

SHAPE MEMORY MATERIALS

Studenti: MILEA Oana Elena, Claudiu Răzvan VIȘAN, anul I, licență, MIAIA, Facultatea ISB

Conducători științifici: Conf.dr.ing. Delia GÂRLEANU, S.l.dr.ing. Cornelia LUCHIAN,

Departamentul ICTI

Autor Corespondent: MILEA Oana Elena, oanaoelena18@gmail.com

Summary

The history of shape memory materials began in 1932 when it was discovered that at a certain temperature the materials have a specific elasticity. The first application of shape memory materials was exhibited in 1958 at the International Fair in Brussels. Among the many materials with shape memory, the most notable is nitinol. In order to obtain an alloy with shape memory, metallurgical operations are needed: melting, alloying, casting, primary heat treatment, plastic deformation etc. Shape memory alloys (abbreviated as MFA) have a number of properties that are very different from ordinary metal materials. Remarkable is the ability to change its geometric shape when switching from a low temperature to a high. At present these alloys have uses in the aeronautical, aerospace, mechanical, electronic, medical and industrial industries as well as in many other fields.

1.Introducere

Istoria materialelor cu memoria formei a început în 1932, odată cu descoperirea unui aliaj Au-Cd care prezenta la temperatura camerei o elasticitate surprinzătoare – de aprox. 8 % - care a fost numită de „tip cauciuc”[17]. Efectul propriu-zis de memorie a formei a fost descoperit în 1951 la Au-Cu și apoi la In-Ti în 1953. La acestea s-au adăugat și alte aliaje neferoase. Dintre care cele mai importante sunt: Cu-Zn (1956), Ti-Ni (1963), Cu-Al-Ni (1964) [21] și Cu-Zn-Al (1970) [22] precum și o serie de aliaje feroase cum ar fi: Fe-Mn-Si [23], Fe-Ni-Co-Ti și Fe-Ni-C [24].

Prima aplicație a materialelor cu memoria formei a fost expusă în 1958 la Târgul Internațional de la Bruxelles. Este vorba despre un dispozitiv ciclic de ridicare acționat de un monocristal de Au-Cd care ridică o greutate dacă era încălzit și o cobora dacă era răcit [17]. Primele experimente legate de fenomenele de memoria formei (pseudoelasticitate, efect simplu de memoria formei, efect de memoria formei în dublu sens, efect de amortizare a vibrațiilor, efecte premartensitice, etc.) au fost efectuate pe monocristale. Cum monocristalele aliajelor pe baza de cupru se obțin mai ușor, acestea au fost materialele experimentale care au permis, în anii '70, stabilirea atât a originii microstructurale a fenomenelor de memoria formei cât și a legăturii dintre acestea și transformarea martensitică [21].

NITINOL, numit astfel după Ni-Ti și Naval Ordnance Laboratory (actualmente Naval Surface Warfare Center) – locul unde a fost descoperit [25], este cel mai remarcat material cu memoria formei. Aliajul Ni-Ti prezintă în stare policristalină excelente caracteristici legate de fenomenele de memoria formei, cum ar fi capacitatea de înmagazinare a energiei elastice la încărcarea izotermă (42 MJ/m^3) sau deformațiile maxime care pot fi recuperate în cadrul memoriei mecanice (10 %) sau termice (8%). S-a calculat că în 50 l de Nitinol se poate înmagazina tot atâta energie cât în motorul unei mașini.

La ora actuală se consideră ca țările europene cele mai implicate în industria materialelor cu memoria formei sunt Franța (unde societatea IMAGO produce exclusiv dispozitive pe bază de Cu-Zn-Al) și Germania [20]. În România nu se poate vorbi, din păcate despre o "industrie" a materialelor cu memoria formei, deși există firme care comercializează – de exemplu – tuburi din polimeri termocontractabili pentru conductorii electrici de forță sau rame de ochelari din "metale cu memorie". Din punct de vedere al cercetării, însă, se poate vorbi despre un interes, mai ales în marile centre universitare (București, Timișoara, etc.) printre care și Iași.

2. Fabricarea materialelor cu memoria formei

Fabricarea unui material cu memoria formei presupune:

1. obținerea acestuia la forma dorită;
2. prelucrarea termică (tratamente termice) sau termomecanică (educare) în vederea evidențierii unui anumit fenomen de memoria formei ;
3. verificarea comportamentului materialului la Creșterea numărului de cicluri (comportarea la oboseală);

Aceste trei etape de mai sus sunt prezentate în continuare, cu referiri la cele patru tipuri de AMF de uz comercial (Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni și Fe-Mn-Si) dar și la unele materiale compozite cu memoria formei. În general, obținerea AMF presupune parcurgerea următoarelor operații metalografice: topirea, alierea, turnarea, tratamentul termic primar, deformarea plastică. În afară de obținerea prin metode clasice, se mai pot aplica procedee „neconvenționale” legate de metalurgia pulberilor, solidificarea ultrarapidă și ingineria suprafețelor. Principalele probleme întâlnite la obținerea materialelor cu memoria formei sunt legate de controlul compoziției chimice, deformarea plastică la rece și tratamentul termomecanic de imprimare a memoriei.

În continuare, în figura I.1 este prezentată schema de principiu a unei instalații de obținere a aliajelor cu memoria formei prin centrifugarea topiturii.

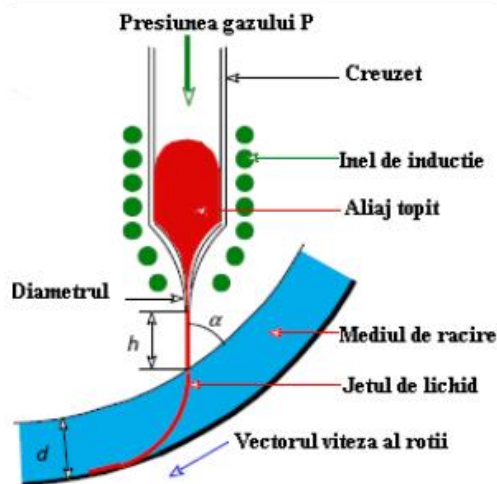


Figura I.1 Principiul de funcționare a procesului de obținere de aliaje cu memoria forme prin centrifugarea topiturii

Parametrii acestui proces sunt numeroși și doar o respectare strictă a acestora conduce la obținerea proprietăților dorite pentru aliajul obținut. Parametrii cei mai importanți din punct de vedere operațional sunt:

- *Materialul și diametrul duzei*
Materiale folosite sunt cuarț sau nitrat de bor. Diametrele minime utilizate între 80 și 200 μm , iar pentru diametrele mai mari s-au obținut fire neregulate din cauza perturbațiilor jetului.
- *Distanța dintre duză și mediul de răcire h , cât și unghiul jetului α*
 h este de preferat a fi menținut cât mai mic în vederea menținerii regimului laminar, iar unghiul α este între 20° și 80°
- *Adâncimea d a mediului de răcire, cât și temperatura acestuia-* dimensiunea stratului de răcire a fost menținută la 10mm
- *Viteza jetului de topire-* între 3 și 15 m/s, fiind dependentă de presiunea aplicată, de vâscozitatea aliajului și de temperatura topiturii
- *Viteza roții care este ajustată în funcție de viteza jetului de topitură.*

Temperatura de răcire a aliajului este menținută sub 105K/s și depinde de viteza și diametrul jetului.

Procesul de obținere a AMF pe bază de Ni-Ti presupune: topirea, turnarea, forjarea, laminarea, tragerea la rece, punerea în formă și tratamentul de imprimare a memoriei.

A. Topirea la $1240\text{-}1310^\circ\text{C}$ presupune utilizarea unei încărcături din componente pure sau din pre-aliaje. Purițiile menționate în literatură au fost de 99,7 % pentru Ti și de 99,97 % pentru Ni [67, 68, 71]. Pregătirea pre-aliajelor se face în cuptoare cu arc electric în vid și electrod consumabil (din componentele AMF) sau neconsumabil (din W) [174, 208]. Topirea propriu-zisă s-a realizat în cuptoare de înaltă frecvență

– cu creuzet de grafit, în vid [67, 68, 71, 174] sau în argon [208]

– sau cu arc de plasmă dar și cu creuzet de alumina [209] sau oxid de calciu [60].

În principiu, topitura este foarte ușor impurificată, atât cu oxigen (de exemplu cel provenit din alumină) cât și cu carbon (de exemplu cel din grafit) dacă temperatura depășește 1723 K. În cazurile când s-a urmărit obținerea unor purități foarte ridicate, s-au utilizat cuptoare cu fascicul de electroni [173], topirea fiind urmată de colectarea materialului topit într-o formă de cupru răcită cu apă, unde se solidifică de jos în sus. Topirea în arc de plasmă utilizează un catod cav și un fascicul de electroni de joasă tensiune. Din cauza energiilor mai scăzute, evaporările sunt mai puțin intense decât la topirea cu fascicul de electroni iar compoziția chimică este uniformă.

B. Alierea este practică în scopul obținerii temperaturilor critice dorite, în paralel cu mărirea rezistenței la curgere. Variația cu 1 % a conținutului de nichel duce la modificarea temperaturilor critice cu cca. 100 K. Prin introducerea unor elemente de finisare a structurii, cum ar fi: V, Cr, Mn, Fe, Co sau Cu, s-a reușit un control strict al granulației și implicit al temperaturilor critice de transformare [163].

C. Turnarea se face în forme metalice [80] din fontă [67] sau din Cupru, răcite cu apă [174]. Pentru cercetările experimentale care au urmărit caracterizarea AMF Ni-Ti, fără interferența limitelor de grăunți sau a defectelor reticulare, lingourile au fost utilizate pentru obținerea monocristalelor prin metoda Bridgman obișnuită sau modificată [67, 71, 80]. Densitatea AMF Ni-Ti astfel obținute este de $6,4-6,5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

D. Tratamentul termic primar (omogenizarea) se aplică imediat după turnare și are rolul de-a uniformiza compoziția chimică și granulația în paralel cu mărirea plasticității. Tratamentul cel mai larg cunoscut este: $1000 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ / apă cu gheață. Răcirea bruscă se aplică în scopul evitării proceselor de precipitare a fazelor secundare [67, 71, 80].

E. Deformarea plastică se aplică după omogenizare atât mono cât și policristalelor în scopul reducerii secțiunii până la grosimi $t \leq 1 \text{ mm}$. În acest scop se utilizează deformarea plastică, mai întâi la cald, între $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [208] și $870 \text{ }^\circ\text{C}$ [79] și apoi la rece. În cadrul deformării plastice la cald, s-a utilizat forjarea, ca operație pregătitoare [67, 68] și laminarea, în urma căreia s-au obținut bare [208], plăci [67, 68, 173] sau table cu grosimi între 1 mm [124] și 0,5 mm [79]. Odată cu creșterea temperaturii, rezistența la rupere de 800-1500 MPa, la T_{amb} , scade la început lent și apoi brusc (650 K) atingând 100 MPa la 1100 K. Alungirea la rupere crește de la 40-50 % la T_{amb} până la 100 % la 900 K. Din acest motiv, deformarea plastică la cald se efectuează peste 800 K însă prelucrarea este dificilă. În cadrul deformării plastice la rece s-a utilizat laminarea și în special tragerea cu recoaceri intermediare și grade de reducere de până la 15 %, rezultând sârmă cu diametrul de 1 mm [71]. Pentru refacerea proprietăților de memorie, se aplică recoaceri intermediare, între fiecare etapă de deformare plastică la rece.

Pe lângă metodele clasice, bazate pe topire-aliere-turnare, AMF Ni-Ti au mai fost obținute și prin alte tehnologii cum ar fi metalurgia pulberilor sau solidificarea rapidă.

3. Aplicațiile materialelor cu memoria formei

În funcție de tipul de EMF care determină modul de obținere a formei calde aplicațiile bazate pe memoria termică pot fi:

- (i) cu revenire liberă;
- (ii) cu revenire reținută
- (iii) generatoare de lucru mecanic.

Toate aplicațiile bazate pe *memoria mecanică* sunt pseudoelastice.

3.1 Aplicații cu revenire liberă- au exclusiv funcție de producere a mișcării sau de deformație.

Domenii de aplicabilitate:

- medicină (filtre sangvine ce depărtează pereții venelor, oprind deplasarea cheagurilor de sânge);
- artă (sculpturi metalice mișcătoare, statui ce deschid ochii la răsăritul soarelui, flori ce se deschid sau se închid la lumină sau căldură);
- lenjerie (inel de fixare a cupelor la sutiene, cămăși care-și recapătă volumul dacă sunt puse în apă caldă);
- jucării (fluturi care bat din aripi);
- obiecte de uz casnic (scrumiere care-și ridică marginile atunci când țigările așezate pe ele ard până la capăt).

3.2 Aplicații cu revenire reținută

La aceste aplicații, materialelor cu memoria formei nu li se permite să-și redobândească forma caldă, din cauza unei constrângeri externe și din acest motiv pot dezvolta tensiuni de până la 700 MPa.

Aplicațiile cu revenire reținută pot fi de patru tipuri: cuplaje hidro-pneumatice, conectori electrici, dispozitive de fixare și aplicații spațiale.

3.2.1 Cuplaje hidro-pneumatice

Principiul de funcționare a unui cuplaj hidro-pneumatic din material cu memoria formei este ilustrat în fig.1.

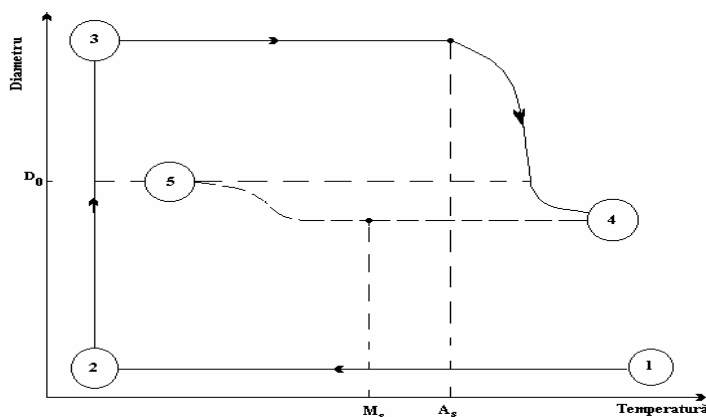


fig.1. Ilustrare schematică a principiului de funcționare a unui cuplaj hidro-pneumatic din material cu memoria formei.

Cuplajului i se imprimă forma caldă (1), caracterizată printr-un diametru interior mai mic decât cel nominal, D_0 , al conductelor sau țevilor pe care urmează să le îmbine. După răcire până în domeniul martensitic (2), cuplajul, care acum s-a înmuiat considerabil, este expandat prin introducerea forțată a unui dorn cu diametrul mai mare decât D_0 . În această stare (3), care este practic starea de livrare, cuplajul poate fi depozitat o perioadă îndelungată. La instalare, cuplajul este montat rapid, fiind scos din mediul de depozitare (de exemplu azot lichid) în atmosferă, unde se încălzește până în domeniul austenitic (4) și prin EMF cu revenire reținută, asigură strângerea necesară realizării unei îmbinări etanșe între conducte. Pentru deschiderea cuplajului, este necesară o răcire puternică până în domeniul martensitic (5). Din acest motiv, valoarea prescrisă a lui M_s este destul de scăzută: $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ la cuplajele industriale, de uz comercial și $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ la cele militare [264].

3.2.2 Dispozitive de fixare

La dispozitivele de fixare, materialele cu memoria formei se folosesc sub formă de inele ce lucrează în domeniul austenitic și care permit obținerea unor asamblări permanente, nedemontabile.

Sistemele de fixare pe bază de AMF au următoarele avantaje:

- controlul tensiunii de strângere (max. 400 MPa) prin deformația de contact (max. 1,5 %);
- toleranțe mai mari ale pieselor conjugate ce pot compensa abateri dimensionale mai mari decât alte sisteme de fixare;

- presiune radială uniformă;
- temperatură scăzută de instalare;
- instalare ușoară (ce poate fi automatizată);
- temperaturi variate de funcționare ($-65 \dots 300$ °C).

Prin marcarea inelului cu o vopsea termocromatică, se poate urmări dacă încălzirea pentru instalarea lui s-a efectuat până la temperatura corespunzătoare. Alte aplicații ale materialelor cu memoria formei, ca dispozitive de fixare, sunt inelele cu diverse secțiuni transversale, utilizate în domenii specifice cum ar fi: fixarea proiectilelor, sigilarea ermetică, preîncărcarea rulmenților, etc

A. Inelul de fixare a încărcăturii proiectilelor este schematizat în Fig.2.

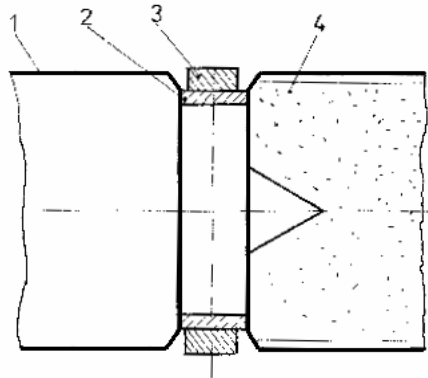


Fig.2. Schema de fixare a încărcăturii proiectilelor, cu ajutorul unui inel din AMF: 1-înveliș, 2-inel din AMF pentru fixare; 3-inel din aluminiu pentru poziționare; 4-încărcătura

B. Inelul de fixare a sigiliilor ermetice este schematizat în Fig.3.

Inelul din AMF (2) se montează peste recipientul pe care trebuie să-l etanșeze (1). Prin încălzirea inelului, acesta se strânge, deformând plastic recipientul peste baza de prindere (3).

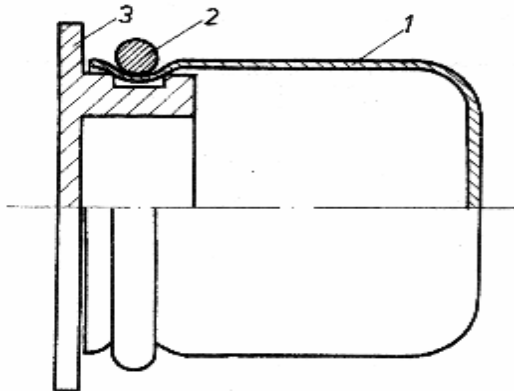


fig.3. Schema de fixare a sigiliilor ermetice: 1-recipient, 2-inel din AMF pentru fixare; 3- bază de prindere.

Concluzii

În ultimele decenii Știința și Ingineria Materialelor a înregistrat un număr mare de publicații și manifestări științifice din domeniul aliajelor cu memoria formei. În timp utilizarea și aplicabilitatea acestora a crescut, astăzi regăsindu-se în diverse domenii, de la cele de vârf precum tehnica aerospațială până la cele comerciale prin aplicații uzuale. Majoritatea aplicațiilor aliajelor cu memoria formei se bazează pe cele două proprietăți definitorii ale acestor materiale și anume memoria termică și memoria mecanică. Însă un

grad ridicat de interes este atribuit și efectului de memorie, capacitatea de disipare a energiei mecanice sau capacitate de amortizare mecanică și identificată cu fenomenul de frecare internă prezent în materiale în general.

Aliajele cu memoria formei (cu denumirea prescurtată AMF) au o serie de proprietăți mult deosebite față de materialele metalice obișnuite. Dintre acestea, caracteristică este capacitatea de a-și schimba forma geometrică la trecerea de la o temperatură scăzută la una ridicată. În anumite condiții schimbarea de formă poate fi reversibilă, astfel încât materialul poate memora două forme geometrice respectiv atât forma de temperatură înaltă (forma caldă) cât și forma de temperatură joasă (forma rece) - aceste transformări se realizează ca urmare a unui efect de memoria formei.

În prezent, pentru aplicații industriale, cele mai utilizate aliaje cu memoria formei sunt cele de tip Ni-Ti (nitinol) și cele pe bază de cupru.

Studiul acestor aliaje a determinat o dezvoltare a cercetării în diverse domenii de activitate în scopul găsirii unor aplicații corespunzătoare proprietăților aliajelor cu memoria formei [Stanciu S., 2009b; Humbeeck V., 1990]. Astfel în prezent aceste aliaje au utilizări în industria aeronautică, aerospațială, mecanică, electronică, în tehnica medicală ca și în multe alte domenii.

Bibliografie

1. Dumitrescu, C., Răducanu, Doina, Bojin, D., Ciucă, I., Pencea, I. și Răducanu, A. – *Aspecte structurale ale unor aliaje moderne cu memoria formei*, **Metalurgia**, **50**, 1998, **Nr.4**, **122-125**
2. Anna Nocivin, *Materiale avansate: materiale compozite, materiale metalice cu proprietăți speciale*, Ovidius University Press, 2001
3. **Lagoudas, D.C.** – *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*, Springer, 2008.
4. **Lozovan, M., Dobrea, V., Craus, M.C., Cornei, N.** – *Materiale avansate*, Editura Alfa, Iași, 2008.
5. **Popovici, E., Dvininov, E.** – *Materiale nanostructurale avansate. Prezent și viitor (vol.I)*, Editura Demiurg, Iași, 2007.