

## **PAMĚŤOVÉ MATERIÁLY**

(Ing. Vladimír Kudělka, Ph.D., Ing. Zdeněk Balej, Ing. Jan Opletal, Ing. Petr Kovář, Ing. Zbyněk Smetana, Ing. Naděžda Vlhová, Ing. Martin Myšák, TESYDO, s.r.o.)

### **Úvod**

Po celá tisíciletí zpracovávali lidé pouze takové materiály, které jim poskytovala příroda, jako dřevo, kámen a později kovy. V poslední době se stále častěji můžeme setkávat s materiály tvořenými na míru, podle požadavků člověka. Zpravidla se pro ně používá obecný název **materiály s inteligencí**. Od běžných materiálů se odlišují schopností cílené změny svých vlastností s ohledem na měnící se okolní podmínky. Pozoruhodným příkladem jsou nátěrové hmoty, které po překročení určité teploty mění svou barvu.

Nejrozšířenější skupinou inteligentních materiálů jsou tak zvané **slitiny s tvarovou pamětí** (**SMA - Shape Memory Alloys**). V posledních letech se velmi rychle vyvíjí další skupina paměťových materiálů, a to **polymery s tvarovou pamětí** (**SMP- Shape Memory Polymers**).

### **3 Historie paměťových materiálů**

První zmínky o paměťovém efektu se datují od roku 1932, kdy byl tento jev náhodně objeven na poněkud zvláštní slitině Au-Cd. Chang a Read zjistili, že tato slitina se za studena chová plasticky a může být libovolně deformována, avšak po ohřátí se vrátí do původního stavu.

Zájem o jev tvarové paměti byl však dlouho pouze na akademické půdě. Teprve v roce 1959 William J. Buehler, zaměstnanec U. S. Naval Ordnance Laboratory, objevil obdobné chování u intermetalické sloučeniny NiTi. Tuto slitinu pojmenoval **NiTiNOL (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory)**. V roce 1962 se k Buehlerovi připojil Dr. Frederick E. Wang, který svými znalostmi pomohl k vysvětlení principu jevu tvarové paměti.

Díky výborným vlastnostem, jako je vysoká stabilita a odolnost vůči korozi, se o Nitinol začaly zajímat laboratoře po celém světě. Prvním souhrnným dokumentem, který pojednával o paměťových materiálech, byl dokument, zveřejněný americkou organizací NASA v roce 1972. Tato zpráva obsahuje hypotézy a výsledky měření, které během dalšího výzkumu byly upřesněny a doplněny. Je třeba zdůraznit, že v této době nebyla ještě známa přesná podoba fázového diagramu slitiny Ni-Ti.

I přes své vynikající vlastnosti se Nitinol jen velmi pomalu prosazoval v komerční praxi. Důvodem byla obtížná a drahá výroba.

Ve vojenském průmyslu cena není rozhodujícím faktorem, a proto slitina s tvarovou pamětí našla své první uplatnění v roce 1969 v nadzvukovém vojenském letounu Grumman F-14 Tomcat, kde byla použita nitinolová spojka hydraulického systému.

Další oblastí, kde lze za vynikající vlastnosti akceptovat vyšší cenu, je medicína. V roce 1989 byl poprvé použit materiál s tvarovou pamětí v kardiovaskulární chirurgii, kde se jednalo o tak zvaný *Simon-Nitinol-Filter*. V následujících letech se začaly používat **stenty** a další přípravky v různých odvětvích medicíny.

Výzkumu a vývoji materiálů s pamětí je věnována stále větší pozornost. Již několik let jsou pořádány tři hlavní konference, které se zabývají paměťovými materiály:

- 1) Shape Memory and Superelastic Technologies Conferences (SMST);
- 2) European Symposia on Martensitic Transformations and Shape Memory Alloys (ESOMAT);
- 3) International Conferences on Martensitic Transformations (ICOMAT).

Pokonferenční dokumenty je možné dohledat na internetových stránkách.

Nejnovějšími paměťovými materiály jsou **polymery s tvarovou pamětí**. Byly objeveny v Japonsku v roce 1984 a lze přepokládat jejich prudký vývoj. Díky nižší ceně oproti SMA najdou využití v mnoha oblastech.

## 4 Paměťový efekt

U běžných kovů a slitin vlivem zatížení dochází, v závislosti na velikosti napětí, k *elastické* nebo *plastické* deformaci. Pokud je napětí větší než mez kluzu, dojde k trvalé plastické deformaci a bez působení vnějších sil není těleso schopno získat svůj původní tvar.

Na rozdíl od těchto kovů a slitin materiály s tvarovou pamětí disponují schopností získat svůj původní tvar vlivem působícího tepla. Tento jev je způsoben tím, že kov, u kterého se vyskytuje tvarová paměť, přechází při určité teplotě z jedné krystalické struktury do jiné, která je za daných podmínek energeticky nejvýhodnější.

Uložení tvaru do paměti se provádí deformováním vzorku do požadovaného tvaru. Následně je tento tvar mechanicky fixován a vzorek je ohříván na určitou teplotu po určitou dobu. Po uplynutí této doby je možno vzorek ochladit a deformovat do libovolného tvaru. Následný ohřev na teplotu, vyšší než transformační, způsobí návrat materiálu do původně přiděleného tvaru.

U SMA se vyskytují dvě fáze, a to *austenit* a *martenzit*.

*Austenit* je struktura, kterou látka zaujímá za vyšších teplot a má vysoce symetrickou kubickou mřížku.

*Martenzit*, který vzniká za nižších teplot, má nižší symetrii a může mít různé tvary mřížky (například ortorombickou, tetragonální, monoklinickou).

U některých materiálů, v závislosti na množství a složení přísad, se vyskytuje ještě třetí, tak zvaná *romboedrická fáze R*, která se objevuje během ochlazování z austenitu na martenzit. Z důvodu velké podobnosti s martenzitem se tato fáze často opomíjí.

Změna mezi těmito strukturami se nazývá *martenzitickou transformací*. Při této bezdifuzní transformaci dochází v látce k posunu atomů na vzdálenost, kratší než je vzdálenost meziatomární. Přestože posunutí atomů není nijak velké, projeví se tento přesun jako změna celkového tvaru slitiny. Při přechodu austenitu na martenzit a naopak vzniká *hysterezní smyčka*.

Paměťový efekt může být *jednocestný* nebo *dvoucestný*. V naprosté většině se však využívá efekt jednocestný, probíhající při transformaci z martenzitu na austenit. U dvoucestného efektu dochází k zachování tvarové paměti i při přechodu austenitu na martenzit. Z důvodu nízkého počtu cyklů, po kterých dojde k vymizení druhé tvarové paměti (tj. paměti v martenzitickém tvaru), není dvoucestný efekt příliš používán.

Slitiny s paměťovým efektem, kromě samotného jevu tvarové paměti, vykazují také druhou zvláštní vlastnost, a to *superelasticitu*. U každého vzorku se vyskytují oba tyto jevy a závisí pouze na teplotě, při které jev proběhne. Superelasticitu se projevuje po překročení teploty  $A_f$ , na obrázku viditelné u diagramu (j).

### 4.1 Jednocestný paměťový efekt

Jednocestný paměťový efekt vzniká v důsledku probíhající *martenzitické transformace*, kterou lze řídit změnou teploty nebo napětí. Martenzitická transformace je charakterizována čtyřmi transformačními teplotami  $A_s^0$ ,  $A_f^0$ ,  $M_s^0$ ,  $M_f^0$ .

Teplota  $M_s^0$  (martensite start) je teplota, kdy se během ochlazování austenit začíná přeměňovat na martenzit, kdežto  $M_f^0$  (martensite finish) je teplota, po jejímž dosažení tato přeměna ustává.

Teploty  $A_s^0$  a  $A_f^0$  jsou teploty, kdy během ohřívání začíná, respektive končí, opačná přeměna, tedy přeměna z martenzitu na austenit. Index  $^0$  u transformačních teplot znamená, že teploty jsou určeny při nulovém vnějším napětí. Tyto teploty představují základní charakteristiku paměťových materiálů s ohledem na jejich aplikaci, výběr materiálů, hodnocení tvarové paměťového efektu a posouzení technologie výroby.

Během transformace austenitu na martenzit nedochází k makroskopickým změnám tvaru, ale mění se pouze struktura martenzitu, která je vytvořena z *dvojčatových variant*. Vzniklé uspořádání závisí na symetrii krystalové struktury a počtu rovin, ve kterých může docházet k tvorbě dvojčat. V této fázi je materiál měkký a tvárný a vlivem působícího vnějšího napětí dochází k deformaci vzorku. Po ohřevu se slitina SMA vrací do jediného možného tvaru, a to do původního austenitu. To způsobuje, že vzorek získává svůj počáteční tvar.

Transformační teploty slitin je možno měřit pomocí různých metod. Mezi nejvýznamnější metody patří metoda *rezistometrická*, při které sledujeme závislost měrného elektrického odporu na teplotě, a dále *diferenční termická analýza (DTA – Differential Thermal Analysis)*. Touto metodou se měří teplotní rozdíly mezi zkoumaným vzorkem a vzorkem srovnávacím, vznikající při jejich současném ohřevu, který je lineární funkcí času. Zatímco teplota vzorku srovnávacího sleduje zvolený teplotní program, teplota zkoumaného vzorku podléhá změnám, které jsou obrazem fyzikálních a chemických přeměn, které v něm probíhají.

Hodnoty transformačních teplot jsou velmi citlivé na chemické složení slitiny a také na způsob termomechanického zpracování.

#### 4.2 Dvoucestný paměťový efekt

Existují také materiály s dvoucestným paměťovým jevem (*TWSMA – Two Way Shape Memory Alloy*). Hlavním rozdílem mezi jednocestným a dvoucestným jevem je schopnost TWSMA zapamatovat si ne pouze jeden, ale dva tvary – *nízkoteplotní* (martenzitický) a *vysokoteplotní* (austenitický). Projevuje se to změnou tvaru vzorku, jak při přechodu z martenzitu do austenitu, tak i z austenitu do martenzitu. Při ochlazování pod teplotu  $M_f^0$  získává vzorek *nízkoteplotní tvar*, což znamená tvar, který mu byl uložen „*trénováním*“. Po následném ohřevu nad teplotu  $A_f^0$  získá vzorek výchozí, tedy *vysokoteplotní tvar*.

Dvoucestný paměťový efekt můžeme získat, pokud je materiál speciálně „*vytrénován*“, což znamená, že je mnohonásobně opakován jednocestný paměťový efekt, během kterého na vzorek působí napětí větší, než mez kluzu martenzitu.

### 5 Superelasticita

Pokud je vzorek z SMA o teplotě větší než  $A_f^0$  mechanicky zatížen, pak po překročení určitého kritického napětí  $\sigma^{AM}(T)$ , což je napětí, způsobující začátek martenzitické transformace, dochází k deformaci materiálu při poměrně malém růstu napětí.

Maximální hodnota této deformace může dosáhnout až 15 %. Poté se materiál, který už je v martenzitické fázi, začíná opětovně chovat pružně. Martenzit však není stabilní, a proto po zrušení zatížení dochází k jeho zpětné transformaci na austenit a materiál získává svůj původní tvar. I v tomto případě existuje hystereze, proto síla, potřebná pro změnu tvaru, je vyšší než síla, vydávána součástí při navracení do původní polohy.

### 6 Materiály s tvarovou pamětí

Mezi slitiny disponující tvarově paměťovým efektem, které nacházejí své technické uplatnění, patří kromě slitin Ni-Ti také slitiny na bázi Cu-Al-Zn a Cu-Al-Ni. Vlastnosti těchto slitin jsou však poměrně odlišné.

Slitiny Ni-Ti disponují výraznějším tvarově paměťovým efektem, jsou termicky stabilnější a mají podstatně lepší korozní odolnost. Naproti tomu slitiny na bázi Cu se vyznačují levnější a jednodušší přípravou a především velkým rozsahem možných transformačních teplot, který se pro slitinu Cu-Zn-Al pohybuje v rozmezí -200 °C až 200 °C a pro slitinu Cu-Al-Ni v intervalu -200 °C až 180 °C.

**Tabulka 6.1 Materiály s tvarovou pamětí**

| Slitina                   | Složení                              | Rozsah transformačních teplot<br>$A_s$ [°C] | Transformační hystereze<br>[°C] |
|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|
| AgCd                      | 44 ~ 49 at % Cd                      | 190 ~ 50                                    | ~ 15                            |
| AuCd                      | 46.5 ~ 50 at % Cd                    | 30 ~ 100                                    | ~ 15                            |
| CuAlNi                    | 14 ~ 14.5 hm % Al<br>3 ~ 4.5 hm % Ni | 140 ~ 100                                   | ~ 35                            |
| CuSn                      | ~ 15 at % X                          | 120 ~ 30                                    |                                 |
| CuZn                      | 38.5 ~ 41.5 hm % Zn                  | 180 ~ 10                                    | ~ 10                            |
| CuZnX<br>(X = Si, Sn, Al) | malé množství 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                            |
| TiNiX<br>(X = Pd, Pt)     | 50 at % Ni+X<br>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                                    |                                 |
| TiPdX<br>(X = Cr, Fe)     | 51 at % Pd+X<br>~ 15 at % X          | 0 ~ 600                                     | ~ 50                            |
| MnCu                      | 5 ~ 35 at % Cu                       | 250 ~ 180                                   | ~ 25                            |
| FeMnSi                    | 32 hm % Mn, 6 hm % Si                | 200 ~ 150                                   | ~ 100                           |
| FePt                      | ~ 25 at % Pt                         | ~ 130                                       | ~ 4                             |
| FePd                      | ~ 30 at % Pd                         | ~ 50                                        | ~ 4                             |

## 7 Nitinol

Nitinol je binární slitina **niklu** a **titanu**. Obsahuje 53 % až 57 % niklu. Slitiny na bázi Ni-Ti jsou velmi stabilní a korozně odolné.

Nitinol v austenitické fázi má prostorově centrovanou, kubickou mřížku typu B2 (označovanou také jako CsCl), kde atom niklu, který je ve středu buňky, je obklopen osmi atomy titanu. Délkový parametr při pokojové teplotě je roven 0.3015 nm. V martenzitické fázi má monoklinickou strukturu B19'. Struktury jsou znázorněny na obrázku číslo 7.1. Hrají významnou roli při martenzitické transformaci a tím pádem také při jevu tvarové paměti.

Přechod mezi strukturou B2 a B19' může být buď přímý, nebo přes přechodné struktury R nebo B19. Podrobný popis tohoto přechodu je popsán v [11].

### 7.1 Chemické a fyzikální vlastnosti

- *teplota tavení* (°C) 1310
- *hustota* (kg.dm<sup>-3</sup>) 6,45
- *elektrická rezistivita* (10<sup>-6</sup> Ωm) 0,5 ÷ 1,1
- *tepelná vodivost* (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) 10 ÷ 18
- *transformační entalpie* (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) 490
- *pevnost v tahu* (MPa) 700 ÷ 1000
- *rozsah transformačních teplot* (K) 173 ÷ 383
- *hystereze* (K) 30
- *maximum jednocestného jevu* (%) 8
- *normální dvoucestný jev* (%) 1,2
- *počet tepelných cyklů* 100000
- *maximální teplota ohřevu* (°C) 400
- *korozní odolnost* výborná
- *biologická kompatibilita* výborná

## 7.2 Fázový diagram

Přestože byl Nitinol objeven J. Buehlerem již v roce 1959, přesný tvar fázového diagramu nebyl znám dalších téměř 30 let. Konečnou a všeobecně uznávanou verzi zveřejnil v roce 1986 Massalski

## 7.3 Příprava slitiny NiTi

U slitiny NiTi je velmi důležité přesné dodržení poměru niklu a titanu, neboť odchylka v obsahu Ni o 0,1 % vede ke změně transformačních teplot až o 10 K.

Hodnoty těchto teplot jsou velmi citlivé jak na změny chemického složení, tak také na termomechanické zpracování slitiny. Pomocí legování, zejména Cu a Fe, je možno snížit vysoký vliv složení na transformační teplotu, transformační hysterezi a deformační napětí v martenzitickém tvaru. Závislost teploty vzniku martenzitické fáze  $M_s$  na obsahu Cu.

Výroba je velmi obtížná z důvodu vysoké reaktivity titanu. Při tavení vznikají oxidy a karbidy, proto je nutné tavení ve vakuu.

Nejčastěji používané metody jsou *obloukové tavení ve vakuu*, *vakuové indukční tavení* a *plazmové zonální tavení*.

### 7.3.1 Obloukové tavení

Při obloukovém vakuovém tavení je tavenina v měděné, vodou chlazené pánvi a ztuhlý materiál na stěnách pánve brání znečištění taveniny materiálem pánve. Mezi nevýhody této metody patří malý objem získané taveniny a špatná konvekce v tavenině, která způsobuje nehomogenitu ingotů. Pro získání lepší homogenity je třeba tento postup několikrát opakovat.

### 7.3.2 Vakuové indukční tavení

Při vakuovém indukčním tavení může být chemické homogenity dosaženo volbou vhodné velikosti střídavého proudu. Při této metodě má zásadní vliv na kvalitu ingotu materiál kelímku. Kelímky z  $Al_2O_3$  a  $MgO$  jsou nepoužitelné z důvodu obsahu kyslíku. Kyslík, obsažený v grafitovém kelímku, může být zanedbaný, ale musí být brána v úvahu absorpce uhlíku. Bylo zjištěno, že absorpce uhlíku je silně závislá na teplotě. Obvykle jsou slitiny na bázi Ni-Ti taveny při teplotě kolem 1500 K. Pod touto teplotou může být absorbováno přibližně 800 ppm uhlíku. Pro tavení je také možno použít kelímek z  $CaO$ . Výzkumy ukázaly, že použitím kelímku z  $CaO$  se dosahuje obsahu kyslíku a uhlíku pod 500 ppm.

### 7.3.3 Plazmové zonální tavení

U této metody se materiál nachází v měděném, vodou chlazeném krystalizátoru, který je unášen šroubem pod plazmovým hořákem. Jako plazmotvorný plyn se používá **argon**. Pro vlastní tavení je potřeba použít co nejčistšího dostupného argonu z důvodu vysoké reaktivity titanu ke kyslíku. Teplota plazmatu při tomto způsobu tavení dosahuje 6500 K. Metodu lze použít také pro rafinaci výchozího titanu.

## 7.4 Tváření slitin Ni-Ti

Paměťové materiály na bázi Ni-Ti-(Me) se používají hlavně ve formě drátků, pásků a trubek. Proto po metalurgické přípravě následují tvářecí procesy, kterými se materiál zpracovává z formy odlitku do žádaného polotovaru.

Dominantní technologií dalšího zpracování odlitků je kování na rotačních strojích, v menší míře pak válcování. Kování probíhá při teplotách kolem 850 °C, kdy má materiál vhodnou tvářitelnost a tvorba oxidu není ještě tolik markantní. Prokováním dochází ke změně lící struktury a zároveň zmenšení příčného průřezu tyče, popřípadě ke změně čtvercového průřezu na kruhový.

Dále následuje proces tažení, u větších průřezů za tepla, u menších za studena. Během tažení dochází ke zpevnění a zvýšení tvrdosti. Po několika tazích je proto nutné zařazovat mezioperační žíhání v ochranné atmosféře. Teplota mezioperačního žíhání se pohybuje mezi 600 - 800 °C. K tažení se používají průvlaky, vyrobené ze slinutých karbidů, u menších průměrů pak převážně diamantové. Tažné rychlosti se pohybují v rozmezí 5 - 80 m/min. Vhodným řízením technologie tažení lze do určité míry ovlivnit výsledné vlastnosti vyráběného drátu.

## **8 Aplikace paměťových materiálů (Nitinolu)**

Jako většina objevů a vynálezů rovněž Nitinol našel své první uplatnění ve vojenském průmyslu. Byl použit v roce 1969 v nadzvukovém letounu Grumman F-14 Tomcat jako spojka hydraulického potrubí. Těsnost spoje se zvyšovala s rostoucí teplotou oleje, přesně naopak oproti spoje z běžných kovů.

Od té doby prudce roste počet využití paměťových materiálů v praxi. Počet patentových přihlášek, týkajících se aplikace SMA, dosáhl 10000 už v roce 1999 a od té doby se neustále zvyšuje.

### **8.1 Aktuátory**

Snahou konstruktérů je často minimalizace rozměrů a hmotnosti aktuátorů, generujících určitou sílu. Konvenční aktuátory nejsou schopné vytvářet velké síly při zachování malých rozměrů a hmotnosti. Elektrické motory jsou poměrně těžké a pro získání požadovaných otáček je zpravidla nutné použití převodovek nebo měničů frekvence, které komplikují soustavu a zvyšují jejich celkovou hmotnost. Hydraulické nebo pneumatické systémy jsou sice lehčí, vyžadují však použití složitých napájecích soustav (čerpadla, potrubí, ventily, regulační prvky). Řešením tohoto problému jsou aktuátory, využívající paměťové materiály.

Hlavní nevýhodou aktuátorů, využívajících SMA, je schopnost přijímat pouze dvě polohy. Jedna poloha je dána tvarem v martenzitickém stavu a druhá ve tvaru austenitickém.

#### **8.1.1 Vozítko Sojourner**

Nejznámější použití Nitinolu bylo ve vozítku Sojourner během mise Mars Pathfinder v roce 1997. U vesmírných zařízení je spolehlivost a nízká hmotnost na prvním místě, a proto konstruktéři z NASA použili aktuátor z SMA pro ovládání skleněného krytu, na který dopadal prach. To umožnilo změřit vliv prachu na tvorbu elektrické energie fotovoltaického článku.

#### **8.1.2 Ovládání klapek u letadel**

Ovladatelnost letadel úzce souvisí s pohybem vztlakových klapek. Na jejich účinnost a spolehlivost je proto kladen největší důraz. Většina letadel dnes používá hydraulické systémy. Z bezpečnostních důvodů se používá vícenásobný systém vedení hydrauliky, což zvyšuje již tak vysokou hmotnost a cenu tohoto systému. Konstruktéři proto hledají alternativní řešení, jako piezoelektrická vlákna, elektrostrikční keramiku, nebo právě paměťové materiály.

Vlákno SMA se používá pro změnu tvaru klapky. Vlákno se ve spodní části klapky vlivem elektrického proudu zkrátí, zatímco horní vlákno se natáhne. To způsobí požadovanou změnu tvaru křídla. Tento proces lze provést také opačně, což vede k narovnání klapky. Tento systém ke své práci vyžaduje pouze SMA vlákna a elektrický proud, což přispívá ke snížení hmotnosti a s tím související zlepšení ovladatelnosti letadla. Tento systém (*smart wing system*) je v současnosti vyvíjen firmou Boeing a DEPRa (Defense Advanced Research Project Agency).

## 8.2 Robotika

Aktuátory s SMA svým způsobem připomínají svaly, a proto jsou zkoumány možnosti použití Nitinolu jako emulátoru svalstva. Nejčastěji se SMA vlákna používají pro pohon ramen, nohou nebo prstů.

Použití konvenčních aktuátorů nebylo možné kvůli jejich rozměrům, které by neumožňovaly komplikovaný pohyb prstů.

## 8.3 Medicína

Hlavním důvodem používání Nitinolu v medicíně je jeho biokompatibilita, superelastická a schopnost měnit tvar při dosažení teploty lidského těla.

Biokompatibilita, neboli schopnost organismu přijmout materiál, je vlastnost, závislá na korozních vlastnostech materiálu v prostředí tělních tekutin a množství uvolňovaných iontů.

Nikl je sice toxický prvek, který je navíc karcinogenní a při vysoké koncentraci ničí buňky, avšak titan je prvek, který organismus velmi dobře toleruje. Není toxický, nezpůsobuje alergické reakce ani záněty. Nitinol za svou výbornou biokompatibilitu vděčí oxidu  $\text{TiO}_2$ , který tvoří tenkou vrstvu na povrchu slitiny a brání tak škodlivé interakci toxického niklu s lidským organismem.

### 8.3.1 Kardiovaskulární chirurgie

Objevení jevu tvarové paměti, potažmo Nitinolu a jeho biokompatibility, změnilo a vytvořilo nové způsoby chirurgických zákroků v mnoha odvětvích medicíny, zejména však v kardiovaskulární chirurgii.

V roce 1989 jihoafrický radiolog MUDr. Morris Simon jako první navrhl a patentoval vaskulární přístroj, vyrobený ze slitiny NiTi, který využíval tvarovou paměť - „*Simon Nitinol filter*“ (SNF) pro léčbu plicní embolie.

SNF byl zaveden pomocí katetru a po dosažení dolní duté žíly a dosažení teploty těla získal předem definovaný tvar. To způsobilo zachycení v těle a trvalé ukotvení na požadovaném místě. SNF zachycuje krevní sraženiny a tromby, které se časem rozpustí a zabraňuje tak trombembolii.

### 8.3.2 Stenty

Nejčastější aplikací Nitinolu v lékařství jsou **stenty**, které však na rozdíl od SNF nevyužívají jev tvarové paměti, ale další vlastnost slitiny NiTi - **superelasticitu**.

Stent je vyroben v požadovaném, konečném tvaru. Následně je tenký stent deformován a je zaveden vodícím katetrem do tepny v místě zúžení, kde po uvolnění získává svůj původní tvar, čímž rozšiřuje tepnu.

Cévní stenty se vyrábějí již poměrně dlouho. Stále více se však stenty používají také v jiných indikacích. Jícnové stenty se zavádějí pacientům, kteří trpí rakovinou jícnu.

Stenty, vyrobené ze slitiny niklu a titanu, nejsou feromagnetické, a proto se na rozdíl od korozivzdorné oceli neprojevují během vyšetření pomocí magnetické rezonance.

### 8.3.3 Svorky pro léčbu zlomeniny žeber

Slitiny Nitinolu jsou používány rovněž pro svorky při léčbě zlomeniny žeber. Svorka je přiložena na zlomené žebro a následně je ohřátá, což způsobí změnu jejího tvaru a spojení zlomených žeber.

Aplikace svorky se používá na zlomeninu, kde svorka a) je ve výchozím, nezatíženém stavu; b) je roztahená; c) je přiložena ke zlomenému žebro a následně ohřívána, čímž získává svůj původní tvar; d) se vrací do původního stavu, čímž způsobuje spojení zlomených kostí.

V praxi se k ohřevu svorky používají dvě metody; buď přímým dotekem ohřevné sondy, nebo odporovým ohřevem elektrickým proudem. Svorky zjednodušují samotný proces operace a tím zkracují dobu pooperační rekonvalescence a celkovou délku léčby.

#### 8.3.4 Ortodontický aparát

K narovnání, napravení nebo usměrnění růstu zubů slouží *ortodontický aparát*, obecně znám jako *rovnátka*. Součástí rovnátek jsou zámečky, které jsou napevno přilepeny k zubům a tvoří vodicí lištu pro ortodontický drát, který vytváří síly a působí na zuby. Tento drát může být vyroben z austenitické oceli nebo ze slitiny NiTi.

Nitinolový drát má značné výhody oproti ocelovému, mimo jiné má šestkrát menší modul pružnosti, a proto při stejném úhlu ohnutí působí menší silou než ocelový drát. Síla, kterou drát působí na zuby je sice menší, avšak stabilnější, což pro pacienta znamená kratší a méně bolestivý průběh léčby a také menší počet nutných návštěv u zubního lékaře.

#### 8.3.5 Ohebné chirurgické nástroje

Přístroj, vyvinutý americkou společností St. Jude Medical, obsahuje drát se slitiny niklu a titanu. Tento drát, který spojuje nástroj s držákem, se při pokojové teplotě nachází v martenzitické fázi, což umožňuje jeho velmi precizní ohnutí a přizpůsobení aktuálním požadavkům. Drát se vrací do svého původního tvaru během ohřevu, ke kterému dochází během pooperační sterilizace přístroje.

#### 8.4 Ostatní

- Panty, vybavené pružinou z Nitinolu, otevřou okna skleníků kdykoliv teplota uvnitř překročí nastavenou teplotu.
- Na trhu se začínají prosazovat kávovary, vybavené nitinolovým ventilem, který se neotevře a tím pádem nepustí vodu k zrnkům kávy, dokud voda nedosáhne definované teploty.
- Prototyp nitinolového motoru – střídavě na něj proudí teplá a studená voda.
- Superelastické antény mobilních telefonů.
- Superelastické brýlové obruby.

### 9 Polymery s tvarovou pamětí

Polymery s tvarovou pamětí (**SMP** – *Shape Memory Polymers*) jsou poměrně novou skupinou inteligentních materiálů. Ve srovnání se slitinami s tvarovou pamětí mají mnoho výhod, jako je nízká hustota (od 1,0 do 1,3 g/cm<sup>3</sup>), velký součinitel deformace (až 500 %), levnější a jednodušší výroba. Nejpopulárnější SMP jsou tak zvané *segmentové polyuretany*. Jsou odolné vůči organickým rozpouštědlům, UV záření a mohou být rovněž biokompatibilní.

Paměťový jev u polymerů vypadá navenek stejně jako u slitin. Materiál, který byl deformován, po zrušení působícího napětí a zahřátí nad teplotu skelného přechodu ( $T_g$ ), se vrací do svého původního stavu.

U polymerů samozřejmě nedochází k martenzitické transformaci. Hnací silou paměťového jevu jsou **Brownovy pohyby**. Návrat do výchozího stavu je možný, pokud je materiál zahřát nebo působí-li na něj záření. V některých případech však není možný přímý kontakt s materiálem a proto německý tým vědců představil polymer, u kterého je možné získat původní tvar působením magnetického pole. Je to možné díky oxidům železa, které jsou příměsí v polymeru, a které způsobují přeměnu energie magnetického pole na teplo. Vědci již našli uplatnění těchto materiálů v moderní medicíně.

## **Závěr**

Cílem této bakalářské práce bylo pojednání o problematice paměťových materiálů. Pozornost zde byla věnována podstatě jevu tvarové paměti jednocestné i dvoucestné a další podstatné vlastnosti paměťových materiálů - superelasticitě.

Další kapitola se zabývá nejpoužívanější slitinou NiTi, známou pod názvem Nitinol. Zdůrazňuje potřebu velmi pečlivé přípravy materiálu, zvláště dodržení jeho chemického složení a náročnou technologii výroby. V závěru práce jsou popsány příklady praktických aplikací paměťových materiálů a naznačeny možné cesty dalšího vývoje těchto materiálů.

## **Související literatura:**

Informace z internetových časopisů výrobních firem.

Konferenční sborníky TESIYO s ISBN, r. 2022a 2023

Vydávané publikace TESIYO, s ISBN, r. 2017 až 2023

Seminární sborníky TESIYO, r. 2022, 2023

Technické informace TESIYO, r. 2020 až 2022