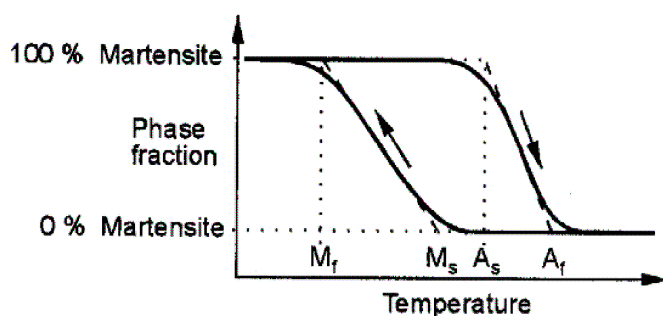


ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΜΝΗΜΗΣ ΣΧΗΜΑΤΟΣ*

Το φαινόμενο της μνήμης σχήματος συνδέεται με τη δυνατότητα συγκεκριμένων υλικών να «θυμούνται» το αρχικό τους σχήμα ακόμα και μετά από εκτεταμένες παραμορφώσεις (συνήθως της τάξης του 8 – 10 %). Εάν τα υλικά αυτά παραμορφωθούν σε μία χαρακτηριστική φάση χαμηλής θερμοκρασίας (**Μαρτενσίτης**), μπορούν να ανακτήσουν το αρχικό τους σχήμα με αναθέρμανση στη φάση υψηλής θερμοκρασίας (**Ωστενίτης**) πάνω από κρίσιμη θερμοκρασία, τη θερμοκρασία ουσιαστικά του αντίστροφου μετασχηματισμού. Τα ίδια υλικά παρουσιάζουν και άλλη μία χαρακτηριστική ιδιότητα τη λεγόμενη **υπερελαστικότητα** (ή **ψευδοελαστικότητα**), σε υψηλότερη θερμοκρασία η οποία σχετίζεται με μεγάλη (περίπου 18%) ανακλήσιμη, μη γραμμική παραμόρφωση. Και τα δύο αυτά φαινόμενα συνδέονται με την ευκολία αυτών των υλικών να υφίστανται τους μετασχηματισμούς αυτούς.

Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός ανήκει στην κατηγορία των μετασχηματισμών χωρίς διάχυση όπου δεν απαιτείται διάχυση ατόμων σε μεγάλη κλίμακα αλλά μία μικρής συνήθως έκτασης (μικρότερη από την ενδοατομική απόσταση) συνεργατική μετατόπιση πολλών ατόμων, η οποία μετατόπιση καθορίζει και τη νέα κρυσταλλική δομή. Αυτή η αναδιαμόρφωση των ατόμων πραγματοποιείται χωρίς την μεταβολή της χημικής σύστασης της μήτρας ενώ το γεγονός ότι δεν εμπλέκεται ευρεία μετατόπιση ατόμων, δίδει τη δυνατότητα να εξελίσσονται χρονικά ανεξάρτητα με πυρηνοποίηση και ανάπτυξη του μαρτενσίτη μέσα στον ωστενίτη με την ταχύτητα του ήχου.

Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός θεωρείται ένας μετασχηματισμός πρώτης τάξης που πρακτικά σημαίνει έκλυση θερμότητας κατά την εξέλιξη του. Κατά συνέπεια αναμένεται μία θερμοκρασιακή υστέρηση (δεν συμπίπτει ο μετασχηματισμός κατά τη θέρμανση με αυτόν κατά τη τήξη) γεγονός που υποδηλώνει ότι υπάρχει ένα θερμοκρασιακό εύρος μέσα στο οποίο μαρτενσίτης και ωστενίτης συνυπάρχουν (σχήμα 1).



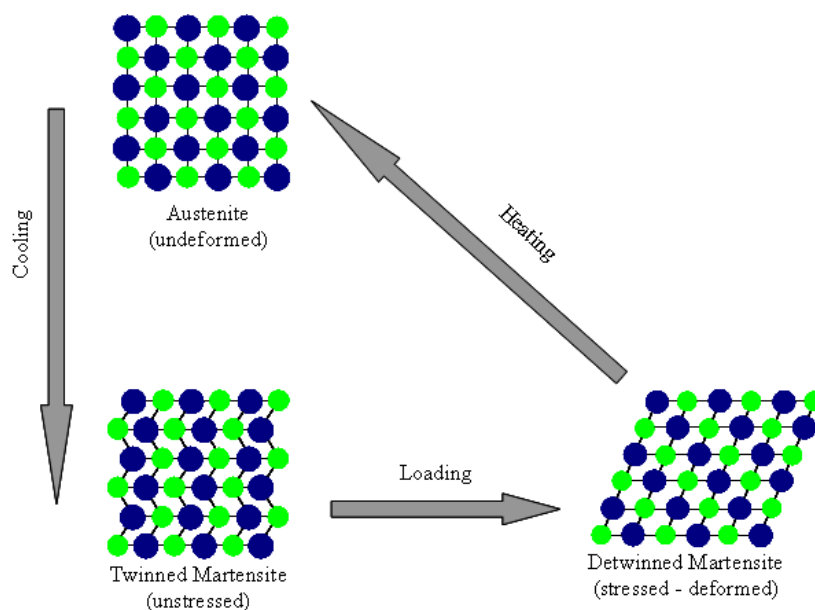
Σχήμα 1: Καμπύλη μαρτενσιτικού μετασχηματισμού συναρτήσει της θερμοκρασίας για ένα δείγμα υπό σταθερή τάση όπως αυτό ψύχεται και θερμαίνεται. Παρατηρείται ο βρόγχος υστέρησης.

* Τα θεωρητικά στοιχεία προέρχονται από τη Διπλωματική Εργασία του Κου Λάμπρου Κούρτη με τίτλο «Επιβολή θερμομηχανικών κατεργασιών για τη βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων μνήμης σχήματος και ψευδοελαστικότητας του ισοατομικού κράματος 49,5 at.% Ni-Ti» που εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας το 2007.

Το μέγεθος της υστέρησης ποικίλει για κάθε κράμα και μπορεί επίσης να μεταβληθεί με ποικίλες θερμικές, μηχανικές ή θερμομηχανικές κατεργασίες. Οι μετασχηματισμοί αυτοί αναφέρονται και ως αθερμικοί με την έννοια ότι δεν απαιτείται κάποια θερμική ενέργεια ενεργοποίησης για την εκκίνησή τους το οποίο σημαίνει ότι μπορούν να ενεργοποιηθούν και με την προσφορά μηχανικού έργου.

Όταν η μητρική φάση (φάση υψηλής θερμοκρασίας – συνήθως κυβική) ψύχεται σε κάποια κρίσιμη θερμοκρασία M_s , η δομή αρχίζει και μετασχηματίζεται σε μαρτενσίτη (φάση χαμηλής θερμοκρασίας – συνήθως μονοκλινής με χαμηλότερη συμμετρία). Η μητρική φάση από την οποία ξεκινάει ο μετασχηματισμός ονομάζεται και β φάση ή, κατά αναλογία με τους χάλυβες, και ωστενιτική φάση. Ο μετασχηματισμός ολοκληρώνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία M_f . Με αύξηση της θερμοκρασίας ο μαρτενσίτης γίνεται μετασταθής, οπότε γίνεται ο αντίστροφος μετασχηματισμός και αν είναι κρυσταλλογραφικά αντιστρεπτός μετατρέπεται πλήρως στην αρχική μητρική ωστενιτική φάση. Όπως και στον κανονικό μετασχηματισμό (ψύξη) έτσι και στον αντίστροφο (θέρμανση) ο μετασχηματισμός ξεκινάει σε μία θερμοκρασία A_s και περατώνεται σε μία θερμοκρασία A_f .

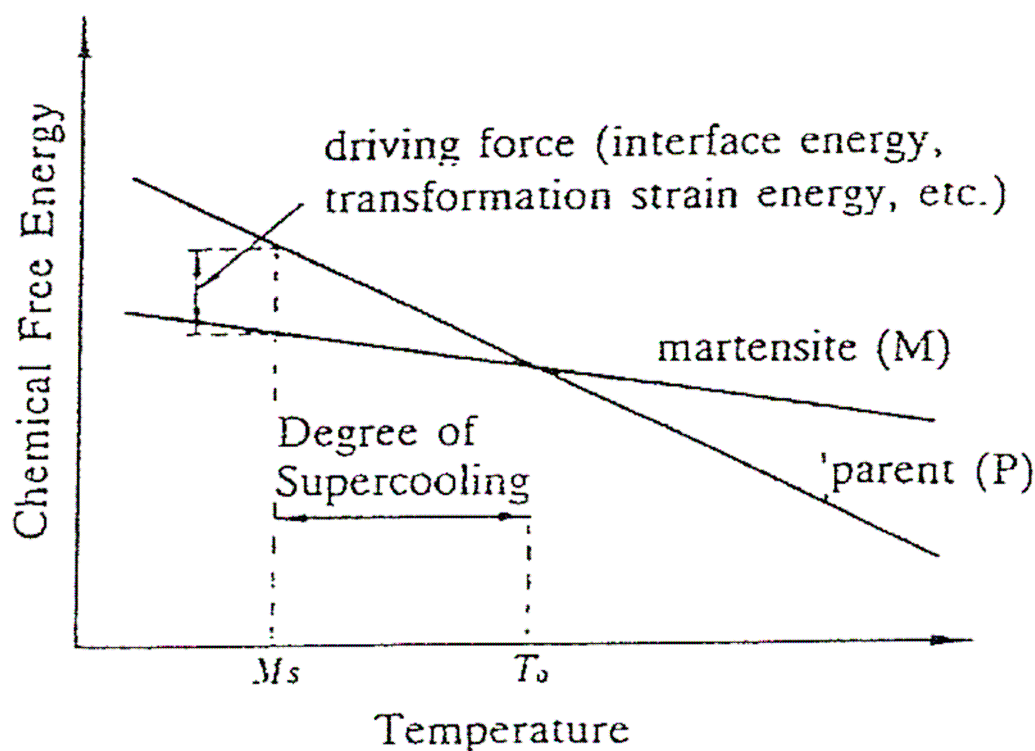
Επειδή η μητρική φάση είναι υψηλότερης συμμετρίας από την μαρτενσιτική, είναι δυνατό να εμφανιστεί το φαινόμενο της αυτοπροσαρμογής του μαρτενσίτη (self-accommodation) δηλαδή της εμφάνισης πολλαπλών μαρτενσιτικών περιοχών (variants) με την ίδια δομή αλλά διαφορετικό προσανατολισμό. Δύο ή τέσσερις τέτοιες περιοχές σχηματίζονται δίπλα – δίπλα ώστε να προσαρμόσουν τις ελαστικές παραμορφώσεις που σχηματίζονται γύρω από τον μαρτενσίτη. Δύο γειτονικές περιοχές σχηματίζουν μία διδυμία και μπορούν να συμβάλλουν αν εφαρμοστεί τάση κατά την διεύθυνση της κίνησης της διεπιφάνειας (σχήμα 2).



Σχήμα 2: Εξέλιξη μετασχηματισμού. Η ωστενιτική μητρική φάση με ψύξη οδηγεί σε αυτοπροσαρμοσμένο μαρτενσίτη (twinned). Η εφαρμογή φορτίου οδηγεί σε κατάργηση

της αυτοπροσαρμογής και επακόλουθη θέρμανση οδηγεί στον επανασηματισμό της αρχικής μητρικής φάσης.

Ο μαρτενσιτικός μετασηματισμός (από ωστενίτη σε μαρτενσίτη) εμφανίζεται όταν η ελεύθερη ενέργεια του μαρτενσίτη γίνεται μικρότερη από την ελεύθερη ενέργεια του ωστενίτη σε μία θερμοκρασία μικρότερη από μία θερμοκρασία T_0 , η οποία είναι η θερμοκρασία θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων. Στο σχήμα 3 παρουσιάζεται η καμπύλη της ελεύθερης ενέργειας του ωστενίτη και του μαρτενσίτη σε σχέση με τη θερμοκρασία. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως ο μετασηματισμός σε μαρτενσίτη δεν ξεκινά στη θερμοκρασία T_0 αλλά, ελλείπει τάσης, σε μία θερμοκρασία χαμηλότερη M_s και ολοκληρώνεται με μία ακόμα χαμηλότερη M_f . Η διαφορά $M_s - M_f$ μπορεί να έχει μεγάλη επίδραση στα φαινόμενα μνήμης σχήματος.



Σχήμα 3: Καμπύλες ελεύθερης ενέργειας μαρτενσίτη – ωστενίτη σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Ο μαρτενσιτικός μετασηματισμός χωρίζεται σε δύο κατηγορίες: θερμοελαστικός και μη – θερμοελαστικός. Ο θερμοελαστικός μετασηματισμός χαρακτηρίζεται από μικρή θερμοκρασιακή υστέρηση, κινητή διεπιφάνεια των διδυμιών και κρυσταλλογραφική αντιστρεπτότητα. Η μνήμη σχήματος και η ψευδοελαστικότητα είναι χαρακτηριστικά γνωρίσματα ενός τέτοιου μετασηματισμού.

Οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες μετασηματισμού (M_s , M_f , A_s , A_f) μπορούν προσδιοριστούν με μέτρηση κάποιας φυσικής ιδιότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθώς πολλές ιδιότητες μεταβάλλονται μετά από το μετασηματισμό.

Η πιο άμεση και ευρύτερα διαδεδομένη τεχνική είναι η τεχνική DSC (differential scanning calorimetry) ενώ υπάρχουν και άλλες όπως μέτρηση της ειδικής αντίστασης, μέτρηση παραμόρφωσης υπό σταθερή τάση σε συνάρτηση της θερμοκρασίας και η μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων από την καμπύλη τάσης παραμόρφωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στην πραγματικότητα η πορεία ενός μαρτενσιτικού μετασχηματισμού στην περίπτωση κραμάτων με μνήμη σχήματος και μάλιστα της οικογένειας Ni-Ti που χρησιμοποιείται στην συγκεκριμένη φάση, από άποψη κρυσταλλικών μορφών είναι μια πολύπλοκη διαδικασία. Ο μετασχηματισμός εξελίσσεται σε μία αλληλουχία σταδίων σε κάθε ένα από τα οποία εμπλέκονται πολλές διαφορετικές ενδιάμεσες κρυσταλλικές δομές μέχρι την τελική φάση που επικρατεί στο πέρας του μετασχηματισμού. Η πλήρης αναφορά στην εξέλιξη αυτών των επιμέρους πολύπλοκων μετασχηματισμών είναι πέρα από τους σκοπούς της παρούσας εργαστηριακής άσκησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία η μη των ποικίλων αυτών ενδιάμεσων κρυσταλλικών δομών είναι συνάρτηση παραγόντων όπως η χημική σύσταση του κράματος που εξετάζεται και το ιστορικό του κράματος με την έννοια των θερμομηχανικών κατεργασιών που ενδεχομένως να έχει υποστεί.

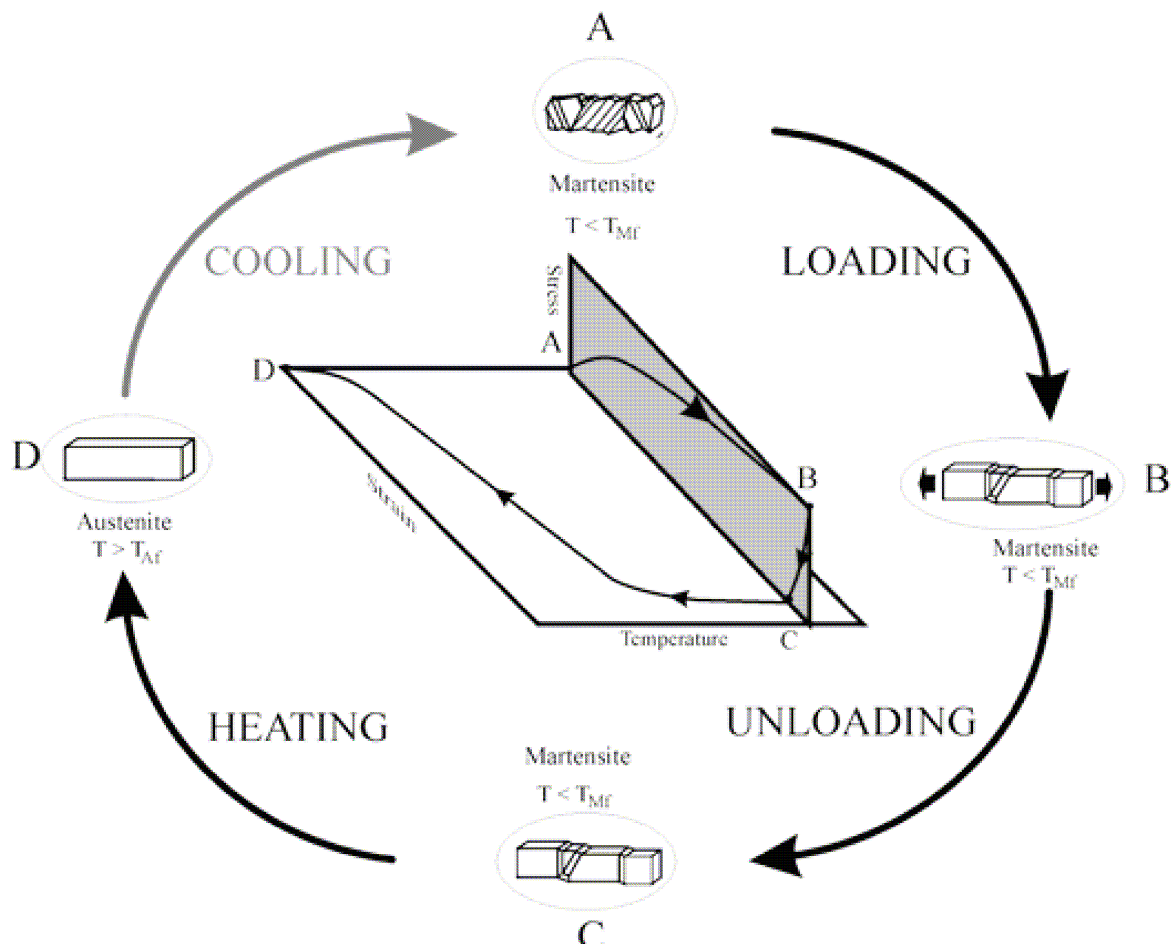
Το φαινόμενο της μνήμης σχήματος όπως ήδη αναφέρθηκε συνδέεται με τον θερμοελαστικό μαρτενσιτικό μετασχηματισμό (σχήμα 2). Όταν ένα τέτοιο υλικό παραμορφωθεί σε μία θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία A_s (αρχή ωστενιτικού μετασχηματισμού) ανακτά το αρχικό του σχήμα με θέρμανση πάνω από τη θερμοκρασία A_f (πέρας ωστενιτικού μετασχηματισμού). Η παραμόρφωση δεν μπορεί να υπερβαίνει κάποια οριακή τιμή (8-10%). Η μνήμη σχήματος παρατηρείται σε θερμοκρασίες κάτω από την M_f αλλά και στην θερμοκρασιακή περιοχή M_f-A_s όπου ο μαρτενσίτης αποσταθεροποιείται.

Όταν γίνεται γραμμική επιβολή τάσης σε ένα μαρτενσιτικό δοκίμιο υπάρχει μία κρίσιμη τιμή στην οποία πραγματοποιείται η διαδικασία ευθυγράμμισης των ευκίνητων διδυμιών του μαρτενσίτη. Αυτή η διαδικασία συνίσταται από τον αποπροσανατολισμό των αρχικών μαρτενσιτικών περιοχών στην κατεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης με αποτέλεσμα, εάν η τάση είναι αρκετά μεγάλη, να ευνοείται και τελικά να παραμένει μόνο μία από τις αρχικές περιοχές. Η περιοχή αυτή είναι αυτή που δίνει τη μέγιστη παραμόρφωση στην κατεύθυνση του εφελκυσμού. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας του αποπροσανατολισμού η τάση παραμένει σχεδόν σταθερή ως ότου ο μαρτενσίτης να αποπροσανατολιστεί πλήρως. Ο περαιτέρω εφελκυσμός οδηγεί σε ελαστική φόρτιση του προσανατολισμένου μαρτενσίτη. Κατά την αποφόρτιση λαμβάνεται μία μεγάλη παραμένουσα παραμόρφωση.

Με θέρμανση πάνω από την A_f λαμβάνει χώρα ο αντίστροφος μετασχηματισμός και ανακτάται το αρχικό σχήμα. Αυτό σημαίνει ότι οι μαρτενσιτικές περιοχές που αναδιατάχθηκαν υπό την εφαρμογή τάσης, επανέρχονται στον αρχικό τους προσανατολισμό στην μητρική φάση. Αυτό το σχήμα διατηρείται κατά τη διάρκεια της ψύξης όπου το υλικό μετασχηματίζεται σε μαρτενσίτη μη-προσανατολισμένο. Για

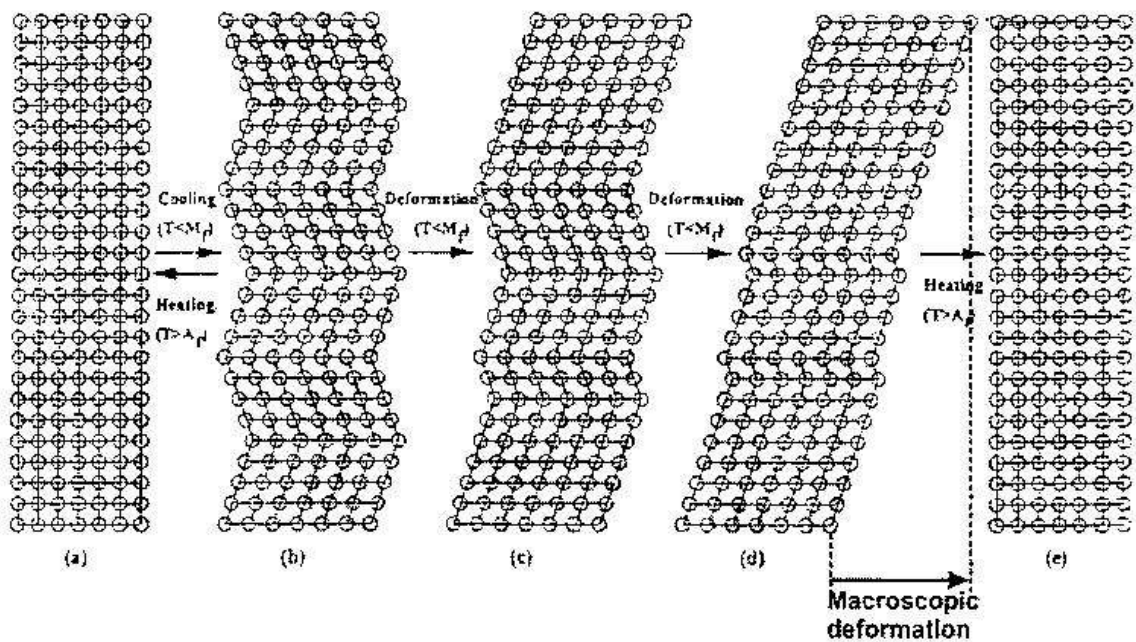
να συμβούν αυτά πρέπει όπως ήδη αναφέρθηκε ο μετασχηματισμός να είναι θερμοελαστικός δηλαδή κρυσταλλογραφικά αντιστρεπτός και η παραμόρφωση να εξελίσσεται με βάση την κίνηση των διδυμιών.

Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται το φαινόμενο μνήμης σχήματος σε μία καμπύλη τάσης παραμόρφωσης θερμοκρασίας. Σε πρώτη φάση η μηχανική φόρτιση στην μαρτενσιτική φάση προκαλεί τον αναπροσανατολισμό των μαρτενσιτικών περιοχών και οδηγεί σε μία μεγάλη ανελαστική παραμόρφωση η οποία δεν ανακτάται κατά την αποφόρτιση (πορεία A-B-C). Κατά τη διάρκεια της αναθέρμανσης (αντίστροφος μετασχηματισμός, ανακτάται η ανελαστική παραμόρφωση. Δεδομένου ότι οι περιοχές του μαρτενσίτη έχουν επανακατευθυνθεί από την τάση, η επαναφορά στον ωστενίτη παράγει μία μεγάλη παραμόρφωση μετασχηματισμού που έχει την ίδια τιμή αλλά αντίθετη κατεύθυνση με την ανελαστική παραμόρφωση με αποτέλεσμα το υλικό να επανέρχεται στο αρχικό του σχήμα, αυτό της ωστενιτικής μήτρας (πορεία C-D). Ψύξη από την ωστενιτική περιοχή θα οδηγήσει στον σχηματισμό του αυτοπροσαρμοζόμενου μαρτενσίτη (πορεία D-A).



Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση μίας καμπύλης τάσης - παραμόρφωσης - θερμοκρασίας που απιθεκονίζει το φαινόμενο της μνήμης σχήματος

Στο σχήμα 5 φαίνονται οι κρυσταλλογραφικοί μετασχηματισμοί οι οποίοι εμπλέκονται σε μια πορεία όπως αυτή που παρουσιάστηκε προηγουμένως.



Σχήμα 5: Φαινόμενο Μνήμης Σχήματος – SME: (a) Αρχικός ωστενιτικός κρύσταλλος, (b) Διαδικασία twinning, (c-d) Παραμόρφωση μαρτενσίτη με μετακίνηση των ορίων των διδυμών λόγω επιβολής εξωτερικής τάσης (detwinning), (e) Αντίστροφος μαρτενσιτικός μετασχηματισμός με θέρμανση με αποτέλεσμα την ανάκτηση των αρχικών διαστάσεων του υλικού

Όσον αφορά υλικά που εμφανίζουν το φαινόμενο μνήμης σχήματος, τέτοια είναι κράματα Cu, όπως Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ga, Cu-Zn-Sn, Cu-Zn-Si, Cu-Zn-Ni, Cu-Au-Zn, Cu-Sn, τα κράματα Au-Cd και Fe-Pt. Τα κράματα Ni-Ti είναι αυτά που χρησιμοποιούνται περισσότερο, κυρίως σε στρατιωτικές και ιατρικές εφαρμογές, ενώ γίνεται προσπάθεια τα τελευταία χρόνια για χρήση τους ως συστατικά σε ευφυή σύνθετα υλικά.