We are Nitinol.™

Superelastische Nickel-Titan Legierungen - Eigenschaften und Anwendungen

Stoeckel

1993

www.nitinol.com

47533 Westinghouse Drive Fremont, California 94539 t 510.683.2000 f 510.683.2001

Prof. Dr. Dieter Stöckel
Nitinol Development Corporation

SUPERELASTISCHE NICKEL-TITAN-LEGIERUNGEN EIGENSCHAFTEN UND ANWENDUNG

Einleitung

Unter "Superelastizität" versteht man die Eigenschaft spezieller Materialien, bei Entlastung nach beträchtlicher Verformung in ihre Ausgangsform zurückzukehren. Superelastische Legierungen können zehn mal stärker gedehnt werden als herkömmliche Federstähle ohne bleibend, d.h. plastisch, verformt zu werden. Diese ungewöhnlich stark ausgeprägte Elastizität wird wegen des sie verursachenden, nicht konventionellen Mechanismus auch Pseudoelastizität genannt, oder Umwandlungselastizität, weil sie von einer spannungsinduzierten Phasenumwandlung verursacht wird. Legierungen, die superelastisch sind, durchlaufen eine thermoelastische, martensitische Umwandlung. Eine derartige Umwandlung ist auch die zwangsläufige Voraussetzung für das Auftreten des Shape Memory Effektes. Während der Shape Memory Effekt als thermisches Formgedächtnis bezeichnet werden kann, ist die Superelastizität ein mechanisches Formgedächtnis. Shape Memory Legierungen sind in der Tat in bestimmten Temperaturbereichen auch superelastisch 1).

Die thermomechanische, martensitische Umwandlung

In Ni-Ti-Legierungen mit nahezu äquiatomarer Zusammensetzung wandelt sich die kubisch raumzentrierte Hochtemperaturphase, "Austenit", bei der Abkühlung in eine stark verzwillingte "Martensit"-Struktur um. Diese Umwandlung erfolgt diffusionslos durch Scherbewegungen, d.h. sie ist nicht mit Platzwechselvorgängen der Atome verbunden. Falls keine äußere Kraft während der Umwandlung einwirkt, ist keine makroskopische Gestaltsänderung zu beobachten. Der Martensit ist durch Verschieben der Zwillingsgrenzen, durch Scherspannungen verursachte Umklappvorgänge, leicht verformbar bis eine einzige Orientierung erreicht ist. Dieser Mechanismus, auch "Entzwillingen" genannt, ist schematisch in Bild 1 dargestellt. Die Verformung ist bleibend solange der verformte Martensit auf Temperaturen unterhalb der Umwandlungstemperatur gehalten wird. Wird er jedoch erwärmt, stellt sich bei Überschreiten der Umwandlungstemperatur die ursprüngliche Kristall-

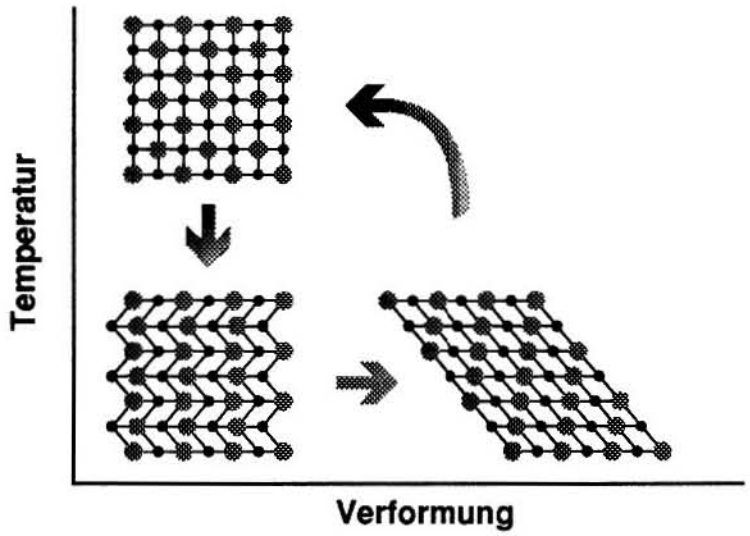


Bild 1: Atomistisches Modell des Formgedächtniseffektes

orientierung der Hochtemperaturphase und damit die ursprüngliche Gestalt wieder ein. Wird zum Beispiel ein im austenischen Zustand gerader Draht aus einer Ni-Ti-Legierung von hoher Temperatur ohne äußere Krafteinwirkung abgekühlt, so bleibt er gerade. Der nun martensitische Draht kann leicht gebogen werden. Bei Erwärmung wandelt der Martensit in Austenit um, und der Draht wird wieder gerade.

Die Umwandlung von Austenit zu Martensit und die Rückumwandlung findet bei unterschiedlichen Temperaturen statt, d.h. es wird eine Hysterese durchlaufen. In Bild 2 ist der Anteil an Austenit in einer Probe als Funktion der Temperatur schematisch aufgetragen. Die die Umwandlung kennzeichnenden Temperaturen sind Austenit-Start As und Austenit-Finish Af, sowie Martensit-Start Ms und Martensit-Finish Mf.

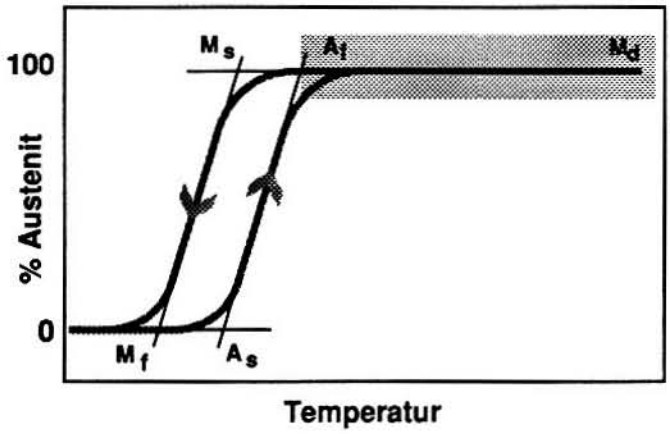
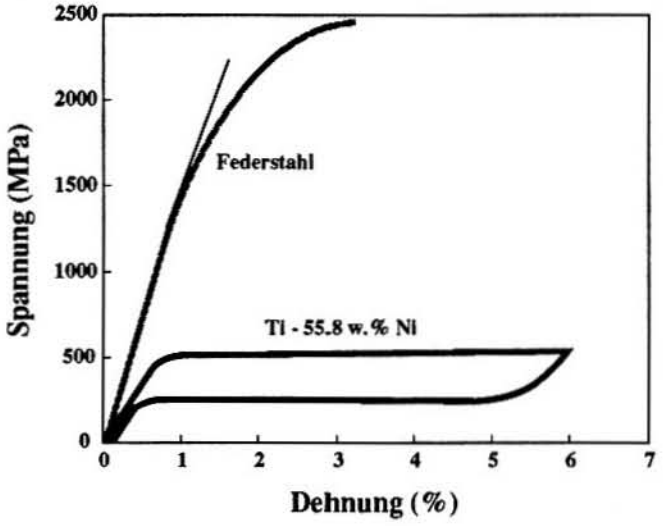


Bild 2: Hysterese der martensitischen Umwandlung

In Bild 2 ist der Umwandlungszyklus ohne äußere Krafteinwirkung dargestellt. Wird die Probe jedoch im Temperaturbereich zwischen Af und der noch zu definierenden Temperatur Mf mechanisch belastet, kann Martensit spannungsinduziert werden. Der spannungsinduzierte Martensit wird dabei sofort durch Entzwillingen verformt, wie oben beschrieben. 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. Einkristalle spezieller Legierungen können in bestimmten Richtungen sogar bis zu 25% pseudoelastisch gedehnt werden. Da bei dieser Temperatur ohne Belastung der Austenit die thermodynamisch stabile Phase ist, wird die Probe in ihre ursprüngliche Form zurückkehren, sobald sie entlastet wird. In Bild 3 sind die Spannungs-Dehnungskurven eines Federstahldrahtes und eines superelastischen Ni-Ti-Drahtes, sowie die mikrostrukturellen Mechanismen der elastischen und superelastischen Dehnung schematisch dargestellt.



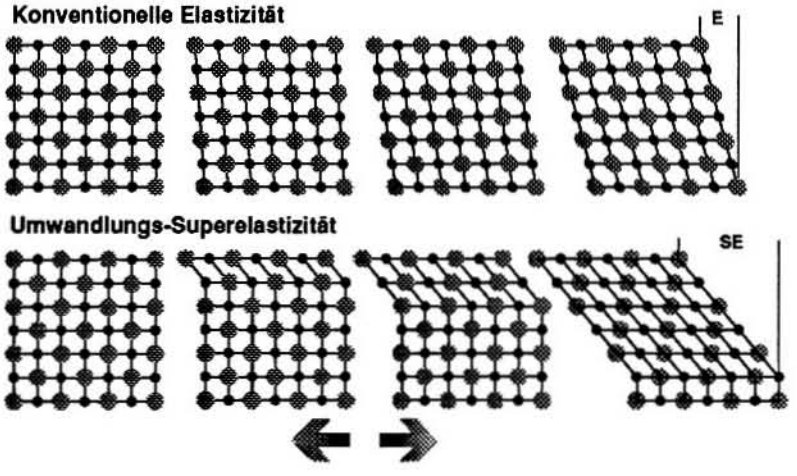


Bild 3: Vergleich konventioneller Elastizität und Superelastizität

Im Falle der superelastischen Ni-Ti-Legierung wird schon bei niedrigen Spannungen eine Fließgrenze erreicht, die im allgemeinen mit "Plateau-Streckgrenze" bezeichnet wird. Bei dieser Spannung wird eine außergewöhnlich starke Dehnung ohne nennenswerten Spannungsanstieg beobachtet. Man spricht daher auch von einem Plateau. Bei Entlastung wird bei niedrigeren Werten ebenfalls ein Plateau durchlaufen. Man findet somit eine Spannungs-Dehnungs-Hysterese mit einem Belastungs- und einem Entlastungsplareau als charakteristische Eigenschaften. Die Höhe dieser Plateaus wird im allgemeinen bei einer Dehnung von 4% gemessen. Dieser Wert (und nicht die Plateau-Streckgrenze) wird als Plateauspannung bezeichnet.

Wie später noch eingehend erläutert wird, nimmt die zur Induzierung des Martensits notwendige Spannung mit steigender Temperatur oberhalb Af zu. Das Material kann schließlich einfacher, d.h. bei niedrigeren Spannungen, durch konventionelle Mechanismen wie Versetzungsbewegung und Gleiten verformt werden als durch Induzierung des Martensits. Die Temperatur, bei der gerade kein Martensit mehr spannungsinduziert werden kann, wird Md genannt. Oberhalb Md werden Ni-Ti-Legierungen wie konventionelle Metalle und Legierungen durch Gleitvorgänge verformt.

Herstellung superelastischer Ni-Ti-Legierungen

Das Erschmelzen von Ni-Ti-Legierungen erfolgt im allgemeinen im Hochvakuum durch Elektronenstrahl-, Vakuumlichtbogen- oder Vakuuminduktionsschmelzen. Bei allen Verfahren muß der Gehalt an Verunreinigungen sowohl aus dem Vormaterial als auch aus der Ofenatmosphäre und dem Tiegelmaterial (vor allem Sauerstoff und Kohlenstoff) möpglichst genau kontrolliert werden, da dadurch u.a. die Umwandlungstemperaturen verschoben werden. Der Gußblock wird dann nach weitgehend konventionellen Verfahren der Warm- und Kaltumformung bevorzugt zu Draht, unter erschwerten Bedingungen auch zu Blech und Rohr verarbeitet 2).

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 400 bis 600°C unterworfen. Bei dieser Wärmebehandlung wird auch der Superelastizitätseffekt induziert, der im verformten Material nicht stark ausgeprägt ist.

Eigenschaften superelastischer Ni-Ti-Legierungen

Im kaltverformten Zustand weisen Ni-Ti-Legierungen nicht die für die Superelastizität charakteristische nicht-lineare ("fahnenartige") Spannungs-Dehnungs-Hysterese auf. In diesem Zustand verhält sich das Material nahezu linear elastisch, wobei elastische Dehnungen bis ca 3% erreicht werden. Um maximale superelastische

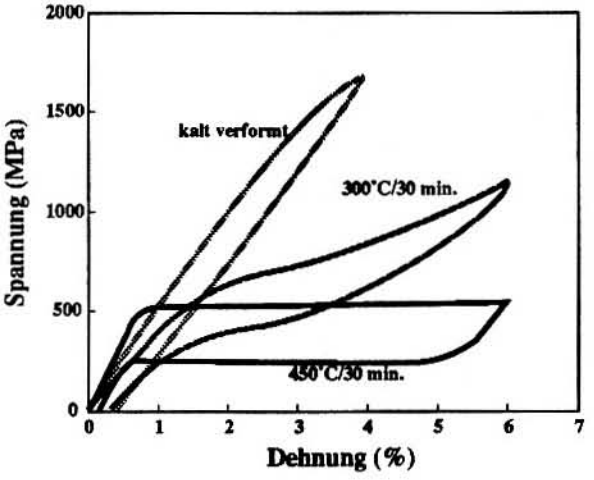


Bild 4: Elastizitätsverhalten einer binären Ni-Ti-Legierung in verschiedenen Wärmebehandlungszuständen

Dehnung ohne nennenswerten Spannungsanstieg zu erzielen, muß eine Wärmebehandlung bei 400 bis 600°C durchgeführt werden. Für bestimmte Anwendungen ist die "fahnenartige" Superelastizität allerdings nicht erwünscht. In diesen Fällen wird die Wärmebehandlung bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt. Unter entsprechenden Bedingungen kann ein derartig behandeltes Bauteil ebenfalls nach Dehnungen bis zu 8% nach Entlastung in seine ursprüngliche Gestalt zurückkehren. Im allgemeinen wird hierbei jedoch eine geringe bleibende Verformung von 0.2 - 0.5% als zulässig betrachtet. Bild 4 zeigt im Zugversuch ermittelte Spannungs-Dehnungskurven eines Ni-Ti-Drahtes in verschiedenen Zuständen 3).

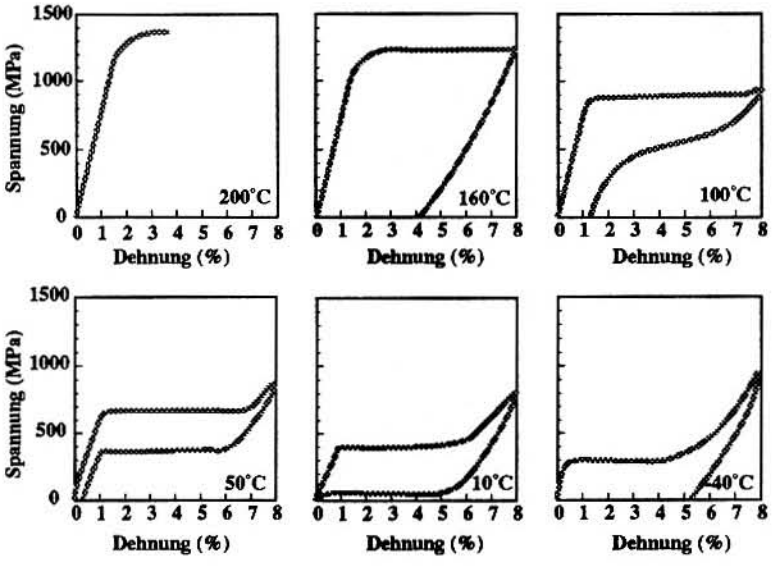


Bild 5: Elastizitätsverhalten einer binären Ni-Ti-Legierung bei verschiedenen Temperaturen

Optimale Superelastizität wird nur in einem engen Temperaturbereich gefunden. Unterhalb As liegt das Material im martensitischen Zustand vor. Verformungen bis zu 8% können zwar durch Erwärmen rückgängig gemacht werden; zunächst bleibt das Material jedoch nach Entlastung (quasi) plastisch verformt. Oberhalb Md erfolgt die Verformung nach konventionellen Mechanismen, d.h. plastisch durch Gleiten nach Überschreiten der Hook'schen Elastizitätsgrenze. Diese Verformung kann nicht rückgängig gemacht werden. In Bild 5 sind die Spannungs-Dehnungskurven einer binären Ni-Ti-Legierung 55.8 Gew.% Ni bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Der größte Betrag elastischer Dehnung wird erwartungsgemäß unmittelbar oberhalb Af gefunden. Dehnungen bis 8% werden bei Entlastung nahezu ohne plastische Verformung rückgängig gemacht. Mit zunehmender Temperatur oberhalb Af steigen die Plateauspannungen bei Be- und Entlastung an, jedoch auch der Anteil nicht rückstellbarer, plastischer Verformung.

Die Abhängigkeit der Plateauspannungen bei Be- und Entlastung von der Temperatur ist in Bild 6a dargestellt. Es handelt sich hierbei wiederum um die binäre Legierung mit 55.8% Ni und einer Umwandlungstemperatur Af von ca 5°C. Bei dieser Legierung ist der Superelastizitätseffekt bei Raumtemperatur besonders stark ausgeprägt. Gleichzeitig ist der Anteil bleibender Verformung nach 8%iger Dehnung und Entlastung am geringsten. Die Auftragung des nicht rückstellbaren Anteils der Verformung als Funktion der Temperatur ergibt den in Bild 6b dargestellten Verlauf. Die nicht rückstellbare plastische Verformung nach 8%iger Dehnung ist bei 20°C am geringsten. Sie nimmt mit steigender Temperatur zu, ist jedoch bei 50°C immer noch weniger als 0.5%. Unterhalb 20°C wird mit sinkender Temperatur ebenfalls ein steiler Anstieg der nach Entlastung bleibenden Verformung festgestellt. Diese Verformung kann jedoch nahezu vollständig durch Erwärmen auf Temperaturen über Af rückgängig gemacht werden.

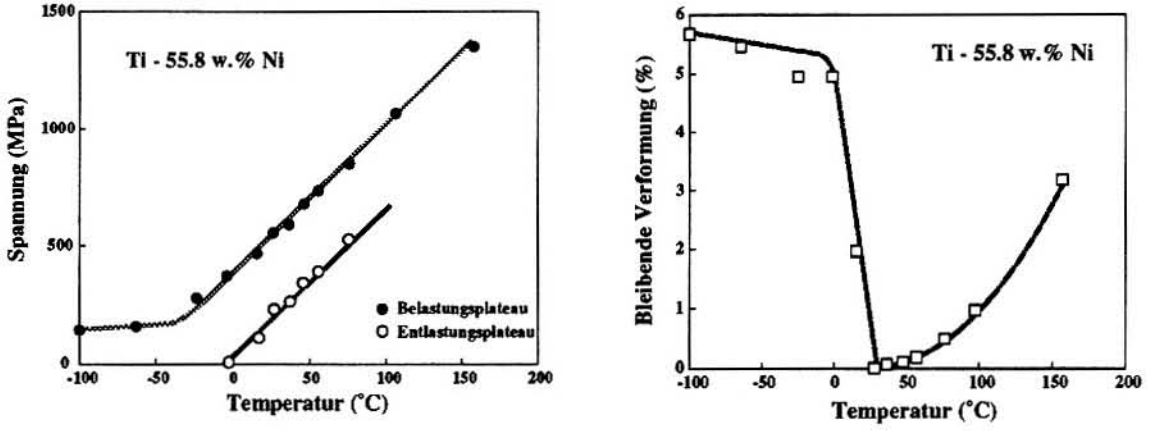


Bild 6: Abhängigkeit der Plateauspannungen (a) und der permanenten Verformung (b) von der Temperatur für eine binäre Ni-Ti-Legierung mit 55.8 w.-% Ni

Für viele Anwendungen sind allerdings höhere Plateauspannungen im Anwendungstemperaturbereich wünschenswert. So sollen z.B. Brillengestelle auch bei Temperaturen unter 0°C noch eine gewisse Verdrehfestigkeit aufweisen. Dies kann einmal durch Wärmebehandlung bei tieferen Temperaturen erreicht werden, bei denen die Temperatur-Hysteresekurve "verschmiert" ist und die Umwandlungstemperaturen (vor allem As und Mf) zu tieferen Werten verschoben werden.Gleichzeitig sind die Spannungsplateaus weniger stark ausgeprägt (vgl. Bild 4). Zum anderen kann eine höhere Plateauspannung auch durch die Verwendung von Legierungen mit niedrigerer Umwandlungstemperatur erzielt werden. Bild 7 zeigt schematisch den Verlauf des Belastungsplateaus (nach Wärmebehandlung für maximale Elastizität) von zwei binären und zwei ternären Ni-Ti-Legierungen, sowie die entsprechenden Af-Temperaturen. Durch Zulegieren bestimmter Elemente, wie Eisen, Chrom oder Vanadium, kann die Umwandlungstemperatur der Ni-Ti-Legierungen wirkungsvoll gesenkt werden. Diese Legierungen sind allerdings im allgemeinen nicht standardmäßig verfügbar.

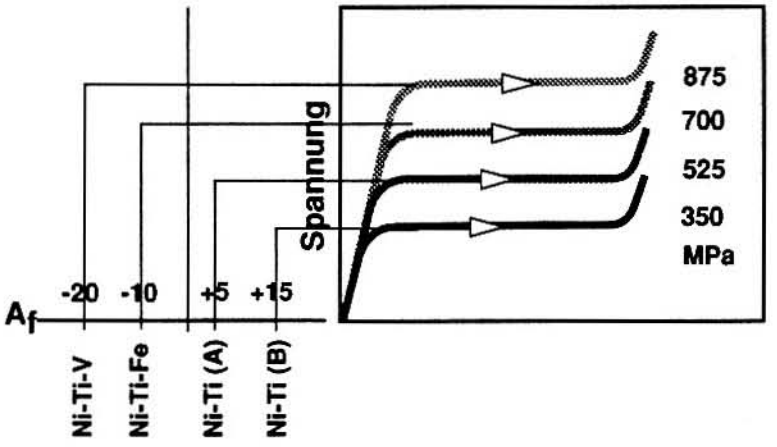


Bild 7: Zusammenhang zwischen Plateauspannung und Umwandlungstemperatur

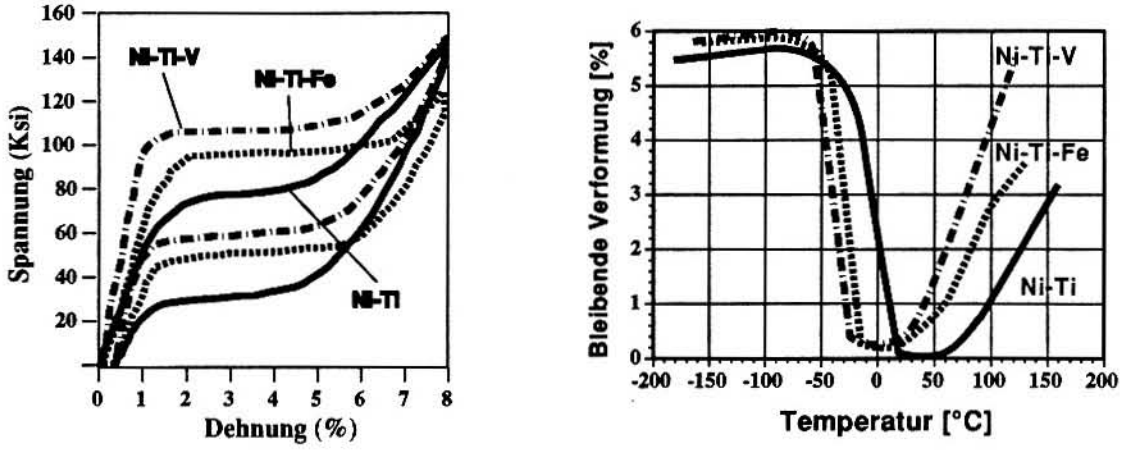


Bild 8: Elastizitätsverhalten dreier Ni-Ti-Legierungen

Bild 8a zeigt den Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven von drei verschiedenen Ni-Ti-Legierungen. Es muß darauf hingewiesen werden, daß sich nur die Plateau- spannungen (Spannung bei 4% Dehnung) den Umwandlungstemperaturen ent- sprechend verhalten. Werden die Proben bis 8% gedehnt, erreicht die binäre Legierung die gleichen Spannungswerte wie die vanadiumhaltige Legierung mit dem höchsten Plateau und damit höhere Werte als die eisenhaltige Legierung. Dieser Effekt muß bei der Auslegung des Bauteiles und der Materialauswahl berücksichtigt werden.

Durch Änderung der Zusammensetzung bzw. durch Zulegieren von Eisen oder Vanadium wird im wesentlichen die Umwandlungstemperatur der Legierung zu niedrigeren Werten verschoben. Wie Bild 9 schematisch zeigt, steigt damit die Plateauspannung bei einer gegebenen Temperatur an. Dies hat zwangsläufig auch eine Verschiebung des superelastischen "Fensters" zur Folge, wie dies in Bild 8b am Beispiel der bleibenden Verformumng der drei Legierungen dargestellt ist.

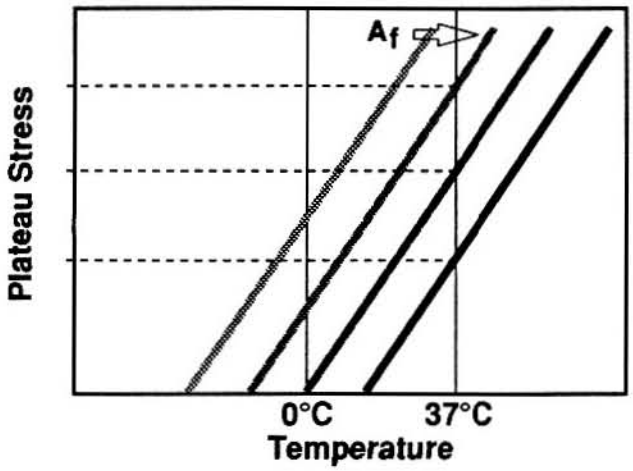


Bild 9: Temperaturabhängigkeit der Plateauspannung (schematisch)

Anwendung superelastischer Ni-Ti-Legierungen

Die Superelastizität ist ein isothermer Effekt. Anwendungsfälle, bei denen die Umgebungstemperatur in Grenzen konstant ist, sind daher besonders erfolgreich. Der menschliche Körper mit seiner konstanten Temperatur bietet ideale Voraussetzungen für die Nutzung der Superelastizität. Es ist daher nicht verwunderlich, daß dieser Effekt zuerst in der Medizintechnik in nennenswertem Umfang genutzt wurde. Auch heute noch sind nahezu alle bekannten Anwendungsfälle in irgendeiner Weise in "Körperkontakt".

Die älteste Anwendung der Superelastizität von Ni-Ti-Drähten sind die orthodontischen Bögen, die vor allem in den USA zur Zahnregulierung weit verbreitet sind.

Nickel-Titan bietet gegenüber herkömmlichen Werkstoffen, wie Stahl und Chrom-Kobalt-Legierungen, einen stark erweiterten elastischen Bereich und nahezu konstante Spannung über einen weiten Dehnungsbereich. Dadurch müssen diese Bögen weniger oft nachgespannt werden und erlauben eine schonendere Behandlung. Durch die konstante Spannung wird die Behandlungszeit stark verkürzt, was offensichtlich dem Patienten zugute kommt. Das Spannungsniveau wird bei der Einahme von kalten oder warmen Speisen leicht nach unten oder oben verschoben, was sich positiv auf die Geschwindigkeit der Zahnbewegung auswirken soll 4).

Sollen große Abstände überbrückt werden (z.B. nach Extraktionen), werden auch Spiralfedern aus Ni-Ti-Legierungen eingesetzt, mit denen noch größere Wege zurückgelegt werden können.

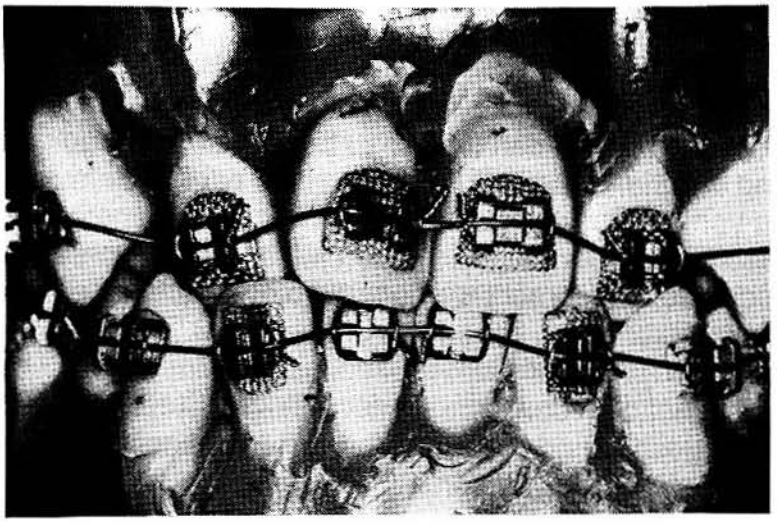


Bild 10: Anwendung superelastischer Ni-Ti-Drähte für die Zahnregulierung 5)

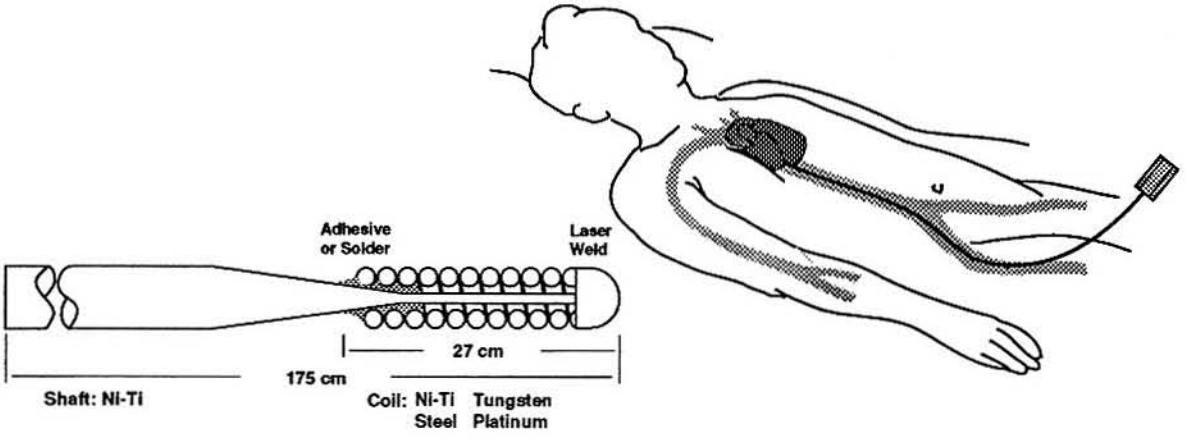


Bild 11: Typischer Führungsdraht und Anwendung

Die extreme Flexibilität und die geringe Neigung zum Knicken machen Ni-Ti-Drähte besonders geignet als Führungsdrähte für eine Vielzahl von diagnostischen und therapeutischen Eingriffen. Sie dienen im allgemeinen als Führung für Katheter. Derartige Drähte werden z.B. durch das Blutgefäßsystem geschoben und müßen sich leicht in Verzweigungen steuern lassen. Sie sollen dabei eine Drehung am einen Ende in eine Rotationsbewegung am anderen Ende ohne "Peitschen" übertragen. Diese Steuerbarkeit oder "Drehstabilität" wird vor allem von der Geradheit des Drahtes und seiner Neigung zum Knicken beeinflußt. Wegen der leichten elastischen Biegbarkeit der Ni-Ti-Drähte wird ihre Verwendung anstelle von Stahldrähten als weniger traumatisierend empfunden 6).

Aus ähnlichen Gründen werden superelastische Drähte auch für Steinfangkörbchen und Fragmentierkörbchen eingesetzt. Auch diese Instrumente sind sowohl im Schaft als auch im Körbchen selbst knickresistent und drehstabil im Verhältnis 1:1.

Die extreme Elastizität der Ni-Ti-Legierungen erlaubt es auch, an sich voluminöse Gebilde durch kleine Querschnitte in den Körper zu bringen und dort auszufahren. Ein Beispiel hierfür sind die Stents, flexible Drahtgeflechte oder Federn, die sich z.B. nach Einbringen in ein von arteriosklerotischen Ablagerungen verengtes Blutgefäß aufweiten und den betroffenen Adernabschnitt offen halten. Ni-Ti-Stents können durch minimale Querschnitte eingebracht werden und öffnen sich auf ein Mehrfaches des Einführungsquerschnittes. Bei einer Version dieser Technik wird der Ni-Ti Stent komprimiert in ein wasserlösliches Fixationsgel eingegossen und so in den Körper eingebracht. Nachdem der Stent an der richtigen Stelle positioniert ist, wird mit einer Salzlösung gespült und der Stent dadurch frei gegeben. Er dehnt sich aus und legt sich an die Gefäßinnenwand an 7).

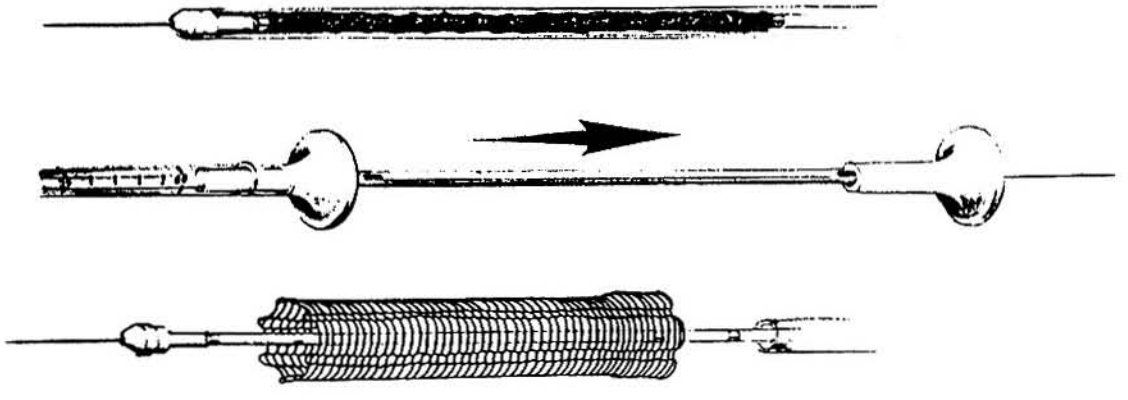


Bild 12: Superelastisches Stentsystem ("Ultraflex") 7)

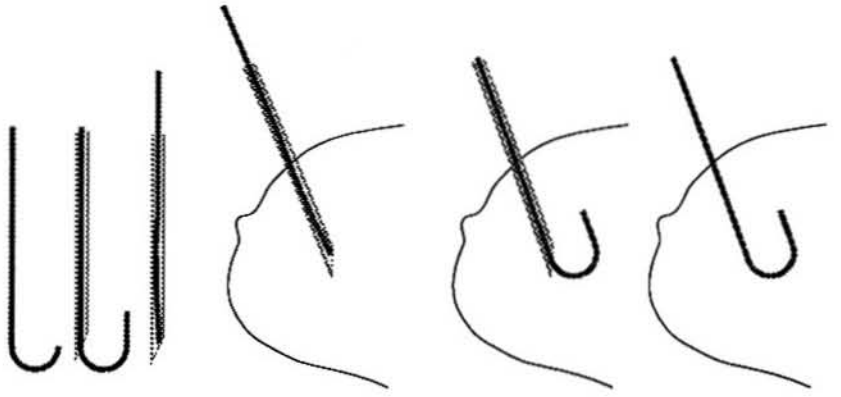


Bild 13: Superelastischer Lokalisierungshaken ("Mammalok") 8)

Bereits seit ca 1985 wird ein superelastischer Ni-Ti Draht als Lokalisierungshaken bei der Mammographie eingesetzt. Zeigt das Mammogramm ein tumorverdächtiges Geschwulst, wird eine Hohlnadel in die Brust eingeführt und neben dem Geschwulst plaziert. Durch diese Nadel wird ein hakenförmig gebogener Ni-Ti Draht geschoben, der sich dabei gerade ausrichtet. Beim Austritt aus der Nadel nimmt er seine J-Form wieder ein und legt sich um das fragliche Geschwulst. Auf dem Röntgenschirm kann die genaue Plazierung kontrolliert werden. Sollte eine Repositionierung notwendig sei, kann der Haken wieder in die Nadel eingezogen und diese neu plaziert werden. Bei korrekter Plazierung wird die Nadel entfernt und die Patientin begibt sich mit dem Haken in der Brust zum Chirurgen, der bei der Operation dem Haken folgt und damit den Eingriff auf ein Minimum beschränken kann 8).

Dieses Prinzip wird in der Zwischenzeit auch bei einer Vielzahl endoskopischer, bzw. laparoskopischer Instrumente für die minimal invasive Chirurgie angewendet.

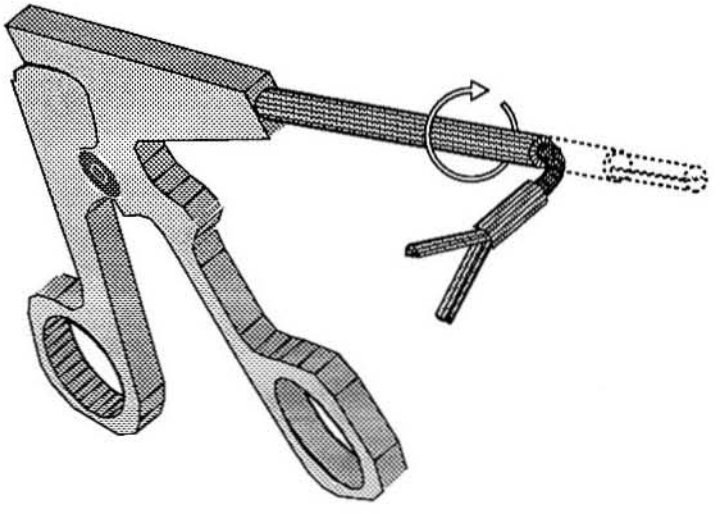


Bild 14: Laparoskopisches Instrument mit schwenkbarem Arbeitskopf 10)

Herkömmliche Instrumente, die durch einen Trokar in den Körper eingeführt werden, lassen nur zwei bis drei Freiheitsgrade der Bewegung zu: die Rotation um ihre Schaftachse, die Translation (Vorschub und Zurückziehen im Arbeitskanal) und das Schwenken im Zugang zur Körperhöhle 9). Bei einer neuen Instrumentenreihe kann der Arbeitskopf, der mit Scheren, Greifer, Zangen etc. ausgerüstet sein kann, um bis zu 80° von der Schaftachse abgewinkelt werden. Dies wird durch Verwendung einer gebogenen superelastischen, rohrförmigen Komponente ermöglicht, die ähnlich wie der Lokalisierungshaken durch Einziehen in das Transportrohr gerade gerichtet werden kann 10).

Einen Schwenkbereich bis zu 270 Grad weist ein Instrument auf, das vom Kernforschungszentrum Karlsruhe in Zusammenarbeit mit der Universitätsklinik Tübingen entwickelt wurde. Hier besteht der flexible Teil aus einer Reihe gegeneinander beweglicher Gelenke, die über Bowdenzüge aus superelastischen Ni-Ti Drähten bewegt werden 9).

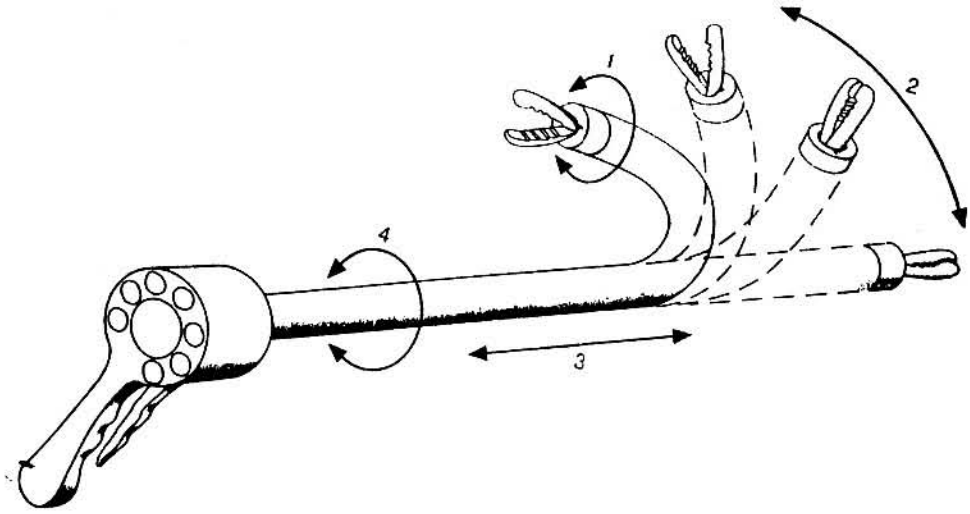


Bild 15: Laparoskopisches Instrument mit Bowdenzügen aus superelastischen Ni-Ti Drähten 9)

Superelastische Komponenten werden auch bei Klammergeräten mit schwenkbarem Arbeitskopf verwendet. Weitere laparoskopische Instrumente sind einziehbare Haken und Beutelhalter.

Auch in der Orthopädie werden superelastische Instrumente bzw. Komponenten eingesetzt. Die Knickresistenz und die Formstabilität sind die Vorteile von Ni-Ti Nadeln für minimal invasive Meniskusoperationen 6). Besonders erfolgreich ist auch die Fadenverankerung mit einem kleinen gebogenen "Anker" aus super- elastischem Ni-Ti, der mit einem speziellen Führungsgerät durch ein kleines Loch in den Knochen geschoben wird. Im weichen Kern des Knochens springt der Anker in seine gebogene Form zurück. Der mit dem Anker verbundene Faden kann dann z.B. zur

Befestigung von Sehnen und Gewebe verwendet werden. Diese Art der Befestigung ist bei weitem weniger invasiv als die Befestigung mit Stahlschrauben 11).
Eine der heute kommerziell erfogreichsten Anwendungen ist die Brillenfassung,

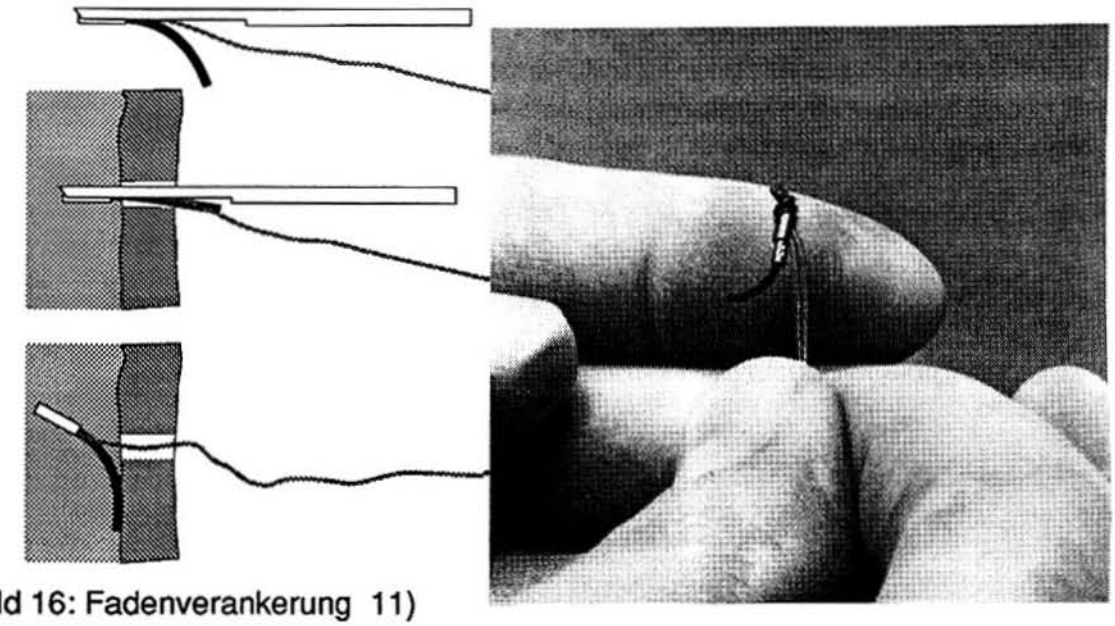


Bild 16: Fadenverankerung 11)

deren Bügel, Brücken und Nasenstege aus superelastischen Ni-Ti Legierungen bestehen. Sie bietet hohen Tragekomfort und Formstabilität, Eigenschaften, die auch eine weitere erfolgreiche Anwendung superelastischer Legierungen auszeichnet, den drahtverstärkten Büstenhalter. Dieses Produkt wird vor allem in Japan mit großem Erfolg vermarktet.

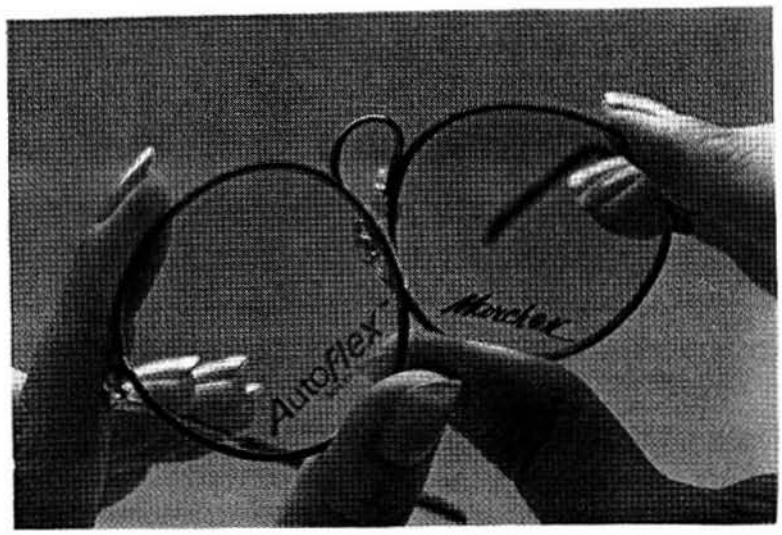


Bild 17: Superelastische Brillenfassung

Schrifttum

1) T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman, ed.: Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann, (1990)
2) D. Stöckel, Wire Journal Int'l, April (1989) 30
3) D. Stöckel, W. Yu, Wire Journal Int'l, March (1991) 45
4) R.C.L. Sachdeva, S. Miyasaki, in 1) 452
5) Furukawa Firmenschrift
6) J. Stice, in 1) 483
7) Microvasive Firmenschrift
8) J.P. O'Leary, J.E. Nicholson, R.F. Gatturna, in 1) 477
9) A. Melzer, M.O. Schurr, Spektrum der Wissenschaft, Juni (1992) 116
10) United States Surgical Corporation
11) Mitek Surgical Products Inc., Firmenschrift