

Shape memory alloys

מתכות זוכרות צורה ושימושיהן

נועה קריגר

בהנחיית פרופסור רשף טנא

וד"ר רון בלונדר

**superelastic
shape memory alloy
technologies**





Made in
USA

2
כל קובץ המועלה למרכז משאבים וירטואלי בהוראת המדעים והמתמטיקה נועד אך ורק לשימוש האישי של מורים למתמטיקה, פיזיקה, כימיה וביולוגיה ולהוראה בכיתותיהם
אין לעשות שימוש כלשהו בקובץ זה לכל מטרה אחרת, ובכלל זה: שימוש מסחרי, פרסום באתר אחר (למעט אתר בית הספר בו מלמד המורה), העמדה לרשות הציבור או הפצה בדרך אחרת כלשהי של קובץ זה או חלק ממנו

קצת היסטוריה

הצעדים הראשונים של גילוי אפקט המתכות זוכרות
התחילו בשנות השלושים

• 1932 - A. OLANDER מגלה את ההתנהגות

הפסואידואלסטית של הסגסוגת Au-Cd.

• 1938 Greninger and Mooradian נצפתה

יצירה והעלמות של פזת המרטנסיט ע"י שינויי

טמפרטורה (עליה וירידה) של הסגסוגת CuZn .

• לאחר עשור התופעה הבסיסית של התנהגות

תרמואלסטית של פזת המרטנסיט מדווחת. 1949 -

Kurdjumov & Khandros מדווחים על כך

וגם Chang & Read ב 1951.

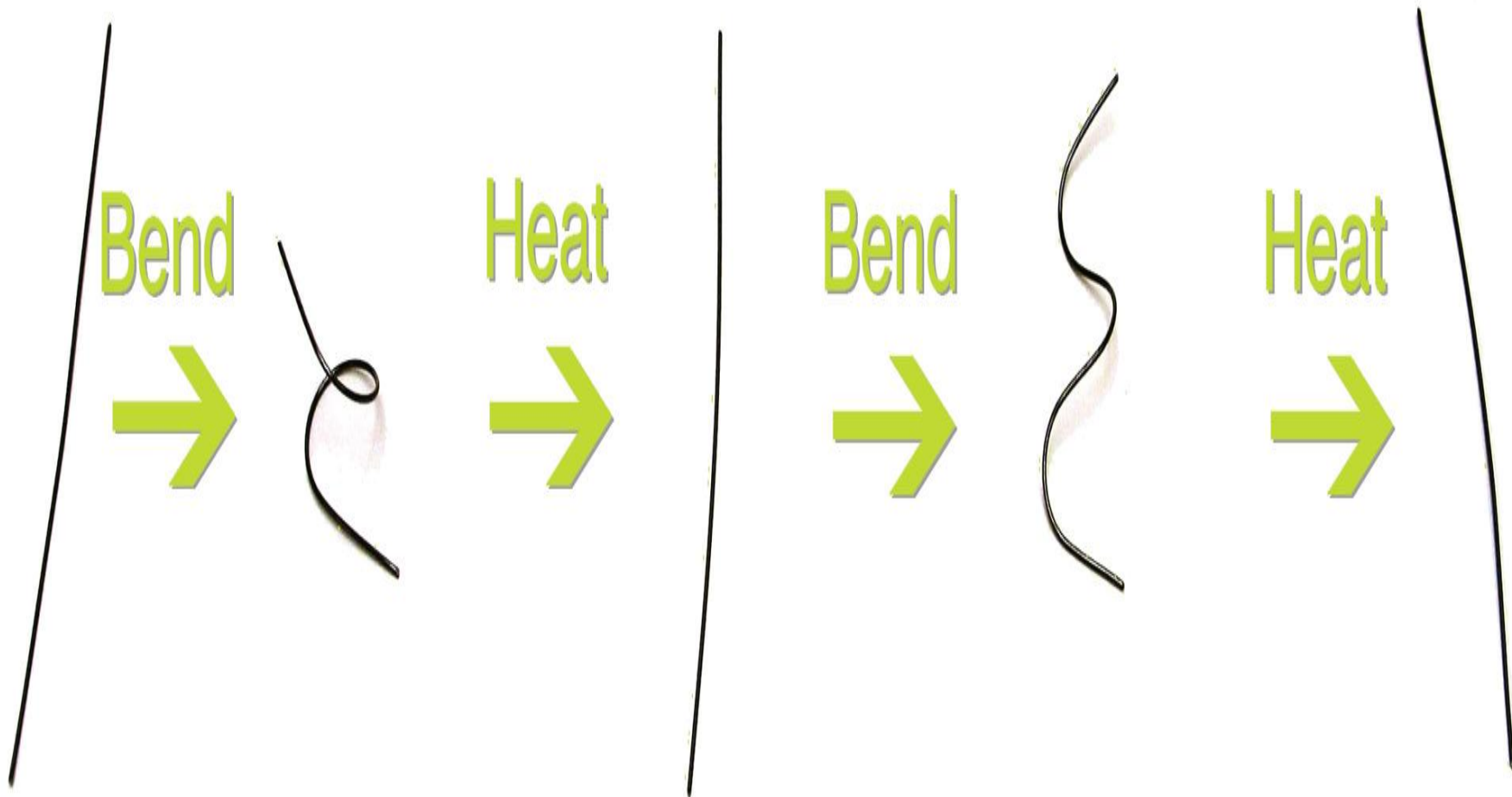
- 1962-1963 פותחו הסגסוגות של הניקל טיטניום. Ni- Ti
ע"י מעבדות Naval Ordnance בשם המסורתי
Nitinol-Nickel Titanium Naval Ordnance
התכונות המיוחדות שלהן נתגלו במקרה ע"י תאונה. דגימה
שנמתחה ויצאה מצורתה פעמים רבות הוצגה בפגישה
מעבדה. אחד המשתתפים Dr.David S. Muzzey החליט
לראות מה יקרה אם הדגימה תחומם ותוחזק מתחת
למקטרת שלו. להפתעת כולם היא חזרה למצבה ההתחלתי.

- רק באמצע שנות 1970 הפוטינציאל הכלכלי של התכונה הסופראלסטית של Nitinol קבל קפיצה.
- ב1976 התגלה שטמפרטורת הגוף מותאמת באופן אידיאלי לטווח הטמפרטורה שבה ה Nitinol סופראלסטי.
- בשנות 1990 Nitinol התחיל להופיע כאורח קבוע ברכיבים רפואיים.
- בסוף שנות 1990 פותחו גם פולימרים עם זכרון.

Shape memory alloys-מתכות

זוכרות צורה. מה זה?

סגסוגות של מתכות שעוברות שינוי בצורה
ובסידור שלהן. יחזרו לגאומטריה המקורית
שלהן.



סוגים של מתכות זוכרות

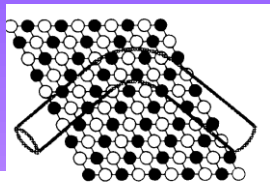
יש סוגים שונים של סגסוגות זוכרות בינהן:

- Au-Cd 46.5/50 at.% Cd
- Ag-Cd 44/49 at.% Cd
- Cu-Al-Ni 14/14.5 wt.% Al and 3/4.5 wt.% Ni
- Cu-Sn approx. 15 at.% Sn
- Cu-Zn 38.5/41.5 wt.% Zn
- (Cu-Zn-X (X = Si, Al, Sn
- Fe-Pt approx. 25 at.% Pt
- Mn-Cu 5/35 at.% Cu
- Fe-Mn-Si
- Pt alloys
- Co-Ni-Al
- Co-Ni-Ga
- Ni-Fe-Ga
- Ti-Pd in various concentrations
- **Ni-Ti ~55%Ni** כאשר ניקל – טיטניום- ניתינול- **Nitinol** הסוג יקר יותר אך בעלות תכונות מכניות טובות יותר. ולכן שימושיות ביותר ביישומים השונים של מתכות זוכרות.

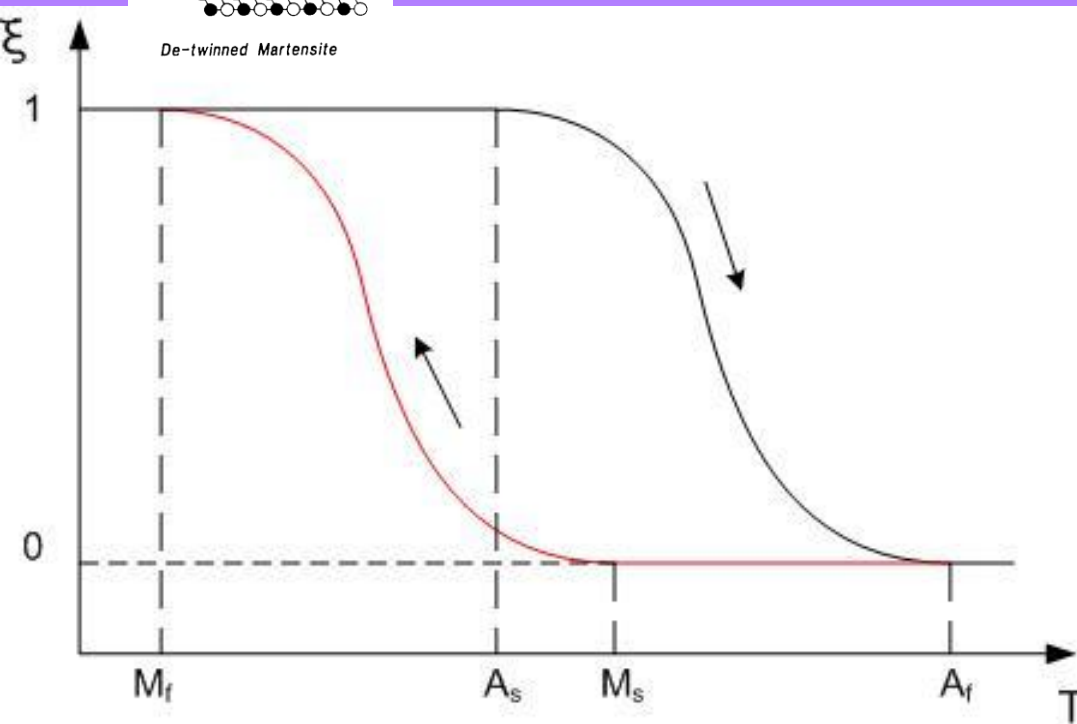
מעברי פאזה לא דיפוזיונים

בסגסוגות זוכרות (S.M.A) אנו מדברים על 2 מצבים:

אוסטניסט ומרטנסיט. ועל המעבר בניהם. שמתואר בגרף הבא.



De-twinned Martensite



מסמנים M_s כטמפרטורה בה המבנה

מתחיל להשתנות מאוסטניט

למרטסיט בעת קירור;

M_f הינה הטמפרטורה בה המעבר

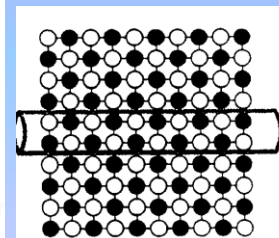
בין המבנים נסתיים.

בהתאמה, A_s ו A_f

הן הטמפרטורות בהן מתחיל ומסתיים

המעבר ההפוך ממרטנסיט לאוסטניט

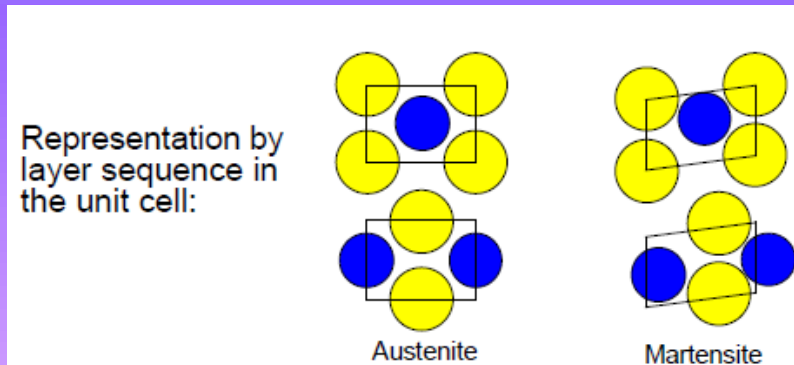
• ציר ה Y מסמל את שבר המרטנסיט



Austenite

מעבר מרטנסיטי martensitic transformation

- מעבר לא דיפיזיוני שמתואר ע"י עוות של יחידת תא



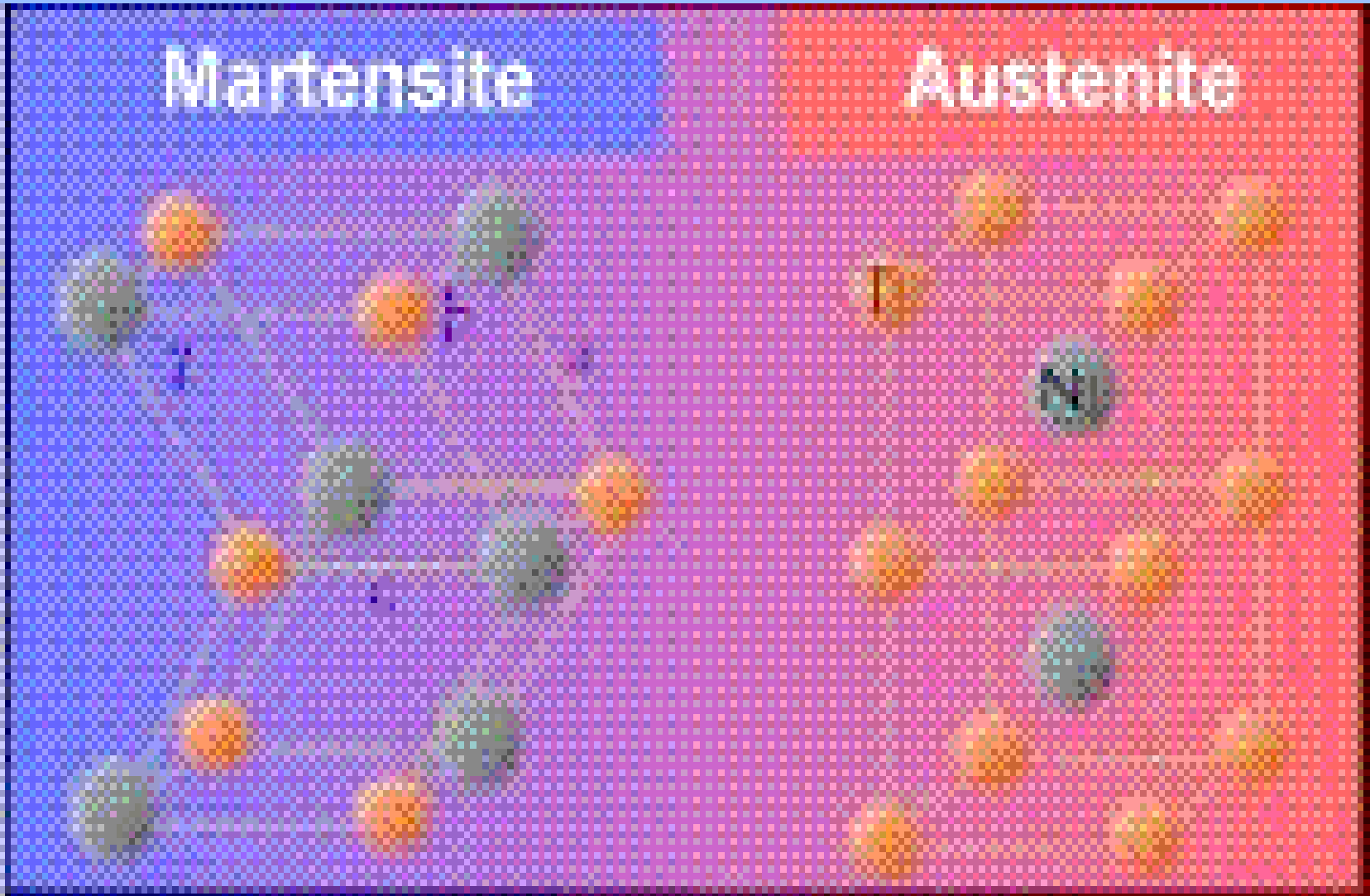
- המעבר יכול להתבצע בשלוש דרכים:

1. ע"י שינוי בטמפרטורה.
2. ע"י הפעלת לחץ
3. ע"י הפעלת שדה מגנטי.

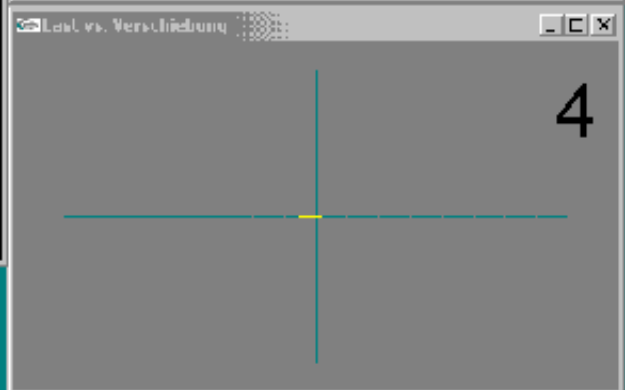
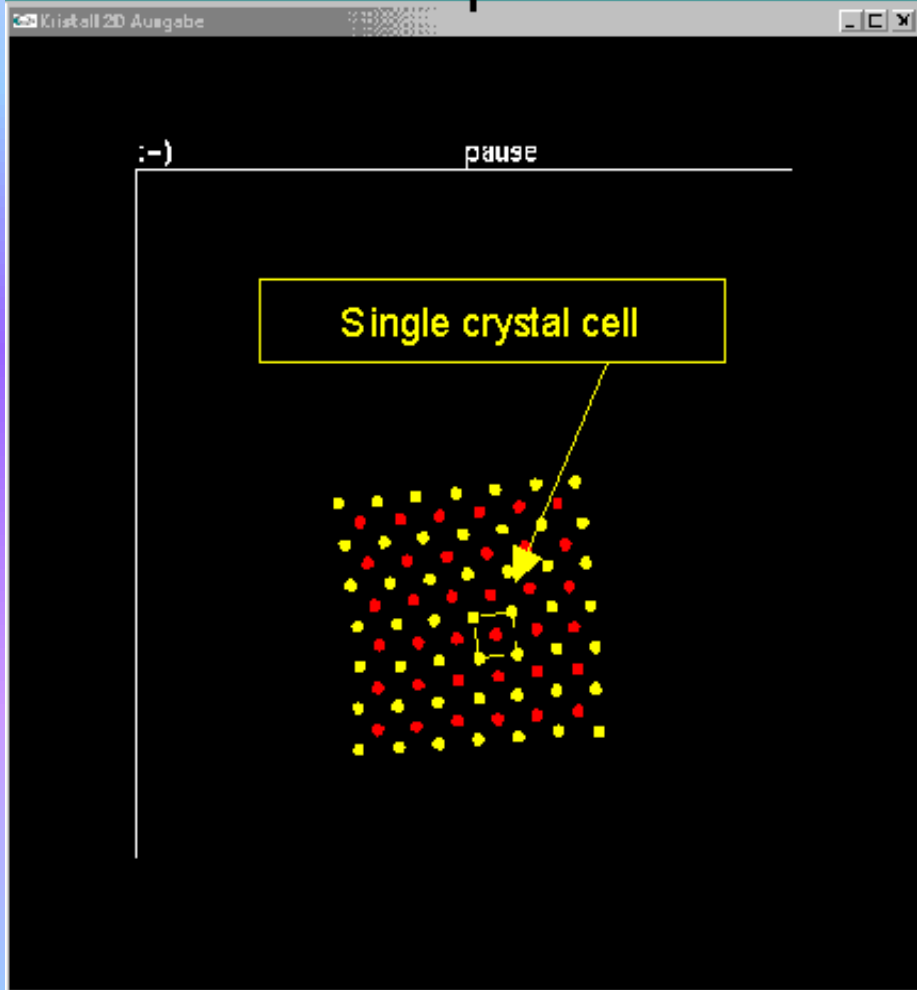
הדגמה

צפיפות הפאזה המרטנסיטית גבוהה מהאוסניטית

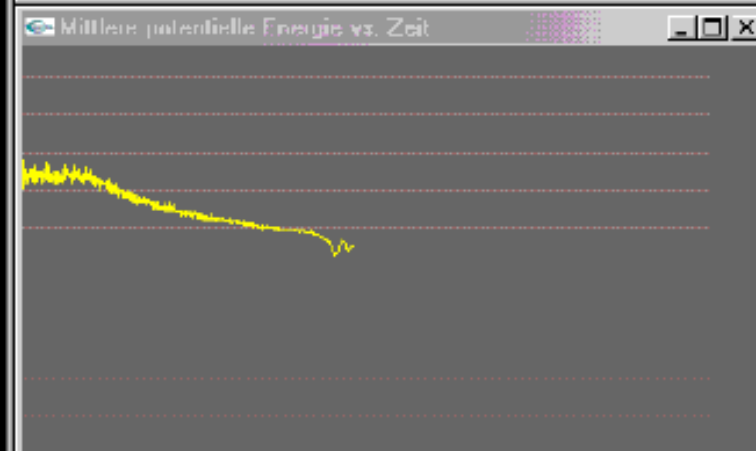
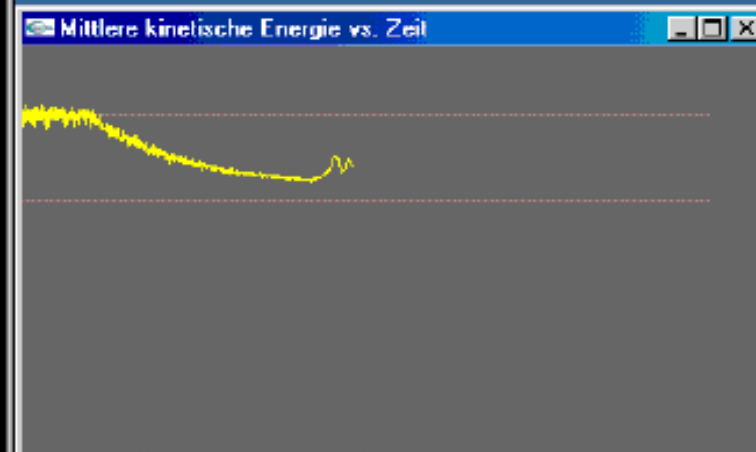
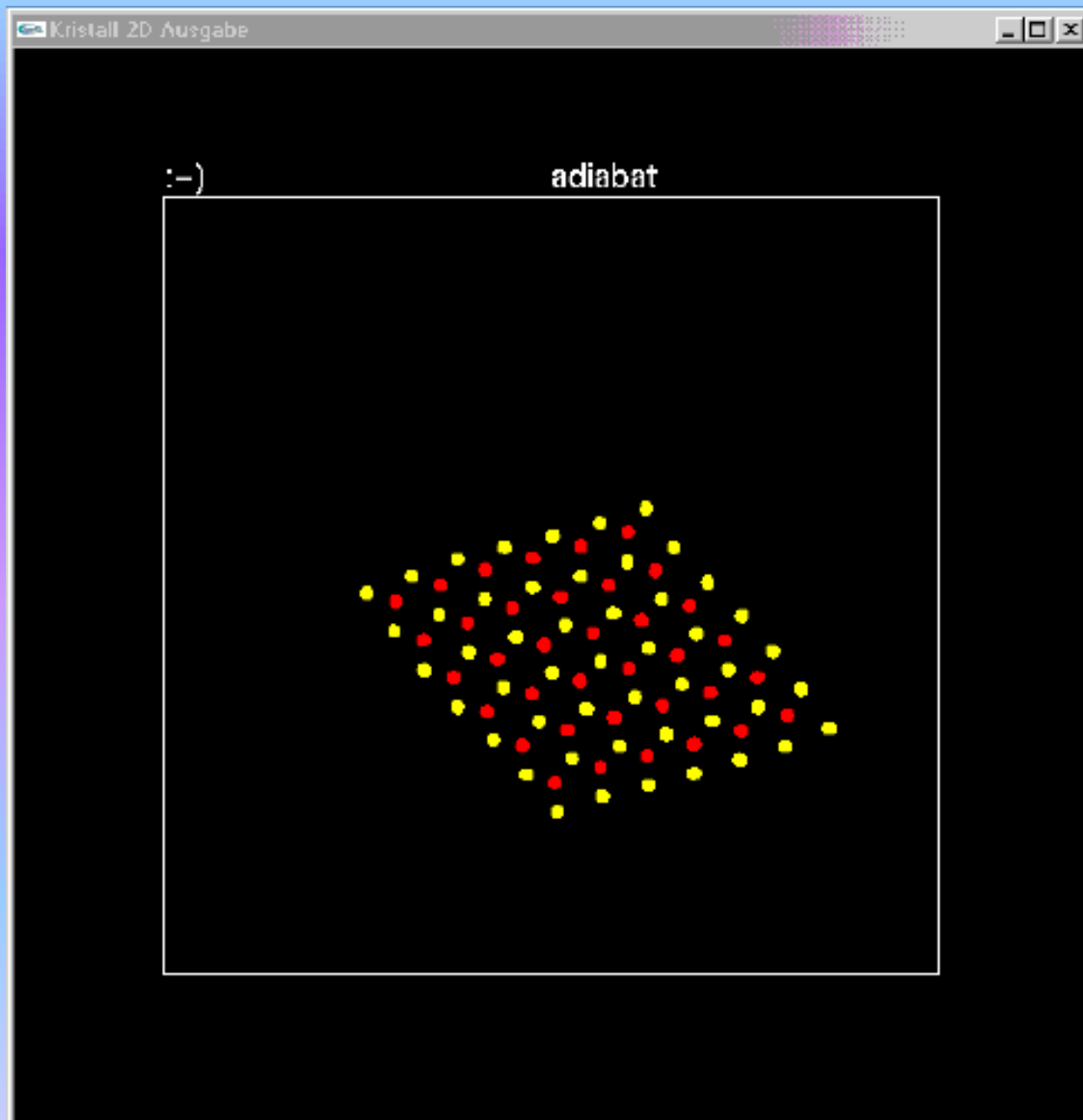
שינויים במבנה יחידת התא במעבר בין הפאזות



1



המצב המרטנסטי מייצב עצמו ע"י שינויים בסידור האטומים



מאפיינים של המעבר אוסטניט מרטנסיט

- ירידה בסימטריה של יחידת התא ועליה בצפיפות.

הדגמת אוסטניט

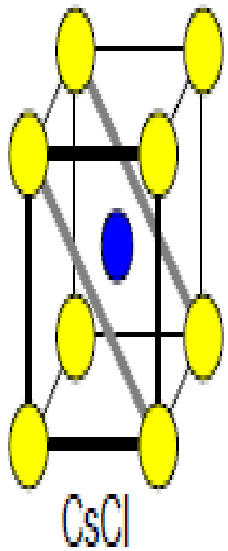
הדגמת מרטנסיט

המבנה השונה של מרטנסיט ואוסטניט משפיע על תכונות מכניות שונות של 2 הפאזות.

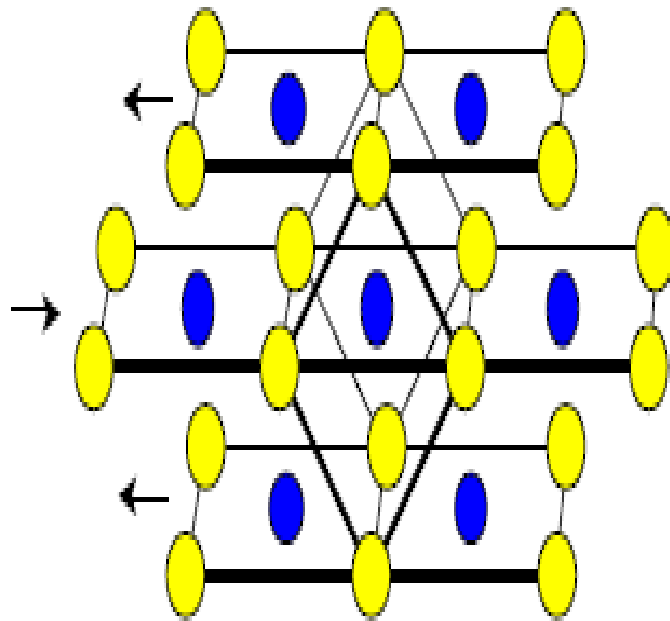
אוסטניט: קשה, נוקשה, אלסטי.

מרטנסיט: גמיש, רך יותר, פלסטי.

מאפיינים של המעבר

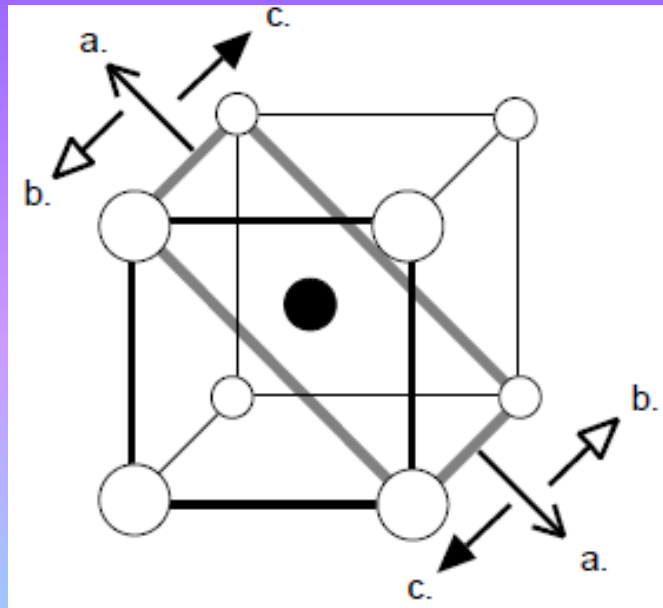
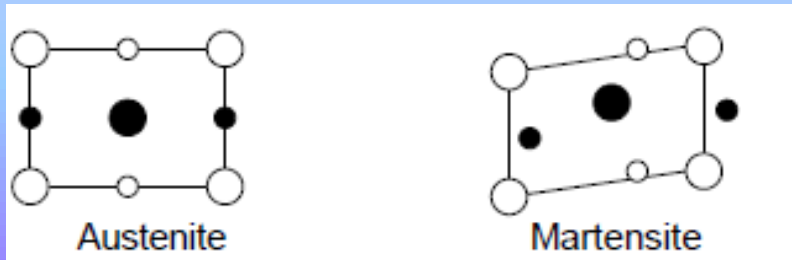


אוסטניט



מרטנסיט

- המעבר של יחידת התא ממבנה קובי סימטרי בפאזה האוסטניט – בו Ni בפינות קוביה ו-Ti במרכז. למבנה המרטנסיט נעשה ע"י מתיחה של מישורים.

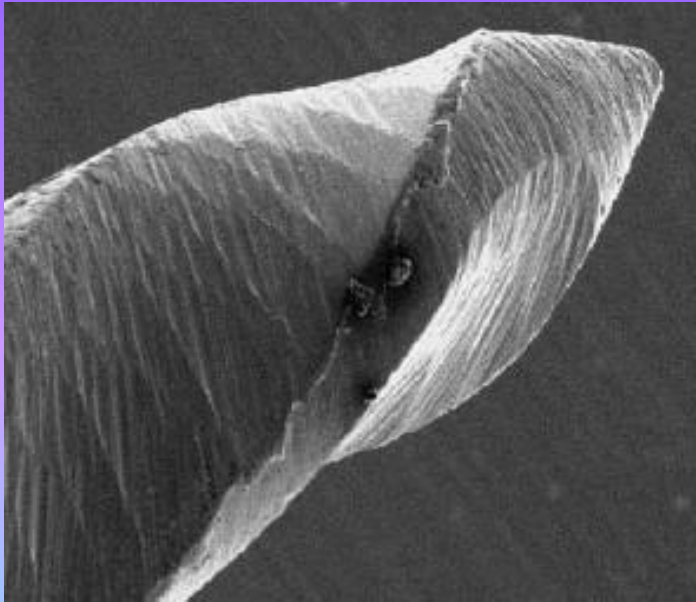


- במעבר הפאזות יש הבדל בזווית של יחידת התא . מ-90 מעלות (סימטריה קובית) באוסטניט ל-96 מעלות במרטנסיט (סימטריה מונוקלינית או טריקלינית)
 - במעבר מאוסטניט למרטנסיט יכולים להתקבל 24 וריאציות כתוצאה מכיווני המתיחה השונים.
- הדגמה עם קריסטלוגרפיה

Cooling of a $\text{CuAl}_{14}\text{Ni}_{4.2}$ (wt%) crystal from 60°C to 20°C and appearance of arrow-shaped martensitic twins. (size $5\text{cm} \times 2\text{cm}$)



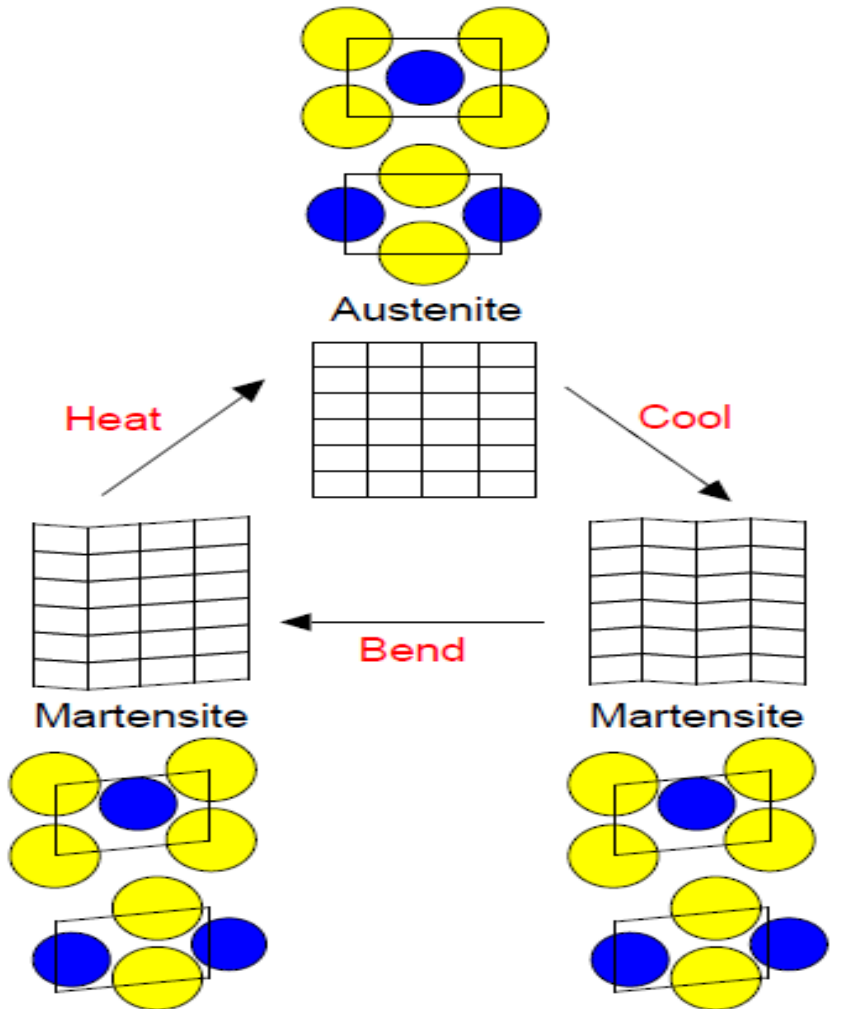
תמונת ניתול ממכשיר SEM



- טכנולוגיית ה SEM מאפשרת חקירת המבנה.
- הקושי הטכני בשימוש בטכנולוגיה זו הוא חמצון הדגימה

מעבר מרטנסיטי ע"י שינוי בטמפרטורה – טרמואלסטי

Shape Memory Cycle



- כאשר הפאזה האוסטניסטית שנמצאת בטמפרטורה גבוהה ובמבנה קובי מקוררת לטמפרטורה קריטית M_s , המבנה משתנה לצורה המרטנסיטית שמאופיינת בטמפרטורה נמוכה ובסימטרייה נמוכה (מוניקלינית).
- כתוצאה מהקירור שגורם להחלקת השכבות מתקבלות 2 וריאציות היציבות ביותר של המצב המרטנסיטי (twin – related) אחת בזווית לימין ושניה בזווית לשמאל. כאשר מותחים את המרטנסיט הוריאציות יכולות להשתנות לימין או לשמאל או לגרסה אחרת לשחרר את הלחץ.

הדגמה לתופעת S.M.A.

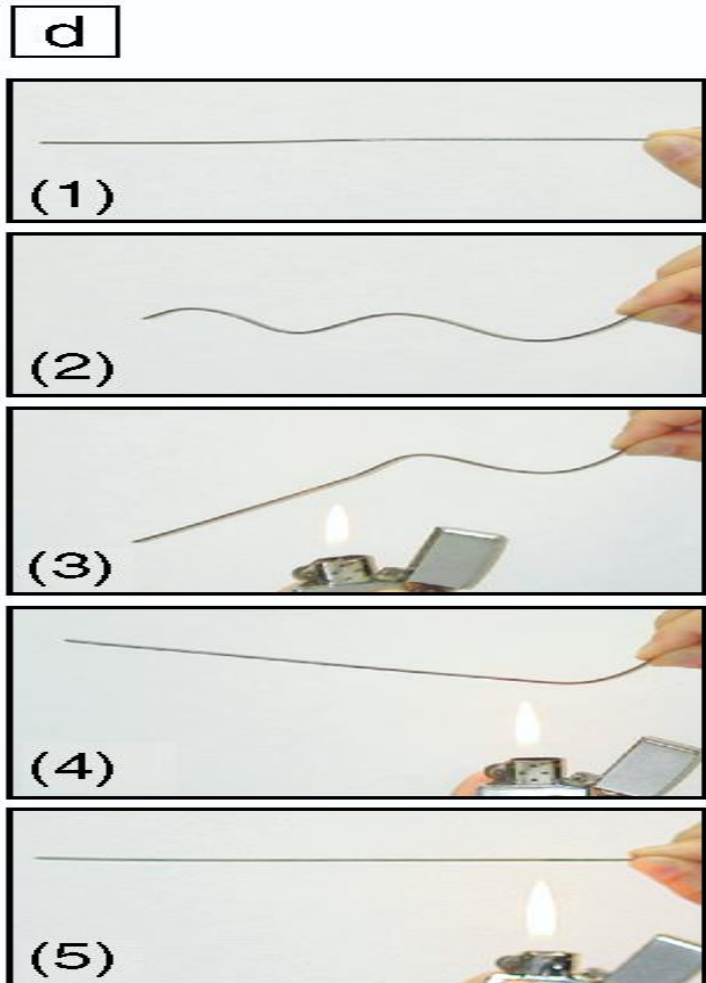
1. מוט ניקל – טיטניום. במצב אוסטניט.

2. בטמפרטורת החדר (נמוכה) עובר עוות.

3-5. ע"י חימום חוזר למצב המקורי אוסטניט.

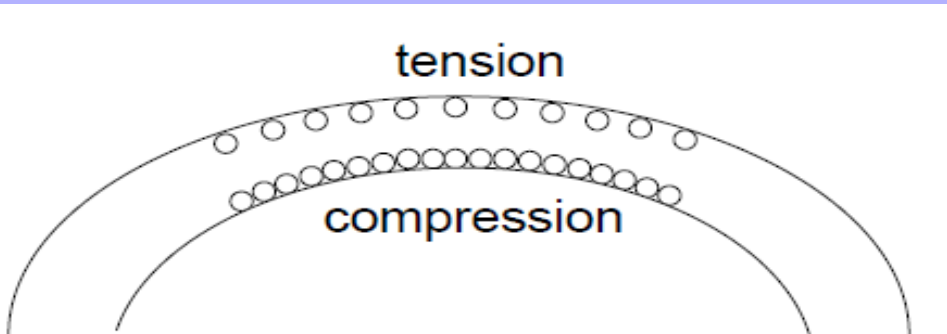
הדגמה בסרט 1. קביעת זכרון במתכת

2. מוטות עם טמפרטורות מעבר שונות.

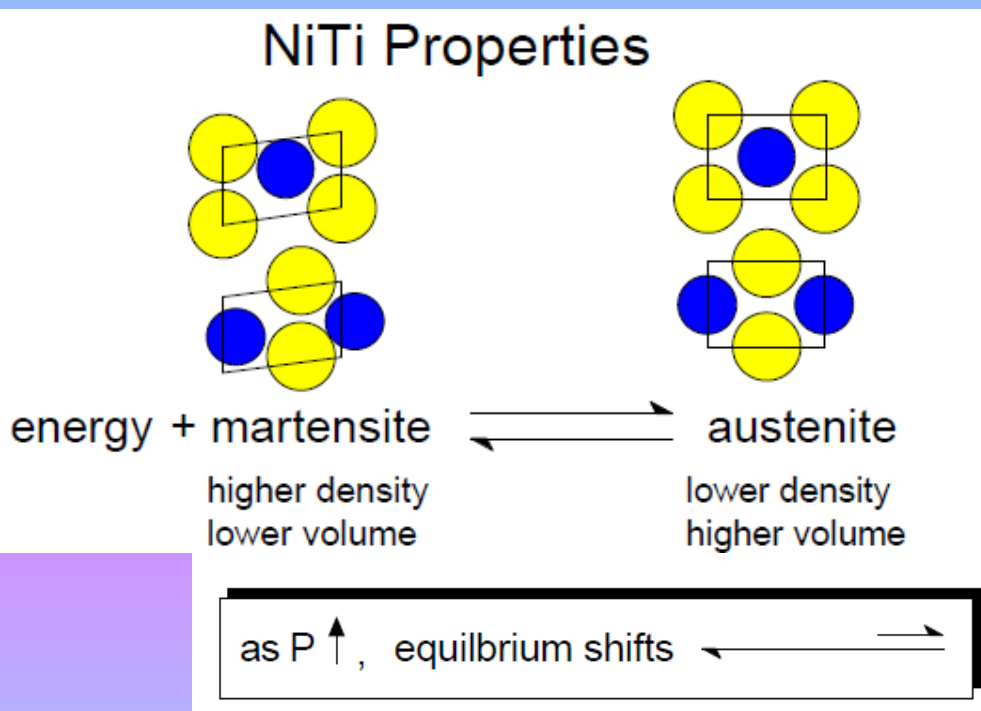


מעבר מרטנסיטי ע"י שינוי בלחץ.

- מעבר פאזות יכל להתקבל גם ע"י לחץ.
 - כאשר מפעילים לחץ על פאזת האוסטניט יש מעבר מכני אל פאזת המרטנסיט והחומר נהיה אלסטי יותר.
 - כאשר מסירים את הלחץ המרטנסיט חוזר והופך לאוסטניט בצורתו המקורית.
- תכונה זו נקראת פסואידואלסטיות או סופראלסטיות, והיא מתרחשת ללא שינוי בטמפרטורה. ניתן להסביר זאת ע"י פעולה מכנית של מתיחה, שגורמת לאטומים באזור אחד להתרחק ולאטמים באזור אחר להתקרב/להדחס. כך מתקבל מבנה בעל צפיפות גבוהה יותר - מרטנסיט.



הסבר תרמודינמי



Superelasticity: stress or pressure, shifts the equilibrium to the left; it shifts back when pressure released

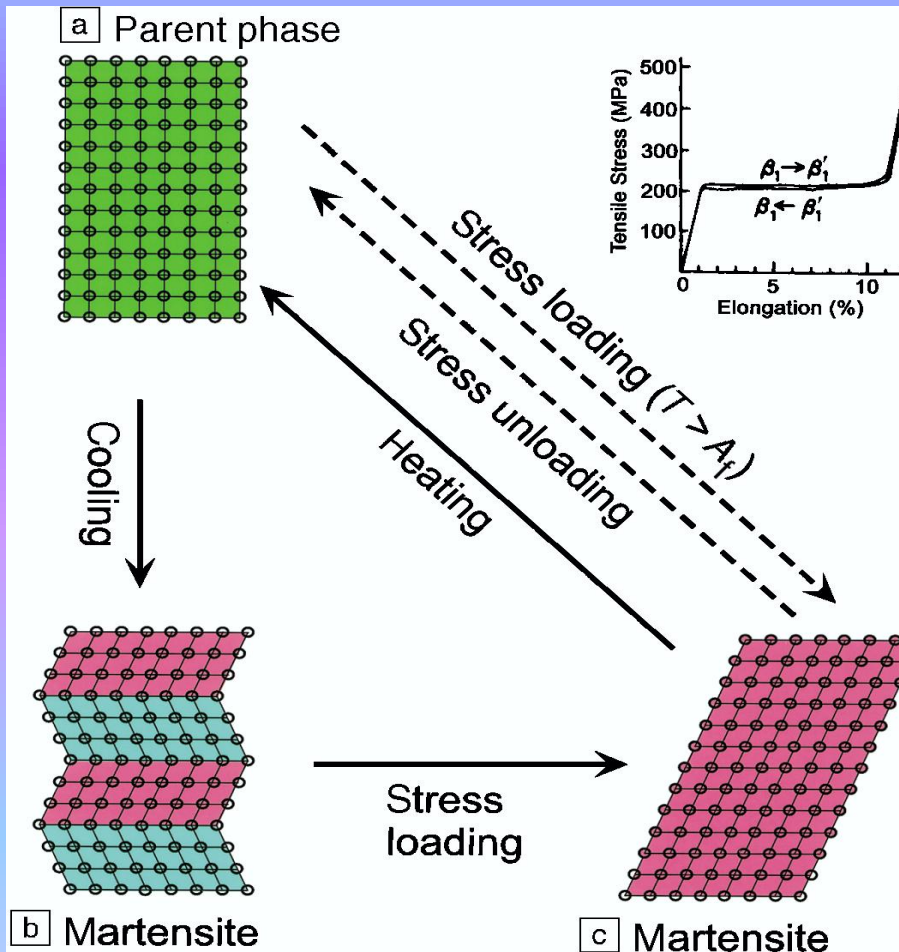
- אנאלוגיה למעבר הפאזה של מים ואדי מים.

אוסטניט – פאזה עם צפיפות נמוכה יותר ונפח גדול יותר אנאלוגית לאדי מים.

מרטנסיט – פאזה עם צפיפות גבוהה יותר ונפח קטן יותר אנאלוגית למים נוזליים.

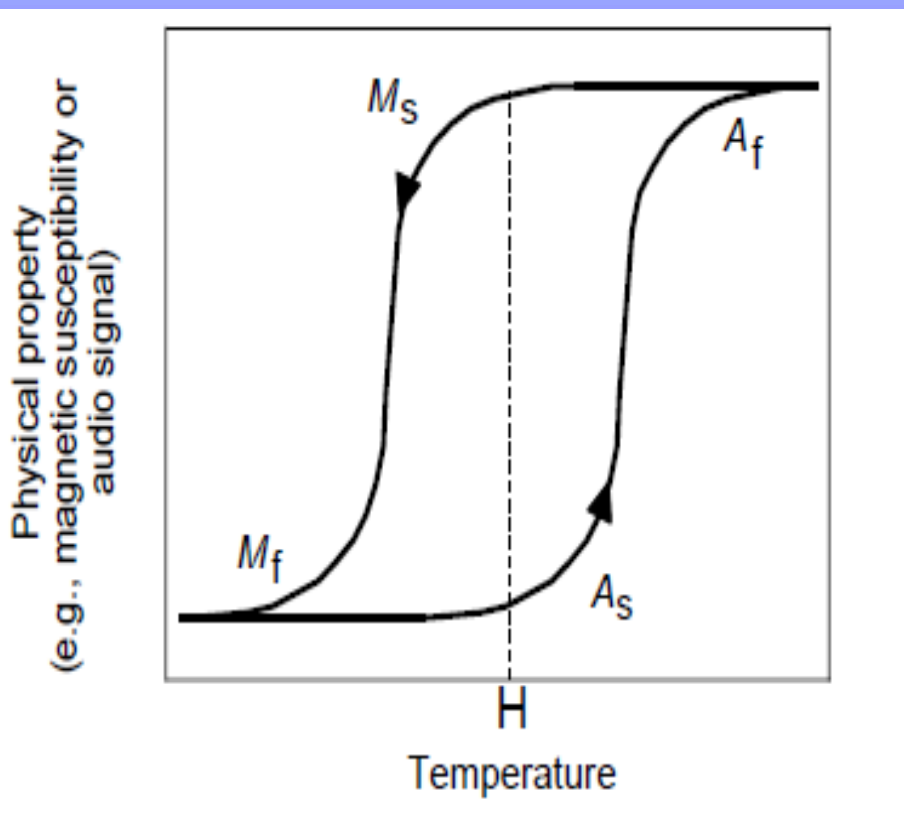
כאשר מפעילים לחץ, ע"פ לה שטליה. יש עדיפות לפאזה הצפופה יותר – מרטנסיט. (למרות שההבדל בצפיפויות רק 0.5%) כאשר הלחץ מוסר, חוזר למצב אוסטניט

סיכום מעברי פאזה ע"י לחץ וטמפרטורה.



- 2 מסלולים למעברי פאזה.
- כאשר הלחץ מתבצע בטמפרטורה מעל A_f טמפרטורה בה הסגסוגת נמצאת כאוסטניט, אז ברגע שמוסר הלחץ היא חוזרת לאוסטניט.
- כלומר גם המסלול שתחת לחץ תלוי טמפרטורה.
- בפועל בהרבה יישומים יש שילוב של לחץ וטמפרטורה.

Hysteresis



- שלא כמו מעבר פאזה רגיל (כמו מים), עקומת הקירור שונה מעקומת החימום למעבר בין הפאזות. ההבדל הוא של 20 מעלות.
- התופעה משקפת את העובדה שאזור אחד בפאזה המוצק צריך לגדול על חשבון אזור אחר והגדילה של הפאזה החדשה יוצרת מתח אלאסטי באזורים הגבישיים שמסביב. מה שדורש תוספת לאנרגיה החופשית להגדלה של גרעין הפאזה החדשה.

השלכות של תופעת

Hysteresis

- במצב המעבר בין 2 הפאזות מדגם של NiTi במצב המעבר יכל לעבור מאוסטניט למרטנסיט כאשר דגימה נמצאת באזור זה המסומן ב-H בגרף יש הבדל באקוסטיקה שתלוי בכוון המעבר:

כאשר מקררים אותו תחילה למצב מרטנסיט ואח"כ מחממים למצב H ונותנים לו לצנוח הוא משמיע קול חבטה (התפתחות גל הלם).

לעומת זאת, כאשר תחילה הוא מחומם למצב אוסטניט ואח"כ מקורר באמבט ל-H וצונח, נשמע קול צלצול.

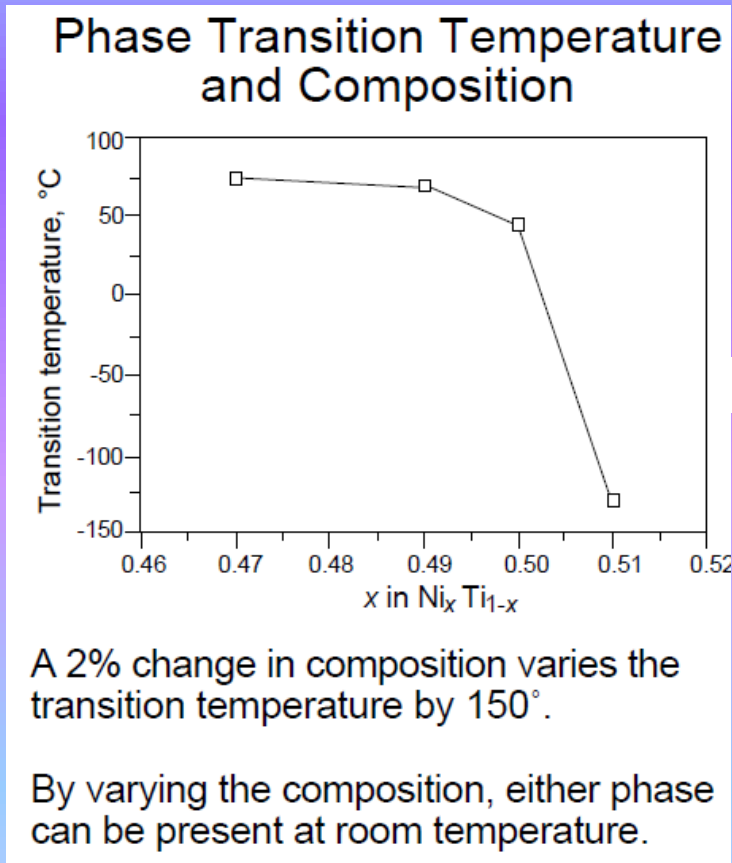
ההרכב הכימי של הסגסוגת.

- הכנת סגסוגות של NiTi נעשית ע"י חימום של היסודות טמפרטורות גבוהות 1200-1300 מעלות צלזיוס ללא נוכחות חמצן (למניעת היווצרות תחמוצות של Ti).

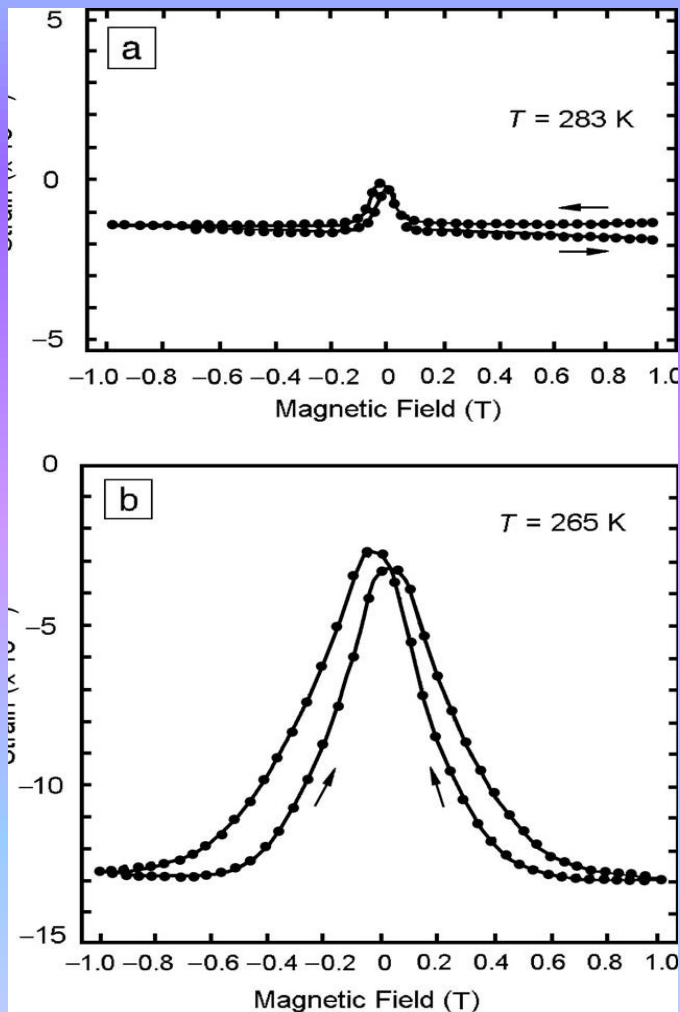
- שינויים סטכיומטרים קלים סביב היחס 1:1 אפשריים ויש עדין שמירה על אפקט הזיכרון. הדבר מיוצג בנוסחה:

- כאשר X נע בין 0.47-0.51 האפקט נשמר אבל שינויים קלים גורמים לשינויים משמעותיים בטמפרטורת מעבר הפאזה.

- זיהום של אטומים אחרים גם משפיע על טמפרטורת המעבר. Pt/Pd מעלה ו-Co/Fe מוריד את טמפרטורת המעבר.

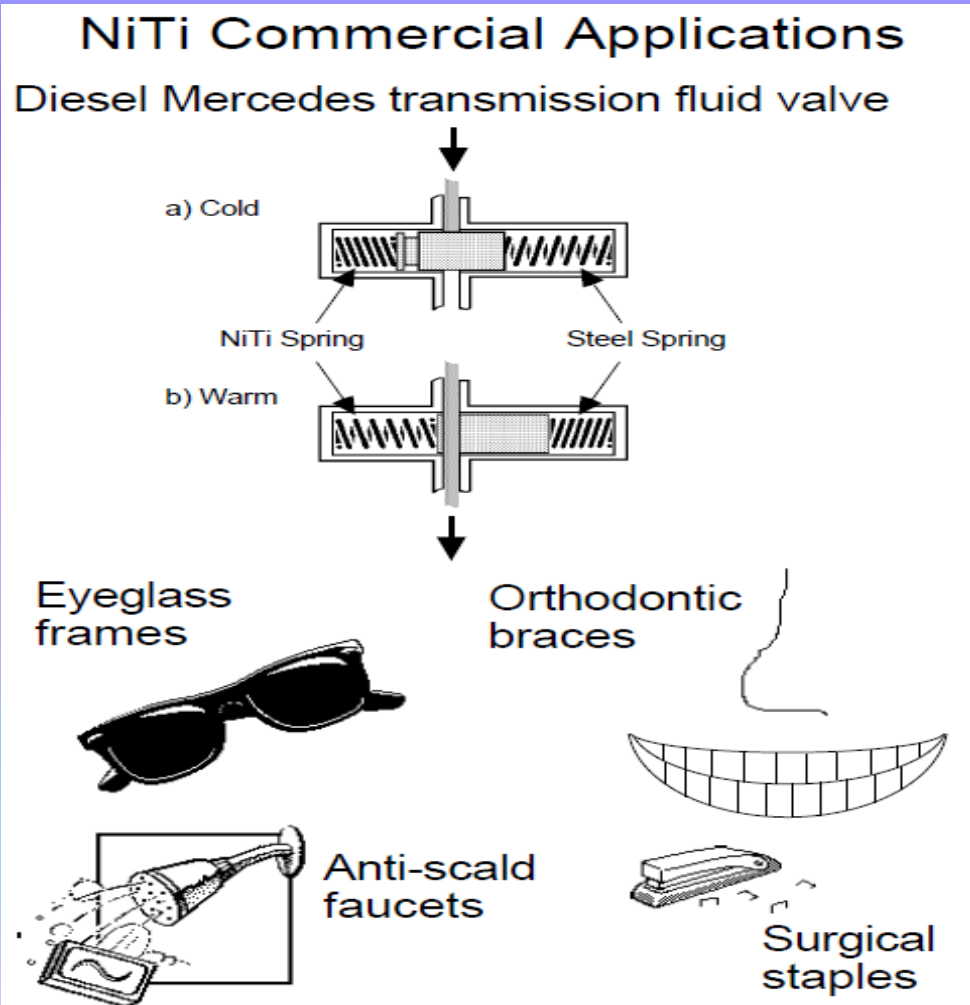


מעברי פאזה בהשפעת שדה מגנטי.



- מעברי פאזה יכולים להתרחש גם בהשפעת שדות מגנטיים אודות לתכונות הפרומגנטיות של הסגסוגות.
- מעברים אלו מהירים יותר.
- במצב המרטנסיטי יש דומינים מגנטיים שמושפעים משדה מגנטי ויוצרים כוּץ מגנטי-
magnetostriction
- התופעה תלויה בטמפרטורה.

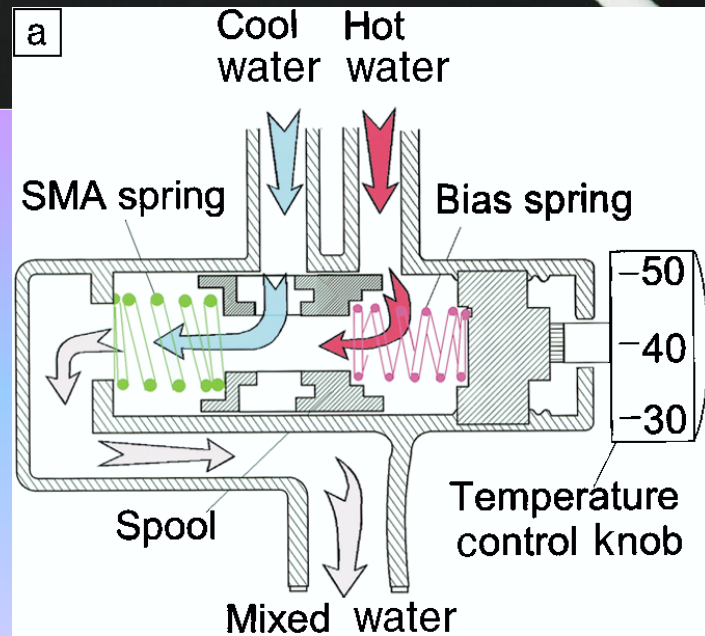
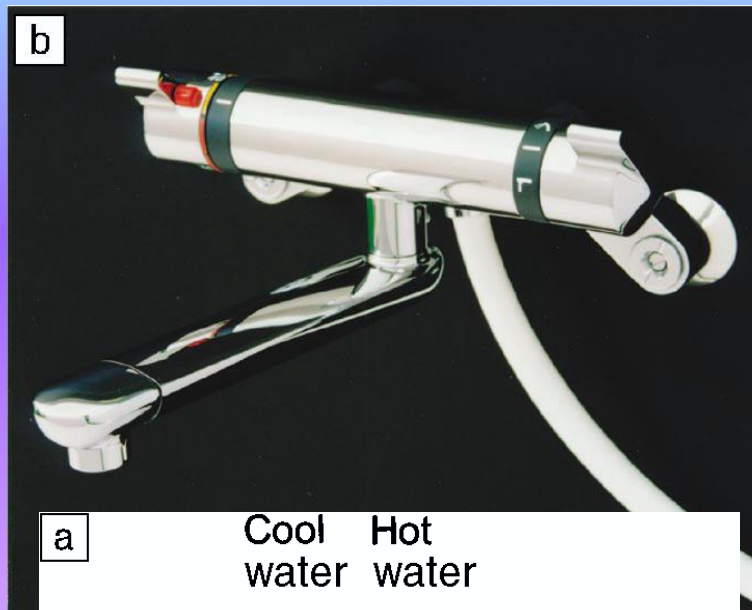
יישומים



למתכות זוכרות בכלל ול NiTi בפרט ישנם יישומים רבים:

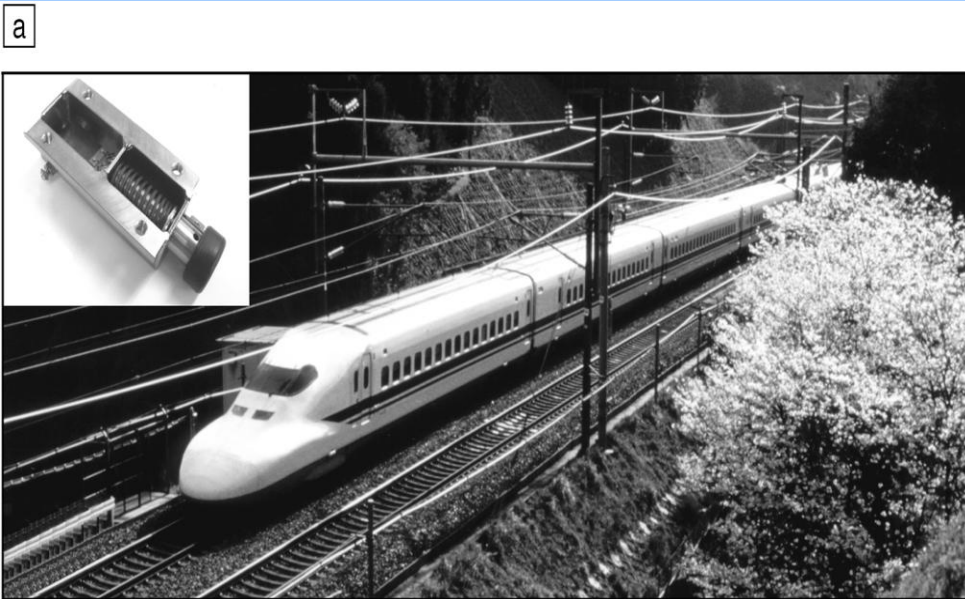
- קפיצים לשסתומים
- ברזי קר/חם
- אנטנות ללווינים לטלפונים ניידים
- סטנטים לעורקי דם
- רפואת שיניים
- ועוד

קפיצים ממתכות זוכרות



- שילוב קפיץ של s.m.a. במנועים טרמיים שמשולבים במזגנים.
- הקפיץ רגיש לטמפרטורה. בטמפרטורה גבוהה מצב אסטניטי הוא קשה וחזק מהקפיץ הרגיל והפתח למים הקרים גדול יותר. בטמפרטורה נמוכה מתרחש תהליך הפוך.

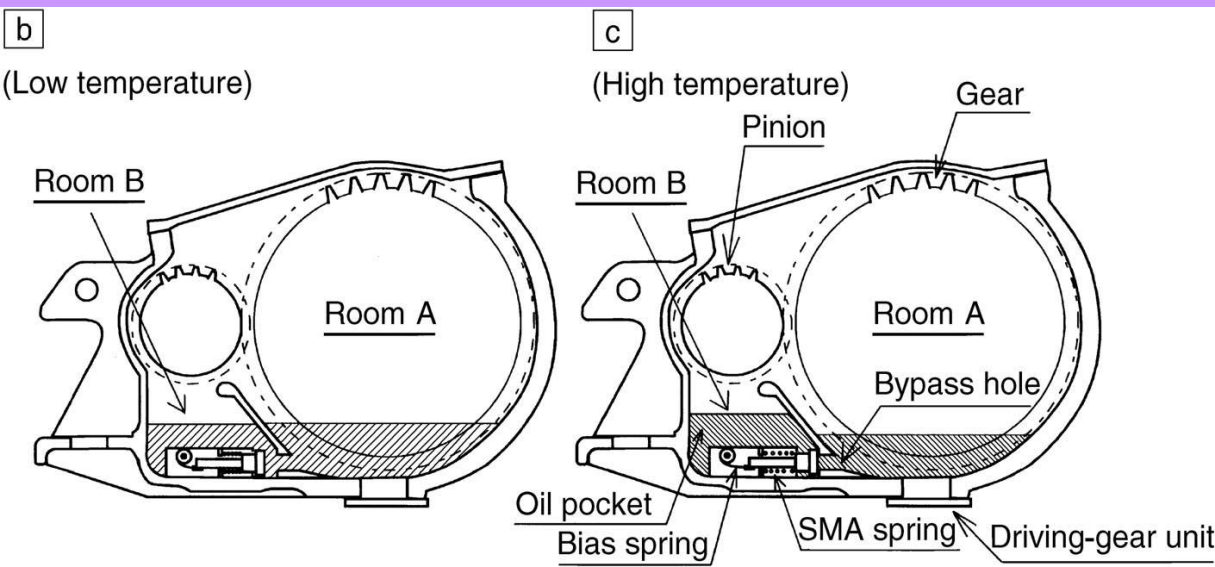
רכיב למערכות גיר ברכבות מהירות



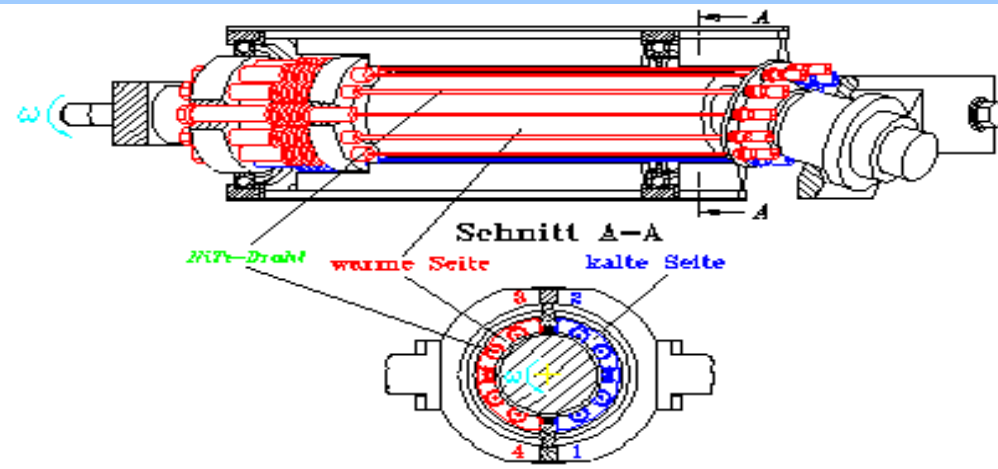
- משמש ברכבת מהירה ביפן כדי לאפשר האצה מהירה למהירות גדולה.

- קופסת הגיר מכילה רכיב עם 2 קפיצים שמאפשרים שליטה על רמת השמן בחדר A ע"י פתח לחדר B

שמוסת ע"י הקפיצים. וכך נמנעת מערבולת שמן בטמפרטורות גבוהות.



מנוע טרמי נוסף



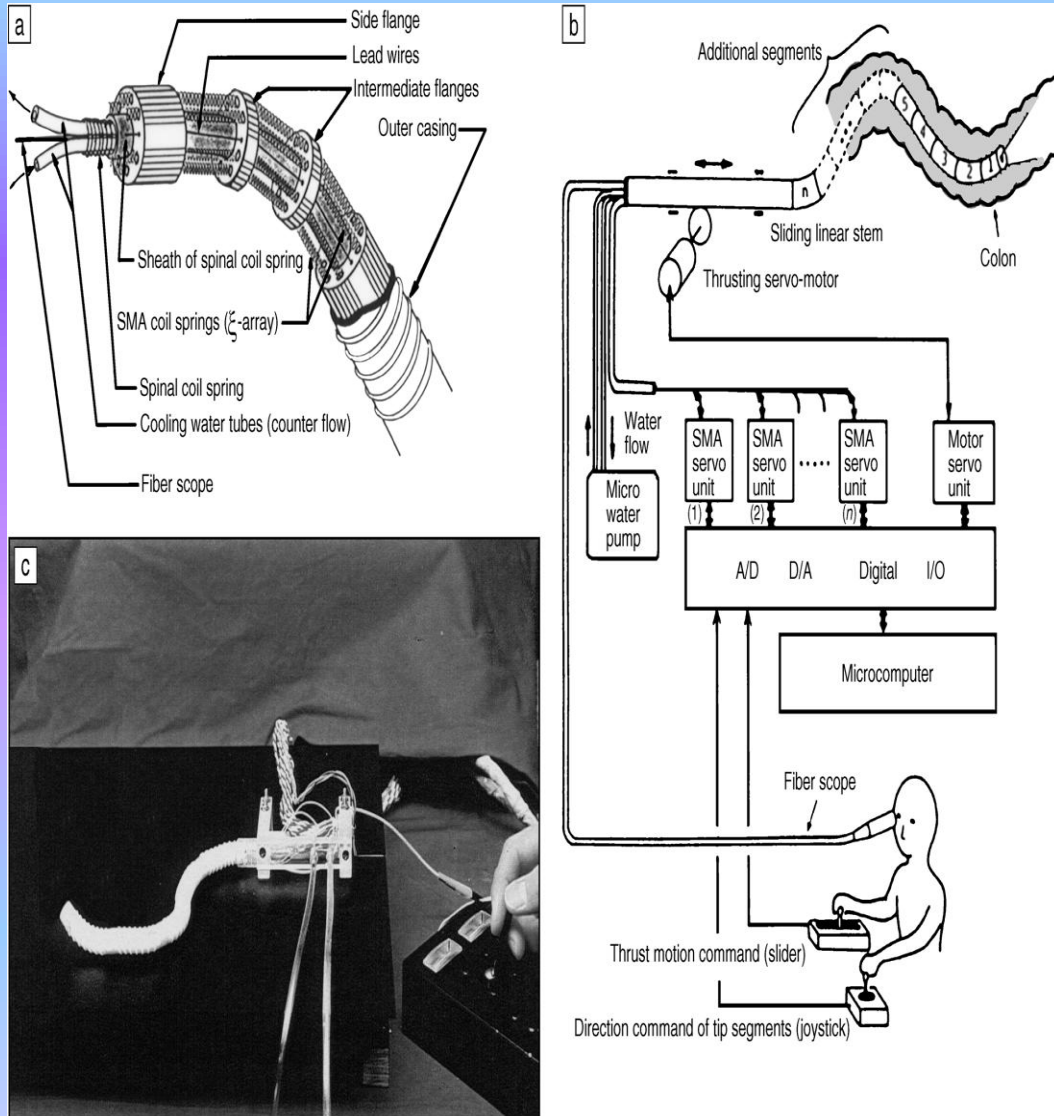
- בנוי ממוטות ניקל טיטניום המוטות מאפשרים 2 דרכים אלטרנטיביות לקבלת ממטרים של שמן. בחימום המוט נמתח ודיסק מסתובב באלכסון. ובקרור המוטות מתרככים וחוזרים לאורך המקורי.



שימושים ברפואה מודרנית

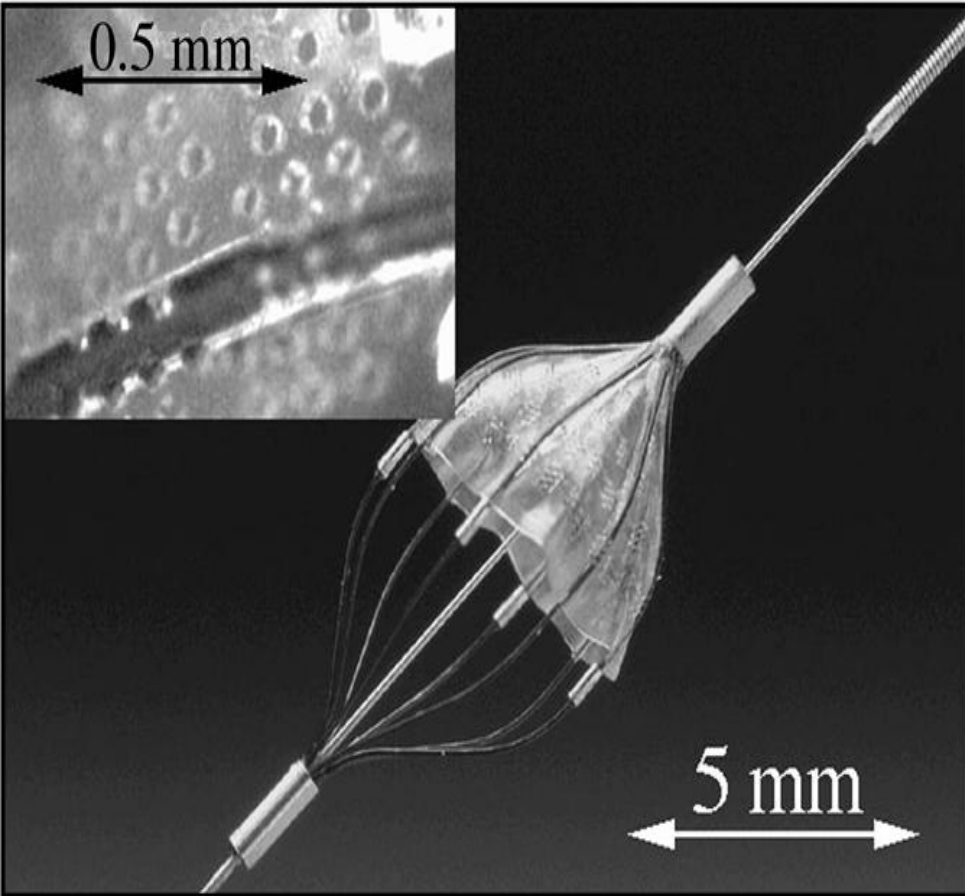
- פריצת הדרך ב-1976 שהובחן שהטמפרטורה של גוף האדם מותאמת אידיאלית לטווח הטמפרטורה הסופראלסטית.
- בהמשך עלתה המחשבה להשתמש בהם לייצר מכשירים עם מינימום חלקים פולשניים.
- אולם עדין לא התקבל כי הניתנול נחשב כבעל חוסר תאימות ביולוגית. (ניקל ידוע כקרצינוגן)
- בהמשך עם התקדמות המחקר גילו שיש לו תאימות ביולוגית (Casteleman ובהמשך Nonnenmann)
- ניתנול התחיל לשמש לקשת אורטודנטית.
- בשנות ה-90 הראשונות שימש למכשירים רפואיים שונים במקביל לשימושים יומיומיים אחרים (מסגרות למשקפיים, אנטנות לטלפונים סלולרים, פתיונות לדיג, ועוד...)
- היתרון הבולט של הניתנול, שהוא בעל נסיגה אלסטית מוגדלת ביחס לפלדה וטיטניום.

אנדוסקופ



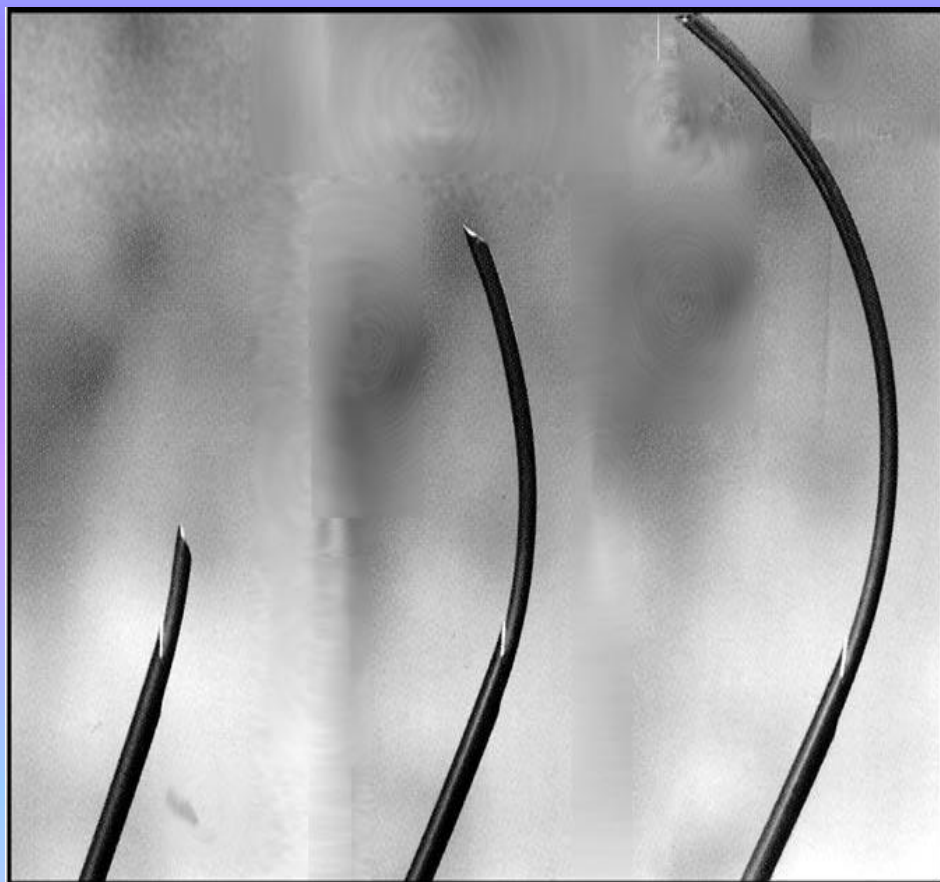
- המכשיר מכיל חלקים שונים חלקם עשויים מתכות זכרות, המאפשרות גמישות שלא מאפשרת פגיעה במטופל בזמן הבדיקה.

מסנן הגנה דיסיטלי



- עשוי ממוט ניתנול עם חרוט מפוליאיורתאן דק עם חרירים קטנים (100 מיקרומטר) שנקדחו ע"י לייזר. הצינור מוחדר לגוף וע"י משיכה לכיוון הנגדי נפרש הסל והתיל מניתנול מתפשט בגלל האלסטיות שלו במורד ה-Carotid ומבצע ניתוחים והרחבת כלי דם- תיקון ניתוחי שזוהו קודם בצנתור. כך נמנעים ממעבר חומרים לא רצויים למערך ההובלה העצבי הגורמים לשבץ. כאשר המטריה פתוחה הדם זורם דרך החרירים הקטנים בתוך הפילם מפוליאיורתאן. בסוף התהליך המסנן הגנה קורס והתסחיף נתפס. המכשיר צריך להיות קטן וגמיש. נראה ב X-ray

מחטים וקטטרים



- מחטים מצינורות ארוכים ונוקשים מניתנול שבגוף מתעקמים עד לזווית של 90 מעלות. ולקוטר של 2 mm

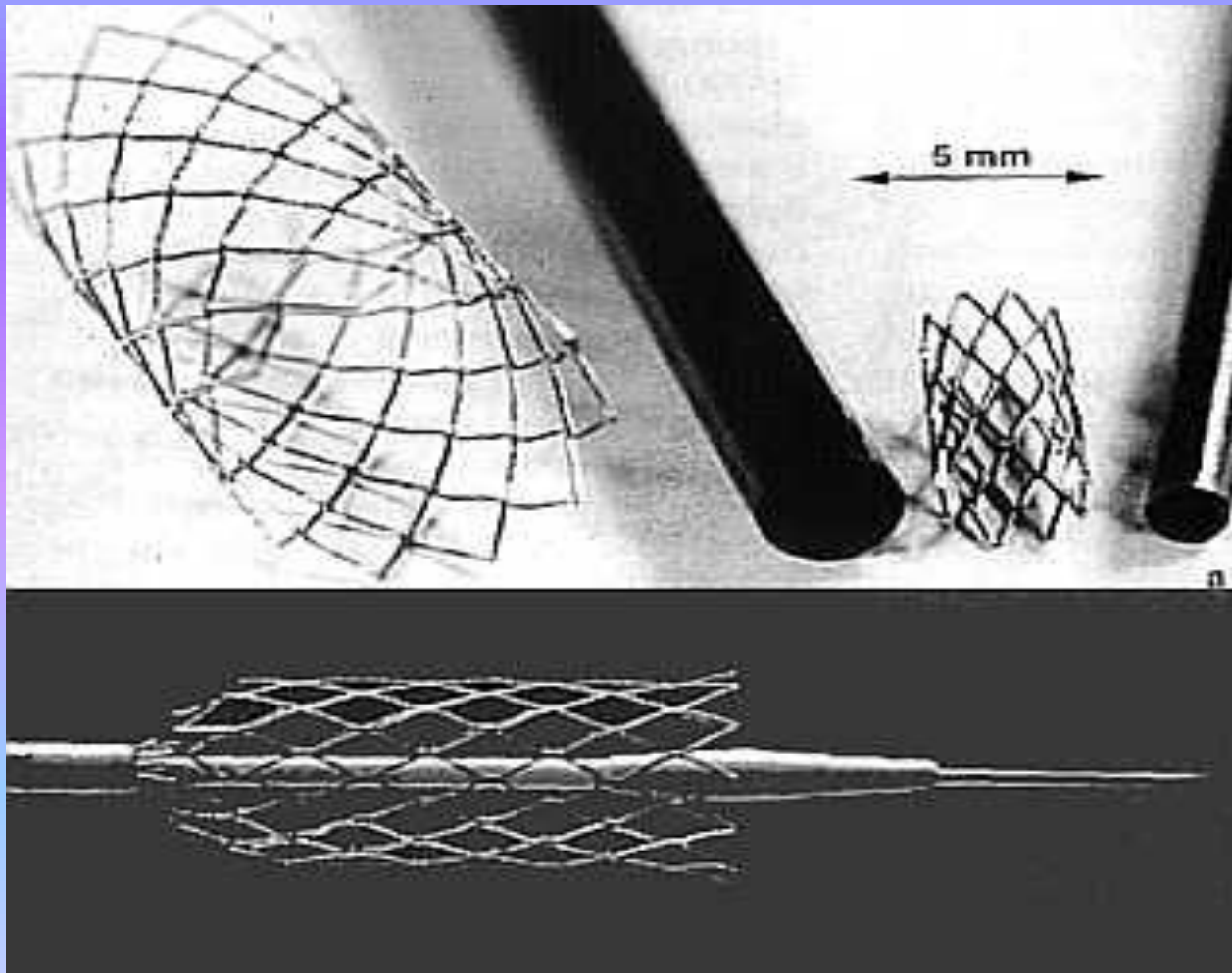


תופסנים לצינורות עצביים



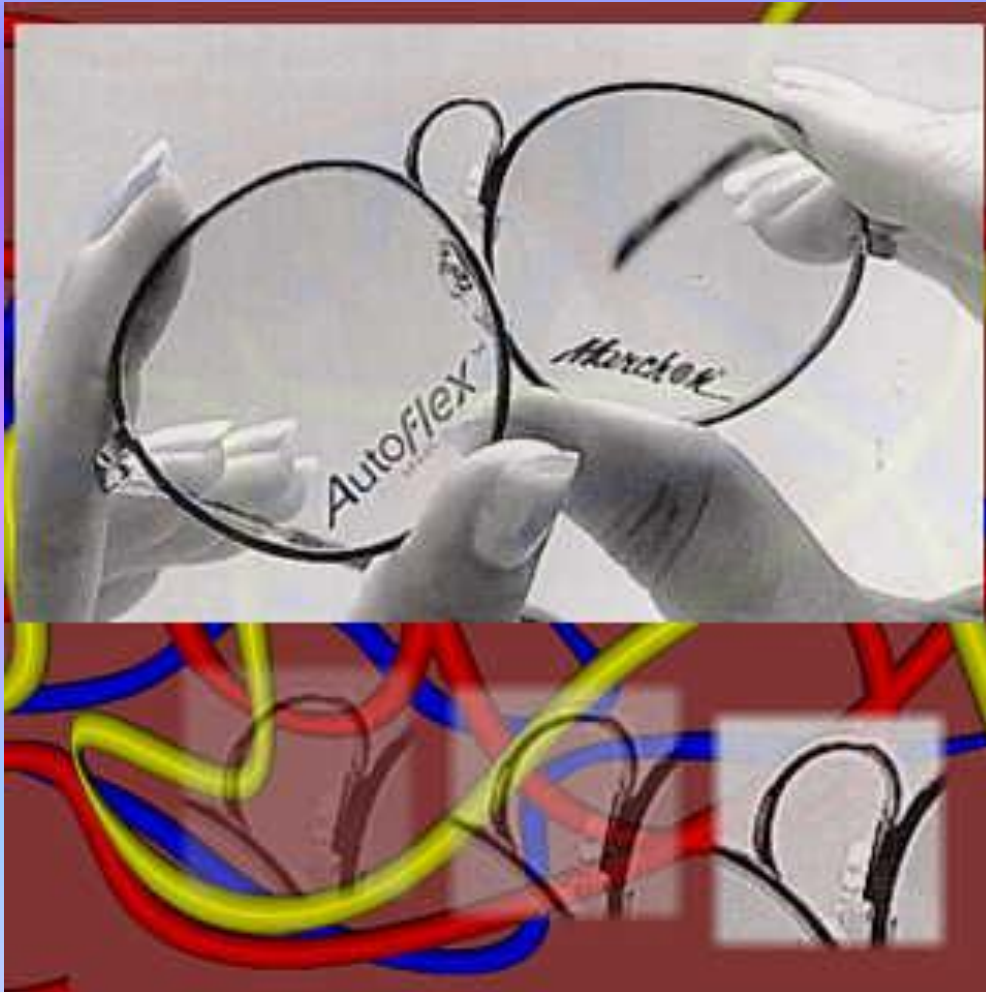
- מתן הזדמנות חדשה ברפואה עצבית.
- התופסן משמש לתפישת גושים תסחיפתיים וקרישי דם הנמצאים בצינורות הובלה עצביים. ותיקון פגמים בצינורות הדם.
- צינור ההובלה מפותל מאוד ולכן יש צורך בגמישות ואלסטיות שיש לניתנול ואין למתכות אחרות.

דוגמאות להתקנים קפיציים ותומכניים המוחדרים לכלי דם פקוקים



- הסטנט מתפשט
בטמפרטורת הגוף
ובכך מחליף רכיבים
מפלדה שהשתמשו
בבלון

משקפיים סופראלסטיות



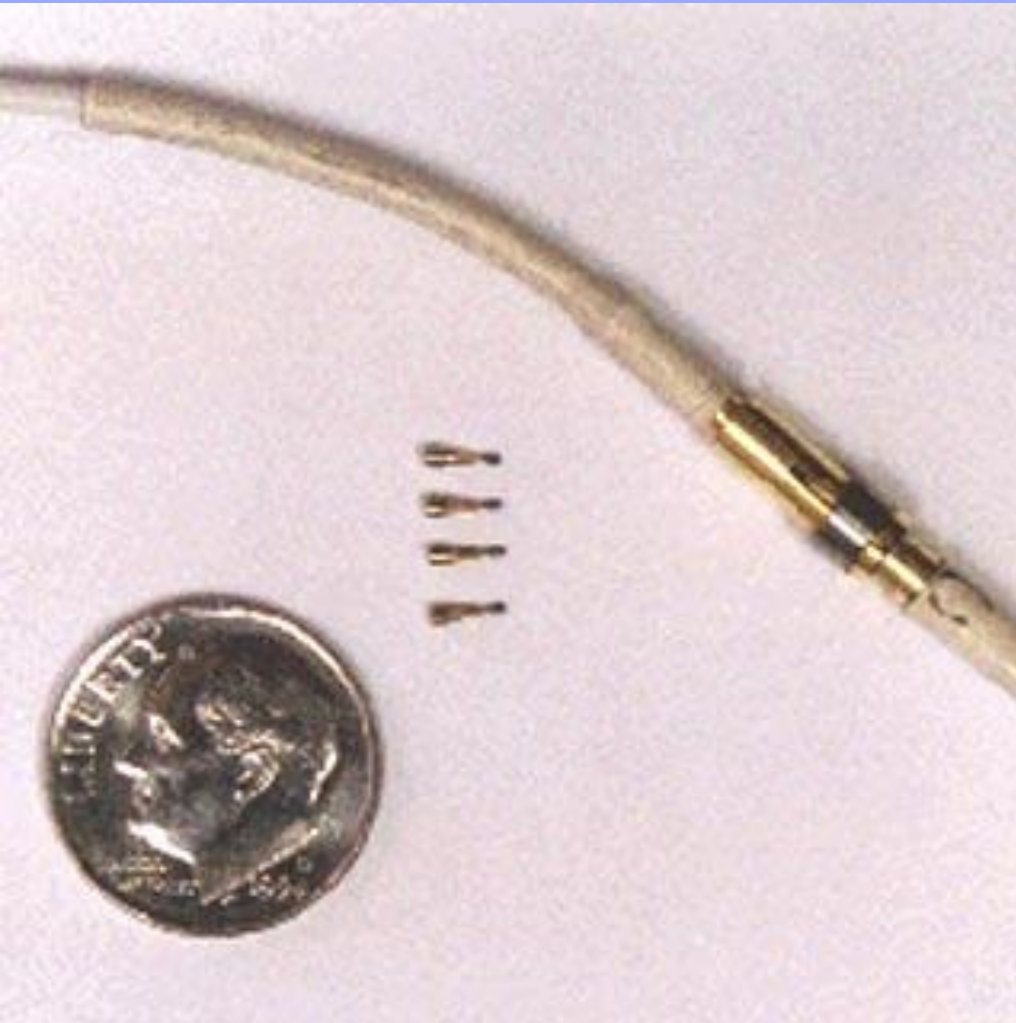
- משקפיים מסגסוגת זוכרת צורה – ניתינול יכולות להתעקם ולהתעוות באופן דרסטי. ולא נגרם להם נזק – חוזרות לצורתן המקורית.

תרמוסטט לקנקן קפה



- ביפן מייצרים קנקן קפה עם שסתום המכיל קפיץ מניקל טיטניום שאומן להשתחרר בטמפרטורה שבה הקפה המושלם מבושל

חוטי השמל



- טבעות ניקל טיטניום משמשים כמפרקים בטיחותיים של חוטי השמל בטמפרטורה האופפת אותם ויכולים להשתחרר בקלות ע"י קירור.

מבט לעתיד

- ישנם יישומים רבים הצפויים בעתיד, בין השאר:
 - בתחום התחבורה- מנועים במכוניות, מטוסים, וגנרטורים השמליים. שמתבססים על אנרגיה מכנית כתוצאה של מעברי פאזה.
 - ביגוד ואופנה-שינוי אורך הבגדים ע"פ מזג האויר.

- בתחום ההנדסה- ערכה שמכילה את כל המידע על מתכות זוכרות . התיק מתוכנן כבר שנים ע"י מהנדסים. ויכיל רכיבים של מוטות s.m.a וכלים שיפעלו אותם. הערכה מכילה ספר הוראות והדרכה ומהווה את המדריך המושלם למתכות זוכרות. כולל השימושים האפשריים.



- לוח בדלת מכונית שניתנת לתיקון ממכה בעזרת מייבש שיער.
- הישומיים המרתקים ביותר צפויים בתחום הרפואה. דוגמאות: ממברנה זעירה שהיא מעין מנוע בטיל שמטייל בגוף לפעולות שונות.

- צינור שמהווה רשת הצלת חיים ששומר על עורק דם פתוח. היתרון של סטנטים ממתכות זוכרות ע"פ סטנטים מפלדה שהם קטנים יותר בגלל יכולתם להתפשט בגוף.

Greg carman מאוניברסיטת קליפורניה בלוס אנג'לס טוען שאחת ההבטחות של מתכות זוכרות היא היכולת להכין מהם כלים **מאד** קטנים . הוא עצמו עובד עם פילם מניקל -טיטניום, שרוחבו $1/50$ מרוחב שערת אדם. אחד היישומים שעובד עליהם, כלים שיוכנסו לגוף לסילוק תאים חשודים, כדי לבדוק אותם, לסלק אותם , או אפילו לעשות ניתוחים קטנים.

- שימוש בתכונת המגנטיות של מתכות זוכרות צורה.

Robert Ohandley of Massachusetts institute of technology ואנשיו עובדים משתמשים בתכונות של השפעת שדה מגנטי על מתכות זוכרות. אחד היישומים, הקשור לחיל הים, דיכוי קולות מסוכנים או ויברציות בצוללות.

- יצירת פולימרים שונים – פלסטיקים שיהיו עם תכונת זכרון הצורה. (קיימים כיום כבר פולימרים כאלו והרעיון לייצר עוד ע"פ דרישה) ויחכו את תכונות הסגסוגות.

לדוגמא: הכנסת גוש פלסטיק לצינור הרדמה של מטופל וכמו קסם, הוא מתפשט ומבצע פעילות כירוגית.

יישור שיניים – אורטודנטי.

תיל מניתנול משמש ליישור שיניים.

בזכות הזיכרון של הצורה הישרה מאפשר הפעלת כוח על השיניים הגורם להם להתיישר, במינימום אי נוחות של המטופל.

