Nickel-Titan Formgedaechtnislegierungen

Stoeckel

Produktionstechnik fuer Bauteile und Halbwerkzeuge aus Nickel-Titan Legierungen
Abschlussbericht des Verbundprojekts PROBANT
(Hrsg.) L. Tillmann
pp. 11-19

2000

Nickel - Titan Formgedächtnislegierungen

Dieter Stöckel
EUROflex G. RAU GmbH

Einleitung

Als NITINOL-Legierungen werden nahezu stöchiometrisch zusammengesetzte Nickel-Titan-Legierungen bezeichnet, die den sog. Shape Memory oder Formgedächtniseffekt aufweisen. Dieser Effekt wurde Ende der fünfziger Jahre am Naval Ordnance Laboratory in den USA entdeckt und die ihn aufweisenden Nickel-Titan-Legierungen NITINOL genannt. Nitinol-Legierungen kehren nach einer plastischen Verformung in ihre ursprüngliche Gestalt zurück, wenn man sie erwärmt. Die selben Materialien können in einem bestimmten Temperaturbereich bis annähernd 10% gedehnt werden und kehren bei Entlastung ebenfalls in ihre Ausgangsform zurück. Das thermische Formgedächtnis (Shape Memory) und das mechanische Formgedächtnis (Superelastizität) sind das Ergebnis einer als thermoelastische, martensitische Umwandlung bekannten Umwandlung im festen Zustand. Shape Memory und superelastische Legierungen reagieren auf Temperaturänderungen oder mechanische Belastung auf nicht konventionelle und recht erstaunliche Weise. Sie werden daher auch als "intelligente" Werkstoffe (Smart Materials) bezeichnet.

Die thermomechanische, martensitische Umwandlung

Ni-Ti-Legierungen mit 50 A.-% Nickel und 50 At.-% Titan weisen abhängig von der Temperatur unterschiedliche Kristallstrukturen auf. Die bei "hoher" Temperatur vorliegende Phase wird Austenit genannt. Sie hat eine würfelförmige (kubisch raumzentrierte) Atomanordnung. Die bei "niedriger" Temperatur vorliegende Phase wird Martensit genannt. In dieser Phase sind die Atome zick-zack-förmig angeordnet. Der Übergang von der einen in die andere Phase beim Aufheizen oder Abkühlen erfolgt bei, durch die exakte Legierungszusammensetzung bestimmten, und damit in Grenzen einstellbaren Temperaturen. Die Umwandlung von Austenit in Martensit, bzw. von Martensit in Austenit, erfolgt diffusionslos durch Scherbewegungen, d.h. sie ist nicht mit Platzwechselvorgängen der Atome verbunden.

Umwandlung und Rückumwandlung finden bei unterschiedlichen Temperaturen statt, d.h. es wird eine Hysterese durchlaufen. In Bild 1 ist der Anteil an Austenit in einer Probe als Funktion der Temperatur schematisch aufgetragen. Daneben sind die entsprechenden Atomanordnungen ebenfalls schematisch dargestellt. Die die Umwandlung kennzeichnenden Temperaturen sind Austenit-Start As und Austenit-Finish Af, sowie Martensit-Start Ms und Martensit-Finish Mf. Diese Temperaturen können durch geringfügige Modifikation der Legierungszusammensetzung in einem Bereich von ca -100°C und +100°C eingestellt werden. Bei Nickel-reichen Legierungen (um 51 At.% Ni) können die Umwandlungstemperaturen durch Auslagern verändert werden ("Af-tuning").

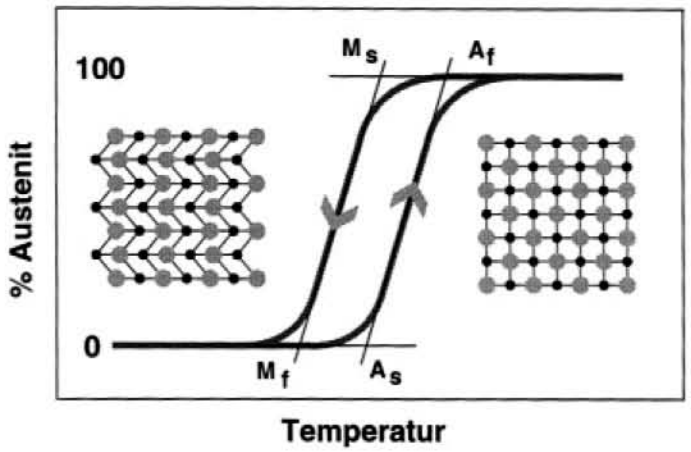

Bild 1: Hysterese und Umwandlungstemperaturen

Shape Memory und Superelastizität

Der Mechanismus des thermischen Formgedächtnisses ist schematisch in Bild 2 dargestellt. Falls keine äußere Kraft auf ein Bauteil während der Umwandlung von Austenit in Martensit einwirkt, ist keine makroskopische Gestaltsänderung zu beobachten. Die Umwandlung erfolgt diffusionslos, d.h. die Atome bleiben auf ihren Plätzen. Im martensitischen Zustand (d.h. unterhalb der Umwandlungstemperatur Mf) ist das Bauteil leicht zu verformen, wobei die Verformung nach atomistisch nicht konventionellen Mechanismen erfolgt. Durch Klappvorgänge wird die Zick-Zack-Anordung sukzessive in eine einzige Orientierung überführt, ohne daß die Atome ihre eigentlichen Gitterplätze verlassen müssen. Die maximale Gestaltsänderung, die bei einem derartigen Umformmechanismus erzielbart ist, liegt bei ca. 8%.. Diese Verformumng ist bleibend, solange das Material auf "tiefer" Temperatur bleibt (unterhalb der Umwandlungstemperatur). Wird der verformte Martensit jedoch erwärmt, stellt sich bei Überschreiten der Umwandlungstemperatur die ursprüngliche Kristallorientierung der Hochtemperaturphase und damit die ursprüngliche Gestalt wieder ein.

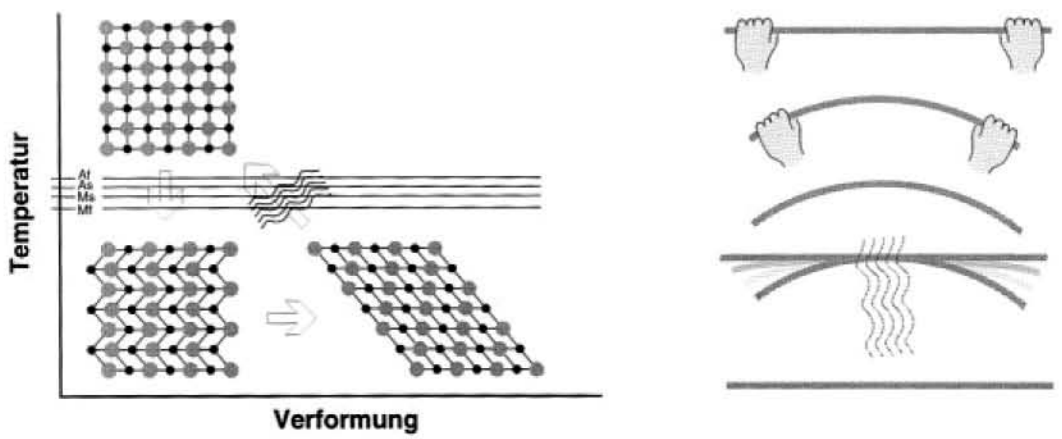

Bild 2: Martensitische Umwandlung und thermisches Formgedächtnis

Die Umwandlung von Austenit zu Martensit kann in einem bestimmten Temperaturbereich auch mechnisch induziert werden (Bild 3). Wird ein Nitinol-Bauteil im Temperaturbereich zwischen Af und einer noch zu definierenden Temperatur Md mechanisch belastet, wird Martensit unter dem Einfluß der mechanischen Spannung induziert. Der spannungsinduzierte Martensit wird dabei sofort durch Umklappen verformt, d.h. die Zick-Zack-Anordung der Atome wird sofort ausgerichtet. Die Induzierung und Verformung des Martensits ist energetisch günstiger als die Verformung des Austenits mit konventionellen Mechanismen. Dehnungen bis zu 10% können so erreicht werden. Da bei dieser Temperatur ohne Belastung der Austenit die thermodynamisch stabile Phase ist, wird das Bauteil in seine ursprüngliche Form zurückkehren, sobald die verformende Kraft, bzw. Spannung, weggenommen wird. Wegen der bis um den Faktor 10 höheren "elastischen" Verformbarkeit der Nitinol-Legierungen, werden diese auch "superelastische", bzw. wegen des nicht-konventionellen Mechanismus "pseudoelastische" Legierungen genannt.

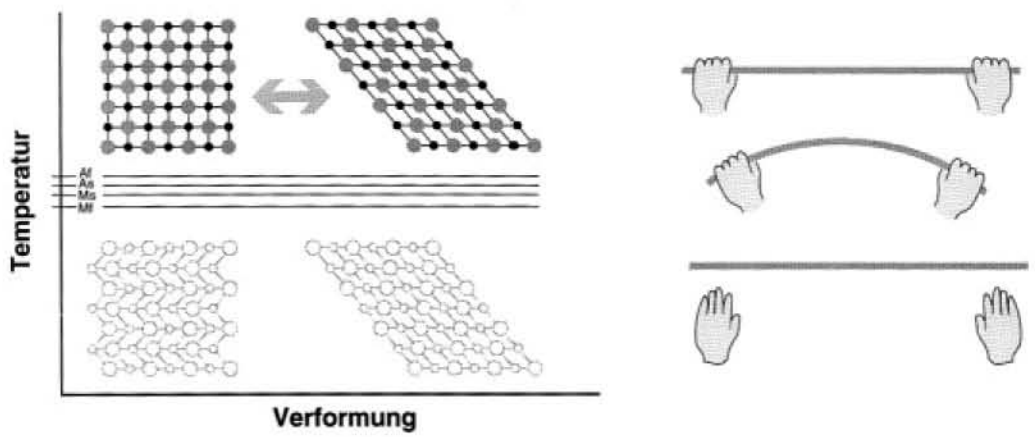

Bild 3: Spannungsinduzierter Martensit und Superelastizität

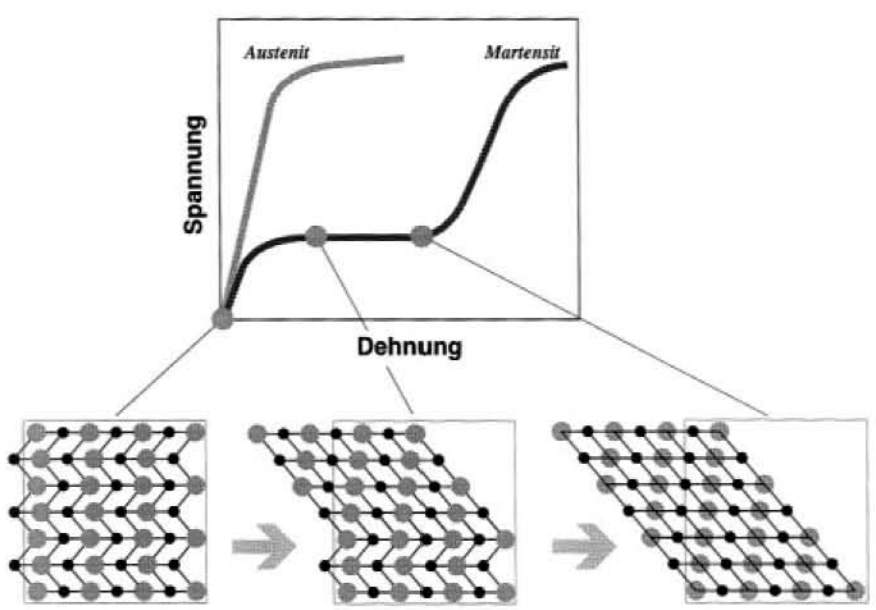

Bild 4: Verfestigungs- und Verformungsmechanismus

Shape Memory und Superelastizität von Nitinol-Legierungen können am besten anhand des Spannungs-Dehnungs-Diagrammes erläutert werden. Die beiden Phasen Austenit und Martensit zeigen charakteristische Unterschiede im Festigkeitsverhalten. Während das Verfestigungsverhalten des Austenits bei Temperaturen genügend weit oberhalb Af dem konventioneller Legierungen gleicht, ist das des Martensits recht ungewöhnlich. Es ist gekennzeichnet durch das sog. Martensitplateau, einen Bereich mit sehr geringer Verfestigung (Bild 4). Hier findet die Verformung durch Klappvorgänge statt. Wenn diese Verformungsmöglichkeit erschöpft ist (nach ca 8% Dehnung), müssen andere Verformungsarten aktiviert werden. An das Martensitplateau schließt sich somit ein zweiter elastischer Bereich an. Bei Erreichen der wahren Streckgrenze erfolgt die Verformung plastisch durch konventionelle Mechanismen.

Wird ein Bauteil im Bereich des Plateaus bis z.B. 6% Dehnung verformt und dann entlastet, so bleibt es abgesehen von einem geringen elastischen Anteil im verformten Zustand. Durch Erwärmen auf Temperaturen über Af kann diese Verformung allerdings wieder rückgängig gemacht werden. Verformungen über das Plateau hinaus, bzw. über die wahre Streckgrenze hinaus werden dagegen nicht rückgängig gemacht. Bei derartigen Verformungen wird zudem die Rückstellfähigkeit des Plateuanteils stark verringert.

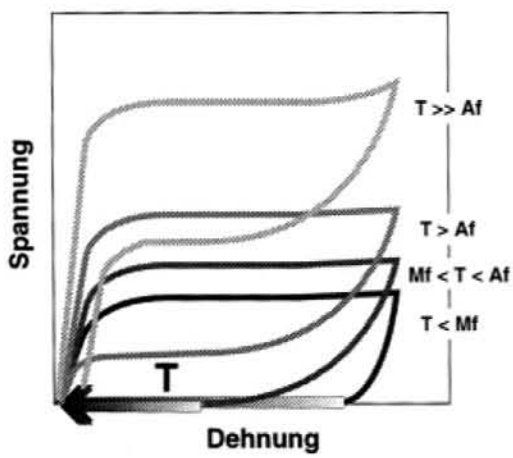

Bild 5: Spannungs-Dehnungs-Verhalten bei verschiedenen Temperaturen

In Bild 5 sind die Belastungs- und Entlastungskennlinien einer Nitinol-Legierung für Verformung bis 6% bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Bei Temperaturen unterhalb Mf bleibt die Verformung nach Entlastung nahezu erhalten und kann bei nachfolgender Erwärmung über Af rückgängig gemacht werden. Bei Temperaturen zwischen As und Af wird das Plateau bei höheren Spannungen erreicht und die Verformung bei Entlastung teilweise elastisch abgebaut. Dieser elastische Anteil war nun spannungsinduzierter Martensit. Der verbleibende Anteil der Verformung (Verformung durch Umklappen des "thermischen" Martensits) verschwindet bei Erwärmung. Eine Verformung bei Temperaturen knapp oberhalb Af ist vollständig auf die Bildung spannungsinduzierten Martensits zurückzuführen und wird bei Entlastung sofort unter Durchlaufen einer Hysterese elastisch abgebaut. Mit weiter steigender Temperatur wird das Plateau zu höheren Spannungswerten verschoben. Gleichzeitig wird eine zunehmende permanente Verformung beobachtet, die auch durch Erwärmen nicht mehr rückgängig gemacht werden kann. Das Plateu verschwindet schließlich bei Erreichen einer Temperatur Md, bei der kein Martensit mehr spannungsinduziert werden kann und die Verfestigungskurve der konventioneller Legierungen entspricht. Verformungen sind nun bleibend.

Viele Anwendungen können sowohl mit dem thermischen (Shape Memory) als auch mit dem mechanischen Formgedächtnis (Superelastizität) verwirklicht werden 1). Bild 6 zeigt dies am Beispiel eines Hakens für minimal invasive Techniken. Bei der Nutzung des Shape Memory Effektes wird der Haken bei Raumtemperatur gerade gebogen, in den Körper eingebracht und dort durch Körperwärme oder Fremderwärmung wieder in die Hakenform gebracht. Hierzu wird eine Nitinol-Legierung mit einer Umwandlungstemperatur von 35°C verwendet. Bei Nutzung der Superelastizität wird der Haken außerhalb des Körpers in eine Kanüle eingezogen und dadurch elastisch gerade gestreckt. Die Kanüle wird dann in den Körper eingebracht und der Haken aus der Kanüle geschoben. Die Umwandlungstemperatur der hierbei verwendeten Nitinol-Legierung liegt bei < 15°C.

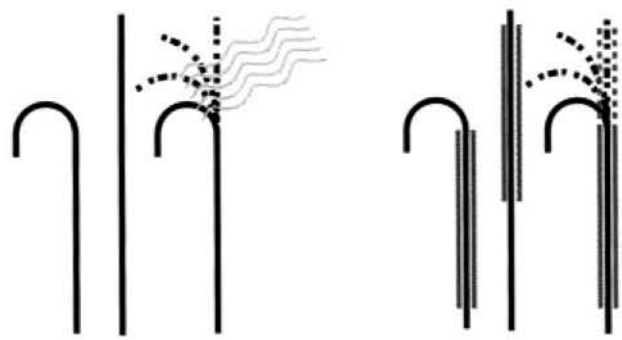

Bild 6: Thermisches Formgedächtnis und Superelastizität am Beispiel eines Operationshakens

Nutzung des Formgedächtniseffektes

Der Formgedächtniseffekt kann in verschiedener Weise genutzt werden 2). Das Ergebnis kann dabei sein:

- Weg bzw. Bewegung (freies Formgedächtnis)
- Kraft (unterdrücktes Formgedächtnis)
- Kraft/Weg (Arbeit)
- Elastizität

Alle Nutzungsarten können im Spannungs/Dehnungs-Diagramm am Beispiel eines auf Zug beanspruchten Drahtes aus einer Nitinol-Legierung einfach dargestellt werden (Bild 7). Wird der an einem Ende befestigte Draht bei Raumtemperatur gedehnt, bleibt er bei Entlastung im gedehnten Zustand bis die Temperatur erhöht wird. Bei Überschreiten der Umwandlungstemperatur geht der Draht auf seine Ausgangslänge zurück. Da bei der Umwandlung keine Kraft einwirkt, wird dieser Fall "freies Formgedächtnis" genannt. Abkühlen unter die Umwandlungstemperatur bewirkt keine sichtbare Formänderung. Beispiele für das freie Formgedächtnis aus dem Bereich der Medizintechnik sind formbare Instrumente oder Werkzeuge, die vom Arzt je nach Situation gebogen werden können und beim Sterilisieren wieder in ihre Ausgangsform zurückgehen. Für derartige Anwendungen werden Legierungen mit einer Umwandlungstemperatur Af ≈ 70°C verwendet. Bei selbstexpandierenden Stents kann ebenfalls das freie Formgedächtnis genutzt werden, wobei Umwandlungstemperaturen um Af ≈ 35°C eingestellt werden.

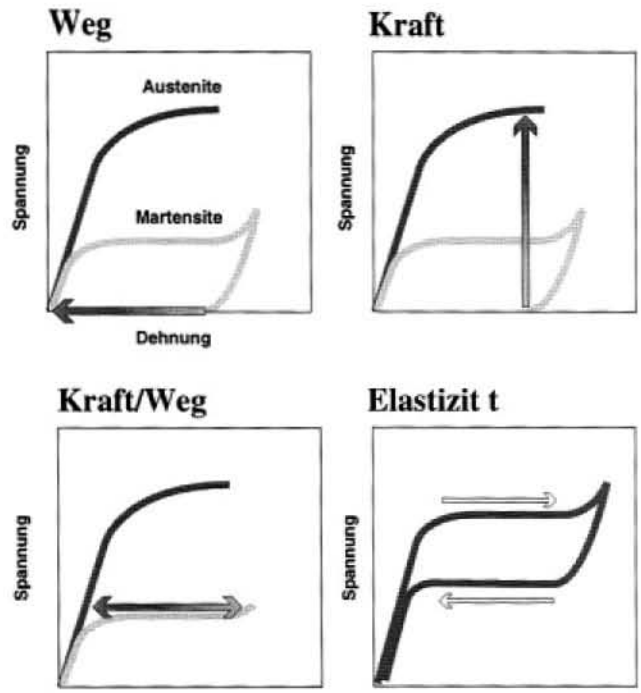

Bild 7: Nutzungsarten des Formgedächtniseffektes im Spannungs-Dehnungs-Diagramm

Wird ein Bauteil nach der Belastung daran gehindert, bei Erwärmung in seine ursprüngliche Gestalt zurückzukehren, so baut es eine der unterdrückten Dehnung entsprechende Spannung auf. Dieses "unterdrückte Formgedächtnis" und die dabei auftretenden erheblichen Kräfte werden in einer Vielzahl erfolgreicher Anwendungen nutzbar gemacht, so z.B. bei der Versteifung der Lendenwirbelsäule durch Einsetzen von "Memory-Implantaten" 3), bzw. bei Knochenklammern u.ä..

Kann das Bauteil die Gegenkraft überwinden, wird Arbeit verrichtet. Bei Erwärmung hebt das Bauteil ein Gewicht über eine gewisse Distanz. Wird das Bauteil unter der Einwirkung des Gewichtes wieder unter die Umwandlungstemperatur abgekühlt, so kann das Gewicht das nun "martensitisch weich" werdende Bauteil wieder verformen. Damit wird ein Zweiwgeffekt erreicht, mit dem temperaturabhängig Stellvorgänge durchgeführt werden können 4). Dieses Prinzip wurde z.B. zur Steuerung von Kathetern bzw. Endoskopen vorgeschlagen.

Konventionelle metallische Werkstoffe weisen ein lineares Elastizitätsverhalten auf, d.h. Spannung und Dehnung nehmen proportional zu. Nitinol-Legierungen im optimal superelastischen Zustand zeichnen sich dagegen durch ein nicht-lineares, "fahnenartiges" (flagshaped) Elastizitätsverhalten aus, mit großen Dehnungen bei minimalem Spannungsanstieg. Abhängig von der thermo-mechanischen Vorgeschichte können jedoch auch Zustände eingestellt werden, die ein etwas proportionaleres Verhalten mit geringerer Hysterese zeigen 5). Die sog. Martensit-Elastizität erreicht zwar nicht die Werte der Superelastizität, kann aber dennoch konventionelle Elastizität um ein Mehrfaches übertreffen.

Die außergewöhnlich hohe Elastizität der Nitinol-Legierungen erlaubt die Konstruktion von Instrumenten mit weniger Teilen, einfacherem Aufbau und kleineren Abmessungen. Ein

superelastisches Bauteil kann um einen Radius gebogen werden, der 10 Mal kleiner ist als der elastische Biegeradius des Stahls, und kehrt dennoch in seine gerade Form zurück. Geräte aus Nitinol sind daher wesentlich knick-resistenter als solche aus Stahl, ein interessanter Aspekt bei Führungsdrähten, Nadeln, mikrochirurgischen Instrumenten etc.. Bei der Konstruktion gelenkfreier Instrumente erlaubt der Einsatz superelastischer Nitinol-Komponenten große Öffnungsweiten bei kurzen Betätigungswegen (Bild 8).

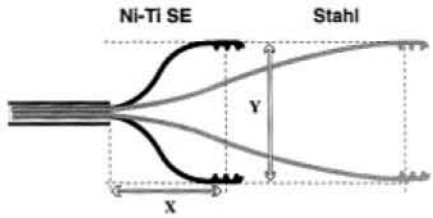

Bild 8: Vergleich Nitinol und Stahl für gelenklose Instrumente

Für steuer- bzw. ablenkbare Instrumente können superelastische Drähte anstelle von Drahtseilen oder Bowdenzügen eingesetzt werden 6). Sie bieten Verdrehstabilität sowie ausreichende Eigenfestigkeit im entspannten Zustand. Im Bereich der minimal invasiven Diagnostik und Therapie erlauben superelastische Nitinol-Komponenten, die in Kanülen zwangsgeführt werden, Zugang zu den Körperhöhlen durch kleine Querschnitte. Im Körper können diese Komponenten aus den Zwangsführungen ausgefahren werden. Auf diesem Konstruktionsprinzip beruhen bereits eine Reihe chirurgischer Instrumente.

Herstellung und Verarbeitung von Nitinol-Legierungen

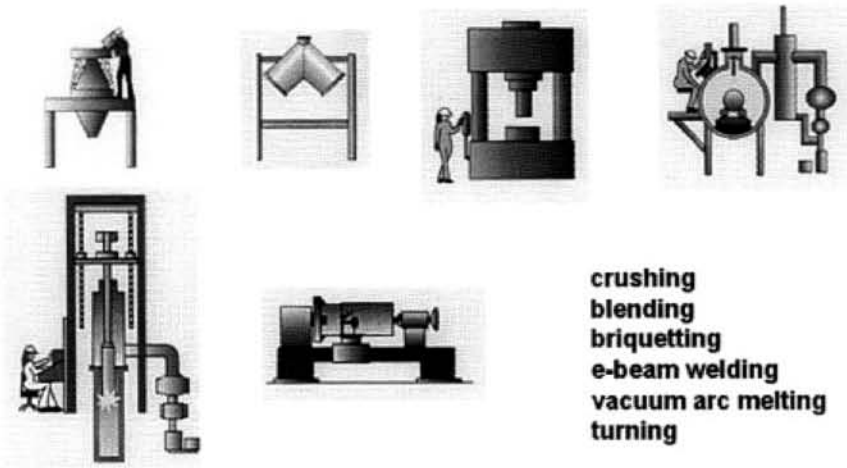

Bild 9: Herstellung von Gußblöcken aus Nitinol

Das Erschmelzen von Ni-Ti-Legierungen erfolgt im allgemeinen im Hochvakuum durch Elektronenstrahl-, Vakuumlichtbogen- oder Vakuuminduktionsschmelzen. Bei allen Verfahren muß sowohl das Verhältnis von Nickel zu Titan, als auch der Gehalt an Verunreinigungen sowohl aus dem Vormaterial als auch aus der Ofenatmosphäre und dem Tiegelmaterial (vor allem Sauerstoff und Kohlenstoff) möglichst genau kontrolliert werden, da dadurch u.a. die Umwandlungstemperaturen verschoben werden. Der Gußblock wird dann nach weitgehend

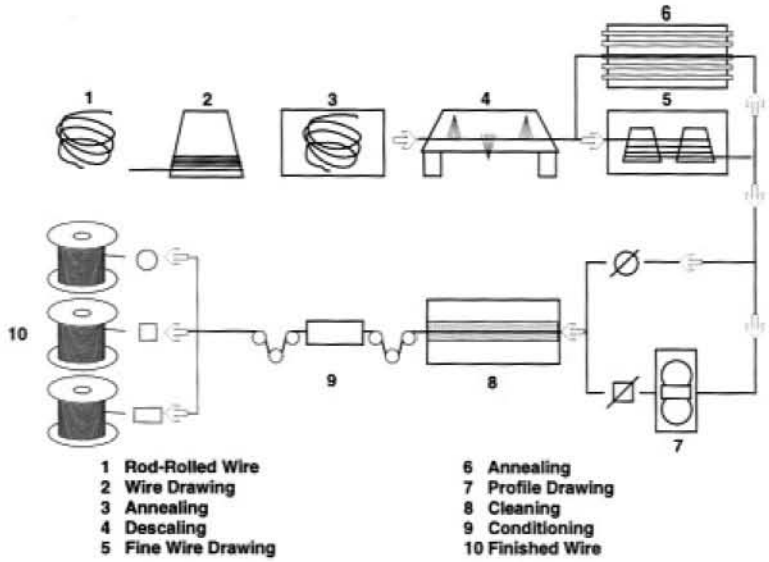

Bild 10: Fertigung von Nitinol-Draht (schematisch)

konventionellen Verfahren der Warm- und Kaltumformung bevorzugt zu Draht, unter erschwerten Bedingungen auch zu Blech und Rohr verarbeitet.

Wegen der extremen Elastizität des Materials sind herkömmliche Richtverfahren zum Geraderichten oder Planieren nicht geeignet. Das Richten, wie auch die Formgebung von Teilen, muß durch thermisches Setzen erfolgen. Dazu werden die Teile in der gewünschten Form eingespannt und einer Wärmebehandlung bei 350 bis 600°C unterworfen. Durch eine derartige Wärmebehandlung wird auch sowohl der Shape Memory Effekt als auch der Superelastizitätseffekt induziert, die im verformten Material nicht stark ausgeprägt bzw. nicht vorhanden sind.

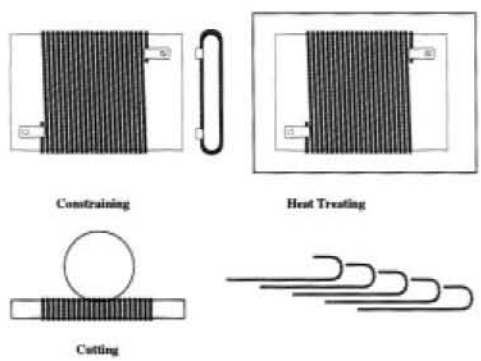

Bild 11: Thermische Formgebung von Nitinol Komponenten

Nitinol-Legierungen sind spanabhebend schwer zu bearbeiten und verursachen einen erheblichen Werkzeugverschleiß. Artgleiche Verbindungen von Nitinol-Teilen sind durch Schweißen in neutralem Schutzgas möglich. Das Verbinden von Nitinol mit artfremden Metallen durch Schmelzschweißen ist wegen der Sprödigkeit der Verbindungszone nicht zu empfehlen.

Weiterführende Literatur:

A. Pelton, D. Hodgson, S. Russell, T. Duerig, ed.: Proceedings of the International Conferences on Shape Memory and Superelastic Technologies (1994) and (1997)

T.Duerig, K.Melton, D. Stöckel, C.Wayman, ed.: Engineering Aspects of Shape Memory alloys, Butterworth-Heinemann Verlag (1990)

D. Stöckel et al.: Legierungen mit Formgedächtnis, Expert Verlag Bd 259 (1988)