

Elżbieta Pieczyska

**ANALIZA DOŚWIADCZALNA WŁAŚCIWOŚCI
TERMOMECHANICZNYCH STOPÓW TINI ORAZ
POLIURETANU Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU**



INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
WARSZAWA 2008

ISBN 978-83-89687-37-1

ISSN 0208-5658

Redaktor Naczelny:
prof. dr hab. Zbigniew Kotulski

Recenzent:
dr hab. Mieczysław Kuczma, prof. UZ

Praca wpłynęła do Redakcji 14 czerwca 2008 r.

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład: 100 egz. Ark. druk.: 13.6

Oddano do druku w październiku 2008 roku

Druk i oprawa: Drukarnia Braci Grodzickich, Piaseczno, ul. Geodetów 47a

Analiza doświadczalna właściwości termomechanicznych stopów TiNi oraz poliuretanu z pamięcią kształtu

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie.....	str. 1
1.1. Przedmiot, cel i zakres pracy.....	str. 1
1.2. Ogólna charakterystyka materiałów z pamięcią kształtu	str. 5
1.3. Właściwości stopów z pamięcią kształtu (SMA), rys historyczny i uzasadnienie tematyki badawczej.....	str. 6
2. Opis eksperymentu w zakresie badań właściwości termomechanicznych materiałów z pamięcią kształtu.....	str. 15
2.1. Opis materiału i stanowiska badawczego.....	str. 15
2.1.1. Charakterystyka stopu TiNi z pamięcią kształtu.....	str. 15
2.1.2. Materiał i próbki - TiNi SMA.....	str. 17
2.2. Opis aparatury badawczej.....	str. 20
2.2.1. Omówienie możliwości stosowanej kamery termowizyjnej.....	str. 22
2.3. Oszacowanie błędów pomiarowych.....	str. 24
3. Efekty cieplno-deformacyjne w stadium nukleacji i rozwoju przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej podczas rozciągania TiNi SMA	str. 25
3.1. Nukleacja i rozwój przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej w stopie TiNi z pamięcią kształtu przy sterowaniu odkształceniem i naprężeniem.....	str. 25
3.1.1. Analiza przebiegu przemiany na podstawie zmian temperatury w punkcie lokalizacji w poszczególnych etapach rozciągania TiNi SMA.....	str. 36
3.1.2. Etapy przemiany martenzytycznej wyszczególnione na podstawie badań charakterystyk mechanicznych i temperaturowych TiNi SMA.....	str. 40

3.2. Wpływ parametrów odkształcania na właściwości termomechaniczne stopu TiNi z pamięcią kształtu.....	str. 41
3.2.1. Wpływ zakresu odkształcenia na charakterystyki mechaniczne	str. 42
3.2.2. Wpływ prędkości odkształcenia na zmiany naprężenia i temperatury	str. 43
3.2.3. Wpływ prędkości odkształcenia na warunki lokalizacji przemiany....	str. 51
3.3. Geometria pasma zlokalizowanej przemiany martenzytycznej w TiNi SMA.....	str. 55
3.4. Porównanie badań zlokalizowanej przemiany fazowej w SMA z wynikami otrzymanymi metodą cyfrowej korelacji obrazów rozkładów pól odkształceń..	str. 58
3.5. Badania monokryształu stopu z pamięcią kształtu - CuAlBe.....	str. 61
3.6. Podsumowanie badań nukleacji i rozwoju przemiany martenzytycznej w TiNi SMA.....	str. 64

4. Weryfikacja doświadczalna wybranych modeli teoretycznych..... str. 67

4.1. Podstawy teorii przemiany martenzytycznej w stopie z pamięcią kształtu; jednowymiarowy opis pseudosprężystości.....	str. 67
4.2. Doświadczalne wyznaczenie parametrów przemiany fazowej badanego stopu TiNi z pamięcią kształtu.....	str. 73
4.3. Eksperymentalna identyfikacja parametrów przemian fazowych TiNi SMA	str. 79
4.4. Bilans energii przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej oszacowany dla różnych prędkości odkształcania.....	str. 80
4.5. Bilans energii przemiany martenzytycznej – dyskusja wyników i podsumowanie.....	str. 89

5. Zbadanie aktywności przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej w SMA w obecności efektów sprzężeń termodynamicznych..... str. 91

5.1. Zbadanie aktywności przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej podczas obciążania i odciążania ze stałą prędkością odkształcania.....	str. 91
--	---------

5.2. Zbadanie aktywności przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej podczas obciążania i odciążania ze stałą prędkością naprężenia.....	str. 101
5.2.1. Zbadanie wpływu wartości odkształcenia, przy którym wprowadzono przystanek, na przebieg przemian fazowych.....	str. 106
5.2.2. Zbadanie przebiegu przemiany odwrotnej, niezależnie od termicznych konsekwencji przemiany martenzytycznej wprost.....	str. 107
5.2.3. Zbadanie aktywności przemian martenzytycznych przy odpowiednio zaprogramowanych zmianach naprężenia.....	str. 109
5.3. Warunki rozwoju przemiany martenzytycznej podczas wprowadzanych modyfikacji programu obciążania	str. 118
5.3.1. Termomechaniczne warunki obciążania neutralnego.....	str. 119
5.4. Podsumowanie wyników badań aktywności przemiany martenzytycznej	str. 122

6. Badania właściwości termomechanicznych stopu TiNi z pamięcią kształtu w procesie prostego ścinania oraz odkształceń cyklicznych..... str. 123

6.1. Metodyka badań stopu z pamięcią kształtu w procesie ścinania	str. 123
6.2. Badania stopu TiNi SMA w kolejnych cyklach prostego ścinania ze wzrastającą amplitudą i studzeniem próbki.....	str. 127
6.3. Badania NiTi SMA w pełnym cyklu ścinania.....	str. 131
6.4. Niejednorodności przemiany fazowej podczas ścinania stopu NiTi SMA	str. 136
6.5. Wpływ prędkości ścinania na zmiany naprężenia i temperatury NiTi.....	str. 137
6.6. Badania termomechaniczne podczas cyklicznego rozciągania i prostego ścinania stopu z pamięcią kształtu.....	str. 139
6.6.1. Badania cykliczne stopu z pamięcią kształtu TiNi w procesie rozciągania.....	str. 139
6.6.2. Badania cykliczne NiTi SMA w pełnym cyklu ścinania	str. 143
6.6.3. Porównanie efektów termomechanicznych obserwowanych w stopie NiTi z pamięcią kształtu w kolejnych cyklach rozciągania i prostego ścinania	str. 145
6.7. Podsumowanie wyników badań ścinania stopu NiTi z pamięcią kształtu	str. 146

7. Wyniki badań termomechanicznych polimerów z pamięcią kształtu.....	str. 147
7.1. Omówienie właściwości polimerów z pamięcią kształtu (SMP).....	str. 147
7.2. Zastosowania praktyczne poliuretanów z pamięcią kształtu.....	str. 149
7.3. Przegląd wyników badań SMP opublikowanych w literaturze.....	str. 151
7.4. Podstawy teorii opisującej właściwości SMP.....	str. 154
7.5. Wprowadzenie do badań doświadczalnych SMP.....	str. 156
7.6. Badania poliuretanu z pamięcią kształtu w procesie rozciągania oraz ścinania w temperaturze pokojowej.....	str. 158
7.6.1. Podstawy teorii mierzonych efektów sprzężeń	str. 159
7.6.2. Badania poliuretanu z pamięcią kształtu w procesie rozciągania.....	str. 161
7.6.3. Badania poliuretanu z pamięcią kształtu w procesie ścinania.....	str. 167
7.7. Podsumowanie wyników badań poliuretanu z pamięcią kształtu.....	str. 174
8. Podsumowanie oraz wnioski końcowe.....	str. 175
8.1. Ogólne wnioski z pracy.....	str. 175
8.2. Oryginalne rezultaty pracy.....	str. 178
8.3. Propozycje dalszych prac badawczych.....	str. 179
9. Bibliografia.....	str. 181
10. Dodatek: Przegląd zastosowań stopów z pamięcią kształtu.....	str. 197
D1. Przegląd zastosowań stopów z pamięcią kształtu w technice.....	str. 197
D2. Przegląd zastosowań stopów z pamięcią kształtu w medycynie.....	str. 201
D3. Materiały z pamięcią kształtu – stan obecny i perspektywy.....	str. 205
Summary.....	str. 213
Streszczenie.....	str. 214

1. Wprowadzenie

1.1. Przedmiot, cel i zakres pracy

Przedmiotem pracy są **indukowane naprężeniami przemiany fazowe zachodzące w stopach z pamięcią kształtu, rozpatrywane na przykładzie TiNi, oraz termomechaniczne właściwości polimerów z pamięcią kształtu na przykładzie poliuretanu.**

Celem pracy jest analiza doświadczalna wyników badań autorki dotyczących:

- 1) **termomechanicznych warunków nukleacji, rozwoju i zaniku przemiany martenzytycznej w stopie TiNi z pamięcią kształtu w procesie różnych obciążeń mechanicznych ze szczególnym uwzględnieniem analizy niejednorodności tej przemiany,**
- 2) **bilansu energii przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej indukowanych naprężeniami na podstawie otrzymanych wyników badań zmian naprężenia i temperatury dla różnych prędkości odkształcenia oraz zidentyfikowanych parametrów materiałowych,**
- 3) **zbadaania aktywności przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej,**
- 4) **termomechanicznych właściwości poliuretanu z pamięcią kształtu w procesie rozciągania oraz prostego ścinania.**

Inspiracją do podjęcia badań efektów termomechanicznych, towarzyszących odkształcaniu materiałów z pamięcią kształtu, była potrzeba wyjaśnienia zagadnień, które na podstawie studiów literatury przedmiotu okazały się nowe i mało zbadane:

- 1) Jak inicjuje się, rozwija i zanika odwracalna przemiana martenzytyczna w warunkach różnych obciążeń mechanicznych?
- 2) Czy i w jaki sposób na rozwój przemiany fazowej wpływa sposób sterowania odkształcaniem próbki?
- 3) Jak zachowuje się stop z pamięcią kształtu w warunkach indukowanej naprężeniami zaawansowanej przemiany martenzytycznej lub odwrotnej, gdy proces obciążania zostanie zatrzymany lub zmieniony?

- 4) Jak przebiegają zmiany naprężenia oraz temperatury w procesie prostego ścinania oraz różnych obciążeń cyklicznych stopu z pamięcią kształtu?
- 5) Czy pomiary parametrów mechanicznych oraz temperatury na powierzchni próbek pozwolą na oszacowanie bilansu energii indukowanej naprężeniem przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej?
- 6) Jak zachowuje się polimer z pamięcią kształtu podczas rozciągania i prostego ścinania z różnymi prędkościami odkształcenia?
- 7) W jakim stopniu zadane odkształcenie oraz zakamuflowane defekty w stanie szklistym poliuretanu z pamięcią kształtu zostaną usunięte w procesie późniejszego wygrzania w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia?

W celu uzyskania odpowiedzi na powyższe pytania i zrealizowania postawionych celów przeprowadzono następujące badania doświadczalne:

- 1. Badania rozciągania stopu TiNi z pamięcią kształtu przy stałej prędkości odkształcenia, w tym badania zmian naprężenia i temperatury przy wprowadzonych przystankach w gałęziach obciążania i odciążania**
- 2. Badania rozciągania stopu TiNi z pamięcią kształtu przy stałej prędkości naprężenia, w tym badania zmian naprężenia i temperatury przy wprowadzonych przystankach w gałęziach obciążania i odciążania**
- 3. Badania wpływu prędkości odkształcenia na charakterystyki mechaniczne i temperaturowe stopu TiNi z pamięcią kształtu**
- 4. Badania stopu z pamięcią kształtu metodą kalorymetrii różnicowej (DSC)**
- 5. Badania rozciągania stopu TiNi w różnych temperaturach**
- 6. Badania zmian naprężenia i temperatury w pętłach odkształcania**
- 7. Badania zmian naprężenia i temperatury stopu z pamięcią kształtu w różnych konfiguracjach prostego ścinania**
- 8. Badania zmian naprężenia i temperatury w cyklach rozciągania i ścinania**
- 9. Badania rozciągania, ściskania i ścinania poliuretanu z pamięcią kształtu**
- 10. Zbadanie właściwości, w tym stopnia odzyskiwania kształtu, poliuretanu z pamięcią kształtu poddanego odkształceniu w stanie szklistym a następnie wygrzaniu powyżej temperatury zeszklenia.**

Praca ma charakter doświadczalny. Zawiera wyniki własnych badań, które zostały przeprowadzone w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki (IPPT) PAN oraz w Aichi Institute of Technology (AIT) w Japonii. Omówienie wyników doświadczalnych zostało uzupełnione opisem teoretycznym. Bazując na otrzymanych wynikach badań przeprowadzonych z różnymi prędkościami odkształcenia w różnych temperaturach oszacowano warunki zachodzenia przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, oraz przeprowadzono identyfikację parametrów materiałowych danego stopu TiNi z pamięcią kształtu. Wykorzystując wyznaczone doświadczalnie parametry badanego stopu oraz stosując opracowaną wcześniej w IPPT przez B. Ranieckiego *et al.*, termodynamiczną teorię przemiany fazowej stopów z pamięcią kształtu, przeprowadzono energetyczny bilans przemian indukowanych naprężeniem dla przypadku jednoosiowego rozciągania.

Struktura pracy.

Praca jest podzielona na 9 rozdziałów, łącznie z bibliografią. Ze względu na szeroki zakres materiału, zdecydowano wyodrębnić przegląd zastosowań stopów z pamięcią kształtu i zamieścić na końcu rozprawy tworząc Dodatek.

- W rozdziale 1. sprecyzowano przedmiot, cel i zakres pracy, ogólnie scharakteryzowano materiały z pamięcią kształtu, przedstawiono właściwości stopów z pamięcią kształtu, rys historyczny oraz uzasadnienie tematyki badawczej.
- W rozdziale 2. zamieszczono opis stanowiska pomiarowego i zastosowanej metodyki badawczej, scharakteryzowano badane stopy TiNi z pamięcią kształtu, przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań w technice kalorymetrii różnicowej (DSC) tego materiału, omówiono możliwości stosowanej aparatury badań w podczerwieni, oszacowano błędy pomiarowe.
- W rozdziale 3. przedstawiono jak inicjuje się, rozwija i zanika odwracalna przemiana martenzytyczna podczas rozciągania z różnymi prędkościami. Pokazano, że pasma zlokalizowanej przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej obserwuje się zarówno przy sterowaniu stałą prędkością odkształcenia, jak również naprężenia. Udokumentowano ich obecność w

różnych technikach rejestracji: podczerwieni oraz fotografii „reliefu” próbki. Na podstawie otrzymanych wyników badań charakterystyk mechanicznych i temperaturowych wyszczególniono poszczególne etapy przemiany. Wyniki porównano z otrzymanymi w literaturze inną metodą. Omówiono wpływ prędkości na właściwości termomechaniczne oraz warunki lokalizacji.

- W rozdziale 4. zawarto podstawy teoretyczne warunków przebiegu przemiany martenzytycznej w stopie z pamięcią kształtu, przedstawiono eksperymentalną identyfikację parametrów związanych z przemianą badanego TiNi SMA, oraz obliczony na tej podstawie szacunkowy bilans energii przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej.
- W rozdziale 5. wykazano doświadczalnie, że w stopie z pamięcią kształtu istnieje możliwość oddziaływania na przebieg zainicjowanych już przemian fazowych. W tym celu zbadano wpływ przystanków obciążania na przebieg przemian fazowych podczas obciążania i odciążania ze stałą prędkością odkształcenia oraz stałą prędkością naprężenia. Przystanki wprowadzono odpowiednio w gałęzi obciążania i odciążania pętli pseudosprężystości. Omówiono efekty termomechaniczne związane z inicjacją, rozwojem i zanikiem przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej w tych warunkach.
- W rozdziale 6. prezentując wyniki badań właściwości termomechanicznych stopu TiNi SMA w procesie prostego ścinania wykazano doświadczalnie, że etapy przemiany w procesie prostego ścinania są podobne jak podczas rozciągania. Niezależnie od danych literaturowych udokumentowano, że nawet podczas ścinania przemiana martenzytyczna może mieć charakter zlokalizowany. Porównując wyniki badań cyklicznych stopu z pamięcią kształtu TiNi w procesach rozciągania i prostego ścinania, przedyskutowano pewne różnice zachowania się tego stopu podczas początkowych cykli.
- W rozdziale 7. przedstawiono właściwości poznawcze i aplikacyjne efektów pamięci kształtu w polimerach. Wyznaczono zmiany naprężenia i temperatury podczas rozciągania i ścinania poliuretanu z pamięcią kształtu oraz zbadano stopień odzyskiwania kształtu i właściwości po odkształceniu i wygrzaniu powyżej jego temperatury zeszklenia.

- Rozdział 8. zawiera ogólne podsumowanie i wnioski, oryginalne osiągnięte rezultaty oraz propozycję dalszych prac badawczych.
- Rozdział 9. zawiera bibliografię.
- Rozdział 10. tworzy Dodatek, zawierający przegląd zastosowań stopów z pamięcią kształtu w technice i medycynie, stan obecny oraz perspektywy.

1.2. Ogólna charakterystyka materiałów z pamięcią kształtu

Dynamiczny rozwój techniki, wzrost zapotrzebowania na materiały spełniające określone funkcje, a przy tym rosnąca świadomość troski o środowisko naturalne powodują, że w ostatnich latach obserwuje się szczególne zainteresowanie materiałami inteligentnymi (*smart materials*), oraz wielofunkcyjnymi (*multifunctional materials*), tzn. materiałami, które potrafią zmieniać jakąś swą właściwość w odpowiedzi na zmianę czynnika zewnętrznego, a z kolei zmiana tej właściwości może być użyta do odpowiedniego sterowania czynnikami zewnętrznymi. W praktyce oznacza to, że takie materiały potrafią łączyć właściwości czujników i przekaźników czy regulatorów, umożliwiając nie tylko innowacyjne zastosowania, ale także zmniejszenie masy i miniaturyzację wyrobu. Do tej grupy należą stopy, polimery i ceramiki z pamięcią kształtu, materiały magnetostrykcyjne, magneto/elektro-reologiczne ciecze, polimery jonowe, szklometale, metalgumy, etc, [9, 19-21, 48, 77, 78, 152].

Intensywne prace nad rozwojem tych materiałów datują się w USA na początki lat 80-tych, a ich celem było rozwiązanie pewnych problemów w nowej generacji samolotów. Z kolei w Japonii pionierska koncepcja materiałów inteligentnych miała na celu popularyzację nowej filozofii rozwoju inżynierii materiałowej, uwzględniającej wzajemne relacje pomiędzy materiałami, środowiskiem naturalnym, a społeczeństwem. Przesłanie takie sformułowano w 1989r. podczas I Międzynarodowej Konferencji Materiałów Inteligentnych, zorganizowanej w Tsukuba k/Tokio, a następnie spopularyzowano na świecie [9, 12, 13, 15, 19-21, 77, 78, 150, 152]. Od początków lat 90-tych rosnące zainteresowanie tymi materiałami obserwuje się także w Polsce [6, 24, 25, 46, 47, 68, 107-109, 119, 120, 156, 157].

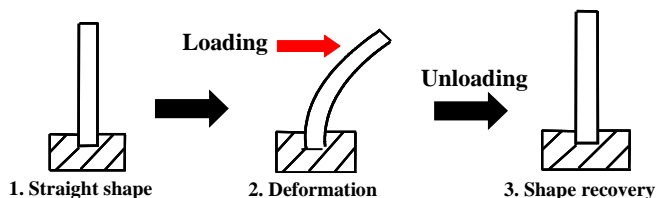
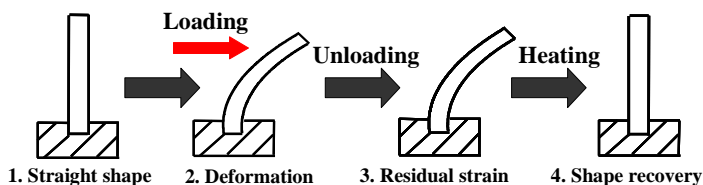
1.3. Właściwości stopów z pamięcią kształtu, rys historyczny i uzasadnienie tematyki badawczej

Przyjmuje się, że materiał posiada właściwości pamięci kształtu, jeżeli po zdeformowaniu i otrzymaniu tym samym innego kształtu powraca on do stanu wyjściowego podczas zadziałania odpowiednim czynnikiem zewnętrznym.

Właściwości stopów z pamięcią kształtu (*shape memory alloys*) SMA, oparte są na prawach bezdyfuzyjnej, odwracalnej przemiany martenzytycznej, czasami przemiany heksagonalnej z wystąpieniem tzw. *R* fazy. Z zachowaniem odwracalnej przemiany fazowej związany jest zarówno efekt pamięci kształtu SME (*shape memory effect*), jak również supersprężystość SE (*superelasticity*), zwana także pseudosprężystością PE (*pseudoelasticity*).

Zachowanie się materiałów wykazujących efekt pamięci kształtu oraz supersprężystości ilustrują schematy na rys. 1.1 a, b. Gdy po nieliniowym odkształceniu w zakresie od około 1% do 8%, materiał powraca do postaci wyjściowej w wyniku odciążenia oraz następującego potem podgrzania do odpowiedniej temperatury, mamy do czynienia z efektem pamięci kształtu (rys. 1.1a). Gdy natomiast materiał powraca do postaci wyjściowej już podczas samego odciążania, mamy do czynienia z pseudosprężystością (rys. 1.1b).

a)



b)

Rys. 1.1. Schemat własności stopów z pamięcią kształtu a) efekt pamięci kształtu, b) efekt supersprężystości [150].

Unikatowe właściwości pamięci kształtu zostały odkryte w 1951 roku przez L.C. Changa i T.A. Reada dla stopu Au-47.5 at%Cd [10], a dla stopu TiNi przez W.J. Buehlera *et al* [7]. Na ten okres datuje się również przemysłowe zastosowania efektów pamięci kształtu tych materiałów [8, 13, 15, 19, 20, 21, 64-66, 77, 78, 157]. Pomimo, że historia badań stopów z pamięcią kształtu trwa ponad 50 lat, a ich praktycznych zastosowań około 40 lat, nadal zaliczane są one do klasy nowych materiałów. Przykłady jednych z pierwszych modeli matematycznych opisujących własności pamięci kształtu i pseudosprężystości zostały przedstawione w pracach [69, 70, 107, 108, 123, 124], ponadto [17, 18, 32, 46, 123-125]. Kompleksowe badania efektów pamięci kształtu od lat prowadzone są dla polikryształów i monokryształów z pamięcią kształtu w wielu krajach, m.in. w Japonii, np. [8, 19, 33, 38, 40-45, 53, 63-67, 128-151], Niemczech, Francji, Czechach, USA, np. [13, 15, 20-21, 36, 39, 52, 59-62, 111, 114-117], ostatnio bardzo intensywnie w Chinach, np. [12, 35, 49-51, 121].

Motywacją do rosnącego zainteresowania stopami z pamięcią kształtu są zarówno ich oryginalne właściwości, jak również związane z nimi szerokie możliwości aplikacyjne, omówione szerzej w dodatkowym rozdziale 10 - Dodatku.

Efekty pamięci kształtu wynikające z odwracalnej przemiany martenzytycznej (rys. 1.1), mogą być związane ze zmianą geometrii (długości) próbki. Właściwość tę, podobnie jak powrót kształtu, naprężenie powrotu, możliwość magazynowania oraz rozpraszania energii wykorzystuje się coraz częściej w rozmaitych praktycznych zastosowaniach stopów z pamięcią kształtu.

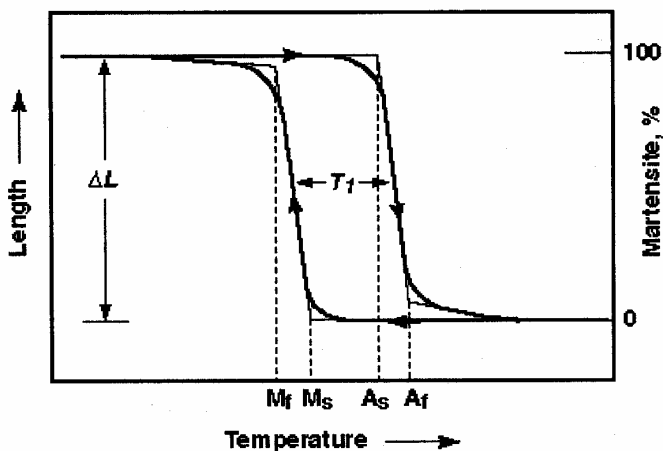
Możliwości funkcyjne materiałów z pamięcią kształtu można podzielić na 5 klas:

1. Swobodnego powrotu – obejmuje grupę zastosowań, w których zadaniem elementu z pamięcią kształtu jest wywołanie ruchu lub odkształcenia. Na przykład można dany element SMA ostudzić do zakresu temperatury przemiany martenzytycznej, nadać mu zupełnie nowy kształt, np. poprzez zginanie, a następnie podgrzać do odpowiedniej temperatury. Wówczas element ten powróci do poprzedniego kształtu.
2. Odwrotnego powrotu - obejmuje grupę zastosowań, w których element z pamięcią kształtu jest konstrukcyjnie zabezpieczony przed zmianą kształtu i w związku z tym w warunkach zadanej zmiany temperatury generuje naprężenie.

3. Przekazników – obejmuje grupę zastosowań, w których element z pamięcią kształtu zmieniając swój kształt pokonuje obciążenie, czyli wykonuje pracę.
4. Supersprężystości lub pseudosprężystości - obejmuje grupę zastosowań, związanych z odkształceniem odwracalnym i magazynowaniem energii.
5. Dużych możliwości tłumiących – obejmuje grupę zastosowań, w których wykorzystuje się szeroką pętlę histerezy pomiędzy fazą martenzytyczną a austenityczną. Dla obciążeń dynamicznych zdolności tłumienia niektórych materiałów z pamięcią kształtu sięgają nawet 90%.

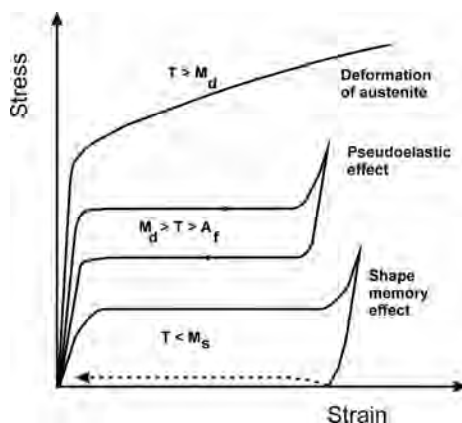
Przemiany fazowe w badanych stopach z pamięcią kształtu mogą być wywołane zmianami temperatury jak również zmianami naprężenia.

Schemat właściwości stopu z pamięcią kształtu, związanych z odwracalną przemianą martenzytyczną indukowaną zmianą temperatury, przedstawiono na rys. 1.2. Przemiana martenzytyczna rozpoczyna się przy określonej dla danego materiału temperaturze M_s , narasta w sposób ciągły wraz z obniżaniem się temperatury i kończy przy określonej wartości M_f . Przy wzroście temperatury zachodzi przemiana odwrotna, rozpoczynająca się w temperaturze A_s , a kończąca w temperaturze A_f . Wartości tych temperatur; M_s (*martensite start*), M_f (*martensite finish*), A_s (*austenite start*), A_f (*austenite finish*), zależą od rodzaju materiału, a w szczególności od składu chemicznego, technologii oraz obróbki termicznej danego stopu.



Rys. 1.2. Schemat właściwości pamięci kształtu SMA, związanych z odwracalną przemianą martenzytyczną, indukowaną zmianami temperatury.

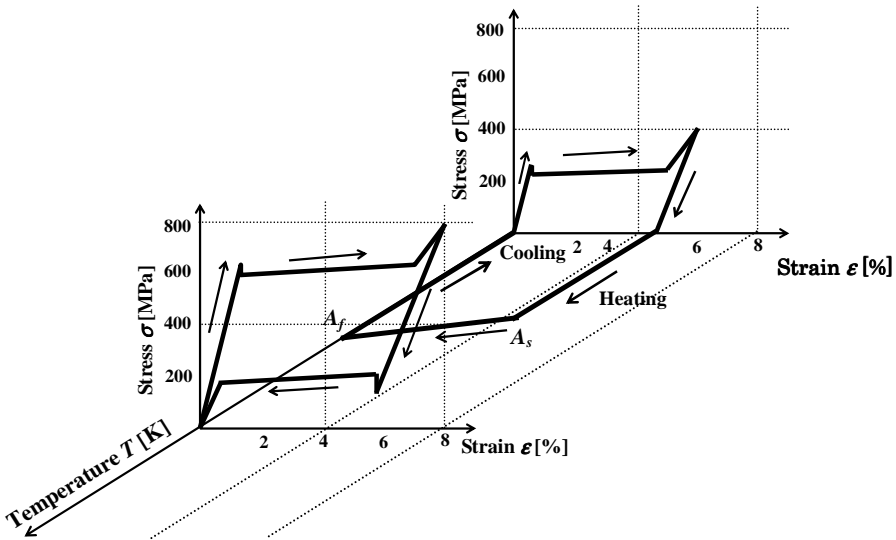
W przypadku wymuszenia mechanicznego, charakterystyki naprężenie-odkształcenie tych materiałów również zależą od temperatury (rys. 1.3-1.5). Gdy stop z pamięcią kształtu jest odkształcany w temperaturze niższej od A_f , następuje stymulowana naprężeniami przemiana fazy pierwotnej – austenitu w martenzyt, a po odciążeniu próbka pozostaje nadal w stanie odkształconym. Próbka wraca do początkowego kształtu (długości) oraz pierwotnej struktury (austenitu) dopiero po nagraniu do temperatury wyższej od A_f , wykazując tzw. efekt pamięci kształtu. Odkształcanie w temperaturze już nieco powyżej A_f prowadzi podczas odciążania do odwracalnej przemiany martenzytycznej, wykazując efekt pseudosprężystości. Jeśli natomiast odkształcanie zachodzi w temperaturze znacznie wyższej od temperatury przemiany (M_d), to krzywa naprężenie – odkształcenie ma kształt typowy dla klasycznej charakterystyki stali austenitycznej (rys. 1.3).



Rys. 1.3. Charakterystyki naprężenie-odkształcenie stopu z pamięcią kształtu w zależności od temperatury: efekt pamięci kształtu ($T < M_s$), zjawisko pseudosprężystości ($M_d > T > A_f$), odkształcanie austenitu ($T > M_d$); M_s – temperatura początku przemiany fazowej, A_f – temperatura zakończenia przemiany, M_d – temperatura, powyżej której istnieje tylko austenit.

Zachowanie się stopu TiNi z pamięcią kształtu we współrzędnych naprężenie–odkształcenie–temperatura przedstawia trójwymiarowy wykres na rys. 1.4 [151]. Charakterystyka naprężenie–odkształcenie w płaszczyźnie σ – ε opisuje zachowanie się tego stopu wskutek indukowanej naprężeniami przemiany

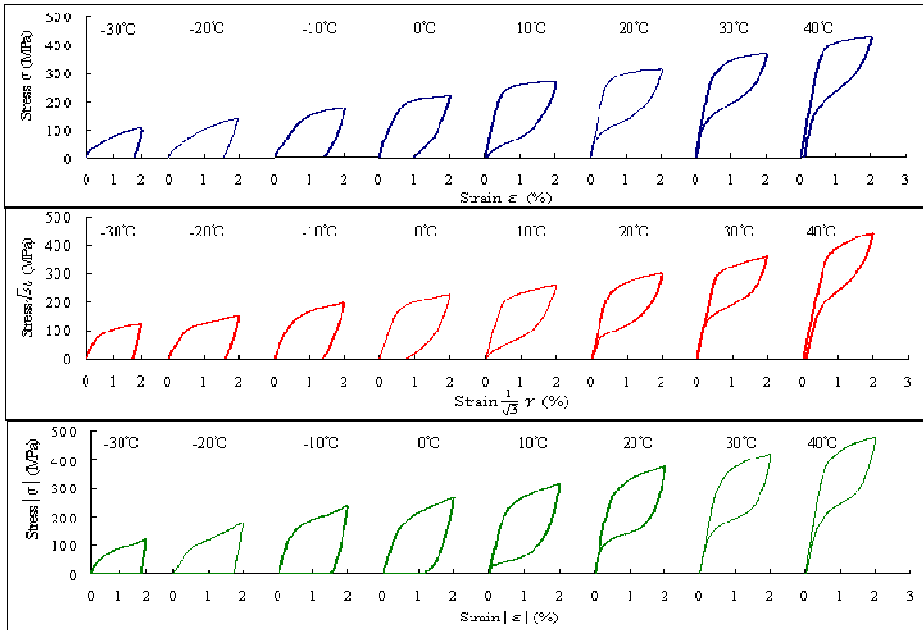
martenzytycznej zachodzącej podczas odkształcania poniżej temperatury A_s . Wynikające z tej przemiany odkształcenie w wysokości 6% zanika po usunięciu obciążenia, w zakresie temperatur A_s i A_f , co przedstawia wykres na płaszczyźnie $\varepsilon-T$, ilustrując tu efekt pamięci kształtu. Natomiast proces odkształcania w temperaturze powyżej A_f odbywa się poprzez pętlę pseudosprężystości, z wyraźnie tu zaznaczonym górnym i dolnym plateau.



Rys. 1.4. Trójwymiarowy wykres naprężenie–odkształcenie–temperatura ilustrujący efekt pamięci kształtu i pseudosprężystości dla stopu TiNi odkształcanego w różnych temperaturach z niską prędkością odkształcania[151].

Górne i dolne plateau, na którym zachodzą odpowiednio przemiana martenzytyczna i odwrotna, występują dla niskiej prędkości odkształcania, rzędu 10^{-4}s^{-1} , podczas gdy efekty termiczne związane z odkształcaniem i przemianami są niewielkie. W zakresie niniejszej pracy zostaną omówione wyniki badań pseudosprężystości dla stopu TiNi odkształcanego także z wyższymi prędkościami odkształcania, co wpływa na wzrost temperatury próbki, a w konsekwencji na wzrost kąta nachylenia krzywej naprężenie – odkształcenie w zakresie przemiany.

Badania doświadczalne SMA prowadzone są w różnych ośrodkach naukowych. Szeroki zakres badań zachowania się materiału z pamięcią kształtu podczas rozciągania w różnych temperaturach został zrealizowany przez zespół S. Miyazaki [64-66, 125]. Prace mające na celu zbadanie wpływu temperatury na charakterystyki mechaniczne i kształt pętli histerezy stopu TiNi z pamięcią kształtu dla różnych rodzajów obciążenia: rozciągania, ściskania i skręcania, zostały przeprowadzone przez M. Tokudę [33]. Z tego typu badań prowadzonych w różnych ośrodkach naukowych wynika, że niezależnie od rodzaju odkształcenia, wzrost temperatury, w której odkształca się próbki, wpływa na wzrost poziomu naprężenia, na którym zachodzi przemiana martenzytyczna wprost i odwrotna, oraz na modyfikację pętli histerezy (rys. 1.5).



Rys. 1.5. Zachowanie się stopu TiNi SMA ($M_s = -20^\circ\text{C}$, $A_s = -8^\circ\text{C}$, $A_f = 3^\circ\text{C}$) podczas badań rozciągania (górną), skręcania (środek) i ściskania (dół), w zależności od temperatury [33].

Stopy z pamięcią kształtu badane są również w Polsce. Kompleksowe badania próbki cylindrycznej TiNi o dość dużych rozmiarach, $\phi 26 \text{ mm} \times 122 \text{ mm}$,

poddawanej różnym odkształceniom, także w złożonym stanie obciążenia, przeprowadzono w IPPT przez zespół B. Ranieckiego i L. Dietricha w ramach współpracy z S. Miyazaki z Uniwersytetu w Tsukuba w Japonii. Realizowano badania rozciągania, ściskania, skręcania, oraz skręcania z rozciąganiem i ściskaniem, w zakresie R fazy, jak również przemiany martenzytycznej [109]. Choć zasadniczo były to badania prowadzone z niewielkimi prędkościami odkształcenia, czyli zbliżone do izotermicznych, w przypadku niektórych obciążeń, np. skręcania z rozciąganiem (ściskaniem) również szacowano temperaturę próbki [76]. Wyniki badań doświadczalnych wykorzystano do weryfikacji zaproponowanych wcześniej modeli teoretycznych, przedstawionych w pracach B. Ranieckiego *et al.* [107, 108], A. Ziółkowskiego [157]. Z kolei opis mikromechaniki warstw kontaktowych i międzyfazowych, m.in. stopów z pamięcią kształtu, stanowi tematykę pracy S. Stupkiewicza [120]. Oddzielny kierunek stanowią doświadczalne badania mikrostruktury tych materiałów. Oddziaływanie odkształceń sieciowych na przebieg przemiany martenzytycznej w stopach NiTi stanowi tematykę pracy D. Stróż [119]. Natomiast udane próby wytwarzania stopów z pamięcią kształtu, zapoczątkowane w Polsce przez H. Morawca i Z. Bojarskiego [6, 68], prowadzone są aktualnie w zespole J. Dutkiewicza, np. [16].

W związku z tym, że przemiany fazowe w stopach z pamięcią kształtu są bardzo wrażliwe na zmiany temperatury, w ostatnich latach rozwijane są prace, w których analizuje się nie tylko badania zmian parametrów mechanicznych czy strukturalnych, ale także towarzyszących im zmian temperatury, wynikających z działania sprzężeń termomechanicznych. Nowe możliwości w tym kierunku zostały otworzone przez udoskonalenie kamery do badań w podczerwieni, umożliwiając przeprowadzenie bezstykowego pomiaru rozkładów temperatury na powierzchni próbki z dużą dynamiką i dokładnością [24, 25, 36, 55, 85-90]. Korzystając z tej techniki oraz szybkiej kamery filmowej, innowacyjne badania na temat inicjacji i rozwoju przemiany fazowej zostały wykonane przez J.A. Shawa i S. Kyriakidesa i opublikowane w pracach [114, 115]. Udokumentowano w niej, że przemiana fazowa indukowana naprężeniami inicjuje się w nachylonych pasmach zlokalizowanego odkształcenia od strony uchwytów i w miarę wzrostu odkształcenia przesuwa się w

kierunku środka próbki. Obszerne prace badawcze dotyczące stopów TiNi z pamięcią kształtu, m.in. w istotnej dla ich niezawodnego działania tematyce lokalizacji przemiany fazowej prowadzone są przez zespoły Q.P. Suna [35, 49, 121], M.A Iadicole, J.A. Showa *et al.* [39, 114, 115], P. Sittnera [116, 117], Lauche *et al.* [52], A. Schaefera *et al.* [111], i innych. Na szczególną uwagę zasługują prace zespołu Q.P. Suna w Hong-Kongu, który zajmuje się m.in. badaniem lokalizacji przemiany martenzytycznej w mikro-rurkach, służących do wytwarzania medycznych sond badawczych. Ślady rozwijającej się pod kątem przemiany martenzytycznej zarejestrowano szybką kamerą zarówno w przypadku odkształcanych rurek, jak również taśm ze stopu TiNi z pamięcią kształtu. Opublikowano wiele interesujących wyników, aczkolwiek dotychczas nie udało się zespołowi zarejestrować związanych z tymi efektami zmian temperatury. Przyczyną mogą być niewielkie efekty ilościowe w tym przypadku, brak doświadczenia w technice badań w podczerwieni ale także fakt, że nie czerniono próbek przed pomiarami. Ciągle niewielu uczonych na świecie zajmuje się eksperymentalnym badaniem sprzężeń termomechanicznych przemian fazowych indukowanych odkształceniem. Ciekawe badania doświadczalne, także w technice podczerwieni, uzupełniane modelem matematycznym na temat lokalizacji odkształcenia z uwzględnieniem sprzężeń termomechanicznych, w odniesieniu do różnych materiałów, w tym także stopów z pamięcią kształtu, prowadzone są przez H. Louche i A. Chrysochoosa we Francji [52]. Z kolei w Czechach, od lat prowadzone są prace nad stopami z pamięcią kształtu przez zespół P. Sittnera. W interesującej pracy przeglądowej [117] opublikowanej w 2005 r. autorzy stwierdzają, że pasma zlokalizowanej przemiany fazowej występują tylko w stopie tytanu z niklem, tylko w przypadku rozciągania i tylko w przypadku sterowaniu odkształceniem. Prezentowane w zakresie niniejszej pracy wyniki badań doświadczalnych wykazują, że pasma zlokalizowanej przemiany fazowej występują również w przypadku rozciągania monokryształu miedzi CuAlBe, także w przypadku rozciągania przy utrzymywaniu stałej prędkości naprężenia, a nawet w przypadku prostego ścinania [82-92, 96-102]. Rozbieżności zastały przedyskutowane z autorami w 2007 roku.

Natomiast w Acta Materialia (2007), S. Daly, G. Ravichandran, K. Bhattacharya, potwierdzili otrzymane w niniejszej pracy wyniki lokalizacji przemiany fazowej w zakresie supersprężystości, stosując inną techniką badawczą, tj. cyfrowej korelacji obrazów pól naprężeń *DIC* – *digital image correlation strain map* [14]. Autorzy powołują się na wyniki przedstawiane w zakresie niniejszej pracy, opublikowane w 2004 [90]. Podobne wyniki lokalizacji przemiany, otrzymane na podstawie analizy pól naprężeń w stopie z pamięcią kształtu otrzymano w Japonii [71].

Jak wynika z przeprowadzonych studiów, pomimo intensywnych prac prowadzonych w wielu ośrodkach naukowych nadal pozostaje wiele otwartych pytań i niejasności w tej tematyce badawczej.

W związku z tym, że właściwości TiNi SMA silnie zależą od temperatury, a w szczególności od relacji temperatury badań z temperaturami: M_s , M_f , A_s , A_f oraz zmian temperatury wynikającej ze sprzężeń termomechanicznych związanych z prędkością odkształcenia, dalszy rozwój zastosowań stopów z pamięcią kształtu zależy od badań termomechanicznych właściwości tych materiałów, prowadzonych w różnych warunkach obciążania, z uwzględnieniem pomiarów ich zmian temperatury.

W związku z tym, że podczas badań wstępnych stwierdzono, że przemiana martenzytyczna wprost i odwrotna zachodzą w pasmach, a niejednorodności tych przemian są niekorzystne z punktu widzenia zastosowań, zwłaszcza medycznych, szczególną uwagę zwrócono w pracy na zbadanie efektów lokalizacji przemiany.

W związku z tym, że podczas eksploatacji stopy TiNi SMA pracują w różnych konfiguracjach obciążania, przeprowadzenie kompleksowych badań doświadczalnych tych materiałów w procesie rozciągania, ścinania, obciążeń cyklicznych i zmęzeniowych jest istotne dla oszacowania warunków ich niezawodnej pracy.

Z kolei ostatnio duże znaczenie aplikacyjne mają prace nad kompozytami, których jednym ze składników jest stop z pamięcią kształtu, zwłaszcza, gdy drugim komponentem jest inny materiał inteligentny, np. polimer. Termomechanicznym właściwościom poliuretanu z pamięcią kształtu poświęcono ostatni rozdział pracy.

2. Opis eksperymentu w zakresie badań właściwości termomechanicznych materiałów z pamięcią kształtu

W rozdziale ogólnie przedstawiono stopy z pamięcią kształtu, a w szczególności scharakteryzowano badane w rozprawie stopy tytanu z niklem. Zamieszczono wyniki badań DSC oraz mikrostruktury tego materiału. Opisano stanowisko pomiarowe i zastosowaną metodykę badawczą. Omówiono możliwości stosowanej aparatury badań w podczerwieni oraz omówiono błędy pomiarowe.

2.1. Opis materiału i stanowiska badawczego

Obecnie w skali przemysłowej wykorzystuje się właściwości pamięci kształtu występujące w stopach różnych metali, wytwarzanych na bazie:

- miedzi, np. Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni,
- żelaza, np. Fe-Mn-Si, FeNiCoTi,
- niklu, np. NiAl, NiTi, TiNi,
- niklu z tytanem oraz innymi dodatkami, np. Ni-Ti-Fe, Ni-Ti-Cu, NiTi-X; gdzie X = Pt, Pd, Hf, Zr, i inne.

2.1.1. Charakterystyka stopu TiNi z pamięcią kształtu

Najczęściej badanymi i praktycznie stosowanymi materiałami z pamięcią kształtu są stopy tytanu z niklem, badane także w ramach niniejszej pracy. Wiele z właściwości tych stopów zostało odkrytych stosunkowo niedawno, np. przemiana R fazy, wpływ obróbki termomechanicznej na właściwości funkcjonalne, wpływ dodatkowych składników na temperaturę przemiany martenzytycznej, a niektóre, np. własności pętli histerezy są ciągle tematem prac prowadzonych w wiodących ośrodkach naukowych. Istnieje grupa stopów posiadających tzw. magnetyczną pamięć kształtu, w których przemiana martenzytyczna aktywowana jest polem magnetycznym (częstotliwość cyklu pracy może być wyższa). Atrakcyjnymi materiałami są kompozyty zawierające SMA (wykorzystywane np. jako materiały tłumiące drgania) oraz tzw. heterostrukture, w których SMA występują w postaci cienkich warstw i stanowią np. mikroaktuatory w systemach mikroelektromechanicznych (MEMS).

Aczkolwiek tańsze i łatwiej obrabialne są stopy na bazie np. miedzi, to TiNi obejmują około 90% wszystkich zastosowań stopów z pamięcią kształtu. Wynika to ze szczególnie korzystnych właściwości stopu TiNi, często o strukturze intermetalicznej, posiadającego w składzie chemicznym po około 50% tytanu i niklu, przy czym nawet niewielka przewaga któregoś składnika radykalnie wpływa na zmianę właściwości.

O szczególnej popularności tych stopów decydują następujące czynniki:

1. TiNi SMA wykazują najlepsze własności pamięci kształtu i supersprężystości w znacznym zakresie - do 8% odkształcenia. W zakresie *R* fazy (poniżej 1%), możliwe jest bezpieczne otrzymanie nawet kilku milionów cykli obciążenia.
2. TiNi SMA zbudowane są z bardzo małych ziaren. Sprzyja to precyzyjnej obróbce i utrzymaniu np. drutu o średnicy poniżej 100 mikrometrów, podczas gdy minimalna średnica drutu dla stopu miedzi wynosi 200 mikrometrów.
3. TiNi SMA to materiały odporne na korozję, co umożliwia stosowanie ich również w agresywnych chemicznie środowiskach, np. w wodzie morskiej, a także w organizmie człowieka jako implanty, aczkolwiek ze względu na obecność niklu jego biogodność jest ciągle dyskutowana.
4. TiNi SMA charakteryzują doskonałe właściwości zmęczeniowe; wytrzymałość podczas eksploatacji w zakresie fazy martenzytycznej wynosi 10^5 , a w zakresie *R* fazy nawet 10^7 cykli pracy. Ponadto cechuje je wysoka ciągliwość, kowalność, odporność na ścieranie, wibracje, itp.

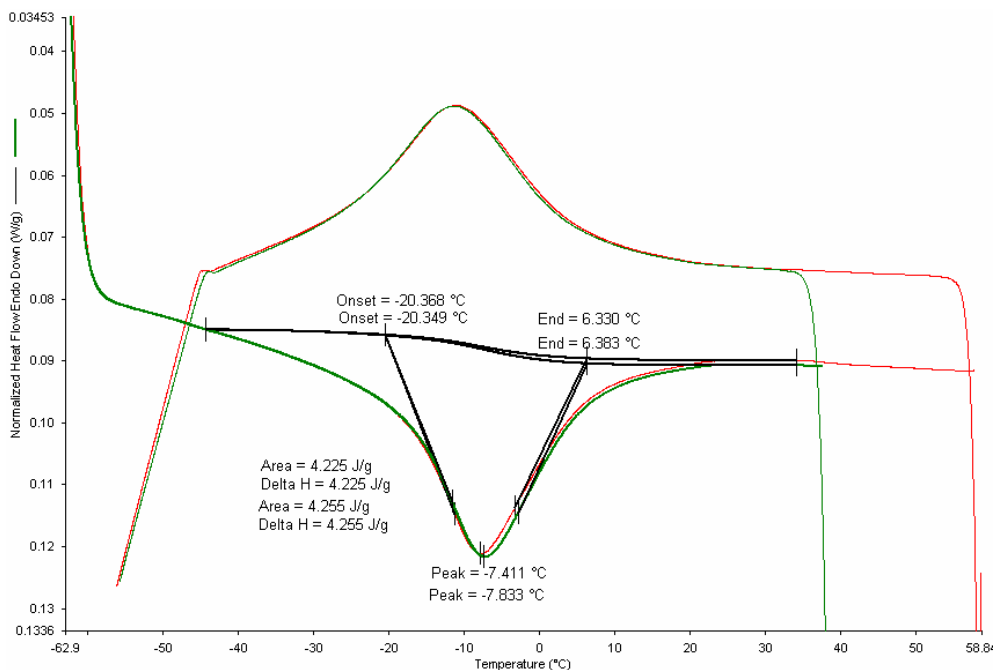
Produkcja stopów TiNi z pamięcią kształtu jest skomplikowana, materiał wymaga dokładnie ustalonego składu chemicznego, istotną rolę odgrywają śladowe nawet ilości pierwiastków dodatkowych, ważne jest ściśle zachowanie reżimów procesu technologicznego, w szczególności parametrów obróbki termicznej [64 - 67, 77, 78]. Aktualnie nowoczesne technologie zapewniają otrzymywanie wysokiej jakości precyzyjnie wykonanych stopów TiNi w postaci prętów, cienkich rurek, czy drutów. W przypadku pasków i blaszek szerokości do 50 mm można uzyskać grubości w zakresie od 30 mikronów do 1 mm, a przy szerokości powyżej 130 mm można uzyskać grubości powyżej 1 mm [15, 20, 21]. Tego typu wyroby ze stopu TiNi stosowane są w konstrukcjach czujników lub przekaźników. Z kolei rosnące zastosowania przemysłowe stwarzają zapotrzebowanie na precyzyjnie wykonane

duże elementy tego stopu, których technologia jest jeszcze bardziej skomplikowana. Przez długi okres czasu trudno było uzyskać wyroby inne od drutu czy taśmy, co ograniczało możliwości aplikacyjne tych materiałów. Ostatnio w kilku ośrodkach, m.in. na uniwersytecie w Mie w Japonii, opracowano we współpracy z przemysłem metodę produkcji stopu TiNi z pamięcią kształtu na bazie technologii proszków, pozwalającą na otrzymywanie dużych elementów, również o złożonych kształtach.

2.1.2. Materiał i próbki - TiNi SMA

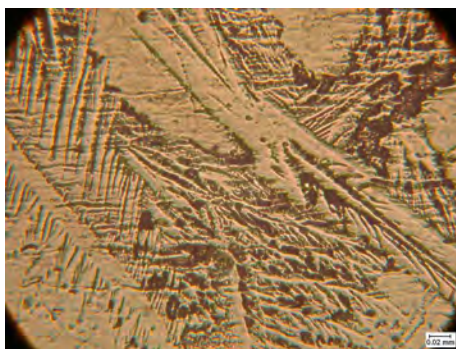
W zakresie niniejszej pracy badania doświadczalne zmian parametrów mechanicznych i temperatury przeprowadzono na polikrystalicznych próbkach stopu TiNi z pamięcią kształtu, występujących w postaci taśm, drutów, rurek i krążków, wyprodukowanych przez niezależnych producentów w Japonii i Niemczech.

1. Stop oznaczony TiNi uzyskano w ramach współpracy z AIT, Toyota-City. Został on wyprodukowany przez Japońską firmę Furukawa Electric Co., w postaci taśmy o wymiarach 10 mm × 0.4 mm. Wyniki badań DSC przedstawia rys. 2.1.



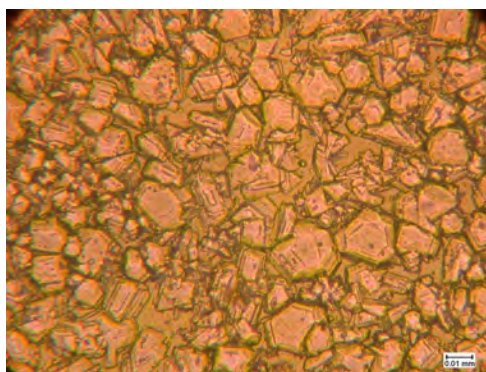
Rys. 2.1. Krzywe DSC dla stopu TiNi z pamięcią kształtu.

Na podstawie uzyskanych wykresów oszacowano, że charakterystyczna temperatura tego stopu $279 < A_f < 288$ K. Z tego materiału wycinano próbki przeznaczone do badań rozciągania, obciążeń cyklicznych, doświadczeń z wprowadzonymi przystankami podczas obciążania i odciążania. Strukturę tego stopu TiNi, otrzymaną po kilku cyklach odkształcania, przy powiększeniu 200 razy pokazano na rys. 2.2. Przedstawiona struktura tego stopu jest podobna do struktur TiNi SMA, uzyskanych w wyniku odkształcenia i starzenia [7, 77].



Rys. 2.2. Struktura stopu TiNi z pamięcią kształtu przy powiększeniu 200 razy.

Na fotografii widoczna jest struktura ziarnista austenitu. Średnia wielkość ziaren wynosi 0.012 mm (średnie odchylenie standardowe 0.003 mm).



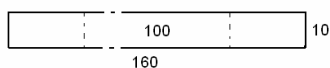
Rys. 2.3. Struktura stopu NiTi SMA przed odkształcaniem; powiększenie 500 razy.

2. Stop oznaczony NiTi, zakupiony w firmie Memory-Metalle GmbH, otrzymano w postaci walcowanych blach o wymiarach 400 mm × 82 mm × 0.5 mm. Skład

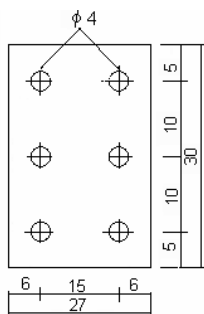
chemiczny tego stopu: Ni-55.85wt%Ti-44.12wt%, a charakterystyczna temperatura A_f oznaczająca koniec przemiany austenitycznej, według atestu firmy wynosi 285 K. Z otrzymanych blach wycinano próbki przeznaczone do badań ścinania oraz rozciągania. Na rys. 2.3 przedstawiono fotografię struktury próbki tego stopu przed badaniami, przy powiększeniu 500 razy. Widoczna jest wyraźna struktura austenityczna, średnia wielkość ziaren 0.012, a średnie odchylenie standardowe 0.003.

Stosowane do badań obydwa materiały, czyli stopy tytanu z niklem otrzymane w Japonii i Niemczech, różnią się nieznacznie składem chemicznym, lecz ich temperatura A_f , powyżej której materiał istnieje tylko w fazie austenitu, jest zbliżona i w obydwu przypadkach niższa od temperatury otoczenia. Oznacza to, że podczas odkształcania w warunkach pokojowych występuje zjawisko pseudospłaszczości, czyli po przejściu stymulowanej odkształcaniem przemiany martenzytycznej wprost w procesie odciążania samoczynnie zachodzi przemiana odwrotna.

Na tych materiałach, oraz na polimerze z pamięcią kształtu, a konkretnie poliuretanie wyprodukowanym przez Mitsubishi Heavy Industry LTD w Japonii, przeprowadzono według określonego programu badania rozciągania i ścinania. Właściwości materiału, kształt i wymiary próbek oraz wyniki badań polimerów z pamięcią kształtu omówiono w rozdz. 7.



Rys. 2.4. Kształt i wymiary próbek TiNi SMA do badań rozciągania.



Rys. 2.5. Kształt i wymiary próbek TiNi SMA do badań ścinania.

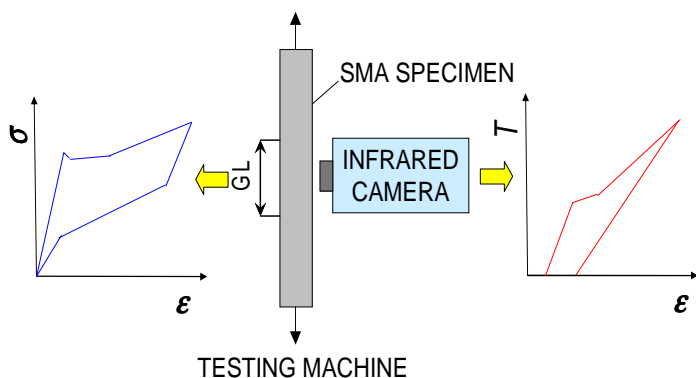
Badania rozciągania TiNi SMA przeprowadzono dla próbek płaskich o kształcie i wymiarach przedstawionych na rys. 2.4: 160 mm × 10 mm × 0.4 mm, o długości części roboczej (*gauge length GL*) 100 mm. Wycinano je z otrzymanych pasków blachy o tej szerokości, co uniemożliwiło wykonanie próbek łódeczkowych.

Badania prostego ścinania stopu TiNi przeprowadzono dla próbek o kształcie i wymiarach przedstawionych na rys. 2.5. Grubość tych próbek wynosiła 0.5 mm.

W programie pracy przeprowadzono również badania rozciągania monokryształu stopu z pamięcią kształtu na bazie miedzi (CuAlBe). Były to próbki drutu o średnicy 2 mm i długości bazy pomiarowej 86 mm, otrzymane we Francji.

2.2. Opis aparatury badawczej

Badania doświadczalne przeprowadzono w IPPT na maszynie wytrzymałościowej o napędzie hydraulicznym MTS 858, badania z przystankami obciążania na maszynie Instron 5867 o napędzie mechanicznym, z zastosowaniem kamery termowizyjnej. Schemat ideowy stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys. 2.6. Podczas badań rejestrowano parametry mechaniczne oraz rozkłady natężenia promieniowania podczerwonego z powierzchni próbki. Rozkłady te rejestrowano za pomocą kamery termowizyjnej, umożliwiającej cyfrowy zapis termogramów, tzn. obrazów podczerwieni z wysoką częstotliwością do 50 Hz. Taki zapis pozwala na odtwarzanie obrazów, obliczanie temperatury i przedstawianie jej w dowolnym czasie w funkcji różnych parametrów procesu odkształcania.



Rys. 2.6. Schemat ideowy stanowiska do termomechanicznych badań materiałów z pamięcią kształtu w procesie rozciągania.

Stosowano kamerę długofalową, o zakresie długości fali 7.5 - 13 mikrometrów, oraz wymiarach matrycy 320×240 pikseli. Rozdzielczość otrzymanego obrazu zależy od odległości pomiędzy kamerą a obiektem badań oraz rodzaju wybranego obiektywu. W przypadku tych badań, w zależności od potrzeby stosowane były różne obiektywy i odległości. W większości prezentowanych wyników pomiarów odległość próbka – kamera wynosiła około 10 cm, zapewniając rozdzielczość obrazu 0.3 mm. Czułość temperaturowa kamery wg instrukcji, w zakresie temperatur do 30°C wynosi 0.08 K, dokładność pomiaru $\pm 2\%$ mierzonego zakresu temperatury. W pomiarach założono, że ze względu na niewielką grubość próbki, jej dobrą przewodność cieplną oraz jednorodność procesu nie ma znaczącego gradientu temperatury w głąb próbki, co jest także potwierdzone w literaturze [52, 55]. W celu zwiększenia i ujednorodnienia emisyjności, powierzchnię próbki pokrywano cienką warstwą sadzy. Ma ona pewien niewielki wpływ na mierzone wartości temperatury oraz synchronizację zjawisk, ponieważ powoduje pewne przesunięcie w czasie. Tym niemniej przybliżamy w ten sposób próbkę do ciała doskonale czarnego, co zdecydowanie zwiększa czułość i dokładności pomiaru [55].



Rys. 2.7. Fotografia stanowiska do termomechanicznych badań materiałów z pamięcią kształtu w procesie rozciągania.

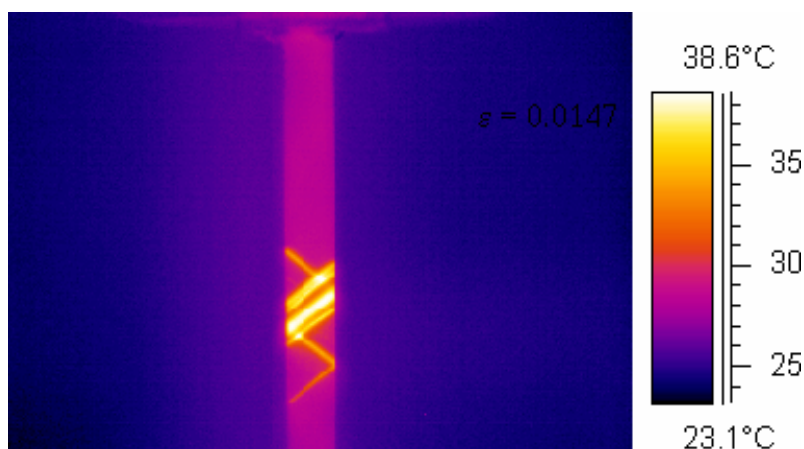
Badania w IPPT zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej $T_0=295\text{K}$ (22°C) oraz wilgotności powietrza około 60%. Odształcenie próbki rejestrowano za pomocą ekstensometru. Po każdym pomiarze próbkę wygrzewano w komorze termicznej w temperaturze 140°C w czasie 20 min. Metodyka badań w podczerwieni zastosowana do badań stopów z pamięcią kształtu prezentowanych w niniejszej pracy została wypracowana w ciągu kilkunastu lat prowadzonych badań różnych metali, stali, stopów, kompozytów i polimerów [24-29, 73, 75, 79-105]. Fotografie stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys. 2.7.

2.2.1. Omówienie możliwości stosowanej kamery termowizyjnej

W prezentowanych wynikach w pracy wykorzystano różne możliwości stosowanej kamery termowizyjnej Therma CAMtm PM 695 FLIR Co:

- 1) rejestrację rozkładów temperatury na powierzchni próbki,
- 2) pomiar średniej temperatury z dowolnie wybranego pola na jej powierzchni,
- 3) przebieg zmian temperatury w wybranym punkcie lub kilku punktach dowolnie umieszczonych na powierzchni próbki.

Przykład otrzymanego termogramu, tj. rozkładu temperatury na powierzchni próbki stopu TiNi, otrzymanego w początkowym etapie przemiany martenzytycznej wprost, przedstawiono na rys. 2.8.

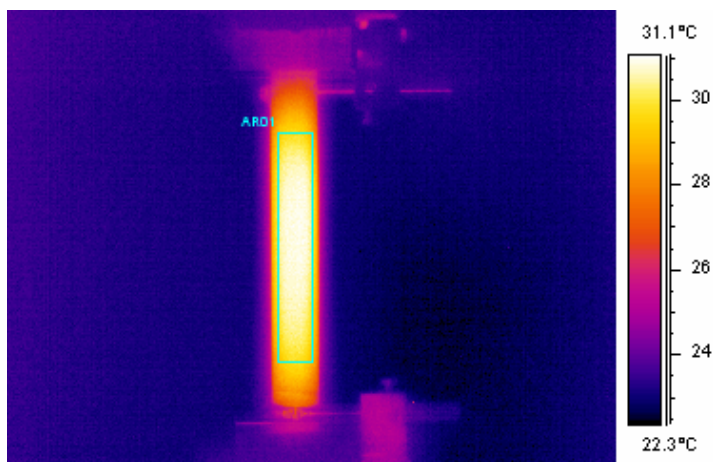


Rys. 2.8. Przykład termogramu, tj. rozkładu temperatury na powierzchni próbki stopu TiNi z pamięcią kształtu podczas rozciągania.

Otrzymane termogramy pozwoliły zauważyć, że pasma nowej fazy rozchodzą się w dwóch, prostopadłych do siebie kierunkach. Korzystając z tych termogramów, zmierzono wartość kąta, pod jakim rozchodzą się pasma nowej fazy.

Uwzględniając emisyjność próbki, odległość próbka-kamera oraz temperaturę otoczenia, obliczono wartość temperatury średniej oraz rozkłady temperatury na powierzchni próbki, temperaturę oszacowano także w miejscu lokalizacji.

Natomiast średnią temperaturę powierzchni próbki obliczano z wybranego obszaru, takiego samego dla danego rodzaju badań, w przypadku rozciągania o wymiarach 8mm x 60mm, położonego w centralnej części próbki, aby w jak największym stopniu zminimalizować wpływ uchwytów oraz otoczenia (rys. 2.9). Wyznaczoną w ten sposób średnią zmian temperatury próbki ($\Delta T = T - T_o$), T_o - temp. otoczenia, przyjęto jako najbardziej miarodajną do ogólnej analizy efektów sprzężeń termomechanicznych. Tę zmianę najczęściej przedstawiano w prezentowanych zależnościach zmian temperatury od parametrów mechanicznych lub czasu pomiaru.



Rys. 2.9. Obszar wybrany do obliczania średniej temperatury próbki.

Wyznaczona doświadczalnie różnica wartości średniej temperatury próbki oraz w paśmie lokalizacji (rys. 2.8) wynosi około 8K.

2.3. Omówienie błędów pomiarowych

Na błąd pomiarów mechanicznych wpływają wszelkiego rodzaju niedopasowania maszyny wytrzymałościowej, których wpływ ograniczono poprzez ustawianie w miarę możliwości niewielkiego, aby nie zaburzać wyników, obciążenia wstępnego. Możliwy jest także błąd wynikający z niedopasowania uchwytów, który starano się ograniczyć poprzez dokładne mocowanie próbki i sprawdzanie stopnia dopasowania przed każdym pomiarem. Istnieje także pewien błąd wynikający z faktu, że podczas badanej przemiany fazowej, w szczególności zlokalizowanej, rozciąganie przestaje być jednoosiowe. Sumaryczny błąd pomiaru odkształcenia został oszacowany na 0.1%, siły około 1%.

Z kolei czynniki wpływające na błąd pomiarów w podczerwieni szacowane w punkcie 2.2 pozwalają osiągnąć w stosowanym zakresie pomiarowym dokładność pomiaru temperatury 0.2 K.

Wartość sumarycznego błędu pomiaru odkształcenia i temperatury zależy ponadto od rodzaju eksperymentu, przeprowadzanego w zakresie niniejszej pracy.

3. Efekty cieplno-deformacyjne w stadium nukleacji i rozwoju przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej podczas rozciągania TiNi SMA

W rozdziale przedstawiono wyniki własnych badań doświadczalnych mających na celu zbadanie, czy i w jaki sposób rodzaj przyjętego sterowania obciążaniem próbki, naprężeniem czy odkształceniem, wpływa na nukleację i rozwój przemiany fazowej. Motywacją do podjęcia niniejszych badań była rozpowszechniona w wielu publikacjach opinia o jednorodności przemiany martenzytycznej i odwrotnej w procesie rozciągania próbek ze stopu TiNi z pamięcią kształtu ze stałą prędkością naprężenia [117], nie znajdująca potwierdzenia we wstępnych wynikach własnych badań [75, 87-90]. Niejednorodności przemiany zarejestrowano również podczas rozciągania monokryształu miedzi CuAlBe. Przeanalizowano wpływ prędkości odkształcenia na rozwój przemiany oraz charakterystyki mechaniczne i temperaturowe. Pasma zlokalizowanej przemiany martenzytycznej przedstawiono w różnych technikach rejestracji.

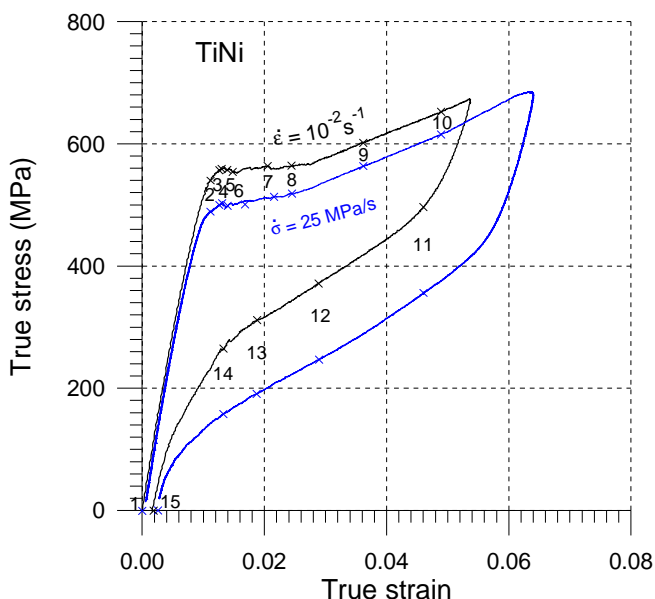
3.1. Nukleacja i rozwój przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej w stopie TiNi z pamięcią kształtu przy sterowaniu odkształceniem i naprężeniem

W związku z postawionymi celami, zaprojektowano i przeprowadzono badania, a następnie porównano otrzymane charakterystyki mechaniczne oraz temperaturowe stopu TiNi SMA, uzyskane przy sterowaniu stałą prędkością odkształcenia oraz stałą prędkością naprężenia, dla różnych prędkości odkształcania. Przykład krzywych naprężenie-odkształcenie dla wybranych dwóch prędkości 10^{-2}s^{-1} oraz 25 MPa/s przedstawiono na rys. 3.1. Zmiany odkształcenia i temperatury w czasie dla tych prędkości przedstawiono na rys. 4.10 a, b. Zakresy odkształcenia są trochę różne, ale jak wynika z rysunku 3.12, zmiana zakresu odkształcenia nie ma zasadniczego wpływu na przebieg przemian fazowych. Na rys. 3.1 zaznaczono punkty odpowiadające termogramom przedstawionym na rys. 3.2; numery nad kolejnymi termogramami odpowiadają punktom zaznaczonym na krzywych rys. 3.1. Kolejne rysunki 3.3–3.5 wyjaśniają, dlaczego do porównania wzięto pod uwagę wyniki uzyskane z tymi prędkościami odkształcania. Mianowicie, dla 25 MPa/s odcinek charakterystyki naprężenie-odkształcenie w zakresie przemiany martenzytycznej jest

równoległy do odcinka odpowiadającego tej przemianie przy sterowaniu odkształceniem z prędkością 10^{-2}s^{-1} (rys. 3.3), czego już nie stwierdza się dla przemiany odwrotnej (rys. 3.4a) a tym bardziej dla innych prędkości (rys. 3.5). Pewne rozbieżności występują przy porównaniu prędkości odkształcenia (rys. 3.4b).

Na rysunku 3.2 przedstawiono 15 termogramów otrzymanych przy różnych wartościach odkształcenia, takich samych przy sterowaniu odkształceniem i naprężeniem. Ich wartości opisano na termogramach. Po lewej stronie umieszczono termogramy obrazujące zmiany temperatury próbki obciążanej i odciążanej przy prędkości 10^{-2}s^{-1} , po prawej przy stałej prędkości naprężenia 25 MPa/s.

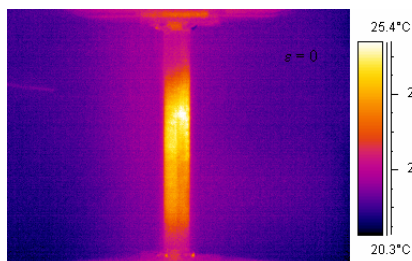
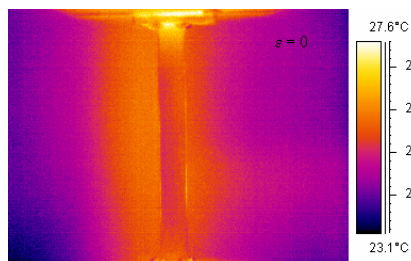
Ponieważ przemiany fazowe związane są z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła, badanie zmian temperatury próbki za pomocą kamery termowizyjnej z wysoką częstotliwością 50 Hz oraz analiza kolejnych termogramów rys. 3.2, w odniesieniu do wartości odkształceń rys. 3.1, pozwalają na śledzenie tych procesów. Dynamikę efektów lokalizacji przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej w próbce oddają filmy, na których zarejestrowano zmiany rozkładów temperatury.



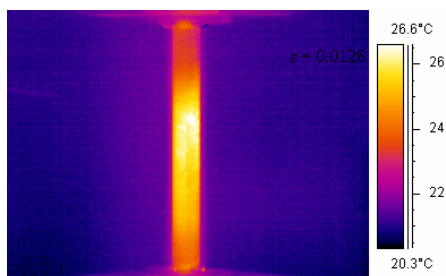
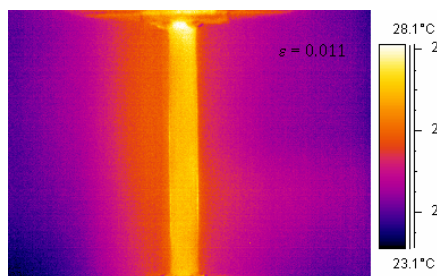
Rys. 3.1. Charakterystyki naprężenie-odkształcenie stopu TiNi SMA dla stałej prędkości naprężenia 25 MPa/s oraz stałej prędkości odkształcenia 10^{-2}s^{-1} ; punkty zaznaczone na krzywych odpowiadają kolejnym termogramom na rys. 3.2.

$\dot{\varepsilon} = \text{const.}$ $\dot{\sigma} = \text{const.}$

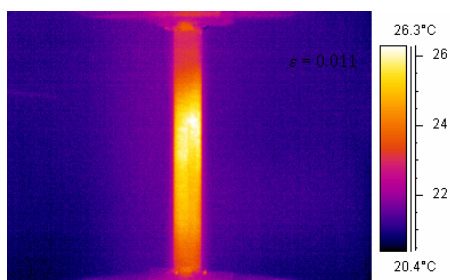
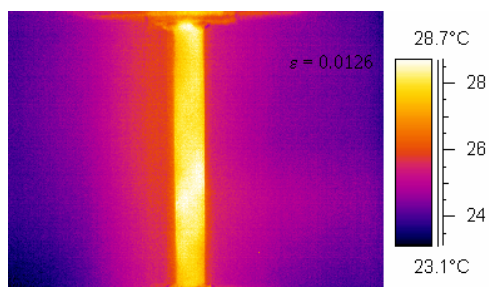
(1)



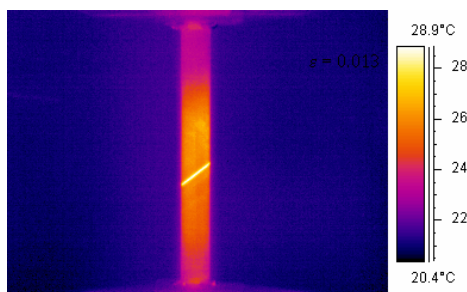
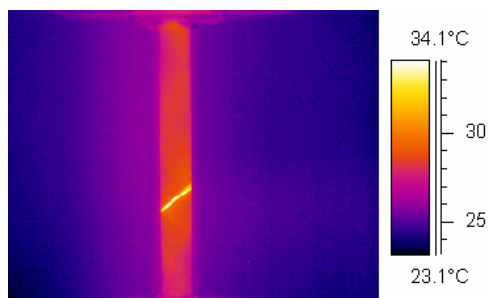
(2)



(3)



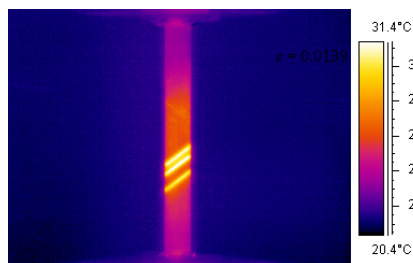
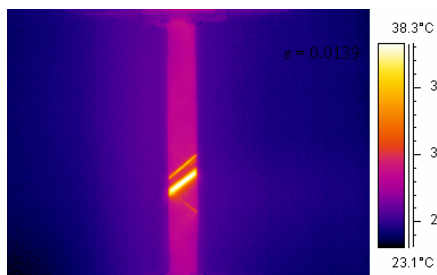
(4)



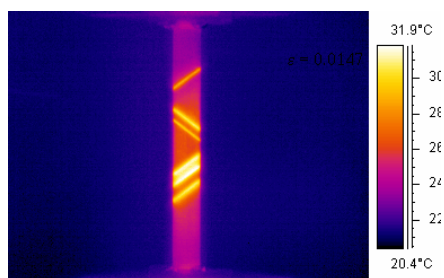
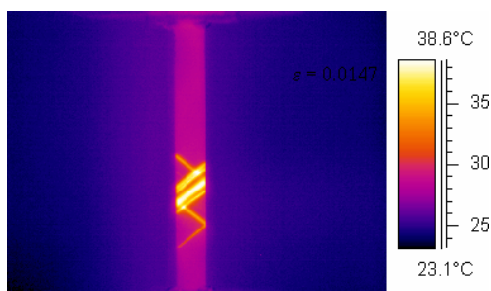
Termogramy otrzymane w punktach 1, 2, 3, 4 rysunku 3.1

$\dot{\epsilon} = \text{const.}$ $\dot{\sigma} = \text{const.}; \text{c.d.}$

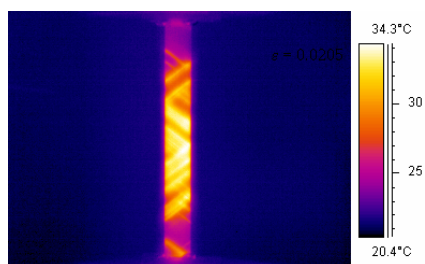
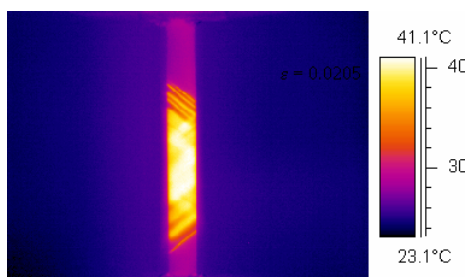
(5)



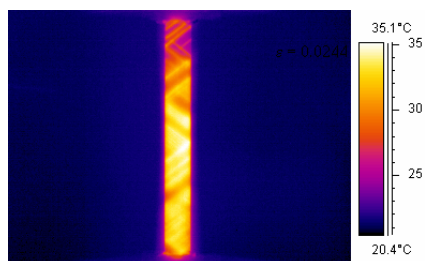
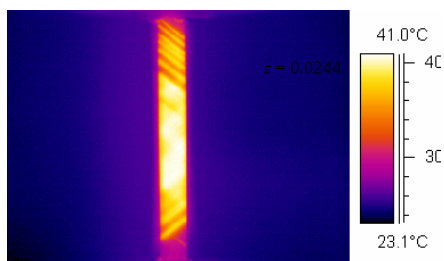
(6)



(7)



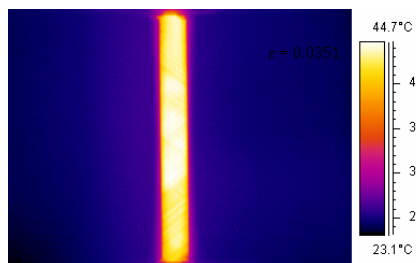
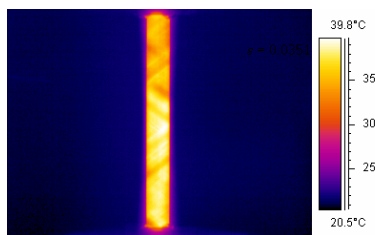
(8)



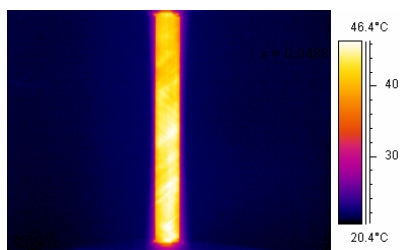
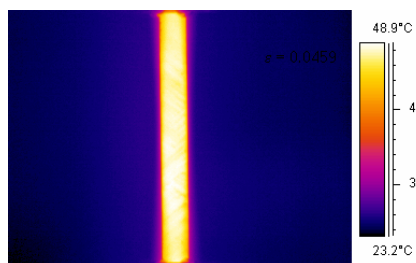
Termogramy otrzymane w punktach 5, 6, 7, 8 rysunku 3.1

$\dot{\epsilon} = \text{const.}$

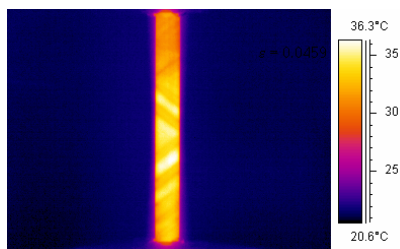
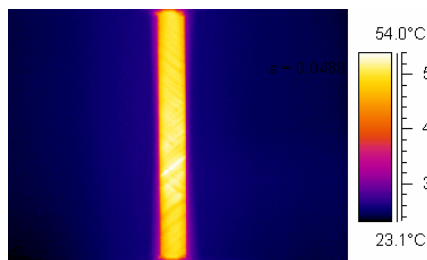
(9)


 $\sigma = \text{const.; c.d.}$


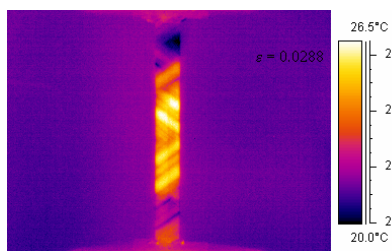
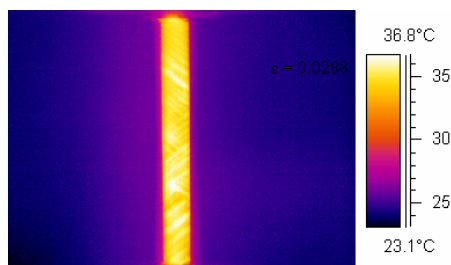
(10)



(11)



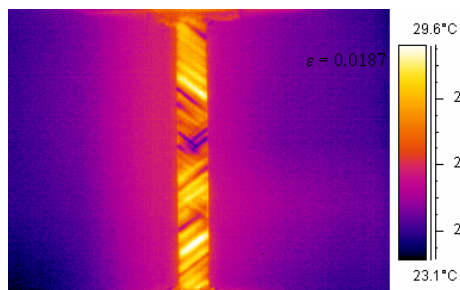
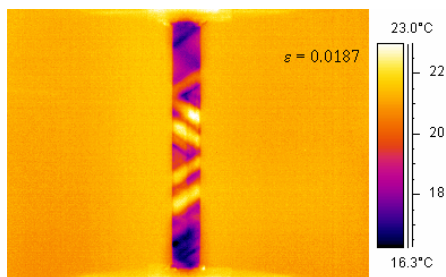
(12)



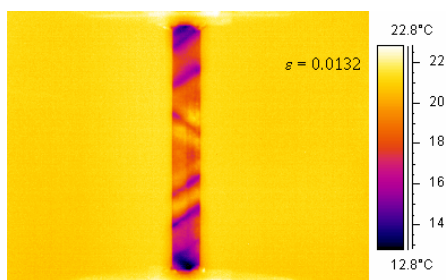
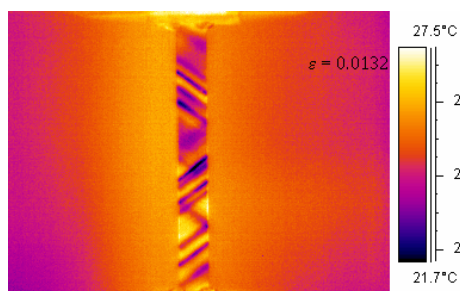
Termogramy otrzymane w punktach 9, 10, 11, 12 rysunku 3.1

$\dot{\varepsilon} = \text{const.}$

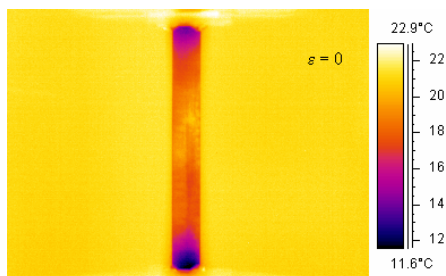
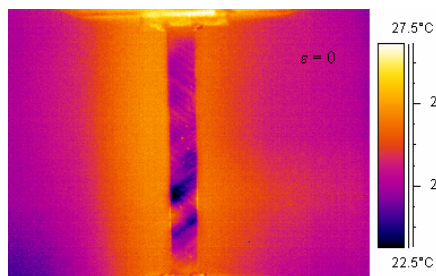
(13)

 $\dot{\sigma} = \text{const.}; \text{c.d.}$ 

(14)



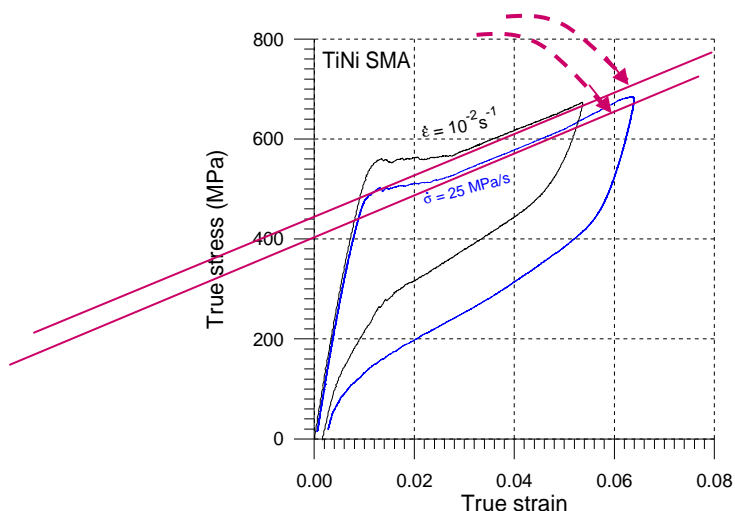
(15)



Rys. 3.2. Termogramy uzyskane podczas rozciągania stopu TiNi odpowiadające odkształceniom zaznaczonym kolejnymi punktami na krzywych $\sigma(\varepsilon)$ – rys. 3.1; po lewej stronie termogramy otrzymane przy stałej prędkości odkształcenia $\dot{\varepsilon} = 10^{-2} \text{s}^{-1}$, po prawej – przy stałej prędkości naprężenia $\dot{\sigma} = 25 \text{MPa/s}$.

Przed rozciąganiem obrazy termiczne próbek są w miarę jednorodne, np. niewielkie zakłócenia na termogramie po prawej stronie wynikają tylko z odbić promieniowania otoczenia przy jeszcze nie naprężonej próbce. W początkowym zakresie rozciągania, po odkształcaniu czysto sprężystym, w okresie wzrostu

naprężenia aż do osiągnięcia lokalnego maksimum (rys. 3.1), temperatura próbki nieznacznie wzrasta, aczkolwiek jej obraz termiczny pozostaje jednorodny (rys. 3.2 (2) i 3.2 (3)), co świadczy o tym, że makroskopowo proces odkształcenia (przemiany) jest jednorodny. Prawdopodobnie, jest to makroskopowy przejaw początków przemiany martenzytycznej, inicjowanej w małych obszarach pojedynczych ziaren o sprzyjającej orientacji do kierunku rozciągania. Statystyczny rozkład tych ziaren jest dość równomierny i dlatego obserwowany początek przemiany jest makroskopowo jednorodny.

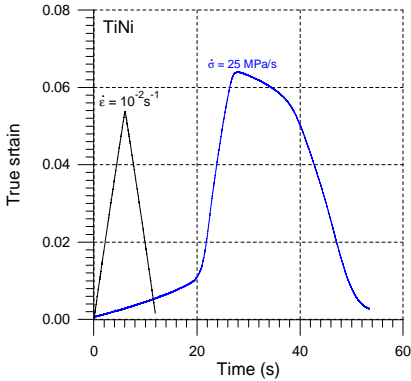


Rys. 3.3. Charakterystyki naprężenie-odkształcenie stopu TiNi SMA dla stałej prędkości naprężenia 25MPa/s oraz odkształcenia 10^{-2}s^{-1} ; kryterium wyboru tych prędkości deformacji.

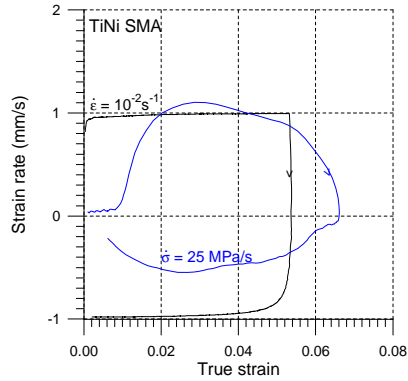
Przy odkształceniu rzeczywistym $\varepsilon = 0.013$, odpowiadającym lokalnemu maksimum naprężenia, na obydwu termogramach pojawia się pasmo wyższej temperatury świadczące o rozpoczęciu w tych obszarach zlokalizowanej przemiany martenzytycznej; rys. 3.2 (4). Obserwowane pasmo jest skierowane pod kątem około 48° do kierunku rozciągania. Oszacowano, że różnica temperatur pomiędzy pasmem a próbką dochodzi do 8K, przy czym w próbce odkształcanej ze stałą prędkością naprężenia jest ona nieco niższa. Wydaje się, że przyczyną niższego przyrostu temperatury w próbkach odkształcanych przy $\dot{\sigma} = \text{const.}$ jest większy odpływ ciepła w początkowym zakresie odkształcenia przy niższej prędkości odkształcania w tym

obszarze, (rys. 3.4 a, b).

a)



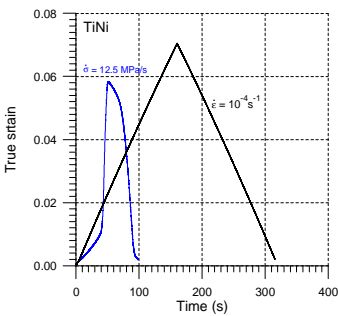
b)



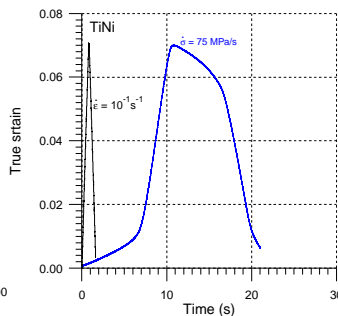
Rys. 3.4. a) Zmiany odkształcenia w funkcji czasu oraz b) zależność prędkości odkształcania w funkcji odkształcenia próbki rozciąganej z $\dot{\epsilon} = \text{const.} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ oraz $\dot{\sigma} = \text{const.} = 25 \text{ MPa/s}$

W miarę rozciągania pasmo o wyższej temperaturze staje się szersze oraz pojawiają się nowe pasma zlokalizowanej przemiany, najpierw równoległe, a później rozwijające się w kierunku prawie prostopadłym do pasm początkowych; rys. 3.2 (5) i 3.2 (6). Przy wyższych odkształceniach pojawia się coraz więcej takich pasm, które się ponadto wzajemnie nakładają; rys. 3.2 (7) - (10).

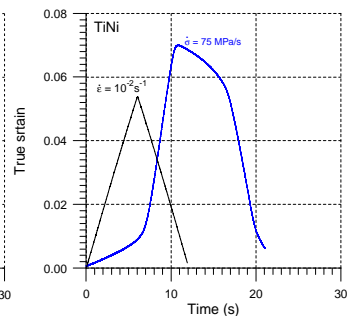
a)



b)



c)



Rys. 3.5. Porównanie zmian odkształcenia w funkcji czasu dla różnych prędkości odkształcania: a) 10^{-4} s^{-1} i 12.5 MPa/s, b) 10^{-1} s^{-1} i 75 MPa/s, c) 10^{-2} s^{-1} i 75 MPa/s.

Na szczególną uwagę podczas procesu zasługują termogramy nr (8), na których

widać, że pasma zlokalizowanej przemiany martenzytycznej dotarły do uchwytów próbki. Sygnalizują one bardzo ważny etap przemiany martenzytycznej. Od tej chwili zachodzi ona makroskopowo coraz bardziej jednorodnie, a wydzielanie ciepła z kolei odbywa się jeszcze bardziej intensywnie, co znajduje także odzwierciedlenie w przebiegach charakterystyk mechanicznych i temperaturowych. Mianowicie, krzywe odkształcenie-napężenie $\sigma(\varepsilon)$, które dotychczas miały falisty przebieg, podobny do występujących podczas zarejestrowanych w stalach pasm Lüdersa [14, 52, 71, 117] stają się bardziej gładkie, natomiast ich kąt nachylenia zdecydowanie wzrasta. Występuje więc na tym etapie odkształcenia i dość już zaawansowanej przemiany martenzytycznej pewien punkt przegięcia (rys. 3.1). Podobne wnioski, z zarysowanym punktem przegięcia włącznie, nasuwają się także z obserwacji charakterystyk temperaturowych, (rys. 3.6, 3.7) [87-92]. Następnie, dla jeszcze bardziej zaawansowanego odkształcenia i przemiany fazowej, obraz termiczny tych pasm w wyniku przepływu ciepła staje się coraz bardziej rozmyty, przy czym średnia temperatura próbki intensywnie wzrasta. Pod koniec zakresu odkształcenia, przyrost temperatury w pasmach przemiany fazowej dla próbki rozciąganej z $\dot{\varepsilon} = 10^{-2} \text{s}^{-1}$ dochodzi do 29 K (rys. 3.8), podobnie przy $\dot{\sigma} = 25 \text{ MPa/s}$ (rys. 3.9).

Jak wynika z analizy wyników otrzymanych charakterystyk mechanicznych oraz zmian temperatury, nie można stwierdzić wyraźnych jakościowych różnic w przebiegach martenzytycznej przemiany fazowej próbek rozciąganych ze stałą prędkością odkształcenia oraz stałą prędkością naprężenia. Przemiana ta rozpoczyna się przy tej samej wartości odkształcenia, a jej przebieg, czyli rozwój pasm przemiany odbywa się w podobny sposób. Pewne różnice szerokości obrazów termicznych rejestrowanych pasm wynikają raczej z różnej prędkości odkształcenia w tym zakresie rozciągania, co ilustrują wykresy przedstawione na rysunku 3.4.

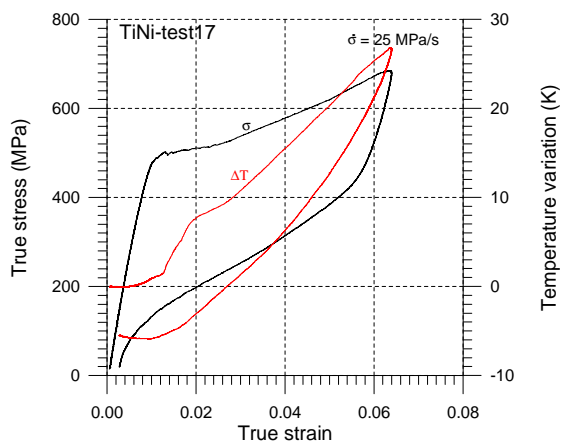
W początkowym etapie odciążania (rys. 3.1, 3.2, termogramy (11) - (15)), po przejściu zakresu sprężystego różnice obrazów termicznych próbek odkształcanych stałą prędkością naprężenia oraz odkształcenia nie są znaczące – rys. 3.2 (11). Na przykład próbka przy $\dot{\sigma} = \text{const.}$ ma nieco niższą temperaturę oraz dokładniej zarysowane pasma przemiany odwrotnej. Różnice te stają się bardziej wyraźne w dalszym etapie odciążania; rys. 3.2, termogramy (12) - (14).

W próbkach odciążanych ze stałą prędkością odkształcenia największe spadki temperatury obserwuje się w środkowej części próbki, w pasmach przemiany odwrotnej. Pasma przemiany odwrotnej są wąskie i bardzo liczne. Temperatura tych obszarów próbki na końcu odciążania spada poniżej początkowej, rys. 3.2 (15), 3.6. Największy spadek temperatury w centralnej części próbki wynika w tym przypadku zarówno z symetrii procesu - to tu zaczęły pojawiać się pasma, jak również ograniczonego zakresu odkształcenia, w tym przypadku poniżej maksymalnego (rys. 3.1). Można więc wnioskować, że w centralnej części próbki proces przemiany martenzytycznej, a w związku z tym także odwrotnej, jest w przypadku sterowania stałą prędkością odkształcenia bardziej zaawansowany.

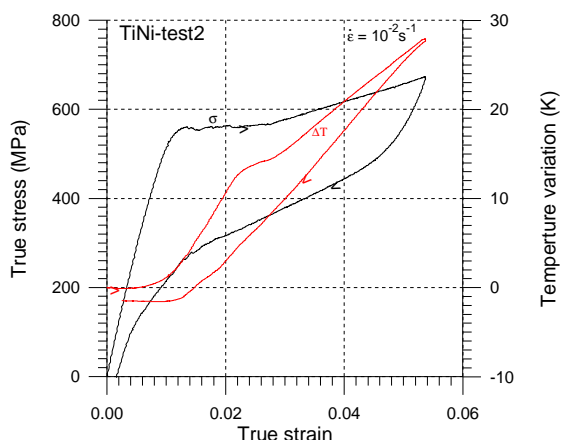
Natomiast w próbkach odciążanych ze stałą prędkością naprężenia największe spadki temperatury obserwuje się tuż przy szczękach maszyny wytrzymałościowej, skąd też zaczyna rozwijać się przemiana odwrotna; rys. 3.2 (12) - 3.2 (14). Pasma przemiany w tym przypadku są znacznie szersze i mniej liczne. W omawianym teście temperatura w tych pasmach spada o około 7K poniżej temperatury początkowej próbki; rys. 3.2 (15). W testach przeprowadzanych z niższą prędkością naprężenia, obserwowano obniżanie się temperatury dochodzące do 10K poniżej początkowej temperatury próbki (otoczenia).

Obserwowane pewne różnice w stosunku do sterowania stałą prędkością odkształcenia wynikają z faktu, że przy sterowaniu stałą prędkością naprężenia czas procesu do uzyskania danej wartości odkształcenia jest znacznie dłuższy. Wynika to zarówno z obserwacji filmu z pomiarów jak również z rys. 3.4. Czynnikiem czasowym powoduje także, że wyższe spadki temperatury próbki po pomiarze stwierdzono dla niższych prędkości odkształcenia, czyli gdy warunki pomiaru zasadniczo odbiegają od adiabatycznych i na ostateczny wynik zdecydowany wpływ ma odpływ ciepła.

Pierwsze pasma zlokalizowanej przemiany fazowej dla obydwu rodzajów sterowania rejestrowano zazwyczaj w centralnej części próbki. Jest to istotne, ponieważ w wynikach jednych z pierwszych badań lokalizacji przemiany martenzytycznej, opublikowanych w pracach [114, 115], lokalizacja rozpoczynała się w części chwytowej próbki. Były to bardzo małe próbki i wpływ zgniotu części chwytowej mógł mieć wpływ na taki przebieg przemiany.



Rys. 3.6. Naprężenie i zmiany średniej temperatury próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu obciążanej ze stałą prędkością odkształcania 10^{-2}s^{-1} .



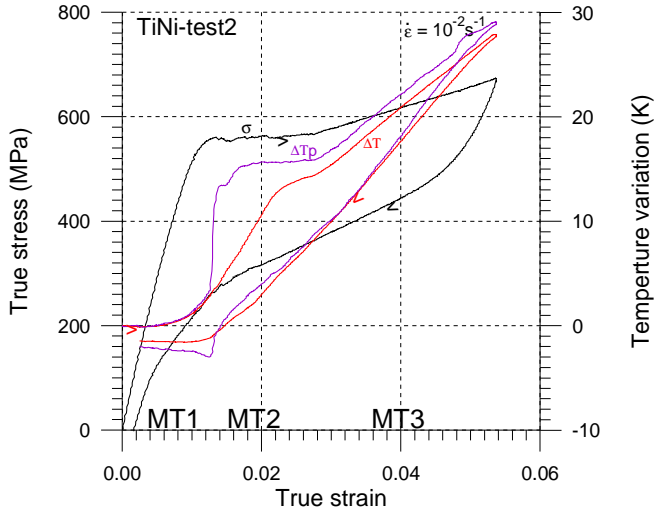
Rys. 3.7. Naprężenie i zmiany średniej temperatury próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu obciążanej ze stałą prędkością naprężenia 25 MPa/s.

W wyniku dokładnych obserwacji przeprowadzonych w trakcie licznych badań, prowadzonych zarówno w IPPT jak również w AIT w Japonii, stwierdzono, że zlokalizowana przemiana fazowa na dziewiczej, tzn. w żaden sposób nie odkształcanej poprzednio oraz, co niezwykle ważne, symetrycznie zamocowanej, tzn. zaciśniętej z tą samą siłą na obydwu uchwytach, próbce, zaczyna się symetrycznie w części centralnej. Lokalizacja przemiany w części chwytowej

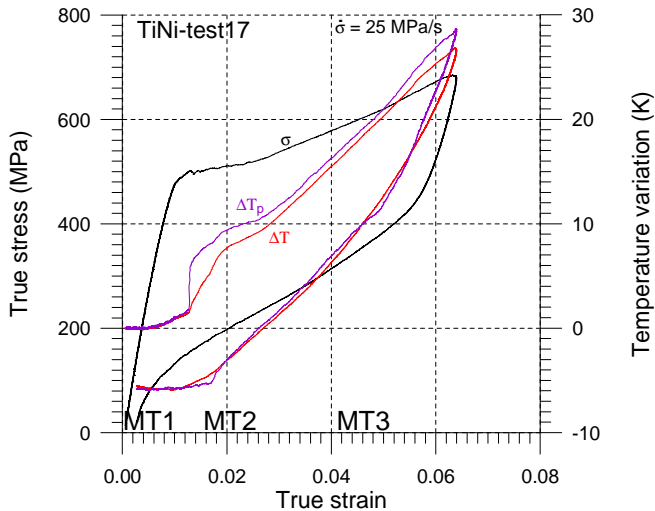
rozwija się wówczas, gdy w danym uchwycie próbka została mocniej ściśnięta. Natomiast w przypadku próbki z pewną historią obciążenia, proces zlokalizowanej przemiany ma często miejsce w pobliżu uchwytu lub w innym, dowolnym miejscu próbki, w którym lokalnie zaistniały ku temu warunki. Obserwacje te potwierdzono podczas kolejnej serii badań przeprowadzonych na próbkach TiNi SMA poddanych odkształceniom w badaniach poprzednich. Takie zachowanie wynika z kumulacji pewnych defektów, naprężeń i odkształceń rezydualnych w tych próbkach podczas kolejnych cykli obciążania i odciążania, pomimo ich dość poprawnie zarejestrowanej pseudosprężystości, oraz powrotu do poprzedniego kształtu i wymiarów podczas późniejszego wygrzewania w temperaturze powyżej A_f .

3.1.1. Analiza przebiegu przemiany na podstawie zmian temperatury w punkcie lokalizacji w poszczególnych etapach rozciągania TiNi SMA

Na podstawie zmian średniej temperatury powierzchni próbki można wnioskować o makroskopowym przebiegu zjawisk zachodzących podczas przemian fazowych indukowanych naprężeniem, a także o wpływie różnych czynników na te procesy (rys. 3.1 - 3.7). Jednak w przypadku, gdy zjawiska inicjacji i rozwoju przemian fazowych mają niejednorodny charakter, zmiany temperatury średniej nie charakteryzują zjawisk, które rozwijają się lokalnie. Skorzystano więc z innych możliwości stosowanej kamery termowizyjnej, tj. zmiany temperatury w wybranym punkcie powierzchni próbki. Przebiegi zmian temperatury w punkcie położonym w centralnej części próbki, w paśmie inicjacji przemiany fazowej, oznaczone symbolem ΔT_p , przedstawiono w funkcji odkształcenia na rys. 3.8 i 3.9, odpowiednio dla obydwu przypadków. Na tych samych rysunkach przedstawiono zmiany średnich wartości temperatury i naprężenia uzyskane podczas obciążania i odciążania próbki w zakresie przemian fazowych, odpowiadające termogramom pokazanym na rys. 3.2. Jak wynika z tych rysunków, średnia temperatura próbki ΔT po przekroczeniu sprężystego etapu odkształcenia wzrasta. Wzrost ten jest nieco zahamowany w obszarze, w którym pasma martenzytycznej przemiany fazowej dochodzą do części chwytowej próbki, tzn. rozwijają się na całej jej długości, rys. 3.2 (8). Odpowiada to przegięciu charakterystyki mechanicznej i temperaturowej.



Rys. 3.8. Zależność naprężenia oraz zmian temperatury w funkcji odkształcenia stopu TiNi z pamięcią kształtu przy prędkości $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{s}^{-1}$; ΔT – średnia temperatura próbki, ΔT_p – temperatura w punkcie inicjacji zlokalizowanej przemiany fazowej; wyszczególnienie trzech etapów przemiany: MT1 jednorodny, MT2 niejednorodny, MT3 prawie jednorodny.



Rys. 3.9. Naprężenie i zmiany średniej temperatury próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu odkształcanej przy stałej prędkości naprężenia $\dot{\sigma} = 25 \text{ MPa/s}$; ΔT – średnia temperatura próbki, ΔT_p – temperatura w punkcie inicjacji zlokalizowanej przemiany fazowej; wyszczególnienie trzech etapów przemiany: MT1 jednorodny, MT2 niejednorodny, MT3 prawie jednorodny.

Przy odciążaniu, średnia temperatura próbki spada aż do miejsca przegięcia krzywej $\sigma(\varepsilon)$, co odpowiada odkształceniu, przy którym podczas rozciągania pojawiają się pierwsze pasma przemiany martenzytycznej. W końcowym etapie, odciążania sprężystego, zmiany temperatury średniej są niezauważalne.

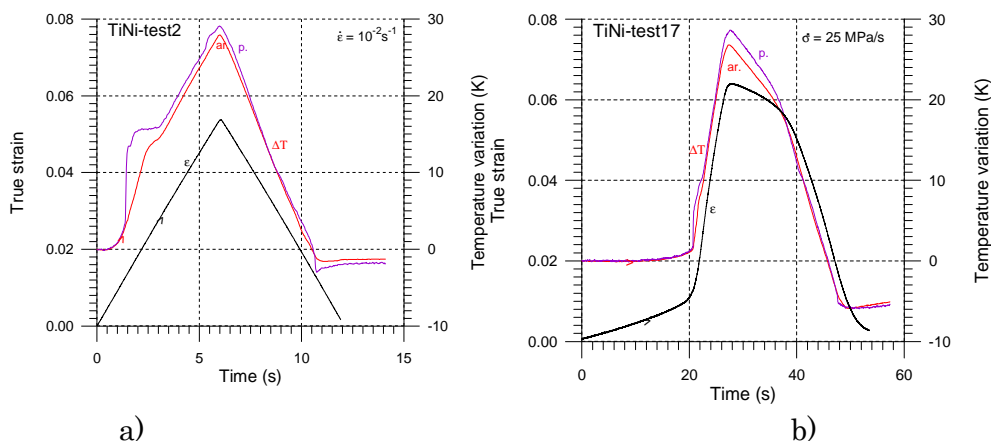
Temperatura mierzona w punkcie zaznaczonym w miejscu inicjacji przemiany martenzytycznej ΔT_p (rys. 3.8, 3.9) rośnie od początku rozciągania, podobnie jak temperatura średnia, gdyż jest to etap odkształcania jednorodnego. Podczas inicjacji przemiany zlokalizowanej następuje gwałtowny skok temperatury. Następnie, na zarejestrowane zmiany temperatury w punkcie ma wpływ przesuwanie się próbki w miarę rozciągania względem tego wybranego punktu, ponieważ punkt rejestracji jest nieruchomy. Jego temperatura nie wzrasta, gdyż pasmo przemiany przesuwa się. Po zakończeniu odkształcenia niejednorodnego, związanego z rozwojem pasm przemiany zlokalizowanej, temperatura w wybranym punkcie zmienia się podobnie jak średnia temperatura próbki, choć ma nieco wyższą wartość.

W przypadku rozciągania ze stałą prędkością naprężenia, szybszy wzrost średniej temperatury następuje także w czasie pojawiania się pasm przemiany. Występuje również przegięcie na krzywej ΔT , gdy pasma pojawiają się na całej długości próbki. Maksymalny przyrost średniej temperatury próbki podczas rozciągania wynosi 29K, zaś jej spadek podczas odciążania przekracza 6K. Skok temperatury w punkcie pojawienia się pierwszego pasma przemiany wynoszący 6K, jest niższy niż przy sterowaniu odkształceniem.

Przy odciążaniu zmiany temperatury w punkcie są niemal identyczne jak temperatury średniej, aż do odkształcenia odpowiadającego inicjacji, podczas rozciągania, zlokalizowanej przemiany martenzytycznej. Przy tym odkształceniu następuje gwałtowny spadek temperatury o około 4 K, a następnie niewielki wzrost spowodowany przepływem ciepła z sąsiednich obszarów.

Podsumowując analizę termogramów oraz charakterystyk mechanicznych i temperaturowych stwierdzono, że zjawiska zachodzące podczas przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej przy stałej prędkości naprężenia mają jakościowo podobny przebieg, jak przy stałej prędkości odkształcenia. Potwierdzają to przedstawione na rys. 3.6 oraz rys. 3.7 zależności zmian naprężenia oraz średniej

temperatury próbki. W obydwu przypadkach występuje przegięcie na krzywej ΔT na etapie, gdy pasma te pojawiają się na całej długości próbki; aczkolwiek wydaje się, że przegięcie to pojawia się przy nieco mniejszym odkształceniu dla testu ze stałą prędkością naprężenia w porównaniu ze stałą prędkością odkształcenia. Może to wynikać z faktu, że w przypadku przemiany martenzytycznej przy sterowaniu naprężeniem po nukleacji w części centralnej pasma nowej fazy tworzą się w różnych miejscach próbki, a nie tylko rozwijają się ze zlokalizowanego obszaru. Należy także zwrócić uwagę na trochę inną prędkość odkształcenia i wynikającą stąd niższą średnią temperaturę próbki. Jak wynika z rys. 3.4, tylko w początkowym etapie przemiany prędkości odkształcenia są zbliżone.



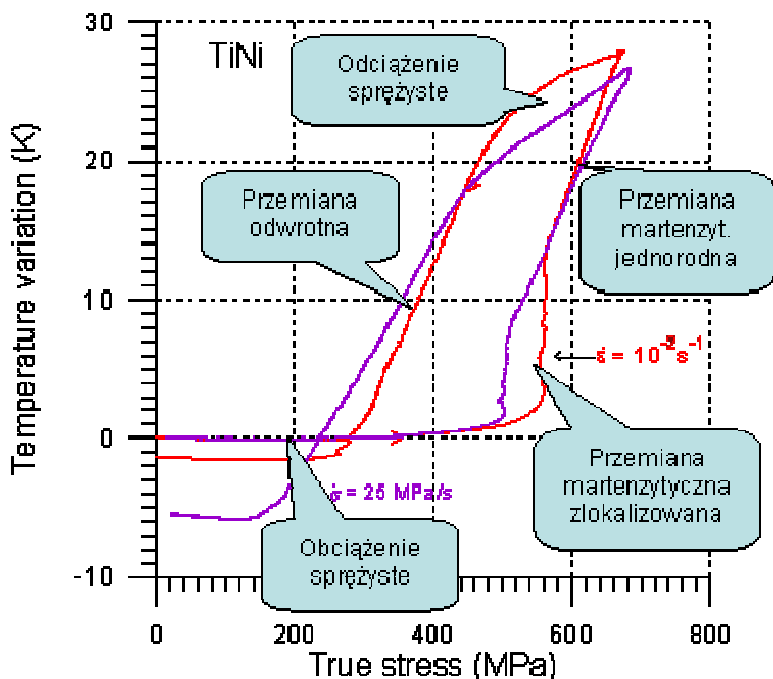
Rys. 3.10. Zależności naprężenia oraz zmian temperatury w funkcji odkształcenia stopu TiNi SMA przy sterowaniu stałą prędkością a) odkształcenia, b) obciążenia; ΔT – średnia temperatura próbki, ΔT_p – temperatura w punkcie inicjacji zlokalizowanej przemiany.

Wnioskowania na temat analogii oraz niewielkich różnic pomiędzy przebiegiem przemiany fazowej przy sterowaniu odkształceniem i obciążeniem potwierdzają także otrzymane charakterystyki zmiany temperatury średniej oraz w punkcie, przedstawione w funkcji czasu (rys. 3.10 a, b). Aczkolwiek, przy stałej prędkości naprężenia obserwuje się trochę mniejsze różnice pomiędzy tak zarejestrowanymi zmianami temperatury, czyli proces jest nieco bardziej jednorodny (rys. 3.9, 3.10 b).

3.1.2. Etapy przemiany martenzytycznej wyszczególnione na podstawie badań charakterystyk mechanicznych i temperaturowych TiNi SMA

Charakterystyki zmian naprężenia oraz zmian temperatury średniej i w punkcie przedstawione w funkcji odkształcenia na rys. 3.8 - 3.9 pozwalają wyróżnić w stopie TiNi SMA trzy etapy przemiany fazowej, indukowanej odkształceniem:

- 1) M1-okres jednorodny, charakteryzujący się niewielkim, jednorodnym wzrostem temperatury, związanej z początkowym, makroskopowo jednorodnym etapem przemiany martenzytycznej wprost,
- 2) M2-okres niejednorodny, związany z inicjacją pasm zlokalizowanej martenzytycznej przemiany fazowej, charakteryzujący się falującym przebiegiem naprężenia i niejednorodnym wzrostem temperatury,
- 3) M3-okres zaawansowanej przemiany martenzytycznej, charakteryzujący się dynamicznym, ale już zdecydowanie bardziej jednorodnym, wzrostem naprężenia i temperatury próbki.



Rys. 3.11. Zależność średniej temperatury próbek ze stopu TiNi z pamięcią kształtu odkształcanych ze stałą prędkością odkształcenia ($\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) i naprężenia ($\dot{\sigma} = 25 \text{ MPa/s}$).

Na rysunku 3.11 przedstawiono efekty sprężenia termomechanicznego, czyli zależności $\Delta T(\sigma)$ otrzymane dla próbek stopu TiNi z pamięcią kształtu obciążanych i odciążanych ze stałą prędkością odkształcenia 10^{-2}s^{-1} oraz naprężenia 25 MPa/s. Zależności te w obydwu przypadkach mają podobny przebieg.

Przy naprężeniu około 300 MPa zaczyna nieznacznie wzrastać średnia temperatura obydwu próbek, co świadczy o tym, że po zakończeniu etapu czysto sprężystego odkształcenia zapoczątkowanie I etapu przemiany odbywa się w obydwu przypadkach przy tym samym poziomie naprężenia. Następnie w obydwu przypadkach obserwuje się znaczny i gwałtowny wzrost temperatury przy stałym poziomie naprężenia, aczkolwiek przy niższej wartości naprężenia przy sterowaniu naprężeniem. Wartość tego skoku wynosi około 8K przy sterowaniu odkształceniem, trochę mniej przy sterowaniu naprężeniem. Jest to II etap - inicjacji i rozwoju pasm zlokalizowanej przemiany. Następnie temperatura obydwu próbek wzrasta o około 15 K przy pewnym wzroście naprężenia. Odpowiada to III etapowi, wówczas już dość jednorodnej, aczkolwiek nadal intensywnie rozwijającej się przemiany.

Podczas odciażania obserwuje się spadek temperatury wraz ze zmniejszaniem się naprężenia, początkowo powolny a później znacznie szybszy i niemal liniowy, związany z odciażaniem sprężystym, a następnie z przemianą odwrotną. W ostatnim etapie następuje zahamowanie spadku temperatury próbki i do końca odciażania pozostaje ona niemal na stałym poziomie. Etap zahamowania spadku temperatury przy odciażaniu występuje w próbce rozciąganej ze stałą prędkością odkształcenia przy wyższym naprężeniu niż w próbce rozciąganej ze stałą prędkością naprężenia.

3.2. Wpływ parametrów odkształcania na właściwości termomechaniczne stopu TiNi z pamięcią kształtu

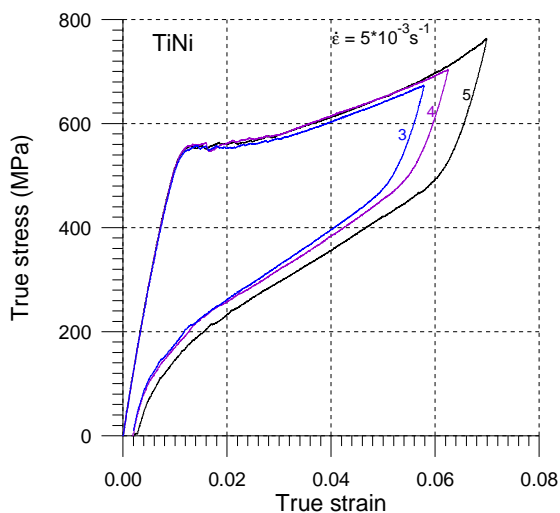
W większości rozwiązań stosowanych czujników i przekaźników istotna jest zarówno niezawodność, jak również szybkość skutecznego zadziałania danego układu z elementem ze stopu z pamięcią kształtu.

Zbadanie wpływu prędkości odkształcania na charakterystyki mechaniczne i temperaturowe przy sterowaniu prędkością naprężenia oraz prędkością odkształcania jest celem doświadczeń opisanych w niniejszym podrozdziale.

Sprawdzono ponadto, czy zmiana zakresu odkształcania zasadniczo wpływa na charakterystyki mechaniczne i temperaturowe stopu TiNi z pamięcią kształtu.

3.2.1. Wpływ zakresu odkształcania na charakterystyki mechaniczne

Na rysunku 3.12 przedstawiono wyniki badania wpływu zakresu odkształcania na przebieg krzywej $\sigma(\varepsilon)$ podczas przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej. Zależności te uzyskano przy takiej samej prędkości odkształcania, równej $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Jak wynika z krzywych prezentowanych na tym rysunku, zakres rozciągania w niewielkim stopniu wpływa na jakościowy przebieg charakterystyk $\sigma(\varepsilon)$. Wartości naprężenia i odkształcania, dla których zachodzi przemiana martenzytyczna i odwrotna zasadniczo nie zależą od zakresu rozciągania. Wraz ze wzrostem zakresu rozciągania zwiększa się natomiast zakres odkształceń rezydualnych.



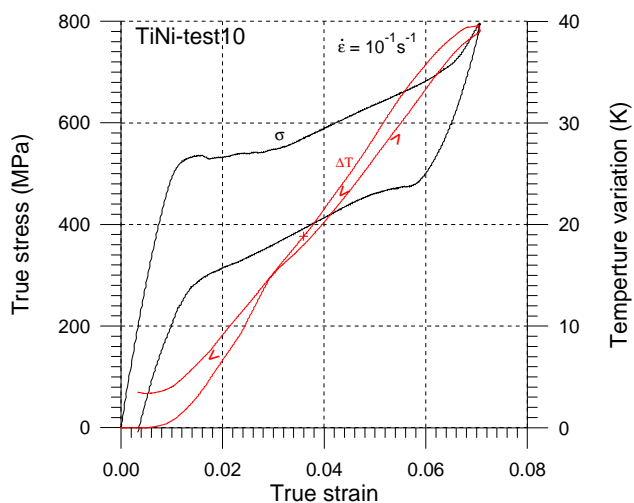
Rys. 3.12. Charakterystyki naprężenie-odkształcanie stopu TiNi z pamięcią kształtu dla prędkości odkształcania $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ przy różnych zakresach rozciągania.

Charakterystykę uzyskaną dla maksymalnego zakresu zachodzenia przemiany martenzytycznej nazywa się pętlą graniczną, natomiast otrzymane dla mniejszego zakresu odkształcania - pętlami wewnętrznymi. Dla ograniczanego zakresu przemiany martenzytycznej odpowiednio modyfikuje się (wzrasta) poziom, na którym zachodzi przemiana odwrotna. W przypadku cyklicznych obciążeń w pętlach,

początek tej przemiany odpowiednio zmienia się „wędrując” po „przekątnej” łączącej początek przemiany martenzytycznej z początkiem przemiany odwrotnej, otrzymanymi dla pętli granicznej [65].

3.2.2. Wpływ prędkości odkształcenia na zmiany naprężenia i temperatury

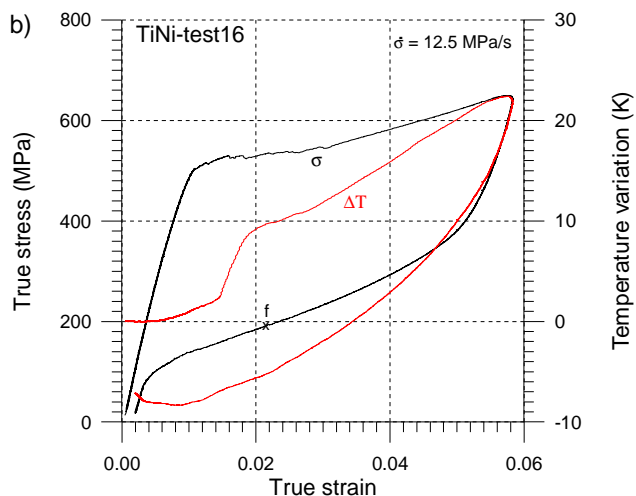
W klasycznych krzywych obrazujących zjawisko pseudosprężystości w stopach z pamięcią kształtu, uzyskiwanych przy bardzo małych prędkościach odkształcenia, odcinki wykresu $\sigma(\epsilon)$ odpowiadające przemianie martenzytycznej i odwrotnej są niemal równoległe do osi naprężenia (patrz rozdział 1). Jak już wspomniano, przy odkształceniach w zakresie quasistatycznych prędkości odkształcenia, podczas przemiany martenzytycznej następuje wydzielanie się ciepła powodując wzrost temperatury próbki dochodzący do 40 K (rys. 3.13).



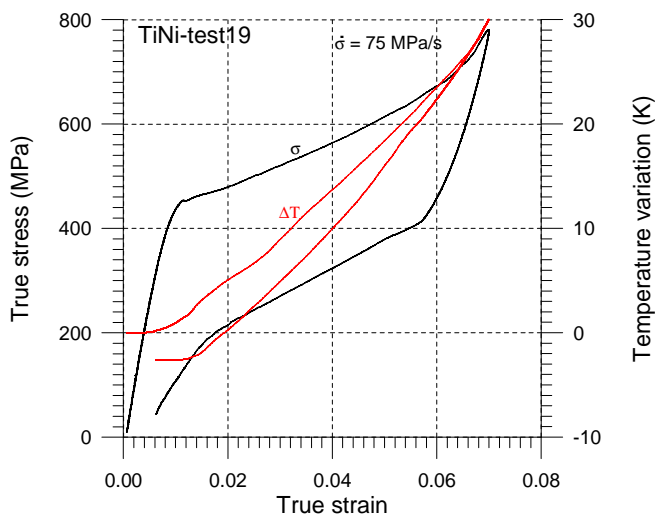
Rys. 3.13. Zmiany naprężenia i średniej temperatury w funkcji odkształcenia próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu przy prędkości odkształcania $10^{-1} s^{-1}$.

Zmiany temperatury stopu z pamięcią kształtu powodują z kolei wzrost naprężenia próbki podczas tej przemiany. W związku z tym zmienia się nachylenie krzywej $\sigma(\epsilon)$. Im wyższa prędkość odkształcenia, tym większe nachylenie charakterystyki naprężenie-odkształcenie, obserwowane podczas przemiany martenzytycznej. Efekty takie rejestrujemy zarówno przy odkształcaniu z

utrzymaniem stałej prędkości odkształcenia (rys. 3.6, 3.13), jak również stałej prędkości naprężenia (rys. 3.7, 3.14, 3.15). Podobne zmiany charakterystyk, działające w przeciwnym kierunku, aczkolwiek już nie zawsze w tak oczywisty sposób, zachodzą podczas przemiany odwrotnej.

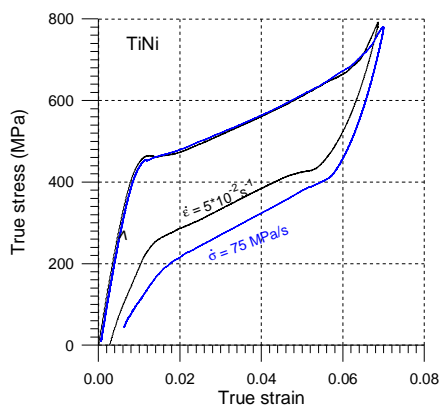


Rys. 3.14. Zmiany naprężenia i średniej temperatury próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu odkształcanej przy stałej prędkości naprężenia $\dot{\sigma} = 12.5 \text{ MPa/s}$.



Rys. 3.15. Zmiany naprężenia i średniej temperatury próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu odkształcanej przy stałej prędkości naprężenia $\dot{\sigma} = 75 \text{ MPa/s}$.

Np. przy prędkości naprężenia 75 MPa/s przemianie martenzytycznej towarzyszą znaczące przyrosty temperatury, dochodzące w końcu zakresu do 30K, a przemianie odwrotnej jej spadek. Tak duże zmiany temperatury powodują z kolei systematyczny i znaczący wzrost krzywej naprężenia podczas przemiany martenzytycznej wprost, a jej spadek podczas przemiany odwrotnej (rys. 3.15).



Rys. 3.16. Charakterystyki naprężenie-odkształcenie stopu TiNi z pamięcią kształtu dla stałej prędkości naprężenia 75 MPa/s i stałej prędkości odkształcenia $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$.

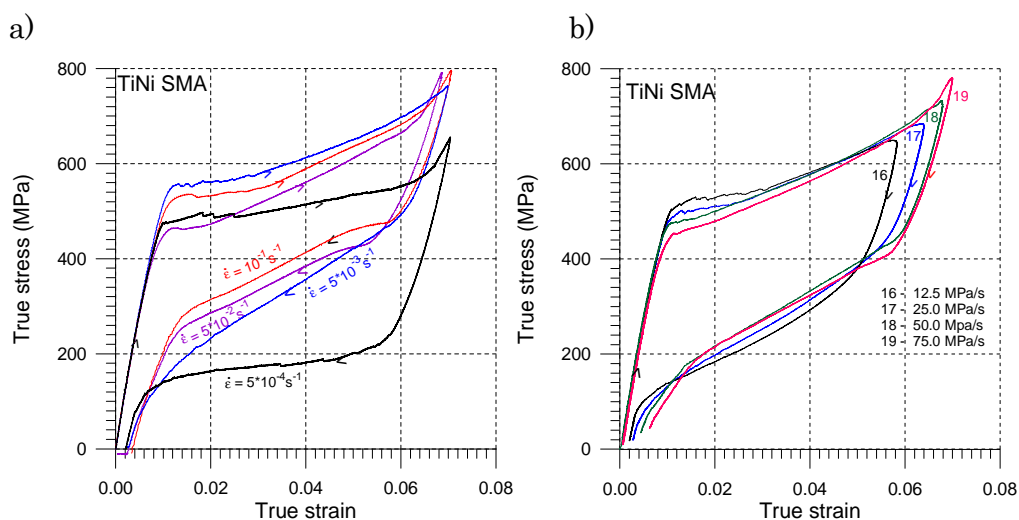
Dla porównania przebiegu charakterystyk mechanicznych przy sterowaniu stałą prędkością naprężenia oraz prędkością odkształcenia dla innych prędkości, na kolejnym rysunku pokazano charakterystykę $\sigma(\epsilon)$ uzyskaną dla stałej prędkości odkształcenia $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ oraz stałej prędkości naprężenia 75 MPa/s (rys. 3.16). W tym przypadku rozbieżności stwierdza się dopiero na etapie odciążania i przemiany odwrotnej, mianowicie przy prędkości 75 MPa/s wartości naprężenia są niższe.

Otrzymane w wyniku badań doświadczalnych i prezentowane na rysunkach 3.11-3.16 zależności pokazują, że przy tak dobranych prędkościach odkształcenia i naprężenia nie ma istotnych różnic w kształcie charakterystyk $\sigma(\epsilon)$. Natomiast wartości naprężenia przy odciążaniu, tzn. w zakresie przemiany odwrotnej przy sterowaniu naprężeniem są niższe. Podobne różnice wielkości pętli histerezy przy sterowaniu odkształceniem i naprężeniem obserwuje się we wszystkich pomiarach. Inne wartości naprężenia przy odciążaniu wynikają z różnej i niejednakowej, często niższej prędkości odkształcenia przy sterowaniu naprężeniem (patrz rys. 3.4, 3.5).

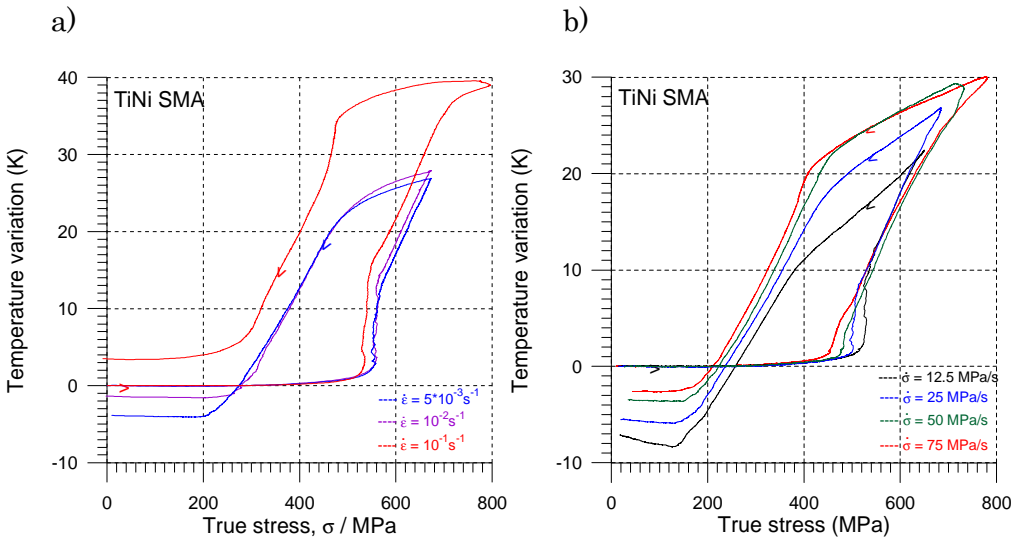
Oszacowanie wpływu prędkości odkształcenia na charakterystyki termo-mechaniczne oraz rozwój przemiany fazowej próbki stopu z pamięcią kształtu przeprowadzono przy następujących prędkościach:

- przy stałej prędkości odkształcenia: $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$; $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, 10^{-1}s^{-1} ,
- przy stałej prędkości naprężenia: 12.5 MPa/s, 25 MPa/s, 50 MPa/s, 75 MPa/s.

Wykresy zbiorcze otrzymanych krzywych naprężenie-odkształcenie przedstawiono na rysunkach 3.17 (a) oraz 3.17 (b). Należy zwrócić uwagę, że w przypadku sterowania prędkością naprężenia występują różne zakresy rozciągania dla kolejnych prędkości obciążania (rys. 3.17 b). Wzrost prędkości odkształcenia powoduje zwiększenie naprężenia oraz zwiększenie kąta nachylenia krzywych $\sigma(\varepsilon)$ w zakresie tych przemian. Jest to efekt zwiększonej produkcji ciepła przy wyższych prędkościach odkształcenia (pomiar zbliżony do adiabatycznego), a co za tym idzie szybszego wzrostu temperatury próbki. Jak wynika natomiast z rys. 3.17b, w przypadku sterowania naprężeniem nawet pięciokrotny wzrost prędkości naprężenia powoduje mniej znaczący przyrost naprężenia, głównie na początku przemiany.



Rys. 3.17. Charakterystyki naprężenie-odkształcenie stopu TiNi z pamięcią kształtu uzyskane przy a) sterowaniu prędkością odkształcenia dla prędkości odkształcenia: $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$; $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, 10^{-1}s^{-1} , oraz b) sterowaniu prędkością naprężenia dla prędkości obciążania: 12.5 MPa/s, 25 MPa/s, 50 MPa/s, 75 MPa/s.



Rys. 3.18. Zmiany temperatury w funkcji naprężenia stopu TiNi z pamięcią kształtu uzyskane przy a) stałej prędkości odkształcenia: $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 10^{-1} s^{-1} , oraz b) stałej prędkości naprężenia: 12.5 MPa/s, 25 MPa/s, 50 MPa/s, 75 MPa/s.

Na rysunkach 3.18 a, b przedstawiono zmiany temperatury w funkcji naprężenia dla różnych prędkości odkształcenia badanych próbek $\Delta T(\sigma)$. Zarówno z pomiarów doświadczalnych, jak również obliczeń (patrz rozdział 4) stwierdzono, że w zakresie odkształcenia sprężystego zmiany temperatury związane z efektem piezokalorycznym są niezauważalne.

Jeżeli chodzi o badanie lokalizacji przemiany, to porównując charakterystyki otrzymane dla różnych prędkości odkształcenia, przedstawione na rys. 3.17 oraz 3.18, można zauważyć, że w przypadku sterowania odkształceniem proces inicjacji i rozwoju zlokalizowanej przemiany martenzytycznej badany dla różnych prędkości odkształcenia zachodzi przy stałym poziomie odkształcenia (rys. 3.17a, 3.18a). Natomiast w przypadku sterowania naprężeniem, dla wyższych prędkości odpowiednio wzrasta stopień wzrostu naprężenia, także w zakresie przemiany zlokalizowanej (rys. 3.17b, 3.18b). Wynika stąd wniosek, że dane zachowanie występuje dla danej wartości odkształcenia, związanego ze stopniem zaawansowania przemiany, czyli określonego udziału procentowego fazy

martenzytycznej w stopie, oznaczonej symbolem z (patrz rozdziały 4, 5).

Jak wynika z rys. 3.18, dla naprężenia około 380 MPa zarejestrowano pewien niewielki wzrost temperatury, związany z początkowym etapem makroskopowo jednorodnej przemiany fazowej. Następnie obserwuje się zdecydowany, gwałtowny wręcz przyrost temperatury próbki, związany z niejednorodnym etapem przemiany, po czym następuje wzrost bardziej ustabilizowany. Maksymalne przyrosty temperatury zostały zarejestrowane w końcu zakresu pomiarowego. W zależności od prędkości odkształcenia, wynoszą one od 26K do 40K. Im wyższa prędkość odkształcenia, tym wyższe przyrosty temperatury.

W zakresie odciążania temperatura próbki spada, najpierw łagodnie w związku z wymianą ciepła z otoczeniem, a następnie bardziej zdecydowanie, ponieważ jak już wspomniano, proces przemiany odwrotnej ma charakter endotermiczny, a przemiany martenzytycznej egzotermiczny [36, 80, 86-92, 99-102, 105, 114, 115, 117]. Niezależnie od stosowanej prędkości, charakter zmian zależności $\Delta T(\sigma)$ jest podobny. Przy wyższych prędkościach odkształcenia przemiana martenzytyczna, jak również odwrotna rozpoczyna się i rozwija przy nieco wyższych naprężeniach. Wpływ prędkości naprężenia jest widoczny w zakresie niejednorodnym przemiany.

Podobnie w przypadku wyższej prędkości naprężenia, przemiana martenzytyczna rozpoczyna się po osiągnięciu wyższego poziomu naprężenia i temperatury, a z kolei przemiana odwrotna rozpoczyna się już przy wyższych naprężeniach oraz wyższej temperaturze, czyli wcześniej. Po zakończeniu przemiany odwrotnej, temperatura spada, zazwyczaj poniżej temperatury początkowej próbki. Maksymalne spadki zarejestrowano dla niższych prędkości odkształcenia. Im wyższa prędkość odkształcenia, czyli proces bardziej adiabatyczny, tym mniejsze spadki temperatury po odciążeniu. Spadki temperatury zarejestrowane po zakończeniu przemiany odwrotnej maleją więc ze wzrostem prędkości odkształcenia, a dla maksymalnej stosowanej prędkości temperatura próbki po odciążeniu pozostaje powyżej temperatury otoczenia.

Wyższa prędkość odkształcenia - patrz rys. 3.13 (10^{-1}s^{-1}); 3.15 (75 MPa/s) powoduje znaczące zmiany średniej temperatury w zakresie przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, a także pewne wygładzenie krzywej naprężenia

oraz temperatury wywołane bezwładnością procesów cieplnych, oraz krótszy okres tych niejednorodności. Oszacowane wartości zmian naprężenia i temperatury, związanych z przemianą martenzytyczną wprost i odwrotną dla maksymalnych stosowanych w tych badaniach prędkości podczas rozciągania ze stałą wartością odkształcenia oraz naprężenia przedstawiono w Tabeli 3.1.

Tab.3.1. Oszacowane wartości $\Delta\sigma$ oraz ΔT przemiany martenzytycznej i odwrotnej

	Przemiana martenzyt.		Przemiana odwrotna	
	$\Delta\sigma$	ΔT	$\Delta\sigma$	ΔT
$\dot{\epsilon} = \text{const. } \dot{\epsilon} = 10^{-1} \text{s}^{-1}$	+240 MPa	+ 39 K	- 190 MPa	-28 K
$\dot{\sigma} = \text{const. } \dot{\sigma} = 75 \text{ MPa/s}$	+270 MPa	+ 26.5K	- 240 MPa	-22 K

Zmiany temperatury w funkcji naprężenia przedstawione na rys. 3.18 a, b zawierają ponadto dodatkową ważną informację. Mianowicie, niezależnie od prędkości odkształcenia, odcinki krzywych $\Delta T(\sigma)$, na etapie zaawansowanej, jednorodnej przemiany martenzytycznej oraz przemiany odwrotnej, są równoległe do siebie lub wręcz się pokrywają. (W przypadku utrzymywania stałej prędkości odkształcania stwierdza się pewną równoległość charakterystyk $\Delta T(\sigma)$, nawet w zakresie niejednorodnym, gdzie przemiana martenzytyczna zachodzi na ogół dla stałego, aczkolwiek falistego, poziomu naprężenia (rys. 3.18a)). Z tego wynika, że w zakresie zaawansowanej, jednorodnej przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, zmiany temperatury odniesione do odpowiadających zmian naprężenia są niezależne od prędkości odkształcenia.

Analizując wykresy przedstawione na rys. 3.18 a, b można zauważyć, że równoległe do siebie fragmenty krzywych $\Delta T(\sigma)$, oraz przemiany odwrotnej są odcinkami linii prostej. Można je więc na tym etapie odkształcania opisać funkcją liniową:

$$\Delta\sigma = k \times \Delta T,$$

gdzie: $\Delta\sigma$ oznacza zmianę naprężenia, w zakresie którego zachodzi przemiana martenzytyczna; ΔT natomiast oznacza zmianę temperatury w tym zakresie.

Ponieważ z obserwacji charakterystyk przedstawionych na rys. 3.18 wynika ponadto, że współczynniki nachylenia tych odcinków mogą się różnić, w celu porównania i analizy obliczono ich wartości. Obliczone wartości współczynników pomiędzy naprężeniem a zmianami temperatury towarzyszącej przemianie martenzytycznej wprost (k_M) i odwrotnej (k_A) podczas rozciągania stopu TiNi z pamięcią kształtu z różnymi prędkościami przy sterowaniu odkształceniem przedstawiono w tabeli 3.2, a w przypadku sterowania naprężeniem w tabeli 3.3.

Tab. 3.2. Wartości współczynników pomiędzy naprężeniem a zmianami temperatury towarzyszącej przemianom przy sterowaniu stałą prędkością odkształcenia

$\dot{\epsilon}$	Przemiana martenzytyczna				Przemiana odwrotna			
	$\Delta\sigma$	ΔT	k_M	$k_{M\dot{\epsilon}}$	$\Delta\sigma$	ΔT	k_A	$k_{A\dot{\epsilon}}$
$5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$	120	15	8	8	200	21	9.5	9.3
$5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$	130	15	8.7		140	15	9.3	
10^{-1}s^{-1}	160	21	7.6		110	12	9.2	

Tab. 3.3. Wartości współczynników pomiędzy naprężeniem a zmianami temperatury towarzyszącej przemianom przy sterowaniu stałą prędkością naprężenia

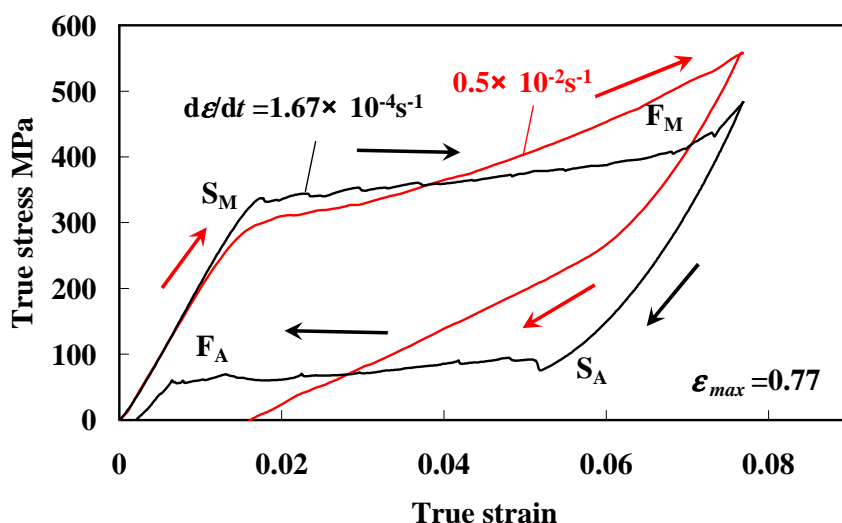
$\dot{\sigma}$	Przemiana martenzytyczna				Przemiana odwrotna			
	$\Delta\sigma$	ΔT	k_M	$k_{M\dot{\sigma}}$	$\Delta\sigma$	ΔT	k_A	$k_{A\dot{\sigma}}$
12.5 MPa/s	110	15	7.3	8.8	180	16	11.2	9.9
25 MPa/s	180	20	9		270	32	8.4	
50 MPa/s	220	23	9.6		240	24	10	
75 MPa/s	180	18	9.5		220	22	10	

Pomimo, że są to dane otrzymane z pomiarów, a więc odczytywane z wykresów z pewną dokładnością, wartości współczynników są zbliżone, a więc potwierdzają równoległość tych odcinków, niezależnie od stosowanej prędkości odkształcenia. Średnie wartości tych współczynników obliczone dla przypadku sterowania odkształceniem są nieco niższe od obliczonych dla przypadku sterowania naprężeniem, ale różnice te mogą wynikać także z błędów pomiarowych i dokładności odczytu danych z charakterystyk eksperymentalnych.

W równaniach termodynamicznych, opisujących zjawisko pseudosprężystości, wartości tych współczynników, tj. stosunków zmian naprężenia do odpowiadających im zmian temperatury podczas przemiany martenzytycznej mają istotny sens fizyczny, co będzie dokładniej omówione w rozdziałach 4 i 5 niniejszej pracy.

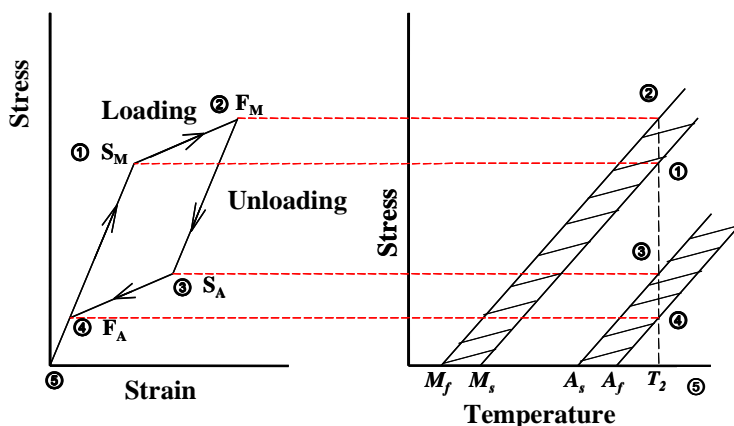
3.2.3. Wpływ prędkości odkształcenia na warunki lokalizacji przemiany

Przedstawiony poniżej zakres badań przeprowadzono w temperaturze otoczenia około 25 C (298 K) i wilgotności powietrza 90%, w AIT w Japonii. Próbkę stopu TiNi o temperaturze $A_f = 291\text{K}$, o wymiarach $140 \times 10 \times 0.7\text{mm}$, rozciągano z dwoma prędkościami odkształcenia: $1.67 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ oraz $0.5 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$. Temperaturę badano za pomocą kamery podczerwieni firmy AVIO (rys. 4.3). Otrzymane charakterystyki mechaniczne przedstawiono na rys. 3.19, a rozkłady temperatury na rys. 3.21 i 3.22.



Rys. 3.19. Zmiany naprężenia próbki w funkcji odkształcenia stopu TiNi SMA dla prędkości odkształcenia $1.67 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ oraz $0.5 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$; AIT.

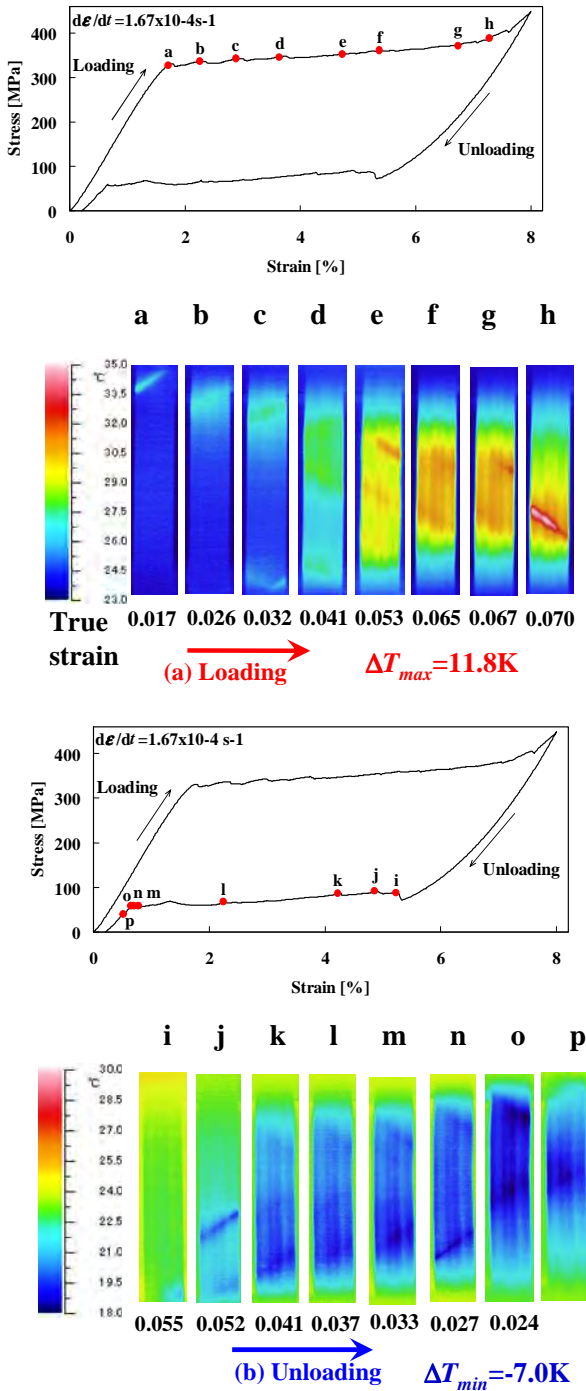
Uproszczony schemat właściwości termomechanicznych pseudosprężystości stopu z pamięcią kształtu ilustruje rys. 3.20: po prawej stronie przedstawiono szkic charakterystyki naprężenie-odkształcenie dla przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, po lewej wartości zakresów naprężenia i temperatury dla tych przemian.



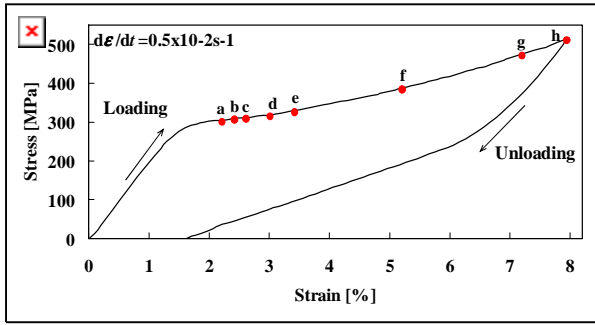
Rys. 3.20. Schemat właściwości termomechanicznych pseudosprężystości SMA.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono otrzymane charakterystyki mechaniczne oraz rozkłady temperatury towarzyszące przemianom martenzytycznej wprost i odwrotnej, odpowiednio dla prędkości odkształcania $1.67 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ (rys. 3.21) oraz $0.5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ (rys. 3.22). Na charakterystykach mechanicznych zaznaczono punkty, w których zarejestrowano prezentowane rozkłady temperatury (termogramy).

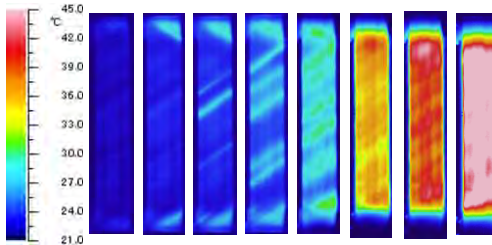
Jak wynika z rysunków 3.21 i 3.22, otrzymano podobne rozkłady temperatury jak analizowane poprzednio. Pomimo, że w przypadku prac prowadzonych w AIT w Japonii korzystano z kamery badań w podczerwieni AVIO, zdecydowanie niższej klasy, również obserwowano i zarejestrowano pasma zlokalizowanej przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, także rozwijające się w dwu, prawie prostopadłych do siebie kierunkach. Otrzymane wyniki są istotne, ponieważ pozwoliły potwierdzić na próbkach trochę innego stopu z pamięcią kształtu, innej geometrii i w innych warunkach, badania prowadzone w IPPT PAN w Warszawie. Początki lokalizacji występowały wprawdzie zazwyczaj w części chwytowej próbki, ale wiązało się to najczęściej z niesymetrycznym zamocowaniem, tj. niejednakowym ściśnięciem próbki. Podobne wyniki otrzymywano także podczas badań prowadzonych w IPPT, na próbkach po pewnej historii obciążenia lub nieprawidłowo zamocowanych, np. niesymetrycznie ściśniętych w uchwycie.



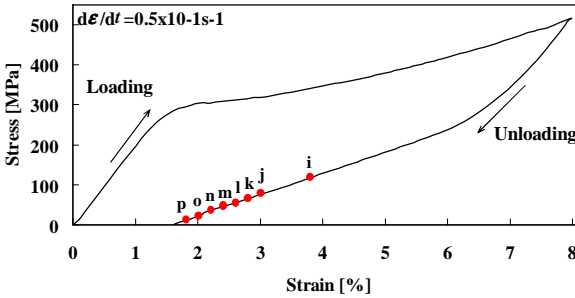
Rys. 3.21. Zmiany naprężenia i rozkłady temperatury dla prędkości $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; AIT.



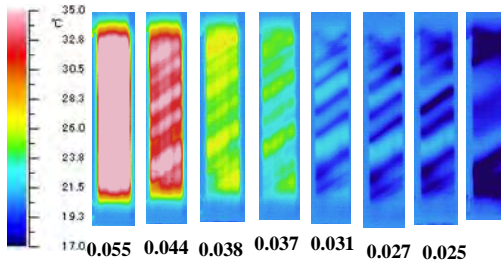
a b c d e f g h



True strain $\rightarrow \Delta T_{max} = 31.9K$



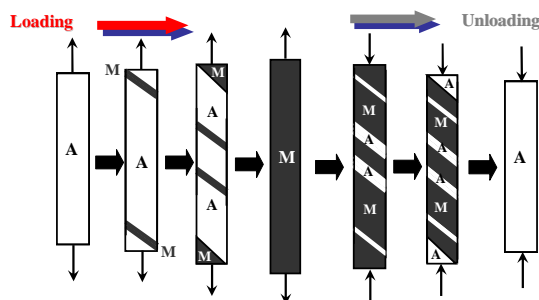
i j k l m n o p



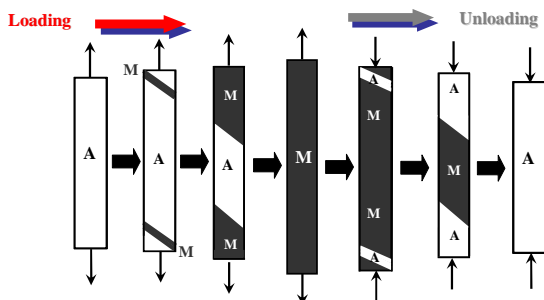
(b) Unloading $\Delta T_{min} = -8.0K$

Rys. 3.22. Zmiany naprężenia i rozkłady temperatury dla prędkości $0.5 \times 10^{-2} s^{-1}$; AIT.

Wynikający z licznych obserwacji, aczkolwiek trochę wyidealizowany schemat inicjacji i rozwoju pasm przemian martenzytycznej i odwrotnej dla niskiej prędkości odkształcenia przedstawiono na rys. 3.23, a dla 30-krotnie wyższej na rys. 3.24.



Rys. 3. 23. Schemat rozwoju pasm przemiany fazowej inicjowanej w części chwytowej próbki dla prędkości $1.67 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$: A faza austenitu; M faza martenzytu.



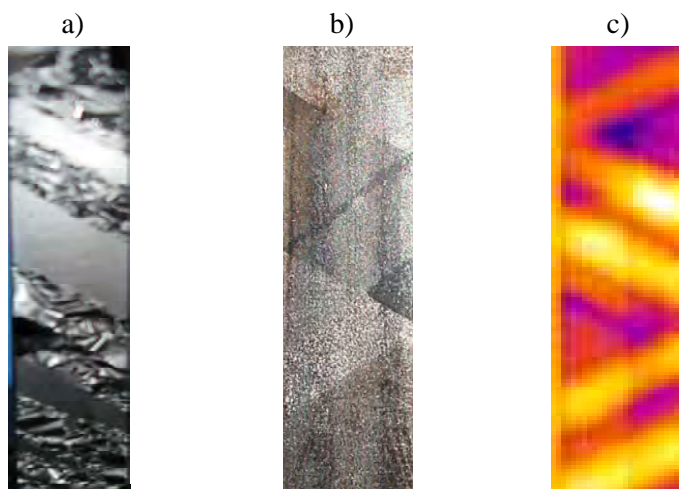
Rys. 3. 24. Schemat rozwoju pasm przemiany fazowej inicjowanej w części chwytowej próbki dla prędkości $0.5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$: A faza austenitu; M faza martenzytu.

Jak wynika z przeprowadzonych badań, dla wyższej prędkości odkształcenia procesy przemian fazowych zachodzą bardziej intensywnie i dynamicznie.

3.3. Geometria pasma zlokalizowanej przemiany martenzytycznej w TiNi SMA

Podczas rozciągania próbek TiNi z pamięcią kształtu zarejestrowano pasma zlokalizowanej przemiany fazowej rozwijające się w dwóch, prawie prostopadłych kierunkach. Efekty te przypominają rozwój pasm Lüdersa w miękkiej stali [52, 114, 117], występują zarówno przy sterowaniu naprężeniem i odkształceniem, bywają bardzo wyraźne, aczkolwiek są dość trudne do udokumentowania. Pasma te zostały zarejestrowane przez autorkę z zastosowaniem różnych technik rejestracji (rys.

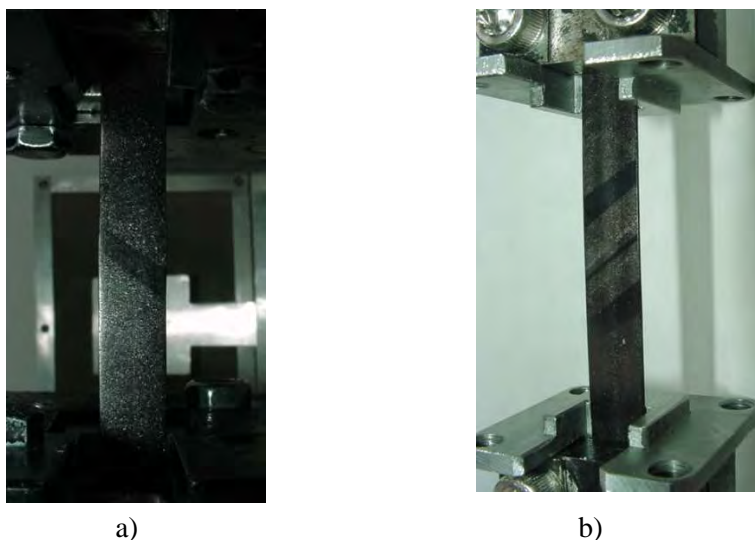
3.25) [88]. Na rysunku odpowiednio przedstawiono: od lewej strony (a) optyczna fotografia śladów pasm przemiany na powierzchni próbki pokrytej czarnym lakierem, (b) optyczna fotografia reliefu pasm przemiany na powierzchni próbki pokrytej czarnym flamastrem, (c) obraz pasm przemiany fazowej w podczerwieni. Rys. 3.25 (b) wymagał zastosowania specjalnych technik oświetlenia i ustawienia próbki, które umożliwiły rejestrację wyraźnego reliefu pasm, obserwowanych po obydwu stronach próbki.



Rys. 3.25. Pasma zlokalizowanej przemiany fazowej w stopie TiNi SMA w różnych technikach rejestracji a) optyczna fotografia śladów pasm przemiany na powierzchni próbki pokrytej czarnym lakierem, b) fotografia reliefu pasm przemiany na powierzchni próbki pokrytej grubym flamastrem, c) obraz pasm w podczerwieni [88].

Otrzymany wyraźny relief pasm po obydwu stronach próbki potwierdza, że pasma zlokalizowanej przemiany mają charakter objętościowy. Tego typu efekty udało się także sfotografować na próbce w uchwytach maszyny wytrzymałościowej podczas badań prowadzonych w AIT w Japonii z różnymi prędkościami odkształcenia (rys. 3.26 a, b).

Schematyczny szkic wielokrotnie obserwowanych i zarejestrowanych pasm zlokalizowanej przemiany fazowej dla próbki w procesie rozciągania przedstawiono na rys. 3.27.

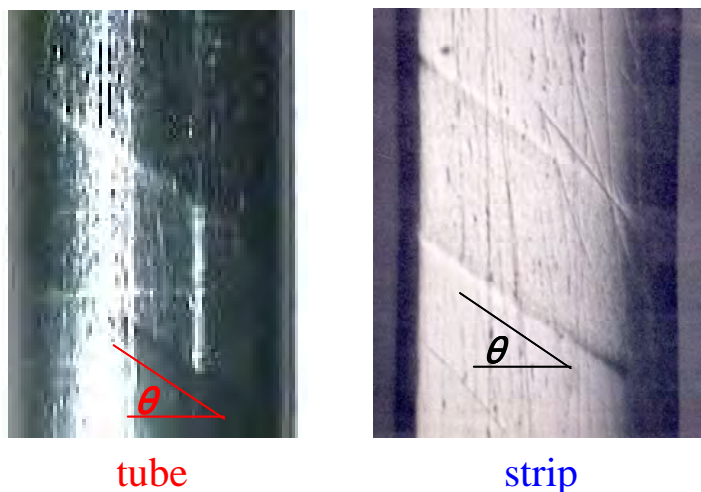


Rys. 3.26. Fotografia pasm zlokalizowanej przemiany martenzytycznej na próbce TiNi SMA w uchwytach maszyny przy prędkości rozciągania: a) $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ oraz b) $0.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; AIT.



Rys. 3.27. Schematyczny szkic pasm zlokalizowanej przemiany fazowej obserwowany podczas rozciągania próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu.

Jak wynika z przeprowadzonej analizy, kąt, pod którym rozwijają się pasma zlokalizowanej przemiany fazowej, zależy od warunków doświadczenia, a w szczególności od geometrii próbki i parametrów odkształcenia [49, 52, 88, 121]. W warunkach idealnego jednoosiowego rozciągania byłby on zbliżony do 45° . Ponieważ jednak rozkład naprężeń i odkształceń na pewnym etapie rozciągania dla wzrastającego odkształcenia staje się złożony, stwierdza się odstępstwo od jednoosiowego schematu, czyli także od kąta 45° .

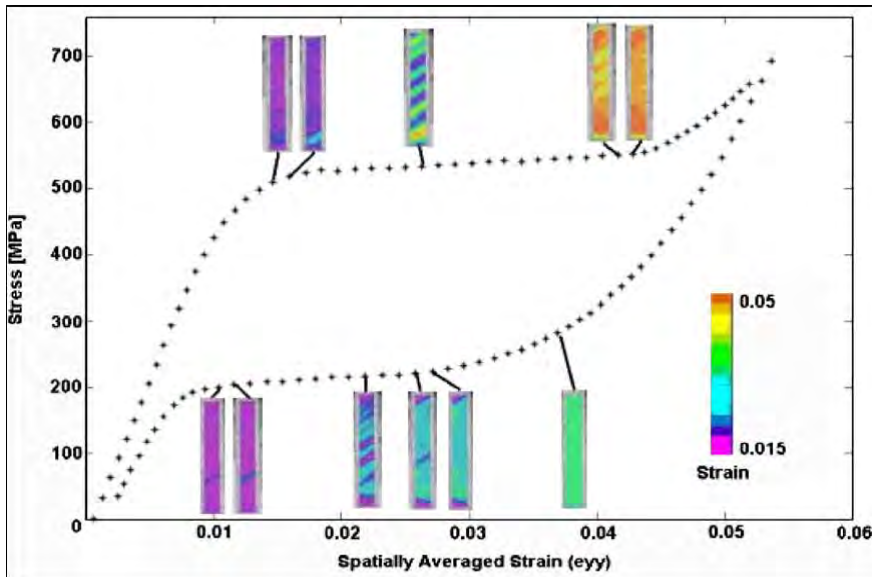
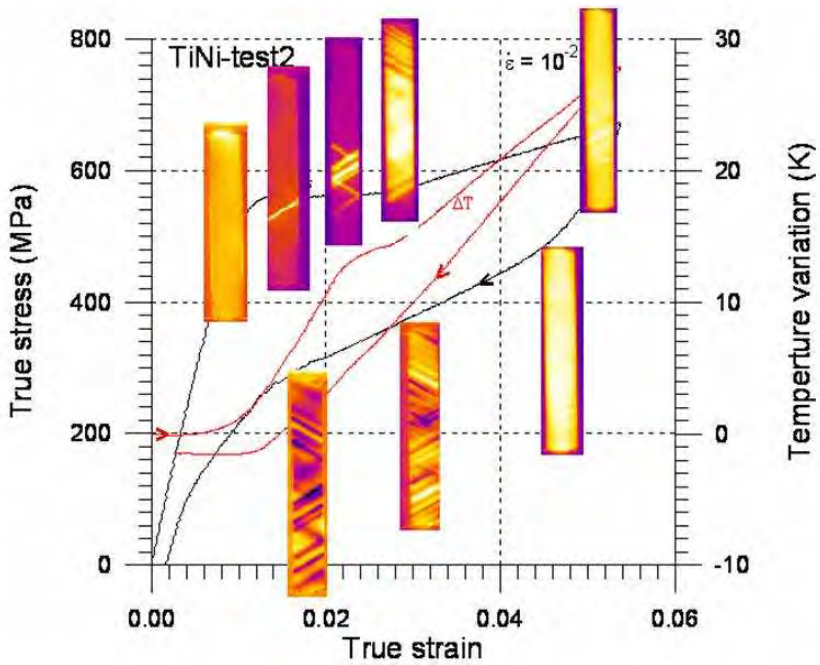


Rys. 3. 28. Schemat pasm zlokalizowanej przemiany fazowej w stopie TiNi SMA;
Li Z. Q. and Sun Q.P., *Int. Journal of Plasticity*, 18 (2002) 1481 – 1498; [49].

W przypadku geometrii próbek stosowanych w badaniach przeprowadzonych w IPPT kąt ten wynosił około 48° do kierunku osi rozciągania. W przypadku badań na podobnym materiale, ale trochę innych wymiarach próbek, prowadzonych w AIT w Japonii, kąt ten wynosił, w zależności od rodzaju doświadczenia, od 53° do 65° . Z kolei w badaniach prowadzonych przez Q.P. Suna na Uniwersytecie w Hong Kongu, zarówno dla cienkich pasków jak również mikro-rurek TiNi SMA wartość tego kąta szacowana względem osi rozciągania wynosiła 57° ; rys. 3.28. W rurkach tych pasma przemiany fazowej rozwijają się otaczając spiralnie próbkę [121].

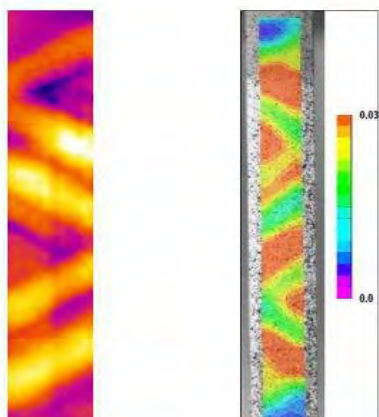
3.4. Porównanie badań zlokalizowanej przemiany fazowej SMA z wynikami otrzymanymi metodą cyfrowej korelacji obrazów rozkładów pól odkształceń

Wybrane termogramy, czyli rozkłady temperatury otrzymane dla określonych wartości odkształcenia, czyli pewnych etapów przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej stopu TiNi SMA z rys. 3.2 nałożono na wykres naprężenie-odkształcenie dla krzywej pseudosprężystości przy $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{s}^{-1}$. Dodatkowo umieszczono na wykresie zmiany średniej temperatury próbki ΔT , co umożliwia analizę inicjacji i rozwoju efektów lokalizacji przemiany fazowej (rys. 3.29 u góry).



Rys. 3. 29. Makroskopowy przejaw zlokalizowanej przemiany fazowej na próbce TiNi SMA podczas rozciągania: (góra) niejednorodne rozkłady temperatury w podczerwieni: badania autorki; (dół) niejednorodne rozkłady pól odkształceń w technice cyfrowej korelacji obrazów, S. Daly, G. Ravichandran, K. Bhattacharya, *Acta Materialia* 55 (2007) [14].

Jak zasygnalizowano w rozdziale 1. pracy, badane efekty zlokalizowanej przemiany martenzytycznej i odwrotnej, prezentowane w różnych technikach rejestracji na rys. 3.25, potwierdzono w literaturze, stosując zupełnie inną technikę badawczą, tj. optyczną metodę *in situ* cyfrowej korelacji obrazów pól odkształceń (DIC *Digital Image Correlation Strain Map*). Otrzymane tą metodą wyniki lokalizacji przemiany odniesione do charakterystyki mechanicznej przedstawiono w dolnej części rys. 3.29 [14], w celu porównania z wynikami otrzymanymi metodą badań w podczerwieni. Autorzy tej publikacji, opublikowanej w 2007 roku w *Acta Materialia*, stosując metodę cyfrowej korelacji obrazów pól odkształceń w niektórych przypadkach również zarejestrowali obraz skrzyżowanych pasm lokalizacji przemiany fazowej, rys. 3.30 (z prawej strony). Dla porównania, obok, na tym samym rysunku przedstawiono obraz skrzyżowanych pasm wynikający z różnych rozkładów temperatury na powierzchni próbki, otrzymany w technice badań w podczerwieni, wielokrotnie prezentowany w tej rozprawie.

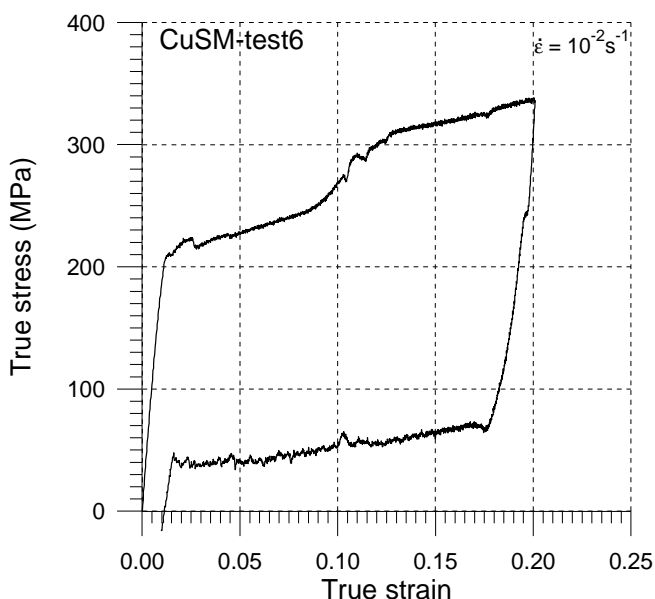


Rys. 3.30. Obrazy skrzyżowanych pasm lokalizacji przemiany fazowej wynikający z różnych rozkładów temperatury otrzymany w technice badań w podczerwieni (z lewej) [88], oraz otrzymany metodą cyfrowej korelacji obrazów pól odkształceń (z prawej) [14].

Jak wynika z rysunków 3.29 oraz 3.30, obie metody potwierdzają pasma zlokalizowanej przemiany wprost i odwrotnej. Technika badań w podczerwieni pozwala na bardziej dokładną wizualizację tych efektów oraz umożliwia ponadto oszacowanie temperatury próbki.

3.5. Badania monokryształu stopu z pamięcią kształtu - CuAlBe

W programie pracy, w ramach współpracy z Francją, przeprowadzono również badania monokryształu stopu z pamięcią kształtu na bazie miedzi (CuAlBe). Badano próbki drutu o średnicy 2 mm i bazie pomiarowej 86 mm, rozciągane na maszynie wytrzymałościowej MTS 858, z prędkością 10^{-2}s^{-1} . Celem pracy było sprawdzenie inicjacji i rozwoju przemiany martenzytycznej pod kątem jednorodności procesu na innym niż stop tytanu z niklem materiale z pamięcią kształtu. Otrzymane w IPPT PAN wyniki badań termomechanicznych przedstawiono na rysunkach 3.31- 3.33.

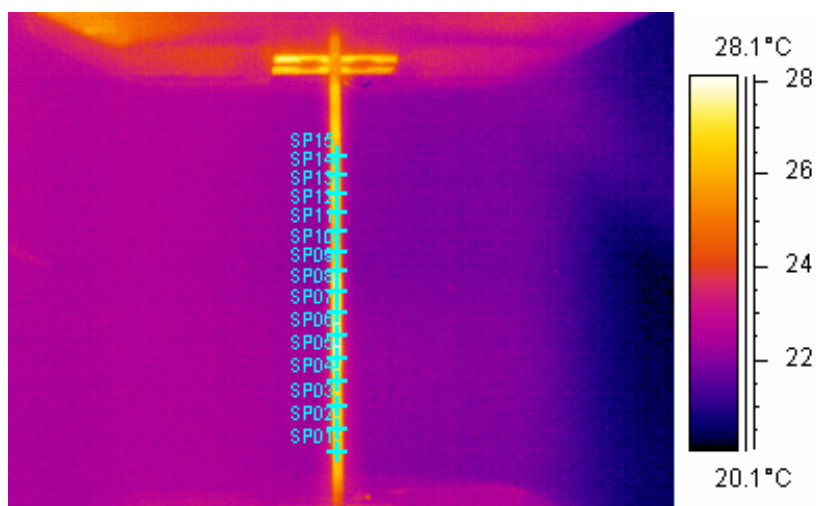


Rys. 3.31. Charakterystyka naprężenie-odkształcenie dla monokryształu CuAlBe z pamięcią kształtu: IPPT PAN, współpraca z LPMM, Uniwersytet w Metz, Francja.

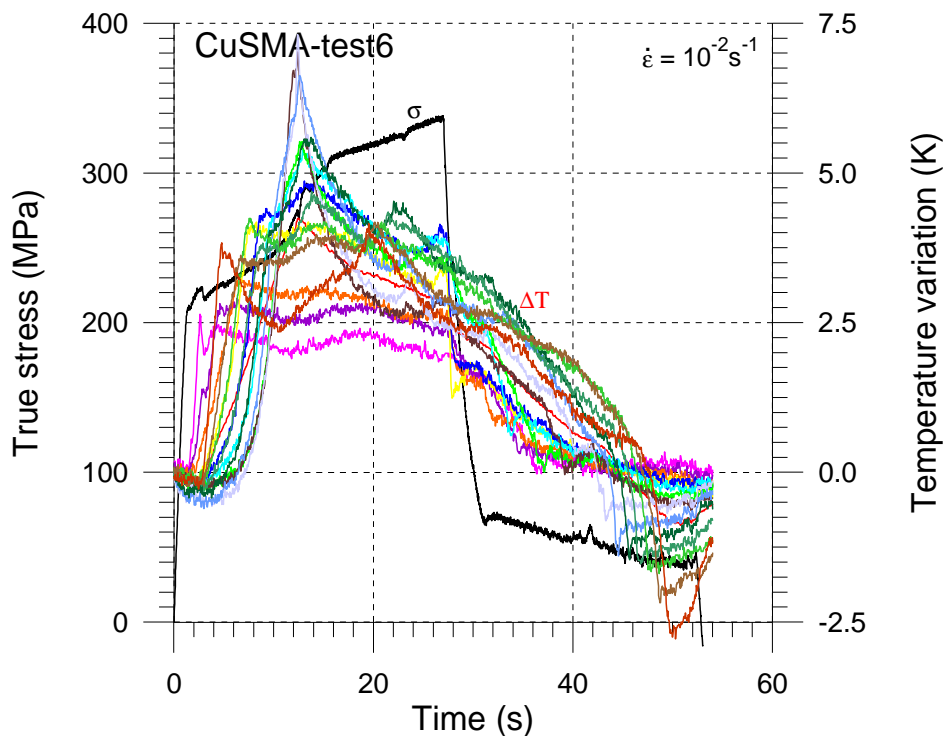
Jak wynika z otrzymanej charakterystyki mechanicznej (rys. 3.31), po zakresie sprężystym przekraczającym 1% przy naprężeniu około 220 MPa następuje zakres pseudosprężystości przekraczający 20% w końcu zakresu przy naprężeniu 340 MPa, w połowie którego obserwuje się punkt przegięcia charakterystyki. Przemiana

odwrotna podczas odciążania zaczyna się przy naprężeniu około 70 MPa i rozwija się ze spadkiem naprężenia do około 40 MPa. W przypadku monokryształów z pamięcią kształtu występuje tak duży zakres przemiany. Po odciążeniu zarejestrowano odkształcenie rezydualne o wartości około 1 %.

W celu oceny jednorodności przemiany, korzystając z możliwości stosowanej kamery, na osi otrzymanego obrazu próbki ustawiono 15 punktów, dla których następnie zarejestrowano zmiany temperatury w funkcji czasu odkształcania. Termogram z naniesionymi punktami, w których mierzono temperaturę próbki drutu CuAlBe przedstawiono na rys. 3.32, natomiast otrzymane w tych punktach zmiany naprężenia i temperatury próbki w czasie odkształcania przedstawiono na rys. 3.33.



Rys. 3.32. Termogram z naniesionymi punktami, w których mierzono temperaturę próbki; IPPT PAN, współpraca z LPMM, Uniwersytet w Metz, Francja.



Rys. 3.33. Zmiany naprężenia i temperatury podczas rozciągania monokryształu CuAlBe; IPPT PAN, współpraca z LPMM, Uniwersytet w Metz, Francja.

Jak wynika z rys. 3.33, podczas obciążania i odciążania zarejestrowano zróżnicowane przebiegi zmian temperatury dla poszczególnych punktów pomiarowych umieszczonych wzdłuż próbki monokryształu CuAlBe. Świadczy to o przebiegu pasma zlokalizowanej martenzytycznej przemiany fazowej wprost i odwrotnej. Przy czym zmierzone wartości średnich przyrostów temperatury związane z egzotermiczną przemianą martenzytyczną, towarzyszącą rozciąganiu tego monokryształu dochodzą do 7K, natomiast spadki temperatury związane z endotermiczną przemianą odwrotną przekraczają -2K.

3.6. Podsumowanie badań nukleacji i rozwoju przemiany martenzytycznej w TiNi SMA

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że charakterystyki mechaniczne jak również zmiany temperatury próbki podczas rozciągania stopu z pamięcią kształtu mają jakościowo podobny przebieg zarówno przy rozciąganiu próbki ze stałą prędkością naprężenia jak również odkształcenia. Podczas obciążania przy sterowaniu naprężeniem obserwuje się nieco szerszą pętlę histerezy zależności $\sigma(\varepsilon)$, co wynika z niejednakowej prędkości odkształcenia, szczególnie podczas odciążania, oraz nieco innego przebiegu inicjacji oraz rozwoju pasm przemiany odwrotnej.

Pewne różnice, aczkolwiek niewielkie, zaobserwowane podczas badań przy sterowaniu stałą prędkością naprężenia i odkształcenia w charakterze inicjacji i rozwoju obserwowanych efektów lokalizacji przemiany martenzytycznej i odwrotnej, wynikają przede wszystkim z niejednakowej prędkości odkształcenia oraz dłuższego czasu obciążania i odciążania w przypadku sterowania naprężeniem, czyli także innymi warunkami odprowadzania ciepła.

Proces przemiany martenzytycznej wprost ma charakter egzotermiczny, a przemiany odwrotnej endotermiczny. Zmiany temperatury towarzyszące tym procesom zależą od prędkości odkształcenia i dochodzą do 40K dla maksymalnej, stosowanej w tych badaniach prędkości odkształcenia.

Dla obydwu przypadków obciążania, w procesie rozciągania stopu TiNi SMA podczas przemiany martenzytycznej poziom naprężenia wzrasta wraz ze wzrostem prędkości odkształcenia, co związane jest ze wzrostem temperatury próbki.

Na podstawie analizy otrzymanych charakterystyk mechanicznych i temperaturowych, otrzymanych podczas rozciągania próbek z pamięcią kształtu, przebieg martenzytycznej przemiany fazowej stymulowanej naprężeniem można podzielić na trzy etapy:

- I okres – jednorodny; charakteryzujący się jednorodnym i stosunkowo niewielkim przyrostem temperatury, wynikającej z makroskopowo jednorodnego chociaż mikroskopowo zlokalizowanego odkształcenia,

wywołanego różnymi czynnikami: np. bliźniakowaniem, elementami R -fazy, a także powstawaniem pierwszych płytek martenzytu, które inicjują się wewnątrz przypadkowo rozłożonych ziaren o korzystnej orientacji do kierunku odkształcenia,

- II okres – niejednorodny; zlokalizowanej przemiany martenzytycznej, makroskopowo objawiającej się w postaci cienkich pasm, podobnych do pasm Lüdersa, które w procesie rozciągania rozwijają się w miarę obciążania w dwóch, prawie prostopadłych do siebie kierunkach, zarówno przy sterowaniu stałą prędkością odkształcenia jak również naprężenia; podczas tego etapu obserwuje się szybki wzrost temperatury przy niewielkim wzroście naprężenia,
- III okres – prawie jednorodny; zaawansowanej i dynamicznie rozwijającej się przemiany fazowej, charakteryzującej się szybkim wzrostem temperatury oraz znacznym wzrostem naprężenia próbki.

W I okresie obserwujemy makroskopowy przejaw początków przemiany martenzytycznej, inicjowanej w małych obszarach pojedynczych ziaren o sprzyjającej orientacji do kierunku rozciągania. Te ziarna rozłożone są równomiernie i dlatego początek tej przemiany jest makroskopowo jednorodny. Kombinacja tych początkowych miejsc martenzytu w polu naprężenia wywołuje pewną lokalizację początkowych miejsc przemiany. Przeszkodą na drodze rozwoju tej przemiany stają się granice ziaren oraz wzrost temperatury, co powoduje wzrost naprężenia niezbędnego do dalszego jej rozwoju. W tych warunkach powstają nowe linie martenzytu przechodzące w pasma. Dalszy wzrost temperatury powoduje wzrost naprężenia niezbędnego do kontynuacji przemiany. Rozchodzące się pasma nakładają się tworząc obraz bardziej równomierny, aczkolwiek nie wyczerpują przemiany, co w efekcie powoduje rozwój przemiany bardziej jednorodnej.

Podobnie podczas odciążania, po okresie odciążania sprężystego, w zakresie przemiany odwrotnej można wyróżnić następujące okresy:

- I okres – jednorodnej przemiany odwrotnej, związany z pewnym spadkiem średniej temperatury o dość jednorodnym rozkładzie na powierzchni próbki,

- II okres – niejednorodnej przemiany odwrotnej, charakteryzujący się dużymi spadkami temperatury w intensywnie rozwijających się pasmach przemiany, rozłożonych dość równomiernie na powierzchni próbki,
- III okres – odciążania sprężystego, w którym zmiany temperatury zależą od warunków wymiany ciepła z otoczeniem, prędkości deformacji, historii próbki i efektów termosprężystych w próbce.

Pasma zlokalizowanej przemiany martenzytycznej charakteryzowane są przez różnice temperatury wynoszące około 8 K w stosunku do pozostałej części próbki oraz kąt nachylenia do kierunku rozciągania około 48° . Dla materiału bez historii obciążania oraz przy symetrycznym zamocowaniu, tj. z jednakowym naciskiem w obydwu uchwytych i minimalnej deformacji części chwytowych podczas mocowania, pasma te inicjują się najczęściej w centralnej części próbki.

Na etapie, w którym pasma rozwiną się na całej długości próbki, proces przemiany martenzytycznej staje się bardziej jednorodny i dynamiczny, co ma odzwierciedlenie we wzroście kąta nachylenia zmian naprężenia i temperatury.

Zaobserwowane dwa, prawie prostopadłe kierunki rozwijania się pasm zlokalizowanej przemiany martenzytycznej i odwrotnej zostały później potwierdzone przez innych autorów w literaturze, przy zastosowaniu metody cyfrowej korelacji obrazów pól odkształceń.

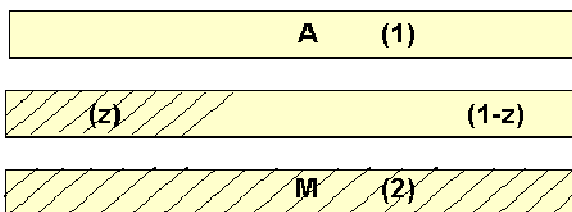
Niejednorodność przemiany martenzytycznej indukowanej naprężeniami zarejestrowano także podczas rozciągania monokryształu próbki CuAlBe. Zróżnicowane przebiegi zmian temperatury w czasie odkształcania dla poszczególnych punktów pomiarowych wzdłuż próbki potwierdziły przebieg pasma zlokalizowanej przemiany fazowej.

4. Weryfikacja doświadczalna wybranych modeli teoretycznych

W rozdziale przedstawiono podstawy termodynamicznej teorii badanych doświadczalnie procesów przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej w stopie z pamięcią kształtu. W tym celu wybrane elementy teorii przemiany fazowej, zawarte w pracach B. Ranieckiego, K. Tanaki i C. Lexcellenta [68, 107-109], zastosowano do przypadku jednoosiowego rozciągania stopu TiNi z pamięcią kształtu. Przeprowadzono eksperymentalną identyfikację parametrów przemiany martenzytycznej stopu TiNi, poddawanego przedstawionym w pracy badaniom doświadczalnym: rozciągania, prostego ścinania, obciążeń cyklicznych, obciążeń z wprowadzanymi przystankami w trakcie zainicjowanych przemian. Wykorzystując otrzymane charakterystyki mechaniczne i temperaturowe oraz doświadczalnie wyznaczone parametry tego stopu z pamięcią kształtu, charakteryzujące przemianę fazową, zaproponowano szacunkowy bilans energii w procesie przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej. Bilans energii obliczono podczas rozciągania stopu z pamięcią kształtu zarówno ze stałą prędkością odkształcenia jak również naprężenia, dla różnych prędkości odkształcania.

4.1. Podstawy teorii przemiany martenzytycznej w stopie z pamięcią kształtu; jednowymiarowy opis pseudosprężystości

Schemat ideowy do opisu martenzytycznej przemiany fazowej przedstawiono na rys. 4.1, gdzie odpowiednio oznaczono: A -faza macierzysta (austenitu), M -faza martenzytu, (z) - udział objętościowy nowej fazy martenzytu, $(1-z)$ - udział objętościowy fazy macierzystej.



Rys. 4.1. Schemat do opisu przemiany fazowej: A - faza macierzysta, M - faza martenzytu.

Zjawiska pamięci kształtu w metalach, związane z odwracalnymi przemianami typu martenzytycznego, zachodzącymi w mikrostrukturze próbek podczas obciążeń termo-mechanicznych, opisywane są w ramach termomechaniki ośrodków ciągłych, [68, 107-109].

Oznaczając α

- 1 dla fazy austenitu A
- 2 dla fazy martenzytu M

funkcję energii swobodnej dwóch systemów fazowych można opisać zależnością:

$$\phi = (1-z)\phi^{(1)} + z\phi^{(2)} + z(1-z)\phi_{it}(z, T) \quad (4.1)$$

$$\phi_{it} = \bar{u}_0 - T\bar{s}_0 \quad (4.2)$$

gdzie:

$\phi^{(1)}$ i $\phi^{(2)}$ oznaczają energię swobodną każdej z tych faz,

ϕ_{it} oznacza energię koherencji (niedopasowania) fazy austenitu i martenzytu,

\bar{u}_0 , \bar{s}_0 oznaczają odpowiednio konfiguracyjną energię wewnętrzną i entropię,

T - oznacza temperaturę w skali bezwzględnej.

Energia swobodna każdej z faz $\phi^{(\alpha)}$, ($\alpha = 1, 2$) jest określona następująco:

$$\phi^\alpha = u_0^{*\alpha} - Ts_0^{*\alpha} + \frac{E}{2\rho} [(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\alpha^f - \alpha_0(T - T_0))]^2 + c_p \left[(T - T_0) - T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right] \quad (4.3)$$

W wyrażeniu dwa pierwsze składniki utożsamiane są z potencjałem chemicznym w warunkach ustalonej temperatury i przy zerowym naprężeniu $\sigma = 0$ i $T = T_0$;

$$\frac{E}{2\rho} [(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\alpha^f - \alpha_0(T - T_0))]^2 - \text{charakteryzuje energię sprężystą}, \quad (4.4)$$

$$c_p \left[(T - T_0) - T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right] - \text{energję cieplną}. \quad (4.5)$$

Przy założeniu takich samych wartości parametrów materiałowych obydwu faz 1, 2: modułów Younga, gęstości, ciepła właściwego i współczynnika rozszerzalności

liniowej α_0 , otrzymujemy odpowiednio:

$$E^{(1)} = E^{(2)} = E, \quad \rho^{(1)} = \rho^{(2)} = \rho, \quad c_p^{(1)} = c_p^{(2)} = c_p, \quad \alpha_0^{(1)} = \alpha_0^{(2)} = \alpha_0.$$

Z kolei odkształcenie:

$$\varepsilon_1^f = 0, \quad \varepsilon_2^f = \gamma, \quad (4.6)$$

gdzie ε_2^f oznacza odkształcenie związane z tworzeniem się fazy martenzytycznej w procesie czystego rozciągania.

Zakładając, że odkształcenie sprężyste obydwu faz jest takie samo:

$$\varepsilon_1^{el} = \varepsilon_2^{el} = \varepsilon^{el} \quad (4.7)$$

Odształcenie całkowite ε wyraża się wzorem:

$$\varepsilon = (1-z)\varepsilon_1 + z\varepsilon_2 \quad (4.8)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{el} + \gamma z + \alpha_0(T - T_0) \quad (4.9)$$

$$\text{gdzie } \gamma z = \varepsilon^{tr} \quad (4.10)$$

γz - odkształcenie związane z przemianą fazową, oznaczane także ε^{tr} (*transformation strain*).

Natomiast odkształcenie termiczne związane z rozszerzalnością cieplną, $\alpha_0(T - T_0)$, takie samo dla obydwu faz, jest niewielkie i najczęściej zaniedbywane.

Z ogólnego wyrażenia (4.1), wykorzystując (4.3) i uwzględniając powyższe założenia, można otrzymać zależność na energię swobodną układu dwufazowego:

$$\begin{aligned} \phi(\varepsilon, z, T) = & u_0^{*1} - Ts_0^{*1} - z\pi_0^f(T) + \frac{E}{2\rho} \left[\varepsilon - \gamma z - \alpha_0(T - T_0) \right]^2 + \\ & c_p \left[(T - T_0) - T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right] + z(1-z)(\bar{u}_0 - T\bar{s}_0) \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\pi_0^f(T) = \Delta u^* - T\Delta s^*; \text{ gdzie } \Delta u^* = u_0^{*1} - u_0^{*2} \text{ a } \Delta s^* = s_0^{*1} - s_0^{*2}. \quad (4.12)$$

Wyrażenie π_0^f , nazywane często fazowym potencjałem chemicznym, określa tzw. termodynamiczną siłę napędową przemiany martenzytycznej indukowanej temperaturą, przy zerowym naprężeniu.

Jako odpowiednie funkcje energii swobodnej (4.11) można wyznaczyć następujące wielkości:

$$\text{- naprężenie; } \sigma = \rho \frac{\partial \phi}{\partial \varepsilon} = E(\varepsilon - \gamma z - \alpha_0(T - T_0)) \quad (4.13)$$

$$\text{- entropię; } s(\sigma, T, z) = -\frac{\partial \phi}{\partial T} = \frac{\alpha_0 \sigma}{\rho} + c_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + s_0^{*1} - z \Delta s^* + z(1-z)\bar{s}_0 \quad (4.14)$$

- termodynamiczną siłę napędową przemiany martenzytycznej indukowanej naprężeniem;

$$\pi^f(\sigma, T, z) = -\frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{\gamma}{\rho} \sigma + \pi_0^f(T) - (1-2z)(\bar{u}_0 - T \bar{s}_0), \quad (4.15)$$

$$\text{gdzie po wstawieniu } \pi_0^f \pi^f(\sigma, T, z) = \frac{\gamma}{\rho} \sigma + (\Delta u^* - T \Delta s^*) - (1-2z)(\bar{u}_0 - T \bar{s}_0)$$

Przy często stosowanym założeniu $\bar{s}_0 = 0$, co oznacza równoległość prostych opisujących warunki przebiegu przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej:

$$\pi^f(\sigma, T, z) = \frac{\gamma}{\rho} \sigma + (\Delta u^* - T \Delta s^*) - (1-2z)\bar{u}_0 \quad (4.16)$$

$$\text{Warunkiem przemiany martenzytycznej jest } \pi^f dz \geq 0 \quad (4.17)$$

Dla warunków równowagowych: $\pi^f(\sigma, z=0, T) = 0$; $\pi^f(\sigma, z=1, T) = 0$, zależności te określają wartości naprężenia i temperatury (σ, T) początku przebiegu przemiany martenzytycznej wprost ($z=0$) i odwrotnej ($z=1$); (rys. 4.2, 4.5).

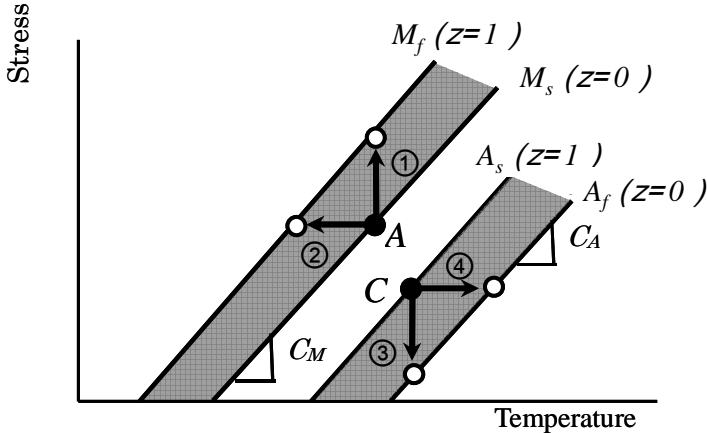
Zgodnie z założeniami opisanego powyżej modelu, przemiana martenzytyczna wprost może inicjować się przy wartościach naprężenia i temperatury wyznaczających linię prostą $M_s(\sigma, T)$ dla $z=0$, np. w punkcie A , i rozwijać się w kierunku rosnących wartości z , aż do linii $M_f(\sigma, T)$ dla $z=1$. Z kolei przemiana odwrotna może zainicjować się przy wartościach naprężenia i temperatury wyznaczających linię prostą $A_s(\sigma, T)$ przy $z=1$, np. w punkcie C , i rozwijać się w kierunku malejących wartości z , aż do linii $A_f(\sigma, T)$. Natomiast współczynniki nachylenia tych prostych c_M, c_A , (rys. 4.2), zazwyczaj w przybliżeniu zakładane jako

równe, związane są z entropią układu [108]. Mianowicie, różnicę entropii właściwej fazy macierzystej i martenzytycznej w temperaturze T_0 w przypadku braku mikro- i makronaprężeń można wyrazić zależnością:

$$\Delta s^* = \frac{c_M \gamma}{\rho}, \text{ czyli współczynnik nachylenia prostych } c_M = \frac{\Delta s^* \rho}{\gamma}, \quad (4.18)$$

gdzie γ (por. 4.6) oznacza maksymalny zakres przemiany martenzytycznej, zwany także amplitudą przemiany, a ρ jest gęstością stopu z pamięcią kształtu.

Ponadto, ścieżki obciążenia 1, 3 na rys. 4.2 oznaczają przebieg przemiany martenzytycznej odpowiednio wprost i odwrotnej, sterowanej tylko zmianą naprężenia (przy stałej temperaturze), a ścieżki 2, 4 - sterowanej tylko zmianą temperatury (przy stałym naprężeniu).



Rys. 4.2. Schemat ilustrujący warunki zachodzenia przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej w stopie z pamięcią kształtu. Linie $M_s(\sigma, z = 0, T)$, $A_s(\sigma, z = 1, T)$ (start) określają warunki (σ, T) początków; a linie $M_f(\sigma, z = 1, T)$, $A_f(\sigma, z = 0, T)$ (finish) końców tych przemian, c_A, c_M - oznaczają współczynniki nachylenia tych prostych.

Dla warunków równowagowych $\pi_f(\sigma, T, z) = 0$:

$$\pi_f(\sigma, T, z) = \frac{\gamma}{\rho} \sigma + (\Delta u^* - T \Delta s^*) - (1 - 2z) \bar{u}_0 = 0. \quad (4.19)$$

Aby wyznaczyć linie początku przemiany martenzytycznej wprost, $z=0$:

$$\frac{\gamma}{\rho} \sigma + (\Delta u^* - T \Delta s^*) - \bar{u}_0 = 0 \quad (4.20)$$

Aby wyznaczyć linie początku przemiany odwrotnej, $z=1$:

$$\frac{\gamma}{\rho} \sigma + (\Delta u^* - T \Delta s^*) + \bar{u}_0 = 0 \quad (4.21)$$

Z równania (4.20) dla $\sigma = 0$ i temperatury oznaczającej początek przemiany martenzytycznej wprost $T = M_s^0$:

$$(\Delta u^* - M_s^0 \Delta s^*) - \bar{u}_0 = 0 \quad (4.22)$$

Z równania (4.21) dla $\sigma = 0$ i temperatury oznaczającej początek przemiany odwrotnej $T = A_s^0$:

$$(\Delta u^* - A_s^0 \Delta s^*) + \bar{u}_0 = 0. \quad (4.23)$$

Z zależności (4.22) i (4.23) można oszacować energię tworzenia się nowej fazy dla $\sigma = 0$: $\Delta u^* = \Delta s^* \frac{(M_s^0 + A_s^0)}{2}$ (4.24)

Ponadto, z równania (4.20) dla zmierzonego naprężenia początku przemiany martenzytycznej ($\sigma_{A \rightarrow M}$) podczas rozciągania w dwóch różnych stałych temperaturach T_1, T_2 otrzymano:

$$\frac{\gamma}{\rho} \sigma_{1:A \rightarrow M}(T_1) + (\Delta u^* - T_1 \Delta s^*) - \bar{u}_0 = 0 \quad (4.25)$$

$$\frac{\gamma}{\rho} \sigma_{2:A \rightarrow M}(T_2) + (\Delta u^* - T_2 \Delta s^*) - \bar{u}_0 = 0 \quad (4.26)$$

Wykorzystując równania (4.22) i (4.23) oraz (4.25) i (4.26) otrzymano wielkości:

$$\Delta s^* = \frac{\gamma}{\rho} \frac{\sigma_{1;A \rightarrow M}(T_1) - \sigma_{2;A \rightarrow M}(T_2)}{T_1 - T_2} \quad (4.27)$$

$$\bar{u}_0 = \Delta s^* \frac{A_s^0 - M_s^0}{2} \quad (4.28)$$

$$\Delta u^* = \Delta s^* \frac{(A_s^0 + M_s^0)}{2} \quad (4.29)$$

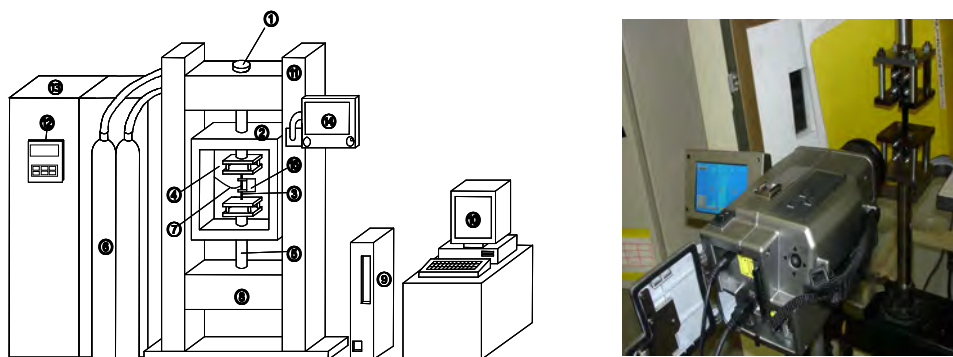
Po otrzymaniu doświadczalnych wartości naprężenia początków przemiany martenzytycznej w co najmniej dwóch różnych temperaturach, stałych podczas przemiany, oraz znalezieniu wartości parametrów materiałowych, tj. gęstości stopu, maksymalnego zakresu oraz charakterystycznych temperatur tej przemiany; $M_s^0, M_f^0, A_s^0, A_f^0$ obliczono wartości wielkości, określonych równaniami (4.27) - (4.29); rozdział 4.2.

4.2. Doświadczalne wyznaczenie parametrów przemiany fazowej badanego stopu TiNi z pamięcią kształtu

Proste $M_s(\sigma, T), M_f(\sigma, T), A_s(\sigma, T), A_f(\sigma, T)$, przedstawione na rysunku 4.2, określające wartości naprężenia i temperatury, w zakresie których spełnione są warunki zachodzenia przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, wyznacza się zazwyczaj na podstawie danych otrzymanych podczas rozciągania materiału z pamięcią kształtu w stałej temperaturze, tzn. w warunkach izotermicznych. Warunki te są spełnione przy niskich prędkościach odkształcenia, rzędu 10^{-4}s^{-1} . W przypadku wyższych prędkości nie tylko naprężenie, ale także temperatura próbki znacząco wzrasta podczas przemiany martenzytycznej wprost, i odpowiednio maleje podczas przemiany odwrotnej (patrz rozdz. 3, rys. 3.11, 3.13-3.15, 3.18). W celu wyznaczenia parametrów materiałowych tego stopu, na dokładnie takim samym TiNi SMA przeprowadzono więc dodatkowe badania rozciągania z niską prędkością

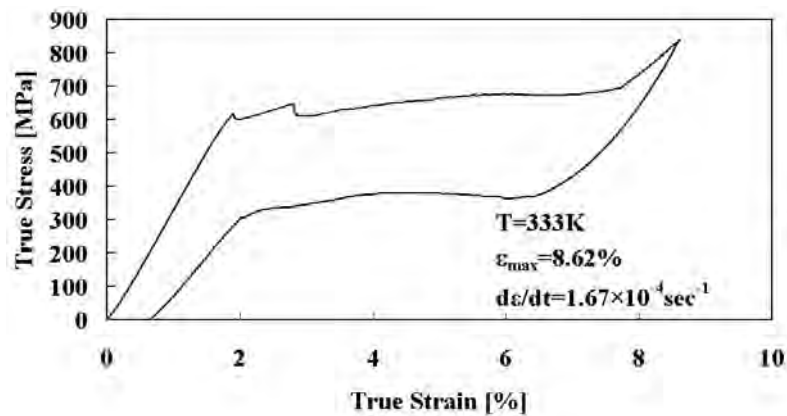
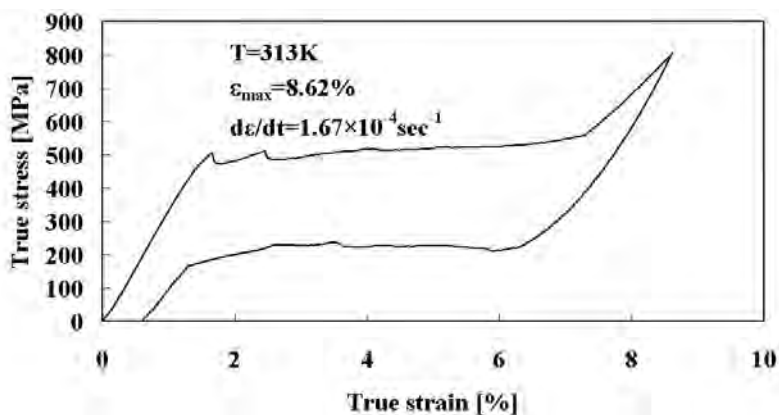
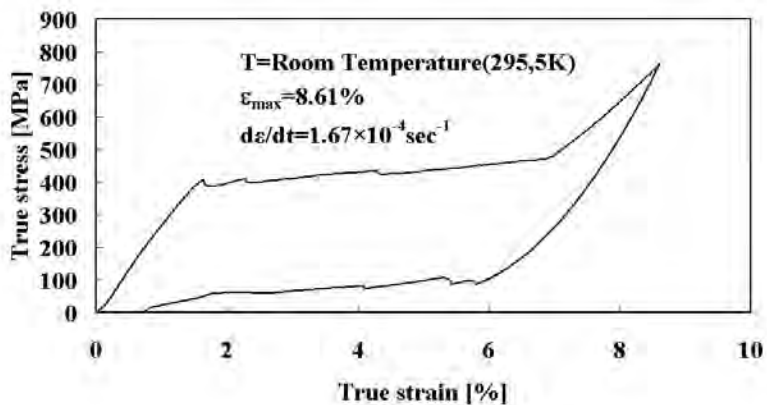
odkształcenia, równą $1.67 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, realizowane w trzech różnych temperaturach: 295.5K, 313K oraz 333K. Schemat i fotografię stanowiska, umożliwiającego badania materiałów z pamięcią kształtu w różnych temperaturach, przedstawiono na rys. 4.3. Otrzymane charakterystyki naprężenie-odkształcenie przedstawiono na rys. 4.4 a, b, c. Podobnie jak w wynikach badań prezentowanych w rozdz. 3, na charakterystykach rys. 4.4 podczas obciążania i odciążania widoczne są zafalowania będące odzwierciedleniem przemiany zlokalizowanej.

Wraz ze wzrostem temperatury badań odpowiednio wzrasta poziom naprężenia, na którym rozpoczyna się i rozwija przemiana martenzytyczna wprost. Podobnie, a nawet w większym stopniu, wraz ze wzrostem temperatury podnosi się poziom, na którym zachodzi przemiana odwrotna. W rezultacie pętle tych przemian ulegają odpowiednio zawężeniu, czyli wartość energii w pętli histerezy maleje [80]. Po odciążeniu zarejestrowano około 0.6% odkształcenia rezydualnego.



Rys. 4.3. Schemat i fotografia stanowiska do badań SMA w różnych temperaturach, AIT; 1, 5, 8, 11 – elementy układu obciążania maszyny wytrzymałościowej, 2-komora termiczna, 3-próbka, 4-uchwyt, 6- układ chłodzenia, 7-termopara, 9- układ kontroli przemieszczenia, 10-komputer, 12-sterowanie, 13-oprogramowanie, 14-układ nastawień, 15-ekstensometr.

Charakterystyki zamieszczone na rys. 4.4 pozwoliły na oszacowanie wartości naprężenia, przy którym w danej temperaturze rozpoczyna się i kończy przemiana martenzytyczna wprost i odwrotna, oznaczane odpowiednio σ_{start} i σ_{finish} . Wartości tych naprężeń, otrzymane z dokładnością odczytu dla odpowiadającej im temperatury, w jakiej prowadzono rozciąganie, przedstawiono w tabeli 4.1.



Rys. 4.4. Charakterystyki mechaniczne stopu TiNi SMA podczas rozciągania w różnych temperaturach: a) 295.5K, b) 313K, c) 333 K, z prędkością odkształcenia $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Tab. 4.1. Oszacowane wartości zmian naprężenia początku i końca przemiany martenzytycznej i odwrotnej podczas badań rozciągania w różnych temperaturach

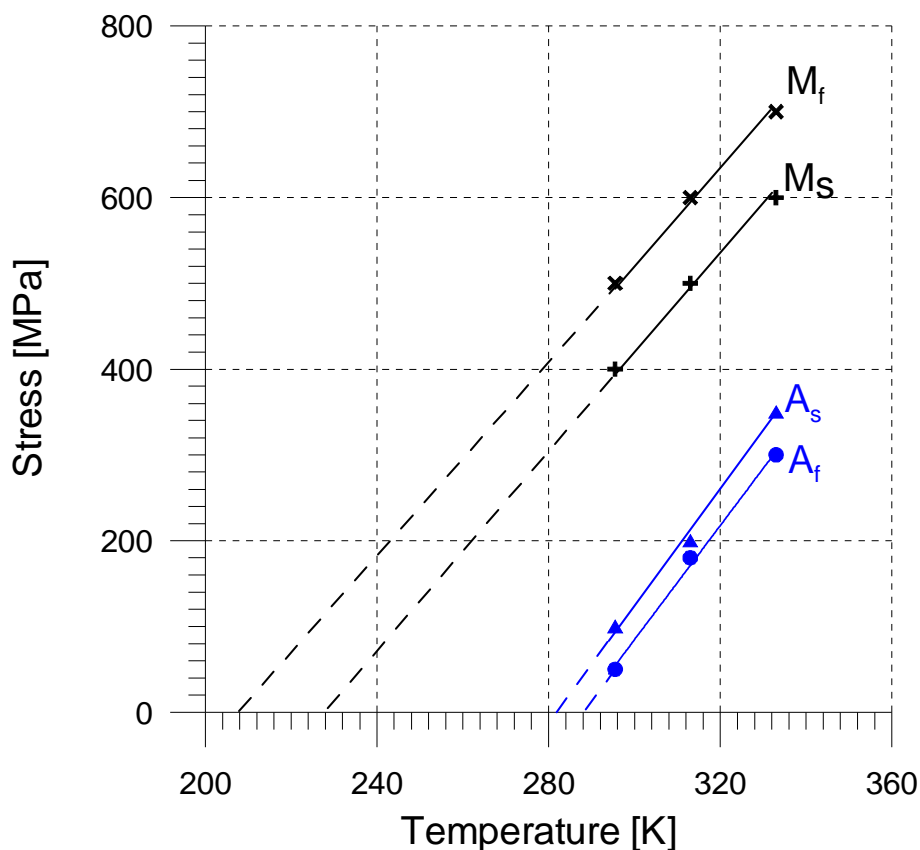
Temperatura badania [K]	Przemiana martenzytyczna		Przemiana odwrotna	
	σ_{start}	σ_{finish}	σ_{start}	σ_{finish}
295.5 K	400 MPa	480 MPa	100 MPa	50 MPa
313.0 K	500 MPa	600 MPa	200 MPa	160 MPa
333.0 K	600 MPa	700 MPa	350 MPa	300 MPa

Otrzymane dane doświadczalne pozwoliły na określenie dla danego stopu z pamięcią kształtu warunków zachodzenia przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, które przedstawiono na rys. 4.5. Analogicznie do schematu przedstawionego na rys. 4.2, przemiana martenzytyczna rozpoczyna się dla wartości naprężenia i temperatury umieszczonych na linii M_s (*martensite start*), a następnie rozwija się w kierunku wartości M_f (*martensite finish*). W równaniach opisujących proces przemiany odpowiada to zmianie parametru z , który szacuje udział objętościowy fazy martenzytycznej w materiale, zmieniając się od wartości 0 na linii M_s do wartości 1 na linii M_f . Z kolei proces przemiany odwrotnej rozpoczyna się na linii A_s (*austenite start*) i rozwija w kierunku linii A_f (*austenite finish*). Odpowiada to zmianie wartości parametru z , który nadal oznacza objętościowy udział fazy martenzytycznej w stopie, od wartości 1 na linii początku przemiany odwrotnej A_s do wartości 0 na linii końca przemiany odwrotnej A_f (patrz także schemat na rys. 4.2). Należy także zwrócić uwagę na fakt, że praktycznie trudno jest określić koniec przemiany martenzytycznej i odwrotnej, tzn. że te wartości zamieszczone w tabeli 4.1 i na wykresie rys. 4.5 są przybliżone.

Jak wynika z rys. 4.5, otrzymane proste opisujące przemianę martenzytyczną wprost i odwrotną są z pewnym przybliżeniem równoległe do siebie. Przyjmujemy takie założenie, podobnie jak w teorii (założono $\bar{\sigma}_0 = 0$), aczkolwiek współczynniki nachylenia prostych opisujących przemianę odwrotną są nieco wyższe.

Punkty przecięcia tych prostych z osią temperatury wyznaczają charakterystyczne temperatury danego stopu z pamięcią kształtu: $M_s^0, M_f^0, A_s^0, A_f^0$.

Wyznaczone na podstawie badań rozciągania w różnych temperaturach parametry tego stopu TiNi z pamięcią kształtu, tj. amplitudę przemiany γ oraz odczytane z rys. 4.5 wartości temperatur początku i końca przemiany martenzytycznej i odwrotnej, umieszczono w tabeli 4.2.



Rys. 4.5. Warunki przemiany martenzytycznej i odwrotnej podczas rozciągania stopu TiNi z prędkością $1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ w różnych temperaturach: 295.5K, 313K, 333K (M_s, M_f – oznaczają linie początku i końca przemiany martenzytycznej wprost; A_s, A_f – przemiany odwrotnej).

Tab. 4.2. Oszacowane doświadczalnie wartości temperatur początku i końca przemiany martenzytycznej i odwrotnej TiNi SMA

Maksymalny zakres odkształcania	$\gamma \approx 0.07$
Temperatura początku przemiany martenzytycznej	$M_s \approx 228 \text{ K}$
Temperatura końca przemiany martenzytycznej	$M_f \approx 208 \text{ K}$
Temperatura początku przemiany odwrotnej	$A_s \approx 282 \text{ K}$
Temperatura końca przemiany odwrotnej	$A_f \approx 288 \text{ K}$

Wykorzystując wyniki przeprowadzonego doświadczenia oraz zmierzoną gęstość materiału obliczono wartości wielkości termodynamicznych tego stopu TiNi z pamięcią kształtu; Δs^* , Δu^* oraz \bar{u}_0 , określone przez równania (4.27) - (4.29).

$$\Delta s^* = \frac{\gamma}{\rho} \frac{\sigma_{A \rightarrow M}(T_1) - \sigma_{A \rightarrow M}(T_2)}{T_1 - T_2}$$

Korzystając z danych doświadczalnych, obliczono wartość: $\Delta s^* \approx 61 \text{ [J/kgK]}$.

$$\bar{u}_0 = \Delta s^* \frac{A_s - M_s}{2}$$

Korzystając z danych doświadczalnych, obliczono wartość: $\bar{u}_0 \approx 1647 \text{ [J/kg]}$.

$$\Delta u^* = \Delta s^* \frac{(A_s + M_s)}{2};$$

Korzystając z danych doświadczalnych, obliczono wartość: $\Delta u^* \approx 15555 \text{ [J/kg]}$.

$$c_M = \frac{\Delta s^* \rho}{\gamma};$$

Korzystając z danych doświadczalnych, obliczono wartość: $c_M \approx 5.62 \text{ [MPa/K]}$.

Wartość \bar{s}_0 założono równe zero.

Otrzymane wartości, a w szczególności współczynnik nachylenia prostych c_M , wyznaczających warunki przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej podczas rozciągania, jak wspomniano wcześniej związanego z różnicą entropii właściwej faz przy zerowym naprężeniu [108], charakteryzują dany stop z pamięcią kształtu.

4.3. Eksperymentalna identyfikacja parametrów przemian fazowych TiNi SMA

Wartości parametrów przemiany fazowej badanego stopu TiNi z pamięcią kształtu otrzymanych na podstawie modelu, pomiarów własnych oraz podanych przez producenta przedstawiono w tabeli 4.3.

Tab. 4.3. Wartości parametrów stopu TiNi z pamięcią kształtu

Gęstość	$\rho \approx 6.45$ [g/cm ³]	Pomiar własny
Ciepło właściwe	$c_p = 0.46$ [KJ/kg K]	Dane producenta
Współczynnik rozszerzalności liniowej	$\alpha_0 = 10^{-5}$ [K ⁻¹]	Dane producenta
Maksymalny zakres odkształcania	$\gamma \approx 0.07$	Pomiar własny
Średni współczynnik nachylenia prostych	$c_M \approx 5.62$ [MPa/K]	Pomiar własny
Temperatura początku przemiany martenzytycznej	$M_s^0 \approx 228$ [K]	Pomiar własny
Temperatura początku przemiany austenitycznej	$A_s^0 \approx 282$ [K]	Pomiar własny
Temperatura końca przemiany martenzytycznej	$M_f^0 \approx 208$ [K]	Pomiar własny
Temperatura końca przemiany odwrotnej	$A_f^0 \approx 288$ [K]	Pomiar własny
Temperatura końca przemiany odwrotnej	$279 < A_f^0 < 288$ [K]	Pomiar DSC
Temperatura końca przemiany odwrotnej	$A_f^0 = 283$ [K]	Dane producenta

Wyznaczone na podstawie badań rozciągania w różnych temperaturach, tj. odczytane z rys. 4.5 wartości temperatur początku i końca przemiany martenzytycznej i odwrotnej umieszczone w tabeli 4.3 w dużym stopniu zgadzają się z danymi producenta oraz wynikami pomiarów kalorymetrii różnicowej DSC.

Wartość temperatury M_s^0 , oszacowana na podstawie badań rozciągania w różnych temperaturach, ma zazwyczaj inną wartość z uzyskaną z pomiarów DSC. Wynika to także z faktu, że w badaniach DSC istnieją podobne warunki termodynamiczne dla całej objętości materiału, a podczas jednoosiowego rozciągania uprzywilejowana jest składowa naprężenia w kierunku rozciągania.

Oszacowany średni współczynnik nachylenia prostych, około 5.62 MPa/K, mieści się w zakresie podawanym w literaturze dla TiNi SMA: (5 MPa/s - 8 MPa/s).

Wartość ciepła właściwego oraz współczynnik rozszerzalności liniowej stopu został podany przez producenta tego stopu z pamięcią kształtu.

4.4. Bilans energii przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej oszacowany dla różnych prędkości odkształcania

Wykorzystując zidentyfikowane w poprzednim paragrafie parametry materiałowe badanego stopu TiNi z pamięcią kształtu (tab. 4.3) oraz stosując zależności wynikające z zasad termodynamiki i podstaw teorii przemiany fazowej, prezentowane w pracach B. Ranieckiego *et al.* [107-108], obliczono bilans cieplny przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej w procesie jednoosiowego rozciągania. Obliczenia bilansu zostały przeprowadzone dla różnych prędkości odkształcania, zarówno przy stałej prędkości odkształcania jak również naprężenia.

$$c_p dT + dq = \frac{\gamma \sigma(z)}{\rho} dz + \frac{1}{2} \gamma \frac{c_M}{\rho} (M_s^0 + A_s^0) dz + dq_{piez}; \quad (4.30)$$

gdzie występują następujące składniki i oznaczenia:

$c_p dT$ - ciepło wynikające z ciepła właściwego tego stopu,

dq - ilość ciepła, które zostało wymienione z otoczeniem podczas tego procesu,

$\frac{\gamma \sigma(z)}{\rho} dz$ - praca dostarczona do roboczej części próbki przez maszynę

wytrzymałościową w celu odkształcania indukowanego przemianą fazową, minus odkształcenie sprężyste,

$\frac{1}{2} \gamma \frac{c_M}{\rho} (M_s + A_s) dz$ - utajone ciepło przemiany martenzytycznej,

γ - maksymalny efekt odkształceniowy związany z całkowitą przemianą martenzytyczną, zwany także amplitudą przemiany,

dz - aktualny przyrost udziału martenzytu w jednostkowej objętości tego stopu,

c_M - uśredniony współczynnik nachylenia prostych M_s, M_f, A_s, A_f na wykresie naprężenie-temperatura,

M_s^0, A_s^0 - temperatury początku i końca przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej przy zerowym naprężeniu,

α_0 - współczynnik rozszerzalności liniowej,

$dq_{piez} = \alpha_0 T d\sigma / \rho$ - efekt piezokaloryczny.

Wartość efektu piezokalorycznego obliczonego dla pomiaru z maksymalną stosowaną prędkością odkształcenia $10^{-1} s^{-1}$, czyli także odpowiadającym mu maksymalnym przyrostem temperatury 39 K i naprężenia 800 MPa, dla parametrów materiałowych umieszczonych w tabeli 4.3 wynosi: $q_{piez} = -0.19$ J/g. Dla niższych prędkości przyrosty temperatury i naprężenia są niższe, więc q_{piez} ze względu na jego niewielką wartość zdecydowano w dalszych obliczeniach pominąć.

Wartość parametru z , zbliżonego w końcu zakresu odkształcenia do 1, szacowano indywidualnie dla każdego pomiaru, analizując stopień sfinalizowania przemiany na podstawie profilu charakterystyki mechanicznej i zmian temperatury.

Ilość pracy dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową w celu odkształcenia próbki obliczano z pola powierzchni pod charakterystyką obciążenie-odkształcenie, odpowiadającą odpowiednio przemianie martenzytycznej wprost lub odwrotnej, odejmując odkształcenie sprężyste.

dq - ilość ciepła, które ulega rozproszeniu w otoczeniu rozpatrywanej objętości stopu, tj. przepływa do uchwytów, powietrza oraz pozostałej części próbki poza rozpatrywanym zakresem pomiarowym. Ciepło to potraktowano jako wynikowe, zamykające równanie bilansu.

Celem przeprowadzonego bilansu energii przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej było:

- obliczenie wartości poszczególnych składników bilansu dla różnych prędkości odkształcenia,
- oszacowanie ciepła wymiany z otoczeniem dla różnych prędkości odkształcenia,
- przedyskutowanie otrzymanych wyników.

Oszacowanie ciepła wymiany z otoczeniem dla różnych prędkości odkształcenia, przeprowadzone w zakresie pracy, miało na celu potwierdzenie (lub nie) wiarygodności zastosowanego podejścia oraz otrzymanych danych obliczeniowych dla poszczególnych składników bilansu przemiany martenzytycznej stopu z pamięcią kształtu.

Wyniki kolejnych obliczeń szacowanego bilansu oznaczono B_i , gdzie $i = 1, 2, \dots$ oznacza kolejny pomiar i obliczenia uzyskane dla danej prędkości odkształcenia.

Obliczenia bilansu przeprowadzono w sumie dla sześciu różnych prędkości:

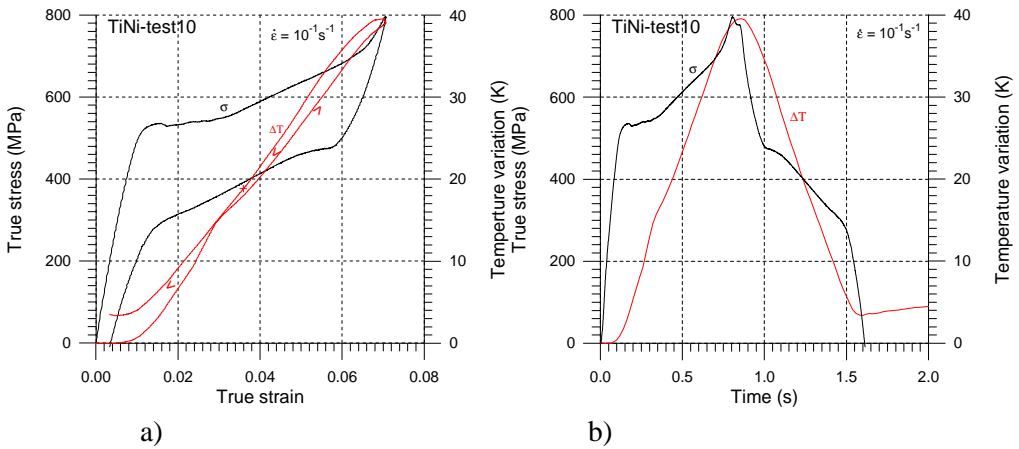
1. przy stałej prędkości odkształcenia
- B1(10^{-1}s^{-1}), B2(10^{-2}s^{-1}), B3(10^{-4}s^{-1})
2. przy stałej prędkości naprężenia
- B4(75 MPa/s), B5(50 MPa/s), B6(25 MPa/s).

$$c_p \Delta T + \Delta q = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \sigma d\varepsilon - 1/2 \frac{\sigma_{\max}^2}{E} + \frac{1}{2} \gamma \frac{c_M}{\rho} (M_s^0 + A_s^0) z$$

Oszacowany doświadczalnie maksymalny efekt odkształceniowy związany z całkowitą przemianą martenzytyczną $\gamma = 0.07$.

Dla kolejnych prędkości odkształcenia otrzymano następujące wartości poszczególnych składników bilansu:

B1(10^{-1}s^{-1}) (rys. 4.6): $\Delta T_{max}=39\text{K}$, $z=0.95$, $c_M=5.62\text{MPa/K}$, $M_s^0=228\text{K}$, $A_s^0=282\text{K}$



Rys. 4.6. Zmiany naprężenia i średniej temperatury dla próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu przy prędkości odkształcania 10^{-1}s^{-1} w funkcji: a) odkształcenia, b) czasu

B1: Wyniki obliczeń składników bilansu dla prędkości odkształcenia 10^{-1}s^{-1} :

Przemiana martenzytyczna wprost:

1. Ciepło wynikające z ciepła właściwego tego stopu = 17.94 [J/g]
2. praca dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową do roboczej części próbki minus odkształcenie sprężyste = 6.17 [J/g].
3. Utajone ciepło przemiany martenzytycznej (dla $z=0.95$) wynosi 14.77 [J/g]

Bilans przemiany martenzytycznej wprost:

$17.94\text{ [J/g]} + q = 6.17\text{ [J/g]} + 14.77\text{ [J/g]}$; oszacowana ilość ciepła $q = 3.00\text{ [J/g]}$.

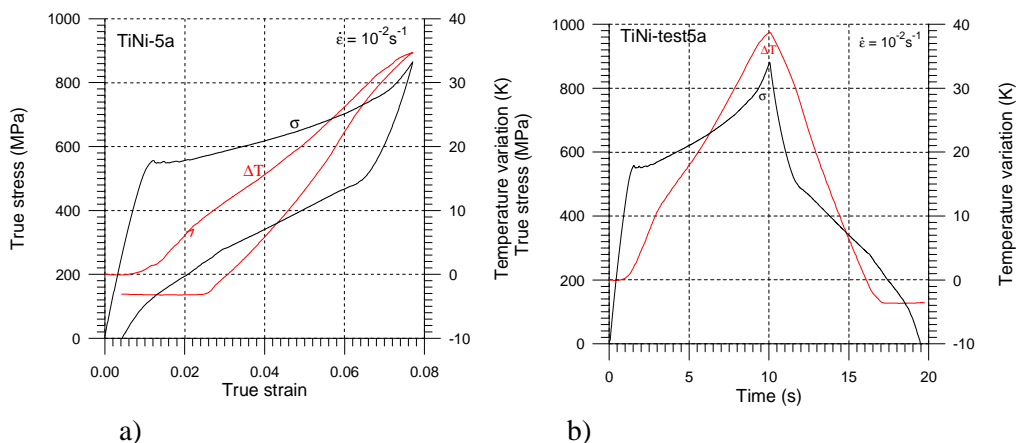
Przemiana odwrotna:

1. Ciepło wynikające z ciepła właściwego tego stopu = -16.56 [J/g]
2. Ilość pracy dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową w celu odkształcenia próbki, minus odkształcenie sprężyste = -3.28 [J/g].
3. Utajone ciepło przemiany (dla $z=0.95$) wynosi -14.77 [J/g]

Bilans przemiany odwrotnej:

$-16.56\text{ [J/g]} + q = -3.28\text{ [J/g]} - 14.77\text{ [J/g]}$; oszacowana ilość ciepła $q = -1.49\text{ [J/g]}$.

B2(10^{-2}s^{-1}) (rys. 4.7): $\Delta T_{max}=34\text{K}$, $z=0.95$, $c_M=5.62\text{MPa/K}$, $M_s^0=228\text{K}$, $A_s^0=282\text{K}$



Rys. 4.7. Zmiany naprężenia i średniej temperatury dla próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu przy prędkości odkształcania 10^{-2}s^{-1} w funkcji: a) odkształcenia, b) czasu

B2: Wyniki obliczeń składników bilansu dla prędkości odkształcania 10^{-2}s^{-1} :

Przemiana martenzytyczna wprost:

1. Ciepło wynikające z ciepła właściwego tego stopu = 15.64 [J/g]
2. Praca dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową do roboczej części próbki minus odkształcenie sprężyste = 5.89 [J/g].
3. Utajone ciepło przemiany martenzytycznej (dla $z=0.95$) wynosi 14.77 [J/g]

Bilans przemiany martenzytycznej wprost:

$15.64 \text{ [J/g]} + q = 5.89 \text{ [J/g]} + 14.77 \text{ [J/g]}$; oszacowana ilość ciepła $q = 5.02 \text{ [J/g]}$.

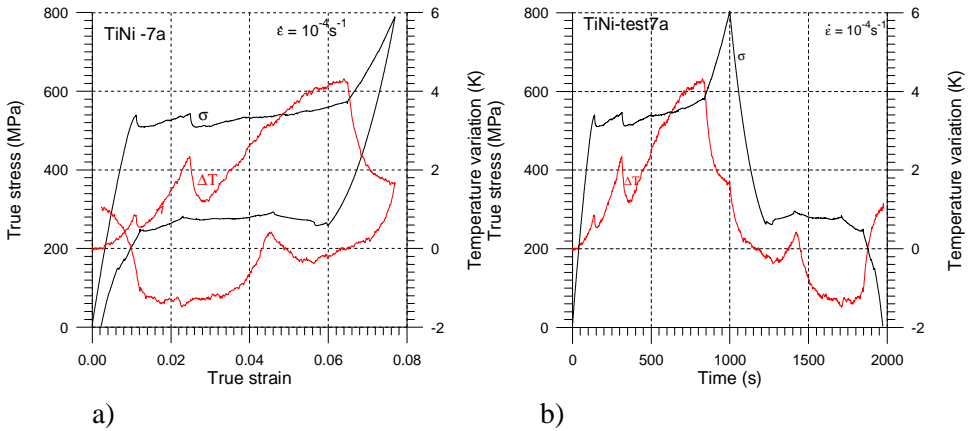
Przemiana odwrotna:

1. Ciepło wynikające z ciepła właściwego tego stopu = -16.1 [J/g]
2. Ilość pracy dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową w celu odkształcenia próbki, minus odkształcenie sprężyste = -2.89 [J/g].
3. Utajone ciepło przemiany (dla $z=0.95$) wynosi -14.77 [J/g]

Bilans przemiany odwrotnej:

$-16.10 \text{ [J/g]} + q = -2.89 \text{ [J/g]} - 14.77 \text{ [J/g]}$; oszacowana ilość ciepła $q = -1.56 \text{ [J/g]}$.

B3(10^{-4}s^{-1}) (rys. 4.8): $\Delta T_{max}=4.2\text{K}$, $\gamma=0.07$, $z=1$, $c_M=5.62\text{MPa/K}$, $M_s^0=228\text{K}$, $A_s^0=282\text{K}$



Rys. 4.8. Zmiany naprężenia i średniej temperatury dla próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu przy prędkości odkształcania 10^{-4}s^{-1} w funkcji: a) odkształcenia, b) czasu

B3: Wyniki obliczeń składników bilansu dla prędkości odkształcania 10^{-4}s^{-1} :

Przemiana martenzytyczna wprost:

1. Ciepło wynikające z ciepła właściwego tego stopu = 1.93 [J/g]
2. Praca dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową do roboczej części próbki minus odkształcenie sprężyste = 4.59 [J/g].
3. Utajone ciepło przemiany martenzytycznej = 15.55 [J/g]

Bilans przemiany martenzytycznej wprost:

$1.93 \text{ [J/g]} + q = 4.59 \text{ [J/g]} + 15.55 \text{ [J/g]}$; oszacowana ilość ciepła $q = 18.21 \text{ [J/g]}$.

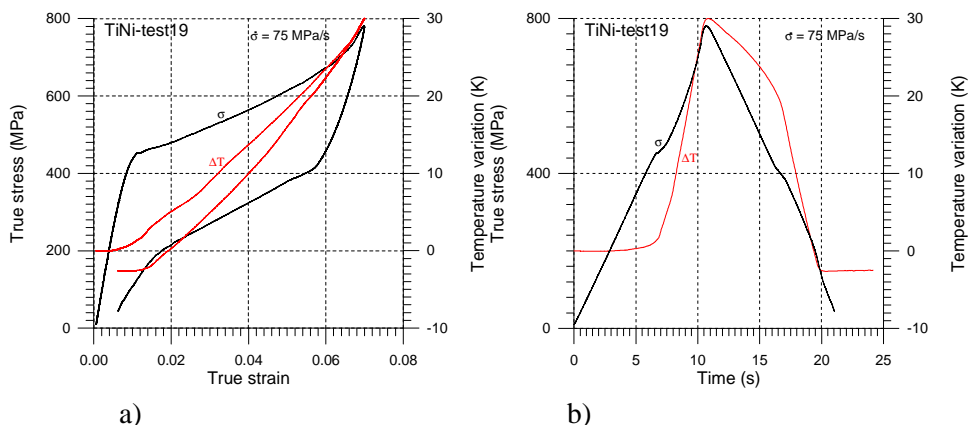
Przemiana odwrotna:

1. Ciepło wynikające z ciepła właściwego tego stopu = -0.46 [J/g]
2. Ilość pracy dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową w celu odkształcenia próbki, minus odkształcenie sprężyste = -1.17 [J/g].
3. Utajone ciepło przemiany = -15.55 [J/g]

Bilans przemiany odwrotnej:

$-0.46 \text{ [J/g]} + q = -1.17 \text{ [J/g]} - 15.55 \text{ [J/g]}$; oszacowana ilość ciepła $q = -16.26 \text{ [J/g]}$.

B4(75MPa/s)(rys. 4.9): $\Delta T_{max}=30\text{K}$, $z=0.9$, $c_M = 5.62\text{MPa/K}$, $M_s^0=228\text{K}$, $A_s^0=282\text{K}$



Rys. 4.9. Zmiany naprężenia i średniej temperatury dla próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu przy prędkości naprężenia 75 MPa/s w funkcji: a) odkształcenia b) czasu

B4. Wyniki obliczeń składników bilansu dla prędkości odkształcenia 75 MPa/s

Przemiana martenzytyczna wprost:

1. Ciepło wynikające z ciepła właściwego tego stopu = 13.80 [J/g]
2. Praca dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową do roboczej części próbki minus odkształcenie sprężyste = 4.73 [J/g].
3. Utajone ciepło przemiany martenzytycznej (dla $z=0.9$) wynosi 14.00 [J/g]

Bilans przemiany martenzytycznej wprost:

$13.80 \text{ [J/g]} + q = 4.73 \text{ [J/g]} + 14.00 \text{ [J/g]}$; oszacowana ilość ciepła $q = 4.93 \text{ [J/g]}$.

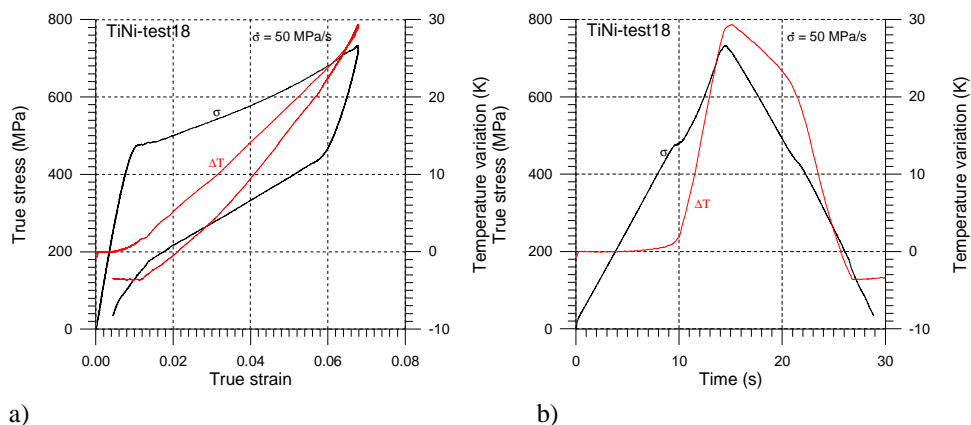
Przemiana odwrotna:

1. Ciepło wynikające z ciepła właściwego tego stopu = -12.42 [J/g]
2. Ilość pracy dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową w celu odkształcenia próbki, minus odkształcenie sprężyste = -2.07 [J/g].
3. Utajone ciepło przemiany (dla $z=0.9$) wynosi -14.00 [J/g]

Bilans przemiany odwrotnej:

$-12.42 \text{ [J/g]} + q = -2.07 \text{ [J/g]} - 14.00 \text{ [J/g]}$; oszacowana ilość ciepła $q = -3.65 \text{ [J/g]}$.

B5(50MPa/s) (rys. 4.10) $\Delta T_{max}=29,5\text{K}$, $z=0.9$ $c_M = 5.62\text{MPa/K}$, $M_s^0 = 228\text{K}$, $A_s^0 = 282\text{K}$



Rys. 4.10. Zmiany naprężenia i średniej temperatury dla próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu przy prędkości o naprężenia 50 MPa/s w funkcji: a) odkształcenia, b) czasu

B5: Wyniki obliczeń składników bilansu dla prędkości odkształcenia 50 MPa/s

Przemiana martenzytyczna wprost:

4. Ciepło wynikające z ciepła właściwego tego stopu = 13.57 [J/g]
5. Praca dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową do roboczej części próbki minus odkształcenie sprężyste = 4.85 [J/g].
6. Utajone ciepło przemiany martenzytycznej (dla $z=0.9$) wynosi 14.00 [J/g]

Bilans przemiany martenzytycznej wprost:

13.57 [J/g] + q = 4.85 [J/g] + 14.00 [J/g]; oszacowana ilość ciepła q = 5.28 [J/g].

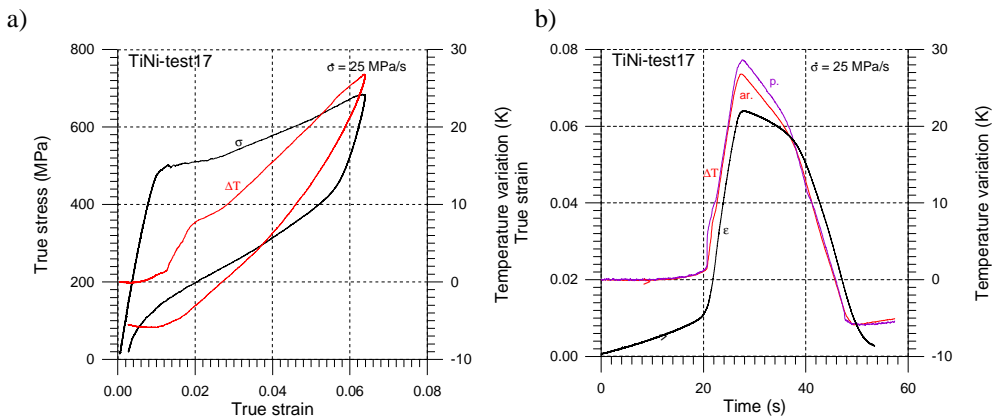
Przemiana odwrotna:

4. Ciepło wynikające z ciepła właściwego tego stopu = 11.96 [J/g]
5. Ilość pracy dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową w celu odkształcenia próbki, minus odkształcenie sprężyste = 2.38 [J/g].
6. Utajone ciepło przemiany odwrotnej (dla $z=0.9$) wynosi 14.00 [J/g]

Bilans przemiany odwrotnej:

-11.96 [J/g] + q = -2.38 [J/g] - 14.00 [J/g]; oszacowana ilość ciepła q = -4.42 [J/g].

B6(25MPa/s) (rys. 4.11) $\Delta T_{max}=27\text{K}$, $z=0.85$, $c_M=5.62\text{MPa/K}$, $M_s^0=228\text{K}$, $A_s^0=282\text{K}$



Rys. 4.11. Zmiany naprężenia i średniej temperatury dla próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu przy prędkości naprężenia 25 MPa/s w funkcji: a) odkształcenia, b) czasu

B6: Wyniki obliczeń składników bilansu dla prędkości odkształcenia 25 MPa/s

Przemiana martenzytyczna wprost:

7. Ciepło wynikające z ciepła właściwego tego stopu = 12.14 [J/g]
8. Praca dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową do roboczej części próbki minus odkształcenie sprężyste = 4.67 [J/g].
9. Utajone ciepło przemiany martenzytycznej (dla $z=0.85$) wynosi 13.22 [J/g]

Bilans przemiany martenzytycznej wprost:

$12.14 \text{ [J/g]} + q = 4.67 \text{ [J/g]} + 13.22 \text{ [J/g]}$; oszacowana ilość ciepła $q = 5.75 \text{ [J/g]}$.

Przemiana odwrotna:

7. Ciepło wynikające z ciepła właściwego tego stopu = 9.2 [J/g]
8. Ilość pracy dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową w celu odkształcenia próbki, minus odkształcenie sprężyste = 1.58 [J/g].
9. Utajone ciepło przemiany (dla $z = 0.85$) wynosi 13.22 [J/g]

Bilans przemiany odwrotnej:

$-9.2 \text{ [J/g]} + q = -1.58 \text{ [J/g]} - 13.22 \text{ [J/g]}$; oszacowana ilość ciepła $q = -5.6 \text{ [J/g]}$.

4.5. Bilans energii przemiany martenzytycznej – dyskusja wyników i podsumowanie

Synteza wyników przeprowadzonych badań doświadczalnych bilansu, czyli poszczególne składniki bilansu energii przemiany martenzytycznej wprost (PM_{wprost}) i odwrotnej ($PM_{odwrotna}$) oszacowane dla różnych prędkości odkształcania na podstawie zależności (4.30) przedstawiono w tab. 4.3. Wielkości podano w [J/g].

$$c_p \Delta T + q = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \sigma d\varepsilon - 1/2 \frac{\sigma_M^2}{E} + \frac{1}{2} \gamma \frac{c_M}{\rho} (M_s^0 + A_s^0) z$$

Tab. 4.3. Obliczone wartości składników bilansu energii przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej w stopie TiNi z pamięcią kształtu [J/g].

Numer obliczeń bilansu	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6
Prędkość odkształcania	10 ⁻¹ s ⁻¹	10 ⁻² s ⁻¹	10 ⁻⁴ s ⁻¹	75 MPa/s	50 MPa/s	25 MPa/s
PM_{wprost} ; przyjęte z	z = 0.95	z = 0.95	z = 1	z = 0.9	z = 0.9	z = 0.85
$c_p \Delta T$	17.94	15.64	1.93	13.80	13.57	12.14
Praca maszyny	6.17	5.89	4.59	4.73	4.85	4.67
Ciepło PM_{wprost}	14.77	14.77	15.55	14.00	14.00	13.22
Oszacowane q	3.00	5.02	18.21	4.93	5.28	5.75
$PM_{odwrotna}$; przyjęte z	z = 0.95	z = 0.95	z = 1	z = 0.9	z = 0.9	z = 0.85
$c_p \Delta T$	-16.56	-16.1	-0.46	-12.42	-11.96	-9.2
Praca maszyny	-3.28	-2.89	-1.17	-2.07	-2.38	-1.58
Ciepło $PM_{odwrotnej}$	-14.77	-14.77	-15.55	-14.00	-14.00	-13.22
Oszacowane q	-1.49	-1.56	-16.26	-3.65	-4.42	-5.6
Pole pętli histerezy	2.89	3.00	3.42	2.66	2.47	3.09

Przemiana martenzytyczna zazwyczaj nie zachodzi do końca, czyli nawet w końcu zakresu pomiarowego wartość z jest poniżej 1. Ponadto, z przyczyn technicznych, m.in. troski o nie zniszczenie próbki oraz uzyskanie całości poprawnego zapisu podczas przeprowadzonych eksperymentów nie zawsze utrzymywany był ten sam zakres odkształcania. Dlatego podczas analizy

otrzymanych charakterystyk mechanicznych i temperaturowych określono stopień zaawansowania tej przemiany na końcu zakresu pomiarowego poprzez indywidualnie szacowaną dla poszczególnych testów wartość współczynnika z .

Wyniki przeprowadzonych badań rozciągania stopu z pamięcią kształtu w różnych temperaturach, otrzymane wartości bilansu ciepła przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej indukowanej naprężeniami, oraz dane zamieszczone w tabelach 4.1- 4.3 pozwalają na następujące podsumowanie:

1. Zastosowanie otrzymanych danych doświadczalnych do termodynamicznej teorii przemiany martenzytycznej pozwoliło na otrzymanie wiarygodnych wartości wielkości Δs^* , Δu^* , \bar{u}_0 , oraz $M_s^0, M_f^0, A_s^0, A_f^0$, stosowanych w opisie przemiany.

2. Otrzymana wartość energii sprzężeń termomechanicznych związanych z przemianą martenzytyczną jest zdecydowanie wyższa od energii dostarczanej przez maszynę wytrzymałościową celem odkształcenia próbki, co wynika z różnicy energii wewnętrznej fazy macierzystej i nowej. Właściwość tę stwierdza się niezależnie od rodzaju i prędkości odkształcenia. Otrzymane znaki obliczonych wartości są również zgodne: odpowiednio dodatnie dla egzotermicznej przemiany martenzytycznej wprost, a ujemne dla endotermicznej przemiany odwrotnej.

3. Znaczącą wartość w równaniu bilansu przyjmuje człon związany z ciepłem właściwym danego stopu z pamięcią kształtu, szczególnie dla wysokich prędkości odkształcenia, którym towarzyszą wyższe zmiany temperatury.

4. Wartości charakterystycznych temperatur przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, otrzymane na podstawie prób rozciągania przeprowadzonych w różnych temperaturach są zbliżone do wartości otrzymanych z badań metodą kaloryetrii różnicowej oraz podanych przez producenta.

5. Oszacowana ilość ciepła, które ulega rozproszeniu w otoczeniu, przechodząc do uchwytów, powietrza, a także pozostałej części próbki poza zakresem pomiarowym, jest zawsze niższa dla wyższych prędkości, zarówno dla pomiarów przy stałej prędkości odkształcenia, jak również naprężenia. Ten właściwie oczywisty wynik potwierdza poprawność przeprowadzonego bilansu ciepła podczas silnie sprzężonego procesu indukowanej naprężeniem przemiany martenzytycznej.

5. Zbadanie aktywności przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej w SMA w obecności efektów sprzężeń termodynamicznych

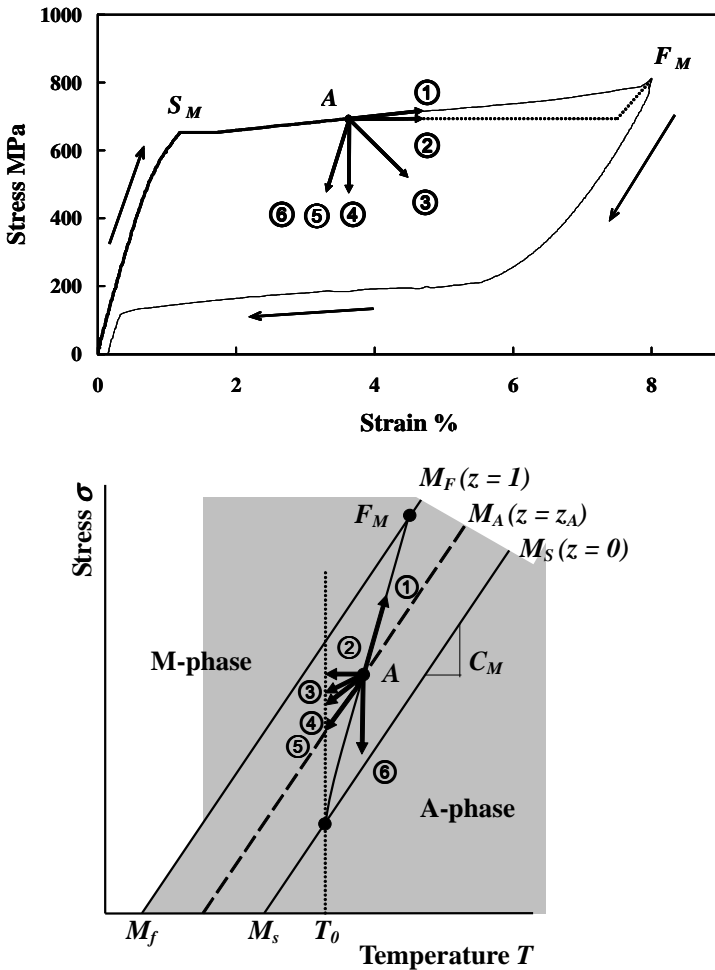
W rozdziale omówiono termodynamiczne aspekty sprzężeń termodynamicznych związanych z rozwojem przemiany fazowej w warunkach wprowadzenia zmiany programu obciążania podczas przemiany martenzytycznej wprost oraz odciążania podczas przemiany odwrotnej. Celem prac było sprawdzenie aktywności przemian martenzytycznych w obecności efektów sprzężeń termodynamicznych towarzyszących przystankom mechanicznego obciążania i odciążania w stopie z pamięcią kształtu podczas zaawansowanego już procesu przemiany fazowej. W programie proponowanych doświadczeń badano zarówno charakterystyki mechaniczne, jak również mierzone w sposób ciągły zmiany temperatury próbki. Badania przeprowadzono zarówno dla przypadku rozciągania ze stałą prędkością odkształcenia, jak również naprężenia. Dla przypadku sterowania naprężeniem przeprowadzono udany eksperyment mający na celu zatrzymanie przemiany i doświadczalne potwierdzenie możliwości sterowania procesami przemiany w elemencie z pamięcią kształtu poprzez odpowiednią zmianę programu obciążania.

5.1. Zbadanie aktywności przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej podczas obciążania i odciążania ze stałą prędkością odkształcenia

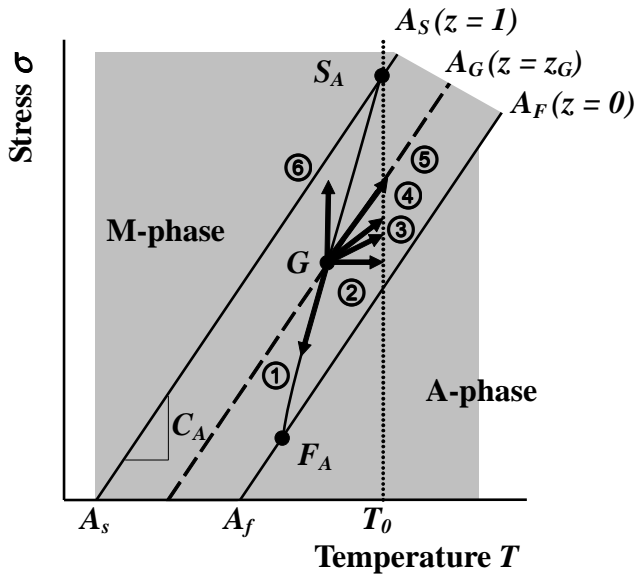
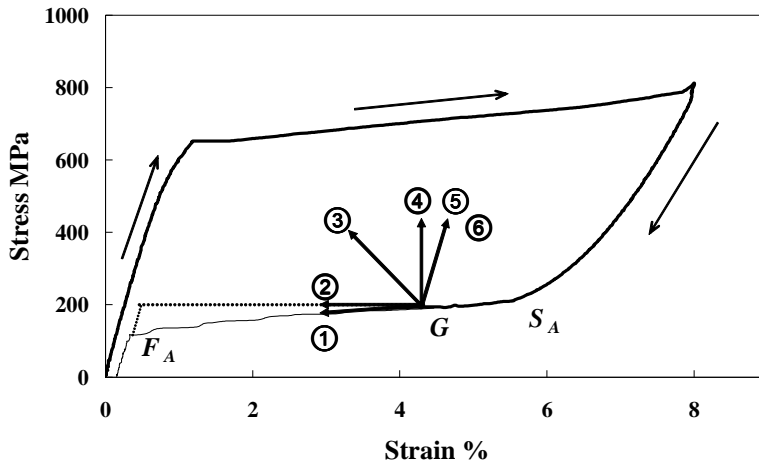
W urządzeniach mechanicznych stosujących elementy ze stopów z pamięcią kształtu realizowane są różne rozwiązania. Czasami program wymaga pewnej dodatkowej ingerencji, np. utrzymania danego obciążenia albo odkształcenia na określonym poziomie w trakcie zainicjowanej już przemiany fazowej. Ponadto, podczas pracy elementów ze stopów TiNi SMA mogą występować przerwy w ich eksploatacji. Jeśli podczas zatrzymania procesu utrzymywany jest stały poziom odkształcenia danego elementu – następują w nim procesy podobne do relaksacyjnych, ale generowane zachodzącą nadal przemianą fazową. Jeśli natomiast podczas przerwy będzie utrzymywany stały poziom naprężenia – wystąpią w nim efekty będące pewną analogią do pełzania, w tym przypadku także związane z rozwijającą się przemianą fazową. Podczas różnych programów badań stopu z pamięcią kształtu zasadniczą rolę odgrywają zachodzące w tym materiale procesy

związane z termodynamicznym zachowaniem się wcześniej zainicjowanych przemian fazowych w warunkach zmiany naprężenia i temperatury. W literaturze opisano próby badania podobnych zjawisk, ale raczej w ograniczonym zakresie. Ponadto, prowadzono je zazwyczaj w stałej temperaturze [56].

Schemat przeprowadzonych badań z modyfikacją programu obciążania próbki w gałęzi przemiany martenzytycznej wprost przedstawiono na rys. 5.01; a w gałęzi przemiany odwrotnej na rys. 5.02 [100].



Rys. 5.01. Charakterystyka naprężenie-odkształcenie oraz schemat różnych programów obciążania stopu z pamięcią kształtu wprowadzanych w gałęzi przemiany martenzytycznej wprost w punkcie A [100].



Rys. 5.02. Charakterystyka naprężenie-odkształcenie oraz schemat różnych programów odciążania stopu z pamięcią kształtu wprowadzanych w gałęzi przemiany odwrotnej w punkcie G [100].

Badania aktywności przemian martenzytycznych w programie obciążania stopu z pamięcią kształtu ze stałą prędkością odkształcenia przeprowadzono wg programu:

- rozciąganie próbki TiNi SMA przy stałej prędkości odkształcenia

$\dot{\epsilon}=5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ do wartości odkształcenia, dla którego na podstawie charakterystyk mechanicznych, rozkładów temperatury oraz nabytego doświadczenia stwierdzono zaawansowany rozwój danej przemiany martenzytycznej, wprost lub odwrotnej w zależności od rodzaju eksperymentu. Na schemacie rys. 5.01 odpowiada to dojściu do punktu A, czyli do wartości z_A udziału martenzytu, a na schemacie rys. 5.02 do punktu G, czyli z_G .

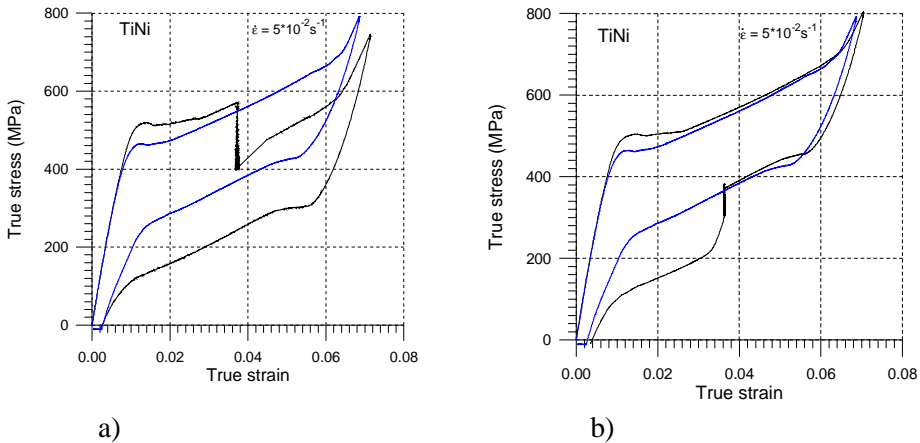
- trzymanie zadanej wartości odkształcenia przez 3 minuty
- dalsze obciążanie do końca zakresu przemiany, a następnie odciążanie.

Podczas obciążania, odciążania oraz utrzymywania stałego poziomu odkształcenia rejestrowano parametry mechaniczne oraz zmiany temperatury próbki.

Przeprowadzono dwa rodzaje tego typu doświadczeń:

- z utrzymywaniem stałego poziomu odkształcenia podczas obciążaniu (rys. 5.1a)
- z utrzymywaniem stałego poziomu odkształcenia podczas odciążaniu (rys. 5.1b).

Według schematów rys. 5.01 oraz 5.02 realizowano program (4).



Rys. 5.1. Zależności naprężenie-odkształcenie $\sigma(\epsilon)$ stopu TiNi SMA otrzymane w doświadczeniu z wprowadzonymi przystankami w gałęzi (a) obciążania, (b) odciążania.

Grubszą linią oznaczono zależność $\sigma(\epsilon)$ bez przerwy w obciążaniu.

Dla porównania na rys. 5.1a i 5.1b pokazano ponadto typową zależność $\sigma(\varepsilon)$, uzyskaną podczas odkształcania próbki ze stopu TiNi przy tej samej prędkości i takim samym zakresie, bez przerywania programu obciążania.

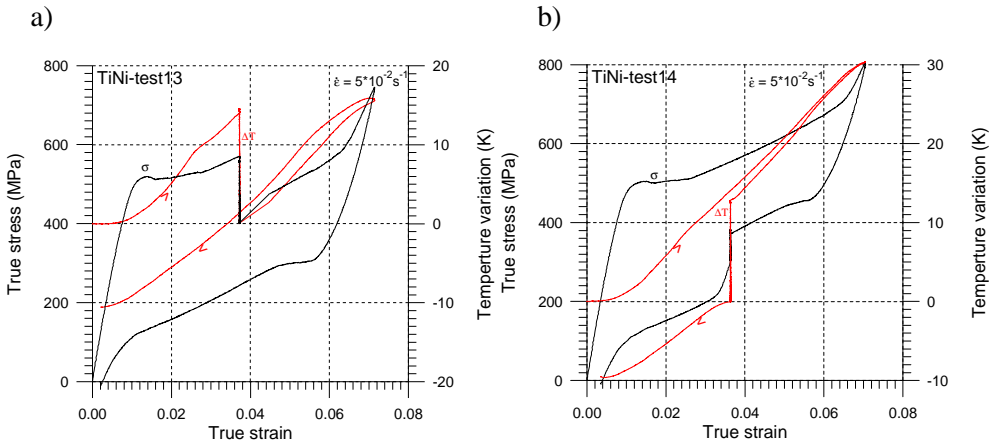
Przedstawione na rys. 5.1, 5.2 a, b charakterystyki pokazują, że zmiana programu obciążania w istotny sposób zmienia kształt pętli histerezy przebiegu naprężenia i temperatury. W wyniku wprowadzonych przystanków stwierdzono mianowicie spadek naprężenia o około 170 MPa w gałęzi obciążania oraz o około 80 MPa w gałęzi odciążania, podczas gdy w przypadku podobnych badań prowadzonych w warunkach kontrolowanej temperatury stwierdzono spadek naprężenia podczas przystanku w gałęzi przemiany martenzytycznej [56], a wzrost naprężenia w gałęzi przemiany odwrotnej, w związku z utrzymywaniem stałej temperatury przemiany.

Jak już wspomiano, doświadczenie to w założeniach jest podobne do badań procesów relaksacyjnych w klasycznych materiałach. Tym niemniej w tym przypadku zasadniczy wpływ na zachowanie się próbki mają procesy związane z dalszym rozwojem lub nie, w tak specyficznym zmienionych warunkach, przemiany martenzytycznej. Jak wynika z teorii i praktyki, zilustrowanej na schematach rys. 4.2 oraz 4.5 w rozdziale 4, rozwój przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej w stopach z pamięcią kształtu może odbywać się tylko w dość ściśle określonych przedziałach wartości naprężenia i temperatury.

Podczas przeprowadzanych doświadczeń rejestrowano termogramy z częstotliwością zapisu ustalaną w zależności od realizowanego etapu testu: 50 Hz podczas obciążania i odciążania próbki, oraz 10 Hz podczas wprowadzanych przystanków obciążania, ze względu na stosunkowo długi czas pomiaru i niewielkie wówczas zmiany rejestrowanych wartości. Przebiegi naprężenia oraz zmian średniej temperatury powierzchni próbki w funkcji odkształcenia dla tych doświadczeń przedstawiają rysunki 5.2a oraz 5.2b.

Przebieg naprężenia i zmian temperatury do chwili wprowadzenia przystanku w gałęzi obciążania zachodzi podobnie jak opisywano w rozdziale 3. Rozwojowi przemiany martenzytycznej towarzyszy wzrost naprężenia do ok. 550 MPa oraz przyrost temperatury o ok. 14K. W okresie 3 minut przystanku obserwuje się, zgodnie z założeniem, spadek temperatury do poziomu początkowej temperatury

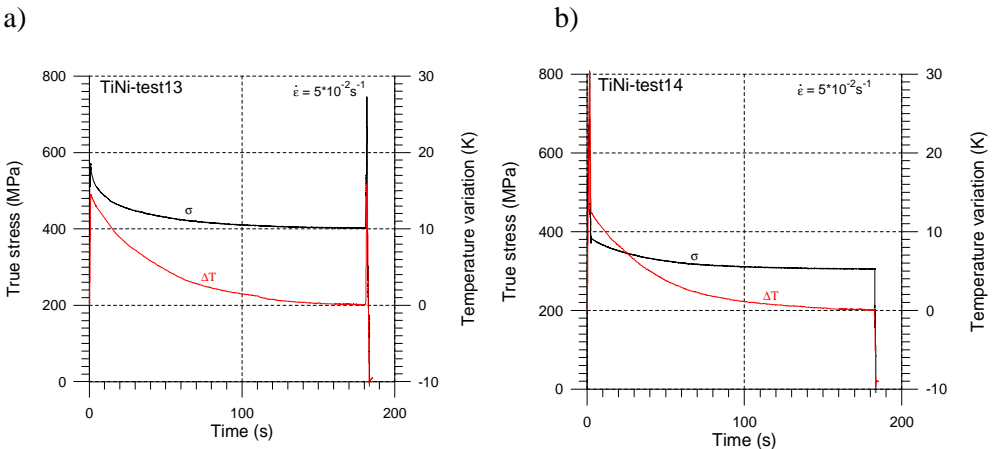
próbki. Następnie, w przypadku dalszego obciążania (rys. 5.2 a) obserwuje się ponowny przyrost temperatury próbki o około 15 K.



Rys. 5.2. Zależność naprężenia i zmiany temperatury w funkcji odkształcenia stopu TiNi SMA z wprowadzonym przystankiem w gałęziach a) obciążania, b) odciążania

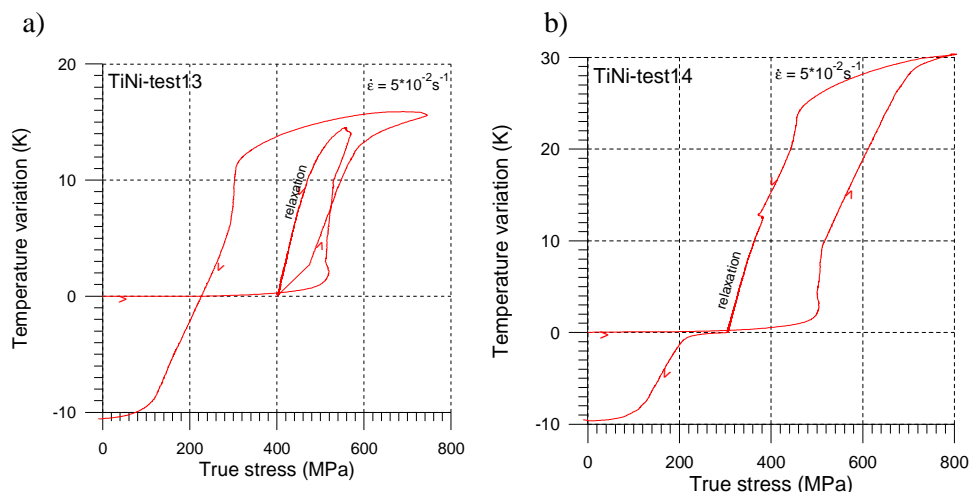
Podczas odciążania obserwuje się spadek, najpierw dość łagodny wynikający z wymiany ciepła z otoczeniem, a potem znaczący, wynikający z endotermicznej przemiany odwrotnej, do około 11K poniżej początkowej temperatury próbki.

W drugim przypadku, po przystanku wprowadzonym w gałęzi odciążania (rys. 5.2 b) obserwuje się dalszy spadek o około 10K poniżej temperatury początkowej.



Rys. 5.3. Naprężenie i zmiany temperatury próbki podczas rozciągania stopu TiNi SMA z wprowadzonym przystankiem, odpowiednio w gałęziach: a) obciążania b) odciążania.

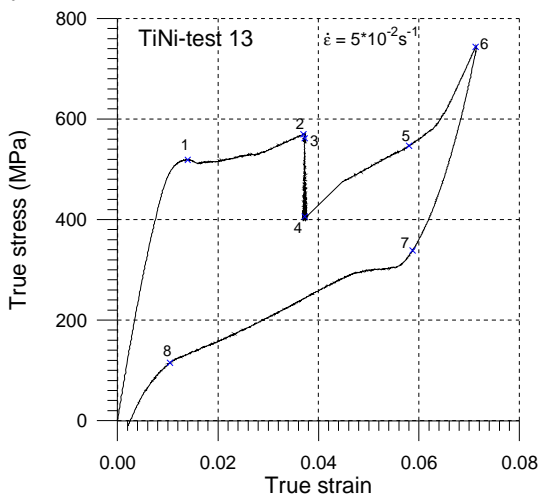
Efekty wprowadzonych w ten sposób przystanków obciążania bardziej obrazowo ilustruje przedstawienie zmian naprężenia i temperatury w funkcji czasu (rys. 5.3 a i 5.3 b). Prezentowane zależności pokazują, że w obydwu przypadkach podczas przystanków obserwuje się monotoniczny (wykładniczy) spadek naprężenia i temperatury. Po 3 minutach temperatura w obydwu przypadkach dochodzi do temperatury początkowej próbki (otoczenia), zaś naprężenie do 400 MPa w przypadku przystanku w gałęzi obciążania, oraz 304 MPa w przypadku przystanku w gałęzi odciążania. Spadki naprężenia wynoszą odpowiednio 170 MPa i 80 MPa. Z kolei rysunki 5.4 a i 5.4 b przedstawiają tzw. sprzężenia termomechaniczne dla tych doświadczeń, czyli zmiany średniej temperatury próbki w funkcji naprężenia.



Rys. 5.4. Zmiany temperatury w funkcji naprężenia otrzymane podczas rozciągania próbek ze stopu TiNi SMA z wprowadzonymi przystankami w gałęziach: a) obciążania, b) odciążania

Zmiany temperatury próbek TiNi SMA przedstawione w funkcji naprężenia do momentu przystanku są typowe dla tego typu procesów (patrz rozdz. 3; rys. 3.11, 3.18 a). W okresie utrzymywania stałego poziomu odkształcenia w gałęzi obciążania (rys. 5.4 a) temperatura nieco wzrasta na początku spadku naprężenia, a później spada. W przypadku przystanku w gałęzi odciążania (rys. 5.4 b), na początku tego procesu obserwuje się również zahamowanie spadku temperatury. Po okresie

przystanku przemiana odwrotna jest kontynuowana. Zmiany temperatury w funkcji naprężenia, zarejestrowane podczas wznowienia obciążania (odciążania) wskazują, że procesy przemian fazowych są kontynuowane, startują natomiast ze znacznie niższych poziomów naprężeń. Analiza rys. 5.2, 5.4a pozwala na potwierdzenie termodynamicznego faktu, że przemiana martenzytyczna, niezależnie od zmian wprowadzanych przystankiem, po wznowieniu jest kontynuowana dla tych samych wartości naprężenia, ok. 400 MPa. Czyli w wyniku powrotu do temperatury początkowej, naprężenie próbki ustaliło się na takim poziomie, na jakim zaczęła się przemiana fazowa w pierwotnym cyklu obciążania. Natomiast przystanek ma pewien wpływ na sam przebieg przemiany, ponieważ po wznowieniu w gałęzi obciążania charakterystyka staje się mniej stroma (rys. 5.4a), a w gałęzi odciążania (rys. 5.2 - 5.4b) obserwujemy uskok i trochę większy spadek temperatury niż bez przystanku (patrz rys. 3.18a).



Rys. 5.5. Charakterystyka $\sigma(\varepsilon)$ stopu TiNi SMA z wprowadzonymi przystankami w gałęzi obciążania; zaznaczone na krzywych punkty (1-8) odpowiadają termogramom przedstawionym na rys. 5.6.

W celu zobrazowania rozkładów temperatury powierzchni próbki, odzwierciedlających stan zaawansowania przemiany martenzytycznej, na rys. 5.6 przedstawiono kilka termogramów z wybranych punktów odkształcenia: przed (1, 2);

w trakcie (3, 4); oraz po wprowadzonych przystankach (5-8). Wcześniej, na rys. 5.5 zamieszczono wykresy $\sigma(\varepsilon)$ z zaznaczonymi tymi punktami. Wyniki przedstawione na rys. 5.5 oraz na termogramach rys. 5.6 dotyczą badań z wprowadzonym przystankiem w gałęzi obciążania po przejściu pasm zlokalizowanych frontów, czyli na etapie zaawansowanej już przemiany martenzytycznej wprost.

Z przedstawionych na rys. 5.6 termogramów wynika, że do momentu wprowadzonych przystanków obciążania zmiany temperatury powierzchni próbki mają typowy przebieg, porównywalnymi z termogramami przedstawionymi na rys. 3.2. W punkcie (1) zarejestrowano pasmo zlokalizowanej przemiany martenzytycznej, w miarę odkształcania pojawiło się coraz więcej takich pasm, na etapie zarejestrowanego minimum obciążenia pasma te dotarły do części chwytowej próbki, po czym obraz termiczny próbki stał się znowu bardziej jednorodny, np. w punkcie (2). Taki stan utrzymuje się również na początku przystanku – w punkcie (3), gdzie temperatura powierzchni próbki jest w miarę jednorodna.

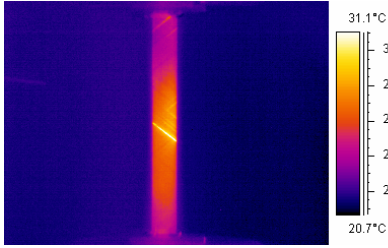
Nowe efekty natomiast dają się zaobserwować pod koniec przystanku obciążania, w punkcie (4). Uwidaczniają się tam mianowicie drobne linie obrazujące znaczące różnice temperatury, które tym samym sygnalizują cienkie pasma zlokalizowanej przemiany fazowej.

Ze schematu przedstawionego na rys. 4.2 w rozdziale 4. wynika, że może to być tylko przemiana martenzytyczna. Tzn., że przy utrzymywaniu stałego poziomu odkształcenia spada poziom naprężenia oraz spada poziom temperatury do takiego etapu, że stan materiału powraca do warunków, w których przemiana fazowa ma charakter zlokalizowany.

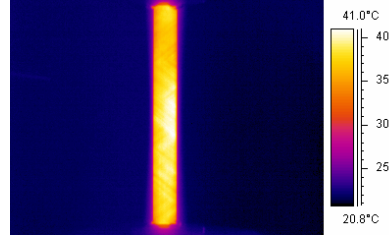
Przy ponownym rozciąganiu, pasma zlokalizowanej przemiany martenzytycznej uwidaczniają się jeszcze bardziej wyraźnie (5). Po zakończeniu tej przemiany obraz termiczny tych pasm bardziej rozmywa się (6), co wynika z przepływu ciepła do sąsiednich obszarów próbki.

Podczas odciążania, rys. 5.6; termogramy (7) i (8), uwidaczniają się pasma przemiany odwrotnej o niższej temperaturze (7). Średnia temperatura próbki spada i pod koniec tej przemiany (8) jest ona o ponad 10 K niższa od początkowej temperatury próbki.

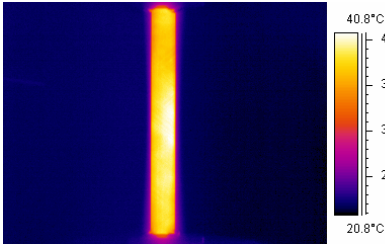
(1)



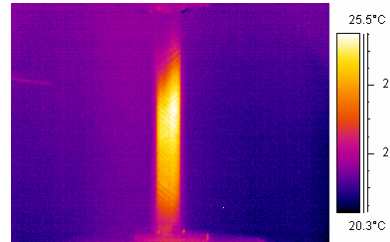
(2)



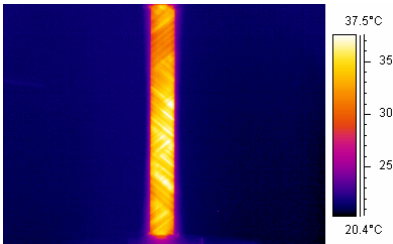
(3)



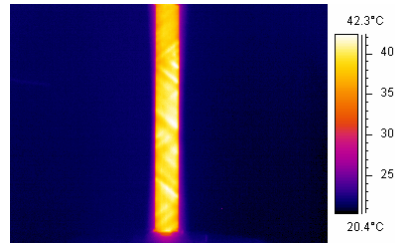
(4)



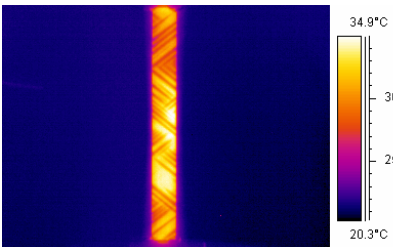
(5)



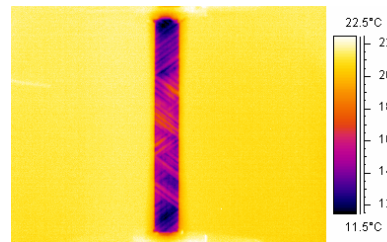
(6)



(7)



(8)



Rys. 5.6. Termogramy uzyskane podczas odkształcania z wprowadzeniem przystanku odciążania w gałęzi obciążania stopu TiNi z pamięcią kształtu, odpowiadające odkształceniom oznaczonym na charakterystyce $\sigma(\epsilon)$ rysunku 5.5 odpowiednimi punktami 1- 8.

Uzyskane wyniki wskazują, że wprowadzenie tego rodzaju przystanków, podczas obciążania jak i odciążania próbki odkształcanej ze stałą prędkością odkształcenia, w dość istotny sposób wpływa na charakter przebiegu charakterystyk mechanicznych oraz temperaturowych podczas przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej (patrz rys. 5.1 - 5.6). Natomiast proces ten nie ingeruje w sam fakt zachodzenia przemian fazowych. Po ponownym obciążeniu (odciążeniu), zarówno w gałęzi obciążania, jak i odciążania, procesy przemian fazowych są kontynuowane z tym, że startują one ze znacznie niższego poziomu naprężenia oraz temperatury próbki – podczas przerwy wyrównanej z temperaturą otoczenia. Powoduje to znaczne zmiany kształtu pętli histerezy stopu SMA oraz modyfikują zależności i rozkłady temperatury próbki [91].

5.2. Zbadanie aktywności przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej podczas obciążania i odciążania ze stałą prędkością naprężenia

Badania aktywności przemian martenzytycznych w programie obciążania stopu z pamięcią kształtu ze stałą prędkością naprężenia, czyli zbadanie wpływu przystanków w tych warunkach na dalszy rozwój przemiany fazowej w gałęzi przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, przeprowadzono wg programu:

- rozciąganie próbki TiNi SMA przy stałej prędkości naprężenia 12.5 MPa/s do określonej wartości naprężenia i odkształcenia, dla którego stwierdzono zaawansowany rozwój danej przemiany, po przejściu pasm lokalizacji,
- trzymanie tej wartości obciążenia przez 3 minuty,
- dalsze obciążanie (odciążanie) do końca zakresu danej przemiany fazowej, a następnie odciążanie próbki.

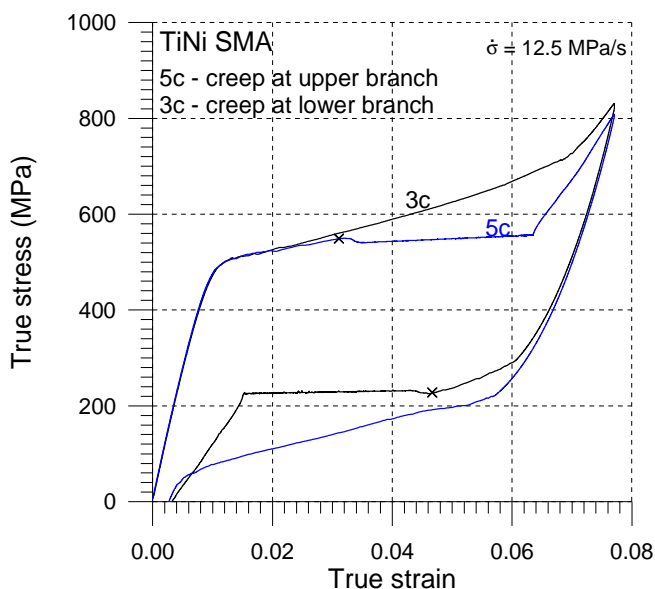
Podczas obciążania, odciążania oraz utrzymywania stałego poziomu naprężenia rejestrowano parametry mechaniczne oraz natężenie promieniowania podczerwonego, pozwalające na wyznaczenie zmian temperatury próbki.

Przystanki obciążania wprowadzano w odpowiedni sposób, zgodnie z programem badań, podczas obciążania w gałęzi przemiany martenzytycznej a podczas odciążania, w gałęzi przemiany odwrotnej. Po badaniach wstępnych

wybrano taki czas przystanku, aby temperatura próbki wróciła do początkowej.

W pierwszym przypadku próbki obciążano do pewnej wartości odkształcenia, około 3.15%, co odpowiadało naprężeniu około 535 MPa, przerywano proces obciążania na 3 min, obciążano ponownie do odkształcenia ok. 8% (810 MPa) i odciążano do zera siły. W drugim, próbki odkształcano do ok. 8%, co odpowiadało naprężeniu 830 MPa, odciążano do odkształcenia 5.9% (225 MPa), i ponownie odciążano do naprężenia około 0 MPa.

Przykładowe charakterystyki mechaniczne naprężenie-odkształcenie obydwu testów przedstawia rys. 5.7. Krzywa 5c przedstawia przebieg procesu z przystankiem w gałęzi obciążania, krzywa 3c z przystankiem w gałęzi odciążania. Krzyżykami zaznaczono początki zatrzymania procesu (odpowiednio obciążania, odciążania). Według schematów rys. 5.01 oraz 5.02 realizowano program (2).

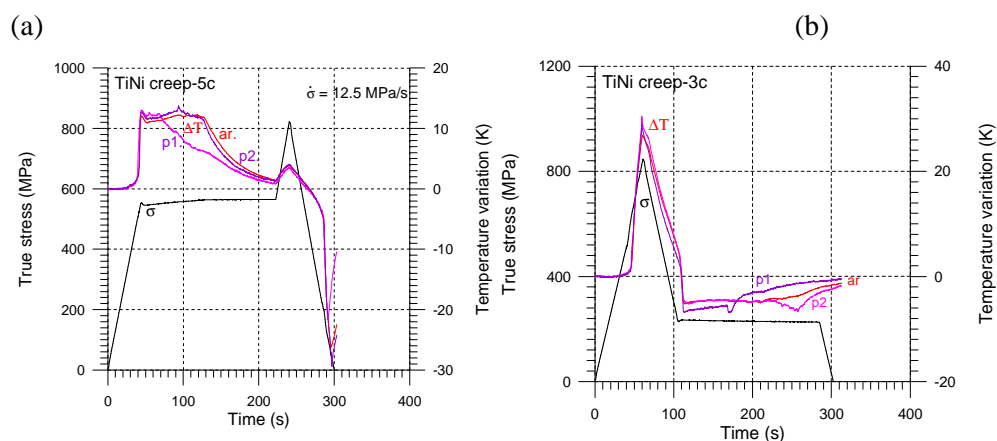


Rys. 5.7. Zależności naprężenie-odkształcenie stopu TiNi SMA podczas testu z przystankiem w gałęzi obciążania (krzywa 5c) i odciążania (krzywa 3c); krzyżykami zaznaczono początki wprowadzonych przystanków

W początkowej fazie rozciągania obydwie krzywe się pokrywają – odkształcanie sprężyste austenitu i proces przemiany martenzytycznej zachodzą tak

jak opisano w rozdz. 3. Po przerwaniu procesu odkształcania w gałęzi obciążania i utrzymywaniu stałego poziomu obciążenia próbki (rys. 5.7, krzywa 5c) proces przemiany fazowej rozwija się w dalszym ciągu, co wynika z obserwacji termogramów, natomiast charakterystyka mechaniczna jest zmodyfikowana. Podobnie, po przerwaniu procesu w gałęzi odciążania (rys. 5.7, krzywa 3c), kontynuowana jest przemiana odwrotna, pomimo modyfikacji charakterystyki mechanicznej i temperaturowej.

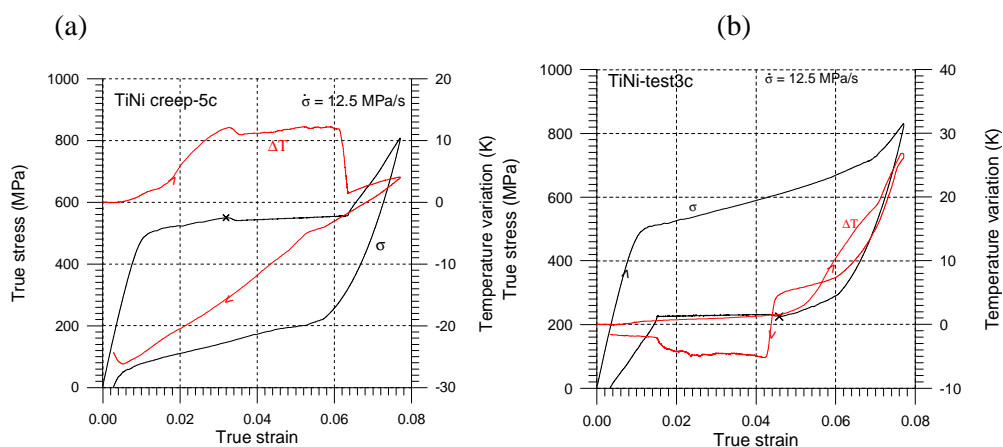
Znacznie więcej informacji o rozwoju przemian fazowych w tych warunkach można uzyskać, analizując jednocześnie zmiany naprężenia i temperatury tak odkształczanych próbek. Na rys. 5.8 przedstawiono zmiany obydwóch tych wielkości dla próbek odkształczanych według rys. 5.7 w funkcji czasu, zaś na rys. 5.9 zmiany naprężenia i temperatury tych próbek w funkcji odkształcenia: (a) - krzywa 5c; b - krzywa 3c. Na tych rysunkach przedstawiono zarówno zmiany temperatury średniej (ar), jak również w wybranych punktach, mianowicie obserwowanego pierwszego maksimum ($p1$) oraz minimum ($p2$) temperatury próbki.



Rys. 5.8. Naprężenie i zmiany temperatury w funkcji czasu odkształcania próbek TiNi SMA: (a) przystanek w gałęzi obciążania, (b) przystanek w gałęzi odciążania; ar – zmiany średniej temperatury próbki, $p1$, $p2$ – zmiany temperatury w wybranych punktach próbki.

W obydwu przypadkach po przerwaniu obciążania (odciążania) następowały zmiany odkształcenia, ale także zmiany temperatury świadczące również o dalszym rozwoju przemian fazowych.

Przy przystanku w gałęzi obciążania (rys. 5.8a i 5.9a), po zatrzymaniu obciążania, próbka nadal się wydłużała, a jednocześnie wzrastała średnia temperatura próbki (krzywa *ar.*, kolor czerwony). Wzrost średniej temperatury zdecydowanie świadczy o dalszym rozwoju przemiany martenzytycznej (patrz rozdz. 3). W tym czasie dość szybko wzrasta odkształcenie próbki. Wzrost temperatury, a także odkształcenia, jest stopniowo hamowany, obserwowane pasma martenzytycznej przemiany fazowej wprost rozwijają się na całej długości próbki. W dalszym okresie temperatura próbki spada niemal do temperatury otoczenia, co wskazuje, że procesy wymiany ciepła przeważają nad procesami jego produkcji, m.in. postępu przemiany. Równocześnie prawie nie zmienia się odkształcenie. Świadczy to o wysycaniu w tych warunkach martenzytycznej przemiany fazowej badanej próbki stopu TiNi SMA. Przy czym nawet dalsze obciążanie, po 3 min. przystanku, powoduje tylko niewielki, o około 2 K, wzrost temperatury próbki, co świadczy, że niemal cały materiał był już w fazie martenzytu. W tych warunkach, po wznowieniu obciążenia przemiana fazowa prawie nie jest już kontynuowana (rys. 5.9).

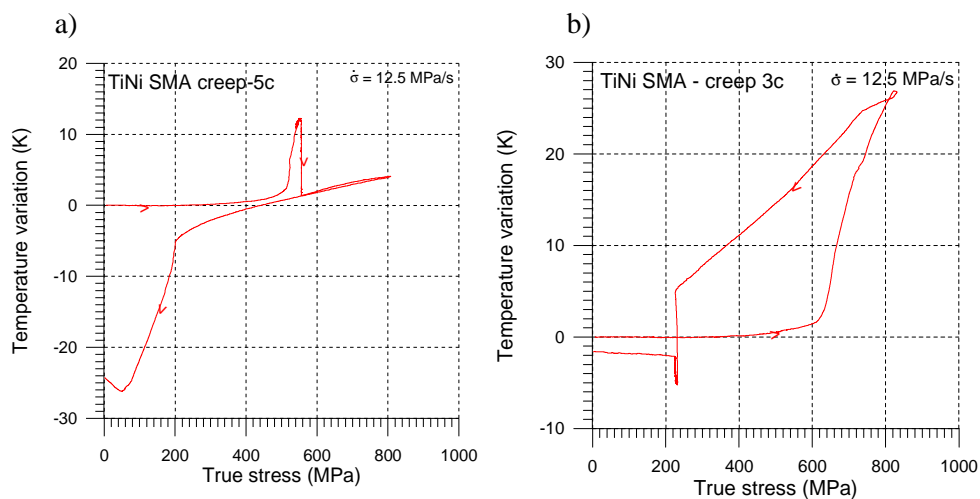


Rys. 5.9. Napężenie i zmiany temperatury w funkcji czasu odkształcenia próbek ze stopu TiNi SMA: (a) przystanek w gałęzi rozciągania, (b) przystanek w gałęzi odciążania. Krzyżkami oznaczono początki wprowadzanych przystanków

Przedstawioną analizę rozwoju martenzytycznej przemiany fazowej podczas przystanków obciążania potwierdzają przebiegi temperatury w wybranych punktach

próbki (krzywe $p1$ i $p2$, rys. 5.8a). Obie krzywe mają nieregularne skoki wskazujące na przejście przez te punkty pasm zlokalizowanej przemiany martenzytycznej. Proces martenzytycznej przemiany fazowej w okresie tego przystanku zachodzi przy niemal stałym naprężeniu, więc szybkość przemiany jest prawdopodobnie inna niż przy klasycznym teście obciążania i odciążania tego typu materiału z pamięcią kształtu. Przebiegi naprężenia i zmian temperatury podczas następującego potem odciążania są typowe dla tego rodzaju procesu (patrz rozdz. 3).

Podobne efekty, choć działające w kierunku przeciwnym, zaobserwowano podczas przystanku w gałęzi odciążania (rys. 5.8b i 5.9b). Po zatrzymaniu odciążania stwierdzono dalszy rozwój przemiany odwrotnej, o czym świadczy także szybki spadek temperatury o prawie 10 K. Niewielkie wahania średniej temperatury (krzywa ar , rys. 5.8b oraz rys. 5.9b) wskazują, że utrzymuje się równowaga pomiędzy procesami ubytku ciepła, a jego pobieraniem z otoczenia. Natomiast uskoki temperatury w wybranych punktach (krzywe $p1$ i $p2$, rys 5.8b) wskazują na wędrówkę frontów odwrotnej przemiany fazowej przez te właśnie punkty. Następnie, podczas końcowego odciążania temperatura próbki powoli zbliża się do temperatury otoczenia, co wskazuje na „wysycenie” przemiany odwrotnej podczas przystanku.



Rys. 5.10. Zmiany temperatury w funkcji naprężenia próbek ze stopu TiNi SMA: (a) z przystankiem w gałęzi obciążania, (b) z przystankiem w gałęzi odciążania

Zmiany średniej temperatury w funkcji naprężenia dla opisanych powyżej przypadków rozciągania z wprowadzonym przystankiem w górnej lub dolnej gałęzi obciążania przedstawiono na rys. 5.10 a, b.

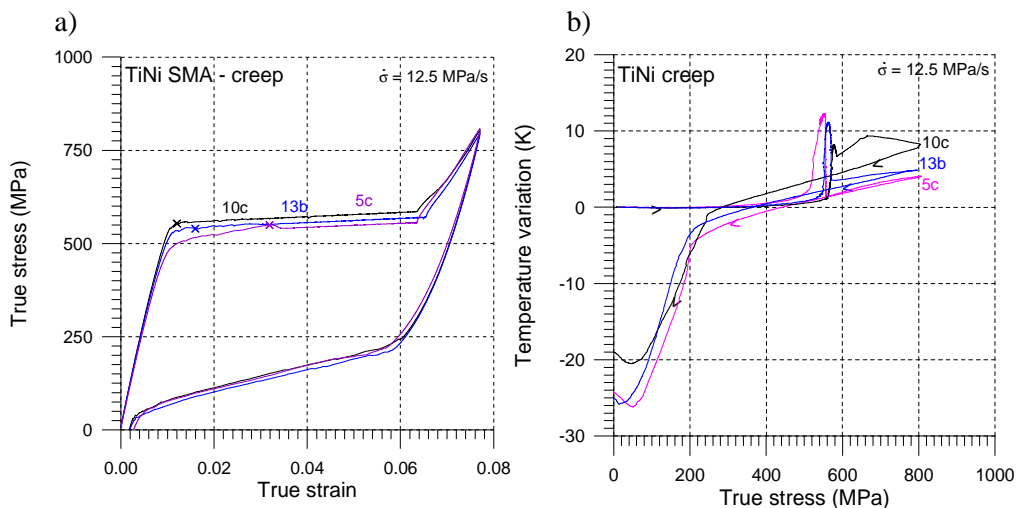
Podczas zachodzenia przemiany martenzytycznej w górnej gałęzi, temperatura wzrasta o ok. 10 K (rys. 5.10a). Podczas odciążania temperatura spada poniżej temperatury otoczenia o ponad 25 K, czyli w warunkach eksperymentu średnia temperatura próbki spada poniżej 0°C. Jest to efekt niskiej temperatury próbki na początku odciążania, wskutek wprowadzonego przystanku w gałęzi obciążania, oraz symetrii procesów egzo- i endotermicznych przy przemianie martenzytycznej wprost i odwrotnej. Skok temperatury o prawie 10K, tylko w przeciwnym kierunku, zarejestrowano w wyniku przystanku w gałęzi odciążania podczas przemiany odwrotnej (rys. 5.9 b, 5.10 b).

5.2.1 Zbadanie wpływu wartości odkształcenia, przy którym wprowadzono przystanek, na dalszy przebieg przemian fazowych

W celu sprawdzenia, czy wartość odkształcenia, przy którym rozpoczyna się przystanek w obciążaniu, ma wpływ na przebieg efektów badanych w poprzednim rozdziale, zaprojektowano następujące doświadczenie. Przystanek w gałęzi obciążania wprowadzano na różnym etapie zaawansowania przemiany martenzytycznej. Na rysunku 5.11 przedstawiono wykresy zależności $\sigma(\varepsilon)$ i $\Delta T(\sigma)$, otrzymane dla procesów, w których początek przystanku podczas obciążania następuje dla następujących wartości odkształcenia:

1. tuż po zainicjowaniu niejednorodnej przemiany fazowej - oznaczony 10c
2. w środku pasm zlokalizowanej przemiany – oznaczony 13b
3. po przejściu pasm zlokalizowanej przemiany - oznaczony 5c.

Jak wynika z rys. 5.11a, wartość odkształcenia, przy którym wprowadzono przystanek obciążania, ma zasadniczo niewielki wpływ na otrzymane charakterystyki mechaniczne naprężenie-odkształcenie stopu TiNi SMA. Pewien wpływ na przebieg tych charakterystyk mają już same próbki, tzn. ich klasyczne rozrzuty pomiarowe.



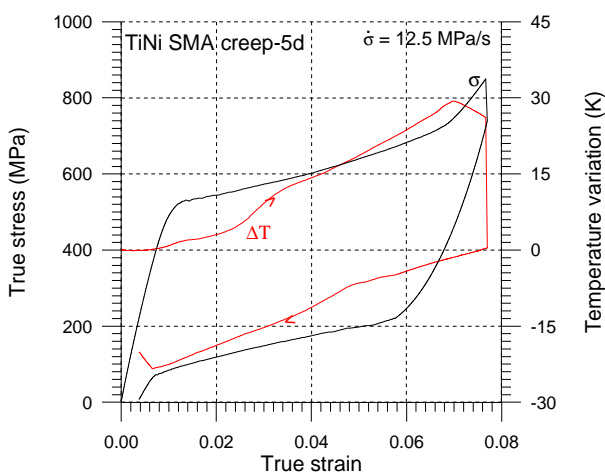
Rys. 5.11. Zależności naprężenie-odkształcenie (a) oraz zmiany temperatury - naprężenie (b) stopu TiNi SMA dla trzech testów z wprowadzonymi przystankami w gałęzi obciążania po różnym okresie odkształcania; krzyżkami zaznaczono początki tych przystanków.

Natomiast zmiany temperatury wywołane przemianą fazową w tych warunkach są zróżnicowane (rys. 5.11b). Szczególnie, jeśli przystanek w obciążaniu ma miejsce tuż po zainicjowaniu niejednorodnej przemiany fazowej (rys. 5.11b, krzywa 10c). Wówczas bowiem, na etapie utrzymywania stałego obciążania w czasie 180s martenzytyczna przemiana fazowa nie zostaje sfinalizowana i stwierdzamy wzrost temperatury występujący także po jej maksimum, obserwowanym we wszystkich przypadkach. Świadczy to o tym, że przy dalszym obciążaniu przemiana fazowa jest kontynuowana. Wyniki tych badań potwierdzają wysoką czułość stosowanej kamery termowizyjnej i dużą przydatność pomiarów temperatury podczas badań ewolucji przemian martenzytycznych wprost i odwrotnej stopów z pamięcią kształtu. Zastosowanie takiej metodyki pozwala zauważać dodatkowe istotne efekty, których nie sygnalizują klasyczne metody pomiarów mechanicznych.

5.2.2. Zbadanie przebiegu przemiany odwrotnej, niezależnie od termicznych konsekwencji przemiany martenzytycznej wprost.

W programie badania sprzężeń termomechanicznych towarzyszących

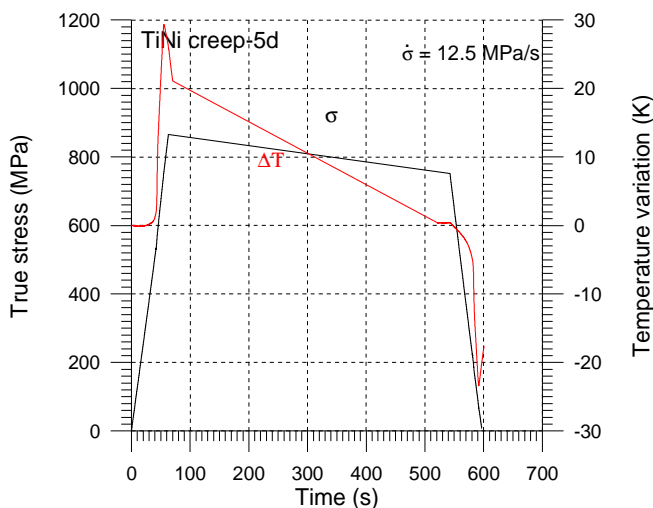
martenzytycznym przemianom fazowym przeprowadzono dodatkowy eksperyment mający na celu zbadanie przebiegu przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, w pewnym stopniu niezależnie od siebie. Mianowicie, próbkę odkształcaną ze stałą prędkością naprężenia po zajściu przemiany martenzytycznej wprost doprowadzono do ostygnięcia, a następnie odciążono ją obserwując przebieg przemiany odwrotnej, zachodzącej w tych warunkach, tj. niezależnie od termicznych konsekwencji przemiany wprost. Otrzymane zależności naprężenia i zmian temperatury w funkcji odkształcenia przedstawiono na rys. 5.12, a w funkcji czasu na rys. 5.13.



Rys. 5.12. Zmiany naprężenia i średniej temperatury w funkcji odkształcenia dla próbek ze stopu TiNi z pamięcią kształtu przy prędkości naprężenia 12.5 MPa/s, z przystankiem na ostudzenie próbki po przemianie martenzytycznej wprost.

Jak wynika z otrzymanych wyników, podczas odkształcania z tą prędkością (12.5 MPa/s) naprężenie wzrasta do około 850 MPa, czemu towarzyszy wzrost temperatury o prawie 30K. Przemiana martenzytyczna zaczyna się w okolicy około 1% odkształcenia. Po osiągnięciu około 7%, procesy odprowadzania ciepła przeważają nad procesami jego produkcji, czyli egzotermiczna zasadnicza przemiana martenzytyczna ulega wyczerpaniu, w konsekwencji zarejestrowano zdecydowany spadek temperatury próbki. Podczas przemiany odwrotnej temperatura próbki zaczyna spadać od początku odciążania, pomimo że jest

wówczas na poziomie temperatury otoczenia. Czyli w tym przypadku nie było etapu czystego sprężystego odciążania, bez przemiany odwrotnej. Prawdopodobnie przemiana zachodziła także podczas oczekiwania na ostudzenie próbki, ponieważ napężenie trochę spadało.



Rys. 5.13. Zmiany napężenia i średniej temperatury w funkcji czasu dla próbki ze stopu TiNi z pamięcią kształtu przy prędkości napężenia 12.5 MPa/s, z przystankiem na ostudzenie próbki po przemianie martenzytycznej wprost.

Natomiast spadek temperatury podczas odciążania jest większy niż bez przystanku, ale wtedy był także mniejszy zakres odkształcenia (patrz rozdz. 3, rys. 3.13). W związku z tym, wyników tych nie można bezpośrednio porównywać. Ponadto, procesy przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej nie są w tym przypadku symetryczne, ponieważ przy odkształcaniu ze stałą prędkością napężenia prędkość odkształcania nie jest stała i czas odciążania jest inny (patrz rys. 3.5a).

5.2.3. Zbadanie aktywności przemian martenzytycznych przy odpowiednio zaprogramowanych zmianach napężenia

Celem tych badań było sprawdzenie czy i na ile można sterować sprzężeniami termomechanicznymi podczas zachodzenia przemiany martenzytycznej wprost i

odwrotnej oraz w jaki sposób oddziaływać na ich przebieg. Idea takiego podejścia wynika z faktu, że przemiany fazowe są niezwykle wrażliwe na zmiany temperatury, a z kolei zmiany temperatury wpływają na przebieg charakterystyk tych przemian (patrz rozdz. 3.2). W związku z tym zaprojektowano doświadczenie, podczas którego „zadziało” w kierunku przeciwnym do obserwowanych efektów.

Ponieważ zazwyczaj przemianie martenzytycznej towarzyszy znaczący wzrost temperatury, co pociąga za sobą wzrost poziomu naprężenia, na jakim zachodzi przemiana, zachodzi pytanie, czy odpowiednia zmiana obciążenia w okresie „przystanku” zadawana w przeciwnym kierunku do kierunku działania efektów przemiany wpłynie na zahamowanie zainicjowanej już przemiany fazowej. W tym celu wykonano badania z wprowadzonymi przystankiem w gałęzi obciążania, podczas którego zamiast utrzymywać, jak poprzednio, stały poziom naprężenia - poziom ten odpowiednio zmniejszono. Badanie jest technicznie trudne do przeprowadzenia nawet na dobrej maszynie wytrzymałościowej, ponieważ taki program wykracza poza typowe drogi obciążania, realizowane na maszynie.

Według schematów rys. 5.01 i 5.02 realizowano program (5).

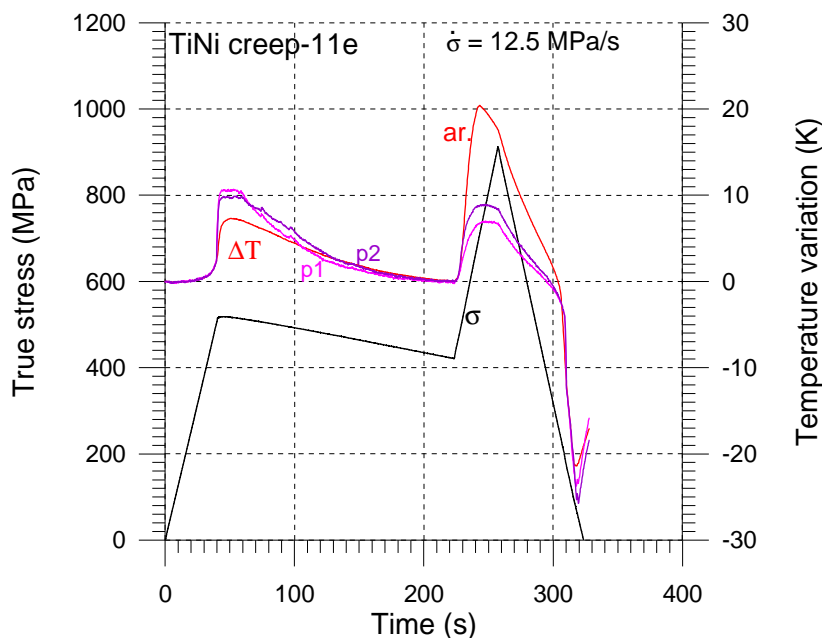
Wykonano wiele prób przed uzyskaniem żądanych efektów. W wyniku wykonano następujące doświadczenie:

- rozciąganie do 1.6 mm, tj. ok. 2% odkształcenia, do etapu pojawienia się pierwszych pasm zlokalizowanej, czyli wyraźnej już przemiany martenzytycznej,
- „przystanek” obciążania w czasie 180s z 5% spadkiem siły,
- obciążanie do 8 mm (limit przemiany), a następnie odciążanie.

Zmiany naprężenia i temperatury podczas takiego doświadczenia ze spadkiem obciążenia o około 5% przedstawiono w funkcji czasu na rys. 5.14, a w funkcji odkształcenia na rys. 5.15. Zmianę temperatury wyznaczano jako średnią z powierzchni próbki, a na rys. 5.14 dodatkowo z dwóch punktów pomiarowych.

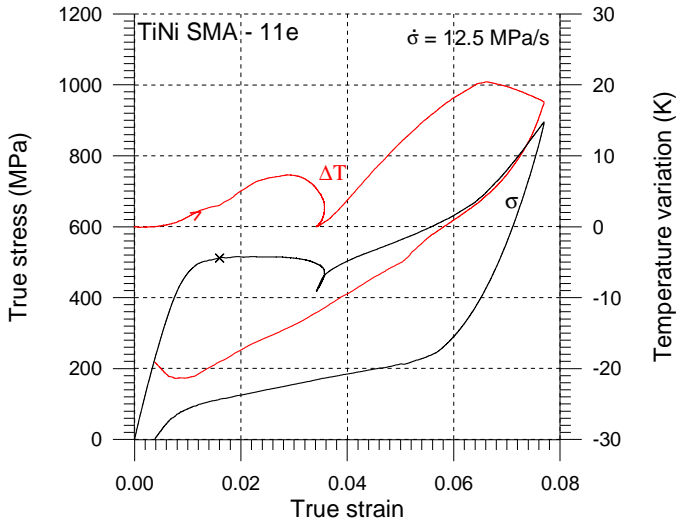
W wyniku tych badań okazało się, że spadek obciążenia o 5% podczas „przystanku” w gałęzi obciążania wywołuje znaczący spadek temperatury próbki, co w znacznym stopniu hamuje martenzytyczną przemianę fazową - (rys. 5.14- 5.16). W konsekwencji stwierdzono wręcz zanik tej przemiany, czyli cel doświadczenia został zrealizowany. Przy dalszym obciążaniu po tym „przystanku” zaobserwowano

wzrost naprężenia oraz średniej temperatury, związany z kontynuacją przemiany.

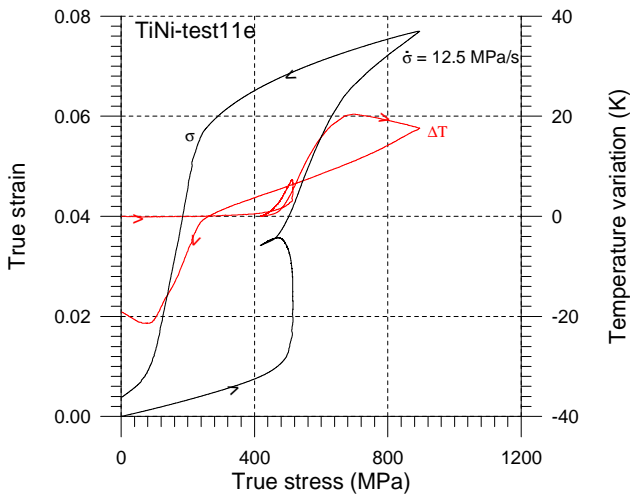


Rys. 5.14. Zależności $\sigma(t)$ i $\Delta T(t)$ podczas „przystanku” w górnej gałęzi: rozciąganie do 1.6mm, „przystanek” 180s z 5% spadkiem siły, obciążanie do 8mm, odciążanie; ar – zmiana średniej temperatury próbki, p1– zmiana temperatury w punkcie ustawionym na pierwszym paśmie przemiany, p2– w punkcie minimum temperatury.

Efekty obserwowane w tym doświadczeniu potwierdzone są przez charakterystyki $\sigma(\epsilon)$ i $\Delta T(\epsilon)$ przedstawione na rys. 5.15, oraz charakterystyki $\epsilon(\sigma)$ i $\Delta T(\sigma)$ przedstawione na 5.16. Z wykresów przedstawionych na rys. 5.15 i 5.16 wynika ponadto, że 8% zakres odkształcenia został wybrany prawidłowo. Jest to okolica limitu przemiany martenzytycznej, ponieważ już około 7% odkształcenia przemiana się wyczerpuje i zaczyna spadać temperatura próbki. Obserwacja ta potwierdza ponadto niezwykłą przydatność techniki badań w podczerwieni celem analizy przemian fazowych w stopach z pamięcią kształtu, przy dobrze opanowanej metodycie pomiarowej.



Rys. 5.15. Zależności $\sigma(\epsilon)$ i $\Delta T(\epsilon)$ podczas „przystanku” w gałęzi obciążania ze spadkiem siły wg. schematu: rozciąganie do ok. 2%, „przystanek” 180s z ok. 5% spadkiem siły, rozciąganie do ok. 8%, odciążanie; × oznacza początek wprowadzonego „przystanku”.



Rys. 5.16. Zależności $\epsilon(\sigma)$ i $\Delta T(\sigma)$ podczas „przystanku” w gałęzi obciążania ze spadkiem siły wg. schematu: rozciąganie do ok. 2%, „przystanek” 180s z ok. 5% spadkiem siły, rozciąganie do ok. 8%, odciążanie.

Podobne doświadczenia, tzn. mające na celu zadziałanie w kierunku przeciwnym do skutków, na etapie zainicjowanej przemiany odwrotnej, tj. z kolei wzrost obciążenia i związany z tym wzrost temperatury próbki, przeprowadzono wprowadzając odpowiedni przystanek w gałęzi odciążania. Rozważono 2 przypadki:

- 1) Przemiana martenzytyczna, a następnie przemiana odwrotna z „przystankiem”, czyli badanie w cyklu normalnej pracy: obciążenie-odciążenie
- 2) Przemiana martenzytyczna, przerwa na studzenie próbki do temperatury początkowej, a następnie przemiana odwrotna z „przystankiem”, czyli badanie zachowania się samej przemiany odwrotnej bez temperaturowych konsekwencji poprzedniej, martenzytycznej przemiany wprost.

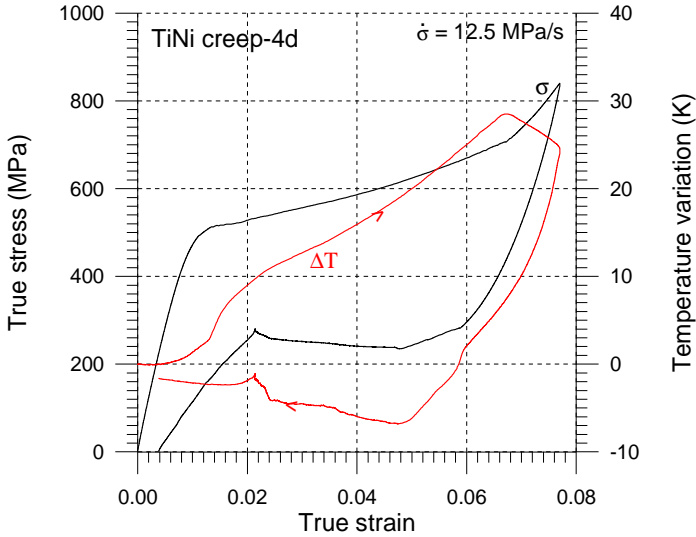
Pierwszy przypadek doświadczenia realizowano według programu:

- rozciąganie do 8 mm, tj. około limitu przemiany martenzytycznej ($GL=100$ mm),
- odciążanie do 5 mm, tj. do rejestracji pierwszych pasm przemiany odwrotnej,
- „przystanek” odciążania w czasie 180s z około 5% wzrostem siły,
- odciążanie.

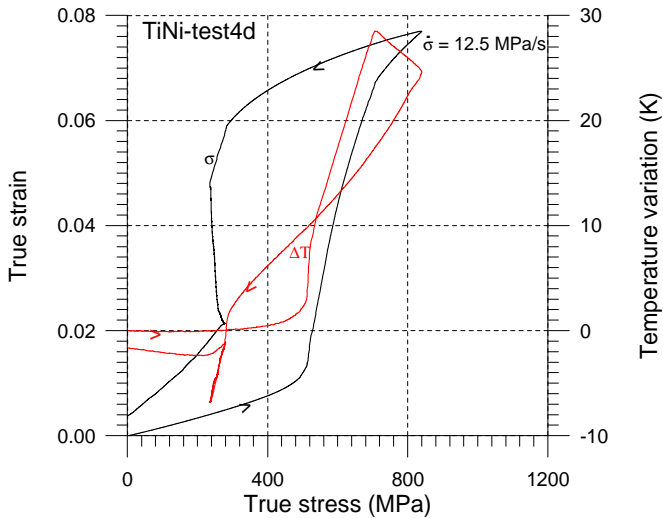
Zmiany naprężenia i temperatury podczas takiego doświadczenia ze wzrostem obciążenia o 5% przedstawiono w funkcji odkształcenia na rys. 5.17, a zmiany odkształcenia i temperatury przedstawiono w funkcji naprężenia na rys. 5.18.

Obserwując rozkłady temperatury na powierzchni próbki stwierdzono, że wprowadzenie takiego „przystanku” w pierwszym etapie powoduje zdecydowany zanik pasm zlokalizowanej przemiany, ale po chwili zarysowują się drobne delikatne pasma, które następnie przechodzą w pasma bardziej wyraźne, czyli po pewnym wyhamowaniu, przemiana martenzytyczna jest kontynuowana.

W wyniku tych badań okazało się więc, że wzrost obciążenia o 5% podczas „przystanku” w gałęzi odciążania zmienia kierunek zmiany temperatury (rys. 5.17, 5.18), co w znacznym stopniu, szczególnie na początku, osłabia przemianę odwrotną, ale całkowicie nie zatrzymuje jej przebiegu.



Rys. 5.17. Zależności $\sigma(\epsilon)$ i $\Delta T(\epsilon)$ podczas „przystanku” w gałęzi odciążania ze wzrostem siły według schematu: rozciąganie do 8mm, odciążanie do 5mm, „przystanek” 180s z ok. 5% wzrostem siły, odciążanie.

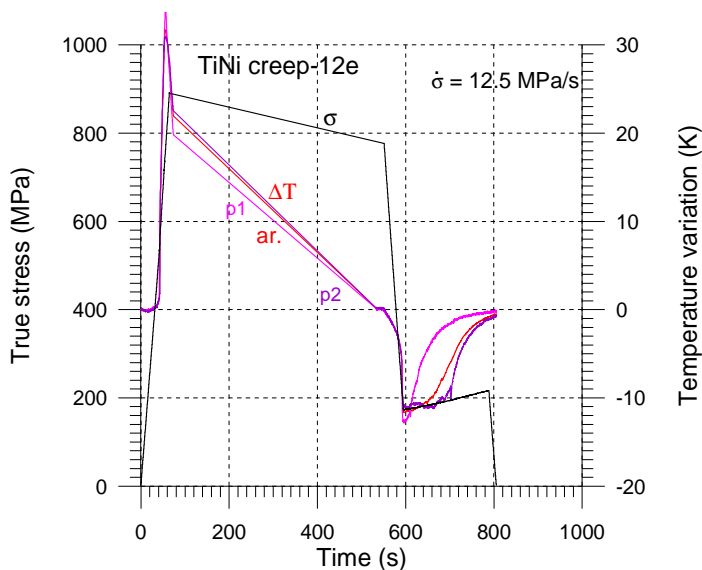


Rys. 5.18. Zależności $\epsilon(\sigma)$ i $\Delta T(\sigma)$ podczas „przystanku” w gałęzi odciążania ze wzrostem siły według schematu: rozciąganie do 8mm, odciążanie do 5mm, „przystanek” 180s z ok. 5% wzrostem siły, odciążanie.

W drugim przypadku realizowano następujący program doświadczenia:

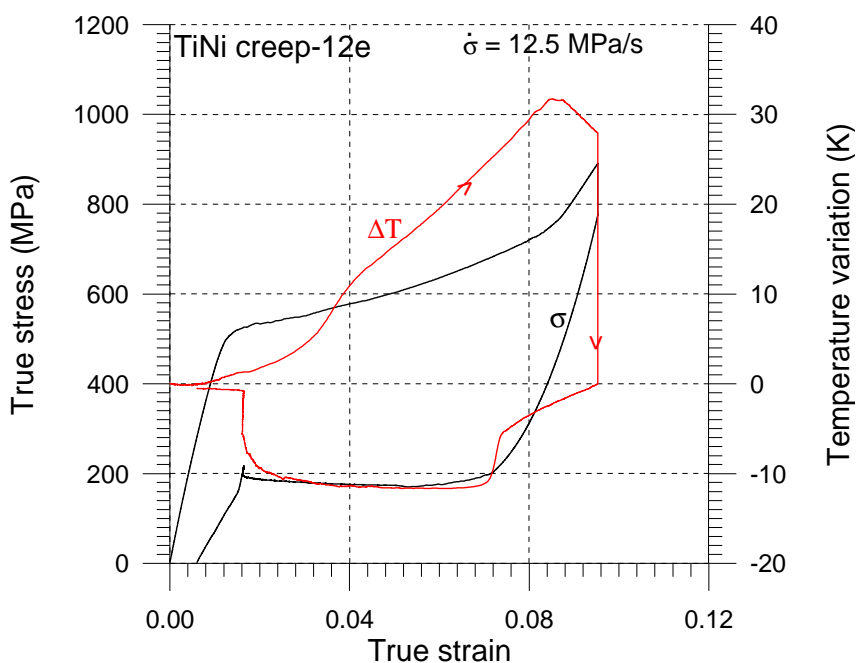
- rozciąganie do 8 mm, tj. do okolicy limitu przemiany martenzytycznej,
- studzenie próbki do jej temperatury początkowej,
- odciążanie do 5 mm, tj. do rejestracji pierwszych pasm przemiany odwrotnej,
- „przystanek” odciążania w czasie 180 s z około 5% wzrostem siły,
- odciążanie.

Zmiany naprężenia i temperatury podczas tego doświadczenia ze studzeniem próbki po przemianie martenzytycznej oraz przystankiem ze wzrostem obciążenia o około 5% w gałęzi odciążania przedstawiono w funkcji czasu na rys. 5.19, a w funkcji odkształcenia na rys. 5.20. Zmianę temperatury próbki wyznaczano jako średnią z powierzchni próbki, a na rys. 5.19 dodatkowo z dwóch punktów pomiarowych: p1 – w centralnym punkcie pierwszego pasma zlokalizowanej przemiany, p2 – w punkcie początkowego minimum temperatury. Zamkniętą pętlę zależności zmiany średniej temperatury próbki w funkcji naprężenia przedstawiono na rys. 5.21.

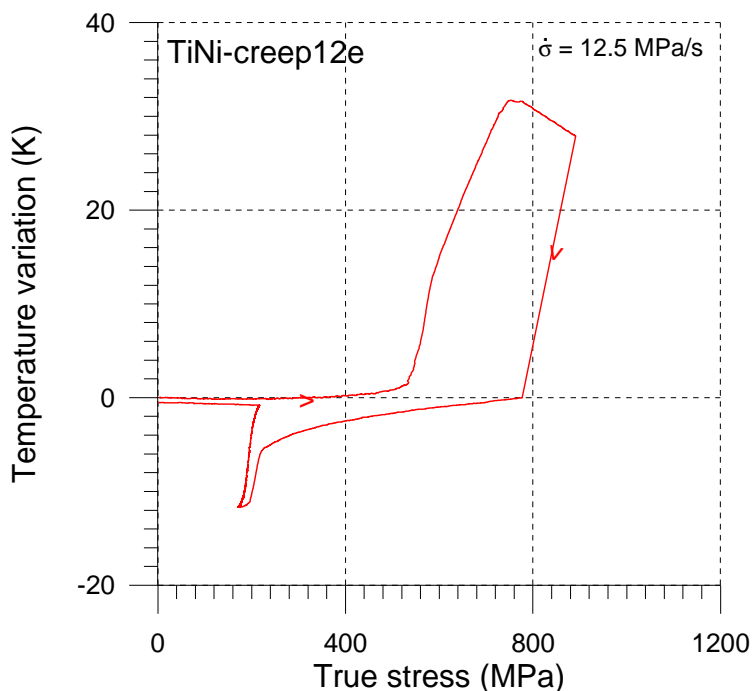


Rys. 5.19. Zależności $\sigma(t)$ i $\Delta T(t)$ w próbce z „przystankiem” w dolnej gałęzi: odkształcenie do 8mm, studzenie, odciążanie do 5mm, „przystanek” 180s z ok. 5% wzrostem siły, odciążanie; ar –zmiana średniej temperatury, p1–zmiana temperatury próbki w punkcie w pierwszym paśmie przemiany, p2 – w p. minimum temperatury.

Jak wynika z otrzymanych charakterystyk, podczas studzenia do temperatury początkowej spada również napężenie próbki. Po tym studzeniu zarejestrowano pewien spadek temperatury od samego początku odciążania, pomimo że startujemy od temperatury otoczenia, co sugeruje, że w tych warunkach od początku zachodzi przemiana odwrotna. Potem przemiana ta zachodzi bardziej intensywnie. Następnie, w okresie wprowadzonego w gałęzi odciążania przystanku, przemiana odwrotna zachodzi dla nieznacznie spadającego poziomu napężenia, spada także temperatura próbki. Podczas odciążania temperatura wraca do poziomu temperatury początkowej. W tym przypadku również stwierdzono zahamowanie procesu przemiany odwrotnej.



Rys. 5.20. Zależności $\sigma(t)$ i $\Delta T(t)$ w próbie z „przystankiem” w dolnej gałęzi: odkształcenie do 8mm, studzenie, odciążanie do 5mm, „przystanek” 180s z ok. 5% wzrostem siły, odciążenie.



Rys. 5.21. Zależności $\Delta T(\sigma)$ w próbie z „przystankiem” w dolnej gałęzi: odkształcenie do 8mm, studzenie, odciążanie do 5mm, „przystanek” 180s z ok. 5% wzrostem siły, odciążenie.

Kolejnym cennym doświadczeniem w kierunku oddziaływania na sprzężenia termomechaniczne w procesie przemiany martenzytycznej byłoby dodatkowe wprowadzenie spadku, a w przypadku przemiany odwrotnej wzrostu, temperatury próbki poprzez jej podgrzanie. Aby jednocześnie śledzić przebieg rozwoju przemiany poprzez badanie zmian temperatury na powierzchni próbki, wymaga to także sterowanej komory termicznej z okienkiem z germanową szybą, przepuszczalną dla badań w podczerwieni.

5.3. Warunki rozwoju przemiany martenzytycznej podczas wprowadzanych modyfikacji programu obciążania

Aby wyjaśnić przyczyny obserwowanego zachowania próbki TiNi SMA, podczas wprowadzanych przystanków obciążania, dokonajmy analizy warunków termodynamicznych zachodzenia przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej.

Warunek przemiany fazowej (4.17) $\pi^f dz \geq 0$, jest spełniony, gdy:

$$(1) \pi^f(\sigma, T, z) dz \geq 0 \text{ i } dz \geq 0,$$

$$(2) \pi^f(\sigma, T, z) dz \leq 0 \text{ i } dz \leq 0.$$

Ad.1. (warunki przemiany martenzytycznej wprost)

$$\frac{\partial \pi^f}{\partial T} \dot{T} + \frac{\partial \pi^f}{\partial \sigma} \dot{\sigma} \geq 0, \text{ gdy } z = \text{const.}$$

Wykorzystując równanie termodynamicznej siły napędowej przemiany martenzytycznej (4.16) otrzymujemy:

$$\frac{\gamma}{\rho} \dot{\sigma} - \Delta s^* \dot{T} \geq 0$$

$$\frac{\gamma}{\rho} \frac{d\sigma}{dt} - \Delta s^* \frac{dT}{dt} \geq 0$$

$$\frac{d\sigma}{dT} \geq \frac{\Delta s^* \rho}{\gamma} \text{ dla } dT > 0 \quad \text{lub} \quad \frac{d\sigma}{dT} \leq \frac{\Delta s^* \rho}{\gamma} \text{ dla } dT < 0$$

Ad.2. (warunki przemiany martenzytycznej odwrotnej)

$$\frac{\partial \pi^f}{\partial T} \dot{T} + \frac{\partial \pi^f}{\partial \sigma} \dot{\sigma} \leq 0, \text{ gdy } z = \text{const.}$$

Wykorzystując równanie (4.16) otrzymujemy:

$$\frac{\gamma}{\rho} \dot{\sigma} - \Delta s^* \dot{T} \leq 0$$

$$\frac{\gamma}{\rho} \frac{d\sigma}{dt} - \Delta s^* \frac{dT}{dt} \leq 0$$

$$\frac{d\sigma}{dT} \leq \frac{\Delta s^* \rho}{\gamma} \text{ dla } dT > 0 \quad \text{lub} \quad \frac{d\sigma}{dT} \geq \frac{\Delta s^* \rho}{\gamma} \text{ dla } dT < 0$$

$\frac{\Delta s^* \rho}{\gamma}$ wyznacza współczynnik nachylenia prostych (c_M), określających wartości naprężenia i temperatury, dla których zachodzi przemiana; równanie (4.18).

Można wyznaczyć wartości naprężenia i temperatury, w zakresie których może zachodzić przemiana martenzytyczna wprost, opisana równaniami.

$$\text{Początek przemiany martenzytycznej: } \sigma = c_M (T - M_s^0)$$

$$\text{Koniec przemiany martenzytycznej: } \sigma = c_M (T - M_f^0)$$

Można wyznaczyć wartości naprężenia i temperatury, w zakresie których może zachodzić przemiana odwrotna, opisana równaniami. Przy założeniu $c_A = c_M$:

$$\text{Początek przemiany odwrotnej: } \sigma = c_M (T - A_s^0)$$

$$\text{Koniec przemiany odwrotnej: } \sigma = c_M (T - A_f^0)$$

gdzie M_s^0 i M_f^0 oznaczają odpowiednio temperatury początku i końca przemiany martenzytycznej wprost, a A_s^0 i A_f^0 oznaczają odpowiednio temperatury początku i końca przemiany odwrotnej, w warunkach bez udziału naprężenia.

5.3.1. Termomechaniczne warunki obciążania neutralnego

Warunkiem obciążania neutralnego, czyli takiego gdy nie zachodzi przemiana martenzytyczna, jest spełnienie zależności:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \Delta s^* \frac{\rho}{\gamma} \frac{dT}{dt}$$

Prędkość zmiany naprężenia i zmiany temperatury musi spełniać warunek $d\sigma/dt = c_M \times dT/dt$, czyli:

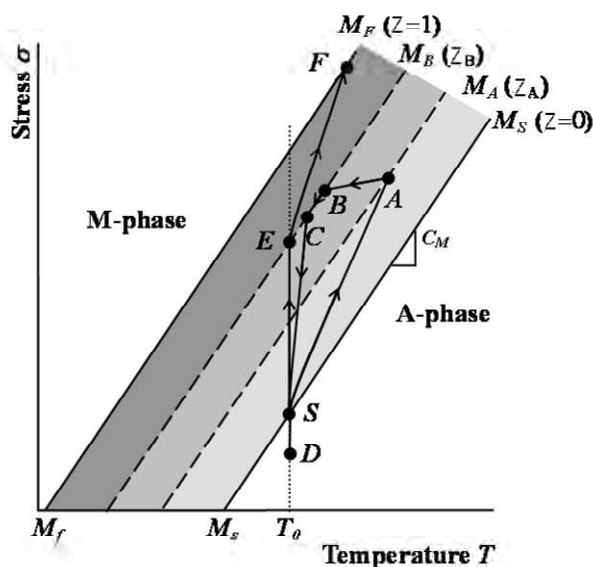
$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta T} = \frac{\Delta s^* \rho}{\gamma} = c_M.$$

W tego rodzaju warunkach doświadczalnych trudno jest precyzyjnie sterować temperaturą próbki, ponieważ temperatura próbki zmienia się w wyniku sprzężeń termomechanicznych w procesie przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, w zależności od warunków eksperymentu, w tym prędkości odkształcenia. W rezultacie, nie jest łatwo uzyskać praktycznie obciążenie neutralne. W tym przypadku, poprzedzanym przez wiele prób, próbka była obciążana do wartości 500 MPa z prędkością 12.5 MPa/s a następnie odciążana z prędkością 0.56 MPa/s w czasie 180 s, co zapewniało wówczas spadek obciążenia o 5% i w konsekwencji wywołało znaczący spadek temperatury próbki, który w znacznym stopniu wyhamował martenzytyczną przemianę fazową - (rys. 5.14 - 5.16).

Obciążenie neutralne zostało osiągnięte w drugiej części odciążania (rys. 5.14), na odcinku, gdzie stosunek zmiany naprężenia do zmian temperatury wynosił:

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta T} = \frac{\Delta s^* \rho}{\gamma} \approx \frac{-18\text{MPa}}{-3\text{K}} \approx 6\text{MPa/K}.$$

Otrzymany stosunek tych wartości jest zbliżony do obliczonej w poprzednim rozdziale wartości c_M tego materiału, tj. 5.62 MPa/K. Dlatego w przypadku, gdy ten termodynamiczny warunek obciążania neutralnego został spełniony, proces przemiany fazowej udało się nie tylko zahamować, ale nawet zatrzymać. Taki stan potwierdziły obserwacje efektów termicznych na powierzchni próbki, stwierdzono nie tylko spadek temperatury, ale także zanik pasm zlokalizowanej przemiany.



Rys. 5.22. Termomechaniczna ścieżka obciążenia dla programu z zatrzymaniem przemiany: SA-rozciąganie do ok. 2%, AB „przystanek” 180s z ok. 5% spadkiem siły, BC- obciążenie neutralne, CD-odciążenie, DF- obciążenie ponowne; DE-sprężyste, EF- do końca zakresu.

Warunki zachodzenia przemiany martenzytycznej w pętli obciążenia podczas przemiany fazowej pokazane na schematycznym rys. 4.2 w rozdz. 4, które ilustrują termomechaniczną ścieżkę obciążenia dla programu z zatrzymaniem przemiany, przedstawiono na rys. 5.22. Realizowano obciążenie wg schematu: SA-rozciąganie do ok. 2%, czyli do uzyskania z_A udziału fazy martenzytu, AB „przystanek” 180s z ok. 5% spadkiem siły, podczas którego nadal odbywa się przemiana martenzytyczna, dochodząc do udziału martenzytu z_B , BC- obciążenie neutralne, CD-odciążenie, DE-sprężyste obciążenie ponowne, EF- rozciąganie do końca zakresu tj. około 8%, ($z = 1$), a następnie odciążenie. Podobnie jak na rys. 4.2, linie $M_S (z = 0)$ i $M_F (z = 1)$ wyznaczają odpowiednio wartości naprężenia i temperatury początku i końca przemiany martenzytycznej, o współczynniku nachylenia c_M . Podczas obciążenia neutralnego na odcinku BC, $z = \text{const.}$, czyli udział martenzytu nie ulegał zmianie.

5.4. Podsumowanie wyników badań aktywności przemiany martenzytycznej

Wyniki prezentowanych doświadczeń pokazują, że wprowadzenie przystanków obciążania, a także odciążania ma zdecydowany wpływ na przebieg zależności zmian naprężenia i temperatury, oraz na przebieg przemian, ale nigdy natychmiast nie zatrzymuje zainaugurowanych już procesów przemian martenzytycznych. Takie wyniki mogą świadczyć o tym, że istnieje duża bezwładność procesów tych przemian - raz zainicjowane rozwijają się stosunkowo łatwo, często do wyczerpania.

Podczas doświadczeń dla stałej prędkości odkształcenia w okresie utrzymywania stałego poziomu odkształcenia zaobserwowano spadek naprężenia oraz temperatury próbki, zarówno dla testu z wprowadzonym przystankiem w gałęzi obciążania jak również odciążania. W wyniku dalszego obciążania, przemiany fazowe były kontynuowane, aczkolwiek na trochę niższym poziomie wartości naprężenia.

Podczas doświadczeń dla stałej prędkości naprężenia w zakresie przystanku obciążania zaobserwowano pewne, raczej niewielkie, wyhamowanie przemiany oraz pewną modyfikację charakterystyki naprężenia i temperatury.

W wyniku przeprowadzonego doświadczenia stwierdzono, że miejsce wprowadzenia przystanku w niewielkim stopniu wpływa na dalszy przebieg charakterystyk mechanicznych, natomiast modyfikuje przebiegi zmian temperatury. Potwierdza to dużą czułość i przydatność techniki badań w podczerwieni.

Podczas doświadczeń z wprowadzonymi modyfikacjami w kierunku przeciwnym do efektów sprzężeń, tj. przystankami z pewnym spadkiem siły w gałęzi obciążania a jej wzrostem w gałęzi odciążania, zaobserwowano pewne wyhamowanie, a w szczególnym przypadku stwierdzono wręcz całkowity zanik przemiany martenzytycznej wprost. W ten sposób doświadczalnie, nie przy pomocy zmiany temperatury, ale pośrednio, poprzez oddziaływanie na poziom naprężenia prowadzący do zmiany temperatury, zweryfikowano działanie sprzężeń termomechanicznych w procesie przemian fazowych stopu TiNi z pamięcią kształtu.

Wykorzystanie tego doświadczenia stwarza możliwość sterowania procesami zachodzenia przemiany martenzytycznej w elemencie z pamięcią kształtu nie tylko poprzez zmianę temperatury, ale także odpowiednią zmianę programu obciążania.

6. Badania właściwości termomechanicznych stopu TiNi z pamięcią kształtu w procesie prostego ścinania oraz odkształceń cyklicznych

W rozdziale prezentując wyniki badań właściwości termomechanicznych stopu TiNi z pamięcią kształtu w procesie prostego ścinania wykazano doświadczalnie, że etapy przemiany fazowej w procesie prostego ścinania są podobne jak wyróżniane podczas rozciągania. Wbrew danym literaturowym udokumentowano, że podczas ścinania przemiana martenzytyczna i odwrotna również mogą mieć charakter zlokalizowany. Przeanalizowano wpływ prędkości odkształcenia na rozwój przemiany oraz na przebieg charakterystyk mechanicznych i temperaturowych. Porównując wyniki badań cyklicznych stopu z pamięcią kształtu TiNi w procesach rozciągania i prostego ścinania, zauważono pewne jakościowe różnice zachowania się tego materiału podczas początkowych cykli rozciągania i ścinania.

6.1. Metodyka badań stopu z pamięcią kształtu w procesie ścinania

W literaturze spotyka się niewiele wyników termodynamicznych doświadczalnych badań materiałów, przede wszystkim ze względu na trudności techniczne realizacji takich doświadczeń; pomiaru temperatury i synchronizacji otrzymanych danych mechanicznych i temperaturowych. Szczególnie mało jest opublikowanych prac przedstawiających wyniki badań ścinania, dominującego podczas eksploatacji elementów maszyn, także płyt czy membran z pamięcią kształtu [4, 54, 62, 77]. Dotychczas opublikowano zaledwie kilka prac dotyczących badań zmian temperatury w procesie ścinania materiałów inteligentnych, m.in. [26, 72-74]. Pewne wyniki wstępnych pomiarów zmian temperatury podczas rozciągania i prostego ścinania TiNi SMA zostały opublikowane z udziałem autorki w pracy [24]. Badania ścinania, w dużym stopniu uzupełniające do rozciągania, są ważne zarówno ze względów poznawczych jak również aplikacyjnych, ponieważ:

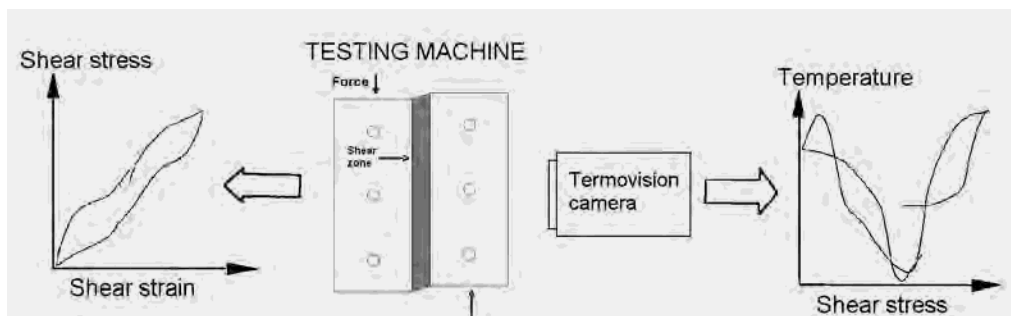
- pozwalają na otrzymanie jednorodnego stanu naprężenia i odkształcenia w szerokim zakresie odkształcania,
- elementy maszyn i urządzeń podczas swojej normalnej eksploatacji oraz niszczenia bardzo często pracują w warunkach ścinania,
- podczas ścinania nie występuje efekt termosprężysty.

O tym, jak istotne są badania ścinania stopów z pamięcią kształtu świadczy fakt, że ostatnio elementy TiNi SMA pracujące na ścinanie i skręcanie zastosowano w nowych modelach samolotów Boeinga [54].

Czynniki te, podobnie jak niedostatek prac z dziedziny ścinania materiałów z pamięcią kształtu w literaturze, pewne doświadczenie nabyte w prowadzeniu termomechanicznych badań ścinania innych materiałów [26, 27, 81, 103], ale przede wszystkim widoczna potrzeba zbadania właściwości termomechanicznych, w tym sprawdzenia jednorodności przemian fazowych, skłoniły autorkę do podjęcia badań ścinania stopu tytanu z niklem z pamięcią kształtu w ramach niniejszej pracy.

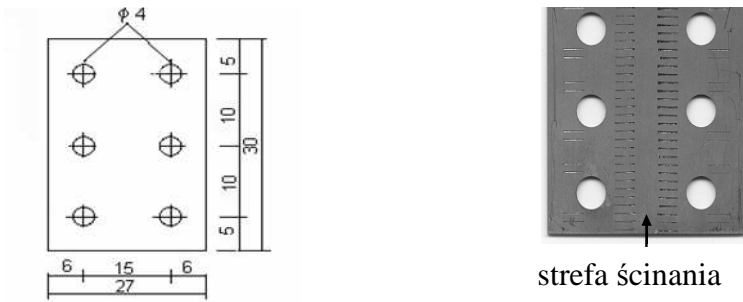
Badania doświadczalne prostego ścinania stopu TiNi z pamięcią kształtu przeprowadzono wg metodyki opracowanej w IPPT PAN [26, 72-74]. Próbkę o wymiarach $27\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ umieszczono w specjalnie zaprojektowanym urządzeniu, które obciążane w konfiguracji ściskania pozwala na realizację prostego ścinania (rys. 6.1 – 6.3). Konstrukcja tego przyrządu praktycznie eliminuje ślizganie się próbki w uchwytach oraz pozwala na obserwację powierzchni stref ścinania podczas procesu, także za pomocą kamery termowizyjnej [26].

Podczas badań rejestrowano parametry mechaniczne oraz rozkład natężenia promieniowania podczerwonego emitowanego ze strefy ścinania próbki. W celu podwyższenia emisyjności i zwiększenia jednorodności, powierzchnię strefy ścinania próbki pokrywano sadzą. W niniejszych pomiarach błąd średni kwadratowy oceny średniej temperatury strefy ścinania wynosił 0.2 - 0.6 K. W zależności od prędkości, częstotliwość rejestracji termogramów wahała się od 5 Hz do 50 Hz.



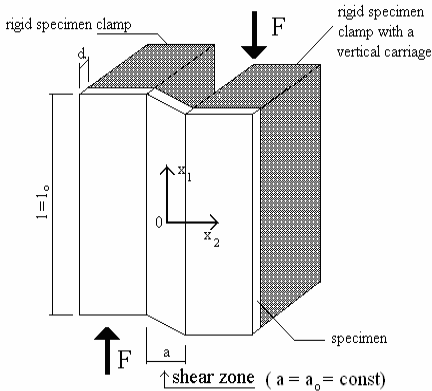
Rys. 6.1. Schemat stanowiska pomiarowego do badań SMA w pełnym cyklu ścinania.

Kształt i wymiary próbek do ścinania przedstawiono na rys. 6.2. Wycinano je z blachy metodą elektroerozyjną, nie wprowadzającą praktycznie żadnych naprężeń. Proces ścinania zachodził w jednej strefie ścinania o wymiarach 3 mm × 30 mm.

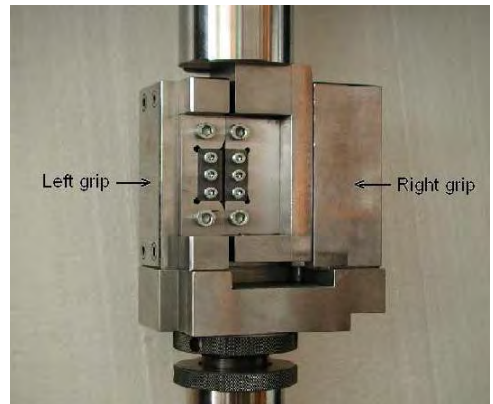


Rys. 6.2. Kształt i wymiary próbki SMA stosowanej do badań prostego ścinania, fotografia próbki z odcisniętymi ząbkami uchwytu i zaznaczoną strefą ścinania.

a)



b)



Rys.6.3. Fotografia stanowiska oraz przyrządu do ścinania próbek w pełnym cyklu (górną-dół)

W przypadku prostego ścinania w warunkach statycznych przyjmuje się, że nie ma zmiany przekroju strefy ścinania próbki:

$$S_E = \text{const.}; S_E = l \times d$$

Wówczas: naprężenie ścinające $\sigma_{12} = F/S_E$, odkształcenie ścinające $\gamma = \Delta l/a_0$ gdzie: F - siła, Δl - przesunięcie szczęk przyrządu mocującego próbkę, a_0 - szerokość strefy ścinania, d - grubość próbki, l_0 - długość obszaru ścinania (rys. 6.3 a).

$$S_o = l_0 d$$

Tensor naprężenia podczas ścinania ma tylko trzy niezerowe składowe: σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} . Jedyną składową niezerową tensora odkształcenia jest $\gamma = \varepsilon_{12}$.

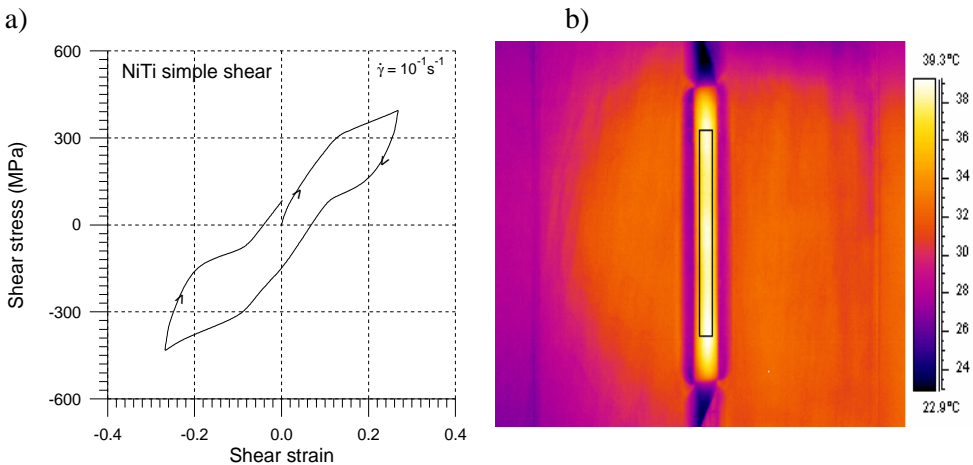
Części próbki zamocowane w uchwytach (szczękach) urządzenia przesuwiają się równolegle względem siebie w taki sposób, że ścinanie zachodzi w jednej strefie ścinania o szerokości $a_o = 3$ mm i długości $l_o = 30$ mm [30, 72, 85, 153].

Aby zapewnić właściwe warunki mechaniczne do prostego ścinania, szerokość próbki a_o powinna być tak dobrana, aby:

- stosunek szerokości próbki do grubości $a_o/d < 10$, by uniknąć jej wyboczenia,
- stosunek szerokości próbki do jej długości a_o/l_o powinien być na tyle mały, by zminimalizować wpływ niejednorodności rozkładu naprężenia i odkształcenia na swobodnych brzegach próbki na wyniki pomiarów i wynikającą stąd błędną interpretację tych wyników; na ogół przyjmuje się $a_o/l_o < 1/10$.

Grubość próbki z kolei jest ograniczona wytrzymałością szczęk urządzenia. Dla metali, m.in. SMA przy danym kształcie próbek, nie może przekraczać 1 mm.

Zarejestrowane podczas badań wielkości: czas, siła i przemieszczenie pozwalają na wyznaczenie naprężeń i odkształceń oraz na kontrolę prędkości ścinania. Przykładową charakterystykę naprężenie-odkształcenie w pełnym cyklu obciążania oraz przykładowy termogram z zaznaczonym obszarem wyznaczania średniej temperatury, uzyskany podczas ścinania, przedstawiono na rys. 6.4 a, b.



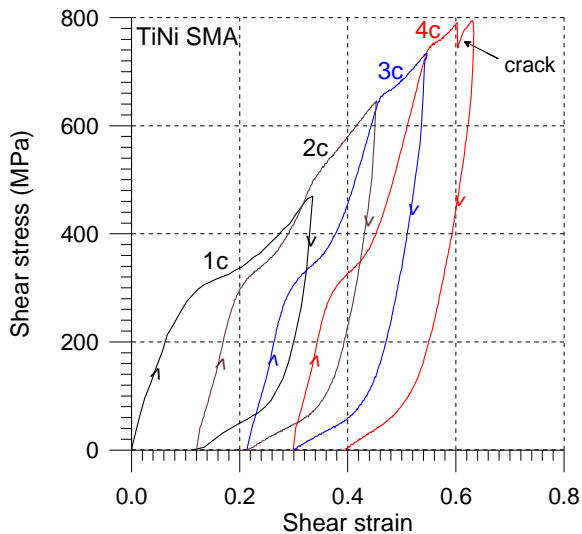
Rys. 6.4. a) Przykładowa charakterystyka naprężenie-odkształcenie stopu NiTi SMA w procesie ścinania, b) przykładowy termogram strefy ścinania przy prędkości ścinania 10^{-1} s^{-1} .

Średnią temperaturę próbki wyznaczano z obszaru $20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, położonego w środkowej części strefy ścinania, eliminując obszary brzegowe, w których proces odkształcania materiału może przebiegać trochę inaczej niż w części środkowej (rys. 6.4b). Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie relacji pomiędzy charakterystykami mechanicznymi a zmianami temperatury próbki, prezentowanymi na kolejnych rysunkach: 6.6 - 6.10, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.24, 6.25.

Przeprowadzono dwa rodzaje badań: ścinanie nazwane jednostronnym, tzn. obciążanie „w górę” i odciążanie oraz ścinanie w pełnym cyklu, czyli obciążanie „w górę” i odciążanie w „dół”, a następnie dalsze obciążenie w tym samym kierunku „w dół” i na końcu odciążenie w „górę” do poziomu wyjściowego. Przeprowadzono również badania stopu TiNi z pamięcią kształtu w kolejnych cyklach ścinania.

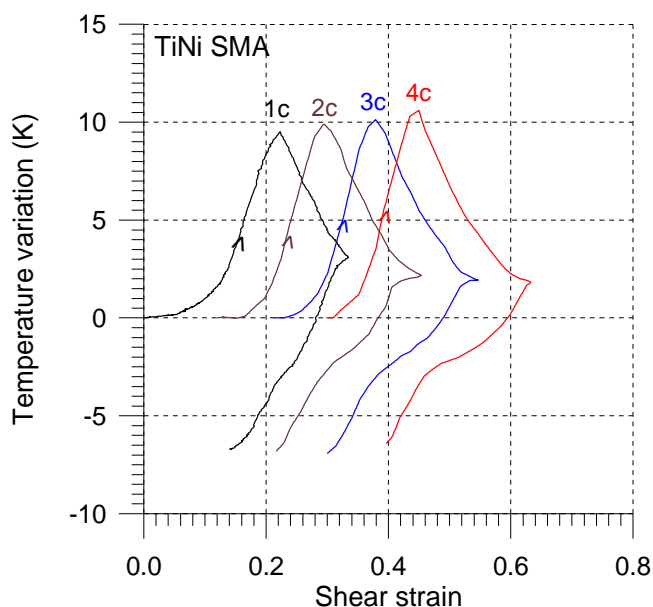
6.2. Badania stopu TiNi SMA w kolejnych cyklach prostego ścinania ze wzrastającą amplitudą i studzeniem próbki

Badania ścinania stopu TiNi, typu obciążenie-odciążenie, przeprowadzono w kilku cyklach przy rosnącej amplitudzie oraz studzeniem próbki po każdym cyklu.



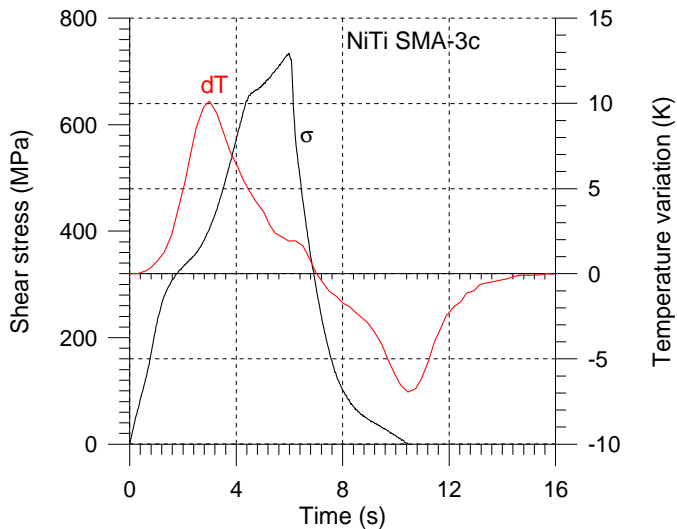
Rys. 6.5. Zależności naprężenie-odkształcenie w kolejnych cyklach ścinania stopu TiNi SMA z rosnącą amplitudą cyklu po ostudzeniu próbki: 1c, 2c, 3c i 4c – kolejne cykle pomiarowe; prędkość ścinania $\dot{\gamma} = 5.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Pomiary prowadzono w temperaturze otoczenia (295 K), przy stałej prędkości odkształcenia równej $5.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Próbkę odkształcano do $\gamma = 0.33$, odciążano do 0 siły, przetrzymywano około 30 min na maszynie wytrzymałościowej do wystudzenia do temperatury początkowej i powtórnie obciążano. Wykonano cztery takie cykle pomiarowe aż do zniszczenia próbki. Charakterystyki mechaniczne uzyskane podczas przeprowadzonego w ten sposób ścinania przedstawia rys. 6.5. Jak wynika z tych krzywych, dla wszystkich cykli przemiana fazowa rozpoczyna się przy tym samym naprężeniu, około 300 MPa. Dość duża i stała wartość cyklu odkształcenia spowodowała, że po „wysyceniu” przemiany martenzytycznej próbka nadal odkształcała się sprężysto i w niewielkim stopniu plastycznie. Po odciążeniu pozostawało pewne odkształcenie trwałe. W kolejnych cyklach ścinania „wchodzi” ona w zakres plastyczny, więc ponowne ścinanie rozpoczyna się od pewnej, rosnącej w kolejnych cyklach, wartości odkształcenia rezydualnego. Efektem tak realizowanego programu odkształceń cyklicznych i tak dobranej amplitudy było pęknięcie strefy ścinania w czwartym cyklu pomiarowym (rys. 6.5 i 6.6; krzywa 4c).



Rys. 6.6. Zmiany średniej temperatury strefy ścinania ze stopu NiTi w funkcji odkształcenia, w kolejnych 4 cyklach obciążania i odciążania z przerwą na ostudzenie próbki.

Zmiany temperatury strefy ścinania w funkcji odkształcenia podczas kolejnych czterech cykli ścinania badanej próbki ze studzeniem przedstawia rys. 6.6. Jak widać, temperatura próbki zaczyna rosnąć dopiero na pewnym etapie ścinania, gdy rozpoczyna się egzotermiczna martenzytyczna przemiana fazowa. W okresie tej przemiany temperatura próbki szybko narasta, po jej „wysyceniu” maleje podczas obciążania w pozostałym zakresie odkształcania, a następnie maleje podczas sprężystego odciążania oraz w zakresie następującej endotermicznej przemiany odwrotnej. Zależności naprężenia i zmian średniej temperatury strefy ścinania w funkcji czasu, dla pełnego trzeciego cyklu pomiarowego przedstawiono na rys. 6.7.



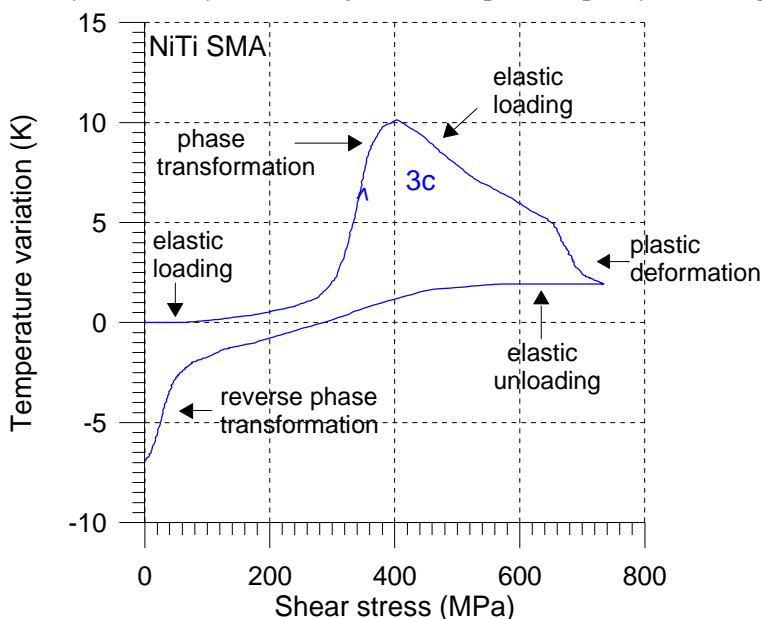
Rys. 6.7. Przebiegi naprężenia i zmiany średniej temperatury strefy ścinania próbki ze stopu NiTi SMA w funkcji czasu w trzecim cyklu pomiarowym.

Zależność pomiędzy zmianą średniej temperatury próbki a naprężeniem dla tego cyklu ścinania przedstawiono na rys. 6.8. Taki sposób przedstawienia wyników pozwala na dość precyzyjne określenie początku i końca przemiany fazowej, gdyż zmiany temperatury ścieżki ścinania powstają jedynie w efekcie przemiany fazowej i wymiany ciepła z masywnymi szczękami uchwytu.

Zasadnicze etapy odkształcania (rys. 6.8), wyróżniane w każdym cyklu ścinania, obciążanie-odciążanie, badanego stopu NiTi z pamięcią kształtu, są następujące:

- 1) obciążanie sprężyste; kiedy nie stwierdza się zmiany temperatury próbki,
- 2) niewielki wzrost temperatury związany z zachodzeniem początkowej, makroskopowo jednorodnej przemiany martenzytycznej, a następnie etap zaawansowanej, egzotermicznej martenzytycznej przemiany fazowej, charakteryzujący się znaczącym wzrostem temperatury próbki,
- 3) obciążanie sprężyste po zakończeniu przemiany fazowej, gdy spadek temperatury próbki wywołany jest przepływem ciepła do szczęk maszyny
- 4) sprężyste odciążanie, gdy temperatura próbki jest nieco wyższa od otoczenia, a niewielkie jej zmiany wynikają z przepływu ciepła do uchwytu
- 5) okres „początkowy” przemiany odwrotnej, gdy temperatura powoli maleje, a następnie okres zaawansowanej przemiany odwrotnej.

W przypadku cyklu nr 3 (rys. 6.8) zarejestrowano pewne uplastycznienie próbki.



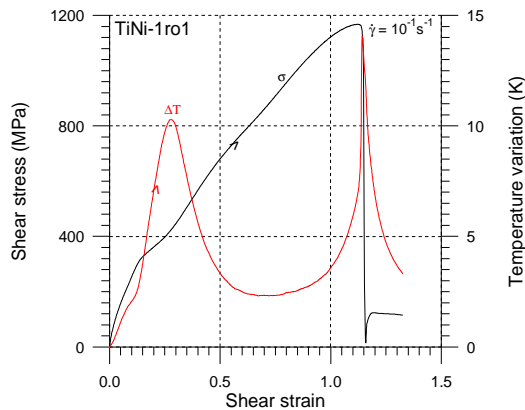
Rys. 6.8. Zmiany średniej temperatury strefy ścinania próbki ze stopu NiTi SMA w funkcji naprężenia w cyklu obciążania i odciążania.

Analizując zmiany temperatury w funkcji naprężenia we wszystkich obserwowanych cyklach ścinania, stwierdzamy podobne etapy przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, jak wyróżnione podczas rozciągania (rozdz. 3).

6.3. Badania NiTi SMA w pełnym cyklu ścinania

Podstawową cechą pełnego cyklu prostego ścinania jest możliwość ścinania próbki w obydwie strony. Proces ten realizowany jest przez specjalny przyrząd zaprojektowany tak, że ruch szczęk odbywa się w górę i w dół od pierwotnego położenia próbki, zgodnie z ruchem belki maszyny wytrzymałościowej (rys. 6.3). Konstrukcja przyrządu umożliwi również obserwację strefy ścinania. Próbki do ścinania wycinano tak, że strefa ścinania mogła być równoległa lub prostopadła do kierunku walcowania blachy stopu NiTi. Proces ścinania prowadzono z różnymi prędkościami odkształcenia: 10^{-2}s^{-1} , 10^{-1}s^{-1} i 0.8s^{-1} ; w różnych zakresach ścinania.

Na rys. 6.9 przedstawiono charakterystykę mechaniczną oraz zmiany średniej temperatury próbki tego stopu ścinanej z prędkością 10^{-1}s^{-1} aż do zniszczenia. Celem tego doświadczenia było zbadanie w tym procesie zakresu przemiany fazowej.

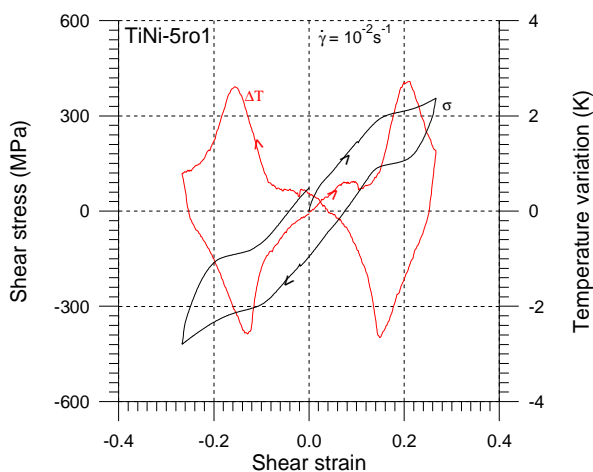


Rys. 6.9. Napężenie σ i zmiany średniej temperatury strefy ścinania ΔT w funkcji odkształcenia próbki ze stopu NiTi SMA ścinanej z prędkością 10^{-1}s^{-1} do zniszczenia.

W pierwszym etapie ścinania obserwuje się prawie liniowy wzrost napężenia i niewielki (do ok. 2 K) wzrost średniej temperatury strefy ścinania. W następnym etapie wzrost napężenia jest mniejszy i nieliniowy, natomiast szybko narasta temperatura próbki, co świadczy o rozwoju martenzytycznej przemiany fazowej. Po wyczerpaniu się tej przemiany następuje sprężyste odkształcanie fazy martenzytu, któremu towarzyszy szybki spadek temperatury strefy ścinania wywołany wymianą ciepła z otoczeniem. W kolejnym etapie rozpoczyna się i rozwija plastyczne

odkształcanie próbki w fazie martenzytu, któremu towarzyszy zahamowanie spadku a następnie wzrost temperatury próbki. Temperatura narasta gwałtownie na etapie plastycznej lokalizacji i niszczenia próbki, przy odkształceniu około 1.15 (115%).

Na rysunku 6.10 przedstawiono wykresy naprężenia i zmian średniej temperatury strefy ścinania w funkcji odkształcenia ścinającego otrzymane dla próbki ze stopu NiTi SMA, ścinanej z prędkością 10^{-2}s^{-1} . Zakres ścinania wybrano na podstawie wyników przedstawionych na rys. 6.9 tak, by obejmował cały etap przemiany fazowej badanego stopu. Przy tych parametrach odkształcenia szybkość przepływu ciepła do masywnych szczęk uchwytu trzymającego próbkę jest stosunkowo duża w porównaniu z szybkością jego produkcji w wyniku przemiany.



Rys. 6.10. Naprężenie i zmiany średniej temperatury strefy ścinania próbki ze stopu NiTi.

Na początku cyklu (rys. 6.10) temperatura próbki lekko wzrasta. W miarę odkształcania obserwuje się wahania temperatury świadczące o zarodkowaniu zlokalizowanej przemiany martenzytycznej. Na etapie rozwoju przemiany średnia temperatura strefy ścinania wzrasta, początkowo powoli, a potem dość gwałtownie, podobnie jak w przypadku rozciągania stopu NiTi SMA. Pod koniec tego etapu przyrost temperatury zdecydowanie maleje w wyniku „wysycania się” tej przemiany. Podczas odciążania, początkowo, w okresie sprężystym, temperatura próbki spada w wyniku wymiany ciepła z otoczeniem (szczękami), a następnie w wyniku przemiany odwrotnej, na co wskazuje wyraźny „pik” spadku temperatury.

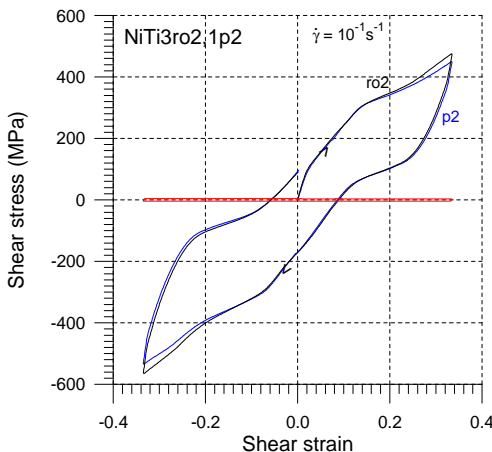
Po zmianie kierunku ścinania zmiany temperatury są niemal symetryczne do zmian w pierwszej połowie cyklu. Na końcu cyklu, w wyniku wymiany ciepła z otoczeniem, temperatura próbki wraca do początkowej temperatury strefy ścinania.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że zakres ścinania, oszacowany na podstawie wyników rys. 6.9 jako maksymalny zakres odwracalnej martenzytycznej przemiany fazowej, odbiega od znanego zakresu dla próby rozciągania, który dla stopu TiNi SMA wynosi maksymalnie około 8%. Pomimo, że nie można bezpośrednio porównywać wyników badań ścinania z rozciąganiem, odkształcenie liniowe obliczone ze wzoru dla ekwiwalentnego odkształcenia z teorii Hubera-Misesa:

$$\varepsilon_{tension} = \frac{\gamma_{shear}}{2\sqrt{3}}.$$

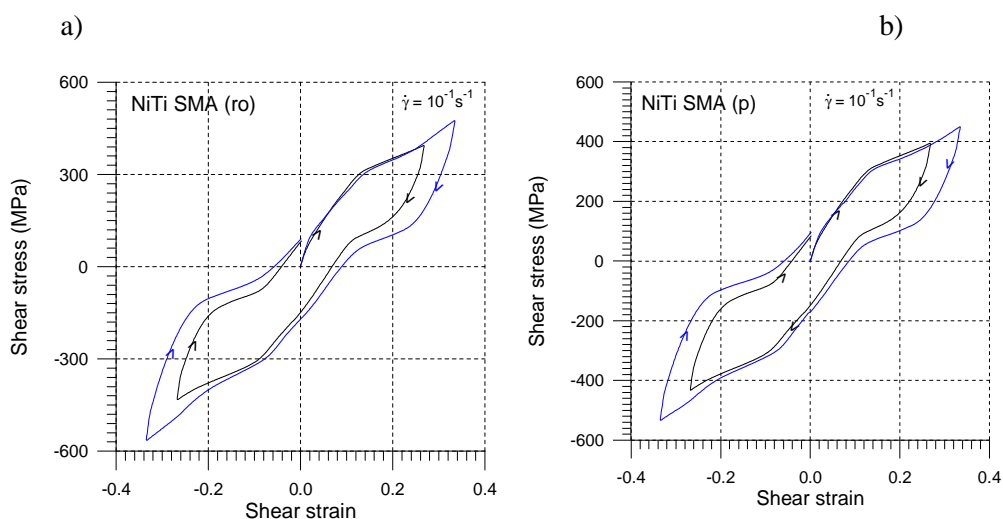
Dla otrzymanego zakresu ścinania otrzymujemy: $0.28/(2\sqrt{3}) \approx 8\%$, czyli zgodność.

Na kolejnym rysunku 6.11 przedstawiono charakterystyki $\sigma(\gamma)$ uzyskane podczas ścinania próbek, których strefa ścinania jest równoległa ($r02$) i prostopadła (p) do kierunku walcowania materiału. Kontur zaznaczony kolorem czerwonym obrazuje siły tarcia przyrządu bez zamocowanej w nim próbki. Ponieważ siły tarcia okazały się małe w stosunku do sił ścinania, w dalszych rozważaniach są pomijane.



Rys. 6.11. Charakterystyki $\sigma(\gamma)$ próbek NiTi SMA, których strefa ścinania jest równoległa ($r02$) i prostopadła ($p2$) do kierunku walcowania. (Kontur zaznaczony kolorem czerwonym obrazuje siły tarcia przyrządu bez zamocowanej w nim próbki).

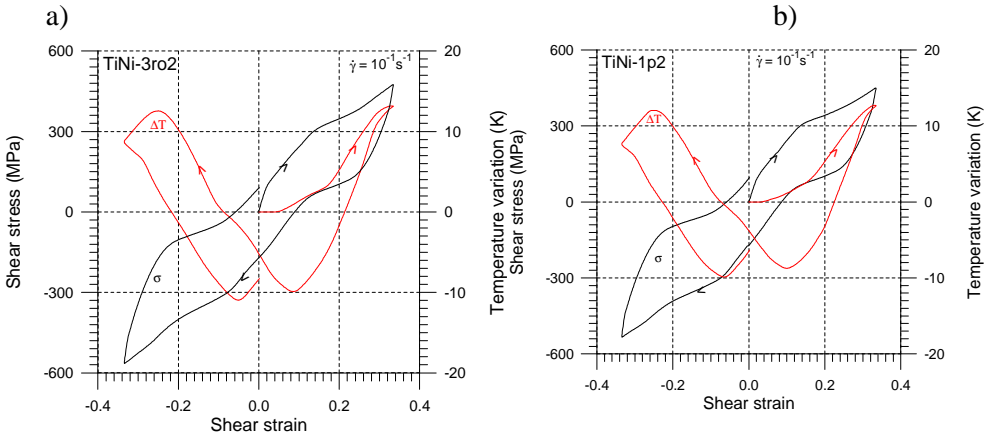
Zależności uzyskane podczas ścinania próbek, których strefa ścinania jest (a) równoległa lub (b) prostopadła do kierunku walcowania materiału, dla prędkości ścinania 10^{-1}s^{-1} przedstawiono odpowiednio na rys. 6.12 - 6.14. Z rys. 6.12, przedstawiającego charakterystyki mechaniczne dla różnych zakresów odkształcenia wynika, że zmniejszenie zakresu ścinania nie wpływa zasadniczo na kształt tych krzywych. Powoduje jedynie, że pętle histerezy są mniejsze. Przedstawione wyniki wskazują ponadto, że różnice przebiegów charakterystyk $\sigma(\gamma)$ próbek, których strefa ścinania jest równoległa i prostopadła do kierunku walcowania stopu są niewielkie i uwidaczniają się dopiero przy dużych odkształceniach.



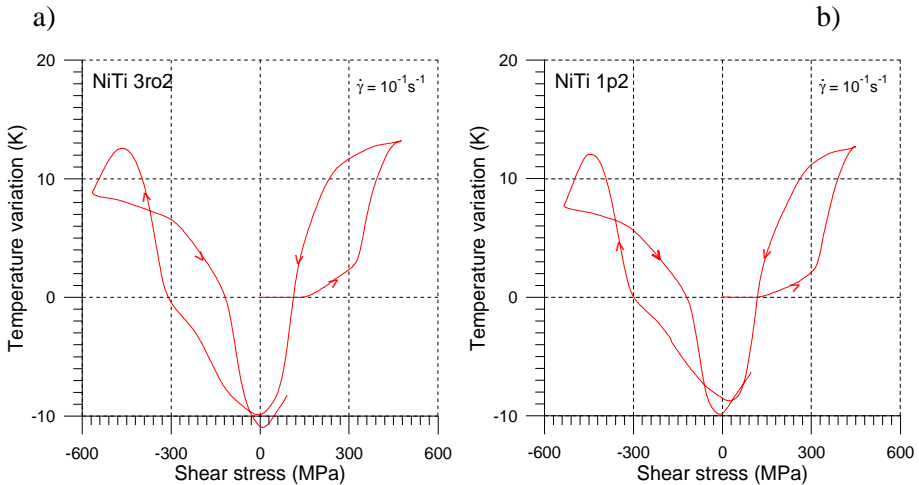
Rys. 6.12. Charakterystyki $\sigma(\gamma)$ stopu NiTi SMA uzyskane podczas ścinania próbek, których strefa ścinania jest (a) równoległa i (b) prostopadła do kierunku walcowania materiału.

Na rysunkach 6.13 przedstawiono wykresy naprężenia i zmian średniej temperatury strefy ścinania w funkcji odkształcenia ścinającego otrzymane dla próbek ze stopu NiTi SMA, także różnie wycinanych w stosunku do kierunku ścinania. Przy tej prędkości ścinania i zakresie odkształcenia cykl naprężenia jak i zmian temperatury uzyskany dla obydwu rodzajów próbek wykazuje znaczną asymetrię (rys. 6.13a i b). Ta asymetria zanika po kilkunastu cyklach obciążania (patrz rozdz. 6.7). Przyczyną takich zmian naprężenia i temperatury w pojedynczym cyklu ścinania jest zarówno nieco inny przebieg przemian fazowych w obydwu

gałęziach jak również bezwładność procesów cieplnych, związanych z przemianami.



Rys. 6.13. Zmiany naprężenia i średniej temperatury stref ścinania próbek ze stopu NiTi SMA w funkcji odkształcenia ścinającego, dla prędkości ścinania 10^{-1} s^{-1} , wycinanych a) równoległe, b) prostopadłe do kierunku walcowania.



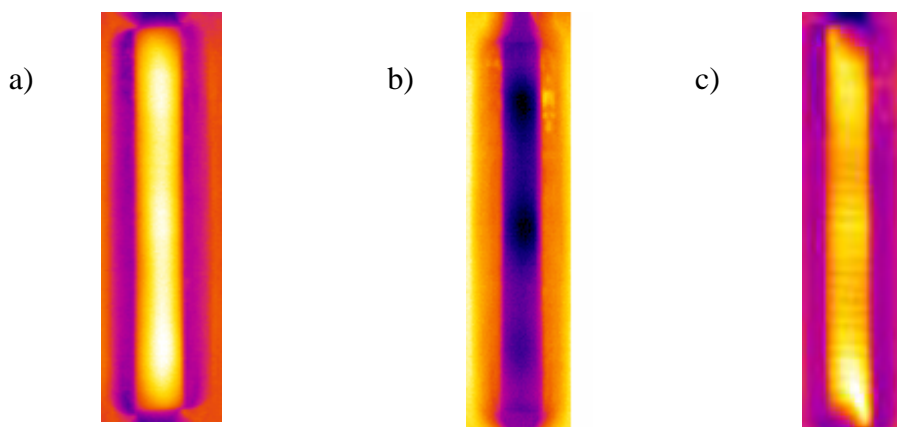
Rys. 6.14. Zmiany temperatury strefy ścinania próbek ze stopu NiTi SMA w funkcji naprężenia ścinającego: a) strefa ścinania równoległa do kierunku walcowania, b) strefa ścinania prostopadła do kierunku walcowania, dla prędkości ścinania 10^{-1} s^{-1} .

Na rysunkach 6.14 a, b, przedstawiono zmiany średniej temperatury strefy ścinania w funkcji naprężenia ścinającego tych próbek. Podobnie jak w przypadku zależności $\Delta T(\gamma)$ (rys. 6.13) widać tu asymetrię zmian temperatury gałęzi cyklu.

Jak wspomiano poprzednio, przyczyną takich zmian naprężenia i temperatury w początkowych cyklach ścinania jest zarówno nieco inny przebieg przemian fazowych w gałęziach cyklu jak również bezwładność procesów przepływu ciepła. Podobne przebiegi wykresów prezentowanych na rys. 6.12 - 6.14 (a) (b) wskazują ponadto, że nie ma istotnych różnic w przebiegu przemian fazowych próbek wycinanych wzdłuż i prostopadle do kierunku walcowania blachy, co świadczy o dobrym przygotowaniu tego stopu z pamięcią kształtu, m.in. jego jednorodności.

6.4. Niejednorodności przemiany fazowej podczas ścinania stopu NiTi SMA

Analizując wyniki przedstawione na rys. 6.13, 6.14 można zauważyć charakterystyczne punkty przegięcia krzywych naprężenia i zmian temperatury, odpowiadające początkom przemian fazowych. Podobnie jak w przypadku rozciągania [86 - 92], wskazują one na niejednorodności przemian fazowych na tych etapach deformacji. Potwierdzają to termogramy otrzymane w obszarach ścinania (rys. 6.15). Widać na nich niejednorodności rozkładów temperatury na powierzchni próbki, przy czym przy wyższej prędkości odkształcenia ($8 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$) obserwuje się wyraźne prążki zmian temperatury. Tego typu rozkłady temperatury stwierdza się w początkowych obszarach przemian fazowych w obydwu gałęziach cyklu ścinania.

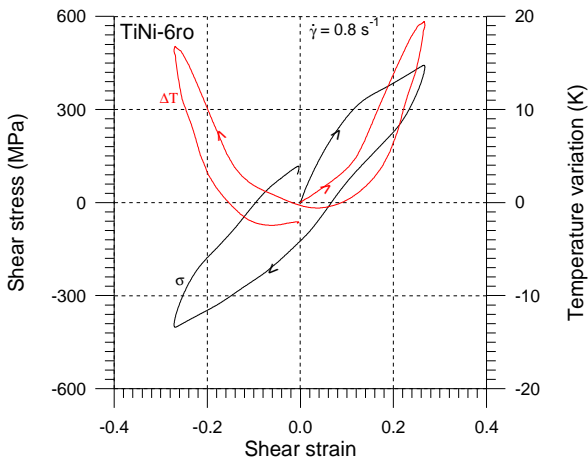


Rys. 6.15 Termogramy stref ścinania z zarejestrowanymi niejednorodnościami rozkładów temperatury, związanymi ze zlokalizowaną przemianą martenzytyczną (miejsca przegięcia krzywych naprężenia i temperatury): a, b) ścinanie z prędkością $\dot{\gamma} = 10^{-1} \text{s}^{-1}$, c) $\dot{\gamma} = 8 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$.

Chociaż mierzone efekty nie są aż tak wyraźne i regularne, jak w przypadku rozciągania, obecność niejednorodnego odkształcenia nie ulega wątpliwości. Są to oryginalne wyniki. Tym bardziej, że w literaturze, m.in. interesującej pracy zespołu Sittner *et al.* [117], autorzy podkreślają, że zlokalizowana przemiana fazowa występuje tylko w przypadku procesu rozciągania stopu z pamięcią kształtu.

6.5. Wpływ prędkości ścinania na zmiany naprężenia i temperatury NiTi

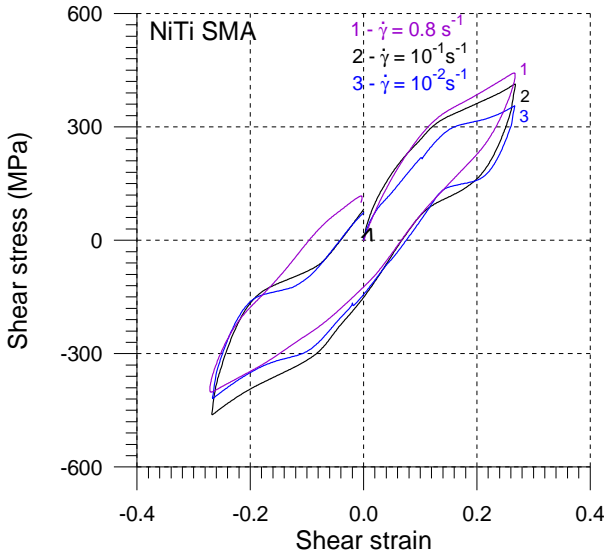
Na rysunku 6.16 przedstawiono zależności naprężenia i zmian średniej temperatury strefy ścinania próbki ze stopu NiTi SMA przy najwyższej stosowanej prędkości ścinania, $8 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$. Ze względu na bezwładność procesów produkcji i wymiany ciepła zmiany temperatury są tu wyższe oraz odpowiednio większa jest asymetria charakterystyk zmian temperatury.



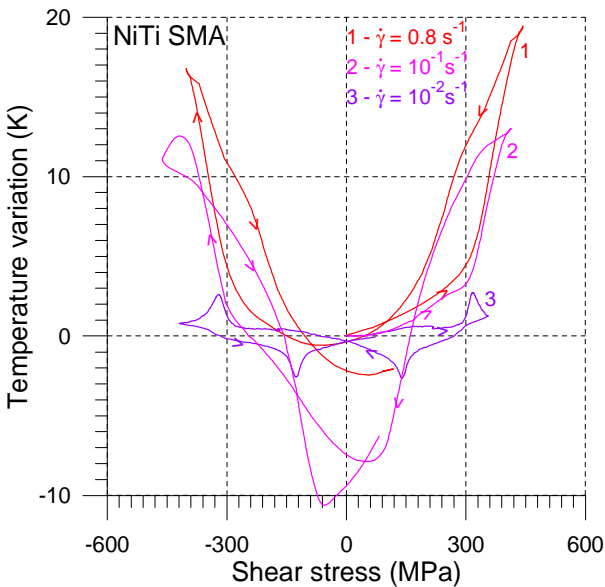
Rys. 6.16. Naprężenie i zmiany średniej temperatury strefy ścinania próbki ze stopu NiTi SMA przy prędkości ścinania $8 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$

W celu przeanalizowania wpływu prędkości ścinania na przebieg charakterystyk mechanicznych i temperaturowych, sporządzono wykresy zbiorcze, odpowiednio dla prędkości odkształcania: 10^{-2}s^{-1} , 10^{-1}s^{-1} , 0.8s^{-1} . Na rys. 6.17 przedstawiono charakterystyki mechaniczne naprężenia w funkcji odkształcenia $\sigma(\gamma)$, a na rys. 6.18 zmiany temperatury strefy ścinania w funkcji naprężenia próbki.

Wzrost prędkości ścinania pociąga za sobą wzrost naprężeń ścinających, szczególnie w gałęzi dodatniej, oraz zwiększenie pętli histerezy. Jest to związane z większymi zmianami temperatury strefy ścinania próbki dla wyższych prędkości.



Rys. 6.17. Zmiany naprężenia w funkcji odkształcenia podczas ścinania stopu NiTi SMA z różnymi prędkościami ścinania: 10^{-2} s^{-1} , 10^{-1} s^{-1} , 0.8 s^{-1} .



Rys. 6.18. Zmiany temperatury strefy ścinania próbek ze stopu NiTi SMA w funkcji naprężenia ścinającego przy różnych prędkościach ścinania: 10^{-2} s^{-1} , 10^{-1} s^{-1} , 0.8 s^{-1} .

Podobnie jak w przypadku rozciągania, wzrost prędkości odkształcania pociąga za sobą także wyższe zmiany temperatury, zmieniające się od 2K dla 10^{-2}s^{-1} do 19K, zarejestrowanych dla prędkości odkształcania $8\times 10^{-1}\text{s}^{-1}$. Wynika to z faktu, że proces jest wówczas bardziej zbliżony do warunków adiabatycznych, co wiąże się z mniejszym przepływem ciepła do masywnych szczęk uchwytu. Można ponadto zauważyć, że w pojedynczym cyklu, podobieństwo zmian temperatury w funkcji naprężenia obydwu gałęzi tego cyklu maleje wraz ze wzrostem prędkości ścinania, co wynika z różnych warunków odprowadzania ciepła.

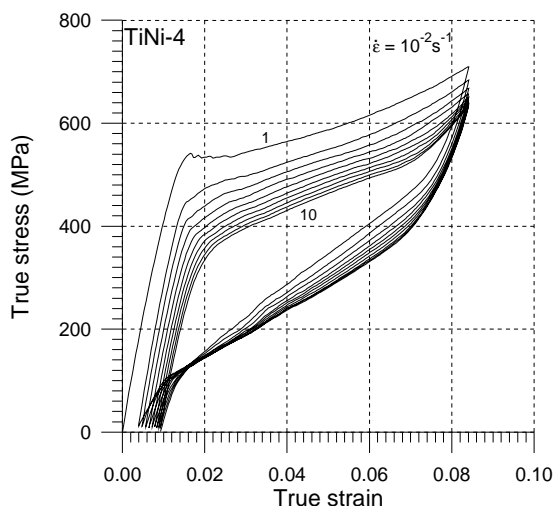
6.6. Badania termomechaniczne podczas cyklicznego rozciągania i prostego ścinania stopu z pamięcią kształtu

Stopy z pamięcią kształtu, stosowane jako odpowiedzialne elementy konstrukcyjne w nowoczesnych rozwiązaniach projektowanych czujników, przekładników, robotów czy silników ciała stałego, mają za zadanie poprawne wykonanie wielu cykli pracy. Aby oszacować niezawodność ich działania, istotną w każdych warunkach eksploatacji a szczególnie w zastosowaniach medycznych, istotne stają się odpowiednio zaprojektowane badania cykliczne oraz zmęczeniowe tych materiałów. W zakresie pracy przedstawiono wyniki badań parametrów mechanicznych oraz zmian temperatury w kolejnych cyklach rozciągania oraz prostego ścinania. Badania te przeprowadzono na próbkach płaskich stopu TiNi, w zakresie quasistatycznych prędkości odkształcenia: 10^{-1}s^{-1} - 10^{-2}s^{-1} , bez oczekiwania na ostygnięcie próbki przed kolejnym cyklem obciążania.

6.6.1 Badania cykliczne stopu z pamięcią kształtu TiNi w procesie rozciągania

Badania stopu TiNi SMA w kolejnych cyklach rozciągania przeprowadzono z prędkością odkształcenia 10^{-1}s^{-1} , w temperaturze pokojowej, powyżej temperatury A_f tego stopu, czyli w zakresie pseudosprężystym. Charakterystyki naprężenie-odkształcenie dla 10 cykli obciążania przedstawiono na rys. 6.19. Można zauważyć, że przebieg pierwszego cyklu jest zbliżony do pojedynczej charakterystyki otrzymanej dla tej samej prędkości odkształcenia w badaniach poprzednich; patrz rozdział 3.

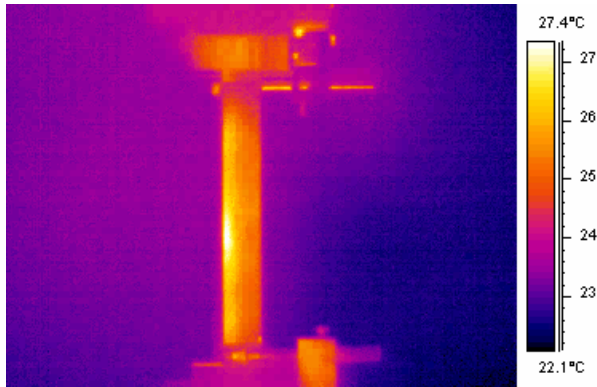
Dla odkształcenia powyżej 1.5 % obserwuje się etap stałego naprężenia na poziomie około 540 MPa, jak zwykle „falistego”, związanego z rozwojem pasm zlokalizowanej przemiany fazowej. Następnie występuje odcinek bardziej stabilny, o zdecydowanie większym nachyleniu charakterystyki, co jak opisywano w rozdziałach poprzednich, odpowiada etapowi intensywnie rozwijającej się przemiany, makroskopowo o zdecydowanie bardziej jednorodnym charakterze.



Rys. 6.19. Charakterystyki naprężenie-odkształcenie stopu TiNi SMA poddanego 10 cyklom obciążenia i odciążenia z prędkością odkształcenia 10^{-2}s^{-1} .

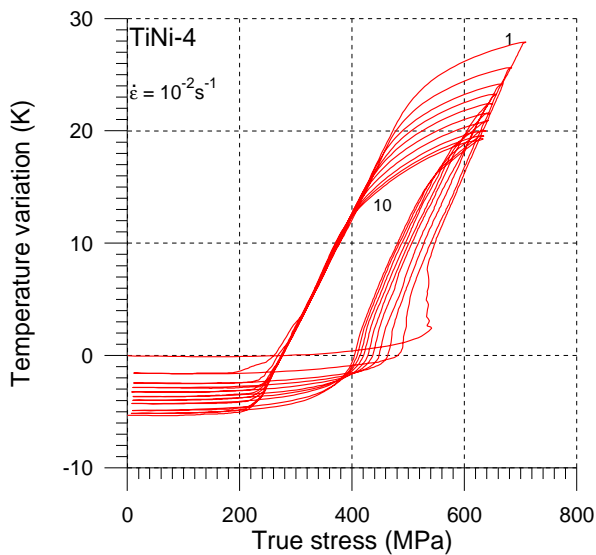
W kolejnych cyklach systematycznie maleje poziom naprężenia, przy którym zaczyna się zlokalizowana przemiana martenzytyczna, chociaż wartości tych spadków w kolejnych cyklach obciążania są również coraz mniejsze. Świadczy to o tym, że warunki mechaniczne, a w związku z działającymi sprzężeniami, termodynamiczne warunki zachodzenia przemiany z każdym kolejnym cyklem się stabilizują. Z kolei wartości odkształceń rezydualnych odpowiednio wzrastają, ponieważ w kolejnych cyklach obciążania stopniowo wzrasta ilość martenzytu resztkowego, a także defektów mikrostrukturalnych, rozwijających się systematycznie w materiale próbki [19 - 23, 64 - 66, 77, 78]. Jak zawsze przy tej prędkości odkształcenia, procesy przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej związane są z mierzalnymi zmianami temperatury próbki. Na rys. 6.20

przedstawiono termogram próbki stopu TiNi SMA dla badań cyklicznych. Wyższa temperatura z lewej strony to wynik efektów odbiciowych, mniej istotnych dla wyników przy naprężonej próbce. Został zarejestrowany także film, demonstrujący cykliczne narastanie i spadek temperatury próbki w kolejnych cyklach rozciągania.



Rys. 6.20. Termogram próbki stopu TiNi SMA podczas badań cyklicznych.

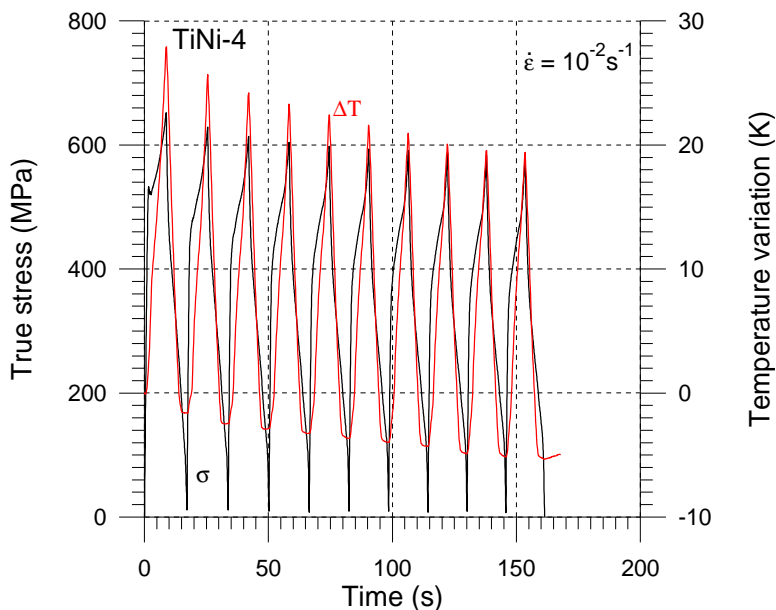
Zmiany temperatury próbki w funkcji naprężenia towarzyszące odkształceniom 10 kolejnych cykli przedstawiono na rys. 6.21.



Rys. 6.21. Zależność zmiany temperatury od naprężenia stopu TiNi SMA poddanego 10 cyklom rozciągania z prędkością 10^{-2} s^{-1} w temperaturze pokojowej.

W każdym cyklu obserwuje się wzrost temperatury podczas obciążania i zachodzącej przemiany martenzytycznej wprost oraz jej spadek podczas odciążania i przemiany odwrotnej, rys. 6.21, 6.22.

Maksymalny przyrost temperatury zarejestrowany podczas pierwszego cyklu przemiany martenzytycznej wynosi 28 K, natomiast w kolejnych cyklach jest znacząco niższy, co związane jest ze spadkiem temperatury towarzyszącej odciążaniu i zachodzeniem endotermicznej przemiany odwrotnej. Mianowicie, po zakończeniu przemiany odwrotnej temperatura próbki spada poniżej temperatury początkowej, a więc termodynamiczne warunki początkowe kolejnego cyklu obciążania, w tym także początku egzotermicznej przemiany martenzytycznej wprost są w każdym cyklu inne.



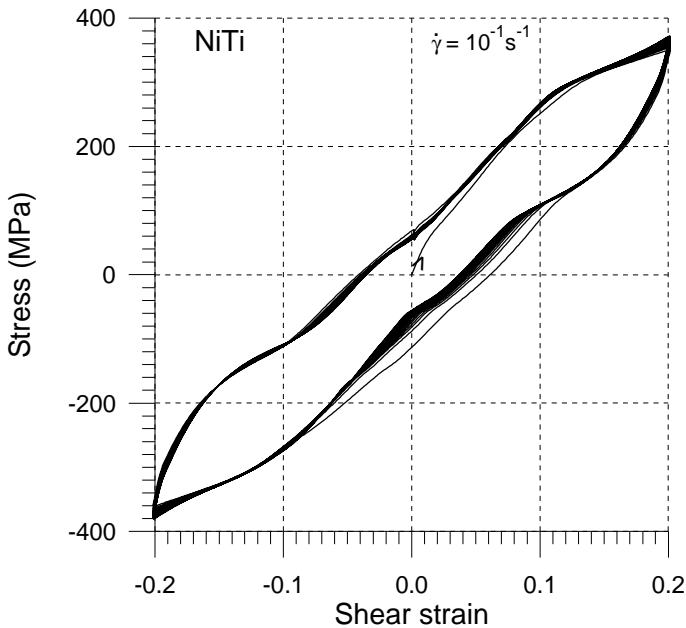
Rys. 6.22. Przebiegi zmiany temperatury oraz naprężenia w funkcji czasu stopu TiNi SMA podczas 10 cykli rozciągania w temperaturze pokojowej z prędkością odkształcenia 10^{-2} s^{-1} .

W kolejnych cyklach odciążania spadki temperatury towarzyszące końcowi przemiany odwrotnej są coraz wyższe, aczkolwiek stopień zmian tych spadków

stopniowo maleje – obserwuje się bowiem pewien poziom nasycenia mierzonych efektów; rys. 6.21, 6.22.

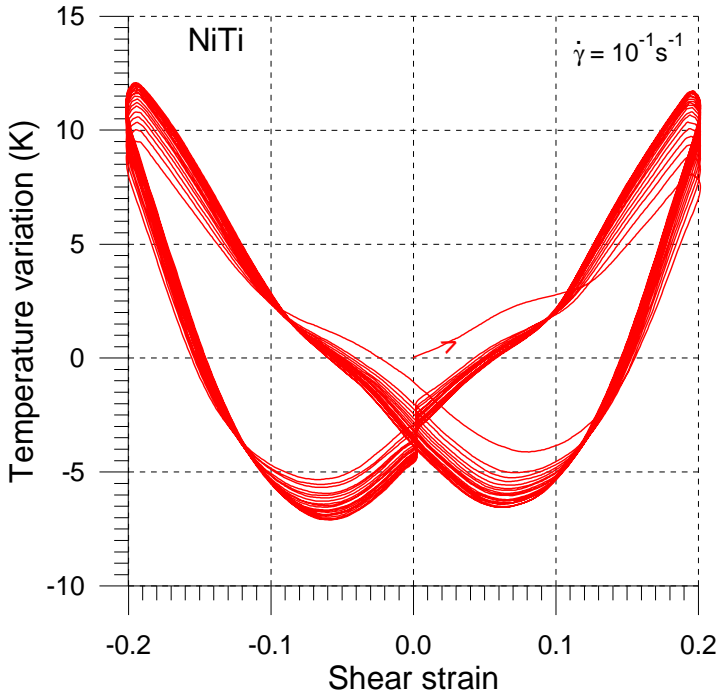
6.6.2. Badania cykliczne NiTi SMA w pełnym cyklu ścinania

Badania prostego ścinania w pełnym cyklu obciążenie-odciążenie, mogą być także realizowane w jednym lub wielu cyklach pomiarowych. Charakterystyki naprężenie-odkształcenie stopu NiTi SMA podczas 20 cykli dwustronnego ścinania w temperaturze pokojowej z prędkością odkształcenia 10^{-1}s^{-1} przedstawiono na rys. 6.23, a otrzymane w wyniku tego doświadczenia przebiegi zmian temperatury w funkcji odkształcenia przedstawiono na rys. 6.24.



Rys. 6.23. Charakterystyki naprężenie-odkształcenie stopu NiTi SMA podczas 20 cykli ścinania w temperaturze pokojowej z prędkością odkształcenia 10^{-1}s^{-1} .

Natomiast przebiegi naprężenia oraz zmian temperatury w czasie, otrzymane podczas tych 20 cykli ścinania tego stopu w temperaturze pokojowej z prędkością odkształcenia 10^{-1}s^{-1} , przedstawiono na rysunku 6.25.

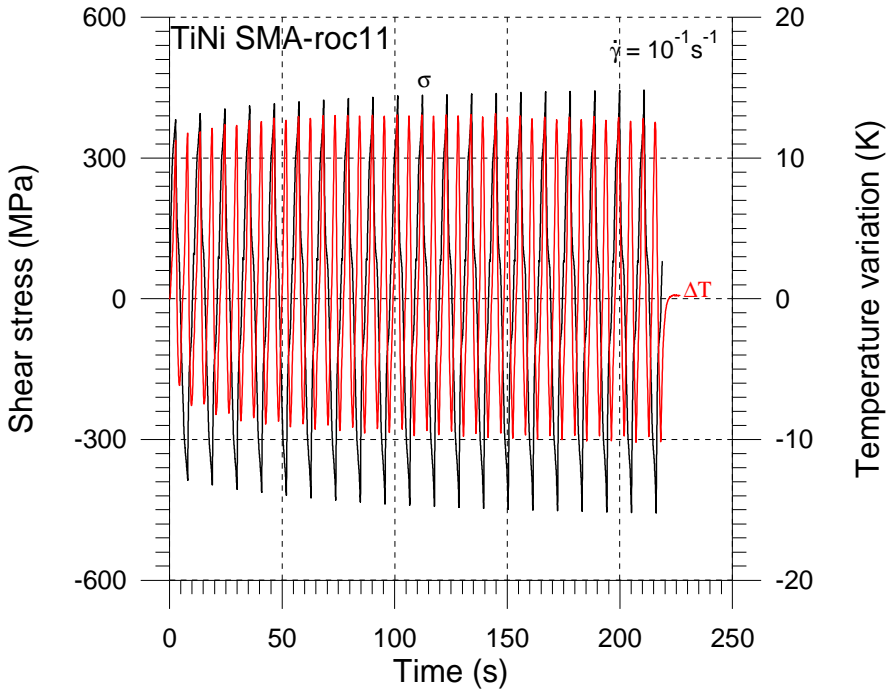


Rys. 6.24. Przebiegi zmian temperatury w funkcji naprężenia stopu NiTi SMA podczas 20 cykli ścinania w temperaturze pokojowej z prędkością odkształcenia 10^{-1}s^{-1} .

Jak wynika z analizy otrzymanych zależności, w kolejnych, początkowych cyklach procesu ścinania zarejestrowano wzrastające maksymalne naprężenie dla najbardziej zaawansowanej przemiany martenzytycznej, w zakresie od 350 MPa do 380 MPa, oraz odpowiadający mu wzrost temperatury próbki, w zakresie od 10K do 13K; rys. 6.23 - 6.25. Podczas odciążania zarejestrowano spadki temperatury poniżej temperatury początkowej próbki, w zakresie od -6K do -10K.

Gradient zmian temperatury, od maksymalnej do minimalnej, stabilizuje się w kolejnych cyklach obciążania i odciążania do wartości około 12 K, zdecydowanie

wyższej niż w cyklach początkowych, co związane jest z taką stabilizacją warunków produkcji i odprowadzania ciepła w warunkach prostego ścinania realizowanego w tym uchwycie.



Rys. 6.25. Zmiany temperatury oraz naprężenia stopu NiTi SMA podczas 20 cykli ścinania w temperaturze pokojowej z prędkością odkształcania 10^{-1}s^{-1} .

6.6.3. Porównanie efektów termomechanicznych obserwowanych w stopie NiTi z pamięcią kształtu w kolejnych cyklach rozciągania i prostego ścinania

Zmiany naprężenia i temperatury stopu TiNi z pamięcią kształtu obserwowane w cyklicznych badaniach rozciągania i ścinania wynikają zarówno z egzotermicznej, martenzytycznej przemiany wprost i endotermicznej przemiany odwrotnej, jak również wzajemnego oddziaływania tych efektów, oraz wpływu warunków odprowadzania ciepła, np. do uchwytów, w kolejnych cyklach obciążania. Jak wynika z otrzymanych w wyniku tych badań charakterystyk, zdecydowanie bardziej

stabilną pracę pod względem mechanicznym oraz zmian temperatury elementu TiNi SMA podczas obciążeń cyklicznych zapewnia się po kilkunastu cyklach obciążania, czyli w wyniku tzw. trenowania materiału.

Podczas początkowych cykli ścinania zaobserwowano wzrost maksymalnego naprężenia oraz związanego z nim wzrost temperatury próbki, co było dość zaskakującym wynikiem. W przypadku cyklicznego rozciągania tendencja tych zmian jest odwrotna. Prawdopodobnie taki rezultat wynika zarówno z innych warunków mechanicznych procesu, jak również innych warunków odprowadzania ciepła podczas tak realizowanego ścinania. Natomiast, podobnie jak w przypadku rozciągania, po kilku cyklach odkształcania wartości osiąganego naprężenia oraz temperatury stabilizują się, ale w przypadku ścinania na wyższym poziomie, niż obserwowane w pierwszym cyklu odkształcania.

6.7. Podsumowanie wyników badań ścinania stopu NiTi z pamięcią kształtu

Przeprowadzone badania prostego ścinania stopu z pamięcią kształtu potwierdzają egzotermiczny charakter przemiany martenzytycznej wprost podczas obciążania, a endotermiczny przemiany odwrotnej podczas odciążania. Podobnie jak w przypadku rozciągania, wyższe prędkości odkształcania pociągają za sobą wyższe zmiany temperatury, wyższe naprężenia i większe pole pętli histerezy pomiędzy przemianą martenzytyczną wprost a odwrotną.

Niektóre termogramy wykazują niejednorodne rozkłady temperatury na powierzchni próbki, świadczące o makroskopowo zlokalizowanym charakterze przemiany martenzytycznej, również w przypadku ścinania. Bardziej wyraźne prążki zmian temperatury strefy ścinania obserwuje się dla wyższej prędkości odkształcania, gdy proces jest zbliżony do warunków adiabatycznych.

Proces ścinania charakteryzuje większy zakres przemiany fazowej.

Podczas obciążeń cyklicznych, w początkowych cyklach prostego ścinania stwierdzono wzrost maksymalnego naprężenia oraz temperatury próbki, podczas gdy w procesie rozciągania wartości naprężenia i temperatury w kolejnych cyklach stabilizują się na niższym poziomie, w stosunku do pierwszego cyklu obciążania.

7. Wyniki badań termomechanicznych polimerów z pamięcią kształtu

W rozdziale przedstawiono ogólną charakterystykę polimerów z pamięcią kształtu, opisano ich podstawowe właściwości, przykłady praktycznych zastosowań oraz opublikowane wyniki prac badawczych. W dalszej części zawarto wyniki własnych badań doświadczalnych poliuretanu z pamięcią kształtu, prowadzonych w procesie rozciągania, oraz prostego ścinania. Zbadano, czy i w jakim stopniu odkształcenie i defekty wprowadzone w stanie szklistym tego polimeru zostaną usunięte w procesie późniejszego wygrzania w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia, oraz jak późniejsze wygrzanie zmienia właściwości poliuretanu z pamięcią kształtu i wpływa na jego parametry użytkowe.

7.1. Omówienie właściwości polimerów z pamięcią kształtu (SMP)

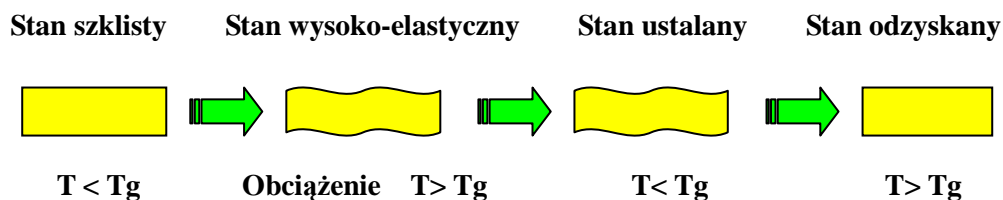
Polimery z pamięcią kształtu (*shape memory polymers*) SMP, podobnie jak stopy z pamięcią kształtu SMA, zaliczane są do grupy tzw. materiałów inteligentnych, ponieważ wykazują efekty pamięci kształtu. Pewne cechy pamięci kształtu wykazuje większość polimerów. Podobnie jak inne polimery, SMP składają się z dużej liczby jednostek podstawowych o identycznym układzie atomów, tzw. makrocząsteczek, połączonych ze sobą za pomocą wiązań wodorowych lub międzycząsteczkowych. Tworzą one długie łańcuchy, od 10 do ponad 100 tys. elementów, a charakter wiązań w dużym stopniu determinuje ich właściwości fizyczne. W pewnych warunkach termodynamicznych mogą tworzyć regularne struktury krystaliczne, aczkolwiek polimery, w przeciwieństwie do metali, nigdy nie krystalizują do końca, zawsze pozostaje w nich pewien udział fazy amorficznej. Dobre parametry wytrzymałościowe posiadają poliamidy krystaliczne, zawierające cząsteczkę amidową CO-NH. Należą one do grupy polimerów konstrukcyjnych.

W zależności od rodzaju, efekty pamięci kształtu w polimerach mogą być wywołane energią termiczną lub świetlną, dodatkami chemicznymi, polem elektrycznym, magnetycznym, oraz innymi czynnikami stymulującymi. Zostały opublikowane prace, w których przedstawiono, w jaki sposób światło o odpowiedniej długości fali może powodować skrócenie, zginanie lub zmianę objętości polimerów, oddziałując tym samym na zmianę ich kształtu i wymiarów.

Takie własności posiadają także polimery naturalne. Można powiedzieć, że „widzą” one tzn. czynnie odbierają światło, kiedy roślina, np. sałata czy słonecznik odpowiednio modyfikują ustawienie swych liści lub kwiatów w kierunku absorpcji maksymalnej ilości energii. Aktualnie produkowane są już polimery syntetyczne, wykazujące podobne właściwości. Można im nadawać dowolny kształt przejściowy a poprzez zadziaływanie odpowiednim światłem uzyskać powrót do stanu pierwotnego. Z kolei polimerowe żełe, np. niektóre poliakrylamidy, pod wpływem ultrafioletowego światła absorbują wodę kilkakrotnie powiększając swą objętość, natomiast cechę tę zupełnie tracą w ciemności. Naświetlanie jednego końca pręta z takim żełem wywołuje jego ugięcie i odpowiednie ukształtowanie, przy czym proces ten jest cykliczny i odwracalny. Tego typu materiały mogą znaleźć zastosowania w inżynierii lądowej, np. do sterowania urządzeniami na trudno dostępnych terenach, albo przy produkcji zdalnie sterowanych instrumentów medycznych, także w nowoczesnej elektronice. Zdaniem specjalistów, właśnie na materiałach biologicznych będą opierać się komputery nowych generacji [9, 152].

Pomimo, że wytrzymałość mechaniczna większości polimerów nie jest zbyt wysoka, szczególnie w podwyższonej temperaturze, materiały te są lekkie oraz nie przewodzą prądu elektrycznego, co sprawia, że w niektórych zastosowaniach uzupełniają właściwości stopów z pamięcią kształtu [77, 132, 152]. Mechanizm wykazywania pamięci kształtu w polimerach jest jednak zdecydowanie inny niż w przypadku stopów metali, ponieważ nie występuje tu przemiana fazowa. Wykorzystuje się różnicę własności termomechanicznych poniżej i powyżej charakterystycznej temperatury, tj. temperatury zeszklenia, czasami topnienia (rys. 7.1, 7.4). Terminem temperatury zeszklenia T_g (*glass transition temperature*) określa się temperaturę, w której polimer radykalnie zmienia swe właściwości, np. wartość modułu sprężystości. Związane jest to z przebudową jego struktury. W zastosowaniach technicznych dotychczas wykorzystuje się właściwości pamięci kształtu takich polimerów, jak polinorboren, polisopren, polietylen, kopolimer styren-butadien, a w szczególności poliuretan. Specjalne technologie umożliwiają uzyskanie tego typu materiałów o określonych własnościach fizycznych, wykazywanych w różnych warunkach otoczenia. Jedną z ich istotnych zalet jest

duży zakres odwracalnego odkształcenia, 20-krotnie wyższy niż dla stopów metali. Poważną niedogodność stanowi natomiast niewielka wartość przenoszonego naprężenia, zazwyczaj poniżej 1% naprężenia uzyskiwanego dla stopów z pamięcią kształtu; Tab. 7.1 [77, 132]. Wielu z tych ograniczeń nie posiadają natomiast poliuretany z pamięcią kształtu, zaprojektowane przez Diaplex, należący do Mitsubishi Heavy Industries, LTD [34, 41, 130, 132, 150].



Rys. 7.1. Schemat idealny ilustrujący właściwości polimeru z pamięcią kształtu.

Tab. 7.1. Porównanie właściwości fizycznych polimerów oraz stopów z pamięcią kształtu [77].

Cecha fizyczna		SMP	SMA
Gęstość	g/cm ³	0.9 – 1.1	6 – 8
Odkształcenie	%	250 – 800	6 – 7
Zakres temp. powrotu	K	298 – 363	263 – 373
Naprężenie odkształcenia	MPa	1 – 3	50 – 600
Naprężenie powrotu	MPa	1 – 3	150 – 300

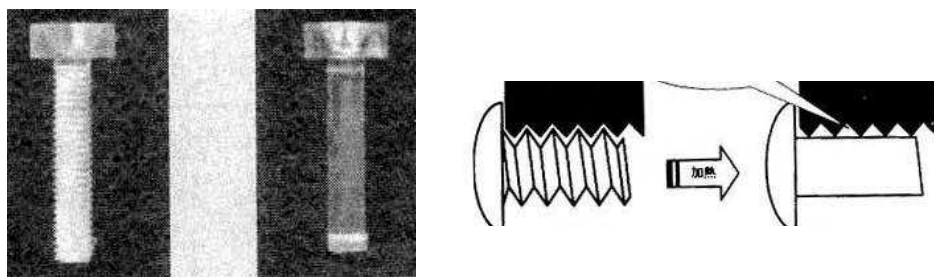
7.2. Zastosowania praktyczne poliuretanów z pamięcią kształtu

Poliuretany zawierają w głównych łańcuchach ugrupowania uretanowe [-O-CO-NH-]. Są łatwiej topliwe od poliamidów, bardziej elastyczne, zazwyczaj mają niższą odporność mechaniczną. W praktyce wykorzystuje się różne właściwości poliuretanów z pamięcią kształtu:

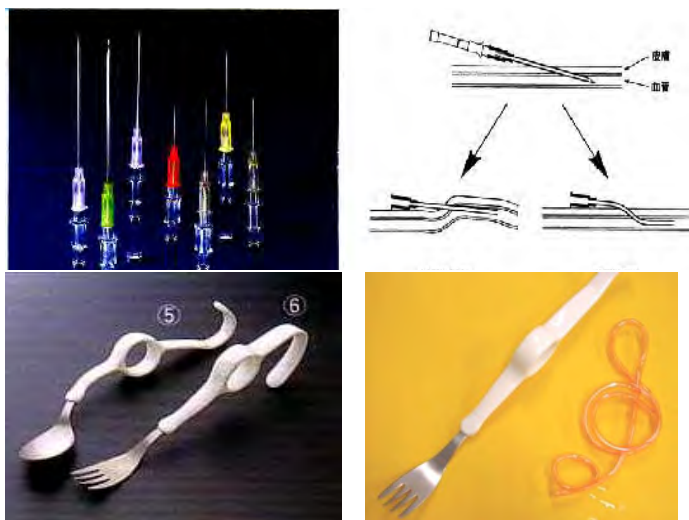
- Właściwość dokładnego dopasowywania kształtu – stosowana przy produkcji uchwytu łyżki, widelca, kluczy, szczoteczki do zębów, nożyczek i narzędzi, przeznaczonych dla osób pozbawionych własności chwytowych palców czy nawet całej dłoni. Cechę tę wykorzystuje się również do produkcji specjalnych igieł do strzykawek mających taką właściwość, że igła staje się miękka w

temperaturze ciała, a jej elastyczność umożliwia bezbolesne i bezpieczne, nawet długotrwałe dozowanie leku (rys. 7.3).

- Właściwość dopasowywania kształtu w zależności od zmiany temperatury zewnętrznej stosowana przy produkcji mechanizmów automatycznych okien w szklarniach, a także żaluzji, rolet, firanek, zasłon.
- Właściwość odzyskania poprzedniego kształtu - stosowana m.in. w przemyśle lotniczym i kosmicznym, do produkcji termicznie kurczliwych taśm, wkrętów o zmieniającym się kształcie gwintu pod wpływem zmiany temperatury, co umożliwia skomplikowany montaż (rys. 7.2), do układania wewnętrznych rur, łączenia i dopasowywania elementów oraz przewodów elektrycznych.
- Wysoka wartość energii dysypowanej – stosowana do produkcji materiałów izolujących, tłumiących, odpowiedzialnych opakowań, etc.
- Właściwość magazynowania energii odkształcenia – stosowana przy produkcji wsporników, pokrowców, łączników, w przemyśle motoryzacyjnym i w budownictwie, w systemach zabezpieczeń przed skutkami trzęsień ziemi.
- Duża rozszerzalność objętościowa - przy produkcji czujników temperatury.
- Zdolność dokładnego dopasowywania kształtu w określonych warunkach termicznych oraz dobre własności izolujące i przeciw zawilgoceniowe, zmienne w zależności od temperatury. Stosuje się przy produkcji oddychającej odzieży sportowej oraz zabezpieczaniu przechowywanej żywności. W tym przypadku wykorzystywana jest właściwość zmiany rozszerzalności objętościowej oraz przepuszczalności wilgoci w zależności od temperatury, umożliwiając zatrzymanie ciepła w niskiej, a swobodną cyrkulację w wysokiej temperaturze.



Rys. 7.2. Zastosowanie SMP do produkcji wkrętów o zmieniającym się kształcie gwintu pod wpływem zmiany temperatury, Mitsubishi Heavy Industries, LTD.



Rys. 7.3. Przykłady zastosowania polimerów z pamięcią kształtu w przemyśle medycznym; Mitsubishi Heavy Industries, LTD.

Ostatnio dużym zainteresowaniem cieszą się polimery komórkowe (*cellular*) o specyficznej strukturze przestrzennej gąbki lub pianki. Poliuretany z pamięcią kształtu w tej postaci znakomicie łączą sprężyste własności pianki z cechami pamięci kształtu, zapewniając stosunkowo duże naprężenie powrotu [31]. Nie są tak wytrzymałe jak metale, ale dobre właściwości izolacji cieplnej, elektrycznej oraz inne korzystne cechy sprawiają, że materiały te często uzupełniają lub wypierają stopy z pamięcią kształtu. Ich rozwój związany jest z koniecznością wprowadzenia do konstrukcji lotniczych i kosmicznych materiałów możliwie lekkich, posiadających natomiast korzystne i niezawodne parametry wytrzymałościowe.

7.3. Przegląd wyników badań SMP opublikowanych w literaturze

Literatura na temat polimerów z pamięcią kształtu nie jest zbyt obszerna, ponieważ prace badawcze w tej tematyce prowadzi się od niedawna i w niewielu ośrodkach naukowych. Wyniki pierwszych doświadczeń poświęconych tym materiałom zostały opublikowane pod koniec lat 90. w Japonii. Były to prace prowadzone przez M. Irie [41, 77], H. Tobushiego *et al.*; Department of Mechanical Engineering, Aichi Institute of Technology (AIT) [130, 132], S. Hayashi; Mitsubishi Heavy Industry Ltd., Nagoya Research Center [34, 132].

Podstawowe charakterystyki właściwości mechanicznych i temperaturowych SMP zostały przedstawione w pracach [34, 41, 77, 130, 132, 150, 152]. Podkreślono w nich szerokie możliwości aplikacyjne tych nowych materiałów z pamięcią kształtu, ze względu na możliwość ustalania temperatury przemiany (T_g) w pobliżu temperatury otoczenia, dobre własności odzyskiwania oraz dopasowywania kształtu, korzystne parametry fizyczne, łatwość dowolnego kształtowania, barwienia oraz stosunkowo niewysoki koszt produkcji.

Wyniki kompleksowych badań właściwości mechanicznych polimerów z pamięcią kształtu przedstawiono w pracy [132]. Przeprowadzono badania rozciągania jak również badania cykliczne podczas kolejnych obciążeń: mechanicznych i termomechanicznych dwóch rodzajów polimerów – mających w wysokiej temperaturze stosunkowo wysoki, jak również niski moduł sprężystości. Zastosowano różne prędkości i odpowiednio dobrane temperatury odkształcenia: 20K poniżej oraz 20K powyżej ich temperatury zeszklenia. Stwierdzono, że wartość modułu sprężystości w wysokiej i niskiej temperaturze zmienia się aż 200-krotnie. Natomiast przy obciążeniach cyklicznych w wysokiej temperaturze, np. T_g , zarówno odporność materiału na odkształcenie, jak również wartość odkształceń rezydualnych w kolejnych cyklach odkształcania znacznie wzrastają. Ta właściwość zmienia się jednak tylko podczas początkowych 20 cykli. Odkształcenie zmierzone po ostygnięciu próbki jest stałe, niezależnie od liczby cykli obciążania. Wartość odzyskiwanego odkształcenia w kolejnych cyklach termomechanicznego obciążania początkowo maleje. W związku z tym, przed praktycznym zastosowaniem zalecono trenowanie materiału oraz obciążanie go poniżej 100% maksymalnego zakresu.

W pracy [130] omówiono wyniki badań termomechanicznych poliuretanu z pamięcią kształtu, wykonanego w postaci cienkiej folii. Na podstawie obszernych prac eksperymentalnych potwierdzono, że zarówno moduł sprężystości, jak również granica plastyczności osiągają wysokie wartości podczas badań prowadzonych poniżej temperatury zeszklenia, a niskie wartości powyżej tej temperatury. Podczas badań cyklicznych ich charakterystyki zmieniają się zasadniczo tylko w początkowych cyklach obciążania. W procesie ogrzewania polimeru, po obciążeniu w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia T_g i odciążeniu poniżej T_g ,

odkształcenie powraca do poprzedniej wartości. Stwierdzono także, że w przypadku obciążeń cyklicznych, termomechaniczne właściwości materiału nie ulegają zmianie, jeśli maksymalne odkształcenie nie przekracza 20%.

W pracach [4, 106, 144] zaprezentowano próby modelowania zjawiska pamięci kształtu w polimerach. A. Bhattacharyy i H. Tobushi zaproponowali model reologiczny dla SMP odkształcanego w warunkach izotermicznych przy ustalonych parametrach: naprężenia, odkształcenia, stałej prędkości naprężenia lub odkształcenia [5].

Wyniki badań cienkiej folii polimeru z pamięcią kształtu oraz próbę opisu procesu zawiera wspólna praca specjalistów z Francji i Japonii [106]. Historię dotychczas przeprowadzonych badań SMP, wraz z propozycją termomechanicznego modelu konstytutywnego przedstawiono w pracy [144].

Wyniki termomechanicznych doświadczeń dla folii oraz pianki poliuretanu z pamięcią kształtu, właściwości dopasowania oraz odzyskiwania kształtu, uzupełnione modelem konstytutywnym, zamieszczono w pracach [31, 142]. Wpływ temperatury i wartości odkształcania na własności pamięci kształtu takiej pianki w procesie ściskania przedstawiono w pracach [140, 141, 143].

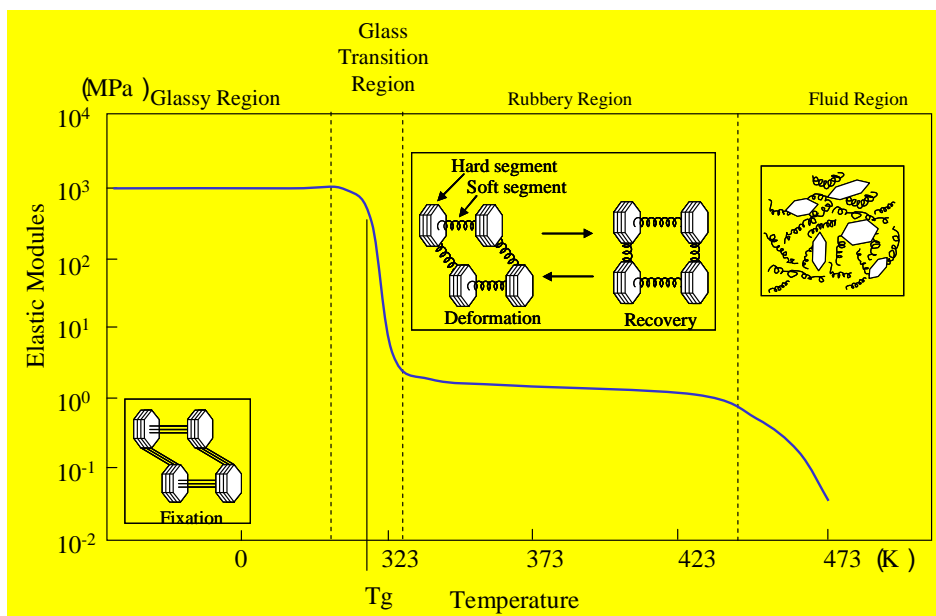
Oryginalne doświadczenia przedstawiono w pracach [143, 144]. Z bloku chemicznie uzyskanej poliuretanowej pianki o $T_g = 328$ K (55°C), współczynnika ekspansji 14 i strukturze otwartych komórek, wycięto walcowe próbki o wysokości i średnicy 20 mm. Badano termomechaniczne własności tej pianki w kolejnych cyklach obciążania, a także wpływ zakresu odkształcania i czasu utrzymywania w niskiej temperaturze na kształt nadany w temperaturze powyżej T_g . Wpływ czasu utrzymywania kształtu pianki na jego odzyskanie jest tematem prac [136, 137, 138].

Ostatnio wyprodukowane przez koncern Mitsubishi poliuretanowe materiały piankowe tak znakomicie łączą właściwości sprężyste pianki z cechami pamięci kształtu, że zapewniają 100% dopasowania kształtu, 99% odzyskania kształtu i około 80% odzyskania naprężenia. Nawet po 6-miesięcznym przetrzymywaniu tej pianki w stanie odkształconym, w temperaturze 60 K poniżej T_g , w trakcie wygrzewania do temperatury powyżej T_g materiał powraca do poprzednich wymiarów [138]. Jak wynika z prowadzonych badań, wskutek schłodzenia tej pianki

w temperaturze wyższej od T_g do temperatury poniżej T_g , jej oryginalny kształt jest utrwalany. Następnie, po podgrzaniu do temperatury powyżej temperatury T_g , ten kształt jest odzyskiwany. Jeżeli natomiast kształt nadany w wyniku deformacji jest przetrzymywany cały czas tylko w temperaturze powyżej T_g , nie odzyskuje się pierwotnego kształtu pianki nawet w wyniku późniejszego podgrzania do temperatury zdecydowanie powyżej T_g . Jest to nieodwracalny proces, związany z relaksacją naprężenia, a właściwość tę nazwano formowaniem wtórnym.

7.4. Podstawy teorii opisującej właściwości SMP

Podstawy fizyczne zjawiska pamięci kształtu w poliuretanie o temperaturze zeszklenia około 323 K przedstawia schemat ideowy na rys. 7.4.



Rys. 7.4. Schemat ideowy określający budowę i właściwości polimeru z pamięcią kształtu [34].

W temperaturze poniżej temperatury zeszklenia polimer ten posiada budowę zwartą; sztywne cząsteczki połączone są sztywnymi wiązaniami, co determinuje wysoki moduł sprężystości, niewielką podatność na odkształcenia, dużą kruchość

polimeru. W okolicy T_g sztywne cząsteczki pozostają, ale połączone są giętkimi więzami. Możliwe są swobodne ruchy cząsteczek, o charakterze ruchów Browna. Natomiast w jeszcze wyższej temperaturze, w okolicy temperatury topnienia, następuje całkowite zerwanie więzów i zachowanie polimeru podlega prawom cieczy, w której ruchy Browna odgrywają zasadniczą rolę. Ponieważ warunki przemieszczania się cząsteczek polimeru są odmienne powyżej i poniżej temperatury T_g , również właściwości mechaniczne polimerów zdecydowanie różnią się powyżej i poniżej tej temperatury. Dzięki różnicom tych właściwości możliwe jest ustalenie żądanego kształtu, jego zmianę a następnie odzyskanie poprzedniego kształtu w określonych warunkach temperaturowych, co pod względem zachowania przypomina efekty pamięci kształtu obserwowane w stopach metali.

Zależność modułu sprężystości E od temperatury T , w jakiej odkształcano poliuretan z pamięcią kształtu w wielu kolejno przeprowadzanych próbach rozciągania przedstawiono na rys. 7.5. Wartości modułu Younga są w skali logarytmicznej, a temperaturę odniesiono odpowiednio do wartości temperatury zeszklenia badanego polimeru. Jak wynika z rys. 7.5(a), oszacowana wartość modułu E zasadniczo zmienia się powyżej i poniżej T_g , ale pozostaje prawie stała w temperaturze ($T=T_g\pm 15\text{K}$).

Związek pomiędzy $\log E$ a T_g/T można w przybliżeniu opisać linią prostą o współczynniku nachylenia a .

W okolicy temperatury zeszklenia, w przedziale T_w

$$T_g - T_w \leq T \leq T_g + T_w$$

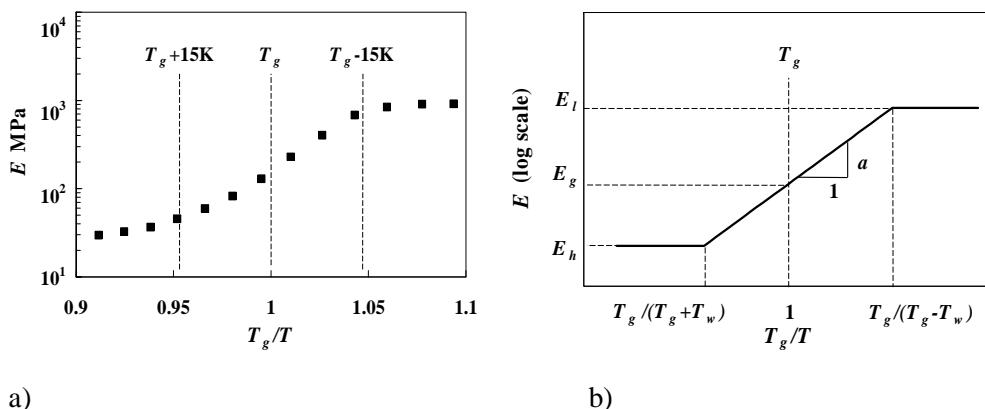
można napisać:

$$\log E - \log E_g = a \left(\frac{T_g}{T} - 1 \right) \quad E = E_g \exp \left[a \left(\frac{T_g}{T} - 1 \right) \right] \quad (7.1),$$

gdzie:

E_g jest wartością modułu Younga dla $T = T_g$,

E_h i E_l oznaczają wartości modułu Younga powyżej i poniżej temperatury zeszklenia.



Rys. 7.5. Zależność modułu sprężystości E od temperatury dla polimeru z pamięcią kształtu: a) wyniki eksperymentalne, b) przybliżona charakterystyka na podstawie teorii.

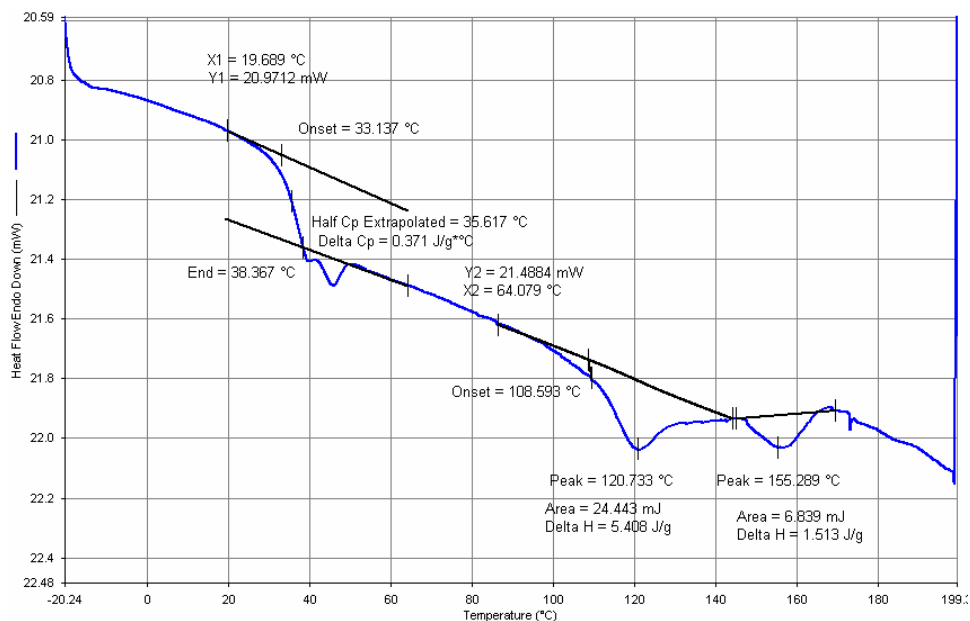
7.5. Wprowadzenie do badań doświadczalnych SMP

Celem prezentowanych poniżej wyników własnych badań doświadczalnych było zbadanie termomechanicznych właściwości poliuretanu z pamięcią kształtu w procesie dwóch rodzajów obciążeń mechanicznych: rozciągania oraz prostego ścinania, z pomiarem zmiany temperatury na powierzchni próbki. Jak wynika z rozeznania autorki w literaturze oraz konsultacji z producentem materiału, dotychczas nie opublikowano wyników badań ścinania oraz badań rozciągania, w szczególności z ciągłym pomiarem zmian temperatury towarzyszących obciążaniu poliuretanu z pamięcią kształtu.

Zarówno przy planowaniu eksperymentu, jak również analizie wyników, wykorzystano dotychczasowe doświadczenia z badań sprzężeń termomechanicznych metali i stopów z pamięcią kształtu, ale przede wszystkim innych polimerów: poliamidu, kopolimeru i kompozytów, opublikowanych w pracach [27, 84, 86, 95], przeprowadzonych w ramach koordynowanego grantu [81], oraz polimerów biodegradowalnych, prowadzonych w zakresie grantu i projektu Eureka [93].

Wszystkie prace eksperymentalne prezentowane w niniejszym rozdziale zostały przeprowadzone na materiale udostępnionym nieodpłatnie przez Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., w ramach współpracy z AIT w Japonii. Otrzymano płyty

poliuretanu z pamięcią kształtu o wymiarach 150 mm × 100 mm × 3.4mm, z których wycięto próbki o odpowiednim kształcie do badań rozciągania i ścinania. Na rys. 7.6 przedstawiono badania DSC tego poliuretanu, przeprowadzone w IPPT. Badanie wykonano na mikrokalorymetrze skaningowym (DSC) Perkin-Elmer Pyris-1. Próbka o masie 4.52 mg była ogrzewana od temperatury -20°C do 200°C z szybkością 10 K/min.



Rys. 7.6. Wynik badania DSC poliuretanu z pamięcią kształtu w procesie ogrzewania próbki z szybkością 10 K/min.

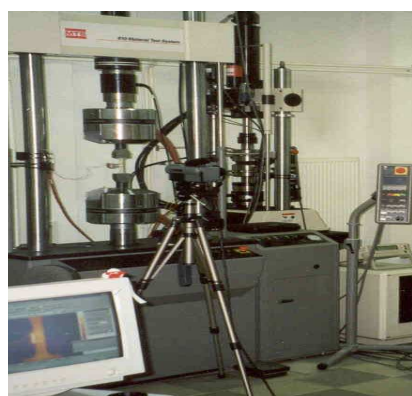
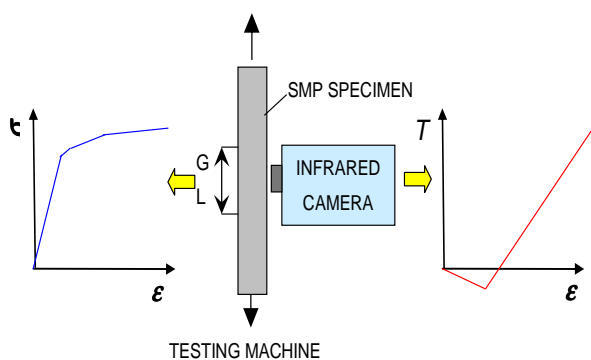
Na podstawie otrzymanych wyników (rys. 7.6) można zauważyć wyraźne odszklenie (dewitryfikacja) zachodzące w temperaturze 35.6 °C, wyrażające się dużą zmianą ciepła właściwego. Bezpośrednio po tym procesie zachodzą pewne zmiany, wyrażające się złożonym przebiegiem sygnału. Wykonany pomiar nie pozwala na jednoznaczną interpretację tych zmian. Jest dość prawdopodobne, że chodzi tu o tzw. „zimną krystalizację”, zachodzącą bezpośrednio po dewitryfikacji. Dalsze ogrzewanie prowadzi do dwóch efektów endotermicznych (maksima w temp. 121°C i 155°C). Wykonane badanie pozwala na przypuszczenie, że pierwszy z pików

endotermicznych jest związany z topnieniem kryształów istniejących wyjściowo w próbce bądź powstających w wyniku zimnej krystalizacji w czasie ogrzewania, zaś drugi pochodzi od procesów degradacji molekularnej. Drugie możliwe wyjaśnienie istnienia dwóch pików endotermicznych to takie, iż jeden z nich jest wynikiem topnienia kryształów istniejących w próbkach wyjściowych, a drugi – topnienia kryształów, które powstały w czasie ogrzewania, czyli zimnej krystalizacji.

Oceniona na podstawie przeprowadzonych badań DSC temperatura zeszklenia tego poliuretanu z pamięcią kształtu - T_g wynosi około 308 K (35°C). Materiał jest zasadniczo amorficzny, jego stopień krystaliczności można oszacować na około 5%.

7.6. Badania poliuretanu z pamięcią kształtu w procesie rozciągania oraz ścinania w temperaturze pokojowej

Badania w procesie rozciągania i ścinania z uwzględnieniem zmian temperatury przeprowadzono w IPPT PAN. Celem badań poliuretanów z pamięcią kształtu w procesie rozciągania oraz prostego ścinania przeprowadzonych w temperaturze pokojowej było wyznaczenie ich parametrów mechanicznych oraz wykazanie, że odkształcenie oraz zakumulowane defekty, zadane nawet w stanie szklistym tego poliuretanu, mogą być usunięte podczas późniejszego wygrzewania powyżej temperatury zeszklenia T_g .



Rys. 7.7. Schemat i fotografia stanowiska do badań SMP w procesie rozciągania; IPPT.

Prace doświadczalne przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej MTS o napędzie hydraulicznym, w temperaturze pokojowej 295 K (22°C), tj. poniżej temperatury zeszklenia badanego polimeru oraz przy wilgotności powietrza 60%. Próbkę poliuretanu z pamięcią kształtu zostały poddane procesowi rozciągania oraz prostego ścinania w zakresie quasistatycznych prędkości odkształcenia: 10^{-2}s^{-1} , 10^{-1}s^{-1} i 10^0s^{-1} . Schemat i fotografię stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys. 7.7. Rejestrowano jednocześnie parametry mechaniczne oraz rozkłady natężenia promieniowania podczerwonego z powierzchni próbki, wykorzystując różne możliwości stosowanej kamery termowizyjnej, omówione szerzej w rozdziale 2.

Po uzyskaniu zgody koncernu Mitsubishi, niektóre wyniki przeprowadzonych badań doświadczalnych, wraz z ogólną charakterystyką właściwości poliuretanu z pamięcią kształtu, zostały opublikowane w pracach [102, 103, 104].

7.6.1. Podstawy teorii mierzonych efektów sprzężeń

Właściwości polimerów z pamięcią kształtu obciążanych w stanie szklistym, poniżej ich temperatury zeszklenia, są związane z efektami sprzężeń termomechanicznych w ciałach stałych, czyli wzajemnym oddziaływaniem pól naprężeń i temperatury.

Sprzężenia termomechaniczne, których efekty często obserwowane są w przyrodzie, mają długą historię zarówno w zakresie prac doświadczalnych jak również teoretycznych. Zagadnienia te były badane przez Kelvina [127], Taylora i Quinney'a [126], Bevera *et al.* [3], Beghi *et al.* [2], Chrysochoosa *et al.* [11], Szczepińskiego [122], i wielu innych badaczy.

Efekty sprzężeń termomechanicznych towarzyszące deformacji sprężystej ciała stałego związane są ze zmianami naprężenia lub objętości:

$$\pm \Delta p \rightarrow \pm \Delta T \quad \text{lub} \quad \pm \Delta V \rightarrow \pm \Delta T;$$

gdzie p oznacza ciśnienie, V - objętość, a T - temperaturę ciała w skali bezwzględnej.

Zmiany temperatury ciała stałego poddanego adiabatycznemu jednoosiowemu rozciąganiu w zakresie sprężystym (ΔT_{el}), związane z czysto geometryczną deformacją zwane są efektem piezokalorycznym lub termosprężystym. Określa je zależność:

$$\Delta T_{el} = -\frac{\alpha T \Delta \sigma_s}{c_p \rho}, \quad (7.2)$$

gdzie: α - współczynnik rozszerzalności termicznej, T - wartość temperatury w skali bezwzględnej, $\Delta \sigma_s$ - izentropowa zmiana naprężenia, c_p - wartość ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu, ρ - gęstość materiału.

Ponieważ zazwyczaj $\alpha > 0$, temperatura spada na początku sprężystego rozciągania, a wzrasta w sprężystym zakresie ściskania. W zależności od rodzaju stosowanego odkształcania (rozciąganie, ściskanie, ścinanie, skręcanie) zmiany tej temperatury mogą być odpowiednio ujemne, dodatnie, lub równe zero. Zazwyczaj dla metali w zakresie początkowej, odwracalnej deformacji nie przekraczają one 0.2K, aczkolwiek wzrastają wraz z umocnieniem materiału [79, 86, 98]. Zdecydowanie wyższe wartości efektu termosprężystego, dochodzące do 2K, osiągane są natomiast przez polimery [81, 84, 86]. W przypadku polimerów ten efekt wynika ze spadku entropii układu, co związane jest z porządkowaniem się struktury łańcuchów polimerowych w początkowym okresie odkształcania.

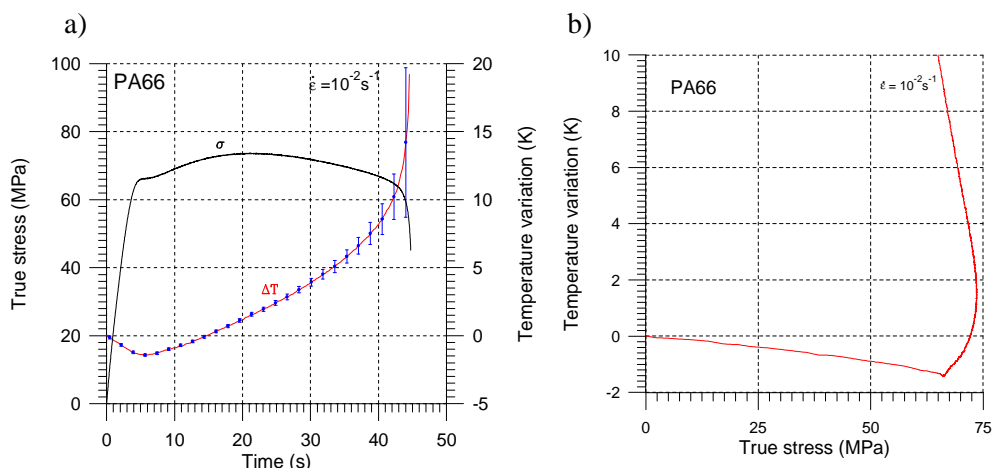
Zakładając stałość parametrów materiałowych w równaniu (7.2), co jest słuszne dla tak małego zakresu odkształcania, początkowe, sprężyste odkształcenie opisuje liniowa zależność pomiędzy zmianami temperatury, a zmianami naprężenia:

$$\Delta T_{el} = -k \Delta \sigma_s \quad (7.3)$$

Oznacza to, że punkt rozbieżności charakterystyki zmiany temperatury w funkcji naprężenia od linii prostej, w metalach, stopach oraz polimerach, określając koniec zakresu odkształceń odwracalnych, może z bardzo dużą dokładnością wyznaczać ich granicę plastyczności, rys. 7.8 [79, 98].

Natomiast dalszej, plastycznej deformacji ciał stałych zawsze towarzyszy wzrost temperatury. Wartości przyrostów temperatury związanych z trwałym odkształcaniem plastycznym zazwyczaj są zdecydowanie wyższe od zmian temperatury towarzyszących odkształceniom odwracalnym. Zależą one od rodzaju materiału, prędkości odkształcania oraz warunków otoczenia, a ich efekty są znaczące. Ponieważ temperatury topnienia polimerów są zdecydowanie niższe niż w przypadku metali i stopów, zmiany temperatury towarzyszące zarówno ich

początkowej deformacji sprężystej, jak również plastycznej, są istotne z punktu widzenia ich parametrów wytrzymałościowych oraz rozwoju lokalizacji odkształcenia, mającej często miejsce podczas eksploatacji tych materiałów.



Rys. 7.8. Wynik rozciągania poliamidu PA66 dla prędkości 10^{-2} s^{-1} : a) zmiany naprężenia i temperatury w funkcji czasu do zerwania próbki, b) zmiany temperatury w funkcji naprężenia w początkowym okresie odkształcania [47].

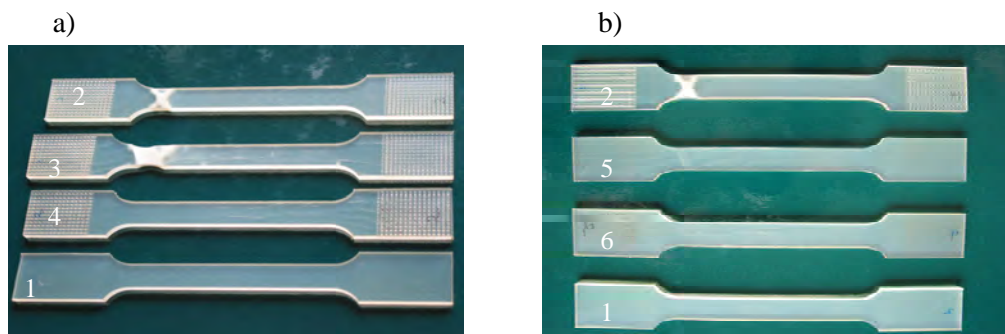
W wyniku przeprowadzonych badań poliuretanu z pamięcią kształtu w procesie rozciągania i ścinania w temperaturze pokojowej wyznaczono ich parametry mechaniczne oraz związane z obciążaniem zmiany temperatury, jak również zbadano możliwości odzyskiwania przez nie kształtu w procesie późniejszego wygrzania w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia T_g .

7.6.2. Badania poliuretanu z pamięcią kształtu w procesie rozciągania

Badania poliuretanu z pamięcią kształtu w procesie rozciągania przeprowadzono na próbkach o kształcie przedstawionym na rysunku 7.9, wymiarach $150 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3.4 \text{ mm}$ oraz długości części roboczej 75 mm. Odkształcenie mierzono za pomocą ekstensometru. Wyniki badań termomechanicznych dla prędkości $0.77 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ i zakresu rozciągania 8 mm przedstawiono na rysunkach 7.10 i 7.11; a dla prędkości odkształcania $0.82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ i zakresie 4 mm na rys. 7.12 i 7.13.

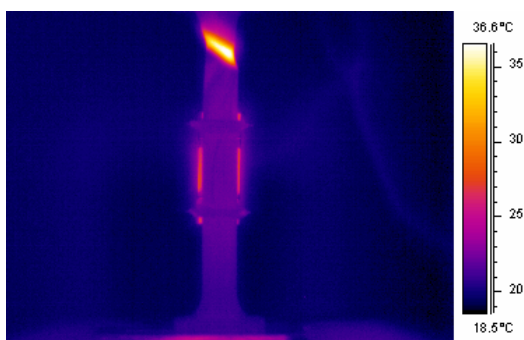
Jak wynika z otrzymanych charakterystyk, badany poliuretan charakteryzują korzystne właściwości wytrzymałościowe. Otrzymane wartości naprężenia są

kilkudziesięciokrotnie wyższe od wartości naprężenia uzyskiwanego przez inne polimery, także z pamięcią kształtu (patrz Tab. 7.1). Np. w przypadku prędkości odkształcania $0.82 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ na rys. 7.12, przy zakresie odkształcania odwracalnego powyżej 3%, maksymalne naprężenie przekracza wartość 60MPa.



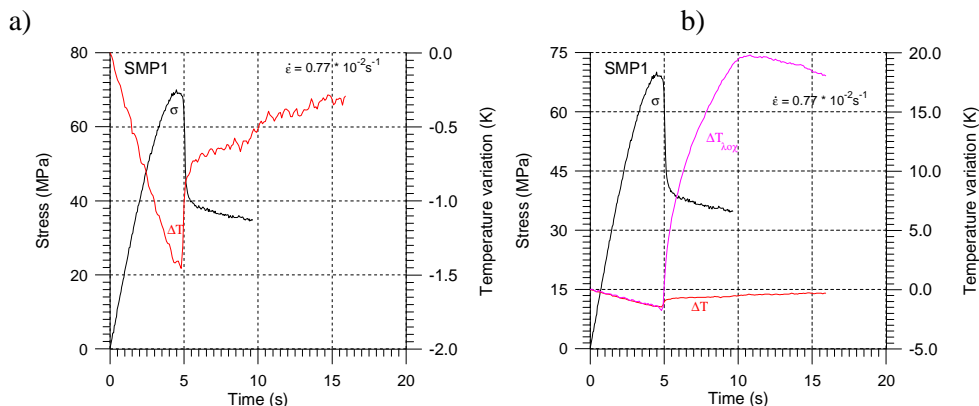
Rys. 7.9. Próbkki poliuretanu z pamięcią kształtu do badań rozciągania: (1) – przed rozciąganiem; (2), (3), (4) - po rozciąganiu, (5), (6) – po rozciąganiu i wygrzaniu.

Natomiast dla prędkości odkształcania $0.77 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ i wartości wydłużenia 2.6 mm zaobserwowano lokalizację odkształcania, rozwijającą się w górnej części próbki, poza zakresem bazy ekstensometru (rys. 7.9, próbka (3)), czyli od tej wartości wydłużenia pomiar odkształcania przestał być dokładny. Lokalizacja w tym miejscu mogła wynikać z własności samego materiału oraz niejednorodności struktury, natomiast zastosowanie kamery termowizyjnej pozwoliło na dokładną obserwację jej nukleacji oraz przebiegu rozwoju (rys. 7.10).



Rys. 7.10. Termogram z pasmem zlokalizowanego odkształcenia.

W zakresie sprężystego odkształcania tej próbki zarejestrowano znaczący spadek temperatury (efekt piezokaloryczny) wartości -1.5K (rys. 7.11a), a następnie wzrost temperatury podczas odkształcania plastycznego, szczególnie wysoki w zakresie obserwowanej lokalizacji odkształcania (rys. 7.11b) [2, 11, 79, 84, 86, 122].



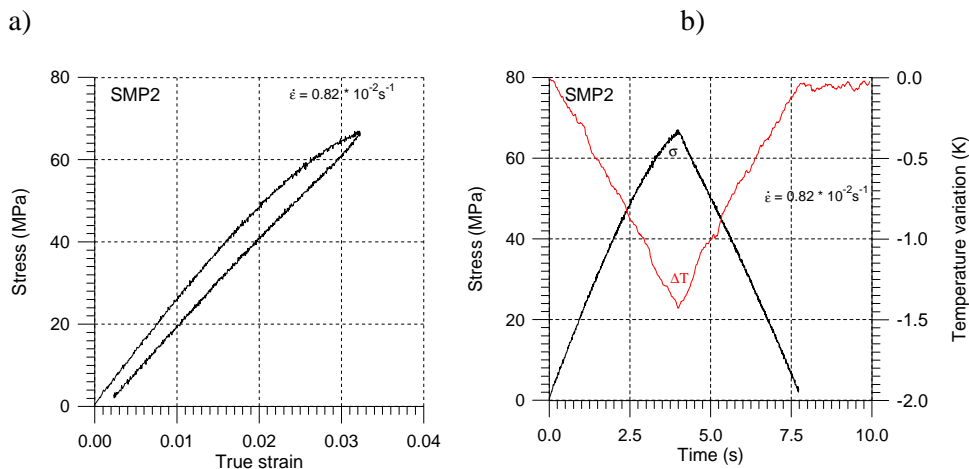
Rys. 7.11. Zależności: (a) naprężenia σ i średniej zmiany temperatury ΔT , (b) naprężenia σ i średniej zmiany temperatury ΔT oraz zmiany temperatury w punkcie lokalizacji ΔT_{loc} podczas rozciągania poliuretanu z prędkością $0.77 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Jak wynika z rys. 7.11b, temperatura mierzona w punkcie, w którym rozwija się lokalizacja (ΔT_{loc}), wzrosła o 20 stopni. Natomiast średnia wartość temperatury (ΔT) nie osiągnęła poziomu przed rozciąganiem, czyli materiał praktycznie odkształcał się tylko w obszarze lokalizacji (rys. 7.11 a, b).

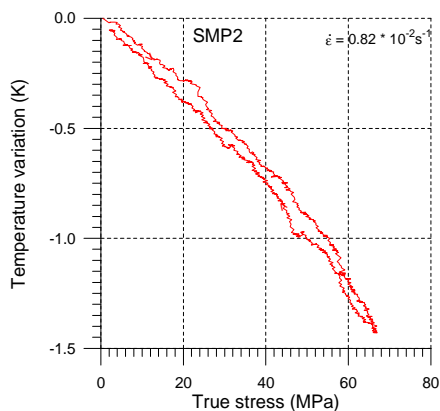
Aby jednak uniknąć lokalizacji, co na ogół jest zjawiskiem bardzo niekorzystnym, kolejne próbki odkształcano z nieco wyższą prędkością odkształcania $0.82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ i niższym zakresie 4 mm, po czym odciążano. Otrzymane zależności naprężenia w funkcji odkształcania przedstawiono na rys. 7.12a, natomiast naprężenia i zmiany średniej temperatury próbki na rys. 7.12b. Prezentowane charakterystyki wskazują, że w tym przypadku odkształcanie zachodzi tylko w odwracalnym zakresie. Na podstawie późniejszych dokładnych oględzin próbki również nie stwierdzono także żadnych geometrycznych symptomów lokalizacji odkształcania.

Odwracalność odkształcania podczas tych badań potwierdza także wykres na rys. 7.13, gdzie zgodnie z zależnością (7.2) opisującą odkształcanie sprężyste, w całym

zakresie odkształcania występuje w przybliżeniu liniowa zależność zmiany temperatury od naprężenia próbki, czyli proces jest odwracalny.



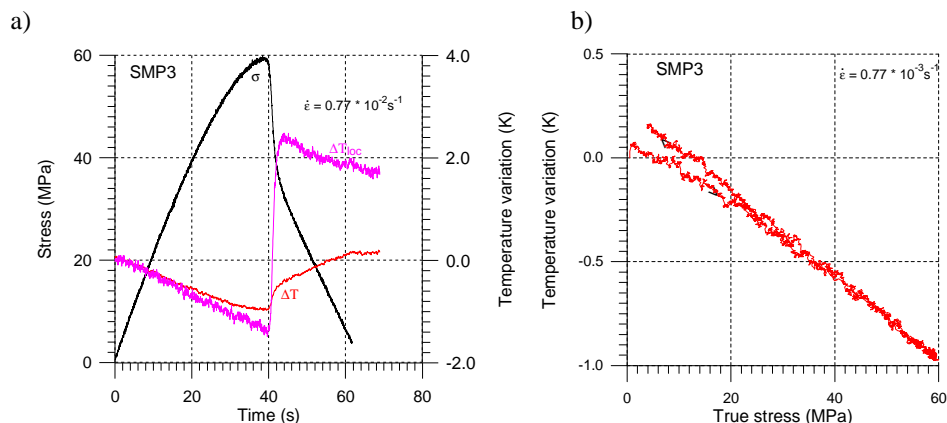
Rys. 7.12. Zależności: (a) naprężenia σ od odkształcenia oraz (b) naprężenia σ i średniej zmiany temperatury ΔT od czasu t dla poliuretanu z pamięcią kształtu rozciąganego z prędkością deformacji $0.82 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$.



Rys. 7.13. Zależność zmiany średniej temperatury ΔT od naprężenia σ dla polimeru z pamięcią kształtu rozciąganego z prędkością $0.82 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ w zakresie odkształcania 4%.

Aby potwierdzić, że pasma zlokalizowanego odkształcania pojawiają się zazwyczaj dla niższych prędkości odkształcania, badanie kolejnej próbki

przeprowadzono dla niższej prędkości $0.77 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ oraz w tym samym jak poprzednio, zakresie odkształcania. Na pewnym etapie zaobserwowano lokalizację odkształcania i zarejestrowano dwa skrzyżowane pasma, rozwijające się w tym przypadku w zakresie bazy ekstensometru: rys. 7.9; próbki (2), rys. 7.14.

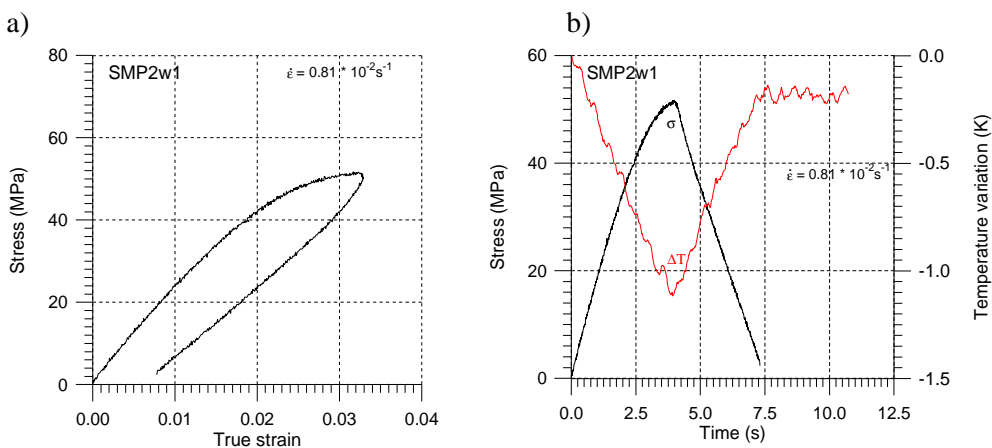


Rys. 7.14. a) Zależności naprężenia σ i średniej zmiany temperatury ΔT oraz zmiany temperatury w punkcie lokalizacji ΔT_{loc} od czasu rozciągania poliuretanu z pamięcią kształtu z prędkością deformacji $0.77 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$; b) zmiana średniej temperatury w funkcji naprężenia.

Temperatura w punkcie lokalizacji najpierw spadła o 1.7 K, a następnie wzrosła powyżej 2.2 K, podczas gdy średnia temperatura próbki prawie nie przekroczyła poziomu wyjściowego, czyli próbka jako całość odkształcała się w zakresie odwracalnym (rys. 7.14 a, b). Następnie, w wyniku wygrzania w temperaturze 343K w czasie 20 min próbka powróciła do początkowej długości, a pasma prawie zupełnie zniknęły, co potwierdza także fotografia próbki (rys. 7.9 b; próbka (6)).

Aby zbadać, w jakim stopniu odkształcenie i późniejsze wygrzanie zmienia właściwości tego poliuretanu z pamięcią kształtu i wpływa na jego parametry użytkowe, czyli aby ocenić właściwości odzyskiwania kształtu w wyniku późniejszego wygrzania w odpowiedniej temperaturze, kolejną próbę rozciągania przeprowadzono na próbce poddanej poprzednio rozciąganiu, a następnie wygrzaniu w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia T_g . Prędkość odkształcania była trochę wyższa i wynosiła $0.81 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$. Otrzymane charakterystyki mechaniczne i temperaturowe przedstawiono na rysunkach 7.15 a i b. Maksymalna wartość

osiąganego w tym przypadku naprężenia wynosiła 50 MPa, stwierdzono także znaczącą wartość odkształcenia rezydualnego (rys. 7.15a). Próbka odkształcała się jednorodnie; nie zauważono żadnych symptomów lokalizacji odkształcania, zarówno wykorzystując kamerę termowizyjną jak również na podstawie oględzin próbki, zarówno podczas jak i po procesie odkształcania.

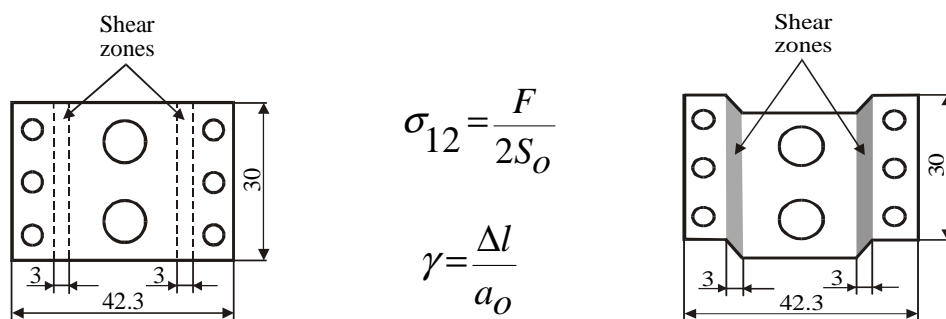


Rys. 7.15. Zależności naprężenia σ od odkształcenia (a) oraz naprężenia σ i średniej temperatury ΔT od czasu (b) podczas rozciągania poliuretanu z pamięcią kształtu po poprzednim odkształceniu i wygrzaniu powyżej temperatury T_g .

Podsumowując otrzymane wyniki zmian naprężenia i temperatury w procesie rozciągania należy podkreślić, że badany poliuretan posiada bardzo korzystne właściwości, a wytrzymałość mechaniczną kilkudziesięciokrotnie wyższą od innych polimerów z pamięcią kształtu. Ponadto, w procesie rozciągania w temperaturze pokojowej z niższą prędkością odkształcania, np. $0.77 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, rozwijają się pasma zlokalizowanego odkształcenia, podczas gdy dla wyższych prędkości materiał ten odkształca się jednorodnie. Po odkształceniu w zakresie plastycznym, a następnie wygrzaniu w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia, badany poliuretan z pamięcią kształtu odzyskuje swój poprzedni kształt i wymiary, aczkolwiek jego właściwości mechaniczne wówczas spadają - maksymalna wartość osiąganego odkształcenia jest niższa, ponadto pojawia się znacząca wartość odkształcenia rezydualnego.

7.6.3. Badania poliuretanu z pamięcią kształtu w procesie ścinania

Badania ścinania poliuretanu z pamięcią kształtu przeprowadzono wg. metodyki prostego ścinania, opracowanej w IPPT PAN [26]. Próbkę o wymiarach 42 mm × 30 mm × 3.4 mm, przedstawioną na rysunkach 7.16 i 7.18, umieszczono w specjalnie zaprojektowanym urządzeniu, które obciążane w maszynie wytrzymałościowej w konfiguracji ściskania pozwala na uzyskanie tzw. prostego ścinania, realizowanego na dwóch równoległych ścieżkach o wymiarach 30 mm × 3 mm.



Rys. 7.16. Schemat procesu prostego ścinania; szkic próbki przed i po procesie odkształcania; F - siła, Δl - wzajemne przemieszczenie uchwytów, a_0 - szerokość ścieżki ścinania, d - grubość próbki, l - długość obszaru ścinania.

Urządzenie zostało zaprojektowane w taki sposób, aby można było obserwować ścieżki, na których zachodzi proces ścinania, także za pomocą kamery termowizyjnej. Podobnie jak w badaniach poprzednich, z powierzchni badanej próbki rejestrowano parametry mechaniczne oraz natężenie promieniowania podczerwonego. Pozwoliło to na wyznaczenie rozkładów temperatury, średniej temperatury z dowolnego obszaru, zmian temperatury w wybranych punktach powierzchni próbki, oraz przedstawienie ich w zależności od zmiany różnych parametrów odkształcania próbki.

Termomechaniczne badania ścinania materiałów technicznych są istotne, zarówno ze względów poznawczych jak również aplikacyjnych, aczkolwiek są pracochłonne i technicznie trudne do realizacji, patrz rozdział 6.

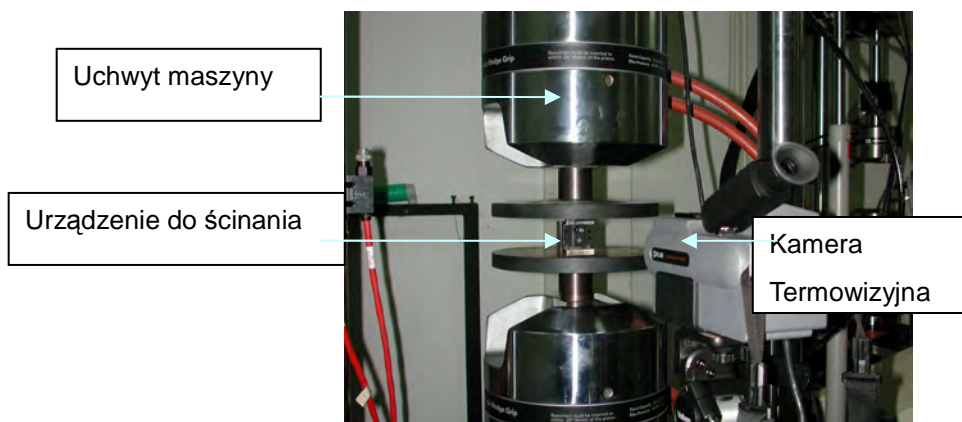
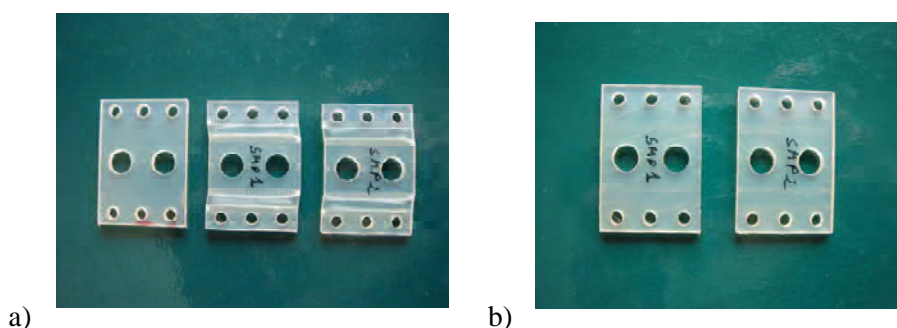


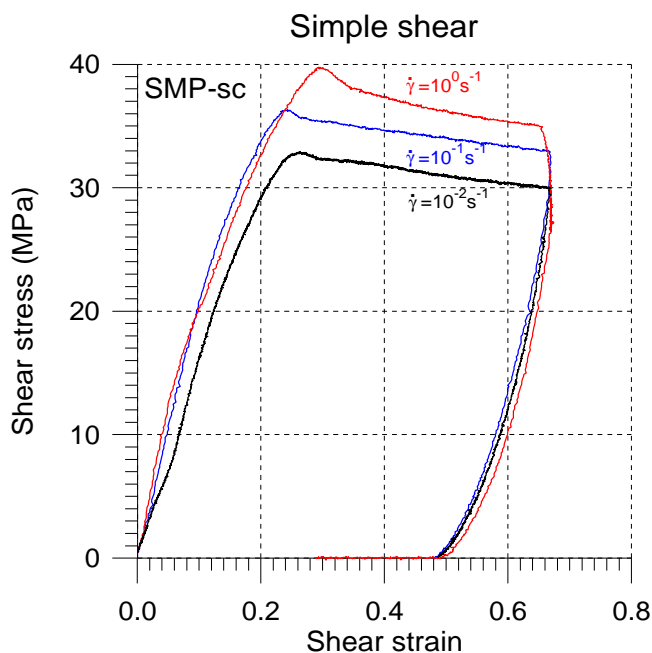
Fig. 7.17. Fotografia stanowiska badawczego, tj. kamery badań w podczerwieni oraz urządzenia do badania ścinania w uchwytach maszyny wytrzymałościowej.

Wyniki badań mechanicznych otrzymane dla różnych prędkości ścinania poliuretanu z pamięcią kształtu przedstawiono na rys. 7.19. Po stosunkowo długim etapie odkształcania sprężystego zarejestrowano dość duży zakres jednorodnego odkształcania. Wartości naprężenia ścinającego w zakresie statycznych prędkości wynosiły od 30 MPa do 40 MPa. Na krzywych zaobserwowano wyraźną granicę plastyczności, szczególnie dla wyższych prędkości odkształcania. Następnie naprężenie ścinające spada- najpierw zdecydowanie, a potem łagodnie.



Rys. 7.18. Próbkki poliuretanu z pamięcią kształtu do badań ścinania; a) z lewej strony próbka przed pomiarem, kolejne po odkształceniu; b) próbki po odkształceniu i wygrzaniu.

Jak wynika z rys. 7.19, podobnie jak w przypadku badań klasycznych polimerów [27, 81], dla wyższych prędkości odkształcania uzyskano znacząco wyższe wartości naprężenia ścinającego. W przypadku badań metali, z wyjątkiem stopów z pamięcią kształtu, zazwyczaj nie stwierdza się różnic przebiegów charakterystyk mechanicznych dla tak mało zróżnicowanych prędkości [26].

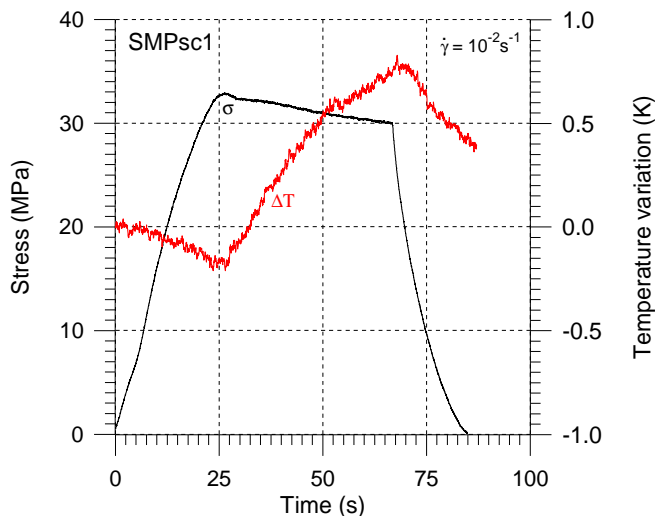


Rys. 7.19. Charakterystyki mechaniczne dla poliuretanu z pamięcią kształtu poddanego procesowi prostego ścinania z rocznymi prędkościami deformacji: 10^{-2}s^{-1} , 10^{-1}s^{-1} , 10^0s^{-1} .

Zmiany naprężenia oraz średniej temperatury próbki w funkcji czasu ścinania z prędkością odkształcania 10^{-2}s^{-1} przedstawiono na rys. 7.20. Zwraca uwagę spadek temperatury o około 0.2 K w zakresie odkształcenia sprężystego, który nie występuje w procesie ścinania metali i stopów, także z pamięcią kształtu. Właściwość ta, zaobserwowana także podczas badań poliamidu i kopolimeru, związana jest z przystosowaniem się (rozciąganiem) łańcuchów polimerowych, co wynika ze spadku entropii w początkowym zakresie odkształcania.

Podczas ścinania w zakresie plastycznym, podobnie jak dla innych materiałów, zarejestrowano wzrost temperatury próbki. Wartość tego wzrostu zależy od rodzaju

materiału, prędkości odkształcania i warunków zewnętrznych, ponieważ znacząca ilość ciepła odprowadzana jest przez uchwyt. Podczas odciążania, dla prędkości ścinania 10^{-2}s^{-1} zarejestrowano spadek temperatury próbki.

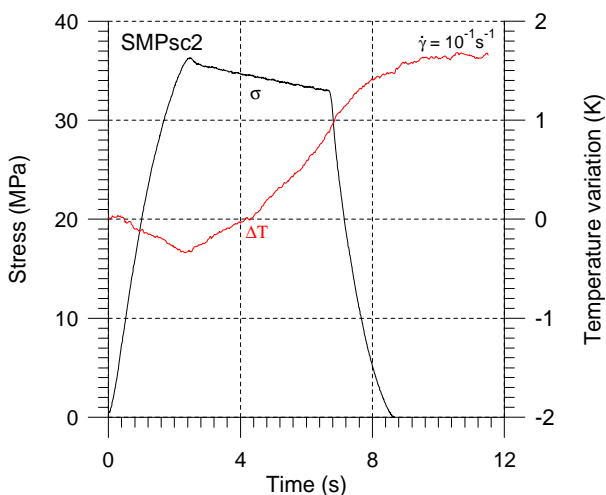


Rys. 7.20. Zmiana naprężenia σ i średniej temperatury próbki ΔT podczas ścinania poliuretanu z pamięcią kształtu z prędkością odkształcania 10^{-2}s^{-1} .

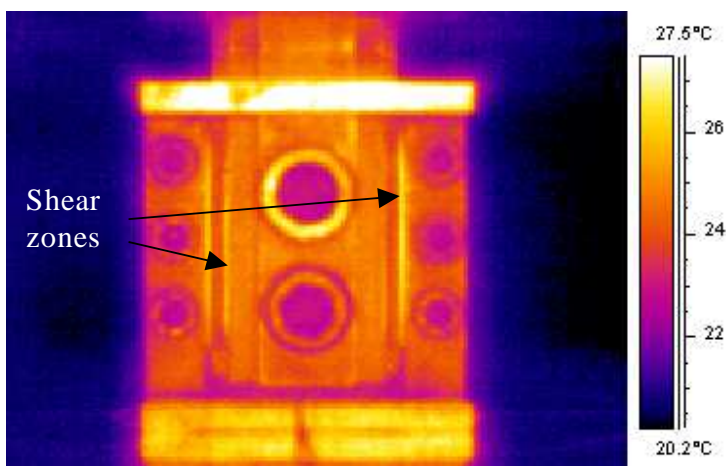
Trochę inne przebiegi charakterystyk temperaturowych zarejestrowano dla wyższych prędkości odkształcania, w warunkach zbliżonych do adiabatycznych (rys. 7.21, 7.23, 7.24). Mianowicie, podczas odciążania a nawet później, temperatura próbki ciągle wzrasta, co może być w pewnym zakresie związane z efektami termosprężystego odciążania, rozpatrywanymi m.in. w pracy doktorskiej autorki [98], oraz efektami bezwładnościowymi, znaczącymi w przypadku odkształcania polimerów, szczególnie dla wysokiej prędkości odkształcania [81].

Wyniki otrzymane podczas odkształcania poliuretanu z pamięcią kształtu z jeszcze wyższą prędkością odkształcania 1s^{-1} , przedstawiono na rys. 7.22-7.24. Stosowana kamera termowizyjna również w procesie ścinania umożliwiła obserwacje rozwoju lokalizacji odkształcania w tym materiale. Jak wynika z rozkładów temperatury widocznych na termogramie rysunku 7.22, dla tej prędkości odkształcania wzdłuż ścieżek ścinania można zauważyć zlokalizowane

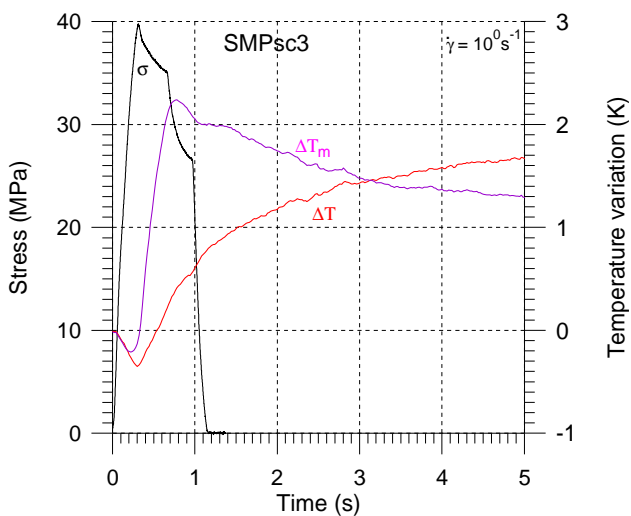
odkształcenie ścinające. Pomiar zmiany temperatury w punkcie (ΔT_m) również potwierdza tę lokalizację i wyjaśnia, dlaczego napężenie ścinania spada, pomimo że przebieg średniej zmiany temperatury jest podobny do zaobserwowanego w pomiarze poprzednim, dla prędkości ścinania 10^{-1}s^{-1} .



Rys. 7.21. Zmiana napężenia σ i średniej temperatury próbki ΔT podczas ścinania poliuretanu z pamięcią kształtu z prędkością odkształcenia 10^{-1}s^{-1} .



Rys. 7.22. Termogram próbki poliuretanu z pamięcią kształtu w uchwycie podczas ścinania.

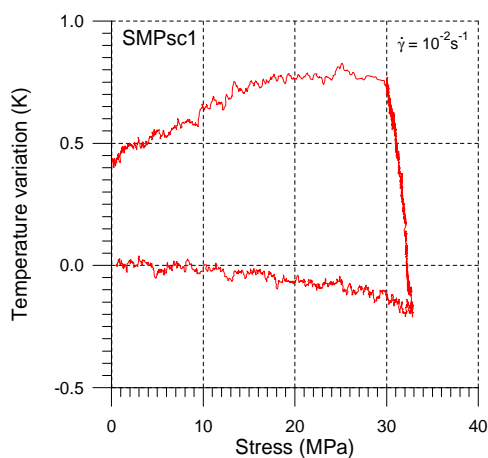


Rys. 7.23. Zmiana naprężenia σ i temperatury próbki ΔT podczas ścinania poliuretanu z pamięcią kształtu z prędkością odkształcania 1 s^{-1} ; ΔT_m określa zmianę temperatury w punkcie, w którym na termogramie stwierdzono lokalizację odkształcania.

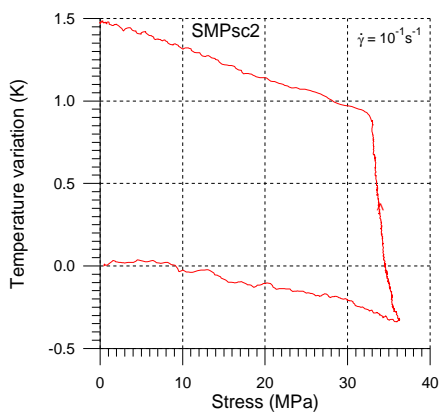
Natomiast dokładne oględziny próbek po wszystkich pomiarach nie pozwoliły wykryć śladów lokalizacji odkształcania, nawet dla pomiaru przeprowadzonego z najwyższą prędkością odkształcania. Taki efekt prawdopodobnie wiąże się z szybkim powrotem materiału do poprzedniego kształtu. Wyniki przeprowadzonej analizy potwierdzają ponadto dużą przydatność oraz wysoką dokładność stosowanej przy tego typu pracach doświadczalnej metody badań w podczerwieni.

Na rys. 7.24 porównano zależności zmiany temperatury poliuretanu z pamięcią kształtu w procesie ścinania dla stosowanych prędkości odkształcania 10^{-2} s^{-1} , 10^{-1} s^{-1} , 1 s^{-1} , przedstawione w funkcji naprężenia. Dla wyższej prędkości zarejestrowano większe zmiany temperatury, związane zarówno z odkształceniem w zakresie sprężystym, jak również plastycznym. Wówczas warunki pomiaru zbliżają się do warunków adiabatycznych. Charakterystyka otrzymana dla prędkości odkształcania 1 s^{-1} nie wykazuje tej regularności, ponieważ zarejestrowana w trakcie pomiaru dekohezja materiału zmienia warunki odprowadzania ciepła badanej próbki.

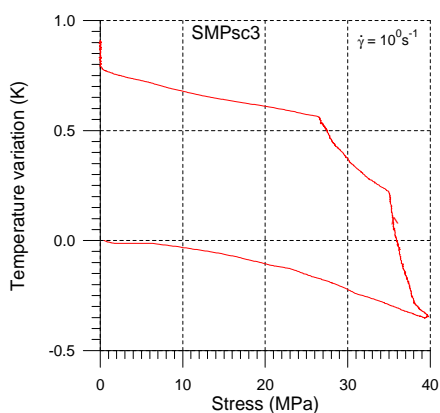
a)



b)



c)



Rys. 7.24. Zmiany temperatury w funkcji naprężenia w procesie prostego ścinania próbki) poliuretanu z pamięcią kształtu z prędkościami odkształcania: a) 10^{-2} s^{-1} , b) 10^{-1} s^{-1} , c) 1 s^{-1} .

7.7. Podsumowanie wyników badań poliuretanu z pamięcią kształtu

Polimery z pamięcią kształtu posiadają możliwość szybkiej zmiany właściwości fizycznych. Ich moduł sprężystości zmienia się znacznie w zależności od temperatury; materiały te stają się miękkie pod wpływem podgrzania i łatwo zmieniają wówczas swój kształt, a z kolei podczas schłodzenia poniżej temperatury zeszklenia odzyskują poprzednią sztywność i twardość. Nadal pamiętają swój oryginalny kształt i odzyskują go podczas ponownego podgrzania, powyżej temperatury zeszklenia.

Wyprodukowane stosunkowo niedawno poliuretany z pamięcią kształtu posiadają ponadto korzystne właściwości mechaniczne, co potwierdziły przeprowadzone badania doświadczalne w procesie rozciągania i prostego ścinania.

Charakterystyki mechaniczne poliuretanu z pamięcią kształtu w stanie szklistym w znaczący sposób zależą od prędkości, także w zakresie quasistatycznych prędkości odkształcenia.

Podczas rozciągania poliuretanu w temperaturze pokojowej z niższą prędkością odkształcenia rozwijają się, jak również zanikają, pasma zlokalizowanego odkształcenia, podczas gdy dla wyższych prędkości materiał ten odkształca się bardziej jednorodnie.

W przypadku ścinania tego polimeru lokalizację obserwuje się dla wyższych prędkości odkształcenia, gdy do materiału w bardzo krótkim czasie zostanie doprowadzona duża ilość energii. Podczas ścinania zaobserwowano ponadto wzrost temperatury towarzyszący odciążaniu próbki, szczególnie wyraźny dla wyższych prędkości, tj. w przypadku pomiarów w warunkach zbliżonych do adiabatycznych.

Po wygrzaniu w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia próbka poliuretanu prawie zupełnie powraca do poprzedniego kształtu i wymiarów, co potwierdza jego bardzo dobre właściwości pamięci kształtu. Natomiast mechaniczne zachowanie się tego materiału w procesie kolejnego obciążania i odciążania jest trochę mniej korzystne od właściwości materiału pierwotnego; maksymalne przenoszone naprężenie spada a wartość odkształcenia rezydualnego wzrasta. Czyli po odkształceniu w zakresie szklistym i późniejszym wygrzaniu powyżej temperatury zeszklenia parametry użytkowe poliuretanu z pamięcią kształtu spadają.

8. Podsumowanie oraz wnioski końcowe

Niniejsza praca poszerza ogólny stan wiedzy na temat nukleacji, rozwoju oraz zaniku martenzytycznej przemiany fazowej indukowanej naprężeniami, zachodzącej w stopach z pamięcią kształtu, oraz termomechanicznych właściwości poliuretanu z pamięcią kształtu, w warunkach różnych obciążeń mechanicznych.

Głównym osiągnięciem rozprawy jest przedstawienie kompleksowych wyników badań stopów TiNi z pamięcią kształtu, polegających na: przeprowadzeniu szerokiego zakresu prac doświadczalnych celem otrzymania charakterystyk mechanicznych, temperaturowych i parametrów materiałowych, związanych z zachodzącą przemianą martenzytyczną w warunkach różnych obciążeń; zastosowanie otrzymanych danych do termodynamicznej teorii; obliczenie wiarygodnych wyników składników cieplnego bilansu przemiany; sprawdzenie możliwości oddziaływania na przebieg przemian.

Istotnym wkładem jest wielowątkowość pracy, tj. zbadanie charakterystyk mechanicznych i zmian temperatury podczas rozciągania i ścinania stopów i polimerów z pamięcią kształtu z różnymi wartościami zakresu i prędkości, również w kolejnych cyklach odkształcania oraz z wprowadzanymi modyfikacjami programu obciążenia.

8.1. Ogólne wnioski z pracy

Przeprowadzone badania doświadczalne, analiza otrzymanych charakterystyk mechanicznych i temperaturowych oraz implementacja teorii pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków, omawianych szerzej w podsumowaniach rozdziałów 3-7 pracy:

1. Charakterystyki mechaniczne, jak również zmiany temperatury próbki towarzyszące procesowi rozciągania stopu z pamięcią kształtu mają jakościowo podobny przebieg, zarówno przy rozciąganiu próbki ze stałą prędkością naprężenia jak również odkształcenia. W obydwu przypadkach obciążania występuje przemiana zlokalizowana. W zakresie przemiany martenzytycznej wprost poziom naprężenia wzrasta wraz ze wzrostem prędkości odkształcenia, ponieważ w wyniku egzotermicznego charakteru procesu tej przemiany wzrasta temperatura próbki.

2. W zakresie termosprężystego odkształcania stopu z pamięcią kształtu wyróżniono trzy etapy: przemiany martenzytycznej makroskopowo jednorodnej, związanej z niewielkim przyrostem temperatury; przemiany zlokalizowanej w pasmach podobnych do pasm Lüdersa; prawie jednorodnej intensywnie przebiegającej zaawansowanej przemiany, związanej z szybkim wzrostem temperatury oraz naprężenia próbki.
3. Zaobserwowano dwa, prawie prostopadłe do siebie kierunki rozwijania się pasm zlokalizowanej przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej, charakteryzowane przez różnice temperatur $\approx 8\text{K}$ w stosunku do pozostałej części próbki oraz kąt nachylenia $\approx 48^\circ$. Zostały one później potwierdzone w literaturze przez innych autorów, przy zastosowaniu metody cyfrowej korelacji obrazów pól odkształceń.
4. Niejednorodności przemiany martenzytycznej indukowanej naprężeniami zarejestrowano także podczas rozciągania monokryształu próbki CuAlBe, oraz w procesie prostego ścinania stopu NiTi z pamięcią kształtu.
5. Przeprowadzony bilans ciepła potwierdza, że ukryte ciepło związane z przemianą martenzytyczną jest zdecydowanie wyższe od pracy wykonanej przez maszynę wytrzymałościową. Oszacowane ciepło, które ulega rozproszeniu w otoczeniu części roboczej próbki stopu z pamięcią kształtu (wymiany) jest niższe dla wyższych prędkości odkształcania, co potwierdza poprawność przyjętego modelu oraz przeprowadzonych obliczeń.
6. Podczas doświadczeń z wprowadzonymi przystankami z pewnym spadkiem siły w gałęzi obciążania a jej wzrostem w gałęzi odciążania zaobserwowano wyhamowanie, a w niektórych przypadkach zanik procesu przemiany martenzytycznej. W ten sposób doświadczalnie wykazano, że nie tylko przy pomocy zmiany temperatury, ale także pośrednio poprzez oddziaływanie na poziom naprężenia prowadzący do zmiany temperatury można kontrolować proces przemiany martenzytycznej w stopach z pamięcią kształtu.

7. Przeprowadzone badania prostego ścinania potwierdzają egzotermiczny charakter przemiany martenzytycznej wprost, a endotermiczny przemiany odwrotnej w stopie z pamięcią kształtu. Podobnie jak w przypadku rozciągania, wyższe prędkości odkształcania pociągają za sobą wyższe zmiany temperatury, wyższe naprężenia i większe pola pętli histerezy.
8. Po kilku cyklach rozciągania poziom zmian naprężenia i temperatury stabilizuje się dla niższych wartości niż w pierwszym cyklu, co związane jest z zachodzeniem endotermicznej przemiany odwrotnej i spadkiem temperatury podczas odciążania próbki. Natomiast w przypadku ścinania wartości osiąganego naprężenia oraz temperatury stabilizują się na trochę wyższym poziomie, niż w pierwszym cyklu ścinania, co wynika także z innych warunków odprowadzania ciepła.
9. Charakterystyki mechaniczne poliuretanu z pamięcią kształtu w stanie szklistym w znaczący sposób zależą od prędkości, także w zakresie quasistatycznych prędkości odkształcania. Podczas rozciągania w temperaturze pokojowej z niższą prędkością odkształcenia rozwijają się, jak również zanikają, pasma zlokalizowanego odkształcania, podczas gdy dla wyższych prędkości materiał ten odkształca się bardziej jednorodnie. W przypadku ścinania lokalizację obserwuje się dla wyższych prędkości odkształcania, gdy do materiału w bardzo krótkim czasie zostanie doprowadzona duża ilość energii.
10. Po wygrzaniu w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia próbka poliuretanu prawie zupełnie powraca do poprzedniego kształtu i wymiarów, co potwierdza jego bardzo dobre właściwości pamięci kształtu. Natomiast mechaniczne zachowanie się tego materiału w procesie kolejnego obciążania i odciążania jest trochę mniej korzystne od właściwości materiału pierwotnego; maksymalne przenoszone naprężenie spada a wartość odkształcenia rezydualnego wzrasta. Czyli po odkształceniu w zakresie szklistym i późniejszym wygrzaniu powyżej temperatury zeszklenia parametry użytkowe poliuretanu z pamięcią kształtu spadają.

8.2. Oryginalne rezultaty pracy

Do najważniejszych oryginalnych wyników rozprawy należy zaliczyć:

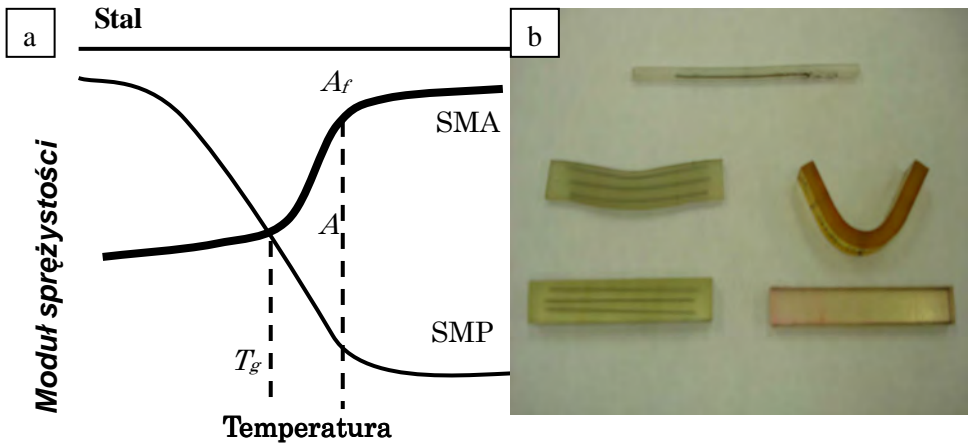
1. Doświadczalne wykazanie, że przemiany fazowe (martenzytyczna wprost i odwrotna), zachodzące podczas pseudosprężystego odkształcania stopów z pamięcią kształtu, mogą mieć charakter niejednorodny, niezależnie od rodzaju, prędkości czy sposobu sterowania odkształceniem próbki. Inicjując się wewnątrz przypadkowo rozłożonych ziaren o korzystnej orientacji do kierunku odkształcania, makroskopowo objawiają się w zlokalizowanych cienkich pasmach, podobnych do pasm Lüdersa, w procesie rozciągania rozwijają się w dwóch, prawie prostopadłych do siebie kierunkach, zarówno przy sterowaniu stałą prędkością odkształcenia jak również naprężenia.
2. Udokumentowanie niejednorodnego przebiegu przemiany martenzytycznej w technice badań w podczerwieni oraz fotografując relief próbki.
3. Oszacowanie bilansu energii przemiany martenzytycznej wprost i odwrotnej indukowanych naprężeniami na podstawie otrzymanych wyników badań zmian naprężenia i temperatury dla różnych prędkości odkształcania oraz zidentyfikowanych parametrów materiałowych danego stopu TiNi.
4. Doświadczalne wykazanie, że jest możliwość oddziaływania na przebieg zainicjowanych przemian fazowych w stopie z pamięcią kształtu poprzez zmianę obciążania, czyli manifestacja działania sprzężeń w procesie przemiany. Zbadanie efektów termomechanicznych związanych z inicjacją, rozwojem i zanikiem przemiany fazowej w warunkach wprowadzanych przystanków w gałęziach obciążania i odciążania pętli pseudosprężystości.
5. Doświadczalne wykazanie, że etapy przemiany fazowej w procesie prostego ścinania są podobne jak wyróżnione dla rozciągania. Niezależnie od danych literaturowych przemiana martenzytyczna i odwrotna może mieć tu także charakter zlokalizowany, natomiast istnieją pewne różnice zachowania się stopu z pamięcią kształtu w początkowych cyklach rozciągania i ścinania.
6. Wyznaczenie zmian naprężenia i temperatury podczas rozciągania i prostego ścinania poliuretanu z pamięcią kształtu oraz zbadanie właściwości i stopnia odzyskiwania kształtu po odkształceniu w różnych warunkach.

8. 3. Propozycje dalszych prac badawczych

W przyszłości tematyka badań doświadczalnych materiałów z pamięcią kształtu będzie rozwijana w trzech niezależnych kierunkach:

- Kontynuacja badania aktywności martenzytycznej przemiany fazowej w różnych warunkach obciążenia, przy włączeniu dodatkowej techniki pomiarowej - emisji akustycznej. Jak wynika z prowadzonych badań, metoda ta sygnalizuje procesy przemian fazowych, zachodzących np. w stali austenitycznej (Pieczyska *et al.*, Emisja akustyczna towarzysząca przemianom fazowym deformowanej stali 1H18N9T, Prace IPPT, 1982)
- Kontynuacja badania wpływu prędkości odkształcenia na przebieg martenzytycznej przemiany fazowej wprost i odwrotnej, z uwzględnieniem badań dynamicznych, realizowanych na pręcie Hopkinsona. Badania dynamiczne stopów z pamięcią kształtu prowadzone są od niedawna i w niewielu ośrodkach naukowych, np. University of California, San Diego (Sia Nemat Naser *et al.*, Very high strain-rate response of a NiTi shape-memory alloy, *Mechanics of Materials*, 37, 2005, 287-298). Zostały wykonane prace wstępne w tej tematyce w procesie ściskania, na materiale wykonanym w IMIM PAN [16].
- Badania doświadczalne poliuretanu w różnych temperaturach, oraz kompozytów z pamięcią kształtu, łączących właściwości SMA i SMP [151].

W przypadku SMA zarówno moduł sprężystości jak również poziom naprężenia, na którym zachodzi przemiana martenzytyczna, są niskie w niskich temperaturach, tzn. ich sztywność jest niewielka. Z kolei SMP w niskich temperaturach wykazują wysoki moduł sprężystości, podczas gdy w wysokich ich moduł sprężystości i naprężenie płynięcia są niskie. Próbą kompromisowego wykorzystania tak różnych własności stopów i polimerów, wykazywanych w różnych temperaturach, są nowo opracowane kompozyty z pamięcią kształtu - SMC. Temperaturę zeszklenia T_g polimeru dobiera się w nich zazwyczaj jako zbliżoną do temperatury końca przemiany A_f ; rys. 8.1a.



Rys. 8.1. a) Schemat zależności modułów sprężystości w okolicy temp. T_g i A_f stali, TiNi i SMP, b) Przykłady kompozytów z pamięcią kształtu na bazie SMP i SMA; fotografia własna

Aktualnie prowadzone są badania wstępne kompozytów na bazie poliuretanu z pamięcią kształtu, w którym umieszcza się jeden lub więcej rdzeni stopu z pamięcią kształtu. Możliwe są także rozwiązania cylindryczne kompozytów SMP i SMA. Pewne przykłady tego typu kompozytów, zaprojektowane przez Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., we współpracy z AIT, przedstawiono na rys. 8.1 b.

W najbliższej przyszłości planowane są badania kompozytów z pamięcią kształtu podczas różnych obciążeń mechanicznych i temperaturowych. Zasadniczym celem tych prac oraz ich aspektem aplikacyjnym jest opracowanie uniwersalnego, aktywnego przekaźnika (*smart actuator*), pełniącego rozmaite funkcje w zmieniających się warunkach temperaturowych. Istnieje duże zapotrzebowanie na tego typu urządzenia ze strony wiodących koncernów przemysłowych.

9. Bibliografia

1. Abrahamson E.R., Lake M.S., Mushi N.A., Shape Memory Polymers for Elastic Memory Composites, *Proc. 43rd Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*, Denver, Colorado, 2002.
2. Beghi G.M., Bottani C.E., Caglioti G., Irreversible Thermodynamics of Metals under Stress, *Res Mechanica*, 19, 365-379, 1986.
3. Bever M.B., Holt D.L., Titchener A.L., *The Stored Energy of Cold Work*, *Progress in Materials Science*, 17, Pergamon, New York, 1973.
4. Bhattacharyya A. and Lagoudas D.C., Thermoelectric shape memory actuators and issue of thermomechanical coupling, *Journal de Physique IV*, 7, C5, 674-678, 1997.
5. Bhattacharyya A., Tobushi H., Analysis of isothermal mechanical response of a shape memory polymer rheological model, *Polymer Engineering and Science*, 40, 12, 2000.
6. Bojarski Z., Morawiec H., *Metale z pamięcią kształtu*, *Współczesna Nauka i Technika, Nowe Materiały i Technologie*, PWN, Warszawa, ISBN 83-01-09346-3, 1989.
7. Buechler W.J., Gilfrich J.W. and Wiley R.C., Effect of low-temperature phase changes on mechanical properties of alloys near composition TiNi, *J. Appl. Phys.*, 34, 1475-1477, 1963.
8. Bundara B., Tokuda M. and Ye M., SMA-Present State and Perspective for New Applications, Shape Memory Materials, *Proc. Int. Symp. SMM'99*, Ed. by T. Saburi, Kanazawa, Japan, 1999.
9. Carlo M., Using Synthetic Biology to Engineer Sentinent Material & Systems; *Proc. 6th International Conf. on Intelligent Materials and Systems, Nanotechnology Frontier, ICIM705*, Tokyo, 163-166, 2005.

10. Chang L.C. and Read T.A., Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals: the gold-cadmium beta phases, *Trans. of AIME*, 191, 47-52, 1951.
11. Chrysochoos A. and Martin G., Tensile Test Microcalorimetry for Thermomechanical Behavior Law Analysis, *Mater. Sci. Eng.*, A108, 25-32, 1989.
12. Chu Y.Y. and Zhao L.C., Shape Memory Materials and Its Applications, *Proceedings of Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Materials*, Kuming, SMST-SMM, China, 2001.
13. Crowson A., *Proceedings of the Third International Conference on Intelligent Materials*, Lyon, France, 1996.
14. Daly S., Ravichandran G., Bhattacharya K., Stress-induced martensitic phase transformation in thin sheets of Nitinol, California Institute of Technology, *Acta Materialia*, 55, 3593-3600, 2007.
15. Duering T.W., Melton K.N., Stockel D. and Wayman C.M., *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Butterworth-Heinemann, London, 1990.
16. Dutkiewicz J.M., Maziarz W., Czeppe T., Lityńska L., Nowacki W.K., Gadaj S.P., Luckner J., Pieczyska E.A., Powder metallurgy technology of NiTi shape memory alloy, *Eur. Phys. J.*, 158, 59-65, 2008.
17. Faciu C., Mihailescu-Suliciu M., On modeling phase propagation in SMAs by a Maxwellian thermo-viscoelastic approach, *Int. J. Solids Struct.*, 39, 3811-3830, 2002.
18. Favier D., Guelin P., Nowacki W.K., Pegon P., Discrete memory schemes for finite strain thermoplasticity and application to shape memory alloys, *Transactions of the 9th International Conference on S.M.I.R.T.*, Lausanne, 163-170, 1987.
19. Fremond M. and Miyazaki S., *Shape Memory Alloys*, Springer-Verlag, 69-147, 1996.

20. Funakubo H. (Ed.), *Shape Memory Alloys*, Gordon and Breach, New York, 1998.
21. Funakubo H., *Shape Memory Alloys*, edited by University of Tokyo, transl. from Japanese by J.B. Kennedy, Stanford University, 1987.
22. Furuichi Y., Tobushi H. and Matsui R., Fatigue Properties of TiNi SMA Wire in Bending, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 28, 3, 615-618, 2003.
23. Furuichi Y., Tobushi H., Ikawa T. and Matsui R., Fatigue Properties of TiNi Shape Memory Alloy Wire in Bending, *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, Vol. 217, Part L; *J. Materials: Design and Applications*, 93-99, 2003.
24. Gadaj S.P., Nowacki W.K. and Pieczyska E.A., Temperature evolution in deformed shape memory alloy, *Infrared Physics & Tech.*, 43, 151-155, 2002.
25. Gadaj S.P., Nowacki W.K. and Tobushi H., Temperature evolution during tensile test of TiNi shape memory alloy, *Arch. Mech.*, 51, 6, 649-663, 1999.
26. Gadaj S.P., Nowacki W.K., Pieczyska E.A., Changes of temperature during the simple shear test of stainless steel, *Arch. Mech.*, 48, 4, 779-788, 1996.
27. Gadaj S.P., Nowacki W.K., Pieczyska E.A., Termomechanical couplings in copolymer for various kinds of loadings, *XXI Symposium of Solid mechanics, Jachranka*, 207-212, 2004.
28. Gadaj S.P., Nowacki W.K., Pieczyska E.A., Tobushi H., Temperature measurement as a new technique applied to the phase transformation study in a TiNi shape memory alloy subjected to tension, *Arch. Metall. Materials*, 50, 661-674, 2005.
29. Gadaj S.P., Pieczyska E.A., Nowacki W.K., Temperature changes of the polymer fibrous belts subjected to mechanical loading, *Engineering Transactions*, 53, 2, 147-163, 2005.
30. Gary G., Nowacki W.K., Essai de cisaillement plan dynamique appliquée à des tôles minces, *Journal de Physique IV, Colloque C8, supplément au Journal de Physique III*, 4, 65-70, 1994.

31. Gibson L.J., Ashby M.F., *Cellular Solids. Structure and Properties*, Cambridge University Press, 309 - 344, 1997.
32. Guelin P., Nowacki W.K., Stress waves in elastic-plastic solids with discrete memory, *Journal of Technical Physics*, 33, 2, 167-204, 1992.
33. Hayashi A., Tokuda M., Inaba T. and Hashimoto K., Experimental Research on Mechanical Properties of a New TiNi Shape Memory Alloy, *Key Engineering Materials*, Vols. 274-276, 1089-1098, 2004.
34. Hayashi S., Properties and Applications of Polyurethane-series Shape Memory Polymer, *Int. Progress in Urethanes*, Vol. 6, 90 - 115, 1993.
35. He Y.J and Sun Q.P., Modeling and simulation of deformation pattern evolution during stress-induced martensite phase transformation in TiNi microtubes, *TMS Minerals, Metals & Materials Society*, 2005.
36. Helm D., Haupt P., Thermomechanical behavior of shape memory alloys, *Proc. of SPIE's Smart Structures and Materials*, SPIE , Vol. 4333, 302-313, 2001.
37. Holtz R.L., Sadananda K. and Iman M.A., Fatigue thresholds of NiTi alloy near the shape memory transition temperature, *International Journal of Fatigue*, 21, S 137-S 145, 1999.
38. Hosoda H., Hosoda N. and Miyazaki S., Mechanical Properties of Ti-Mo-Al Biomedical Shape Memory Alloys, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 26, 1, 243-246, 2001.
39. Iadicola M.A. and Show J.A., Rate and thermal sensitivities of unstable transformation behavior in a shape memory alloy, *Int. J. Plasticity*, 20-4/5, 577-605, 2004.
40. Inamura T., Fukui Y., Hosoda H.H., Wakashima K. and Miyazaki S., Mechanical properties of Ti-Nb biomedical shape memory alloys containing Ge or Ga, *Materials Science and Engineering C*, 25, 426-432, 2005.
41. Irie M., *Development and Application of Shape memory Polymers*, CMC, 1989 (in Japanese).

42. Kim H.Y., Ohmatsu Y., Kim J.I., Hosoda H. and Miyazaki S., Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Mo-Ga Alloys, *Materials Transactions*, 45, 4, 1090-1095, 2004.
43. Kim H.Y., Satoru H., Kim J.I., Hosoda H. and Miyazaki S., Mechanical Properties and Shape memory behavior of Ti-Nb Alloys, *Materials Transactions*, 45, 7, 2443-2448, 2004.
44. Kim J.I., Kim H.Y., Hosoda H. and Miyazaki S., Shape memory behavior of Ti-22Nb(0.5-2.0)O(at%) Biomedical Alloys, *Materials Transactions*, 46, 4, 852-857, 2005.
45. Kim J.I., Kim H.Y., Inamura T., Hosoda H. and Miyazaki S., Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8)Zr(at%) biomedical alloys, *Materials Science and Engineering A*, 403, 334-339, 2005.
46. Kuczma M.S., Mielke A., Stein E., Modeling of hysteresis in two phase systems. *Arch. Mech.*, 51, 6, 693-715, 1999.
47. Lekston Z., Drugacz J., Morawiec H., Application of superelastic NiTi wires for mandibular distraction, *Materials Science and Engineering A*, 378, 537-541, 2004.
48. Lendlein A., Jiang H., Junge O. & Langer R., Light-induced shape-memory polymers, *Nature*, 434, 879-882, 2005.
49. Li Z. Q. and Sun Q.P., The initiation and growth of macroscopic martensite band in nano-grained NiTi microtube under tension, *Int. Journal of Plasticity*, 18, 1481 - 1498, 2002.
50. Lin P.H., Tobushi H, Tanaka K., Hattori T. and Makita M, Pseudoelastic behavior of TiNi shape memory alloy subjected to strain variations, *J. Intell. Mat. Syst. Struct.*, 5, 694-701, 1994.
51. Liu L.H., Yang H., Wang L.M. and Zheng Y.F., Recent Development of the SMA Industry in China; Shape Memory Materials and Its Applications, *Proceedings of Int. Conf on Shape Memory and Superelastic Materials*, edited

by Y.Y. Chu and L.C. Zhao, SMST-SMM Kuming, China, 2001.

52. Louche H. and Chrysochoos A., Thermal and dissipated effects accompanying Lüders band propagation, *Mat. Sci. Eng. A*, 307-1/2, 15-22, 2001.
53. Luo Y., Takagi T., Okuyama T., Amae S., Wada M., Nishi K., Kamiyama T., Yambe T., Matsuki H., Functional Evaluation of an Artificial Anal Sphincter Using Shape memory Alloy, *ASAIJ Journal*, 2004.
54. Mabe J.H., Ruggeri R.T., Rosenzweig E., Yu C.J., NiTiNol Performance Characterization and Rotary Actuator Design, *Smart Structures and Materials*, SPIE Vol. 5388, 2004.
55. Maldague X.P., *Theory and Practice in Infrared Technology for Nondestructive Testing*, John Wiley and Sons, N.Y., 2001.
56. Matsui R., Tobushi H. and Ikawa T., Transformation-induced creep and stress relaxation of TiNi shape memory alloy, *Proc. Instn. Mech. Engrs., Part L: J. Materials: Design and Applications*, 218, 343-353, 2004.
57. Matsui R., Tobushi H., Furuichi Y. and Horikawa H., Tensile Deformation and Rotating-Bending Fatigue Properties of a Highelastic Thin Wire, a Superelastic Thin Wire and a Superelastic Thin Tube of TiNi Shape Memory Alloy, *Trans. ASME, J. Eng. Mater. Tech.*, 126, 384-391, 2004.
58. Matsui R., Tobushi H., Horikawa H. and Furuichi Y., Fatigue Properties of Highelastic Thin Wire and Superelastic Thin Tube of TiNi Shape Memory Alloy, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 29, 7, 3053-3056, 2003.
59. Mc J.L., Nichols J.R. and Brookes P.C., NiTi Fatigue behavior, *J. Appl. Phys.*, 52, 12, 7442-7444, 1981.
60. Mc Kelvey A.L. and Ritchie R.O., Fatigue crack growth behavior in the superelastic and shape-memory alloy nitinol, *Metallurg. Mat. Trans. A*, 32A, 731-743, 2001.
61. Melton K.N. and Mercier O., Fatigue of TiNi Thermoelastic Martensites, *Acta Metallurgica*, 27, 137-144, 1979.

62. Mertmann M., Vergani G., Design and Application of Shape Memory Actuators, Memory-Metalle GmbH, Germany, *Proc. EMRS Fall Meeting*, Warsaw, 2007.
63. Mikuriya S., Nakahara T., Tobushi H. and Watanabe H., The Estimation of Temperature Rise in Low-Cycle Fatigue of TiNi Shape-Memory Alloy, *ISME Int. J.*, A, Vol. 43, No. 2, 166-172, 2002.
64. Miyazaki S. and Otsuka K., Deformation and Transition Behavior Associated with the R-Phase in the TiNi Alloys, *Metall. Trans. A*, Vol.17A, 53-63, 1986.
65. Miyazaki S., *Development and characterization of SMAs, Shape Memory Alloys*, M. Fremond and S. Miyazaki, Springer Wien, 69-147, 1996.
66. Miyazaki S., No V.H., Kitamura K., Khantachwana A., Hosoda H., Texture of Ti-Ni rolled thin plates and sputter-deposited thin films, *Int. J. Plast.*, 16, 1135-1154, 2000.
67. Miyazaki S., Ishida A., Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films, *Materials Science and Engineering*, A273-375, 106-133, 1999.
68. Morawiec H., Raniecki B., Ziółkowski A., *Podstawy termomechaniki materiałów z pamięcią kształtu, Współczesne Trendy w Mechanice Materiałów*, red. W.K. Nowacki, Warszawa, 1996.
69. Müller I., Wilmański K., A model for phase transition in pseudoelastic bodies, *Il Nuovo Cimento*, 57 B, 283- 289, 1980.
70. Müller I., Xiu H., On the pseudoelastic hysteresis, *Acta Metall. Mater.*, 39, 263-271, 1991.
71. Murasawa G., Koushinbou M., Yoneyama S., Sakuma T. and Takashi M., Measurement of Inhomogeneous Deformation Behavior Arising in SMA, *J. Soc. Mat. Sci.*, Japan, 53, 9, 999-1005, 2004.
72. Nowacki W.K. and Klepaczko J.R., *New Experimental Methods in Material Dynamics and Impact*, Warsaw, ISBN 83-910387-7-7, 2001.
73. Nowacki W.K., Gadaj S.P., Pieczyska E.A. and Tobushi H., *Thermomechanical*

properties of TiNi shape memory alloys, eds. K.J. Kurzydłowski, B. Major and P. Zięba, Research Signpost, 195-240, ISBN: 81- 308-0093-4, 2006.

74. Nowacki W.K., Nguyen H.V., Dynamic Simple Shear Test. Experiment and Numerical Investigation, *Proc. 9th DYMAT Tech.I Conference*, Munich, 1995.
75. Nowacki W.K., Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Tobushi H. and Takagi M., Shape Memory Alloy under Strain- and Stress-Controlled Conditions - Thermomechanical Aspects of Martensite and Reverse Transformations, *Abstracts Book and CD-ROM Proceedings of 21st ICTAM 04*, Warsaw, 2004.
76. Oliferuk W., Experimental investigations of thermomechanical couplings in TiNi shape memory alloy during a torsion- tension (compression) test, *Arch. Mech.*, 51, 6, 717-726, 1999.
77. Otsuka K. and Wayman C.M. (Eds.), *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
78. Pelton A.R., Hodgson D. and Duering T., *Proceedings of the first Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies*, edited by USA, SMST-94, 1994.
79. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Thermoelastic effect during tensile cyclic deformation, *Engin. Trans.*, 45, 2, 295 - 303, 1997.
80. Pieczyska E.A, Gadaj S., Nowacki W.K., Hoshio K., Makino Y. and Tobushi H., Characteristics of Energy Storage and Dissipation in TiNi Shape Memory Alloy, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, 889-894, 2005.
81. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., *Termomechanika materiałów lepko-sprężysto-plastycznych dla różnych prędkości deformacji*, Raport Grantu KBN8T07A 046 20, 2001-2004.
82. Pieczyska E.A., Nowacki W.K., Sakuragi T. and Tobushi H., Superelastic deformation properties of shape memory alloy, *Key Engineering Materials*, Vols. 340-341, 1211-1216, 2007.
83. Pieczyska E.A., Tobushi H., Gadaj S.P., Nowacki W.K., Hoshio K. and Makino Y., Analysis of Martensite and Reverse Transformations in TiNi Shape Memory

- Alloy by Advance Infrared Technique, *Proc. Japanese Experimental Mechanics Conf.*, Chubu University, 3-8, 2006.
84. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K., Temperature changes in polyamide subjected to tensile deformation, *Infrared Physics and Technology*, Vol.43/3-5, pp. 183-186, 2002.
 85. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K., Luckner J. and Tobushi H., Martensite and Reverse Transformation during Simple Shear of NiTi Shape Memory Alloy, *Strain* (w druku).
 86. Pieczyska E.A., Gadaj S.P. and Nowacki W.K., Thermoelastic and thermoplastic effects investigated in steel, polyamide and shape memory alloys, *Proc. of SPIE, Thermosense XXIV*, Orlando, USA, 4710, 479 - 487, 2002.
 87. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K. and Tobushi H., Investigation of nucleation and propagation of phase transitions in TiNi SMA, *QIRT Journal*, 1 - 1, 117-127, 2004.
 88. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K. and Tobushi H., Phase transformation front evolution for stress- and strain-controlled tests in TiNi shape memory alloy, *Experimental Mechanics*, 46, 4, 531-542, 2006.
 89. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K. and Tobushi H., Phase Transformation Front Development and Transformation-Induced Stress Relaxation Effects in TiNi Shape Memory Alloy; *Proc. 6th International Conf. on Intelligent Materials and Systems, Nanotechnology Frontier, ICIM705*, Tokyo, 163-166, 2005.
 90. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K. and Tobushi H., Thermomechanical Investigations of Martensite and Reverse Transformations in TiNi Shape Memory Alloy; *Bull. Pol. Ac., Tech.* 52-3, 165-171, 2004.
 91. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K. and Tobushi H., Stress relaxation during superelastic behavior of TiNi SMA, *International Journal of Applied Electromagnetic & Mechanics*, 23, 3-8, 2006. (Special Issue on Int. Symposium on Shape Memory Materials for Smart Systems, E-MRS Fall Meeting 2005).

92. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K. and Tobushi H., Transformation induced effects in TiNi Shape memory alloy subjected to tension, *Proc. ICEM-13, 13th International Conference on Experimental Mechanics*, Alexandropolis, Greece, edited by E.E. Gdoutos (electronic version), 2007.
93. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K., Kowalczyk M., Environment friendly polymeric materials – identification of their biodegradability on base of thermomechanical coupling phenomena, *J. Theor. Appl. Mech.*, 42, 4, 805-816, 2004.
94. Pieczyska E.A., Nowacki W.K., Gadaj S.P. and Tobushi H., Superelasticity and transformation-induced effects in TiNi SMA, *Proc. EMMC-10, Multi-phase and multi-component materials under dynamic loading*, W.K. Nowacki and Han Zhao (Eds), Kazimierz Dolny, Poland, 253-262, 2007.
95. Pieczyska E.A., Pęcherski R.B., Gadaj S.P., Nowacki W.K., Nowak Z., Matyjewski M., Experimental and theoretical investigations of glass fibre reinforced composite subjected to uniaxial compression for a wide spectrum of strain rates; *Arch. Mech.* 58, 3, 273-291, 2006.
96. Pieczyska E.A., Tobushi H., Nowacki W.K., Gadaj S.P. and Sakuragi T., Thermomechanical behavior of TiNi shape memory alloy subjected to various loading conditions: influence of strain rate and stress rate on deformation behavior, *Proc. EMMC-10, Multi-phase and multi-component materials under dynamic loading*, W.K. Nowacki and Han Zhao (Eds), Kazimierz Dolny, Poland, 263-271, 2007.
97. Pieczyska E.A., Tobushi H., Nowacki W.K., Gadaj S.P. and Sakuragi T., Subloop Deformation Behavior of TiNi Shape Memory Alloy under stress-controlled conditions; *Proc. ATEM'07, JSME-MMD, International Conf. on Advanced Technology in Experimental Mechanics*, Fukuoka, Japan (electronic version), 2007.
98. Pieczyska E.A.: Thermoelastic effect in austenitic steel referred to its hardening. *J. Theor. Appl. Mech.*, 2, 37, 349 - 368, 1999.

99. Pieczyska E.A., Tobushi H., Gadaj S.P. and Nowacki W.K., Superelastic deformation behaviors based on phase transformation bands in TiNi shape memory alloy, *Materials Transactions, Special Issue on Shape Memory Alloys and Their Applications*, 47, 3, 670-676, 2006.
100. Pieczyska E.A., Tobushi H., Nowacki W.K., Gadaj S.P. and Sakuragi T., Subloop Deformation Behavior of TiNi Shape Memory Alloy Subjected to Stress-Controlled Loadings, *Materials Transactions*, 48, 10 2679-2686, 2007.
101. Pieczyska E.A., Nowacki W.K., Gadaj S.P., Tobushi H., Badanie nukleacji i rozwoju przemiany martenzytycznej i odwrotnej w stopie TiNi z pamięcią kształtu, *Proc. I Kongresu Mechaniki Polskiej, Warszawa, red. J. Kubik, W. Kurnik, W.K. Nowacki*, 7 stron, (wersja elektroniczna) 2007.
102. Pieczyska E.A., Nowacki W.K., Tobushi H., Hayashi S., Thermomechanical properties of shape memory polymer SMP subjected to tension and simple shear process, *Proc. QIRT 2008, 9th Quantitative Infrared Thermography*, Cracow, Poland, 539-548, 2008.
103. Pieczyska E.A., Poliuretan z pamięcią kształtu – opis materiału, przegląd literatury, wstępne badania rozciągania oraz prostego ścinania; *Przegląd Mechaniczny*, IV, 38-45, 2006.
104. Pieczyska E.A., Własności poznawcze i aplikacyjne polimerów z pamięcią kształtu, *NIT: Nauka, Innowacje, Technika*, 4-10, 5-6/2006 (12).
105. Pieczyska E.A., Własności poznawcze i aplikacyjne stopów z pamięcią kształtu na przykładzie TiNi, *NIT: Nauka, Innowacje, Technika*, 24-30, 4-5/2005 (11).
106. Poilane A, Delobelle P., Lexcellent C., Hayashi S., Tobushi H., Analysis of mechanical behavior of shape memory polymer membranes by nanoindentation, bulging and point membrane deflection test, *Thin Solid Films*, 379, 156-165, 2000.
107. Raniecki B. and Tanaka K. On the thermodynamic driving force on coherent phase transformation, *Int. J. Eng. Sci.*, 32, 1945-1858, 1994.

108. Raniecki B., Lexcellent C., Tanaka K., Thermodynamic models of pseudoelastic behaviour of shape memory alloys, *Arch. Mech.*, 44, 3, 261-284, 1992.
109. Raniecki B., Dietrich L., Kowalewski Z., Socha G., Miyazaki S., Tanaka K., Ziółkowski A., Experimental methodology for NiTi shape memory alloy testing under complex stress state. *Arch. Mech.* 51, 726-744, 1999.
110. Saburi T., Shape Memory Materials, *Proc. Int. Symp. SMM'99*, Kanazawa, Japan, 1999.
111. Schaefer A., Grossman C., Eggeler G., Wagner M., Localisation phenomena in NiTi Shape Memory Alloys- Experimental Analysis of Lüders-like Shear Bands in One- and Two-dimensional Loading Scenarios, *Proc. E-MRS Warsaw Fall Meeting*, 124, 2007.
112. Shahinpoor M. and Kim K.J., Ionic polymer-metal composites: III. Modeling and simulation as biomimetic sensors, actuators, transducers and artificial muscles, *Smart Mater. Struct.* 13, 1362-1388, 2004.
113. Shahinpoor M. and Kim K.J., Ionic polymer-metal composites: IV. Industrial and Medical Applications, *Smart Mater. Struct.* 14, 197-214, 2005.
114. Shaw J.A. and Kyriakides S., Thermomechanical aspects of NiTi, *J. Mech. Phys. Solids*, 43-8, 1243-1281, 1995.
115. Shaw J.A. and Kyriakides S., On the nucleation and propagation of phase transformation fronts in a TiNi Alloy, *Acta Mater.* 45, 2, 683-700, 1997.
116. Sittner P., Landa M., Lukas P., Novak V., R-phase transformation phenomena in thermomechanically loaded NiTi polycrystals, *Mech. Mater.* 38, 475-492, 2005.
117. Sittner P., Liu Y. and Novak V., On the origin of Lüders like deformation of TiNi shape memory alloys, *J. Mech. Physics, Solids*, 53-8, 1719-1746, 2005.
118. Slutsker J. and Roytburd A.L., Modeling of superelastic adaptive composites, Q.P. Sun (editor), *IUTAM Symposium on Mechanics of Martensitic Phase*

Transformation in Solids, 147-154, 2002.

119. Stróż D., Oddziaływanie odkształceń sieciowych na przebieg przemiany martenzytycznej w stopach NiTi, *Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice*, 2005.
120. Stupkiewicz S., Micromechanics of contact and interphase layer, *Prace IPPT* 2/2005, 2005.
121. Sun Q.P., Phase Transformation in superelastic NiTi polycrystalline micro-tubes under tension and torsion – from localization to homogeneous deformation, *Int. Journal of Solids and Structures*, 39, 3797 - 3809, 2002.
122. Szczepiński W., Efekt termomechaniczny w pomiarach naprężeń i odkształceń. *Materiały seminarium Badania mechanicznych właściwości materiałów i konstrukcji*, Zakopane, 1998.
123. Tanaka K., Kobayashi S. and Sato Y., Thermomechanics of transformation pseudoelasticity and shape memory effect in alloys, *Int. J. Plasticity*, 2, 59-72, 1986.
124. Tanaka K., A thermomechanical sketch of shape memory effect: one-dimensional tensile behavior, *Res Mechanica*, 18, 251-263, 1986.
125. Tanaka K., Kitamura K., Miyazaki S., Shape memory alloy preparation for multiaxial tests and identification of fundamental alloy performance, *Arch. Mech.*, 51, 6, 785-803, 1999.
126. Taylor G.I. and Quinney H., The latent energy remaining in a metal after cold working, *Proc. Roy. Soc. London*, 143A, 307- 326, 1934.
127. Thomson W., (Lord Kelvin), *Quart. J. Pure and Appl. Math*, 1, 57, *Math. and Phys. Papers*, Cambridge, v.1, 291, 1882.
128. Tobushi H., Endo M., Ikawa T. and Shimada D., Pseudoviscoelastic behavior of TiNi shape memory alloys under stress-controlled subloop loadings, *Arch. Mech.*, 55, 5-6, 519-530, 2003.
129. Tobushi H., Hachisuka T., Hashimoto T., Yamada S., Cyclic Deformation and

Fatigue of a TiNi Shape-Memory Alloy Wire Subjected to Rotating Bending, *ASME Trans.*, 64, 120, 64-70, 1998.

130. Tobushi H., Hara H. and Yamada E., Thermomechanical properties of shape memory polymer of polyurethane series and their applications, *Proceedings of the Third ICIM/ECSSM '96*, Lyon 1996.
131. Tobushi H., Hayashi S., Hoshio K., Makino Y. and Niwa N., Bending Actuation Characteristics of Shape Memory Composites, *Proc. 6th Int. Conf. Intelligent Materials and System ICIM705*, Tokyo, 159-162, 2005.
132. Tobushi H., Hayashi S., Kojami S., Mechanical properties of shape memory polymer of polyurethane series and their applications (Basic characteristics of stress-strain temperature relationship). *JSME Int. J.*, Ser. I., 35 - 39, 1992.
133. Tobushi H., Hayashi, S. Hoshio K., Makino Y. and Niwa N., Thermomechanical Properties of Shape Memory Composites, *The 13th JSME Materials and Processing Conference*, Seattle (electronic version), 2005.
134. Tobushi H., Ikai A., Yamada S., Tanaka K. and LExcellent C., Thermomechanical Properties of TiNi Shape Memory Alloy, *Journal de Physique IV*, Vol. C1, 6, 385-393, 1996.
135. Tobushi H., Lin P.H., Ikai A. and Yamada S., Rotating-Bending Fatigue Test of TiNi Shape Memory Alloy Wire, *Trans. Jap. Soc. Mech. Eng.*, Series A, Vol. 61, No. 691, 2355-2361, 1995.
136. Tobushi H., Matsui R., Hayashi S. and Shimada D., The influence of shape-holding conditions on shape recovery of polyurethane-shape memory polymer foams, *Smart Mater. Struct.* 13, 881 - 887, 2004.
137. Tobushi H., Matsui R., Hayashi S. and Shimada D., Thermomechanical properties of polyurethane-shape memory polymer foams, *Proc. of Plasticity 05: The Eleventh Int. Symposium on Plasticity and its Current Applications*, ed. by A. Khan, A. Khoei, 559 - 561, 2005.
138. Tobushi H., Matsui R., Takada T. and Hayashi S., Shape Fixity and Shape

Recovery of Shape memory Polymer and their Applications, *Abstracts Book and CD-ROM Proceedings of 21st ICTAM 04*, Warsaw, 13, 2004.

139. Tobushi H., Nakahara T., Shimeno Y., Hashimoto T., Low-Cycle Fatigue of TiNi Shape Memory Alloy and Formulation of Fatigue Life, *Trans. ASME, J.Eng. Mater. Tech.*, 122, 186-191, 2000.
140. Tobushi H., Okumura K., Endo M., Hayashi S., Shape Fixity and Shape Recovery of Polyurethane-Shape Memory Polymer Foam, *Mat. Sc. Res. Int. Sp. Tech. Publ.-2*, 351-354, 2001.
141. Tobushi H., Okumura K., Endo M., Hayashi S., Strain Fixity and Recovery of Polyurethane-Shape Memory Polymer Foam, *Trans. of the Mat. Res. Society of Japan* 26 -1, 351-354, 2001.
142. Tobushi H., Okumura K., Endo M., Hayashi S., Thermomechanical properties of polyurethane-shape memory polymer, *IUTAM Symposium on Mechanics of Martensitic Transformation in Solids, Solids Mechanics and Its Applications*, 101, ed. by Q. P. Sun, Kluwer, 2002.
143. Tobushi H., Okumura K., Endo M., Hayashi S., Thermomechanical properties of polyurethane-shape memory polymer foam, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, 12, 2001.
144. Tobushi H., Okumura K., Hayashi S., Ito N., Thermomechanical constitutive model of shape memory polymer, *Mechanics of Materials*, 33, 545-554, 2001.
145. Tobushi H., Okumura K., Nakagawa K. and Takata K., Fatigue Properties of TiNi Shape Memory Alloy, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 26, 1, 347-350, 2001.
146. Tobushi H., Pieczyska E.A., Ejiri Y. and Sakuragi T., Thermomechanical properties of shape memory alloy and shape memory polymer, (Keynote lecture), *Proc. EMMC-10, Multi-phase and multi-component materials under dynamic loading*, W.K. Nowacki and Han Zhao (eds), Kazimierz Dolny, Poland, 53 - 62, 2007.
147. Tobushi H., Shimada D., Hayashi S. and Endo M., Shape Fixity and Shape

- Recovery of Polyurethane Shape-Memory Polymer Foams, *Proc. Instn Mech. Engrs*, Vol. 217, Part L: Mat. Design and Applic., 2003.
148. Tobushi H., Shimada D., Matsui R. and Hayashi S., Thermomechanical properties of polyurethane-shape memory polymer foam, *Trans. of the Mat. Res. Society of Japan*, 28-3, 643 - 646, 2003.
149. Tobushi H., Takata K., Shimeno Y., Nowacki W.K., Gadaj S.P., Influence of strain rate pseudoelastic behaviour in TiNi shape memory alloy, *Proc. Instn. Mech. Engrs*, 312, Part L, 93-102, 1999.
150. Tobushi H., Tanaka K., Horikawa H., Matsumoto M., *Shape Memory Materials and their Applications*, Corona Pub. Co., LTD, Tokyo, 2004 (in Japanese).
151. Tobushi Hisaaki, Pieczyska E.A., Ejiri Y. and Sakuragi T., Thermomechanical Properties of Shape-Memory Alloy and Polymer and their Composite, *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, (w druku).
152. Toessmeier P.A., Shape Memory Polymers Reshape Product Design, Plastic Engineering. www.4spe.org , 2005.
153. Tourabi A., Wack B., Guelin P., Favier D., Pegon P., Nowacki W.K., Remarks on an experimental plain shear test and on an anisotropic elastic-plastic theory, *Technical Report, SMIRT*, Stuttgart, Elsevier Sci. Publ., 1993.
154. Tsai H. and Fan X., Elastic deformation in shape memory alloy fiber reinforced composites, Q.P. Sun (ed), *Proc. IUTAM Symposium on Mechanics of Martensitic Phase Transformation in Solids*, 139-146, 2002.
155. Wolons D., Gandhi F. and Malovhr B., Experimental investigation of the pseudoelastic hysteresis damping characteristics of shape memory alloy wires, *J. of Intelligent Material Systems and Structures*, 9, 2, 116-126, 1998.
156. Ziółkowski A. Pseudosprężystość stopów z pamięcią kształtu. Badania doświadczalne i opis teoretyczny, *Prace IPPT*, 6, 2006.
157. Ziółkowski A., *Zagadnienia pseudosprężystości materiałów z pamięcią kształtu*: Praca doktorska, Warszawa, 1995, 148 stron, promotor B. Raniecki.

10. DODATEK: Przegląd zastosowań stopów z pamięcią kształtu

W zamieszczonym Dodatku przedstawiono historię i przykłady rozwiązań wykorzystujących stopy z pamięcią kształtu, stosowane w technice i medycynie. Przedyskutowano stan obecny i perspektywy badań oraz zastosowań tych materiałów w różnych krajach. Omówiono wybrane przykłady rozwiązań konstrukcyjnych, realizowanych w ramach prowadzonej działalności dydaktycznej oraz naukowej ośrodków w Japonii.

D1: Przegląd zastosowań stopów z pamięcią kształtu w technice

Rozważając możliwości wdrożenia nowego rozwiązania, np. z elementem z pamięcią kształtu, należy uwzględnić różne kryteria: kosztowe, oryginalności rozwiązania, dostępności surowca, warunki techniczne, ochronę środowiska, oraz inne czynniki, wynikające ze specyfiki danego regionu.

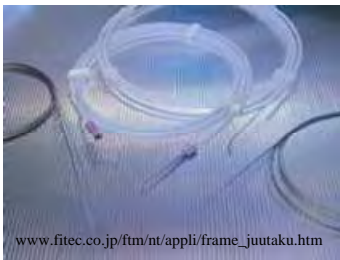
Pierwszym dobrze udokumentowanym przykładem zastosowania na dużą skalę materiałów z pamięcią kształtu było zamontowanie w 1971 roku tulei TiNi na odpowiedzialne połączenia hydrauliczne w samolotach Grumman F-14, gdy poszukiwano nowego rozwiązania, zapewniającego zmniejszenie ciężaru i wysoką niezawodność połączenia. Warunki te spełniał nowy układ, wykonany ze stopu z TiNi SMA, który wszedł na rynek pod nazwami *CryofitR*, *CryoliveR*; *AMCI*, *Menlo Park, CA*. Podstawowym jego elementem jest tuleja łącząca, wykonana ze stopu TiNi o strukturze austenitu i odpowiednio dobranej średnicy wewnętrznej. Po ostudzeniu do temperatury przejścia w fazę martenzytu, tuleję tę rozpira się mechanicznie powiększając jej średnicę, po czym wsuwa na tuleję prowadzącą, do której wkładane są końce łączonych rur. Po podgrzaniu układu do temperatury pokojowej w zakresie temperatur A_s - A_f , złączka kurczy się zaciskając jednocześnie na powierzchniach tych rur. Odpowiednio dobrane parametry geometryczne i materiałowe zapewniają trwałe i szczelne połączenie obydwu rur bez konieczności obróbki mechanicznej, narażającej układ na defekty metalurgiczne. Tego typu łączniki stosuje się od lat w lotnictwie oraz przemyśle okrętowym w USA i Japonii,

rys. 10.1, [15, 20, 77, 78].

Podobną technikę zastosowano do realizacji odpowiedzialnych połączeń elektrycznych. Oziębiony bolec może by swobodnie wsuwany do gniazda i wysuwany. Jeżeli natomiast na gniazdo nasunie się pierścień wykonany ze stopu TiNi, to podczas nagrzewania skurczy się on i zaciśnie, zapewniając trwałe, odporne na wstrząsy, niezawodne połączenie. Układ handlowy połączenia tego typu otrzymał nazwę *Cryocon* [77]. Na podobnej zasadzie działają połączenia nitowe. W nicie ze stopu z pamięcią kształtu odgina się końcówki i całość poddaje hartowaniu. Następnie, po wyprostowaniu końcówek, wkłada się nit do łączonych elementów. Pod wpływem podgrzania końcówki nitu rozchylają się zapewniając solidne i trwałe połączenie. Ze względu na krótki czas montażu i niezawodność działania, tego typu połączenia często stosowane są przy awariach, np. rurociągów czy zbiorników. Istnieje wiele różnych rozwiązań łączników, wykorzystujących w swej konstrukcji własności pamięci kształtu. Ze względu jednak na dość wysoki koszt, stosowane są na odpowiedzialne elementy w produkcji modelowej lub jednostkowej [15, 20, 78].

Przykładem zastosowania materiałów z pamięcią kształtu w wyposażeniu mieszkań jest dość powszechnie stosowane elementu SMA w układzie klimatyzatora. Kiedy element ten wyczuje zmianę temperatury, zareaguje zmianą swej długości, co z kolei spowoduje zmianę strumienia powietrza w klimatyzatorze (rys. 10.1), [77].

Sondy



Klimatyzatory



Łączniki



Rys. 10.1. Przykłady zastosowań stopów TiNi z pamięcią kształtu w technice.

Z kolei przykładem urządzenia, które zamienia energię termiczną na energię mechaniczną jest siłownik termiczny, zbudowany na bazie stopu z pamięcią kształtu.

Wykorzystując efekt pamięci kształtu, w zależności od celu, może on generować siłę lub przemieszczenie. W praktycznych rozwiązaniach tych siłowników stosuje się najczęściej sprężyny ze stopu TiNi SMA, które w zależności od temperatury otoczenia ulegają wydłużeniu lub skróceniu wykonując przy tym użyteczną pracę. Dotychczas powstało wiele publikacji na temat siłowników, metod obliczania tych sprężyn, oceny stosowanych rozwiązań i porównania z siłownikami klasycznymi, np. [6, 15, 20, 77, 78, 157]. Zdecydowaną przewagą i unikatową cechą siłowników zbudowanych na bazie SMA jest właściwość wycucia zmiany temperatury, co umożliwia natychmiastowe zareagowanie. Własności takich nie posiadają tradycyjne solenoidy elektromagnetyczne. Wprawdzie urządzenia czujnikowe na bazie wosku czy termobimetalu także reagują na zmianę temperatury, ale nie są one w stanie zapewnić odpowiednio dużej siły, przemieszczenia, czy zadziałania w ściśle sprecyzowanym przedziale temperatur [15]. Urządzenia z elementem ze stopu z pamięcią kształtu są ponadto dość proste konstrukcyjnie, co zapewnia im większą niezawodność. Przekaznik w urządzeniu klimatyzacyjnym na bazie TiNi składa się np. z 2 ruchomych części: sprężyny SMA i drugiej nadającej napięcie wstępne. Nie wymaga elektrycznego zasilania, podczas gdy klasyczne układy wyposażone są w półprzewodnikowy termistor, elektroniczny procesor i silnik zasilany elektrycznie. Szczególne zainteresowanie stopów z pamięcią kształtu obserwuje się w państwach o dużej dynamice rozwoju. Na przykład w Japonii, gdzie historia technicznych zastosowań stopów z pamięcią kształtu sięga 40 lat, już w 1987 roku wydano Japońską Normę Przemysłową JIS, klasyfikujący te materiały jako materiał standardowy [8]. Stopy TiNi po raz pierwszy znalazły tam zastosowanie w konstrukcji klimatyzatorów, produkowanych przez firmę *Matsushita Electric Industrial Co.* Kolejnymi wyrobami rynkowymi z użyciem tych stopów był termostatyczny układ do regulacji temperatury wody wypływającej z kranu, a następnie układ zabezpieczający przed przegrzaniem łożysk w superekspresowych pociągach shinkansen; *Toyo Denki Seizo K.K. Co. Ltd.* Na Japońskim rynku jest wiele dostępnych artykułów gospodarstwa domowego, np. niezwykle praktyczny, elektryczny garnek do ryżu z oprogramowaniem gotowania i podtrzymania

temperatury; Tigar Co., elektryczny ekspres do kawy; Matsushita Electric Ind. Co., Ltd., boiler odcinający zbyt gorącą wodę, *Rinnai Co.* [110]. Przykładami kolejnych zastosowań stopów TiNi z pamięcią kształtu są anteny do telefonów komórkowych oraz słuchawki walkmenów zapewniające podczas słuchania stały nacisk na uszy, np. wyrób Sony o handlowej nazwie *MiniDisc Walkman*. Ciekawym rozwiązaniem są praktyczne oprawki okularów, firmy Masunaga Optical Mfg Co., Ltd., zapewniające kontakt i stały nacisk, natomiast minimalną objętość po złożeniu. W przemyśle bieliźniarskim z kolei zastosowano elementy SMA w stabilizatorach kształtu piersi, produkcji *Wacoal Co.* W wędkarstwie i rybołówstwie stosuje się stopy TiNi do produkcji wytrzymałej a jednocześnie delikatnej żyłki, średnicy 0.045mm - 0.085mm i różnej kolorystyce; produkcji *Morris Co., Ltd.*[15, 20, 21, 78].

Dynamiczny wzrost prac doświadczalnych, teoretycznych i aplikacyjnych w dziedzinie materiałów z pamięcią kształtu, obserwuje się od końca lat osiemdziesiątych w Chinach. Po przeprowadzeniu w wielu ośrodkach naukowych wstępnych badań doświadczalnych i zorganizowaniu konferencji naukowych poświęconych wyłącznie tej tematyce (Konferencja SMM'86-Guilin SMA'1990-Shanghai, SMM'94-Pekin, C-JSMA 1997-Hangzhou), od roku 1997 główny nacisk położono w tym kraju na zainteresowanie materiałami z pamięcią kształtu także przemysłu. Od 1998 roku aktywnie rozwijana jest produkcja w dziedzinach zastosowań medycznych jak również pozamedycznych, do czego w dużym stopniu przyczyniła się popularyzacja badań tych materiałów [12, 13]. W 2000 roku zapotrzebowanie na stopy TiNi z pamięcią kształtu osiągnęło w Chinach 2 tony. Udoskonalono proces metalurgiczny wytapiania, zapewniając odpowiednie parametry i czystość stopu, jak również wprowadzono nowe technologie otrzymywania wyrobów gotowych, uzyskując np. możliwości otrzymywania blach w zakresie do 0.1 mm grubości oraz drutów do 0.07 mm średnicy. Wdrażana jest także produkcja drutów o przekroju prostokątnym do nowych zastosowań w ortodoneji, oraz precyzyjnie wykonanych maleńkich tulejek, przeznaczonych do produkcji kardiochirurgicznych stentów. Wyroby z udziałem stopów z pamięcią kształtu od dawna znajdują zastosowania w dziedzinie motoryzacyjnej i lotniczej,

robotyce, przemyśle kosmicznym, np. do sprawnego i niezawodnego zamykania drzwi w satelitach. Najbardziej rozpowszechnionym produktem na rynku, podobnie jak w Japonii, są anteny telefonów komórkowych, niezwykle popularnych w tym kraju. Dużym zainteresowaniem młodzieży cieszą się także okulary z supersprężystymi oprawkami. Sprężyny TiNi często są stosowane w czujnikach temperatury oraz przekaźnikach i siłownikach, prosto i skutecznie zabezpieczając przed wpływem zbyt gorącej wody, pożarem czy wybuchem gazu. Włączniki wentylacyjne i termostaty z udziałem materiałów z pamięcią kształtu zostały zainstalowane w nowych modelach samochodów osobowych [12].

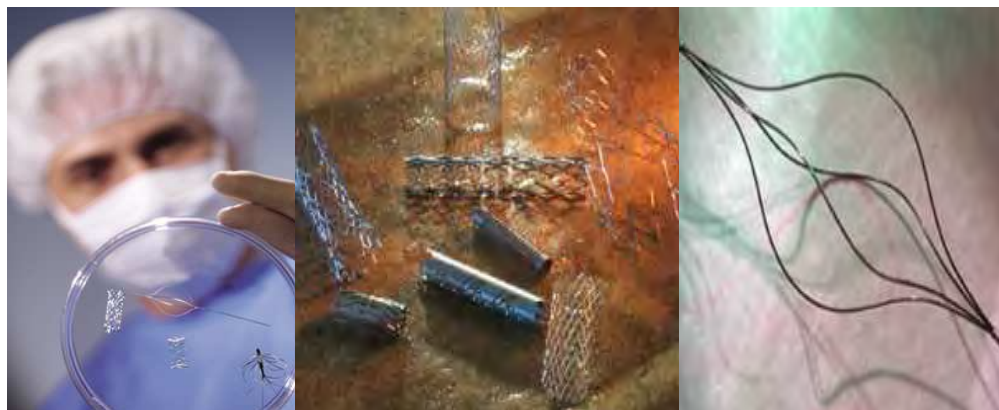
D2. Przegląd zastosowań stopów z pamięcią kształtu w medycynie

Kiedy rozpatruje się zastosowania medyczne jakiegoś materiału, musi on nie tylko doskonale spełniać warunki niezawodności mechanicznej, ale także chemicznej, m.in. degradacji, rozkładu czy rozpuszczenia, korozji, oraz niezawodności biologicznej: biozgodności, nietoksyczności, niekancerogenności. Ponieważ generalnie metale w żywym organizmie dysocjują na jony, które mogą z czasem okazać się toksyczne, kancerogenne a nawet wywoływać zmiany genetyczne, należy zachować szczególną ostrożność przy ich wprowadzaniu do organizmu. Stosowanie stopów z pamięcią kształtu TiNi w medycynie zostały poprzedzone badaniami *in vitro* oraz *in vivo* w kierunku symulacji testów korozyjnych, obserwacji histologicznych, toksyczności i zagrożeń rakotwórczych. Wyniki badań potwierdziły znakomitą biozgodność stopów z pamięcią kształtu na bazie niklu i tytanu. Wykazały one najlepszą odporność na korozję w różnych środowiskach, zbliżonych do organizmu człowieka, co pozwalają na ich stosowanie:

- w ortopedii
- w stomatologii, a szczególnie ortodontacji do korekty uzębienia
- przy projektowaniu nowoczesnych narzędzi chirurgicznych
- przy produkcji kardiochirurgicznych stentów.

Istnieje wiele przykładów tych zastosowań (rys. 10.2), aczkolwiek znajdują się również zdecydowani przeciwnicy stosowania stopów TiNi do kontaktu z żywym

organizmem, ze względu na obecność w nim niklu. Coraz więcej osób jest uczulonych na nikiel obecny w jakimkolwiek stopie. Jest to również problem producentów naczyń, opakowań i biżuterii, tzn. dowolnych wyrobów z udziałem niklu, mających bezpośredni kontakt z ciałem człowieka.



Rys. 10.2. Przykłady zastosowań stopów TiNi z pamięcią kształtu w medycynie.

W Japonii, po przeprowadzeniu serii badań na zwierzętach oraz ochotnikach implanty TiNi, ze względu na wysoką odporność na korozję oraz dobrą biogodność, zostały zaakceptowane do stosowania przez Japońskie Ministerstwo Zdrowia. Tym niemniej prowadzi się intensywne prace badawcze mające na celu wyeliminowanie niklu z tego stopu i zastąpieniu go innymi, bardziej obojętnymi dla organizmu pierwiastkami, nawet w przypadku uwolnienia się ze stopu, takimi jak molibden, niob, german, gal, cyrkon, złoto czy platyna. Interesujące prace w tej tematyce prowadzone są na Uniwersytecie w Tsukuba koło Tokio, gdzie zarówno opracowuje się proces technologiczny jak również wytapia te nowe materiały. Po zastosowaniu dodatkowej obróbki termicznej celem uzyskania właściwości pamięci kształtu, supersprężystości lub wysokiej elastyczności, przygotowuje się próbki, poddawane następnie odpowiednim badaniom mechanicznym oraz strukturalnym [64 - 66].

Jeżeli chodzi o zastosowania, to pierwszym powszechnie zaakceptowanym stopem z pamięcią kształtu w medycynie były ortodontyczne druty do korekcji

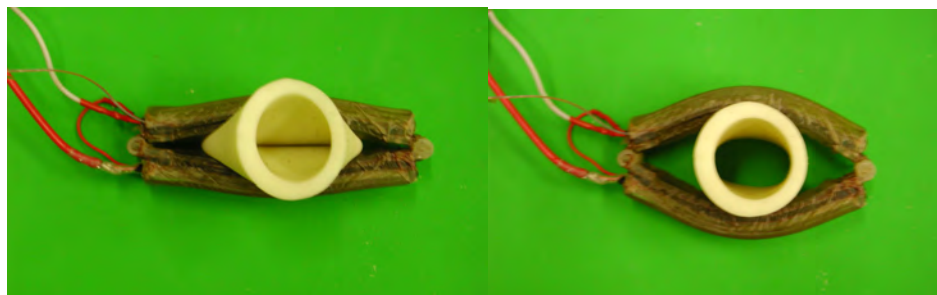
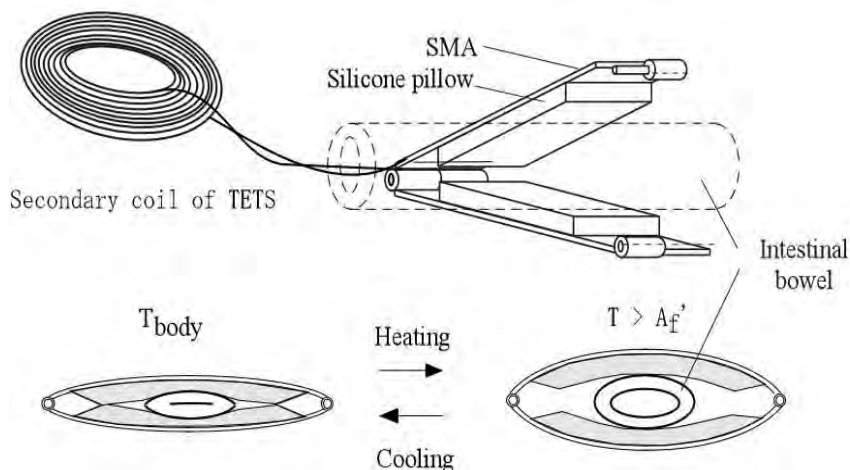
uzębienia. W początkowych rozwiązaniach wykorzystywano w tym celu mocno sprężyste własności odkształcanego TiNi, który w temperaturze pokojowej posiadał strukturę martenzytu. Aktualnie najczęściej wykorzystuje się indukowany naprężeniem martenzyt, który zapewnia duże możliwości regulacji i posiada zdecydowaną przewagę w stosunku do konwencjonalnych materiałów sprężystych. Korekcyjne druty ze stopów TiNi SMA produkowane są przez Ormco Co. Innym przykładem oryginalnych zastosowań materiałów z pamięcią kształtu w medycynie są sztuczne korzenie dentystyczne, produkowane przez Nitto Kogyo Co., gdzie odpowiednio dobrana temperatura przemiany fazowej zapewnia ich łatwy montaż i trwałe zamocowanie. Ostatnio cienkie, bardzo precyzyjnie wykonane druty TiNi stosuje się w stomatologii do leczenia i kanałowego wypełniania uszkodzonego uzębienia. Kolejnym zastosowaniem TiNi SMA na skalę przemysłową jest instrument chirurgiczny o regulowanym nacisku, stosowany do lokalizacji i oznaczania tkanki przeznaczonej do przeszczepu lub wycięcia, nazwany *Mammelok R*, *Mitek Inc.* [20, 77].

Rosnącym zainteresowaniem cieszą się te materiały w ortopedii. Stosowane są one m.in. do wytwarzania prętów korekcyjnych do skoliozy, śruby o kształcie Y, osteo-łączników w kształcie skorpiona, klamer łączących oraz rozmaitych urządzeń korekcyjnych [20, 21, 77]. Różnego rodzaju układy ze stopu z pamięcią kształtu NiTi stosowane są także w dziedzinie implantacji kości, np. w konstrukcji protez biodrowych, siatek osłaniających oczodoły czy innych elementów czaszki.

W kardiochirurgii naczyń coraz częściej stosowane są różnego rodzaju stenty, wprowadzane na określone miejsce za pomocą monitora rentgenowskiego lub endoskopowego, a następnie rozprężane przy wykorzystaniu efektu pamięci kształtu lub właściwości pseudosprężystości.

Cenne badania w kierunku nowych zastosowań medycznych materiałów z pamięcią kształtu prowadzone są w Tohoku University w Sendai w Japonii. Trwają tam m.in. zaawansowane prace nad prototypem małoinwazyjnego sztucznego odbytu (rys. 10.3) [53]. W innowacyjnej konstrukcji zastosowano dwa rodzaje stopu z pamięcią kształtu o odpowiednio dobranych parametrach, co umożliwia szczelne

zamknięcie układu w temperaturze ciała a otwarcie w dowolnym czasie pod wpływem lekkiego podgrzania, stymulowanego przepływem niewielkiego prądu.



Rys. 10.3. Projekt sztucznego analnego zwieracza z zastosowaniem stopów z pamięcią kształtu, Tohoku University Biomedical Engineering Research Organisation (TUBERO)[53].

Wśród wielu ostatnio wprowadzonych zastosowań medycznych należy zwrócić uwagę na nowoczesne rurki prowadzące, wykorzystujące dodatkową właściwość stopów z pamięcią kształtu TiNi, zwaną wysoką elastycznością. Doskonała sprężystość tego stopu, jednocześnie niewielka i wąska pętla histerezy wzbudzają duże nadzieje na wykorzystanie go w przyszłości na długie, elastyczne sondy, prowadnice przewodów, stenty, wzierniki, etc. Aktualnie prowadzone są intensywne badania wytrzymałościowe, jak również istotne badania zmęczeniowe, cienkich drutów jak również cienkościennych rurek na ich prowadzenie [35, 49, 58, 121].

D3. Materiały z pamięcią kształtu – stan obecny i perspektywy

Niezwykłe cechy stopów z pamięcią kształtu początkowo fascynowały przedstawicieli wielu dziedzin badawczych. Odkrywanie ich oryginalnych właściwości zainicjowało okres intensywnych prac naukowych i aplikacyjnych, sfinalizowanych wieloma odkryciami naukowymi i patentami na świecie. Warunkiem długoterminowego rozwoju dziedziny naukowej jest odpowiednie zabezpieczenie finansowe, co najczęściej wiąże się z możliwościami aplikacyjnymi. Z kolei perspektywa wdrożenia uzależniona jest mocno od bilansu ekonomicznego wyrobu. Dość wysokie ceny stopów TiNi SMA ograniczają wzrost ich praktycznych zastosowań w kolejnych wyrobach; warunkiem obniżenia rynkowej ceny jest popularyzacja tych stopów pociągająca wzrost ich produkcji.

Aktualna sytuacja w tematyce materiałów z pamięcią kształtu wymaga pewnego wysiłku w kierunku spopularyzowania tych materiałów, także wśród innych dziedzin, oraz zachęcenia kolejnych potencjalnych użytkowników. To z kolei powinno wpłynąć na doinwestowanie badań naukowych w kierunku wzrostu ilości prac teoretycznych i doświadczalnych, produkcji nowych materiałów i technologii, a w perspektywie zaowocować kolejnymi aplikacjami.

Ilość patentów przyznanych w Europie wzrastała od 27 w 1989 roku do 39 w roku 1990, przekroczyła 30 w latach późniejszych oraz wzrosła do 62 w roku 1998. W USA natomiast zaczynając od liczby 25 w roku 1989 ilość patentów narasta w niewielkim stopniu, w latach 1993-1996 spadła, po czym w 1998 roku wzrosła do 39. Zdecydowanie najwięcej patentów w tej dziedzinie rejestruje się corocznie w Japonii; 275 w 1993 roku, potem nieznacznie mniej, a następnie na utrzymującym się poziomie około 160 rocznie w latach 1997-1998.

Jeżeli chodzi o literaturę naukową w dziedzinie materiałów z pamięcią kształtu, w latach 1996-1998 ukazało się 1173 prac w języku angielskim, opublikowanych w 187 czasopismach naukowych [8, 64-66].

Wszystkie materiały z pamięcią kształtu, a w szczególności stopy TiNi, cieszą się największym zainteresowaniem ośrodków naukowych oraz koncernów przemysłowych w Japonii. Zdaniem autorki, wynikającym z doświadczeń i

obserwacji podczas 21 miesięcznego pobytu na Uczelni tego kraju, związane jest to zarówno z dostępnością tych materiałów, jak również ich popularyzacją (Rys. 10.4). Materiały z pamięcią kształtu, zarówno w formie surowców jak również wyrobów rynkowych, produkowane są przez potężne firmy Japońskie: Furukawa Co, Mitsubishi Heavy Industry, LTD i inne. Zwraca uwagę ogromne zainteresowanie nimi przez prężne ośrodki naukowe, prowadzące liczne prace badawcze i ściśle współpracujące z ośrodkami w USA, Kanadzie, Wielkiej Brytanii, Niemczech, Chinach, etc. Nie bez znaczenia pozostaje także zainteresowanie tymi obiecującymi materiałami studentów, zwłaszcza uczelni technicznych. W samej tylko Aichi Institute of Technology, Toyota-city, prowadzone są regularne wykłady, ćwiczenia i warsztaty w zakresie tematyki materiałów z pamięcią kształtu, oraz liczne prace dyplomowe i podyplomowe. Każdego roku przygotowuje się na tej uczelni kilkadziesiąt prac z tej tematyki. Studenci przedstawiają propozycje swoich, najczęściej bardzo oryginalnych rozwiązań w kierunku zbadania własności lub możliwości nowych zastosowań tych materiałów (rys. 10.5-10.11). Wszystkie działania pilotowane są przez dyspozycyjnych dla studentów opiekunów naukowych, profesorów o znaczącym dorobku w tej dziedzinie. Prowadzone są wykłady, liczne seminaria, a 4-krotnie w ciągu roku szkolnego organizowane są prezentacje bieżących wyników i osiągnięć, finalizowane ostatecznie uroczystą obroną przygotowanych prac dyplomowych. W zakresie swoich prac studenci proponują harmonogram działań, schemat rozwiązania, propozycje modelu, obliczenia, uwagi i wnioski końcowe. Znakomicie działające w tym kraju koła naukowe również zajmują się tą tematyką, często we współpracy z przemysłem (rys. 10.10 - 10.13).

W przypadku prac konstrukcyjnych, w zakresie pracy dyplomowej często zostaje przedstawiony prototyp urządzenia. Zaprojektowany przez studentów, wykonany jest przy pomocy techników w uczelnianym warsztacie, a następnie w ramach kolejnych zadań, poddawany badaniom doświadczalnym. Czasami działania te przedłuża się na następny rok dydaktyczny. W ten sposób opracowano np. wiele różnych rozwiązań silników ciała stałego, a nawet zaprojektowano ekologiczny pojazd i silnik Solar, wykorzystujący właściwości pamięci kształtu stopu TiNi,

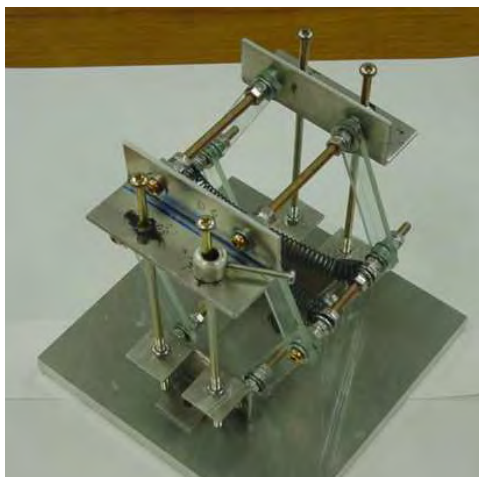
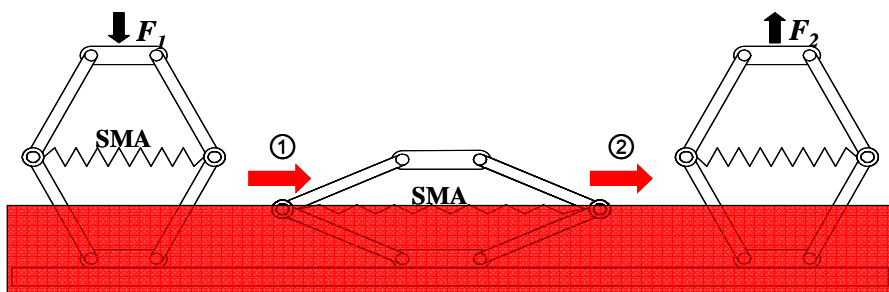
zasilanych i sterowanych przez naturalną energię słoneczną (rys. 10.5, 10.9). Ze względu na niską sprawność (ok. 2%), ale także możliwości niekonwencjonalnego zasilania, urządzenia tego typu mogą znaleźć zastosowania w warunkach szczególnych, np. w miejscach pozbawionych energii elektrycznej, ale o możliwym zasilaniu energią słoneczną lub energią źródeł termalnych.



Rys. 10.4. Studenci AIT Toyota-City prezentują właściwości i możliwości zastosowania materiałów z pamięcią kształtu w zaprojektowanych silnikach ciała stałego; na monitorze wyniki wspólnej pracy wykonanej w IPPT PAN (fotografia własna).

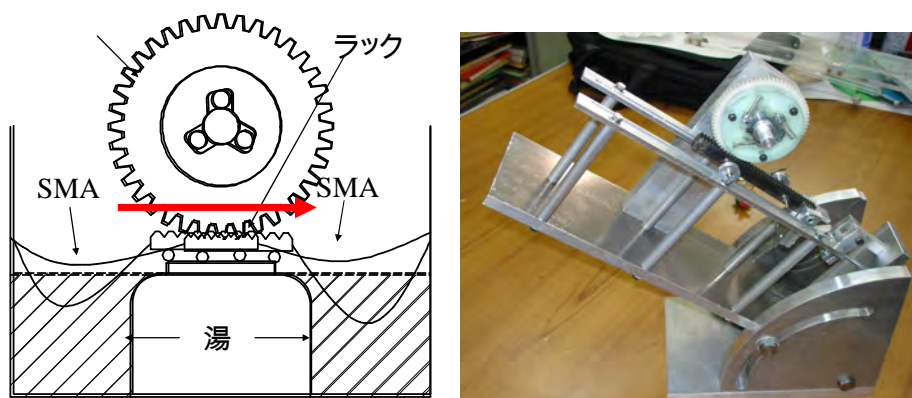


Rys. 10.5. „Solar vehicle”- ekologiczny pojazd, oparty na własnościach stopu TiNi SMA, sterowanych energią słoneczną, zaprojektowany przez studentów w ramach prac dyplomowych; AIT, Toyota-city (fotografia własna).



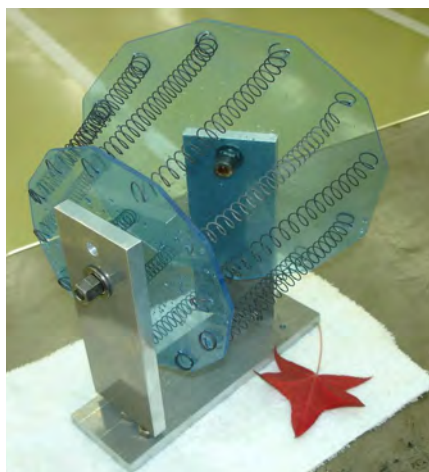
Rys. 10.6. Schemat zasady działania oraz zdjęcie siłownika na bazie TiNi SMA, zaprojektowanego przez studentów; AIT, Toyota-city (fotografia własna).

Na rysunkach 10.6 - 10.9 przedstawiono schematy działania oraz fotografie siłownika oraz silników ciała stałego na bazie TiNi SMA, zaprojektowanych przez studentów AIT, podczas pobytu tam autorki, w ramach prac dyplomowych prowadzonych przez prof. H. Tobushi. Zasadniczym elementem układu prezentowanego na rys. 10.6 jest sprężyna z TiNi SMA, która zanurzona w gorącej wodzie kurczy się powodując zmianę kształtu pantografu, a w konsekwencji ruch zaprojektowanego silnika. Z kolei w silniku przedstawionym na rys. 10.7 wykorzystano własności pamięci kształtu TiNi, ale także siły grawitacji oraz własności sprężyste klasycznych sprężynek, realizujących przemieszczenie powrotu.



Rys. 10.7. Schemat zasady działania oraz fotografia silnika ciała stałego na bazie TiNi SMA, zaprojektowanego przez studentów w ramach prac dyplomowych; AIT, Toyota-city (fotografia własna).

Ciekawym rozwiązaniem konstrukcyjnym jest projekt przedstawiony na rysunku 10.8. Po zanurzeniu części konstrukcji w gorącej wodzie dość prosty układ wielu odpowiednio połączonych sprężyn ze stopu z pamięcią kształtu zapewnia ciągły ruch obrotowy.



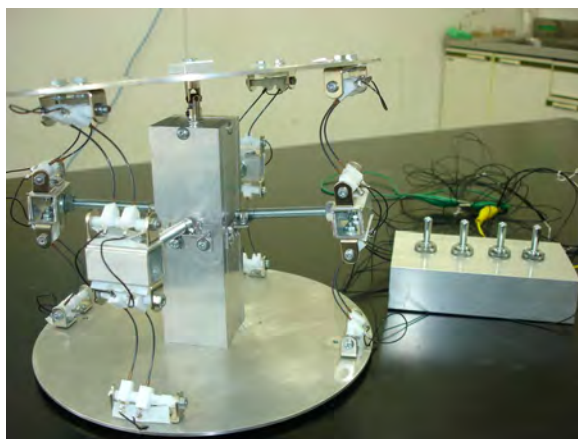
Rys. 10.8. Schemat zasady działania oraz fotografia silnika ciała stałego na bazie TiNi SMA, zaprojektowanego przez studentów w ramach prac dyplomowych; AIT, Toyota-city (fotografia własna).

Konstrukcja silnika przedstawionego na rysunku 10.9 wykorzystuje natomiast zasadę działania pojazdu słonecznego Solar, prezentowanego na rys. 10.5.



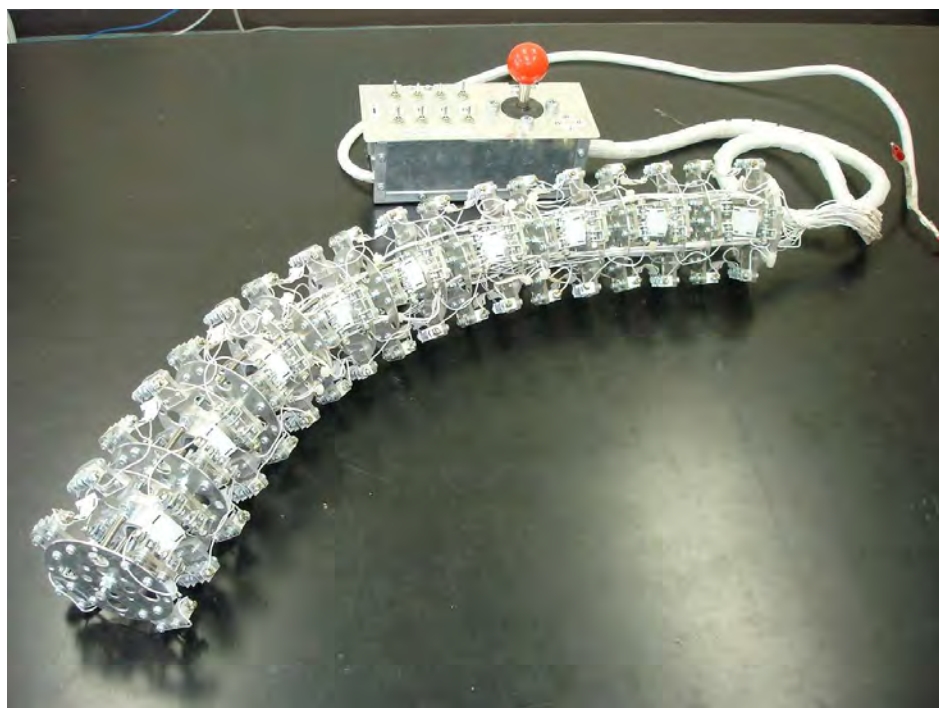
Rys. 10.9. Projekt silnika ciała stałego na bazie TiNi SMA, zaprojektowanego przez studentów w ramach prac dyplomowych; AIT, Toyota-city (fotografia własna).

Kolejne rysunki przedstawiają fotografie dwóch rozwiązań układów precyzyjnych przekładników na bazie TiNi SMA, zaprojektowanych przez studentów AIT pod kierunkiem A. Nakahara, podczas pobytu tam autorki (rys. 10.10, 10.11).



Rys. 10.10. Projekt układu precyzyjnego przekładnika na bazie TiNi SMA, zaprojektowanego przez studentów studiów podyplomowych AIT, Toyota-city (fotografia własna).

Układy te, często bardzo złożone, w zależności od potrzeby wykorzystują różne własności stopów z pamięcią kształtu. Ich sterowanie najczęściej odbywa się poprzez przepływ słabego prądu elektrycznego, przy wykorzystaniu prawa Joule'a Lenza. Konstrukcja tych układów umożliwia łagodne ruchy, o wielu stopniach swobody, z przeznaczeniem np. do automatycznego sterowania statywu kamery video. Tego typu rozwiązania precyzyjnych przekaźników stosowane są w robotyce, dziedzinie niezwykle intensywnie rozwijanej w Japonii (rys. 10.12-10.13).



Rys. 10.11. Projekt układu złożonych przekaźników na bazie TiNi SMA, umożliwiającego łagodnie sterowany ruch, zaprojektowanych przez studentów studiów podyplomowych AIT, Toyota-city (fotografia własna).



Rys. 10.12. Przykład robota mobilnego, zaprojektowanego przez studentów studiów podyplomowych AIT, w konstrukcji którego zastosowano złożone układy przekaźników na bazie TiNi SMA, umożliwiające precyzyjne sterowanie (fotografia własna).



Rys. 10.13. Fotografia wykonana w hali produkcyjnej fabryki Toyota, gdzie zastosowano roboty przemysłowe, także wykorzystujące właściwości SMA (fotografia własna).

Experimental analysis of thermomechanical properties of TiNi SMA and shape memory polyurethane

Summary

The thesis presents results of experimental investigations of thermomechanical couplings related to stress-induced martensite transformation in TiNi shape memory alloy (SMA) and thermomechanical properties of shape memory polyurethane (SMP) carried out at IFTR PAS and Aichi Institute of Technology in Japan.

The investigations of mechanical properties of the SMA and SMP specimens subjected to uniaxial tension, simple shear, as well as cyclic loadings, have been carried out on testing machines with various strain rates. Also the temperature changes have been recorded with use of an thermovision camera.

It has been demonstrated that the forward and reverse martensitic transformation, related to the SMA pseudoelastic behavior, can occur in inhomogeneous way in Lüders-like bands developing in two almost perpendicular directions, for both stress- and strain-controlled tension tests, at various strain rates.

The martensite transformation heterogeneity has been confirmed by infrared technique and by photographs of the SMA specimen surface relief.

It has been proved that it is possible to control the process of martensite transformation not only by the temperature but also by the stress changes, due to the thermomechanical couplings. The effects of thermomechanical couplings related to the nucleation, development and vanishing of the stress-induced martensite transformation have been studied in terms of the introduced breaks in loading and unloading branches of the SMA pseudoelastic loop.

Basing on the thermodynamic theory, complemented by the estimated material parameters of TiNi and using the stress- and temperature-strain characteristics found during tension tests, an energy balance for the stress-induced forward and reverse martensite transformation for various strain rates has been calculated.

Mechanical and temperature characteristics of a shape memory polyurethane subjected to tension and simple shear processes have been found. Shape recovery of defects introduced in the glass state and removed during the subsequent heating above the polymer glass transition temperature has been studied.

Analiza doświadczalna właściwości termomechanicznych stopów TiNi oraz poliuretanu z pamięcią kształtu

Streszczenie

Niniejsza rozprawa przedstawia wyniki badań sprzężeń termodynamicznych zachodzących podczas indukowanej naprężeniami przemiany fazowej w stopach TiNi z pamięcią kształtu (SMA) oraz termomechaniczne właściwości poliuretanu z pamięcią kształtu (SMP), przeprowadzonych w IPPT PAN oraz w AIT w Japonii.

W ramach pracy przeprowadzono na maszynach wytrzymałościowych badania zmian parametrów mechanicznych oraz, za pomocą kamery termowizyjnej, obserwacje zmian temperatury próbek tych materiałów w procesie jednoosiowego rozciągania, prostego ścinania oraz odkształceń cyklicznych realizowanych z różnymi prędkościami odkształcania.

Wykazano, że przemiana martenzytyczna wprost i odwrotna, zachodząca podczas pseudosprężystego odkształcania stopów z pamięcią kształtu, może mieć charakter niejednorodny, niezależnie od rodzaju, prędkości czy sposobu sterowania odkształceniem próbki. Makroskopowo rozwija się ona w zlokalizowanych cienkich pasmach, podobnych do pasm Lüdersa, w dwóch prawie prostopadłych kierunkach.

Niejednorodności przemiany martenzytycznej udokumentowano w technice badań w podczerwieni oraz fotografując relief na powierzchni próbki.

Wykazano, że istnieje możliwość oddziaływania na przebieg zainicjowanych już przemian fazowych w stopie z pamięcią kształtu. Zbadano efekty termomechaniczne związane z inicjacją, rozwojem i zanikiem przemiany w warunkach wprowadzanych przystanków w gałęziach obciążania i odciążania pętli pseudosprężystości.

Wykorzystując wyznaczone doświadczalnie parametry badanego stopu TiNi oraz stosując termodynamiczną teorię przemiany fazowej stopów z pamięcią kształtu, przeprowadzono energetyczny bilans przemiany indukowanej naprężeniem dla przypadku jednoosiowego rozciągania dla różnych prędkości odkształcania.

Wyznaczono zmiany naprężenia i temperatury podczas rozciągania i prostego ścinania poliuretanu z pamięcią kształtu oraz zbadano stopień odzyskiwania kształtu i właściwości po odkształcaniu i wygrzaniu powyżej jego temperatury zeszklenia.