

MATERIAŁY WYKAZUJĄCE ZJAWISKA PAMIĘCI KSZTAŁTU

DANUTA STRÓŻ

UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH,
UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLSKA
EMAIL: DANUTA.STROZ@US.EDU.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 109-111, (2011), 32-35*]

Wstęp

Materiały wykazując pamięć kształtu należą do grupy tzw. materiałów inteligentnych. Nazwa ta pojawiła się w latach 80. XX wieku a kolejne lata przyniosły niezwykle duże zainteresowanie i burzliwy rozwój badań naukowych w obszarze tych materiałów. Należy zaznaczyć, iż nie ma powszechnie akceptowanej definicji materiałów inteligentnych, spotyka się także różnicowane nazewnictwo: intelligent materials, smart materials, adaptive materials, a nawet multifunctional materials. Takagi [1] wprowadza rozróżnienie między smart i intelligent materials. Jego zdaniem materiał inteligentny to taki, który jest zdolny do reagowania na bodźce zewnętrzne przez istotną zmianę swych właściwości dla pożądanego i skutecznego odpowiedzenia na te bodźce. Występowanie tylko 2 lub 3 z wymienionych cech nie wystarcza do zaliczania materiału do klasy materiałów inteligentnych. Wśród materiałów inteligentnych rozróżnia się następujące grupy: materiały zmieniające kolor, temperaturę, cieczy zmieniające gęstość, materiały emitujące światło, materiały samogrupujące się, czy sam naprawiające się, czy wreszcie materiały zmieniające kształt lub wielkość, do której należą materiały wykazujące efekt pamięci kształtu. Są to dwa rodzaje materiałów: stopy z pamięcią kształtu oraz polimery wykazujące efekt pamięci kształtu.

Zjawiska pamięci kształtu w metalach

Charakterystyka odwracalnej przemiany martenzytycznej

Stopy z pamięcią kształtu mają zdolność powracania, w odpowiednich warunkach, do nadanego im wcześniej kształtu. Związane z tym odkształcenia wynoszą dla polikryształów 1-8%, a dla monokryształów do 15%. Zjawiskiem fizycznym wywołującym zmianę kształtu jest odwracalna, termosprężysta przemiana martenzytyczna, polegająca na rekonfiguracji atomów i zmianie struktury materiału. Jest to przemiana pierwszego rodzaju a jej głównymi cechami są bezdyfuzyjność oraz przemieszczeniowy charakter, który polega na skoordynowanym przesunięciu atomów w obszarze przemiany. Termodynamiczną siłą napędową przemiany jest zmiana energii swobodnej układu. Powstanie zarodka martenzytu w kształcie dysku o promieniu r i grubości $2t$ ($r \gg t$) powoduje zmianę energii swobodnej układu:

$$\Delta G = \pi r^3 t \Delta g_c + 2\pi r^2 \sigma + \pi r t^2 A + \pi r t^2 B \quad (1)$$

gdzie:

Δg_c jest chemiczną energią swobodną na jednostkę objętości,

σ – energią rozdziału faz na jednostkę powierzchni, czynniki A i B – wyrażają energie odkształcenia sprężystego i odpowiednio plastycznego na jednostkę powierzchni.

Tak więc zmiana energii swobodnej układu spowodowana powstaniem zarodka martenzytu złożona jest z czterech członów: zmiany energii chemicznej, spowodowanej zmianą temperatury układu, zmiany energii spowodowanej powsta-

SHAPE MEMORY MATERIALS

DANUTA STRÓŻ

UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE, 12
BANKOWA STR., 40-007 KATOWICE, POLANDE
EMAIL: DANUTA.STROZ@US.EDU.PL

[*Engineering of Biomaterials, 109-111, (2011), 32-35*]

Introduction

Shape memory materials belong to a group of so called intelligent materials. The name appeared in 80-ies of the last century and the following years brought great interest and development of these materials studies. There is no generally accepted definition of the intelligent materials. Also the name can be different, one can meet: intelligent materials, smart materials, adaptive materials, and even multifunctional materials. Takagi [1] makes difference between smart and intelligent materials. He believes that intelligent material is able to react on the external stimulus by a significant change of the properties in order to make the proper and successful response on the stimulus. If there exist only one or two of these characteristics, the material cannot be called "intelligent". Among intelligent materials the following groups are distinguished: materials that change their color or temperature, fluids changing density, light emitting materials, self-organising or self-repairing materials or materials changing their shape or size. The shape memory materials (SMA) belong to the last group. One can distinguish two types of SMA's: shape memory alloys and polymers exhibiting the shape memory effect. In this paper only the NiTi alloys, as the materials that are utilised in medicine, will be discussed. The shape memory polymers are the subject of different studies.

Shape memory effects in metals

Characteristics of reversible martensitic transformation

SMA's are able to come back to their original shape, if proper conditions are restricted. The connected strains are of order of 1-8% for polycrystals and up to 15% for single crystals. The shape recovery is caused by the reversible, thermoelastic martensitic transformation that occurs in these alloys. The transformation consists in atoms shuffling and change of the material structure. It is the first order transformation and it is diffusionless and occurs in a coordinated movement of atoms. The thermodynamical driving force is a change of the system free energy. If a nucleus of martensite in

$$\Delta G = \pi r^3 t \Delta g_c + 2\pi r^2 \sigma + \pi r t^2 A + \pi r t^2 B \quad (1)$$

where:

Δg_c is chemical free energy per volume,

σ – interface free energy per surface unit,

the factors A and B are free energies of elastic and plastic strain per surface unit, respectively.

Thus, the change of the free energy of the system consists of four components: change of the chemical free energy, caused by change of the system temperature, change of the free energy caused by appearance of the interface, and changes of the elastic and plastic energies. At M_s (the martensite start temperature), at which the nucleus radius reaches the critical value, the first component is larger than the sum of the others and the nucleus starts to grow. In case of the martensitic transformation in steels the value

niem powierzchni rozdziału faz, zmiany energii sprężystej oraz energii spowodowanej odkształceniem plastycznym. W temperaturze M_s (temperatura początku przemiany martenzytycznej), w której promień zarodka osiągnie wartość krytyczną, pierwszy człon przekracza sumę trzech pozostałych i zarodek zaczyna rosnąć a więc przemiana postępuje. W przypadku przemiany martenzytycznej w stalach wartość tej sumy energii nie chemicznych jest tak duża, że wymagane jest przechłodzenie rzędu 200°C . Natomiast w stopach z pamięcią kształtu wymagane przechłodzenie jest rzędu $5\text{--}30^\circ\text{C}$ [2]. Dzieje się tak dlatego, że w tych stopach dwa człony w wyrażeniu (1) są tak małe, iż praktycznie można je zaniedbać. Są to: zmiana energii swobodnej związanej z powierzchnią rozdziału faz oraz zmiana energii spowodowana odkształceniem plastycznym. Jest to możliwe w materiałach, gdzie zmiany struktury, a w konsekwencji zmiany objętości, są małe i występuje koherencja pomiędzy sieciami fazy macierzystej i martenzytycznej. Najogólniej, te warunki są spełnione, gdy faza macierzysta jest fazą uporządkowaną [2]. Tak więc, w wyrażeniu na zmianę energii swobodnej układu pozostają tylko człon związany ze zmianą temperatury oraz człon związany ze zmianą energii odkształceń sprężystych. Ich równość zapewnia równowagę termodynamiczną układu faza macierzysta - martenzyt, jednak jakkolwiek zmian któregoś z nich powoduje dalszy wzrost płytki martenzytu lub jej zanik. Stąd ten rodzaj przemiany został nazwany termosprężystą przemianą martenzytyczną i jest ona z natury swej przemianą odwracalną.

Mechanizm efektu pamięci kształtu

Przemianom martenzytycznym towarzyszą określone zmiany kształtu a te zmiany są realizowane poprzez odkształcenia typu ścinania, zachodzące równoległe do pewnej niezmienniczej płaszczyzny, zwanej płaszczyzną habitus.

Nawet jeśli próbka w stanie fazy macierzystej jest monokryształem, podczas przemiany tworzą się różne warianty płytek martenzytu, o krystalograficznie równoważnych płaszczyznach habitus. Schłodzenie próbki do temperatury poniżej M_f (temperatura końca przemiany), spowoduje powstanie takich wariantów martenzytu, dzięki którym zostanie zachowany makroskopowy kształt próbki. Przyłożenie zewnętrznego obciążenia w tej niskiej temperaturze powoduje odkształcenie martenzytu polegające na wzroście uprzywilejowanych względem tego obciążenia wariantów kosztem pozostałych. W efekcie można uzyskać monokryształ martenzytu (o ile próbka wyjściowa była także monokryształem).

Dalsze odkształcenie spowodowałoby deformację plastyczną martenzytu. Jeżeli jednak w tym stanie próbkę podgrzejemy do temperatury powyżej A_f (temperatura końca przemiany odwrotnej), wówczas zajdzie przemiana odwrotna a próbka wróci do kształtu wyjściowego. Tak więc jednokierunkowy efekt pamięci kształtu polega na odkształceniu próbki w stanie martenzytycznym i następnym jej podgrzaniu do temperatury, w której występuje faza macierzysta (RYS.1).

Podobnie, jeżeli zaindukujemy martenzyt poprzez przyłożenie zewnętrznego obciążenia, zanik odkształcenia spowodowanego przemianą nastąpi tylko poprzez nagrzanie próbki do temperatury powyżej A_f . Odpowiednia obróbka materiału może spowodować, iż już podczas chłodzenia z fazy macierzystej tworzą się określone warianty płytek martenzytu. Powoduje to makroskopową zmianę kształtu także przy przemianie faza macierzysta \rightarrow martenzyt a w efekcie tzw. dwukierunkowy efekt pamięci kształtu.

Zjawisko nadspężystości

Zjawisko nadspężystości związane jest z przemianą martenzytyczną wywołaną zewnętrznym naprężeniem.

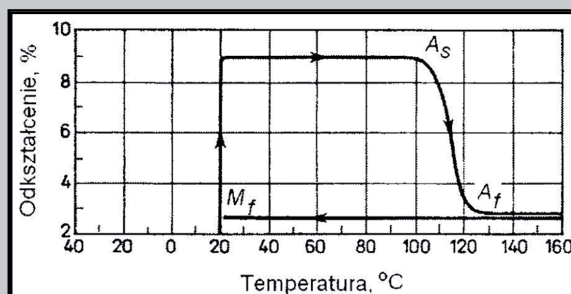
of this sum is so large that the supercooling of 200°C is necessary to start the transformation. However, in shape memory alloys the required supercooling is equal to $5\text{--}30^\circ\text{C}$ [2]. This is because two components in the equation (1) are so small that they can be neglected. These are: the free energy connected with the interface and with the plastic deformation. This is only possible in materials, where the change of structure and consequently change of volume are small and there exists coherency between the parent and martensite phase. Generally, these conditions are fulfilled when the parent phase is an ordered phase [2]. Thus, in the total free energy change there exist only two components: the chemical one i.e. the thermal one and the change connected with elastic strain caused by transformation. If they are equal, the system is in equilibrium, but any change of any of them causes that the martensite plate grows or shrinks. That's why the transformation is called thermoelastic and it is reversible.

Shape memory effect mechanism

Martensitic transformations are accompanied by change of shape and these are realised by shear strains parallel to the habit plane. During transformation different variants of the martensite plates are formed, even if the parent phase is a single crystal. The variants shows crystallographically equivalent habit planes and they are formed in such a way that macroscopic shape of the specimen remains is not changed. The external strain applied at this low temperature causes growth of these variants that are privileged for the strain, while the other variants shrink. In result, a single crystal of martensite can be obtained. Further strain may cause the plastic deformation of the martensite. However, if we heat the specimen to temperature above A_f (austenite finish temperature), the reversible transformation will take place and the specimen comes back to the original shape. Thus, the one-way shape memory effect consists in deformation of the specimen at low temperature (in the martensitic state) and then heating it up to temperature exceeding the austenite finish temperature (FIG.1). Similarly, if we induce martensite by external strain, it will be recovered by heating the specimen. Proper treatment can cause that already during cooling from the parent phase specific variants of the martensite are formed which causes macroscopic shape change. In result two-way shape memory effect is observed.

Superelasticity effect

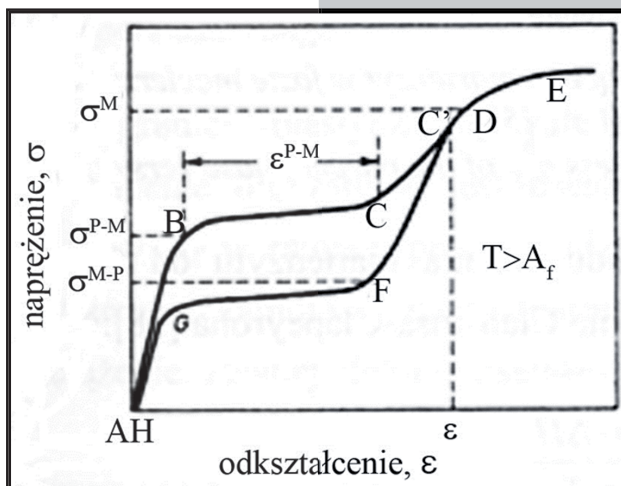
Superelasticity is connected with the transformation caused by external stress. Material deformed at temperature above A_f undergoes the martensitic transformation and in result the strain of an order from a few to a dozen percents is obtained. This strain is completely recovered when the external stress is released [3]. FIG.2 shows the mechanism of the superelasticity effect. From A to B the elastic strain



RYS. 1. Schemat jednokierunkowego efektu pamięci kształtu.

FIG. 1. Scheme of the one-way shape memory effect.

Materiał odkształcany w temperaturze powyżej A_f ulega podlega przemianie martenzytycznej, po czym następuje wzrost uprzywilejowanych wariantów martenzytu, dając w efekcie odkształcenie rzędu kilku do kilkunastu procent. Odkształcenie to całkowicie zanika podczas odciążenia [3]. Schemat zjawiska nadspężystości przedstawiono na RYS. 2. Na odcinku AB następuje odkształcenie sprężyste fazy macierzystej, w odcinku BC następuje przemiana martenzytyczna oraz rozrost uprzywilejowanych płytek martenzytu, a odcinek CD jest związany ze sprężystym odkształceniem martenzytu. W punkcie D osiągnięta zostaje granica plastyczności martenzytu, σ_M ; jego dalsze odkształcenie przebiega klasyczną drogą ruchu dyslokacji. Jeżeli w punkcie C' naprężenie zostaje usunięte, to odkształcenie zanika. Wpierw na odcinku C'F zanika odkształcenie sprężyste martenzytu, później (odcinek FG) zachodzi przemiana odwrotna, aż wreszcie zanika odkształcenie sprężyste fazy macierzystej GH. Naprężenie jakie jest konieczne do zainicjowania przemiany wzrasta liniowo z temperaturą, natomiast granica plastyczności fazy macierzystej maleje z temperaturą. Przecięcie się tych dwóch linii wyznacza temperaturę T_d powyżej której zjawisko nadspężystości nie zachodzi.



RYS. 2. Schemat zjawiska nadspężystości dla monokryształu.

FIG. 2. Diagram of the superelasticity effect for a single crystal.

Stopy NiTi wykazujące pamięć kształtu

Najlepszymi z punktu widzenia właściwości funkcjonalnych oraz jedynymi, które znalazły zastosowania jako biomateriały są stopy z pamięcią kształtu na bazie Ni-Ti. Są to stopy o składzie bliskim równoatomowemu a przemianie ulega faza B2, regularna, przestrzennie centrowana. Martenzyt w tych stopach jest fazą z układu jednoskośnego typu B19'. Temperatura M_s silnie zależy od zawartości niklu w stopie i gwałtownie spada przy wzroście tej zawartości powyżej 50%at. Co więcej, jeżeli zawartość Ni w tych stopach przekracza 50,5% at. wówczas można wywołać proces wydzieleniowy. Sekwencja tego procesu jest złożona i zależy od temperatury starzenia [4]. Istotną rolę z punktu widzenia możliwości sterowania efektami pamięci kształtu odgrywają tu wydzielenia nierównowagowej fazy Ni_4Ti_3 , które są koherentnymi z osnową cząstkami w kształcie soczewek. Ich obecność w stopie powoduje powstanie wewnętrznych naprężeń wokół cząstki, a to z kolei zmienia sekwencję przemiany martenzytycznej a mianowicie przemianę w fazę B19' poprzedza przemiana w fazę R, która ma także charakter termospężystej odwracalnej przemia-

of the parent phase takes place, between B and C the transformation occurs and the privileged martensite variants grow, the part CD is connected with elastic strain of the martensite. At the point D the yield stress of martensite, σ_M is reached and further deformation of the material involves dislocations movement. However, if at C' the external stress is released, the strain is completely recovered. At first in C'F the elastic strain of martensite disappears, then (FG) the reverse transformation takes place and finally the elastic strain of the parent phase is released (GH). The stress necessary for inducing the transforma-

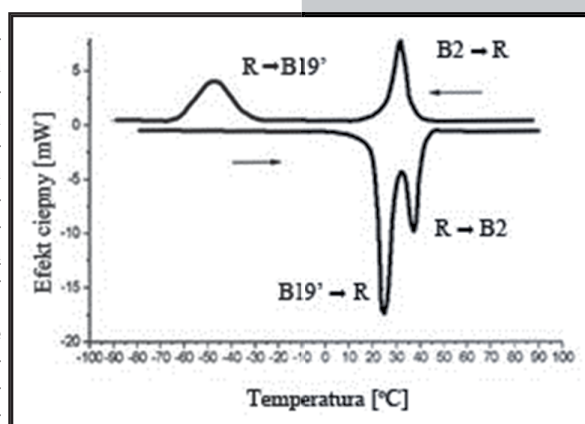
tion increases linearly with temperature, the martensite yield stress decreases with temperature. The intersection of these two lines gives the T_d temperature, above which the superelasticity does not occur.

NiTi shape memory alloys

Ni-Ti based alloys are not only the best shape memory materials, but also these are the only SMA's that found applications as biomaterials. These are alloys of near equiatomic composition at which the B2, body centred cubic phase undergoes the martensitic transformation. The martensite phase B19' belongs to the monoclinic system. The M_s temperature strongly depends on the nickel content and violently decreases when the Ni contents exceeds 50%. Moreover, if the nickel content is higher than 50.5 at.% the precipitation process may occur in the alloy. The sequence of the precipitating phases is complex and depends on ageing temperature [4]. An important role, from the point of view of shape memory effect, play precipitates of non-equilibrium phase Ni_4Ti_3 . These are lenticular coherent particles. Their presence causes internal stresses in the surrounding matrix.

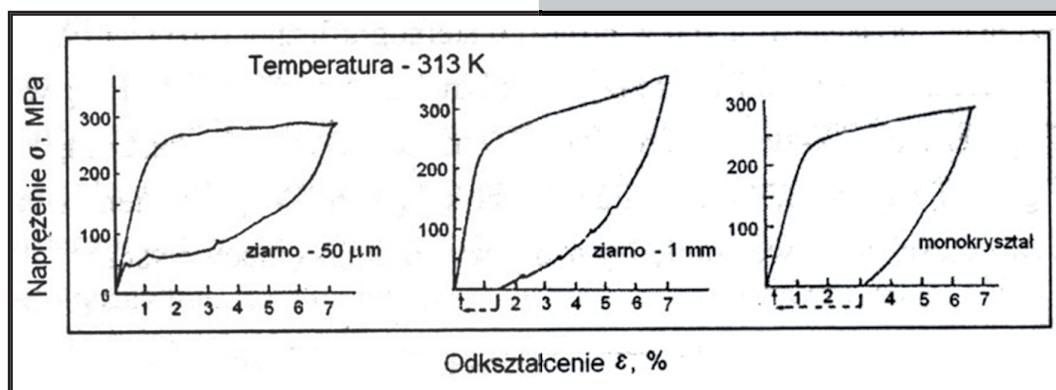
This changes the transformation sequence: the B19' martensite is preceded by the R-phase transition. The R-phase transformation is also martensitic and reversible and gives the shape memory effect. The effect is weaker than this caused by the B2→B19' transformation, but the thermal hysteresis of the R-phase transition is much lower (FIG. 3).

The functional properties of NiTi alloys strongly depend on their structure, deformation degree, texture and the grain size. It was found, for example, that good superelasticity effect is obtained for specimens



RYS. 3. Krzywe DSC dla stopu Ni51%at.-Ti poddane go starzeniu w 500°C/1 godz.

FIG. 3. DSC curves for the Ni51%at.-Ti alloy aged at 500°C/1 godz.



RYS. 4. Wpływ wielkości ziaren na efekt nadspężystości stopu NiTi [5].
 FIG. 4. Effect of the grain size on superelasticity of NiTi alloy [5].

ny martenzytycznej i wywołuje efekt odzysku kształtu. Co prawda jest on znacznie słabszy, niż w przypadku przemiany w martenzyt B19', ale histereza termiczna przemiany jest bardzo mała (RYS. 3), co jest korzystne z punktu widzenia niektórych zastosowań.

Właściwości funkcjonalne stopów NiTi bardzo silnie zależą od ich szeroko pojętej struktury, w tym stopnia zdefektowania, tekstury a także wielkości ziaren. Stwierdzono na przykład, że dla uzyskania dobrego efektu nadspężystości korzystna jest mikrostruktura drobnoziarnista (RYS. 4).

W ostatnich latach poszukuje się więc możliwości poprawienia tych właściwości poprzez amorfizację stopu i następnego wyżarzanie, tak aby uzyskać pożądaną wielkość ziaren. Stwierdzono, że przy wielkości ziaren poniżej 50 nm przemiana martenzytyczna nie występuje. Uzyskano także zmniejszenie histerezy termicznej przemiany martenzytycznej oraz polepszenie stabilności cyklowania.

Podsumowując, właściwości stopów NiTi są bardzo czułe na wszelkie zmiany składu chemicznego i struktury, co powoduje trudności w uzyskaniu powtarzalnych wytopów. Z drugiej zaś strony ta możliwość szerokiego sterowania np. temperaturą odzysku kształtu pozwala na ich różnorodne zastosowania.

Podziękowania

Badania finansowane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu nr N N507 446834.

with small grain size (FIG. 4). Therefore, recently there are studies carried out on nanocrystalline NiTi alloys obtained by amorphisation followed by proper annealing. It was found that if the grain is smaller than 50 nm the martensitic transformation does not occur. However, it was also found that the thermal hysteresis of the B19' transformation is smaller for these alloys and the cycling stability is improved. Summarizing, the NiTi are very sensitive to changes of chemical composition and structure, this causes significant difficulties at obtaining casts of the same parameters. On the other hand, however, this gives wide possibilities of controlling the properties and thus wide range of applications.

Acknowledgments

The studies were financially supported by the Ministry of Education and Sciences, the project number N N507 446834.

Piśmiennictwo

- [1] T. Takagi, Journal of Intelligent Material Systems and Structures April 1990 vol. 1 no. 2 149-156.
- [2] H. Funakubo, Shape memory alloys, Gordon and Breach Science Publisher, 1987 Amsterdam.
- [3] R.V. Krishnan, L. Delaey, H. Tas, H. Warlimont, J. Mat. Sci., 9, 1974, 1536.

References

- [4] M. Nishida, C.M. Wayman, T. Honma, Metall. Trans. 17A, 1986, 1505.
- [5] T. Saburi, Proc. MRS Int. Meet. on Adv. Mat. Vol. 9, 1989, p. 77-91.