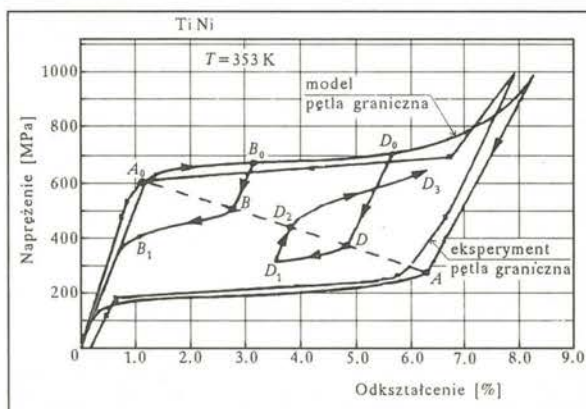


# PODSTAWY TERMOMECHANIKI MATERIAŁÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Redaktor W.K.Nowacki



WSPÓLCZESNE TRENDY  
 W MECHANICE MATERIAŁÓW

TOM 1

**WSPÓLCZESNE TRENDY  
W MECHANICE MATERIAŁÓW**

**TOM 1**

**PODSTAWY  
TERMOMECHANIKI  
MATERIAŁÓW  
Z PAMIĘCIĄ  
KSZTAŁTU**

**Redaktor W.K.Nowacki**

Warszawa 1996

Seria

WSPÓŁCZESNE TRENDY  
W  
MECHANICE MATERIAŁÓW

KOMITET NAUKOWY

Zenon Mróz - przewodniczący

Michał Kleiber, Wojciech Nowacki, Ryszard Parkitny

Henryk Petryk, Bogdan Raniecki, Gwidon Szefer

Projekt okładki - Maria Aniol

Copyright by  
Institute of Fundamental Technological Research  
Polish Academy of Sciences

All rights reserved

ISBN 83-902146-9-5

Printed in Poland

## SPIS TREŚCI

<b>Przedmowa</b> .....	[5]
<b>I. Stopy z pamięcią kształtu i ich zastosowanie</b> .....	[7]
<b>H. Morawiec (Uniwersytet Śląski)</b>	
1. Przemiana martenzytyczna.....	[8]
2. Zjawiska pamięci kształtu	
3. Stopy metali wykazujące pamięć kształtu.....	[22]
4. Zastosowania.....	[35]
Literatura.....	[53]
<b>II. Termomechanika pseudosprężystości materiałów z pamięcią kształtu</b> [55]	
<b>B. Raniecki (Instytut Podstawowych Problemów Techniki, PAN)</b>	
1. Motywacja doświadczalna.....	[61]
2. Elementy mikromechaniki przemian martenzytycznych.....	[74]
3. Modele $J_2^h$ termomechaniki pseudosprężystości.....	[107]
Aneks - Podstawowe zasady termomechaniki ośrodków ciągłych..	[123]
Literatura.....	[136]
<b>III. Teoretyczna analiza sprawności silników ciała stałego z materiałem z pamięcią kształtu jako czynnikiem roboczym</b> .....	[141]
<b>A. Ziółkowski (Instytut Podstawowych Problemów Techniki, PAN)</b>	
1. Wstęp.....	[141]
2. Proponowane konstrukcje silników ciała stałego.....	[144]
3. Krótkie omówienie modeli konstytutywnych.....	[144]
4. Obiegi porównawcze silników ciała stałego.....	[154]
5. Bilanse i wyrażenia na sprawność silników ciała stałego.....	[160]
6. Dyskusja wyników.....	[163]
7. Wnioski.....	[167]
Literatura.....	[168]



## Przedmowa

W Serii Wydawniczej pt: "Współczesne Trendy w Mechanice Materiałów" będą ukazywały się okresowo prace zbiorowe lub monografie poświęcone aktualnym zagadnieniom w zakresie mechaniki materiałów.

Głównym celem badań mechaniki materiałów jest pogłębienie wiedzy o zachowaniu się materiałów oraz wykorzystanie jej do produkcji nowych materiałów i projektowania niezawodnych konstrukcji. Badania w mechanice materiałów są skoncentrowane na poznaniu i opisie własności mechanicznych lub termomechanicznych, przy uwzględnieniu struktury krystalicznej oraz wzajemnego oddziaływania ziaren materiału. Często uwzględnia się wpływ temperatury na procesy zachodzące w materiałach i związane z tym przemiany fazowe. Równania konstytutywne, które opisują procesy odkształcenia są na ogół formułowane na podstawie fenomenologicznej. Coraz częściej stosuje się podejście mikromechaniczne: badając własności monokryształu, następnie przechodząc do badania agregatu polikrystalicznego. Szczególnie intensywnie są obecnie rozwijane badania nad uszkodzeniem i zniszczeniem materiałów. Również w centrum zainteresowania badaczy są zagadnienia związane z określeniem własności materiałów kompozytowych.

Sekcja Mechaniki Ciała Stałego Komitetu Mechaniki PAN podjęła w 1994 roku dyskusję na temat aktualnego stanu wiedzy o mechanice ciała stałego w Polsce oraz perspektyw jej rozwoju. Podjęto równocześnie inicjatywę organizowania seminariów poświęconych współczesnym kierunkom rozwoju mechaniki materiałów. Pierwsze seminarium, pod tytułem "Termomechanika materiałów z przemianami fazowymi", zostało zorganizowane wspólnie z Częstochowskim Oddziałem Polskiego Towarzystwa Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej oraz z Instytutem Podstaw Konstrukcji Maszyn Politechniki Częstochowskiej, pod kierownictwem Prof. dr Ryszarda Parkitnego (Złoty Potok koło Częstochowy, 10-12 kwietnia 1995 r). W seminarium uczestniczyło 36 osób, w większości członkowie Sekcji Mechaniki Ciała Stałego Komitetu Mechaniki PAN.

Tematyka wykładów dotyczyła mechaniki przemian fazowych ze szczególnym uwzględnieniem następujących zagadnień:

- Struktura i własności stopów z pamięcią kształtu - Prof. H. Morawiec, Uniwersytet Śląski,
- Pseudosprężystość materiałów z pamięcią kształtu - Prof. B. Raniecki, IPPT PAN,
- Mechanika przemian fazowych stopów żelaza
  - Podstawy teorii - Prof. R. Parkitny, Politechnika Częstochowska,
  - Przykłady obliczeń - Dr A. Bokota, Politechnika Częstochowska,

Problematykę tę uzupełniono wystąpieniami na następujące tematy:

- Teoretyczna sprawność silników ciała stałego z pamięcią kształtu - Mgr A. Ziółkowski, IPPT PAN.
- Kinetyka przemian fazowych i zmian objętości właściwej dla sterowania procesów hartowania ciał cylindrycznych - Dr J. Woelke, Politechnika Poznańska.

Niniejsza książka, pierwsza w Serii "Współczesne Trendy w Mechanice Materiałów", zawiera teksty wykładów Prof. H. Morawca, Prof. B. Ranieckiego i Mgr A. Ziółkowskiego, związanych z termomechaniką materiałów z pamięcią kształtu. Treść wykładów z zakresu mechaniki przemian fazowych w stopach żelaza ukaże się w jednym z kolejnych tomów Serii.

Przedstawione w książce prace są wynikiem kilkuletnich studiów i badań Autorów. Znaczna ich część została opracowana na podstawie oryginalnych publikacji Autorów. Rozdziały 2 i 3 są wynikiem badań prowadzonych w ramach projektu badawczego (grantu) KBN Nr 3 1014 91 01 pt: "Termomechanika rozwoju uszkodzeń i przemian fazowych w materiałach" oraz rozwijana w ramach projektu badawczego KBN Nr 7 T07A 026 08 pt: "Badanie zniszczenia materiałów w warunkach dynamicznych".

Wydanie pierwszego tomu Serii "Współczesne Trendy w Mechanice Materiałów" było możliwe dzięki dotacji Ministerstwa Edukacji Narodowej, za którą dziękuje Komitet Redakcyjny Serii i Autorzy niniejszej pracy zbiorowej.

Wojciech Krzysztof Nowacki

# STOPY Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU I ICH ZASTOSOWANIE

Henryk Morawiec

Instytut Fizyki i Chemii Metali, Uniwersytet Śląski  
ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

## SPIS TREŚCI

1. Przemiana martenzytyczna.....	[7]
2. Zjawiska pamięci kształtu .....	[13]
2.1 Jednokierunkowy efekt pamięci kształtu.....	[14]
2.2 Dwukierunkowy efekt pamięci kształtu.....	[18]
2.3. Zjawisko pseudosprężystości.....	[20]
3. Stopy metali wykazujące pamięć kształtu.....	[22]
3.1. Stopy NiTi.....	[22]
3.1.1. Układ równowagi NiTi.....	[23]
3.1.2. Struktura stopów NiTi.....	[24]
3.1.3. Wpływ obróbki cieplnej na stabilność właściwości i struktury stopów NiTi.....	[26]
3.1.4. Właściwości mechaniczne .....	[28]
3.2. Stopy Cu-Zn-Al .....	[30]
3.2.1. Układ równowagi fazowej i wykres CTP.....	[30]
3.2.2. Uporządkowanie fazy macierzystej i struktura martenzytu....	[32]
3.2.3. Wpływ obróbki cieplnej na podwyższenie temperatur przemiany odwrotnej.....	[34]
4. Zastosowania.....	[35]
Literatura.....	[53]

## Wstęp

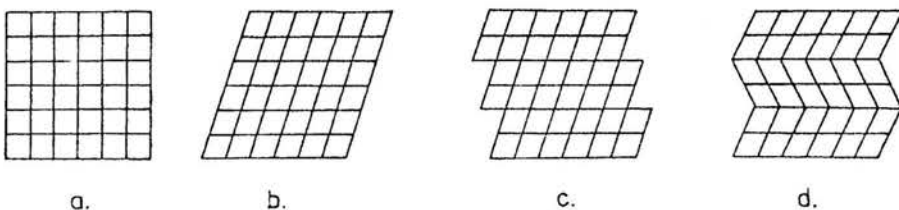
Stopy z pamięcią kształtu należą do jakościowo nowej grupy materiałów wykazujących niekonwencjonalne właściwości. Efekty pamięci kształtu są związane z odwracalną termosprężystą przemianą martenzytyczną. Istota i mechanizm zjawisk pamięci kształtu wydają się być obecnie znane i zrozumiałe, aczkolwiek wiele zagadnień wciąż jest przedmiotem intensywnych badań w wielu ośrodkach naukowych. Do rozwiązania pozostaje również wiele problemów technologicznych związanych z wytwarzaniem tych stopów. Do stopów które znalazły już praktyczne zastosowanie należą NiTi, CuAlZn oraz CuAlNi. Stopy wykazujące pamięć kształtu znalazły już znaczące zastosowanie w nowoczesnej technice i medycynie. Rynek elementów wytwarzanych z tych stopów rośnie rocznie o 30%. Konstruowanie i

zastosowanie elementów z pamięcią kształtu wymaga nie tylko znajomości własności mechanicznych i termicznych tych stopów ale również poznanie ich istoty oraz zrozumienia ścisłej zależności tych własności od struktury i obróbki cieplno-mechanicznej. Celem tego artykułu jest przybliżenie tych zagadnień zainteresowanym poznaniem stopów z pamięcią kształtu oraz ich potencjalnym zastosowaniem.

## 1. Przemiana martenzytyczna

Głównymi cechami przemiany martenzytycznej są bezdyfuzyjność oraz przemieszczeniowy charakter tej przemiany. Określenie przemiany jako bezdyfuzyjnej oznacza że, nie wymaga ona dyfuzji atomów na duże odległości a więc w jej trakcie nie zachodzi migracja atomów poprzez granice rozdziału fazy macierzystej i martenzytycznej. W wyniku tego martenzyt posiada ten sam skład chemiczny, stopień atomowego uporządkowania i zdefektowania sieci krystalicznej jak faza macierzysta. Przemieszczeniowy charakter przemiany przejawia się zaś skoordynowanym przesunięciem atomów w obszarze przemiany. Każdy atom przemieszcza się w tym samym kierunku na odległość proporcjonalną do jego odległości od płaszczyzny wspólnej z fazą macierzystą. Przesunięcie atomów w przemianie martenzytycznej odbywa się drogą jednorodnego odkształcenia sieci krystalicznej i niewielkich przesunięć w obrębie komórki elementarnej. Jednocześnie zachodzi ścinanie poprzez poślizg lub bliźniakowanie w połączeniu z niewielką sztywną rotacją. (rys. 1).

Opis fenomenologiczny tej przemiany obejmuje początkowy i końcowy stan sieci krystalicznej podczas przemiany. Nie precyzuje natomiast drogi jaką atomy osiągnęły stan końcowy. Stąd też umownie można wyróżnić dwa rodzaje odkształceń, które doprowadzają fazę macierzystą do przemiany w martenzyt: odkształcenie sieci i odkształcenie niezmiennicze sieci [1].



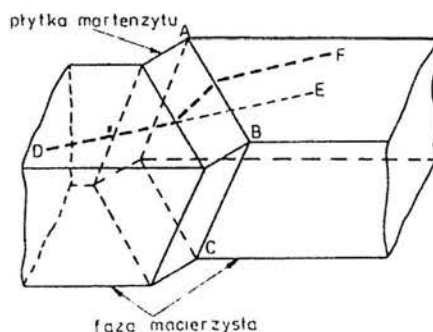
Rys. 1. Schematyczny przebieg odkształceń działających podczas przemiany martenzytycznej. Odkształcenia sieciowe zmieniają sieć fazy macierzystej (a) w martenzyt (b). Niejednorodne ścinanie działające jako poślizg (c) lub bliźniakowanie (d)

Odkształcenie sieci jest jednorodną deformacją, wywołującą zmianę kształtu, która może być obserwowana makroskopowo na polerowanych powierzchniach w postaci reliefu. To odkształcenie sieci jest nazywane odkształceniem Baina. Niezmiennicze

odkształcenie sieci jest niejednorodną deformacją w dużo mniejszej skali obserwowaną w płytkach martenzytu. Jeżeli deformacja niezmiennicza przebiega przez bliźniakowanie to bliźniaki można obserwować mikroskopem świetlnym lub elektronowym, jeżeli zaś realizuje się przez poślizg to jedynie przy pomocy mikroskopu elektronowego uwidacznia się aktywne dyslokacje i ich systemy poślizgowe. To niejednorodne ścinanie w postaci poślizgu lub bliźniakowania przeciwdziała (kompensuje) deformacji kształtu wywołanej oddziaływaniem odkształcenia jednorodnego. Niemniej deformacja taka najczęściej istnieje co uwidacznia się właśnie obecnością powierzchniowego reliefu. Oszacowania wielkości tego odkształcenia można dokonać na podstawie przemieszczenia wykonanych na powierzchni rys w postaci linii odniesienia. (rys.2).

Prostoliniowość rys w obszarze płytki martenzytu świadczy o jednorodnym makroskopowo odkształceniu, w innym przypadku zakłóceniu uległaby ciągłość tych rys. Można również sądzić, że odkształcenie to jest podobne do ścinania, jednak ogólnie nie jest wyłącznie ścinaniem. Odkształcenie to określa się jako płaskie inwariantne odkształcenie, które pozostawia pewną płaszczyznę nieodkształconą i nieobróconą. Płaszczyzna taka nosi nazwę płaszczyzny niezmienniczej i jest płaszczyzną habitusu.

Termodynamiczną siłę napędową przemiany martenzytycznej jest zmiana energii swobodnej układu (rys.3).

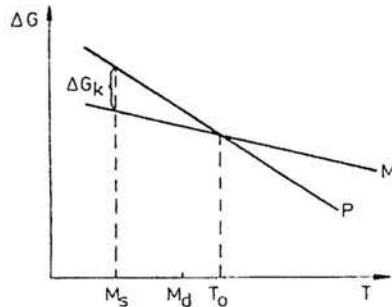


Rys. 2. Odkształcenie postaciowe związane z utworzeniem płytki martenzytu.

Płaszczyzna habitusu ABC - jest płaszczyzną nieodkształconą i nieobróconą (inwariantna); rysa DE przed przemianą, DF po przemianie.

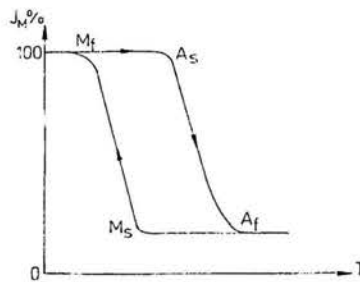
W temperaturze równowagi obu faz ( $T_0$ ) wartość zmiany energii swobodnej  $\Delta G_K = 0$ . Utworzenie zarodków martenzytu wymaga znacznej energii dla pokonania oporu sprężystego fazy macierzystej, której musi dostarczyć energia swobodna związana ze zmianą objętości. Z tego powodu temperatura początku przemiany martenzytycznej  $M_s$  jest niższą od temperatury  $T_0$ . Część energii mogą dostarczyć zewnętrzne

przyłożone naprężenia wskutek tego temperatura początku przemiany oznaczona wtedy jako  $M_d$  przesuwa się w kierunku  $T_o$ .



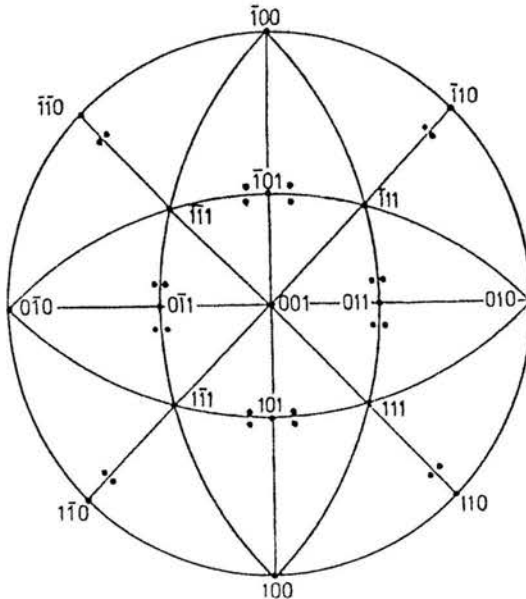
Rys.3. Zmiana energii swobodnej fazy macierzystej -  $P$  i martenzytu -  $M$  w funkcji temperatury.  $T_o$  - temperatura równowagi fazowej

Zjawiska pamięci kształtu w metalach związane są z odwracalną przemianą martenzytyczną. Warunkiem odwracalności przemiany martenzytycznej jest termosprężysty charakter tej przemiany. Deformacja towarzysząca spontanicznej przemianie martenzytycznej jest tak duża w stosunku do sztywności i wytrzymałości osnowy fazy macierzystej, że wzajemne dopasowanie struktur obu faz czyli akomodacja wywołuje odkształcenie plastyczne osnowy. W rezultacie niemożliwe jest odwracalne przemieszczanie się granicy rozdziału. Znaczna część energii odkształcenia zostaje rozproszona - zamiast zostać zmagazynowana w układzie dla utrzymania warunków odwracalności. W przemianie termosprężystej odkształcenie postaciowe jest akomodowane sprężycie dzięki czemu możliwe jest odwracalne przemieszczanie granicy rozdziału. Przebieg odwracalnej przemiany martenzytycznej przedstawia krzywa histerezy zmian ilości fazy martenzytycznej od temperatury (rys.4).



Rys.4. Zmiany natężenia linii dyfrakcyjnej fazy martenzytycznej w funkcji temperatury dla odwracalnej przemiany martenzytycznej.  $M_s$  - temperatura początku przemiany martenzytycznej.  $M_f$  - temperatura końca przemiany martenzytycznej.  $A_s$  - temperatura początku tworzenia fazy macierzystej.  $A_f$  - temperatura końca przemiany w fazę maczystą.

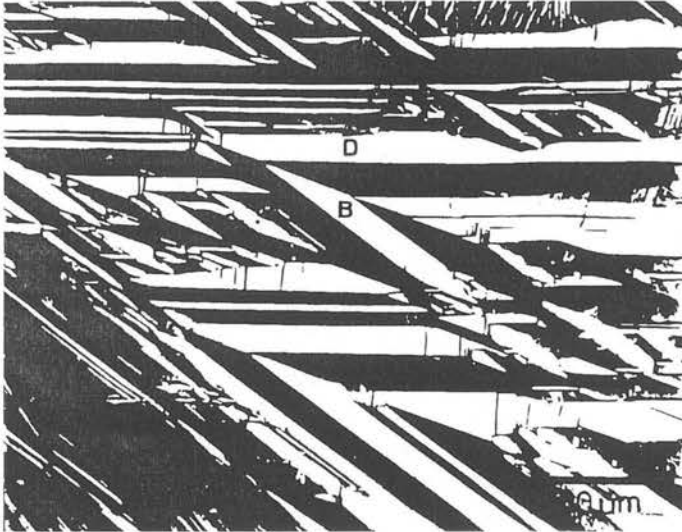
Termosprężysty charakter przemiany oznacza, że martenzyt tworzy się i wzrasta w sposób ciągły w miarę obniżania temperatury i zanika z jej wzrostem. Przemiana odwracalna zachodzi więc zasadniczo w warunkach równowagi pomiędzy energią swobodną jako siłą napędową przemiany a energią sprężystą związaną z naprężeniami przemiany. W przypadku gdy energia swobodna przeważa nad energią sprężystą przemiana zachodzi spontanicznie. Termosprężysta przemiana wymaga niewielkiego stopnia przechłodzenia  $\Delta T = T_n - M_s = 5 - 50$  K co świadczy o niewielkiej sile napędowej niezbędnej dla przemiany, wzrost płytek martenzytu zachodzi na zasadzie doskonałego i odwracalnego ruchu granic międzyfazowych. Użyteczne stopy wykazujące efekt pamięci kształtu charakteryzują się niskimi wartościami stałych sprężystości. Należą do nich stopy o strukturze faz  $\beta$  o sieci regularnej przestrzennie centrowanej. Przyjmuje się, że martenzyt w tych stopach tworzy się w wyniku ścinania w systemie  $(110)$  [ $1\bar{1}0$ ] fazy macierzystej. Analiza zależności krystalograficznych pomiędzy fazą macierzystą a martenzytyczną w oparciu o teorię fenomenologiczną wykazała, że z fazy macierzystej  $\beta$  (o sieci  $DO_{22}$ ) istnieje możliwość powstania 24 orientacji płytek martenzytu. Wyniki badań rentgenowskich potwierdziły prawidłowość tej analizy. Projekcja stereograficzna (rys.5) wykazuje układ 6 grup płaszczyzn  $\{110\}$  z czterema biegunami w każdej z tych grup. Każda z czterech płytek martenzytu jest odchylona o  $4^\circ 15'$  od biegunu  $\{110\}$  [2].



Rys. 5. Projekcja stereograficzna płaszczyzn  $\{110\}_\beta$ , stanowiących podstawę dla 24 wariantów orientacji płytek martenzytu

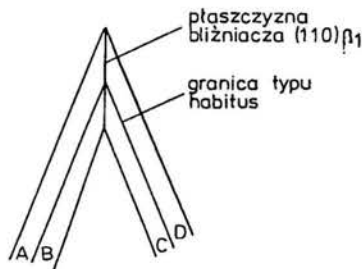


Obserwacje mikroskopowe wykazują również obecność charakterystycznych grup po cztery płytki w każdej, (rys.6).



Rys.6. Mikrofotografia martenzytu z układami grup tworzonych przez 4 płytki martenzytu

Schemat wzajemnego dopasowania tych płytek w jednej grupie przedstawiono na rys. 7.

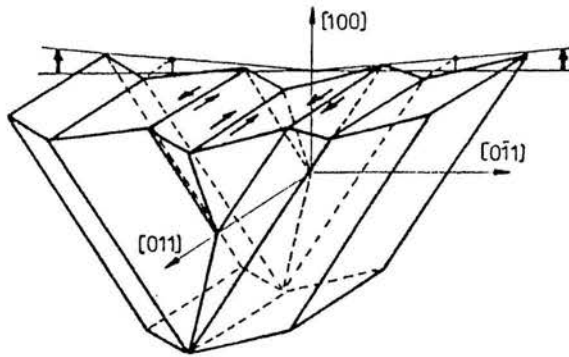


Rys.7. Schemat układu 4 płytek martenzytu tworzących grupę samoakomodującą

Granice rozdziálu płytek A i B jak również C i D są do siebie równoległe, zaś płaszczyzna pomiędzy A i D jest płaszczyzną bliźniacza tych płytek. Granice pomiędzy płytkami A i B oraz C i D są granicami typu habitus. Płytki martenzytu połączone granicą bliźniacza charakteryzują się mechanicznie doskonałym złączeniem, gdyż całkowite odkształcenie związane z ich utworzeniem jest przeciwne. Odkształcenie płytek poprzez granice typu habitus nie jest idealnie przeciwne i w rezultacie sekwencja płytek ze wspólną płaszczyzną habitus decyduje



o całkowitym odkształceniu postaciowym. To niewielkie odkształcenie może być kompensowane kolejną parą płytek poprzez granice typu habitus (rys.8).



Rys. 8. Schemat przedstawiający wzajemną akomodację odkształceń przez grupę 4 płytek martenzytu

Jak wynika z rysunku grupa 4 płytek jest samoakomodującym się układem odkształceń. Można zatem wnioskować, że całkowite odkształcenie postaciowe przemiany jest zminimalizowane w grupie składającej się z płytek o czterech wariantach orientacji.

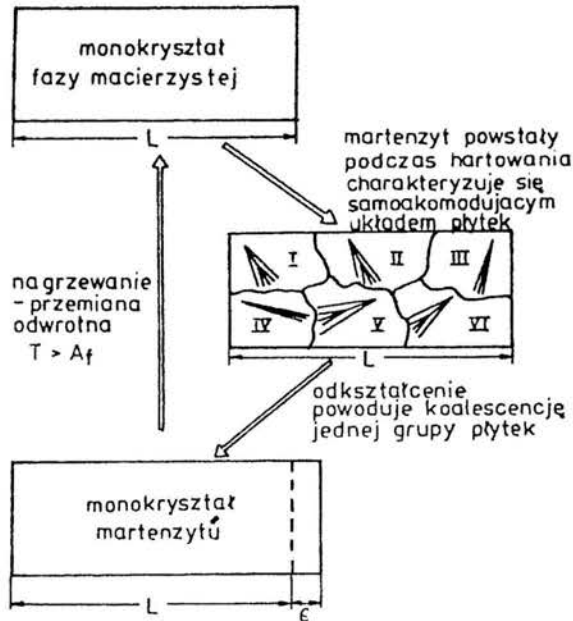
## 2. Zjawiska pamięci kształtu

Martenzyt charakteryzuje się generalnie niższą symetrią niż faza macierzysta. Konsekwencją tego jest fakt, że istnieje szereg możliwości tworzenia się fazy martenzytycznej różniącej się strukturą, natomiast istnieje tylko jedna możliwość powrotu martenzytu w fazę macierzystą. Dwuwymiarowy model przemiany (przedstawiony na rys.1) wskazuje na możliwość zajścia ścinania przez bliźniakowanie w dwóch kierunkach co prowadzi do utworzenia dwóch wariantów rombów w sieci martenzytu, jednak istnieje tylko jeden wariant sieci fazy macierzystej do której oba warianty muszą wrócić. Ten prosty model stanowi podstawę wytłumaczenia efektu pamięci kształtu [3].

Podczas chłodzenia (rys.9) monokryształu fazy macierzystej powstaje szereg grup płytek martenzytu tworzących układ samoakomodujący odkształceń. Podczas odkształcenia następuje migracja granic bliźniaczych co prowadzi do koalescencji wariantów płytek korzystnie zorientowanych wobec kierunku działającego naprężenia. W ekstremalnym przypadku może powstać pojedynczy wariant orientacji płytki martenzytu czyli monokryształ tej fazy. Zwolnienie naprężeń pozostawia trwale odkształcenie materiału. Dopiero nagrzewanie w zakresie  $A_s$  -  $A_f$  powoduje zajście przemiany odwrotnej czyli przejście odkształconego martenzytu w fazę macierzystą i związany z tym odzysk pierwotnego kształtu.

**2.1 Jednokierunkowy efekt pamięci kształtu.** Opis tego efektu jako funkcji zmian odkształcenia od temperatury przedstawiono na rys. 10.

Próbka w stanie martenzytycznym odkształcona w temperaturze otoczenia wraca podczas nagrzewania w zakresie temperatur  $A_s - A_f$  do swego pierwotnego kształtu. Na wykresie tym widoczne jest, że odzysk ten nie jest w pełni idealny, niewielka część odkształcenia nie jest odzyskiwana. Wielkość odzyskiwanego odkształcenia  $\varepsilon_p$  uzależniona jest od wielkości zadawanego odkształcenia  $\varepsilon_t$  (rys. 11).

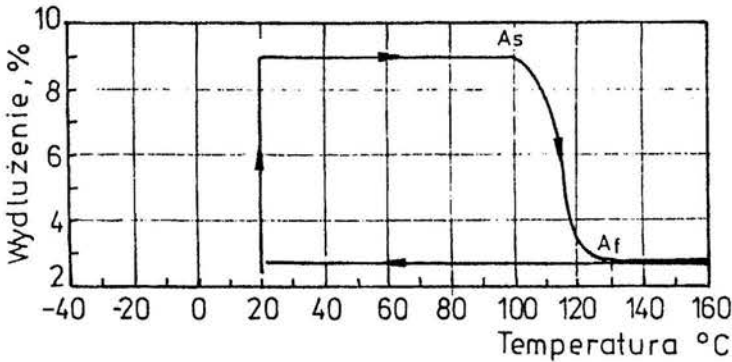


Rys.9 Schemat przedstawiający istotę efektu pamięci kształtu oparty o zależności krystalograficzne fazy macierzystej i martenzytu

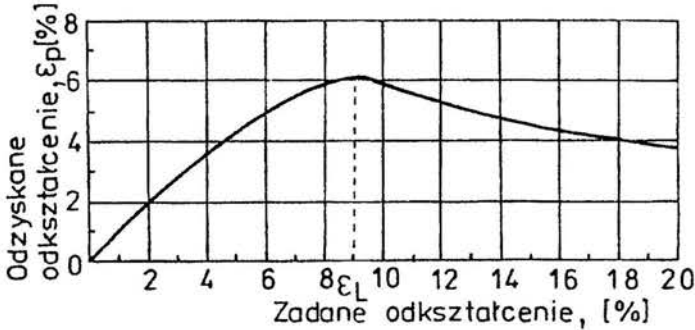
Wynika stąd, że istnieje ograniczona wielkość odkształcenia  $\varepsilon_t$ , której przekroczenie powoduje znaczny spadek odzyskiwanego kształtu. Ta wielkość granicznego odkształcenia w zależności od stopu waha się w granicach  $\varepsilon_t = 5 - 10 \%$  [4]. Istnienie granicznej wielkości odkształceń wynika z faktu że odkształcenie martenzytu nie może przekroczyć odkształcenia odpowiadającego granicy sprężystości.

W niektórych przypadkach praktycznego wykorzystania efektu pamięci kształtu istnieje potrzeba odzysku naprężenia a nie odkształcenia.

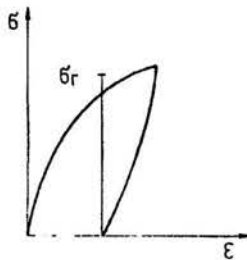
Na rys.12 przedstawiono krzywą odkształcenia próbki martenzytycznej. Podczas nagrzewania w zakresie temperatur  $A_s - A_f$  w umocowanej próbce a więc nie mającej możliwości odzysku pierwotnego kształtu będzie się indukowało naprężenie



Rys. 10. Odzysk kształtu podczas nagrzewania próbki odkształconej w stanie martenzytycznym. Podczas chłodzenia nie występują żadne zmiany kształtu



Rys. 11. Wielkość odzyskiwanego odkształcenia w zależności od stopnia deformacji dla stopu

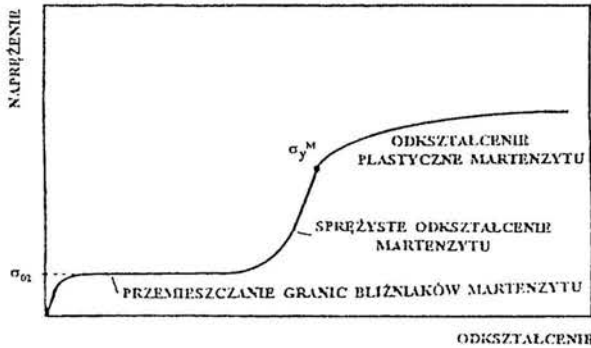


Rys. 12. Indukowanie naprężeń wewnętrznych przy stłumieniu odzysku kształtu

wewnętrzne  $\sigma_r$ . Wielkość tego naprężenia zależy od wielkości pierwotnego odkształcenia próbki. Perkins [4] w oparciu o badania stopów Ni-Ti stwierdził, że wielkość  $\sigma_r$  jest związana z naprężeniem  $\sigma^{P \rightarrow M}$  indukowania martenzytu podczas odkształcenia fazy macierzystej i może być w przybliżeniu określona jako  $\sigma_r \cong 0.8$

$\sigma^{P-M}$  dla danych warunków temperatury i odkształcenia. Trwale odkształcenie próbki martenzytycznej ma charakter odkształceń sprężystych a nie plastycznych.

Odształcanie stopów NiTi znajdujących się w stanie martenzytycznym pozwala na krzywej naprężenie - odkształcenie (rys.13) wyróżnić trzy charakterystyczne zakresy.

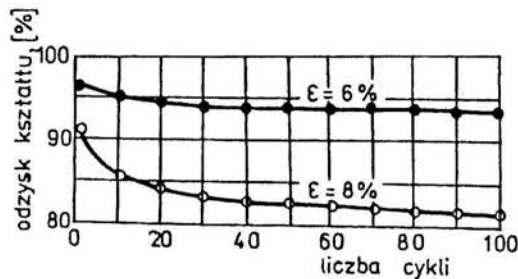


Rys. 13. Krzywa umocnienia dla fazy martenzytycznej

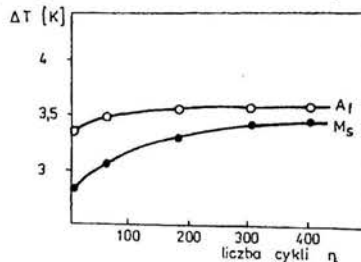
Pierwszy zakres z charakterystycznym plateau odpowiada reorientacji płytek martenzytu oraz migracji granic bliźniaczych w płytkach martenzytu. Drugi zakres na krzywej wyraża się silnym liniowym wzrostem naprężeń i wynika z przecinania się układu płytek. W obszarach, gdzie takich przecięć było mniej - obserwowano obecność dyslokacji. Ich obecność tłumaczono koncentracją naprężeń pochodzących od niedopasowania sąsiadujących grup płytek martenzytu. Koncentracja naprężeń może w niektórych obszarach przekraczać granicę plastyczności wywołując poślizg. Trzeci zakres na krzywej odkształcenia odpowiada procesowi plastycznego odkształcenia martenzytu. Podobną krzywą odkształcenia można uzyskać dla stopu, który znajduje się całkowicie w stanie fazy macierzystej. Pierwszy zakres krzywej odpowiada indukowaniu martenzytu naprężeniem, zaś pozostałe zakresy są tłumaczone podobnie jak dla odkształcenia martenzytu. Zaznaczone na krzywej punkty  $\sigma_{02}$  i  $\sigma_{1}^{M}$  interpretuje się jako naprężenia, przy których zachodzą w dużej skali procesy dyslokacyjne. Pierwszy z tych punktów odpowiada poślizgowi w płaszczyźnie bliźniaczej, któremu towarzyszą dyslokacje, zaś drugi ogólnemu poślizgowi po przekroczeniu granicy plastyczności. Wzrost temperatury odkształcenia powyżej  $M_s$  powoduje wzrost naprężenia  $\sigma_{02}$  aż do zaniku plateau, kiedy naprężenie  $\sigma_{1}^{M}$  odpowiada  $\sigma_{02}$ . Wiadomo, że powyżej temperatury  $A_r$  występuje zjawisko pseudosprężystości związane z odwracalną przemianą martenzytyczną indukowaną naprężeniami.

Duże znaczenie praktyczne posiada powtarzalność jednokierunkowego efektu pamięci kształtu towarzysząca cyklicznej przemianie martenzytycznej.

Zmiana odzyskiwanego odkształcenia w funkcji liczby cykli przemiany martenzytycznej (odkształcenie wielkością  $\epsilon$  w temperaturze  $T < M_f$  i nagrzewanie do  $T > A_f$ ) dla stopu NiTi podano w pracy [5] (rys.14). Dwie krzywe na tym rysunku odpowiadają dwóm różnym wielkościom zadawanego odkształcenia. Widoczny jest stopniowy spadek odzysku kształtu w miarę wzrostu liczby cykli przemian aż do ustabilizowania, przy czym dla większego zadawanego odkształcenia odzysku kształtu jest mniejszy. Takie zachowanie tłumaczy się nieidealnymi termosprężystymi właściwościami martenzytu polikrystalicznych metali co wynika z obecności granic ziarn fazy macierzystej. Powtarzanie cyklu termicznego przemiany martenzytycznej powoduje zmiany temperatur charakterystycznych i zakłóca przebieg przemiany. Perkins i Muesing [6] badali cykliczny przebieg przemiany dla stopu CuZnAl stosując metodę kalorymetryczną stwierdzając wzrost temperatur  $M_s$  i  $A_f$  w miarę rosnącej liczby cykli (rys.15) oraz spadek  $M_f$ , zaś  $A_s$  pozostaje bez zmian. Wzrost temperatury  $M_s$  w miarę powtarzania przemiany tłumaczy się większą aktywnością zarodków martenzytu. Badania mikroskopowe wykazały generowanie się dyslokacji na granicy płytek martenzytu i fazy macierzystej w miarę wzrostu liczby cykli przemian. Te dyslokacje stabilizują martenzyt co przejawia się wzrostem  $A_f$ . Równocześnie wzrost liczby cykli przemian powoduje zmniejszenie objętości materiału biorącego udział w przemianie.

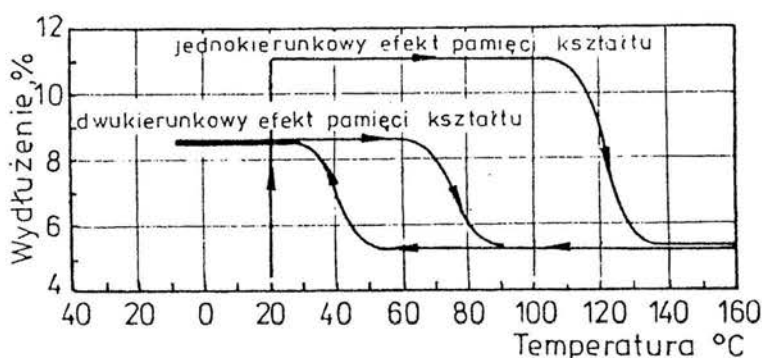


Rys. 14. Wpływ liczby cykli przemian na wielkość odzysku kształtu w stopie NiTi



Rys. 15. Wpływ liczby cykli przemian na zmiany temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej w stopie CuZnAl

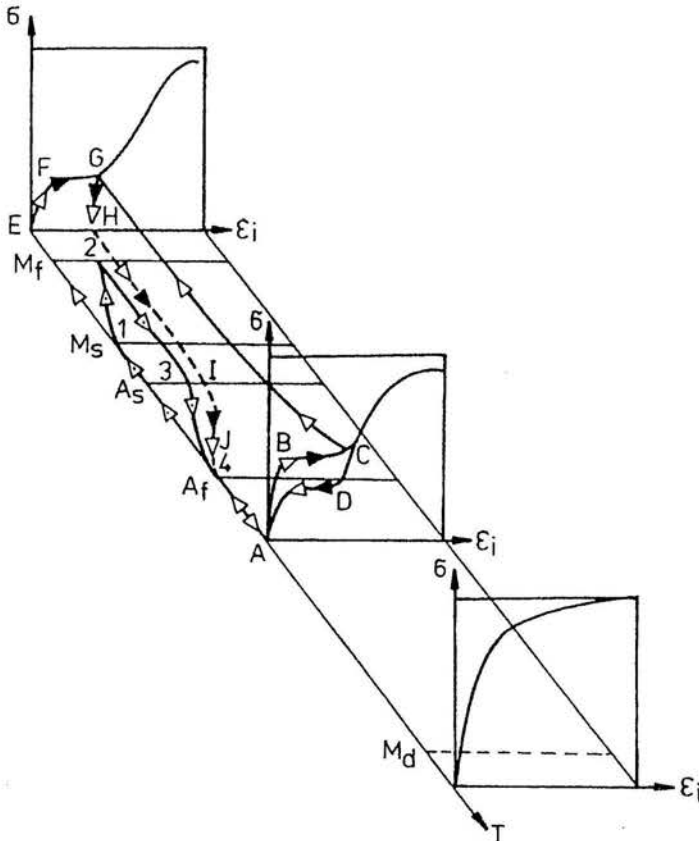
**2.2. Dwukierunkowy efekt pamięci kształtu.** W jednokierunkowym efekcie pamięci kształtu odzysk pierwotnej geometrii przedmiotu następuje podczas nagrzewania, a w czasie chłodzenia nie występuje zmiana kształtu. Stop „pamięta” zatem jedynie kształt wysokotemperaturowej fazy macierzystej. W dwukierunkowym efekcie pamięci kształtu stop zachowuje się tak jakby zapamiętał zarówno kształt wysokotemperaturowej fazy macierzystej jak i niskotemperaturowej fazy martenzytycznej [7]. Dwukierunkowy efekt pamięci kształtu związany jest zatem z cyklicznym przebiegiem przemian w zakresie  $M_f$ - $A_f$ , które wywołują odwracalne zmiany kształtu próbki bez udziału zewnętrznego naprężenia. Na rys. 16 przedstawiono dla porównania jedno i dwukierunkowy efekt pamięci kształtu. Ten drugi przedstawić można w postaci krzywej histerezy i może być osiągnięty wielokrotnym powtórzeniem jednokierunkowego efektu.



Rys. 16. Schematyczne przedstawienie jedno- i dwukierunkowego efektu pamięci kształtu

Przemiana martenzytyczna podczas oziębiania zachodzi zazwyczaj przez tworzenie zdeorientowanych płytek martenzytu. W rezultacie w dostatecznie dużej próbce nie występuje żadna makroskopowa zmiana kształtu poza zmianą objętości. Natomiast występowanie w próbce uprzywilejowanej orientacji zarodków martenzytu prowadzi do ograniczenia wariantów orientacji płytek, co z kolei powoduje anizotropowe, makroskopowe zmiany kształtu. Jeżeli zarodki te nie zostaną zniszczone podczas odwracalnej przemiany w fazę macierzystą, lub przez wysokotemperaturowe wyżarzanie, przemiany powodujące zmiany kształtu mogą być powtarzane cyklicznie przez chłodzenie i nagrzewanie. Szczególnym przykładem dwukierunkowego efektu pamięci kształtu jest przemieszczanie się pojedynczej granicy międzyfazowej w wyniku obecności jednego tylko zarodka. Obecność trwałego zarodka można wymusić przez odkształcenie plastyczne fazy macierzystej względnie martenzytu lub przez wzbudzenie pierwszej przemiany pod działaniem jednoosiowego naprężenia. Perkins [8] podsumowując metody indukowania dwukierunkowego efektu pamięci kształtu wyróżnia następujące trzy techniki:

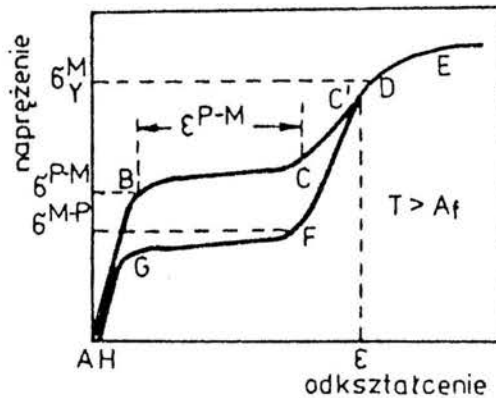
- odkształcenie próbki w stanie martenzytycznym, nagrzanie powyżej temperatury  $A_f$  i następne chłodzenie poniżej  $M_f$ . W przypadku, gdy odkształcenie jest dostatecznie duże, lub w wyniku wielokrotnego powtarzania opisanej procedury następuje zaindukowanie dwukierunkowego efektu pamięci kształtu
- odkształcenie próbki powyżej temperatury  $A_f$  prowadzące do indukowania martenzytu przyłożonym naprężeniem, czyli wywołanie zjawiska pseudosprężystości. Cykliczne powtarzanie tej obróbki mechanicznej prowadzi do zaindukowania dwukierunkowego efektu pamięci kształtu - nałożenie obu wyżej przedstawionych metod. Próbka odkształcona powyżej temperatury  $A_f$  zostaje ochłodzona poniżej  $M_f$  pod działającym zewnętrznym naprężeniem. Ta technika treningu jest najskuteczniejsza. Indukowanie dwukierunkowego efektu pamięci kształtu przebiega w tej metodzie według schematu opisanego punktami ABCGHJIJ (rys. 17). Wraz ze wzrostem liczby cykli treningu rośnie wielkość zaindukowanego dwukierunkowego efektu pamięci kształtu.



Rys. 17. Schematyczne przedstawienie metod indukowania dwukierunkowego efektu pamięci kształtu

Mechanizm dwukierunkowego efektu pamięci kształtu nie został jeszcze w pełni wyjaśniony. Delaey i Thienel [9] poprzez obserwacje zmian morfologii martenzytu w stopie CuZnAl stwierdzili, że efekt ten związany jest z utworzeniem uprzywilejowanej orientacji płytek martenzytu. Koncepcję tę potwierdzili Schroeder i Wayman [10] obserwacjami mikroskopowymi na monokryształach stopu CuZn. Perkins [11] wskazał na niejednorodność odkształcenia i generowania dyslokacji, które mogą częściowo tłumaczyć dwukierunkowy efekt pamięci kształtu. Istnieje możliwość generowania dyslokacji w procesie trenowania próbek, które mogą działać jako miejsca zarodkowania płytek martenzytu o uprzywilejowanej orientacji.

**2.3. Zjawisko pseudosprężystości.** Zjawisko pseudosprężystości jest związane z odwracalną przemianą martenzytyczną wywołaną zewnętrznym naprężeniem. Powstawanie martenzytu w zakresie  $T > A_f$  jest związane z nieliniowym sprężystym odkształceniem o wielkości od kilku do kilkunastu procent, które całkowicie zanika podczas odciążenia. Schematyczne przedstawienie zjawiska pseudosprężystości w procesie powstawania i zanikania martenzytu pokazano na rys. 18.

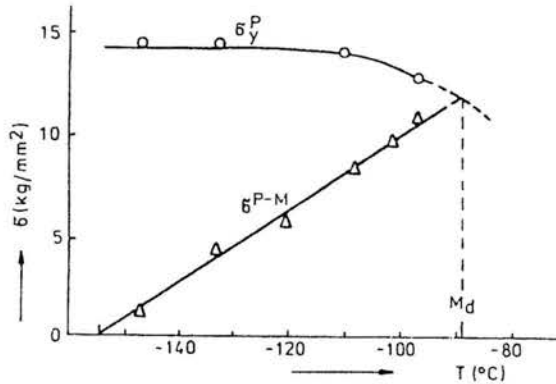


Rys. 18. Schematyczne przedstawienie zjawiska pseudosprężystości dla monokryształów

Odcinek AB przedstawia sprężyste odkształcenie fazy macierzystej. W punkcie B który odpowiada poziomowi naprężenia  $\sigma^{P-M}$  zaczyna się tworzyć pierwsza płytka martenzytu. Przemiana martenzytyczna jest całkowicie zakończona w punkcie C. Nachylenie odcinka BC jest miarą oporu przebiegu przemiany. Dalszy wzrost naprężenia w próbce o strukturze już martenzytycznej powoduje sprężyste odkształcenie martenzytu - co odpowiada odcinkowi CC'. W punkcie D osiągnięta zostaje granica plastyczności  $\sigma_Y^M$  martenzytu, dalej odkształca się on plastycznie drogą przemieszczania się dyslokacji aż do wystąpienia złomu. Jeżeli naprężenie zostaje zwolnione np. w punkcie C' a więc przed osiągnięciem granicy plastyczności



to odkształcenie zanika w kilku stadiach. Odcinek C'F odpowiada sprężystemu odciążeniu martenzytu. Po osiągnięciu naprężenia  $\sigma^{M-P}$  w punkcie F zaczyna się odwracalna przemiana i ilość martenzytu maleje aż do całkowitej przemiany w fazę macierzystą (punkt G) zaś odkształcenie zanika całkowicie. Naprężenie konieczne do zainicjowania przemiany martenzytowej ( $\sigma^{P-M}$ ) jest liniową funkcją rosnącą wraz z temperaturą, natomiast granica plastyczności fazy macierzystej maleje ze wzrostem temperatury (rys. 19).



Rys. 19. Temperaturowe zmiany naprężenia indukującego martenzyt w fazie macierzystej  $\sigma^{P-M}$  oraz granicy plastyczności fazy macierzystej  $\sigma_y^P$ .

Temperatura, w jakiej obie krzywe się przecinają odpowiada temperaturze  $M_d$  co oznacza, że powyżej tej temperatury nie nastąpi tworzenie się martenzytu, lecz odkształcenie plastyczne fazy macierzystej. Przecięcie krzywej  $\sigma^{P-M}$  z osią temperatury wyznacza temperaturę  $M_s$ . Zależność wielkości naprężenia wymaganego do indukowania martenzytu od temperatury można przedstawić w postaci zmodyfikowanego równania Clausiusa-Clapeyrona [54] :

$$\frac{d\sigma^{P-M}}{dT} = \frac{\rho \Delta H}{\epsilon_L T_o}$$

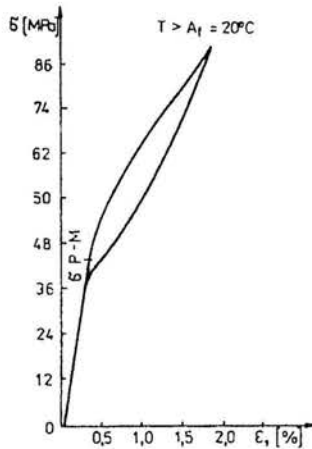
gdzie:

$\epsilon_L$  - maksymalna wielkość odkształcenia makroskopowego realizowanego w wyniku przemiany martenzytowej,  $\Delta H$  - entalpia przemiany,  $T_o$  - temperatura przemiany, najczęściej definiowana jako  $T_o = \frac{1}{2} (M_s + A_f)$ ,  $\rho$  - gęstość stopu.

Zależność temperaturową naprężenia  $\sigma^{P-M}$  przedstawioną na rys.19 twierdzono dla wielu stopów charakteryzujących się pamięcią kształtu. Naprężenie  $\sigma^{P-M}$  maleje ze spadkiem temperatury w wyniku malejącej stabilności fazy macierzystej w miarę zbliżania się do temperatury  $M_s$ . Przy przemianie odwrotnej martenzytu w fazę

macierzystą. martenzyt bardziej stabilny w niższej temperaturze. wymaga znaczniejszego obniżenia naprężeń. W przypadku gdy temperatura jest zbyt niska, odciążenie nie spowoduje zajścia przemiany odwrotnej co oznacza, że nie wystąpi zjawisko pseudosprężystości zaś powrót do fazy macierzystej zachodzi dopiero w wyniku nagrzewania czyli jednokierunkowego efektu pamięci kształtu.

Porównawcze badania przebiegu zjawiska pseudosprężystości dla mono- i polikryształów w stopie CuZnAl przedstawiono w pracy [21]. W polikrystalicznych stopach występują dodatkowe czynniki zakłócające przebieg zjawiska w porównaniu do monokryształu (rys.20).



Rys.20. Krzywe naprężenie-odkształcenie w zjawiska pseudosprężystości dla polikrystalicznej próbki

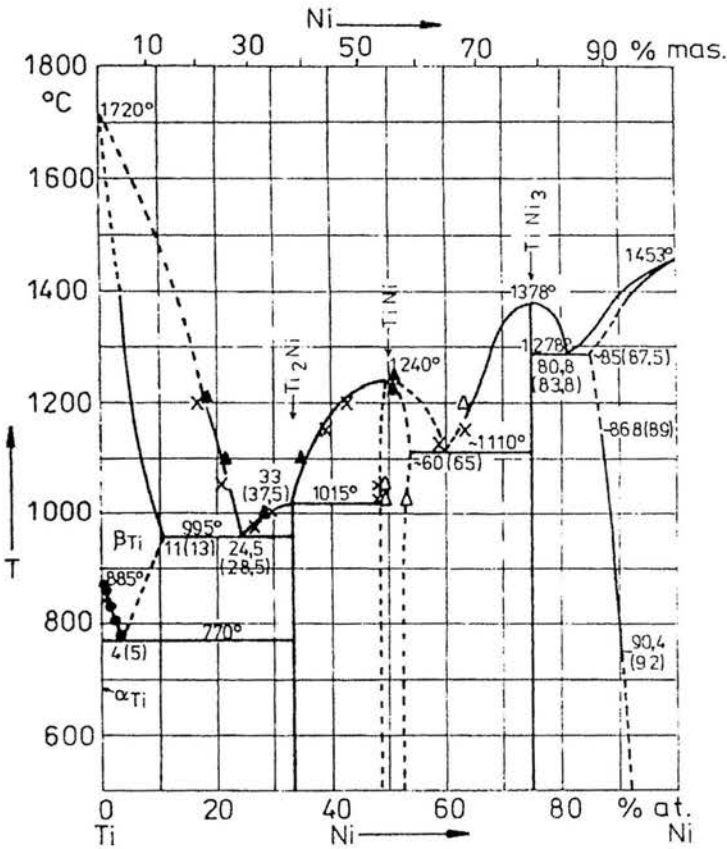
Wielkość odkształceń sprężystych uzyskiwanych dla polikrystalicznego stopu jest znacznie mniejsza niż dla pojedynczego kryształu, ponadto jak to wynika z krzywych  $\sigma - \epsilon$  kontynuowanie przemiany martenzytycznej wymaga stałego wzrostu naprężenia, podczas gdy w monokryształe przebiega przy nieznacznym jego wzroście. Tłumaczy się to odkształceniem plastycznym obszarów granic ziarn fazy macierzystej co sprawia, że przemiana kończy się przy wyższym stanie naprężeń niż w monokryształe.

### 3. Stopy metali wykazujące pamięć kształtu

Spośród wielu stopów, w których stwierdzono występowanie pamięci kształtu można wymienić następujące: Ni-Ti, Fe-Ni, Cu-Zn, In-Tl, Au-Cd, Cu-Al. Praktyczne zastosowanie znalazły jak dotąd stopy Ni-Ti oraz trójskładnikowe stopy miedzi: Cu-Zn-Al i Cu-Al-Ni.

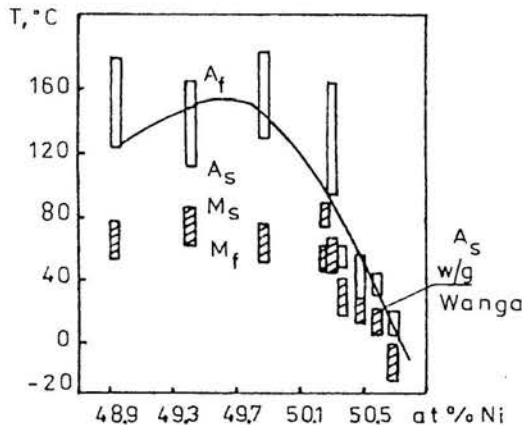
**3.1. Stopy NiTi.** Efekt pamięci kształtu w stopach NiTi i jego potencjalne możliwości praktycznego wykorzystania stwierdzono w latach 1960-65 w USA w Naval Ordnance Laboratory. Praktyczne zastosowanie znalazły stopy o zawartości 53-57% mas. niklu znane pod nazwą „Nitinol”. Dzięki względnie wysokim własnościom mechanicznym tych stopów istnieje również możliwość zadawania większych odkształceń. Wielkość zadawanych dla odzysku odkształceń nie może przekroczyć 8%.

**3.1.1. Układ równowagi NiTi.** Stopy o składzie równoatomowym tworzą fazę międzymetaliczną NiTi - znakowaną jako faza  $\beta$  (rys.21).



Rys.21. Układ równowagi fazowej Ni-Ti

Stopy o wyższej zawartości tytanu zawierają dodatkowo fazę  $Ti_2Ni$  powstającą w wyniku reakcji perytektycznej. Natomiast stopy bogatsze w nikiel, obok  $NiTi$  zawierają dodatkową fazę  $Ni_3Ti$ . W literaturze [13] istnieją pewne rozbieżności dotyczące przebiegu linii rozdziału faz na wykresie, oraz przemian w niższych temperaturach. Należy przyjąć, że obszar jednofazowy  $NiTi$  poniżej temperatury  $500^\circ C$  jest ograniczony do wąskiego zakresu wokół składu równoatomowego. Trudność oceny różnic w podawanych układach równowagi związana jest z czystością stopów. Znany jest fakt dużej podatności tych stopów na utlenienie i nawęglanie. Nawęglanie stopu następuje w procesie topnienia w tyglu grafitowym i jest powodem powstania węgla  $TiC$ . Zawartość 0,16% mas. C w stopie wiąże 0,56% mas. Ti, co powoduje obniżenie zawartości tego składnika w stopie i zmianę składu chemicznego stopu. Podatność do utleniania ciekłego metalu ujawnia się obecnością w stopie tlenków  $Ti_2O_3, Ni_2O_3$ , co również powoduje wzbogacenie stopu w nikiel i przeszkadza w uzyskaniu namiarowego składu. Znaczenie dokładności w uzyskaniu zamierzonego składu chemicznego stopu wynika z dużej czułości temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej od składu stopu (rys.22). Na rysunku krzywa (1) została uzyskana przez Wanga zaś pozostałe wyniki przez Ehrensteina [24].

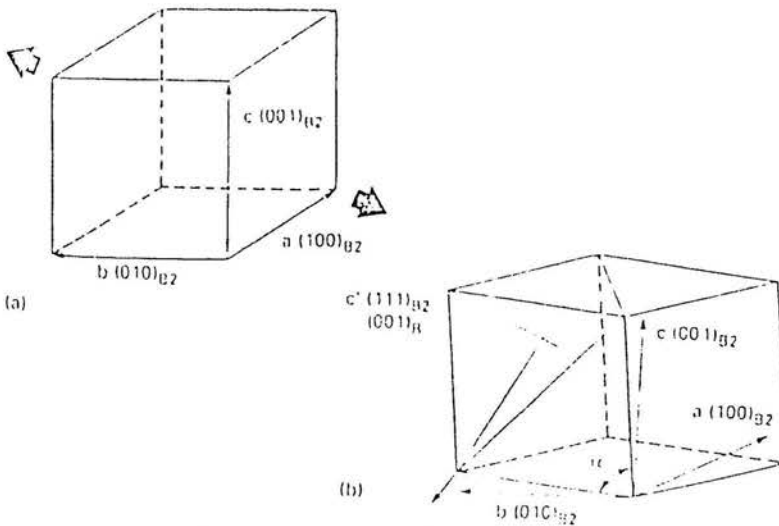


Rys.22. Zmiany temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej w zależności od zawartości niklu w stopach Ni-Ti

**3.1.2. Struktura stopów  $NiTi$ .** Faza  $NiTi$  ma uporządkowaną sieć regularną typu B2 ( $CsCl$ ) o grupie przestrzennej  $Pm\bar{3}m$ . Parametr  $a_0$  komórki elementarnej tej fazy jest funkcją składu chemicznego i temperatury, i wynosi on 3,02

Struktura martenzytu w stopach  $NiTi$  była przez szereg lat przedmiotem kontrowersji. Obecnie zgodnie przyjęto, że jest to jednoskośnie zniekształcona sieć rombowa struktury typu B19 ( $AuCd$ ) i stąd przyjęto ją oznaczać jako B19'.

Komórkę fazy B19' można opisać parametrami  $a_0 = 2.885 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 4.120 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 4.622 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 96.8^\circ$ . Zawiera ona 2 atomy Ni i 2 atomy Ti, których pozycje w dalszym ciągu stanowią przedmiot dyskusji co wynika z przyjmowanych w mechanizmie przemiany przesunięć atomów. Odkształcenie nie wywołuje zmiany struktury martenzytu. Przemiana fazy B2 w martenzyt B19' może być poprzedzona przemianą w fazę R. Faza R stanowi romboedryczne zniekształcenie sieci B2. Zmianę sieci B2→R przedstawiono schematycznie na rys.24. Romboedryczne zniekształcenie sieci B2 następuje wzdłuż kierunku  $\langle 111 \rangle$ . Chandra i Purdy [14] wyznaczyli parametry sieci fazy R:  $a_0 = 9.03 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.3^\circ$ . W przypadku gdy przemiana zachodzi w sekwencji B2→R→B19', powyżej temperatury  $M_s$  obserwuje się szereg zjawisk towarzyszących powstawaniu fazy R. Przede wszystkim obserwuje się dodatkowe dyfuzyjne refleksy na elektronogramach w pozycjach  $\frac{1}{3}\langle 110 \rangle$ , obniżenie niektórych stałych sprężystości oraz pojawienie się piku na krzywych oporności elektrycznej. Ponadto na rentgenogramach występuje rozdzielenie refleksu 110 fazy NiTi zaś pomiar tarcia wewnętrznego wykazuje powstanie dodatkowego piku.

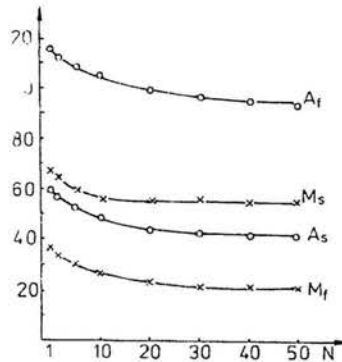


Rys.23. Zmiana sieci związana z przemianą fazy macierzystej (a) w fazę R (b)

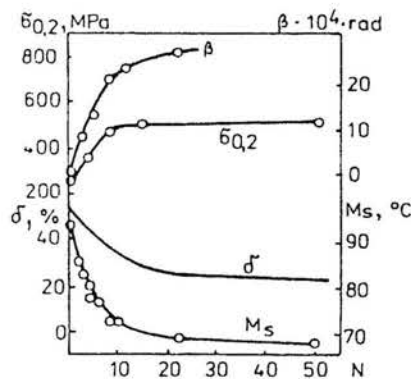
Aktualnie przeważa opinia, że przemiana w fazę R stanowi odrębną przemianę o charakterze martenzytycznym. Przemianie tej towarzyszy również efekt pamięci kształtu, lecz wielkość odzyskanego odkształcenia nie może przekroczyć 1.5%. Ze względu jednak, że przemiana ta podczas chłodzenia i nagrzewania zachodzi z niewielką histerezą temperatury - znajduje zastosowanie w regulatorach temperatury. Przemiana w fazę R zachodzi przy następujących uwarunkowaniach:

- w stopach o podwyższonej zawartości Ni,
- w wyniku odkształcenia plastycznego i niskotemperaturowego wyżarzania,
- w wyniku procesu starzenia,
- w przypadku dodatków stopowych: Fe, Al.

**3.1.3. Wpływ obróbki cieplnej na stabilność właściwości i struktury stopów NiTi. Cykliczny przebieg przemiany martenzytycznej.** Cykliczne powtarzanie przemiany martenzytycznej związane jest z przesunięciem jej temperatur charakterystycznych i tworzeniem fazy R. Ling i Kaplow [15] interpretują obniżenie temperatur charakterystycznych przemiany obserwowane po 50 cyklach jako rezultat stabilizacji fazy macierzystej w wyniku generowania w niej dyslokacji utrudniających przemianę martenzytyczną. Zmiana poszczególnych temperatur charakterystycznych w zależności od liczby cykli przemian przedstawiono na rys.24. Wynika stąd, że po kilku cyklach, w wyniku których następuje obniżenie temperatur przemian proces przemiany martenzytycznej się stabilizuje.



Rys.24. Wpływ liczby cykli przemian na zmiany temperatur charakterystycznych



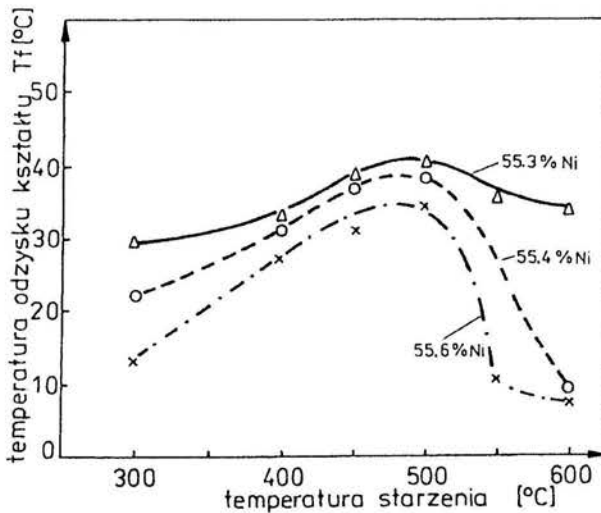
Rys.25. Wpływ liczby cykli przemian na zmiany własności mechanicznych i szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnej

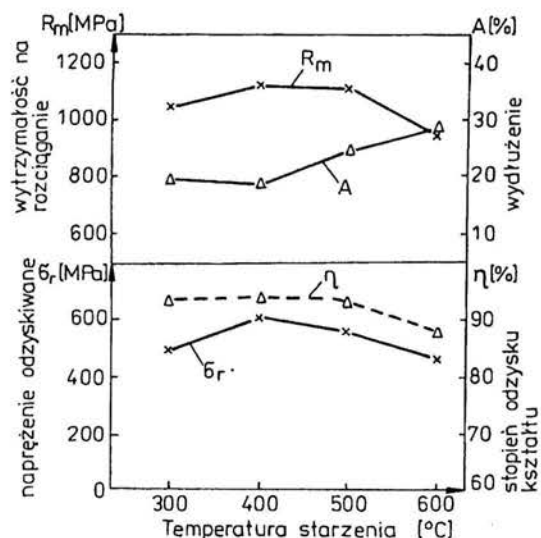
Cykliczne powtarzanie przemiany oddziałuje również na wzrost granicy plastyczności, obniżenie wydłużenia i wzrost szerokości połowkowej refleksów dyfrakcyjnych fazy macierzystej (rys.25). Potwierdza to równocześnie fakt stabilizacji właściwości po kilkunastu cyklach przemiany.

### Starzenie

Proces starzenia jest skuteczny dla stopów o podwyższonej zawartości niklu w stosunku do składu równoatomowego. Badania wykazały, że starzenie stopu o zawartości 50,3% at.Ni nie wywołuje zmian w temperaturze  $M_s$  w przeciwieństwie do stopu zawierającego 51,3% at.Ni.

Wzrost temperatury  $M_s$  w wyniku starzenia tłumaczy się zubożeniem osnowy w nikiel wskutek wydzielania się cząstek fazy bogatej w ten składnik. Badanie właściwości mechanicznych wykazało wzrost wytrzymałości w wyniku starzenia oraz zmniejszenie zakresu odkształcania pseudosprężystego w stosunku do stopu przesyconego. Wpływ temperatury starzenia na zmiany  $A_f$  dla 3 różniących się zawartością niklu stopów przedstawia rys. 26. Największe przesunięcie temperatury  $A_f$  następuje w wyniku starzenia w temperaturze 500°C. Zmiany właściwości mechanicznych i odzysku kształtu w funkcji temperatury starzenia widoczne są na rys. 27. Najwyższą wytrzymałość i stopień odzysku kształtu uzyskuje się po starzeniu w zakresie 400-500°C. Wzrost czasu starzenia powyżej 1 godziny powoduje spadek zarówno stopnia odzysku kształtu jak i wytrzymałości na rozciąganie - co jest wynikiem wzrostu wielkości wydzielających się cząstek fazy  $TiNi_3$ .





Rys.27. Wpływ temperatury starzenia na właściwości mechaniczne i odzysk kształtu stopu o zawartości 55,4% mas. Ni

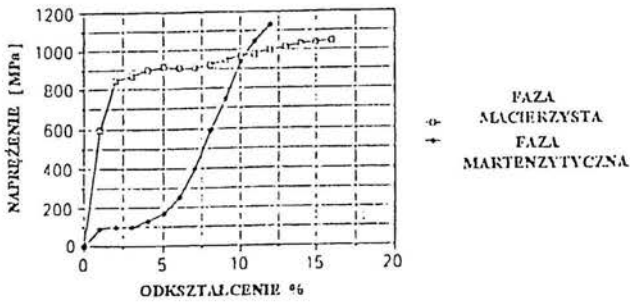
Struktura i skład chemiczny wydzielających się w procesie starzenia faz metastabilnych i równowagowych zależy zarówno od składu chemicznego stopu jak też od parametrów procesu starzenia [16]. Wydzielające się w pierwszym stadium starzenia cząstki faz ulegają przemianom w miarę wydłużania czasu starzenia.

Proces starzenia stopów NiTi o podwyższonej zawartości niklu traktowany jest obecnie jako jedna z możliwości ulepszania właściwości tych stopów [17].

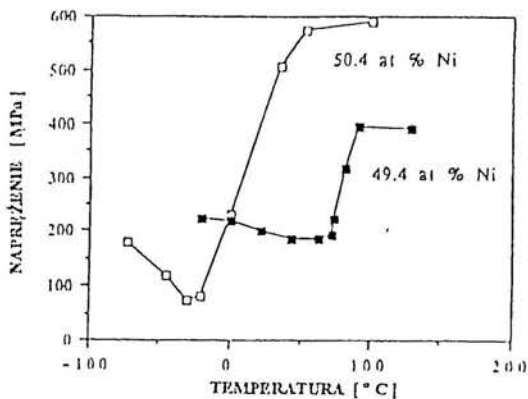
**3.1.4. Właściwości mechaniczne.** Właściwości mechaniczne są czułe na zmiany struktury i przebieg przemian fazowych stopów. Stąd wydaje się celowe przedstawienie charakterystyk temperaturowych podstawowych właściwości mechanicznych stopów. Oceniając i porównując właściwości mechaniczne stopów należy mieć na uwadze silny wpływ składu chemicznego na ich skład fazowy w danej temperaturze. Na rys. 28 przedstawiono dla porównania krzywe umocnienia dla fazy martenzytycznej i macierzystej. Charakterystyczne procesy odkształcenia martenzytu omówiono prezentując krzywą  $\sigma - \epsilon$  na rys.13 Krzywa umocnienia fazy macierzystej podobna jest do prezentowanych dla konwencjonalnych metali. Na uwagę zasługuje wielokrotna różnica wielkości naprężeń dla fazy macierzystej w stosunku do martenzytu. Stanowi to podstawę konstrukcji siłowników wykorzystujących efekt pamięci kształtu. Różnica naprężeń dla obu faz jest szczególnie duża dla stopów NiTi z dodatkiem miedzi ze względu na niższą wytrzymałość martenzytu w stosunku do stopów dwuskładnikowych. Znaczące



różnice granicy plastyczności  $\sigma_y$  dla obu faz zależą również istotnie od składu chemicznego stopów NiTi. Uwidacznia to rys.29, na którym przedstawiono zmiany  $\sigma_y$  w funkcji temperatury. Znaczący skok tego naprężenia występuje w zakresie temperatur przemiany martenzytycznej.



Rys.28. Krzywa umocnienia stopu Ni-Ti 10% Cu dla fazy macierzystej i martenzytycznej

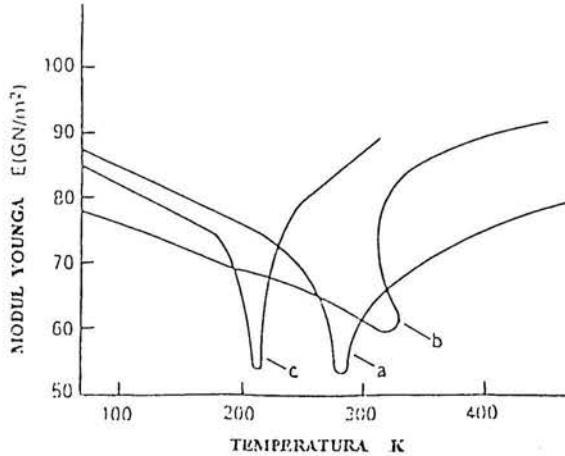


Rys.29. Granica plastyczności w funkcji temperatury dla dwóch stopów Ni-Ti

Projektowanie konstrukcji często opiera się na wykorzystaniu jako parametru - modułu sprężystości, jednak w odniesieniu do metali z pamięcią kształtu nie jest to metoda prosta.

Na rys.30 przedstawiono temperaturowe zmiany modułu Younga dla trzech stopów NiTi. Widoczne są drastyczne zmiany modułu podczas chłodzenia fazy macierzystej podczas zbliżania się do temperatury  $M_s$ . Innym czynnikiem komplikującym w procedurze posługiwania się modulem sprężystości jest fakt, że nachylenie linii sprężystego obciążania i odciążania się różnią. W szczególności krzywa odciążania nie jest linią prostą. Wartości własności mechanicznych i

fizycznych użytecznych stopów wykazujących pamięć kształtu nie są na ogół publikowane, gdyż silnie zależą od składu chemicznego oraz parametrów procesu wytwarzania i końcowej obróbki cieplnej. Z tego względu dane przedstawione w tablicy 1 należy traktować jako wartości przybliżone.



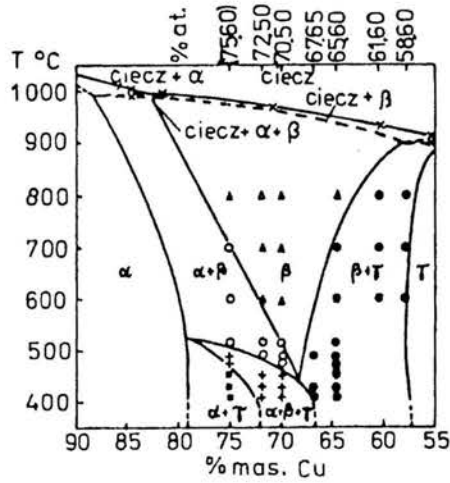
Rys.30. Zmiany modułu Younga w funkcji temperatury dla trzech stopów Ni-Ti

### 3.2. Stopy Cu-Zn-Al

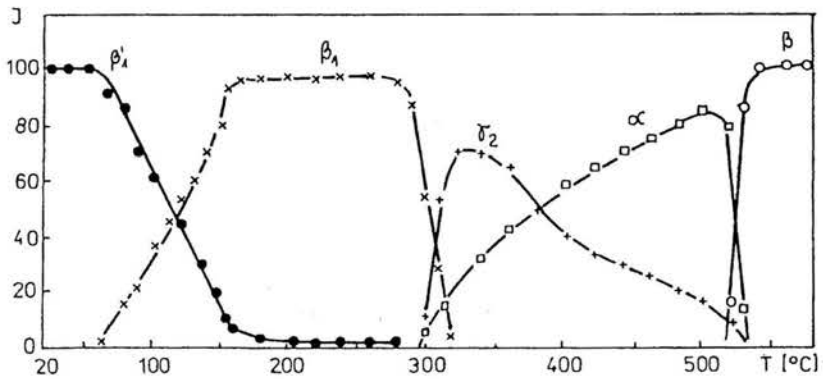
**3.2.1. Układ równowagi fazowej i wykres CTP.** Trójskładnikowy układ równowagi fazowej stopów Cu-Zn-Al był badany przez Bauera i Hansena, niektóre z tych przekrojów są opublikowane przez Copper Development Association [18]. W wyniku ostatnich badań zostały one poprawione i są podane w pracy [19], z której dla przykładu wybrano wykres na rys. 31. Martenzyt w stopach Cu-Zn-Al uzyskuje się w wyniku hartowania wysokotemperaturowej fazy  $\beta$ . Zatem stopy z pamięcią kształtu ograniczone są do składów w zakresie których występuje wysokotemperaturowa faza  $\beta$ . Podczas chłodzenia faza  $\beta$  ulega uporządkowaniu tworząc nadstrukturę  $\beta_2$  typu B2 a następnie  $\beta_1$  typu DO<sub>3</sub>, zaś poniżej temperatury  $M_s$  ulega przemianie w martenzyt, który dziedziczy uporządkowanie atomowe macierzystej fazy  $\beta_1$ . Przebieg przemian podczas oziębiania fazy  $\beta$  ma więc następującą kolejność:  $\beta \rightarrow \beta_2$  (B2)  $\rightarrow \beta_1$  (DO<sub>3</sub>)  $\rightarrow \beta_1'$  (18R)

Uzyskany w wyniku hartowania martenzyt jest metastabilny i podczas nagrzewania zachodzi przemiana w uporządkowaną fazę macierzystą  $\beta_1$ , która z kolei ulega rozpadowi eutektoidalnemu w fazy równowagowe  $\alpha + \gamma_2$ .

Przebieg przemian podczas nagrzewania martenzytu ilustrują wyniki wysokotemperaturowych badań rentgenowskich (rys.32). Z przedstawionego wykresu wynika, że odwracalność przemiany martenzytycznej jest ograniczona do trwałości fazy  $\beta_1$ .

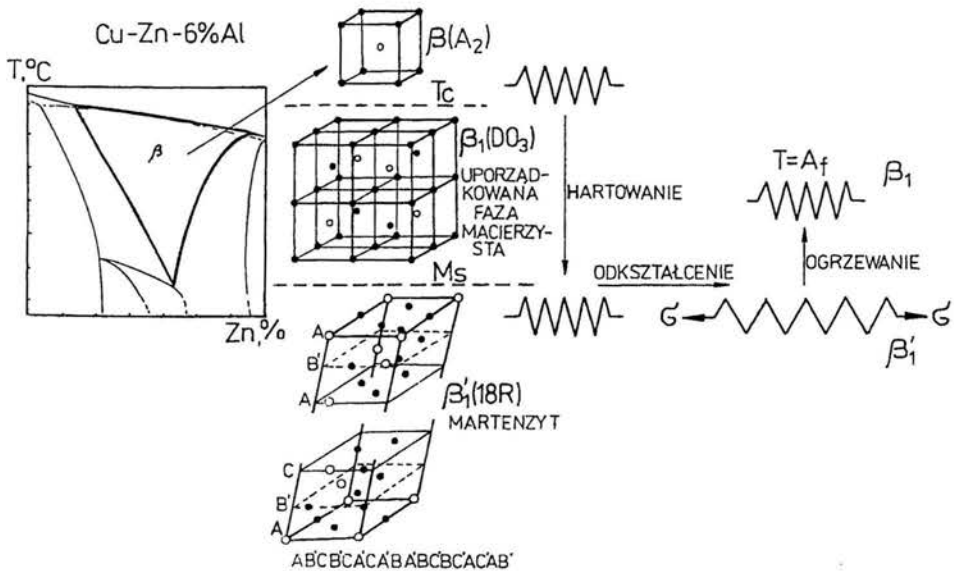


Rys.31. Wykres równowagi fazowej dla stopów Cu-Zn-Al o zawartości 6% Al



Rys.32. Przebieg przemian fazowych w stopie Cu-Al-Zn podczas nagrzewania martenzytu

Opisane wyżej przemiany fazowe dla stopów Cu-Zn-Al oraz ich związek z jednokierunkowym efektem pamięci kształtu przedstawiono schematycznie na rys. 33. Pamięć kształtu w tych stopach opiera się zatem o odwracalną przemianę  $\beta_1' \leftrightarrow \beta_1$ . Przekroczenie granicy temperatur stabilności fazy macierzystej  $\beta_1$  prowadzi do rozpadu eutektoidalnego  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$  i utraty efektu pamięci kształtu.



Rys.33. Schemat przebiegu przemian fazowych i jednokierunkowego efektu pamięci kształtu w stopach na osnowie miedzi

### 3.2.2. Uporządkowanie fazy macierzystej i struktura martenzytu.

Wysokotemperaturowa faza  $\beta$  posiada sieć regularną przestrzennie centrowaną i w miarę obniżania temperatury ulega procesowi uporządkowania atomowego przechodząc w sieć typu B2 chlorku cezu zaś przy dalszym obniżaniu temperatury tworzy się nadstruktura typu  $DO_3$  ( $Fe_3Al$ ). W stopach Cu-Zn-Al przebieg tego procesu można zapisać:  $\beta \rightarrow \beta_2$  (B2)  $\rightarrow \beta_1$  ( $DO_3$ ). Uporządkowanie fazy  $\beta$  ma duże znaczenie z uwagi na to, że jest ono dziedziczone przez martenzyt, zaś stopień tego uporządkowania wpływa na wartość temperatury  $M_s$  początku przemiany martenzytycznej. Schoefield i Miodownik [20] wykazali, że w stopach Cu-Zn-Al,  $M_s$  zmienia się stopniowo wraz z uporządkowaniem dalekiego zasięgu fazy  $\beta_1$  ( $DO_3$ ).

Struktury martenzytu w stopach Cu-Zn-Al różnią się sekwencją (001) będących płaszczyznami gęstego ułożenia atomów. Rodzaj powstającej struktury uzależniony jest od uporządkowania fazy macierzystej i przedstawiony jest w tabelicy 2, w której podano również symbole stosowanych oznaczeń.

W stopach trójskładnikowych najczęściej występuje martenzyt typu  $\beta_1'$ , który jest najbardziej interesujący z praktycznego punktu widzenia. Charakteryzuje się on gęstością błędów ułożenia występujących w płaszczyznach podstawy komórki sieciowej. Martenzyty typu  $\alpha'$  i  $\gamma'$  charakteryzuje się wewnętrznym zbliżaniem. Szczegółowe wyniki badań struktury martenzytu w stopie  $Cu_{68}Zn_{15}Al_{17}$  zawiera praca Chakravorty-Wayman [21], w której stwierdzono, że z fazy macierzystej o nadstrukturze  $DO_3$  i stałej sieci  $a = 5.996 \text{ \AA}$ , tworzy się martenzyt o strukturze 18R.

Tabela 1. Zestawienie właściwości stopów NiTi, Cu-Zr-Al oraz Cu-Al-Ni

Właściwość	Oznaczenie	Jednostka	NiTi		Cu-Zr-Al		Cu-Al-Ni	
			faza masyczna	faza martensytowa	faza masyczna	faza martensytowa	faza masyczna	faza martensytowa
Temperatura topnienia	$T_m$	°C	1300	-	1000	-	1080	-
Gęstość	$\gamma$	g/cm <sup>3</sup>	6,5	-	7,6	-	7,1	-
Ciepło właściwe	$c$	J/K · m <sup>3</sup>	$2,98 \cdot 10^4$	-	$3,06 \cdot 10^4$	-	$4 \cdot 10^4$	-
Przewodnictwo ciepła	$C_p$	J/K · m · s	10	-	120	-	35	-
Przewodność elektryczna	$1/\rho$	m/m	(1-1,5) · 10 <sup>4</sup>	-	(8-13) · 10 <sup>4</sup>	-	(7-9) · 10 <sup>4</sup>	-
Moduł sprężystości Younga	E	GFa	100	70	200	130	85	80
Moduł sprężystości poprzeczny	G	GFa		27				
Wyznaczalność na rozciąganie	$R_m$	MPa	900	800	650	350	800	200
Granica plastyczności	$R_{0,2}$	MPa	400	200	200	120	400	130
Wytrzymałość	A	%	40-50		10-15		5-6	
Trwałość	$Q^{-1}$		$8 \cdot 10^3$	$0,2 \cdot 10^3$	$100 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$		
Wyznaczalność na zgnięcie 10 <sup>4</sup> cykli	$R_c$	MPa	350					
Graniczna wartość odkształcenia	$\delta_c$	%		8		5		
Obciążenie krawki - jedobocieralowy efekt	$\epsilon$	%		8		4		5
Obciążenie krawki - efekt dwubocieralowy	$\epsilon$	%		5		2		2
Napięcie dopuszczalne	$\sigma_d$	MPa	250		75		100	
Obciążenie sprężenia	$\sigma_s$	MPa	700	-		-		
Entalpia przemiany	$\Delta H$	cal/g	7	-	1,14			

Martenzyt ten posiada jednoskośną komórkę sieciową o następujących parametrach:  $a = 4,553 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,452 \text{ \AA}$ ,  $c = 38,977 \text{ \AA}$  i  $\beta = 87,5^\circ$ .

Wyniki badań zależności struktury martenzytu w stopie  $\text{Cu}_{68}\text{Zn}_{15}\text{Al}_{17}$  od uporządkowania fazy  $\beta_1$  zawarte są w pracy Hatanovej i innych [22]. Hartowanie z temperatury  $1000^\circ\text{C}$  zapewniało uporządkowanie typu B2 i utworzenie martenzytu o strukturze 2H, natomiast hartowanie z temperatury  $400^\circ\text{C}$  powodowało uporządkowanie typu  $\text{DO}_3$  i powstanie martenzytu o strukturze 18R. Podano następujące wartości parametrów tej komórki:  $a = 4,9 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,6 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,2 \text{ \AA}$ . Martenzyt w stopach Cu-Zn-Al charakteryzuje się niejednorodną strukturą. Przejawia się to występowaniem w osnowie struktury 18R lamel o strukturze 2H co łatwo ujawnić w obserwacjach mikroskopowych w ciemnym polu. Innym przejawem niejednorodności struktury martenzytu jest występowanie odrębnych płytek różniących się strukturą.

Temperatura  $M_s$  początku przemiany martenzytycznej stopów Cu-Zn-Al jest przedstawiona na rys.34. Wyniki te uzyskano na podstawie badań dylatometrycznych, mikroskopii świetlnej i pomiarów oporności elektrycznej [19]. W oparciu o dane doświadczalne, Ahlers [142] zaproponował następujące wyrażenie zależności temperatury  $M_s$  od składu chemicznego stopu:

$$M_s \text{ [K]} = 2485 - 66,9 (1,355\% \text{ at. Al} + 1\% \text{ at. Zn})$$

Należy zwrócić uwagę na fakt, że temperatura  $M_s$  nie jest wielkością powtarzalną i w znacznym stopniu zmienia się pod wpływem warunków obróbki cieplno-mechanicznej. Jednym z czynników decydujących o temperaturze  $M_s$  jest stopień uporządkowania atomowego fazy  $\beta$ .

**3.2.3. Wpływ obróbki cieplnej na podwyższenie temperatur przemiany odwrotnej.** Struktura i właściwości stopów Cu-Zn-Al a szczególnie przebieg przemiany martenzytycznej są bardzo czule na obróbkę cieplną. Wskazano na to już częściowo w poprzednich rozdziałach. Celowe wydaje się jednak podkreślenie wpływu warunków hartowania na przebieg przemiany odwrotnej i właściwości martenzytu. Scarsbrook, Cook i Stobbs [23], badając stop o składzie 76,2% Cu, 16,7% Zn i 7,1% Al stwierdzili, że bezpośrednie hartowanie stopu od temperatury  $750^\circ\text{C}$  do temperatury pokojowej powoduje zahamowanie przebiegu przemiany odwrotnej, co ujawnia się wzrostem temperatur  $A_s$  i  $A_f$ . Temperatura odwrotnej przemiany jest znacznie zawyżona zarówno w wyniku przesycań jak i niskotemperaturowego wyżarzania martenzytu w temperaturach poniżej  $A_s$ . Ten proces określa się stabilizacją martenzytu. W drugim cyklu nagrzewania temperatury przemiany odwrotnej obniżają się i pozostają na normalnym poziomie. Uniknięcie tego niekorzystnego zjawiska jest możliwe przez zastosowanie hartowania stopu z izotermicznym wytrzymaniem w temperaturze  $200^\circ\text{C}$ .

W wyniku następuje bardzo silne obniżenie temperatur  $A_s$  i  $A_f$  zaś próbka wykazuje doskonały odzysk kształtu.

Tablica 2. Stosowane symbole dla fazy macierzystej i martenzytu w stopach na osnowie miedzi

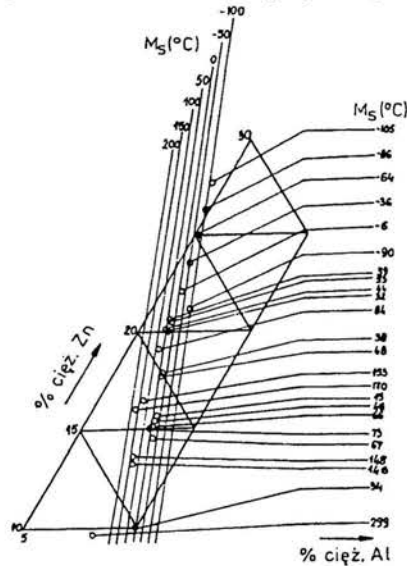
Faza macierzysta	Faza martenzytyczna				
symbol fazy	typ struktury	symbol fazy	sekwencja płaszczyzn	oznaczenie sekwencji	skrótowy zapis grupy przestrzennej
$\beta$	A2-regularnie przestrzenna centrowana - nieuporządkowana	$\alpha'$	ABC	3R	Fm3m
		$\beta'$	ABCBCACAB	9R	$R\bar{3}m$
		$\gamma'$	AB	2H	$P\frac{6_2}{m}mc$
		$\gamma'$	ABAC	4H	$P\frac{6_2}{m}mc$
$\beta_1$	DO <sub>3</sub> - uporządkowana regularna ściennie centrowana typu Fe <sub>3</sub> Al	$\alpha_1'$	AB'CA'BC	6R	$P\frac{4}{m}mm$
		$\beta_1'$	AB'CB'CA'CA'B A'BC'BC'AC'AB	18R	$P\frac{2}{m}$
		$\gamma_1'$		2H	Pmmm
			AB		
$\beta_2$	B2 - uporządkowana regularna przestrzennie centrowana typu SeCl	$\alpha_2'$	AB	3R	$P\frac{2}{m}$
		$\beta_2'$	ABCBCACAB	9R	$P\frac{2}{m}$
		$\gamma_2'$	AB	2H	Pmma

#### 4. Zastosowania

Metale z pamięcią kształtu umożliwiają budowę urządzeń, przyrządów i aparatury w oparciu o nowe zasady konstrukcyjne. Pozwalają na znaczne uproszczenie konstrukcji, miniaturyzację wyrobów oraz obniżenie kosztów produkcji. O potencjalnych możliwościach wykorzystania metali z pamięcią kształtu dla celów praktycznych świadczy istniejąca obecnie liczba kilku tysięcy patentów. Wiele z tych pomysłów znalazło praktyczne zastosowanie w wielkoseryjnej produkcji przemysłowej. Najszerzej stopy te są stosowane w Japonii. Obok techniki, drugim obiecującym obszarem wykorzystania metali z pamięcią kształtu jest medycyna. Dotyczy to różnego rodzaju implantów stosowanych w chirurgii i ortopedii. Ich stosowania pozwala na usprawnienie i uproszczenie wielu operacji czy też wprowadzenie nowych technik operacyjnych. Ponadto metale te pozwalają na podniesienie poziomu techniki medycznej np. konstrukcję sztucznego serca czy miniaturyzację pomp stosowanych w dializie. W niektórych zastosowaniach metale z pamięcią kształtu zastępują termobimetale, w stosunku do niektórych wykazują następujące zalety:

- większa (500-krotnie) zdolność akumulowania energii i wynikającą stąd siłę wyzwalaną, podczas przemiany odwrotnej
- nieporównywalnie większe odkształcenia odzyskiwane w efekcie pamięci kształtu
- w metalach z pamięcią kształtu zmiana siły i odkształcenia występuje w ściśle określonym i wąskim przedziale temperatur - powyżej tego zakresu pozostają one stałe. Natomiast w bimetalach - siła i kształt zmieniają się stopniowo w całym zakresie temperatur.

Istotnym momentem decydującym o możliwości wykorzystania efektu pamięci kształtu jest ścisła współpraca konstruktora ze specjalistą od tego rodzaju stopów.

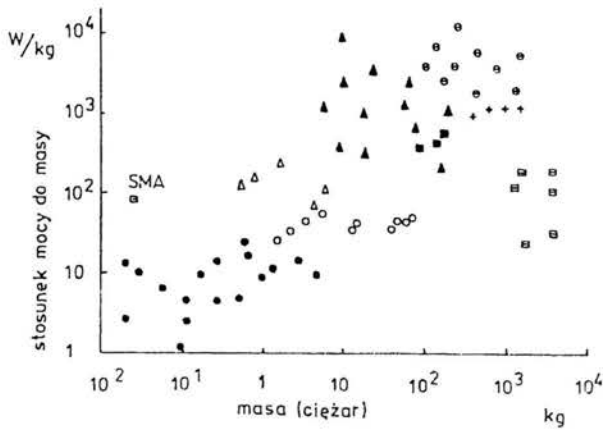


Rys. 34. Temperatura początku przemiany martenzytycznej w zależności od składu chemicznego stopów Cu-Zn-Al

### Podstawy konstrukcji silowników

Przeważająca większość silowników wykorzystujących efekt pamięci kształtu wykorzystuje zmiany siły i odkształcenia spiralnych sprężyn, które wraz ze zmianą temperatury ulegają wydłużeniu bądź kurczeniu wykonując przy tym użyteczną pracę. Ocena silowników wykorzystujących pamięć kształtu w stosunku do ogółu silowników przedstawił Hirose i inni [24]. Ocena tę oparto na porównaniu efektywności wykorzystując stosunek mocy do masy (ciężaru) silownika. Do oceny silowników stosowanych w konstrukcjach robotów autorzy zaproponowali ocenę opartą na zależności wymienionego stosunku mocy do masy w zależności od masy silownika - rys.35. Na rysunku tym przedstawiono dotychczasowe trendy rozwojowe silowników (silników). Wyraźna jest tendencja, że ze wzrostem masy rośnie stosunek mocy do masy. Stosunek mocy do masy silowników





Rys.35. Ocena sprawności siłowników na podstawie stosunku ich mocy do masy

- - SILNIKI PRĄDU STAŁEGO
- - SILNIKI PRĄDU ZMIENNEGO
- △ - SILNIKI PNEUMATYCZNE
- ▲ - SILNIKI HYDRAULICZNE
- + - SILNIKI TŁOKOWE (LOTNICZE)
- ⊖ - TURBINY GAZOWE
- - SILNIKI DIESLA (OKRĘTOWE)
- - SILNIKI SPALINOWE
- ◻ - SIŁOWNIKI ZE STOPOW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU (SMA)

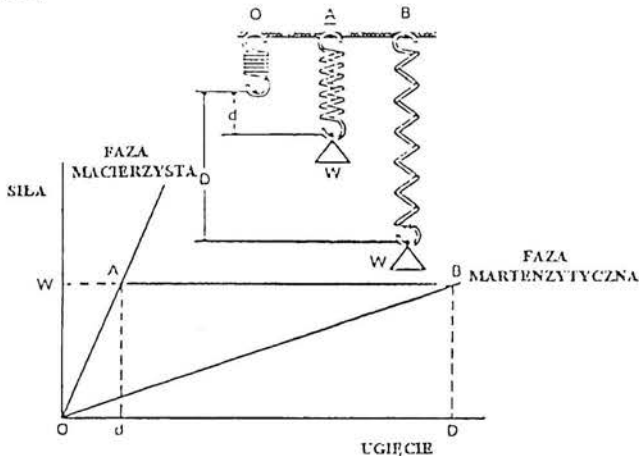
wykorzystującego efektu pamięci kształtu zaznaczony na wykresie został określony przez autorów [24] i wynosi  $p/M = 200 \text{ W/kg}$  przy masie  $M = 0.05 \text{ kg}$ . Odpowiada to masie silników elektrycznych, jednak stosunek  $p/M$  dla siłowników (SMA) jest wyższy niż dla silników elektrycznych. Ponadto istnieje możliwość dalszego miniaturyzowania siłowników z pamięcią kształtu, gdyż szacuje się możliwość zmniejszenia ich masy poniżej  $10^{-2} \text{ kg}$ . Sprawność energetyczna siłowników (SMA) jest jednak ograniczona i osiąga górną granicę sprawności Carnot'a. Szacunkowe wyliczenia wykazują niemożliwość przekroczenia sprawności 10%. Celem jaki stawia się konstrukcji konwencjonalnych sprężyn jest magazynowanie energii, która wytworzy określoną siłę przy danym ugięciu. Konstruktor posługuje się w tym celu standardowymi wzorami opartymi o teorię sprężystości dla wyliczenia średnicy drutu i sprężyny oraz liczby zwoi. Dla takich materiałów jak stal spełniona jest liniowa zależność siły i ugięcia sprężyn wyrażona prawem Hooke'a. Od sprężyn wykonywanych ze stopów wykazujących pamięć kształtu a stosowanych na siłowniki nie wymaga się magazynowania energii, lecz wykonania użytecznej pracy. Są one zdolne spełnić jednocześnie rolę czujnika temperatury i wykonania pracy. Z konstrukcyjnego punktu widzenia zachowanie sprężyn wykazujących pamięć

kształtu najlepiej opisują warunki sztywności materiału. Stopy Ni-Ti wykazują duże zmiany modułu sprężystości postaciowej w wąskim przedziale temperatur przemiany. Moduł ten rośnie podczas przemiany odwrotnej martenzytu w fazę macierzystą. To powoduje wzrost sztywności sprężyny, która jest wprost proporcjonalna do modułu sprężystości postaciowej. Na rys.37 przedstawiono zmiany siły i ugięcia sprężyny dla faz martenzytycznej i macierzystej. Sprężyna w stanie martenzytycznym obciążona ciężarem  $W$  uzyskuje wydłużenie  $D$  (pkt B). W wyniku wzrostu temperatury i zajścia przemiany odwrotnej martenzytu do fazy macierzystej - sprężyna się kurczy do punktu A i osiąga ugięcie -  $d$ . W ten sposób na drodze  $D-d$  wykonana została praca równa:  $W(D-d)$ . W wyniku ponownego chłodzenia w sprężynie zachodzi przemiana martenzytyczna a obciążenie które przekracza granicę plastyczności martenzytu wydłuża ją do punktu B i nastawia do ponownego działania. Ważną charakterystyką zachowania się sprężyn z pamięcią kształtu jest histereza temperaturowa krzywych chłodzenia i grzania. Na rys.38 w temperaturze poniżej  $M_f$  sprężyna jest w 100% w stanie martenzytycznym i w pełni wydłużona. Podczas nagrzewania w temperaturze  $A_s$  sprężyna zaczyna się kurczyć i kończy swój ruch w temperaturze  $A_f$  gdy sprężyna jest w 100% w stanie fazy macierzystej. Podczas chłodzenia sprężyna nie zaczyna się wydłużać aż do spadku temperatury do  $M_s$ . Całkowite wydłużenie sprężyny kończy się w  $T = M_f$ . Temperatury charakterystyczne przemian stopu zależą przede wszystkim od jego składu chemicznego, podobnie jak i histereza temperatur przemian. Na zmiany temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej wpływa również poziom naprężeń; ich wzrost podnosi temperatury przemian zgodnie z równaniem Clausiusa-Clapeyrona - rys.39. Sprężyny wykazujące pamięć kształtu mogą pracować zarówno na rozciąganie jak również na ściskanie. W tym drugim przypadku sprężyna w stanie martenzytycznym charakteryzuje się ściśle zwiniętymi zwojami zaś podczas nagrzewania wydłuża się wykonując pracę. Krzywe obciążenie - ugięcie sprężyny w stanie fazy macierzystej wykazują tendencję zakrzywiania się przy większym ugięciu, jednak przy niższym ugięciu wykazują charakterystyczną liniową zależność co wykorzystuje się w większości konstrukcji silowników. Na rys.40a przedstawiono charakterystykę siła - ugięcie szeregu sprężyn ze stopu NiTi w temperaturze 100°C. Nominalna wartość  $A_f$  dla tego stopu wynosi 55°C. Na rys.40b przedstawiono charakterystykę tych sprężyn w układzie naprężenie - odkształcenie wyliczonych na podstawie siły i ugięcia. Wymiary tych sprężyn przedstawiono w tablicy 3 [25].

Przedstawione na rys.39b wyniki wykazują pewien rozrzut, jednak tworzą charakterystykę prostą. Analiza regresji tych danych wykazuje linię o nachyleniu 24500 MPa; wartość ta może być przyjęta jako moduł sprężystości postaciowej stopu NiTi dla  $T = 100^\circ\text{C}$ .

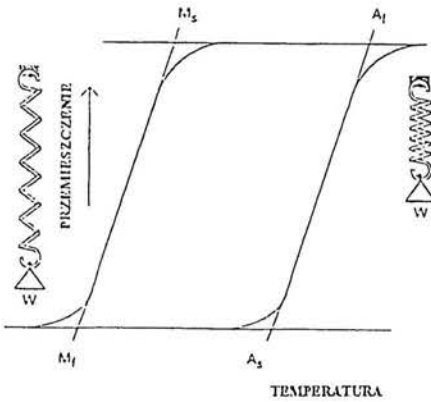
Przedstawiony na rys.36 układ przyjmuje stałą wartość obciążenia, które odkształca sprężynę w stanie martenzytycznym. W większości praktycznych zastosowań zamiast stałego obciążenia stosuje się stalową przeciwsprężynę dla uzyskania siły

przywracającej układ do poprzedniego stanu wyjściowego (rys.40). Sprężyna wykazująca pamięć kształtu pracuje przeciw wzrastającej sile sprężyny stalowej rys.41. Na wykresie tym obok zależności siły od ugięcia sprężyny z pamięcią kształtu dla fazy martenzytycznej i macierzystej przedstawiono również liniową charakterystykę przeciwsprężyny stalowej. Punkty przecięcia tej prostej z prostymi dla obu faz sprężyny z pamięcią kształtu przedstawiają końcowe pozycje siłownika, zatem wielkość ruchu siłownika jest kontrolowana odległością tych punktów. Zwiększenie drogi ruchu siłownika jest możliwe przez zastosowanie przeciwsprężyny o nieliniowej charakterystyce. W siłowniku ze stalową przeciwsprężyną, sprężyna z pamięcią kształtu wyzwała siłę  $F_A$  dla fazy macierzystej i  $F_M$  - dla fazy martenzytycznej, natomiast sprężyna stalowa wyzwała siłę  $F_B$  niezależną od temperatury. Siła wypadkowa napędzająca siłownik stanowi różnicę  $F_A - F_B$  podczas nagrzewania i  $F_B - F_M$  podczas chłodzenia. W tym przypadku siły netto są asymetryczne dla obu kierunków ruchu siłownika [25]. W przypadku stosowania w siłowniku dwóch sprężyn z pamięcią kształtu są one alternatywnie aktywowane a siły netto dla obu kierunków są symetryczne i stanowią:  $F_A - F_M$  [26]. Siłowniki z pamięcią kształtu nagrzewane są ciepłem Joula prądu przepływającego przez sprężyny. Na rys.42 przedstawiono siłownik z dwoma sprężynami z pamięcią kształtu z dwoma sposobami zasilania prądem: w układzie szeregowym 42a i równoległym 42b.

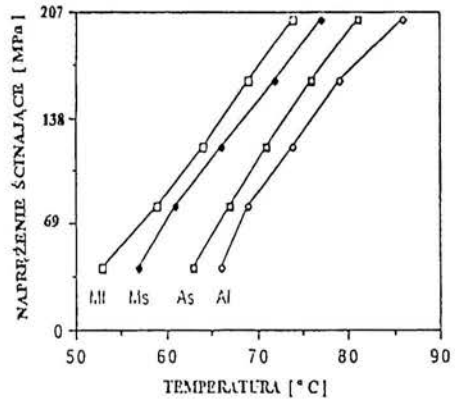


Rys.36. Zależność siły i ugięcia sprężyny dla fazy martenzytycznej i macierzystej

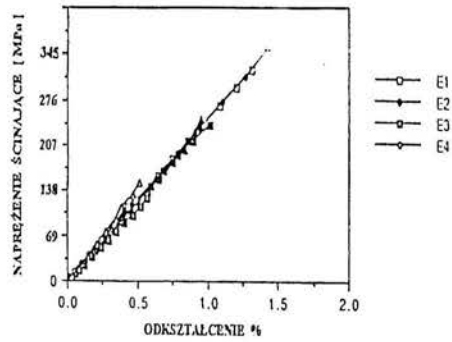
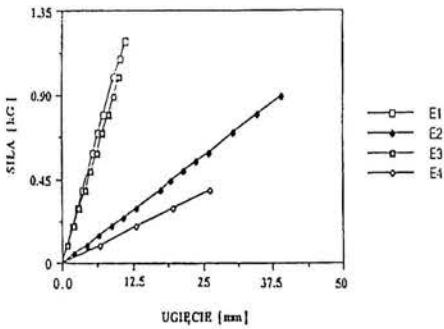
W obu przypadkach stosuje się w siłowniku kilka mechanicznie równoległych łączonych sprężyn wykonywanych z cieńszego drutu. Jest to celowe w przypadku wykorzystywania siłowników w konstrukcji robotów. Druty o mniejszej średnicy posiadają większy opór elektryczny oraz zwiększają szybkość przekazywania ciepła. Elektrycznie szeregowo łączone sprężyny zwiększają opór co umożliwia zasilanie wyższym napięciem przy niższym prądzie.



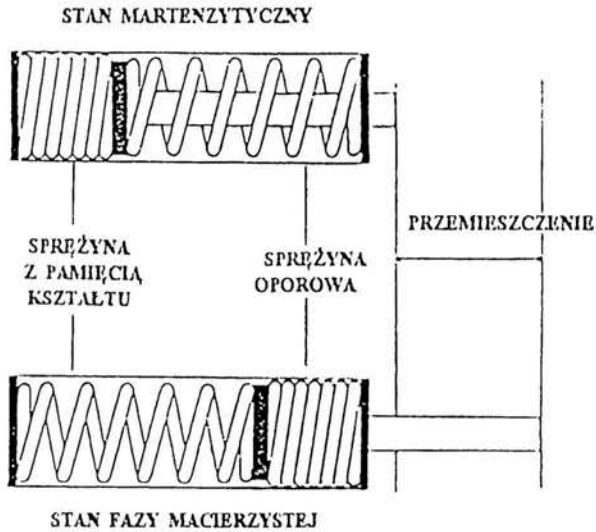
Rys.37. Histeresa temperatur przemiany martenzytycznej



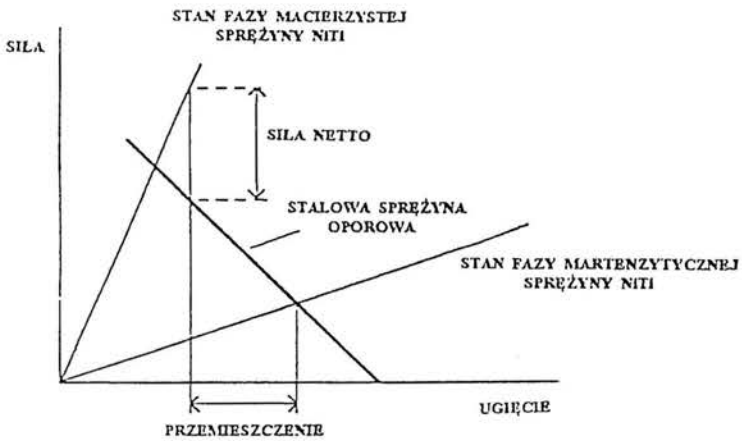
Rys.38. Wpływ naprężeń na zmiany temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej



Rys.39. Charakterystyka liniowa sprężyn ze stopu NiTi rozciąganych w  $T = 100^{\circ}\text{C}$   
 a) w układzie siła - ugięcie, b) w układzie naprężenie - odkształcenie



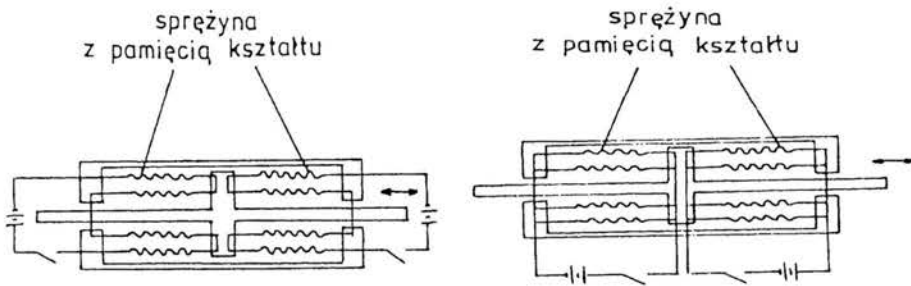
Rys.40. Schemat siłownika składającego się ze sprężyny z pamięcią kształtu i stalowej przeciwsprężyny



Rys.41. Zależność siły od ugięcia dla układu sprężyny z pamięcią kształtu i przeciwsprężyny

Tablica 3. Wymiary sprężyn wykonanych ze stopu Ni Ti

Oznaczenie	średnica drutu [mm]	średnica zewnętrzna sprężyny [mm]	liczba aktywnych zwoi
E1	0.7	4.8	12
E2	0.7	6.6	18.5
E3	1.2	9.1	10.5
E4	1.2	13.7	20

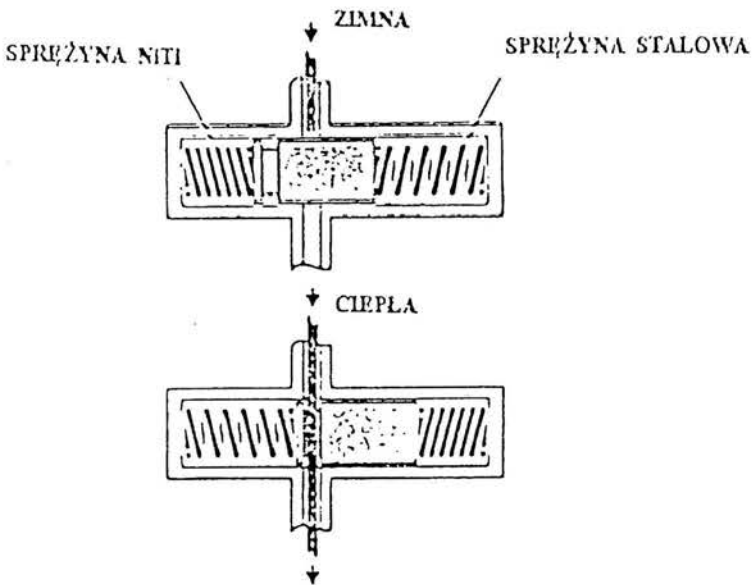


Rys.42. Układ sprężyn w siłowniku oraz schemat ich zasilania  
a) w układzie szeregowym, b) w układzie równoległym

### Zastosowanie siłowników i części z pamięcią kształtu w samochodach

Większość stosowanych w technice samochodowej siłowników wykorzystuje konstrukcję ze sprężyną oporową działającą przeciw sprężynie z pamięcią kształtu. Siłowniki z pamięcią kształtu mogą być stosowane jako termiczne i elektryczne. Siłowniki termiczne łączą w sobie funkcje czujnika reagując na zmianę temperatury i równocześnie wykonują pracę. Natomiast zadaniem siłownika elektrycznego jest wykonanie na żądanie określonego ruchu czy pracy. Zwykle prąd elektryczny przepływa przez sprężynę z pamięcią kształtu nagrzewając ją powyżej temperatury  $A_s$  celem odzysku kształtu. Siłowniki termiczne mogą być zastosowane w samochodzie jako: 1. osłona żaluzjowa lamp przeciwmgielnych, 2. zamek maski silnika, 3. wciąganie reflektorów, 4. regulacja dopływu paliwa, 5. kontrola temperatury silnika, 6. kontrola przekładni, 7. regulacja klimatyzacji, 8. regulacja wycieraczek szybm, 9. ustawienie wstecznych lusterek, 10. regulacja pasów bezpieczeństwa, 11. system centralnego zamykania, 12. regulacja zawieszenia, 13. zamek wlewu paliwa, 14. zamek bagażnika. Są to zarówno

możliwości potencjalne jak również i takie, które już zostały zrealizowane. Większość wymagań stawianych tego rodzaju różnym zastosowaniom spełniają sprężyny wykonywane ze stopów NiTi. Aktualne ograniczenia wynikają z żądanej liczby cykli pracy, szerokości histerezy temperaturowej i stabilności efektu odzysku kształtu. Ten ostatni problem jest szczególnie istotny dla stopów których temperatura pracy sięga  $+120^{\circ}\text{C}$ , i cykliczna praca powoduje znaczące obniżenie stopnia odzysku kształtu. Większość zastosowań wymaga wąskiej histerezy temperaturowej i wysokiej stabilności stopnia odzysku kształtu. Wymagania te są dobrze spełnione przez trójskładnikowe stopy Ni-Ti-Cu, które mogą pracować w zakresie od  $-30^{\circ}\text{C}$  do  $+70^{\circ}\text{C}$ , ich histereza wynosi  $15^{\circ}\text{C}$  wykazując równocześnie doskonałą stabilność nawet po 100000 cyklach pracy. Dodatkową zaletą tych stopów jest niska wytrzymałość fazy martenzytycznej co obniża siłę potrzebną do powrotu do stanu początkowego i zwiększa efektywność pracy silownika. Przykładem pomyselnego zastosowania silownika termicznego jest zawór regulujący ciśnienie w automatycznej przekładni.



Rys.43. Zasada działania zaworu termicznego

Funkcjonowanie takiego zaworu przedstawiono schematycznie na rys.43. W niskiej temperaturze zawór jest zamknięty (sprężyna w stanie martenzytycznym), zaś w temperaturze powyżej  $A_s$  zostaje otwarty. Metale z pamięcią kształtu znalazły również zastosowanie w termostatach. Zawory reagujące na zmiany temperatury jakie są powszechnie używane do regulacji temperatury w chłodnicach samochodów

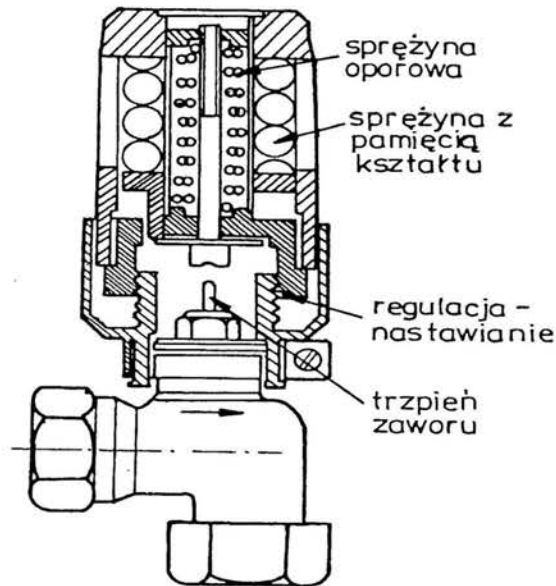
czy urządzeniach klimatycznych posiadają czujniki kontrolujące zawory zgodnie z fluktuacją temperatury. W tradycyjnych urządzeniach czujniki te oparte są o elementy zawierające ciecz lub wosk. Termostaty pracujące na elementach z pamięcią kształtu łączą funkcje czujnika temperatury i regulatora przepływu medium chłodzącego z większą niezawodnością. Unika się w nich kłopotów z wyciekami cieczy czy wosku, oraz eliminuje oddzielne mechanizmy uruchamiające, co z kolei pozwala na bardziej zwartą konstrukcję zaworu i ułatwia jego instalację [27]. Innym przykładem jest zastosowanie sprężyny z pamięcią kształtu do sprzęgła wentylatora. W urządzeniu tym wykorzystuje się również śrubową sprężynę z pamięcią kształtu pracującą przeciw czterem sprężynom płytkowym wykonanymi ze stali. Sprężyna z pamięcią kształtu włącza sprzęgło wprawiające w ruch wentylator chłodzący chłodnicę silnika w przypadku wzrostu temperatury, najczęściej powyżej 53°C. W niskiej temperaturze wentylator obraca się tylko z prędkością 250 obr/min, natomiast przy wzroście temperatury szybkość obrotów wzrasta, dzięki czemu zwiększa się efektywność chłodzenia silnika. Sprzęgło pracujące na tej zasadzie zmniejsza hałaśliwość przy jałowym biegu i oszczędza paliwo wyłączając wentylator gdy nie występuje potrzeba chłodzenia silnika [27]. Dalszym przykładem zastosowań stopów z pamięcią kształtu są podkładki stosowane w przekładniach, stosuje się podkładki Bellevill'a lub podkładki faliste. Ich celem jest kompensacja luzów wynikających z różnic rozszerzalności cieplnej różnych materiałów np. stali i aluminium. Podkładki te są użyteczne, gdyż dają bardzo dużą siłę przy niewielkich odkształceniach w wyniku zmiany kształtu. Silowniki elektryczne posiadają następujące zalety: mają małe wymiary, pracują bez hałasu, składają się z małej ilości części mechanicznych dlatego w literaturze patentowej istnieje wiele propozycji potencjalnych zastosowań. Spośród znajdujących już zastosowanie można wymienić: osłony żaluzjowe, chroniące lampy przeciwmgłowe czy wycieraczki szyb, gdzie metale z pamięcią kształtu pozwalają na zwiększenie nacisku przy dużej prędkości jazdy.

## Termoregulatory

Stopy metali z pamięcią kształtu mogą pełnić równocześnie funkcję czujnika temperatury i układu czynnie reagującego. Jest to typowy przykład możliwości uproszczenia i miniaturyzacji mechanizmu. W przypadku ich stosowań do budowy termoregulatorów, termostatów i podobnych układów muszą one reagować na dwie temperatury: górną i dolną. Histereza temperatur pomiędzy  $A_s$  i  $A_f$  jest w tym przypadku zbyt duża dla jej wykorzystania. Można to zagadnienie rozwiązać przez zastosowanie dwóch sprężyn: jednej wykonanej z metalu z pamięcią kształtu i drugiej oporowej najczęściej z drutu stalowego [28]. Techniczne rozwiązanie takiego termoregulatora przedstawiono na rys.44. Termoregulator ten zastosowano do regulacji temperatury w mieszkaniowych grzejnikach wodnych. Sprężyna wykonana ze stopu z pamięcią kształtu reaguje na górną temperaturę i poprzez



nacisk na trzpień zaworu odcina dopływ ciepłej wody do grzejnika. W momencie spadku temperatury do dolnej wartości siła sprężyn oporowych pokonuje opór sprężyny z pamięcią kształtu i zawór zostaje ponownie otwarty. Istotnym problemem w zastosowaniach jest histereza temperatur charakterystycznych która wpływa na dokładność regulacji temperatury. Zjawiska pamięci kształtu są związane z przemianą pierwszego rodzaju, histerezy temperatur nie da się więc uniknąć. Wykorzystanie sprężyny oporowej pracującej przeciw sprężynie z pamięcią kształtu pozwala na zmniejszenie histerezy w regulacji temperatury, jednak praktycznie trudno jest zredukować ją poniżej 5°K. W ostatnim czasie problem ten rozwiązano wykorzystując w stopach Ni-Ti przemianę w fazę R. Wielkość odzyskiwanych odkształceń w wyniku tej przemiany wynosi około 1%, co jest wystarczające przy wykorzystaniu w sprężynach. Histereza tej przemiany wynosi 1,5 K, co wykorzystano w regulacji temperatury w klimatyzatorach. Praktycznie uzyskano dokładność regulacji temperatury 2 K zaś żywotność sprężyny śrubowej przewyższała  $3 \cdot 10^5$  cykli. Wykorzystanie takiej sprężyny pozwoliło na eliminację z dotychczasowej konstrukcji sensora, układu scalonego i silnika elektrycznego co dało w efekcie możliwość miniaturyzacji i obniżkę kosztów wytwarzania klimatyzatorów firmy Matsushita Electric [28].



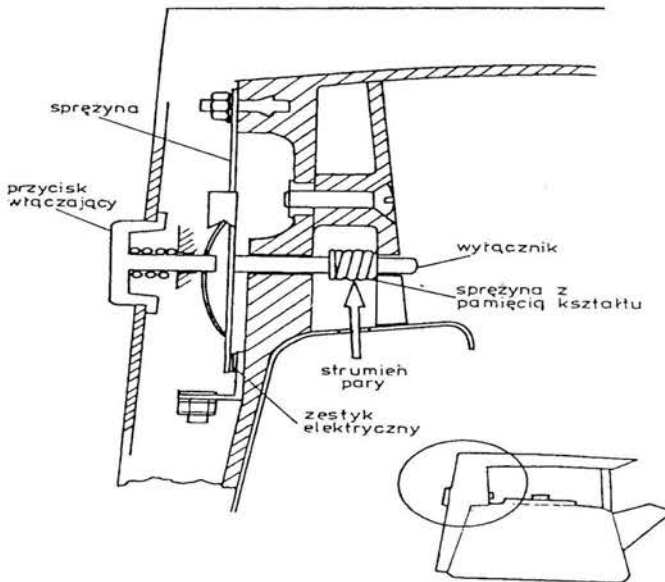
Rys.44. Termoregulator w grzejniku wodnym 1 - sprężyna oporowa, 2 - sprężyna z pamięcią kształtu, 3 - nastawienie temperatury, 4 - trzpień zaworu

### Zawór odcinający dopływ gazu w przypadku pożaru

W pracy [29] przedstawiono szereg wzorów zaworów montowanych przed licznik gazowy lub inne urządzenie gazowe-odcinające dopływ gazu w przypadku pożaru. Z uwagi na niedostateczne zabezpieczenie liczników gazowych i innych urządzeń przed zniszczeniem w przypadku pożaru - co powoduje katastroficzne skutki - opracowano zawory prostej konstrukcji odcinające dopływ gazu, a instalowane przed tymi urządzeniami. Zawór oparty jest o działanie sprężyny śrubowej wykonanej z metalu z pamięcią kształtu. W przypadku wzrostu temperatury sprężyna wywiera nacisk na zawór kulisty odcinając dopływ gazu. Przy spadku temperatury zawór ze względów bezpieczeństwa nie otwiera się samoczynnie. Wymaga odblokowania na drodze ingerencji człowieka.

### Układy zabezpieczające elektryczny sprzęt gospodarstwa domowego przed przypaleniem

Metale z pamięcią kształtu pozwalają na uproszczenie konstrukcji zabezpieczających przed niebezpieczeństwem spalania wyrobów i spowodowania pożaru przez niewłaściwą jego eksploatację. Przykładem może być czajnik elektryczny (rys.45) z układem



Rys.45. Układ zabezpieczający w czajniku elektrycznym

kontrolującym w którym zastępuje się konwencjonalnie stosowany termobimetal wyłączający automatycznie prąd, gdy woda się zagotowała. Metal z pamięcią

kształtu eliminuje w tym przypadku kosztowny proces kalibracji takiego mechanizmu zapewniając równocześnie większą niezawodność i dokładność wyłączenia urządzenia. Wylącznik ten okazał się na tyle efektywny, że wykorzystano go w setkach tysięcy wyrobów. Autorzy pracy [30] informują również o konstrukcji zabezpieczenia opartego na wykorzystaniu metalu z pamięcią kształtu nie pozwalającego na włączenie czajnika nie napełnionego wodą czy też czujnika wyłączającego prąd dopiero w momencie wygotowania wody. Mechanizm ten jest tańszy niż stosowane bezpieczniki topikowe.

## **Roboty**

Elementy metali z pamięcią kształtu mogą działać nie tylko przy bezpośrednim doprowadzeniu ciepła lecz również pod wpływem ciepła prądu elektrycznego. Wykorzystanie tego sposobu do nagrzewania prętów metali z pamięcią kształtu pozwala na znaczne uproszczenie i miniaturyzację konstrukcji robotów. Do tej pory ich budowa oparta była na wykorzystaniu elementów mechanicznych takich jak zębatki, krzywki, silniki co znacznie komplikowało ich konstrukcję. Unika się tych trudności stosując metale z pamięcią kształtu. W firmie Hitachi Electrical Co wykonano rękę robota, której wymiary są podobne do ręki ludzkiej z 13 stopniami swobody. Istotnym problemem do rozwiązania jest szybkie chłodzenie elementów zbudowanych z metali z pamięcią kształtu, w tym celu stosowano różne sposoby chłodzenia między innymi strumieniem powietrza, chłodzeniem w wodzie czy też układami termoelektrycznymi.

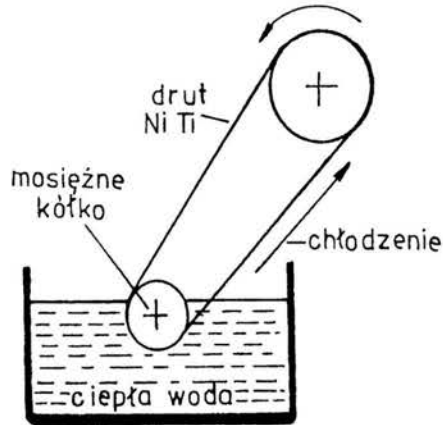
Potencjalne zastosowanie metali z pamięcią kształtu w budowie robotów posiada jeszcze jeden pozytywny aspekt. Od nowoczesnych robotów przemysłowych o większej liczbie stopni swobody wymaga się nie tylko wysokiej precyzji pozycyjnej ale również kontroli siły dotyku podobnej do działania ręki ludzkiej. Elementy wykonane z metali z pamięcią kształtu posiadają potencjalną zdolność do kontrolowania siły uchwytu np. łagodne uchwycenie miękkiej piłki i mocne uchwycenie twardej. Z tego również względu zastosowanie metali z pamięcią kształtu w budowie robotów budzi duże zainteresowanie konstruktorów.

## **Silnik cieplny**

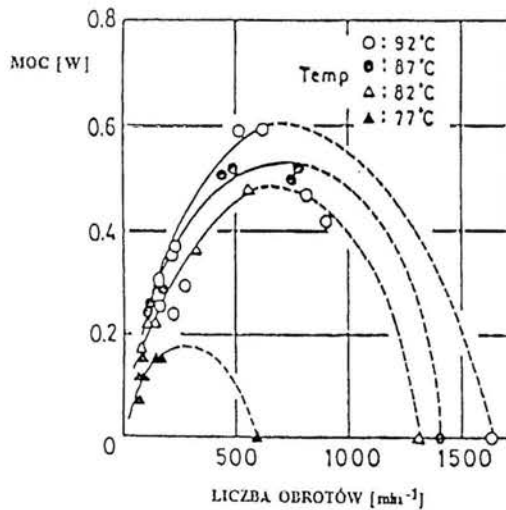
Metale z pamięcią kształtu umożliwiają bezpośrednie przekształcenie energii cieplnej w mechaniczną. W literaturze znanych jest szereg konstrukcji takich silników cieplnych.

Najprostsza jest konstrukcja silnika cieplnego Banks'a przedstawiona jest na rys.46. Silnik składa się z dwóch kólek metalowych opasanych cienkim drutem ze stopu iTi. Drut jest zahartowany w postaci prostego odcinka. Zanurzenie mniejszego z kół w gorącej wodzie spowoduje powstanie momentu obrotowego. W przypadku gdy układ zanurzony jest pionowo wystąpi równowaga momentów zginających drutu na zanurzonym w cieplej wodzie kółku i wówczas konieczny jest impuls zewnętrzny (ręczny obrót górnego kółka) dla wprowadzenia silnika w ruch. Nachylenie układu

jak na rys.46 pozwala na samoczynną pracę silnika. Moment obrotowy silnika jest wynikiem działania sił powstających z dążenia do przyjęcia pierwotnego prostego kształtu drutu.



Rys.46. Zasada działania silnika cieplnego Banksa'a



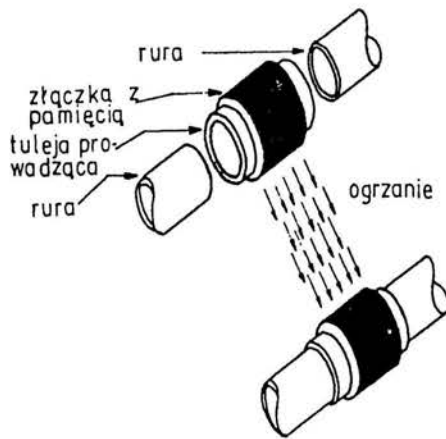
Rys.47. Zmiana mocy i szybkości obrotowej silnika

Badania takiego silnika przeprowadzili Tobushi i inni [31]. Na rys.47 przedstawiono zmiany mocy i szybkości obrotowej silnika dla różnych temperatur wody. Widoczna jest optymalna prędkość dla której uzyskuje się największą moc istotnie zależną od

istotnie zależną od temperatury wody co wynika z faktu, że siła odzyskiwana w efekcie pamięci kształtu rośnie wraz z temperaturą. Nakładanie kilku równoległych pętli drutu na koła zwiększa moc silnika proporcjonalnie do liczby pętli. Duża szybkość obrotowa silnika wynika stąd, że opór wody dla obracającej się pętli drutu jest mały zaś ruch odbywa się gładko. Natomiast niską wartość momentu można wytłumaczyć krótkim czasem zanurzenia petli drutu w gorącej wodzie i niedostatecznym tarciem pomiędzy pętlą drutu a kołem. Sprawność tego rodzaju silnika określono w granicach 3-6%, zaś stosunek mocy do masy stopu z pamięcią kształtu na 1-3 W/g. Publikowane są informacje o próbach zastosowania tego rodzaju silników wykorzystując energię słoneczną do nagrzewania wody. Mimo relatywnie niskiej sprawności silników cieplnych posiadają one tę zaletę, że stwarzają możliwość wykorzystania ciepła przemysłowych wód odpadowych, źródeł gorącej wody, energii słonecznej itp.

### Złącza rur

Jednym z pierwszych zastosowań stopów NiTi były trwałe połączenia rur w układach hydraulicznych samolotów [32]. Złączka w kształcie tuleji wykonana ze stopu NiTi zostaje w stanie martenzytycznym odkształcona o 4% przez rozparcie dla zwiększenia jej średnicy i przechowywana jest w tym stanie w ciekłym azocie. W odkształconą tuleję wsuwane są końce łączonych rur (rys.48).



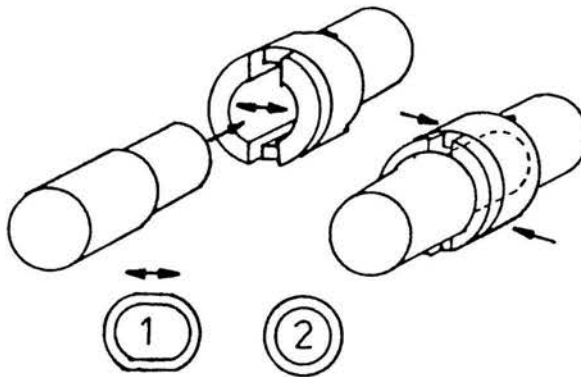
Rys.48. Zasada łączenia rur za pomocą złączki

W wyniku nagrzewania do temperatury pokojowej odpowiadającej zakresowi  $A_s$  -  $A_f$  następuje skurcz złączki, w rezultacie którego uzyskuje się trwałe i szczelne połączenie. Zastosowanie tego rodzaju połączeń pozwala na uniknięcie wad metalurgicznych mogących powstać podczas spawania czy lutowania. Około 500.000 tego rodzaju połączeń zastosowano w lotnictwie amerykańskim i nie

stwierdzono przy tym żadnych awarii ze względu na sposób łączenia. Podobne łączenia stosuje się szeroko w okrętach w tym również podwodnych w marynarce brytyjskiej i amerykańskiej. W tym przypadku złączki ze stopu NiTi stosuje się do łączenia rur stalowych o średnicach do 150 mm. Na uwagę zasługuje fakt, że połączenia te wykonywane są dla pękniętych rur przy wykorzystaniu techniki zanurzeniowej (nurkowanie) do głębokości prawie 100 m pod wodą. Amerykańska firma Raychem wytwarza takie złączki ze stopu CuZnAl do łączenia rur różnych metali np. aluminium i miedzi, których łączenie na drodze lutowania stwarza kłopoty.

### Złącza elektryczne i optyczne

Opisaną technikę łączenia rur wykorzystuje się również dla uzyskania trwałych połączeń elektrycznych typu wtyk-gniazdo [31]. W stanie oziębionym wtyk może być wsuwany lub wyjmowany bez użycia siły. W wyniku podgrzania do temperatury pokojowej nie może być już rozłączony. W połączeniach tych na gniazdo nasuwa się pierścień wykonany ze stopu NiTi kurczący się podczas nagrzewania i łączący w ten sposób wtyk z gniazdem (rys.49). Powyżej temperatury  $A_s$  siła pierścienia musi być większa od siły odchylonych języczków gniazda. Cechą uzyskanych złącz jest odporność na wstrząsy, duża wytrzymałość mechaniczna, stabilny opór elektryczny złącza. Unika się relaksacji naprężeń klasycznych połączeń które powodują zmianę oporu złącza i osłabienie sygnału. W niskiej temperaturze złącze może być rozłączone a charakteryzuje się korzystnymi cechami złącz stałych.



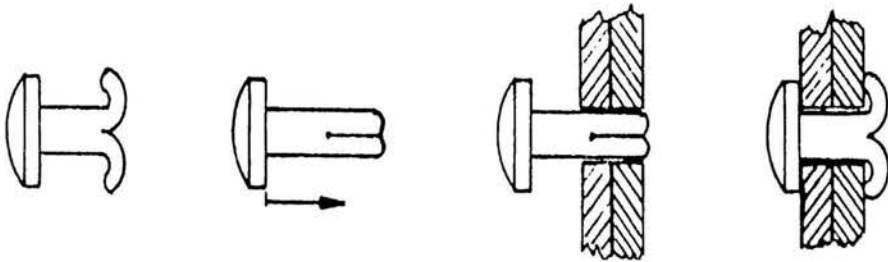
Rys.49. Zasada budowy złączy elektrycznych

W pracy [27] wskazuje się na stosowanie złącz wykorzystujących efekt pamięci kształtu w urządzeniach elektronicznych i mikrokomputerowych. Celowe jest również wykorzystanie efektu pamięci kształtu w złączach włókien szklanych

stosowanych w nowoczesnej telekomunikacji. W połączeniach tych istotne jest zachowanie współliniowości którą zapewniają złącza z pamięcią kształtu.

### Zaciski i nity

Duże możliwości technicznego wykorzystania trwałych połączeń mechanicznych opartych o wykorzystanie zjawisk pamięci kształtu stwarzają również różnego rodzaju zaciski np. pierścienia zabezpieczającego. Zasadę działania nitu przedstawia rys.50. Nit hartowany jest z odgiętymi końcówkami, które są następnie prostowane. W tym stanie nit przygotowany jest do użycia. Po wysunięciu do łączonych elementów nit jest nagrzewany w wyniku czego końcówki odginają się dając trwałe połączenie. Nity tego rodzaju mogą również pełnić funkcje zaślepek przy awariach rurociągów - pozwalając na awaryjne zmniejszenie wycieku transportowanych cieczy.

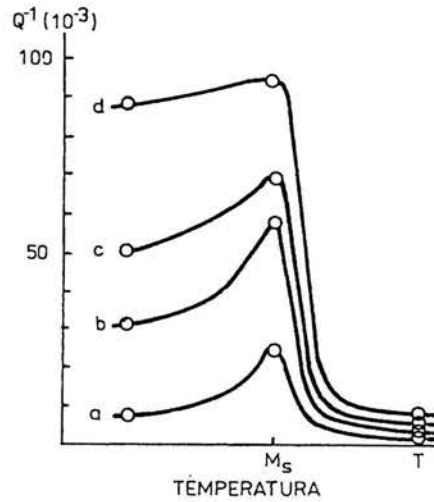


Rys.50. Zasada działania nitu z pamięcią kształtu

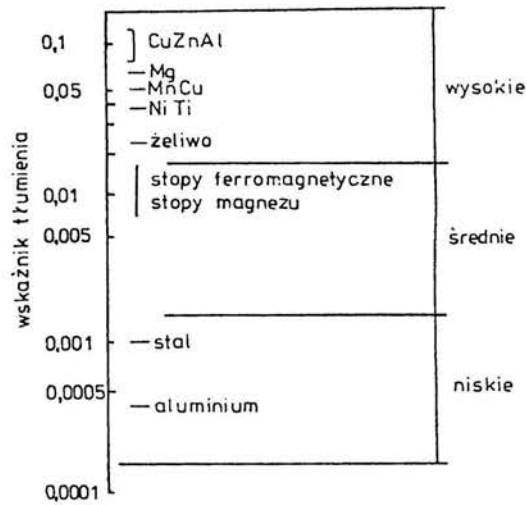
### Zdolność do tłumienia drgań

Stopy wykazujące efekt pamięci kształtu charakteryzują się w stanie martenzytycznym szczególnie wysokim tłumieniem wibracji i hałasu. Tłumienie jest zależne od temperatury. Powyżej temperatury  $M_s$ , gdy stopy te posiadają strukturę fazy macierzystej, zdolność do tłumienia jest niska - porównywalna z innymi metalami i stopami. Natomiast poniżej  $M_s$  tłumienie utrzymuje swą wysoką wartość w względnie szerokim zakresie temperatur (rys.51). Z rysunku wynika ponadto, że im wyższa jest amplituda odkształcenia tym wyższe jest tłumienie. Wielkość energii zaabsorbowana przez martenzytyczne stopy np. Cu-Zn-Al wynosi 25-40%. Z tego względu materiały te należą do ważniejszych stopów tłumiących mogących znaleźć zastosowanie w konstrukcjach. Badania laboratoryjne i eksploatacyjne wykazały ich przydatność do tych celów. Podobne efekty uzyskano dla stopów Ni-Ti i Cu-Al-Ni. Z porównania stopów o wysokiej zdolności tłumienia drgań i hałasu [29] wynika, że najwyższą zdolność w tym zakresie wykazują stopy CuZnAl (rys.52). Mogą one być stosowane w postaci warstw czy podkładek absorbujących, bądź też stosowane dodatkowo w układach wykazujących większą amplitudę rezonansową. Przykładami zastosowań stopów w

stanie martenzytycznym jako materiału tłumiącego są: konstrukcje ракет tenisowych, tarcz do pił, zębatek przekładni, głowicy dłutownicy itp.



Rys.51. Zmiany tłumienia w funkcji temperatury i amplitudy odkształcenia:  $a - 1 \cdot 10^{-4}$ ,  $b - 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $c - 9 \cdot 10^{-4}$ ,  $d - 17 \cdot 10^{-7}$



Rys.52. Porównanie względnych zdolności tłumienia drgań dla różnych stopów metali



**Literatura**

1. M.Cohen, C.M.Wayman - Fundamentals of martensitic reactions-US-China Bilateral Metallurgy, Conference in Beijing, 1981.
2. H.Tas, L.Delaey, A.Deruyttere - Met.Trans. A 4A (1973) 2833
3. T.Saburu, C.M.Waymann - Acta Met. 28 (1980) 15
4. J.Perkins - Mater.Sc.Eng 51 (1981) 181
5. J.Perkins, G.R.Edwards, C.R.Such, J.M.Johnson, R.R.Allen-Shape Memory Effects in Alloys N.Y. - 1975 p.273
6. J.Perkins, W.E.Muesing - Met.Trans. 14A (1983) 33
7. H.Warlimont - Mater.Sc.Eng. 25 (1976) 139
8. J.Perkins - Materials Sc.Eng. 51 (1981) 181
9. L.Delaey, J.Thienel - Shape Memory Effects in Alloys, N.Y. - 1975 p.341
- 10.T.A.Schroeder, C.M.Wayman - Scripta Met. 11 (1977) 225
- 11.J.Perkins - Scripta Met. 8 (1974) 1469
- 12.J.Humbecck, L.Delaey, A.Deruyttere - Z.Metallk. 69 (1978) 575
- 13.C.M.Jackson, H.J.Wagner, R.J.Wasilewski - NASA - Report SP 5110 (1972)
- 14.K.Chandra, G.R.Purdy - J.appl.Phys. 39 (1968) 2176
- 15.H.C.Ling, R.Kaplow - Metal.Trans. 11A (1980) 77
- 16.T.Honma - ICOMAT'86 - The Japan Institute of Metals (1986) p.709
- 17.R.D.Jean, C.T.Hu, - J.Mater.Sci. 29 (1994) 449
- 18.Equilibrium Diagrams of Copper, CDA Publication No 44 ed. Copper Development Association, London 1965
- 19.L.Delaey, A.Deruyttere, E.Arnoudt, J.R.Roos - Report 78R1
- 20.D.Schoffield, A.P.Miodownik - Metals Technol. 6 (1980) 167
- 21.S.Chakravorty, C.M.Wayman - Acta Met. 25 (1977) 989
- 22.N.A.Hatanova, E.V.Lichusina, A.A.Kacnelson, - Fiz.met.metallov. 52 (1981) 1307
- 23.G.Scarsbrook, J.Cook, W.M.Stobba - J.de Phys. 43 (1982) C4-703
- 24.S.Hirose, K.Ikuta, M.Tsukamoto, K.Sato, Y.Umetani Proc. ICOMAT'86, The Japan Institute of Metals, (1986) p.1047
- 25.T.W.Duerig, K.N.Melton, D.Stöckel, C.M.Wayman -Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, London 1990 p.234
- 26.Y.Furuya, H.Shimada - Materials and Design 12 (1991) 21
- 27.C.M.Wayman, Memrytec, Memory Metals Inc. Stamford, prospekt firmowy
- 28.K.Otsuka, K.Shimizu, Int.Met.Rev. 1986, vol. 31, s.93
- 29.W.Vermeersch, Proc. „Copper 83”, London 1983, s.39.1.
- 30.C.M.Wayman, J.Metals 1980, vol. 32, s.129
31. H.Tobushi, K.Kimura, H.Iwanaga, J.R.Cahoon - JSME International Journal, 33 (1990) 263

32.J.D.Harrison, D.E.Hodgson, Shape Memory Effects in Alloys, New York 1975,  
s.517

# TERMOMECHANIKA PSEUDOSPĘŻYSTOŚCI MATERIAŁÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

B. Raniecki

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Ośrodek Mechaniki  
ul. Świętokrzyska 21, 00-049 Warszawa

## SPIS TREŚCI

### Rozdział I

#### MOTYWACJA DOŚWIADCZALNA

1. Wybrane wyniki badań doświadczalnych przy prostym rozciąganiu . [61]
  - 1.1. Wstęp ..... [61]
  - 1.2. Wybrane wyniki badań ..... [64]
2. Wybrane wyniki prób przy równoczesnym skręcaniu i rozciąganiu .. [71]

### Rozdział II

#### ELEMENTY MIKROMECHANIKI PRZEMIAN MARTENZYTYCZNYCH

3. Wstęp ..... [74]
4. Warunek równowagi faz. Warunek stabilności powierzchni międzyfazowej ..... [76]
5. Ogólne cechy potencjału termodynamicznego dwufazowego ośrodka hypersprężystego ..... [80]
6. Warunki równowagi faz w ciałach sprężystych z podwójnie kwadratową funkcją energii swobodnej ..... [86]
  - 6.1. Podwójnie kwadratowa funkcja energii swobodnej ..... [86]
  - 6.2. Warunki równowagi faz ..... [89]
  - 6.3. Zagadnienie optymalnego kształtu powierzchni międzyfazowej [92]
  - 6.4. Podstawy teorii struktur martenzytycznych Roitburda ..... [94]
7. Średnia energia swobodna REO mieszaniny faz ..... [97]
  - 7.1. Średnia energia swobodna w mikromechanice - postać ogólna . [97]
  - 7.2. Średnia energia swobodna i średnia entropia mieszaniny faz .. [100]
  - 7.3 Zasady zachowania w infinytezymalnych procesach quasistatycznych ..... [104]

8. Ogólne uwagi .....	[105]
-----------------------	-------

### Rozdział III

#### MODELE $J_2^h$ TERMOMECHANIKI PSEUDOSPĘŻYSTOŚCI

9. Energia swobodna dla modeli $J_2^h$ .....	[107]
10. Równania stanu i przyrostowe równanie dla temperatury .....	[109]
11. Równowaga i wybrane własności termodynamiczne .....	[111]
12. Formalne równanie kinetyki przemian martenzytycznych.....	[113]
12.1. Ogólne równanie kinetyki .....	[113]
12.2. Równanie kinetyki dla modeli ciał idealnie pseudospężystych	[116]
12.3. Równania kinetyki dla modeli ciał pseudospężystych z liniowym wzmocnieniem .....	[119]
12.4. Równania kinetyki dla modeli ciał pseudospężystych z nieliniowym wzmocnieniem .....	[121]

### ANEKS

#### PODSTAWOWE ZASADY TERMOMECHANIKI OŚRODKÓW CIĄGLYCH

A1. Ogólna postać zasad zachowania .....	[123]
A2. Podstawowe zasady zachowania .....	[126]
A3. O zasadzie zachowania energii mechanicznej i rozpraszaniu energii mechanicznej .....	[129]
A4. Uogólniony postulat Gibbsa - dysypacja energii.....	[131]
A5. Termodynamiczna siła naporu działającego na $\mathcal{S}(t)$ .....	[133]

LITERATURA .....	[136]
------------------	-------

### Skróty w operacjach matematycznych i w tekście

$$\mathbf{X}\mathbf{Y} \leftrightarrow X_{ij}Y_j \text{ lub } X_{ijkl}Y_{kl} \text{ lub } X_{ijkl}Y_{klmn}$$

$$\mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} \leftrightarrow X_iY_i \text{ lub } X_{ij}Y_{ij}$$

$$\mathbf{X} \otimes \mathbf{Y} \leftrightarrow X_iY_j$$

$$\overset{T}{\mathbf{X}} \leftrightarrow \overset{T}{X}_{ij} = X_{ji} \text{ lub } \overset{T}{X}_{ijmn} = X_{mnij} - \text{transpozycja } \mathbf{X}$$

$$\mathbf{1} \leftrightarrow \delta_{ij} - \text{jednostkowy tensor 2-giej walencji}$$

$$\overset{-1}{\mathbf{X}} \leftrightarrow \overset{-1}{\mathbf{X}} \mathbf{X} = \mathbf{1} - \text{tensor odwrotny względem tensora } \mathbf{X}$$

$$\llbracket \mathbf{X} \rrbracket = \mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2 ; \bar{\mathbf{X}} = \frac{1}{2}(\mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_2)$$

MPK – materiały z pamięcią kształtu

REO – reprezentatywny element materiału

p.mf. – powierzchnia międzyfazowa

p.f. – przemiany fazowe

p.m. – przemiana martenzytyczna

$A \rightarrow M$  – przemiana austenitu w martenzyt

$M \rightarrow A$  – przemiana martenzytu w austenit

### Znaczenie fizyczne niektórych symboli

$A_s^0$  – temperatura końca przemiany  $M \rightarrow A$  przy  $\sigma = 0$

$A_s(\sigma), A_s^0 = A_s(0)$  – temperatury początku przemiany  $M \rightarrow A$

$\alpha$  – tensor współczynników liniowej rozszerzalności cieplnej

$\alpha_0$  – współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej ciał izotropowych

$b$  – potencjał sił masowych

$c_1, (c_2)$  – prędkość powierzchni międzyfazowej mierzona

przez obserwatora poruszającego się z cząstką austenitu (martenzytu)

$c_w$  – ciepło właściwe przy stałym naprężeniu

$c_f^*$  – pozorne ciepło przemian fazowych

$c_f$  – rzeczywiste ciepło przemian fazowych (por. (10.7))

$\Delta^s$  – powierzchniowa produkcja entropii

$\bar{d}D$  – dysypacja energii w infinitezymalnych procesach quasistatycznych

$\varepsilon, \varepsilon$  – odkształcenie rozciągające, tensor odkształcenia

$\varepsilon^{pe} = \varepsilon - \sigma/E$  – odkształcenie pseudospężyste przy prostym rozciąganiu

$\bar{\varepsilon}$  – dewiator odkształcenia

$\varepsilon_v = tr\varepsilon$  – odkształcenie objętościowe

$\varepsilon' = (\bar{\varepsilon} \cdot \bar{\varepsilon})^{1/2}$  – niezmiennik dewiatora odkształcenia

$\varepsilon_T$  – odkształcenie cieplne

- $E$  – moduł Younga  
 $E_{\alpha}^p (\alpha = 1, 2)$  – moduły liniowego wzmocnienia pseudosprężystości przy prostym rozciąganiu  
 $e^{\infty}$  – energia sprężysta zarodka (cienka płytka) fazy martenzytycznej  
 $\eta$  – amplituda pseudosprężystości (por. (9.1))  
 $\phi$  – funkcja energii swobodnej właściwej, w mezoskali  
 $\phi_{\alpha}$  – energia swobodna faz ( $\alpha = 1, 2, \dots$ )  
 $\phi_{\alpha}^0$  – energia swobodna faz w stanie nienaprzężonym  
 $\Phi$  – średnia energia swobodna REO  
 $\Phi^{(m)}$  – energia swobodna zmagazynowana w REO  
 $\Phi_{it} = \bar{u}_0 - T\bar{s}_0$  – energia swobodna koherencji ośrodka dwufazowego (por. (9.3))  
 $\Gamma_{\alpha}$  – odkształcenia własne faz ( $\alpha = 1, 2, \dots$ )  
 $\Delta\Gamma$  – odkształcenie własne przemiany fazowej  
 $\Gamma^v$  – średnie odkształcenie własne REO  
 $G^*(\mathbf{n})$  – płaszczyznowy moduł sprężystości  
 $G_{\alpha\beta}^*$  – miary koncentracji naprężeń własnych w ośrodku wielofazowym  
 $G_{\alpha\beta}$  i  $G_{\alpha\beta}^A$  – część symetryczna i antysymetryczna addytywnego rozkładu miar koncentracji naprężeń (por. (7.24))  
 $\gamma = \eta\sqrt{2/3}$  – amplituda pseudosprężystości przy prostym rozciąganiu  
 $K$  – operator powierzchni międzyfazowej (por. (6.18))  
 $K$  – moduł ściśliwości objętościowej  
 $\lambda$  – wektor dystorsji fazowych  
 $L$  – tensor modułów sprężystości  
 $\lambda_{\alpha}^{\epsilon}, \lambda_{\alpha}^{\sigma} (\alpha = 1, 2)$  – funkcje fenomenologiczne (por. (12.3) i (12.9))  
 $\lambda_0$  – graniczna wartość funkcji  $\lambda_{\alpha}^{\epsilon}$   
 $M_s(\sigma), M_s^0 = M_s(0)$  – temperatury początku przemiany  $A \rightarrow M$   
 $M_f^0$  – temperatura końca przemiany  $A \rightarrow M$  przy  $\sigma = 0$   
 $\bar{M}$  – tensor podatności sprężystych  
 $\mu$  – moduł sprężystych odkształceń postaciowych  
 $\mu_{\alpha}^p (\alpha = 1, 2)$  – moduły liniowego wzmocnienia pseudosprężystości przy czystym ścinaniu  
 $m_{\alpha} (\alpha = 1, 2)$  – stałe fenomenologiczne (por. (12.22))  
 $\mathbf{n}$  – jednostkowy wektor normalny do powierzchni międzyfazowej skierowany do wnętrza fazy austenitycznej  
 $\nu$  – objętość właściwa płynu  
 $p$  – ciśnienie hydrostatyczne

$\pi_0^f = \phi_1^0 - \phi_2^0 = \Delta u^* - T \Delta s^*$  – różnica potencjałów termodynamicznych w stanie nienaprzężonym (por. (6.4))

$\pi^f$  – makroskopowa siła termodynamiczna przemian fazowych

$d_\epsilon \pi^f, d_\sigma \pi^f$  – różne formy różniczkowe siły termodynamicznej (por. (12.2) i (12.7))

$p_\alpha (\alpha = 1, 2)$  – stałe fenomenologiczne (por. (12.22))

$Q^A$  – tensor akustyczny

$\bar{d}q$  – ciepło pobrane z otoczenia w infinytezymalnym procesie quasistatycznym

$\rho_1, (\rho_2)$  – gęstość masy austenitu (martenzytu) w stanie rzeczywistym

$\rho_1 c_1 = \rho_2 c_2 = \rho c$  – strumień przemienionej masy na froncie powierzchni międzyfazowej

$r_\alpha (\alpha = 1, 2)$  – stałe fenomenologiczne (por. (12.22))

$\sigma, \boldsymbol{\sigma}$  – naprężenia rozciągające w przecie, tensor naprężenia

$\sigma_{AM}(T)$  – naprężenie początku przemiany  $A \rightarrow M$

$\sigma_{MA}(T)$  – naprężenie początku przemiany odwrotnej  $M \rightarrow A$

$\sigma'_{AM}$  – intensywność naprężenia początku przemiany  $A \rightarrow M$

$\sigma'_{MA}$  – intensywność naprężenia początku przemiany odwrotnej  $M \rightarrow A$

$\sigma^{(s)}$  – całkowita produkcja entropii w REO

$\bar{\boldsymbol{\sigma}}$  – dewiator naprężenia

$\sigma' = (\bar{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \bar{\boldsymbol{\sigma}})^{1/2}$  – niezmiennik dewiatora naprężenia

$\sigma_m = (tr \boldsymbol{\sigma})/3$  – średnie ciśnienie hydrostatyczne

$\rho c \Sigma^f$  – powierzchniowa moc rozpraszania (dysypacji) energii

$\Sigma^f$  i  $\bar{\Sigma}^f$  – termodynamiczna siła naporu na p.m.f. i jej funkcja

$s$  – entropia właściwa w mezoskali

$s_\alpha^0 (\alpha = 1, 2)$  – entropia faz w stanie odniesienia ( $T = T_0, \boldsymbol{\sigma} = 0$ )

$\Delta s^* = s_1^0 - s_2^0$  – różnica entropii faz w stanie odniesienia

$S$  – niesymetryczny tensor naprężenia

$s$  – średnia entropia REO

$\bar{s}_0$  – entropia mieszania faz

$T$  – temperatura w °K

$\boldsymbol{t} = \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{n} / \rho_1$  – wektor naprężenia działający na powierzchnię międzyfazową

$T_0$  – temperatura odniesienia

$T^{eq} = \Delta u^* / \Delta s^*$  – temperatura równowagi przemiany  $A \rightarrow M$

$u$  – energia wewnętrzna właściwa

$\bar{u}_\alpha^0 (\alpha = 1, 2)$  – energia wewnętrzna faz w stanie odniesienia ( $\boldsymbol{\sigma} = 0, T = T_0$ )

$\Delta u^* = \bar{u}_1^0 - \bar{u}_2^0$  – różnica energii wewnętrznej faz w stanie odniesienia

$u$  – średnia energia wewnętrzna REO

$\bar{u}_0$  – energia wewnętrzna koherencji

$v$  – prędkość cząstek materialnych

$W_n$  – prędkość przemieszczania się powierzchni międzyfazowej (por. (A1.5))

$Y_\alpha (\alpha = 1, 2)$  – wartości progowe sił termodynamicznych

$z$  – udział objętościowy martenzytu w REO

$z_\alpha (\alpha = 1, \dots, N)$  – udziały objętościowe faz ośrodka wielofazowego

### Porównanie z niektórymi symbolami użytymi w pracy H. Morawca "Stopy z pamięcią kształtu..."

Podane poniżej pary symboli oznaczają tę samą wielkość fizyczną. Pierwszy symbol użyto w pracy H. Morawca, drugi w niniejszym opracowaniu,

$(\Delta G^{P-M}; \pi_f^0)$	$(\Delta H; \Delta u^*)$	$(T_0; T^{eq})$
$(M_s; M_s^0)$	$(M_f; M_f^0)$	$(M_d; M_s(\sigma))$
$(A_s; A_s^0)$	$(A_f; A_f^0)$	$(\sigma^{P-M}; \sigma_{AM})$
$(\sigma^{M-P}; \sigma_{MA})$		



# Rozdział I

## MOTYWACJA DOŚWIADCZALNA

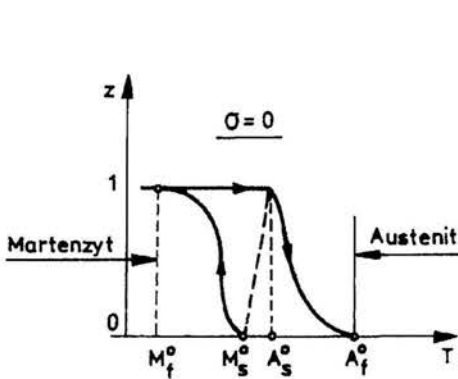
### 1. Wybrane wyniki badań doświadczalnych przy prostym rozciąganiu

#### 1.1 Wstęp

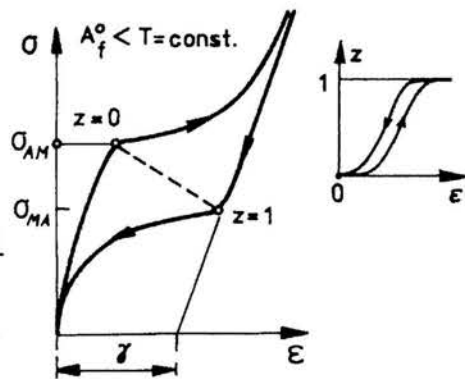
Niezwykłe zachowanie się materiałów z pamięcią kształtu (MPK), w pewnych ustalonych przedziałach temperatur, tłumaczy się przemianami fazowymi typu martenzytycznego zachodzącymi w mikrostrukturze próbek poddanych obciążeniom termo- mechanicznym. Efekt odkształceniowy towarzyszący tym przemianom objawia się na gruncie makroskopowym w formie skomplikowanego związku pomiędzy siłami, przemieszczeniami i temperaturą w wybranych punktach pomiarowych.

Szczególnie złożonym zachowaniem charakteryzują się te MPK, w których przy zadanym programie obciążeń, następuje zmiana kilku faz. Tutaj ograniczamy się tylko do tych MPK, w których dominujące znaczenie mają 2 fazy.

i) Rozpatrzmy najpierw najprostszy proces równomiernej zmiany temperatury próbek przy braku działania sił zewnętrznych (Rys. 1.1)



Rys. 1.1



Rys. 1.2

Wyróżnia się 4 charakterystyczne wartości temperatur

$$A_f^0 \geq A_s^0 \geq M_s^0 \geq M_f^0, \quad (1.1)$$

których znaczenie wyjaśniamy poniżej.

- a) W temperaturach  $T \geq A_f^0$  nieobciążona próbka (stop lub metal) jest (w pewnych granicach temperatur) w stanie jednofazowym. Faza ta jest fazą wysokotemperaturową. Nazywać ją będziemy umownie *austenitem* ( $A$ ). Z punktu widzenia krystalografii austenit posiada wyższą symetrię od fazy niskotemperaturowej, którą nazywać będziemy *martenzytem* ( $M$ ). Przy nagrzewaniu powyżej  $A_f^0$  (austenit - finish) w nieobciążonej próbce nie zajdą żadne zmiany struktury wewnętrznej
- b) Przy chłodzeniu z wysokich temperatur austenit w próbce nieobciążonej jest stabilny do chwili osiągnięcia temperatury  $T = M_s^0$  (martenzyt - start). W zakresie temperatur  $M_f^0 < T < M_s^0$  austenit ulega rozpadowi w martenzyt i próbka jest w stanie dwufazowym. Na ogół, towarzyszy temu pewien globalny efekt odkształceniowy i zmiana fizycznych własności próbki (np. oporności elektrycznej). Za temperaturę  $M_f^0$  (martenzyt - finish) uznaje się zwykle pewną temperaturę umowną, przy której udział wagowy austenitu jest mniejszy od pewnej (ustalonej z góry) małej liczby (np. 2%). Poniżej temperatury  $M_f^0$  próbka jest znowu w stanie jednofazowym. Fazą jest niskotemperaturowy martenzyt. Przemianę  $A \rightarrow M$  nazywać będziemy przemianą "wprost" gdyż, na ogół, wybiera się pewien stan fazy austenicznej jako termodynamiczny stan odniesienia dla próbki. Oznaczając symbolem "z" udział objętościowy martenzytu stwierdza się, że przy monotonicznym chłodzeniu z rośnie od 0 do wartości bliskiej 1 gdy temperatura spada od wartości  $T = M_s^0$  do wartości  $T = M_f^0$  (por. Rys. 1.1).
- c) Przy ogrzewaniu nieobciążonej próbki, będącej początkowo w stanie martenzytycznym ( $z \cong 1$ ) przemiana odwrotna  $M \rightarrow A$  rozpoczyna się w temperaturze  $A_s^0$  (austenit - start) i kończy ( $z \approx 0$ ) w temperaturze  $A_f^0$ .

Uwaga: Charakterystyczne temperatury (1.1) mają znaczenie fizyczne tylko w odniesieniu do takich amplitud cyklu temperaturowego, przy których zachodzi całkowita przemiana  $A \rightarrow M$  ( $z = 0 \rightarrow z \cong 1$ ) i całkowita przemiana odwrotna  $M \rightarrow A$  ( $z = 1 \rightarrow z = 0$ ). Gdyby po schłodzeniu do temperatury  $M_f^0 \leq T^* \leq M_s^0$  rozpoczęło się ponowne nagrzewanie próbki to początek przemiany odwrotnej mógłby nastąpić w temperaturze różnej od  $A_s^0$ . Szczegóły zależą od historii zmian temperatury (por. [1 - 3]).

ii) Charakter przemian wywołanych cykliczną zmianą temperatury w asyście działania stałego zewnętrznego naprężenia rozciągającego  $\sigma$  jest identyczny jak w przypadku (i) z tą różnicą, że krytyczne temperatury są funkcjami naprężenia. Najważniejsze są temperatury  $M_s$  i  $A_s$  początku przemian

$A \rightarrow M$  (chłodzenie) i  $M \rightarrow A$  (ogrzewanie).

$$T = M_s(\sigma) \quad (M_s(0) = M_s^0) \quad \text{i} \quad T = A_s(\sigma) \quad (A_s(0) = A_s^0) \quad (1.2)$$

Z wyjątkiem małych wartości  $\sigma$  związek (1.2) jest na ogół liniowy, przy czym naprężenie winno być mniejsze od granicy plastyczności austenitu. W przeciwnym przypadku przemiany całkowite nie zajądą.

iii) Rozpatrzmy teraz procesy izotermiczne. Przemiany fazowe w stałej temperaturze można wywołać zwiększając przyłożone naprężenie rozciągające. Znowu wygodne jest odwołanie się do charakterystycznych temperatur (1.2). Zachowanie MPK zależy od temperatury, w której przeprowadzana jest próba rozciągania i oczywiście, od wstępnych obróbek cieplno - mechanicznych, które mają wpływ na wartości (1.2). Tutaj przyjmujemy, że wartości (1.2) są znane i ograniczymy się tylko do przypadku gdy temperatura próbki jest wyższa od temperatury  $A_f^0$

$$T > A_f^0 \quad (1.3)$$

Jest to zakres temperatur, w których obserwuje się zjawisko *pseudosprężystości*. Termodynamiczny model opisujący ten typ zachowania się MPK podany jest w Rozdziale III tego opracowania

- a) W procesie obciążania próbki początkowa faza austenityczna zaczyna ulegać rozpadowi przy pewnym krytycznym naprężeniu (por. Rys. 1.2)

$$\sigma = \sigma_{AM}(T) \quad (1.4)$$

które, na ogół, rośnie ze wzrostem temperatury. Dalsze zwiększanie wywołuje gwałtowne odkształcenie wydłużające  $\varepsilon$ . Jest ono świadectwem zachodzącej przemiany  $A \rightarrow M$  (przemiany "wprost"). W trakcie zachodzącej przemiany odkształcenie rośnie dodatkowo o stałą wartość  $\gamma$  (amplituda pseudosprężystości przy prostym rozciąganiu) pod warunkiem, że austenit ulegnie całkowitej przemianie w martenzyt. Dalsze zwiększenie naprężenia powoduje czysto sprężystą reakcję próbki martenzytycznej ( $z = 1$ ).

- b) Jeżeli napięta próbka będąca początkowo w stanie martenzytycznym ( $z = 1$ ) będzie odciążana to przy pewnym krytycznym naprężeniu  $\sigma_{MA} \leq \sigma_{AM}$

$$\sigma = \sigma_{MA}(T) \quad (1.5)$$

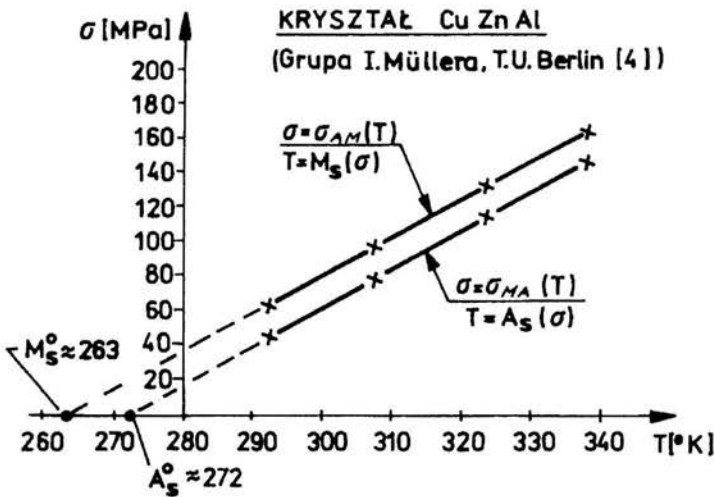
rozpocznie się przemiana odwrotna  $M \rightarrow A$ . Przemianie tej towarzyszy gwałtowne kurczenie się próbki tak, że po zakończeniu odciążania

( $\sigma = 0$ ) martenzyt ulegnie całkowitej przemianie w austenit ( $z = 1 \rightarrow z = 0$ ) i próbka powróci do pierwotnego kształtu. W pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że funkcje (1.4) i (1.5) są odwrotnymi funkcjami, odpowiednio (1.2)<sub>1</sub> i (1.2)<sub>2</sub>.

- c) Jednokrotnemu cyklowi obciążenie - odciążenie towarzyszy zamknięta pętla histerezy na płaszczyźnie  $\sigma - \varepsilon$ . Jeżeli cykl taki związany jest z całkowitą przemianą wprost ( $z = 0 \rightarrow z = 1$ ) to pętlę histerezy nazywa się *pętlą graniczną*. Wszystkie inne pętla leżą wewnątrz pętli granicznej.

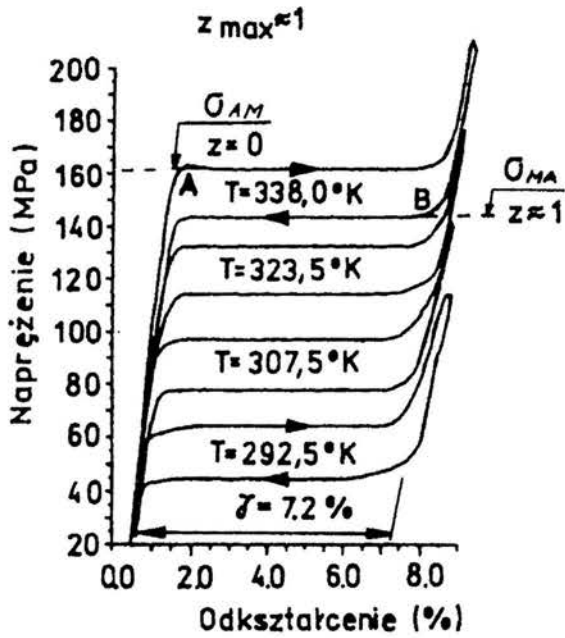
## 1.2. Wybrane wyniki badań

i) Literatura poświęcona badaniom doświadczalnym cech zachowania MPK w zakresie pseudosprężystości (przy prostym rozciąganiu) jest bardzo bogata. Tutaj ograniczymy się do przedstawienia tylko pewnych wybranych wyników badań. Omówimy najpierw niektóre wyniki badań, które były przeprowadzone ostatnio w Uniwersytecie Technicznym w Berlinie w grupie kierowanej przez I. Müllera [4 - 6]. Dają one doskonały pogląd na złożoność zjawisk występujących przy odkształceniu MPK. Badania były przeprowadzane na czystym kryształ CuZnAl. Pokazują one, że w kryształach może wystąpić zjawisko tzw. *idealnej pseudosprężystości* zachodzące przy praktycznie stałym naprężeniu.

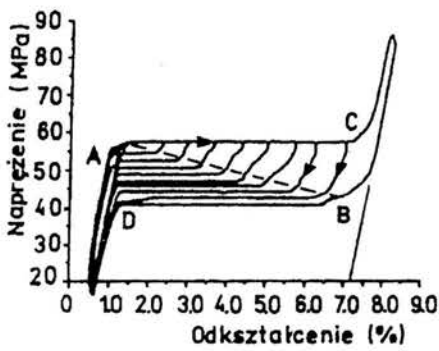


Rys. 1.3

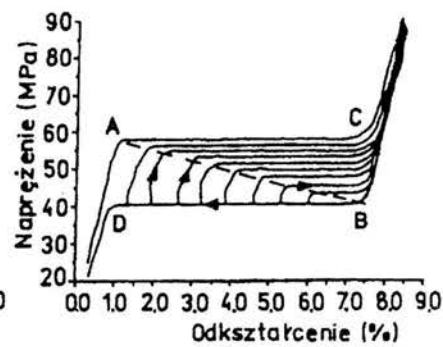
Na Rys. 1.3 pokazano zależność granic pseudosprężystości (1.4) i (1.5) od temperatury. Podkreślamy, że dotyczą one pętli granicznych. Pętla te pokazano na Rys. 1.4 dla kilku wybranych temperatur.



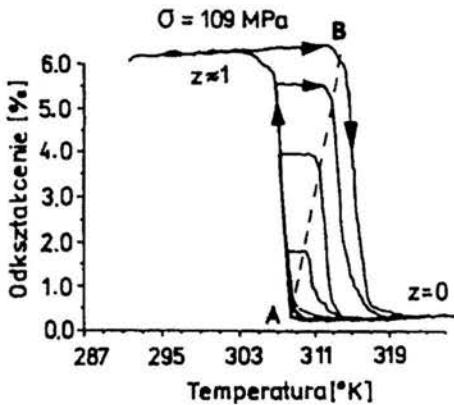
Rys. 1.4



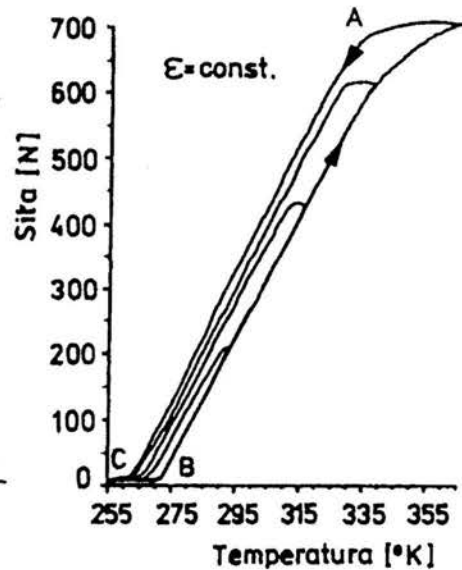
Rys. 1.5



Rys. 1.6



Rys. 1.7



Rys. 1.8

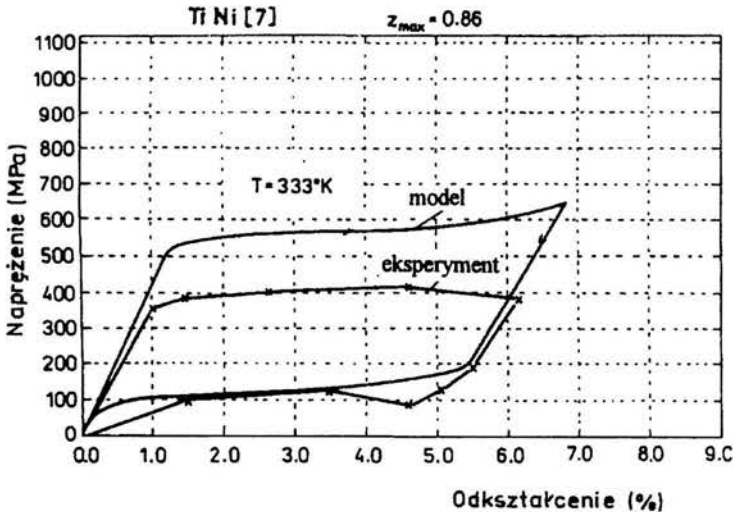
W charakterystycznym punkcie  $A$  rozpoczyna się przemiana wprost  $A \rightarrow M$ . W punkcie  $B$  rozpoczyna się przemiana odwrotna  $M \rightarrow A$  po uprzednim całkowitym rozpadzie austenitu w martenzyt. Na rysunku tym zaznaczono amplitudę pseudosprężystości  $\gamma$  przy prostym rozciąganiu. Zarówno  $\gamma$  jak i pola powierzchni zawartych w pętłach praktycznie nie zależą od temperatury. Charakterystyczny jest duży wzrost granic pseudosprężystości ze wzrostem temperatury. Na rysunku 1.5 pokazano wybraną pętlę graniczną histerezy i sposób formowania się pętli wewnętrznych. Jeżeli odciążenie rozpoczyna się w stanie dwufazowym (odcinek  $A - C$ ) to początkowo reakcja próbki jest sprężysta. Intensywny nawrót odkształceń rozpoczyna się dopiero w pewnym punkcie linii diagonalnej  $A - B$  pętli granicznej.

Obserwowany nawrót odkształceń dowodzi, że przy monotonicznym zmniejszaniu odkształceń, przemiana odwrotna  $M \rightarrow A$  rozpoczyna się wzdłuż linii diagonalnej. Zupełnie podobne zjawisko obserwowane jest wtedy, gdy cykl zewnętrzny zostanie przerwany w stanie dwufazowym w stadium nawrotu odkształceń (stadium zachodzenia przemiany odwrotnej  $M \rightarrow A$ , odcinek  $D - B$  pokazany na rys. 1.6). Następujące po tym przerwaniu dociążenie powoduje początkową reakcję sprężystą a intensywne płynięcie pseudosprężyste (początek przemiany  $A \rightarrow M$  w stanie dwufazowym) rozpoczyna się znowu na linii diagonalnej  $A - B$  (por. Rys. 1.6). Rysunek 1.7 pokazuje pętlę graniczną,

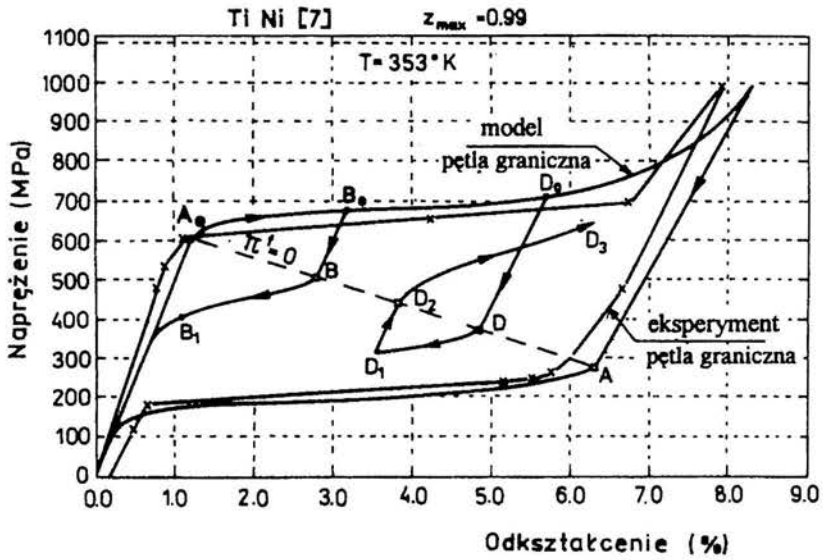
i pętle wewnętrzne (na płaszczyźnie  $\varepsilon - T$ ) zaobserwowane w doświadczeniu przeprowadzonym przy zadanych cyklach temperaturowych i stałym naprężeniu  $\sigma = \text{const}$ .

Widać wyraźnie, że linia diagonalna  $A - B$  jest miejscem geometrycznym początku przemiany odwrotnej  $M \rightarrow A$ . Wyniki badań pokazane na Rys. 1.8 ilustrują tzw. zjawisko *odzysku siły*. Próbki (przekrój  $8 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$ ) zostały schłodzone do temperatury bliskiej  $M_f^0$  uzyskując strukturę martenzytu ( $z = 1$ ). Następnie zostały poddane jednokrotnym cykлом ogrzewanie-chłodzenie przy utrzymywaniu stałej długości. Izometryczne pętle histerezy na płaszczyźnie siła - temperatura pokazane są na Rys. 1.8. Przy ogrzewaniu, w punkcie  $B$  pętli zewnętrznej, następuje gwałtowny wzrost sił rozciągających próbkę, towarzyszący przemianie odwrotnej  $M \rightarrow A$ . Przy chłodzeniu w punkcie  $A$  rozpoczyna się spadek sił świadczący o początku przemiany wprost  $A \rightarrow M$ .

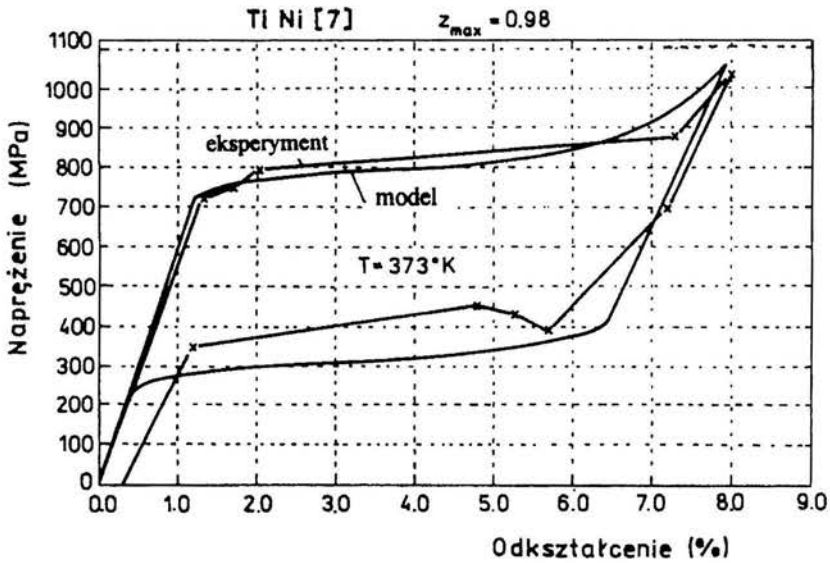
ii) Stopy TiNi z dodatkami, po odpowiedniej obróbce cieplnej wykazują podobne podstawowe cechy zachowania do omówionych powyżej. Na rysunkach 1.9 - 1.11 pokazano pętle histerezy na płaszczyźnie  $\sigma - \varepsilon$  dla trzech wybranych temperatur. Krzywe doświadczalne zaczerpnięto z pracy [7]. Krzywe teoretyczne otrzymano wykorzystując teorię podaną w Rozdziale III niniejszej pracy. Stopy te wykazują pewne wzmocnienie w obszarach aktywnego płynięcia pseudosprężystego. Wyniki badań doświadczalnych zjawiska odzysku siły w stopach TiNi można znaleźć w pracy [8].



Rys. 1.9



Rys. 1.10

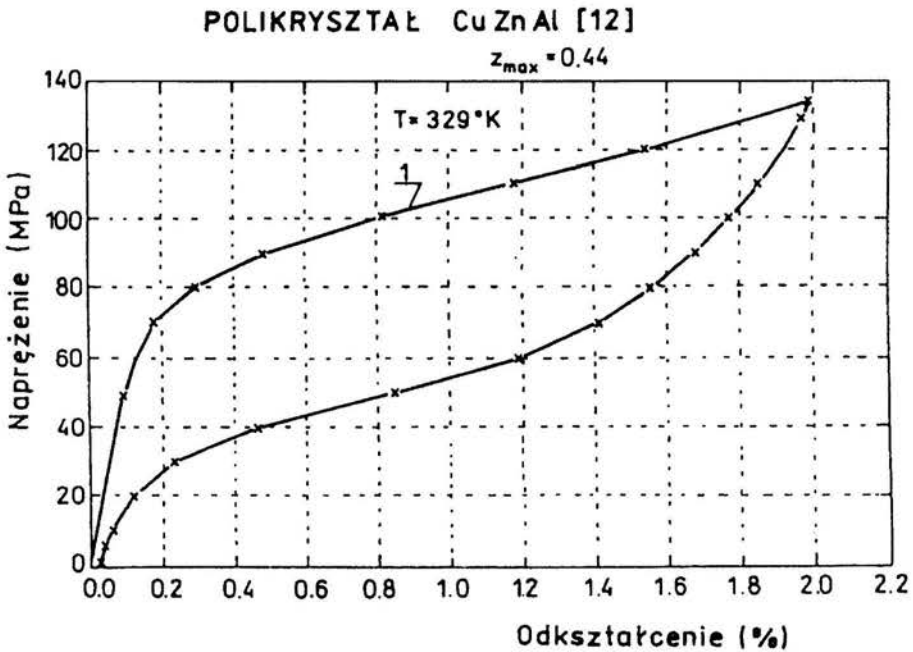


Rys. 1.11



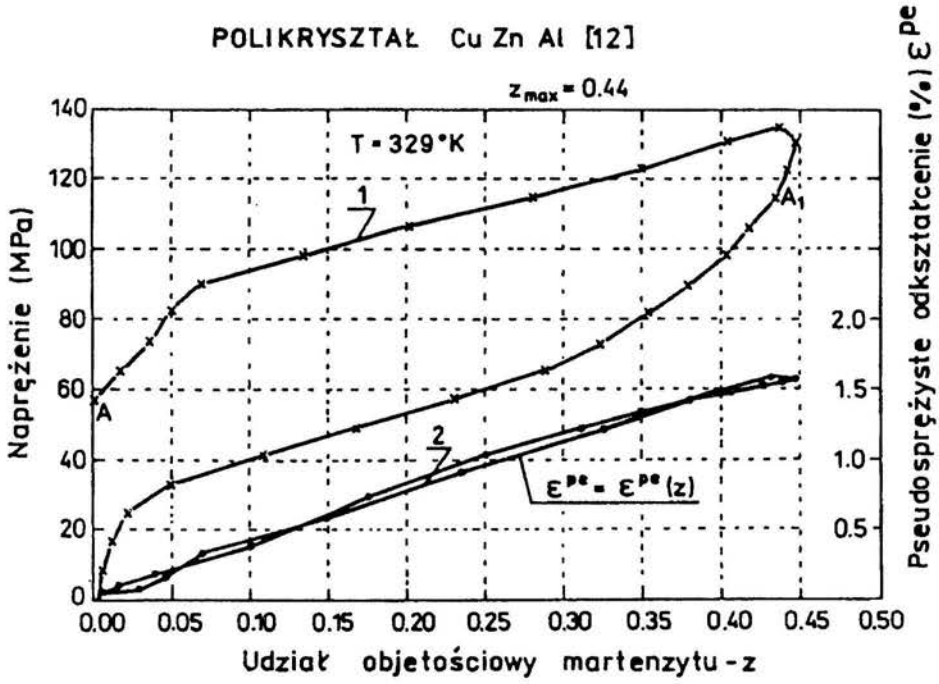
iii) Zachowanie próbek polikrystalicznych wykonanych ze stopów typu Cu-ZnAl pod jednym względem różni się jakościowo od zachowania próbek wykonanych ze stopu NiTi. W wielu przypadkach dla tych stopów  $\sigma_{MA} > \sigma_{AM}$ , co utrudnia wyjaśnienie ich zachowania w oparciu o zasady termodynamiki. Badaniom zachowania tych stopów poświęcono wiele prac (por. [9 - 12]). Na rysunkach 1.12 - 1.13 pokazujemy jeden z wyników uzyskanych w Laboratorium Mechaniki, Uniwersytetu w Besançon (Francja).

Rysunek 1.12 przedstawia zwykłą (wewnętrzzną) pętlę histerezy dla stopu Cu 70.3 - Zn 4.1 Al. Równocześnie pomierzono zmianę oporności elektrycznej i wykorzystując odpowiedni wzór przeliczeniowy, wyznaczono zmianę zawartości martenzytu w próbce (krzywa 1 na rys. 1.13). Znając funkcje  $\sigma = \sigma(\epsilon)$  i  $\sigma = \sigma(z)$  można wyznaczyć zależność  $\epsilon = \epsilon(z)$  oraz  $\epsilon^{pe}(z) \equiv \epsilon(z) - \sigma(z)/E$ , gdzie  $E$  jest modułem Younga. Okazuje się, że krzywa  $\epsilon^{pe} - z$  (krzywa 2 na Rys. 1.13) nie wykazuje pętli histerezy i jest w przybliżeniu linią prostą. Stąd można wnioskować, że makroskopowe (uśrednione) odkształcenie fazowe jest w przybliżeniu proporcjonalne do  $z$ .

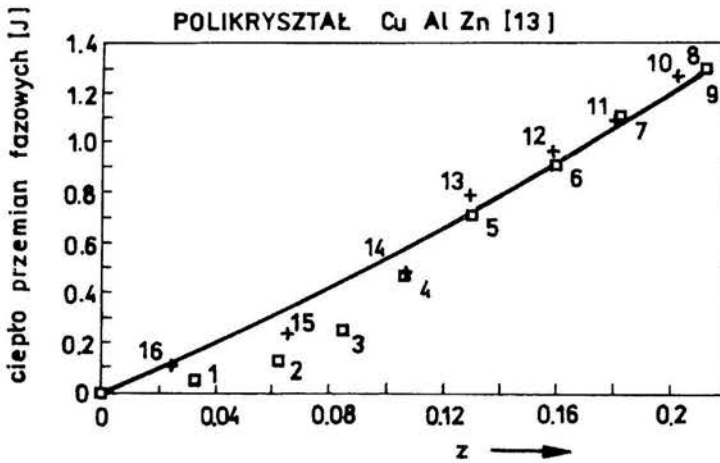


Rys. 1.12

W czasie przemian fazowych "wprost"  $A \rightarrow M$  próbki wydzielają ciepło natomiast podczas przemian odwrotnych  $M \rightarrow A$  - pochłaniają ciepło z oto-



Rys. 1.13



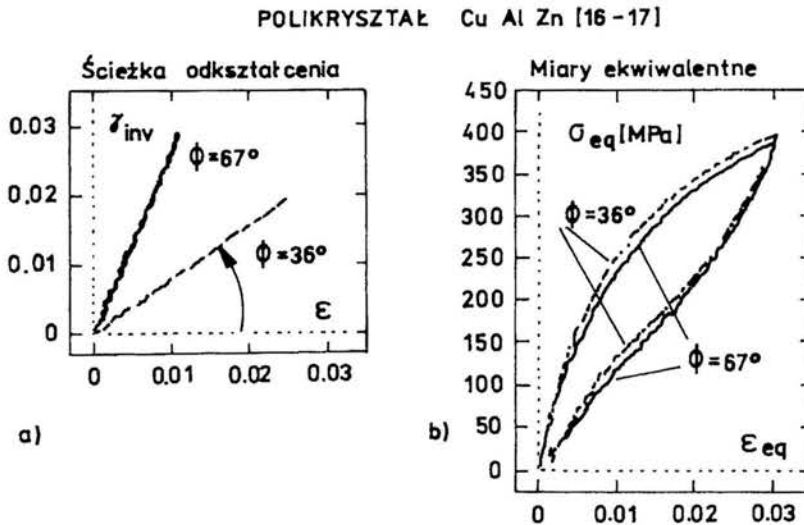
Rys. 1.14

czenia. Na rysunku 1.14 pokazano wyniki pomiarów tego ciepła drogą detekcji promieni podczerwonych w próbce polikrystalicznej CuZnAl [13]. Punkty 1 ÷ 8 odpowiadają przemianom wprost  $A \rightarrow M$ , punkty 9 ÷ 16 - przemianom odwrotnej  $M \rightarrow A$  ( $z$  jest udziałem objętościowym martenzytu). Analizę wyników pomiarów ciepła przemian fazowych (przy  $\sigma = 0$ ) w innych stopach można znaleźć w pracy [14].

Uwaga: Współczesne badania doświadczalne koncentrują się głównie na badaniu wpływu cyklicznych obciążeń (cykliczna zmiana naprężeń w stałej temperaturze, cykliczna zmiana temperatur przy stałym naprężeniu) na zachowanie MPK. Ten proces wstępnej obróbki termomechanicznej generuje zjawisko dwukierunkowej pamięci w MPK, zmienia właściwości pseudosprężyste np. obniża wartości  $\sigma_{MA}$ . Nie likwiduje jednak samego zjawiska pseudosprężystości, gdyż w większości przypadków obserwowane pętle histerezy ustalają swój kształt po kilkudziesięciu półcyklach treningu (por. np. [7], [10]).

## 2. Wybrane wyniki prób przy równoczesnym skręcaniu i rozciąganiu

W literaturze opublikowano niewiele wyników badań zachowania się MPK w złożonym stanie naprężenia. Pewne wyniki można znaleźć np. w pracy doktorskiej [15]. Ostatnio ogłoszone sprawozdanie [16 - 17], z szerokiego zakresu badań przeprowadzonych w Uniwersytecie Mie w Japonii na próbkach wykonanych ze stopu Cu 10wt%, Al-5wt%, Zn-5wt% Mn.

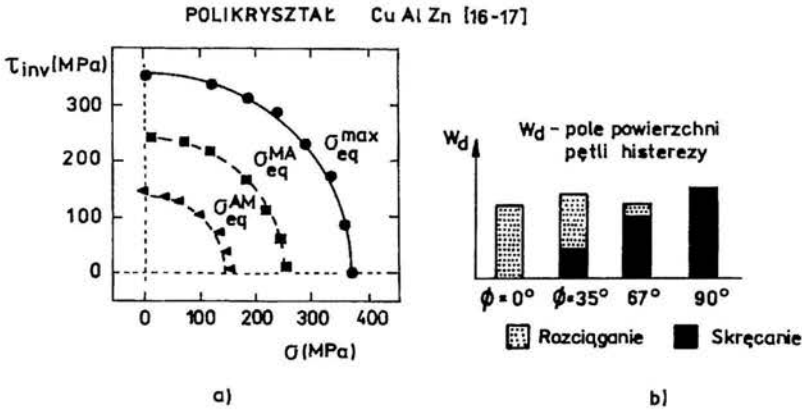


Rys. 2.1

Rurkowe próbki ( $d_{zew} = 8\text{mm}$ ,  $d_{zew} = 5\text{mm}$ ,  $L = 35\text{mm}$ ) poddane były

równoczesnemu skręcaniu i rozciąganiu wzdłuż proporcjonalnych i nieproporcjonalnych ścieżek obciążenia. Na rysunkach 2.1 i 2.2 pokazano 2 wybrane wyniki. Na rysunkach 2.1a pokazano 2 ścieżki proporcjonalnego kontrolowanego odkształcenia. Symbol  $\gamma_{inv}$  oznacza wielkość proporcjonalną dla odkształcenia ścinającego  $\gamma$  na zewnętrznej powierzchni próbki ( $\gamma_{inv} = 0.5\gamma$ ). Otrzymane z pomiarów krzywe naprężenie ścinające  $\tau$  - odkształcenie ścinające  $\gamma$  oraz naprężenie rozciągające  $\sigma$  - odkształcenie rozciągające  $\varepsilon$  były na tyle podobne, że można je wygenerować z 1 pętli histerezy na płaszczyźnie naprężenie ekwiwalentne  $\sigma_{eq}$  - odkształcenie ekwiwalentne  $\varepsilon_{eq}$ , co jest pokazane na Rys. 2.1b. Wielkości ekwiwalentne były zdefiniowane następująco

$$\sigma_{eq}^2 = \sigma^2 + \tau_{inv}^2; \quad \varepsilon_{eq}^2 = \varepsilon^2 + \gamma_{inv}^2; \quad \tau_{inv} = 1.2\tau; \quad \gamma_{inv} = 0.5\gamma \quad (2.1)$$



Rys. 2.2

Na rys. 2.2a pokazano, że naprężenia krytyczne pseudosprężystości leżą na powierzchniach o stałej intensywności naprężenia zdefiniowanej wzorem (2.1). Rysunek 2.2b przedstawia pola powierzchni pętli histerezy występującej na płaszczyźnie  $\sigma_{eq} - \varepsilon_{eq}$  (por. rys. 2.1b) dla różnych kątów  $\phi$ . Zaskakujący jest fakt, że pole to praktycznie nie zależy od stosunku odkształcenia ścinającego do odkształcenia rozciągającego, tzn. od kąta  $\phi$ .

Ze swoich badań Autorzy wyciągają m.in. następujące wnioski:

- Pseudosprężystość ma sens fizyczny. Niezależnie od tego jak skomplikowana byłaby ścieżka kontrolowanych odkształceń, naprężenie znika gdy  $\varepsilon_{eq} \rightarrow 0$ .
- Proporcjonalnej kontrolowanej ścieżce odkształcenia odpowiada proporcjonalna ścieżka naprężenia na płaszczyźnie  $\tau_{inv} - \sigma$ .
- Ustalając maksymalną wartość  $\varepsilon_{eq}$ , (kontrolowane odkształcenie) otrzymuje się zawsze tę samą wartość maksymalną  $\sigma_{eq}$ , niezależnie od typu ścieżek (przy

proporcjonalnych odkształceniach, niezależnie od  $\phi$ ). Wniosek ten dotyczy również granicznych naprężeń pseudosprężystości oraz przypadku kontrolowanych naprężeń.

– Krzywa  $\sigma_{eq} - \varepsilon_{eq}$  charakteryzuje dobrze postęp martenzytycznych przemian wywołanych przyłożonymi siłami.

– Po cyklicznym proporcjonalnym odkształceniu pojawia się pewna odkształceniowa anizotropia. Ścieżka naprężeniowa przestaje być linią prostą (np. próbka zaczyna doznawać skręcania przy jej wydłużaniu).

Dokonując interpretacji tych wyników należy wziąć pod uwagę, że badania przeprowadzone w Uniwersytecie w Mie dotyczyły stosunkowo grubych próbek. Rzeczywiste pole naprężeń makroskopowych w tych próbkach było więc niejednorodne. Ale do podobnych wniosków doszła również Roqueda-Berriet [18], która używała próbek o stosunku grubości do promienia wynoszącym 1/10. Były one wykonane także z polikrystalicznego stopu CuZnAl.

## Rozdział II

### ELEMENTY MIKROMECHANIKI PRZEMIAN MARTENZYTYCZNYCH

#### 3. Wstęp

i) Zgodnie z powszechnie stosowaną definicją, za *fazę* uznaje się jednolitą część materii różniącą się od pozostałych niektórymi podstawowymi własnościami termodynamicznymi (zmiennymi stanu lub pierwszymi pochodnymi potencjałów termodynamicznych) i odgranieczoną powierzchniami rozdzi-łu (powierzchniami międzyfazowymi -p.mf.). Różnorodnych faz występujących w stopach i czystych metalach (fazy to najczęściej roztwory stałe) nie da się na ogół zaobserwować gołym okiem. Przemiany fazowe (p.f.) w stanie stałym są zjawiskiem występującym w mikroskali a ich skutki krystalograficzne są obserwowane przy pomocy mikroskopu. Modele matematyczne wykorzystujące pojęcie p.mf. - silnych nieciągłości pól są (w przypadku przemian fazowych zachodzących w stanie stałym) modelami mikromechaniki p.f.

Wymiary reprezentatywnego elementu objętościowego (REO) w mikromechanice są dużo mniejsze od wymiarów REO makromechaniki p.f. Badania prowadzone w laboratoriach mechaniki (por. Rozdział I) na próbkach makroskopowych przynoszą informację dotyczącą związków pomiędzy wielkościami uśrednionymi, pomierzonymi na powierzchni tych próbek. Wyniki tych badań na ogół nie wskazują na istnienie skokowych nieciągłości wielkości makroskopowych (uśrednionych) pomimo, że w mikroelementach (ziarnach) makroskopowych próbek p.f. zachodzą. Matematyczna postać funkcji uśrednionego potencjału termodynamicznego (np. energii swobodnej) jest zupełnie inna niż postać odpowiadającego mu potencjału w mikromechanice. Inna też jest liczba i na ogół inny charakter fizyczny zmiennych stanu termodynamicznego. W szczególności, w teoriach fenomenologicznych wykorzystujących wyniki pomiarów prowadzonych na próbkach makroskopowych, funkcja energii swobodnej i jej pierwsze pochodne są funkcjami ciągłymi, podczas gdy fakt występowania przemian fazowych w stanie stałym może objawiać się w formie nieciągłości 2-gich pochodnych. Znalezienie możliwie prostej matematycznej formy uśrednionego potencjału termodynamicznego dla materiałów z pamięcią kształtu (MPK) jest problemem *otwartym*. Rozwiązaniu tego problemu mogą

pomóc wieloletnie badania prowadzone w inżynierii materiałowej (por. Bojarski, Morawiec [19]) oraz badania prowadzone w różnych ośrodkach w dziedzinie mikromechaniki p.f. Cel tych badań jest bardziej podstawowy i dużo szerszy niż cel badań makromechaniki (budowa adekwatnych równań konstytutywnych umożliwiających projektowanie dużych konstrukcji inżynierskich). W tym rozdziale ograniczę się do omówienia tylko tych znanych mi faktów z dziedziny mikromechaniki, które mogą się przyczynić do rozwiązania powyżej wspomnianego problemu.

ii) Wyróżnia się następujące ogólne cechy przemian martenzytycznych

- a) Przemiana martenzytyczna (p.m.) jest na ogół bezdyfuzyjna, tzn., że martenzyt ma ten sam skład chemiczny co faza macierzysta.
- b) P.m., a przynajmniej jej stadium zarodkowania jest uważane za atermiczne - jest niezależne od czasu i szybkości zmian czynników ją wywołujących.
- c) Istnieją określone związki pomiędzy orientacją sieci martenzytu i orientacją sieci krystalograficznej fazy macierzystej.
- d) Przemiana dowolnego obszaru fazy macierzystej w martenzyt pociąga za sobą makroskopową zmianę kształtu tego obszaru, co objawia się w formie typowego nacięcia (reliefu) na powierzchni próbek. Deformację tę określa się jako płaską inwariantną deformację, która pozostawia pewną płaszczyznę nieodkształconą i nieobróconą (każdy element materiałny tej płaszczyzny pozostaje tym samym elementem po deformacji). Tą niezmienniczą płaszczyznę nazywa się często *habitusem*. Przy takim charakterze deformacji każdy atom przemieszcza się w tym samym kierunku na odległość proporcjonalną od płaszczyzny wspólnej z fazą macierzystą (wspólna płaszczyzna jest płaszczyzną niezmienniczą). Z tego powodu o p.m. mówi się, że ma ona charakter przemieszczeniowy. Z punktu widzenia mechaniki ośrodków ciągłych można więc przyjąć, że na powierzchniach rozdzielających fazy wektor przemieszczania cząstek materiałnych jest ciągły, choć jego pochodne mogą być nieciągłe. Taką przemianę nazywa się **przemianą koherentną**. P.m. traktować będziemy jako przemiany koherentne.
- e) Płaszczyzny niezmiennicze powstających kryształów martenzytu mają określoną krystalograficzną orientację, zależną od typu kryształu fazy macierzystej.
- f) Typową strukturalną formą fazy martenzytycznej jest cienka płytka lub cienki dysk o przekroju soczewkowym, którego grubość jest mała w stosunku do innych liniowych wymiarów.

- g) Kryształy martenzytu mają własną uporządkowaną wewnętrzną strukturę. W niektórych przypadkach powstająca nowa faza ma budowę nie monokrystaliczną lecz polikrystaliczną. Na przykład, martenzyt może objawiać się w formie uporządkowanego zbioru bliźniaków [20].
- h) Istnieje określona tendencja do uporządkowania wzajemnego rozłożenia kryształów nowej fazy, która w sposób zasadniczy zależy od czynników zewnętrznych wymuszających przemianę (np. kierunków głównych naprężenia).

*iii)* Jednym z zadań mikromechaniki przemian fazowych jest wyjaśnienie mechanizmów powstawania obserwowanych mikrostruktur i budowa adekwatnych do tego celu modeli. Czyni się to zwykle drogą minimalizacji funkcjonu energii swobodnej bazującego na założonej z góry postaci funkcji energii swobodnej  $\phi(\mathbf{F})$  ( $\mathbf{F}$  lokalny gradient deformacji, por. Aneks, §A4) takiej, że

$$\partial\phi/\partial\mathbf{F} = 0$$

dla pewnego zbioru fazowych odkształceń własnych  $\mathbf{F}_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2 \dots$ ), których formę można częściowo sprecyzować z badań prowadzonych w krytalografii. Pierwsze wyniki badań w tym kierunku, otrzymane przy założeniu infinitezmalnych gradientów przemieszczeń, ogłoszono w pracach [20-25]. Uogólnienia uwzględniające skończone deformacje można znaleźć w pracach [26-29]. Ta nowa dziedzina badań mechaniki racjonalnej jest odpowiednikiem krytalograficznej teorii przemian martenzytycznych opublikowanej w [30]. W następnych punktach tego rozdziału nie będziemy omawiać wyników uzyskanych w tej dziedzinie. Omówimy krótko niektóre konsekwencje warunku stabilności p.m.f. i podamy ogólną postać uśrednionej energii swobodnej. Z tych informacji korzysta się bowiem przy dedukcji ogólnej postaci potencjału termodynamicznego makromechaniki przemian martenzytycznych. Stanowi on podstawę termodynamicznej teorii pseudospężystości, która jest omówiona w Rozdziale III. Korzystanie z tej teorii nie wymaga znajomości treści zawartej w Rozdziale II i Czytelnik, jeśli zechce, może przejść bezpośrednio do czytania Rozdziału III.

#### 4. Warunek równowagi faz. Warunek stabilności powierzchni międzyfazowej

*i)* Powierzchnię silnej nieciągłości  $\mathcal{S}(t)$  (por. Aneks, rys. A1) utożsamiać będziemy z powierzchnią międzyfazową (p.m.f.). Możliwe są dwa różne sposoby interpretacji numeracji faz i stanów podanych w Aneksie. Można np.



utożsamić cyfrę 1 konsekwentnie z fazą macierzystą, zaś cyfrę 2 z fazą - produktem przemiany, przy tym wektor  $\mathbf{n}$  jest identyfikowany z wektorem zewnętrznym względem obszaru zajmowanego przez fazę-produkt. Wtedy  $\rho c$  jest nieujemne. Ten sposób wykorzystano w pracy [32]. Drugi sposób jest nieco wygodniejszy przy przeprowadzaniu operacji matematycznych i będziemy go używać w niniejszym rozdziale. P.mf. oddziela fazę wysoko-temperaturową (umownie - austenit  $A$ ), oznaczoną symbolem 1 od fazy nisko-temperaturowej (martenzyt -  $M$ ), którą oznaczymy symbolem 2. Cyfry "1" i "2" będą zawsze oznaczały, odpowiednio fazę austenityczną oraz jej własności termodynamiczne (stan) i fazę martenzytyczną oraz jej własności. Jednostkowy wektor  $\mathbf{n}$  normalny do p.mf. będzie skierowany zawsze na zewnątrz obszaru zajmowanego przez martenzyt (fazę 2). Przy takiej umowie strumień przemienionej masy  $\rho c$  ( $\rho_1 c_1 = \rho_2 c_2 \equiv \rho c$ ) może być zarówno dodatni jak i ujemny. Przy przemianie "wprost"  $A \rightarrow M$  (fazą macierzystą jest austenit)  $\rho_1 c_1 > 0$ , przy przemianie "odwrotnej"  $M \rightarrow A$  (fazą macierzystą jest martenzyt)  $\rho_1 c_1 < 0$ . Kształt kryształu  $K_2$  martenzytu (por. Rys. A.3 - str 134), tuż po przemianie (w stanie naprężonym), będzie opisywany zawsze względem kryształu  $K_1$  (kształt odniesienia) austenitu przy pomocy tensora deformacji  $\mathbf{F}_2$

$$\mathbf{F}_2 = \mathbf{1} + \boldsymbol{\lambda} \otimes \mathbf{n} \quad \text{i} \quad d\mathbf{x}_2 = \mathbf{F}_2 d\mathbf{x}_1; \quad \boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{n} = (\rho_1/\rho_2) - 1 \quad (4.1)$$

gdzie  $d\mathbf{x}_1$  jest infinytezymalnym elementem materialnym austenitu, zaś  $d\mathbf{x}_2$  odpowiadającym mu elementem martenzytu. Przy takiej umowie konfiguracja aktualna cząstek austenitu (faza macierzysta przy przemianie  $A \rightarrow M$  i faza-produkt, przy przemianie  $M \rightarrow A$ ) jest utożsamiana z konfiguracją odniesienia zarówno przy przemianie  $A \rightarrow M$  jak i przy przemianie  $M \rightarrow A$ . Wektor  $\boldsymbol{\lambda}$  nazywać będziemy wektorem *dystorsji fazowych*.

ii) Rysunek A.3 - (patrz Aneks ) ilustruje podstawy modelu przemiany  $A \rightarrow M$ . W przedziale czasu  $\delta t = (t + 0) - (t - 0)$  naprężony (naprężenie  $\sigma_1$ ) i poruszający się z prędkością  $\mathbf{v}_1$  kryształ  $K_1$  austenitu przemienia się całkowicie w kryształ  $K_2$  martenzytu. Następuje przy tym zmiana naprężenia i prędkości, odpowiednio do wartości  $\sigma_2$  i  $\mathbf{v}_2$ , oraz zmiana gęstości masy z  $\rho_1$  na  $\rho_2$ . Cały proces przebiega przy stałej temperaturze tak, że

$$T_1 = T_2 = T \quad \text{lub} \quad \llbracket T \rrbracket = T_1 - T_2 = 0 \quad (4.2)$$

Zmiana kształtu kryształu  $K_1$  przy tej przemianie opisywana jest zależnością (4.1). (Wzór ten można również wykorzystać do interpretacji zmiany kształtu przy przemianie odwrotnej biorąc pod uwagę, że  $\mathbf{F}_2^{-1} = \mathbf{1} - \rho_2 \boldsymbol{\lambda} \otimes \mathbf{n} / \rho_1$ ). Szczególna postać  $\mathbf{F}_2$  wynika z koherencji przemiany - wszystkie elementy liniowe

kryształu  $K_1$  leżące w płaszczyźnie stycznej do p.mf.  $\mathcal{S}(t)$  (płaszczyzna habitusa) pozostają nieodkształcone i nieobrócone po zakończeniu przemiany. Ogólnie kryształ  $K_2$  jest mikroelementem całej warstwy (powłoki) martenzytu, która może mieć własną wewnętrzną strukturę (por. cecha (g) §3). W niniejszym artykule nie będziemy uwzględniać tego trudnego aspektu przemian przyjmując, że cała warstwa jest jednolitym monokryształem. Analogiczną ilustrację modelu można przeprowadzić dla przemiany odwrotnej  $M \rightarrow A$ .

iii) Rozpatrujemy tylko powolny ruch powierzchni pomijając skok sił inercyjnych w zasadzie zachowania pędu  $(A2.9)_2$  (por. Aneks), tj. przyjmujemy, że na powierzchni  $\mathcal{S}(t)$  spełnione jest statyczne równanie równowagi mechanicznej

$$\llbracket \mathbf{t}^{(n)} \rrbracket = \llbracket \boldsymbol{\sigma} \rrbracket \mathbf{n} = (\boldsymbol{\sigma}_1 - \boldsymbol{\sigma}_2) \mathbf{n} = 0 \quad (4.3)$$

Izotermiczna przemiana  $A \rightarrow M$  (bądź  $M \rightarrow A$ ) zachodząca w chwili  $t$  pociąga za sobą rozproszenie energii, którego powierzchniowa moc wynosi (patrz §A5)

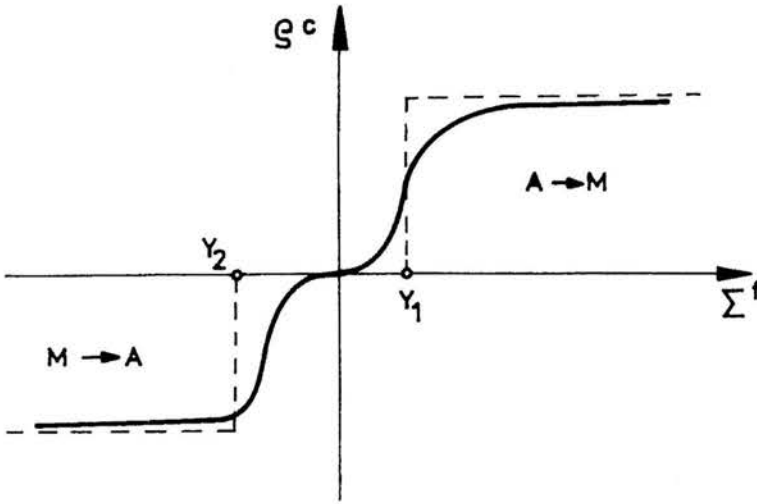
$$T \Delta^s = \rho c \Sigma_{st}^f \geq 0 \quad \text{i} \quad \Sigma_{st}^f = \phi_1 - \phi_2 + \boldsymbol{\lambda} \cdot \boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{n} / \rho_1 \quad (4.4)$$

Druga zasada termodynamiki (łącznie z przyjętą umową dotyczącą znaku  $\rho c$ ) decyduje o charakterze przemian. *Nieodwracalna przemiana*  $A \rightarrow M$  ( $\rho c > 0$ ) może wystąpić tylko wówczas gdy  $\Sigma_{st}^f > 0$ . Podobnie nieodwracalna przemiana odwrotna  $M \rightarrow A$  może wystąpić tylko w zbiorze tych stanów dla których spełniony jest warunek  $\Sigma^f < 0$ . Jeżeli  $\rho c \neq 0$  i spełniony jest warunek

$$\Sigma_{st}^f \equiv \Sigma^f = \phi_1 - \phi_2 + \boldsymbol{\lambda} \cdot \boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{n} / \rho_1 = 0 \quad (4.5)$$

(w dalszym ciągu pracy opuszczamy indeks "st" przy literze  $\Sigma^f$ ) to przemiana fazowa jest *przemianą odwracalną*. Odpowiednik warunku (4.5) w opisie Lagrange'a nazywany jest czasami w literaturze "*uogólnionym warunkiem równowagi faz Maxwella*" [44]. Ruch powierzchni fazowej zależy od własności ośrodka. 2-ga zasada termodynamiki wskazuje, że powinien istnieć pewien związek konstytutywny pomiędzy siłą  $\Sigma^f$  i strumieniem  $\rho c$ . W literaturze można znaleźć pierwsze próby sformułowania takiego związku [38-40]. Na rysunku 4.1 pokazano dla ilustracji możliwą postać takiej zależności i jej aproksymację. Ten problem nie jest jeszcze rozwiązany.

Przemiany odwracalne są idealizacją, w ramach której nie można przewidzieć obserwowanych pętli histerezy. Jeżeli nieznaną zależność  $\rho c(\Sigma^f)$  jest ciągłą to  $\rho c = 0$  dla  $\Sigma^f = 0$ . Wtedy p.mf. nie może być w stanie spoczynku jeżeli we wszystkich punktach tej powierzchni nie jest spełniony warunek (4.5). Dlatego równanie (4.5) nazywa się też *warunkiem lokalnej stabilności p.mf* ([28], [48]).



Rys. 4.1

iv) Z równania (4.5) wynikają dwa klasyczne warunki równowagi faz. Załóżmy, że  $\mathbf{n}$  jest jednym z kierunków głównych tensora  $\sigma_1$ , tzn.  $\sigma_1 \mathbf{n} = \sigma_2 \mathbf{n} = -\sigma^\alpha \mathbf{n}_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ , nie sumować po  $\alpha$ ). Dla  $\mathbf{n} = \mathbf{n}_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ) mamy  $\lambda \cdot \mathbf{n}_\alpha / \rho_1 = (1/\rho_2) - (1/\rho_1)$  i warunek (4.5) można napisać w postaci

$$\phi_1 + \sigma_\alpha / \rho_1 = \phi_2 + \sigma_\alpha / \rho_2 \quad \text{dla} \quad \alpha = 1, 2 \text{ lub } 3. \quad (4.6)$$

Ten warunek równowagi faz podał Gibbs [49]. W przypadku płynów tensor naprężenia jest tensorem kulistym ( $\sigma^{(1)} = \sigma^{(2)} = \sigma^{(3)} = p_1 = p_2 = \bar{p}$ ) i warunek (4.5) redukuje się do

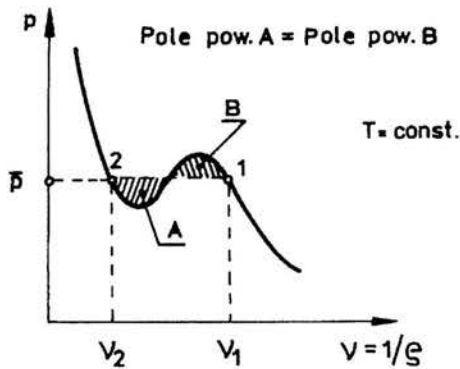
$$\Sigma^f = \llbracket \phi + p/\rho \rrbracket = 0$$

tzn., że w równowadze fazowej potencjały chemiczne obu faz muszą być równe.

Przyjmując dalej, że zadane jest równanie stanu płynu  $p(\nu)$  ( $\nu = 1/\rho$ ) można ostatecznie równanie przedstawić w formie klasycznego warunku Maxwella

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \{p(\bar{\nu}) - \bar{p}\} d\bar{\nu} = 0 \quad (4.7)$$

stanowiącego podstawę dla graficznego wyznaczania ciśnienia  $\bar{p}$  równowagi faz (tzw. *reguła równych pól powierzchni* - por. rys. 4.2). Na to żeby warunek (4.7) mógł być spełniony funkcja odwrotna do funkcji  $p(\nu)$  musi być funkcją



Rys. 4.2

wieloznaczną. W konsekwencji, opisu zmiany stanu w płynach nie można dokonać np. przy pomocy wypukłych funkcji energii swobodnej.

## 5. Ogólne cechy potencjału termodynamicznego dwufazowego ośrodka hypersprężystego

i) Jeżeli obie fazy wykazują własności ciała idealnie sprężystego to opisu tych własności można dokonać specyfikując funkcję energii swobodnej właściwej  $\phi(\mathbf{F})$ , która zależy od gradientu deformacji  $\mathbf{F}$  i temperatury  $T$  (zależności  $\phi$  od  $T$  nie zaznaczamy w sposób jawny), lecz nie zależy od parametrów wewnętrznych ( $\pi^h = 0$ , por. A4.2), przy czym

$$\frac{1}{\rho_0} \mathbf{S} = \partial \phi / \partial \mathbf{F} \quad (5.1)$$

gdzie  $\mathbf{S} = \rho_0 \boldsymbol{\sigma} \mathbf{F}^{-T} / \rho$  jest niesymetrycznym tensorem naprężenia, zaś  $\rho_0$  - stałą gęstością masy w pewnym wybranym stanie odniesienia. Zjawisko przemian fazowych w ciele hypersprężystym można opisać tylko przy pomocy takich funkcji  $\phi$ , które posiadają specjalne cechy matematyczne (por. [28], [44-45] - w tych obszernych pracach można znaleźć propozycje konkretnych funkcji  $\phi$ , posiadających te cechy). Niektóre z tych cech omówimy w niniejszym paragrafie (omówienie innych własności dotyczących bardziej ogólnego przypadku dynamicznego można znaleźć w pracy [32]).

ii) Matematyczna postać funkcji  $\phi$  zależy od wyboru *stanu odniesienia* i konfiguracji odniesienia. Przyjmijmy dowolny stan termodynamiczny ciała jako stan odniesienia i oznaczmy go symbolicznie cyfrą "1". Konfigurację kryształu w tym stanie przyjmijmy jako konfigurację odniesienia. W stanie

odniesienia  $\mathbf{F} = \mathbf{1}$ ,  $\phi(\mathbf{1}) = \phi_1^* = \text{const}$  oraz

$$\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{F}} = \sigma_1 / \rho_1 \quad \text{dla} \quad \mathbf{F} = \mathbf{1} \quad (5.2)$$

gdzie  $\sigma_1$  jest wartością tensora naprężenia w stanie "1" a  $\rho_1$  - gęstością masy ośrodka w tym stanie. Wielkości te traktujemy jako zadane. Odgrywają one rolę "stałych" dla funkcji  $\phi(\mathbf{F})$  t.j. rolę ustalonych parametrów matematycznych tej funkcji.

Z funkcji  $\phi$  i jej pochodnych utworzymy funkcję  $\bar{\Sigma}^f(\bar{\lambda}, \mathbf{n}, 1)$  wektorów  $\bar{\lambda}, \mathbf{n}$  ( $\mathbf{n}$  - wektor jednostkowy,  $\bar{\lambda} \cdot \mathbf{n} > -1$ ) wg następującego przepisu

$$\begin{aligned} -\bar{\Sigma}^f(\bar{\lambda}, \mathbf{n}, 1) &= \{\phi(\mathbf{1} + \bar{\lambda} \otimes \mathbf{n}) - \phi_1^* - \bar{\lambda} \cdot \mathbf{t}_1(\mathbf{n})\} \\ \mathbf{t}_1(\mathbf{n}) &\equiv \frac{1}{\rho_1} \sigma_1 \mathbf{n} = \left[ \frac{\partial \phi(\mathbf{1} + \bar{\lambda} \otimes \mathbf{n})}{\partial \lambda} \right]_{\lambda = 0} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Można pokazać [32], że

$$\mathbf{t}(\bar{\lambda}, \mathbf{n}) \equiv \frac{1}{\rho_1} \sigma(\bar{\lambda}, \mathbf{n}) \mathbf{n} = \frac{\partial \phi(\mathbf{1} + \bar{\lambda} \otimes \mathbf{n})}{\partial \lambda} \quad (5.4)$$

Porównując (5.3) z (4.5) widać, że funkcja  $\bar{\Sigma}^f$  ma bezpośredni związek z siłą termodynamiczną i dlatego nazwiemy ją "funkcją charakterystyczną siły naporu na p.mf." (James [45] nazwał funkcję  $-\Sigma^f$  funkcją nadwyżki (excess function)). Cyfra 1 występująca w nawiasie tej funkcji przypomina, że jej postać zależy od naprężenia  $\sigma_1$  w wybranym stanie odniesienia. Funkcja ta znika wraz ze swymi pochodnymi w tym stanie ( $\bar{\lambda} = 0$ ). Z punktu widzenia matematycznego warunek,  $-\bar{\Sigma}^f > 0$  dla każdego wektora  $\bar{\lambda} \neq 0$ , jest warunkiem ścisłej wypukłości względnej (względem stanu "1") rzędu 1-ego, funkcji energii swobodnej (wypukłości w podzbiorze deformacji różniących się od jedyńki tensorowej prostą diadą 2 wektorów). Gdyby funkcja  $\phi$  była ściśle wypukła względem *każdego* stanu odniesienia, to charakter fazowy tego stanu nie mógłby ulec zmianie ( $\Sigma^f < 0 \Rightarrow \rho c \leq 0$ , na podstawie 2-giej zasady termodynamiki). Podobną interpretację można nadać warunkowi ścisłej wklęsłości. Stąd wynika znany wniosek

#### WNIOSEK 1

Zjawiska quasistatycznych przemian fazowych 1-ego rodzaju (t.j. przemian charakteryzujących się skokowymi zmianami stanu termodynamicznego) nie można opisać przy pomocy ściśle wypukłych bądź ściśle wklęsłych funkcji energii swobodnej.

iii) Statycznie dopuszczalnym wektorem dystorsji fazowych  $\lambda$  nazywamy taki wektor  $\bar{\lambda}$ , który spełnia warunek równowagi mechanicznej (4.3), w którym to warunku pod symbolem  $\sigma_2$  rozumiany jest stan naprężenia odpowiadający  $\lambda$ , tj.  $\sigma_2 \equiv \sigma(\lambda, \mathbf{n})$ . Obliczając pochodną (5.3) względem  $\bar{\lambda}$  i wykorzystując (5.4) zauważamy, że statycznie dopuszczalne  $\lambda$  jest pierwiastkiem następującego równania

$$\left. \frac{\partial \bar{\Sigma}^f}{\partial \bar{\lambda}} \right|_{\lambda=\lambda} = [t_1(\mathbf{n}) - t(\bar{\lambda}, \mathbf{n})]_{\lambda=\lambda} = 0 \quad (5.5)$$

#### WNIOSEK 2

Funkcja charakterystyczna siły naporu na p.mf. osiąga ekstremum dla każdego statycznie dopuszczalnego wektora dystorsji fazowej.

Obliczone z równania (5.5)  $\lambda$  może spełniać jeden z trzech warunków

$$\bar{\Sigma}^f(\lambda, \mathbf{n}, 1) = 0, \quad \bar{\Sigma}^f(\lambda, \mathbf{n}, 1) > 0, \quad \bar{\Sigma}^f(\lambda, \mathbf{n}, 1) < 0 \quad (5.6)$$

Postępując zgodnie z naszą umową za stan odniesienia "1" wybieramy pewien stan termodynamiczny austenitu. Jeżeli jest spełniony warunek (5.6)<sub>1</sub> to faza austenityczna jest w równowadze termodynamicznej z fazą martenzytyczną, której stan termodynamiczny jest częściowo opisany przez  $\lambda$ . Jeżeli spełniony jest warunek (5.6)<sub>2</sub> to faza austenityczna jest niestabilna lub jest w równowadze metastabilnej z fazą martenzytyczną i może nastąpić przemiana wprost  $A \rightarrow M$  ( $\rho c \geq 0$ ). W końcu, jeżeli  $\bar{\Sigma}^f < 0$  to faza martenzytyczna jest niestabilna lub jest w metastabilnej równowadze i może nastąpić przemiana odwrotna  $M \rightarrow A$  ( $\rho c \leq 0$ ). Ogólnie, pierwiastek równania (5.5) będzie zależał od orientacji habitusa  $\mathbf{n}$ , naprężenia  $\sigma_1$  w stanie odniesienia, temperatury, fazowych odkształceń własnych  $\Gamma_\alpha$  (hipotetycznych odkształceń, które wystąpiłyby w stanie nie naprężonym - por. §6.1) i innych szczególnych własności fizycznych, które ujmuje przyjęta postać funkcji  $\phi$ ,

$$\lambda = \lambda(\mathbf{n}, 1) \quad (5.7)$$

przy czym w sposób jawny zaznaczyliśmy tu tylko zależność  $\lambda$  od  $\mathbf{n}$ . Znając  $\lambda$  można wyznaczyć gęstość martenzytu  $\rho_2$  i naprężenie  $\sigma_2$  w martenzytcie w zależności od tych zmiennych

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = 1 + \lambda \cdot \mathbf{n}; \quad \sigma_2(\lambda, \mathbf{n}) = \rho_2 \left[ \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{F}} \frac{\mathbf{F}^\top}{\mathbf{F}} \right]_{\mathbf{F}=1+\lambda \otimes \mathbf{n}}; \quad (5.8)$$

$$\sigma_2(\mathbf{n}, 1) = \sigma_2(\lambda, \mathbf{n})|_{\lambda(\mathbf{n}, 1)}$$

Szczególną rolę odgrywa relacja (5.8)<sub>3</sub>. Wyraża ona naprężenie z jednej strony p.mf. w zależności od naprężenia występującego z drugiej strony i m.in. orientacji powierzchni habitusa  $\mathbf{n}$ . Rozpatrując np. bardzo cienką powłokę (płytkę)

kryształu martenzytu, powstałego w nieograniczonym kryształe austenitu w wyniku obniżenia temperatury, można przyjąć, że  $\sigma_1 = 0$  (naprężenie w austenicie - faza macierzysta). W tym przypadku z równania (5.8) można obliczyć naprężenie w powstałym kryształe martenzytu.

Podstawiając (5.7) do (5.3) oznaczmy wynikającą z tej operacji funkcję symbolem  $\bar{\Sigma}^f(\mathbf{n}, 1)$

$$\bar{\Sigma}^f(\mathbf{n}, 1) = \bar{\Sigma}^f(\bar{\lambda}, \mathbf{n}, 1) \Big|_{\lambda=\lambda(\mathbf{n}, 1)} \quad (5.9)$$

Równanie

$$\bar{\Sigma}^f(\mathbf{n}, 1) = 0 \quad (5.10)$$

dzieli przestrzeń  $\sigma_1 - T$  na podobszary. W podobszarach tych fazy mają różną stabilność. Jeżeli przyjąć, że początkową fazą jest kryształ austenitu to z równania (5.10) można wyznaczyć te naprężenia krytyczne, które przy danej temperaturze mogą wywołać przemianę martenzytyczną na zadanych płaszczyznach habitusa.

*iv)* Niektóre ogólne cechy można wydedukować z "całkowych" form podstawowych równań. Np. mnożąc równanie (5.5) skalarnie przez  $\lambda$  możemy wynik działania zapisać następująco

$$\lambda \cdot \left[ \frac{\partial \bar{\Sigma}^f(\bar{\lambda}, \mathbf{n}, 1)}{\partial \bar{\lambda}} \right]_{\lambda=\lambda} = - \int_0^1 J(\alpha, \lambda, \mathbf{n}, 1) d\alpha = 0 \quad (5.11)$$

gdzie

$$J(\alpha, \lambda, \mathbf{n}, 1) = \lambda \cdot \mathbf{Q}^A(\alpha\lambda, \mathbf{n}, 1)\lambda \quad (5.12)$$

$$\mathbf{Q}^A(\bar{\lambda}, \mathbf{n}, 1) = - \frac{\partial^2 \bar{\Sigma}^f(\bar{\lambda}, \mathbf{n}, 1)}{\partial \bar{\lambda} \partial \bar{\lambda}} \quad (5.13)$$

Tensor  $\mathbf{Q}^A$  jest znanym w dynamice falowej tensorem akustycznym. Uważna analiza równania (5.11) pozwala wyciągnąć następujący wniosek:

WNIOSEK 3 [50]

Po to żeby istniał niezerowy pierwiastek równania (5.5) (żeby istniał statycznie dopuszczalny niezerowy wektor dystorsji fazowej) tensor akustyczny nie może być określony ani dodatnio, ani ujemnie na całym odcinku łączącym stan odniesienia jednej fazy ze stanem  $1 + \lambda \otimes \mathbf{n}$  drugiej fazy.

Ta matematyczna własność uzupełnia cechę podaną we wniosku 1: Quasi-statycznych przemian fazowych 1-ego rodzaju nie można opisać przy pomocy takich funkcji  $\phi$  dla których tensor akustyczny jest dodatnio określony przy



dowolnym wyborze stanu odniesienia. W ciałach charakteryzujących się taką własnością, nie występują powierzchnie silnych nieciągłości.

Funkcję  $\bar{\Sigma}^f(\lambda, n, 1)$  (por. (5.3) i podstaw  $\bar{\lambda} = \lambda$ ) można także przedstawić w formie "całkowej"

$$\bar{\Sigma}^f(\lambda, n, 1) = - \int_0^1 \int_0^\beta J(\alpha, \lambda, n, 1) d\alpha d\beta \quad (5.14)$$

Każdy stan termodynamiczny, w którym  $Q^A(\lambda, n, 1)$  jest ujemnie określony jest stanem niestabilnym. Dokonując uważnej analizy wyrażenia (5.14) można dojść do następującego wniosku:

#### WNIOSEK 4

Z dowolnego stanu odniesienia, takiego w którym  $Q^A(0, n, 1)$  jest dodatnio określone, nie można osiągnąć najbliższych stanów niestabilnych drogą przemian fazowych 1-ego rodzaju. Przy czym, "bliskość" rozumiana jest tu w takim sensie, że całka występująca po prawej stronie (5.14) jest dodatnia ( $\bar{\Sigma}^f < 0$ ). Wtedy bowiem możliwa jest tylko przemiana odwrotna - ze stanu niestabilnego do stanu bardziej stabilnego.

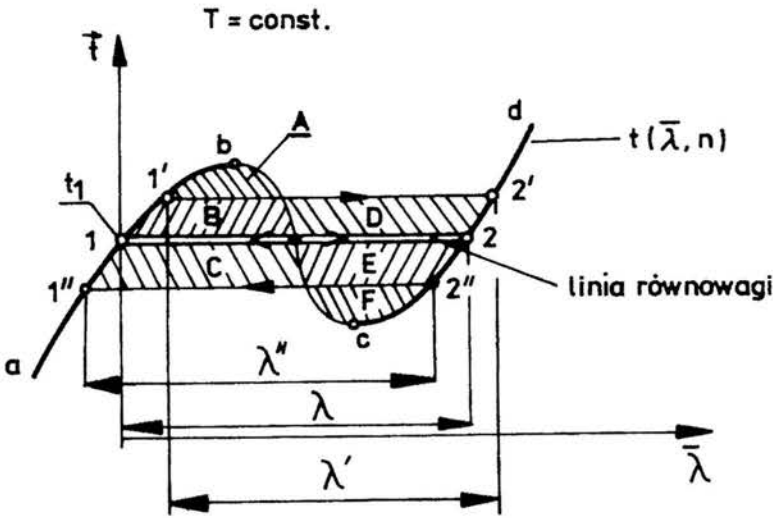
Pokazana na rysunku 5.1 krzywa  $a - b - c - d$  ilustruje jednowymiarową wersję równania stanu (5.4). Odcinek  $a - b$  krzywej reprezentuje własności austenitu a odcinek  $c - d$  - własności martenzytu (2-ga faza). Stany odpowiadające krzywej opadającej  $b - c$  mogłyby być uznane jako niestabilne stany 2-fazowe. Nie są one jednak osiągalne z żadnych stanów położonych na krzywych rosnących  $a - b$  i  $c - d$ .

Niektóre związki pomiędzy własnościami faz oddzielonych poruszającą się p.mf. można zilustrować stosując metody graficzne. Bazą dla geometrycznej interpretacji siły naporu  $\Sigma^f$ , (jest ona wartością funkcji charakterystycznej  $\bar{\Sigma}^f(\bar{\lambda}, n, 1)$  dla wybranego statycznie dopuszczalnego wektora  $\bar{\lambda} = \lambda$ ) w przestrzeni  $t - \bar{\lambda}$  jest równanie statyki (4.3) i następujące wyrażenie całkowe  $\Sigma^f$

$$\Sigma^f = \lambda \cdot \int_0^1 \{t_1 - t(\alpha\lambda, n)\} d\alpha \quad (5.15)$$

które można otrzymać przekształcając (5.3) i (5.5). Nie trudno zauważyć, że równanie (5.15), wtedy gdy  $\Sigma^f = 0$ , jest "wektorową" wersją zasady równych pól powierzchni Maxwella. Przemiana  $1 \leftrightarrow 2$  pokazana na rysunku 5.1 (lub  $A \leftrightarrow M$ ) jest przemianą odwracalną przy stałej wartości wektora naprężenia odpowiadającego punktowi 1. Wartość tę można wyznaczyć graficznie biorąc pod uwagę, że suma pól  $A + B$  musi być równa sumie pól powierzchni  $E + F$ , co wynika z zasady (5.15). Segment  $1 - b$  krzywej  $a - b$





Rys. 5.1

ilustruje niestabilne stany "przechłodzonego austenitu" (w przypadku M.P.K. krzywe naprężenie-odkształcenie przesuwają się do góry ze wzrostem temperatury tak, że naprężenie  $t_1$ , byłoby naprężeniem równowagi termodynamicznej przy wyższej temperaturze). Segment 2 – c krzywej reprezentuje stany "przegrzanego" martenzytu. Rozpad kryształu austenitu rozpoczynający się w stanie 1' (naprężenie  $t_{1'}$ ), jest nieodwracalny. Wartość dodatniej siły termodynamicznej ( $\rho c > 0$ ) można obliczyć wykorzystując wzór (5.15). Jest ona równa różnicy sumy pól ( $D + E + F$ ) i pola A. Przemiana  $A \rightarrow M$  jest termodynamicznie niedopuszczalna przy naprężeniu  $t < t_1$ . Wtedy bowiem z (5.15) otrzymaliśmy  $\Sigma^f < 0$  ( $\rho c < 0$ ) co oznacza rozrost kryształu austenitu (przemianę odwrotną). Naprężenie  $t_1$  jest krytycznym naprężeniem, które jest określone warunkiem (5.10). Innymi słowy, kryształ austenitu jest w stanie równowagi stabilnej gdy  $t < t_1$ . Wtedy przegrzany kryształ martenzytu jest niestabilny i może ulec nieodwracalnej przemianie w austenit. Na rysunku 5.1 taką przemianę ilustruje odcinek  $2'' - 1''$ . Ujemną wartość siły termodynamicznego naporu na p.mf. można, zgodnie z równaniem (5.15), obliczyć odejmując od pola F (rys. 5.1) sumę pól ( $A + B + C$ ).

v) Każda *nieodwracalna* przemiana fazowa 1-ego rodzaju w ciałach hiposprężystych objawia się pętlą histerezy (np. w procesach zilustrowanych na rys. 5.1 pętla  $1' \rightarrow 2' \rightarrow 2'' \rightarrow 1''$ ). Przemianom tym towarzyszy dysypacja powierzchniowa energii, nie spełniona jest przy tym *klasyczna* zasada zachowania energii mechanicznej. Ograniczając się do przemian lokalnie izotermicznych

i pomijając energię kinetyczną zasadę tę można przedstawić w postaci (por. Aneks §A3 i rys. A.3)

$$\frac{d}{dt} \left[ \int_{V(t)} \rho(\phi + b) dV \right] + \int_{S(t)} \rho c \Sigma^f = \int_{\partial V(t)} (\sigma \mathbf{v}) \cdot d\mathbf{a} \quad (5.16)$$

gdzie  $b$  jest potencjałem sił masowych, a  $\Sigma^f$  – siłą określoną wzorem (4.4). Jeżeli spełniony jest warunek Maxwella (4.5) to z (5.16) można wyprowadzić (dla pewnej klasy sił powierzchniowych) znane w elastostatyce zasady wariacyjne. Warunek (4.5) można więc traktować jako warunek konieczny na to aby proces ruchu p.mf. wymagał minimalnej energii.

W dalszej części tego opracowania będziemy zakładać, że gradienty przemieszczeń i dystorsje fazowe są deformacjami nieskończenie małymi. W §6 zilustrujemy niektóre omówione tu fakty konkretnymi wzorami w dwufazowych ciałach z podwójnie kwadratową funkcją energii swobodnej.

## 6. Warunki równowagi faz w ciałach sprężystych z podwójnie kwadratową funkcją energii swobodnej

### 6.1 Podwójnie kwadratowa funkcja energii swobodnej

*i)* Korzystamy z następujących dwóch podstawowych uproszczeń natury fizycznej:

- a) odkształcenia elementów materialnych oraz ich obroty w trakcie przemian fazowych (spowodowanych obciążeniami mechanicznymi i (lub) zmianą temperatury) są wielkościami nieskończenie małymi
- b) moduły sprężystości  $L$ , współczynniki rozszerzalności cieplnej  $\alpha$  i ciepło właściwe  $c_w$  obu faz są jednakowe. Wielkości te traktowane będą jako stałe fizyczne, niezależne od stanu termodynamicznego.

*ii)* Własności termodynamiczne obu faz w pewnej umownej temperaturze  $T = T_0$  w stanie wolnym od naprężenia ( $\sigma = \mathbf{0}$ ) oznaczать będziemy następującymi symbolami:

$$\text{Austenit (faza pierwsza): } \sigma = \mathbf{0}, T = T_0, u = \overset{*}{u}_1^0, s = \overset{*}{s}_1^0, \rho_1^0 \equiv \rho \quad (6.1)$$

$$\text{Martensyt (faza druga): } \sigma = \mathbf{0}, T = T_0, u = \overset{*}{u}_2^0, s = \overset{*}{s}_2^0, \rho_2^0$$

Możemy wybrać dowolną konfigurację elementu materialnego jako konfigurację odniesienia. Oznaczmy symbolem  $\varepsilon$  tensor infinitesimalnych odkształceń mierzonych względem pewnej wybranej konfiguracji i przyjmujemy, że odkształcenie kryształów austenitu i martenzytu w stanie (6.1),  $\sigma = \mathbf{0}$ ,  $T = T_0$ , wynoszą odpowiednio

$$\Gamma_1^0 = \text{const} \quad \text{i} \quad \Gamma_2^0 = \text{const} : \quad \Delta \Gamma \equiv \Gamma_2^0 - \Gamma_1^0 \quad (6.2)$$

Tensor  $\Delta \Gamma$  opisuje tę zmianę kształtu kryształu austenitu, która nastąpiłaby po całkowitej przemianie fazowej  $A \rightarrow M$  w temperaturze  $T_0$  i przy  $\sigma = \mathbf{0}$ . Nazywa się go *odkształceniem własnym przemiany fazowej*  $A \rightarrow M$ . Tensory  $\Gamma_\alpha^0$  ( $\alpha = 1, 2$ ) są odkształceniami własnymi poszczególnych faz. Tensor  $\Gamma_1^0$  może np. reprezentować wstępne odkształcenie plastyczne austenitu. Własności termo-sprężyste austenitu i martenzytu w stanie naprężonym opisywać będziemy funkcjami energii swobodnej identycznymi do tych, którymi posługuje się klasyczna liniowa teoria termosprężystości

$$\phi_\alpha(T, \varepsilon) = \frac{1}{2\rho} (\varepsilon - \Gamma_\alpha) \cdot \mathbf{L} (\varepsilon - \Gamma_\alpha) + \phi_\alpha^0(T) ; \quad \Gamma_\alpha = \Gamma_\alpha^0 + \alpha(T - T_0)$$

$$\phi_\alpha^0(T) = c_w [T - T_0 - T \ln(T/T_0)] + \tilde{u}_\alpha^0 - T \tilde{s}_\alpha^0 \quad \alpha = 1, 2 \quad (6.3)$$

Tutaj symbolem  $\Gamma_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2$ ) oznaczono odkształcenia własne faz w dowolnej temperaturze ( $T \neq T_0$ ,  $\sigma = \mathbf{0}$ ). W dalszym ciągu pracy, symbolem  $\pi_0^f$  oznaczają będziemy różnicę energii swobodnych faz w stanie nienaprężonym ( $\sigma = \mathbf{0}$ )

$$\pi_0^f(T) = \phi_1^0(T) - \phi_2^0(T) = \Delta u^* - T \Delta s^* ; \quad \Delta u^* = \tilde{u}_1^0 - \tilde{u}_2^0 ; \quad \Delta s^* = \tilde{s}_1^0 - \tilde{s}_2^0 \quad (6.4)$$

iii) Przyjmujemy teraz trzecie podstawowe uproszczenie natury fizycznej. Zakładamy, że własności ośrodka 2-fazowego opisane są następującą *podwójnie kwadratową* funkcją energii swobodnej ("double-well" free energy [51])

$$\phi(T, \varepsilon) = \min_{\varepsilon} \{ \phi_1(T, \varepsilon) ; \phi_2(T, \varepsilon) \} \quad (6.5)$$

Funkcję tę można przedstawić w kilku równoważnych postaciach np.,

$$\phi(\varepsilon, T) = \phi_1(\varepsilon, T) - \langle \phi_1(\varepsilon, T) - \phi_2(\varepsilon, T) \rangle \quad (6.6)$$

$$\langle Y \rangle = \begin{cases} Y & \text{dla } Y \geq 0 \\ 0 & \text{dla } Y < 0 \end{cases} \quad (6.7)$$

We wszystkich tych stanach, w których  $\phi_1 \neq \phi_2$  naprężenie  $\sigma = \rho \partial \phi / \partial \varepsilon$  jest jednoznaczna funkcją  $\varepsilon$  i  $T$

$$\begin{aligned} \sigma &= L(\varepsilon - \Gamma_1) \quad \text{jeżeli} \quad \phi_1 < \phi_2 \quad (\text{faza 1 - austenit}) \\ \sigma &= L(\varepsilon - \Gamma_2) \quad \text{jeżeli} \quad \phi_1 > \phi_2 \quad (\text{faza 2 - martenzyt}) \end{aligned} \quad (6.8)$$

Związek odwrotny nie jest jednoznaczny. Danej parze  $(\sigma, T)$  odpowiadają dwie wartości  $\varepsilon$ , oznaczymy je symbolami  $\varepsilon_{(1)}$  i  $\varepsilon_{(2)}$  ( $\phi_1 \neq \phi_2$ )

$$\begin{aligned} \varepsilon_{(1)} &= M\sigma + \Gamma_1 \quad \text{jeżeli} \quad \varphi(\sigma, T) < e_M(\Delta\Gamma) \quad - \text{faza 1} \\ \varepsilon_{(2)} &= M\sigma + \Gamma_2 \quad \text{jeżeli} \quad \varphi(\sigma, T) > -e_M(\Delta\Gamma) \quad - \text{faza 2} \end{aligned} \quad (6.9)$$

gdzie

$$M = L^{-1}, \quad \varphi(\sigma, T) = \rho \pi_0^f(T) + \sigma \cdot \Delta\Gamma; \quad e_M = \frac{1}{2} \Delta\Gamma \cdot L \Delta\Gamma > 0 \quad (6.10)$$

Tutaj,  $M$  jest tensorem modułów podatności sprężystych, zaś  $e_M$  jest tą energią sprężystą kryształu o jednostkowej objętości, która byłaby w nim zakumulowana wtedy gdyby uległ on przemianom w martenzyt w otoczeniu ciała sztywnego. W ramach omówionej tu zlinearyzowanej teorii, stałą gęstość (masy) odniesienia  $\rho$  można utożsamiać z rzeczywistą gęstością w dowolnym stanie, nie zmieniając rzędu przybliżenia, np.  $\rho_1$  występujące we wzorze (5.3) można utożsamiać z gęstością masy austenitu w stanie odniesienia (6.1)<sub>1</sub>. Wzór (6.9) pokazuje, że podwójny pierwiastek równania (6.8) istnieje w tym zakresie naprężeń, w którym spełniona jest nierówność

$$|\varphi(\sigma, T)| < e_M$$

W tych punktach przestrzeni stanów termodynamicznych, w których spełniony jest warunek

$$\phi_1 - \phi_2 = \rho \pi_0^f + \frac{1}{2} \Gamma_1 \cdot L \Gamma_1 - \frac{1}{2} \Gamma_2 \cdot L \Gamma_2 + \Delta\Gamma \cdot L \varepsilon = 0, \quad (6.11)$$

pochodne funkcji  $\phi$  nie są określone. Jednakże naprężenie (wieloznaczne) można w tych stanach zdefiniować stosując technikę mnożników Lagrange'a, następująco

$$\sigma = \rho \frac{\partial \phi_1}{\partial \varepsilon} - \rho \Lambda \left[ \frac{\partial \phi_1}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial \phi_2}{\partial \varepsilon} \right] = L[\varepsilon - \Gamma_1 - \Lambda \Delta\Gamma] \quad (6.12)$$

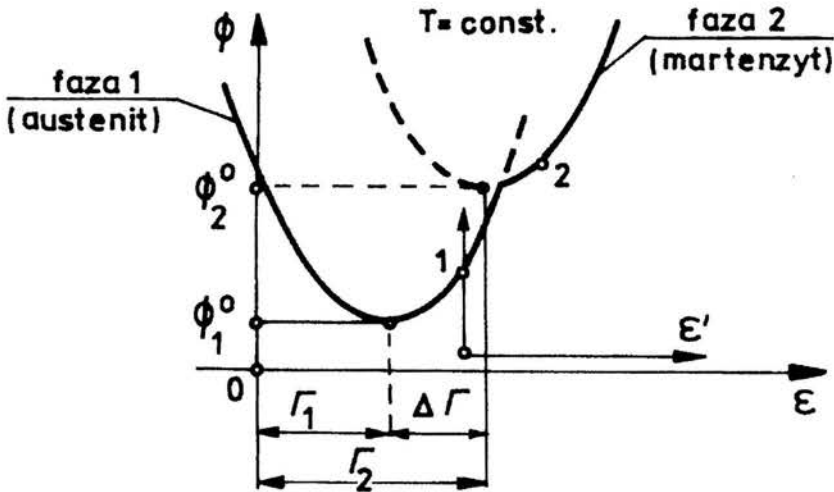
gdzie  $0 \leq \Lambda \leq 1$  jest mnożnikiem Lagrange'a, który wyznacza się z równania więzów (6.11)

$$2\Lambda = 1 - \varphi(\sigma, T)/e_M \quad 0 \leq \Lambda \leq 1. \quad (6.13)$$

Zatem wtedy, gdy  $|\varphi| \leq e_M$  istnieje jeszcze trzecia wartość odkształcenia odpowiadającego danej parze  $(\sigma, T)$ . Oznaczmy ją symbolem  $\varepsilon_{(1-2)}$ , gdyż odpowiada ona niestatecznym stanom dwufazowym

$$\varepsilon_{(1-2)} = M\sigma + \Gamma_1 + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\varphi(\sigma, T)}{e_M} \right\} \Delta\Gamma \quad \text{jeżeli } |\varphi| \leq e_M \quad (6.14)$$

Stany opisane parą  $(\varepsilon_{(1-2)}, \sigma)$ , spełniającą związek (6.14), nie odgrywają żadnej roli fizycznej w przypadku gdy  $|\varphi| < e_M$ , gdyż są one nieosiągalne ze stanów jednofazowych (6.9) (por. Wniosek 4, §5).

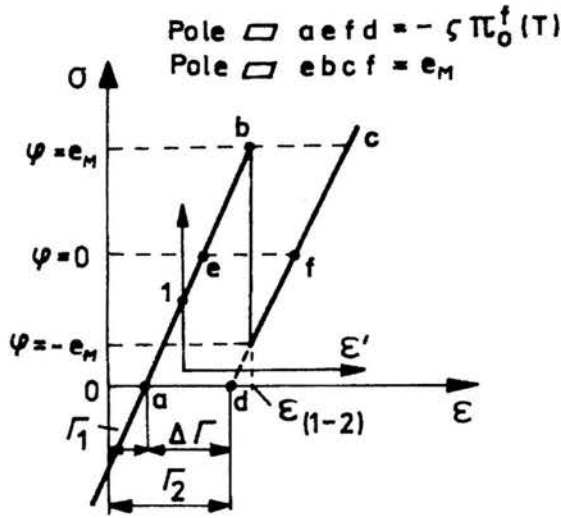


Rys. 6.1

Na rys. 6.1 zilustrowano postać podwójnie kwadratowej funkcji energii swobodnej dla przypadku jednowymiarowego. Odpowiadający tej funkcji związek naprężenie - odkształcenie pokazano na rys. 6.2.

## 6.2 Warunki równowagi faz

Chociaż nie jest to konieczne (zwłaszcza w przypadku infinitezymalnych odkształceń), można zmienić termodynamiczny stan odniesienia z (6.1) na



Rys. 6.2

dowolny stan 1 fazy 1 (por. rys. 6.1) zmieniając miarę odkształcenia z  $\varepsilon$  na  $\varepsilon'$  wg następującego przepisu

$$\varepsilon = \varepsilon' + \Gamma_1 + M\sigma_1 \quad (6.15)$$

gdzie  $\sigma_1$  jest ustalonym naprężeniem odpowiadającym wybranemu stanowi odniesienia 1. Podstawiając (6.15) do (6.6) i utożsamiając  $\varepsilon'$  z symetryczną częścią gradientu przemieszczeń

$$2\varepsilon' = \mathbf{F} + \mathbf{F}^T - 2\mathbf{1} \quad (6.16)$$

oraz podstawiając  $\rho = \rho_1$  otrzymamy funkcję  $\phi$  posiadającą własność (5.2) omówioną w §5. Postępując dalej, zgodnie z omówioną tam metodą, można znaleźć statycznie dopuszczalną wartość  $\lambda$  wektora dystorsji fazowych ( $\mathbf{F} = \mathbf{1} + \lambda \otimes \mathbf{n}$ )

$$\lambda(\mathbf{n}) = \mathbf{Q}^{-1}(\mathbf{n})[(\mathbf{L}\Delta\Gamma\mathbf{n})]; \quad Q_{ij} = L_{ikmj}n_k n_m \quad (\mathbf{Q}^T = \mathbf{Q}) \quad (6.17)$$

a następnie, rzeczywiste odkształcenie przemiany  $A \rightarrow M$

$$\kappa^f \equiv \varepsilon'(\lambda, \mathbf{n}) \equiv \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = (\lambda \otimes \mathbf{n} + \mathbf{n} \otimes \lambda)/2 = \mathbf{K}(\mathbf{n})\mathbf{L}\Delta\Gamma \quad (6.18)$$

$$K_{ijmn} = \frac{1}{4} \{ n_i \mathbf{Q}_{jm}^{-1} n_n + n_i \mathbf{Q}_{jn}^{-1} n_m + n_j \mathbf{Q}_{im}^{-1} n_n + n_j \mathbf{Q}_{in}^{-1} n_m \}$$

Tutaj  $\mathbf{Q}(\mathbf{n})$  jest tensorem akustycznym, zaś tensor  $\mathbf{K}$  posiada tę samą symetrię przy przestawianiu wskaźników co tensor  $\mathbf{L}$  (por. [62] [52-53]). Odpowiednik wzoru (5.8)<sub>3</sub>, wyrażający różnicę stanu naprężenia  $\sigma_2$  w kryształ warstwy martenzytu ( $K_2$  - rys. A3) i naprężenia  $\sigma_1$  w kryształ austenitu  $K_1$  (rys. A.3) ma postać

$$\sigma_2 - \sigma_1 = -\mathbf{G}^*(\mathbf{n})\Delta\Gamma; \quad \mathbf{G}^* = \mathbf{L} - \mathbf{L}\mathbf{K}\mathbf{L} \quad (6.19)$$

gdzie  $\mathbf{G}^*(\mathbf{n})$ , ze względu na własności  $\mathbf{G}^*(\mathbf{n})\mathbf{n} = 0$ , nazywa się czasami *plaszczynowym modulem sprężystości* [25]. Zarówno  $\mathbf{G}^*$  jak i  $\mathbf{K}$  posiadają interesujące cechy matematyczne, np.  $\mathbf{G}^*\mathbf{M}\mathbf{G}^* = \mathbf{G}^*$ , a operator  $\mathbf{K}$  przyporządkowuje symetrycznemu tensorowi drugiej walencji prostą diadę zawierającą wektor  $\mathbf{n}$ . W szczególności, gdy odkształcenie własne  $\Delta\Gamma$  jest prostą diadą zawierającą wektor  $\mathbf{n}$

$$2\Delta\Gamma = \mathbf{l} \otimes \mathbf{n} + \mathbf{n} \otimes \mathbf{l} \quad (6.20)$$

(wtedy tensor  $\Delta\Gamma$  ma co najwyżej 2 niezerowe wartości własne, które muszą być przeciwnego znaku, a jego rząd jest mniejszy lub równy 2 [20] [51]) to  $\mathbf{K}\mathbf{L}\Delta\Gamma = \Delta\Gamma$ , a więc  $\kappa^f = \Delta\Gamma$  i  $\sigma_2 = \sigma_1$ . W tym wyidealizowanym przypadku powstawanie nowej fazy nie generuje żadnego dodatkowego pola naprężeń wewnętrznych a same fazy odgranicza niezdeformowana płaszczyzna. Odwrotnie, odchylenie odkształceń własnych  $\Delta\Gamma$  przemian fazowych od formy diadowej (6.20) jest źródłem generowania dodatkowego pola naprężeń w okolicy p.mf.

Wykorzystując wzory (6.17) i (6.19) można wyrazić siłę termodynamiczną  $\Sigma^f$  poprzez  $\Delta\Gamma$ ,  $\mathbf{n}$  i naprężenie w kilku równoważnych formach (odpowiednik wzoru (5.9)) - por. (6.10)

$$\begin{aligned} \Sigma^f &= \pi_0^f + \frac{1}{\rho}\sigma_1 \cdot \Delta\Gamma - \frac{1}{\rho}e^\infty(\Delta\Gamma, \mathbf{n}) = \frac{1}{\rho}[\varphi(\sigma_1, T) - e^\infty(\Delta\Gamma, \mathbf{n})] \\ \Sigma^f &= \pi_0^f + \frac{1}{\rho}\sigma_2 \cdot \Delta\Gamma + \frac{1}{\rho}e^\infty(\Delta\Gamma, \mathbf{n}) = \frac{1}{\rho}[\varphi(\sigma_2, T) + e^\infty(\Delta\Gamma, \mathbf{n})] \quad (6.21) \\ \Sigma^f &= \pi_0^f + \frac{1}{\rho}\tilde{\sigma} \cdot \Delta\Gamma = \frac{1}{\rho}\varphi(\tilde{\sigma}, T); \quad 2\tilde{\sigma} = \sigma_1 + \sigma_2 \end{aligned}$$

gdzie

$$\begin{aligned} e^\infty(\Delta\Gamma, \mathbf{n}) &= e_M(\Delta\Gamma) - e_R^\infty(\Delta\Gamma, \mathbf{n}) = \frac{1}{2}\Delta\Gamma \cdot \mathbf{G}^*\Delta\Gamma \geq 0 \\ e_R^\infty(\Delta\Gamma, \mathbf{n}) &= \frac{1}{2}\Delta\Gamma \cdot (\mathbf{L}\mathbf{K}\mathbf{L})\Delta\Gamma \end{aligned} \quad (6.22)$$

Występującą tu wielkość  $e^\infty(\Delta\mathbf{F}, \mathbf{n})$  można utożsamić (por. §6.4) z energią sprężystą zakumulowaną w zarodku nowej fazy w formie *cienkiej płytki* (o jednostkowej objętości) w procesie przemiany fazowej, która zaszła w nieskończonym ziarnie fazy macierzystej (*energia przemiany fazowej w nieskończonym ziarnie*). Energia  $e_R^\infty$  jest energią sprężystą *uwolnioną* w tym procesie dzięki podatności sprężystej otoczenia. Oczywiście  $e^\infty = 0$  ( $e_R^\infty = e_M$ ) w przypadku gdy  $\Delta\mathbf{F}$  ma formę (6.20) i  $e_R^\infty = 0$ ,  $e^\infty = e_M$  gdy ziarno jest ciałem sztywnym.

Z równania (6.21) wynikają 3 równoważne formy warunku równowagi faz

$$\varphi(\boldsymbol{\sigma}_1, T) - e^\infty = 0 ; \quad \varphi(\boldsymbol{\sigma}_2, T) + e^\infty = 0 ; \quad \varphi(\tilde{\boldsymbol{\sigma}}, T) = 0 \quad (6.23)$$

Są one ważne tylko wtedy gdy obie fazy mają te sam moduł sprężystości (Roitburd w pracach [23-25] podaje odpowiednik warunku (6.23)<sub>3</sub> dla przypadku gdy fazy mają różne moduły).

W przypadku tzw. idealnej samoakomodacji gdy tensor  $\Delta\mathbf{F}$  ma postać (6.20) mamy  $e_R^\infty = e_M$ ,  $e^\infty = 0$ . Wtedy warunek (6.23) redukuje się do  $\varphi = 0$ . Jeżeli dodatkowo na ziarno kryształu nie działają żadne siły zewnętrzne,  $\boldsymbol{\sigma}_1 = \boldsymbol{\sigma}_2 = 0$ , a przemiana jest generowana zmianą temperatury, to warunkiem równowagi jest  $\pi_0^f = 0$ . Temperaturę  $T^{eq}$  taką, że (por. (6.4) i (6.10))

$$\pi_0^f(T^{eq}) = 0 \iff T^{eq} = \frac{\Delta u^*}{\Delta s^*} \quad (6.24)$$

przyjmuje się często jako umowną temperaturę stanu odniesienia ( $T_0 = T^{eq}$ ) i nazywa się ją temperaturą równowagi przemiany  $A \rightarrow M$ .

### 6.3 Zagadnienie optymalnego kształtu powierzchni międzyfazowej

*i)* Powierzchnia międzyfazowa jest w równowadze termodynamicznej tylko wtedy, gdy w każdym jej punkcie spełniony jest warunek równowagi  $\Sigma^f = 0$ . Można więc postawić następujące pytanie: jaka powinna być forma i orientacja zamkniętych powierzchni międzyfazowych  $\mathcal{S}_i$  ( $i = 1 \dots$ ) (oddzielających dwie "fazy" - obszary, w których  $\mathbf{F}$  jest funkcją stałą, różną w różnych fazach,  $\mathbf{F}_1 \neq \mathbf{F}_2$ ), na których spełniony jest warunek (6.23), przy zadanych z góry objętościach obu faz? Między innymi na to pytanie starają się odpowiedzieć istniejące teorie mikromechaniki przemian fazowych (por. wykaz prac podany w [20], [51], [54]). Z punktu widzenia teorii sprężystości nawet najprostsze zadanie dotyczące pojedynczej powierzchni jest skomplikowane.

Zakładając, że: (a) w pewnym zamkniętym podobszarze  $\mathcal{R}_\epsilon$  ciała  $\mathcal{R}$  (odgraniczonym od pozostałej części ciała nieznaną powierzchnią  $\mathcal{S}$ ) zadane jest jednorodne pole odkształceń własnych  $\Delta\mathbf{F}$ , (b) na brzegu  $\partial\mathcal{R}$  ciała zadane są



określone warunki brzegowe. Należy wyznaczyć: (a) pole (nieciągłe) naprężeń spełniające klasyczne równania elastostatyki i (b) równanie powierzchni  $\mathcal{S}$  takie, żeby w każdym punkcie tej powierzchni spełniony był warunek (6.23).

Można pokazać, że rozwiązanie takie minimalizuje całkowitą energię swobodną ciała z podwójnie kwadratową funkcją gęstości energii. Odskształcenia własne przemian fazowych  $\Delta\mathbf{F}$  spełniają w tym zadaniu rolę odształceń własnych *wtrąceń* ("inkluzji"), zaś powierzchnia ziarna kryształu austenitu przed przemianą może być utożsamiana z brzegiem  $\partial\mathcal{R}$  ciała.

Z teorii wtrąceń w ośrodkach sprężystych [55-58] wiemy, że rozwiązanie tego zagadnienia  $\check{\sigma}(x)$  przy znanej powierzchni  $\mathcal{S}$  można przedstawić w formie sumy

$$\check{\sigma}(x) = \sigma^{(z)}(x) + \check{\sigma}'(x) \quad (6.25)$$

gdzie pole  $\sigma^{(z)}(x)$  spełnia zadane warunki brzegowe (np. naprężeniowe) na powierzchni  $\partial\mathcal{R}$  i równania elastostatyki bez wtrąceń ( $\Delta\mathbf{F} = 0$ ), zaś  $\check{\sigma}'(x)$  jest polem generowanym przez odształcenia własne inkluzji  $\Delta\mathbf{F}$  (zakładamy, że  $\mathbf{F}_2 = \Delta\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{F}_1 = 0$ ) przy jednorodnych warunkach brzegowych na  $\partial\mathcal{R}$ .

Formalne rozwiązanie dla pola  $\check{\sigma}'(x)$  można przedstawić następująco

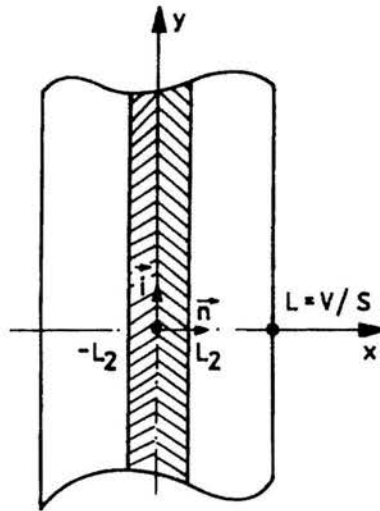
$$\check{\sigma}'_{mn}(x) = L_{mnij}L_{klnp}\Delta\Gamma_{kl} \int_{\mathcal{S}} U_{in,j}(x, x')dS_p(x'), \quad (6.26)$$

gdzie  $U$  jest odpowiednio zdefiniowaną funkcją Greena (ma ona charakter przemieszczania w punkcie  $x$  wywołanego działaniem jednostkowej siły przyłożonej w punkcie  $x'$  powierzchni - [20] [58]). Oznaczając symbolem  $x_s$  przypowierzchniowy wewnętrzny punkt inkluzji, podstawiając  $\sigma^{(z)}(x_s) + \check{\sigma}'(x_s)$  w miejsce  $\sigma_2$  do (6.23)<sub>2</sub>, otrzymuje się równanie całkowe na nieznaną powierzchnię równowagi faz  $\mathcal{S}$ . Należy przy tym zadbać o to, żeby w obszarze inkluzji spełniony był warunek  $\varphi(\sigma^{(z)}(x_s) + \check{\sigma}'(x_s), T) > -e_M(\Delta\mathbf{F})$  (por. (6.9)<sub>2</sub>). Oczywiście znalezienie zamkniętego rozwiązania takiego zagadnienia jest niemożliwe. Bezpośrednio z postaci wyrażeń (6.23) wynika, że powierzchniami równowagi fazowej powinny być płaszczyzny lub powierzchnie o dużym promieniu krzywizny. Wtedy wektor normalny  $n$  na dużej części powierzchni nie zależy od położenia. Można się również spodziewać, że obszary nowej fazy powinny być płaskościennie, np. cienkie płytki, w których odstępstwo od jednorodnych stanów naprężenia koncentruje się głównie przy zewnętrznych brzegach obrysu płytek. W literaturze podejmuje się próby teoretycznego uzasadnienia tych intuicyjnych faktów (por. [48] [51] [59]).

## 6.4 Podstawy teorii struktur martenzytycznych Roitburda

i) Roitburd [20] [23 - 25] stwierdza, że optymalną strukturą martenzytu zarodkującego w nieograniczonym kryształ martenzytu jest cienka płytka. Stwierdzenie to uzasadnia wykorzystując przybliżone rozwiązanie jednowymiarowego zagadnienia sformułowanego poniżej.

W warstwie  $-L \leq x \leq L$  anizotropowego ośrodka sprężystego, ograniczonej dwoma równoległymi płaszczyznami, z jednostkowym wektorem normalny  $\mathbf{n}$  pokrywającym się z kierunkiem osi  $x$ , zadany jest jednowymiarowy rozkład odkształceń własnych  $\check{\Gamma}(x) = \check{\Gamma}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{n})$  ( $\mathbf{x}$ , wektor promień). Rozkład ten jest odcinkami stałą, parzystą funkcją  $x$ ,  $\check{\Gamma}(-x) = \check{\Gamma}(x)$ .



Rys. 6.3

Na płaszczyznach  $x = \pm L$ , oraz na powierzchni obrysu warstwy w nieskończoności, wektor naprężenia powinien zniknąć ( $i, j$ , wersory osi  $y$  i  $z$  leżących w płaszczyźnie środkowej warstwy, por. Rys. 6.3)

$$\check{\sigma}' \mathbf{n} = 0 \quad \text{dla} \quad x = \pm L; \quad \lim_{y \rightarrow \infty} \check{\sigma}' i = 0; \quad \lim_{z \rightarrow \infty} \check{\sigma}' j = 0; \quad (6.27)$$

Należy znaleźć pole naprężenia  $\check{\sigma}'$  spełniające warunki równowagi, pole odkształcenia  $\check{\epsilon}'$  generowane ciągłym polem przemieszczeń, spełniające we wszystkich punktach warstwy związek  $\check{\epsilon}' = \mathbf{M} \check{\sigma}' + \check{\Gamma}(x)$ , gdzie  $\mathbf{M} = \text{const}$ .

Przybliżone rozwiązanie tego zagadnienia [60] spełnia w nieskończoności

tylko warunek zerowania się wypadkowych sił i jest polem jednowymiarowym,

$$\check{\epsilon}'(x) = \mathbf{K}(\mathbf{n})\mathbf{L}[\check{\Gamma}'(x) - \Gamma^v] + \Gamma^v \quad (6.28)$$

$$\check{\sigma}'(x) = -\mathbf{G}^*(\mathbf{n})[\check{\Gamma}'(x) - \Gamma^v]$$

gdzie  $\Gamma^v$  jest średnim odkształceniem własnym w warstwie

$$\Gamma^v = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L \check{\Gamma}'(x) dx \quad (6.29)$$

zaś tensory  $\mathbf{K}$  i  $\mathbf{G}^*$  są określone wzorami (6.18) - (6.19).

W szczególności, gdy  $\check{\Gamma}'(x)$  jest różne od zera tylko w cienkiej warstwie  $(-L_2, L_2)$  (por. rys. 6.3) i rozkład  $\check{\Gamma}'$  w tej cienkiej warstwie zastąpimy jego średnią wartością  $\Delta\Gamma$

$$\check{\Gamma}'(x) = \begin{cases} \Delta\Gamma & \text{dla } |x| < L_2 \\ 0 & \text{dla } |x| > L_2 \end{cases} \quad (6.30)$$

to w przypadku gdy  $L \rightarrow \infty$  otrzymujemy  $\sigma_1 \equiv \check{\sigma}' = \mathbf{0}$  dla  $|x| > L_2$  i

$$\sigma_2 \equiv \check{\sigma}'(x) = -\mathbf{G}^*(\mathbf{n})\Delta\Gamma \quad \text{dla } |x| < L_2 \quad (6.31)$$

Dodając indeksy 1 i 2 do symbolu naprężenia podkreślamy fakt, że warstwa  $|x| < L_2$  jest traktowana jako płytka martenzytu.

Średnia wartość energii sprężystej w warstwie  $|x| < L_2$  gdy  $L \rightarrow \infty$  ( $\Gamma^v \rightarrow 0$ ) wynosi

$$e = \frac{1}{2L_2} \int_0^{L_2} \check{\sigma}'(x) \cdot \mathbf{M}\check{\sigma}'(x) dx = \frac{1}{2} \Delta\Gamma \cdot \mathbf{G}^*(\mathbf{n})\Delta\Gamma \equiv e^\infty \quad (6.32)$$

Oczywiście otrzymane wartości graniczne  $\sigma_2$  i  $\sigma_1 = 0$  na p.mf. spełniają (6.19). Podstawiając  $\sigma_1 = 0$  do (6.23)<sub>1</sub> widzimy, że warunek równowagi (por. 6.4) przemiany  $A \rightarrow M$  jest następujący

$$\rho\pi_0^f(T) - e^\infty = 0 \iff \rho\phi_1^0(T) = \rho\phi_2^0(T) + e^\infty(\Delta\Gamma, \mathbf{n}) \quad (6.33)$$

W przypadku płytki może on być spełniony w każdym punkcie  $x$  gdyż  $\mathbf{n}$  nie zależy od  $x$ . Zatem z podanego tu przybliżonego rozwiązania wynika, że cienka płytka martenzytu w dużym kryształ austenitu jest optymalnym

kształtem nowej fazy w sensie zagadnienia sformułowanego w §6.3. Wniosek pozostaje ważny również wtedy, gdy na warstwę działa jednorodne pole naprężeń zewnętrznych  $\sigma^{(z)} = \text{const}$ . Warunek równowagi przemiany  $A \rightarrow M$  przyjmuje wtedy postać

$$\rho\pi_0^f(T) + \sigma^{(z)} \cdot \Delta\Gamma - e^\infty = 0 \iff \rho\phi_1^0(T) = \rho\phi_2^0(T) - \sigma^{(z)} \cdot \Delta\Gamma + e^\infty \quad (6.34)$$

W podobny sposób, utożsamiając warstwę  $|x| < L$  z fazą austenityczną, (której towarzyszy dystorsja fazowa  $-\Delta\Gamma$ ) można znaleźć warunek równowagi dla przemiany odwrotnej (wtedy  $\check{\sigma}'_2 = 0$ )  $M \rightarrow A$

$$\rho\pi_0^f(T) + \sigma^{(z)} \cdot \Delta\Gamma + e^\infty = 0 \iff \rho\phi_1^0(T) = \rho\phi_2^0(T) - \sigma^{(z)} \cdot \Delta\Gamma - e^\infty \quad (6.35)$$

Z warunków równowagi (6.34) i (6.35) można wyznaczyć krytyczną temperaturę  $M_s(\sigma^{(z)})$  przemiany martenzytycznej  $A \rightarrow M$

$$\rho\pi_0^f(M_s) + \sigma^{(z)} \cdot \Delta\Gamma = e^\infty \quad (6.36)$$

i krytyczną temperaturę  $A_s(\sigma^{(z)})$  przemiany  $M \rightarrow A$

$$\rho\pi_0^f(A_s) + \sigma^{(z)} \cdot \Delta\Gamma = -e^\infty \quad (6.37)$$

w obecności pola naprężenia  $\sigma^{(z)}$ . *Naprężenie własne  $\check{\sigma}'$  generowane przemianą "rozdwajają" temperaturę równowagi  $T^{eq}$  (por. (6.24)) na  $M_s$  i  $A_s$  (powstaje "przechłodzony" austenit i "przegrzany" martenzyt), podczas gdy naprężenia zewnętrzne  $\sigma^{(z)}$  przesuwają ją w tym samym kierunku (na ogół w kierunku wyższych temperatur).*

Z wzoru (6.28) (przy założeniu, (6.30)) wynika, że tensor odkształcenia  $\kappa^f = \mathbf{K}(\mathbf{n})\mathbf{L}\Delta\Gamma$  (por. (6.18)<sub>1</sub>) opisuje deformację typowego uskoku (reliefu) pojawiającego się na powierzchni dużego kryształu austenitu w momencie utworzenia się pierwszej płytki martenzytu. Roitburd w swoich pracach wykorzystuje wzory (6.28) także do opisu naprężeń powstających w wewnętrznych strukturach płytki martenzytu (własność (g) - §3).

ii) W kryształach austenitu istnieje zawsze kilka możliwych do zaktywizowania systemów martenzytycznych. Systemy te mają różną orientację płaszczyzny habitusa względem głównych kierunków krystalograficznych. Dokonując minimalizacji energii przemian fazowych  $e^\infty$  względem  $\mathbf{n}$  lub drogą maksymalizacji energii uwolnionej  $e_R^\infty$  względem  $\mathbf{n}$  można wyznaczyć optymalny kierunek  $\mathbf{n}$  przy zadanym tensorze  $\Delta\Gamma$ . Wyniki tych badań i odpowiednią literaturę można znaleźć w pracach [21], [61].

## 7. Średnia energia swobodna REO mieszaniny faz

### 7.1 Średnia energia swobodna w mikromechanice - postać ogólna

i) Przypominamy kilka ważnych faktów z teorii sprężystości ośrodków niejednorodnych. Rozpatrujemy ciało  $\mathcal{R}$  o objętości  $V$  i brzegu  $\partial\mathcal{R}$ , na którym wszędzie zadane są naprężeniowe warunki brzegowe. W ciele  $\mathcal{R}$  zadane jest pole modułów sprężystości  $\check{L}(\mathbf{x})$  ( $\check{M}(\mathbf{x}) = \check{L}^{-1}(\mathbf{x})$ ) i pole odkształceń własnych  $\check{I}(\mathbf{x})$ . Pola te mogą doznawać skokowej nieciągłości na pewnych powierzchniach we wnętrzu ciała  $\mathcal{R}$ , są jednak takie, że istnieje ciągłe, ograniczone pole przemieszczeń  $\check{u}(\mathbf{x})$  stanowiące rozwiązanie zadania elastostatyki. Odkształcenia  $\check{\epsilon}(\mathbf{x})$  generowane przez  $\check{u}$  i naprężenia  $\check{\sigma}(\mathbf{x})$  powiązane z  $\check{\epsilon}(\mathbf{x})$  związkiem

$$\check{\epsilon}(\mathbf{x}) = \check{M}(\mathbf{x})\check{\sigma}(\mathbf{x}) + \check{I}(\mathbf{x}) \quad (7.1)$$

mogą także doznawać skoków na pewnych powierzchniach. Pola  $\check{\epsilon}(\mathbf{x})$  i  $\check{\sigma}(\mathbf{x})$  można przedstawić w formie sumy pól

$$\check{\epsilon}(\mathbf{x}) = \epsilon^{(z)}(\mathbf{x}) + \check{\epsilon}'(\mathbf{x}) ; \quad \check{\sigma}(\mathbf{x}) = \sigma^{(z)}(\mathbf{x}) + \check{\sigma}'(\mathbf{x}) \quad (7.2)$$

takich, że pary  $I = \{\epsilon^{(z)}, \sigma^{(z)}\}$  i  $II = \{\check{\epsilon}'(\mathbf{x}), \check{\sigma}'(\mathbf{x})\}$  spełniają równania elastostatyki, przy czym para  $I$  spełnia zwykle prawo Hooke'a  $\epsilon^{(z)}(\mathbf{x}) = \check{M}\sigma^{(z)}(\mathbf{x})$  i zadane warunki naprężeniowe na brzegu  $\partial\mathcal{R}$ , zaś para  $II$  spełnia równanie (7.1) i zerowe warunki naprężeniowe na brzegu  $\partial\mathcal{R}$ . Pola  $I$  są polami zewnętrznymi, zaś pola  $II$  są polami generowanymi przez zadany rozkład odkształceń własnych.

ii) Nietrudno pokazać, że:

*Własność 1*

$$\langle \check{\sigma}'(\mathbf{x}) \rangle_V = 0$$

$$\langle \check{\sigma} \cdot (\check{\epsilon} - \check{I}) \rangle_V = \langle \epsilon^{(z)} \cdot \sigma^{(z)} \rangle_V - \langle \check{\sigma}' \cdot \check{I} \rangle_V ; \quad \langle \cdot \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \cdot dV \quad (7.3)$$

*Własność 2*

Ograniczając się do takich warunków brzegowych, dla których spełniony jest warunek Hilla

$$\langle \sigma^{(z)} \cdot \epsilon^{(z)} \rangle_V = \langle \epsilon^{(z)} \rangle_V \cdot \sigma ; \quad \sigma \equiv \langle \sigma^{(z)} \rangle_V = \langle \check{\sigma} \rangle_V \quad (7.4)$$

gdzie  $\sigma$  jest średnim naprężeniem działającym na ciało, znajdujemy podstawowy związek (wynikający z mikromechaniki) pomiędzy wielkościami uśrednionymi

$$\epsilon = \bar{M}\sigma + \epsilon^{pf} ; \quad \epsilon^{pf} = \langle \check{\epsilon}' \rangle_V = \langle \check{M}\check{\sigma}' \rangle_V + \Gamma^v \quad \Gamma^v = \langle \check{I} \rangle_V ; \quad \epsilon = \langle \check{\epsilon} \rangle_V \quad (7.5)$$

Tutaj  $\varepsilon$  jest średnim odkształceniem całkowitym,  $\bar{\mathbf{L}} = \bar{\mathbf{M}}^{-1}$  jest tzw. efektywnym (makroskopowym) modułem sprężystości. Jego wyznaczeniem dla wyspecyfikowanych mikrostruktur zajmuje się mechanika kompozytów [55-57]. Tensor  $\varepsilon^{pf}$  jest makroskopowym odkształceniem własnym. Reprezentuje on w sposób globalny mikroskopową rozszerzalność cieplną, mikroskopowe odkształcenia plastyczne i odkształcenia własne p.f. Odkształcenie to jest średnim odkształceniem rozwiązania problemu *II*. Naprężenie  $\{\check{\sigma}'\}$  znika w przypadku gdy lokalne pole  $\check{\mathbf{I}}$  spełnia warunki zgodności odkształceń (wtedy rozwiązaniem problemu *II* jest para  $\{\check{\mathbf{I}}, \mathbf{0}\}$ ). Jeżeli moduł sprężystości nie zależy od położenia to  $\varepsilon^{pf}$  jest równe średniej objętościowej z lokalnego pola odkształceń własnych.

*iii)* Przyjmijmy, że funkcja energii swobodnej mikromechaniki ma postać

$$\phi = \phi^0(T, \mathbf{x}) + \frac{1}{2\rho}(\check{\varepsilon} - \check{\mathbf{I}}) \cdot \check{\mathbf{L}}(\check{\varepsilon} - \check{\mathbf{I}}) + \phi^{(m)}(h, T) : \check{\sigma} = \rho \frac{\partial \phi}{\partial \check{\varepsilon}} \quad (7.6)$$

gdzie  $h$  reprezentuje zespół parametrów wewnętrznych mikromechaniki (charakteryzują one zjawiska obserwowane w skali o rząd mniejszej od charakterystycznego wymiaru mikromechaniki),  $\phi^{(m)}(0, T) = 0$ . Wykorzystując (7.3) - (7.5), po uśrednieniu otrzymamy,

*Własność 3*

$$\rho\Phi = \langle \rho\phi \rangle_V = \langle \rho\phi^0(T, \mathbf{x}) \rangle_V + \frac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon^{pf}) \cdot \bar{\mathbf{L}}(\varepsilon - \varepsilon^{pf}) + \rho\Phi^{(m)} \quad (7.7)$$

gdzie

$$\rho\Phi^{(m)} = -\frac{1}{2}\langle \check{\sigma}' \cdot \check{\mathbf{I}} \rangle_V + \langle \rho\phi^{(m)}(h, T) \rangle_V ; \quad (7.8)$$

jest tzw. energią swobodną zmagazynowaną w ciele  $\mathcal{R}$  reprezentującym makroskopową próbkę. Średnia energia swobodna  $\Phi$  próbki ma postać matematyczną pozornie podobną do (7.6). Różni się od (7.6) zasadniczo, gdyż  $\varepsilon^{pf}$ ,  $\bar{\mathbf{L}}$  i  $\Phi^{(m)}$  zależą od mikrostruktury ciała  $\mathcal{R}$ . Zauważmy, że ani  $\varepsilon^{pf}$ , ani  $\bar{\mathbf{L}}$ , ani  $\Phi^{(m)}$ , nie zależą od  $\sigma$ , a więc także od  $\varepsilon$ . Stąd (por. (7.6)<sub>1</sub>)

$$\sigma = \rho \partial \Phi / \partial \varepsilon \quad (7.9)$$

*iv)* Do obliczenia średniego naprężenia  $\sigma$  (por. (7.4)<sub>2</sub>) nie konieczna jest znajomość pola  $\check{\sigma}$  we wnętrzu ciała  $\mathcal{R}$ . Wystarczy znajomość naprężeń powierzchniowych  $\mathbf{t}^{(\nu)}$  działających we wszystkich punktach powierzchni zewnętrznej  $\partial\mathcal{R}$  ciała (pole powierzchni  $\partial V$ ). Mamy bowiem

*Własność 4*

$$\sigma = \frac{1}{2V} \int_{\partial V} (\mathbf{t}^{(\nu)} \otimes \mathbf{x} + \mathbf{x} \otimes \mathbf{t}^{(\nu)}) da = \langle \check{\sigma} \rangle_V \quad (7.10)$$

dla każdego statycznie dopuszczalnego pola  $\check{\sigma}$  spełniającego warunki brzegowe na powierzchni zewnętrznej  $\partial\mathcal{R}$  i warunki zgodności typu (4.3) we wszystkich punktach tych wewnętrznych powierzchni gdzie naprężenia są nieciągłe. W szczególności gdy ( $\nu$  – jednostkowy wektor normalny do  $\partial\mathcal{R}$ )

$$t^{(\nu)}(\mathbf{x}, t) = \sigma^0(t)\nu(\mathbf{x}) \quad \text{to} \quad \sigma = \sigma^0 \quad (7.11)$$

Jest to przypadek tzw. równomiernych obciążeń zewnętrznych ( $\sigma^0$  nie zależy od  $\mathbf{x}$ )

v) Podobnie, do obliczenia średniego odkształcenia  $\varepsilon$  (por. (7.5<sub>1</sub>)) wystarcza znajomość wektora przemieszczenia  $u^{(\nu)}(\mathbf{x}, t)$  na brzegu  $\partial\mathcal{R}$  ciała, gdyż

*Własność 5*

$$\varepsilon = \frac{1}{2V} \int_{\partial V} (u^{(\nu)} \otimes \nu + \nu \otimes u^{(\nu)}) da = \langle \check{\varepsilon} \rangle_V \quad (7.12)$$

dla każdego ciągłego pola przemieszczeń  $\check{u}(\mathbf{x}, t)$  spełniającego warunek  $\check{u} = u^{(\nu)}$  dla  $\mathbf{x} \in \partial\mathcal{R}$ . W szczególności, w przypadku tzw. równomiernych odkształceń zewnętrznych ( $\varepsilon^0 = \check{\varepsilon}^0$  i  $\omega^0 = -\check{\omega}^0$  nie zależą od  $\mathbf{x}$ ) mamy

$$u^{(\nu)} = [\varepsilon^0(t) + \omega^0(t)]\mathbf{x} + u^0(t) \implies \varepsilon = \varepsilon^0 \quad (7.13)$$

Nie trudno sprawdzić, że w obu przypadkach (7.11) i (7.13) spełniony jest warunek (7.4)<sub>1</sub>. Ponadto, w przypadku rozważanych tu małych gradientów przemieszczeń możemy przepisać (7.12) w formie prędkościowej

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{V} \int_{\partial V} (v^{(\nu)} \otimes \nu + \nu \otimes v^{(\nu)}) da \quad (7.14)$$

gdzie  $v^{(\nu)}$  jest polem prędkości cząstek znajdujących się w chwili  $t$  na powierzchni  $\partial\mathcal{R}$  ciała.

*Własność 6*

W przypadku równomiernych obciążeń (7.11) lub gdy  $v^{(\nu)} = [\dot{\varepsilon}^0(t) + \dot{\omega}^0(t)]\mathbf{x} + \dot{u}^0(t)$  prawdziwa jest równość

$$\sigma \cdot \dot{\varepsilon} = \frac{1}{V} \int_{\partial V} t^{(\nu)} \cdot v^{(\nu)} da . \quad (7.15)$$

Wszystkie omówione tu własności 1 - 6 pozostają ważne w przypadku mieszanin faz (patrz p. 7.2).

## 7.2 Średnia energia swobodna i średnia entropia mieszaniny faz

*i*) Ciało  $\mathcal{R}$  traktujemy jako reprezentatywny element objętościowy (REO) ośrodka wielofazowego. Obszar  $\mathcal{R}$  jest podzielony na  $N$  podobszarów  $\mathcal{R}_\alpha$  ( $\alpha = 1 \dots N$ ). Podobszary mogą być sumą "kolonii" (mniejszych podobszarów) nie posiadających części wspólnych. W każdym podobszarze  $\mathcal{R}_\alpha$  o objętości  $V_\alpha$  zadane jest *state* (jednorodne) pole odkształceń własnych  $\mathbf{\Gamma}_\alpha$  oraz zadana jest wartość  $\phi_\alpha^0(T)$  energii swobodnej w stanie nienapężonym. We wszystkich koloniach danego podobszaru wielkości te są takie same. Wszystkie pary  $\{\mathbf{\Gamma}_\alpha, \phi_\alpha^0\}$  są różne i dlatego obszary  $\mathcal{R}_\alpha$  utożsamiamy z fazami. Wszystkie fazy traktujemy jako ciała idealnie sprężyste ( $\phi_\alpha^{(m)} = 0$ ,  $\alpha = 1 \dots N$ ) utrzymując założenia (a) i (b) z §6.1 ( $\mathbf{L}_\alpha = \mathbf{L}$ ,  $\alpha = 1 \dots N$ , jednakowe współczynniki rozszerzalności cieplnej i ciepła właściwe). Brzegami obszarów  $\mathcal{R}_\alpha$  są, bądź powierzchnie silnych nieciągłości pól, bądź części powierzchni zewnętrznej  $\partial\mathcal{R}$  REO. Przyjmujemy, że zadana jest konfiguracja geometryczna obszarów  $\mathcal{R}_\alpha$ . Co więcej, zakładamy, że pole naprężeń  $\check{\sigma}'_\alpha(\mathbf{x})$  i odkształceń  $\check{\epsilon}'_\alpha(\mathbf{x})$  ( $\mathbf{x} \in \mathcal{R}_\alpha$ ) spełniają wszystkie równania elastostatyki, włącznie z warunkami zgodności na granicach faz, zerowymi warunkami naprężeniowymi na brzegu  $\partial\mathcal{R}$  i równaniami konstytutywnymi

$$\check{\epsilon}'_\alpha(\mathbf{x}) = \mathbf{M}\check{\sigma}'_\alpha(\mathbf{x}) + \mathbf{\Gamma}_\alpha \quad \alpha = 1 \dots N \quad \mathbf{\Gamma}_\alpha = \text{const.}, \mathbf{M} = \text{const} \quad (7.16)$$

Zakładamy także, że pole przemieszczeń jest ciągłe.

Konkretną postać funkcji  $\phi_\alpha^0(T)$  określa wzór (6.3)<sub>2</sub>, z tym, że w rozpatrywanym przypadku indeks  $\alpha$  przyjmuje wartość  $1, 2, \dots, N$ . Podobna uwaga dotyczy  $\mathbf{\Gamma}_\alpha$ , które ma formę podaną we wzorze (6.3)<sub>1</sub> dla  $\alpha = 1, 2, \dots, N$ . We wzorze (6.3)<sub>1</sub> symbol  $\epsilon$  należy zastąpić symbolem  $\check{\epsilon}_\alpha(\mathbf{x})$  ( $\check{\epsilon}(\mathbf{x}) \equiv \check{\epsilon}_\alpha(\mathbf{x})$  dla  $\mathbf{x} \in \mathcal{R}_\alpha$ ).

Przy tych założeniach średnią energię swobodną mieszaniny faz można (na podstawie (7.7)) przedstawić w formie

$$\Phi = \sum_{\alpha=1}^N z_\alpha \phi_\alpha^0(T) + \frac{1}{2\rho} (\epsilon - \mathbf{\Gamma}^v) \cdot \mathbf{L} (\epsilon - \mathbf{\Gamma}^v) + \Phi^{(m)} \quad (7.17)$$

$$\left. \begin{aligned} \rho\Phi^{(m)} &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N z_\alpha \sigma'_\alpha \cdot \mathbf{\Gamma}_\alpha; \quad \sigma'_\alpha = \langle \sigma'_\alpha \rangle_{V_\alpha} \equiv \frac{1}{V_\alpha} \int_{V_\alpha} \check{\sigma}'_\alpha(\mathbf{x}) dV \\ z_\alpha &= \frac{V_\alpha}{V}; \quad \mathbf{\Gamma}^v = \sum_{\alpha=1}^N z_\alpha \mathbf{\Gamma}_\alpha = \alpha(T - T_0) + \sum_{\alpha=1}^N z_\alpha \mathbf{\Gamma}_\alpha^0; \quad \sum_{\alpha=1}^N z_\alpha \sigma'_\alpha = 0 \end{aligned} \right\} \quad (7.18)$$



Pisząc (7.17) pominęliśmy powierzchniową energię  $\gamma_p$  i działanie sił napięcia powierzchniowego, które są proporcjonalne do  $\gamma_p/R$ , gdzie  $R$  jest promieniem krzywizny p.m.f. Jest to dopuszczalne wtedy gdy  $\check{\sigma}'_{sr}(\mathbf{x}_s) \cdot \Delta \Gamma \gg \gamma_p/R$  ( $\check{\sigma}'_{sr}(\mathbf{x}_s)$  - wartość naprężenia w punkcie  $\mathbf{x}_s$  p.m.f.,  $\Delta \Gamma$  skok odkształceń własnych w tym punkcie). Zakładamy, że obszary faz są na tyle duże, iż warunek ten jest spełniony.

Wykorzystując wzory (6.3) i biorąc pod uwagę, że  $s_\alpha = -\partial\phi_\alpha/\partial T$ , możemy obliczyć średnią entropię s REO mieszaniny faz,

$$\rho s \equiv \langle \rho s \rangle_V = \rho \sum_{\alpha=1}^N z_\alpha s_\alpha^0 + \alpha \cdot \mathbf{L}(\varepsilon - \Gamma^v) + \rho c_w \ln(T/T_0) \quad (7.19)$$

Zauważymy, że przy ustalonym "składzie fazowym"  $z_\alpha$ ,  $\Phi$  jest potencjałem dla s

$$s = -\partial\Phi/\partial T \quad (7.20)$$

pod warunkiem, że wszystkie  $\Gamma_\alpha^0$  ( $\alpha = 1, \dots, N$ ) nie zależą od  $T$ .

Jednym z podstawowych problemów mikromechaniki ośrodków wielofazowych jest znalezienie związku pomiędzy  $\sigma'_\alpha$  i  $\Gamma_\alpha$ . Średnie odkształcenie  $\varepsilon'_\alpha$  w fazach można wtedy obliczyć uśredniając równanie (7.16)

$$\varepsilon'_\alpha = M\sigma'_\alpha + \Gamma_\alpha \quad \varepsilon'_\alpha = \langle \check{\varepsilon}' \rangle_{V_\alpha} \quad (7.21)$$

Omówimy w skrócie strategię rozwiązywania tego problemu [63-65]. Formalne rozwiązanie omówionego powyżej problemu brzegowego może być przedstawione w postaci

$$\begin{aligned} \check{\sigma}'_\alpha(\mathbf{x}) &= \sum_{\beta=1}^N \check{G}_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) \Gamma_\beta \quad \mathbf{x} \in \mathcal{R}_\alpha \quad (\alpha = 1 \dots N) \implies \\ \sigma'_\alpha &= \sum_{\beta=1}^N G_{\alpha\beta}^* \Gamma_\beta; \quad G_{\alpha\beta}^* = \langle \check{G}_{\alpha\beta}^*(\mathbf{x}) \rangle_{V_\alpha} \end{aligned} \quad (7.22)$$

Tensory  $G_{\alpha\beta}^*$  są uśrednionymi miarami koncentracji naprężeń własnych p.f. Z zasady wzajemności prac (por. np. [65]) wynika, iż tensory te powinny spełniać warunek  $z_\alpha G_{\alpha\beta}^* = z_\beta G_{\beta\alpha}^*$ , (w szczególności,  $G_{\alpha\alpha}^* = G_{\alpha\alpha}^*$ ,  $\alpha = 1 \dots N$ ). Ponadto,

$$\sum_{\beta=1}^N G_{\alpha\beta}^* = 0 \quad (7.23)$$

gdź  $\sigma'_\alpha = 0$  w przypadku, gdy wszystkie  $\Gamma_\alpha$  ( $\alpha = 1 \dots N$ ) są jednakowe. Spełnimy te warunki przyjmując

$$\mathbf{G}_{\alpha\beta}^* = z_\beta(\mathbf{G}_{\alpha\beta} + \mathbf{G}_{\alpha\beta}^A) \quad \text{dla } \alpha \neq \beta \quad (7.24)$$

gdzie  $\mathbf{G}_{\alpha\beta}$  jest symetryczną macierzą tensorów symetrycznych ( $\mathbf{G}_{\alpha\beta}^T = \mathbf{G}_{\alpha\beta} = \mathbf{G}_{\beta\alpha}$ ,  $\alpha \neq \beta$ ) posiadającą zera na diagonalu  $\mathbf{G}_{\alpha\alpha} = \mathbf{0}$  ( $\alpha = 1 \dots N$ ), zaś  $\mathbf{G}_{\alpha\beta}^A$  jest antysymetryczną macierzą tensorów antysymetrycznych ( $\mathbf{G}_{\alpha\beta}^A = -\mathbf{G}_{\beta\alpha}^A = \mathbf{G}_{\beta\alpha}^A$ ). Z faktu, że  $\mathbf{G}_{\alpha\alpha}^* = \mathbf{G}_{\alpha\alpha}^*$  ( $\alpha = 1 \dots N$ ) oraz z warunku (7.23) wynika, że  $\mathbf{G}_{\alpha\beta}^A$  nie są dowolne i muszą spełniać warunek

$$\sum_{\beta=1}^N z_\beta \mathbf{G}_{\alpha\beta}^A = 0 \quad (7.25)$$

Znając  $\mathbf{G}_{\alpha\beta}$ , diagonalne elementy macierzy  $\mathbf{G}_{\alpha\beta}^*$  można, na podstawie (7.23) i (7.25), obliczyć ze związku

$$\mathbf{G}_{\alpha\alpha}^* = - \sum_{\beta=1}^N (1 - \delta_{\alpha\beta}) z_\beta \mathbf{G}_{\alpha\beta} \quad (7.26)$$

gdzie  $\delta_{\alpha\beta}$  jest  $N$ -wymiarową deltą Kroneckera. Tak więc, dla wyznaczenia średnich naprężeń wystarcza znajomość co najwyżej  $(N-1)N/2$  tensorów symetrycznych  $\mathbf{G}_{\alpha\beta}$  i  $(N-2)(N-1)/2$  tensorów antysymetrycznych  $\mathbf{G}_{\alpha\beta}^A$ , które muszą spełniać (7.25)

$$\sigma'_\alpha = - \sum_{\beta=1}^N z_\beta \mathbf{G}_{\alpha\beta} (\Gamma_\alpha - \Gamma_\beta) + \sum_{\beta=1}^N z_\beta \mathbf{G}_{\alpha\beta}^A \Gamma_\beta = - \sum_{\beta=1}^N z_\beta (\mathbf{G}_{\alpha\beta} + \mathbf{G}_{\alpha\beta}^A) (\Gamma_\alpha - \Gamma_\beta). \quad (7.27)$$

Z (7.27) wynika, że jeżeli  $\sigma'_\alpha$  jest różne od zera, to przynajmniej jedna z  $N-1$  różnic  $\Gamma_\alpha - \Gamma_\beta$  musi być różna od zera. Rola niesymetrycznych tensorów  $\mathbf{G}_{\alpha\beta}^A$  nie jest w pełni zbadana. Warunek (7.25) wskazuje, że muszą one zależeć od udziałów objętościowych faz. W przypadku ośrodków dwufazowych  $\mathbf{G}_{\alpha\beta}^A = \mathbf{0}$  (co wynika z (7.25)) i dla wyznaczenia  $\sigma'_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2$ ) wystarczy znajomość tylko jednego symetrycznego tensora koncentracji naprężeń własnych. Ogólnie, wszystkie tensory koncentracji zależą od geometrii i innych szczegółów mikrostruktury. Po umiejętnej identyfikacji, obraz wewnętrzny opisać można zespołem parametrów wewnętrznych  $H$  (zapis symboliczny) makromechaniki, który w szczególności może zawierać udziały objętościowe faz  $z_\alpha$ . Zatem, ogólnie  $\mathbf{G}_{\alpha\beta} = \mathbf{G}_{\alpha\beta}(H)$  i  $\mathbf{G}_{\alpha\beta}^A = \mathbf{G}_{\alpha\beta}^A(H)$ .

Podstawiając (7.27) do (7.18), znajdziemy następujące ogólne wyrażenie dla energii sprężystej  $\Phi^{(m)}$  zmagazynowanej w ciele wielofazowym,

$$\rho\Phi^{(m)} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha,\beta=1}^N z_\alpha z_\beta [(\mathbf{\Gamma}_\alpha - \mathbf{\Gamma}_\beta) \cdot \mathbf{G}_{\alpha\beta}(\mathbf{\Gamma}_\alpha - \mathbf{\Gamma}_\beta) - 2\mathbf{\Gamma}_\alpha \cdot \mathbf{G}_{\alpha\beta}^A \mathbf{\Gamma}_\beta] \quad (7.28)$$

gdzie  $\mathbf{G}_{\alpha\beta}^A$  spełnia (7.25) i  $\mathbf{G}_{\alpha\alpha} = 0$  ( $\alpha = 1 \dots N$ ). Zauważamy, że  $-\rho\Phi^{(m)}$  jest potencjałem dla *parcjalnych naprężeń*  $z_\alpha \boldsymbol{\sigma}'_\alpha$ , tzn.

$$z_\alpha \boldsymbol{\sigma}'_\alpha = -\rho \frac{\partial \Phi^{(m)}}{\partial \mathbf{\Gamma}_\alpha} \quad (7.29)$$

ii) W przypadku ośrodka 2-fazowego wyrażenia (7.27) - (7.28) znacznie się upraszczają, gdyż w tym przypadku wszystkie tensory koncentracji wyrażają się poprzez jeden uogólniony tensor  $\mathbf{G}$

$$\mathbf{G}_{12} = \mathbf{G}_{21} \equiv \mathbf{G} \quad \mathbf{G}_{\alpha\beta}^A = 0 \quad \text{dla } \alpha, \beta = 1, 2 \quad (7.30)$$

$$\mathbf{G}_{12}^* = z_2 \mathbf{G}; \quad \mathbf{G}_{21}^* = z_1 \mathbf{G}; \quad \mathbf{G}_{11}^* = -z_2 \mathbf{G}; \quad \mathbf{G}_{22}^* = -z_1 \mathbf{G}$$

Średnie naprężenia w fazach wynoszą ( $z_2 = z$  i  $z_1 = 1 - z$ )

$$\boldsymbol{\sigma}'_1 = z\mathbf{G}(\mathbf{\Gamma}_2 - \mathbf{\Gamma}_1) \quad \boldsymbol{\sigma}'_2 = -(1 - z)\mathbf{G}(\mathbf{\Gamma}_2 - \mathbf{\Gamma}_1) \quad (7.31)$$

zaś średnią energię swobodną ośrodka 2-fazowego (przy założonych stałych tensorach odkształceń własnych) można przedstawić w formie

$$\Phi(\boldsymbol{\varepsilon}, T, H) = \phi_1^0(T) + \frac{1}{2\rho}(\boldsymbol{\varepsilon} - \mathbf{\Gamma}^v) \cdot \mathbf{L}(\boldsymbol{\varepsilon} - \mathbf{\Gamma}^v) - z\pi_0^f(T) + z(1 - z)\Phi_{it}$$

$$\rho\Phi_{it} = \frac{1}{2}(\mathbf{\Gamma}_2 - \mathbf{\Gamma}_1) \cdot \mathbf{G}(H)(\mathbf{\Gamma}_2 - \mathbf{\Gamma}_1); \quad \mathbf{\Gamma}^v = (1 - z)\mathbf{\Gamma}_1 + z\mathbf{\Gamma}_2 \quad (7.32)$$

gdzie  $\phi_1^0(T)$  jest energią fazy 1 w stanie wolnym od naprężeń. Jest ona wyspecyfikowana we wzorze (6.3)<sub>2</sub>, w którym należy podstawić wskaźnik  $\alpha = 1$ . Fazę tę utożsamiamy z austenitem.  $\pi_0^f(T)$  określa wzór (6.4) a symbol  $z$  oznacza udział objętościowy martenzytu.

Należy zaznaczyć, że wzory (7.31) - (7.32) nie uwzględniają wielu efektów występujących w próbkach w trakcie przemian martenzytycznych. W rzeczywistości, odkształcenia własne są różne dla różnych wariantów martenzytu a także dla różnych płytek martenzytu, gdyż są one różnie zorientowane względem siebie. Sytuację poprawia fakt, że pod  $\mathbf{\Gamma}_2$  rozumiana jest pewna

uśredniona miara rzeczywistych odkształceń własnych. Ale w przypadku, gdy odchyłka od tej średniej nie jest równa zero zawsze wystąpi dodatkowy człon w wyrażeniu (7.32), reprezentujący efekty naprężeń generowanych przez te odchyłki. Podstawą do możliwych uogólnień może stanowić dokładniejszy wzór (7.28).

### 7.3 Zasady zachowania w infinitezymalnych procesach quasistatycznych

*Procesem quasistatycznym* nazywamy każdy powolny proces zmiany stanu termodynamicznego REO mieszaniny fazowej taki, że w każdej chwili tego procesu,

- ciało znajduje się w równowadze mechanicznej
- ciało znajduje się w równowadze cieplnej ( $\partial T/\partial x_i = 0$ )
- siły bezwładności i gęstości energii kinetycznej w *każdym* punkcie REO są pomijalne.

W trakcie procesu quasistatycznego, ciało nie musi być w *równowadze fazowej*. Dlatego nie każdy proces quasistatyczny jest procesem odwracalnym.

Oznaczmy symbolem  $u$  średnią energię wewnętrzną REO

$$\rho u = \langle \rho u \rangle_V ; \quad u = \Phi + Ts \quad (7.33)$$

Równanie (7.33)<sub>2</sub> wynika z faktu, że  $T$  jest jednakowe we wszystkich punktach REO. W ramach teorii infinitezymalnych  $\rho$  można traktować jako stałą wielkość równą np. gęstości masy austenitu w stanie nienaprzężonym w temperaturze odniesienia  $T_0$  (por. - treść poniżej wzoru (6.10)).

Pomijając dla prostoty, siły masowe  $\mathbf{b}$  i źródła ciepła  $r$  (nie mają one żadnego związku z ciepłem p.f.) możemy przepisać globalną zasadę zachowania energii (A2.5), dla infinitezymalnego procesu quasistatycznego, w formie

$$du = \bar{d}q + \sigma \cdot d\epsilon / \rho ; \quad \bar{d}q \equiv - \frac{dt}{\rho V} \int \mathbf{q} \cdot d\mathbf{a} \quad (7.34)$$

gdzie skorzystaliśmy z własności 6 (por. (7.15)) i podzieliliśmy równanie (A2.5) przez  $\rho V$ . Postępując w podobny sposób można przepisać globalną nierówność Clausiusa-Duhema (A2.7) w następującej formie

$$T\sigma^{(s)} dt / \rho = \bar{d}D \equiv Tds - \bar{d}q \geq 0 \quad (7.35)$$

gdzie  $\sigma^{(s)}$  jest całkowitą produkcją entropii w REO (podzieloną przez całkowitą objętość  $V$  ciała) w trakcie procesu quasistatycznego, zaś  $\bar{d}D$  infinitezymalnym przyrostem całkowitej dysypacji energii podzielonym przez masę REO.

## 8. Ogólne uwagi

*i)* Opisane w rozdziale 2 ogólne kierunki badań prowadzonych na gruncie mikromechaniki pozwoliły wysnuć istotne wnioski co do ogólnej formy funkcji uśrednionego potencjału termodynamicznego.

*ii)* Rozpoznanie faktu, że praca mechaniczna w ciele sprężystym podlegającym przemianom fazowym może być dysypowana na skutek ruchu p.mf. umożliwiło wyjaśnienie przyczyn obserwowanych pętli histerezy. Możliwa jest także stosunkowo prosta interpretacja strukturalna produkcji entropii w REO o objętości  $V$  (małej w stosunku do wymiarów dużej konstrukcji) ciała idealnie sprężystego. Przypuśćmy, że w małym przedziale czasu  $(t, t + \delta t)$  istnieje  $r(t)$  aktywnych powierzchni międzyfazowych  $S_i(t)$ ,  $i = 1 \dots r$ , wszystkie produkujące nową fazę (np. martenzyt). Całkowitą produkcję entropii  $\sigma^{(s)}$  (por. (7.35)) w REO można zinterpretować jako

$$\sigma^{(s)} = \left[ \sum_{i=1}^r \int_{S_i(t)} \Delta^s da \right] / V \quad (8.1)$$

co po skorzystaniu z (4.4) daje (por. (7.35))

$$dD = T \sigma^{(s)} \delta t / \rho = \pi^f \delta z \quad (8.2)$$

$$\delta z = \delta V / V; \quad \delta V = \delta t \sum_{i=1}^N \int_{S_i(t)} c da$$

$$\pi^f = \left( \sum_{i=1}^r \int_{S_i(t)} c \Sigma^f da \right) / \left( \sum_{i=1}^r \int_{S_i(t)} c da \right) \quad (8.3)$$

Zatem wielkość  $\pi^f$  może być interpretowana jako masowa nieodwracalna siła termodynamiczna reprezentująca na gruncie makroskopowym wypadkową siłę naporu działającą na wszystkie p.mf.  $\pi^f$  jest średnią ważoną siły  $\Sigma^f$ .

Zakładając dalej, że

-  $c$  nie zależy od punktu p.mf.

- zewnętrzne pole naprężeń jest jednorodne ( $\sigma$  - średnie naprężenie w ciele)

i podstawiając (6.21)<sub>1</sub> do (8.3) otrzymuje się

$$\rho \pi^f = \rho \pi_0^f + \sigma \cdot \overline{\Delta \Gamma} - \left\{ \sum_{i=1}^r \int_{S_i(t)} [e^{\infty}(\Delta \Gamma, \mathbf{n}) - \check{\sigma}'_1(\mathbf{x}_s) \cdot \Delta \Gamma] da \right\} / S(t) \quad (8.4)$$

$$\overline{\Delta \mathbf{T}} = \left( \sum_{i=1}^r \int_{\check{S}_i} \Delta \mathbf{T}(\mathbf{x}_s) da \right) / S(t)$$

gdzie  $S(t)$  jest sumarycznym polem wszystkich aktywnych p.m.f., zaś  $\check{\sigma}'_1(\mathbf{x}_s)$  naprężeniem własnym w fazie macierzystej w punkcie  $\mathbf{x}_s$  p.m.f. Jeżeli obszary nowych faz są dostatecznie daleko od siebie to można przyjąć  $\check{\sigma}'_1 = 0$ .

*iii)* Wiele faktów doświadczalnych wskazuje na to, że kierunki główne makroskopowych odkształceń trwałych  $\mathbf{T}^v$  przy przemianach martenzytycznych zależą od kierunków głównych zewnętrznego pola naprężeń. Stąd istnieje konieczność sformułowania odpowiedniego prawa ewolucji dla tensora  $\mathbf{T}^v$ . Badania prowadzone do tej pory w dziedzinie mikromechaniki przemian fazowych nie pozwalają wyciągnąć żadnych wniosków w tym zakresie.

## Rozdział III

### MODELE $J_2^h$ TERMOMECHANIKI PSEUDOSPĘŻYSTOŚCI

#### 9. ENERGIA SWOBODNA DLA MODELI $J_2^h$

*i)* W trakcie przemian fazowych towarzyszących odkształcaniu MPK wydzielane (pochłaniane) jest ciepło. Efekt cieplny jest kilkakrotnie większy od ciepła wydzielanego przy równoważnych odkształceniach plastycznych tradycyjnych stopów. Wykorzystywany jest np. przy budowie prototypów silników ciała stałego, w których MPK odgrywają rolę czynnika roboczego [66-67]. Dlatego do opisu zjawiska pseudospężystości celowym jest zastosowanie metod fenomenologicznej termodynamiki ośrodków ciągłych. W literaturze można znaleźć pierwsze próby sformułowania takiego opisu [68-74]. Jednak żadne nie doprowadziły do podania w pełni wyspecyfikowanego kompletu równań konstytutywnych (równania stanu plus związki pomiędzy siłami i uogólnionymi strumieniami termodynamicznymi występującymi w wyrażeniu na produkcję entropii). Winny one spełniać wszystkie ograniczenia wynikające z II zasady termodynamiki. Wyjątek stanowi tu teoria idealnej pseudospężystości opracowana, dla przypadku jednoosiowego stanu naprężenia, przez I. Müllera i jego współpracowników [4-6] [75-76] (por. §12.2). Jednak i w tych pracach nie podano jawnego równania kinetyki przemian fazowych co utrudnia wykorzystanie tej teorii [77].

W niniejszym rozdziale podamy przykład możliwie najprostszej termodynamicznej teorii pseudospężystości – teorii, która ujmuje podstawowe cechy zachowania MPK obserwowane przy proporcjonalnym odkształcaniu próbek w złożonym stanie naprężenia (por. §2) [78-79].

*ii)* Funkcję energii swobodnej właściwej  $\Phi$  dla tzw. modeli  $J_2^h$  (ciała izotropowe z pętlą histerezy w płaszczyźnie 2-gich niezmienników naprężenia i odkształcenia – w pracach [78-79] modele te oznaczono symbolem  $R_L$ ) pseudospężystości przyjmujemy w formie (7.32) (por. także (6.4)) przy następujących dodatkowych uproszczeniach:

- a) Uogólniony tensor koncentracji  $\mathbf{G}$  (por. (7.30) - (7.32)<sub>2</sub>), tensor modułów sprężystości  $\mathbf{L}$  i tensor współczynników rozszerzalności cieplnej  $\boldsymbol{\alpha}$  są tensorami izotropowymi

$$b) \Gamma_1 = \alpha(T - T_0) \quad (\Gamma_1^0 = 0); \quad \Gamma_2 = \alpha(T - T_0) + \Gamma_2^0 \quad (\text{por. (6.3)}_1)$$

c) Tensor odkształceń własnych  $\Delta\Gamma = \Gamma_2^0$  przemiany fazowej  $A \rightarrow M$  jest proporcjonalny do dewiatora  $\bar{\epsilon}$  odkształceń całkowitych (dewiatora średnich odkształceń REO)

$$\Gamma_2^0 = \eta\bar{\epsilon}/\epsilon'; \quad \bar{\epsilon} = \epsilon - \epsilon_v 1/3; \quad \epsilon' \equiv (\bar{\epsilon} \cdot \bar{\epsilon})^{1/2}; \quad \epsilon_v = \text{tr } \epsilon \quad (9.1)$$

Przyjmując założenia (a) – (c) pominieliśmy m.in. objętościową dystorsję fazową ( $\text{tr } \Gamma_2^0 = 0$ ) co, w przypadku MPK, w pierwszym przybliżeniu wydaje się być dopuszczalne. Co więcej, wyklucziliśmy możliwość opisu wpływu średniego ciśnienia hydrostatycznego na zapoczątkowanie p.f. Zatem teoria może mieć zastosowanie tylko przy umiarkowanych ciśnieniach – rzędu granicy pseudosprężystości.

Uwzględniając powyższe postulaty, energię swobodną  $\Phi$  REO (por. (7.23)) można przedstawić w następującej prostej formie

$$\begin{aligned} \Phi(T, \epsilon, z) = & \bar{u}_1^0 - T \bar{s}_1^0 + c_w [T - T_0 - T \ln(T/T_0)] + \frac{\mu}{\rho} (\epsilon' - z\eta)^2 + \\ & + \frac{K}{2\rho} (\epsilon_v - 3\epsilon_T)^2 - z\pi_0^f(T) + z(1-z)\Phi_{it} \end{aligned} \quad (9.2)$$

gdzie

$$\Phi_{it} = \bar{u}_0 - T\bar{s}_0; \quad \epsilon_T = \alpha_0(T - T_0) \quad (9.3)$$

$K = \text{const}$  i  $\mu = \text{const}$  są odpowiednio modułami sprężystości odkształceń objętościowych i postaciowych,  $\alpha_0$  – liniowym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Liniowa funkcja temperatury  $\pi_0^f(T) = \Delta u^* - T\Delta s^*$  (por. (6.4) i (6.24)), w której  $\Delta u^*$  i  $\Delta s^*$  są stałymi, utożsamiana jest czasami z "potencjałem chemicznym" w stanach wolnych od naprężeń. Współczynnik  $\eta$  nazywać będziemy uogólnioną amplitudą pseudosprężystości. Ogólnie może być on liniową funkcją temperatury, ale w niniejszym opracowaniu będziemy go traktować jako stały parametr. Funkcja  $\Phi_{it}$ , w której  $\bar{u}_0$  i  $\bar{s}_0$  są stałymi, reprezentuje w sposób globalny sumaryczną energię przemiany fazowej (§6.2) – jest ona energią swobodną zmagazynowaną w REO ośrodka 2-fazowego (§7.2). Jeżeli  $\Phi_{it} = 0$ , to pomijany jest wpływ naprężeń własnych (generowanych spontanicznie przez efekt odkształceniowy p.f.) na zachowanie się ciała pseudosprężystego ( $\mathbf{G} = 0$  – por. §7.2). W pracy [4] stałą  $\bar{u}_0$  nazwano *energią koherencji*. Zmienne  $\epsilon$ ,  $T$  i udział objętościowy martenzytu  $z$  (parametr wewnętrzny) są naturalnymi niezależnymi zmiennymi stanu termodynamicznego dla potencjału  $\Phi$ . Porównując (9.2) do analogicznego potencjału klasycznej teorii termosprężystości ( $z = 0, \eta = 0$ ) zauważamy, że



potencjał  $\Phi$  ciała pseudosprężystego zawiera tylko 5 dodatkowych stałych:  $\Delta u^*$ ,  $\Delta s^*$ ,  $\bar{u}_0$ ,  $\bar{s}_0$  i  $\eta$ . Można je wyznaczyć np. na podstawie prób prostego rozciągania przeprowadzonych dla kilku wybranych temperatur (§1).

## 10. Równania stanu i przyrostowe równanie dla temperatury

i) Przyrostowe równanie stanu Gibbsa dla modeli  $J_2^h$  można na podstawie (7.9) i (7.20), napisać w formie

$$d\Phi = \frac{1}{\rho} \bar{\sigma} \cdot d\varepsilon - s dT - \pi^f dz \quad (10.1)$$

Stąd oraz z (9.2) wynikają termiczne równania stanu dla modeli  $J_2^h$

a)  $\sigma/\rho = \partial\Phi/\partial\varepsilon \Rightarrow$

$$\sigma_m = K(\varepsilon_v - 3\varepsilon_T) ; \quad \bar{\sigma} = 2\mu(\varepsilon' - \eta z)\bar{\varepsilon}/\varepsilon' \Rightarrow \sigma' = 2\mu(\varepsilon' - \eta z) \quad (10.2)$$

gdzie  $\sigma_m$  jest średnim ciśnieniem hydrostatycznym  $\sigma_m = (\text{tr } \sigma)/3$ ,  $\bar{\sigma}$  jest dewiatorem naprężenia,  $\bar{\sigma} = \sigma - \sigma_m \mathbf{1}$ , zaś  $\sigma'$  jest proporcjonalne do intensywności naprężenia,  $\sigma' = (\bar{\sigma} \cdot \bar{\sigma})^{1/2}$ . Dotychczasowe badania doświadczalne dotyczące zachowania się MPK w temperaturach  $T > A_f^0$  pozwalają stwierdzić, że w zakresie pseudosprężystości materiały te spełniają warunek  $\varepsilon' \geq \eta z$ , co uwzględniliśmy pisząc (10.2)<sub>3</sub>. Na przykład, w przypadku prostego rozciągania warunek ten jest równoznaczny warunkowi  $\varepsilon^{pe}(z) \geq 0$ , który jest spełniony co pokazuje krzywa 2 na rysunku 1.13. W dalszym ciągu nierówność  $\varepsilon' \geq \eta z$  traktujemy jako matematyczne kryterium wyrażające podstawową cechę pseudosprężystości.

b)  $s = -\partial\Phi/\partial T$

$$s(T, \varepsilon, z) = s_1^0 + 3\alpha_0 K[(\varepsilon_v - 3\varepsilon_T)/\rho] + c_w \ln(T/T_0) - z\Delta s^* + z(1-z)\bar{s}_0$$

$$s(T, \sigma, z) = s_1^0 + 3\alpha_0(\sigma_m/\rho) + c_w \ln(T/T_0) - z\Delta s^* + z(1-z)\bar{s}_0 \quad (10.3)$$

Oczywiście oba powyższe równania są równoważne. Równanie (10.3)<sub>1</sub> otrzymuje się z (10.3)<sub>2</sub> po podstawieniu w miejsce  $\sigma_m$  wyrażenia (10.2)<sub>1</sub>. Ostatni człon w (10.3) reprezentuje entropię "mieszania" faz. Okazuje się (por. §11), że jeżeli  $\bar{s}_0 \neq 0$  to przewidywane proste  $\sigma^{AM}(T)$  i  $\sigma^{MA}(T)$  pokazane na rys. 1.3 będą nierównoległe. Ale, w przypadku gdy  $\bar{s}_0 = 0$ , wzór (10.3)<sub>1</sub> jest niezgodny ze wzorem (7.19) wyprowadzonym w Rozdziale II. W ramach założeń poczynionych w Rozdziale II nie można wyjaśnić przyczyn fizycznych tej cechy zachowania się MPK.

$$c) \pi^f = -\partial\Phi/\partial z$$

$$\pi^f(T, \varepsilon', z) = 2\mu\eta[(\varepsilon' - \eta z)/\rho] - \Phi_{it}(1 - 2z) + \pi_0^f(T) \quad (10.4)$$

$$\pi^f(T, \sigma', z) = (\sigma'\eta/\rho) - \Phi_{it}(1 - 2z) + \pi_0^f(T)$$

Znaczenie fizyczne siły termodynamicznej  $\pi^f$  na gruncie mikromechaniki omówiliśmy w §8. Zauważmy dodatkowo, że siła  $\pi^f$  jest równa infinitezymalnemu przyrostowi całkowitej energii swobodnej makroelementu wtedy gdy jednostka masy jednej fazy zostanie przemieniona w drugą fazę w procesie gdy albo  $\varepsilon = \text{const}$  i  $T = \text{const}$  albo  $\sigma = \text{const}$  i  $T = \text{const}$ . Ponieważ proces p.f. nie może powodować wzrostu całkowitej energii swobodnej, więc bezpośrednio z definicji  $\pi^f$  wynika, że przemiana  $A \rightarrow M$  jest niemożliwa wtedy gdy  $\pi^f < 0$ . Podobnie, przemiana odwrotna  $M \rightarrow A$  nie nastąpi wtedy gdy  $\pi^f > 0$ . Do tego samego wniosku można dojść analizując nierówność Clausiusa–Duhema (7.35) dla REO. Eliminując  $\bar{d}q$  z równań (7.34) – (7.35) a następnie wykorzystując (7.33) i (10.1) stwierdzamy, że w infinitezymalnych procesach quasistatycznych musi być spełniona nierówność (por. p. 7.3)

$$\bar{d}D = Tds - \bar{d}q = \pi^f dz \geq 0 \quad (10.5)$$

Zatem procesy takie, że  $(\text{sign } \pi^f) \neq \text{sign}(z)$  są termodynamicznie niedopuszczalne

ii) Obliczając różniczkę zupełną wyrażenia (10.3)<sub>1</sub> i podstawiając otrzymany wynik do (10.5) otrzymamy następujące przyrostowe równanie dla temperatury

$$c_w dT - \bar{d}q = \pi^f dz + c_f^* dz - 3\alpha_0 T d\sigma_m / \rho \quad (10.6)$$

$$c_f^*(T, z) \equiv [\Delta s^* - (1 - 2z)\bar{s}_0]T$$

Pierwszy człon występujący po prawej stronie równania (10.6) reprezentuje ciepło dysypacji energii. Drugi człon – pozorne ciepło przemian fazowych. Nazwa ta podkreśla fakt, że w rzeczywistych procesach nieodwracalnych trudno jest oddzielić ciepło przemian fazowych od ciepła dysypacji energii gdyż oba efekty występują jednocześnie. Trzeci człon znajdujący się po prawej stronie równania (10.6) opisuje niewielkie ciepło efektu piezoelektrycznego. Zauważając, że  $\pi^f$  można napisać w formie różnicy

$$\pi^f = c_f(\sigma', z) - c_f^*(T, z); \quad c_f \equiv \Delta u^* - \bar{u}_0(1 - 2z) + \eta\sigma'/\rho \quad (10.7)$$

możemy przepisać równanie (10.6) następująco

$$c_w dT - \bar{d}q = c_f(\sigma', z) dz - 3\alpha_0 T d\sigma_m / \rho \quad (10.8)$$

Tutaj pierwszy człon występujący po prawej stronie można nazwać rzeczywistym ciepłem przemian fazowych. Wyniki pomiarów pokazane na rysunku 1.14 reprezentują całkę z wyrażenia  $c_f(0, z)dz$ .

## 11. Równowaga i wybrane własności termodynamiczne

i) Wszystkie stany, dla których spełniony jest warunek

$$\pi^f(T, \sigma', z) = 0 \quad \text{lub} \quad \pi^f(T, \varepsilon', z) = 0 \quad (11.1)$$

są stanami absolutnej równowagi termodynamicznej REO (równowaga mechaniczna, cieplna i fazowa – por. §7.3). Charakter stabilności tych stanów można wyznaczyć badając dodatnią określoność macierzy drugich pochodnych cząstkowych funkcji  $\Phi$  w stanach (11.1). Tego aspektu nie będziemy omawiać w tym opracowaniu. Ograniczymy się do stwierdzenia, że stany te są *niestabilne* wtedy gdy

$$0 < \rho\Phi_{it} < \mu\eta^2 \quad (11.2)$$

Warunek ten jest spełniany przez większość materiałów z pamięcią kształtu. Zatem stany równowagi (11.1) są stanami równowagi niestabilnej. Ponieważ z drugiej strony nie obserwuje się rzeczywistych procesów, które łączyłyby w sposób ciągły stany niestabilne (11.1), więc na tej podstawie można stwierdzić, że na gruncie makroskopowym, niestateczność równowagi termodynamicznej jest jedną z przyczyn powstawania pętli histerezy.

Wykorzystując warunek (11.1)<sub>1</sub> dla  $z = 0$  można wyznaczyć krytyczną wartość  $\sigma'_{AM}(T)$  intensywności naprężeń, przy której rozpocznie się izotermiczna przemiana  $A \rightarrow M$ . Równoważnie, z warunku tego można wyznaczyć krytyczną temperaturę  $M_s(\sigma')$ , przy której rozpocznie się przemiana  $A \rightarrow M$  w warunkach gdy  $\sigma' = \text{const}$ .

$$\eta\sigma'_{AM}(T)/\rho = \Phi_{it} - \pi_0^f(T) \Rightarrow \frac{d\sigma'_{AM}}{dT} = \frac{\rho c_f^*(T, 0)}{T\eta} \quad (11.3)$$

$$M_s(\sigma') = M_s^0 + \frac{\sigma'\eta}{\rho(\Delta s^* - \bar{s}_0)}; \quad M_s^0 \equiv \frac{(\Delta u^* - \bar{u}_0)}{(\Delta s^* - \bar{s}_0)}$$

Równanie (11.3)<sub>1</sub> jest równaniem linii prostej, która na płaszczyźnie  $\sigma' - T$  reprezentuje początek przemiany wprost  $A \rightarrow M$ . Jest ona odpowiednikiem linii prostej  $\sigma_{AM}(T)$  pokazanej na rysunku 1.3 (w przypadku prostego rozciągania  $\sigma' = \sigma\sqrt{2/3}$ ).

Postępując podobnie, z warunku (11.1) dla  $z = 1$ , można wyznaczyć krytyczną wartość  $\sigma_{MA}(T)$  intensywności naprężenia, przy której rozpocznie

się izotermiczna przemiana odwrotna  $M \rightarrow A$ . Alternatywnie można wykorzystać ten warunek do wyznaczenia krytycznej temperatury  $A_s(\sigma')$  początku przemiany  $M \rightarrow A$  wtedy gdy  $\sigma' = \text{const.}$ , a temperatura rośnie,

$$\eta\sigma'_{MA}(T)/\rho = -(\Phi_{it} + \pi_0^f) \Rightarrow \frac{d\sigma'_{MA}}{dT} = \frac{\rho c_f^*(T, 1)}{T\eta} \quad (11.4)$$

$$A_s(\sigma') = A_s^0 + \frac{\sigma'\eta}{\rho(\Delta s^* + \bar{s}_0)}; \quad A_s^0 \equiv \frac{(\Delta u^* + \bar{u}_0)}{(\Delta s^* - \bar{s}_0)}$$

Linia prosta w płaszczyźnie  $\sigma' - T$  opisana równaniem (11.4) jest odpowiednikiem linii prostej  $\sigma_{MA}(T)$  pokazanej na rysunku 1.3 dla przypadku prostego rozciągania.

Równania (11.3) (11.4) włącznie z (10.2)<sub>3</sub> pozwalają wyznaczyć współrzędne charakterystycznych punktów granicznych pętli histerezy na płaszczyznach  $\sigma' - T$ ,  $\varepsilon' - T$  i  $\sigma' - \varepsilon'$ . Z równań wynika następujący związek pomiędzy  $\Phi_{it}$ ,  $\sigma'_{AM}$  i  $\sigma'_{MA}$

$$2\rho\Phi_{it} = \eta[\sigma'_{AM}(T) - \sigma'_{MA}(T)] \quad (11.5)$$

Zatem  $2\rho\Phi_{it}$  jest proporcjonalne do "szerokości" pętli na płaszczyźnie  $\sigma' - \varepsilon'$ , szerokości zdefiniowanej różnicą  $\sigma'_{AM}(T) - \sigma'_{MA}(T)$ . W przypadku idealnej pseudospężystości (§12.2)  $2\rho\Phi_{it}$  jest równe polu powierzchni zawartej w pętli histerezy na płaszczyźnie  $\sigma' - \varepsilon'$  [5], [75]. Ze wzoru (11.5) wynika również, że szerokość pętli rośnie ze wzrostem temperatury gdy  $\bar{s}_0 < 0$  i maleje gdy  $\bar{s}_0 > 0$ . Proste  $\sigma'_{AM}(T)$  i  $\sigma'_{MA}(T)$  są równoległe w płaszczyźnie  $\sigma' - T$  tylko wówczas gdy  $\bar{s}_0 = 0$ .

Eliminując z równań (11.1)<sub>1</sub> (lub (11.1)<sub>2</sub>) i (10.2) udział objętościowy martenzytu  $z$ , otrzymujemy równanie stanów niestabilnej równowagi wiążące  $\sigma'$ ,  $\varepsilon'$  i  $T$

$$\sigma'[1 - \rho\Phi_{it}/\mu\eta^2] + 2\varepsilon'(\rho\Phi_{it}/\eta^2) + \rho(\pi_0^f - \Phi_{it})/\eta = 0 \quad (11.6)$$

Dla ustalonego  $T$  równanie (11.6) jest równaniem "linii" stanów równowagi położonej we wnętrzu granicznej pętli histerezy na płaszczyźnie  $\sigma' - \varepsilon'$ . Linia ta odpowiada linii diagonalnej  $A - B$ , pętli granicznej pokazanej na rys. 1.5 i rys. 1.6. Podobna uwaga dotyczy linii diagonalnych pętli granicznych w płaszczyznach  $\sigma' - T$  ( $\varepsilon' = \text{const.}$ ) i  $\varepsilon' - T$  ( $\sigma' = \text{const.}$ ). Ich fizyczne znaczenie jest identyczne jak znaczenie linii  $A - B$  pokazanych na rysunkach 1.8 i 1.9. Są one także opisane równaniem (11.6).

ii) Przypomnijmy teraz kilka ogólnych własności pełnych cykli termodynamicznych, tj. zamkniętych cykli w przestrzeni niezależnych (i zależnych)

parametrów stanu. Pierwsze prawo termodynamiki (7.34) napisane dla procesów cyklicznych ma postać

$$\oint \sigma \cdot d\varepsilon/\rho = - \oint \varepsilon \cdot d\sigma/\rho = - \oint \bar{d}q \equiv Q \quad (11.7)$$

Stąd wynika, że wypadkowa praca wykonana nad REO w procesie cyklicznym jest równa ciepłu przekazanemu do otoczenia. W procesach *izotermicznych* ciepło to jest równe całkowitej dysypacji energii. Mamy bowiem (por. (10.5))

$$D \equiv \oint \bar{d}D = Q + \oint T ds = Q - \oint s dT = \oint \sigma \cdot d\varepsilon/\rho - \oint s dT \geq 0 \quad (11.8)$$

gdyż  $\oint d(sT) = 0$ . Z równań (11.7) – (11.8) wynika również, że w cyklach izostatycznych ( $\sigma = \text{const.}$ ) lub izometrycznych ( $\varepsilon = \text{const.}$ ) wypadkowa praca i ciepło  $Q$  są równe zeru, podczas gdy całkowita dysypacja jest równa polu powierzchni zawartej w pętli histerezy na płaszczyźnie  $(-s) - T$ . W tej sytuacji, dysypacja energii w REO powoduje wzrost całkowitej entropii otoczenia. W przypadku modeli  $J_2^h$  całkowita dysypacja w cyklu izotermicznym jest równa polu powierzchni zawartemu w zamkniętej pętli histerezy na płaszczyźnie  $\sigma' - \varepsilon'$ . Co więcej, w przypadku gdy  $\bar{s}_0 = 0$ , całkowita dysypacja w cyklu izostatycznym ( $\sigma = \text{const.}$ ) jest proporcjonalna do pola powierzchni zawartego w pętli histerezy na płaszczyźnie  $z - T$ , gdyż

$$D = - \oint s dT = \Delta s^* \oint z dT \geq 0 \quad \text{gdy} \quad \sigma = \text{const.}, \quad (11.9)$$

ze względu na (10.3)<sub>2</sub>. Ponieważ faza martenzytyczna jest fazą niskotemperaturową więc powyższa całka jest nieujemna i  $\Delta s^* > 0$ .

## 12. Formalne równanie kinetyki przemian martenzytycznych

### 12.1. Ogólne równanie kinetyki

*i)* Jak już wspomniano, żaden rzeczywisty proces quasistatyczny nie przebiega zgodnie z równaniem (11.1). Jeżeli jakiś stan (11.1) zostanie w rzeczywistym procesie osiągnięty to, ze względu na jego niestabilność, bodziec zewnętrzny o określonej wartości progowej może zainicjować przemianę fazową w kierunku bardziej stabilnych stanów równowagi fazowej – stanów, które nie spełniają warunku (11.1). Każdy taki proces jest procesem nieodwracalnym. Jego pełny opis, obok równań stanu (10.2) – (10.4), wymaga znajomości dodatkowego równania wiążącego  $dz$  i  $\pi^f$  – wielkości występujących w wyrażeniu (10.5). Równanie to nazywać będziemy formalnym równaniem kinetyki przemian martenzytycznych. Powinno ono mieć taką postać by w każdym procesie

aktywnych przemian  $A \rightarrow M$  i  $M \rightarrow A$  ( $dz \neq 0$ ) spełniona była nierówność (10.5).

Załóżmy, że znany jest chwilowy stan termodynamiczny REO (zadane są wartości  $T, \varepsilon$  i  $z$ ) i zadane są wartości przyrostów ( $d\varepsilon, dT$ ) odkształcenia i temperatury w procesie quasistatycznym. Pierwsze podstawowe pytanie, na które należy odpowiedzieć dotyczy wyznaczenia zbioru niezerowych wartości par ( $d\varepsilon, dT$ ), które nie wywołają przemian fazowych.

Odpowiadamy na to pytanie przyjmując następujące heurystyczne kryterium ustanawiające warunek konieczny dla zajścia aktywnych procesów p.f. ( $dz \neq 0$ ).

$$\left. \begin{array}{l} \text{Jeżeli } dz > 0 \text{ to } d_\varepsilon \pi^f > 0 \quad (\text{p.f. } A \rightarrow M) \\ \text{Jeżeli } dz < 0 \text{ to } d_\varepsilon \pi^f < 0 \quad (\text{p.f. } M \rightarrow A) \end{array} \right\} \quad (12.1)$$

gdzie (por. (10.4)<sub>1</sub>)

$$d_\varepsilon \pi^f \equiv \pi_\varepsilon^f d\varepsilon' + \pi_T^{f\varepsilon} dT \quad (12.2)$$

$$\pi_\varepsilon^f \equiv \frac{\partial \pi^f(T, \varepsilon', z)}{\partial \varepsilon'} = 2\mu\eta/\rho; \quad \pi_T^{f\varepsilon} = \frac{\partial \pi^f(T, \varepsilon', z)}{\partial T} = -c_f^*/T$$

Wielkości  $\pi_\varepsilon^f$  i  $\pi_T^{f\varepsilon}$  można nazwać modułami p.f. Ich interpretacja wynika bezpośrednio ze znaczenia fizycznego odpowiednich pochodnych cząstkowych siły  $\pi^f$ . Zmienna, względem której nastąpiło różniczkowanie zaznaczona została w formie dolnego wskaźnika dopisanego do symbolu  $\pi^f$ . Niektóre zmienne, te które są traktowane jako ustalone, są zaznaczone w formie dodatkowego wskaźnika górnego. Pisząc (12.1) przyjęliśmy za pewnik, że każdy proces taki, że  $d_\varepsilon \pi^f = 0$  jest procesem neutralnym ( $dz = 0$ ), tzn.  $d_\varepsilon \pi^f = 0 \Rightarrow dz = 0$ . Każdy proces neutralny jest oczywiście infinitezymalnym procesem odwracalnym. Warunek  $d_\varepsilon \pi^f = 0$  wyznacza, dla każdego ustalonego  $z$ , pewien kierunek w płaszczyźnie  $\varepsilon' - T$ . Można pokazać, że w przypadku gdy  $\bar{s}_0 = 0$ , kierunek ten jest obrazem kierunku (11.3)<sub>1</sub> przy odwzorowaniu (10.2)<sub>3</sub> z płaszczyzny  $\sigma' - T$  na płaszczyznę  $\varepsilon' - T$ .

ii) Bezdyfuzyjne przemiany martenzytyczne mają charakter atermiczny. Dlatego na gruncie makroskopowym celowym jest przyjąć, że poszukiwany związek pomiędzy  $\dot{z}$ ,  $\dot{\varepsilon}$  i  $\dot{T}$  powinien być niezmienniczy przy zmianie skali czasu. Najprostsza matematyczna forma związku pomiędzy  $dz$ ,  $d\varepsilon$ ,  $dT$  (uwzględniająca ciągłą zależność  $dz$  od  $d_\varepsilon \pi^f$ ) mająca tę własność, jest następująca

$$dz = \lambda_1^\varepsilon H(\pi^f - Y_1) \langle d_\varepsilon \pi^f \rangle - \lambda_2^\varepsilon H(-\pi^f - Y_2) \langle -d_\varepsilon \pi^f \rangle \quad (12.3)$$

gdzie funkcja  $\langle x \rangle$  jest określona wzorem (6.7),

$$H(x) = \begin{cases} 1 & \text{dla } x \geq 0 \\ 0 & \text{dla } x < 0 \end{cases} \quad (12.4)$$

Funkcje stanu termodynamicznego  $\lambda_\alpha^\varepsilon$  i  $Y_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2$ ) są ograniczone i nieujemne. Winny spełniać następujący warunek

$$Y_2 = \lambda_1^\varepsilon = 0 \quad \text{dla } z = 1 \quad \text{i} \quad Y_1 = \lambda_2^\varepsilon = 0 \quad \text{dla } z = 0 \quad (12.5)$$

Dla ustalonych wartości  $\lambda_\alpha^\varepsilon$ ,  $Y_2$  i  $d_\varepsilon \pi^f$ , ogólne równanie kinetyki przemian fazowych (12.3) można interpretować jako związek pomiędzy  $dz$  i  $\pi^f$ . Związek ten ma postać podobną do związku  $\rho c$  i  $\Sigma^f$ , który zilustrowano przerywaną linią na rysunku 4.1. Nie trudno sprawdzić, że przy spełnieniu warunków wyszczególnionych w (12.5) (i powyżej tego równania), związek ten spełnia nierówność (10.5). Szersze omówienie równania kinetyki (12.3) i jego implikacje można znaleźć w pracy [78].

iii) Równanie (12.3) może być w sposób równoważny wyrażone poprzez przyrosty  $d\sigma$  i  $dT$ , pod warunkiem, że funkcje  $\lambda_\alpha^\varepsilon$  ( $\alpha = 1, 2$ ) spełniają dodatkową nierówność

$$0 \leq \lambda_\alpha^\varepsilon < \lambda_0 \equiv \rho / (2\mu\eta^2) \quad (\alpha = 1, 2) \quad (12.6)$$

Odpowiednik przyrostu  $d_\varepsilon \pi^f$  w przestrzeni dualnej  $\sigma, T$  jest określony następująco

$$d_\sigma \pi^f \equiv \pi_\sigma^f d\sigma' + \pi_T^{f\sigma} dT = d_\varepsilon \pi^f - dz / \lambda_0 \quad (12.7)$$

gdzie

$$\pi_\sigma^f \equiv \frac{\partial \pi^f(T, \sigma'z)}{\partial \sigma'} = \eta / \rho; \quad \pi_T^{f\sigma} \equiv \frac{\partial \pi^f(T, \sigma'z)}{\partial T} = -c_f^* / T = \pi_T^{f\varepsilon} \quad (12.8)$$

Stąd wynika, że jeżeli  $dz = 0$  to  $d_\sigma \pi^f = d_\varepsilon \pi^f$ . Jeżeli  $dz \neq 0$  to

$$d_\sigma \pi^f / \lambda_\alpha^\varepsilon = d_\varepsilon \pi^f / \lambda_\alpha^\sigma; \quad \lambda_\alpha^\sigma \equiv \frac{\lambda_\alpha^\varepsilon}{1 - \lambda_\alpha^\varepsilon / \lambda_0}; \quad \alpha = 1, 2 \quad (12.9)$$

gdyż  $dz$  musi spełniać (12.3). Zatem w przypadku gdy spełniona jest nierówność (12.6),  $\infty > \lambda_\alpha^\sigma \geq 0$ , i  $\text{sign}(d_\sigma \pi^f) = \text{sign}(d_\varepsilon \pi^f)$ . Podstawiając (12.9) do (12.3) otrzymamy równoważną formę ogólnego równania różniczkowego przemian martenzytycznych

$$dz = \lambda_1^\sigma H(\pi^f - Y_1) \langle d_\sigma \pi^f \rangle - \lambda_2^\sigma H(-\pi^f - Y_2) \langle -d_\sigma \pi^f \rangle \quad (12.10)$$



przy czym  $\lambda_1^\sigma$  i  $\lambda_2^\sigma$  muszą być równe zero, odpowiednio dla  $z = 1$  i  $z = 0$  (por. (12.5)).

Funkcje  $Y_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2$ ) spełniają rolę wartości "progowych" dla siły termodynamicznej  $\pi^f$ . Wyniki badań doświadczalnych, dotyczących charakteru wewnętrznych pętli histerezy, nie dają jednoznacznej odpowiedzi odnośnie tych wartości. Na przykład, omówione w Rozdziale I wyniki badań dotyczące kryształu CuZnAl sugerują  $Y_\alpha = 0$ . Podobny wniosek można wyciągnąć z wyników badań opublikowanych w [1]. Badania dotyczyły przemian fazowych (w polikryształach CuZnAl) inicjowanych zmianami temperatury przy  $\sigma = 0$ . Z drugiej strony podobne badania [2] przeprowadzone na próbkach ze stopu CuAlMn wyraźnie wskazują na liniową zależność  $Y_\alpha$  od  $z$ . Podobnie, doświadczenia przeprowadzone na stopie TiNi [3] sugerują, że dobry opis można otrzymać przyjmując liniową zależność  $Y_\alpha$  od  $z$ . Na ogół wartości  $Y_\alpha$  nie są duże i z tego względu, omawiając szczególne modele, będziemy przyjmować, że  $Y_\alpha = 0$ . Jest to równoznaczne stwierdzeniu, że *każdy infinitesimalny proces quasistatyczny rozpoczynający się z niestabilnego stanu dwufazowego* ( $\pi^f = 0, 0 < z < 1$ ) *jest procesem aktywnych przemian fazowych*  $dz \neq 0$ , *pod warunkiem, że*  $d_\epsilon \pi^f \neq 0$ .

## 12.2 Równanie kinetyki dla modeli ciał idealnie pseudosprężystych

i) Klasyczne teorie przemian fazowych pierwszego rodzaju dotyczą sytuacji gdy p.f. zachodzą przy stałych wartościach intensywnych parametrów stanu (powiedzmy, stałych ciśnieniach, stałych temperaturach) i zmiennych parametrach ekstensywnych (entropia, objętość układu). Kontakt z tymi teoriami można uzyskać rozpatrując "osobliwy" przypadek taki, że

$$\lambda_\alpha^\epsilon = \lambda_0 = \rho/2\mu\eta^2 \quad (12.11)$$

Wtedy równanie (12.10) nie jest ważne. Ale równanie wyjściowe (12.3) zachowuje swoje znaczenie. Biorąc pod uwagę warunek (12.5) można je napisać w postaci (por. (12.2))

$$dz = \lambda_0 \{ \tilde{H}(1-z)H(\pi^f) \langle d_\epsilon \pi^f \rangle - \tilde{H}(z)H(-\pi^f) \langle -d_\epsilon \pi^f \rangle \} \quad (12.12)$$

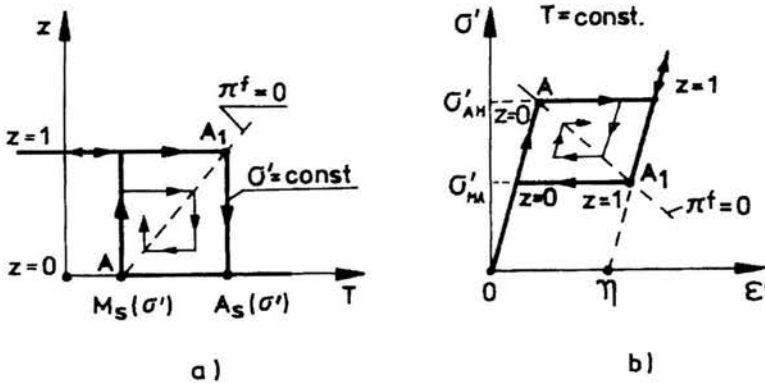
gdzie

$$\tilde{H}(x) = \begin{cases} 1 & \text{jeżeli } x > 0 \\ 0 & \text{jeżeli } x \leq 0 \end{cases} \quad (12.13)$$

Zauważmy, że równanie kinetyki (12.12) *nie wymaga specyfikacji żadnych dodatkowych stałych fenomenologicznych.*

ii) Omówimy niektóre własności tego modelu:





Rys. 12.1

Z równań (12.9) wynika, że w granicy gd  $\lambda_\alpha^\epsilon \rightarrow \lambda_0$  otrzymuje się (por. (10.6))

$$d_\sigma \pi^f = -(c_f^*/T)dT + (\eta/\rho)d\sigma' = 0 \quad (12.14)$$

tn., w przypadku aktywnych p.f. ( $dz \neq 0$ ) kombinacja różniczki równania (10.2)<sub>3</sub> i równania (12.12) daje  $d_\sigma \pi^f = 0$ . W konsekwencji podczas dowolnych aktywnych p.f. zmiana temperatury musi pociągać za sobą zmianę  $\sigma'$ , zgodną z równaniem (12.14). W szczególności izostatyczne przemiany fazowe ( $\sigma = \text{const}$ ) przebiegają przy stałej temperaturze. Alternatywnie, tego typu procesy można traktować jako *izotermiczne procesy p.f. wywołane zmianą odkształcenia*. W przypadku takich procesów graniczna pętla histerezy w płaszczyźnie  $z-T$  jest prostokątem o współrzędnych naroży:  $[0, M_s(\sigma')]$ ,  $[1, M_s(\sigma')]$ ,  $[1, A_s(\sigma')]$  i  $[0, A_s(\sigma')]$ , co pokazano na rys. 12.1a. Na rysunku tym zilustrowano także przewidywany charakter formowania się wewnętrznych pętli histerezy. Na rysunku 12.1b zilustrowano charakter izotermicznych pętli histerezy w płaszczyźnie  $\sigma' - \epsilon'$ . Przemiany fazowe przebiegają na odcinkach poziomych tych pętli ( $\sigma' = \text{const}$ ). Dlatego pseudosprężyste płynięcie w tym przypadku nazywa się *idealnym*. Jednowymiarowy model tego typu dla procesów izotermicznych został zaproponowany przez I. Müllera i jego współpracowników [4-6]. W pracy [77] podjęto próbę jego uogólnienia na procesy nieizotermiczne. Różni się ona w pewnych szczegółach od modelu omówionego w tym punkcie.

Jeżeli dodatkowo przyjąć, że  $\Phi_{it} = 0$  to  $d_\sigma \pi^f = 0$  implikuje  $d\pi^f = 0$ . Zatem wszystkie p.f. przebiegają w warunkach równowagi termodynamicznej ( $\pi^f = 0$ ,  $c_f = c_f^*$ ). Taki model nie przewiduje powstawania pętli

histerezy. Wtedy  $\sigma'_{AM} = \sigma'_{MA}$  i  $M_s(\sigma') = A_s(\sigma')$ . Ten model odwracalnych przemian fazowych został nazwany w pracy [78] – *R*-modelem pseudosprężystości.

W §1.2(i) omówiliśmy wyniki badań doświadczalnych przeprowadzonych na kryształach CuZnAl. Wyniki te umożliwiają identyfikację podstawowych stałych termodynamicznych występujących w omawianej tu teorii. Są one podane w tabeli 1.

Wykorzystując te dane Czytelnik może sprawdzić, że model idealnej pseudosprężystości z bardzo dobrą dokładnością przewiduje wszystkie wyniki badań pokazane na rysunkach 1.3 – 1.8.

Tabela 1.  
Własności Termostatyczne

	CuZnAl monokryształ	TiNi polikryształ
$\rho[kg/m^3]$	8000	6500
$T^{eq}[^\circ K]$	267,4	276.4
$E[MPa]$	12430	50000
$\gamma = \eta\sqrt{2/3}$	0,072	0,056
$\Delta u^*[J/kg]$	5246,8	14169
$\Delta s^*[J/kg^\circ K]$	19,62	51,262
$\bar{u}_0[J/kg]$	86,8	3190,3
$\bar{s}_0[J/kg^\circ K]$	0	4,7385
$A_s^0$	271,8 = $A_f^0$	310,0
$M_s^0$	263 = $M_f^0$	236,0

### 12.3 Równania kinetyki dla modeli ciał pseudosprężystych z liniowym wzmocnieniem

i) W przypadku większości polikrystalicznych MPK martenzytyczne przemiany mogą wystąpić przy zmieniającej się temperaturze i stałym naprężeniu. W warunkach izotermicznych kontynuacja przemiany wywołanej zmianą odkształcenia wymaga zmiany naprężenia. Dlatego osobliwy model omówiony w §12.2 należy traktować jako wygodną idealizację.

W dalszym ciągu powracamy do ogólnego przypadku przyjmując, że nierówność (12.6) jest spełniona. Rozpatrzmy przypadek, gdy funkcje  $\lambda_\alpha^\sigma$  (por. (12.9) – (12.10) i (12.13)) są następujące ( $Y_\alpha = 0$ )

$$\lambda_1^\sigma = \tilde{H}(1-z)\lambda_0 \cdot [(\mu/\mu_1^p) - 1]; \quad \lambda_2^\sigma = \tilde{H}(z)\lambda_0 \cdot [(\mu/\mu_2^p) - 1] \quad (12.15)$$

$$0 < \mu_\alpha^p/\mu < 1 \quad \alpha = 1, 2$$

gdzie odwrotności  $\mu_\alpha^p$  ( $\alpha = 1, 2$ ) mogą być liniowymi funkcjami temperatury ( $\alpha = 1, 2$ )

$$1/\mu_\alpha^p = (1/\mu_{0\alpha}^p) + (T - T_0)(1/\mu_{1\alpha}^p); \quad \mu_{0\alpha}^p = \text{const}; \quad \mu_{1\alpha}^p = \text{const} \quad (12.16)$$

Równania kinetyki (12.10) (12.15) włącznie z (10.2) i (12.7) - (12.8) przewidują odcinkami liniowe izotermiczne pętle histerezy na płaszczyznach  $\sigma' - \epsilon'$  i  $z - \sigma'$ . Są one zilustrowane na rysunkach 12.a,b. Jeżeli dodatkowo założyc, że  $\Phi_{it} = \text{const}$ , ( $\bar{s}_0 = 0$ ), oraz przyjmując, że  $\mu_\alpha^p$  nie zależą od temperatury ( $1/\mu_{1\alpha}^p = 0$ ) to również pętle histerezy na innych płaszczyznach są odcinkami liniowe. Na przykład, na płaszczyźnie  $z - T$ , tak jak to pokazano na rysunku 12.2 c. Temperatury  $M_f(\sigma')$  i  $A_f(\sigma')$  pokazane na tym rysunku są temperaturami końca przemiany  $A \rightarrow M$  i końca przemiany odwrotnej  $M \rightarrow A$  przy stałym naprężeniu

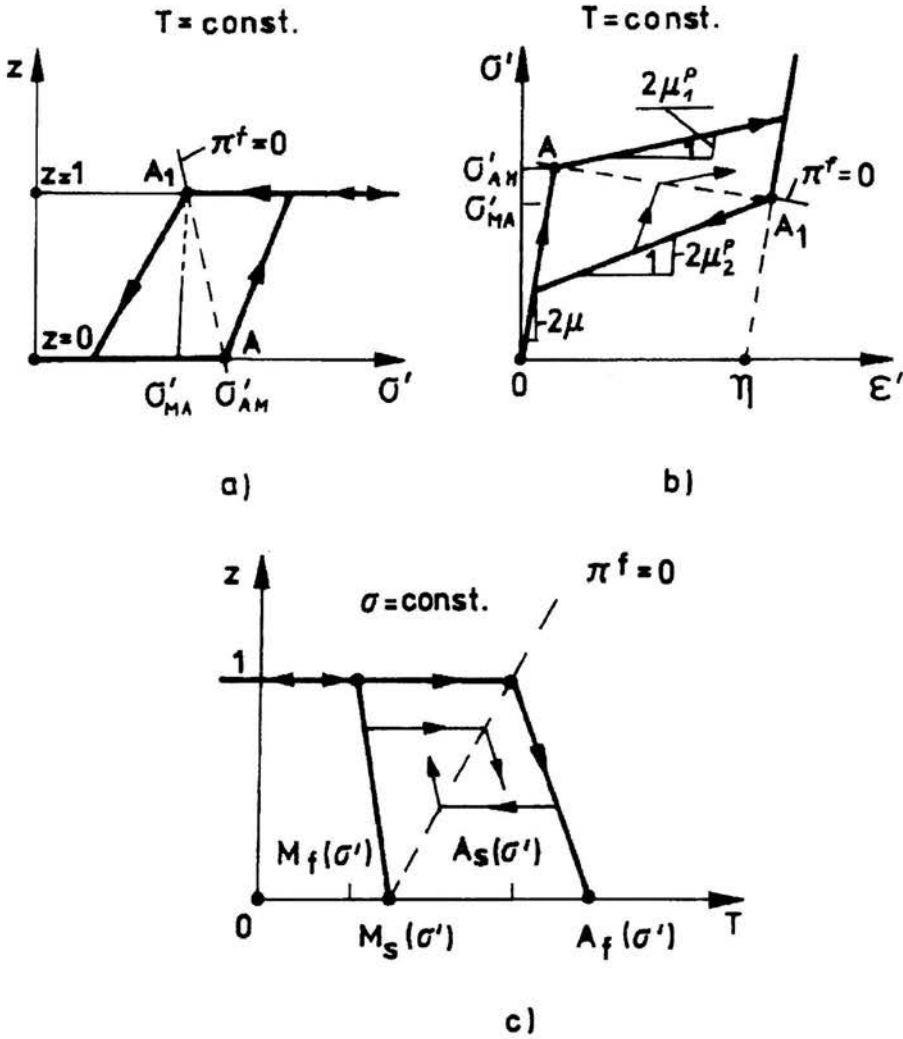
$$M_s(\sigma') - M_f(\sigma') = \frac{2\eta^2}{\rho\Delta s^*[(1/\mu_1^p) - 1/\mu]} \quad (12.17)$$

$$A_f(\sigma') - A_s(\sigma') = \frac{2\eta^2}{\rho\Delta s^*[(1/\mu_2^p) - 1/\mu]}$$

gdzie  $M_s(\sigma')$  i  $A_s(\sigma')$  są określone wzorami (11.3 – 11.4), w których należy podstawić  $\bar{s}_0 = 0$ .

ii) Oznaczmy symbolami  $E_\alpha^p$  ( $\alpha = 1, 2$ ) moduły liniowego wzmocnienia pseudosprężystości przy *prostym rozciąganiu*. Można pokazać, że istnieje następujący związek pomiędzy modułami  $\mu_\alpha^p$  i  $E_\alpha^p$

$$1/E_\alpha^p = (1/9K) + (1/3\mu_\alpha^p) = (1/E_{0\alpha}^p) + (T - T_0)(1/E_{1\alpha}^p) \quad (12.18)$$



Rys. 12.2

gdzie  $E_{0\alpha}^p$  i  $E_{\perp\alpha}^p$  ( $\alpha = 1, 2$ ) są stałymi. Funkcje  $\lambda_\alpha^\sigma$  określone wzorem (12.15) można równoważnie wyrazić poprzez  $E_\alpha^p$  i  $\gamma = \eta\sqrt{2/3}$  ( $\gamma$  – amplituda pseudosprężystości przy prostym rozciąganiu), biorąc pod uwagę, że

$$\lambda_0[(\mu/\mu_\alpha^p) - 1] = \frac{\rho}{\gamma^2}[(1/E_\alpha^p) - (1/E)] \quad (12.19)$$

gdzie  $E$  jest modulem Younga. W przypadku jednoosiowego rozciągania,  $\sigma \equiv \sigma_{11}$  (jedyna niezerowa składowa naprężenia),  $\varepsilon = \varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_2 \equiv \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33}$ ,  $\sigma' = |\sigma|\sqrt{2/3}$  i relacje (10.2) redukują się do (por. (9.3))

$$\varepsilon - \varepsilon_T = (\sigma/E) + \varepsilon^{pe} \quad \varepsilon^{pe} \equiv \gamma \cdot z(\text{sign } \sigma); \quad \gamma = \eta\sqrt{2/3} \quad (12.20)$$

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_T = \nu_c(\varepsilon - \varepsilon_T) - (0,5 - \nu_c)\varepsilon^{pe}; \quad \nu_c \equiv (3K - 2\mu)/(6K + 2\mu)$$

Biorąc pod uwagę (12.20)<sub>1</sub> nie trudno pokazać słuszność związku (12.18).

iii) Z danych eksperymentalnych pokazanych na rysunkach 1.9–1.11 można zidentyfikować wszystkie stałe termostatyczne dla rozpatrywanego tam polikryształu TiNi. Są one podane w tabeli 1. Stałe fenomenologiczne występujące w (12.18) dla modelu z liniowym wzmocnieniem dla tego stopu wynoszą

$$\left. \begin{aligned} E_{01}^p &= 735 \text{ MPa}; \quad (T_0 = T^{eq} = 276,4^\circ \text{K}); \\ 1/E_{\perp 1}^p &= 0,102 \cdot 10^{-4} (\text{MPa} \cdot ^\circ \text{K})^{-1} \\ E_{02}^p &= 2300 \text{ MPa}; \quad 1/E_{\perp 2}^p = 0; \quad A_f^0 \cong 333^\circ \text{K} . \end{aligned} \right\} \quad (12.21)$$

#### 12.4 Równania kinetyki dla modeli ciał pseudosprężystych z nieliniowym wzmocnieniem

Rozpatrzmy dwie rodziny krzywych  $\psi_\alpha(\pi^f, z) = \text{const}$  ( $\alpha = 1, 2$ ) o równaniach (por. (9.3)<sub>1</sub>)

$$\begin{aligned} \psi_1 &= (\pi^f/2\bar{u}_0)^{m_1} - p_1 z + r_1 \ln(1-z) \\ \psi_2 &= (-\pi^f/2\bar{u}_0)^{m_2} - p_2(1-z) + r_2 \ln(z) \end{aligned} \quad (12.22)$$

i załóżmy, że rodzina  $\psi_1 = \text{const}$  reprezentuje na płaszczyźnie  $\pi^f - z$  rozwiązanie równania różniczkowego (12.10) wtedy gdy  $dz > 0$  ( $d_\sigma \pi^f > 0$ ), a rodzina  $\psi_2 = \text{const}$  – rozwiązanie tego samego równania wtedy, gdy  $dz < 0$  ( $d_\sigma \pi^f < 0$ ). Wielkości  $m_\alpha \geq 1$ ,  $p_\alpha \geq 0$  i  $r_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2$ ) są stałymi fenomenologicznymi, które należy wyznaczyć z doświadczeń. Krzywe  $\psi_1 = \text{const}$  i  $\psi_2 = \text{const}$  są

zdefiniowane, odpowiednio, w półpłaszczyznach  $\pi^f \geq 0$  i  $\pi^f \leq 0$ . Przyjmuje się, że stany termodynamiczne osiągalne w rzeczywistych procesach spełniają nierówności

$$\psi_\alpha(\pi^f, z) \leq 0 \quad \alpha = 1, 2, \quad (12.23)$$

w szczególności, warunek ten winien być spełniony przez wartości początkowe. Równania  $\psi_\alpha = 0$  łącznie z (10.2)<sub>3</sub> i (10.4) opisują graniczne pętle histerezy.

Ponieważ (12.22), przy  $\psi_2 = \text{const}$ , winny spełniać (12.10), więc mnożniki  $\lambda_\alpha^\sigma$  ( $\alpha = 1, 2$ ) występujące w (12.10) można wyznaczyć z warunku zgodności  $d\psi_\alpha = 0$ . Po wykonaniu odpowiednich przekształceń, otrzymuje się

$$\lambda_1^\sigma = \frac{(1-z)(m_1/2)(\langle \pi^f/2\bar{u}_0 \rangle)^{m_1-1}}{\bar{u}_0[p_1(1-z) + r_1] - (1-z)m_1\Phi_{it}(\langle \pi^f/2\bar{u}_0 \rangle)^{m_1-1}} \quad (12.24)$$

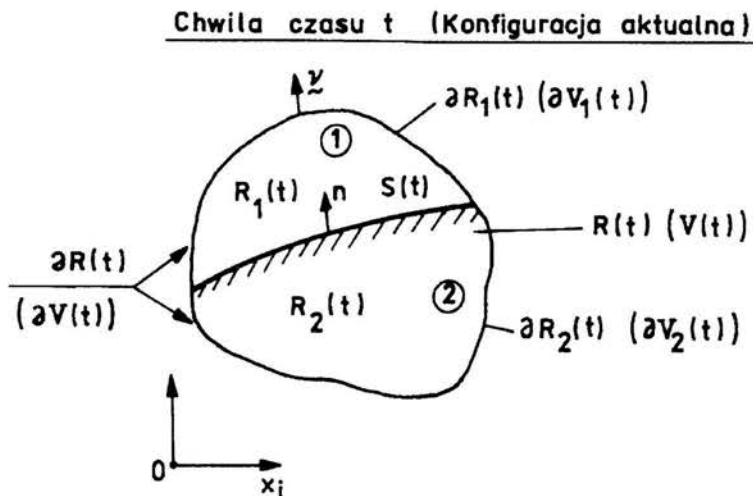
$$\lambda_2^\sigma = \frac{z(m_2/2)(\langle -\pi^f/2\bar{u}_0 \rangle)^{m_2-1}}{\bar{u}_0(p_2z + r_2) - zm_2\Phi_{it}(\langle -\pi^f/2\bar{u}_0 \rangle)^{m_2-1}}$$

gdzie  $\bar{u}_0$  jest energią wewnętrzną koherencji występującą w (9.3)<sub>1</sub> a funkcja  $\langle x \rangle$  określona jest we wzorze (6.7). Wartości stałych fenomenologicznych  $m_\alpha$ ,  $r_\alpha$  i  $p_\alpha$  dla stopu TiNi można znaleźć w pracy [79]. Z pracy tej zaczerpnięto też krzywe teoretyczne pokazane na rysunkach 1.9 – 1.11 dla modelu z nieliniowym wzmocnieniem (teoria podana w [79] uwzględnia różnicę modułów Younga martenzytu i austenitu i ich zależność od temperatury). Równania kinetyki (12.10), (12.24) obejmują klasyczne prawa Koistinena i Marburgera [80] oraz Magee [81] dla przemian martenzytycznych zachodzących w stalach węglowych przy ich chłodzeniu ( $\sigma = 0$ ). Dobierając odpowiednio stałe, można je również sprowadzić do postaci proponowanej w pracach [70] [72]. Sposób matematycznego modelowania kinetyki przemian fazowych omówiony w tym paragrafie jest również zgodny z ogólnym formalizmem podanym w pracy [71].

**ANEKS**  
**PODSTAWOWE ZASADY TERMOMECHANIKI**  
**OŚRODKÓW CIĄGLYCH**

**A1. Ogólna postać zasad zachowania [31]**

i) Rozpatrzmy zmienny w czasie  $t$  obszar przestrzenny  $\mathcal{R}(t)$  o objętości  $V(t)$  będący chwilowym miejscem zajmowanym przez ośrodek materialny. W obszarze  $\mathcal{R}(t)$  znajduje się powierzchnia  $\mathcal{S}(t)$ , na której prędkość cząstek materialnych  $\mathbf{v}(t)$  i zestaw innych wielkości fizycznych  $\psi$  (zapis symboliczny) mogą doznawać zmian skokowych (Rys. A.1). Powierzchnia  $\mathcal{S}(t)$  dzieli obszar  $\mathcal{R}(t)$  na 2 podobszary  $\mathcal{R}_1(t)$  i  $\mathcal{R}_2(t)$  (o objętościach, odpowiednio  $V_1(t)$  i  $V_2(t)$ ) oraz jego materialny brzeg  $\partial\mathcal{R}(t)$  (powierzchnię) na dwie części  $\partial\mathcal{R}_1(t)$  i  $\partial\mathcal{R}_2(t)$ . Odpowiednie pola powierzchni oznaczamy symbolami  $\partial V(t)$ ,  $\partial V_1(t)$  i  $\partial V_2(t)$ . Chwilowy rozkład gęstości masy  $\rho(\mathbf{x}, t)$  przyjmujemy za znany. Gęstość masy może być nieciągła na powierzchni  $\mathcal{S}(t)$  ale jest ciągła i różniczkowalna (podobnie jak zestaw pozostałych wielkości fizycznych  $\psi$ ) w podobszarach  $\mathcal{R}_1(t)$  i  $\mathcal{R}_2(t)$ . Wielkości  $\psi$  są traktowane jako wielkości "właściwe" tzn. wielkości przypisywane jednostce masy ośrodka ciągłego.



Rys. A.1

Globalna lub *całkowita* wielkość fizyczna  $\psi^g$  przyporządkowana całemu obszarowi materialnemu  $\mathcal{R}(t)$  (całemu układowi fizycznemu) jest zdefiniowana następująco

$$\psi^g(t) = \int_{V(t)} \rho(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}, t) dV \quad (\text{A1.1})$$

gdzie  $\mathbf{x}$  jest wektorem - promieniem identyfikującym aktualne położenie cząstek materialnych. W dalszym ciągu ograniczymy się do jednego kartezjańskiego układu współrzędnych związanych z "laboratorium" obserwatora i utożsamiać będziemy  $\mathbf{x}$  ze współrzędnymi Eulera cząstek w chwili czasu  $t$ .

Ogólną postać praw zachowania można wyrazić w następujący jednolity sposób (zapis formalny)

$$\frac{d}{dt} \psi^g(t) - \int_{\partial V(t)} \mathbf{j}^\psi \cdot d\mathbf{a} - \int_{V(t)} \rho f^\psi dV = 0 \quad (\text{A1.2})$$

Tutaj  $d\mathbf{a} = \boldsymbol{\nu} da$  jest infitezymalnym wektorem powierzchni zewnętrznej ( $da$  - polem infitezymalnego elementu powierzchni),  $\mathbf{j}^\psi$  jest symbolicznie zapisanym "strumieniem" wielkości  $\psi$ , zaś  $f^\psi$  oznacza moc źródła wielkości  $\psi$  w jednostce masy ośrodka. Kropka w wyrażeniu (A1.2) oznacza kontrakcję (zweżenie) względem indeksu składowych wektora  $d\mathbf{a}$ .

ii) Przypominamy następujące ogólne twierdzenie matematyczne dotyczące pochodnej po czasie całki o zmiennych granicach

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} A(\mathbf{x}, t) dV = \int_{V_1(t)+V_2(t)} \frac{\partial A}{\partial t} dV + \int_{\partial V(t)} A \mathbf{v} \cdot d\mathbf{a} - \int_{S(t)} \llbracket A \rrbracket W_n da \quad (\text{A1.3})$$

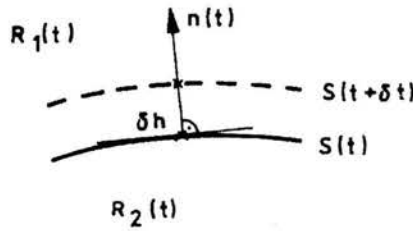
gdzie symbolem  $\llbracket A \rrbracket$  oznaczono skokową zmianę  $A$  na wewnętrznej powierzchni nieciągłości  $S(t)$

$$\llbracket A \rrbracket = A_1 - A_2 \quad (\text{A1.4})$$

$A_1$  i  $A_2$  są granicznymi wartościami  $A$  obliczonymi, odpowiednio, od strony obszarów  $\mathcal{R}_1$  i  $\mathcal{R}_2$  (rys. A.1). Zakłada się przy tym, że  $A$  (wraz z pochodnymi) posiada ograniczone i ciągłe granice z obu stron powierzchni  $S(t)$  (rys. A.1). Symbol  $W_n$  oznacza prędkość przemieszczania się powierzchni  $S(t)$  w kierunku normalnej  $\mathbf{n}$  mierzoną względem układu laboratoryjnego.

Na rysunku A.2 pokazano ślady powierzchni  $S(t)$  w dwu różnych chwilach czasu  $t$  i  $t + \delta t$ . Linia prosta prostopadła do powierzchni  $S(t)$  przecina powierzchnię  $S(t + \delta t)$  w odległości  $\delta h > 0$  mierzonej w kierunku normalnej zewnętrznej skierowanej w stronę obszaru  $\mathcal{R}_1(t)$ . Prędkość  $W_n$  zdefiniowana





Rys. A.2

jest następująco

$$W_n = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta h}{\delta t}. \quad (\text{A1.5})$$

Jeżeli  $f(x, t) = 0$  jest równaniem powierzchni, przy czym  $f$  wybrano tak, że  $f > 0$  dla  $x \in \mathcal{R}_1$  i  $f < 0$  dla  $x \in \mathcal{R}_2$  to prędkość  $W_n$  oblicza się z następującego wzoru

$$W_n = - \frac{\frac{\partial f}{\partial t}}{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \cdot \frac{\partial f}{\partial x}\right)^{1/2}} \quad (\text{A1.6})$$

Wzór (A1.3) można przedstawić w równoważnej postaci

$$\frac{d}{dt} \int_V A(\mathbf{x}, t) dV = \int_{V_1+V_2} (\dot{A} + A \operatorname{div} \mathbf{v}) dV - \int_{S(t)} [[Ac]] da \quad (\text{A1.7})$$

wprowadzając pojęcie pochodnej substancjalnej

$$\dot{A}(\mathbf{x}, t) \equiv \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v}$$

oraz pojęcia względnych prędkości poruszania się powierzchni  $S(t)$

$$c_1 = W_n - \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n} \quad \text{i} \quad c_2 = W_n - \mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n} \quad (\text{A1.8})$$

t.j. takich, które byłyby pomierzone przez obserwatora poruszającego się z cząstką materialną znajdującą się, odpowiednio tuż przed (obszar  $\mathcal{R}_1$  na rys. A.1) i tuż za (obszar  $\mathcal{R}_2$ ) powierzchnią  $S(t)$ . Symbol  $\operatorname{div} A$  występujący we wzorze (A1.7) reprezentuje rozbieżność pola przestrzennego, np.  $\operatorname{div} \mathbf{j}^\psi = \partial j_i^\psi / \partial x_i$ .

iii) Wykorzystując wzór (A1.7) w odniesieniu do  $\psi$  można przepisać ogólną postać praw zachowania (A1.2) w następującej formie

$$\int_{V_1+V_2} \{\rho \dot{\psi} + \psi(\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v}) - \operatorname{div} \mathbf{j}^\psi - \rho f^\psi\} dV - \int_{S(t)} [[\rho \psi c + \mathbf{j}^\psi \cdot \mathbf{n}]] da = 0 \quad (\text{A1.9})$$

Ze wzoru (A1.9) wynika następująca postać ogólna lokalnego prawa zachowania

$$\begin{aligned} \rho \dot{\psi} + \psi(\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v}) - \operatorname{div} \mathbf{j}^\psi - \rho f^\psi &= 0 \quad \text{dla} \quad \mathbf{x} \in \mathcal{R}_\alpha \quad \alpha = 1, 2 \\ \llbracket \rho \psi c + \mathbf{j}^\psi \cdot \mathbf{n} \rrbracket &= 0 \quad \mathbf{x} \in \mathcal{S}(t) \end{aligned} \quad (\text{A1.10})$$

## A2. Podstawowe zasady zachowania

i) Konkretną postać czterech podstawowych zasad t.j. postać zasady zachowania masy (z.z.m.), zasady zachowania pędu (z.z.p.), zasady zachowania momentu pędu (z.z.m.p.) i zasady zachowania energii (z.z.e.) można otrzymać z ogólnego wzoru (A1.10) drogą odpowiedniej identyfikacji symbolicznych wielkości  $\psi$ ,  $\mathbf{j}^\psi$  i  $f^\psi$  (por. Tabela A.1). Zmieniając znak równości na znak nierówności  $\geq$  w wyrażeniach (A1.9) i (A1.10) w podobny sposób można otrzymać nierówność Clausiusa-Duhema (n.c-d) (nierówność entropijną) wyrażającą 2-gą część II zasady termodynamiki

	$\psi^g$	$\psi$	$\mathbf{j}^\psi$	$f^\psi$
z.z.m	$M$	1	0	0
z.z.p.	$\mathcal{P}$	$\mathbf{v}$	$\boldsymbol{\sigma}$	$\mathbf{b}$
z.z.m.p.	$\mathcal{L}^p$	$\mathbf{x} \times \mathbf{v}$	$\mathbf{x} \times \boldsymbol{\sigma}$	$\mathbf{x} \times \mathbf{b}$
z.z.e.	$E_k + U$	$u + \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}/2$	$\boldsymbol{\sigma} \mathbf{v} - \mathbf{q}$	$\mathbf{b} \cdot \mathbf{v} + r$
n.c-d	$S$	$s$	$-\mathbf{q}/T$	$r/T$

Tabela A1.

Znaczenie fizyczne symboli występujących w tabeli A1 jest następujące:

$M$ ,  $\mathcal{P}$ ,  $\mathcal{L}^p$ ,  $E_k$ ,  $U$  i  $S$  oznaczają odpowiednio: całkowitą masę ciała, pęd ciała, moment pędu ciała, energię kinetyczną ciała, całkowitą energię wewnętrzną ciała i całkowitą entropię ciała,

$$\begin{aligned} M &= \int_{V(t)} \rho dV ; \quad \mathcal{P} = \int_{V(t)} \rho \mathbf{v} dV ; \quad \mathcal{L}^p = \int_{V(t)} \mathbf{x} \times (\rho \mathbf{v}) dV \\ E_k &= \int_{V(t)} \rho (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}/2) dV ; \quad U = \int_{V(t)} \rho u dV ; \quad S = \int_{V(t)} \rho s dV \end{aligned} \quad (\text{A2.1})$$

Symbole  $u$  i  $s$  oznaczają energię wewnętrzną i entropię właściwą, tj. energię i entropię przypadającą na jednostkę masy ciała. Symbol  $\sigma$  oznacza tensor naprężenia Cauche'go,  $\mathbf{q}$  - strumień ciepła,  $T$  - temperaturę absolutną,  $\mathbf{b}$  siły masowe działające na jednostkę masy ciała, zaś  $r$  jest szybkością dostarczania energii przez źródła znajdujące się w jednostce masy ciała. Znakiem "  $\times$  " stojącym pomiędzy 2 wielkościami mającymi charakter tensorowy oznaczono iloczyn wektorowy (np.  $\mathbf{x} \times \sigma \Leftrightarrow \varepsilon_{kij} x_i \sigma_{jm}$ , gdzie  $\varepsilon_{kij}$  jest symbolem permutacyjnym).

ii) **Globalne zasady zachowania**

**Z.Z.M**

$$\frac{dM}{dt} = 0 \quad (\text{A2.2})$$

**Z.Z.P**

$$\frac{d\mathcal{P}}{dt} = \mathcal{F} \equiv \int_{\partial V(t)} \sigma da + \int_{V(t)} \rho b dV \quad (\text{A2.3})$$

Tutaj  $\mathcal{F}$  jest wypadkową siłą działającą na ciało

**Z.Z.M.P**

$$\frac{d\mathcal{L}^p}{dt} = \mathcal{M}_0 \equiv \int_{\partial V(t)} \mathbf{x} \times \mathbf{t}^{(\nu)} da + \int_{V(t)} \rho \mathbf{x} \times \mathbf{b} dV \quad (\text{A2.4})$$

gdzie  $\mathcal{M}_0$  jest wypadkowym momentem powierzchniowych i masowych sił działających na ciało, zaś  $\mathbf{t}^{(\nu)} = \sigma \nu$  jest wektorem naprężenia działającego na element powierzchni zewnętrznej ciała (por. rys. A.1).

**Z.Z.E**

$$\frac{d}{dt}(E_k + U) = \overset{*}{W} + Q \quad (\text{A2.5})$$

$$\overset{*}{W} = \int_{\partial V(t)} (\sigma \nu) \cdot da + \int_{V(t)} \rho \mathbf{b} \cdot \nu dV ; Q = - \int_{\partial V(t)} \mathbf{q} \cdot da + \int_{V(t)} \rho r dV \quad (\text{A2.6})$$

$\overset{*}{W}$  jest szybkością pracy (mocą) sił powierzchniowych i masowych działających w chwili  $t$  na ciało, zaś  $Q$  sumaryczną prędkością energii dostarczonej do ciała z jej źródeł i drogą powierzchniowego ogrzewania (chłodzenia).

**N.C-D**

$$\frac{dS}{dt} + \int_{\partial V} \left( \frac{\mathbf{q} \cdot da}{T} \right) - \int_{V(t)} \frac{\rho r}{T} dV \geq 0 \quad (\text{A2.7})$$

Lewa strona tej nierówności opisuje całkowitą produkcję entropii w ciele w jednostce czasu.

## iii) Lokalne zasady zachowania

Z.Z.M (por. (A1.4), (A1.8) i rys. A.1)

$$\left. \begin{aligned} \dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} &= 0 & \text{dla } \mathbf{x} \in \mathcal{R}_\alpha(t) \quad \alpha = 1, 2 \\ \llbracket \rho c \rrbracket &= 0 & \text{dla } \mathbf{x} \in \mathcal{S}(t) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A2.8})$$

Z.Z.P (por. (A1.4))

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{b} &= \rho \dot{\mathbf{v}} & \text{dla } \mathbf{x} \in \mathcal{R}_\alpha(t) \\ \llbracket \mathbf{t}^{(n)} + \rho c \mathbf{v} \rrbracket &= 0 \quad \mathbf{t}^{(n)} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n} & \text{dla } \mathbf{x} \in \mathcal{S}(t) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A2.9})$$

Z.Z.M.P

$$\varepsilon_{ijk} \sigma_{kj} = 0 \iff \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^\top \quad \text{dla } \mathbf{x} \in \mathcal{R}_\alpha(t) \text{ i } \mathbf{x} \in \mathcal{S}(t) \quad (\text{A2.10})$$

gdzie symbol "T" oznacza operację transpozycji ( $A_{ij}^\top = A_{ji}$ )

Z.Z.E

$$\left. \begin{aligned} \rho \dot{u} &= \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D} - \operatorname{div} \mathbf{q} + \rho r & \text{dla } \mathbf{x} \in \mathcal{R}_\alpha(t) \\ \rho c \llbracket u + \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} / 2 \rrbracket &= \llbracket \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} - \mathbf{t}^{(n)} \cdot \mathbf{v} \rrbracket & \text{dla } \mathbf{x} \in \mathcal{S}(t) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A2.11})$$

 $\mathbf{D}$  jest prędkością odkształceń Eulera

$$2D_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \quad (\text{A2.12})$$

zaś w miejsce iloczynu  $\rho c$  można, na podstawie (A2.8)<sub>2</sub>, podstawić albo  $\rho_1 c_1$  albo  $\rho_2 c_2$ .

N.C-D

$$\left. \begin{aligned} \sigma^{(s)} &\equiv \rho \dot{s} + \operatorname{div} (\mathbf{q}/T) - \rho r/T \geq 0 & \text{dla } \mathbf{x} \in \mathcal{R}_\alpha(t) \\ \Delta^{(s)} &\equiv \llbracket \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} / T \rrbracket - \rho c \llbracket s \rrbracket \geq 0 & \text{dla } \mathbf{x} \in \mathcal{S}(t) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A2.13})$$

Tutaj  $\sigma^{(s)}$  i  $\Delta^{(s)}$  oznaczają odpowiednio objętościową i powierzchniową produkcję entropii.

Podane w niniejszym paragrafie zasady zachowania są słuszne tylko wtedy, gdy strumień masy jest równy zeru, a więc gdy pominięty jest transport masy. Nie mogą być stosowane w tych przypadkach, w których mamy do czynienia

z dyfuzją składników. Przedmiotem niniejszego opracowania są bezdyfuzyjne przemiany martenzytyczne. W tym przypadku pominięcie strumienia masy jest uzasadnione. Warto też zwrócić uwagę na fakt, że globalne zasady zachowania mają postać klasyczną. Pozostaje ona ważna również w tych przypadkach, gdy we wnętrzu ciała występują powierzchnie silnych nieciągłości (skoków) pól wielkości fizycznych.

### A3. O zasadzie zachowania energii mechanicznej i jej rozpraszaniu

Klasyczną zasadę zachowania energii mechanicznej można wyprowadzić z podanych tu 4-ech zasad podstawowych na kilka różnych sposobów w zależności od charakteru sił działających na ciało (np. siły zachowawcze, siły niezachowawcze itp.). Tutaj chcemy uwypuklić zjawisko rozpraszania energii spowodowane tworzeniem i ruchem wewnętrznych powierzchni nieciągłości w ciele, dlatego nie będziemy dokonywać podziału zewnętrznych sił powierzchniowych (działających na ciało na powierzchni  $\partial V(t)$ ) na część zachowawczą i niezachowawczą. Założymy, że siły masowe są zachowawcze, tzn., że są wynikiem działania pola  $b(\mathbf{x})$  niezależnego od czasu, ciągłego i różniczkowalnego w obszarze  $\mathcal{R}(t)$  zajmowanym przez ciało, tzn.  $\mathbf{b}(\mathbf{x}) = -\partial b/\partial \mathbf{x}$  tak, że

$$\frac{d}{dt} E'_p(\mathbf{x}) \equiv \frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho b \, dV = - \int_V \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} \, dV \quad (\text{A3.1})$$

Stosując wzór (A1.7) do  $\rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}/2$  (z wykorzystaniem (A2.8)<sub>1</sub>) otrzymujemy

$$\frac{dE_k}{dt} = \int_{V(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}} \, dV - \int_{S(t)} \llbracket \rho c \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}/2 \rrbracket da$$

Podobnie, wykorzystując (A1.7) i lokalną z.z.p (A2.9)<sub>1</sub> otrzymamy

$$\dot{\mathcal{W}}^s \equiv \int_{\partial V(t)} (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{v}) \cdot da = \frac{d}{dt} E'_p(\mathbf{x}) + \dot{E}_0 + \int_{V(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}} \, dV + \int_{S(t)} \llbracket \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n} \rrbracket da \quad (\text{A3.2})$$

Odejmując od siebie dwa ostatnie równania otrzymujemy

$$\frac{dE_k}{dt} + \frac{dE'_p}{dt} + \dot{E}_0 = \dot{\mathcal{W}}^s - \int_{S(t)} \llbracket \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n} + \rho c \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}/2 \rrbracket da \quad (\text{A3.3})$$

Tutaj  $\dot{\mathcal{W}}^s$  jest mocą sił powierzchniowych działających na granicy  $\partial \mathcal{R}$  (por. Rys. A.1) obszaru zajmowanego przez ośrodek, zaś  $\dot{E}_0$  jest mocą odkształcania

(szybkością pracy odkształcenia ośrodka zajmującego obszary  $\mathcal{R}_1(t)$  i  $\mathcal{R}_2(t)$ )

$$\overset{*}{E}_0 \equiv \int_{V(t)} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D} dV \quad (\text{A3.4})$$

Iloczyn  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D}$  (por. (A2.12)) zależy od własności materiału ośrodka. Możemy w sposób formalny wydzielić z niego część  $\rho\dot{\beta}$  reprezentującą zmianę energii odkształcenia sprężystego wg następującego przepisu

$$\frac{1}{\rho} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D} = \dot{\beta} + \overset{*}{d} \quad (\text{A3.5})$$

Stosując wzór (A1.7) do  $\rho\phi$  i łącząc wynik z powyższym addytywnym podziałem, możemy wydzielić część "zachowawczą"  $\overset{*}{E}_p''$  mocy odkształcenia

$$\left. \begin{aligned} \overset{*}{E}_0 &= \frac{d}{dt} E_p'' + \int_{V(t)} \rho \overset{*}{d} dV + \int_{S(t)} [\rho c \beta] da \\ E_p'' &= \int_{V(t)} \rho \beta dV \end{aligned} \right\} \quad (\text{A3.6})$$

Podstawiając (A3.6) do (A3.3) otrzymujemy ostateczną postać uogólnionej zasady zachowania energii mechanicznej

$$\frac{d}{dt} \{E_k + E_p' + E_p''\} + \mathcal{D}_T^* = \overset{*}{\mathcal{W}}^s \quad (\text{A3.7})$$

gdzie

$$\mathcal{D}_T^* = \int_{V(t)} \rho d^* dV + \int_{S(t)} [\rho c \beta + \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n} + \rho c \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}/2] da \quad (\text{A3.8})$$

Suma  $E_k + E_p' + E_p''$  jest całkowitą energią mechaniczną ciała. Członowi  $\mathcal{D}_T^*$  nie można nadać uniwersalnego znaczenia we wszystkich możliwych sytuacjach fizycznych. Ale w przypadku procesów izotermicznych (tj. takich, w których  $\dot{T} = 0$ , we wszystkich punktach ciała)  $\mathcal{D}_T^*$  ma bezpośredni związek z całkowitą produkcją entropii i jest nieujemne (por p. A4). Wtedy z (A3.7) wynika iż całkowita energia ciał izolowanych względem pracy mechanicznej ( $\overset{*}{\mathcal{W}}^s = 0$  - por. (A3.2)) maleje w czasie. Część tej energii jest rozpraszana (np. przekazywana drogą wymiany ciepła do otoczenia). Wielkość  $\mathcal{D}_T^*$  można więc nazwać mocą wewnętrznego rozpraszania (dysypacji) energii mechanicznej. Wielkość  $\rho d^*$  reprezentuje gęstość wewnętrznej dysypacji energii w punktach obszarów  $\mathcal{R}_1$  i  $\mathcal{R}_2$ . Jeżeli ośrodek jest sprężysty to  $d^* = 0$  i malenie

całkowitej energii mechanicznej ośrodka izolowanego (mechanicznie) jest spowodowane tworzeniem się i ruchem powierzchni nieciągłości we wnętrzu ciała. W tym szczególnym przypadku  $\rho\beta$  może być utożsamiane z gęstością energii swobodnej ciała. Można również pokazać, że przy przyjęciu założeń klasycznej teorii sprężystości (funkcja  $\beta$  jest kwadratową funkcją tensora nieskończenie małych odkształceń) drugi człon w wyrażeniu (A3.7) znika ([32]). Wtedy ruch powierzchni nieciągłości nie powoduje rozpraszania energii i klasyczna zasada zachowania energii zachowuje swą ważność.

#### A4. Uogólniony postulat Gibbsa - dysypacja energii

i) Postępując zgodnie z ogólnymi pomysłami współczesnej fenomenologicznej termodynamiki nieliniowych ośrodków ciągłych, [33-36], przyjmujemy, że niezależnymi parametrami lokalnego stanu termodynamicznego cząstki są temperatura  $T$ , gradient deformacji  $\mathbf{F}$  (a ściślej, dowolna miara  $\mathbf{E}$  odkształcenia opisującego kształt elementu, generowana przez zadany  $\mathbf{F}$ ) i zestaw parametrów wewnętrznych, który oznaczymy symbolicznie literą  $\mathbf{h}$ . Parametry te opisują zmiany wewnętrznej struktury elementu materialnego i winny być wyspecyfikowane przy budowie każdego konkretnego modelu nieliniowego ośrodka ciągłego [34] [37]. Wprowadzamy pojęcie energii swobodnej właściwej (zawartej w jednostce masy)  $\phi$

$$\phi = u - Ts \quad (\text{A4.1})$$

Energia swobodna, wyrażona poprzez grupę wspomnianych powyżej niezależnych parametrów stanu (oznaczymy ten zbiór symbolem  $Y_T$ ) jest traktowana jako potencjał termodynamiczny, tzn. przyjmuje się następujące uogólnienie postulatów Gibbsa wyrażającego różniczkę zupełną  $\phi$

$$d\phi(Y_T) = \frac{1}{\rho_0} \mathbf{S} \cdot d\mathbf{F} - s dT - \boldsymbol{\pi}^h \cdot d\mathbf{h}; \quad Y_T = \{T, \mathbf{F}, \mathbf{h}\} \quad (\text{A4.2})$$

gdzie  $\rho_0$  jest gęstością ciała w wybranej, konfiguracji odniesienia, zaś  $\mathbf{S} = \rho_0(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{F}^{-T})/\rho$  jest niesymetrycznym tensorem Pioli-Kirchhoffa skoniugowanym z  $\mathbf{F}$  poprzez moc odkształcenia (por. (A2.11))

$$\frac{1}{\rho_0} \mathbf{S} \cdot \dot{\mathbf{F}} = \frac{1}{\rho} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D} \quad (\text{A4.3})$$

Łącząc (A4.2) i (A4.3) napiszemy postulat Gibbsa w formie prędkościowej, następująco

$$\dot{\phi} = \frac{1}{\rho} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D} - s\dot{T} - \boldsymbol{\pi}^h \cdot \dot{\mathbf{h}} \quad (\text{A4.4})$$

Obliczając z układu równań (A2.11), (A4.1) i (A4.4)  $\dot{u}$ ,  $\dot{\phi}$  i  $\dot{s}$  oraz wstawiając tak otrzymaną wartość  $\dot{s}$  do (A2.13) stwierdzamy, że

$$T\sigma^{(s)} \equiv \rho d^* - \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \nabla T \geq 0 \quad d^* = \pi^h \cdot \dot{\mathbf{h}} \quad \text{dla } \mathbf{x} \in \mathcal{R}_\alpha(t) \quad (\text{A4.5})$$

gdzie  $d^*$  nazywa się mocą wewnętrznej dysypacji,  $\pi^h$  są skoniugowanymi z tą dysypacją nieodwracalnymi uogólnionymi siłami termodynamicznymi, zaś  $\nabla T$  jest przestrzennym gradientem temperatury. Drugi człon występujący w (A4.5) reprezentuje produkcję entropii spowodowaną transportem ciepła. Nierówność (A4.5) będzie spełniona gdy każdy z 2 członów występujących w (A4.5) będzie nieujemny

$$d^* = \pi^h \cdot \dot{\mathbf{h}} \geq 0 \quad \text{i} \quad -\mathbf{q} \cdot \nabla T \geq 0 \quad \text{dla } \mathbf{x} \in \mathcal{R}_\alpha(t) \quad (\text{A4.6})$$

To założenie upraszczające nie było do tej pory podważone przez badania doświadczalne.

*ii)* W przypadku przemian fazowych zachodzących w stanie stałym powierzchni silnej nieciągłości  $\mathcal{S}(t)$  (por. rys. A.1) utożsamiane są z ruchomymi mikro-powierzchniami oddzielającymi fazy. W takim przypadku jest fizycznie dopuszczalnym przyjęcie następującego podstawowego założenia

$$[[T]] = 0 \quad \text{dla} \quad \mathbf{x} \in \mathcal{S}(t) \quad (\text{A4.7})$$

stwierdzającego, że w mikroskali przemiany zachodzą przy stałej temperaturze. Przyjmując ten fakt za pewnik natury fizycznej, można z układu równań (A2.11)<sub>2</sub> i (A2.13)<sub>2</sub> wyeliminować  $[[\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}]]$ . Następnie wykorzystując (A4.1) można wyrazić powierzchniową produkcję entropii  $\Delta^{(s)}$  następująco

$$T\Delta^{(s)} = [[\rho c\phi + \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n} + \rho c \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}/2]] \geq 0 \quad \text{dla} \quad \mathbf{x} \in \mathcal{S}(t) \quad (\text{A4.8})$$

Iloczyn  $T\Delta^{(s)}$  reprezentuje moc powierzchniowej dysypacji energii, energii rozpraszanej w trakcie ruchu powierzchni międzyfazowych. Wzór (A4.8) można przepisać w innej równoważnej postaci. Stosując tożsamość

$$[[\mathbf{A}\mathbf{B}]] = \tilde{\mathbf{A}}[[\mathbf{B}]] + [[\mathbf{A}]]\tilde{\mathbf{B}}; \quad \tilde{\mathbf{B}} = \frac{1}{2}(\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2) \quad (\text{A4.9})$$

kolejno do  $[[\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}]]$  i  $[[\mathbf{t}^{(n)} \cdot \mathbf{v}]]$  i mnożąc (A2.9)<sub>2</sub> skalarnie przez  $\tilde{\mathbf{v}}$ , po pewnych przekształceniach otrzymamy  $\rho c [[\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}]] = [[\mathbf{v}]] \cdot (\tilde{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{n}) - [[\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}]]$ . Stąd [32],

$$T\Delta^{(s)} = [[\rho c\phi]] + [[\mathbf{v}]] \cdot (\tilde{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{n}) \geq 0 \quad (\text{A4.10})$$



Zauważmy, że (A4.4) dla  $\dot{T} = 0$  pokrywa się z (A3.5), zaś (A4.8) z wyrażeniem podcałkowym występującym w (A3.8) pod warunkiem, że  $\phi = \beta$ . Nierówności (A4.8) i (A4.6) stanowią podstawę ogólnego wniosku podanego poniżej wzoru (A3.8).

#### A5. Termodynamiczna siła naporu działającego na $\mathcal{S}(t)$

i) Powierzchnia silnej nieciągłości  $\mathcal{S}(t)$  może być utożsamiana z powierzchnią koherentnych przemian fazowych pod warunkiem, że wektor przemieszczania cząstek jest ciągły na tej powierzchni. Fakt ten implikuje pewne określone związki pomiędzy skokami wektora prędkości i gradientu deformacji.

Dla cząstek materialnych zajmujących obszar  $\mathcal{R}_1(t)$  przyjmujemy ich aktualną konfigurację w czasie  $t$  jako konfigurację odniesienia. Wtedy

$$\mathbf{x} = \chi^{(1)}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{X} \quad \text{dla} \quad \mathbf{X} \in \mathcal{R}_1(t) \quad \text{i} \quad \mathbf{F}^{(1)}(t) = \mathbf{1}, \quad \mathbf{v}_1 \neq 0$$

Konfigurację odniesienia, dla cząstek zajmujących w chwili czasu  $t$  obszar  $\mathcal{R}_2(t)$ , można wybrać w sposób dowolny. Przy każdym wyborze musi być spełniony warunek

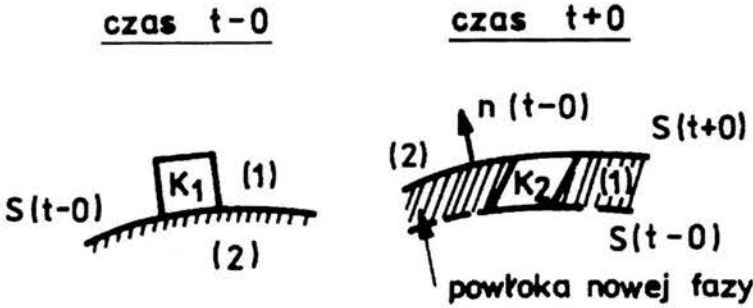
$$\mathbf{x} = \chi^{(2)}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{X} \quad \text{dla} \quad \mathbf{X} \in \mathcal{S}(t)$$

ze względu na założoną ciągłość przemieszczenia. W powyższych wzorach symbol  $\mathbf{X}$  oznacza wektor współrzędnych Lagrange'a cząstek. Stosując, znane z kursu mechaniki ośrodków ciągłych, warunki ciągłości geometrycznej i kinematycznej do ruchu spełniającego powyższe dwa ograniczenia otrzymamy

$$\mathbf{F}_2 - \mathbf{1} = \boldsymbol{\lambda} \otimes \mathbf{n} \quad \llbracket \mathbf{v} \rrbracket = c_1 \boldsymbol{\lambda} \quad (\text{A5.1})$$

Deformacja typu (A5.1)<sub>1</sub> jest szczególną deformacją (rząd macierzy mającej formę prostego iloczynu diadowego 2 wektorów jest równy 1).

Rozważmy mikrosześcian  $K_1$  (rys. A.3) znajdujący się w obszarze fazy 1 w chwili  $t - 0$  i przypuśćmy, że w chwili  $t + 0$  zamienia się on na równoległościan  $K_2$ . Tensor  $\mathbf{F}_2$  opisuje zmianę kształtu i orientacji sześcianu  $K_1$  w *rzeczywistych warunkach* (naprężenie  $\neq 0$ ). Prosta diadowa forma  $\mathbf{F}_2$  (A5.1)<sub>1</sub> implikuje to, że  $\mathbf{F}_2$  nie zmienia ani długości ani orientacji elementów materialnych leżących w płaszczyźnie stycznej do  $\mathcal{S}(t)$  (płaszczyzny z normalną  $\mathbf{n}$ ). Ponadto  $\det \mathbf{F}_2 = 1 + \boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{n}$ . Stąd  $\boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{n} = \delta = (\rho_1 - \rho_2)/\rho_2$  jest współczynnikiem dylatacji przy przemianie zachodzącej w aktualnym stanie naprężenia. Łatwo zauważyć, że  $\mathbf{F}_2$  można multiplikatywnie rozłożyć na proste ścinanie w płaszczyźnie stycznej do  $\mathcal{S}(t)$ , po którym następuje proste wydłużenie (bez zmiany przekroju poprzecznego) w kierunku  $\mathbf{n}$ .



Rys. A.3

ii) Podstawiając (A5.1) do (A4.10) wyrazimy powierzchniową produkcję entropii w formie iloczynu uogólnionego strumienia przemienionej masy  $\rho c$  i uogólnionej termodynamicznej siły naporu  $\Sigma^f$  poruszającej powierzchnię

$$T\Delta^{(s)} = \rho c \Sigma^f \geq 0 \quad (\text{A5.2})$$

$$\Sigma^f = \llbracket \phi \rrbracket + \bar{\sigma} \cdot \kappa^f / \rho_1 = \llbracket \phi \rrbracket + (\sigma_1 \cdot \kappa^f / \rho_1) + \frac{1}{2} c_1^2 \lambda \cdot \lambda \quad (\text{A5.3})$$

gdzie tensor

$$2\kappa^f = \lambda \otimes n + n \otimes \lambda$$

reprezentuje skok rzeczywistych odkształceń przy przemianie fazowej.

W mechanice przemian fazowych rozpatrywany jest najczęściej proces tzw. quasistatycznego ruchu powierzchni, powolnego ruchu, w trakcie którego spełnione są warunki równowagi mechanicznej (por. (A2.9)  $\llbracket t^{(n)} \rrbracket = \llbracket \sigma \rrbracket n = 0$  i  $\llbracket T \rrbracket = 0$ ). W takim przypadku

$$\Sigma^f = \Sigma_{st}^f = \llbracket \phi \rrbracket + (\sigma_1 \cdot \kappa^f / \rho_1) \quad T\Delta^s = \rho c \Sigma_{st}^f \geq 0 \quad (\text{A5.4})$$

Siła  $\Sigma^f$  zależy od stanu i własności termodynamicznych ośrodka w warstwach leżących w pobliżu powierzchni. Z drugiej strony w przypadku postępujących przemian fazowych prędkość powierzchni powinna zależeć od tych własności. Stąd w ostatnich latach poświęca się dużo uwagi poszukiwaniu możliwego związku pomiędzy  $\Sigma^f$  i  $\rho c$  [43]. Konieczność uwzględnienia takiego związku sugerują ostatnie badania Abeyaratne i Knowlesa [38-40] wskazujące, że matematyczne problemy brzegowe sformułowane bez takich związków nie mają jednoznacznego rozwiązania. Wyprowadzenie nierówności (A5.2) - (A5.4) w formie tu przedstawionej można znaleźć w pracach [32] [41], natomiast w opisie materialnym, w pracach [42-43].

Warunek

$$\Sigma_{st}^f = 0 \quad (\text{A5.5})$$

można utożsamiać z warunkiem równowagi powierzchni międzyfazowej. Stanowi on naturalne uogólnienie klasycznych warunków równowagi fazowej w płynach. W opisie Lagrange'a był on wprowadzany w literaturze wielokrotnie [44-46] z użyciem metod rachunku wariacyjnego (a więc, bez odwoływania się do zasad termodynamiki). Podobna uwaga dotyczy warunku ogólniejszego  $\Sigma^f = 0$  (por. [23] [47]).

## LITERATURA

1. W. Zhongguo, Y. Dazhi, *Scripta Metallurgica*, **22**, 1245-1249, 1988.
2. G. Segui, E. Cesari, J. Pons, *Mater. Trans. JIM*, **33**, 650-658, 1992.
3. Yu. I. Pascal, L.A. Manasevich, *Phys. Met. Metall.*, **52**, 95-99, 1981.
4. Y. Huo, I. Müller, S. Seelecke, *Quasiplasticity and Pseudoplasticity in Shape Memory Alloys*, FB10-Thermodynamik, Report of TU Berlin, 1993.
5. S. Fu, Y. Huo, I. Müller, *Acta Mechanica*, w druku.
6. I. Müller, H. Xu, *Acta Metall. Mater.*, **39**, 263-271, 1991.
7. H. Tobushi, N. Iwanaga, K. Tanaka, T. Hori, T. Sawada, *Continuum Mech. Thermodyn.*, **3**, 79-93, 1991.
8. H. Tobushi, Y. Ohashi, T. Hori, S. Kojima, w: "Mechanical Behaviour of Materials -VI", vol. 3, Proc. of Sixth Int. Conference, Kyoto, Japan, 29 VII - 2 VIII, 1991, Ed. M. Jono, T. Inoue, 255-260, 1991.
9. R. Stalmans, J. Van Humbeeck, L. Delaey, *Acta Metall. Mater.* vol. 40, No 3, 501-511, 1992.
10. R. Stalmans, J. Van Humbeeck, L. Delaey, *Acta Metall. Mater.* vol. 40, No 11, 2921-2931, 1992.
11. L. Contardo, G. Guénin, *Acta Metall. Mater.* vol. 38, No 7, 1267-1272, 1990.
12. P. Vacher, C. LExcellent, *Rev. Phys. Appl.*, **25**, 783-797, 1990.
13. C. LExcellent G. Rogueda, G. Bourbon, *Continuum Mech. and Thermodynamic*, vol. 6, No 4, 273-290, 1994.
14. J. Ortin, A. Planes, *Acta Metall.* **36**, 1873-1889, 1988.
15. P.Y. Manach, *Étude du comportement thermomécanique d'alliages a mémoire de forme TiNi*, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1993.

16. P. Sittner, K. Hara, M. Takakura, M. Tokuda, Mie Univeristy Research Reports, 1994.
17. P. Sittner, M. Tokuda, w: Proc. of 15th Risø. Int. Symp. on Material Sci., Numerical Predictions of Deformation Processes and the Behaviour of Real Materials, Ed. S.I. Andersen, i inni, Risø, National Lab., Roskilde, Denmark, 537-544, 1994.
18. G. Rogueda-Berriet, Modelisation thermodynamique du comportement pseudoelastique des alliages a memoire de forme, Thèse, Université de Franche-Comté. U.F.R. des Sciences et des techniques, Besançon, France, 1993.
19. Z. Bojarski, H. Morawiec, Metale z Pamięcią Kształtu, PWN, 1989.
20. A.L. Roitburd, Uspiechy Fizycznych Nauk, t. 113, wyp. 1, 69-104, 1974.
21. A.G. Khachaturyan, Theory of Structural Phase Transformation in Solids, J. Wiley and Sons, 1983.
22. A.G. Khachaturyan, G.A. Shatalov, Soviet Phys. JETP **29**, 557-569, 1969.
23. A.L. Roitburd, Fizyka Twierdowo Tiała, t. 28, wyp. 10, 3051-3054, 1986.
24. A.L. Roitburd, Kristallografia, str 567, 1967.
25. A.L. Roitburd, Fizyka Twierdowo Tiała, t. 19, wyp. 10, 2879-2883, 1977.
26. S.P. Silling, J. Mech. Phys. Solids, vol. 37, No 3, 293-316, 1989.
27. J.M. Ball, R.D. James, Arch. ration. Mech. Analysis, **100**, 13-52, 1987.
28. R.D. James, J. Mech. Phys. Solids, **34**, 4, 359-394, 1986.
29. J.M. Ball, R.D. James, Phil. Trans. R. Soc. London A, **338**, 389-450, 1992.
30. M.S. Wechsler, D.S. Lieberman, T.A. Read, Trans. AIME 1953, vol. 197, str. 1503, 1953.

31. C. Trusdell, R. Toupin, The classical field theories, w: "Handbuch der Physik, vol. III, Principles of Classical Mechanics and Field Theory, Ed. Flüge, Springer-Verlag, Berlin, str. 227-793, 1960.
32. B. Raniecki, K. Tanaka, Int. J. Engng. Sci., vol. 32, No 12, 1845-1858, 1994.
33. J.R. Rice, J. Mech. Phys. Solids, **19**, 433-455, 1971.
34. J.R. Rice, Continuum mechanics and thermodynamics of plasticity in relation to microscale deformation mechanisms, In: "Constitutive Equations in Plasticity", Ed. A.S. Argon, MIT Press, Cambridge, Mass, 23-80, 1975.
35. R. Hill, J.R. Rice, SIAM J. Appl. Math., **25** 448-461, 1973.
36. M. Kleiber, B. Raniecki, Elastic-plastic materials at finite strains, in: "Plasticity Today – Modelling, Methods and Applications", Ed. A. Sawczuk, G. Bianchi, Elsevier Appl. Sc. Pub., London, 3-46, 1985.
37. R. Hill, Proc. R. Soc. London, Ser. A326, 131-147, 1972.
38. R. Abeyaratne, J.K. Knowles, Quartely of Applied Mathematics, v. L, No 1, 149-172, 1992.
39. R. Abeyaratne, J.K. Knowles, J. Mech. Phys. Solids, v. 41, No 3, 541-571, 1993.
40. R. Abeyaratne, J.K. Knowles, Wave Motion 15, 77-92, 1992.
41. B. Raniecki, K. Tanaka, in: "Residual Stresses III, Science and Technology", Ed. H. Fujiwara, T. Abe, K. Tanaka, vol. 1, Elsevier Science, London, 196-, 1992.
42. W. Heidug, F.K. Lehner, Pure Appl. Geophys., **123**, 91-, 1985.
43. R. Abeyaratne, J.K. Knowles, J. Mech. Phys. Solids, v. 38, 345-, 1990.
44. M.E. Gurtin, Arch. rational Mech. Anal., **84**, 1-29, 1983.
45. R.D. James, Arch. ration. Mech. Analysis, **77**, 143-176, 1981.
46. R. Abeyaratne, J. Elasticity, **13**, 175- 1983.
47. L.M. Truskinovskii, P.M.M., ZSRR, **51**, 777-784, 1987.

48. I-Shih Liu, *Continuum Mech. Thermodyn.*, **4**, 177-186, 1992.
49. J. W. Gibbs, On the equilibrium of heterogeneous substances, in: "The scientific papers of J. Willard Gibbs", vol. 1, Dover, N-Y, 1961.
50. J.K. Knowles, E. Sternberg, *J. Elasticity*, **8**, 329-, 1978.
51. R.V. Kohn, *Continuum Mech. Thermodyn.*, **3**, 193-236, 1991.
52. R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 31, **4**, 347-357, 1983.
53. I.A. Kunin, E.G. Sosnina, *Prikl. Mat. Mekh.*, **37**, 306-, 1973.
54. L. Kaufman, M. Cohen, *Progress in Metal Physics*, **7**, 165-, 1958.
55. S. Nemat-Nasser, M. Hori, *Micromechanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials*, North-Holland, Amsterdam, N-Y, Tokyo, 1993.
56. G.A. Maugin, *The Thermomechanics of Plasticity and Fracture*, Cambridge University Press, Cambridge, N-Y, 1992.
57. T. Mura, *Micromechanics of Defects in Solids*, Martinus Nijhoff, The Hague, 1982.
58. J. D. Eshelby, *Progress in Solid Mechanics*, vol. II, Ed. I.N. Sneddon, R. Hill, Rozdz. III, 89-139, North Holland Pub., 1961.
59. K. Bhattacharya, R.V. Kohn, AMD-vol. 189/PVP-vol. 292, *Mechanics of Phase Transformations and Shape Memory Alloys*, ASME, str 1-10, 1994.
60. S.S. Orlow, W.L. Indenbom, *Kristallografija*, v. 14, wyp. 5, 780-783, 1969.
61. E. Kostlan, J.W. Morris Jr, *Acta metall.* vol. 35, No 8, 2167-2175, 1987.
62. R. Hill, *Progress in Solid Mechanics*, vol. 2 (Ed. I.N. Sneddon and R. Hill) p. 247, North-Holland Publ., Amsterdam, 1961.
63. G. Dvorak, *Proc. R. Soc. London A.*, **437**, 311-327, 1992.
64. G. Dvorak, *Proc. R. Soc. London A.*, **431**, 89-110, 1990.
65. G. Dvorak, Y. Benveniste, *Proc. R. Soc. London A.*, **437**, 291-310, 1992.

66. W.S. Ginell, J.L. Mc Nichols and J.S. Cory, *Mech. Engng*, **28**, May, 28-33, 1979.
67. K. Tanaka, H. Tobushi, *Arch. Mech.* **43**, 1, 85-93, 1991.
68. J. Ortin, A. Planes, *Acta Met.*, **37**, 1433-1441, 1989.
69. A. Planes, T. Castant, J. Ortin, L. Delaey, *J. Appl. Phys.* **66**, 2342-2348, 1989.
70. K. Tanaka, S. Kobayashi, Y. Sato, *Int. J. Plast.*, **2**, 59-72, 1986.
71. D. Brandon, R.C. Rogers, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **3**, 255-267, 1992.
72. C. Liang, C.A. Rogers, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **1**, 207-234, 1990.
73. K. Tanaka, *J. Pressure Vessel Techn.*, **112**, 158-163, 1990.
74. E. Patoor, A. Eberhardt, M. Berveiller, *Arch. Mech.*, **40**, 775-794, 1988.
75. I. Müller, *Continuum Mech. Thermodyn.*, **1**, 125-142, 1989.
76. Y. Huo, I. Müller, *Cont. Mech. Thermodyn.*, **5**, 1993.
77. B. Fedelich, G. Zanzotto, *Continuum Mech. Thermodyn.*, **3**, 251-276, 1991.
78. B. Raniecki, Ch. Lexcellent, K. Tanaka, *Arch. Mech.*, **44**, 3, 261-284, 1992.
79. B. Raniecki, Ch. Lexcellent, *Eur. J. Mech., A/Solids*, **13**, 1, 21-50, 1994.
80. D.P. Koistinen, R.E. Marburger, *Acta Met.*, **7**, 59-60, 1959.
81. L.C. Magee, w: H.I. Aaronson Ed., "Phase Transformation", A.M.S., Metals Park, Ohio, 115-156, 1969.



# TEORETYCZNA ANALIZA SPRAWNOŚCI SILNIKÓW CIAŁA STAŁEGO, Z MATERIAŁEM Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU JAKO CZYNNIKIEM ROBOCZYM

Andrzej Ziółkowski

Instytut Podstawowych Problemów Techniki, PAN, Ośrodek Mechaniki,  
ul. Świętokrzyska 21, 00-049 Warszawa, Polska

## SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	[141]
2. Proponowane konstrukcje silników ciała stałego.....	[144]
3. Krótkie omówienie modeli konstytutywnych.....	[144]
3.1 Wprowadzenie.....	[144]
3.2 Przyrostowe równania konstytutywne.....	[149]
3.3 Podstawowe równania dla prostego rozciągania.....	[152]
3.3.1 Model R (materiał bez wewnętrznej dysypacji).....	[152]
3.3.2 Model $R_L$ z idealnym płynięciem pseudosprężystym.....	[153]
3.3.3 Model $R_L$ z nieliniowym wzmocnieniem.....	[153]
4. Obiegi porównawcze silników ciała stałego.....	[154]
4.1 Model R.....	[155]
4.2 Model $R_L$ z idealnym płynięciem pseudosprężystym.....	[156]
4.3 Model $R_L$ z nieliniowym wzmocnieniem.....	[157]
5. Bilanse i wyrażenia na sprawność silników ciała stałego.....	[160]
6. Dyskusja wyników.....	[163]
7. Wnioski.....	[167]
Literatura.....	[168]

## 1. Wstęp

Obiecującą grupą nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych, nad którymi prowadzone są bardzo intensywne badania w ramach inżynierii materiałowej i mechaniki materiałów jest grupa materiałów zwanych materiałami z pamięcią kształtu<sup>SMA</sup>. Zjawiska pamięci kształtu<sup>SME</sup> występujące w stopach metalicznych

---

<sup>SMA</sup> Polskiej nazwie stopy z pamięcią kształtu odpowiada angielska nazwa "Shape Memory Alloys" w skrócie SMA. Ponieważ skrót ten występuje powszechnie w literaturze, również i w tej pracy skrót ten będzie powszechnie używany w miejsce polskiego skrótu SPK.

znane są już od dość dawna. Według pracy [3] pierwszy szczegółowy opis tych zjawisk został podany przez Kurdyumova i Khandrosa w 1949 roku. W chwili obecnej prace badawcze i aplikacyjne skupiają się przede wszystkim na dwóch typach stopów wykazujących pamięć kształtu tj. stopach na bazie niklu np. NiTi, NiAl, NiTiFe oraz stopach na bazie miedzi np. CuZnAl, CuZn, CuAl, CuAlFe. Dopiero od niedawna wysiłki badawcze koncentrują się na stopach na osnowie żelaza, co podyktowane jest przede wszystkim aspektami ekonomicznymi, i jeśli prace te zakończą się pełnym sukcesem to z pewnością spowoduje to znacznie większe zainteresowanie przemysłu stopami z pamięcią kształtu [13].

Jednokierunkowy efekt pamięci kształtu polega na odzyskiwaniu przez odkształcony przedmiot pierwotnego kształtu przy jego ogrzewaniu. Gdy temperatura tego samego przedmiotu zostanie na powrót obniżona to jego kształt już się nie zmienia. Z kolei element wykazujący dwukierunkowy efekt pamięci kształtu "pamięta" swój kształt wysoko i nisko temperaturowy. O zachowaniu pseudosprężystym mówi się wtedy, gdy próbka wykonana z materiału SMA znajdująca się w temperaturze  $T \geq A_f^0$  ( $A_f^0$  - temperatura zakończenia przemiany austenicznej w stanie beznapięciowym) poddana obciążeniu mechanicznemu lub termomechanicznemu doznaje po przekroczeniu pewnego krytycznego naprężenia  $\sigma^{AM}(T)$  odkształcenia rzędu kilku a nawet kilkunastu procent, które po zdjęciu obciążenia całkowicie zanika.

Badania prowadzone w ramach inżynierii materiałowej pozwoliły stwierdzić, że za występowanie zjawisk pamięci kształtu w stopach SMA odpowiedzialna jest zachodząca w nich termosprężysta przemiana martenzytyczna.

Przemiana taka może być wymuszona w stopach SMA w sposób mechaniczny przez przyłożenie odpowiednich sił lub alternatywnie w sposób termiczny przez przyłożenie odpowiednich obciążeń termicznych. Silne wzajemne sprzężenie zjawisk termicznych i mechanicznych dostarcza możliwości skonstruowania maszyn ciepłych z wykorzystaniem materiałów SMA, i to zarówno silników ciepłych, chłodziarek jak i pomp ciepła. W takich maszynach czynnikiem roboczym jest materiał w postaci ciała stałego, stąd też i nazwa "silnik ciała stałego".

Początkowe koncepcje silników zbudowanych w oparciu o materiały SMA oraz szacunkową analizę ich sprawności można znaleźć w pracach Ahlers'a (1975) [1], Delaey i Lepeleire'a (1976) [4]. Prace nieco późniejsze Wollants, Roos i Delaey (1980) [20], Cunningham i Ashbee (1977) [2], Golestaneh (1980) [7] również poświęcone są zagadnieniom związanym z silnikami ciała stałego. W Stanach Zjednoczonych istnieje również cały szereg zastrzeżeń patentowych na takie

---

<sup>SME</sup> Analogicznie jak powyżej skrót ten pochodzi od nazwy angielskiej SME ("Shape Memory Effect") lub ("Shape Memory Effects").

silniki np. Banks'a (1975), Hochstein'a (1977) i innych (patrz także praca [6]). W niemalże wszystkich wymienionych powyżej pracach naukowych autorzy próbowali określić sprawność termodynamiczną silnika ciała stałego, jednakże brak teoretycznego modelu termodynamicznego zachowania materiałów z pamięcią kształtu powodował konieczność przyjmowania heurystycznych założeń, których poprawność merytoryczna była trudna do rozstrzygnięcia. Wszyscy autorzy byli świadomi istnienia zjawisk dysypatywnych związanych z przemianami fazowymi w materiałach SMA, jednakże w żadnej pracy nie przeanalizowano ilościowo wpływu wielkości pętli histerezy na sprawność silnika ciała stałego. Także brak danych lub niepewne dane dotyczące własności materiałów z pamięcią kształtu nie ułatwiały zadania. Na skutek tego wynikły istotne rozbieżności w oszacowaniu sprawności termodynamicznej silnika ciała stałego. Wartości sprawności podawane przez różnych autorów wahają się w zakresie wartości od 3 do 20%.

Celem rozważań przedstawionych w niniejszej pracy jest obliczenie sprawności silnika ciała stałego na podstawie rozwiniętych w ostatnich latach modeli konstytutywnych materiałów z pamięcią kształtu, analiza czynników wpływających na tę sprawność oraz ewentualnie wskazanie sposobów jej podniesienia.

Podstawę dla przeprowadzonych tutaj rozważań stanowi praca Ranieckiego, Lexcellenta i Tanaki [15] (patrz także praca [14]). W pracy tej wyspecyfikowano w postaci przyrostowej trójwymiarowe nieizotermiczne modele konstytutywne materiałów z pamięcią kształtu obowiązujące dla pseudosprężystego zakresu ich zachowania, wraz z równaniami kinetyki przemiany fazowej, tzw. model R oraz model  $R_L$  (w rozdziale 2 "Termomechanika pseudosprężystości materiałów z pamięcią kształtu" B.Ranieckiego zawartym w niniejszej książce model  $R_L$  nazwano modelem  $J_2^h$ ). Lexcellent et al. [11] zidentyfikował parametry materiałowe występujące w modelu  $R_L$  dla monokrystalicznego stopu CuZnAl na podstawie eksperymentalnych krzywych jednoosiowego rozciągania, otrzymując dobrą zgodność wyników eksperymentalnych z przewidywaniami modelu. Podobnie dobrą zgodność wyników eksperymentalnych dla jednoosiowego rozciągania drutu TiNi [10], [19] z przewidywaniami modelu  $R_L$  uzyskał autor niniejszej pracy. Pewne potwierdzenie poprawności założeń modelu  $R_L$  w przypadku trójwymiarowych proporcjonalnych ścieżek obciążenia można znaleźć w pracy Sittnera et al. [16]. W niniejszej pracy zbadana będzie sprawność silnika ciała stałego, którego czynnik roboczy można opisać przy pomocy modelu R (idealny czynnik roboczy). A także silnika, którego czynnik roboczy można opisać przy pomocy modelu  $R_L$  (czynnik roboczy z wewnętrzną dysypacją) dla dwóch szczególnych przypadków równania kinetyki przemiany fazowej. Dla materiału wykazującego z dobrym przybliżeniem idealne płynięcie pseudosprężyste (np. monokryształ CuZnAl; Müller [12]) oraz dla materiału wykazującego nieliniowe wzmocnienie (np. TiNi; Tobushi [19]).

## 2. Proponowane konstrukcje silników ciała stałego

Przed prezentacją rozważań stricte teoretycznych, przedstawione zostaną pewne rozwiązania techniczne silników ciała stałego, które zostały wykonane w skali laboratoryjnej. Niektóre z tych rozwiązań zostały opatentowane w Stanach Zjednoczonych np. rozwiązanie Banks'a (1975), Hochstein'a (1977), Johnson'a (1977), Cory'ego (1977), czy Smith'a (1978). Źródłowe informacje na temat tych rozwiązań można znaleźć w przeglądowej pracy Ginell'a i McNichols'a [6]. Silniki cieplne ciała stałego można ze względu na konstrukcję podzielić z grubsza na cztery kategorie:

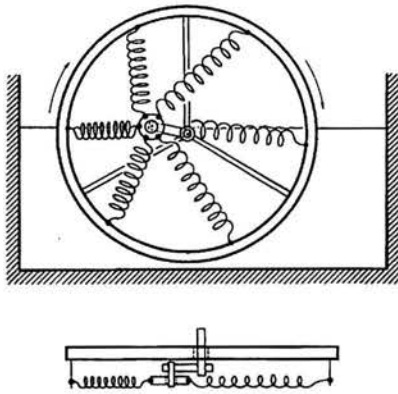
- 1) silniki mimośrodowe (charakteryzują się one niską prędkością obrotową, i dużym momentem obrotowym)
- 2) silniki turbinowe (charakteryzują się one wysoką prędkością obrotową, i niewielkim momentem obrotowym)
- 3) silniki wykorzystujące oddziaływania polowe
- 4) inne

Na kolejnych stronach przedstawiono kilka propozycji konstrukcji silników, w których jako czynnik roboczy wykorzystano materiał z pamięcią kształtu.

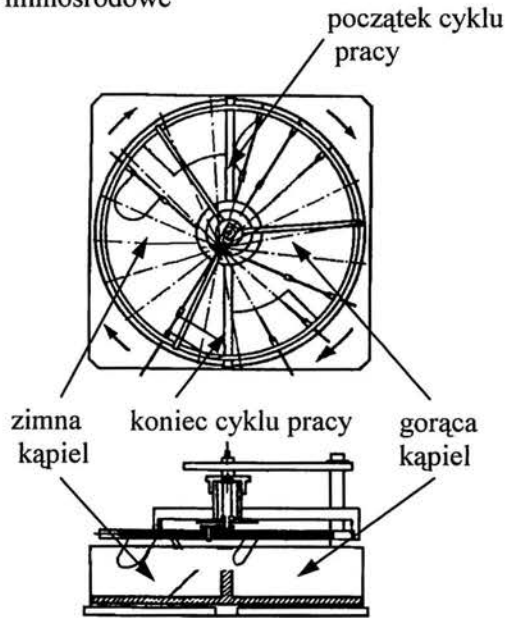
## 3. Krótkie omówienie modeli konstytutywnych

**3.1 Wprowadzenie.** Zanim wyspecyfikujemy jawną matematyczną postać równań konstytutywnych modelu R i modelu  $R_L$ , podamy na początku różnice jakościowe jakie wynikają z przewidywań tych modeli konstytutywnych na przykładzie jednoosiowego izotermicznego rozciągania. Model R (model Maxwella) opisuje zachowanie idealnego termodynamicznie materiału, w którym procesy związane z przemianą fazową zachodzą wyłącznie w sposób odwracalny. W miarę wzrostu odkształcenia (Rys.9) materiał, podlegający opisowi przez model R, zachowuje się sprężysto do momentu, gdy zostanie osiągnięte pewne krytyczne naprężenie  $\sigma^{AM}(T)$  ( $\sigma^{AM}$  - naprężenie początku przemiany austenit-martenzyt w temperaturze  $T$ ), przy którym rozpoczyna się przemiana fazowa. Naprężenie pozostaje stałe w obszarze stabilności stanów dwufazowych po czym materiał znów zachowuje się sprężysto. Materiał przechodzi po tej samej ścieżce stanów nie wykazując pętli histerezy przy zdejmowaniu obciążenia. Oznacza to, że  $\sigma^{AM}(T)$  jest równe  $\sigma^{MA}(T)$  w przypadku modelu R ( $\sigma^{MA}$  - naprężenie początku przemiany odwrotnej martenzyt-austenit w temperaturze  $T$ ).

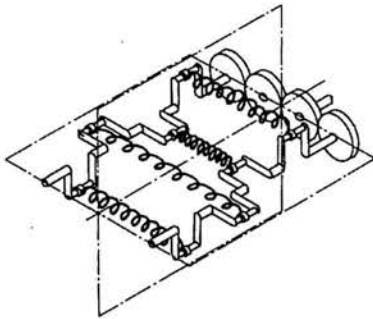
## Silniki mimośrodowe



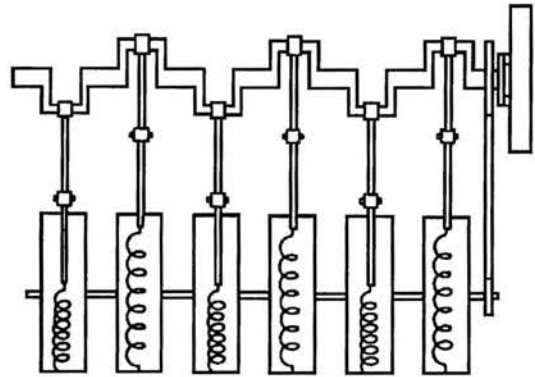
Rys. 1. Silnik Ginel'a et al (1974)



Rys. 2. Silnik Banks'a (1973)

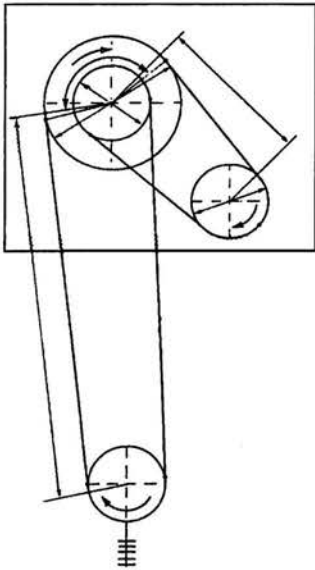


Rys. 3. Silnik Iwanagi et al. z podwójnym korbowodem (1988) [9]

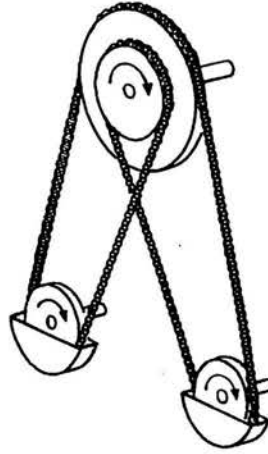


Rys. 4. Silnik Smith'a posuwistozwrotny (1978)

## Silniki turbinowe

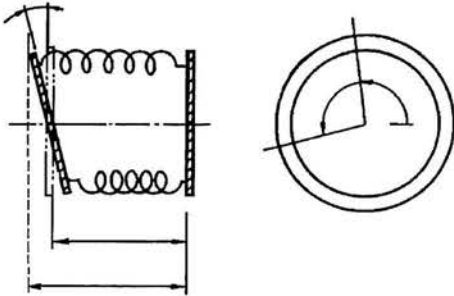


Rys. 5. Zmodyfikowany silnik krążkowy Tobushi'ego (1985) [17]

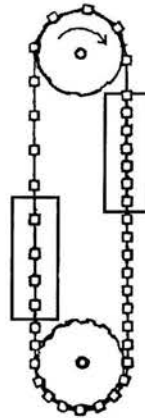


Rys. 6. Silnik krążkowy Johnson'a (1977)

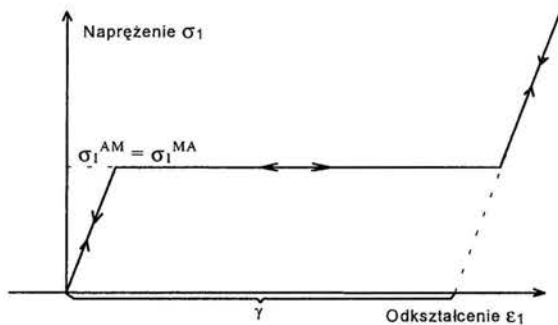
## Inne typy silników



Rys. 7. Silnik Wishikawy z pochyloną płytką (1983)

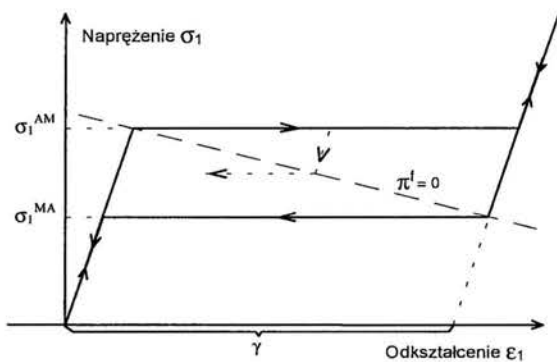


Rys. 8. Silnik grawitacyjny (połowy) Cory'ego (1977)



Rys. 9. Płynięcie pseudosprężyste przy jednoosiowym rozciąganiu w warunkach izotermicznych (Model R)

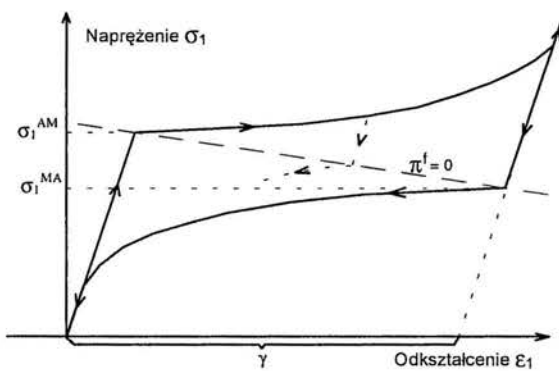
Odształcenie  $\gamma$  pokazane na Rys.9 stanowi amplitudę płynięcia pseudosprężystego przy prostym rozciąganiu. Odpowiedź materiału, który podlega opisowi przez model  $R_L$ , wykazującego idealne płynięcie pseudosprężyste przedstawiono na Rys.10. Takie zachowanie wykazują np. monokrystaliczne stopy CuZnAl - jak wskazują w swoich pracach Müller i Xu [12] oraz Huo i Müller [8].



Rys. 10. Płynięcie pseudosprężyste przy jednoosiowym rozciąganiu w warunkach izotermicznych - model  $R_L$  z równaniem kinetyki przemiany opisującym idealne płynięcie pseudosprężyste (także model Müller-Xu-Fedelich-Zanzotto)

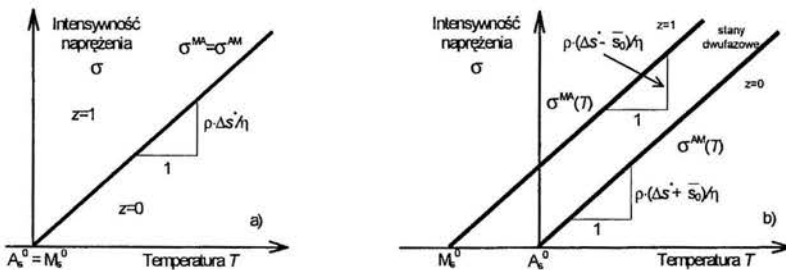
Ci ostatni autorzy zaproponowali do opisu tego materiału jednowymiarowy izotermiczny model konstytutywny [12]. Model ten rozwinięty następnie przez Fedelicha i Zanzotto [5] dla obciążeń nieizotermicznych w zasadzie pokrywa się z opisem proponowanym przez model  $R_L$  dla przypadku jednowymiarowego, z równaniem kinetyki przemiany opisującym idealne płynięcie pseudosprężyste. Jak widać na Rys.10 naprężenia  $\sigma^{AM}(T)$  oraz  $\sigma^{MA}(T)$  dla przemiany wprost i

przemiany odwrotnej nie są tutaj już takie same jak to było w przypadku modelu R. Zatem model  $R_L$  opisuje pętlę histerezy. Oznacza to, że z przemianą fazową związana jest obecnie pewna dysypacja energii. Zaznaczona na rysunku linia  $\pi^f = 0$  przedstawia stany niestabilnej pełnej równowagi termodynamicznej (patrz wzór (9)). Na tej linii rozpoczyna się przemiana odwrotna przy odciążaniu próbki, jeśli zostanie ona przedtem dostatecznie obciążona tak, by zaszła przynajmniej częściowa przemiana martenzytyczna. Na Rys.11 przedstawiono odpowiedź materiału podlegającego opisowi modelu  $R_L$ , który podczas przemiany fazowej wykazuje nieliniowe wzmocnienie. Takie zachowanie wykazują podczas badań eksperymentalnych próbki polikrystaliczne wykonane ze stopu TiNi (patrz np. Kawaguchi et al. [10]).



Rys. 11. Płynięcie pseudosprężyste (model  $R_L$ )

Jak wskazują prace eksperymentalne, w przypadku stopów z pamięcią kształtu w zakresie ich pseudosprężystego zachowania, naprężenia krytyczne  $\sigma^{AM}$  oraz  $\sigma^{MA}$  (z dobrym przybliżeniem) można opisać liniową funkcją temperatury.



Rys. 12. a) linia równania Clausiusa-Clapeyrona (Model R)

b) linie początku przemiany wprost i przemiany odwrotnej (model  $R_L$ )



Na Rys.12.a) przedstawiono linię równania Clausiusa-Clapeyrona we współrzędnych  $\sigma - T$  dla modelu R, zaś na Rys.12.b) tę samą zależność dla modelu  $R_L$ . Należy zwrócić uwagę, iż w tym wypadku otrzymuje się dwie linie gdyż dla modelu  $R_L$   $\sigma^{AM} \neq \sigma^{MA}$ . Symbole  $M_s^0$  i  $A_s^0$  pojawiające się na Rys.12 oznaczają odpowiednio, temperaturę rozpoczęcia przemiany martenzytycznej oraz temperaturę rozpoczęcia przemiany austenitycznej w stanie beznapięzeniowym. Z przemianami fazowymi związane są określone efekty cieplne. Zaindukowana naprężeniem przemiana austenit-martenzyt jest procesem egzotermicznym. Ciepło takiej przemiany fazowej wynosi np. około 4.6kJ/kg w przypadku monokrystalicznego stopu CuZnAl i około 18kJ/kg w przypadku polikrystalicznego stopu TiNi. Wartości te określają własność materiału, którą można by nazwać "gęstością mocy" czynnika roboczego. Im większe ciepło przemiany fazowej czynnika roboczego maszyny cieplnej tym mniej czynnika musi krążyć w obiegu by uzyskać zadaną moc maszyny. Ciepło przemiany fazowej stopów z pamięcią kształtu nie jest zbyt duże w porównaniu z takim czynnikiem jak woda, jednakże mimo to stwarza możliwość wykorzystania tych materiałów jako czynników roboczych w maszynach cieplnych.

**3.2 Przyrostowe równania konstytutywne.** Przyrostowe równania konstytutywne opisujące zachowanie izotropowych materiałów SMA w zakresie pseudosprężystym, modelu R oraz modelu  $R_L$ , obowiązujące dla nieizotermicznych, złożonych stanów naprężenia i odkształcenia zostały podane w pracy Raniecki, Lexcellent, Tanaka [15]. W niniejszej pracy zostaną one przepisane w nieco zmienionej wygodnej dla prowadzonych rozważań postaci. Wykorzystane zostaną przy tym następujące oznaczenia

$$\begin{aligned} \text{tr}(\mathbf{A}) &= A_{ii} & A &= (\bar{A}_{ij} \cdot \bar{A}_{ij})^{1/2} \\ \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} &= A_{ij} B_{ij} & \mathbf{A} \otimes \mathbf{B} &= A_{ij} B_{mn} \\ \mathbf{1} &= \delta_{ij}; & \bar{\mathbf{A}} &= \mathbf{A} - (1/3) \text{tr}(\mathbf{A}) \mathbf{1} \\ \sigma_m &= (1/3) \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}); & \varepsilon_v &= \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) \\ \mathbf{1}^D &= (\delta_{im} \delta_{jn} + \delta_{in} \delta_{mj}) / 2 - \delta_{ij} \delta_{mn} / 3 \\ \mathbf{P}(\bar{\mathbf{A}}) &= \mathbf{1}^D - (\bar{\mathbf{A}} \otimes \bar{\mathbf{A}}) / (\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}) \end{aligned} \quad (1)$$

Tensor naprężenia Cauchego oraz tensor małych odkształceń są tutaj oznaczone, odpowiednio, symbolami  $\boldsymbol{\sigma}$  i  $\boldsymbol{\varepsilon}$ . Ich części dewiatorowe zaznaczone są kreską u góry " $\bar{\quad}$ ". Stopień zaawansowania przemiany fazowej opisywany jest poprzez udział masowy z fazy martenzytycznej, który to udział traktowany jest jako wewnętrzny parametr termodynamiczny. Pełen zestaw przyrostowych równań konstytutywnych obu modeli składa się czterech związków: zależności pomiędzy kuliścią częścią tensora naprężenia  $\sigma_m$  ( $\sigma_m = \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}) / 3$ ) oraz objętościową częścią

tensora odkształcenia  $\varepsilon_v$  ( $\varepsilon_v = \text{tr}(\varepsilon)$ ) i temperaturą, tensorowej relacji pomiędzy dewiatorem naprężenia i dewiatorem odkształcenia, równania dla temperatury oraz równania kinetyki przemiany fazowej. Dwie pierwsze zależności są identyczne dla obu modeli i przyjmują następującą postać

$$d\sigma_m = K_0 [d\varepsilon_v - 3\alpha_0 dT] \quad (2)$$

$$d\bar{\sigma} = 2\mu_0 (d\bar{\varepsilon} - d\bar{\varepsilon}^{pc}) \quad (3)$$

$$d\bar{\varepsilon}^{pc} = (\eta / \varepsilon) [\bar{\varepsilon} dz - z \mathbf{P}(\bar{\varepsilon}) \cdot d\bar{\varepsilon}] \quad (4)$$

gdzie  $\varepsilon \equiv (\bar{\varepsilon} \cdot \bar{\varepsilon})^{1/2}$ , zaś  $K_0$ ,  $\mu_0$ ,  $\alpha_0$ ,  $\rho$  oznaczają odpowiednio, modułów sprężystości objętościowej, moduł sprężystości postaciowej, współczynników rozszerzalności termicznej i oraz gęstość; wielkości te są przyjmowane jako niezależne od temperatury i identyczne dla obu faz. Symbol  $\eta$  oznacza "amplitudę" płynięcia pseudosprężystego przy prostym ścinaniu, podczas gdy  $\bar{\varepsilon}^{pc}$  oznacza dewiatorową część tensora odkształcenia związanego z przemianą fazową ( $\text{tr}(\bar{\varepsilon}^{pc}) = 0$ ).

Zwróćmy tutaj uwagę, że operator tensorowy  $\mathbf{P}(\bar{\varepsilon})$  posiada następującą własność  $\mathbf{P} \cdot \mathbf{P} = \mathbf{P}$ , zaś jego wyznacznik  $\det(\mathbf{P}) = 0$ .

Scałkowanie równania (3) po podstawieniu (4) prowadzi do następującego związku pomiędzy intensywnością naprężenia  $\sigma \equiv (\bar{\sigma} \cdot \bar{\sigma})^{1/2}$  i intensywnością odkształcenia  $\varepsilon$

$$\sigma = 2\mu_0 (\varepsilon - \eta z) \quad (5)$$

Przyrostowe równanie temperatury obowiązujące dla modelu  $R_L$  ma postać

$$dq = c_p dT - (\sigma \eta / \rho) dz - [\Delta u^* - \bar{u}_0 (1 - 2z)] dz + (3\alpha_0 T / \rho) d\sigma_m \quad (6)$$

gdzie  $c_p$  - oznacza ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu,  $dq$  - przyrostowe ciepło właściwe na jednostkę masy wymieniane z otoczeniem (dodatnie gdy pobrane od otoczenia). Symbol  $\Delta u^* = u_0^{*(1)} - u_0^{*(2)}$  oznacza różnicę pomiędzy wewnętrzną energią właściwą fazy austenitycznej  $u_0^{*(1)}$  oraz fazy martenzytycznej  $u_0^{*(2)}$  w stanie beznaprężeniowym w wybranej temperaturze odniesienia  $T_0$ , podczas gdy  $\bar{u}_0$  jest stałą materiałową związaną z wewnętrznym oddziaływaniem obu faz.

Przyrostowe równanie dla temperatury (6) obowiązuje również dla modelu R po podstawieniu  $\bar{u}_0 = 0$ , gdyż w tym modelu zaniedbywane są wewnętrzne oddziaływania pomiędzy fazami.

Przyrostowe równanie kinetyki przemiany fazowej dla modelu R ma postać

$$dz = \begin{cases} 0 & \text{jeśli } [f < 0 \text{ lub } f > \eta \text{ lub } (f = 0 \text{ i } df \leq 0)] \\ & \text{lub } (f = \eta \text{ i } df \leq 0) \\ (1/\eta)df & \text{w innym przypadku} \end{cases} \quad (7)$$

gdzie funkcja płynięcia pseudosprężystego  $f$  zdefiniowana jest następująco

$$f(\varepsilon, T) \equiv \varepsilon + \rho \pi_0^f(T) / (2\mu_0 \eta) \quad (8)$$

$$\pi_0^f(T) \equiv \Delta u^* - T \Delta s^* \quad (9)$$

Funkcja  $\pi_0^f(T)$  określa "siłę napędową" przemiany martenzytycznej przy nieobecności naprężenia (tzw. potencjał chemiczny przemiany fazowej). Wyrażenie  $\Delta s^* = s_0^{*(1)} - s_0^{*(2)}$  oznacza różnicę pomiędzy wewnętrzną entropią właściwą fazy austenitycznej  $s_0^{*(1)}$  oraz fazy martenzytycznej  $s_0^{*(2)}$  w stanie beznapięzeniowym w wybranej temperaturze odniesienia  $T_0$ .

W stosunku do liniowej teorii termosprężystości model R zawiera trzy dodatkowe stałe materiałowe ( $\Delta s^*$ ,  $\Delta u^*$ ,  $\eta$ ).

Przyrostowe równania kinetyki przemiany fazowej dla modelu  $R_L$  pozwalają opisać obserwowane we współrzędnych  $z$ - $T$  oraz  $z$ - $\varepsilon$  pętle histerezy i mają następującą zwartą postać

$$dz = (1 / H_\varepsilon^{(1)}) \bar{H}(\pi^f) < d_\varepsilon \pi^f > - (1 / H_\varepsilon^{(2)}) \bar{H}(-\pi^f) < -d_\varepsilon \pi^f > \quad (10)$$

gdzie  $\bar{H}(x) = 1$  jeśli  $x \geq 0$ , oraz  $\bar{H}(x) = 0$  w każdym innym przypadku. Funkcja  $< x >$  jest zdefiniowana następująco  $< x > = x$  jeśli  $x \geq 0$ , oraz  $< x > = 0$  jeśli  $x < 0$ . Funkcja  $\pi^f$  określa tzw. termodynamiczną siłę napędową przemiany fazowej. W pracy Raniecki, Lexcelent, Tanaka [15] wykazano, że wyrażenie  $\pi^f dz$  wyraża wielkość wewnętrznej dysypacji energii w makroelemencie materiału na skutek inkrementalnego postępu przemiany fazowej. Z drugiej zasady termodynamiki wynika, iż wyrażenie to jest zawsze nieujemne. Termodynamiczna siła napędowa  $\pi^f$  jest następującą funkcją parametrów stanu

$$\pi^f(\varepsilon, T, z) = \pi_0^f(T) + (2\mu_0 \eta / \rho)(\varepsilon - \eta z) - \phi_{II}(T)(1 - 2z)$$

lub na podstawie (5)

$$\pi^f(\sigma, T, z) = \pi_0^f(T) + \sigma \eta / \rho - \phi_{II}(T)(1 - 2z) \quad (11)$$

gdzie  $\phi_{II}(T) = \bar{u}_0 - T \bar{s}_0$ , zaś  $\bar{s}_0$  jest stałą materiałową modelu. Człon  $\phi_{II}(T)z(1 - z)$  określa w globalnej postaci energię swobodną wewnętrznych oddziaływań pomiędzy fazą macierzystą i martenzytyczną w trakcie zachodzenia przemiany fazowej.

Wyrażenia  $d_\varepsilon \pi^f$  oraz  $H_\varepsilon^{(\alpha)}$  ( $\alpha = 1, 2$ ) występujące we wzorze (10) są zdefiniowane następująco

$$d_\varepsilon \pi^f = (\partial \pi^f / \partial \varepsilon) d\varepsilon + (\partial \pi^f / \partial T) dT = (2\mu_0 \eta / \rho) d\varepsilon - [\Delta s^* - \bar{s}_0(1 - 2z)] dT \quad (12)$$

$$H_\varepsilon^{(\alpha)} = k_\varepsilon^{(\alpha)} + (2\mu_0 \eta^2 / \rho) - 2\phi_{II}(T) \quad (13)$$

gdzie  $k_\varepsilon^{(\alpha)} = dk^{(\alpha)} / dz$ , oraz

$$k^{(1)}(z) = -[(\Delta s^* - \bar{s}_0 + 2r_1 \bar{s}_0 z) / a_1] \ln(1 - z) + 2r_1 \phi_{II}(M_s^0) z \quad (14)$$

$$k^{(2)}(z) = [(\Delta s^* + \bar{s}_0 - 2r_2 \bar{s}_0(1 - z)) / a_2] \ln z - 2r_2 \phi_{II}(A_s^0)(1 - z) \quad (15)$$

$a_1, a_2, r_1, r_2$  - oznaczają stałe fenomenologiczne modelu  $R_L$  charakteryzujące równanie kinetyki przemiany fazowej.

Temperatury  $M_s^0$  i  $A_s^0$  mogą być wyrażone za pomocą stałych materiałowych  $\Delta u^*, \Delta s^*, \bar{u}_0, \bar{s}_0$  następująco

$$M_s^0 = (\Delta u^* - \bar{u}_0) / (\Delta s^* - \bar{s}_0), \quad A_s^0 = (\Delta u^* + \bar{u}_0) / (\Delta s^* + \bar{s}_0) \quad (16)$$

Aby w pełni określić własności termomechaniczne izotropowego materiału z pamięcią kształtu model  $R_L$  wymaga dodatkowo określenia 5 stałych materiałowych  $(\Delta u^*, \Delta s^*, \bar{u}_0, \bar{s}_0, \eta)$  w stosunku do liniowej teorii termosprężystości, oraz dodatkowo 4 stałych  $(a_1, a_2, r_1, r_2)$  by określić kinetykę przemiany fazowej.

**3.3 Podstawowe równania dla prostego rozciągania.** Zanim zostaną sporządzone odpowiednie bilanse energetyczne niezbędne do określenia sprawności silników ciała stałego podane zostaną pewne pomocnicze wzory oraz podstawowe równania omawianych modeli materiałowych dla pewnej szczególnej ścieżki obciążenia jaką jest jednoosiowe rozciąganie.

Wyrażenie na intensywność naprężenia  $\sigma$  upraszcza się w tym wypadku do wzoru

$$\sigma = (2/3)^{1/2} |\sigma_1| \quad (17)$$

gdzie  $\sigma_1 = \sigma_{11} > 0$  jest jedyną w takim przypadku niezerową składową tensora naprężenia Cauchy'ego, z kolei  $\epsilon_1 = \epsilon_{11}, \epsilon_2 = \epsilon_{22} = \epsilon_3 = \epsilon_{33}$  są jedynymi niezerowymi składowymi tensora odkształcenia. Wykorzystując wzory (2) - (4) otrzymuje się uogólnione prawo Hook'a w postaci

$$\sigma_1 = E_0 (\epsilon_1 - \gamma \text{sign}(\epsilon_1) z - \alpha_0 (T - T_0)) \quad (18)$$

gdzie  $E_0$  i  $\gamma$  oznaczają moduł Younga i "amplitudę" płynięcia pseudosprężystego przy jednoosiowym rozciąganiu ( $\gamma = (2/3)^{1/2} \eta$ ).

Pełen zestaw równań płynięcia pseudosprężystego dla jednoosiowego rozciągania składa się z powyższego równania (18), równania temperatury (6) oraz z odpowiedniego równania kinetyki przemiany innego dla każdego z rozważanych modeli materiałowych (patrz Rys.(9)-(11)). Zostaną one kolejno przedstawione poniżej.

**3.3.1 Model R (materiał bez wewnętrznej dysypacji).** W przypadku modelu R intensywność naprężenia  $\sigma$  jak również naprężenie  $\sigma_1$  podczas jednoosiowego rozciągania pozostaje stałe podczas odwracalnego płynięcia pseudosprężystego przy zachowaniu stałej temperatury. Wartość krytyczną intensywności naprężenia przy jakiej zachodzi płynięcie pseudosprężyste  $\sigma^{AM} = \sigma^{MA}$  w zależności od temperatury można określić z równań (5), (7)-(9)

$$\sigma^{AM}(T) = -\rho \pi_0'(T) / \eta = -(\rho / \eta)(\Delta u^* - T \Delta s^*) \quad (19)$$

Powyższy wzór obowiązuje ogólnie w złożonym stanie naprężenia. Aby otrzymać wzór na naprężenie krytyczne dla jednoosiowego rozciągania, należy zastąpić w powyższym wzorze  $\sigma^{AM}$  przez  $\sigma_1$ , zaś  $\eta$  przez  $\gamma$ . Udział masowy martenzytu można wyznaczyć ze wzoru  $z = f / \eta$  (patrz wzór (8)).

**3.3.2 Model  $R_L$  z idealnym płynięciem pseudosprężystym (materiał z wewnętrzną dysypacją).** W przypadku modelu  $R_L$  opisującego materiał wykazujący idealne płynięcie pseudosprężyste, podobnie jak w modelu R intensywność naprężenia w złożonych stanach obciążenia oraz naprężenie  $\sigma_1$  podczas jednoosiowego rozciągania także pozostają stałe w trakcie przemiany fazowej jeśli będzie zachowana stałość temperatury. Związki pomiędzy krytycznymi intensywnościami naprężeń płynięcia pseudosprężystego  $\sigma^{AM}, \sigma^{MA}$

oraz temperaturą można teraz określić z warunku  $\pi^f(\sigma, T, z) = 0$  (patrz wzór (11)) podstawiając  $z = 0$  oraz  $z = 1$ , odpowiednio skąd

$$\sigma^{AM}(T) = -(\rho / \eta)(\Delta u^* - T\Delta s^* - \bar{u}_0) \quad (20)$$

$$\sigma^{MA}(T) = -(\rho / \eta)(\Delta u^* - T\Delta s^* + \bar{u}_0)$$

Wartości naprężeń krytycznych dla jednoosiowego rozciągania otrzymuje się przez zastąpienie w powyższych wzorach krytycznych intensywności naprężeń przez krytyczne naprężenia jednoosiowe, zaś  $\eta$  przez  $\gamma$ .

Równania kinetyki dla materiału wykazującego idealne płynięcie pseudosprężyste można otrzymać z ogólnych równań  $R_L$  modelu po dokonaniu następujących podstawień:

$$\alpha_0 \equiv 0, \bar{s}_0 \equiv 0, H_e^{(\alpha)} = (2\mu_0\eta^2 / \rho), k_z^{(\alpha)} = 2\phi_{\eta}(T); \quad (\alpha = 1,2) \quad (21)$$

**3.3.3 Model  $R_L$  z nieliniowym wzmocnieniem (materiał z wewnętrzną dysypacją).** Parametryczne równania pseudosprężystego płynięcia dla materiału z wewnętrzną dysypacją i nieliniowym wzmocnieniem, w stanie jednoosiowego rozciągania można otrzymać poprzez scałkowanie równania (10)

a) w przypadku przemiany wprost (austenit - martenzyt)

$$\sigma_1(T, z) = (\rho / \gamma) \left[ \phi_{\eta}(T)(1 - 2z) - \pi_0^f(T) + k^{(1)}(z) - k^{(1)}(z_{\min}) \right] \quad (22)$$

gdzie  $z_{\min}$  oznacza stopień zaawansowania przemiany fazowej, jaki został osiągnięty podczas ostatniej przemiany odwrotnej (jeśli nie było żadnej przemiany odwrotnej to należy przyjąć  $z_{\min} = 0$ ).

b) w przypadku przemiany odwrotnej

$$\sigma_1(T, z) = (\rho / \gamma) \left[ \phi_{\eta}(T)(1 - 2z) - \pi_0^f(T) + k^{(2)}(z) - k^{(2)}(z_{\max}) \right] \quad (23)$$

gdzie  $z_{\max}$  oznacza stopień zaawansowania przemiany fazowej, jaki został osiągnięty podczas ostatniej przemiany wprost. W przypadku gdy nie są spełnione kryteria wymagane dla zachodzenia przemiany fazowej, należy wykorzystywać

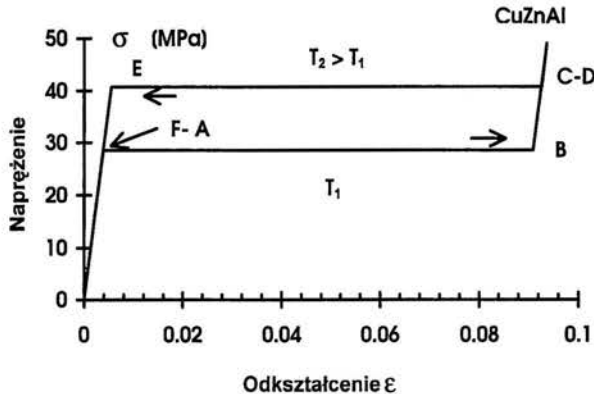
uogólnione prawo Hooke'a (18) z zachowaniem stałej wartości zmiennej  $z$ . Związki pomiędzy krytycznymi intensywnościami naprężeń rozpoczęcia przemiany fazowej wprost i przemiany odwrotnej  $\sigma^{AM}, \sigma^{MA}$  oraz temperaturą określone są wzorami (20). Intensywność naprężenia nie pozostaje stała w trakcie przemiany fazowej dla takiego materiału.

#### 4. Obiegi porównawcze silników ciała stałego

By określić sprawność termodynamiczną określonej maszyny cieplnej, niezbędne jest zdefiniowanie pewnego wyidealizowanego obiegu termodynamicznego, który najlepiej opisuje zjawiska zachodzące w danej maszynie. Taki obieg nazywa się zazwyczaj 'obiegami porównawczymi'. Przykładem może tu być, powszechnie znany obieg Carnot'a, który przyjmuje się za podstawę do obliczeń sprawności idealnego silnika cieplnego, obieg Joule'a przyjmowany jest jako obieg porównawczy dla turbinowego silnika odrzutowego, podczas gdy obieg Clausius'a-Rankine'a jest zazwyczaj przyjmowany jako obieg porównawczy elektrowni parowych. Te obiegi umożliwiają analizę termodynamiczną określonego urządzenia, a zatem umożliwiają ewentualne podniesienie sprawności silnika poprzez maksymalne zbliżenie się do sprawności obiegu Carnota. Czyni się przy tym istotne założenie, że procesy termodynamiczne mające miejsce w trakcie realizacji tych obiegu są odwracalne w sensie termodynamicznym. W przypadku rzeczywistych materiałów z pamięcią kształtu, takie obiegi nie są odpowiednie ponieważ przemiany  $A \rightarrow M$  (austenit-martenzyt) oraz  $M \rightarrow A$  nie są odwracalne, i nie można ich nawet myślowo wyidealizować (jak to się często czyni przy rozważaniach termodynamicznych) bez utraty istotnej treści fizycznej. Oznacza to, że materiał SMA traktowany jako czynnik roboczy nie jest i nie może być traktowany jako odwracalny w sensie termodynamicznym. Sytuacja ta wymaga wprowadzenia obiegu porównawczego w sensie uogólnionym. Cykl uogólniony generalnie rzecz biorąc będzie indywidualnie zależał od przyjętego modelu konstytutywnego opisującego materiał (właściwego dla konkretnego czynnika roboczego), i nie będzie przebiegał wyłącznie po stanach równowagi termodynamicznej w sposób odwracalny. Jednakże jak zobaczymy poniżej, gdy materiał asymptotycznie będzie zbliżał się do materiału bez wewnętrznej dysypacji, obiegi te będą asymptotycznie zbiegały do odpowiedniego obiegu odwracalnego. Obiegi porównawcze dyskutowanych modeli konstytutywnych zostaną szczegółowo opisane poniżej. Należy tutaj jeszcze zaznaczyć iż czynnik roboczy, ogólnie rzecz biorąc może pracować w złożonych stanach naprężenia czy odkształcenia.



**4.1 Model R.** Na Rys.13 pokazano we współrzędnych  $\sigma - \varepsilon$  ( $\sigma$  - intensywność naprężenia,  $\varepsilon$  - intensywność odkształcenia) uogólniony termodynamiczny obieg porównawczy silnika ciała stałego dla modelu R. Model ten można zastosować do opisu materiału SMA (czynnika roboczego) wykazującego brak lub niewielką wewnętrzną dysypację (pętlę histerezy). Charakterystyczne punkty obiegu zostały oznaczone literami A-B-C-D-E-F-A. Dane przedstawiają typowe uśrednione wartości dla monokryształu stopu CuZnAl. Ten sam obieg przedstawiony we współrzędnych  $T-s$  przedstawiony jest na Rys.14. Efekty cieplne, które mają miejsce w obiegu są ukazane na tym rysunku w rzeczywistych proporcjach. Na osi odciętych zaznaczono różnicę entropii właściwych ( $s-s_0$ ), przy czym  $s_0$  oznacza tutaj entropię czynnika w punkcie A obiegu. Efekt cieplny związany z efektem piezokalorycznym jako niewielki w porównaniu z innymi efektami został pominięty na tym rysunku.



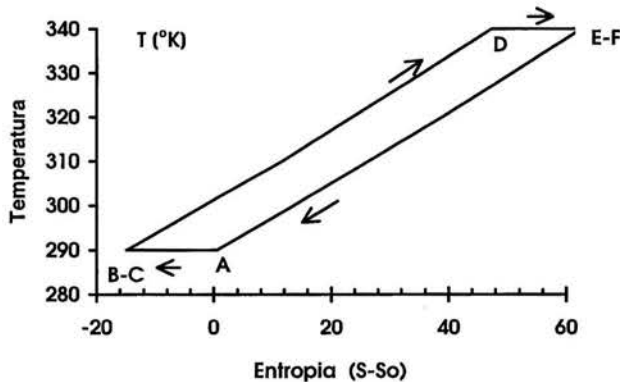
Rys. 13. Obieg porównawczy silnika ciepłego pracującego z idealnym termodynamicznie czynnikiem roboczym (Model R)

Przedstawiony obieg porównawczy składa się z następujących cząstkowych odwracalnych procesów składowych (patrz Rys.13):

1. *Proces A-B.* Element wykonany z materiału z pamięcią kształtu, całkowicie w stanie austenitycznym, w temperaturze  $T_1 = const$  (temperatura chłodnicy) oraz pod stałym naprężeniem, którego intensywność wynosi  $\sigma^{AM}(T_1) = const$  jest obciążany mechanicznie, aż do zakończenia przemiany martenzytycznej. (Podkreślamy jeszcze raz, że  $\sigma^{AM}$  oznacza tutaj krytyczną intensywność naprężenia zachodzenia przemiany martenzytycznej (cf. (19)).

2. *Proces B-C.* Element w stanie martenzytycznym, w temperaturze  $T_1 = const$ , jest obciążany mechanicznie od intensywności naprężenia  $\sigma^{AM}(T_1)$  do intensywności naprężenia  $\sigma^{MA}(T_2) > \sigma^{AM}(T_1)$ .
3. *Proces C-D.* Element jest ogrzewany od temperatury  $T_1$  do temperatury  $T_2$  (temperatura źródła ciepła), przy zachowaniu stałej wartości intensywności naprężenia.
4. *Proces D-E.* Element odzyskuje swój pierwotny kształt ulegając przemianom odwrotnej (martenzyt-austenit), w stałej temperaturze  $T_2 = const$  oraz przy stałej intensywności naprężenia  $\sigma^{MA}(T_2) = const$ .
5. *Proces E-F.* Element jest odciążany mechanicznie przy stałej temperaturze  $T_2$  od intensywności naprężenia  $\sigma^{MA}(T_2)$  do intensywności naprężenia  $\sigma^{AM}(T_1)$ .
6. *Proces F-A.* Element jest ochładzany od temperatury  $T_2$  do temperatury  $T_1$ , przy zachowaniu stałej wartości intensywności naprężenia.

Na skutek niniejszego cyklu (A-B-C-D-E-F-A) wykonywana jest praca mechaniczna nad otoczeniem, kosztem ciepła pobranego ze źródła ciepła przy temperaturze  $T_2$  i oddanego w części do chłodnicy przy temperaturze  $T_1$ . Szczegółowy bilans energetyczny niniejszego obiegu zostanie przedstawiony w dalszej części rozdziału.

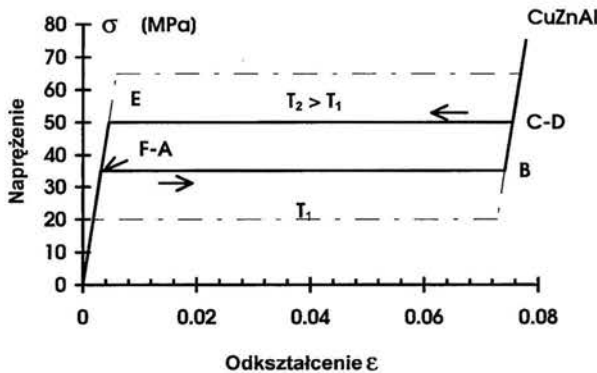


Rys. 14. Obieg porównawczy silnika cieplnego pracującego z idealnym termodynamicznie czynnikiem roboczym (współrzędne  $T - s$ ; Model R)

**4.2 Model  $R_L$  z idealnym płynięciem pseudospężystym.** Na Rys.15 literami A-B-C-D-E-F-A zaznaczono we współrzędnych  $\sigma - \varepsilon$  obieg termodynamiczny silnika cieplnego pracującego z czynnikiem roboczym wykazującym w trakcie przemiany fazowej idealne płynięcie pseudospężyste oraz pętlę histerezy. Do

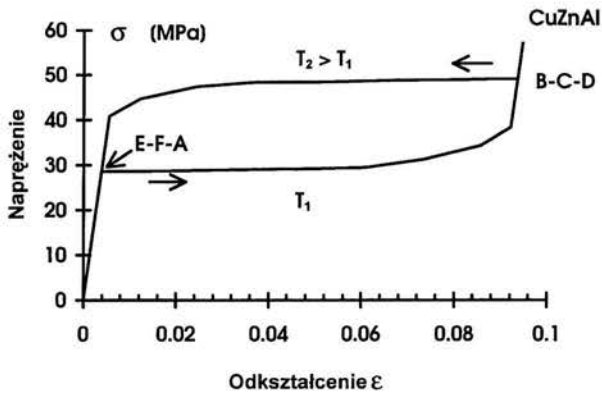


opisu takiego materiału, przy rozważaniu sprawności silnika ciała stałego, może być zastosowany model  $R_L$  z równaniem kinetyki przemiany opisującym idealne płynięcie pseudosprężyste. W trakcie obiegu czynnik taki podlega procesom nieodwracalnym w sensie termodynamicznym. Opis obiegu porównawczego dla silnika z takim czynnikiem będzie "formalnie" dokładnie taki sam jak ten podany powyżej dla silnika pracującego z idealnym termodynamicznie czynnikiem. Różnica pomiędzy tym obiegiem, a obiegiem dla modelu R polega na tym, że proces A-B tym razem przebiega po górnej gałęzi pętli histerezy dla temperatury  $T_1$ , podczas gdy proces D-E przebiega po dolnej gałęzi pętli histerezy dla temperatury  $T_2$ .



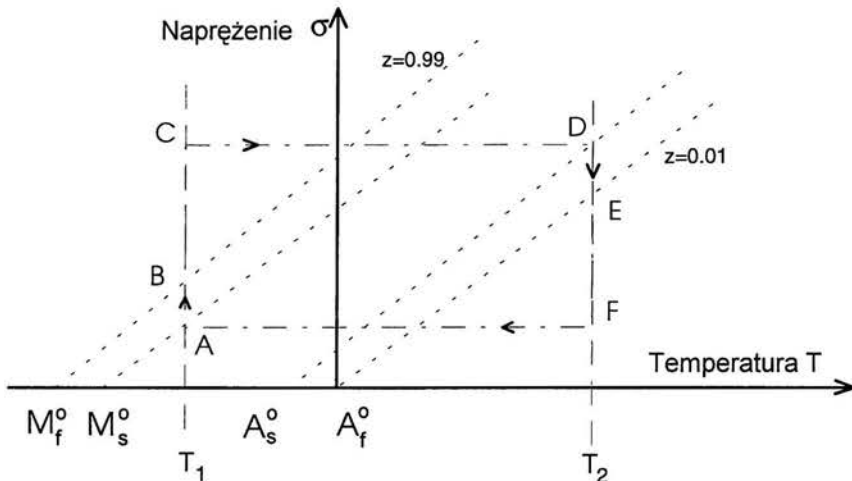
Rys. 15. Uogólniony obieg porównawczy silnika cieplnego pracującego z czynnikiem roboczym wykazującym idealne płynięcie pseudosprężyste oraz pętlę histerezy (model  $R_L$ )

**4.3 Model  $R_L$  z nieliniowym wzmocnieniem.** Obieg porównawczy silnika cieplnego pracującego z czynnikiem roboczym wykazującym w trakcie przemiany fazowej nieliniowe wzmocnienie oraz wewnętrzną dysypację również można przeanalizować przy pomocy modelu  $R_L$ . Obieg takiego silnika składa się z dwóch izoterm oraz dwóch izostat (patrz Rys.16 i Rys.17). Izotermiczny proces A-B-C zachodzi w temperaturze  $T_1$  (temperatura chłodnicy), podczas gdy izotermiczny proces D-E-F zachodzi w temperaturze  $T_2$  (temperatura źródła ciepła). Zazwyczaj "całkowita" martenzytyczna przemiana fazowa jest określona pewnymi umownymi wartościami określającymi jej początek i koniec. Najczęściej przyjmowanymi wartościami są  $z = 0.01$  oraz  $z = 0.99$ . Dwie pary kropkowanych linii na Rys.16 przedstawiają odpowiednio początek i koniec przemiany martenzytycznej i austenicyzacji, dla podanych powyżej wartości. W omawianym obiegu porównawczym zakłada się, że przemiany fazowe są całkowite.



Rys 16. Uogólniony obieg porównawczy silnika cieplnego pracującego z czynnikiem roboczym wykazującym nieliniowe wzmocnienie (model  $R_L$ )

Warunek ten wymaga by linie izostat górnej i dolnej (intensywność napężenia utrzymywana na stałym poziomie) leżały w pasie określonym przez izotermy, a jednocześnie linia górnej izostaty nie może leżeć poniżej linii C-D (patrz Rys. 17), podczas gdy linia dolnej izostaty nie może leżeć powyżej linii A-F. Obieg zaznaczony literami A-B-C-D-E-F na Rys.17 został przyjęty jako uogólniony obieg porównawczy dla silnika ciała stałego pracującego z czynnikami roboczymi, które podlegają opisowi konstytutywnemu modelu  $R_L$ .



Rys. 17. Uogólniony obieg porównawczy silnika cieplnego ciała stałego pracującego na czynniku roboczym SMA (współrzędne  $\sigma - T$ )

Obieg ten ma identyczną "formalną" postać także dla modelu R, jednak różni się on od obiegu dla modelu  $R_L$ , ze względu na to iż w przypadku modelu R wszystkie stany zaznaczone na wykresie są stanami równowagi termodynamicznej podczas, gdy tak nie jest w przypadku modelu  $R_L$ . Sytuacja jest tutaj podobna do tej jaka występuje przy przedstawianiu np. rozprężania pary w turbinie kiedy wykreśla się pewną krzywą na wykresie stanów równowagi, podczas gdy w rzeczywistym procesie nie są to stany równowagi termodynamicznej.

Powyżej zaproponowano trzy obiegi porównawcze dla trzech różnych czynników roboczych silnika ciała stałego. We współrzędnych  $\sigma - T$  mają one identyczną postać. Obiegi te opisują te same procesy "technologiczne" zmierzające do konwersji energii zmagazynowanej w zbiorniku ciepła na pracę mechaniczną. Jednakże charakterystyki poszczególnych procesów są różne ponieważ dla różnych modeli konstytutywnych modelujących rzeczywiste zachowanie materiałów z pamięcią kształtu przebiegają one po stanach mniej lub bardziej oddalonych od stanów pełnej równowagi termodynamicznej. W związku z tym, koncepcja obiegu porównawczego szczególnie dla dwóch ostatnich omawianych czynników (model  $R_L$ ) musi być rozumiana w sensie uogólnionym, ponieważ odmiennie niż klasycznie niektóre procesy w zaproponowanych obiegach porównawczych przebiegają w sposób nieodwracalny. Konieczność wprowadzenia takich obiegów wynika z termodynamicznej nieodwracalności niektórych procesów zachodzących w materiale jako takim, a zatem wewnętrznych strat dysypatywnych. Nadal jednak zaproponowane obiegi można nazywać obiegami porównawczymi, gdyż jak zobaczymy w dalszej części pracy, pozwalają one bardzo dobrze ocenić straty związane z wewnętrznymi procesami dysypatywnymi w materiale (czyli jego termodynamiczną nieidealnością), i przy ich niewystępowaniu zbiegają asymptotycznie do tego samego klasycznego obiegu porównawczego posługującego się procesami przebiegającymi po stanach pełnej równowagi termodynamicznej. Należy zwrócić uwagę, że wszystkie modele obowiązują w zakresie pseudosprężystego zachowania materiałów z pamięcią kształtu tj. powyżej temperatury  $A_f^0$ . Podczas analizy sprawności silników ciała stałego w przypadku modelu  $R_L$  wykorzystywane są górne gałęzie pętli histerezy w temperaturze  $T_1$ . Gałęzie te mogą być poprawnie opisane przez ten model już w temperaturach  $T_1$ , które spełniają warunek  $M_s^0 < T_1$  (tj. tam gdzie intensywność naprężenia krytycznego  $\sigma^{AM}(T_1)$  wyliczana ze wzoru (20)<sub>1</sub> jest większa od zera). Choć omawiane modele obowiązują w zakresie pseudosprężystym zachowania materiałów SMA tj. dla temperatur  $A_f^0 < T_1$  tendencja do ekstrapolacji poniżej temperatury  $A_f^0$  wynika z faktu, że do realizacji obiegu termodynamicznego silnika potrzebna jest tylko górna gałąź pętli histerezy w temperaturze chłodnicy  $T_1$ , a to z kolei pozwala pracować przy konkretnym czynniku roboczym na szerszej różnicy temperatur. Warunek  $\sigma^{AM}(T_1) > 0$  (wzór (20)<sub>1</sub>) wyznacza dolną operacyjną

temperaturę  $T_1$  chłodnicy, z którą dany konkretny czynnik roboczy może pracować. Istnieje także ograniczenie na temperaturę źródła ciepła w obiegu przy zadanym czynniku roboczym. Jest ona wyznaczona przez warunek, aby maksymalna intensywność naprężenia  $\sigma^{\text{MAX}}(T_2)$  występująca w obiegu termodynamicznym silnika nie przekroczyła granicy płynięcia plastycznego materiału SMA w temperaturze  $T_2$  (tj.  $\sigma^{\text{MAX}} \leq Y_A(T_2)$ ;  $Y_A$  - granica płynięcia plastycznego materiału). Analizowane obiegi porównawcze silnika ciała stałego mogą być porównane z jakościowo im najbliższym obiegiem porównawczym dla elektrowni parowej tj. obiegiem Clausius'a-Rankine'a. Zarówno w przypadku silnika ciała stałego, jak i w przypadku elektrowni parowej ciepło utajone przemiany fazowej jest wykorzystywane do wygodnej technologicznie zamiany energii w formie ciepła na pracę mechaniczną. Jednakże, charakter tej konwersji jest różny w obu tych przypadkach. W obiegu Clausius'a-Rankine'a proces pochłaniania ciepła (podczas przemiany fazowej), oraz proces wykonywania pracy mechanicznej (poprzez rozprężanie pary w turbinie) może być i jest wyraźnie rozdzielony. W przypadku silnika ciała stałego czynnik roboczy jednocześnie pobiera ciepło i wykonuje pracę mechaniczną, zaś procesów tych nie można rozdzielić w czasie. Taka sytuacja ma swoje wady i zalety np. czynnik roboczy nie musi być transportowany z "kotła" do innego urządzenia "turbiny" po to by uzyskać pracę mechaniczną. W wyniku tego nie ma potrzeby konstruowania specjalnych urządzeń do tego celu "turbiny ciała stałego".

## 5. Bilanse i wyrażenia na sprawność silników ciała stałego

Sprawność termodynamiczna silnika cieplnego jest zdefiniowana następującym wzorem

$$\eta_p = (Q_d - Q_w) / Q_d \quad (24)$$

gdzie  $Q_d$  - całkowite ciepło dostarczone do systemu z otoczenia podczas obiegu,  
 $Q_w$  - całkowite ciepło oddane z systemu do otoczenia podczas obiegu.

Modele R i  $R_L$  pozwalają na wyznaczenie sprawności silnika ciała stałego, w którym czynnik roboczy pracuje w złożonym stanie naprężenia.

### Model R

Bilans energetyczny poszczególnych procesów można przeprowadzić wykorzystując równanie dla temperatury (6) po podstawieniu  $\alpha_0 \equiv 0$ ,  $\bar{u}_0 \equiv 0$  oraz wzór (19), wtedy

$$q_{AB} = \int_A^B dq = - \int_0^1 \Delta s^* \cdot T_1 \cdot dz = -\Delta s^* \cdot T_1$$

$$q_{BC} = \int_B^C dq = 0$$

$$q_{CD} = \int_C^D dq = \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot dT = c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

$$q_{DE} = \int_D^E dq = - \int_1^0 \Delta s^* \cdot T_2 \cdot dz = \Delta s^* \cdot T_2$$

$$q_{EF} = \int_E^F dq = 0$$

$$q_{FA} = \int_F^A dq = \int_{T_2}^{T_1} c_p \cdot dT = -c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

skąd

$$Q_d = q_{BC} + q_{CD} + q_{DE} = c_p \cdot (T_2 - T_1) + \Delta s^* \cdot T_2 \quad (25)$$

$$Q_w = -(q_{AB} + q_{EF} + q_{FA}) = c_p \cdot (T_2 - T_1) + \Delta s^* \cdot T_1$$

Zatem, wzór na sprawność dla modelu R (idealny termodynamicznie czynnik roboczy) przyjmuje postać

$$\eta_p = \frac{\Delta s^* \cdot (T_2 - T_1)}{\Delta s^* \cdot T_2 + c_p \cdot (T_2 - T_1)} \quad (26)$$

na podstawie (24) i (25). Gdyby tak skonstruować silnik, aby możliwe było przekazywanie ciepła od czynnika chłodzonego z temperatury  $T_2$  do temperatury  $T_1$  podczas procesu F-A (por. Rys.14) do czynnika ogrzewanego z temperatury  $T_1$  do temperatury  $T_2$  podczas procesu C-D, to wtedy mielibyśmy do czynienia z tzw. regeneracją ciepła. Taki właśnie zabieg jest powszechnie stosowany w obiegach elektrowni parowych. Całkowite ciepło pobrane podczas obiegu z pełną regeneracją wyniosłoby  $Q_d = \Delta s^* T_2$ , podczas gdy ciepło oddane do otoczenia wyniosłoby wtedy  $Q_w = \Delta s^* T_1$ . A zatem sprawność termodynamiczna silnika wyniosłaby

$$\eta_r = \eta_c = \frac{\Delta s^* \cdot (T_2 - T_1)}{\Delta s^* \cdot T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (27)$$

Pełna regeneracja ciepła prowadzi w tym wypadku do obiegu Carnot'a i sprawności obiegu Carnot'a.

#### *Model $R_L$ z nieliniowym wzmocnieniem*

Bilans energetyczny obiegu porównawczego jest następujący:

Oznaczając przez  $A(T, z) = -(\eta / \rho)\sigma(t, z) - \Delta u^* + \bar{u}_0(1 - 2z)$  oraz przyjmując  $\alpha_0 = 0$  (rozszerzalność termiczna ma znikomy wpływ na sprawność silnika) z równania dla temperatury (6) jest

$$q_{ABC} = \int_A^C dq = \int_{z_A}^{z_C} A(T_1, z) dz \cong -\frac{\eta}{\rho} \int_{0.01}^{0.99} \sigma(T_1, z) dz - \Delta u^*$$

$$q_{CD} = \int_C^D dq = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{z_C}^{0.99} A(\sigma_C, z) dz \cong c_p(T_2 - T_1)$$

$$q_{DEF} = \int_D^F dq = \int_{0.99}^{z_F} A(T_2, z) dz \cong \frac{\eta}{\rho} \int_{0.01}^{0.99} \sigma(T_2, z) dz + \Delta u^*$$

$$q_{FA} = \int_F^A dq = \int_{T_2}^{T_1} c_p dT + \int_{z_F}^{0.01} A(\sigma_A, z) dz \cong -c_p(T_2 - T_1)$$

Skąd

$$Q_d = q_{CD} + q_{DEF} = c_p \cdot (T_2 - T_1) + \frac{\eta}{\rho} \int_{0.01}^{0.99} \sigma(T_2, z) dz + \Delta u^* \quad (28)$$

$$Q_w = -(q_{ABC} + q_{FA}) = c_p \cdot (T_2 - T_1) + \frac{\eta}{\rho} \int_{0.01}^{0.99} \sigma(T_1, z) dz + \Delta u^*$$

Zatem wzór na sprawność przyjmuje postać

$$\eta_p = \frac{\frac{\eta}{\rho} \int_{0.01}^{0.99} (\sigma(T_2, z) - \sigma(T_1, z)) dz}{\frac{\eta}{\rho} \int_{0.01}^{0.99} \sigma(T_2, z) dz + c_p \cdot (T_2 - T_1) + \Delta u^*} \quad (29)$$

Sprawność obiegu z regeneracją ciepła wynosi

$$\eta_r = \frac{\frac{\eta}{\rho} \int_{0.01}^{0.99} (\sigma(T_2, z) - \sigma(T_1, z)) dz}{\frac{\eta}{\rho} \int_{0.01}^{0.99} \sigma(T_2, z) dz + \Delta u^*} \quad (30)$$

W przypadku jednoosiowego rozciągania, w miejsce wyrażeń na intensywność naprężeń  $\sigma(T_2, z)$ ,  $\sigma(T_1, z)$  podczas pseudosprężystego płynięcia należy podstawić odpowiednie wyrażenia obowiązujące w przypadku jednoosiowego stanu obciążenia (22), (23), by otrzymać

$$\eta_p \cong \frac{\int_{0.01}^{0.99} (k^{(2)}(z) - k^{(1)}(z)) dz}{\Delta s^* \cdot T_2 + c_p(T_2 - T_1) + \int_{0.01}^{0.99} k^{(2)}(z) dz} \quad (31)$$

*Model  $R_L$  z idealnym płynięciem pseudosprężystym*

Podobne obliczenia do tych przeprowadzonych powyżej w przypadku materiału wykazującego idealne płynięcie pseudosprężyste prowadzą do następujących

wyników (patrz wzory (28))

$$\begin{aligned} Q_d &= q_{BC} + q_{CD} + q_{DE} = c_p \cdot (T_2 - T_1) + \sigma^{MA}(T_2) \eta / \rho + \Delta u^* \\ Q_w &= -(q_{AB} + q_{EF} + q_{FA}) = c_p \cdot (T_2 - T_1) + \sigma^{AM}(T_1) \eta / \rho + \Delta u^* \end{aligned} \quad (32)$$

Zatem wzór na sprawność przyjmuje postać

$$\eta_p = \frac{\frac{\eta}{\rho} (\sigma^{MA}(T_2) - \sigma^{AM}(T_1))}{\frac{\eta}{\rho} \sigma^{MA}(T_2) + c_p \cdot (T_2 - T_1) + \Delta u^*} \quad (33)$$

Podstawienie wyrażeń (20) daje

$$\eta_p = \frac{\Delta s^* \cdot (T_2 - T_1) - 2\bar{u}_0}{\Delta s^* \cdot T_2 + c_p \cdot (T_2 - T_1) - \bar{u}_0} \quad (34)$$

W przypadku zastosowania regeneracji ciepła, która jest rozumiana w sensie podanym powyżej sprawność obiegu porównawczego wynosi:

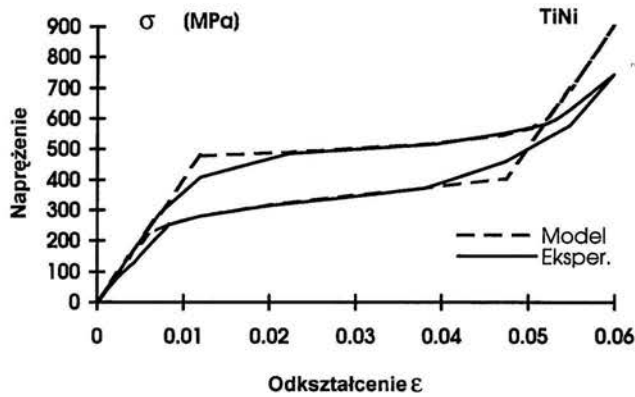
$$\eta_r = \frac{\Delta s^* \cdot (T_2 - T_1) - 2\bar{u}_0}{\Delta s^* \cdot T_2 - \bar{u}_0} \quad (35)$$

Wartości numeryczne sprawności silnika dla materiałów polikrystalicznych i monokrystalicznych obliczone na podstawie powyższych wzorów dla różnych modeli konstytutywnych podano w Tabelach 2 - 4 poniżej.

## 6. Dyskusja wyników

Do obliczeń numerycznych sprawności wykorzystano następujące dane materiałowe:

- a) monokryształ stopu CuZnAl (nie trenowany)  
Dane podane w artykule (Lexcelent, Raniecki, Rogueda 1992) [11]
- b) polikryształ stopu TiNi (nie trenowany)  
Dane otrzymane prywatnie
- c) polikryształ stopu TiNi (trenowany)  
Dane niezbędne do obliczeń jeśli chodzi o ten materiał zostały zidentyfikowane na podstawie wykresów przedstawionych w artykule Kawaguchi, Oshashi, Tobushi, 1991, oraz na Rys. 18. (dla  $N=100$ ,  $\epsilon_\theta = 8\%$ ) [19].



Rys. 18. Porównanie wyników eksperymentalnych z przewidywaniami modelu  $R_L$  dla jednoosiowego rozciągania (trenowany stop TiNi).

Na Rys.18 pokazano porównanie krzywej eksperymentalnej z krzywą otrzymaną dla modelu  $R_L$  w przypadku jednoosiowego rozciągania stopu TiNi przy wykorzystaniu zidentyfikowanych przez autora danych materiałowych.

Zidentyfikowane dane materiałowe omówione powyżej dla trzech reprezentatywnych materiałów SMA zostały zestawione w Tabeli 1.

Tabela 1. Dane materiałowe dla trzech reprezentatywnych materiałów SMA

	monokryształ CuZnAl nie trenowany	polikryształ TiNi nie trenowany	polikryształ TiNi trenowany
$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	8000	6500	6500
E [MPa]	11000	59150	39700
$\gamma$	0.071	0.064	0.0372
$c_p$ [J/kg <sup>o</sup> K]	392	530	530
$\Delta u^*$ [J/kg]	4131	17050	17560 (17644)
$\Delta s^*$ [J/kg <sup>o</sup> K]	15.4	60.3	53.8
$\bar{u}_0$ [J/kg]	31.1	3077	217.5 (508)
$\bar{s}_0$ [J/kg <sup>o</sup> K]	0.0	3.69	0.0
$a_1$ [1/ <sup>o</sup> K]	0.35	0.09	0.45
$a_1$ [1/ <sup>o</sup> K]	0.35	0.25	0.45
$r_1$	1.0	1.0	1.3
$r_2$	1.0	1.0	2.2



Tabela 2 przedstawia sprawności silnika ciała stałego obliczone na podstawie danych materiałowych dla monokryształu CuZnAl. W pierwszej kolumnie zawarto wyniki obliczeń otrzymane przy wykorzystaniu wzorów (26), (27) dla modelu R czyli z pominięciem wpływu strat wewnętrznych, w drugiej dla modelu  $R_L$  z równaniem kinetyki opisującym idealne płynięcie pseudosprężyste (33)-(35). W pierwszym wierszu podano sprawności dla obiegu porównawczego bez regeneracji, w drugim wierszu podano sprawności dla obiegu z regeneracją, a w trzecim wierszu sprawność dla obiegu Carnot'a. Ten ogólny schemat zastosowano kolejno dla każdego typu materiału. Taki sposób prezentacji pozwala szybko oszacować wpływ różnych czynników na sprawność, np. sprawność termodynamiczna silnika ciała stałego pozostaje na poziomie 3% w przypadku, gdy różnica temperatur pomiędzy źródłem ciepła i chłodnicą wynosi  $\Delta T = 80^{\circ}\text{K}$  (dla czynnika roboczego CuZnAl). Jeżeli rozważymy silnik ciała stałego pracujący w obiegu bez regeneracji ciepła to nieidealność czynnika roboczego pracującego w tym obiegu (CuZnAl) ma znacznie mniejsze znaczenie dla jego sprawności wypadkowej ( $\sim 5.3\%$ ) w stosunku do straty sprawności wynikającej z braku stosowania regeneracji ( $\sim 94.7\%$ ). Jeżeli jednak będziemy rozważali obieg silnika, w którym zastosowano regenerację ciepła to nieidealność czynnika roboczego powoduje spadek sprawności o około 4.5% w stosunku do tej jaką by uzyskano przy czynniku roboczym bez strat wewnętrznych ( $\Delta T = 80^{\circ}\text{K}$ ).

Tabela 2 Sprawności silnika ciała stałego w przypadku monokryształu CuZnAl

	Model R	Model $R_L$ z idealnym płyn. pseudospręż.
CuZnAl; monokryształ $T_1 = 293^{\circ}\text{K}$ , $\Delta T = 50^{\circ}$		
$\eta_p$	3.09%	2.85%
$\eta_r$	14.58%	13.48%
$\eta_c$	14.58%	-----
$T_1 = 293^{\circ}\text{K}$ , $\Delta T = 80^{\circ}$		
$\eta_p$	3.32%	3.16%
$\eta_r$	21.45%	20.48%
$\eta_c$	21.45%	-----

W Tabeli 3 przedstawiono wartości liczbowe sprawności jakie wyliczono po podstawieniu danych materiałowych dla nietrenowanego polikryształu stopu TiNi przy wykorzystaniu wzorów dla modelu R, czyli z pominięciem wpływu strat wewnętrznych ( $\Delta T = 80^{\circ}\text{K}$ ). W przypadku zastosowania wzorów dla modelu  $R_L$  z równaniem kinetyki opisującym nieliniowe wzmocnienie, który to model

poprawnie opisuje zachowanie polikrystalicznego stopu TiNi okazuje się, że działanie silnika jest możliwe jedynie wtedy, gdy różnica temperatur pomiędzy źródłem ciepła i chłodnicą wynosi co najmniej  $\Delta T \cong 80^\circ \text{K}$ . Ta krytyczna różnica temperatur wynika ze wzoru (31) po przyrównaniu  $\eta_p$  do zera. Tak duża wymagana różnica temperatur jest spowodowana dużą pętlą histerezy nie trenowanego stopu TiNi, i w zasadzie wyklucza skonstruowanie rzeczywistego silnika ciała stałego funkcjonującego w oparciu o taki nietrenowany materiał.

Tabela 3. Sprawności silnika ciała stałego w przypadku polikryształu TiNi (nie trenowanego).

	Model R
TiNi; polikryształ, nie trenowany $T_1 = 293^\circ \text{K}$ , $\Delta T = 80^\circ$	
$\eta_p$	7.43%
$\eta_r$	21.45%
$\eta_c$	21.45%

W Tabeli 4. przedstawiono sprawności silnika ciała stałego pracującego z "trenowanym" polikryształem stopu TiNi wyliczone dla dwóch różnic temperatur pomiędzy źródłem ciepła i chłodnicą.

Tabela 4. Sprawności silnika ciała stałego w przypadku polikryształu TiNi (trenowanego)

	Model R	Model $R_L$		Model R	Model $R_L$
Polikryształ TiNi trenowany $T_1 = 323^\circ \text{K}$ , $\Delta T = 50^\circ$			Polikryształ TiNi trenowany $T_1 = 323^\circ \text{K}$ , $\Delta T = 80^\circ$		
$\eta_p$	5.78%	3.68%	$\eta_p$	6.72%	5.20%
$\eta_r$	13.4%	8.68%	$\eta_r$	19.85%	15.66%
$\eta_c$	13.4%	-----	$\eta_c$	19.85%	-----
		-			-

Jak można stwierdzić na podstawie wyników przedstawionych w Tabelach 2 i 4 odpowiednia modyfikacja obecnie proponowanych w literaturze konstrukcji silników ciała stałego (patrz sekcja 2 niniejszej pracy), tak aby zrealizować regenerację ciepła pozwoliłaby na znaczne podniesienie ich sprawności. Na przykład regeneracja ciepła pozwala na podniesienie sprawności silnika

pracującego z trenowanym stopem TiNi jako czynnikiem roboczym o około 10%, przy różnicy temperatur  $\Delta T = 80$  °C. Innym rozwiązaniem w przypadku stopów TiNi może być "praca" na innej przemianie fazowej. Rozważania podane tutaj dotyczyły przemiany martenzytycznej. Istnieje również możliwość oparcia pracy silnika ciała stałego na tzw. R-fazowej przemianie pre-martenzytycznej. Przemianie tej podlegają stopy TiNi wykazujące pamięć kształtu po poddaniu ich odpowiedniej obróbce cieplnej w zakresie odkształceń poniżej 1%. Ze względu na mniejsze odkształcenia przy jakich zachodzi ta przemiana podnosi się wytrzymałość zmęczeniowa czynnika roboczego. W przypadku tej przemiany szerokość pętli histerezy jest w zasadzie do pominięcia (brak strat wewnętrznych). Także bardzo korzystną z punktu widzenia sprawności wartość ma parametr materiałowy  $\Delta s^*$ .

Czynnik roboczy jakim jest materiał z pamięcią kształtu nie może pracować w dowolnym zakresie temperatur. Istnieją ograniczenia zarówno z góry jak i z dołu. Ograniczenie dolne stanowi jak już wspominaliśmy temperatura początku przemiany martenzytycznej w stanie beznapięzeniowym  $M_s^0$ , zaś ograniczenie górne temperatura przy jakiej nie następuje jeszcze płynięcie plastyczne materiału dla maksymalnej występującej w obiegu termodynamicznym intensywności naprężenia  $\sigma^{\text{MAX}}$  tj. musi być spełniony warunek  $\sigma^{\text{MAX}}(T_2) \leq Y_A(T_2)$  ( $Y_A$  - granica plastyczności materiału). Z drugiej strony zakres temperatur pracy dla konkretnego czynnika roboczego powinien być dobrze wykorzystany. Wymaga to odpowiedniego doboru składu chemicznego czynnika roboczego, oraz ewentualnie obróbki termomechanicznej ("treningu") tak, aby otrzymać odpowiednie temperatury charakterystyczne stopu.

## 7. Wnioski

W niniejszym rozdziale przeprowadzono obliczenia analityczne i numeryczne mające na celu określenie sprawności silnika ciała stałego. Przeanalizowano różne modele konstytutywne oraz różne rodzaje materiałów z pamięcią kształtu. Główne wyniki mogą być podsumowane następująco:

- a) Jeśli czynnik roboczy wykazuje dużą pętlę histerezy, to z praktycznego punktu widzenia uniemożliwia to konstrukcję silnika ciała stałego pracującego w oparciu o taki czynnik roboczy, chociaż sprawność takiego silnika obliczona przy pomocy termodynamiki równowagowej (z pominięciem strat wewnętrznych; model R) wskazywałaby na taką możliwość (por. Tabela 3).
- b) Polikrystaliczne stopy TiNi wymagają 'treningu' zmniejszającego pętlę histerezy przed ich zastosowaniem w silnikach ciała stałego jako czynnik roboczy.
- c) Typowe wartości liczbowe sprawności termodynamicznej silnika ciała stałego dla monokrystalicznych materiałów CuZnAl są (por. Tab.2) na poziomie 3%, podczas gdy wartości sprawności dla trenowanych stopów polikrystalicznych TiNi

są na poziomie 5% (Tab. 4) przy różnicy temperatur źródła ciepła i chłodnicy  $\Delta T = 80^\circ\text{K}$ .

d) Jako materiału dobrego do zastosowania jako czynnik roboczy silnika ciała stałego, należy poszukiwać materiału z pamięcią kształtu o możliwie wysokiej wartości stosunku  $\Delta s^*/c_p$  i możliwie małej wartości parametru  $\bar{u}_0$  (w przypadku przemiany martenzytycznej oznacza to małą pętlę histerezy). Ostatnie prace eksperymentalne wskazują, że takim bardzo dobrym materiałem dla silnika ciała stałego mogłyby być materiały podlegające tzw. R-fazowej przemianie pre-martenzytycznej. Materiały z pamięcią kształtu podlegające tej przemianie wykazują bardzo wąską pętlę histerezy i posiadają około dwukrotnie większą wartość liczbową parametru  $\Delta s^*$  w porównaniu do wartości tego parametru dla tego samego materiału podlegającego zwykłej przemianie martenzytycznej.

e) Zastosowanie regeneracji ciepła może radykalnie podnieść sprawność silnika ciała stałego, np. o około 10% w przypadku trenowanego stopu TiNi przy  $\Delta T = 80^\circ\text{C}$ .

f) Czynnik roboczy powinien być indywidualnie dobierany (przygotowywany), dla każdego zakresu temperatur w którym dany silnik ciała stałego ma pracować.

g) Należy prowadzić prace badawcze nad silnikami ciała stałego, w których czynnik roboczy pracuje w złożonym stanie naprężenia, tak by umożliwić techniczną implementację procesu regeneracji ciepła.

Przeprowadzone w niniejszym rozdziale obliczenia są lokalne, i nie biorą pod uwagę warunków wymiany ciepła. By bardziej precyzyjnie określić sprawność silnika ciała stałego należy przeprowadzić obliczenia numeryczne dla sprzężonego termomechanicznego problemu połowego. Krokiem w tym kierunku jest implementacja równań konstytutywnych dla materiałów z pamięcią kształtu w metodzie elementu skończonego.

## Literatura

- [1] M.Ahlers, On the usefulness of martensitic transformations for energy conversion, Scripta Metall., Vol 9, str.71, 1975
- [2] B.Cunningham, K.H.G.Ashbee, Marmem engines, Acta Metallurgica, Vol 25, str.1315-1321, 1977
- [3] L.Delaey, R.V.Krishnan, H.Tas, H.Warlimont, Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations, Part 1, 2 and 3, J.Mater.Sci., 9, str.1521-1555, 1974
- [4] L.Delaey, G.Lepelleire, The Temperature-Entropy diagram of 'Solid State Engines' and 'Solid State Heat Pumping Systems' with shape memory alloys, Scripta Metallurgica, Vol.10, str.959-964, 1976
- [5] B.Fedelich, G.Zanzotto, One dimensional quasistatic nonisothermal evolution of shape-memory material inside the hysteresis loop, Continuum Mech. Thermodyn. 3, str.251-276, 1991

- [6] W.S.Ginell, J.L.McNichols Jr., J.S.Cory, Nitinol Heat Engines for low-grade thermal energy conversion, *Mech.Engin.*, May, str.28,1979
- [7] A.A.Golestaneh, Energetic shape recovery associated with martensitic transformation in shape memory alloys, *Acta Metallurgica*, Vol 28, str.1427-1436,1980
- [8] Y.Huo, I.Müller, Nonequilibrium Thermodynamics of Pseudoelasticity, *Cont.Mech.Thermdyn.*, Vol.5, No.3, str.163,1993
- [9] H.Iwanaga, H.Tobushi, H.Ito, Basic research on output power characteristics of a shape memory alloy heat engine (Twin crank heat engine), *JSME Vol 31*, No 3, str.634-637,1988
- [10] M.Kawaguchi, Y.Ohashi, H.Tobushi, Cyclic characteristics of pseudoelasticity of TiNi alloys (Effect of maximum strain, test temperature and shape memory processing temperature), *JSME Vol 34*,1, str.76-82, 1991
- [11] C.Lexcellent, B.Raniecki, C.Rogueda, Pseudoelastic behaviour modelling of shape memory alloys CuZnSn and CuZnAl monocrystals, in "Modelling of Plastic Deformation and its Engineering Applications-Proc. of 13th Riso Int. Symposium on Materials Sci.", Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, Ed. S.I. Andersen et al., str.343-348,1992
- [12] I.Müller, H.Xu, On the pseudoelastic hysteresis, *Acta metallur. mat.*, Vol.39, str.263-271,1991
- [13] NKK Company, Report, [14] B.Raniecki, C.Lexcellent,  $R_L$  models of pseudoelasticity and their specifications for some shape memory alloys, *Europ. J. of Mechanics /Solids/*,1,13, str.1-30,1994
- [15] B.Raniecki, C.Lexcellent, K.Tanaka, Thermodynamic models of pseudoelastic behaviour of shape memory alloys, *Arch.Mech.*44,3, str.261-284,1992
- [16] P.Sittner, K.Hara, M.Takakura, M.Tokuda, Mie University Research Reports, 1994
- [17] H.Tobushi, J.R.Cahoon, Mechanical analysis of a solar-powered solid state engine, *Transactions of CSME Vol.9*, No.3, str.137-141,1985
- [18] H.Tobushi, K.Kimura, H.Iwanaga, J.R.Cahoon, Basic research on shape memory alloy heat engine. (Output power characteristics and Problems in Development), *JSME Vol.33*, No.2, str.263-268, 1990
- [19] H.Tobushi, H.Iwanaga, K.Tanaka. T.Hori, T.Sawada, Deformation behaviour of TiNi shape memory alloy subjected to variable stress and temperature, *Continuum Mech. Thermodyn.* 3, str.79-93,1991
- [20] P.Wollants, J.R.Roos, L.Delaey, On the stress - dependence of the latent heat of transformation as related to the efficiency of a work performing cycle of a memory engine, *Scripta Metallurgica Vol.14*, str.1217-1223,1980
- [21] A.Ziółkowski, Theoretical analysis of efficiency of shape memory alloy heat engines (based on constitutive models of pseudoelasticity), *Mechanics of Materials* 16, str.365-377,1993