

## Tvarová paměť chytrých materiálů

JIŘÍ ERHART

*Katedra fyziky, Fakulta přírodovědně-humanitní a pedagogická, Technická univerzita v Liberci*

Príspevek prináša čtenářům vysvětlení jevu tvarové paměti i dalších vlastností materiálů s tvarovou pamětí a jejich nejběžnějších aplikací. Obsahuje také praktické informace k provedení vlastního pokusu s drátem ze slitiny Nitinol.

### Úvod

Jev tvarové paměti je jedním z novějších jevů u slitin kovových materiálů. Jev je aplikován v řadě průmyslových zařízení, v lékařství, ale i v předmětech denní potřeby. Samotné vysvětlení jevu je poněkud složitější a zahrnuje kombinaci tří vlastností kovových slitin – intermetalikum, strukturní (martenzitická) transformace a superelasticitu – které se tak šťastně setkaly právě u materiálu Nitinol. Materiál Nitinol je dnes běžně dostupný komerčně v tvaru drátů a lze ho použít pro vlastní experimentování i při výrobě fyzikálních hraček. V následujících odstavcích vysvětlíme nejprve jednotlivé jevy a pojmy, dále pak samotný jev tvarové paměti a jeho použití v aplikacích a podáme praktické informace o Nitinolu pro vlastní experimentování.

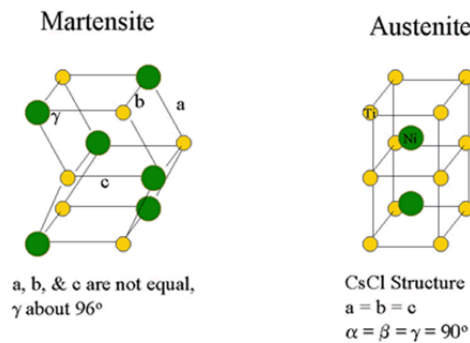
### Slitiny kovů – Intermetalika

Kovové materiály doprovázejí lidstvo již od jeho počátků, kdy objev bronzu (slitina mědi a cínu) dal název celé historické epoše. Slitiny kovů netvoří ve struktuře nové chemické vazby mezi atomy, ale jde pouze o rozmístění atomů dvou či více druhů do krystalové mřížky, tzv. *tuhý roztok*. I když tedy slitiny nejsou charakterizovány novými molekulami sloučenin zúčastněných kovů, mohou atomy na sebe působit silami a to má vliv na vlastnosti slitiny. Pokud budeme dva typy atomů (např. měď a cín v případě bronzu) umísťovat do krystalické mřížky, můžeme se dočkat buď zcela nepravidelného uspořádání atomů, částečně uspořádaného rozmístění atomů, nebo zcela uspořádaného tuhého roztoku charakterizovaného dvěma pravidelnými podmřížkami tvořenými jednotlivými typy atomů. Takové podmřížky na sebe ve slitině navzájem silově působí a to zásadně mění vlastnosti materiálu. Tyto uspořádané slitiny se zvláštními (většinou jednoduchými) poměry počtů atomů a s anomálními vlastnostmi se nazývají *intermetalika*. Zatímco pro neuspořádané slitiny lze jejich vlastnosti určit váhovým průměrováním z vlastností jednotlivých zúčastněných prvků, intermetalika mají díky svému uspořádání mimořádné vlastnosti jako je např. hustota, odolnost proti korozi, pevnost a další. Tak lidstvo v minulosti vynalezlo slitinu bronz s výtečnými vlastnostmi, blížkou intermetaliku o strukturním vzorci  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Podobně se přišlo na slitinu mědi a zinku (mosaz) a další. Metalurgie obohacuje fyzikální poznávání již po mnoho století, kdy např. Archimédův zákon je „vedlejším produktem“ řešení metalurgického problému čistoty složení zlaté koruny syrakuského krále. Významní metalurgové také často pracovali pro státní mincovny (např. Newton, Austen) nebo pro železnice (např. Martens),

kde byla největší potřeba slitin s definovanými vlastnostmi. Vývoj v této oblasti probíhá dodnes a je úzce provázen aplikacemi takových slitin. Podrobněji o intermetalických viz text [1].

## Strukturní (martenzitická) transformace

Slitina tvořená dvěma nebo více atomy prochází se změnou teploty fázovými transformacemi spojenými se změnou symetrie krystalové mřížky – viz obr. 1.



Obr. 1. Struktura martenzitu a austenitu pro slitinu niklu a titanu [2].

Při vyšších teplotách bývají atomy uspořádány více symetricky (mají např. kubickou mřížku), neboť mají větší kinetické energie a tak snadno překonávají energetické bariéry a snadno se tak „usadí“ v rovnovážném stavu s tou nejnižší možnou potenciální energií. Tato fáze se nazývá *austenit* po anglickém metalurgovi W.Austenovi.



**Sir William Chandler Roberts-Austen** (1843–1902). Pracoval v Královské mincovně (Royal Mint), kde zkoumal nejen mincovní slitiny zlata, stříbra a mědi, ale také slitiny železa používané na razicí nástroje a odlévací formy. Je autorem jednoho z prvních fázových diagramů oceli (systém Fe-C) a průkopníkem používání termočlánků pro měření teploty během fázových přechodů slitin. Podrobněji viz [3].

Při snižování teploty kinetická energie atomů klesá a tak někdy nejsou schopny překonat energetickou bariéru a dostat se do rovnovážné polohy s tou nejmenší potenciální energií, tj. zůstávají v metastabilním stavu. Struktura je potom vůči austenitu mechanicky deformovaná a má mřížku s nižší symetrií (např. monoklinickou). Tato fáze se nazývá *martenzit* po německém metalurgovi A. Martensovi.

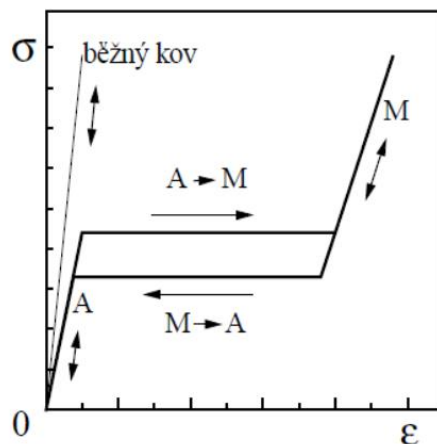


**Adolf Karl Gottfried Martens** (1850–1914). Pracoval jako inženýr u Královských Pruských drah (Königliche Preussische Staatseisenbahn) na testování ocelových strojních dílů. Stal se ředitelem ústavu pro mechanické testování v Berlíně (Königliche Mechanisch-Technische Versuchsanstalt) a zakladatelem Královského úřadu pro testování materiálů (Königliche Materialprüfungsamt). Zabýval se vývojem metod a zařízení pro mechanické testování strojních dílů a s firmami Carl Zeiss Jena a Franz Schmidt & Haensch, Berlin se podílel na vývoji metalografického mikroskopu. Podrobněji viz [4].

Důležité je, že transformace mezi austenitem a martenzitem může v některých materiálech probíhat pouze lokálním přeuspořádáním atomů v nejbližších buňkách krystalové mřížky bez difuze atomů na dálku v mřížce. Mřížka tak zůstává bez poruch (dislokací) a transformace může probíhat při další změně teploty vratně. Změny struktury jsou také doprovázeny změnou tvaru a rozměrů látky. Vzhledem k tomu, že deformace martenzitu vůči austenitu má vždy několik ekvivalentních variant (až 24 možností), je výsledkem transformace náhodné uspořádání různých možností martenzitu a transformace proběhne beze změny tvaru. Jednotlivé deformace elementárních buněk se však při uspořádání vnějším tlakem také mohou vzájemně sčítat a látka pak dosahuje značných deformací.

## Superelasticita

Deformace martenzitu můžeme dosáhnout také vhodným mechanickým působením (tlakem) i nad teplotou fázového přechodu v austenitické fázi. Mřížka však nezůstane deformovaná trvale, ale pouze po dobu působení tohoto tlaku, materiál se silou brání této deformaci. Průběh silového působení nejprve popisuje Hookův zákon (malá napětí, k transformaci na martenzit ještě nedochází) – viz počátek křivky na obr. 2. Při určité hodnotě mechanického napětí začne docházet k postupné deformaci austenitu na martenzit (stále je teplota nad teplotou fázového přechodu!), postupně se zvyšuje deformace, aniž by se nějak významněji měnilo mechanické napětí – viz oblast ve středu grafu. Po úplné rekonstrukci mřížky austenitu na martenzit se pak dále zvyšuje napětí úměrně mechanické deformaci, ale tady již s obecně jiným Youngovým modulem pružnosti (viz jiná směrnice křivky). Při uvolňování mechanického napětí probíhá deformace obráceně, mezní napětí pro změnu martenzitu na austenit je však nižší – látka jeví hysterezi. Rozsah napětí kdy dochází k transformaci austenit-martenzit je oblastí *superelasticity*, kdy se materiál bez zjevnějšího přírůstku napětí významně protahuje, u některých materiálů o velké deformace řádu až několika %.



Obr. 2. Superelastické chování při mechanické deformaci v austenitické fázi [1].

Připomeňme ještě analogii mezi táním ledu na vodu a diagramem na obr. 2. Tání ledu na vodu popisuje stejný diagram jako v obr. 2 s dodávaným/odebíraným teplem na vodorovné ose a teplotou na svislé ose. Oblast pod vodorovnou částí křivky pak odpovídá skupenskému teplu pro tání/tuhnutí vody. Také pro transformaci austenit-martenzit jde o fázový přechod prvního druhu s latentním teplem přechodu a hysterezi.

## Tvarová paměť

Jev tvarové paměti spočívá v návratu materiálu do svého „původního“ tvaru při změně teploty nad teplotu fázového přechodu, tj. jde o změnu struktury mezi martenzitem a austenitem. Kus drátu z paměťové slitiny vytvarujeme za vyšší teploty (austenit), po ochlazení za nižší teploty libovolně deformujeme (martenzit) a po zvýšení teploty se drát vrací do svého původního tvaru (austenit). Tato operace je opakovatelná a doprovázená překvapivě velkou deformací. Pokud bychom v návratu do původního tvaru materiálu bránili, dokáže vyvinout značnou sílu.



W. J. Buehler  
(1923–2014)

I když první poznatky o existenci jevu pocházejí ze slitin Au-Cd již ze 30. let 20. století, o skutečně prakticky použitelné tvarové paměti mluvíme až s vývojem slitiny NiTi, dnes známé pod komerčním názvem Nitinol (Nickel Titanium Navy Ordnance Laboratory) podle výzkumných laboratoří amerického námořnictva. Vývoj a výzkum tohoto materiálu je spojen se jménem W. J. Buehlera, který tam byl pověřen vývojem odolného materiálu pro „nosy“ balistických raket Polaris. Spolu s F. E. Wangem přispěli také k prvním aplikacím Nitinolu pro spojování potrubí u proudových motorů stíhaček F-14. O historii objevu slitiny a jevu tvarové paměti podrobněji viz [5].

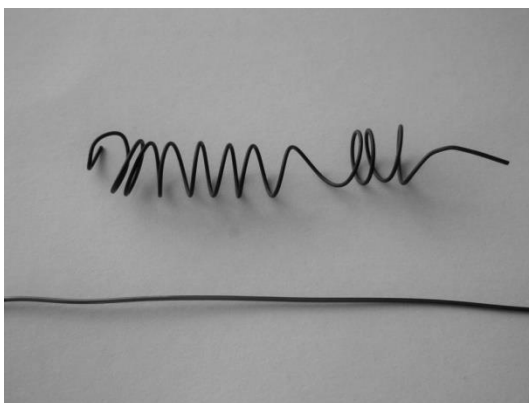
Transformační teplota Nitinolu může být chemickým složením slitiny modifikována v rozsahu teplot od  $-200\text{ °C}$  do  $+110\text{ °C}$ , přičemž transformace jeví hysterezi asi  $30\text{ °C}$ . Při transformaci se dosahuje deformace až  $8,5\%$ , slitina má Youngův modul pružnosti pro austenit  $83\text{ GPa}$ , pro martenzit pak jen  $28\text{--}41\text{ GPa}$ . Nitinol je relativně dobře vodivý

s rezistivitou pro austenit  $100 \mu\Omega \text{ cm}$ , pro martenzit  $70 \mu\Omega \text{ cm}$  (srovnatelné např. s mosazí), což se využívá v aplikacích pro změny teploty pomocí ohřevu elektrickým proudem. Latentní teplo transformace je  $167 \text{ kJ kg}^{-1}$ . Více o vlastnostech paměťových slitin lze nalézt např. v publikaci [6].

Prakticky se materiály s tvarovou pamětí používají pro samotný jev tvarové paměti (např. spojovací prvky potrubí, míchací baterie na vodu s pružinou z paměťové slitiny zavírající/otvírající šoupátkový ventil, různé hračky atd.). Další významné použití je pro superelasticitu slitiny od zubních (ortodontická rovnátka zubů) a cévních stentů, flexibilních rámečků brýlí až po výztuže podprsenek atd.

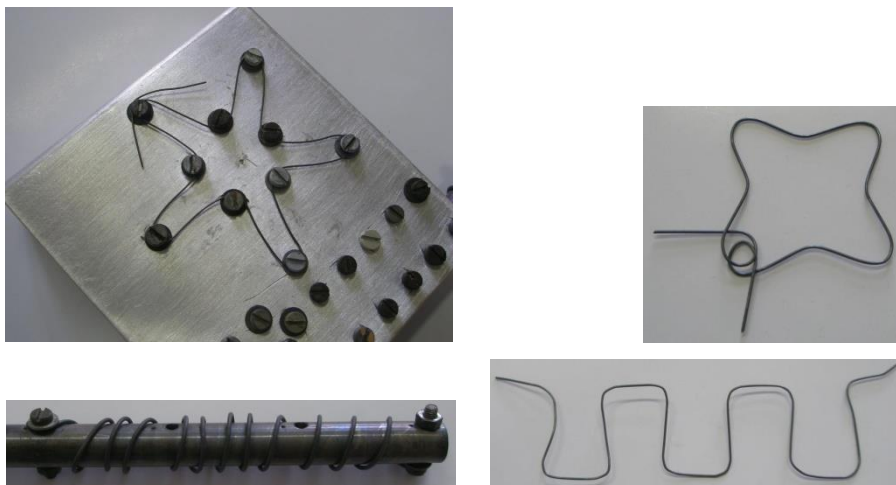
### **Experiment a praktické rady**

Slitinu Nitinol můžeme zakoupit v ČR za přijatelnou cenu ve tvaru drátů s různými průměry ( $\varnothing 0,25 - 0,5 - 1 - 2 \text{ mm}$ ) v e-shopu smartwires.eu. Materiál má transformační teplotu  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  a k demonstraci změny tvaru tak postačí ponoření do vřelé vody. Jev nejlépe demonstrujeme v porovnání s jiným drátem stejného průřezu ale bez tvarové paměti, např. měděným drátem – viz obr. 3.



Obr. 3. Nitinolový (nahore) a měděný drát po změně tvaru ohřátím ve vřelé vodě.

Drát můžeme vytvarovat do různých tvarů, a pokud nepřesáhneme deformaci  $8,5 \%$ , bude změna tvaru vratná. Vyšší deformace již povede k částečné nevratnosti změn tvaru (např. pro ostré ohyby drátu). Pokud drát vložíme do horké vody v jeho původním (vysokoteplotním) tvaru, nepozorujeme žádnou změnu tvaru.



Obr. 4. Držáky pro tvarování Nitinolového drátu do tvaru spirály, hvězdy (vlevo) za vysoké teploty a vytvarované dráty.

Pro vlastní pokusy s tvarováním drátu do žádaného tvaru za vyšších teplot musíme použít vhodného držáku (viz obr. 4 pro spirálu a plošné útvary) a drát zafixovaný v žádaném tvaru vyhřát na teplotu vysoko nad teplotou martenzitické transformace. Pro Nitinol se doporučuje 450–500 °C po dobu 10–30 min. Takto tvarovaný Nitinolový drát jeví tvarovou paměť a při transformační teplotě se vrací do původního tvaru.

Nakonec připomeňme, že studiu tvarové paměti slitin se věnuje Oddělení funkčních materiálů ve Fyzikálním ústavu AVČR v Praze, kde jev předvádějí zájemcům na dnech otevřených dveří.

## Literatura

- [1] Novák V. *Tvarová paměť*, FzÚ AVČR Praha, populární přednášky, 1999.
- [2] <http://education.mrsec.wisc.edu/148.htm>
- [3] Kayser F.X., Patterson J.W. *Sir William Chandler Roberts-Austen – His role in the development of binary diagrams and modern physical metallurgy*, Journal of Phase Equilibria 19, 1 (1998) str. 11-18
- [4] Portella P.D., Helmerich R. *Adolf Martens and his contribution to materials engineering*, Engineering Failure Analysis 43 str. 2-10, 2014.
- [5] Kaufman G.B., Mayo I. *The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications*, The Chemical Educator 2, 2, str. 1-21, 1996.
- [6] Hodgson D.E., Wu M.H., Biermann R.J. *Shape Memory Alloys*. Dostupné z: <http://web.stanford.edu/~richlin1/sma/chem.html>