Universitatea Tehnica "Gh.Asachi" din Iasi CCTT Polytech

NOI ALIAJE CU MEMORIA FORMEI, TIP BETA, CU NANOSTRUCTURA MODIFICATA PRIN ALIERE COMPLEXA SI EDUCARE TERMOMECANICA, UTILIZATE PENTRU APLICATII ROBOTICE

Faza unica pe anul 2008 Stabilirea efectelor tratamentului termic primar, ale deformarii plastice si ale ciclarii termomecanice

Sinteza proiectului

NR CONTRACT: 83/ 01.10.2007 Grant PCE-IDEI COD CNCSIS: 616 VALOARE TOTALA GRANT 900.000 RON FAZA unica VALOARE FAZA 300.000 RON

1. STUDIUL EFECTELOR MACRO SI MICROSCOPICE ALE COMPOZITIE CHIMICE SI ALE PARAMETRILOR DE OMOGENIZARE ASUPRA TRANSFORMARILOR INDUSE TERMIC SAU MECANIC, PANA LA NIVELUL NANOSTRUCTURII MARTENSITICE

1.1 Studiul structurii probelor turnate si omogenizate (microscopie optica si electronica si difractie de raze X)

In urma turnarii au rezultat structuri neomogene, cvasistabile care justifica necesitatea aplicarii tratamentului termic primar. Un exemplu de astfel de structura, rezultata in cazul aliajului CuAlNi3, este prezentat in Fig.1.



Fig.1 Caracterizarea structurala a aliajului CuAlNi3 in stare turnata, prin intermediul analizei edx si al microscopiei optice (detalii ale precipitatelor de faza γ si ale matricii martensitice)

Au fost aplicate tratamente termice primare, urmarind omogenizarea probelor turnate. O serie de aspecte morfologice rezultate in urma omogenizariia celuiasi aliaj sunt redate in Fig.2



Fig.2 Aspecte caracteristice ale morfologiei probelor turnate si tratate termic primar din aliaj CuAlNi3: (a) aspect general; (b) detaliu; (c) compozitie fazica; (d) distributia cuprului in aliaj; (e) distributiile Cu, Ni si Al; (f) imagine de compozitie

Pentru identificarea tipului de martensita prezent in aliajul CuAlNi3, s-a utilizat difractia de raze X, rezultatele fiind prezentate in Fig.3, impreuna cu diagrama de tratament termic.



Fig.3 Termograma simplificata a tratamentului termic aplicat aliajului CuAlNi3 si difractograme de raze X ale celor 4 stari corespunzatoare acesteia

Pentru evidentierea transformarilor induse termic, la nivelul nanostructurii martensitice, s-au efectuat o serie de observatii prin microscopie electronica prin transmisie. O micrografie TEM tipica aliajului CuZnAl1, in stare omogenizata, este prezentata in Fig.4.



Fig.4 Micrografie TEM a aliajului CuZnAl1 in stare omogenizata

1.2 Studiul transformarilor produse la incalzire-racire (analiza termica diferentiala (DTA) si analiza calorimetrica diferentiala (DSC)

In urma analizei DSC s-au inregistrat termograme specifice care permit determinarea temperaturilor critice de transformare. Exemple reprezentative pentru 3 dintre aliajele analizate sunt date in Fig.5.



Fig.5 Termograme DSC reprezentative inregistrate in timpul unui ciclu de incalzire pana la 600⁰C si racire pana la 100⁰C: (a) CuAlNi12; (b) CuAlNI3; (c) CuZnAl14.

In general, picurile endoterme aparute la incalzire corespund reversiei martensitei iar picurile exoterme de la racire corespund transformarii martensitice directe.

1.3 Incarcare-descarcare la tractiune

Prin intermediul curbelor de incarcare-descarcare la tractiune au fost evidentiate efectele omogenizarii. Un prim exemplu este prezentat in Fig.6, in cazul aliajului CuZnAl1.



Fig.6 Diagrama de incarcare-descarcare la tractiune a probelor de aliaj CuZnAl1 omogenizat

Se remarca prezenta superelasticitatii, nivele diferite de tensiune, pe lungimea probei si in bacuri, caracteristica transformarii $9R\leftrightarrow 3R$. La aliajul CuZnAl14 superelasticitatea apare doar la cresterea temperaturii de revenire aplicata dupa omogenizare, dupa cum arata Fig.7.



Fig.7 Aparitia superelasticitatii sub forma palierelor pe portiunea de descarcare, pe curbele de tractiune ale aliajului CuZnAl14 omogenizat, odata cu cresterea temperaturii de revenire

1.4 Caracterizarea comportarii la tractiune si a efectului de memorie (EMF) prin revenire libera (dilatometrie), in stare turnata si omogenizata

Pe dilotograme, reversia martensitei la incalzire este insotita de o inflexiune pe curba propriuzisa dar si de variatii puternice ale vitezei de dilatare termica si ale coeficientului de dilatare termica in functie de temperatura. Patru exemplu tipice sunt prezentate in Fig.8.



Fig. 8 Dilatograme reprezentative, prezentand variatia dilatarii termice, a vitezei de dilatare si a coeficientului de dilatare termica in functie de temperatura: (a) CuZnAl1D; (b) CuAlNi4ARC; (c) CuAlNi1D; (d) CuZnAl14 omogenizat la 800⁰C

Dilatogramele arata o transformare slaba in cazul aliajului CuZnAl1D, Fig.8(a) si una puternica la aliajul CuAlNi4ARC, Fig.8(b). La aliajele CuAlNi1D, Fig.8(c) si CuZnAl14 omogenizat la 800° C, Fig.8(d) se pot observa doua transformari succesive. Cele doua transformari se produc la o diferenta de cca. 40° C la CuAlNi1D si la aprox. 100° C la CuZnAl14 omogenizat la 800° C. Transformarile sunt evidentiate si mai clar de fluctuatiile vitezelor de variatie, astfel incat in Fig.8(a) este o singura fluctuatie iar in Fig.8(c) si (d) sunt in mod evident cate doua fluctuatii. Existenta a doua transformari indica posibilitatea obtinerii a doua forme "calde". Astfel, daca proba de aliaj cu memoria formei este racita in domeniul martensitic si deformata, ea va avea o forma "rece". In timpul incalzirii ea isi va schimba de doua ori forma, la temperaturile corespunzatoare celor doua trasformari, de pe dilatograme. Se estimeaza ca acest fenomen va avea intensitate maxima in cazul aliajului CuZnAl14 omogenizat la 800° C unde transformarile, fiind diferite, se vad mai clar.

Dupa aplicarea tratamentului termic primar s-au obtinut structuri si compozitii chimice omogene determinate, in cazul a trei aliaje reprezentative, conform Tab.1.

Tab.1 Compozitii chimice ale unor aliaje excperimentale reprezentative, dupa tratamentul termic primar

Denumirea aliajului	Cu	Zn	Pb	Sn	Р	Mn	Fe	Ni	Si	Mg	Cr	Al	S	As	Be	Ag	Co
CuZnAl14	73,8	20,1	Max 0,005	0,0089	Max 0,03	0,022	0,113	Max 0,05	0,114	Max 0,0005	Max 0,001	5,69	Max 0.002	0,0068	Max 0,005	0,0021	Max 0.015
CuAlMn1	85,1	Max 0,0075	0,0355	0,0097	Max 0,03	5,318	0,547	Max 0,05	0,124	Max 0,0005	0,0613	9,23	0,0138	0,0138	0,0074	0,0022	Max 0.015
CuAlNi3	82,7	0,0877	Max 0,05	0,0223	Max 0,003	0,527	0,188	4,23	0,0555	Max 0,0005	0,054	Max 12	0,0073	0,0195	0,005	0,0056	Max 0.015

2. OBTINEREA UNOR ELEMENTE CU MEMORIA FORMEI, CU GROSIMI SAU DETERMINAREA SI DIAMETRE SUB 1MM. **EFECTELOR** MACRO MICROSCOPICE ALE PARAMETRILOR DEFORMARII PLASTICE SI ALE FENOMENELOR DE IMBATRANIRE ASUPRA TRANSFORMARILOR INDUSE TERMIC SAU **MECANIC.** PANA LA NIVELUL NANOSTRUCTURII MARTENSITICE

2.1 Stabilirea parametrilor de deformare plastica la cald (forjare sau laminare) si la rece (trefilare libera) si aplicarea acestor operatii, cu recoaceri intermediare pentru marirea plasticitatii

Pentru stabilirea variantei optime de procedeu deformare plastica, se prezinta in Tab.2 valorile recomandate in literatura de specialitate ala parametrilor acesteia.

Tab. 2 Metode de deformare plastica si temperaturi de incalzire recomandate pentru obtinerea unor produse din aliaje cu memoria formei

Nr. crt.	Aliajul	Metoda de deformare plastica	Temperatura °C	Produs finit, dimensiuni
1	Cu Al Ni	laminare la cald [1]	900-950	Tabla 3-2 mm
	Cu-Al-III	laminare la cald cu calire instantanee in apa [2]	800	Lamela 0,5mm
2	$C_{\rm H}$ $Z_{\rm m}$ Al	laminare la cald [3]	800	Tabla 1 mm
	Cu-Zfi-Al	tragere la rece cu recoaceri intermediare [4]	-	Sarma ø 3

[1] 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

[2] 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

[3] Xu, H. and Müller, I. – Three different ways to influence the hysteresis in shape memory alloys, Adv.Mater.Proc., (Exner, H. and Schumacher, V., eds.), Informationsgesellschaft Verlag, 1990, 1363-1368

[4] Ienciu, M., Chirca D., Moldovan, P., Cristea, Lidia si Cinca, L. – Cercetari experimentale asupra aliajelor cu efect de memorie a formei, Metalurgia, 37, 1985, Nr. 10, 533-536

2.2 Studiul structurii probelor deformate (microscopie optica si electronica si difractie de raze X) si a transformarilor produse la incalzire-racire (DTA si DSC) si incarcaredescarcare la tractiune (difractie de raze X pe probe alungite permanent). Evidentierea transformarilor structurale produse de deformarea plastica. Stagiu de cercetare in Marea Britanie, 2 persoane

Structura probelor deformate plastic a fost studiata prin microscopie electronica. Un exemplu de micrografie SEM a probelor de aliaj CuAlNi3 este prezentat in Fig.9.



Fig.9 Micrografii SEM ale probelor de aliaj CuAlNi3 deformate plastic: (a) aspect general; (b) detaliu; (c) morfologie dendritica a fazei γ

Pentru evidentierea efectelor deformarii asupra starii turnate se prezinta in Fig.10 un studiu comparativ al structurii metalografice si fazice a probelor de aliaj CuAlNi3.



Fig.10 Analiza structurala comparativa, prin microscopie optica si difractie de raze, a efectelor deformarii plastice asupra starii turnate in cazul aliajului CuAlNi3: (a) starea turnata; (b) starea forjata

Se poate constata ca matricea din jurul fazei γ_2 este de natura martensitica si nu austenitica (β_1) iar martensita interdendritica prezinta o morfologie tip diamant. In plus, γ_2 este dispusa si de-a lungul limitei. Dupa identificarea fazelor, care corespund celor 11 maxime de difractie, se constata ca, in urtma forjarii s-a produs o crestere insemnata a cantitatii de martensita γ'_1 , careia il corespunde picul majoritar, 5. Asadar, principalul efect al forjarii a constat, la aliajul CuAlNi3, din cresterea cantitatii de martensita, dupa cum reiese si din micrografia inclusa in Fig.10(b).

O analiza mai aprofundata a efectelor deformarii plastice a fost efectuata in domeniul nanostructurii martensitice, cu ajutorul microscopiei electronice prin transmisie (TEM). Rezultatul, exemplificat in cazul aliajului CuZnAll forjat la cald si racit in aer, este prezentat sub forma micrografiei TEM din Fig.11.



Fig.11 Micrografie TEM, a unei probe de aliaj CuZnAl1 forjat la cald si racit in aer, evidentiind efectele deformarii plastice: cresterea cantitatii de martensita si a densitatii defectelor de impachetare

Doi dintre membrii echipei au efectuat in perioada 26.05-05.06.2008 un stagiu de cercetare la sediul firmei NETZSCH din Selb, Germania, in cursul careia au facut masuratori prin dilatometrie, DMA si DSC.

Fig.12 ilustreaza efectele deformarii asupra comportarii la incalzire-racire observata prin analiza DSC la aliajul CuAlNi12. Prin comparatie cu Fig.5(a) unde se prezinta comportamentui starii omogenizata, rezulta ca deformarea plastica accentueaza transformarile structurale.



Fig.12 Termograma DSC a unui ciclu de incalzire pana la 600⁰C si racire pana la 100⁰C a aliajului 12 deformat plastic, evidentiind accentuarea transformarilor in raport cu starea omogenizata, Fig.5(b)

2.3 Caracterizarea comportarii la tractiune si a EMF prin revenire libera (dilatometrie) sau retinuta (la tractiune). Evidentierea efectelor deformarii plastice

Prin analiza dilatometrica, au fost analizate efectele deformarii plastice, in raport cu probele omogenizate. O astfel de comparatie poate fi efectuata cu ajutorul Fig.13 care prezinta dilatogramele probelor CuZnAl1 si CuZnAl14, obtinute dupa deformarea plastica.



Fig.13 Dilatograme ale probelor deformate plastic: (a) CuZnAl1D; (b) CuZnAl14

Intrucat la inceputul incalzirii se produce o puternica contractie, la cca. 100^oC se poate estima ca aceasta se datoreaza reversiei martensitei. Pentru analizarea formei si comportamentului acesteia martensitei au fost efectuate incercari la tractiune si observatii prin microscopie electronica. Un exemplu de astfel de rezultate este prezentat in Fig.14 in cazul probelor de aliaj CuAlNi4 deformat plastic.



Fig.14 curba de incarcare-descarcare la tractiune si micrografii SEM pe suprafetele rupte ale probei, ilustrand morfologia placilor de martensita, la diverse puteri de marire

3. FORMAREA ELEMENTELOR CU MEMORIA FORMEI, CU STRUCTURA MARTENSITICA STABILIZATA, EDUCATE SI CICLATE TERMOMECANIC

3.1 Imprimarea formei calde, aplicarea tratamentului termic secundar (calire cu revenire pentru stabilizarea martensitei), educarea pentru obtinerea efectului de memoria formei in dublu sens (EMFDS) si ciclarea termomecanicã a elementelor cu memoria formei

In vederea imprimarii formei "calde", s-au aplicat tratamente termice secundare (TTS). Cateva variante de TTS sunt prezentate in Fig.15.



Dupa TTS, probele au fost supuse educarii termomecanice prin incarcare-descarcare la incovoiere sub sarcina. Educarea s-a considerat incheiataa atunci cand s-a obtinut o curba inchisa de variatie a deformarii (deplasarii) in finctie de temperatura. Un exemplu de astfel de curba este prezentat in Fig.16 in cazul probelor de aliaj CuAlNi3.



Fig.16 Curbe de variatie a deplasarii (deformarii) in functie de temperatura in timpul educarii prin incovoiere sub 3 sarcini diferite a probelor de aliaj CuAlNi3

3.2 Studiul structurii probelor tratate termic, educate si ciclate termomecanic (microscopie optica si electronica si difractie de raze X) Evidentierea transformarilor structurale produse de educare si ciclare. Publicarea unei lucrari stiintifice

S-a urmarit evolutia comportamentului probelor in timpul ciclarii termice sau mecanice evidentiindu-se transformarile produse de aceasta. In cazul aliajului CuAlNi3 s-a efectuat o comparatie intre comportarea caracteristica starilor turnata, forjata si forjata + calita, prin intermediul analizei DSC. Rezultatele sunt sintetizate in Fig.17.



Fig.17 Termograme DSC inregistrate pe probe de aliaj CuAlNi3 in timpul unui ciclu de incalzire-racireincalzire (de sus in jos) si comparatie comportamentelor din starea forjata (F), turnata(T) si forjata + calita (FC)

Se constata disparitia primelor picuri endoterme, localizate la cca. 416-491^oC, care existau la prima incalzire dau lipsesc de la cea de-a doua. Dearece aceste picuri corespund chiar reversiei martensite, se poate considera ca martensita a devenit hiperstabilizata dupa prima ciclare termica.

Efectele produse de solicitarile mecanice, din punct de vedere fazic si structural, in cazul aceluiasi aliaj CuAllNi3, se prezinta in Fig.18, prin intermediul microscopiei optice si electronice si al difractiei de raze X.



Fig.18 Evidentierea formarii ireversibile a martensitei β'₁ indusa prin tensiune cu ajutorul difractogramelor de raze X unde apar zonele hasurate caracteristice starii initiale (linie intrerupta) si cele ale starii alungite la 100 MPa (linie continua): (a) micrografie optica evidentiind aspectul fazei γ; (b) micrografie SEM cu morfologia fazei γ; (c) morfologie aciculara a martensitei induse prin tensiune, observata pe o micrografie optica inregistrata dupa descarcare

O evidentiere mai clara a evolutiei structurii fazice la o incarcare-descarcare mecanica este prezentata in Fig.19.



Fig.19 Difractograme de raze X inregistrate la diferite nivele de tensiune aplicate probelor de aliaj CuZnAl1 conform curbei de incarcare-descarcare la tractiune prezentata in Fig.6

Se observa ca, odata cu cresterea tensiunii aplicate, numarul variantelor de placi de martensita scade iar intensitatea maximului de difractie corespunzator variantei care ramane – creste. Asta inseamna ca variantele care dispar sunt "demaclate" si varianta cea mai favorabil orientata in raport cu axa tensiunii aplicate (adica la 45^{0} fata de aceasta) creste din punct de vedere cantitativ. In cazul prezentat in Fig.19 varianta cea mai favorabil orientata este (009).

3.3 Caracterizarea memoriei mecanice (incarcare-descarcare la tractiune) si termice prin EMF cu revenire libera (dilatometrie) sau retinuta (la tractiune) si prin EMFDS (DTA, DSC, dilatometrie si analiza termica rezistiva). Determinarea temperaturilor critice de transformare martensitica directa (Ms si Mf) si inversa (As si Af). Evidentierea transformarilor suferite de nanostructura martensitica in timpul procesului tehnologic si al solicitarilor termomecanice aplicate in diverse etape ale acestuia. Stagiu de cercetare in Belgia, 2 persoane

Pentru evidenteirea memorie mecanice s-au efectuat incercari de incarcare-descarcare la tractiune. Doua astfel de exemple sunt sintetizate in Fig.20.



Fig.20 Evidentierea memoriei mecanice prin intermediul curbelor de superelasticitate cu curgere dubla: (a) curba superelastica la CuAlNi7; (b) curba superelastica la CuAlNi12; (c) micrografie SEM prezentand aspectul martensitei induse prin tensiune in aliajul CuAlNi12; (d) micrografie SEM cu aspectul casurii aliajului CuAlNi12

Se observa ca, in ambele cazuri este vorba despre recuperarea unor deformatii de peste 1 %, prin simpla descarcare izoterma. Acest comportament defineste memoria mecanica.

Stagiul de cercetare a fost efectuat de catre directorul de proiect, in perioada 17 - 28Septembrie 2008, la Lecco si Stresa, Italia, pentru a participa la un stagiu de cercetare la institutul CNR IENI din Lecco si la conferinta SMST 2008, de la Stresa. In data de 20 septembrie, la sediul CNR IENI din Lecco, s-au purtat discutii deosebit de fructuoase, cu Dr. Ausonio Tuissi, legate de metodele existente in institut pentru caracterizarea aliajelor cu memoria formei. Ulterior directorul de proiect s-a deplasat la Stresa, impreuna Dr. Ausonio Tuissi, intruncat acesta fusese desemnat chairman al conferintei SMSTS 2008. In perioada 21-25 septembrie directorul de proiect a participat la lucrarile conferintei si a sustinut sub forma de poster lucrarea *Study of shape memory effect developed by helical springs made from Cu-Al-Ni alloy by lost-wax casting*, in zilele de 22 si 24 septembrie, intre orele 16:00 – 18:30. Este de mentionat faptul ca directorul de proiect au fost unul dintre cei doi participanti romani la aceasta prestigioasa manifestarea stiintifica din domeniul aliajelor cu memoria formei. Contactele excelente, stabilite cu un numar mare de specialisti din multe tari ale lumii, au pus bazele unei puternice colaborari internationale.

Concluzii

1. Din punct de vedere al cercetarii fundamentale

Au fost analizate efectele introducerii Fe si Si in aliajele Cu-Zn-Al cu memoria formei, studiindu-se efectele varierii parametrilor de tratament termic primar (temperatura de incalzire si durata de mentinere) precum si legatura dintre modificarile observate la nivelul nanostructurii martensitice si caracteristicile memoriei termice si mecanice. Aliajul CuZnAl14 omogenizat la 800^oC va constitui punctul de plecare pentru desfasurarea cercetarilor ulterioare, prezentand potentialul dezvoltarii a doua forme calde in timpul incalzirii.

2. Din punct de vedere al cercetarii aplicative

A fost optimizata tehnologia de elaborare prin procedeul conventional de topire-solidificare a unor aliaje complexe, aplicandu-se solutii originale pentru evitarea fenomenelor de fragilizare induse de cantitatea ridicata de aluiminiu din aliajele cu memoria formei pe baza de cupru. A fost determinata varianta optima de tratament termic primar, metoda de obtinere a elementelor cu memoria formei cu o dimensiuine sub 1 mm, prin laminare controlata si procedeul corespunzator de educare termomecanica.

3. Din punct de vedere al diseminarii rezultatelor

Lucrari publicate

1. Sergiu Stanciu, Leandru-Gheorghe Bujoreanu, Nicanor Cimpoesu, Monica Nicoleta Lohan, *Method for in situ observation of stress-induced martensite formation and evolution in shape memory alloys*, Buletinul Institutului Politehnic Iasi, Tomul LIV(LVIII), Fascicula 1, Sectiunea Constructii de Masini, 2008, 357-362

2. S. Stanciu, L.-G. Bujoreanu, B. Özkal, M. L. Öveçoğlu, A. V. Sandu, *Study of precipitate formation in Cu–Al–Ni–Mn–Fe shape memory alloys*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 10(6) June, pp. 1365-1369, 2008, ISSN 1454-4164

Lucrare depusa spre publicare, intr-o revista cotata ISI

1. Sergiu Stanciu, Leandru G. Bujoreanu, Iulian Ionita, Andrei V. Sandu, Alexandru Enache, *A structural-morphological study of a Cu*₆₃ $Al_{26}Mn_{11}$ shape memory alloy, a fost depusa spre publicare in Proceedings of SPIE

Lucrari prezentate la manifestari stiintifice internationale

1. Sergiu Stanciu, Leandru-Gheorghe Bujoreanu, Nicanor Cimpoesu, Monica Nicoleta Lohan, *Method for in situ observation of stress-induced martensite formation and evolution in shape memory alloys*, prezentata oral la Advanced Concepts in Mechanical Engineering, ACME 2008, Iasi, 5-6 iunie 2008

2. Sergiu Stanciu, Leandru G. Bujoreanu, Iulian Ionita, Andrei V. Sandu, Alexandru Enache, *A structural-morphological study of a Cu*₆₃*Al*₂₆*Mn*₁₁ shape memory alloy, prezentata oral la Advanced Topics on Optoelectronics Microtehnologies and Nano Technologies, ATOM-N 2008, Constanta 28-31 August 2008

3. Sergiu Stanciu, Leandru G. Bujoreanu, Nicanor Cimpoesu and Iulian Ionita, *Study of shape memory effect developed by helical springs made from Cu-Al-Ni alloy by lost-wax casting,* sustinuta sub forma de poster la Shape Memory and Superelastic Technologies SMST 2008, 21-25 Septembrie, Stresa, Italia

Conf.dr.ing.Sergiu STANCIU