

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ

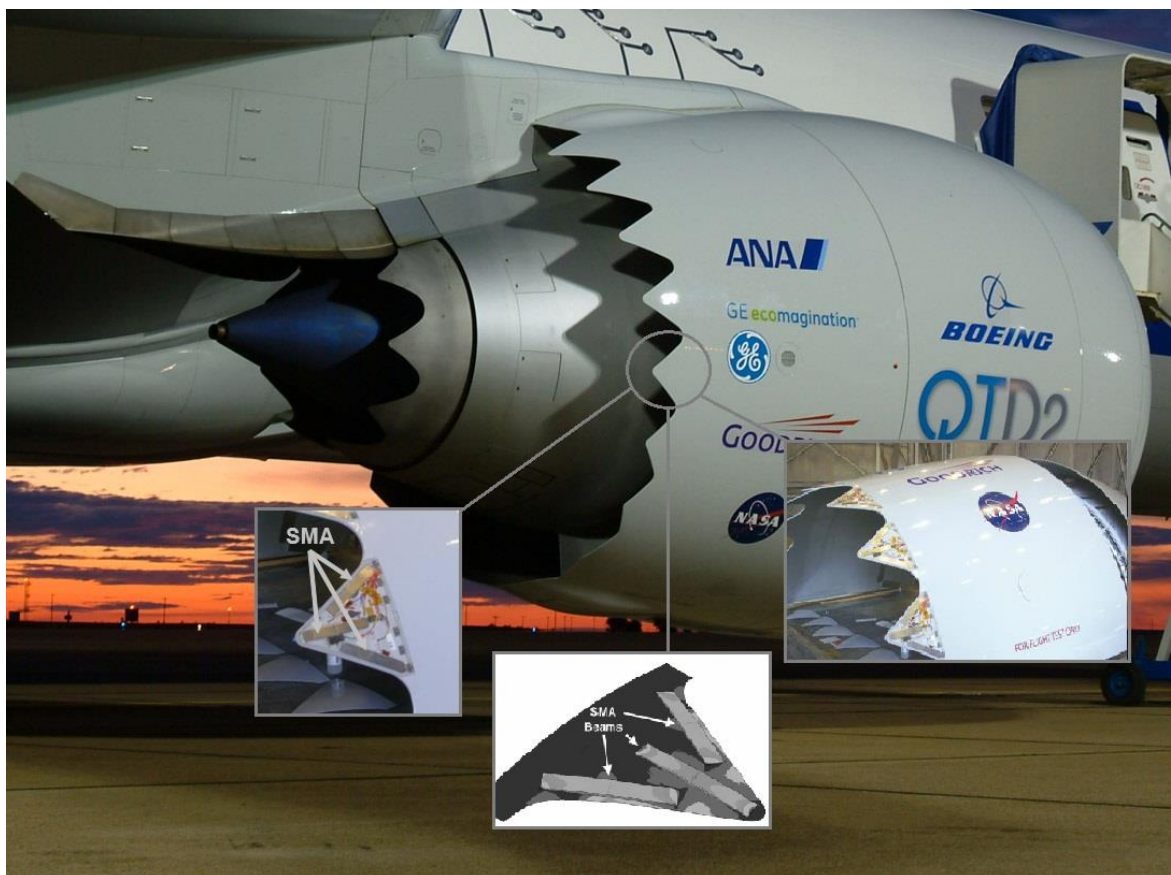
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ



Τεχνικά υλικά με μνήμη

(Engineering Materials with memory)



Βασίλης Τασιούλης

AM:5247

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Κ.Ε. Σαββάκης

Πρόλογος:

Η παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών του τμήματος Μηχανολογίας της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Κρήτης. Σκοπός της εργασίας είναι η ανάλυση του φαινομένου της μνήμης μορφής καθώς και η παρουσίαση και αξιολόγηση των εφαρμογών των υλικών με μνήμη μορφής (Shape Memory Materials) στους διάφορους κλάδους της τεχνολογίας και της επιστήμης. Θεωρήθηκε σημαντικό να συμπεριληφθούν όσο το δυνατόν περισσότερα σχήματα σε κάθε κεφάλαιο, έτσι ώστε να παρέχεται στον αναγνώστη σαφής εικόνα τόσο του τρόπου λειτουργίας του όλου φαινομένου όσο και των επιμέρους διατάξεων που χρησιμοποιούνται στο συγκεκριμένο τομέα. Η συγγραφή της εν λόγω πτυχιακής εργασίας απαιτούσε εκτενή μελέτη της διαθέσιμης βιβλιογραφίας διεθνώς προκειμένου να καλυφθεί όλο το εύρος των εφαρμογών που έχουν εμφανιστεί στον τομέα των υλικών με μνήμη μορφής. Στα πλαίσια αυτά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Κώστα Σαββάκη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση της πτυχιακής εργασίας.

Πίνακας περιεχομένων:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:

Γενικά στοιχεία υλικών με μνήμη.....7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:

Δομή και ιδιότητες των υλικών με μνήμη.....12

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:

Μεταλλικά υλικά με μνήμη.....25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:

Πολυμερή υλικά με μνήμη30

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:

Βιοϊατρικές εφαρμογές των υλικών με μνήμη40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:

Μηχανολογικές εφαρμογές των υλικών με μνήμη51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7:

Άλλες εφαρμογές.....60

Πίνακας περιεχομένων σχημάτων:

Σχήμα1.1: Αποκρισιμότητα υλικού με μνήμη μορφής συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	7
Σχήμα1.2: Κατηγορίες φαινομένου μνήμης μορφής (SME): 1 διαδρομής, 2 διαδρομών και SME με πολλαπλότητα	8
Σχήμα1.3: Τριπλό φαινόμενο μνήμης μορφής (μίας διαδρομής) σε έλασμα NiTi κατά τη θέρμανση	9
Σχήμα1.4: Φαινόμενο μνήμης μορφής διαστημικής κεραίας από καλώδια Ti-Ni (Courtesy Goodyear Aerospace Corporation)	9
Σχήμα 1.5: Απώλεια μνήμης μορφής 2 διαδρομών σε κράμα Cu-Zn-Al λόγω φαινομένου γήρανσης ύστερα από επαναλαμβανόμενους κύκλους μετασχηματισμού	11
Σχήμα: 1.1: Υλικά με μνήμη μορφής στον κόσμο των υλικών	12
Σχήμα 2.2: Φαινόμενο μνήμης μορφής σε θερμο-αποκρινόμενο SMA υλικό	13
Σχήμα 2.3: Κρυσταλλογραφικοί μετασχηματισμοί σε θερμο-αποκρινόμενο κράμα	14
Σχήμα 2.4: Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης υλικού SMA σε διάφορες T	14
Σχήμα 2.5: Φαινόμενο μνήμης σχήματος σε τυπικό κράμα Ni-Ti.....	15
Σχήμα 2.6: Δομή υλικού SMA συναρτήσει τάσης και θερμοκρασίας.....	16
Σχήμα 2.7: Δομή υλικού SMP-μηχανισμοί ενεργοποίησης φαινομένου μνήμης μορφής.....	17
Σχήμα 2.8: Παράγοντες διέγερσης και αλλαγές διαστάσεων υλικών SMP	18
Σχήμα 2.9: Ανάκτηση παραμόρφωσης σε υαλοκεραμικό υλικό με βάση μαρμαρυγία.....	19
Σχήμα 2.10: Μηχανισμός φαινομένου μνήμης μορφής σε υβρίδια	20
Σχήμα 2.11: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης υλικού SMH σε εφελκυσμό και επίδραση από τη μορφή του δοκιμίου	21
Σχήμα 2.12: Φαινόμενο μνήμης μορφής σε υλικό τύπου τζελ συναρτήσει του χρόνου	22
Σχήμα 2.13: Αυτοϊαση σύνθετου υλικού (συνδυασμός SMH και SMA)	22
Σχήμα 2.14: Σύνθετο υλικό με μνήμη μορφής και παράγοντα διέγερσης το νερό	23
Σχήμα 3.1: Ψευδοελαστικότητα και φαινόμενο μνήμης μορφής σε υλικά SMA.....	25
Σχήμα 3.2: Μετασχηματισμός μαρτενσίτη - ωστενίτη με χρήση τάσης (με V_m συμβολίζεται το κατ' όγκο ποσοστό σε μαρτενσίτη)	26
Σχήμα 3.3: Αλλαγή μορφής δοκιμίου NiTi κατά τη θέρμανση (α) μετά την παραμόρφωση και (β)-(ζ) διάφορα στάδια ανάκτησης μορφής κατά τη θέρμανση.....	29

Σχήμα 4.1: Πλήθος επιστημονικών δημοσιεύσεων ανά έτος σχετικά με SMP και SMC	31
Σχήμα 4.2: Προσομοίωση δομής πολυμερών υλικών με μνήμη μορφής.....	32
Σχήμα 4.3: Μηχανισμός φαινομένου μνήμης μορφής σε θερμο-αποκρινόμενα SMP	32
Σχήμα 4.4: Σύγκριση δυσκαμψίας SMP και SMA συναρτήσει της θερμοκρασίας	33
Σχήμα 4.5: Κατηγοριοποίηση πολυμερών με μνήμη μορφής και αντίστοιχα κριτήρια	34
Σχήμα 4.6: Θερμομηχανικός κύκλος πολυμερούς υλικού με μνήμη μορφής και παράγοντα διέγερσης τη θερμότητα	36
Σχήμα 4.7: Παράδειγμα διαδικασίας μετασχηματισμού πολυμερούς με μνήμη μορφής και παράγοντα διέγερσης το φως.....	37
Σχήμα 4.8: Διάγραμμα ροής προϊόντων SMP	38
Σχήμα 4.9: Αύξηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας σύνθετου υλικού SMP μέσω σχηματισμού αλυσίδων Ni	39
Σχήμα 5.1: Σύγκριση διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης μεταξύ Nitinol και φυσικών υλικών	41
Σχήμα 5.2: Εφαρμογή υλικών SMA στην ορθοδοντική.....	41
Σχήμα 5.3: Αποθηκευμένη ενέργεια σε ορθοδοντικό σύρμα από χάλυβα και από NiTi	43
Σχήμα 5.4: Ουρολογικό εργαλείο από υλικό Nitinol	43
Σχήμα 5.5: Φίλτρο Simon στην παραμορφωμένη κατάσταση (αριστερά) και στάδια φαινομένου μνήμης μορφής (δεξιά)	44
Σχήμα 5.6: Οδηγά καλώδια από υλικά με μνήμη μορφής.....	44
Σχήμα 5.7: Ενδοδοντικά εργαλεία από NiTi υλικό.....	44
Σχήμα 5.8: Παραγωγή stent μέσω κοπής σωλήνα με laser	45
Σχήμα 5.9: Εφαρμογές stent από υλικά με μνήμη μορφής.....	45
Σχήμα 5.10: Αποστάτες νωτιαίου σπονδύλου από υλικό SMA	46
Σχήμα 5.11: Επιδιόρθωση βλάβης σε οστό με εφαρμογή εξαρτήματος από υλικό με μνήμη μορφής	46
Σχήμα 5.12: Επιδιόρθωση κατάγματος με χρήση NiTi εξαρτήματος. Ακριβώς μετά την εφαρμογή (αριστερά) και ύστερα από την παρέλευση ενός μήνα (δεξιά).....	47
Σχήμα 5.13: Επιδιόρθωση κατάγματος στον αστράγαλο	47
Σχήμα 5.14: Ορθοπεδικό εξάρτημα με μνήμη μορφής για επιδιόρθωση βλάβης οστού σιαγόνας.....	47
Σχήμα 5.15: Γάντια με μνήμη μορφής για φυσιοθεραπεία των μυών του χεριού	48

Σχήμα 5.16: Ανακατασκευή οστού με χρήση NiTi πορώδους εξαρτήματος.....	48
Σχήμα 5.17: Σχεδιασμός και κατασκευή πορώδους NiTi εξαρτήματος.....	49
Σχήμα 5.18: Διάγραμμα ροής για την κατασκευή πορώδους εξαρτήματος NiTi μέσω 3D εκτύπωσης.....	49
Σχήμα 5.19: Ενδο-αορτική αντλία για την απόφραξη αρτηριών κατά τη διάρκεια αγγειοπλαστικής.....	50
Σχήμα 5.20: Λαπαροσκοπικά εργαλεία κατασκευασμένα από υλικά SMA.....	50
Σχήμα 6.1: Μαχητικό αεροσκάφος τύπου F14 Tomcat.....	51
Σχήμα 6.2: Κύλινδρος από κράμα κρυογενικού NiTiFe.....	52
Σχήμα 6.3: Δακτύλιοι στεγανοποίησης από NiTiNb.....	52
Σχήμα 6.4: Πώμα από κράμα NiTiNb σε ψεκαστήρα πετρελαίου.....	53
Σχήμα 6.5: Σύγκριση μεγέθους πώματος NiTiNb με κέρμα.....	53
Σχήμα 6.6: Συσκευή Frangibolt.....	54
Σχήμα 6.7: Βάνα ασφαλείας με μικροπρόβολο NiTiCu και ελατήριο NiTiCu.....	54
Σχήμα 6.8: Επενεργητής NiTi σε μορφή καμπτόμενου δίσκου.....	55
Σχήμα 6.9: SMA επενεργητής σε πτερύγωση ελικοπτέρου.....	56
Σχήμα 6.10: SMA σωλήνες στρέψης σε πτερύγιο αεροσκάφους F-18.....	57
Σχήμα 6.11: Υλικά SMA σε κινητήρα Boeing VGC.....	57
Σχήμα 6.12: Εξάρτημα από υλικό SMA χρησιμοποιούμενο σε μικροδορυφόρους.....	58
Σχήμα 6.13: Μικροπρόβολος πυριτίου με στρώση NiTi και εγκοπή.....	59
Σχήμα 7.1: Σκελετοί γυαλιών όρασης από NiTi.....	60
Σχήμα 7.2: Κεραίες κινητών τηλεφώνων από υλικά με μνήμη μορφής.....	60
Σχήμα 7.3: Σωματίδιο σκόνης NiTi με επένδυση χαλκού.....	61
Σχήμα 7.4: Επίδραση σκόνης NiTi στις ιδιότητες κόλλας μετάλλων SnPbAg.....	61
Σχήμα 7.5: Κατασκευή γυναικείων στηθόδεσμων με υλικά με μνήμη μορφής.....	62

Abstract:

This study investigates the property of some materials to return to a former shape when subjected to an appropriate stimulus. Pseudoelastic and shape memory effects are some of the behaviors presented by this kind of materials, known as “shape memory materials - SMMs”. The three main types of shape-memory materials are shape memory alloys (SMAs), shape memory polymers (SMPs) and shape memory ceramics (SMCs). Shape memory composites have further enhanced and broadened the applications of shape memory alloys and polymers. The purpose of this study is to present a brief discussion of the behavior of SMMs and to describe their most promising applications in the biomedical and mechanical area. Shape memory technology continues to make substantial progress in alloy development, processing capabilities, and in application engineering.

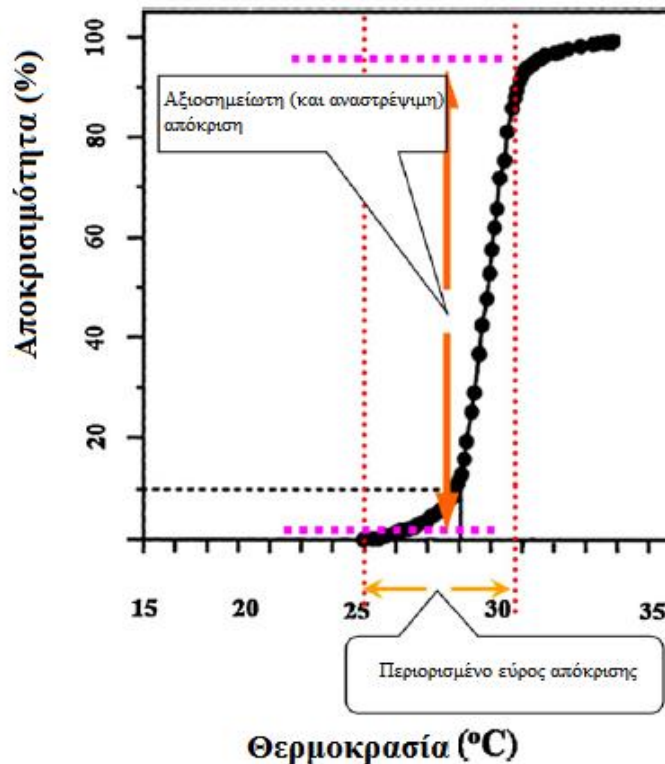
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υλικά όπως γνωρίζουμε ανάλογα με τη δομή και τις κοινές ιδιότητές τους διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: Μεταλλικά, κεραμικά και πολυμερή. Με συνδυασμό τουλάχιστον δύο από τις κατηγορίες αυτές προκύπτουν τα σύνθετα υλικά (composites). Είναι γνωστό ότι όταν τα υλικά παραμορφώνονται πέραν της ελαστικής περιοχής τους υφίστανται πλαστική μόνιμη παραμόρφωση την οποία και διατηρούν καθ'όλη τη διάρκεια της ζωής της εφαρμογής όπου βρίσκονται τοποθετημένα και αποτελούν λειτουργικό της κομμάτι. Εκτός από αυτή τη συμβατική συμπεριφορά την οποία παρουσιάζει η πλειονότητα των υλικών, υπάρχουν και υλικά, τα οποία χαρακτηρίζονται 'εξυπνα' υλικά (smart materials), που θυμούνται το αρχικό τους σχήμα πριν την πλαστική τους παραμόρφωση και έχουν την ικανότητα να το ανακτούν υπό την παρουσία / απουσία κατάλληλου παράγοντα διέγερσης. Τα υλικά αυτά αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως υλικά με μνήμη μορφής «shape memory materials». Τα υλικά με μνήμη μορφής διεγείρονται από πληθώρα παραγόντων (θερμοκρασία, υγρασία, ηλεκτρισμός, μαγνητισμός κ.α.) προσφέροντας μια απεριόριστη γκάμα δυνατοτήτων με εφαρμογή από την ιατρική μέχρι τη μηχανολογία και από τη διαστημική μέχρι τις τηλεπικοινωνίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Γενικά στοιχεία υλικών με μνήμη

Τα υλικά με μνήμη μορφής ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των έξυπνων υλικών (smart materials). Ως έξυπνα υλικά καλούνται τα υλικά που διαθέτουν την ικανότητα αντίληψης του περιβάλλοντος ή της ίδιας της κατάστασής τους και έχουν τη δυνατότητα αλλαγής των παραμέτρων τους σύμφωνα με κάποιον προκαθορισμένο στόχο. Το Σχήμα 1.1 παρουσιάζει ένα διάγραμμα αποκρισιμότητας έξυπνου υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στην περιοχή μεταξύ 25 και 30 °C παρατηρείται απότομη αύξηση της αποκρισιμότητας του υλικού ενώ ιδιαίτερα σημαντικό είναι το γεγονός ότι η διαδικασία είναι πλήρως αναστρέψιμη. Ως τμήμα των έξυπνων υλικών, τα υλικά με μνήμη μορφής έχουν γνωρίσει ραγδαία ανάπτυξη τις τελευταίες δεκαετίες ενώ έχουν απασχολήσει αρκετούς ερευνητές τόσο σε ακαδημαϊκό όσο και βιομηχανικό επίπεδο (εξοπλισμός αεροσκαφών, βιοϊατρικές συσκευές, ηλεκτρονικά κ.α.).



Σχήμα 1.6: Αποκρισιμότητα υλικού με μνήμη μορφής συναρτήσει της θερμοκρασίας

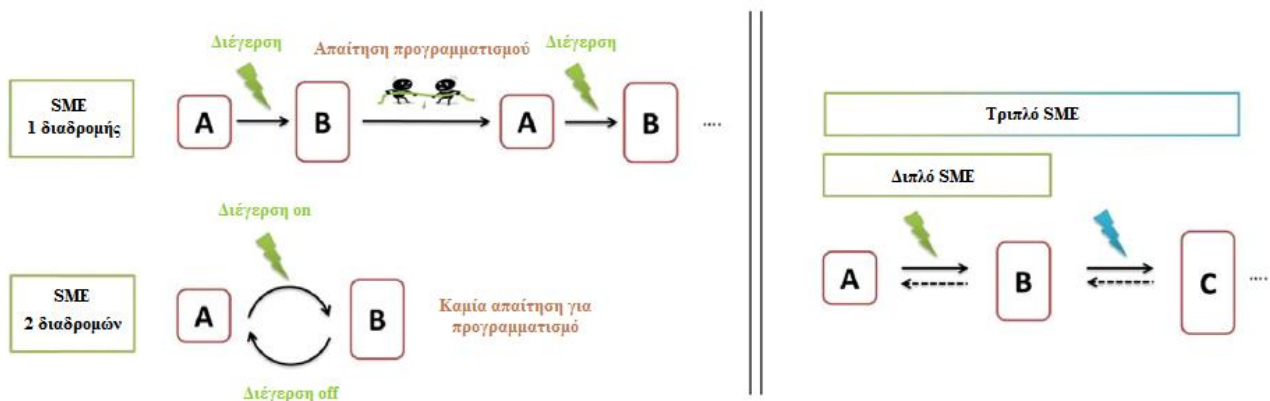
Το φαινόμενο μνήμης μορφής (SME) παρατήρησε πρώτος ο Arne Ölander (1932) αναφορικά με το κράμα χρυσού-καδμίου (AuCd), ενώ ο όρος "μνήμη μορφής" (shape memory) αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Vernon το 1941 (μεθακρυλικός εστέρας ως οδοντιατρικό υλικό). Παρόλα αυτά, η σημαντικότητα των υλικών με τη συγκεκριμένη ιδιότητα δεν αναγνωρίστηκε πριν από το 1960, οπότε και χρησιμοποιήθηκε πολυαιθυλένιο με διασταυρωμένες μοριακές αλυσίδες (cross-linked) για την κατασκευή θερμοσυστελλόμενων σωληνών και φιλμ. Το πεδίο των υλικών με μνήμη μορφής άρχισε να αναπτύσσεται, με τον τρόπο που το γνωρίζουμε σήμερα, από το 1980 κυρίως στην Ιαπωνία και την Αμερική. Το φαινόμενο μνήμης

μορφής (Shape Memory Effect - SME) μπορεί να ταξινομηθεί, όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 4.2, στις παρακάτω κατηγορίες με βάσει αντίστοιχα κριτήρια:

Ως προς την αναστρεψιμότητα του φαινομένου διακρίνουμε τα ακόλουθα δύο είδη:

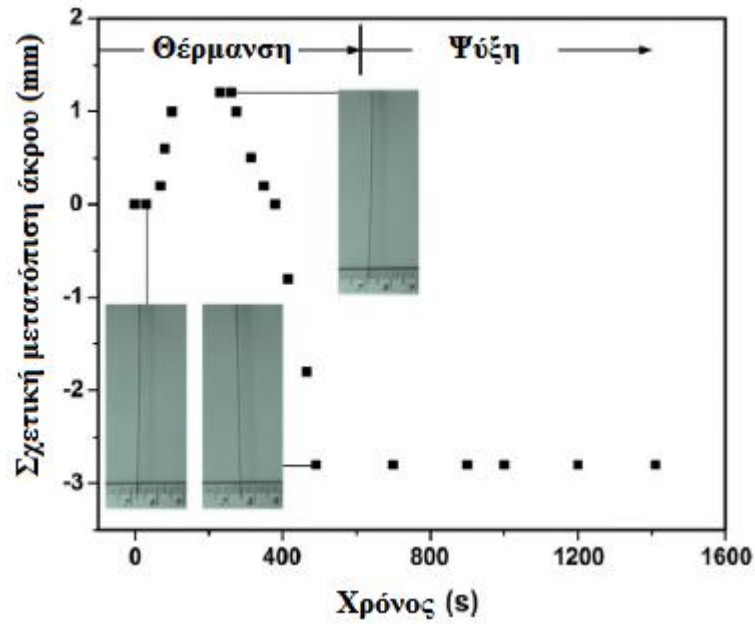
- Φαινόμενο μνήμης μίας διαδρομής (one-way SME) όπου είναι απαραίτητο ένα νέο βήμα προγραμματισμού για την επαναφορά του υλικού στο αρχικό του σχήμα
- Φαινόμενο μνήμης δύο διαδρομών - αμφίδρομο (two-way SME) όπου η επαναφορά από το προσωρινό στο αρχικό σχήμα του υλικού δεν απαιτεί κανένα ενδιάμεσο βήμα προγραμματισμού

Ανάλογα με τον αριθμό των δυνατών σχημάτων που μπορεί να λάβει το υλικό διακρίνουμε το διπλό φαινόμενο μνήμης μορφής (Dual SME), το τριπλό φαινόμενο μνήμης μορφής (Triple SME) και αντίστοιχα για εμφάνιση μεγαλύτερης πολλαπλότητας. Σημειώνεται ότι κάθε ένα από τα φαινόμενα τριπλής ή μεγαλύτερης πολλαπλότητας μπορεί να παρουσιάζεται είτε ως φαινόμενο μίας διαδρομής ή ως αμφίδρομο φαινόμενο μνήμης μορφής.



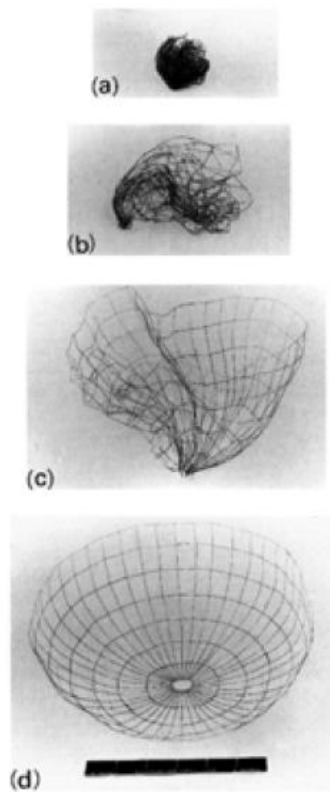
Σχήμα 1.7: Κατηγορίες φαινομένου μνήμης μορφής (SME): 1 διαδρομής, 2 διαδρομών και SME με πολλαπλότητα

Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα υλικού (έλασμα NiTi) με μνήμη μορφής. Η ύπαρξη ενός ενδιάμεσου προσωρινού σχήματος καθιστά το φαινόμενο τριπλό, ενώ η μη ύπαρξη μεταβολής του σχήματος κατά την ψύξη κατατάσσει το φαινόμενο στα SME μίας διαδρομής.



Σχήμα1.8: Τριπλό φαινόμενο μνήμης μορφής (μίας διαδρομής) σε έλασμα NiTi κατά τη θέρμανση

Το Σχήμα 1.4 παρουσιάζει το φαινόμενο μνήμης μορφής σε διαστημική κεραία από καλώδια Ti-Ni. Η παραμορφωμένη στη μαρτενσιτική κατάσταση κεραία (εικόνα a), επανέρχεται στο αρχικό της σχήμα (εικόνες b έως d) μέσω της θέρμανσης από την ηλιακή ακτινοβολία.



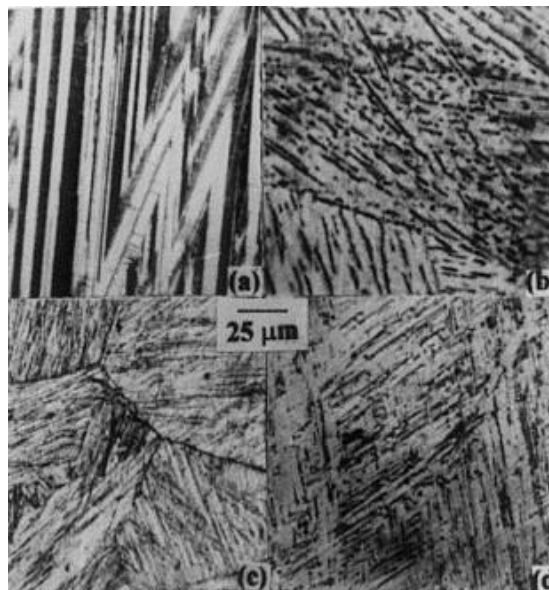
Σχήμα1.9: Φαινόμενο μνήμης μορφής διαστημικής κεραίας από καλώδια Ti-Ni (Courtesy Goodyear Aerospace Corporation)

Τα υλικά με μνήμη μορφής χωρίζονται στις ακόλουθες βασικές κατηγορίες:

- Κράματα μετάλλων (SMA)
- Πολυμερή (SMP)
- Κεραμικά (SMC)
- Υβρίδια (SMH)
- Τζελ (SMG)
- Σύνθετα (SMC)

Στις περισσότερες των περιπτώσεων, η εξωτερική διέγερση (stimulus) που ενεργοποιεί την ανάκτηση του αρχικού σχήματος είναι η θερμοκρασία η οποία περνά κάποιο κρίσιμο σημείο. Παρόλα αυτά, εξαρτάται από το εκάστοτε υλικό ποιο είδος ενέργειας θα πρέπει να προστεθεί ώστε να ενεργοποιήσει την ανάκτηση μορφής. Ορισμένα υλικά, για παράδειγμα, διεγείρονται μέσω της ακτινοβολίας ή μέσω ηλεκτρικού ρεύματος (φαινόμενο Joule). Επίσης, ο αντίστοιχος μηχανισμός διαφέρει σε μία ομάδα υλικών σε σχέση με τις υπόλοιπες. Τα κράματα με μνήμη μορφής (SMA) χρησιμοποιούν ένα μετασχηματισμό μαρτενσίτη - ωστενίτη προκειμένου να επιτευχθούν τα φαινόμενα ψευδοελαστικότητας και μνήμης μορφής. Από την άλλη πλευρά, τα πολυμερή με μνήμη μορφής (SMP) παρουσιάζουν διαφορετικούς τύπους μηχανισμών. Τα χαρακτηριστικά της πολυμερικής αλυσίδας ή τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών φάσεων εντός του υλικού είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο μνήμης μορφής (SME). Ένα υλικό SMA παίρνει συνήθως το μόνιμο σχήμα του ύστερα από θερμική κατεργασία ενώ το μόνιμο σχήμα ενός υλικού SMP καθορίζεται, εν γένει, κατά τη διάρκεια της παρασκευής. Συγκριτικά με όλες τις ομάδες υλικών, τα SMA παρουσιάζουν τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Διασημότερο υλικό SMA είναι το κράμα νικελίου - τιτανίου (Ni - Ti). Περισσότερα στοιχεία σχετικά με τις ιδιότητες των υλικών με μνήμη μορφής παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 2 της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Τέλος, σημειώνεται ότι η απώλεια μνήμης αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα ανησυχίας καθώς μία μηχανική υπερφόρτιση ή ένας ιδιαίτερα αυξημένος αριθμός ανακτήσεων σχήματος μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια του μόνιμου σχήματος ή σε ατελή ανάκτηση μορφής. Το Σχήμα 1.5 παρουσιάζει το φαινόμενο απώλειας μνήμης (memory loss) σε κράμα Cu-Zn-Al ύστερα από επαναλαμβανόμενους κύκλους μετασχηματισμού. Ως αιτία εμφάνισης της απώλειας μνήμης θεωρείται η επίδραση του φαινομένου της γήρανσης. Η εικόνα (a) παρουσιάζει την αρχική μικροδομή του υλικού όπως προέκυψε μετά τη βαφή με τους χαρακτηριστικούς μαρτενσίτες σχήματος V. Ακολουθούν οι μικροδομές ύστερα από 15 κύκλους μετασχηματισμού στην εικόνα (b), ύστερα από 260 κύκλους στην εικόνα (c) και ύστερα από 410 κύκλους στην εικόνα (d). Είναι εμφανής η σταδιακή απώλεια της ικανότητας ανάκτησης της αρχικής μορφής του υλικού.

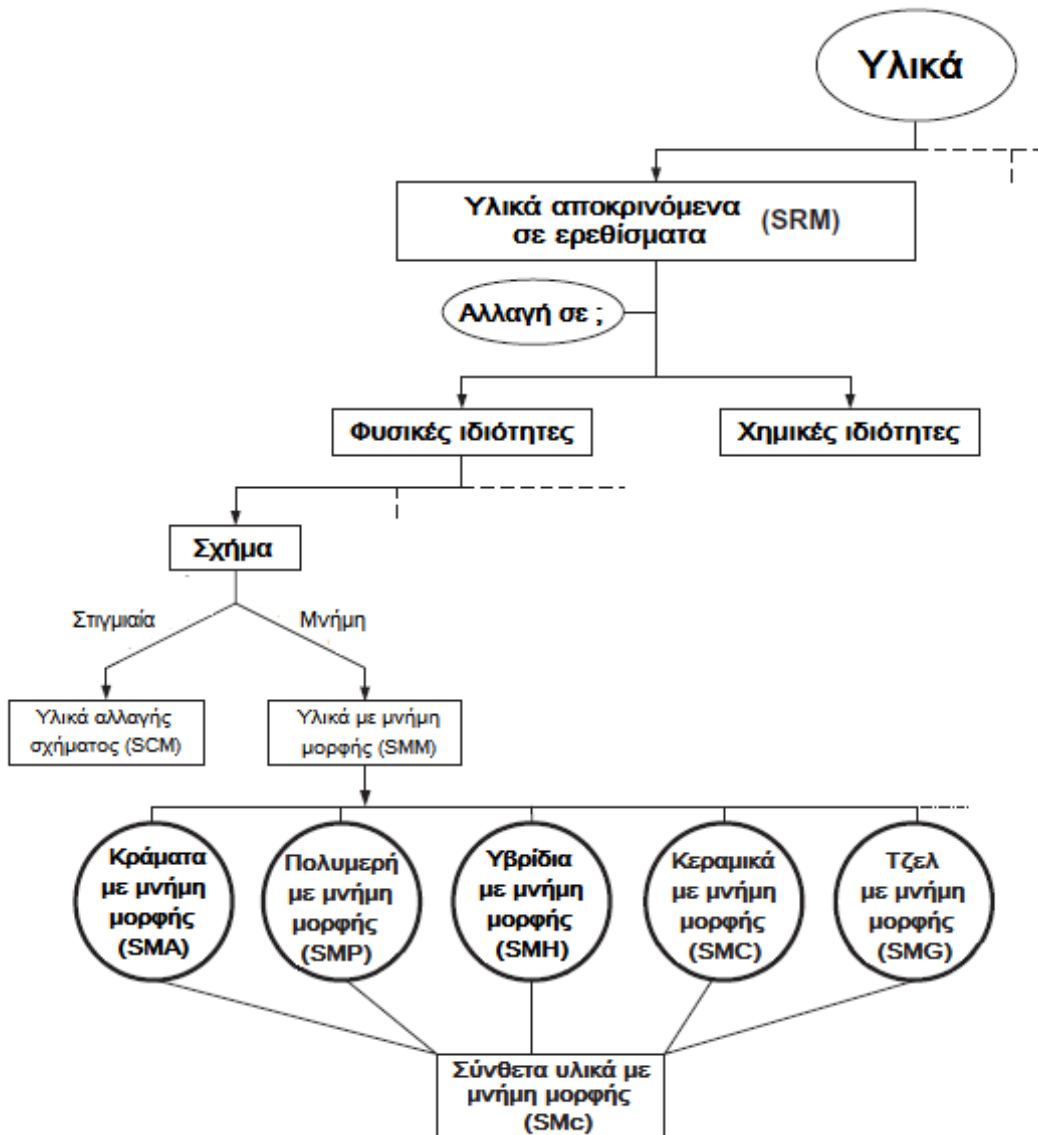


Σχήμα 1.10: Απώλεια μνήμης μορφής 2 διαδρομών σε κράμα Cu-Zn-Al λόγω φαινομένου γήρανσης ύστερα από επαναλαμβανόμενους κύκλους μετασχηματισμού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Δομή και ιδιότητες των υλικών με μνήμη

Το κύριο γνώρισμα που εμφανίζουν από κοινού όλα τα υλικά με μνήμη μορφής είναι η ικανότητά τους να ανακτούν το αρχικό τους σχήμα με την παρουσία του κατάλληλου παράγοντα διέγερσης (stimulus). Κάθε ξεχωριστή κατηγορία όμως παρουσιάζει και ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και ιδιότητες.

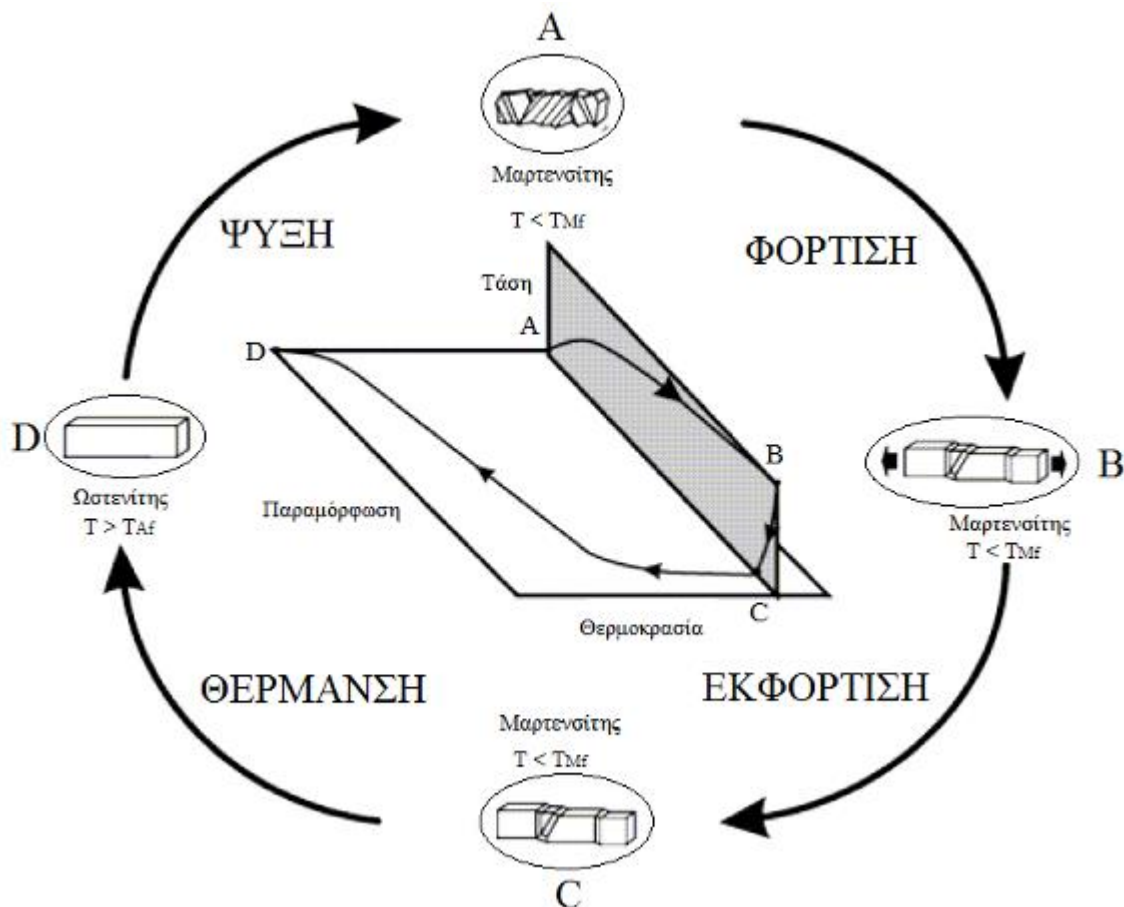


Σχήμα: 3.1: Υλικά με μνήμη μορφής στον κόσμο των υλικών

Ακολούθως θα περιγραφεί αναλυτικά κάθε μία από τις κατηγορίες υλικών με μνήμη μορφής:

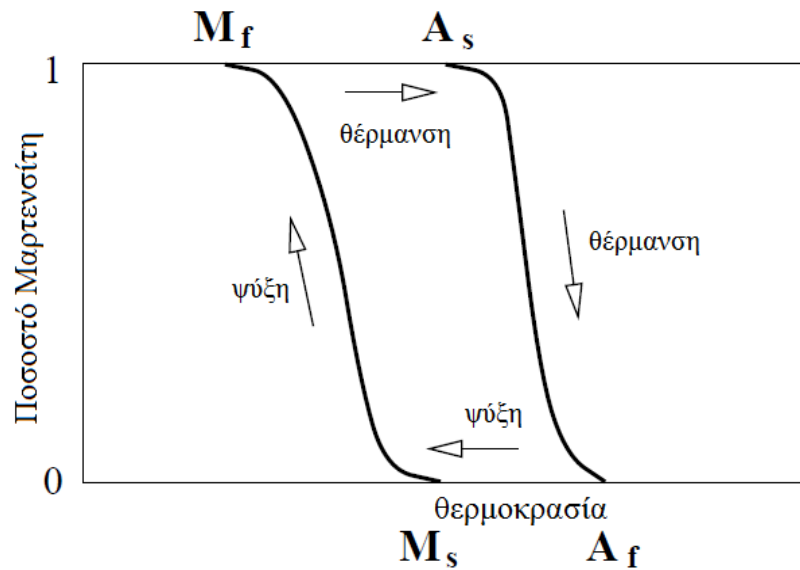
➤ Κράματα μετάλλων (SMA):

Τα κράματα μετάλλων με μνήμη μορφής διαθέτουν υπερ-ελαστική συμπεριφορά παρουσιάζοντας, πάνω από μία κρίσιμη θερμοκρασία, υψηλή αναστρέψιμη ελαστική παραμόρφωση (ανακτήσιμες παραμορφώσεις έως 10% που ξεπερνούν κατά πολύ την ελαστικότητα). Βάσει της μικροδομής του κράματος που παρουσιάζει την ιδιότητα της υπερελαστικότητας, το εν λόγω φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί ως εξής: σε κράμα που βρίσκεται σε υψηλές θερμοκρασίες, στην ωστενιτική κατάσταση, είναι δυνατό να εμφανιστεί λόγω τάσης μαρτενσιτικός μετασχηματισμός. Η ανάκτηση του φαινομένου μπορεί να επιτευχθεί άμεσα και ταυτόχρονα με την απελευθέρωση του εφαρμοζόμενου φορτίου.



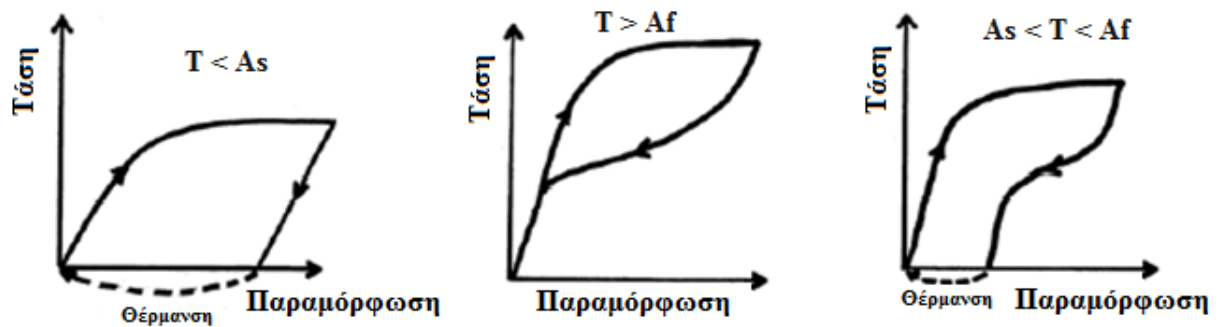
Σχήμα: 4.2: Φαινόμενο μνήμης μορφής σε θερμο-αποκρινόμενο SMA υλικό

Οι αντίστοιχοι κρυσταλλογραφικοί μετασχηματισμοί παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 2.3: Κρυσταλλογραφικοί μετασχηματισμοί σε θερμο-αποκρινόμενο κράμα μετάλλων

Σημειώνεται ότι για τη σχεδίαση του παραπάνω διαγράμματος έχει υποθεθεί μηδενική τιμή εφαρμοζόμενης τάσης. Οι θερμοκρασίες έναρξης και λήξης σχηματισμού μαρτενσίτη και ωστενίτη εξαρτώνται άμεσα από το χρησιμοποιούμενο υλικό και την εφαρμοζόμενη τάση (εφόσον υπάρχει).

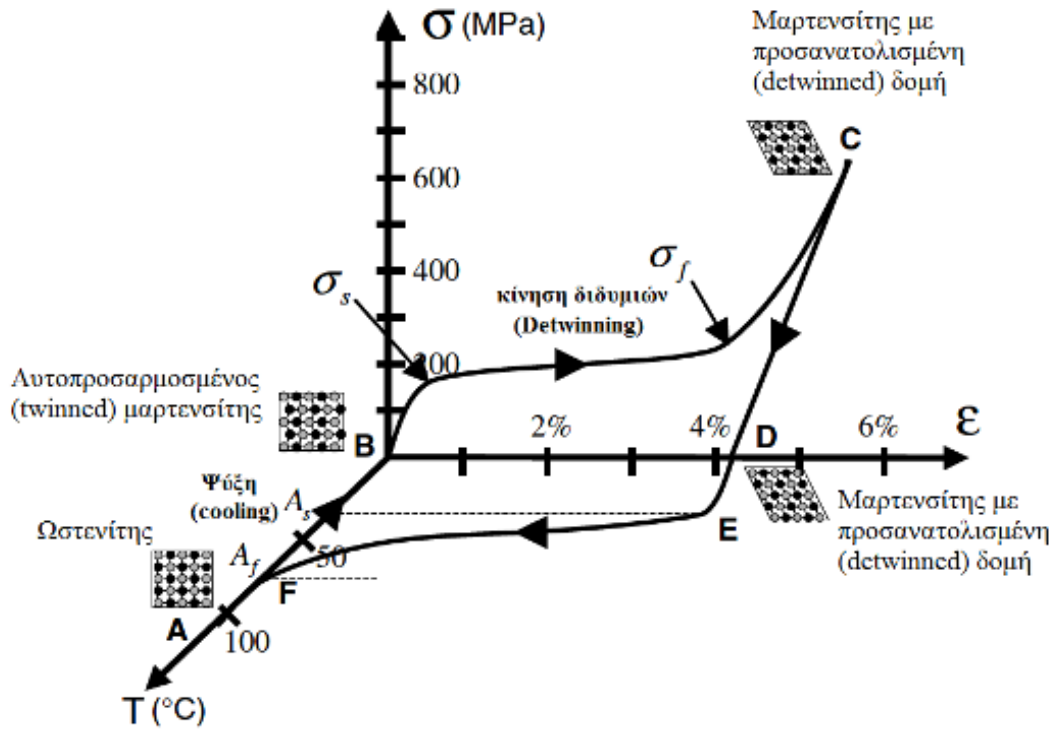


Σχήμα 2.4: Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης υλικού SMA σε διάφορες θερμοκρασίες

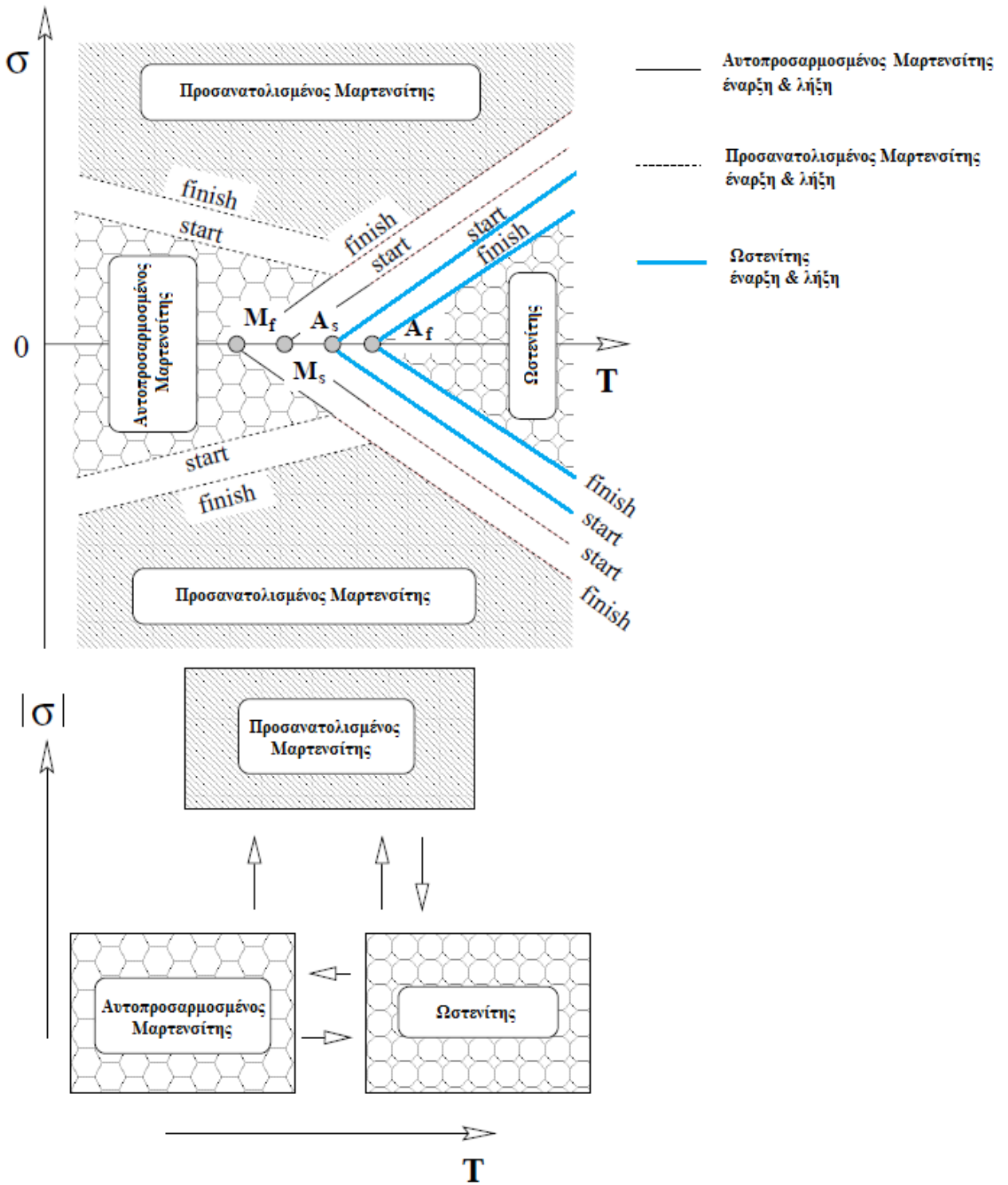
Οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες μετασχηματισμού M_s , M_f , A_s και A_f είναι δυνατόν να προσδιοριστούν μετρώντας τη μεταβολή, συναρτήσει της θερμοκρασίας, κάποιας φυσικής ιδιότητας που εξαρτάται από το μαρτενσιτικό μετασχηματισμό. Αρκετά διαδεδομένη τεχνική μέτρησης είναι η DSC (Differential Scanning Calorimetry) που αποτελεί θερμοαναλυτική τεχνική μέτρησης της διαφοράς του απαιτούμενου ποσοστού θερμότητας για την αύξηση της θερμοκρασίας ενός δείγματος και κάποιας αναφοράς. Άλλες χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι η μέτρηση της ειδικής αντίστασης, η μέτρηση της παραμόρφωσης υπό σταθερή τάση (συναρτήσει της θερμοκρασίας) και η μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων από την καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης.

Οι τρεις τύποι μεταλλικών κραμάτων με μνήμη μορφής που παρουσιάζουν μεγαλύτερο εμπορικό ενδιαφέρον είναι οι ακόλουθοι: μεταλλικά κράματα με βάση το Νικέλιο και το Τιτάνιο (NiTi-based alloys), με βάση τον χαλκό (Cu-based alloys όπως

CuAlNi και CuZnAl) και με βάση τον σίδηρο (Fe-based alloys). Τα κράματα Ni-Ti αποτελούν τη σημαντικότερη ομάδα υλικών SMA, και για το λόγο αυτό συγκεντρώνουν το μεγαλύτερο αριθμό ερευνών.



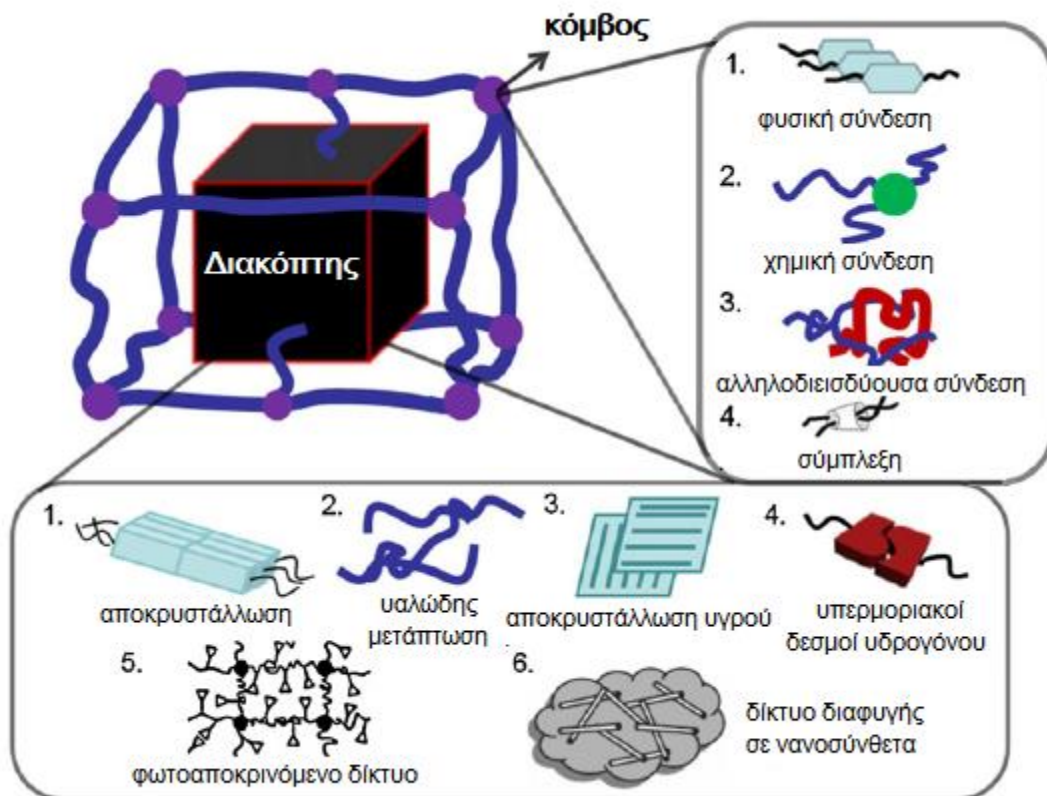
Σχήμα 2.5: Φαινόμενο μνήμης σχήματος σε τυπικό κράμα Ni-Ti



Σχήμα 2.6: Δομή υλικού SMA συναρτήσει τάσης και θερμοκρασίας

➤ Πολυμερή (SMP):

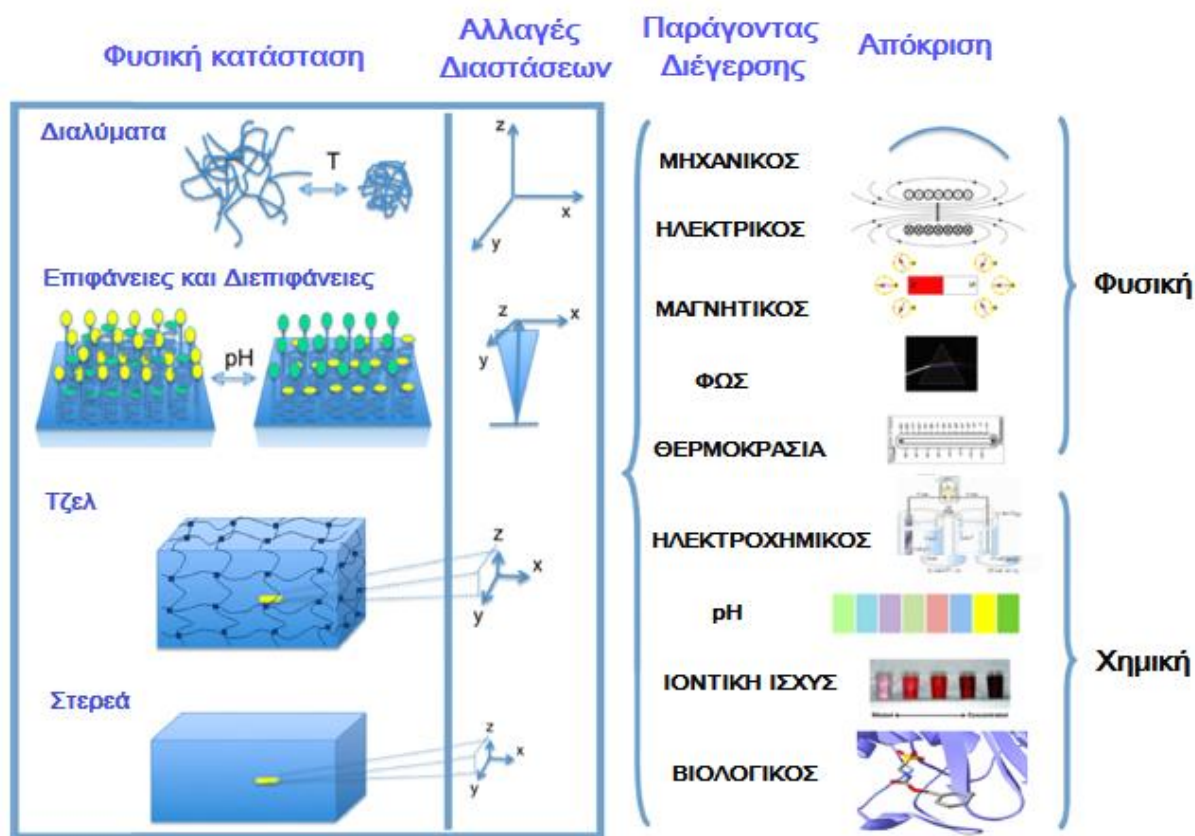
Η δομή των πολυμερών με μνήμη μορφής αποτελείται ουσιαστικά από ένα δίκτυο σύνδεσης που καθορίζει το κανονικό σχήμα του υλικού (ελαστικός τομέας) και έναν αντιστρέψιμο μοριακό σύνδεσμο που όταν διεγερθεί από κατάλληλο παράγοντα (θερμοκρασία, φως κ.α.) επιτρέπει τη μετάβαση από κανονικό σε προσωρινό σχήμα και αντιστρόφως (μεταβατικός τομέας). Όσον αφορά στα πολυμερή, σημειώνεται ότι υπάρχει πληθώρα παραγόντων που μπορούν να τα διεγείρουν μεμονωμένα ή ακόμη και ταυτόχρονα.



Σχήμα 2.7: Δομή υλικού SMP και μηχανισμοί ενεργοποίησης φαινομένου μνήμης μορφής

Λαμβάνοντας σαν παράδειγμα ένα SMP με παράγοντα διέγερσης τη θερμοκρασία, και συγκρίνοντάς το με ένα αντίστοιχο υλικό SMA, παρατηρούμε τα εξής: τα υλικά SMP είναι πολύ πιο μαλακά σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τις χαμηλές. Ο μηχανισμός αυτός διαφέρει από τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό των SMA, όπου εμφανίζεται η δύσκαμπτη ωστενιτική φάση στις υψηλές θερμοκρασίες και η μαλακή μαρτενσιτική φάση στις χαμηλές. Σε αντίθεση με τα SMA, τα περισσότερα υλικά SMP γίνονται πιο μαλακά υπό την παρουσία του κατάλληλου παράγοντα διέγερσης με αποτέλεσμα να μην είναι κατάλληλα για εφαρμογή του φαινομένου μνήμης δύο διαδρομών (two-way SME). Από την άλλη πλευρά, τα SMP παρουσιάζουν πολύ μεγάλες τιμές ανακτήσιμης παραμόρφωσης (συνήθως μεγαλύτερη από 400%) ενώ η ανάκτηση του σχήματος τους έχει τη δυνατότητα να συνοδεύεται και από χρωματική αλλαγή, άριστη διαφάνεια, αναστρέψιμη

προσκόλληση κ.α. Παρόμοια με τα υλικά SMA, το φαινόμενο μνήμης μορφής έχει επιτευχθεί και σε SMP μεγέθους υπομικροϋ. Τέλος, από τη σύγκριση των SMA και SMP προκύπτει ότι υπάρχει αρκετά μεγαλύτερη ευελιξία στην περίπτωση των πολυμερών ως προς την τροποποίηση των ιδιοτήτων τους.



Σχήμα 2.8: Παράγοντες διέγερσης και αλλαγές διαστάσεων υλικών SMP

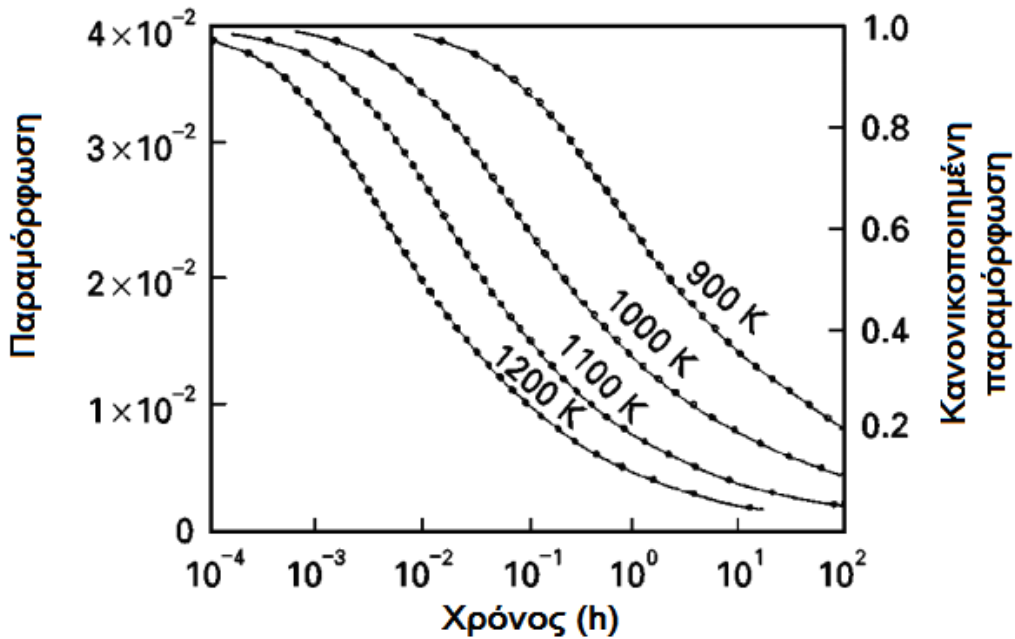
➤ Κεραμικά (SMC):

Τα κεραμικά υλικά με μνήμη μορφής μπορούν να χωριστούν στις ακόλουθες βασικές κατηγορίες:

- Ιξωδοελαστικά
- Μαρτενσιτικά

Ιξωδοελαστικά κεραμικά υλικά με μνήμη μορφής:

Στην πλειοψηφία τους, πρόκειται για υαλοκεραμικά υλικά με βάση μαρμαρυγία (mica) και ετεροδομή που αποτελείται από 40%-60% κατ' όγκο μαρμαρυγία και το υπόλοιπο ποσοστό υαλώδη μήτρα. Η διαδικασία του φαινομένου μνήμης μορφής είναι παρόμοια με τα πολυμερή (πλαστική παραμόρφωση σε υψηλή θερμοκρασία, ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου για σταθεροποίηση προσωρινού σχήματος και θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία για ανάκτηση του αρχικού σχήματος).



Σχήμα 2.9: Ανάκτηση παραμόρφωσης σε υαλοκεραμικό υλικό με βάση μαρμαρυγία (αξονική θλίψη στους 773K)

Η υαλώδης μήτρα ακολουθεί την παραμόρφωση ελαστικά με αποτέλεσμα την εμφάνιση παραμένουσας τάσης. Η ανάκτηση μορφής εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως: μέγιστη παραμόρφωση, θερμοκρασία, ρυθμός παραμόρφωσης, χρόνος θέρμανσης. Το φαινόμενο της μνήμης μορφής παρουσιάζουν και άλλα κεραμικά όπως για παράδειγμα όσα περιέχουν μικρό ποσοστό νιτριδίου του πυριτίου ή του άνθρακα.

Η ανάκτηση παραμόρφωσης στα κεραμικά υλικά είναι πολύ μικρότερη συγκριτικά με τα SMP, αλλά και τα SMA, και δεν ξεπερνά την τάξη του 2-3%.

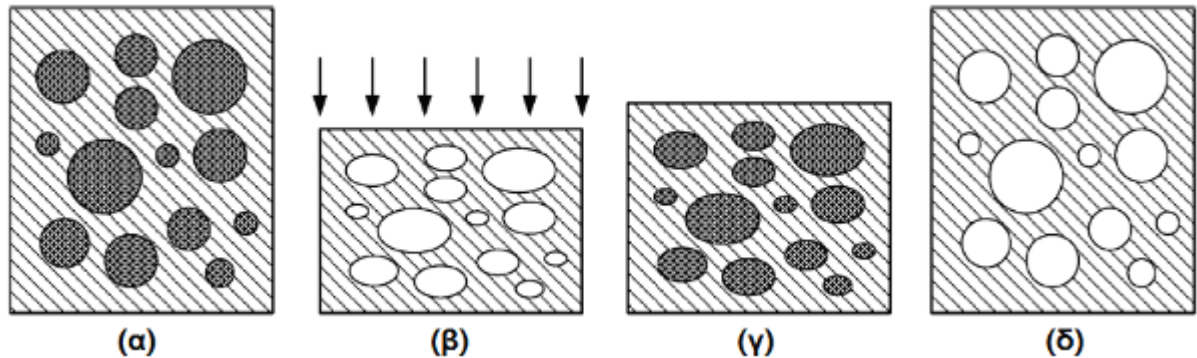
Μαρτενσιτικά κεραμικά υλικά με μνήμη μορφής:

Το φαινόμενο μνήμης μορφής στα εν λόγω υλικά παρουσιάζει διαδικασία παρόμοια με τα υλικά SMA. Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός εμφανίζεται σε κεραμικά υλικά που έχουν ως βάση ζirkονία ή μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία.

➤ Υβρίδια (SMH):

Παρά το γεγονός ότι οι ιδιότητες των SMP μπορούν να τροποποιηθούν ευκολότερα συγκριτικά με τα υλικά SMA, η επιτυχής σύνθεση ενός συγκεκριμένου SMP για μία ειδική εφαρμογή απαιτεί συνήθως σημαντικό υπόβαθρο σε χημικά/πολυμερή, εμπειρία αρκετών ετών και υψηλές αποδόσεις στη διαδικασία δοκιμής-σφάλματος (trial and error). Τα υβρίδια με μνήμη μορφής (SMH) προσφέρουν μία εναλλακτική λύση, που βασίζεται μόνο σε ορισμένες απλές έννοιες και χρησιμοποιεί μόνο συνήθη υλικά, που έχουν γνωστές ιδιότητες αλλά δε διαθέτουν μνήμη μορφής εξ' αρχής. Μέσω των υβριδίων, λοιπόν, ο σχεδιασμός ενός υλικού με

μνήμη μορφής απλοποιείται αρκετά έτσι ώστε να μπορεί να επιτευχθεί από έναν μέσο μηχανικό χωρίς ιδιαίτερη εμπειρία στον εν λόγω τομέα.

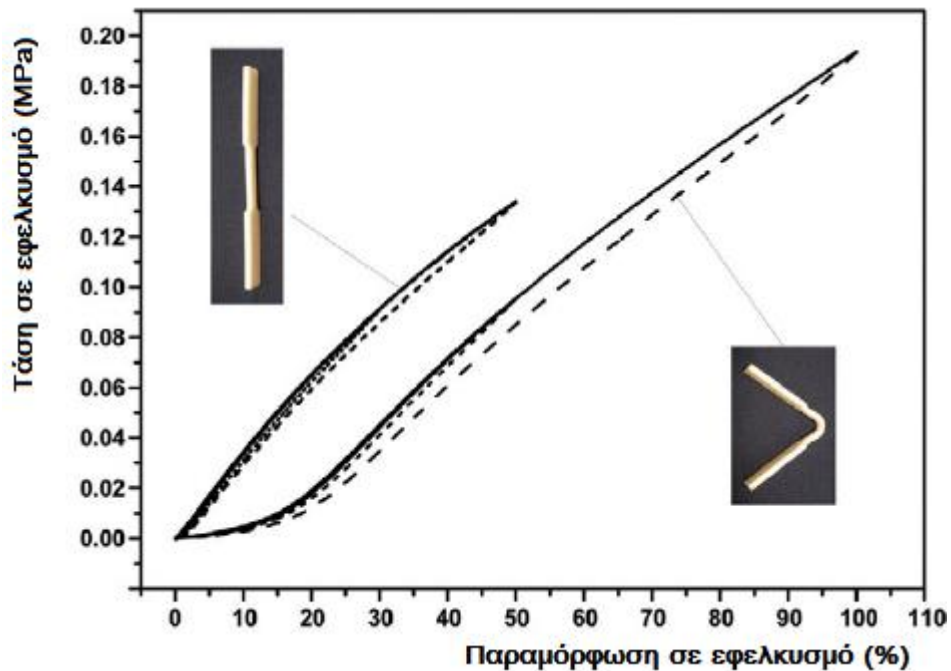


Σχήμα 2.10: Μηχανισμός φαινομένου μνήμης μορφής σε υβρίδια

Ο μηχανισμός που ελέγχει το φαινόμενο μνήμης μορφής στα SMP (ελαστικός-μεταβατικός τομέας) μπορεί να επεκταθεί περαιτέρω και σε μεγαλύτερο εύρος. Για παράδειγμα, μπορεί να επιλεγθεί σιλικόνη και κερί, τα οποία είναι βιοσυμβατά, ως ελαστική μήτρα και προσθήκη μετάβασης αντίστοιχα (σχήμα 2.10 α). Ενώ η σιλικόνη κανονικά διατηρεί την υψηλή της ελαστικότητα εντός ενός μεγάλου εύρους θερμοκρασιών, το κερί λιώνει με θέρμανση μέχρι το σημείο τήξης και γίνεται αρκετά μαλακό. Επομένως, το δείγμα μπορεί εύκολα να συμπιεστεί όπως παρουσιάζει το σχήμα 2.10 β. Η μήτρα σιλικόνης παραμορφώνεται ελαστικά οπότε αποθηκεύεται σε αυτή μία ποσότητα ελαστικής ενέργειας. Όταν το δείγμα ψυχθεί ξανά στη θερμοκρασία δωματίου, το κερί γίνεται ξανά στερεό, αποτρέποντας έτσι την έκλυση της ελαστικής ενέργειας στη μήτρα σιλικόνης. Κατόπιν, αφού αφαιρεθεί πλήρως η θλιπτική δύναμη, το δείγμα διατηρεί σε μεγάλο βαθμό το παραμορφωμένο του σχήμα (σχήμα 2.10 γ) μέχρι να θερμανθεί εκ νέου σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο τήξης του κεριού (σχήμα 2.10 δ). Στα υβρίδια με μνήμη μορφής τόσο η μήτρα όσο και οι προσθήκες δεν περιορίζονται μόνο στα πολυμερή υλικά, αλλά μπορούν να επιλεγούν από οποιοδήποτε υλικό. Σημειώνεται ότι, ιδανικά, θεωρείται πως δε λαμβάνει χώρα κάποια χημική αντίδραση μεταξύ μήτρας και προσθήκης.

Συγκρινόμενα με τα SMP, τα SMH παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της εύκολης επιλογής των επιθυμητών ιδιοτήτων του τελικού υλικού. Για παράδειγμα, μία υψηλή ανακτήσιμη παραμόρφωση σε συνδυασμό με υψηλή ανακτήσιμη τάση δεν είναι εύκολο να επιτευχθούν ταυτόχρονα στα SMP μέσω τροποποίησης του πολυμερούς. Παρόλα αυτά, στα SMH, με κατάλληλη επιλογή του υλικού μήτρας και της διάταξης σε μικροσκοπικό επίπεδο (κατάλληλη τεχνική επεξεργασίας με

συγκεκριμένη σύνθεση κλπ) είναι δυνατός ο σχεδιασμός ενός υλικού που θα καλύπτει ταυτόχρονα και τις δύο προαναφερθείσες απαιτήσεις.



Σχήμα 2.11: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης υλικού SMH σε εφελκυσμό και επίδραση από τη μορφή του δοκιμίου

➤ Τζελ (SMG):

Τα τζελ με μνήμη μορφής ουσιαστικά αποτελούν μία ειδική κατηγορία των υλικών SMP. Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί πληθώρα πολυμερικών τζελ, τα οποία αποτελούνται από ένα ελαστικό δίκτυο σύνδεσης και ένα ρευστό που γεμίζει τον ενδιάμεσο χώρο. Χάρη στην εν λόγω διάταξη, ένα υλικό SMG μπορεί να αλλάξει εύκολα το μέγεθος και το σχήμα του οδηγώντας σε συστολή ή διαστολή αποκρινόμενο σε απειροελάχιστες αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως θερμοκρασία, φως, ιόν, pH, συγκέντρωση διαλύτη, βιοχημικό στοιχείο, μικρό ηλεκτρικό πεδίο και τάση, ανάλογα με την λεπτομερή δομή του τζελ και τη χημική σύσταση διαλύτη και τζελ. Πρόκειται για ένα μοναδικό σύστημα ικανό για μετατροπή μεταξύ χημικής ενέργειας και μηχανικού έργου. Αφού υποβληθούν σε μετασχηματισμούς φάσης που συνοδεύονται από αναστρέψιμες, συνεχείς ή διακριτές αλλαγές όγκου κατά χιλιάδες φορές, τα τζελ μπορούν να προσφέρουν ισχείς ενεργοποίησης συγκρίσιμες με αυτές των ανθρώπινων μυών.

Επιπλέον, τα μαλακά υλικά παρουσιάζουν μία εύκαμπτη κίνηση που συνήθως παρατηρείται μόνο σε φυσικά βιολογικά συστήματα. Βάσει γνώσεων της χημικής φύσης των τζελ, μπορούν να σχεδιαστούν έξυπνα τζελ με μνήμη μορφής καθώς και σύνθετα υλικά αποκρινόμενα σε πολλαπλούς παράγοντες

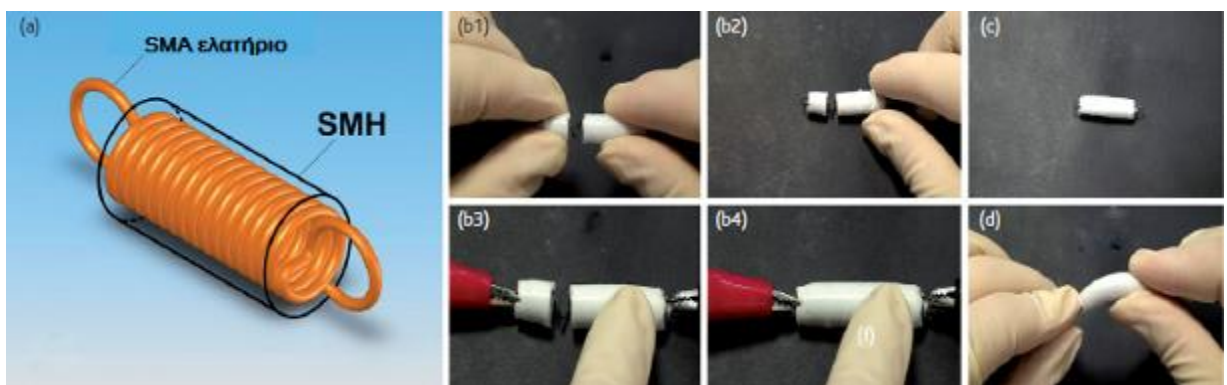
διέγερσης. Τα κύρια μειονεκτήματα των τζελ είναι η ανεπιθύμητη χημική και μηχανολογική υστέρηση.



Σχήμα 2.12: Φαινόμενο μνήμης μορφής σε υλικό τύπου τζελ συναρτήσει του χρόνου

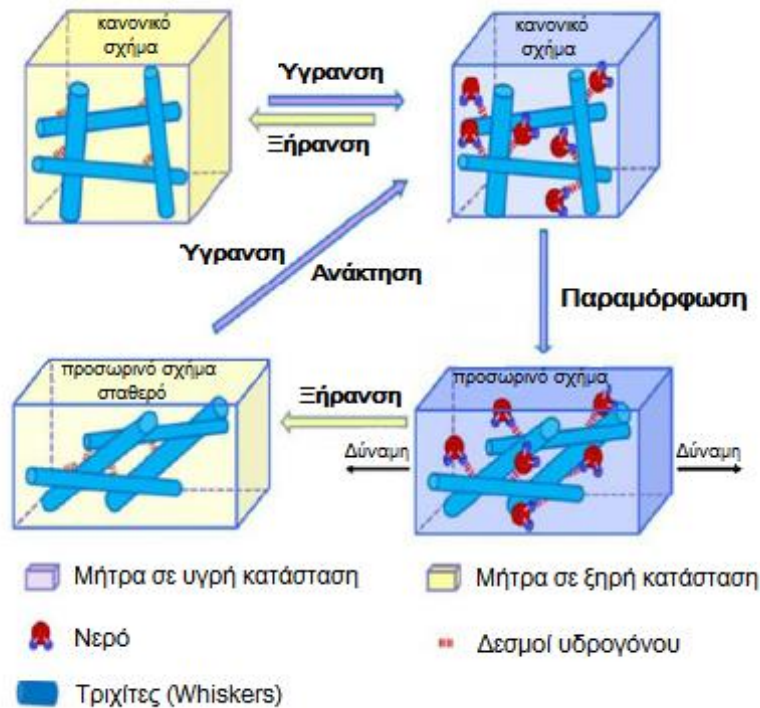
➤ Σύνθετα (SMc):

Τα σύνθετα υλικά με μνήμη μορφής περιλαμβάνουν τουλάχιστον ένα είδος υλικού με μνήμη μορφής, πχ SMA ή SMP, ως ένα από τα επιμέρους συστατικά στοιχεία. Μέσω προσεκτικού σχεδιασμού, σε συνδυασμό με την ενσωμάτωση άλλων επιπρόσθετων μηχανισμών (π.χ. ελαστικός λυγισμός), μπορούν να επιτευχθούν νέα φαινόμενα και νέες δομές (για παράδειγμα αυτοϊαση σε πολυμερή).



Σχήμα 2.13: Αυτοϊαση σύνθετου υλικού (συνδυασμός SMH και SMA)

Το παρακάτω σχήμα παρουσιάζει παράδειγμα σύνθετου υλικού ελαστομερούς μήτρας με μνήμη μορφής και παράγοντα διέγερσης το νερό.



Σχήμα 2.14: Σύνθετο υλικό με μνήμη μορφής και παράγοντα διέγερσης το νερό

Η προτίμηση κάποιας κατηγορίας υλικού σε σχέση με μία άλλη, καθώς και η επιλογή συγκεκριμένου υλικού, εξαρτάται από την εκάστοτε εφαρμογή. Συγκρίνοντας τις δύο κυριότερες ομάδες υλικών με μνήμη μορφής, τα SMA και SMP υλικά, εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα ως προς τις ιδιότητες τους: τα πολυμερή με μνήμη μορφής (SMP) έχουν πολύ καλύτερες ιδιότητες μνήμης μορφής συγκριτικά με τα μεταλλικά κράματα (SMA). Επιπλέον πλεονέκτημα των SMP αποτελεί το σχετικά χαμηλό τους κόστος. Ορισμένα υλικά SMP είναι επίσης βιοαποδομήσιμα, γεγονός που μπορεί να φανεί αρκετά χρήσιμο σε ιατρικές εφαρμογές. Τα πολυμερή υλικά χαρακτηρίζονται, εν γένει, από χαμηλότερη πυκνότητα, μικρότερο μέτρο ελαστικότητας και χαμηλότερο σημείο τήξης σε σχέση με τα μεταλλικά κράματα.

Από την άλλη πλευρά, το βασικότερο πλεονέκτημα των SMA είναι οι καλύτερες μηχανικές τους ιδιότητες. Τα κράματα είναι γενικά πιο δύσκαμπτα, αλλά παράγουν και μεγαλύτερη τάση κατά τη διάρκεια ανάκτησης σε σχέση με τα πολυμερή. Ενδεικτικές τιμές της παραγόμενης τάσης κατά τη διάρκεια ανάκτησης μορφής είναι 1-3 MPa για τα SMP και 150-300 MPa για τα SMA. Το γεγονός αυτό εξηγεί γιατί πληθώρα εφαρμογών συνεχίζουν να χρησιμοποιούν τα κράματα μετάλλων με μνήμη μορφής.

	ΚΕΡΑΜΙΚΑ	ΜΕΤΑΛΛΑ	ΠΟΛΥΜΕΡΗ
Ανακτήσιμη παραμόρφωση	~1%	~7%	~400%
Ανακτήσιμη τάση	~100MPa	~500MPa	~3MPa

Πίνακας 2.1: Ανακτήσιμη παραμόρφωση-τάση σε κεραμικά, μεταλλικά, πολυμερή υλικά με μνήμη μορφής

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

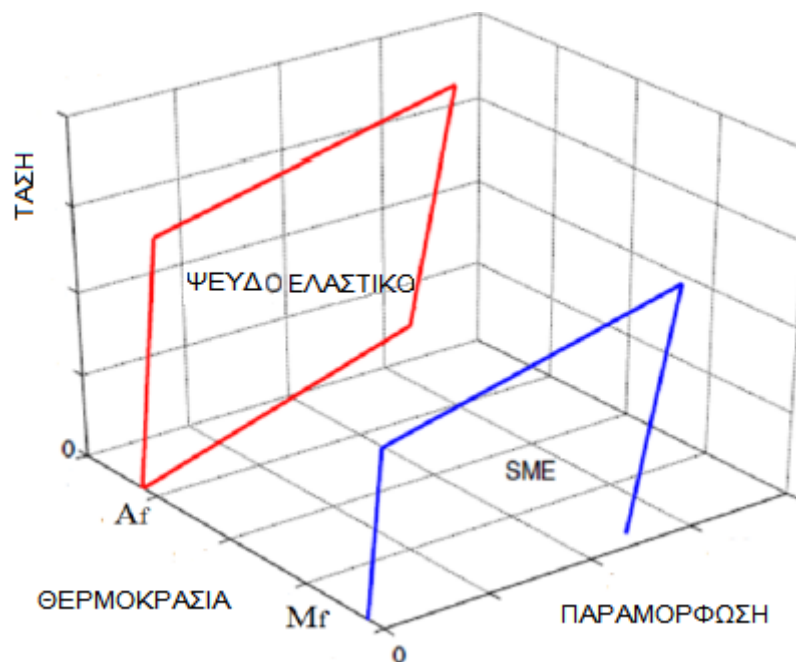
Μεταλλικά υλικά με μνήμη

Παρά το γεγονός ότι το φαινόμενο μορφής σχήματος είχε ανακαλυφθεί, σε κράμα AuCd, από το 1932, η ιδιαίτερη σημασία του εν λόγω φαινομένου δεν είχε γίνει αντιληπτή έως το 1971 οπότε και παρατηρήθηκαν αρκετά υψηλές τιμές ανακτιήσιμης παραμόρφωσης σε κράμα NiTi (Naval Ordnance Laboratories, USA). Στις μέρες μας, έχει αναπτυχθεί μία μεγάλη γκάμα κραμάτων μετάλλων με μνήμη μορφής (SMA) σε μορφή στερεή, φιλμ ή ακόμη και αφρού. Εφ' όσον ο παράγοντας δέγερσης των μεταλλικών υλικών με μνήμη είναι κυρίως η θερμότητα, ονομάζονται θερμο-αποκρινόμενα.

Οι δύο μηχανισμοί που θεωρούνται υπεύθυνοι για την ικανότητα των θερμο-αποκρινόμενων υλικών SMA να ανακτούν το αρχικό τους σχήμα είναι οι ακόλουθοι:

- Φαινόμενο μνήμης μορφής (SME)

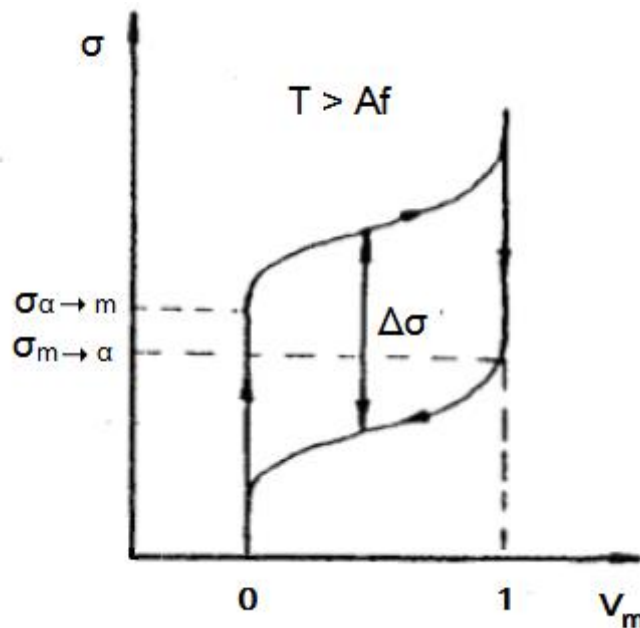
Ο αναστρέψιμος μετασχηματισμός μαρτενσίτη - ωστενίτη δημιουργεί το μηχανισμό του φαινομένου μνήμης μορφής. Ο τελευταίος ενεργοποιείται κατά κύριο λόγο ξεπερνώντας μία κρίσιμη θερμοκρασία μετασχηματισμού, αλλά μπορεί να επιτευχθεί το ίδιο αποτέλεσμα εφαρμόζοντας τάση ως εξωτερικό παράγοντα δέγερσης. Ο μετασχηματισμός αυτός περιλαμβάνει μια αλλαγή κρυσταλλικής δομής από μαρτενσιτική μορφή, που είναι ευσταθής σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε ωστενιτική μορφή, που είναι ευσταθής σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο μηχανισμός του εν λόγω μετασχηματισμού πραγματοποιείται χωρίς διάχυση, γεγονός που τον καθιστά σχεδόν στιγμιαίο.



Σχήμα 3.1: Ψευδοελαστικότητα και φαινόμενο μνήμης μορφής σε υλικά SMA

- Ψευδοελαστικό φαινόμενο

Όταν ένα υλικό SMA βρίσκεται σε μία θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία λήξης σχηματισμού ωστενίτη A_f (χωρίς την εφαρμογή τάσης), μπορεί να μετασχηματιστεί στη φάση μαρτενσίτη με προσανατολισμένη δομή (detwinned) χρησιμοποιώντας ως εξωτερική διέγερση την τάση. Σημειώνεται ότι είναι δυνατό να επιτευχθεί παραμόρφωση, πλήρως ανακτήσιμη, έως περίπου 10%. Αφαιρώντας το φορτίο, το υλικό SMA ανακτά το αρχικό του σχήμα μέσω μετασχηματισμού στην ωστενιτική φάση. Η σειρά αυτή φόρτισης και εκφόρτισης πάνω από την A_f είναι γνωστή ως ψευδο-ελαστικότητα ή υπερελαστικότητα. Ο κύκλος αυτός δεν είναι πλήρως ελαστικός εξαιτίας της διαχεόμενης ενέργειας κατά τη διάρκεια των εν λόγω μετασχηματισμών (εσωτερική τριβή).



Σχήμα 3.2: Μετασχηματισμός μαρτενσίτη - ωστενίτη με χρήση τάσης (με V_m συμβολίζεται το κατ' όγκο ποσοστό σε μαρτενσίτη)

Μια φυσική ιδιότητα των δοκιμίων με μνήμη μορφής είναι η δυνατότητα μνήμης του σχήματος πριν την ψευδοπλαστική παραμόρφωση στη μαρτενσιτική κατάσταση και όχι του σχήματος που προέκυψε κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης. Μπορούν παρόλα αυτά να το αποθηκεύσουν και αυτό μέσω κατάλληλης μάθησης (training). Η μάθηση αυτή περιλαμβάνει κυκλική θερμομηχανική κατεργασία που δημιουργεί μία μικροδομή και πεδία τάσης, που οδηγούν τον ωστενίτη να μετασχηματιστεί σε ακριβώς εκείνη τη μαρτενσιτική κατάσταση (και αντίστοιχα στο ίδιο εξωτερικό σχήμα) που εισήχθη από την προηγούμενη ψευδοπλαστική παραμόρφωση στη μαρτενσιτική κατάσταση. Επομένως, το υλικό διαθέτει ένα σχήμα στη μαρτενσιτική κατάσταση και ένα άλλο στην ωστενιτική. Η μορφή αυτή αλλάζει κάθε φορά που λαμβάνει χώρα μαρτενσιτικός μετασχηματισμός προς τη μία ή την άλλη κατεύθυνση. Οι αναστρέψιμες παραμορφώσεις του φαινομένου μνήμης μορφής δύο διαδρομών είναι σημαντικά

μικρότερες από το φαινόμενο μίας διαδρομής, έως 4% για κράματα NiTi και ακόμα μικρότερη για κράματα μετάλλων με βάση το χαλκό.

Ο Πίνακας 3.1 παρουσιάζει τα βασικότερα κράματα μετάλλων με μνήμη μορφής, το εύρος των θερμοκρασιών μετασχηματισμού καθώς και την αντίστοιχη υστέρηση (σε βαθμούς Κελσίου):

Κράμα	Σύσταση at% = κατά άτομο wt% = κατά βάρος	Εύρος θερμοκρασιών μετασχηματισμού (A _s) °C	Υστέρηση μετασχηματισμού °C
AgCd	44 ~49 at %Cd	-190 ~50	~15
AuCd	46.5~50 at %Cd	30~100	~15
CuAlNi	14~14.5 wt %Al 3~4.5 wt % Ni	-140~100	~35
CuSn	~15 at % X	-120~30	
CuZn	38.5~41.5 wt % Zn	-180~-10	~10
CuZn X (X=Si,Sn,Al)	μικρό wt % X	-180~200	~10
InTl	18~23 at %Tl	60~100	~4
NiAl	36~38 at % Al	-180~100	~10
TiNi	46.2~51 at % Ti	-50~110	~30
TiNi X (X=Pd,Pt)	50 at % Ni+X 5~ 50 at % X	-200~700	~100
TiNiCu	~15 at % Cu	-150~100	~50
TiNiNb	~15 at % Nb	-200~50	~125
TiNiAu	50 at % Ni+Au	20~610	
TiPd X (X=Cr,Fe)	50 at % Pd+X ~15 at% X	0~600	~50
MnCu	5~35 at % Cu	-250~180	~25
FeMnSi	32 wt%Mn, 6wt%Si	-200~150	~100
FePt	~25 at % Pt	~-130	~4
FePd	~30 at % Pd	~50	
FeNi X (X=C,Co,Cr)	μικρό wt % X		

Πίνακας 3.1: Εύρος θερμοκρασιών και υστέρηση μετασχηματισμού των βασικότερων κραμάτων μετάλλων με μνήμη μορφής

Ανάλογα με την ιδιαίτερη μικροδομή τους, τα κράματα μετάλλων εμφανίζουν αρκετά διαφορετικές ιδιότητες.

Τα πλέον γνωστά κράματα μετάλλων με μνήμη μορφής είναι τα NiTi. Οι θερμοκρασίες μετασχηματισμού μειώνονται αρκετά καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα σε Ni. Η φάση υψηλής θερμοκρασίας (ωστενίτης) διαθέτει δομή BCC, ενώ η φάση χαμηλής θερμοκρασίας (μαρτενσίτης) διαθέτει μονοκλινική δομή. Όσον αφορά στα κράματα μετάλλων με βάση το χαλκό, τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα είναι τα CuZnAl και CuAlNi. Τα τελευταία είναι αρκετά πιο ακριβά, αλλά συγκριτικά με τα υπόλοιπα κράματα με βάση το χαλκό παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αντίσταση στην

υποβάθμιση των λειτουργικών ιδιοτήτων λόγω ανεπιθύμητων φαινομένων γήρανσης. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των πολυκρυσταλλικών κραμάτων CuAlNi είναι η μικρή αναστρέψιμη παραμόρφωση (φαινόμενο μνήμης μορφής μίας διαδρομής έως 4% και διπλής διαδρομής περίπου 1,5%) λόγω περικρυσταλλικής θραύσης ήδη από τα χαμηλά επίπεδα τάσης. Από την άλλη πλευρά, τα κράματα CuAlNi είναι αρκετά φθηνότερα από τα κράματα NiTi και, προς το παρόν, αποτελούν τη μοναδική επιλογή σε περίπτωση που απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες μετασχηματισμού. Η χαρακτηριστική θερμοκρασία του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού των κραμάτων CuAlNi μπορεί να κυμανθεί μεταξύ -200 και 200°C και εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε Al και Ni (η επίδραση του Al είναι αρκετά μεγαλύτερη).

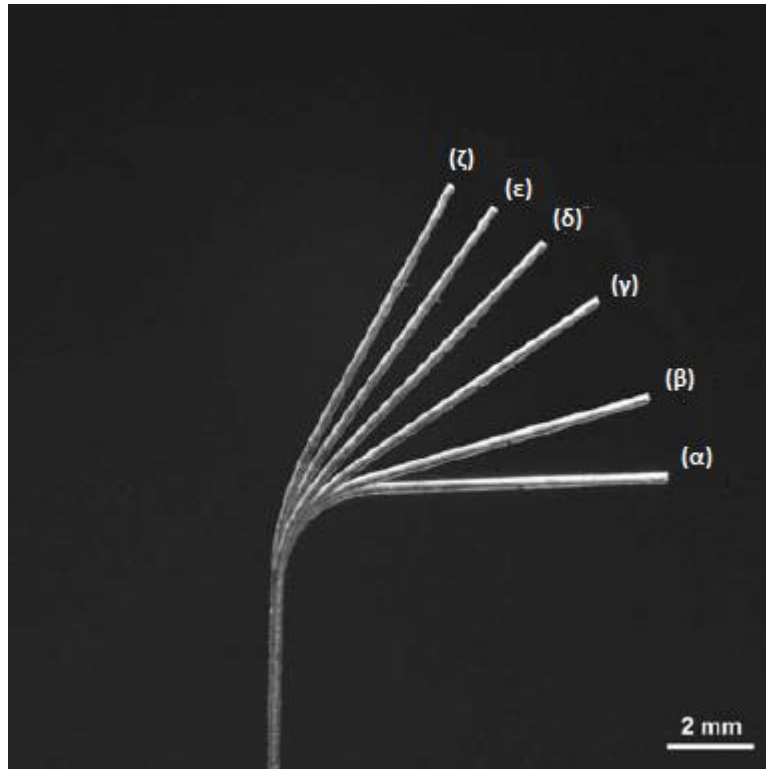
Ο Πίνακας 3.2 παρουσιάζει, προς σύγκριση, τις κύριες ιδιότητες των κραμάτων NiTi και CuZnAl:

	NiTi	CuZnAl
Ανακλήσιμη παραμόρφωση	max 8%	max 4%
Ανακλήσιμη τάση	max 400 MPa	max 200 MPa
Αριθμός κύκλων	10^5 ($\epsilon = 0,02$) 10^7 ($\epsilon = 0,005$)	10^2 ($\epsilon = 0,02$) 10^5 ($\epsilon = 0,005$)
Αντίσταση σε διάβρωση	καλή	προβληματική (θραύση από εργοδιάβρωση)
Επεξεργασιμότητα	φτωχή	ικανοποιητική
Επεξεργασία Μνήμης Μορφής	σχετικά απλή	αρκετά δύσκολη

Πίνακας 3.2: Σύγκριση κύριων ιδιοτήτων κραμάτων NiTi και CuZnAl

Η αρκετά υψηλότερη αντοχή, η υψηλότερη ανακλήσιμη παραμόρφωση, η καλύτερη αντίσταση σε διάβρωση, η υψηλότερη απόδοση, η μεγαλύτερη βιοσυμβατότητα (για βιοϊατρικές εφαρμογές) και κυρίως η μεγαλύτερη αξιοπιστία των κραμάτων NiTi, συγκριτικά με τα CuZnAl, τα καθιστά την καταλληλότερη επιλογή για χρήση σε πληθώρα εφαρμογών όπως για παράδειγμα στην αεροδιαστημική βιομηχανία.

Τα SMA υλικά με βάση τον χαλκό (Cu) διαθέτουν το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους υλικού και της υψηλής επεξεργασιμότητας, ενώ ορισμένα από αυτά εμφανίζουν ελαστομερή συμπεριφορά (rubber-like behavior) κατόπιν γήρανσης σε μαρτενσιτική κατάσταση. Τα κράματα με βάση τον σίδηρο (Fe) έχουν κατά κανόνα μικρότερη αντοχή, πολύ χαμηλό κόστος και χρησιμοποιούνται συνήθως ως συνδετήρας για μία και μοναδική ενεργοποίηση. Παρόλα αυτά υπάρχουν και παραδείγματα σιδηρούχων πολυκρυσταλλικών SMA με πολύ υψηλές τιμές υπερελαστικότητας (πχ 13%) και αντοχής σε εφελκυσμό (πάνω από 1 GPa).



Σχήμα 3.3: Αλλαγή μορφής δοκιμίου NiTi κατά τη θέρμανση (α) μετά την παραμόρφωση και (β)-(ζ) διάφορα στάδια ανάκτησης μορφής κατά τη θέρμανση

Το φαινόμενο μνήμης μορφής έχει αποδειχτεί ότι εμφανίζεται ακόμη και στην περίπτωση SMA με μέγεθος νανοκλίμακας. Το γεγονός αυτό καθιστά τα SMA λεπτού φιλμ (κυρίως κράματα με βάση NiTi παραγόμενα μέσω εναπόθεσης με ιοντοβολή) βασικό υποψήφιο παράγοντα για τη δημιουργία κίνησης σε ηλεκτρομηχανολογικά συστήματα μικροκλίμακας (MEMS) και νανοκλίμακας (NEMS).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πολυμερή υλικά με μνήμη

Το πρώτο πολυμερές με μνήμη μορφής, ένα πολυμερές με βάση πολυνορβορνένιο, παρουσιάστηκε από την εταιρεία CdF-Chimie (Γαλλία) το 1984 ενώ έγινε εμπορικά διαθέσιμο την ίδια χρονιά από την εταιρεία Nippon Zeon (Ιαπωνία) υπό την ονομασία Norsorex. Το εν λόγω πολυμερές είχε θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g μεταξύ 35 και 40 °C αλλά η εφαρμογή του περιορίστηκε λόγω χαμηλής δυνατότητας επεξεργασίας.

Στις μέρες μας, έχει παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία πληθώρα πολυμερών με μνήμη μορφής, ενώ νέοι τύποι SMP εμφανίζονται κάθε εβδομάδα, αν όχι καθημερινά.

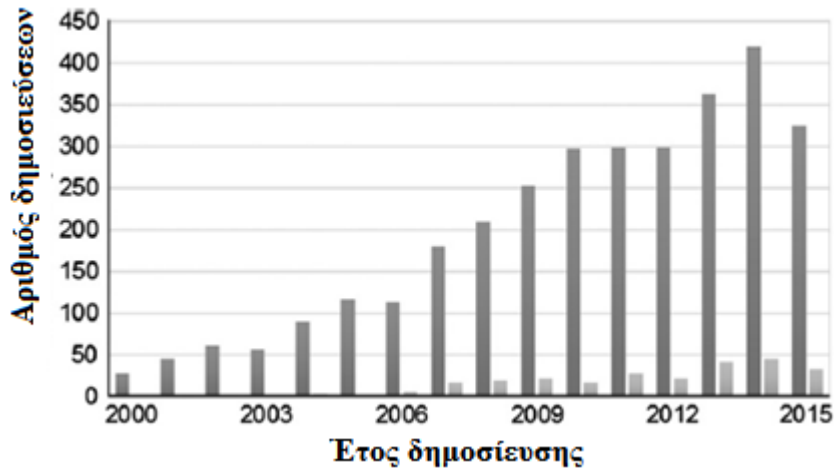
Τα βασικότερα χαρακτηριστικά των πολυμερών υλικών με μνήμη (SMP) είναι τα ακόλουθα:

- Εν δυνάμει ανακυκλώσιμα με σχετικά χαμηλό κόστος
- Ελαφρύτερα συγκρινόμενα με τα μεταλλικά κράματα
- Υψηλή ανακτήσιμη παραμόρφωση σε μεγάλο εύρος διέγερσης
- Μονοτονική σχέση θερμοκρασίας - μέτρου ελαστικότητας (αναστρέψιμη η μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας στην περιοχή γύρω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης)
- Διαφάνεια
- Χημική σταθερότητα και τροποποίηση
- Υψηλή κατεργασιμότητα
- Βιοσυμβατότητα
- Βιοδιασπασιμότητα (με δυνατότητα προσαρμογής του ρυθμού διάσπασης)

Τα πολυμερή υλικά με μνήμη παρουσιάζουν δυνατότητα ανάκτησης του αρχικού τους σχήματος ύστερα από άμεση ή έμμεση (Joule) θέρμανση, θέρμανση με ακτινοβολία ή laser, έκθεση σε μικροκύματα, μαγνητισμό, πίεση, υγρασία, διαλύτες, ατμούς διαλυτών και μεταβολές στην τιμή pH.

Ανάλογα με τον αριθμό των σχημάτων που μπορούν να αποκτήσουν, τα υλικά μπορούν να ανήκουν στα SMP πολλαπλών σχημάτων ή σε υλικά αμφίδρομης μνήμης μορφής. Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, η πρώτη κατηγορία αφορά σε υλικά με ικανότητα απομνημόνευσης περισσότερων από ένα προσωρινών σχημάτων με αρκετά ελεγχόμενο μη αναστρέψιμο τρόπο, ενώ η δεύτερη σε υλικά με αναστρέψιμη μετάβαση μεταξύ δύο διακριτών σχημάτων.

Ενδεικτικό του αυξανόμενου ενδιαφέροντος σχετικά με τα εν λόγω υλικά είναι το Σχήμα 4.1 που παρουσιάζει το πλήθος των επιστημονικών δημοσιεύσεων σχετικά με τα υλικά SMP και SMC τα τελευταία χρόνια:



Σχήμα 4.1: Πλήθος επιστημονικών δημοσιεύσεων ανά έτος σχετικά με τα SMP (σκούροχρωμες ράβδοι) και τα SMC (ανοιχτόχρωμες ράβδοι). Πηγή: Scopus, Elsevier B.V.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα των πολυμερών υλικών με μνήμη μορφής συνοψίζονται στα εξής:

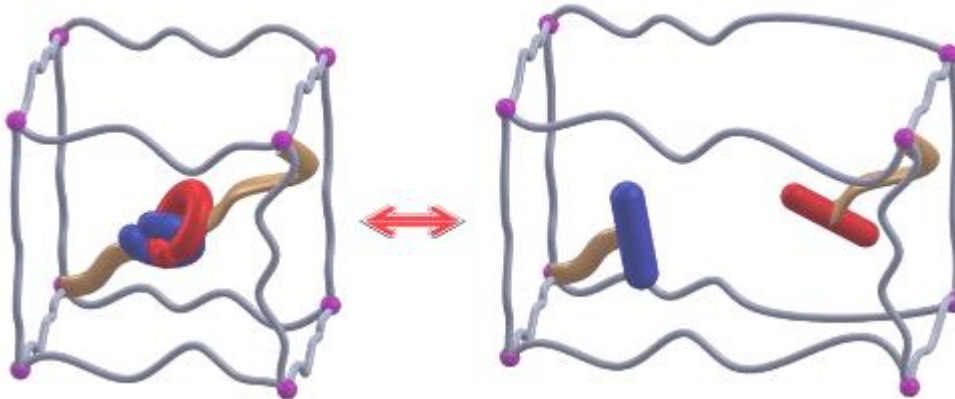
- Χαμηλές τιμές αντοχής σε θλίψη και δυσκαμψία (μέτρο ελαστικότητας)
- Περιορισμός ενεργοποίησης κυρίως σε διαδικασίες σχετιζόμενες με θέρμανση
- Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (μπορεί να θεωρηθεί και ως πλεονέκτημα ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή)
- Αδράνεια σε ηλεκτρική και ηλεκτρομαγνητική διέγερση συνοδευόμενη από μικρή ικανότητα απόκρισης και μικρό χρόνο αποκατάστασης κατά την ενεργοποίηση

Για τους παραπάνω λόγους συχνά περιορίζεται η εφαρμογή τους, ειδικά σε περιπτώσεις όπου απαιτείται υψηλή απόδοση.

Προκειμένου να υπερνικηθούν οι συγκεκριμένες αδυναμίες, σχεδιάζονται νέας γενιάς νανοσύνθετα υλικά με μνήμη μορφής. Ουσιαστικά πρόκειται για υλικά με πολυμερική μήτρα και οργανικά ή ανόργανα νανοεγκλείσματα (νανοσωλήνες, νανοϊνες, νανόσφαιρες, νανοράβδοι κλπ). Τα πλεονεκτήματα που εισάγουν τα συγκεκριμένα υλικά βασίζονται κυρίως στην υψηλή τιμή ειδικής επιφανείας (επιφάνεια ανά μονάδα μάζας), στην αυξημένη δυσκαμψία και σε άλλες ιδιότητες όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Συνήθεις εφαρμογές σύνθετων υλικών με μνήμη μορφής: έξυπνα υφάσματα, ευφυής ιατρικές συσκευές, ευέλικτες ηλεκτρονικές συσκευές, αισθητήρες και ενεργοποιητές, υψηλής απόδοσης μεμβράνες διαπερατότητας υδρατμών, αυτό-αναπτυσσόμενες κατασκευές στη διαστημική, αεροδιαστημικές εφαρμογές κ.α.

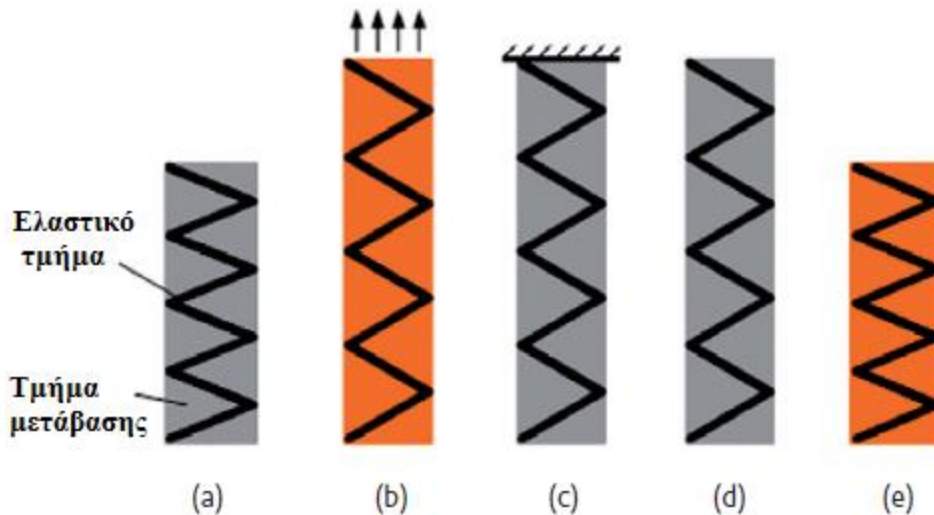
Το φαινόμενο της μνήμης μορφής μπορεί να περιγραφεί θεωρώντας ότι η δομή των πολυμερών με μνήμη μορφής προσομοιώνεται με βάση το Σχήμα 4.2:



Σχήμα 4.2: Προσομοίωση δομής πολυμερών υλικών με μνήμη μορφής

Ουσιαστικά διακρίνουμε δύο βασικά μέρη του πολυμερούς: ένα δίκτυο σύνδεσης (καφέ χρώμα) και ένα αντιστρέψιμο μοριακό σύνδεσμο (μπλε και κόκκινο χρώμα). Το δίκτυο σύνδεσης των SMP καθορίζει το κανονικό σχήμα ενώ ο αντιστρέψιμος σύνδεσμος είναι υπεύθυνος για το σχηματισμό/αποσχηματισμό ενός προσωρινού σχήματος.

Ο σύνδεσμος του σχήματος 4.2 σχετίζεται ουσιαστικά με τα μεταβατικά φαινόμενα που εμφανίζονται σε κάποια θερμοκρασία μετάπτωσης T_{trans} (θερμοκρασία ααλώδους μετάπτωσης T_g ή θερμοκρασία τήξης της πολυμερικής μήτρας T_m).

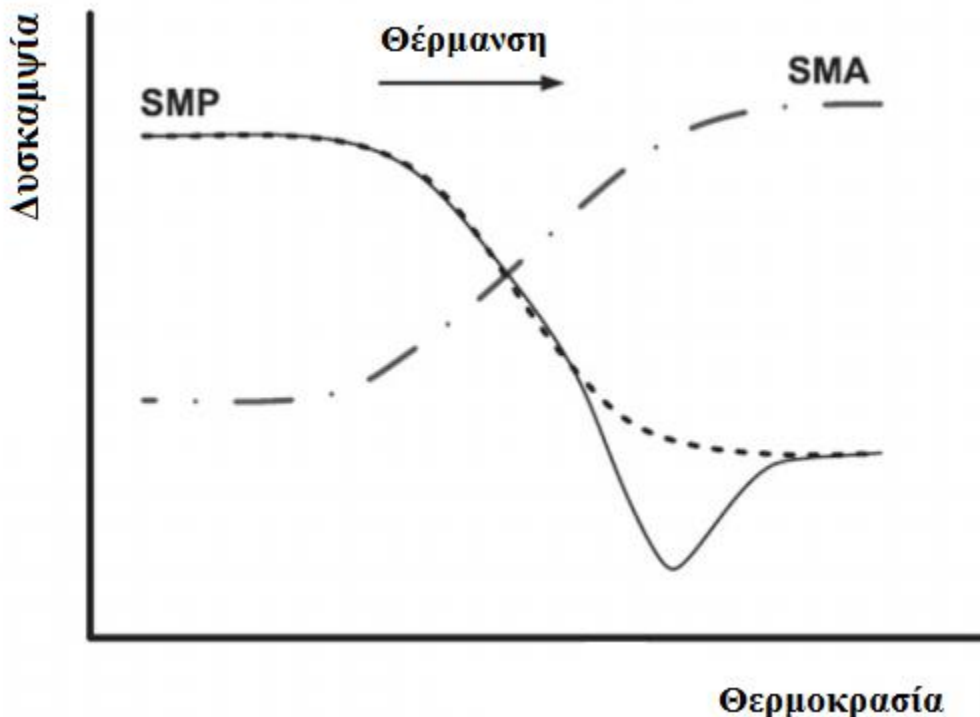


Σχήμα 4.3: Μηχανισμός φαινομένου μνήμης μορφής σε θερμο-αποκρινόμενα SMP

Αντίστοιχη παρουσίαση του μετασχηματισμού των SMP παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3. Σύμφωνα με την εικόνα (a), το υλικό αποτελείται από ένα ελαστικό τμήμα (elastic segment) και ένα τμήμα μετάβασης (transition segment). Σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου, το ελαστικό τμήμα διατηρεί υψηλή τιμή ακαμψίας, ενώ το μέτρο

ελαστικότητας του τμήματος μετάβασης μεταβάλλεται σημαντικά αν εμφανιστεί κατάλληλος παράγοντας διέγερσης. Αν αυξηθεί η θερμοκρασία του υλικού πάνω από την τιμή υαλώδους μετάπτωσης (T_g) ή αντίστοιχα πάνω από το σημείο τήξης (T_m) του τμήματος μετάβασης, το τελευταίο εμφανίζει αυξημένη παραμόρφωση. Επομένως, η αντίσταση του υλικού σε εφελκυσμό, οφείλεται στην περίπτωση της εικόνας (b), κυρίως στο ελαστικό τμήμα. Στην εικόνα (c), όπου ακολουθεί ψύξη, το τμήμα μετάβασης επιστρέφει στις αρχικές τιμές δυσκαμψίας του ενώ αφαιρώντας τον παράγοντα διέγερσης το υλικό διατηρεί το προσωρινό σχήμα του όπως παρουσιάζεται στην εικόνα (d). Το φαινόμενο μνήμης σχήματος στηρίζεται στην αποθήκευση της ελαστικής ενέργειας παραμόρφωσης εντός του ελαστικού τμήματος και την απελευθέρωση της σε περίπτωση εμφάνισης κατάλληλου παράγοντα διέγερσης (χαλάρωση τμήματος μετάβασης). Με τον τρόπο αυτό, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα (e), το πολυμερές υλικό επιστρέφει στην αρχική του μορφή.

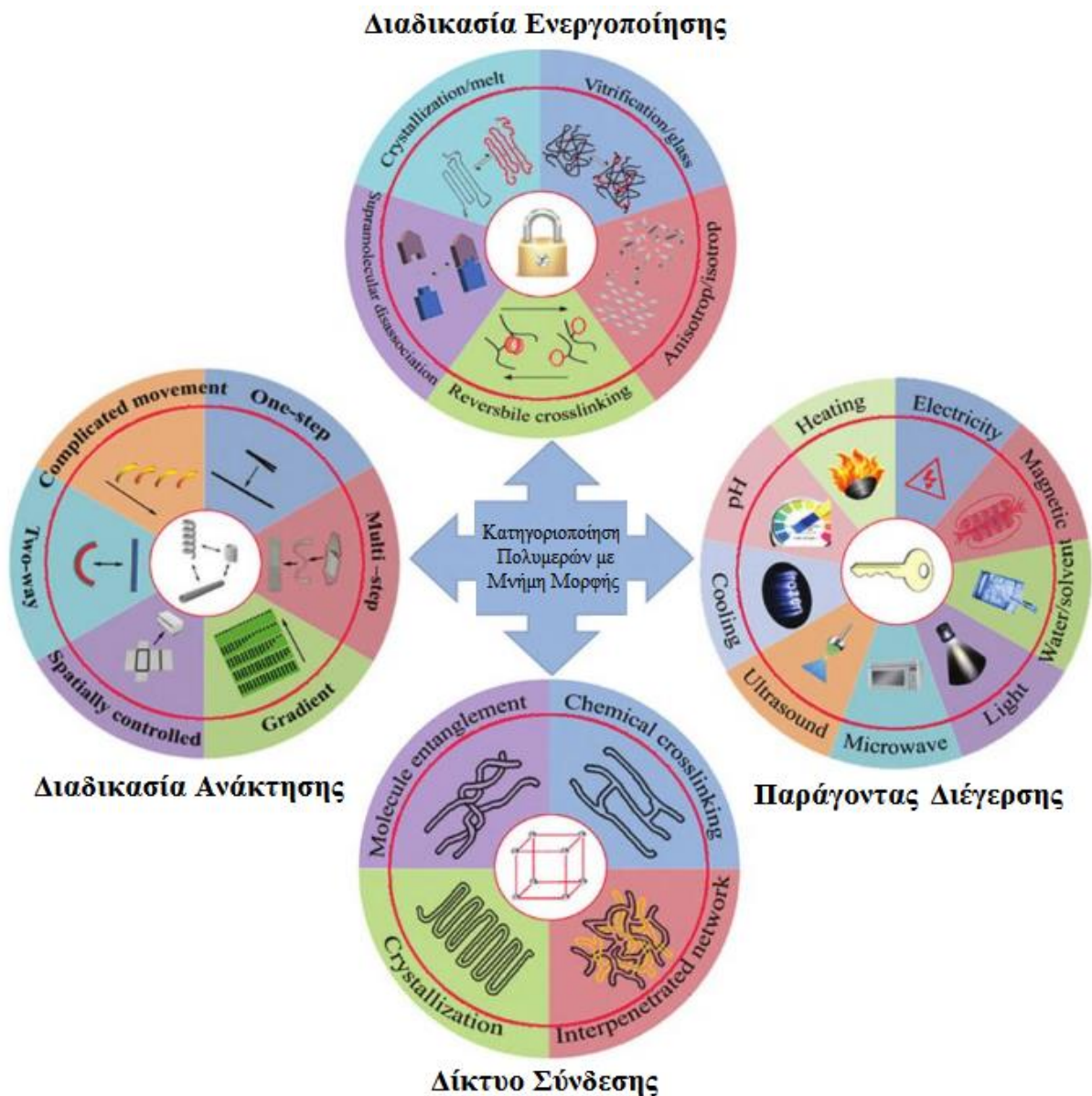
Οι διαφορετικοί μηχανισμοί μέσω των οποίων εμφανίζεται το φαινόμενο μνήμης μορφής στα πολυμερή υλικά (SMP) σε σχέση με τα μεταλλικά κράματα (SMA), οδηγεί και σε διαφορετική συμπεριφορά των εν λόγω υλικών. Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.4 παρουσιάζεται η μεταβολή της δυσκαμψίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα SMP και SMA:



Σχήμα 4.4: Σύγκριση δυσκαμψίας SMP και SMA συναρτήσει της θερμοκρασίας

Το Σχήμα 4.5 παρουσιάζει τις διάφορες κατηγοριοποιήσεις των πολυμερών με μνήμη μορφής. Τα βασικά κριτήρια κατηγοριοποίησης είναι τα ακόλουθα:

- Διαδικασία ενεργοποίησης (switching transition) π.χ. αποκρυστάλλωση/τήξη
- Παράγοντας διέγερσης (stimulus) π.χ. θέρμανση
- Διαδικασία ανάκτησης (recovery procedure) π.χ. βηματική
- Δίκτυο σύνδεσης (network) π.χ. διεμπλοκή (entanglement) μορίων



Σχήμα 4.5: Κατηγοριοποίηση πολυμερών με μνήμη μορφής και αντίστοιχα κριτήρια

Πρόσφατα, η τεχνολογία των δεκαετίας του '90 καθώς και στις αρχές του 2000, οι πολυεστερουρεθάνες (SMPUR) αποτέλεσαν τα συστήματα που μελετήθηκαν περισσότερο από οποιαδήποτε άλλα. Η κύρια αιτία ενεργοποίησής τους σχετίζεται με μία θερμική μετάπτωση, που συχνά παρουσιάζεται στη θερμοκρασία τήξης της πολυμερικής μήτρας (T_m). Έκτοτε, οι νέες τεχνολογίες έχουν επιτρέψει την ανάπτυξη SMP επεκτάθηκε και σε επίπεδο τριπλής και πολλαπλής απόκρισης. Στα επόμενα δέκα έτη αναμένεται να δοθεί έμφαση στην ανάπτυξη νέων μεθόδων διέγερσης (κυρίως υπεριώδους φωτός) και ενεργοποίησης (SMP πολλαπλών σχημάτων).

- Πολυμερή με μνήμη μορφής και απόκριση σε θερμότητα

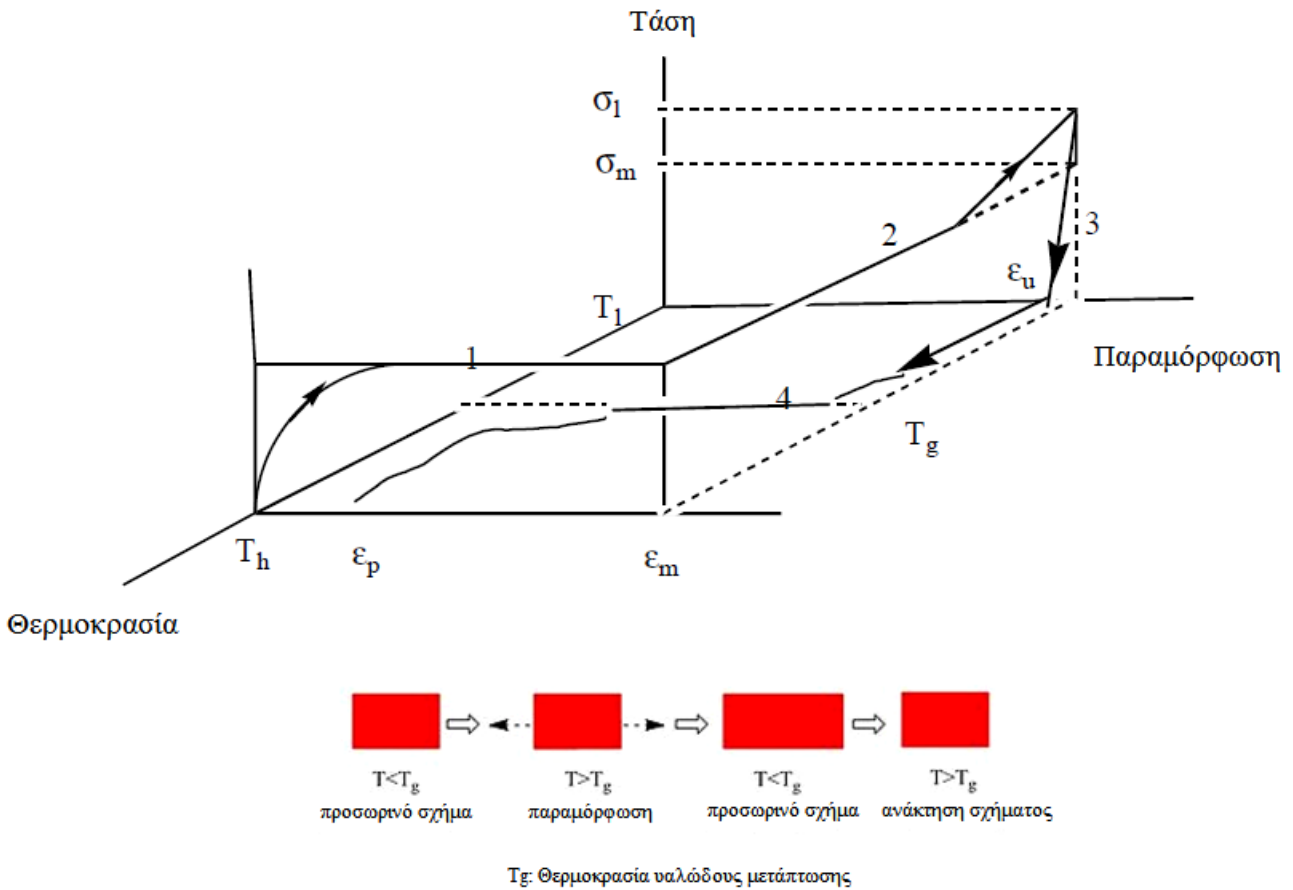
Η ικανότητα απόκτησης του προσωρινού σχήματος του SMP ποσοτικοποιείται μέσω του λόγου παραμόρφωσης R_f , ενώ ο λόγος ανάκτησης σχήματος R_r αναπαριστά την ικανότητα του πολυμερούς να ανακτά το μόνιμο σχήμα του.

Στην περίπτωση της διέγερσης μέσω θερμότητας, οι λόγοι R_f και R_r δίνονται από τους ακόλουθους τύπους:

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N - 1)}$$

$$R_f(N) = \frac{\varepsilon_p(N)}{\varepsilon_m}$$

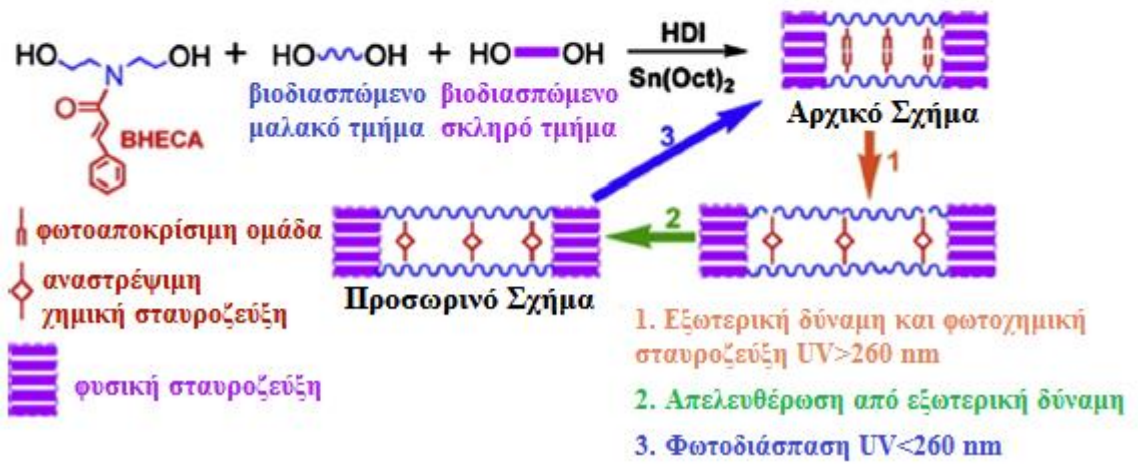
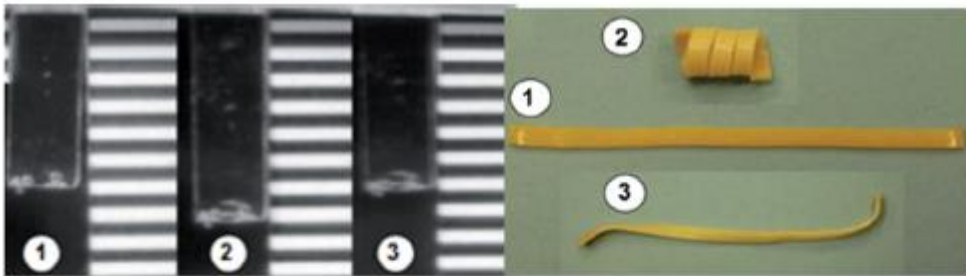
όπου N δείκτης που καθορίζει τον αριθμό του εκάστοτε κύκλου "φόρτισης", ε_m η μέγιστη παραμόρφωση που επιβάλλεται στο υλικό και ε_p η παραμόρφωση του δείγματος μετά από ένα επιτυχημένο κύκλο (προτού εφαρμοστεί εκ νέου τάση). Το Σχήμα 4.6 παρουσιάζει την απόκριση πολυμερούς υλικού με μνήμη μορφής με παράγοντα διέγερσης τη θερμότητα.



Σχήμα 4.6: Θερμομηχανικός κύκλος πολυμερούς υλικού με μνήμη μορφής και παράγοντα διέγερσης τη θερμότητα

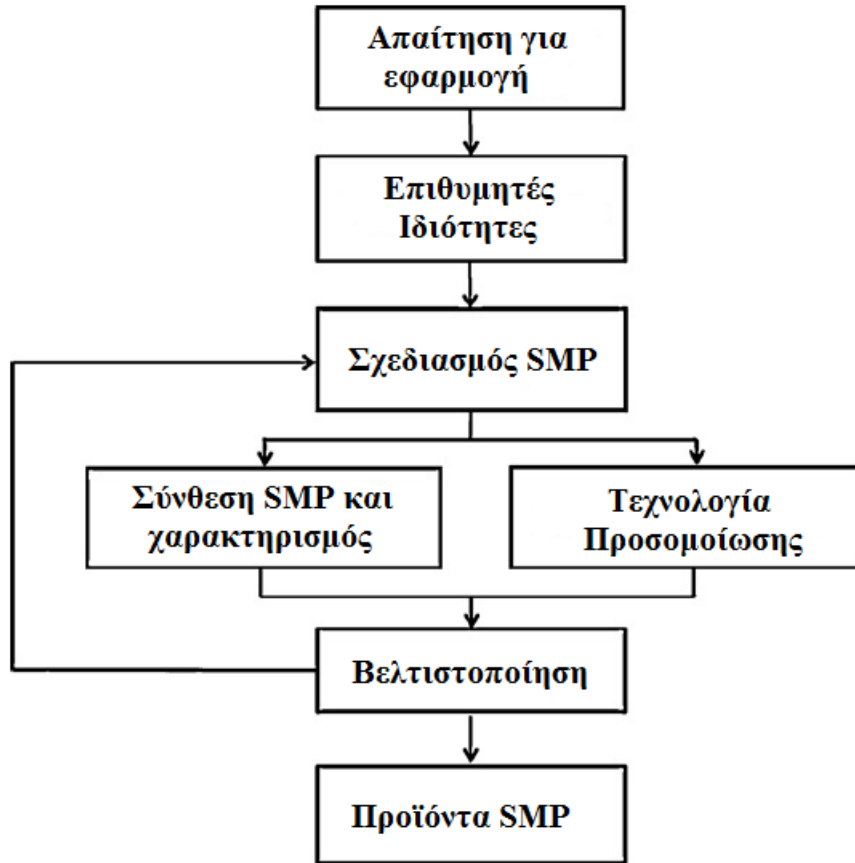
- Πολυμερή με μνήμη μορφής και φωτοαπόκριση

Η χρήση του φωτός ως παράγοντα διέγερσης προκειμένου να ενεργοποιηθούν τα SMP παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με την αντίστοιχη διαδικασία μέσω θερμότητας. Για παράδειγμα, σε εφαρμογές Βιοϊατρικής αποφεύγεται ανεπιθύμητη θέρμανση/κάψιμο του περιβάλλοντος ιστού κατά την ενεργοποίηση. Όσον αφορά στα πλεονεκτήματα σε μηχανολογικές εφαρμογές, καθίσταται ευκολότερος για παράδειγμα ο απομακρυσμένος έλεγχος της θερμοκρασίας δωματίου με κατάλληλη επιλογή μήκους κύματος, κατεύθυνσης πόλωσης και έντασης του φωτός. Οι αλλαγές στο σχήμα του πολυμερούς, π.χ. η συστολή και η κάμψη, έχουν παρατηρηθεί πριν από 30 χρόνια ως προς τον φωτοισομερισμό τους. Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα πολυμερούς με μνήμη μορφής και φωτοαπόκριση.



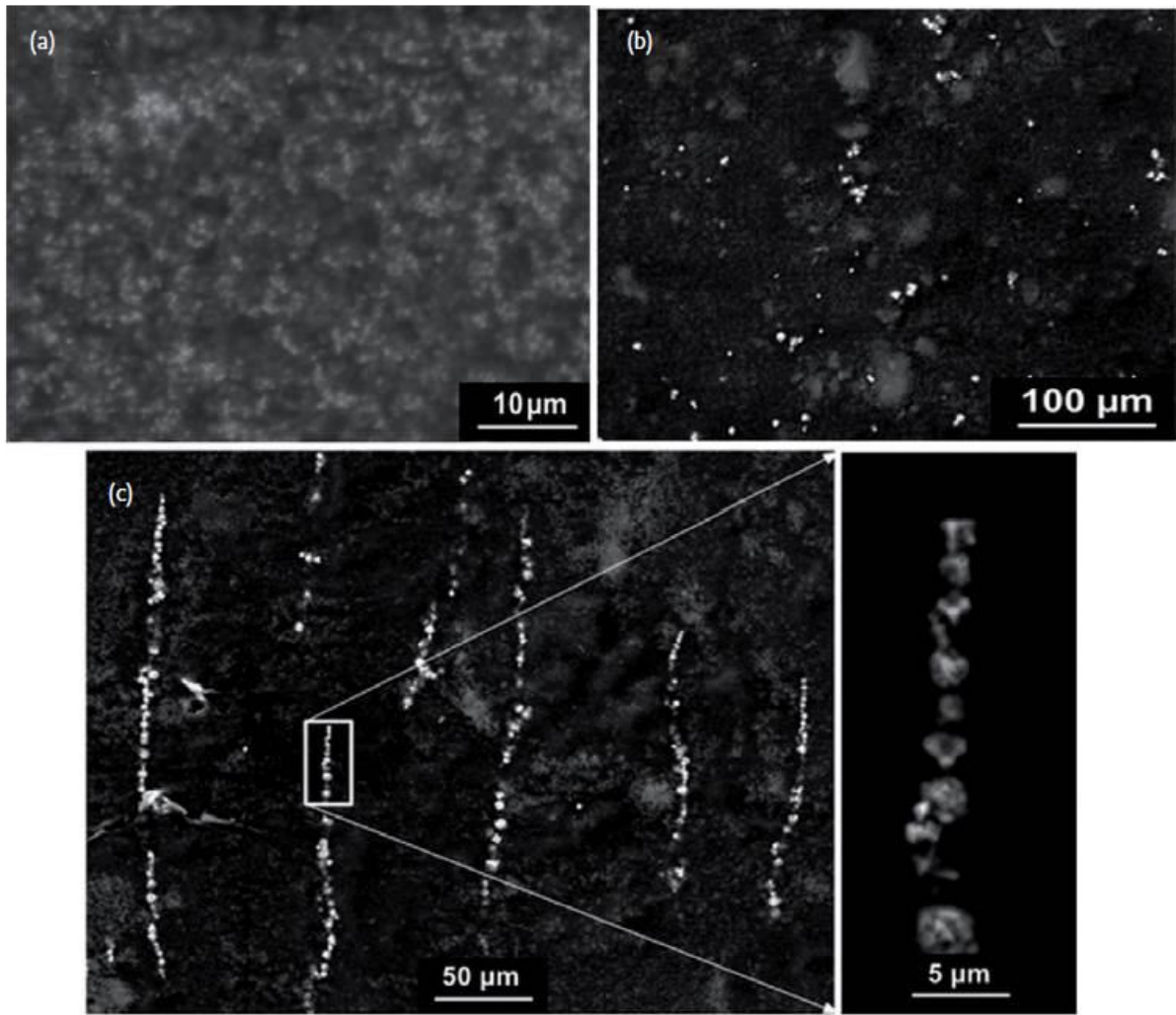
Σχήμα 4.7: Παράδειγμα διαδικασίας μετασχηματισμού πολυμερούς με μνήμη μορφής και παράγοντα διέγερσης το φως

Το Σχήμα 4.8 παρουσιάζει το διάγραμμα ροής της μελέτης, σχεδιασμού και παραγωγής προϊόντων SMP:



Σχήμα 4.8: Διάγραμμα ροής προϊόντων SMP

Παράδειγμα σχεδιασμού προϊόντος SMP έτσι ώστε να διαθέτει κάποια επιθυμητή ιδιότητα παρουσιάζει το Σχήμα 4.9. Συγκεκριμένα, στην εικόνα (a) παρουσιάζεται σύνθετο υλικό πολυουρεθάνης SMP/μαύρου άνθρακα ενώ στην εικόνα (b) έχει λάβει χώρα και διασπορά σκόνης Ni (διαμέτρου 3-7 μm) εντός του υλικού. Με κατάλληλη προσθήκη σκόνης Ni (0,5 % κατ' όγκο), και σχηματισμό αλυσίδων μέσω ασθενούς μαγνητικού πεδίου, όπως φαίνεται στην εικόνα (c), η ηλεκτρική αντίσταση του σύνθετου SMP υλικού μειώθηκε περισσότερο από 10 φορές. Με τον τρόπο αυτό, μπορεί να εφαρμοστεί θέρμανση με χρήση του φαινομένου Joule, δηλαδή μέσω χαμηλής ηλεκτρικής τάσης.



Σχήμα 4.9: Αύξηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας σύνθετου υλικού SMP μέσω σχηματισμού αλυσίδων Ni

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Βιοϊατρικές εφαρμογές των υλικών με μνήμη

Προκειμένου να εφαρμοστεί κάποιο υλικό στον τομέα της βιοϊατρικής, θα πρέπει να ικανοποιεί ορισμένα βασικά κριτήρια. Τα υλικά με μνήμη μορφής, ως βιοϋλικά (biomaterials), καλύπτουν τις σχετικές προδιαγραφές που είναι οι εξής:

- Βιοσυμβατότητα:
 - Ιοντοανταλλακτική ικανότητα
 - Τοξικότητα
 - Διάβρωση (παθητικοποίηση)

- Ιδιότητες επιφανείας:
 - Τραχύτητα
 - Ενέργεια επιφανείας

- Μηχανοσυμβατότητα:
 - Μέτρο ελαστικότητας
 - Αστοχία
 - Φθορά

- Κατεργασιμότητα

Οι απαιτήσεις για βιοϊατρικά εμφυτεύματα είναι:

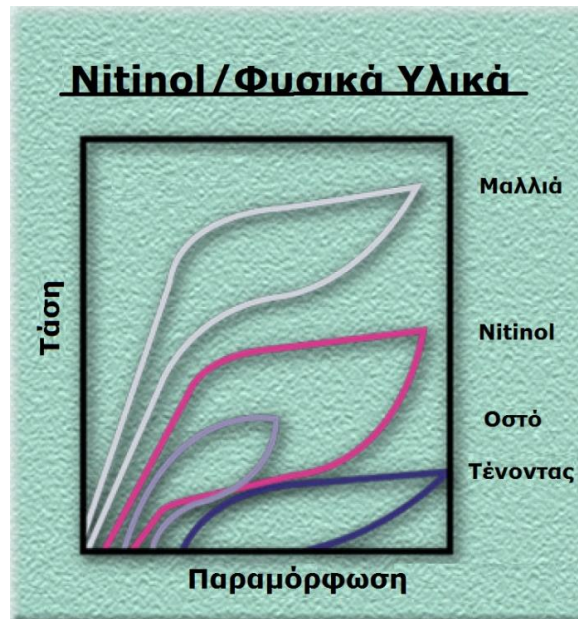
- Αξιοπιστία μηχανολογικών λειτουργιών και ιδιοτήτων
- Χημική αξιοπιστία (αντίσταση στην αλλοίωση των ιδιοτήτων των βιοϋλικών σε ένα βιολογικό μέσο, αντίσταση σε διαστολή, διάσπαση, διάβρωση)
- Βιολογική αξιοπιστία-βιολογική συμβατότητα, έλλειψη τοξικότητας και καρκινογεννητικότητας, αντίσταση στο σχηματισμό θρομβώσεων και σε αντιγόνα.

Βιοσυμβατότητα των κραμάτων NiTi:

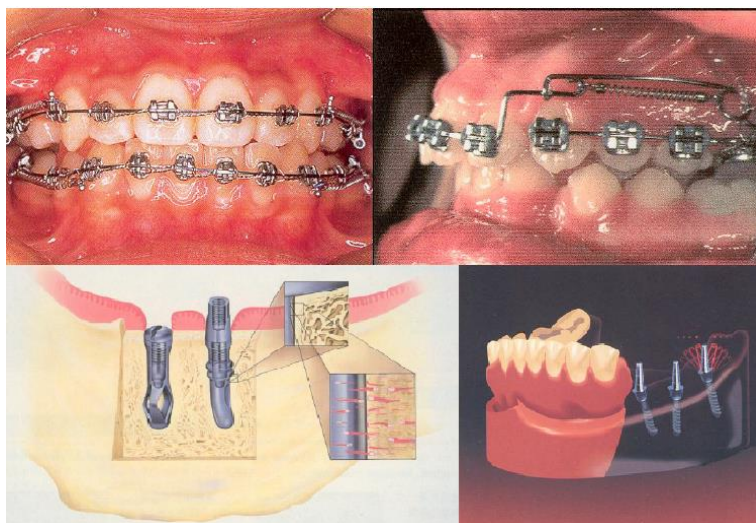
Τα κράματα NiTi είναι βιοαδρανή. Μεταβολές στη στοιχειομετρία (περισσότερο ή λιγότερο από 2% Ni) μειώνουν ελαφρά την αντίσταση σε διάβρωση. Η κραμάτωση με στοιχεία από την Pt ομάδα (Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt) ή Mo βελτιώνει την αντίσταση σε διάβρωση. Τα κράματα TiNi-Mo διαθέτουν καλύτερη παθητικοποίηση. Η κραμάτωση με Cu, Fe, Mn, Al μειώνει την αντίσταση σε διάβρωση.

Ορισμένες από τις βασικές βιοϊατρικές εφαρμογές των υλικών με μνήμη μορφής είναι:

- Ορθοδοντικές συσκευές
- Οδηγά σύρματα (Guidewires)
- Μη επεμβατικά χειρουργικά όργανα
- Ορθοπεδικά εμφυτεύματα
- Ενδοπροθέσεις (Stents)
- Φίλτρα
- Τεχνητά μέλη

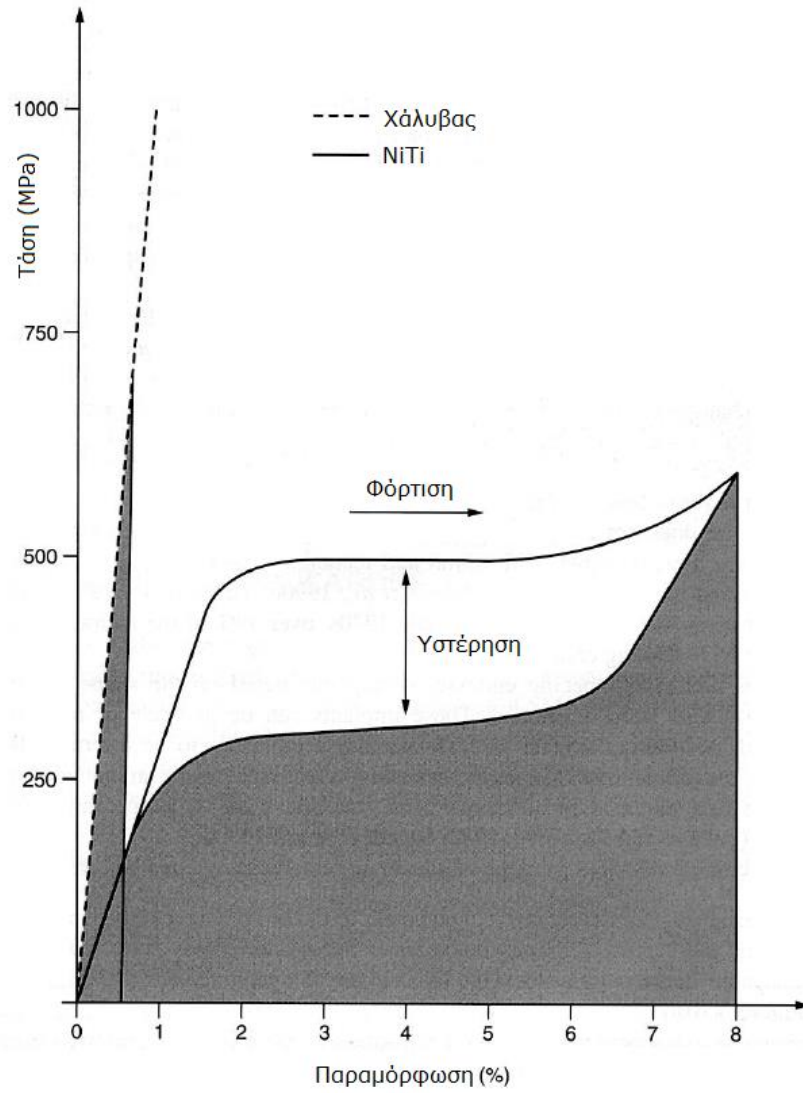


Σχήμα 5.1: Σύγκριση διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης μεταξύ Nitinol και φυσικών υλικών



Σχήμα 5.2: Εφαρμογή υλικών SMA στην ορθοδοντική

Συγκρίνοντας την αποθηκευμένη ενέργεια σε ορθοδοντικό σύρμα από ανοξείδωτο χάλυβα και σε σύρμα από ψευδοελαστικό NiTi προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα:



Σχήμα 5.3: Αποθηκευμένη ενέργεια σε ορθοδοντικό σύρμα από χάλυβα και από NiTi

Ο Πίνακας 5.1 παρουσιάζει τις θερμοκρασίες έναρξης και λήξης σχηματισμού ωστενίτη, A_s και A_f αντίστοιχα, των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων κραμάτων NiTi σε ορθοδοντικά σύρματα:

A_s και A_f Θερμοκρασίες των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων κραμάτων NiTi

	Όπως παραλαμβάνονται		900 °C, 30 Min.	
	A_s °C	A_f °C	A_s °C	A_f °C
Dentaram NiTi	-7.8	8.9	-8.2	4.7
Ormco NiTi	-10.6	15.0	-20.2	-6.5
GAC Sentalloy (M)	3.0	23.0	-4.2	8.8
TP NiTi	5.0	25.5	-3.7	10.2
GAC Neosentalloy	18.3	29.7	24.3	39.2
GAC Sentalloy (L)	17.0	3.3	23.2	37.5
Unitek Nitinol (ψυχρά κατεργασμένο)			48.0	72.0

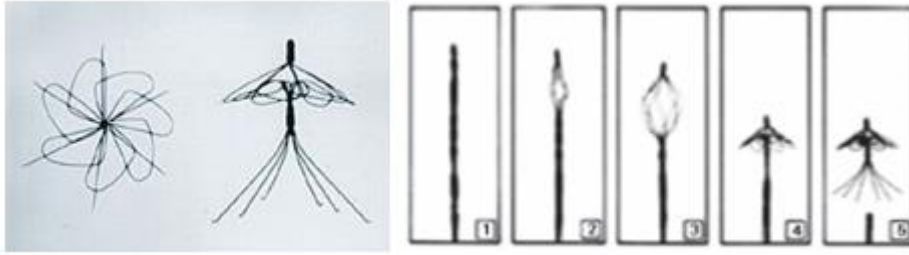
Πίνακας 5.1: Θερμοκρασίες έναρξης και λήξης σχηματισμού ωστενίτη των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων κραμάτων NiTi

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται διάφορα ιατρικά εργαλεία από υλικά με μνήμη μορφής. Το παρακάτω σχήμα παρουσιάζει ουρολογικό εργαλείο διαμέτρου 1 mm που αποτελείται από καλώδιο Nitinol τοποθετημένο σε Nitinol σωλήνα.



Σχήμα 5.4: Ουρολογικό εργαλείο από υλικό Nitinol

Το πρώτο καρδιαγγειακό εξάρτημα στο οποίο εφαρμόστηκε η μνήμη μορφής είναι το φίλτρο Simon που παρέχει προστασία από πνευμονικό εμβολισμό. Το σχήμα 5.5 παρουσιάζει, σε διαμήκη και εγκάρσια όψη, την παραμορφωμένη κατάσταση του εξαρτήματος (αριστερά) και τα διάφορα στάδια του φαινομένου (δεξιά):



Σχήμα 5.5: Φίλτρο Simon στην παραμορφωμένη κατάσταση (αριστερά) και στάδια φαινομένου μνήμης μορφής (δεξιά)

Το σχήμα 5.6 περιλαμβάνει οδηγά καλώδια (guidewires) από υλικά με μνήμη μορφής, τα οποία παρουσιάζουν υψηλή ελαστικότητα.



Σχήμα 5.6: Οδηγά καλώδια από υλικά με μνήμη μορφής

Στο σχήμα 5.7 παρουσιάζονται υπερελαστικά NiTi ενδοδοντικά εργαλεία.



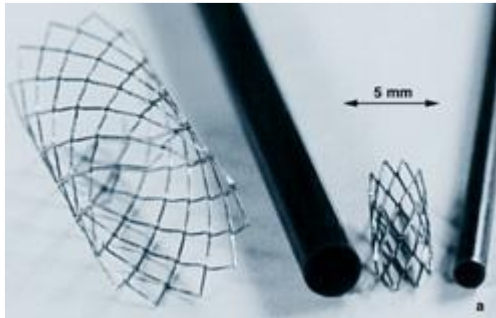
Σχήμα 5.7: Ενδοδοντικά εργαλεία από NiTi υλικό

Τα υλικά με μνήμη μορφής χρησιμοποιούνται και στην κατασκευή ενδοπροθέσεων (Stents). Συγκεκριμένα, οι βασικότερες εφαρμογές σε ενδοπροθέσεις είναι:

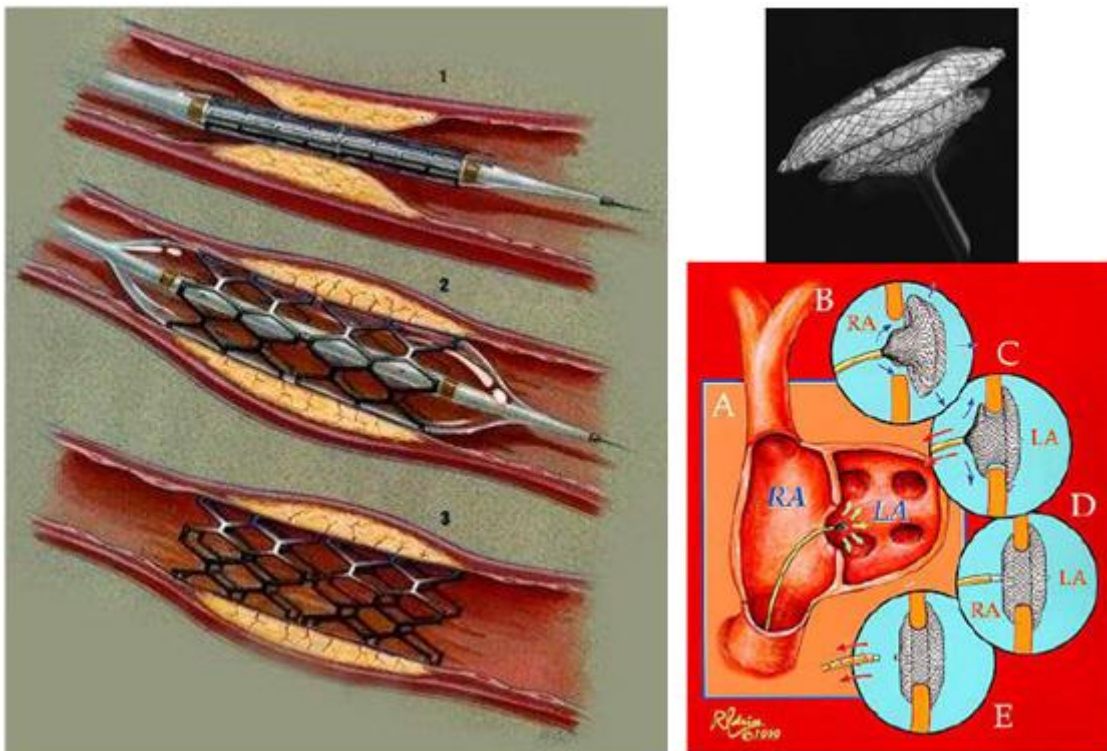
- Αυτοδιαστελλόμενα stents βάσει της ιδιότητας της ψευδοελαστικότητας
- Stents διαστελλόμενα με τη μορφή μπαλονιού

- Διαστολή βάσει του φαινομένου μνήμης μορφής
- Stents που μεταφέρουν κάποιο είδος φαρμάκου
- Απομακρυνόμενα stents για ορισμένο διάστημα

Το σχήμα 5.8 παρουσιάζει την παραγωγή stent μέσω κοπής σωλήνα με laser:



Σχήμα 5.8: Παραγωγή stent μέσω κοπής σωλήνα με laser



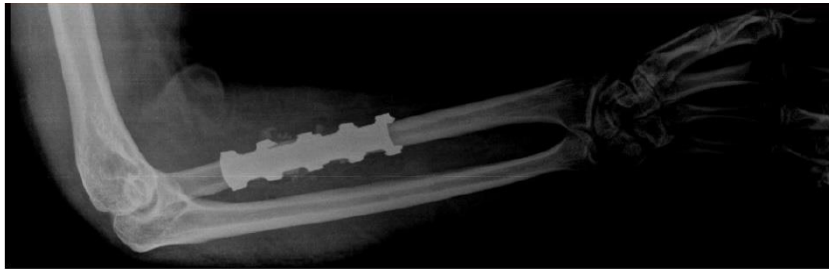
Σχήμα 5.9: Εφαρμογές stent από υλικά με μνήμη μορφής

Υπάρχει πληθώρα ορθοπεδικών εφαρμογών των υλικών SMA. Ένα τυπικό παράδειγμα αποτελούν οι αποστάτες νωτιαίου σπονδύλου, όπως αυτός του σχήματος 5.10, που εξασφαλίζει σταθερή εφαρμογή φόρτισης ανεξάρτητα από τη θέση του ασθενούς.



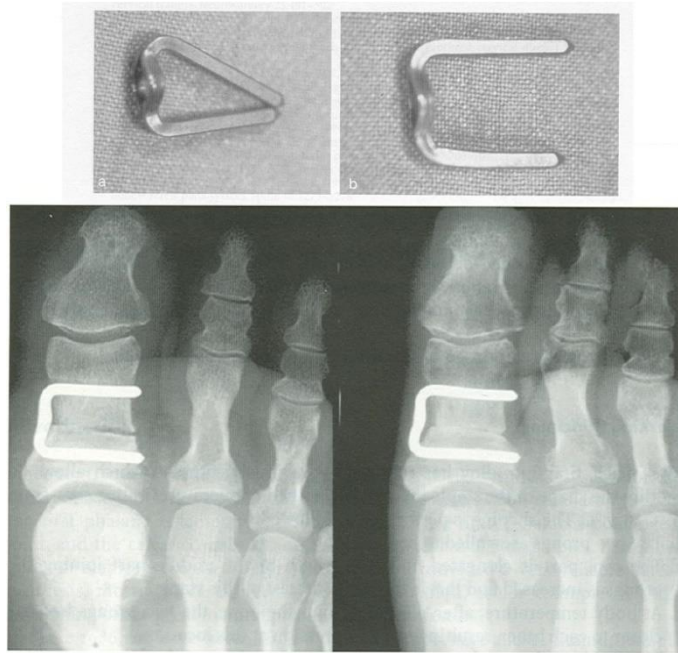
Σχήμα 5.10: Αποστάτες νωτιαίου σπονδύλου από υλικό SMA

Τα υλικά με μνήμη μορφής έχουν εφαρμοστεί ευρέως στην ορθοπαιδική για την επιδιόρθωση βλάβης σε οστά (σπάσιμο ή κάταγμα) με χρήση SMA συνδέσμου.



Σχήμα 5.11: Επιδιόρθωση βλάβης σε οστό με εφαρμογή εξαρτήματος από υλικό με μνήμη μορφής

Το σχήμα 5.12 παρουσιάζει ένα περιστατικό επιδιόρθωσης κατάγματος (σύγκριση ακτινογραφιών μετά την εφαρμογή και ύστερα από παρέλευση ενός μήνα) με χρήση ειδικού NiTi εξαρτήματος:



Σχήμα 5.12: Επιδιόρθωση κατάγματος με χρήση NiTi εξαρτήματος. Ακριβώς μετά την εφαρμογή (αριστερά) και ύστερα από την παρέλευση ενός μήνα (δεξιά)



Σχήμα 5.13: Επιδιόρθωση κατάγματος στον αστράγαλο

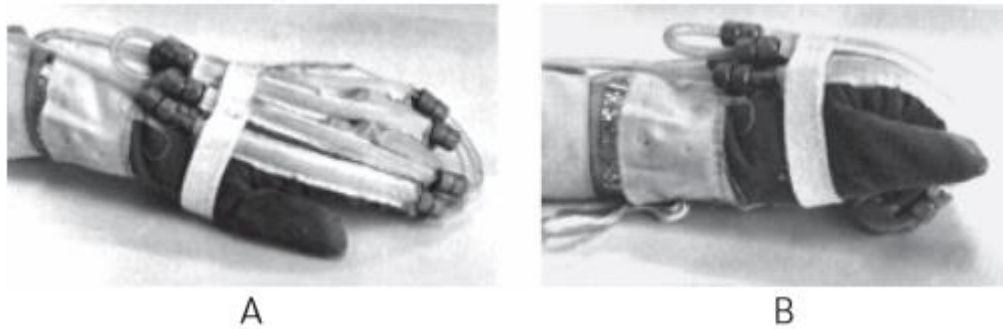
Η επιδιόρθωση καταγμάτων οστού μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση κατάλληλων ορθοπεδικών εξαρτημάτων που διαθέτουν μνήμη μορφής. Τα εν λόγω εξαρτήματα εφαρμόζονται συνήθως σε ιδιαίτερες περιοχές που έχουν υποστεί κάταγμα, όπως η μύτη και η σιαγόνα, σταθεροποιούνται με βίδες και διατηρούν την κανονική ευθυγράμμιση του οστού επιτρέποντας την κυτταρική ανακατασκευή. Λόγω του φαινομένου μνήμης μορφής, όταν θερμανθούν τα συγκεκριμένα εξαρτήματα τείνουν να ανακτήσουν το αρχικό τους σχήμα ασκώντας μια σταθερή δύναμη που συνδέει τα τμήματα που είχαν διαχωριστεί λόγω του κατάγματος.



Σχήμα 5.14: Ορθοπεδικό εξάρτημα με μνήμη μορφής για επιδιόρθωση θλάξης οστού σιαγόνας

Η χρήση των ιδιοτήτων των υλικών SMA στην ορθοπεδική καλύπτει και τον τομέα της φυσιοθεραπείας μυών. Το σχήμα 5.15 παρουσιάζει ειδικά γάντια,

κατασκευασμένα από σύρματα με μνήμη μορφής στην περιοχή των δαχτύλων. Τα εν λόγω σύρματα αναπαράγουν τη δραστηριότητα των μυών βοηθώντας στην κανονική κίνηση του χεριού.



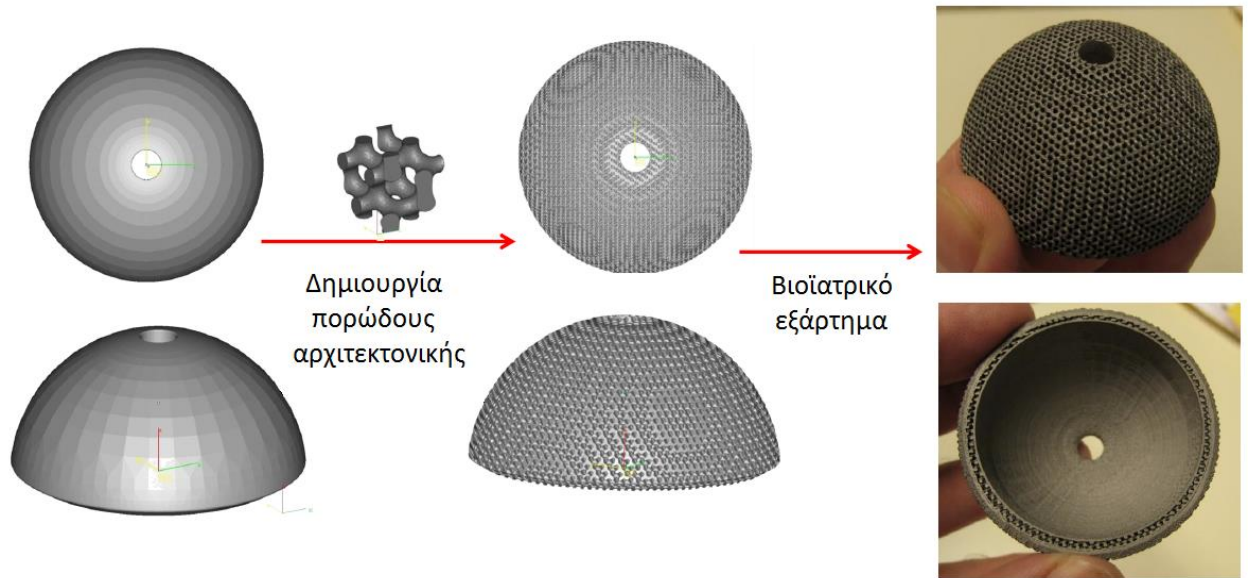
Σχήμα 5.15: Γάντια με μνήμη μορφής για φυσιοθεραπεία των μυών του χεριού

Το σχήμα 5.16 παρουσιάζει πορώδες NiTi εξάρτημα που χρησιμοποιείται για την ανακατασκευή οστού.



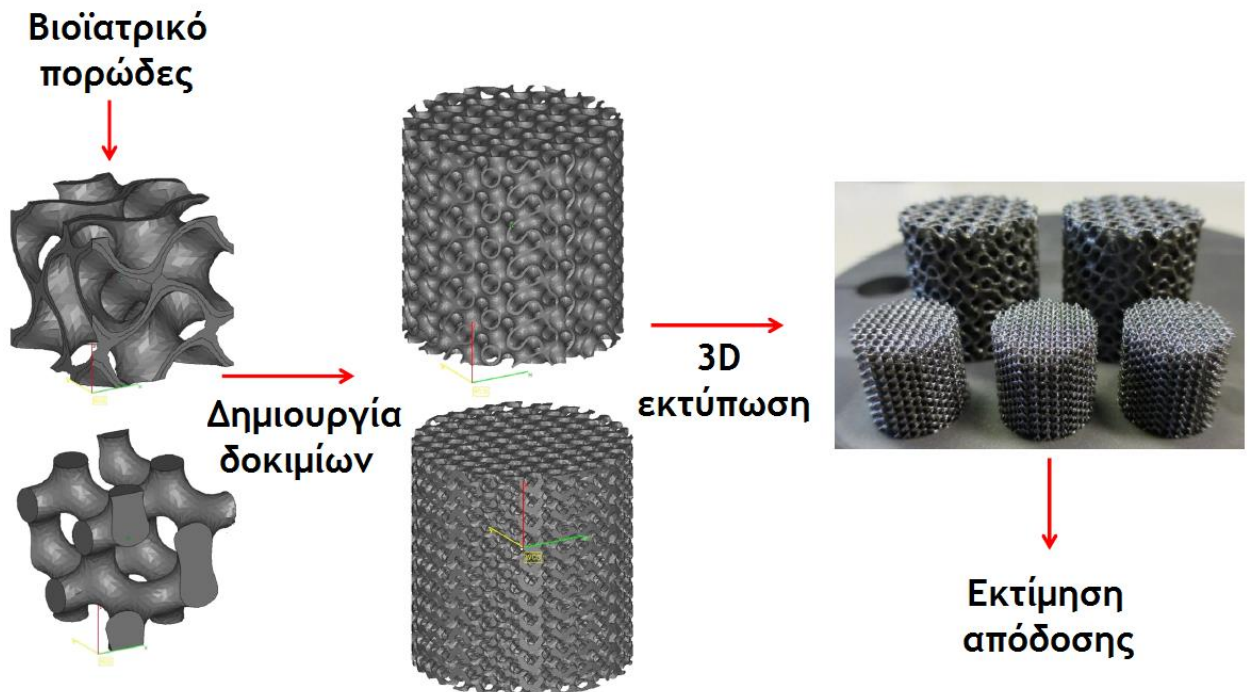
Σχήμα 5.16: Ανακατασκευή οστού με χρήση NiTi πορώδους εξαρτήματος

Το σχήμα 5.17 παρουσιάζει τα στάδια σχεδιασμού και κατασκευής βιοϊατρικού εξαρτήματος NiTi με πορώδη δομή:



Σχήμα 5.17: Σχεδιασμός και κατασκευή πορώδους NiTi εξαρτήματος

Το διάγραμμα ροής για την κατασκευή εξαρτήματος με πορώδη δομή NiTi, μέσω 3D εκτύπωσης, αναλύεται στο σχήμα 5.18:



Σχήμα 5.18: Διάγραμμα ροής για την κατασκευή πορώδους εξαρτήματος NiTi μέσω 3D εκτύπωσης

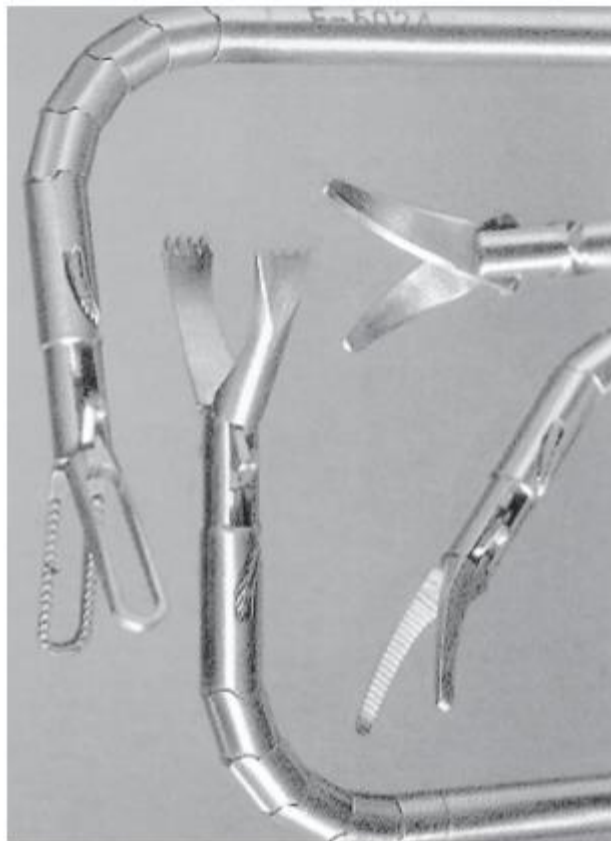
Το σχήμα 5.19 παρουσιάζει ενδο-αρτηρική αντλία χρησιμοποιούμενη για την απόφραξη των αρτηριών κατά τη διάρκεια της αγγειοπλαστικής. Το εξάρτημα διαθέτει SMA σωλήνα του οποίου η διάμετρος είναι μειωμένη συγκρινόμενη με τα πολυμερή υλικά λόγω του ψευδοελαστικού φαινομένου. Επιπλέον, επιτρέπει μεγαλύτερη

ελαστικότητα και αντίσταση σε στρέψη σε σχέση με παρόμοιο σωλήνα κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα.



Σχήμα 5.19: Ενδο-αορτική αντλία για την απόφραξη αρτηριών κατά τη διάρκεια αγγειοπλαστικής

Στο σχήμα 5.20 παρουσιάζονται λαπαροσκοπικά εργαλεία (π.χ. ψαλίδια) κατασκευασμένα από υλικά SMA. Τα εξαρτήματα αυτά επιτρέπουν ομαλές κινήσεις που τείνουν να μιμηθούν τη συνεχή κίνηση των μυών. Επιπλέον, παρέχουν τη δυνατότητα πρόσβασης σε δυσπρόσιτες περιοχές.



Σχήμα 5.20: Λαπαροσκοπικά εργαλεία κατασκευασμένα από υλικά SMA

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Μηχανολογικές εφαρμογές των υλικών με μνήμη

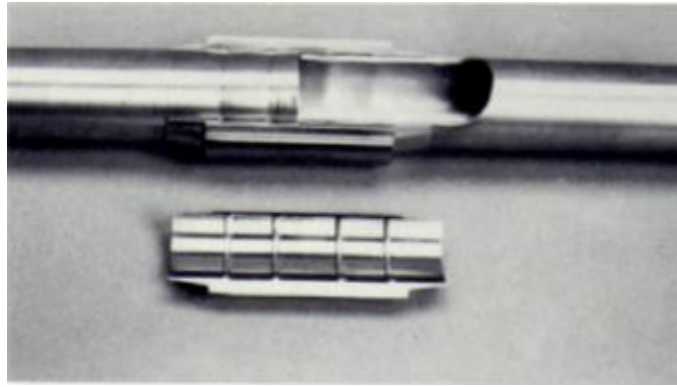
Παρόλο που τα υλικά με μνήμη μορφής (κυρίως κράματα μετάλλων) έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά σε βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως αυτές που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 5, υπάρχει πληθώρα εφαρμογών στο βιομηχανικό τομέα που χρησιμοποιούν υλικά SMA. Τα τελευταία χρόνια, η τεχνολογία των κραμάτων με μνήμη μορφής γνωρίζει μεγαλύτερη εφαρμογή όσον αφορά στους συνδέσμους, κυρίως στον στρατιωτικό τομέα. Στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό (κυρίως από Ευρωπαίους κατασκευαστές) SMA επενεργητές για τον έλεγχο ρευστών μετάδοσης. Οι SMA επενεργητές εξελίσσονται με σταθερό ρυθμό στον τομέα των ασφαλιστικών δικλείδων τόσο σε βιομηχανικές εφαρμογές, όσο και εφαρμογές απλών καταναλωτών. Ιδιαίτερη εφαρμογή σε μικρο-ηλεκτρομηχανολογικές (MEM) συσκευές παρουσιάζουν οι επενεργητές NiTi λεπτού φιλμ.

Το Δεκέμβριο του 1970, έλαβε χώρα η πρώτη επιτυχημένη εγκατάσταση συνδέσμου σωλήνων κράματος *Cryofit* με μνήμη μορφής σε ένα αμερικάνικο μαχητικό αεροσκάφος F14. Η εφαρμογή του εν λόγω εξαρτήματος με μνήμη μορφής σε ένα υδραυλικό σύστημα υψηλής πίεσης οδήγησε στην παραγωγή περισσότερων από ένα εκατομμύριο συνδέσμους μέσα στα επόμενα χρόνια.



Σχήμα 6.1: Μαχητικό αεροσκάφος τύπου F14 Tomcat

Όπως παρουσιάζει και το σχήμα 6.2, ο κύλινδρος από κράμα κρυογενικού NiTiFe έχοντας εσωτερική διάμετρο μικρότερη από τη διάμετρο της σωλήνωσης, αρχικά διαστέλλεται και αποθηκεύεται στην μαρτενσιτική κατάσταση μέχρι την εφαρμογή. Μετά την εγκατάσταση του συνδέσμου στη σωλήνωση, η εσωτερική διάμετρος του συνδέσμου ανακτά την αρχική του διάσταση και σχηματίζει ισχυρή ένωση με τη σωλήνωση όταν η θερμοκρασία αυξηθεί στα επίπεδα της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Οι εν λόγω σύνδεσμοι έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά στην ένωση υδραυλικών συστημάτων σε στρατιωτικά αεροσκάφη αλλά και σε ορισμένες βιομηχανίες όπως των πετρελαιοειδών και πετροχημικών.



Σχήμα 6.2: Κύλινδρος από κράμα κρυογενικού NiTiFe

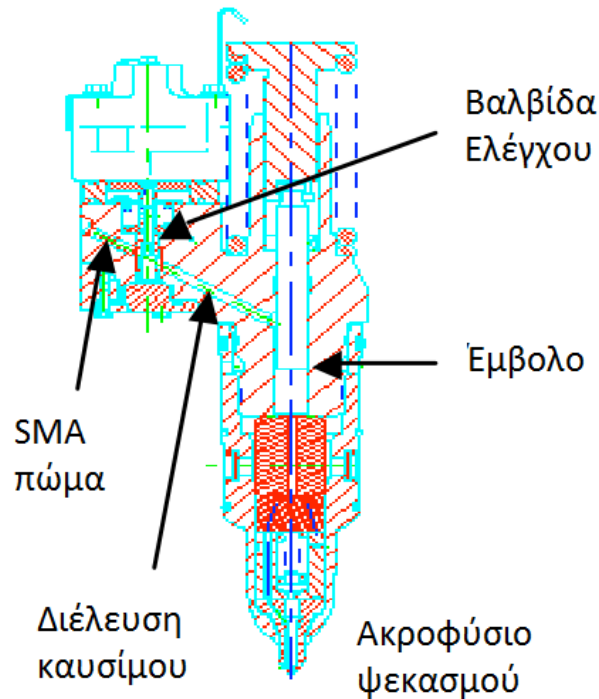
Η ανάπτυξη κράματος NiTiNb έδωσε την ευκαιρία περαιτέρω επεξεργασίας των εξαρτημάτων, καθώς και αποθήκευσης-μεταφοράς στην παραμορφωμένη κατάσταση σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Τα εν λόγω εξαρτήματα, π.χ. δακτύλιοι στεγανοποίησης, θερμαίνονται προκειμένου να ανακτήσουν το αρχικό τους σχήμα και βρίσκουν εφαρμογή σε ηλεκτρονικές και μηχανολογικές συσκευές όπως βύσματα, συσκευές στεγανοποίησης και σφικκτήρες σε θερμοκρασίες από -65°C έως 300°C . Η εικόνα 6.3 παρουσιάζει σχετικό παράδειγμα δακτυλίων στεγανοποίησης (O-rings).



Σχήμα 6.3: Δακτύλιοι στεγανοποίησης από NiTiNb

Εξίσου σημαντική εφαρμογή βρίσκει το κράμα NiTiNb στην κατασκευή πώματος για τη στεγανοποίηση της διέλευσης καυσίμου, υπό υψηλή πίεση, σε ψεκαστήρες πετρελαίου. Ένας τυπικός ψεκαστήρας πετρελαίου αποτελείται από μια σωληνοειδή βαλβίδα ελέγχου, ένα έμβολο και μία διαδρομή διέλευσης του καυσίμου που ενώνει τα δύο παραπάνω στοιχεία όπως παρουσιάζει το σχήμα 6.4. Το έμβολο συμπιέζει το καύσιμο σε περισσότερα από 2100 bar και το καύσιμο ψεκάζεται από το ακροφύσιο στο θάλαμο καύσης της μηχανής. Κατά την κατασκευή λαμβάνει χώρα διάτρηση από την εξωτερική πλευρά του σώματος του ψεκαστήρα προκειμένου να διανοιχθεί η διαδρομή διέλευσης του καυσίμου. Το άνοιγμα που δημιουργείται απαιτεί υψηλής ποιότητας στεγανοποίηση κατά την ολοκλήρωση της κατεργασίας. Η συμβατική μέθοδος στεγανοποίησης με χρήση συγκολλούμενου πώματος χάλυβα, συχνά αστοχούσε κάτω από παρατεταμένη έκθεση σε υπερβολικά υψηλές τιμές πίεσης. Η εναλλακτική μέθοδος στεγανοποίησης με χρήση πώματος NiTiNb, όπως παρουσιάζεται στις ακόλουθες εικόνες, , χαρακτηρίζεται από υψηλότερη απόδοση και μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα εν λόγω

εξαρτήματα στεγανοποίησης από NiTiNb κατασκευάζονται από ράβδους που κατεργάζονται κατάλληλα ώστε η τελική μορφή να διαθέτει διάμετρο υψηλής ακρίβειας. Κατά τη διάρκεια της εγκατάστασης, το πώμα εισάγεται στο άνοιγμα της διέλευσης καυσίμου και εφαρμόζεται θερμότητα που επάγει τη μνήμη μορφής του πώματος NiTiNb. Η παραγόμενη τάση δημιουργεί μία αρκετά σφικτή συναρμογή ικανή να αντισταθεί σε αρκετά υψηλές τιμές πίεσης.



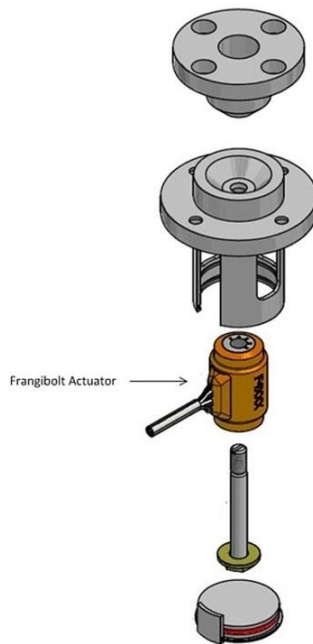
Σχήμα 6.4: Πώμα από κράμα NiTiNb σε ψεκαστήρα πετρελαίου



Σχήμα 6.5: Σύγκριση μεγέθους πώματος NiTiNb με κέρμα

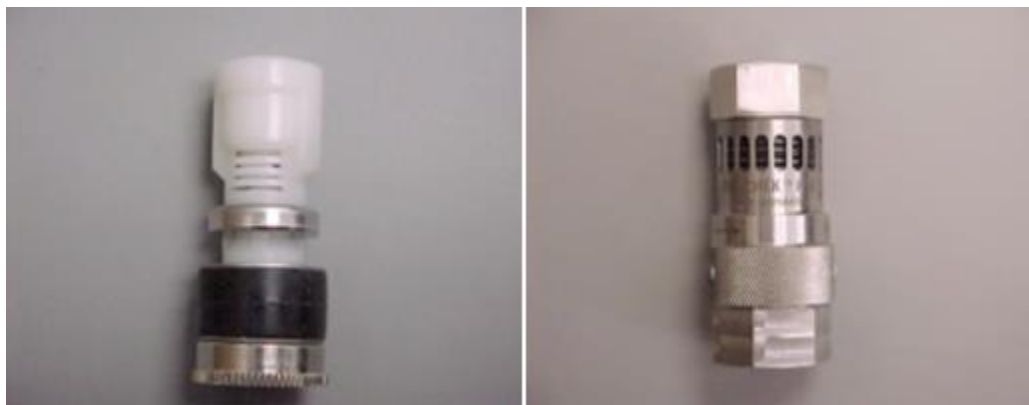
Διάφοροι SMA επενεργητές όπως καλώδια, θλιπτικά και εφελκυστικά ελατήρια και μικροπρόβολοι (cantilevers) έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο σε ηλεκτρικά όσο και σε θερμικά συστήματα ενεργοποίησης. Χρησιμοποιώντας απευθείας θέρμανση μέσω ηλεκτρικού ρεύματος, είναι δυνατό το απομακρυσμένο άνοιγμα και κλείσιμο περσίδων σε φώτα ομίχλης αυτοκινήτων παρέχοντας προστασία από φθορά λόγω θραυσμάτων επί του οδοστρώματος. Χρήση έμμεσης θέρμανσης εφαρμόζεται στον τομέα της αεροδιαστημικής στην SMA συσκευή Frangibolt. Το συγκεκριμένο εξάρτημα χρησιμοποιεί έναν προσυμπίεσμένο κύλινδρο που

περιβάλλει ένα μπουλόνι, και όταν θερμαίνεται, προκαλεί θραύση του μπουλονιού σε μία ειδικά καταργασμένη εγκοπή. Η χρήση της εν λόγω τεχνικής αποφεύγει τη χρήση εκρηκτικών μηχανισμών που είναι επιρρεπείς σε πρόωρη ενεργοποίηση από ηλεκτρικές θύελλες.



Σχήμα 6.6: Συσσκευή Frangibolt

Οι θερμικοί επενεργητές SMA χρησιμοποιούνται τόσο ως αισθητήρες όσο και ως επενεργητές. Ενδεικτικές εφαρμογές αποτελούν ένα NiTiCu ελατήριο για τον έλεγχο του ανοίγματος της πόρτας σε αυτοκαθαριζόμενο κλίβανο ή τον έλεγχο της ροής ρευστού αυτόματης μετάδοσης καθώς και διάφορες συσκευές ασφαλείας. Παράδειγμα τέτοιας συσκευής αποτελεί η βάνα της σχήμα 6.7 (αριστερά) που, χρησιμοποιώντας ένα μικροπρόβολο NiTiCu, κλείνει όταν η θερμοκρασία του νερού ξεπεράσει τους 48°C προκειμένου να προστατέψει από πιθανό τραυματισμό.



Σχήμα 6.7: Βάνα ασφαλείας με μικροπρόβολο NiTiCu (αριστερά) και ελατήριο NiTiCu (δεξιά)

Το σχήμα 6.7 (δεξιά) παρουσιάζει μία βιομηχανική βάνα ασφαλείας που ενεργοποιείται μέσω ελατηρίου NiTiCu. Σχεδιασμένη κανονικά για τη βιομηχανία ημιαγωγών, η εν λόγω βάνα σε περίπτωση που θερμανθεί σε κάποια προκαθορισμένη θερμοκρασία, οδηγεί τη βαλβίδα αέρος που ελέγχει τη ροή των χρησιμοποιούμενων, στην κατασκευή των ημιαγωγών, αερίων σταματώντας τη ροή

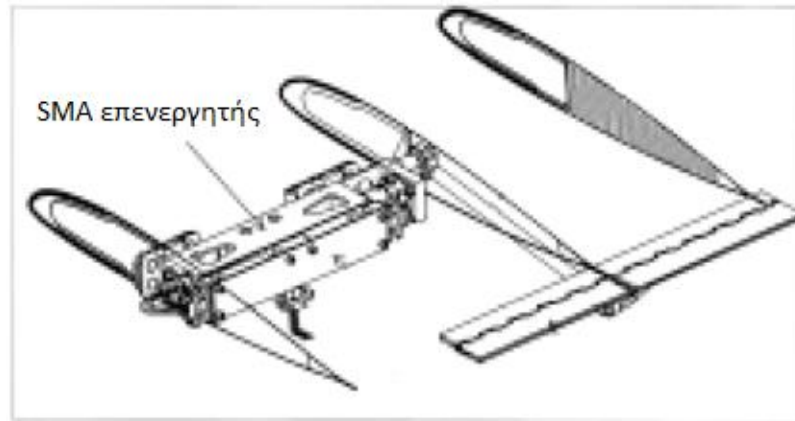
αερίων που είναι τοξικά ή αρκετά εύφλεκτα. Οι ίδιες βάνες βρίσκουν εφαρμογή και στον τομέα των πετρελαιοειδών και των πετροχημικών όπου υπάρχει μόνιμος κίνδυνος πρόκλησης φωτιάς. Επιπλέον SMA συσκευή ασφαλείας αποτελεί ένας θερμικά ενεργοποιούμενος μηχανισμός διακοπής ρεύματος για την προστασία συσσωρευτών (μπαταριών) υψηλής πυκνότητας ενέργειας έναντι υπερφόρτισης ή βραχυκυκλώματος. Όπως παρουσιάζει το σχήμα 6.8, ένας επενεργητής NiTi σε μορφή καμπύμενου δίσκου τοποθετείται μεταξύ των ηλεκτρικών επαφών και όταν εκτεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες ανακάμπτει το επίπεδο σχήμα του διακόπτοντας την ηλεκτρική σύνδεση. Παρόλο που για την εν λόγω εφαρμογή μπορούν να χρησιμοποιηθούν και διμεταλλικοί επενεργητές, οι αντίστοιχοι NiTi προσφέρουν το πλεονέκτημα του αρκετά μικρότερου μεγέθους.



Σχήμα 6.8: Επενεργητής NiTi σε μορφή καμπύμενου δίσκου

Όσον αφορά στις εφαρμογές SMA επενεργητών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μικρο-ηλεκτρομηχανολογικές συσκευές (MEMS) με διαστάσεις μικρού. Βάνες αρκετά μικρών διαστάσεων (mini-valves) έχουν αναπτυχθεί έτσι ώστε να διαθέτουν απόδοση και ικανότητα συμπίεσης συγκρίσιμη με ηλεκτρικά ενεργοποιούμενες βάνες τάξεων μεγέθους μεγαλύτερες σε μέγεθος και βάρος. Ένα παράδειγμα τέτοιας mini βάνας διαθέτει διαστάσεις 15mm x 9mm x 7.5mm. Οι εν λόγω συσκευές MEM χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ροής υγρών και αερίων σε κατασκευαστικές διεργασίες, ως πνευματικοί ελεγκτές σε όργανα, ως τμήματα οπτικών και ηλεκτρο-οπτικών συστημάτων καθώς και, εν δυνάμει, ως συστήματα μεταφοράς φαρμάκων.

Ιδιαίτερη προσπάθεια έχει καταβληθεί προκειμένου να αναπτυχθούν έξυπνοι ρότορες για ελικόπτερα, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθούν τα προβλήματα θορύβου και κραδασμών. Η τεχνολογία των ελικοπτέρων δεν έχει αξιοποιηθεί εμπορικά στο μέγεθος που θα μπορούσε, εξαιτίας προβλημάτων περιβαλλοντικού θορύβου, το υψηλό κόστος συντήρησης λόγω των κραδασμών και της άνεσης των επιβατών. Η επιθυμητή μείωση των παραγόμενων κραδασμών μπορεί να επιτευχθεί προσαρμόζοντας κάθε πτερύγιο στο ίδιο επίπεδο με τα υπόλοιπα. Κάτι τέτοιο μπορεί να επιτευχθεί με χειροκίνητη κάμψη μικρών tabs στα άκρα της πτερύγωσης του ελικοπτέρου. Μέσω κατάλληλου SMA συστήματος ελέγχου, με NiTi επενεργητές στρέψης, παρέχεται η δυνατότητα πραγματοποίησης του εν λόγω χειρισμού από το πιλοτήριο. Ο SMA επενεργητής πτερύγωσης ελικοπτέρου του παρακάτω σχήματος έχει διαστάσεις 2.5cmx2.5cmx16.5cm συμπεριλαμβανομένων όλων των ηλεκτρονικών ελεγκτών.



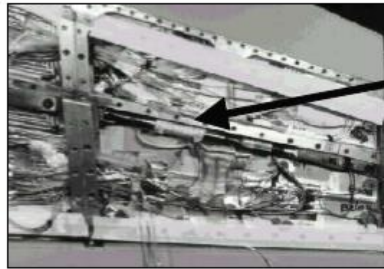
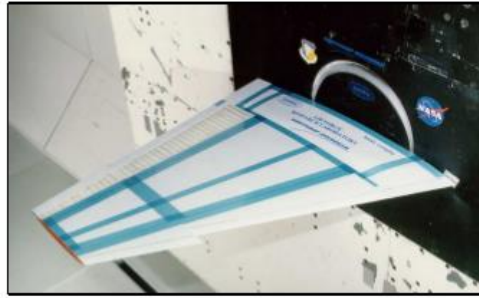
Σχήμα 6.9: SMA επενεργητής σε πτερύγωση ελικοπτέρου

Ο έλεγχος της αλληλεπίδρασης των πτερυγίων είναι αρκετά σύνθετος δεδομένου ότι τα άκρα των πτερυγίων κινούνται με περιστροφική ταχύτητα 600 rpm (δηλαδή 10 Hz), αρκετά υψηλή για υλικά SMA. Η σχετικά πρόσφατη ανακάλυψη του μαγνητικά ενεργοποιούμενου φαινομένου μνήμης μορφής σε κράματα Ni_2MnGa προσφέρει τη δυνατότητα αποδοτικής χρήσης των SMA υλικών σε αρκετά υψηλότερες συχνότητες (έως και 400 Hz).

Στον τομέα της αεροπορικής βιομηχανίας, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες για την ενσωμάτωση στη δομή των πτερυγίων αεροσκαφών (υπερηχητικών κυρίως) SMA καλωδίων για τον έλεγχο της αεροδυναμικής απόδοσης. Τα πτερύγια θα πρέπει να είναι στιβαρά ώστε να παρέχουν πλήρη έλεγχο της πτήσης αλλά και ελαστικά προκειμένου να αλλάζει εύκολα το σχέδιο πτήσης.

Αντίστοιχες προσπάθειες έχουν λάβει χώρα για τον έλεγχο της απόδοσης ιπτάμενων δελφινιών καθώς και των επιφανειών ελέγχου υποβρυχίων.

Στο σχήμα 6.10 παρουσιάζονται SMA σωλήνες στρέψης εγκατεστημένοι σε μοντέλο πτερυγίου αεροσκάφους F-18 (NASA).



SMA
σωλήνες
στρέψης

Σχήμα 6.10: SMA σωλήνες στρέψης σε πτερύγιο αεροσκάφους F-18

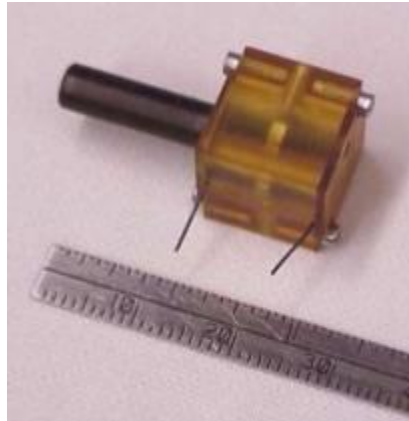
Το σχήμα 6.11 παρουσιάζει υλικά SMA για την επίτευξη της ιδιόμορφης γεωμετρίας του κινητήρα σε Boeing VGC:



Σχήμα 6.11: Υλικά SMA σε κινητήρα Boeing VGC

Η δυνατότητα κατασκευής εξαρτημάτων μικρού βάρους και όγκου σε συνδυασμό με αξιοσημείωτες ιδιότητες υλικών καθιστούν τα υλικά με μνήμη μορφής βασική κατηγορία υλικών και για τον τομέα της διαστημικής. Στο σχήμα 6.12 φαίνεται

εξάρτημα από υλικά SMA (Rotary Latch) χρησιμοποιούμενο σε μικρο-δορυφόρους στον τομέα της διαστημικής.



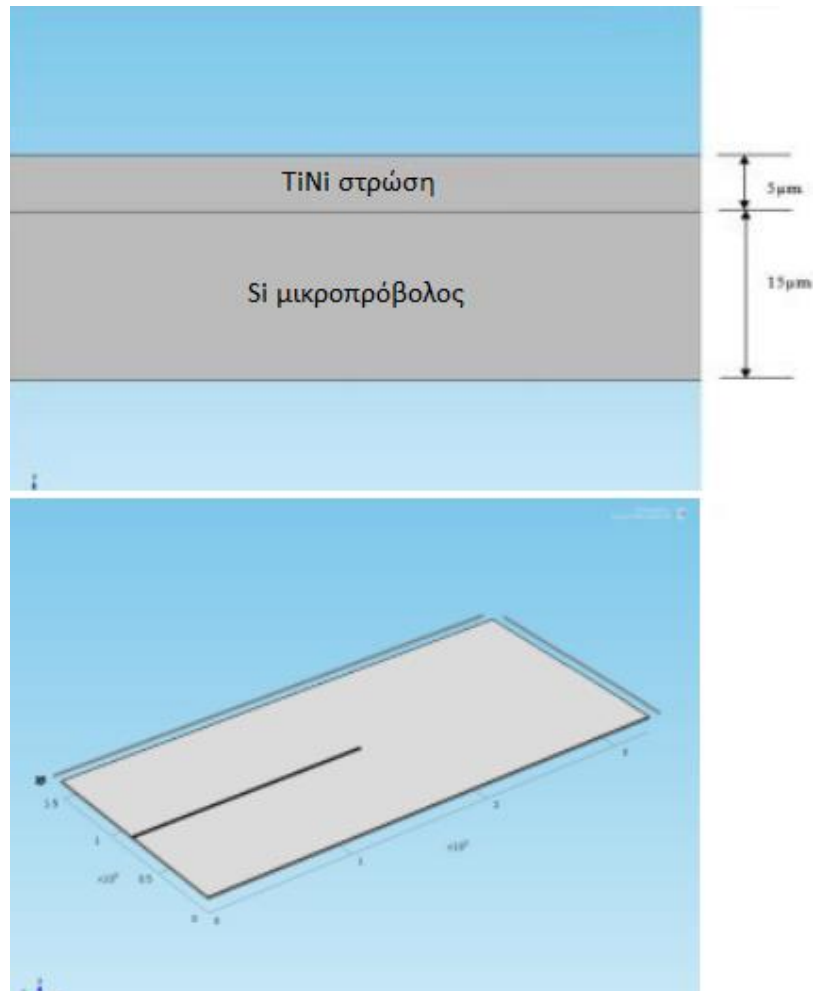
Σχήμα 6.12: Εξάρτημα από υλικό SMA χρησιμοποιούμενο σε μικροδορυφόρους

Επιπρόσθετη εφαρμογή των υλικών SMA στη διαστημική είναι η χρήση βηματικού κινητήρα ενεργοποιούμενου με SMA καλώδιο για τον προσανατολισμό των ηλιακών συλλεκτών δορυφόρου.

Τα υλικά SMP εφαρμόζονται ιδιαίτερα στην ένωση επιμέρους σωλήνων μέσω χρήσης της μνήμης μορφής με παράγοντα διέγερσης τη θερμοκρασία. Οι εφαρμογές των SMP στην ιατρική περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, καθετήρες, ορθοπεδικά εξαρτήματα, ενδοπροθέσεις, ενδοτραχήλια εξαρτήματα, χειρουργικά εργαλεία και ενδο-αρτηριακούς καθετήρες. Τα SMP από πολυουρεθάνη διαθέτουν υψηλή βιοσυμβατότητα και αντι-θρομβικές ιδιότητες επομένως χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ενδο-μυϊκές καθώς και σε καθετήρες. Επίσης, τα SMP χρησιμοποιούνται στην κατασκευή εξαρτημάτων για την επιδιόρθωση καταγμάτων.

Σύνθετα υλικά από SMP με ίνες υψηλής απόδοσης έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως προσαρμοστικά κατασκευαστικά υλικά για άμεσο κραδασμικό και ακουστικό έλεγχο (αποφυγή αναγνώρισης σε αμυντικά συστήματα και καλύτερες συνθήκες εργασίας προσωπικού) ή/και άμεσο έλεγχο σχήματος.

Το σχήμα 6.13 παρουσιάζει μικροπρόβολο πυριτίου με στρώση TiNi και εγκοπή, θερμικά και ηλεκτρικά ενεργοποιούμενο. Διαθέτει τρεις ευσταθείς διακριτές καταστάσεις και ενσωματώνεται σε μικρο-ηλεκτρο-μηχανολογικά συστήματα (MEMS) καλύπτοντας πληθώρα εφαρμογών.



Σχήμα 6.13: Μικροπρόβολος πυριτίου με στρώση NiTi και εγκοπή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Άλλες εφαρμογές

Σκελετοί γυαλιών όρασης και κεραίες κινητών τηλεφώνων αποτελούν καθημερινά παραδείγματα χρήσης υλικών SMA.



Σχήμα 7.1: Σκελετοί γυαλιών όρασης από NiTi

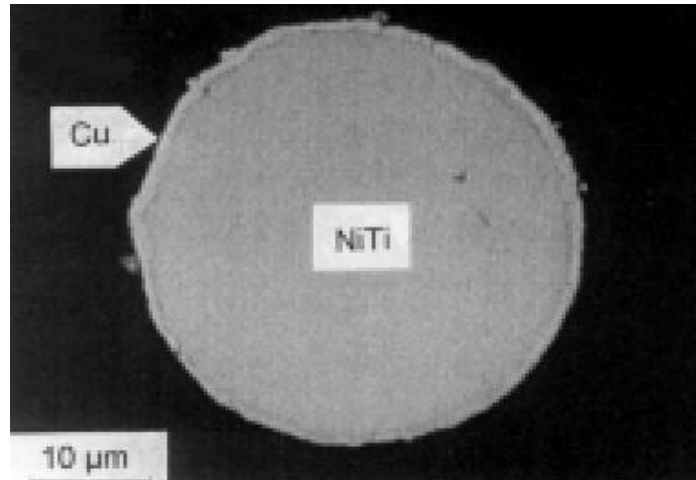


Σχήμα 7.2: Κεραίες κινητών τηλεφώνων από υλικά με μνήμη μορφής

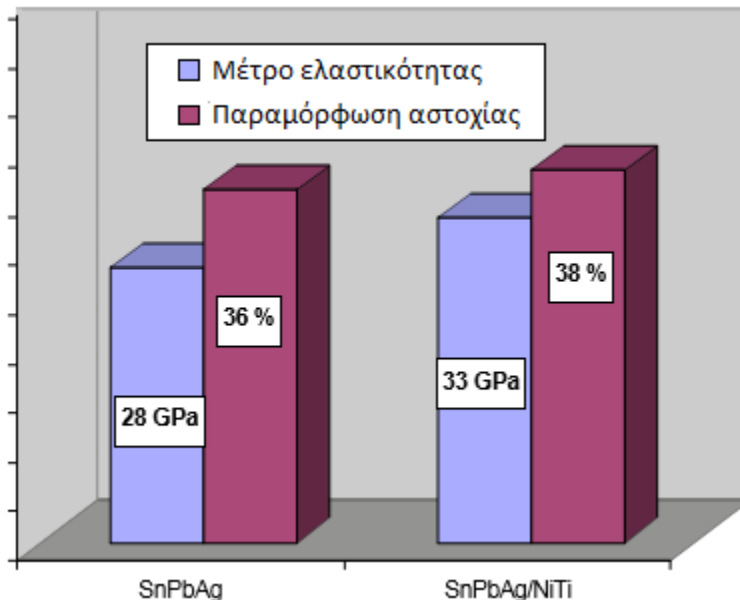
Οι κεραίες κινητών τηλεφώνων, που παλαιότερα κατασκευάζονταν από ανοξείδωτο χάλυβα, πλέον κατασκευάζονται παγκοσμίως από υπερελαστικό κράμα NiTi εξαιτίας της υψηλής αντίστασης σε μόνιμη κάμψη και καταστροφή λόγω ατυχήματος. Ομοίως με την κατασκευή υπερελαστικών γυαλιών όρασης, συχνά χρησιμοποιείται κατεργασία εν ψυχρώ προκειμένου να ενισχυθεί η υπερελαστικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Οι υπερελαστικές ιδιότητες της σκόνης NiTi χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση της αντίστασης της κόλλας μετάλλων (καλάι) SnPbAg στη θερμική κόπωση. Καθώς τα κυκλώματα ημιαγωγών γίνονται μικρότερα και πυκνότερα συσκευασμένα αυξάνεται η ανάγκη για έλεγχο της παραγωγής θερμότητας. Οι συμβατικές κόλλες μετάλλων για την ένωση εξαρτημάτων σε πλακέτα ηλεκτρονικού κυκλώματος (PCB)

συχνά εμφανίζουν ρωγμές όταν υπόκεινται σε σημαντική τάση λόγω διαφοράς στους συντελεστές θερμικής διαστολής μεταξύ εξαρτήματος και πλακέτας.



Σχήμα 7.3: Σωματίδιο σκόνης NiTi με επένδυση χαλκού



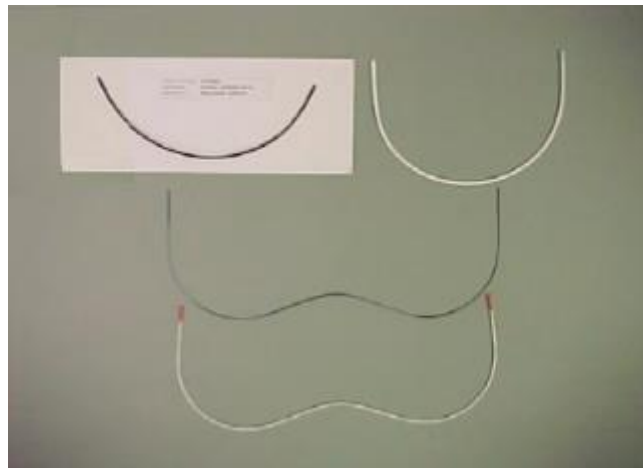
Σχήμα 7.4: Επίδραση σκόνης NiTi στις ιδιότητες κόλλας μετάλλων SnPbAg

Οι κραδασμοί των καλωδίων, λόγω ανέμου, σε αναρτώμενες γέφυρες μπορούν να κατασταλούν ικανοποιητικά από αποσβεστήρες ενέργειας με μνήμη μορφής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η κατασκευή μοντέλου κτιρίου με SMA στηρίγματα και η δοκιμή του στην Ελλάδα σε συνθήκες που προσομοίαζαν πρόσφατο σεισμό. Το εν λόγω μοντέλο παρουσίασε ελάχιστες φθορές ενώ το αντίστοιχο μοντέλο χωρίς SMA στηρίγματα κατέρρευσε. Βάσει του εν λόγω αποτελέσματος αποφασίστηκε η ανακατασκευή κτιρίου στο Ασίζι της Ιταλίας με χρήση SMA στηριγμάτων. Κάνοντας χρήση του υπερελαστικού φαινομένου, τα στηρίγματα απορροφούν ενέργεια ενώ παράλληλα παράγουν ροπή ευστάθειας (righting moment) αφότου το σεισμικό κύμα έχει παρέλθει. Όσον αφορά στη χρήση των SMA στον ηλεκτρολογικό τομέα, η Ρωσία έχει αναπτύξει αρκετά τη χρήση SMA υλικών για τον έλεγχο διαφόρων λειτουργιών σε εγκαταστάσεις πυρηνικής ισχύος.

Επιπρόσθετες εφαρμογές αποτελούν απομακρυσμένοι αισθητήρες θερμοκρασίας, έλεγχος της βύθισης στη γραμμή μεταφοράς (Καναδάς), απομάκρυνση πάγου από εναέριες γραμμές μεταφοράς μέσω παραγωγής μηχανικού κύματος από SMA επενεργητή (κυρίως σε Η.Π.Α, Καναδά και Ιαπωνία) και διακόπτες διαφυγής (ρελέ ασφαλείας).

Τα πολυμερή με μνήμη μορφής χρησιμοποιούνται επίσης ως υποστηρικτικές κατασκευές για τηλεπικοινωνιακά υποσυστήματα, ως παραβολικές κεραίες χαμηλής συχνότητας, σε διατάξεις ραντάρ, ως τμήματα ηλιακού πάνελ καθώς και στη διαστημική (χρήση SMP ως μήτρας και ενίσχυση με ίνες άνθρακα). Τέλος, έχει μελετηθεί η χρήση των SMP και σε ηλεκτρονικά προϊόντα όπως τα κινητά τηλέφωνα. Τα πολυμερή με μνήμη μορφής χρησιμοποιούνται, με τη μορφή επένδυσης, σε είδη ρουχισμού και υποδήματα κατάλληλα για συνθήκες βροχής παρέχοντας άνεση και προστασία στον καταναλωτή.

Υλικά με μνήμη μορφής χρησιμοποιούνται και στην κατασκευή των γυναικείων στηθόδεσμων, όπου υπάρχουν τόσο αισθητικές όσο και κατασκευαστικές απαιτήσεις. Η εφαρμογή υπερελαστικού κράματος NiTi στο σύρμα ενίσχυσης (κάτω τμήμα) εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στην Ιαπωνία και στη στις μέρες μας αποτελεί σημαντικό τομέα για τα SMA παγκοσμίως. Τα εν λόγω κράματα παρέχουν αυξημένη άνεση λόγω του πολύ μικρού μέτρου ελαστικότητας συγκριτικά με τα συμβατικά σύρματα από χάλυβα. Επιπλέον πλεονέκτημα των SMA αποτελεί η αντίσταση σε μόνιμη παραμόρφωση που θα μπορούσε να είναι το αποτέλεσμα των κύκλων πλύσης και στεγνώματος. Πληθώρα μεγεθών και σχημάτων είναι πλέον διαθέσιμα προσφέροντας ένα μεγάλο εύρος επιλογών δυσκαμψίας και σχεδίου.



Σχήμα 7.5: Κατασκευή γυναικείων στηθόδεσμων με υλικά με μνήμη μορφής

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications, Jinlian Hu, Yong Zhu, Huahua Huang, Jing Lu, Institute of Textiles and Clothing, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong, 2012
- 2) Shape memory polymers: Past, present and future developments Martin D. Hager, Stefan Bode, Christine Weber, Ulrich S. Schubert, IOMC - JCSM, Germany, 2015
- 3) Two way shape memory loss in Cu Zn Al alloy, S Datta, A Bhunya, M .K Banerjee, Department of Metallurgy, B.E. College, India, 2001
- 4) Shape-memory polymers for multiple applications in the materials world, Florence Pilate, Antoniya Toncheva, Philippe Dubois, Jean-Marie Raquez, Laboratory of Polymeric and Composite Materials, Belgium, 2016
- 5) Shape Memory Polymers for Aerospace Applications: Novel Synthesis, Modeling, Characterization and Design, Gyaneshwar Tandon, Jeffery Baur, Amber McClung, 2016
- 6) Shape Memory Polymers Literature Review John A. Hiltz Technical Memorandum, DRDC Atlantic TM 2002-127, August 2002
- 7) Stimulus-responsive shape memory materials: A review, L. Sun, W.M. Huang et al, 2011
- 8) Microstructure and properties of NiTi and CuAlNi Shape Memory Alloys, A.C. Kneissl et al, Association of Metallurgical Engineers of Serbia, 1997
- 9) Shape Memory Materials, K.Otsuka, C.M. Wayman, Cambridge University Press, 2002
- 10) Shape Memory Polymers, J.A. Hiltz, Defence Research and Development Canada, 2002
- 11) Shape Memory Alloys and their Application to Actuators for Deployable Structures, W. M. Huang, 1998
- 12) Shape-memory materials and hybrid composites for smart systems , Z. G. Wei, R. Sandström, S. Miyazaki, 1998

- 13) Recent developments in the research of shape memory alloys, K. Otsuka, X. Ren, 1998
- 14) Introduction to Shape Memory Alloys, P. K. Kumar, D. C. Lagoudas, 2008
- 15) One Way and Two Way–Shape Memory Effect: Thermo–Mechanical Characterization of Ni–Ti wires, F. Auricchio, V. Massarotti, E. Zanaboni, University of Pavia, 2008
- 16) Medical applications of shape memory alloys, L.G. Machado and M.A. Savi, Departamento de Engenharia Mecânica , Brasil, 2002
- 17) Applications of shape memory alloys in MEMS devices, S.Mukesh Kumar and M.Vanitha Lakshmi, India, 2013
- 18) Aerospace applications of shape memory alloys, Darren Hartl and Dimitris C. Lagoudas, Aerospace Engineering Department Texas A&M University, 2007