

Kouzelná paměť slitin

O vlastnostech a chování materiálů v makroskopickém měřítku často rozhodují procesy, které se odehrávají až na zcela elementární úrovni jednotlivých atomů. Tuto skutečnost demonstrujeme na příkladu slitin s tvarovou pamětí.

text **ANTONÍN DLOUHÝ, ADAM WEISER**
a **JAN KLUSÁK**

MOŽNOST UKÁZAT posluchačům při výkladu kouzlo, které je svým způsobem šokující, je pro přednášejícího velmi cenný instrument, jak publikum vtáhnout do fascinujícího světa materiálové fyziky. Jedním z takových příkladů je tvarová paměť slitin. Použijeme zdánlivě běžný drát, kterému je vetknutý tvar, například nápis **HOT** (obr. 1 vlevo). Poté drát před zraky posluchačů libovolným způsobem zdeformujeme a odložíme na keramickou misku, nápis **HOT** neexistuje (obr. 1 uprostřed). Následně drát zalijeme horkou vodou z konvice, a voilá, nápis **HOT** je zpátky (obr. 1 vpravo). Posluchači jsou polapeni, vtaženi „do hry“, chtějí kouzlu porozumět a pochopit, proč se drát chová tak kuriózním způsobem.

Tady začíná ta zajímavější část příběhu. K tomu, aby efekty tvarové paměti fungovaly, je třeba splnit několik nutných podmínek. Zcela základním fyzikálním principem tvarové paměťových jevů ve slitinách je koordinované kolektivní chování jednotlivých atomů v krystalické mřížce. Ve všech stavech, kterými slitina prochází, si atomy musí „pamatovat“ své nejbližší sousedy a nesmějí svá okolí nejbližších sousedů opustit. V krystalografické teorii se tento princip nazývá příslušnost k Eriksen-Pitteriho okolí.

V tomto smyslu tedy u tvarové paměťových slitin existuje kolektivní paměť založená na lokálních atomárních interakcích.

Uvážíme-li, že náš úsek drátu obsahuje hrubým odhadem 5×10^{21} atomů, jde vskutku o unikátní demonstraci koordinovaného chování meziatomárních sil. To není vůbec běžný případ standardních technických materiálů, jako jsou oceli či hliníkové slitiny, kde plastická deformace vysune atomy z původních pozic natolik, že makroskopický tvar nelze vratným způsobem obnovit. Proto je u tvarové paměťových slitin nutné nastavit chemické složení a vytvořit vhodný typ krystalografické mřížky. Experimentální vývoj posledních dekád prokázal, že tvarové paměťové slitiny patří do třídy slitin intermetalických, v jejichž mřížkách jsou atomy různých prvků pravidelně uspořádány na vzdálenosti nesouměřitelně větší, než jsou rozměry elementární krystalické buňky. Toto je jeden aspekt, který napomáhá kolektivní paměti atomů.

Druhým zásadním předpokladem je schopnost intermetalické slitiny projít přímou a zpětnou polymorfní transformací. Tedy zjednodušeně řečeno, v závislosti na změně vnějších podmínek (např. teploty) změnit posunutím atomů v rámci Eriksen-Pitteriho okolí typ mřížky z vysoce symetrické, např. kubické, na mřížku s nižší symetrií, např. ortorombickou nebo monoklinickou. V odborné terminologii nazýváme modifikaci slitiny se symetrickou mřížkou austenit, jenž je stabilní při vysokých teplotách,

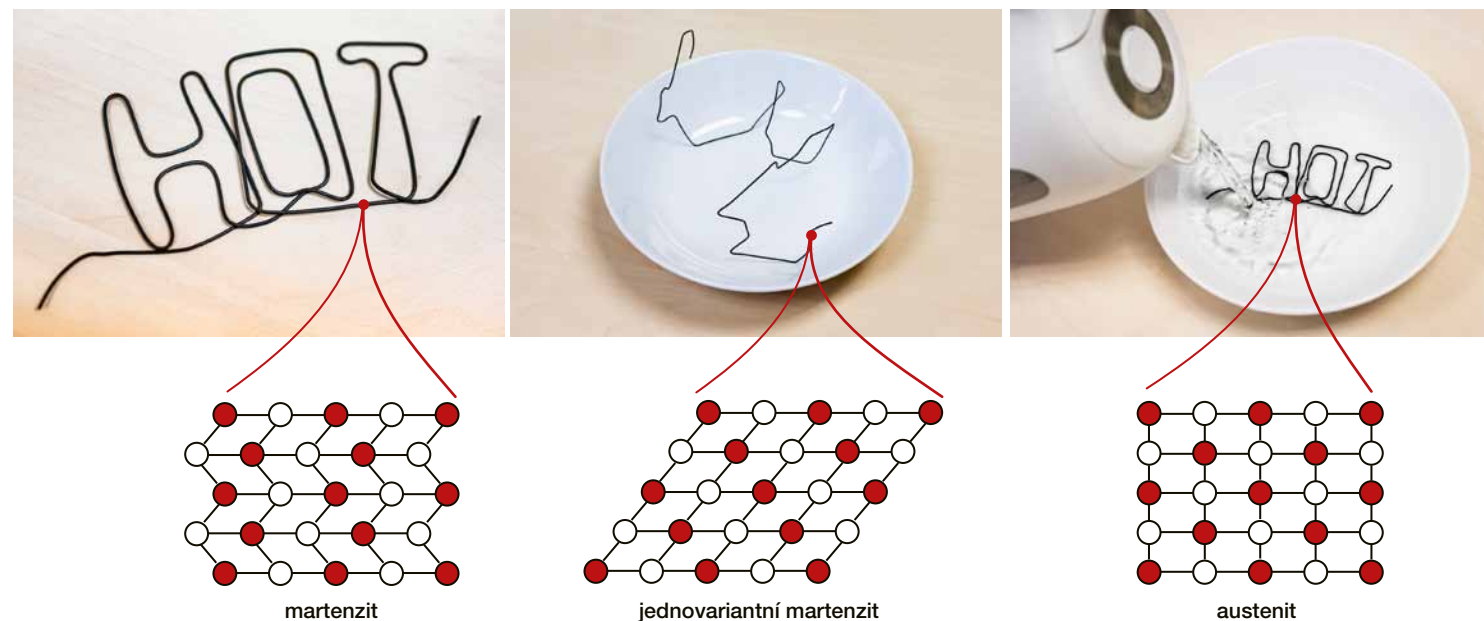
a modifikaci s nižší symetrií martenzit, který existuje pod teplotou polymorfní transformace. Uvedené snížení symetrie krystalické mřížky během transformace umožní vznik více variant martenzitu s jednoznačným vztahem k původní symetrické mřížce austenitu.

Se znalostí výše uvedených základních fyzikálních principů nyní můžeme detailně popsat procesy, které řídí tvorbu, změny a návrat tvaru. Pro tento konkrétní příklad jsme zvolili drát z intermetalické slitiny niklu a titanu, kde jsou atomy obou prvků v mřížce zastoupeny stejným dílem. Naše slitina NiTi má teplotu polymorfní transformace přibližně 75 °C. Ačkoli je materiál austenitem již nad teplotou 75 °C, k vytvoření a stabilizaci nového tvaru **HOT** je potřeba drát fixovat na kovové šabloně a slitinu ohřát na teplotu podstatně vyšší. Optimálních tvarově paměťových efektů dosahujeme, je-li slitina na šabloně vystavena teplotě 500 °C po dobu asi 20 minut. Během této operace si atomy niklu a titanu uspořádají v mřížce austenitu zapamatují své sousedy, a tím i nový tvar. Následným rychlým ochlazením šablony s fixovaným drátem na pokojovou teplotu dojde ve slitině ke změně krystalické mřížky na martenzit. Vznikne mnoho variant, které se poskládají tak, aby drát svůj makroskopický tvar nezměnil (je stále fixován na šabloně), nápis **HOT**

Prof. RNDr. ANTONÍN DLOUHÝ, CSc., absolvoval MFF UK v Praze. V Ústavu fyziky materiálů AV ČR v Brně vede skupinu perspektivních vysokoteplotních materiálů. Zaměřuje se na témata vysokoteplotní plastické deformace a struktury a na vlastnosti tvarově paměťových slitin ve zdravotnictví. V roce 2010 byl jmenován mimořádným profesorem pro elektronovou mikroskopii na Ruhr-University v Bochumi, Německo.

Bc. ADAM WEISER je technický pracovník ve skupině perspektivních vysokoteplotních materiálů v Ústavu fyziky materiálů AV ČR. Zabývá se vývojem technických zařízení, metodikami měření a zpracováním dat pro vyhodnocení kinetiky chemických reakcí u biokompatibilních materiálů (zejména titanu a nitanolu). Je aktivní v popularizaci vědy.

Doc. Ing. JAN KLUSÁK, Ph.D., je vědeckým pracovníkem Ústavu fyziky materiálů AV ČR, ve skupině vysokocyklové únavy. Zabývá se popisem vzniku trhlin v ostrých vrubech a v blízkosti rozhraní materiálů v kompozitech. Zaměřuje se i na studium únavových materiálových vlastností v gigacyklové oblasti. Je aktivní v popularizaci vědy.



1. Nápis HOT je vytvářen z drátu intermetalické slitiny NiTi.

LEVÁ ČÁST: Při pokojové teplotě se vnitřní struktura drátu skládá ze vzájemně se akomodujících krystalografických variant monoklinické mřížky B19' martenzitu NiTi, ve které jsou atomy obou prvků pravidelně uspořádány na velké vzdálenosti. To je schematicky znázorněno jednoduchou dvou-variantní martenzitickou strukturou sestavenou z červených a bílých atomů.

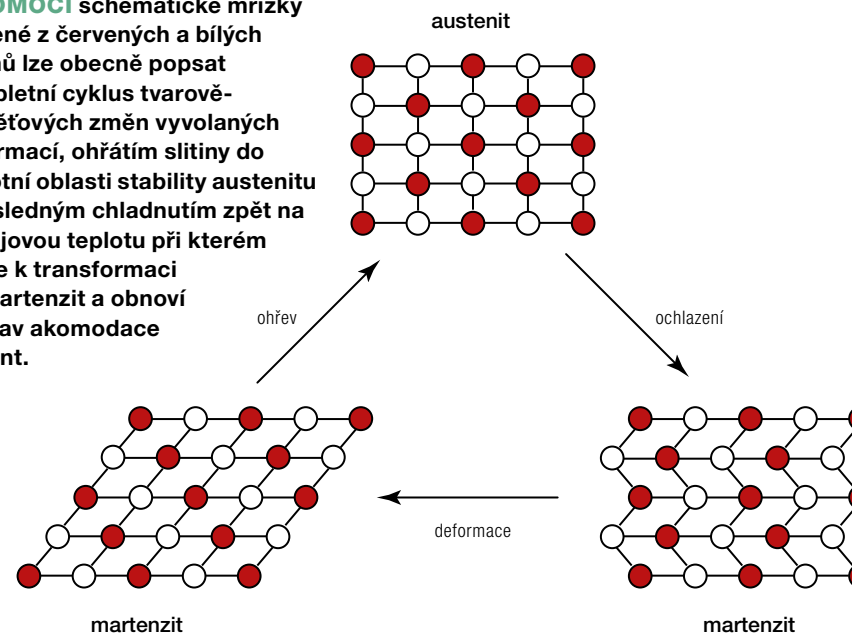
UPROSTŘED: Při pokojové teplotě lze drát snadno deformovat a nápis **HOT** zrušit. Krystalografické varianty NiTi martenzitu, které svým tvarem vyhovují námi vyvolané deformaci, rostou na úkor variant ostatních. V jednoduché reprezentaci bílých a červených atomů se z dvou-variantní struktury stal v důsledku deformace jedno-variantní martenzit.

PRAVÁ ČÁST: Drát přelijeme horkou vodou s teplotou nad 75 °C a nápis **HOT** se nám obnoví ve všech detailech. Při zvýšení teploty projde slitina NiTi polymorfní transformací, při které se monoklinická mřížka B19' martenzitu mění na kubickou mřížku austenitu typu B2. Zvýšení symetrie mřížky při reálné transformaci B19' → B2 reprezentujeme odpovídajícím zvýšením symetrie mřížky složené z červených a bílých atomů ve schématu.

zůstává. Výsledek ukazuje situace na obr. 1 vlevo, kde je rovněž schematicky znázorněna mřížka martenzitu složená z vzájemně se akomodujících krystalografických variant. Nyní zasáhneme my a drát při pokojové

teplotě deformujeme. Při tomto procesu slitina zůstává ve stavu martenzitu, ale krystalografické varianty, které vyhovují námi vyvolané změně tvaru, rostou na úkor variant ostatních. Tímto „překlápěním“ variant

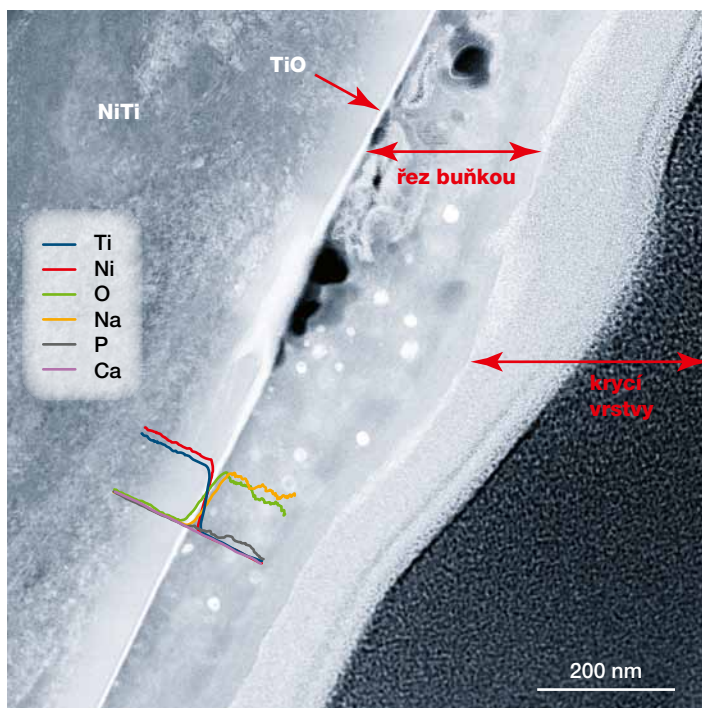
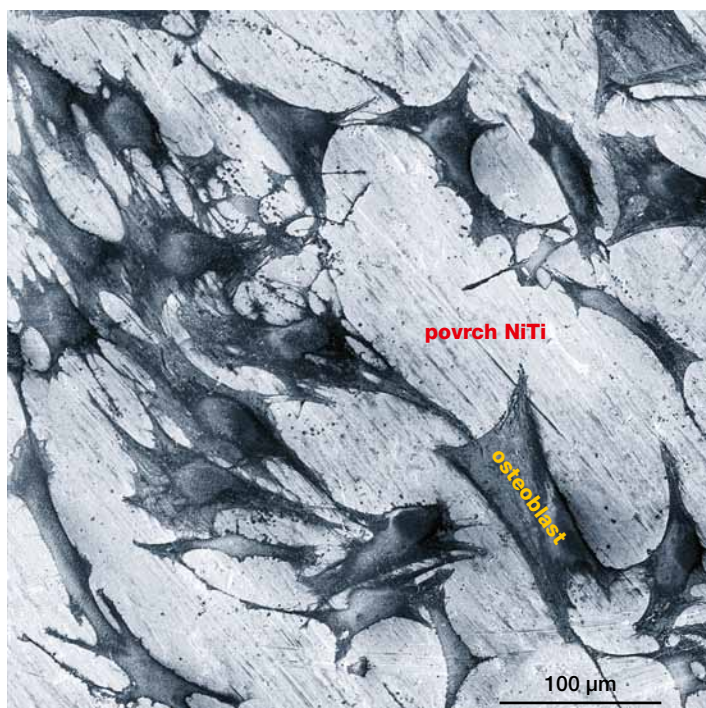
2. POMOCÍ schématické mřížky složené z červených a bílých atomů lze obecně popsat kompletní cyklus tvarově-paměťových změn vyvolaných deformací, ohřátím slitiny do teplotní oblasti stability austenitu a následným chladnutím zpět na pokojovou teplotu při kterém dojde k transformaci na martenzit a obnoví se stav akomodace variant.



martenzitu můžeme v extrémním případě získat jednovariantní martenzitickou mřížku (schematicky na obr. 1 uprostřed); nápis **HOT** je zrušen. Je nutné dodat, že „překlápěním“ martenzitických variant lze docílit poměrně velké makroskopické deformace, dostatečné k tomu, abychom vetknutý tvar zcela zásadně změnili. Dokončení tvarově paměťového cyklu je jednoduché. V drátu vyvoláme zpětnou transformaci z martenzitu na austenit tím, že jeho teplotu zvýšíme (tentokrát již pouze nad teplotu transformace 75 °C) pomocí horké vody. Atomy respektující svá okolí se vrátí do původních poloh v austenitické mřížce, což je na obr. 1 vpravo reprezentováno vsuvkou, a původní tvar drátu je zpět, nápis **HOT** je obnoven do všech detailů. Posledním krokem je postupně chladnutí drátu na pokojovou teplotu, nyní již bez fixace na šabloně. Slitina transformuje zcela nepozorovaně zpět na martenzit, a to bez změny makroskopického tvaru. Vzniká „správná“ nebo též „natrénovaná“ kombinace martenzitických variant, cyklus je uzavřen (obr. 1 vlevo). Celý cyklus lze shrnout do schématu na obr. 2.

APLIKACE

Není jistě překvapující, že popsaný mechanismus tvarové paměti slitin má zcela zásadní význam pro mnoho aplikací, a to v nejrůznějších odvětvích průmyslu a zdravotnictví. V průmyslu jde například o aplikace v aktuátorových sestavách, ve formě tvarově paměťových textilií a v systémech tlumících vibrace v budovách a mostech. Jen pouhý výčet nejdůležitějších aplikací by zaplnil několik podobných článků. My však zaměříme pozornost do oblasti zdravotnictví, kde jsou slitiny na bázi NiTi pro své vlastnosti často jedinou alternativou pro nejrůznější chirurgické a ortodontické výkony. Mimo všech pozitivních vlastností mají i slitiny NiTi řadu nevýhod, které je třeba vzít v úvahu, a to zejména fakt, že jedním typem atomů ve slitině je nikl. Podle dat



WHO vykazuje asi 17 % celosvětové populace alergické reakce na ionty niklu uvolňované například z kovových šperků na povrch těla nebo z chirurgických implantátů do vnitřního tělního prostředí. To může být velmi významným faktorem komplikujícím jak stavy krátce po operacích, tak být v dlouhodobém horizontu příčinou odhojování a ztráty funkce NiTi implantátů. Zejména z tohoto důvodu jsou interakce tvarově paměťových slitin s okolním prostředím předmětem intenzivního výzkumu materiálových fyziků, chemiků a molekulárních biologů.

Vzájemné působení mezi slitinou a vnějším prostředím je totiž vždy obousměrné. Tento fakt demonstruje snímek kostních buněk rostoucích na NiTi podložce (obr. 3 vlevo) a rovněž další snímek z elektronového mikroskopu (obr. 3 vpravo), kde lze vidět změny chemického složení v řezu kolmém na povrch slitiny. Kolmý řez zahrnuje všechny části zkoumaného systému na přechodu ze slitiny do prostředí kostní buňky. Na jednu stranu slitina, a to především její povrch, je vystavena změnám v důsledku oxidace. I v případě, že jde o velmi subtilní oxidické povrchové vrstvy v řádu desítek nanometrů či mikrometrů, přestávají tyto vrstvy splňovat základní kritéria pro tvarově paměťové jevy a požadovaný tvarově paměťový efekt, například u kardiovaskulárního stentu, ztrácí účinnost, případně zcela vymizí. Stejně povrchové chemické reakce na druhou stranu přispívají k toku kovových iontů (niklu) do tělních tkání, kde modifikují složitě buněčné procesy, a to často velmi nežádoucím způsobem, takže dochází ke zvýšené až katastrofické mortalitě buněk. Předmětem výzkumu je proto najít vhodné strategie, jak interakce mezi tvarově paměťovými slitinami a vnějším prostředím tlumit.

3. Snímky interakcí mezi buňkami osteoblastu a slitinou NiTi pořízené elektronovými mikroskopy v režimu SEM a STEM.

LEVÝ SNÍMEK: Kolonie buněk osteoblastu rostoucí na povrchu NiTi destičky. Znalost parametrů buněčného souboru je důležitá pro posouzení biokompatibilitě jednotlivých modifikací NiTi slitiny, získaných například po sycení kontrolovaným množstvím vodíku.

PRAVÝ SNÍMEK: Struktura rozhraní mezi slitinou a buňkou osteoblastu v řezu kolmém na původní povrch NiTi destičky. Na snímku je dobře patrná tenká vrstva oxidu TiO, který odděluje NiTi od buněčného prostředí. Elektronový svazek o průměru menším než 0,5 nm umožňuje analýzy chemického složení s excelentním laterálním rozlišením. Tato skutečnost je dokumentována čárovou analýzou při přechodu mezi slitinou, oxidickou vrstvou a buňkou.

V tomto ohledu se náš tým zaměřil na zvýšení termodynamické stability krystalografických mřížek austenitu a martenzitu. Úloha spočívá v přidání vhodného dalšího atomu do elementární krystalografické buňky, např. slitiny NiTi, tak, aby zůstaly zachovány všechny principy nutné pro existenci tvarově paměťového efektu a aby současně došlo k výraznému snížení toku iontů ze slitiny do vnějšího prostředí. Zcela jednoduše řečeno, aby elementární krystalografickou buňku bylo obtížné v chemických reakcích rozebrat na jednotlivé atomární komponenty. Z výsledků našich studií vyplývá, že existuje poměrně levné a elegantní řešení. Stabilita krystalografické mřížky NiTi významně roste při řízeném dopování slitiny vodíkem. Naše experimentální práce ukázaly, že obohacení slitiny „správným“ množstvím vodíku, například během její výroby, snižuje toky toxických iontů do bioprostředí až řádově. Snížení toku iontů o jeden řád zcela zásadním způsobem zlepšuje biokompatibilitu tvarově paměťových slitin. Na základě dalšího technologického vývoje lze proto očekávat, že aplikace našich experimentálních a teoretických výsledků pomůže odstranit některé nežádoucí komplikace spojené s použitím tvarově paměťových slitin ve zdravotnictví.

Již jsme zmínili, jak fascinující může být svět materiálové fyziky. Intermetallické slitiny s kouzelnou tvarovou pamětí jsou jen jedním z mnoha příkladů. Z hlediska základního výzkumu máme v našem oboru příležitost detailně zkoumat procesy a porozumět mechanismům operujícím v rozměrových škálách, na kterých se rozhoduje o makroskopických vlastnostech a chování materiálů. Jak jsme ukázali na příkladu tvarově paměťových slitin, procesy, které jsou zásadní pro makroskopickou funkci, se často odehrávají až na zcela elementární úrovni jednotlivých atomů. Oproti některým jiným oborům má ale materiálová fyzika, s využitím současných materiálových technologií, i významný aplikační přínos. Máme totiž příležitost předmět zkoumání (svůj „vesmír“) měnit a optimalizovat s evidentním cílem: nabídnout společnosti například materiály pro bezpečné chirurgické výkony. ●

Poděkování: Snímky kostních buněk na NiTi podložce byly pořízeny na elektronových mikroskopech Ústavu fyziky materiálů AV ČR v Brně, a to na základě dlouhodobé spolupráce s Ústavem patologické fyziologie na Lékařské fakultě Masarykovy univerzity.