hz (subcapitolul 6.5.1), apoi la 3 Hz (secțiunea 6.5.2). O procedură adecvată de filtraj a fost folosită în ultimul caz.

### 6.5.1 Rezultatele pentru frecvență camerei de 150 Hz

Figura 6.17 prezintă rezultatele în timpul primelor 15 secunde de încărcare ciclică (Stadiul 3) pentru  $\varepsilon = 1\%$ , folosind o frecvență a camerei cu IR egală cu 150 Hz.

Această analiză ne permite să comparăm răspunsurile termice  $\Theta(t)$  ale probei martensitice și ale probei austenitice la începutul încercării. Pot fi făcute următoarele remarci:

- Proba martensitică- M (figura 6.17-a-sus), se poate observa că temperatura crește imediat ce începe încărcarea ciclică:  $\Theta > 0$ .

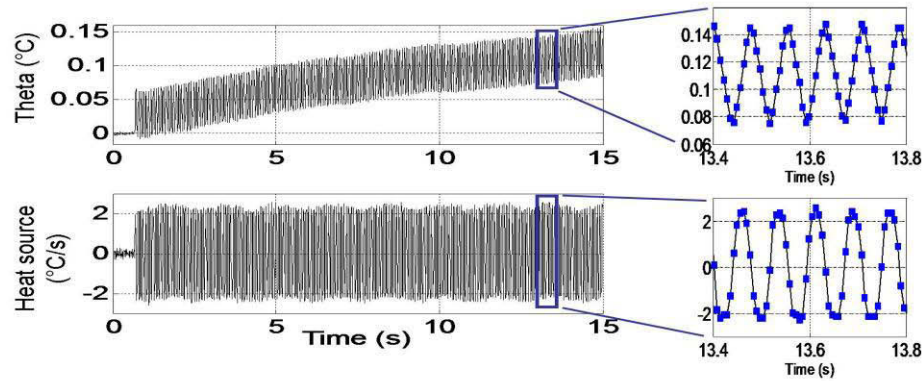
Acesta se datorează cuplajului termoelastic. Într-adevăr, primul ciclul mecanic începe cu o scădere a deformației ( figura 6.13):  $\partial\sigma/\partial t < 0$ . Acest fapt conduce la o valoare pozitivă a sursei de căldură datorată cuplajului termoelastic:  $-\alpha T \partial\sigma/\partial t > 0$ . Ca rezultat, primul ciclul începe printr-o creștere a temperaturii. Apoi variația tensiunii duce la o oscilație a temperaturii. Deoarece temperatura în timpul primului ciclu este mai mare decât temperatura ambiantă are loc schimb de căldură între probă și mediul exterior (reacție exotermă).

Deci, în timpul ciclurilor, temperatura medie ar trebui să scadă progresiv și să revină la temperatura ambiantă, dacă nu a avut loc nici o disipare. Însă se observă clar că temperatura globală crește ca urmare a disipării mecanice.

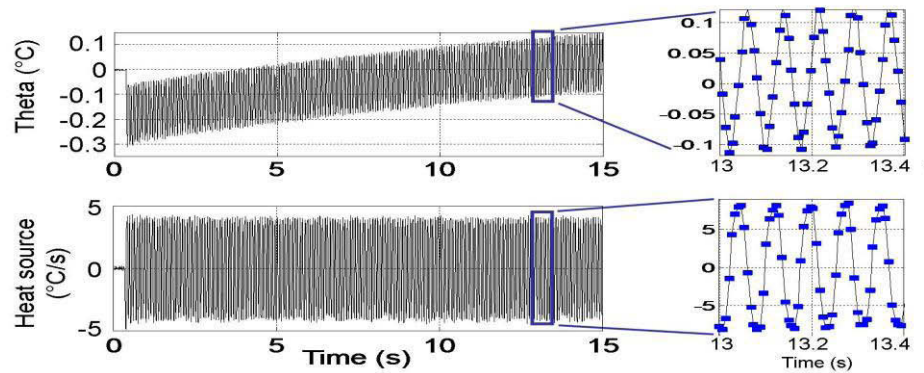
- Pentru proba austenitică A (figura 6.17-b-sus), se poate observa că temperatura scade imediat ce începe încărcarea ciclică:  $\Theta < 0$ .

Acesta indică faptul o parte a căldurii latente este absorbită de aliaj. Într-adevăr, primul ciclu mecanic începe printr-o scădere a tensiunii care poate fi explicată la nivel microstructural în transformarea  $M \rightarrow A$  (fenomen endoterm): sursa de căldură latentă negativă este suprapusă sursei termice pozitive a cuplajului termoelastic, dar cu o amplitudine mai mare din moment ce se

observă scăderea temperaturii. Apoi oscilația tensiunii duce la o schimbare  $A \leftrightarrow M$ . În măsura în care temperatura este mai mică decât temperatura mediului ambiant pentru primul ciclu, eșantionul primește căldură din exterior. Deci, temperatura medie pe cicluri ar trebui să crească în mod progresiv și să revină la temperatura ambiantă: variația  $\Theta$  ar trebui să tindă treptat către o oscilație în jurul valorii de zero. Se poate observa că la sfârșitul primelor 15 secunde, valoarea medie a  $\Theta$  pentru un ciclu nu este nulă, acest lucru va fi confirmat la punctul 6.5.2 care arată variația temporală pentru 180 secunde, fapt ce evidențiază prezența unei disipări mecanice produsă de aliajul Cu-Zn-Al în timpul ciclurilor.



a) Eșantion martensitic



b) Eșantion austenitic

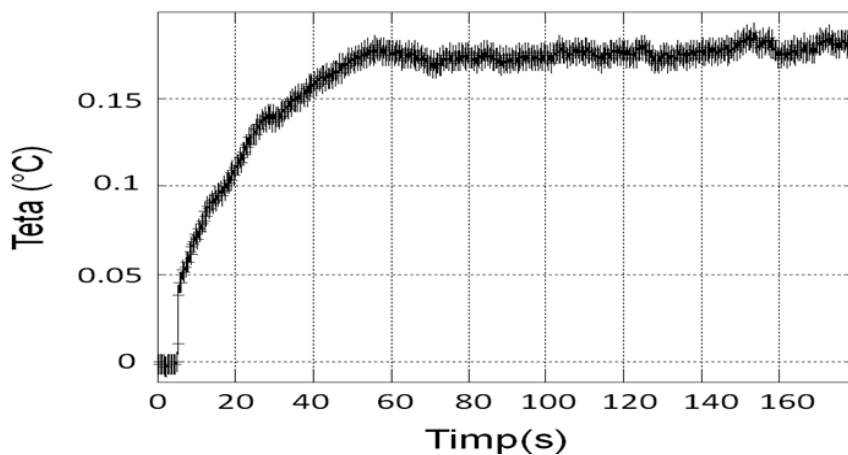
Figura 6.17 Date termice prelucrate pentru  $\epsilon=1\%$ , cu 150 de imagini/secundă (pentru primele 15 secunde ale ciclajului mecanic)

Pot fi făcute unele observații privind variația sursei de căldură  $s(t)$  deduse din schimbările variației de temperatură  $\Theta(t)$  folosind ecuația 1 ( figura 6.16-b-jos pentru proba M și figura 6.16-b-jos pentru proba A). În ambele cazuri, sursa de căldură oscilează cu aceeași frecvență cu încărcarea, dar în opoziție de fază. În plus, valoarea medie a surselor de căldură peste ciclurile mecanice este aproape de zero observat

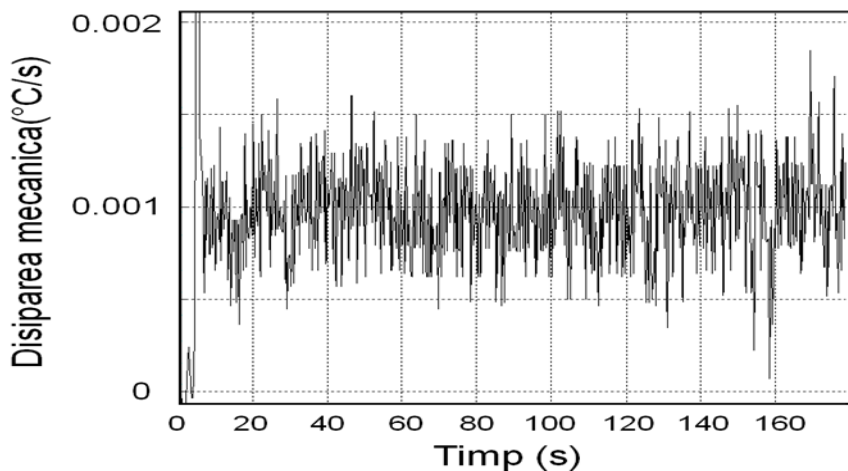
cu ochiul liber. În conformitate cu concluzia de la punctul 6.3.2, media variației surselor de căldură pe parcursul mai multor cicluri ar trebui să ofere valoarea disipării mecanice. Cu toate acestea, deoarece ordinul de mărime al disipării mecanice este mult mai mic decât ordinul de mărime al amplitudinii surselor de căldură ale cuplajului termomecanic [116] [119], rezoluția nu este suficientă pentru a extrage cu precizie disiparea mecanică. Această problemă este rezolvată prin utilizarea frecvenței camerei cu IR egală cu 3 Hz și un filtraj corespunzător.

### 6.5.2 Rezultatele obținute pentru frecvența camerei de 3 Hz, cu o procedură filtraj

Figura 6.18 a) prezintă evoluția variațiilor de temperatură pentru proba martensitică pentru  $\epsilon = 2\%$ , cu o frecvență de achiziție egală cu 3 imagini/secundă. Să ne amintim că fiecare imagine termică este media a 50 de imagini realizate la 150 Hz.



a) Evoluția temperaturii in timpul testului de ciclaj mecanic



b) Variația disipării mecanice

Figura 6.18 Prelucrarea datelor termice pentru eșantionul în stare martensitică pentru  $\epsilon=2\%$ , cu 3 imagini pe secunda (fiecare imagine reprezintă media a 50 imagini la 147 Hz)

Întreaga durată a stadiului 3 este prezentată în figura 6.18 și este egală cu 180 s. O creștere bruscă a temperaturii se observă încă de la începutul încălzirii ciclice. Acest lucru este realizat datorită filtrației creat prin mediere temporală (temperatura medie pe parcursul primului ciclu este instantaneu pozitivă). Apoi temperatura crește încă aproximativ 60 de secunde și la final se stabilizează. Datorită mediei temporale, variația în timp a disipării mecanice este dedusă direct din variația schimbărilor de temperatură cu ajutorul ecuației 6.1. Rezultatul este prezentat în figura 6.18-b.

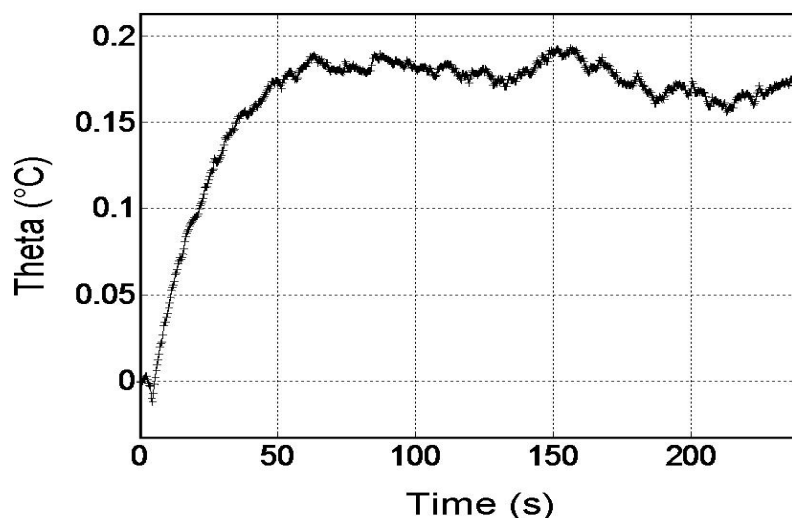
Vârful inițial trebuie să fie eliminat din analiză (a se vedea comentariul de mai sus în ceea ce privește variația temperaturii medii a primului ciclu care este imediat pozitiv cu condițiile de achiziție utilizate). Se poate observa că disiparea mecanică este aproape constantă în funcție de timp. În practică, aceasta înseamnă că suma dintre  $d\Theta/dt$  și  $\Theta/\sigma$  rămâne constantă pe ciclurile mecanice. În special, în starea de echilibru, cum  $d\Theta/dt = 0$ , valoarea este dată de  $\Theta/\sigma \approx 0.17/18 \approx 0.009^\circ\text{C/s}$ . Se obține o disipare mecanică medie egală cu  $0,0096^\circ\text{C} / \text{s}$ .

Tabelul 6.1 prezintă valorile disipării mecanice obținute pentru ambele probe și cele trei niveluri de deformare. Se poate observa că același ordin de mărime este obținut în fiecare caz și că disipare mecanică scade ușor când  $\epsilon$  crește .

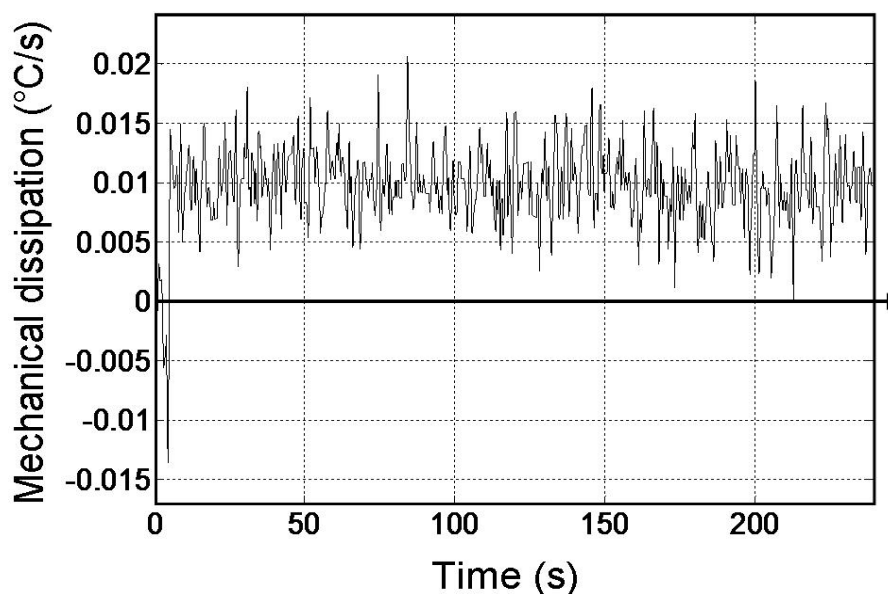
*Tabelul 6.1 Valorile disipării mecanice măsurate pentru două eșantioane*

Proba	$\epsilon$ ( $^\circ\text{C/s}$ )		
	1%	2%	3.2%
M	0,0109	0.0096	0.0078
A	0.0110	0.0093	0.0082

Figura 6.19 prezintă rezultatele pentru proba austenitică. Variația temperaturii  $\Theta$  suferă o creștere progresivă timp de aproximativ 60 s și apoi se stabilizează. Sursa de căldură negativă este observată la începutul încălzirii ciclice. Ca mai sus, aceasta este pusă pe seama filtrației creat prin mediere temporală, media temperaturii pe parcursul primului ciclului este brusc negativă (subcapitolul 6.5.1). Astfel se obține o valoare medie a disipării mecanice medie egală cu  $0,009^\circ\text{C/s}$ .



a) Evoluția temperaturii in timpul testului de ciclaj



b) Variația disipării mecanice

Figura 6.19 Prelucrarea datelor termice pentru eșantionul în stare austenitică pentru  $\varepsilon=2\%$ , cu 3 imagini pe secunda (fiecare imagine reprezintă media a 50 imagini la 147 Hz)

Pentru proba martensitică (M), acest rezultat poate fi explicat prin faptul că variantele de martensită se reorientează progresiv atunci când nivelul deformației crește. Deoarece disiparea mecanică este de așteptat să fie parțial legată de mișcarea interfețelor dintre variantele de martensită, este destul de că disiparea mecanică scade atunci când interfețele devin mai puțin sollicitate și crește atunci când acestea sunt mai puternic sollicitate. Pentru eșantionul austenitic la începutul încercării, disiparea mecanică nu poate fi explicată atât de simplu. Acest fapt ar trebui să fie investigat în continuare într-un

studiu separat dedicat corelației dintre compoziția chimică, starea probei înainte de testare, martensitică sau austenitică și disiparea mecanică.

## Concluzii

În acest capitol a fost prezentată metoda prin care s-a determinat disiparea mecanică în timpul testelor de încercări mecanice la care au fost supuse eșantioane de AMF Cu-Zn-Al în condiții normale de presiune și temperatură. Este cunoscut faptul că AMF prezintă o bună reversibilitate a transformării de fază în stare solidă.

Energia termică asociată ireversibilității mecanice a transformării de fază prezintă valori foarte mici în comparație cu termenii sursei de căldură cum ar fi cel al cuplajul termoelastic și sursa căldurii latente.

Procedura experimentală prezentată în acest capitol este bazată pe termografia în infraroșu, tehnica este utilizată la măsurarea și analizarea disipării mecanice în AMF supuse la ciclaj mecanic.

Experimentele au fost efectuate pe două probe de aliaj Cu-Zn-Al cu microstructuri diferite: martensitică și austenitică, fiecare dintre ele oferind răspunsuri termice diferite.

Determinarea disipării mecanice are implicații majore în aplicații industriale. Modelul experimental prezentat poate fi folosit pentru AMF ce prezintă diferite compoziții chimice.

Determinările câmpurilor de căldură cu ajutorul camerei cu IR oferă informații importante asupra fenomenelor ce se produc la nivel microstructural. Astfel, sursa energiilor emise sau absorbite la un moment dat este datorată transformărilor structurale. Corectitudinea rezultatelor obținute a fost verificată prin analiză microstructurală.

Corelația dintre compoziția chimică și ireversibilitatea transformării poate fi stabilită la nivel teoretic astfel: nivelul incompatibilității microstructurale dintre faze este o funcție a parametrilor rețelei [6, 124] iar aceștia din urmă sunt în strânsă legătură de compoziția chimică.

Aplicațiile care necesită o durată lungă de viață a efectului de memorie sau superelasticitate au nevoie de AMF cu o ireversibilitate mecanică scăzută a transformării de fază.

În mod contrar, aplicațiile ce solicită înalte proprietăți de amortizare au nevoie de AMF cu o ireversibilitate mecanică ridicată.



## **CAPITOLUL 7 – INFLUENȚA COMPOZIȚIEI CHIMICE ASUPRA DISIPĂRII MECANICE**

Înainte de efectuarea acestei analize s-au determinat parametrii termo-mecanici optimi. Aceste determinări constau în efectuarea de încercări prin variația timpilor caracteristici fiecărei etape de încărcare mecanică și repaus, modificarea deformației maxime la care au fost supuse probele și a intervalelor caracteristice deformației unde are loc ciclajul. După identificarea acestor parametri se efectuează testele termo-mecanice de ciclaj, sunt prelucrate datele înregistrate și se determină disiparea mecanică unui anumit interval de deformare și se compară rezultatele obținute. Stabilirea procedurii de măsurare a disipării mecanice, în capitolul anterior, ne permite stabilirea corelației dintre compoziția chimică și disiparea mecanică caracteristică fiecărui eșantion. În final sunt trasate principalele concluzii.

### **7.1 Influența compoziției chimice asupra disipării mecanice**

Orice proces de deformație este asociat unei surse de căldură produsă sau absorbită de către material. Această sursă de căldură poate fi împărțită în 2 părți:

- O parte este datorată cuplajului termomecanic: sursa cuplajului termoelastic, căldura latentă produsă în timpul transformării de fază. Aceasta sursă poate fi pozitivă sau negativă.
- Cealaltă parte este datorată ireversibilității mecanice. Aceasta se referă la disiparea intrinsecă sau disiparea mecanică. Orice schimbare produsă la nivel microstructural poate fi asociată disipării mecanice. Această sursă de căldură este întotdeauna pozitivă.

În această parte a capitolului este prezentată legătura dintre disiparea produsă de aliaje cu memoria formei în timpul transformării produse prin tensiune mecanică și compoziția chimică a acestora. De asemenea va fi făcută referire și la legătura disipare-compoziție-microstructură. Încercărilor experimentale folosesc termografia în IR pentru a măsura disiparea mecanică produsă de aliajele Cu-Zn-Al, supuse încercării mecanice ciclice uniaxiale, la temperatura mediului ambiant. În literatura de specialitate, acest model de studiu a fost folosit pentru a identifica limita de oboseală a oțelurilor [113, 114]. Pentru aliajele cu memoria formei, în literatură, nu au fost identificate date care să vizeze acest studiu.

În capitolul anterior a fost prezentat studiul teoretic și experimental asupra determinării și măsurării evoluției câmpului de căldură, respectiv a disipării mecanice pentru aliajele cu memoria formei Cu-Zn-Al.

În acest capitol se măsoară disiparea mecanică testând 26 de probe cu compoziție chimică diferită. Obiectivul este acela de a trasa influența compoziției chimice asupra disipării mecanice pentru diferite nivele de încărcare.

Acest capitol este structurat în trei părți: *pregătirea probelor, procedura de testare și prelucrarea datelor experimentale.*

Analiza legăturii disipare-compoziție chimică, a probelor este efectuată în funcție de poziția pe care acestea o ocupă în diagrama Zn-Al ce prezintă spațiul unde transformarea de fază  $A \rightarrow M$  poate să apară[115].

Rezultatele obținute sunt prezentate și discutate. Relația dintre compoziția chimică și disiparea mecanică este stabilită la final.

Reversibilitatea transformării austenită-martensită, care apare în aliajele cu memoria formei este un element determinant al performanței mecanice ale acestor materiale. Termografia în infraroșu este utilizată în acest studiu pentru a măsura disiparea mecanică (disipare intrinsecă) produsă de probele AMF Cu-Zn-Al supuse la încercări mecanice ciclice și la temperatură constantă. Sursele de căldură produse de material pot fi deduse din variațiile de temperatură utilizând ecuația difuziei căldurii, după cum am prezentat în capitolul 6.4.1. Rezultatele obținute arată în mod clar că disiparea mecanică, care este produsă de eșantion, variază puternic cu compoziția chimică a eșantionului.

### **7.1.1 Pregătirea probelor**

Probele testate în timpul acestui studiu sunt din AMF Cu-Zn-Al. Compoziția chimică variază ușor de la un eșantion la altul pentru a exploata o zonă a spațiului compoziției  $A \rightarrow M$ , unde transformarea de fază poate apărea (vezi figura 7.1). Toate aliajele au fost fabricate utilizând aceeași tehnologie, constând în topirea și alierea materialelor într-un cuptor cu inducție utilizând un creuzet din grafit. Procedura completă a fost descrisă în capitolul 4 și 5.1.

Probele au fost supuse unui tratament de călire, cu o încălzire până la 750 °C, urmată de o răcire rapidă pentru a obține aliaje cu memoria formei. Această procedură a fost aplicată în pachet, probele fiind fixate cu ajutorul unui sistem de prindere. Acest sistem a avut rolul de a fixa proba și a imprima forma corespunzătoare temperaturii înalte (austenitice). În lipsa acestui sistem de prindere probele riscau să fie îndoite din cauza tensiunilor induse în probă în urma încălzirii. Răcirea a fost făcută în aer. Această răcire a fost efectuată cu rolul de a obține martensita autoacomodantă.

Pentru evitarea alunecării probelor în timpul testelor s-au atașat flanșe din aluminiu la ambele capete cu ajutorul unui lipici special. Dimensiunile probelor au mici variații de la una la alta, datorită imposibilității preciziei laminării și tăierii.

Compoziția chimică teoretică a probelor a fost aleasă în urma calculului matematic, astfel încât să fie distribuită uniform în spațiul destinat cercetării pe diagrama binară Zn-Al.

Însă procedeul de fabricarea în atmosferă necontrolată nu a permis obținerea compozițiilor chimice teoretice. O primă cauză este aceea a incertitudinii în prepararea compoziției chimice. Mai mult, zincul are temperatura cea mai mică temperatură de vaporizare (907°C). În timpul fabricării aliajelor au avut loc pierderi de material mai mari decât cele estimate anterior, acest lucru a făcut să obținem o compoziție chimică cu mici variații decât cea calculată anterior. De asemenea cantitatea de zgură ce s-a format a dus la modificarea compoziției chimice. Însă aceasta a avut și efecte benefice, realizând protecția băii de amestec, de oxigenul atmosferic și implicit de oxidarea băii.

Analiza compoziției chimice a fost făcută cu atenție utilizându-se un spectrofotometru cu scânteie Foundry Master. Analiza a fost făcută atât în stare turnată, cât și după laminare, efectuându-se o comparație a rezultatelor obținute. Aceasta variație este una minoră, în special pentru compoziția de zinc, care înregistrează cea mai mare variație.

Diagrama Zn-Al prezintă un domeniu unde probele de AMF Cu-Zn-Al prezintă transformarea de faza austenită-martensită. Zona analizată din diagrama Zn-Al este prezentată în figura 7.13.

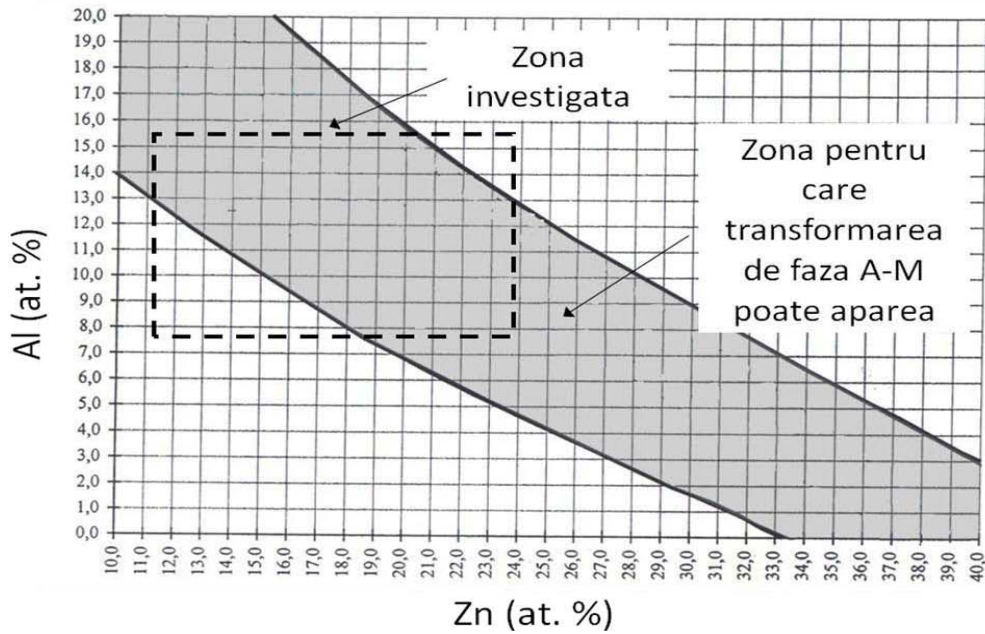


Figura 7.1 Zona utilizată pentru studiul disipării mecanice

Probele testate în stare laminată sunt reprezentate grafic în diagrama Zn-Al.

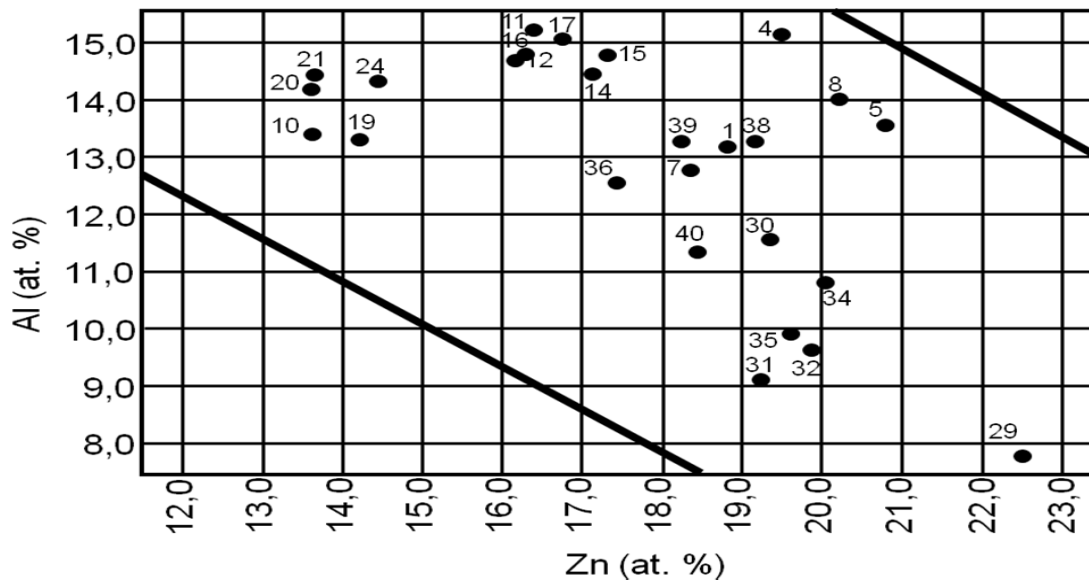


Figura 7.2 Diagrama mărită ce prezintă zona cu aliajele obținute

Pentru o mai bună identificare a acestora se face zoom în zona în care se găsesc localizate aliajele testate. Poate fi remarcat faptul că pozițiile corespunzătoare acestora nu sunt repartizate regulat (conform calcului pozițiilor inițiale), dar ele acoperă o suprafață suficient de mare pentru a identifica corelația existentă dintre disiparea mecanică și compoziția chimică.

Pozițiile eșantioanelor pe diagramă sunt prezentate în figura 7.2, care reprezintă o extindere a zonei care localizează eșantioanele testate.

Compozițiile chimice ale acestora eșantioane sunt prezentate în tabelul 7.1. Dintre probele utilizate, o parte dintre ele se găsesc fie în stare austenitică fie în stare martensitică sau amestec al celor două faze la temperatura ambiantă ( $M_S < 25^\circ\text{C}$ ).

Temperatura martensita start  $M_s$  poate fi estimată cu ajutorul formulei prezentate în [20], însă noi ne-am folosit de nomograma din [21] pentru determinarea punctelor  $M_s$ , deoarece în practică formula oferă erori foarte mari, rămânând una pur orientativă.

*Tabelul 7.1. Compozițiile chimice ale eșantioanelor studiate*

Numărul probei	Cu% (wt)	Zn% (wt)	Al% (wt)	IMP. %	Cu+Zn +Al	Cu% (at)	Zn% (at)	Al% (at)	IMP. %
<b>1L</b>	73,21	20,71	6,02	0,026	99,974	68,06	18,73	13,19	0,02
<b>4L</b>	71,22	21,76	6,97	0,036	99,964	65,43	19,45	15,07	0,05
<b>5L</b>	70,62	23,06	6,21	0,047	99,953	65,55	20,83	13,57	0,05
<b>7L</b>	72,96	20,84	6,11	0,086	99,914	67,75	18,83	13,34	0,08
<b>8L</b>	71,01	22,52	6,41	0,039	99,961	65,72	20,24	14,00	0,04
<b>10L</b>	78,59	15,21	6,13	0,042	99,958	72,86	13,72	13,37	0,05
<b>11L</b>	74,50	18,40	7,06	0,035	99,965	68,31	16,38	15,27	0,04
<b>12L</b>	75,08	18,05	6,78	0,039	99,961	64,12	16,15	14,69	0,04
<b>14L</b>	73,87	19,23	6,83	0,042	99,958	67,96	17,19	14,49	0,06
<b>15L</b>	73,63	19,40	6,90	0,042	99,958	67,67	17,34	14,94	0,05
<b>16L</b>	74,93	18,17	6,86	0,033	99,967	68,88	16,24	14,84	0,04
<b>17L</b>	74,21	18,76	6,97	0,043	99,957	68,15	16,74	15,05	0,06
<b>19L</b>	77,78	15,77	6,38	0,167	99,833	71,79	14,13	13,90	0,18
<b>20L</b>	78,21	15,25	6,49	0,034	99,966	72,17	13,66	14,13	0,04
<b>21L</b>	78,03	15,30	6,61	0,043	99,957	71,90	13,70	14,34	0,06
<b>24L</b>	77,12	16,21	6,61	0,039	99,961	71,07	14,53	14,35	0,05

Numărul probei	<b>Cu%</b> <b>(wt)</b>	<b>Zn%</b> <b>(wt)</b>	<b>Al%</b> <b>(wt)</b>	<b>IMP.</b> <b>%</b>	<b>Cu+Zn</b> <b>+Al</b>	<b>Cu%</b> <b>(at)</b>	<b>Zn%</b> <b>(at)</b>	<b>Al%</b> <b>(at)</b>	<b>IMP.</b> <b>%</b>
<b>29L</b>	70,29	26,17	3,40	0,054	99,946	67,73	24,49	7,71	0,07
<b>30L</b>	73,45	21,19	5,31	0,086	99,914	68,87	19,30	11,73	0,1
<b>32L</b>	74,06	21,57	4,31	0,034	99,966	70,36	19,93	9,66	0,11
<b>34L</b>	73,91	22,09	4,96	0,093	99,907	68,95	20,04	10,90	0,06
<b>35L</b>	74,17	21,34	4,45	0,034	99,966	70,36	19,65	9,94	0,11
<b>36L</b>	74,88	19,30	5,75	0,047	99,953	69,83	17,48	12,62	0,05
<b>38L</b>	72,60	21,21	6,12	0,11	99,89	67,38	19,11	13,39	0,06
<b>39L</b>	73,44	20,36	6,12	0,041	99,959	68,21	18,35	13,39	0,05
<b>40L</b>	74,53	20,17	5,06	0,074	99,926	70,22	18,44	11,25	0,05

### 7.1.2 Procedura de testare

Procedura de încărcare mecanică este similară celei descrise în 6.3. Analiza câmpului de căldură a fost făcută pe perioada ciclajului mecanic. A fost determinată disiparea mecanică caracteristică a trei niveluri de deformație: 1, 2 și 3,2 %. Valorile caracteristice disipării mecanice se găsesc în intervalul  $45 \cdot 10^{-4}$ - $115 \cdot 10^{-3}$  °C/s și sunt prezentate în tabelul 7.2.

Tabelul 7.2. Disiparea mecanică produsă de eșantioanele testate în timpul fiecărui nivel de deformație impusă

Număr eșantion	Zn (at. %)	Al (at. %)	Disipare mecanică (°C/s)		
			$\epsilon=1\%$	$\epsilon=2\%$	$\epsilon=3,2\%$
8	20.24	14.00	0.0041591	0.0052199	0.0048446
17	16.74	15.05	0.0071938	0.008519	0.0070929
19	14.13	13.90	0.0067102	0.0076923	0.0060225
20	13.66	14.13	0.010964	0.009342	0.0082051
21	13.70	14.34	0.010322	0.010456	0.0087861
24	14.53	14.35	0.009337	0.01037	0.0074568
29	22.49	7.71	0.0076913	0.0091304	0.01068
30	19.30	11.73	0.0064233	0.0084875	0.0060324
31	19.19	9.11	0.010428	0.010591	0.0096122
32	19.93	9.66	0.0072348	0.011321	0.0072074
34	20.04	10.90	0.0088848	0.0080857	0.010553
35	19.65	9.94	0.009673	0.010202	0.0093783
36	17.48	12.62	0.007721	0.008421	0.0083714
38	19.11	13.39	0.0063067	0.0063204	0.0062745
39	18.35	13.39	0.0088537	0.0077593	0.0061428
40	18.44	11.25	0.0076742	0.0081481	0.0061896
4	19.45	15.07	0.007500	0.0080667	0.0074287
5	20.83	13.57	0.010895	0.0096575	0.0078112
7	18.83	13.34	0.0076321	0.010234	0.006544
11	16.38	15.27	0.0090501	0.0096776	0.0068544
12	16.15	14.69	0.0062941	0.0068252	0.0062147
14	17.19	14.49	0.0096564	0.011183	0.0082537
15	17.34	14.94	0.005551	0.0061599	0.0056728
16	16.24	14.84	0.0061814	0.0082659	0.0059582
1	19.15	13.19	0.0050582	0.0055346	0.004831
10	13.72	13.37	0.0065438	0.0072177	0.0056103

### 7.3.3. Analiza influenței compoziției chimice asupra disipării mecanice

Procedura explicată în subcapitolul 6.2.4, a fost aplicată pentru toate probele, iar obiectivul este de a examina influența compoziției chimice asupra rezultatelor obținute. Pentru a face rezultatul mai clar s-

a decis trasarea a doua benzi în diagrama binară Zn-Al. Prima este verticală și examinează influența compoziției de Al asupra disipării mecanice. A doua este orizontală și este focalizată pe studiul influenței Zn atunci când procentul de Al are o variație mică.

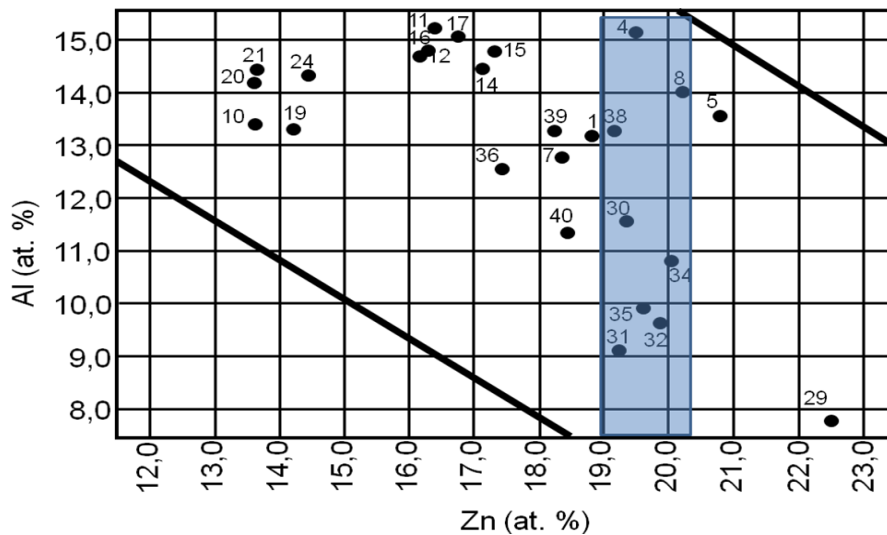


Figura 7.3 Localizarea eșantioanelor studiate pentru analiza influenței concentrației de aluminiu asupra disipării mecanice

Figura 7.3 arata poziția bandei verticale în planul diagramei Zn-Al. Aceasta conține un număr de opt eșantioane diferite având toate concentrația de Zn situată între 19-20%, pe când aluminiul variază între 9-15%.

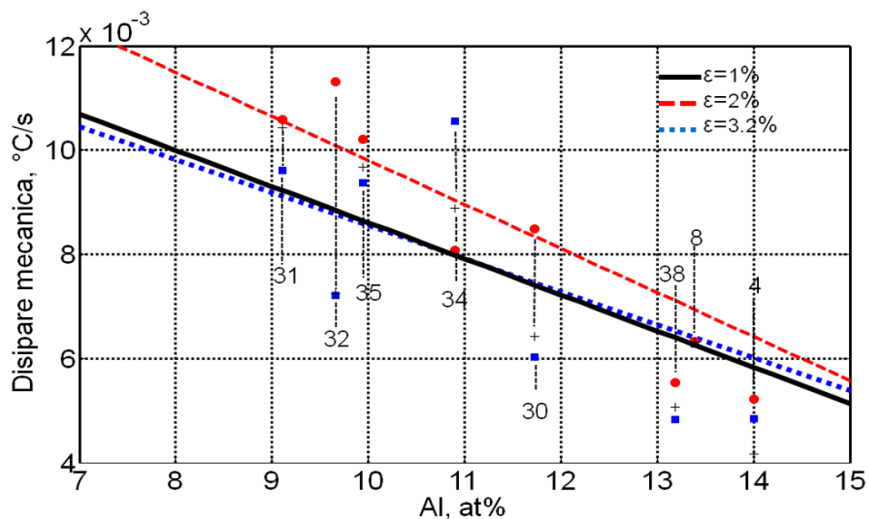


Figura 7.4 Influența concentrației aluminiului pentru cele trei teste

Variația disipării mecanice extrasă din sursa de căldură în funcție de procentajul de aluminiu este prezentată în figura 7.4, pentru trei nivele diferite de încărcare aplicate în timpul testelor mecanice. Cum se poate observa, o tendința clară se manifestă atunci când sursa de căldură descrește, pe când procentajul de aluminiu crește, cu o dependența mai mare la creșterea deformației.

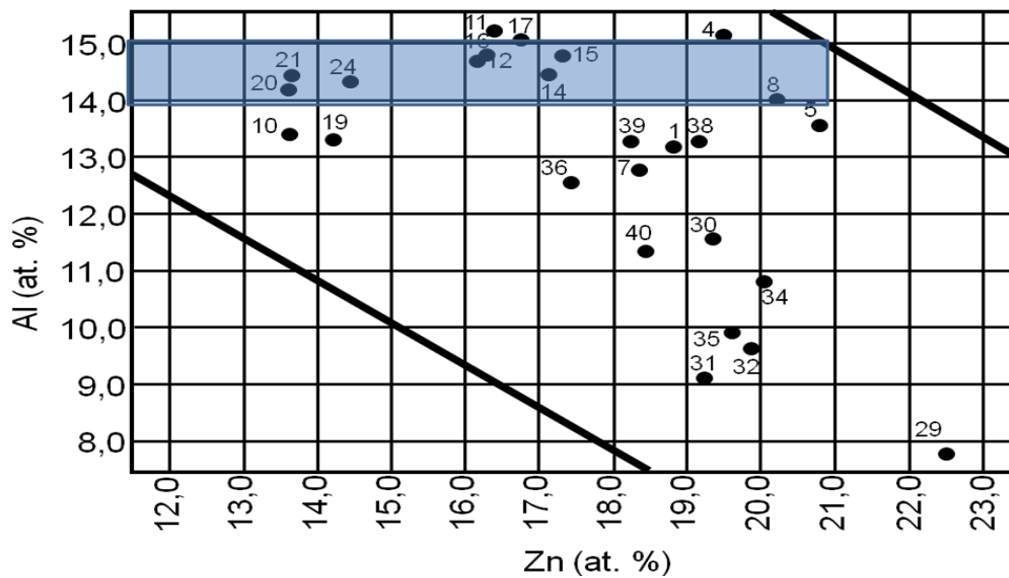


Figura 7.5 Localizarea eșantioanelor studiate și analiza influenței zincului asupra disipării mecanice

În același mod, figura 7.15 arată poziția bandei orizontale în diagrama binară. Aceasta conține șapte eșantioane diferite având toate conținutul de aluminiu situat între 14-15%. Amplitudinea sursei de căldură în funcție de procentajul de aluminiu este prezentată în figura 7.6, pentru trei nivele diferite de încărcare aplicate în timpul testelor mecanice.

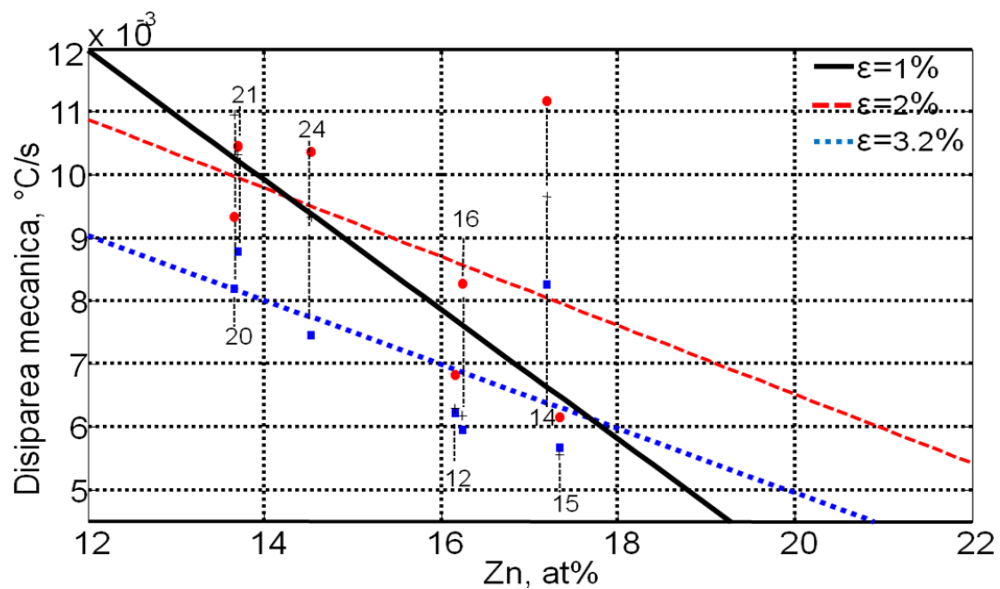


Figura 7.6 Influența concentrației de zinc asupra disipării mecanice pentru cele trei teste

O tendința clară se remarcă în figura 7.6, în ciuda zgomotului puternic înregistrat, când sursa de căldură crește și conținutul de Zn scade.



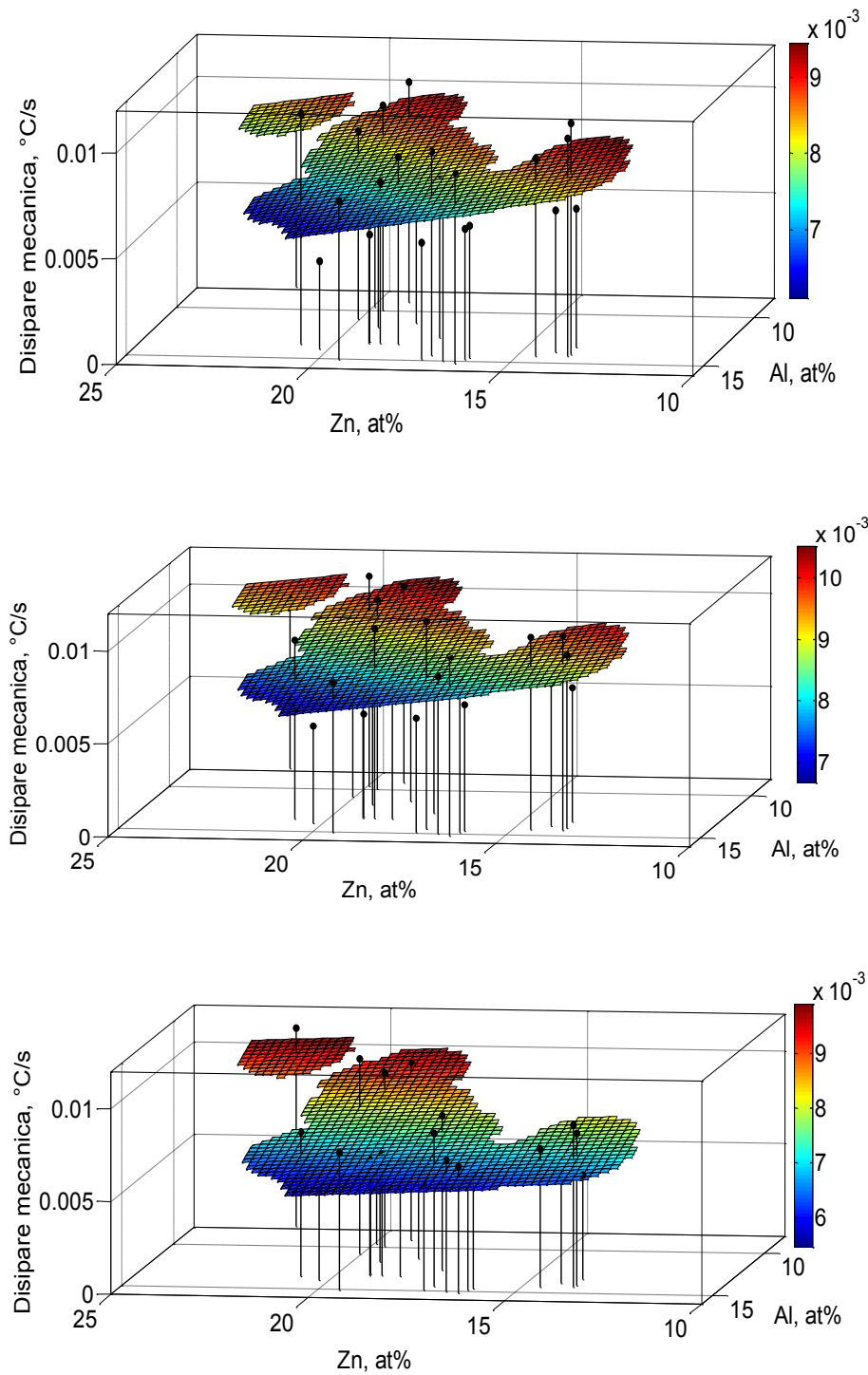


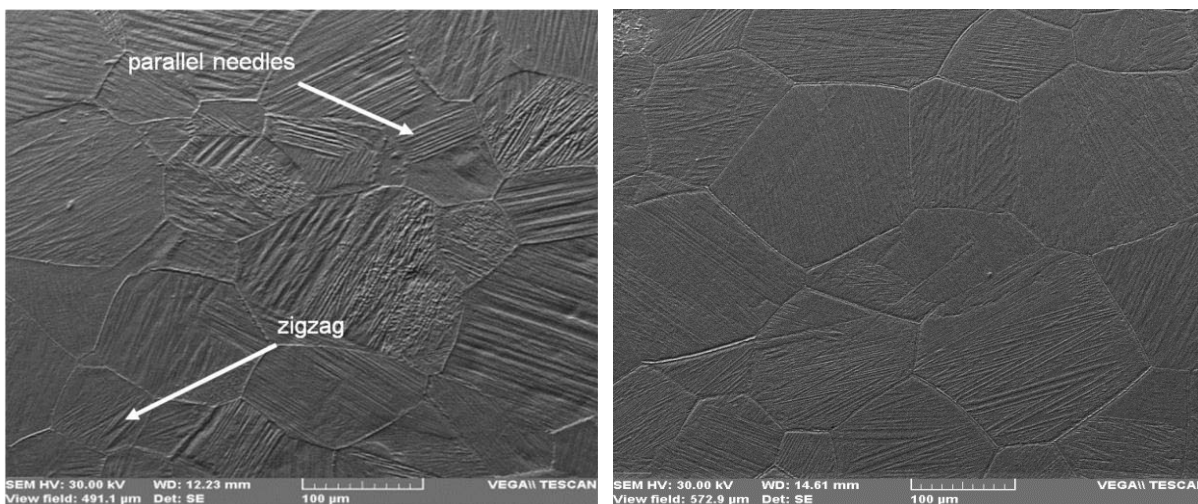
Figura 7.7 Reprezentare tridimensională a evoluției disipării mecanice în funcție de conținutul de zinc și aluminiu

În continuare ne-am propus să explicăm faptul că cele trei nivele de deformare au fost aplicate la rând, una după alta. Asta înseamnă că probele au fost testate pentru 1 % deformare, apoi pentru 2% și la final pentru 3.2 %. În consecință, plăcile de martensită existente în eșantioanele martensitice se

reorientează progresiv în timpul creșterii încărcării. Atâta timp cât disiparea mecanică se preconizează să apară prin mișcarea interfețelor variantelor de martensită în timpul testelor, valoarea disipării descrește atunci când martensita se reorientează, cu alte cuvinte cu cât solicitarea devine mai scăzută și încărcarea este îndepărtată, frecarea dispare și o data cu ea și nivelul disipării mecanice scade.

Pentru a arăta legătura dintre microstructura martensitică și disiparea mecanică, au fost făcute micrografiile comparative a două probe, care evidențiază valori diferite ale disipării mecanice: au fost comparate eșantioanele 34 și 40.

Figura 7.8 arată o micrografie SEM pentru cele două probe testate în urma tratamentului termic de călire și înainte de efectuarea testelor.



a)

b)

Figura 7.8 Microstructura caracteristică a două probe: a) în stare martensitică (Cu-20.04Zn-10.9Al) la temperatură ambiantă și b) în stare austenitică la temperatură ambiantă (Cu-18.44Zn-11.25Al)

Putem remarca variante de martensită zig zag și paralele, care se întâlnesc în interiorul unei singure probe. Este evident ca densitatea variantelor de martensită este mult mai mare pentru proba care măsoară valori ale disipării mecanice mari. Pentru 1% deformație au fost înregistrate valori ale disipării mecanice egale cu  $89 \cdot 10^{-4}$  pentru proba Cu-Zn-Al 34 și  $78 \cdot 10^{-4}$  pentru Cu-Zn-Al 40. Acest exemplu ilustrează faptul ca disiparea mecanică se află în strânsă legătură cu densitate și tipul variantelor de martensită din eșantion.

### . Concluzii

Aliajele cu memoria formei sunt caracterizate de o foarte mare reversibilitate în stare solidă în ceea ce privește transformarea de faza ce apare în material. Producerea de căldură asociată ireversibilității mecanice a transformării de fază este de așteptat sa fie foarte scăzută, în comparație cu alți termeni ai sursei de căldură (cum ar fi: sursa cuplajul termoelastic și sursa căldurii latente).

Determinarea corectă a disipării mecanice implică în primul rând determinarea parametrilor optimi de timp și deformație. Intervalul de timp considerat ideal pentru măsurarea sursei de căldură este acela unde valoarea câmpului termic este relativ constantă.

Oscilațiile amplitudinii deformației ideale sunt reprezentate de oscilații ce prezintă amplitudini de temperatură suficient de mari pentru a putea fi măsurate cu ajutorul camerei și inferioare oscilațiilor deformațiilor ce pot induce deformație plastică și o oboseală accelerată asupra eșantioanelor.

Studiul de față a propus o procedură experimentală ce utilizează termografia în infraroșu, pentru a explica disiparea mecanică ce se produce în interiorul eșantioanelor AMF Cu-Zn-Al, în timpul încercărilor ciclice mecanice (care poate provoca transformarea de fază indusă prin tensiune).

Experimental s-a arătat că disiparea mecanică produsă de probele studiate are o puternică variație în funcție de compoziția chimică a eșantioanelor și respectă aceeași regulă pentru toate cele trei niveluri de încărcare, după cum urmează:

- Pentru un nivel al deformației egal cu 1% se remarcă valori scăzute ale disipării mecanice odată cu creșterea concentrației de aluminiu și zinc, și o tendință clară de creștere a disipării odată cu scăderea conținutului de zinc și aluminiu;
- Pentru 2% deformație tendința este aceeași ca pentru 1%, diferența constă în creșterea globală a valorilor disipării mecanice;
- În cazul ultimului nivel de încărcare 3,2% influența concentrației de zinc este una foarte mică, diferențele majore constau în adăugarea de aluminiu care are aceeași influență cu cea prezentată pentru 1%.

## Concluzii finale. Contribuții originale și perspective.

Cercetările în domeniul aliajelor cu memoria formei prezente în literatură arată că aliajele cu bază de cupru constituie o variantă importantă în vederea unor aplicații industriale. Datele existente se referă în general pentru un singur aliaj sau pentru un grup mic de aliaje cu compoziții foarte apropiate.

Privind măsurarea câmpurilor termice de la suprafața probelor în timpul deformării folosind camera în infraroșu, există în literatură metoda pusă la punct de A. Chrysochoos. În bibliografia studiată nu există date și nici metode de calcul a energiei mecanice disipate în funcție de câmpurile termice.

Pentru a stabili corelația între compoziția chimică, microstructură, proprietățile termomecanice și efectul termic care însoțește transformarea structurală a aliajelor din sistemul Cu-Zn-Al, a fost aleasă o plajă largă de compoziție. Aliajele elaborate trebuie să se situeze în spațiul din diagrama determinată de Zanzotto ș.a., ce prezintă zona cu concentrații cunoscute de zinc și aluminiu, unde transformarea de fază poate fi produsă.

A fost determinată o metodă optimă pentru alegerea compoziției șarjei de elaborare în vederea obținerii compozițiilor chimice finale dorite pentru aliajele ce urmează a fi elaborate. În cazul a două aliaje, de compoziție chimică cunoscută, au fost stabilite punctele critice ale transformărilor de fază prin analiza calorimetrică diferențială și prin analiza dilatometrică. Pentru aceste aliaje s-au determinat punctele critice prin două metode : formulele lui Guenin și folosind nomogramele Wayman. Valorile stabilite prin cele două metode, au fost comparate cu rezultatele obținute pentru temperaturile punctelor critice prin analiza calorimetrică diferențială și prin analiza dilatometrică. Constatând că utilizarea nomogramei Wayman dă rezultatele cele mai apropiate de valorile experimentale, această metodă a fost utilizată ulterior pentru toate aliajele din plaja de compoziție aleasă.

S-au stabilit etapele experimentale de fabricare a aliajelor, de la alegerea compoziției chimice și până la analiza probei cu ajutorul cuplajului dintre mașina de tracțiune-camara cu infraroșu pentru determinarea cantității de căldură disipată de probele analizată.

Pentru un aliaj Cu-Zn-Al, după deformație inițială de 4% și o deformație remanentă de 1.8%, în stare martensitică la temperatura ambiantă, ce poate recupera deformația permanentă prin efectul de memoria formei au fost analizate microstructura, au fost determinate experimental punctele critice ale transformării directe, proprietățile mecanice și capacitatea efectului de memoria formei a aliajului. S-au constatat diferențe mari între punctele critice determinate prin calorimetrie diferențială ( $A_s=230,2^{\circ}\text{C}$  și  $A_f=234,3^{\circ}\text{C}$ ) și prin dilatometrie ( $A_s=307,4^{\circ}\text{C}$  și  $A_f=351,7^{\circ}\text{C}$ ). Aceste diferențe pot fi puse pe seama tensiunilor acumulate în timpul încărcării mecanice monotone, ce se manifestă în momentul deformării epruvetei. Aliajul Cu-22,63Zn-6,44Al prezintă efect simplu de memoria formei [104]

S-a realizat elaborarea prin topire în cuptor electric cu inducție, turnarea în forme cilindrice sau paralelipipedice, deformarea plastică și tratamentul termic pentru un număr de 58 aliaje din sistemul Cu-Zn-Al.

Pregătirea probelor pentru analiza câmpurilor termice s-a realizat prin laminarea la cald a eșantioanelor de AMF Cu-Zn-Al turnate cu reducerea secțiunii în 3 etape, diminuarea cu 25% pentru fiecare trecere, apoi au fost supuse unui tratament termic de călire pentru punere în soluție cu răcire în aer în vederea obținerii martensitei autoacomodante. Călirea probelor a fost realizată în pachet, astfel efectul tratamentului asupra probelor a fost diferit. A fost stabilită influența vitezei de răcire asupra microstructurii probelor călite în aer, în pachet și a probelor răcite în apă. Prezintă structuri  $\alpha + \beta$ , M sau numai  $\beta$ , probele călite aer. Eșantioane cu răcirea în apă prezintă structura martensitică. Ținând seama de importanța călirii în pachet asupra formei la temperatură ambiantă a probelor, trebuie precizat că dacă numărul probelor aflate în pachet este prea mare nu se obține aceeași viteză de răcire, tratamentul termic trebuie refăcut. Este recomandat să se utilizeze un număr cât mai mic de probe în pachet.

Determinarea disipării mecanice implică în primul rând determinarea corectă a parametrilor optimi de timp, deformația și amplitudinea oscilației deformației. Intervalul de timp considerat ideal pentru măsurarea sursei de căldură este acela unde valoarea câmpului termic este relativ constantă. Oscilațiile amplitudinii deformației ideale sunt reprezentate de oscilații ce prezintă amplitudini de temperatură suficient de mari pentru a putea fi măsurate cu ajutorul camerei și inferioare oscilațiilor deformațiilor ce pot induce deformație plastică și o oboseală accelerată asupra eșantioanelor.

A fost elaborată o metodă de determinare a disipării de energie în timpul testelor de încercări mecanice pentru eșantioane de AMF Cu-Zn-Al în condiții normale de presiune și temperatură. Procedura experimentală are la bază termografia în infraroșu. În particular, a fost utilizată termografia în infraroșu, pentru a determina disiparea mecanică ce se produce în interiorul eșantioanelor AMF Cu-Zn-Al, în timpul încercărilor ciclice mecanice, care pot provoca transformarea de fază indusă prin tensiune.

Experimentele au fost efectuate pe două probe de aliaj Cu-Zn-Al cu microstructuri diferite: martensitică și austenitică, fiecare dintre ele oferind răspunsuri termice diferite. Modelul experimental prezentat poate fi folosit pentru aliaje cu memoria formei de diferite compoziții chimice. Determinările câmpurilor de căldură cu ajutorul camerei cu infraroșu oferă informații importante asupra fenomenelor ce se produc la nivel microstructural. Sursa energiilor emise sau absorbite la un moment dat sunt transformările structurale. Corectitudinea rezultatelor obținute a fost verificată prin analiză microstructurală.

Determinările au arătat că energia mecanică disipată de probele studiate are o puternică variație în funcție de compoziția chimică a eșantioanelor și respectă aceeași regulă pentru toate cele trei niveluri de încărcare.

În cadrul tezei au fost stabilite proceduri experimentale care au ca rezultat determinarea energiei termice eliberate, în premieră la nivel mondial, s-a realizat calculul disipării mecanice care însoțește transformările structurale în aliajele cu memoria formei. Aceste valori au fost corelate cu compoziția chimică și cu microstructura probelor.

Având în vedere corelația care există între disiparea de energie mecanică și ireversibilitatea transformării de fază (ireversibilitate scăzută semnifică disipare scăzută de energie mecanică și invers), considerăm că rezultatele obținute prezintă o importanță deosebită în alegerea aliajelor cu memoria forme pentru diverse domenii de activitate. Aplicațiile care necesită o durată lungă de viață a efectului de memorie sau superelasticitate au nevoie de AMF cu o disipare scăzută de energie mecanică. În mod contrar, aplicațiile ce solicită înalte proprietăți de amortizare au nevoie de AMF cu o ireversibilitate mecanică ridicată.

#### *Contribuții originale:*

A fost determinată o metodă optimă pentru alegerea compoziției sarjei de elaborare în vederea obținerii compozițiilor chimice finale dorite pentru aliajele ce urmează a fi elaborate

S-a realizat elaborarea prin topire în cuptor electric cu inducție, turnarea în forme cilindrice sau paralelipipedice, deformarea plastică și tratamentul termic pentru un număr de 58 aliaje din sistemul Cu-Zn-Al.

A fost stabilită influența vitezei de răcire asupra microstructurii probelor călite.

Au fost stabilite condițiile corecte de determinare a parametrilor ce intră în calculul energiei mecanice disipate (timp și deformație)

S-a realizat, în premieră la nivel mondial, calculul disipării mecanice ce însoțește transformările structurale în aliajele cu memoria formei, pornind de la câmpurile termice de la suprafața probelor.

S-au stabilit corelații între compoziția chimică, microstructura și energia mecanică disipată în timpul testelor de ciclaș mecanic pentru un grup important de aliaje cu memoria formei din sistemul Cu-Zn-Al.

#### *Perspective:*

Cercetări privind influența tensiunilor acumulate prin deformare asupra punctelor critice de transformare

Analiza detaliată a zonelor unde transformarea de fază produce o cantitate ridicată de căldură prin efectuarea unui zoom în aceea regiune;

Utilizarea altor metode de filtraj al semnalului termic pentru îndepărtarea bruijului

Sincronizarea înregistrărilor termice și mecanice, astfel se poate aprofunda efectul frecvenței de încărcare;

Fabricarea unui nou set de probe, prin care să se poate trasa o hartă a disipării căldurii în vederea identificării zonelor cu aliajele ce prezintă un potențial ridicat în industrie;

Evoluția disipării mecanice pentru o suprafață extinsă din perimetrul diagramei Zn-Al și stabilirea unor corelații între rezultate;

Repetarea testelor efectuate pentru determinarea răspunsului oferit la a doua serie de încercări

Efectuarea de teste în care să se măsoare individual constanta de timp  $\tau$

## Bibliografie

- [1] Stanciu S., Materiale și Dispozitive pentru electronică – Îndrumar de laborator, Ed. Universitas XXI, 2009
- [2] Fremand M., Miyazaki S., Shape memory alloys, International centre for mechanical Science, Springer Wien New York, 1996.
- [3] Stanciu S., Materiale cu memoria formei – Metode de investigație și aplicații în tehnică, 2009, Ed. Universitas XXI, 300 pg, ISBN 978-606-538-004-2.
- [4] Humbeeck V., Les alliages a memoire de forme: le phenome, les materiaux, les proprietes et les applications, Trait. Them. 234, 1990, pg. 369-393.
- [5] Xu, H.; Roy, S.N.; Kim, K.N.; Ninz, B.; Muller, I. - The Thermomechanical Behaviour of Cu-Al-Ni Single Crystals with Shape Memory, in "Advanced Materials and Processes Euromat 89" (editor E. Hornbogen), pag. 1357-1362.
- [6] Z. Zhang, R. D. James, and S. Muller. Energy barriers and hysteresis in martensitic phase transformations. *Acta Materialia*, 57(15):4332-4352, 2009.
- [7] Z. Moumni, A. Van Herpen, and P. Riberty. Fatigue analysis of shape memory alloys: energy approach. *Smart Materials and Structures*, vol 14: 287-292, 2005.
- [8] Eucken, S. (editor): *Progress in Shape Memory Alloys*, D.G.M. Informationsgesellschaft, Verlag, 1992, ISBN 3-88355-178-3.
- [9] Contardo, L.; Guenin, G. - Training and Two - Way Memory Effect in Cu-Zn-Al Alloy. *Acta Metallurgica*, 38, 1990, pag. 1267-1272.
- [10] Ienciu, M.; Chircă, D.; Moldovan, P.; Cristea, L.; Ciucă, I. - Cercetări experimentale asupra aliajelor cu efect de memoria formei. *Metalurgia* 37, 1985, 538-536.
- [11] Otsuka, K.; Wayman, C.M.; Nakai, K.; Sakamoto, H. and Shimizu, K. - Superelasticity effects and stress-induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni alloys, *Acta metall.*, 24, 1976, 207-226
- [12] Okamoto, K.; Ichinose, S.; Morii, K.; Otsuka, K. and Shimizu, K. – Crystallography of  $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$  stress-induced martensitic transformations in a Cu-Al-Ni alloy, *Acta metall.*, 34, 1986, 2065-2073
- [13] Stanciu, S.; Bujoreanu, L. G.; I Dia, V. – Cercetări experimentale privind elaborarea și comportamentul de memoria formei ale unei alame aliate, Simpozionul științific TEHNOMUS, Ediția a-VIII-a, Universitatea „Ștefan cel Mare”, Suceava, Volumul „Ingineria materialelor și tehnologii neconvenționale”, 1995, 85-91
- [14] Rapaciolli, R.; Chandrasekaran, M.; Ahlers, M. and Delaey, L. – The rubberlike behavior in Cu-Zn-Al martensite single crystals, *Shape Mem. Eff. All.*, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 385-388
- [15] Enache, A.; Cimpoesu, I.; Stanciu, S.; Hopulele, I.; Axinte, M.; Cimpoesu, N.; Interface Analyze of a Composite Material with Shape Memory Alloy Matrix, *Bul. Inst. Polit. Iasi*, t. LVI (LX), f. 1, 2011.
- [16] S. Stanciu, L. G. Bujoreanu, I. Ioniță, A.V. Sandu, A. Enache, A structural-morphological study of a  $\text{Cu}_{63}\text{Al}_{26}\text{Mn}_{11}$  shape memory alloy. *Proc. SPIE Vol. 7297- Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies IV*, 72970C (Jan. 6, 2009), ISSN 0277-786X



- [17] Kneissl A. C., Unterweger E., Lojen G., Anzel I., Microstructure and Properties of Shape Memory Alloys, *Microsc Microanal* 11 (Suppl 2), 2005, DOI: 10.1017/S1431927605500412 1704-1720.
- [18] Castrodeza E. M., Mapelli C., Vedani M., Arnaboldi S., Bassani P și Tuissi A., Processing of Shape Memory CuZnAl Open-cell Foam by Molten Metal Infiltration, *Journal of Materials Engineering and Performance* PublisherSpringer New York ISSN1059-9495 (Print) 1544-1024 (Online) IssueVolume 18, Numbers 5-6/August, 2009 DOI10.1007/s11665-009-9398-6, Pages 484-489.
- [19] M. C. A. Da Silva, Araujo C. J., Coelho R. E., Melo T. A. A., Gomes R. M., Preparation of Cu-Al-Nb shape memory alloys by high energy ball milling and powder metallurgy, *J. Phys. IV France* 112 (2003) 579 DOI: 10.1051/jp4:2003952.
- [20] Guerioune M., Amiour Y., Bounour W., Guellati O., Benaldjia A., Amara A., Chakri N.E., Ali-Rachedi M. și Vrel D., SHS of shape memory CuZnAl alloys, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 1061-3862 (Print)1934-788X(Online) IssueVolume 17, Number 1 / March, 2008 DOI10.3103/S1061386208010044, Pages 41-48.
- [21] K. F. Hane and T. W. Shield. Microstructure in a cubic to orthorhombic transition. *Journal of Elasticity*, vol 59: 267-318, 2000.
- [22] K. F. Hane and T. W. Shield. Microstructure in the cubic to trigonal transition. *Mat. Sci. Eng. A*, vol 291: 147-159, 2000.
- [23] Guenin, G.; Memoire de forme et alliages cuivreux, *Traitement thermique*, 234, 1990, pag. 21-26.
- [24] Patoor, E.; Berveiller, M.; Technologie des alliages à memoire de forme, *Comportament mecanique et mise en oeuvre*, Hermes, Paris, 1994
- [25] Șontea, S.; Vlădoi, M.; Zaharia, N.; Metale și aliaje neferoase de turnătorie, *Scrisul românesc*, Craiova, 1981.
- [26] Patoor, E.; Eberhardt, A.; Berveiller, M. - Potentiel pseudoelastique et plasticite de transformation martensique dans ies mono - et polycristaux metaliques. *Acta metall.* 35, 1987, pag. 2779-2789.
- [27] Adachi, K.; Perkins, I.; Wayman, C. M. - Type II Twins in Self-Acomodating Martensite Plate Variants in a Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy. *Acta metall.* 24, 1986, pag. 2471-2485.
- [28] Pyoung-Kil Yoo, Gwang-Soo and Hyo-Youl Park, Some Quaternary Cu-Zn-Al-Ni Shape Memory Alloys for Ms Bellow Room Temperature, *Scripta metall. et mater.*, voi. 31, nr. 12, 1994, pag. 1635-1637.
- [29] Wu, M. H. – Cu-based shape memory alloys, *Eng. Asp. Shape Mem. All.* (Duerig, T. W. et al. eds.) Butterworth-Heinemann, 1990, 69-88
- [30] Eucken, S. and Hornbogen, E. –Titanium additions in  $\beta$ -CuZn shape memory alloys, *Progr. Shape Mem. All.*, (Eucken, S. ed.), DGMInformationsgesellschafterlag, Bochum, 1992, 213-224
- [31] De Jonghe, W.; De Baptist, R.; Delaey, L. and De Bonte, M. – Internal friction measurements on copper-zinc based martensite, *Shape Mem. Eff. All.*, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 451-466
- [32] Adachi, K.; Perkins, J. and Wayman, C. M. – Type II twins in selfaccommodating martensite plate variants in a Cu-Zn-Al shape memory alloy, *Acta metall.*, 34, 1986, 2471-2485

- [33] Rios-Jara, D. and Guenin, G. – On the characterization and origin of the dislocations associated with the two way memory effect in Cu-Zn-Al thermoelastic alloys – I. Quantitative analysis of the dislocations, *Acta metall.*, 35, 1987, 109-119
- [34] Rapaciolli, R. and Ahlers, M. – The influence of short-range disorder on the martensitic transformation in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys, *Acta metall.*, 27, 1979, 777-784
- [35] Wayman C. M., Duering T. W., *An introduction to martensite and Shape Memory in Engineering aspects of Shape Memory Alloys* Butterworth Heineman 1990, pg. 3-20
- [36] Duering T. W., Zadno R., *An Engineering's perspective of Pseudoelasticity in Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, 1990, pg. 369-393
- [37] Bujoreanu L. G., Stanciu S., Dia V., Efectul vitezei de deformare asupra pseudoelasticității de transformare la aliajele cu memoria formei, *Metalurgia* 46, 1994, nr. 10, pg. 38-46.
- [38] Bujoreanu L.G., Stanciu S. și Stoica M. – Analysis of the shape memory behaviour for a Cu-Zn-Al experimental alloy, *Bull. Inst. Polit Iași, XL (XLIV), fasc. 1-2, sect. IX*, 1994, 74-82.
- [39] Bujoreanu L.G., Stanciu S., Hopulele I. și Dia V. – The balance between thermal expansion and shape memory effect in tensioned Cu-Al-Ni – type alloy subjected to constrained recovery, *Metal '96, The 5th International Metallurgical Symposium, 14-16 May, 1996, Ostrava, Czech Republic*, 152-158.
- [40] Thrasher M. A., Shahin A. R., Meckl P. H. și Jones J.D., Efficiency analysis of shape memory alloy actuators, *Smart Mater. Struct.* 3 226-234, doi: [10.1088/0964-1726/3/2/019](https://doi.org/10.1088/0964-1726/3/2/019).
- [41] Lieberman D. S., Schmerling M. A., Karz R. W., *Feroelastic Memory and Mechanical Properties in Gold-Cadmium*, 1975, pg.203-241.
- [42] Achiței D.C., Gălușcă D.G., Cimpoeșu N., Crețu S., Aspecte privind oboseala termomecanică a aliajelor cu memoria formei, baza cupru *Simpozionul național al tinerilor cercetători în domeniul ingineriei materialelor Romat Junior*, 2008, București, pg. 5-10 ISBN 978-606-521-018-9.
- [43] Rodriguez C. and Brown L.C., *The mechanical properties of SME alloys*, *Shape Mem. Eff. All.*, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 29-58.
- [44] De Jonghe W., De Baptist R., Delaey L. și De Bonte M., Internal friction measurements on copper-zinc based martensite, *Shape Mem. Eff. All.*, (Perkins, J., ed.), Plenum Press, 1975, 451-466.
- [45] Patoor E. și Berveiller M. (coordonateurs), *Technologie des alliages à mémoire de forme. Comportement mécanique et mise en oeuvre*, Hermès, Paris, 1994, ISBN 2-86601-426-X, 228.
- [46] Gandhi F. și Wolons D., Characterization of the pseudoelastic damping behavior of shape memory alloy wires using complex modulus, *Smart Mater. Struct.*, 8, 1999, 49-56.
- [47] Bujoreanu L.G., *Materiale Inteligente*, ed. Junimea, Iași, România, 2002, 340 pg.
- [48] Duering T.W., Zadno R., *An Engineering's perspective of Pseudoelasticity in Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, 1990, pg. 369-393
- [49] S.H. Chang. Influence of chemical composition on the damping characteristics of Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Material Chemistry and Physics*, 125(3):358–363, 2011.
- [50] Z. Zhang, R.D. James, and S. Mueller. Energy barriers and hysteresis in martensitic phase transformations. *Acta Materialia*, 57(15):4332–4352, 2009

- [51] Cimpoescu N., Achiței D.C., Hopulele I., Manole V., Cimpoescu Hanu R., Damping capacity of metallic materials by Buletinul Institutului Politehnic Iași Tomul LIV (LVIII) Fasc. 3.4 - 2008, Secția Știința și Ingineria Materialelor pg. 27-32 ISSN 1453-1690.
- [52] A. Chrysochoos – „Dissipation et blocage d'énergie lors d'un écrouissage en traction simple” PhD thesis, Université de Montpellier II, 1987.
- [53] A. Chrysochoos - La thermographie infrarouge, un outil en puissance pour étudier le comportement des matériaux. Mécanique & industries, 3 :3\_14, 2002.
- [54] X. Balandraud, A. Chrysochoos, S. Leclercq, and R. Peyroux- Effet du couplage thermomécanique sur la propagation d'un front de changement de phase. C. R. Acad. Sci. Paris, t.329, série II: 621\_626, 2001.
- [55] A. Chrysochoos, C. Licht, and R. Peyroux - Une modélisation thermomécanique unidimensionnelle de la propagation d'un front de changement de phase dans un monocristal d'amf. C. R. Mécanique, vol. 331 :25\_32, 2003.
- [56] A. Chrysochoos and H. Louche - Analyse thermographique des mécanismes de localisation dans les aciers doux. C. R. Acad. Sci. Paris, t. 326 :345\_352, 1998.
- [57] A. Chrysochoos and H. Louche. An infrared image processing to analyse the caloric effects accompanying strain localisation. International Journal of Engineering Science, 38:1759\_1788, 2000.
- [58] A. Chrysochoos and R. Peyroux. Analyse expérimentale et modélisation numérique des couplages thermomecanique.
- [59] A. Chrysochoos, H. Pham, and O. Maisonneuve. Energy balance of thermoelastic martensite transformation under stress. Nuclear Engineering and Design, 162 :1\_12, 1996.
- [60] P. Stanley. Strain, vol .44:285\_297, 2008.
- [61] Ll. Manosa, J. Zarestky, M. Bullock, and C. Stassis. Phys. Rev., B 59 :9239\_9242, 1999.
- [62] R. Bouc and B. Nayroles - Méthodes et résultats en thermographie infrarouge des solides. J. de Méca. Théor. Appl., vol 4, pag. 27-58, 1985.
- [63] H. Louche- Analyse par thermographie infrarouge des effets dissipatifs de la localisation dans les aciers. PhD thesis, Université de Montpellier II, 1999.
- [64] R. Abeyaratne and J.K. Knowles- Dynamics of propagating phase boundaries: adiabatic theory for thermoelastic solids. Physica D, vol 79 :269 - 288, 1994.
- [65] J.A. Shaw and S. Kyriakides. Thermomechanical aspect of NiTi. J. Mech. Phys. Solids, vol 43 :1243-1281, 1995.
- [66] J.A. Shaw and S. Kyriakides- On the nucleation and propagation of phase transformation front in a NiTi alloy. Acta mater., vol 45 :683-700, 1996.
- [67] P. Schlosser, H. Louche, D. Favier, and L. Orgéas. Image processing to estimate the heat sources related to phase transformations during tensile test of NiTi tubes. Strain, vol 43 :260\_271, 2007
- [68] R. Peyroux, A. Chrysochoos, C. Litch, and M. Löbel. Thermomechanical coupling and pseudoelasticity of shape memory alloys. Int. J. Eng. Sci., vol 36 :489\_509, 1998.

- [69] C. Le Nilliot and P. Gallet. Infrared thermography applied to the resolution of inverse heat conduction problems: recovery of heat line sources and boundary conditions. *Rev. Gén. Therm.*, vol 37 :629\_643, 1998.
- [70] D. Favier, H. Louche, P. Schlosser, L. Orgéas, P. Vacher, and L. Debove. Homogeneous and heterogeneous deformation mechanisms in an austenitic polycrystalline Ti-50,8 at.%Ni thin tube under tension. Investigation via temperature and strain fields measurements. *Acta Materialia*, vol 55 :5310\_5322, 2007.
- [71] R. Peyroux, A. Chrysochoos, C. Litch, and M. Löbel. Thermomechanical coupling and pseudoelasticity of shape memory alloys. *Int. J. Eng. Sci.*, vol 36 :489\_509, 1998.
- [72] M. L. Pastor - „Contribution à l'étude en fatigue de structures en aluminium renforcées par patches composites” PhD thesis, Université BLAISE PASCAL - CLERMONT II, 2007.
- [73] J.-B. Le Cam, *Strain*. 48 (2012) 174-188
- [74] B. Berthel, A. Chrysochoos, B. Wattrisse, A. Galtier, *Exp. Mech.* 48 (2008) 79-90
- [75] A. Chrysochoos, H. Pham, O. Maisonneuve, *Nucl. Eng. Des.* 162 (1996) 1-12
- [76] X. Balandraud, E. Ernst, E. Soos, *C. R. Acad. Sci., Ser. IIB Mec.* 327 (1999) 33-39
- [77] T. Boulanger, A. Chrysochoos, C. Mabru, A. Galtier, *Int. J. Fatigue.* 26 (2004) 221-229
- [78] A. Chrysochoos, H. Louche, *Int. J. Eng. Sci.* 38 (2000) 1759-1788
- [79] A. Chrysochoos, H. Louche, *Mat. Sci. Eng. A-struct.* 307 (2001) 15-22
- [80] X. Balandraud, A. Chrysochoos, S. Leclercq, R. Peyroux, *C R Acad Sci – Series IIB – Mechanics* 329 (2001) 621-626
- [81] A. Chrysochoos, B. Wattrisse, J.-M. Muracciole, Y. El Kaim, *J. Mech. Mater. Struct.* 4 (2009) 245-262
- [82] F. Maquin, F. Pierron, *Mech. Mat.* 41 (2009) 928-942
- [83] S. Dumoulin, H. Louche, O. S. Hopperstad, T. Borvik, *Eur. J. Mech. A-Solid.* 29 (2010) 461-474
- [84] Cimpoesu N., Cercetari asupra proprietatilor de frecare interna a unor aliaje metalice cu memoria formei, 2010, Universitatea tehnica „Gh. Asachi” Iasi, Facultatea de stiinta si ingineria materialelor
- [85] S. Daly, G. Ravichandran, and K. Bhattacharya. Stress-induced martensitic phase transformation in thin sheets of nitinol. *Acta Mater.*, vol 55 :3593\_3600, 2007.
- [86] S. Daly, D. Rittel, K. Bhattacharya, and G. Ravichandran. Large deformation of nitinol under shear dominant loading. *Experimental Mechanics*, vol 49 :225\_233, 2009.
- [87] C. Efstathiou and H. Sehitoglu. Local transformation strain measurement in precipitated NiTi single cristal. *Scripta Materialia*, 59 :1263\_1266, 2008.
- [88] C. Efstathiou, H. Sehitoglu, J. Carroll, J. Lambros, and H. J. Maier. Full-eld strain evolution during intermartensitic transformations in single-cristal NiFeGa. *Acta Materialia*, 56 :3791\_3799, 2008.
- [89] Delpueyo D., Etude théorique et expérimentale des microstructures martensitiques dans les alliages à mémoire de forme, 2011, Université Blaise Pascal et Institut Francais de Mécanique Avancée, Laboratoire de Mécanique et Ingénieries

- [90] T. Fukuda, T. Saburi, K. Doi and S. Nenno, Nucleation and self-accommodation of the R-phase in Ti-Ni alloys, *Materials Transactions. JIM*, 33(3):271–277, 1992.
- [91] J. Van Humbeeck. Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 355(1-2):58{64, 2003.
- [92] E. Hornbogen. Thermo-mechanical fatigue of shape memory alloys. *Journal of Materials Science*, 39(2):385{399, 2004.
- [93] J. Cui, Y.S. Chu, O.O. Famodu, Y. Furuya, J. Hattrick-Simpers, R.D. James, A. Ludwig, S. Thienhaus, M. Wuttig, Z.Y. Zhang, and I. Takeuch. Combinatorial search of thermoelastic shape-memory alloys with extremely small hysteresis width. *Nature Materials*, 5(4):286{290, 2006.
- [94] Bojin, D. și Vasiliu, F., (1986) *Microscopia electronică*, Ed. Științifică și Enciclopedică București, 1986.
- [95] Buyanova N.E., Karnauhov A.P., Alabujev YU.A.(1978), "Opredelenie udelinoi poverhnosti dispersniĥ i poristiĥ materialov", Novosibirsk: In-t kataliza AN SSSR, 74 s.
- [96] Colan H., Bicsak E., Firănescu M., Chioreanu D., Dobrea T., Căndea V., (1988) *Studiul metalelor. Lucrări de laborator*, Lito. IPCN, Cluj-Napoca 1988
- [97] Cullity B, (1978) *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1978.
- [98] Flewitt P.E.J., Wild R.K., (1994) *Physical Methods for Materials Characterisation*, Institute of Physics Publishing Ltd., London, 1994.
- [99] Gabriel B. L., (1992) *SEM: A User's Manual for Materials Science*, American Society for Metals, Ohio, (Third Printing) 1992.
- [100] Goldstein J. L, Yakowitz H., (1975) *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum Press, New-York, 1975.
- [101] Geru N., Bane M., Gurgu C, (1991) *Analiza structurii materialelor metalice*, Ed. Tehnică, București, 1991.
- [102] Tobushi H., Iwanaga H., Ohasi Y., Inaba A., Kawaguschi M. și Saida H., (1990) Cyclic Characteristics of the Shape Memory Effect in Ti-Ni Alloy Wires and Helical Springs, *JSME International Journal*, 33, 1990, pag. 256.
- [103] Liu N., HUANG W. M., (2006) DSC study on temperature memory effect of NiTi shape memory alloy *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 16, Supplement 1, June 2006, Pages s37-s41.
- [104] Constantin BUBULINCA, Sergiu STANCIU, Michel GREDIAC, Gabriela PLAIASU, Marioara ABRUDEANU-” Capacity of shape memory recovery and mechanical behavior of Cu-22,63Zn-6,44Al alloy,, *METALURGIA INTERNATIONAL Special Issue* vol. XIX no. 2 ISSN 1582 – 2214, p. 5-8, (2013).
- [105] A. Chrysochoos. Infrared thermography applied to the analysis of material behavior: a brief overview. *QIRT Journal*, 9(2):193{208, 2012. DOI: 10.1080/17686733.2012.746069.

- [106] O. Oussouaddi, L. Daridon, S. Ahzi, and A. Chrysochoos. Influence of dissipated energy on shear band spacing in HY-100 steel. *Journal of Engineering Materials and Technology - Transaction of the ASME*, 133(2), 2011. Article number: 021002, DOI: 10.1115/1.4001592.
- [107] S. Giancane, A. Chrysochoos, V. Dattoma, and B. Wattrisse. Deformation and dissipated energies for high cycle fatigue of 2024-T3 aluminium alloy. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 52(2):117{121, 2009.
- [108] X. Balandraud, G. Zhou, M. Gr\_ediac, and N. Tessier-Doyen. Applying infrared thermography to characterize ceramic materials subjected to cyclic loading. *Experimental Mechanics*, 50(7):979{992, 2010.
- [109] J.M. Muracciole, B. Wattrisse, and A. Chrysochoos. Energy balance of a semicrystalline polymer during local plastic deformation. *Strain*, 44(6):468{474, 2009.
- [110] J.R. Samaca Martinez, J.B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint, and J. Caillard. Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 2: quantitative calorimetric analysis. *Polymer*, 54(11):2727{2736, 2013.
- [111] P. Schlosser, H. Louche, D. Favier, and L. Org\_eas. Image processing to estimate the heat sources related to phase transformations during tensile tests of NiTi tubes. *Strain*, 43(3):260{271, 2007.
- [112] D. Delpueyo, X. Balandraud, and M. Gr\_ediac. Applying infrared thermography to experimentally evidence martensitic microstructures in a Cu-Al-Be shape-memory-alloy single crystal. *Materials Science and Engineering: A*, 528(28):8249{8258, 2012.
- [113] H. Yin and Q. Sun. Temperature variation in NiTi shape memory alloy during cyclic phase transition. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21(12):2505{2508, 2012.
- [114] D. Delpueyo, M. Grediac, X. Balandraud, and C. Badulescu. Investigation of martensitic microstructures in a monocrystalline Cu-Al-Be shape memory alloy with the grid method and infrared thermography. *Mechanics of Materials*, 45:34{51, 2012.
- [115] Soligo, D; Zanzotto, G; Pitteri, M.- Non-generic concentrations for shape-memory alloys; The case of CuZnAl, *ACTA MATERIALIA* Volume: 47 Issue: 9 Pages: 2741-2750, Published: JUL 9 1999
- [116] M.P. Luong. Infrared thermographic scanning of fatigue in metals. *Nuclear Engineering and Design*, 158(2-3):363{376, 1995.
- [117] M.P. Luong. Fatigue limit evaluation of metals using an infrared thermographic technique. *Mechanics of Materials*, 28(1-4):155{163, 1998.
- [118] G. La Rosa and A. Risitano. Thermographic methodology for rapid determination of the fatigue limit of materials and mechanical components. *International Journal of Fatigue*, 22(1):65{73, 2000.
- [119] C. Dunand-Chatellet and Z. Moumni. Experimental analysis of the fatigue of shape memory alloys through power-law statistics. *International Journal of Fatigue*, 36(1):163{170, 2012.
- [120] T. Fukuda, T. Saburi, K. Doi, and S. Nenno. Nucleation and self-accomodation of the R-phase in TiNi alloys. *Materials Transactions. JIM*, 33(3):271{277, 1992.

- [121] D.E. Hodgson. Shape memory alloys, in shape memory applications. In ASM Handbook Committee, editor, ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, pages 897{902. ASM Handbook Committee, 1990.
- [122] C. BUBULINCA, X. BALANDRAUD, M. GREDIAC, S. STANCIU, G.A.PLAIASU , M. ABRUDEANU- "A new method to determinate phase transformation in shape memory alloys: infrared thermography,, Nuclear 2013, The 6th Annual International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, May 22-24, 2013, Pitești, România
- [123] T. Tadaki. Shape memory materials. Cu-based shape memory alloys, chapter 4, pages 97{116. Cambridge University Press, 1998.
- [124] X. Balandraud, E. Ernst, and E. Soos. Relaxation and creep phenomena in shape memory alloys. part II: stress relaxation and strain creep during phase transformation. Zeitschrift fur Angewandte Mathematik und Physik, 51(3):419{448, 2010.
- [126] F. Maquin and F. Pierron. Heat dissipation measurements in low stress cyclic loading of metallic materials: from internal friction to microplasticity. Mechanics of Materials, 41(8):928{942, 2009.
- [127] A. Chrysochoos. Analyse du comportement des materiaux par thermographie infrarouge. In Y. Berthaud, editor, Photom\_ecanique 95, pages 203{211. Eyrolles, 1995. Cachan, France, 14-16 March.
- [128] X. Balandraud, E. Ernst, and E. Soos. Rheological phenomena in shape memory alloys. Comptes Rendus de l'Acad\_emie des Sciences – Series IIB - Mechanics-Physics-Astronomy, 327(1):33{39, 1999.
- [129] T. Boulanger, A. Chrysochoos, C. Mabru, and A. Galtier. Calorimetric analysis of dissipative and thermoelastic e\_ects associated with the fatigue behavior of steels. International Journal of Fatigue, 26(3):221{229, 2004.
- [130] B. Berthel, A. Chrysochoos, B. Wattrisse, and A. Galtier. Infrared image processing for the calorimetric analysis of fatigue phenomena. Experimental Mechanics, 48(1):79{90, 2008.
- [131] J.R. Samaca Martinez, J.B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint, and J. Caillard. Filler effects on the thermomechanical response of stretched rubbers. Polymer Testing, 32(5):835{841, 2013.
- [132] C. Bubulinca, X. Balandraud, M. Grediac, S. Stanciu, M. Abrudeanu Characterizing the mechanical dissipation in shape memory alloys during stress-induced phase Transformation, Springer , Journal of Materials Science, acceptbe for publishing, September 2013.
- [133] X. Balandraud, D. Delpueyo, M. Grediac, and G. Zanzotto. Almost compatible microstructures in shape memory alloys. Acta Materialia, 58(14):4559-4577, 2010.
- [134] C. H. Gonzales: Study of electro-thermomechanical behavior and stabilization of martensitic alloy single crystal shape memory copper base (Etude des comportements electro-thermomechaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins a memoire de forme base cuivre), Doctorate thesis, Lyon, 2002, p.11-17
- [135] V. Asanovic and K. Delijic: The mechanical behavior and shape memory recovery of Cu-Zn-Al Alloys, MJoM Metalurjia-Journal of Metallurgy, 2002, p.60-65
- [136] S. Zeghdane, K. Necib, A. Britah: Structural Characterization of Cu- 13.58%Al- 3.94%Ni (wt. %) shape memory alloy elaborated by fusion, EPJ Web of Conferences 6,29001(2010)

- [137] M. Bouabdallah, G. Cizeron: Thermoelastic behavior of transformations to cycling dilatometry (Comportement des transformations thermoélastiques au cyclage en dilatométrie), 1er Congrès Interdisciplinaire sur les Matériaux, Tours, France, (2002).
- [138] M. Bouabdallah : Elaboration and characterization of AMFs based on copper Cu-Ni-Al eutectoid( Elaboration et caractérisation des AMFs à base de cuivre de Cu-Al-Ni eutectoïdes), Doctorate thesis, ENP, Alger, (1999)
- [139] <http://www.oxford-instruments.com>
- [140] <http://www.siliconfareast.com/edxwdx.htm>
- [141] <http://www.instron.us>
- [142] [www.tainstruments.com](http://www.tainstruments.com)
- [143] <http://pslc.ws/macrog//dsc.htm>



## Listă de figuri

Figura 1.1 Relația indirectă dintre compoziția chimică și proprietățile mecanice într-un AMF.....	9
Figura 1.2 Relațiile stabilite între compoziția chimică, parametrii rețelei, histerezisul de transformare și oboseala proprietății de memoria formeii.....	9
Figura 1.3 Diagrama tensiune-deformație.....	10
Figura 5.4 Reprezentarea schematică a efectului simplu de memoria formeii(l-alungirea, T-temperatura, F-forța).....	12
Figura 6.5 Reprezentarea schematică a efectului superelastice(l-alungirea, T-temperatura, F-forța).....	12
Figura 1.6 Ilustrarea efectului dublu de memoria formeii.....	13
Figura 1.7. Schema de variație a frecării interne cu temperatura la AMF [44].....	14
Figura 1.8 Diagrama binară Cu-Zn.....	18
Figura 1.9 Secțiuni în diagrama Cu-Zn-Al, pentru trei concentrații de Al asociate cu variația punctului critic $M_S$ : a - pentru 2% Al; b - pentru 4% Al; c - pentru 6% Al [25].....	19
Figura 1.10 Temperatura $M_s$ în funcție de compoziția aliajelor cu memorie Cu-Zn-Al [23].....	20
Figura 1.11 Elaborarea aliajului cu memoria formeii pe bază de cupru-zinc-aluminiu a) cuptor în starea inițială a topirii și b) arderea cu flacără a zincului[51.....	21
Figura 1.12 Tratamentul termic de betatizare.....	22
Figura 1.73 Ilustrarea variației temperaturilor și surselor de căldura asupra unui AMF pe baza de cupru și nichel: (a) Evoluția temperaturilor (imaginea din stânga) măsurate în timpul unui test de tracțiune uniaxială asupra unui AMF pe bază de cupru (CuZnAl) și a surselor de căldură asociate (imaginea de mai jos) [54]. (b) Evoluția temperaturilor (imaginea superioară) măsurate în timpul unui test de tracțiune uniaxială asupra unui tub din AMF pe baza de nichel (NiTi). Sursele de căldură asociate se regăsesc în imaginea de mai jos [67].....	24
Figura 1.14 Reprezentarea schematică a reflexiei (Re), a absorbțiilor (Ab), (Abat) și a emisiilor datorate radiației (Ra) a unui corp la o temperatură $T_0$ [89].....	29
Figura 2.1 Zona aleasă teoretic pentru analiza disipării energiei mecanice în a) și zoom cu pozițiile alese pentru probele de AMF Cu-Zn-Al pentru a fi fabricate în b).....	33
Figura 3.1. Spectrofotometrul Foundry Master utilizat pentru determinarea compoziției chimice a AMF studiate.....	38
Figura 3.2 Detector EDX Bruker pentru microanaliză.....	38
Figura 3.3 Microscop cu scanare cu electroni – a)principiul de funcționare, b) microscopul folosit pentru analiza microstructurală.....	41
Figura 3.4 Mașină de încercări mecanice Instron 3382.....	42
Figura 3.5 Mașina de tracțiune MTS $\pm 15$ kN utilizată pentru testele mecanice din teză.....	43

Figura 3.6 Tipuri de dilatometre utilizate în analiza proprietăților termice ale materialelor metalice: a) dilatometru cu scală, b) dilatometru electric, c) dilatometru clasic.....	44
Figura 3.7. Dilatometru orizontal Linseis L75HS.....	45
Figura 3.9 Descrierea principiului schimbului de căldură al unui calorimetru.....	46
Figura 3.10. Fotografii ilustrând două modele de calorimetre cu scanare diferențială.....	47
Figura 3.12. Imaginea ce prezintă camera cu infraroșu Cedip Jade MWIR.....	48
Figura 3.13 Schema determinării câmpurilor de temperatură .....	49
Figura 4.1 Analiza microscopică a aliajului Cu-19.96Zn-7.28Al în stare turnată și tratat termic (a) și (b).....	52
Figura 4.2 Dilatograma aliajului Cu-19.96Zn-7.28Al turnat, tratat termic și supus la tracțiune cu o amplitudine a deformație de $\varepsilon_r = 2\%$ .....	53
Figura 4.3 Termograma caracteristică unui aliaj Cu-19.96Zn-7.28Al ce prezintă comportamentul la ciclaj termic (3 cicluri).....	54
Figura 4.4 Etapele parcurse de un AMF de la elaborare până la analiza finală.....	57
Figura 4.5 Baia metalică a unui aliaj cu memoria formei Cu-Zn-Al.....	58
Figura 4.6 Prezentarea parcursului materialului până la forma paralelipipedică și analiza finală a AMF.....	59
Figura 4.7 Probe turnate în forma paralelipipedică și cilindrică, în stare brută.....	61
Figura 4.8 Imagini din timpul fabricării și prelucrării termomecanice a unui eșantion de AMF studiat.....	61
Figura 8.9 Dimensiunile și forma probei din aliaj Cu-22,63Zn-6,44Al după prelucrare mecanică în mm.....	63
Figura 4.10 Microscopie electronică cu scanare (SEM) a aliajului cu memoria formei Cu-22,63Zn-6,44Al în stare turnată(c) și călită (a,b) .....	64
Figura 4.11 Dilatograma caracteristică aliajului cu memoria formei Cu-22,63Zn-6,44Al în stare turnată și tratat termic pe un interval de temperaturi cuprins între 25-400°C[104].....	65
Figura 4.12 Termograma DSC înregistrată pe încălzire într-un interval de temperaturi 25-500 °C[104].....	66
Figura 4.13 Curba tensiune-deformație a aliajului policristalin cu memoria formei Cu-22,63Zn-6,44Al[104].....	67
Figura 5.1. Schema de principiu a traseului parcurs de o probă pentru a fi deformată plastic prin laminare până la grosimea dorită.....	71
Figura 5.2. Probă turnată din AMF Cu-Zn-Al ce urmează a fi suspusă laminării.....	71
Figura 5.3 Cuptorul electric cu rezistență Vulcan A 130 folosit pentru încălzirea probelor laminate...	72
Figura 5.4. Eșantionul de AMF în timpul procesului de încălzire premergător laminării.....	72
Figura 5.5. Laminorul folosit pentru deformarea plastică a AMF utilizate în această teză.....	73
Figura 5.6. Microstructura aliajelor Cu-20.71Zn-6.02Al și Cu-15.21Zn-6.13Al în stare laminată și călite cu răcire în aer pentru a), b) c) și d), la diferite mărituri: 500X a),c) și 5000X în b) și d).....	74

Figura 5.7. Analiza prin microscopie cu baleiaj a probelor din aliajele Cu-23.06Zn-6.21Al și Cu-20.71Zn-6.02Al în stare laminată și după tratamentul termic de călire de punere în soluție cu răcire în aer pentru a), b), respectiv c), d), la diferite mărimi: 500X a),c) și 5000X în b) și d).....	75
Figura 5.8 Microstructura aliajelor Cu-20.5Zn-5.60Al și Cu-20.17Zn-5.06Al în stare laminată și în urma tratamentul termic de călire de punere în soluție cu răcire în aer pentru a), b) și e) și în apă, pentru c) și d), la diferite mărimi: 500X a),c) și e) și 5000X în b) și d).....	76
Figura 6.1. Descrierea schematică a procedurii experimentale de încărcare.....	81
Figura 6.2. Variația amplitudinii deformației elastice pentru trei valori diferite: 0,010; 0,050 și 0,150 mm.....	83
Figura 6.3. Poziția ferestrei ce reprezintă zona utilă de pe suprafața probei analizate.....	84
Figura 6.4 - Proba înainte și după aplicarea vopselei.....	84
Figura 6.5. Reprezentarea schematică a primei serii de experimente (deformație în funcție de timp pentru prima probă).....	85
Figura 6.6. Reprezentarea schematică a primei serii de încercări mecanice (deformație în funcție de timp pentru a doua probă testată).....	86
Figura 6.7. Reprezentarea schematică a primei serii de încercări mecanice (deformație în funcție de timp pentru a treia probă).....	87
Figura 6.8. Descrierea procedurii de măsură a căldurii disipate în timpul testelor de încercări mecanice.....	88
Figura 6.9. Răspunsul termic în timpul ciclajului al unei probe austenitice în timpul transformării de fază.....	90
Figura 6.10. Evoluția temperaturii în cazul unei probe martensitice la temperatură ambiantă.....	90
Figura 6.11. Variația amplitudinii temperaturii și a sursei de căldură pentru o probă din Cu-Zn-Al în stare austenitică supusă la ciclaj.....	91
Figura 6.12. Descrierea variației amplitudinii temperaturii și a sursei de căldură pentru o probă din Cu-Zn-Al în stare martensitică supusă la ciclaj.....	92
Figura 6.13 – Etapele de testare.....	93
Figura 6.14. Curba tensiune-deformație pentru un eșantion martensitic.....	94
Figura 6.15 Răspunsul termic oferit de eșantion în timpul încărcării monotone(stadiul 1).....	97
Figura 6.16. Micrografii electronice ale celor două eșantioane călite și atacate la diferite puteri de mărire (200X, 500X): a) eșantion martensitic și b) eșantion austenitic.....	98
Figura 6.17 Date termice prelucrate pentru $\varepsilon=1\%$ , cu 150 de imagini/secundă(pentru primele 15 secunde ale ciclajului mecanic).....	100
Figura 6.18 Prelucrarea datelor termice pentru eșantionul în stare martensitică pentru $\varepsilon=2\%$ , cu 3 imagini pe secunda (fiecare imagine reprezintă media a 50 imagini la 147 Hz), a) Evoluția temperaturii în timpul testului de ciclaj mecanic, b) Variația disipării mecanice.....	101

Figura 6.19 Prelucrarea datelor termice pentru eșantionul în stare austenitică pentru $\epsilon=2\%$ , cu 3 imagini pe secunda (fiecare imagine reprezintă media a 50 imagini la 147 Hz), a) Evoluția temperaturii în timpul testului de ciclaaj mecanic, b) Variația disipării mecanice.....	103
Figura 7.1 Zona utilizata pentru studiul disipării mecanice.....	107
Figura 7.2 Diagrama mărita ce prezintă zona cu aliajele obținute.....	108
Figura 7.3 Localizarea eșantioanelor studiate pentru analiza influenței concentrației de aluminiu asupra disipării mecanice.....	111
Figura 7.4 Influența concentrației aluminiului pentru cele trei teste.....	111
Figura 7.5 Localizarea eșantioanelor studiate și analiza influenței zincului asupra disipării mecanice..	112
Figura 7.6 Influența concentrației de zinc asupra disipării mecanice pentru cele trei teste.....	112
Figura 7.7 Reprezentare tridimensională a evoluției disipării mecanice in funcție de conținutul de zinc și aluminiu.....	113
Figura 7.8 Microstructura caracteristică a două probe: a) în stare martensitică (Cu-20.04Zn-10.9Al) la temperatură ambiantă și b) în stare austenitică la temperatură ambiantă (Cu-18.44Zn-11.25Al).....	114

**Résumé :**

Ce travail de thèse est consacré à l'étude de la dissipation mécanique produite par des alliages à mémoire de forme Cu-Zn-Al lors d'un chargement mécanique cyclique, ainsi qu'à l'influence de la composition chimique sur cette grandeur. Divers alliages ont été élaborés dans ce but, chacun présentant une faible variation de composition par rapport à l'autre. Une procédure expérimentale originale a été mise au point pour mesurer cette dissipation mécanique car elle se traduit par une source de chaleur très inférieure à celles dues à d'autres phénomènes comme la chaleur latente de changement de phase ou le couplage thermoélastique. Les éprouvettes ont ainsi été soumises à divers essais cycliques à température ambiante constante alors qu'une caméra infrarouge filmait les champs thermiques sur leur surface. Ces films thermiques ont ensuite été traités pour en extraire cette dissipation mécanique. Divers niveaux de dissipation correspondant à divers niveaux d'irréversibilité mécanique ont ainsi été mis en évidence.

**Abstract :**

The study deals with the mechanical dissipation in Cu-Zn-Al shape memory alloys subjected to cyclic mechanical loading, as well as with the influence of the chemical composition on this dissipation. Various alloys were prepared for this purpose, each of them featuring a slight change with respect to the others. An original procedure has been proposed to measure mechanical dissipation because it is very low compared to other heat sources such as latent heat or thermoelastic coupling. The specimens have been subjected to cyclic tests at constant ambient temperature while an infrared camera grabbed the thermal images. These thermal maps have been then processed to extract mechanical dissipation. Various levels have been found, corresponding to various levels of mechanical irreversibilities.

**Mots-clés :**

alliages à mémoire de forme – dissipation mécanique – essai mécanique – thermographie infrarouge

**Keywords:**

shape memory alloys – mechanical dissipation – mechanical test – infrared thermography