



Bc. Ondřej Kaňuk

3D tisk Nitinolu: Technologie, mikrostrukturní a makrostrukturní charakteristiky

3D printing of Nitinol: Technology, Microstructural and Macrostructural Characteristics

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Pagáč Marek, Ph.D.

Ostrava 2023

Bibliografický záznam

Autor: Bc. Ondřej Kaňuk, KAN0200

Název práce: 3D tisk Nitinolu: Technologie, mikrostrukturní a makrostrukturní charakteristiky

Studijní program: N0715A270007 – Strojírenská technologie

Vedoucí práce: doc. Ing. Marek Pagáč, Ph.D.

Akademický rok: 2022/2023

Počet stran: 80

Klíčová slova: nitinol, aditivní výroba, medicína, vlastnosti, shape memory, parametry výroby, vývoj

ANOTACE DIPLOMOVÉ PRÁCE

KAŇUK, O. *3D tisk Nitinolu: Technologie, mikrostrukturní a makrostrukturní charakteristiky: diplomová práce.* Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra obrábění, montáže a strojírenské metrologie, 2023, 0 s. Vedoucí práce: doc. Ing. Marek Pagáč, Ph. D.

Tato práce se zabývá problematikou aditivní výroby nitinolu. V práci je krátce popsán vznik a vývoj nitinolu a metody vhodné pro jeho výrobu. Práce se detailněji zabývá charakteristikou tohoto materiálu. V práci jsou popsány strukturní charakteristiky nitinolu, jeho unikátní schopnosti čímž jsou superelastická a shape memory efekt. Jsou popsány jeho mechanické vlastnosti. Detailněji je rozebráno téma vlivu parametrů aditivní výroby a prášku na strukturu a vlastnosti tohoto materiálu. Práce také pokrývá tepelné zpracování a dokončovací metody výroby nitinolu. Velkou část práce představuje využití nitinolu v medicíně, kde má tento materiál stále větší zastoupení oproti konvenční materiálům. Pozornost je věnována i kompatibilitě materiálu s lidským tělem a jejich problémech. Na závěr se tato práce věnuje oblastem materiálu, které nejsou úplně známé a je potřeba je vyřešit.

ANOTATION OF MASTERS THESIS

KAŇUK, O. *3D printing of Nitinol: Technology, Mikrostructural and Macrostructural characteristics: Master Thesis.* Ostrava: VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Machining, Assembly and Engineering Metrology, 2023, 0 s. Thesis head: doc. Ing. Marek Pagáč, Ph. D.

This thesis deals with the issue of additive manufacturing of nitinol. The creation and development of nitinol and methods suitable for its production are briefly described in the work. The work deals with the characteristics of this material in more detail. The thesis describes the structural characteristics of nitinol and its unique abilities such as superelasticity and shape memory effect. Its mechanical properties are also described. The subject of the influence of additive manufacturing parameters and powder on the structure and properties of this material is analysed in more detail. The work also covers the heat treatment and finishing methods of nitinol production. A large part of the work is the use of nitinol in medicine, where this material is increasingly represented compared to conventional materials. Attention is also paid to the compatibility of the material with the human body and its problems. In conclusion, this work deals with areas of the material that are not completely known and need to be studied further.

Poděkování

Mé poděkování náleží vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Marku Pagáčovi, Ph.D. za vstřícný přístup ke konzultacím a vypracování diplomové práce a také za klíčové rady, připomínky a správné nasměrování.

Diplomová práce byla vypracována za podpory projektu „Specifický výzkum moderních výrobních technologií pro udržitelnou ekonomiku“, reg. č. SP2023/088“, specifického výzkumu financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AA – elektrolyticky leštěné a stárnuté na vzduchu

A_f – konečná teplota austenitu

AM – additive manufacturing – aditivní výroba

A_p – autenitic peak transformation temperature – vrcholová teplota přeměny austenitu

A_s – počáteční teplota austenitu

ASTM F2063 – 05 – standart pro lékařská zařízení

BCC – body centered cubic – kubická krystalová mřížka se středem těla

C.R. – corrosion rate – rychlost koroze

CAF – consolidation by atmospheric pressure – konsolidace atmosférickým tlakem

CNC – computer numeric control – číslicově řízené stroje

COF – chronic outer force – chronická vnější síla

DED – direct energy deposition – přímé ukládání energie

DSC – differential scanning calorimetry – diferenční skenovací kalorimetrie

EBM – electron beam melting – tavení elektronovým paprskem

EBSB – electron backscatter diffraction – difrakce zpětného rozptylu elektronů

ε_{\max} – maximální namáhání

EP – electropolished – elektrolyticky leštěné

ε_{rev} – reverzibilní namáhání

FDA – food and drug administration – úřad pro kontrolu potravin a léčiv

HIP – heat isostatic press – tepelný izostatický lis

IABP – intra aortal balloon pump – intra aortální balónová pumpa

LBMD – laser beam metal deposition – depozice kovu laserovým paprskem

LENS – laser engineered net shaping – laserové tvarování sítě

M_f – konečná teplota martenzitu

M_p – martenzitic peak transformation temperature – vrcholová teplota přeměny martenzitu

MRI – magnetic resonance imaging – magnetická obrazová rezonance

M_s – počáteční teplota martenzitu

NiTi – nitinol

Nt – přírodní oxid zpracovávající úprava povrchu nitinolu

PA – elektroleštěné a pasivované

PeP – plasma electric polishing – plazmové elektrické leštění

PID – proportional integral derivative – proporcionální integrální derivace

PTFE – polytetrafluorethylen

R_f – teplota konce R – fáze

RRF – radial resistance force – radiální odporová síla

R_s – teplota počátku R – fáze

S.A. – solution annealed – žíhané v roztoku

SEM – scanning electron microscope – skenovací elektronový mikroskop

SLM – selective laser melting – selektivní laserové tavení

SMA – shape memory alloys – slitiny s tvarovou pamětí

S_y – yield stress – napětí v kluzu

TSA – thermoelastic stress analysis – termoelastická napěťová analýza

Obsah

1	ÚVOD	1
2	VLASTNOSTI A VÝVOJ NITINOLU	2
2.1	Vznik a vývoj	2
2.1.1	Začátky nitinolu.....	2
2.1.2	Následující vývoj.....	3
2.2	Fáze a krystalové struktury nitinolu	5
2.3	Tvarová paměť	6
2.3.1	Efekt tvarové paměti	6
2.3.2	Přenos R-fáze	9
2.4	Shape memory efekt nitinolu	10
2.4.1	Shape memory efekt Nitinolu bohatého na Titan.....	13
2.4.2	Efekt superelasticity Nitinolu bohatého na Nikl	14
2.5	Mechanické vlastnosti Nitinolu.....	16
2.5.1	Trvrđost a odolnot vůči korozi	21
2.5.2	Pevnost v tlaku	23
2.5.3	Únavové chování.....	27
2.5.4	Tlumící vlastnosti.....	28
3	METODY VHODNÉ PRO NITINOL	30
3.1	SLM proces	30
3.2	DED proces	30
3.3	EBM proces.....	31
3.4	Tepelné zpracování a dokončovací metody nitinolu	32
3.4.1	Vliv tepelného zpracování na fázové transformace.....	32
3.4.2	Vliv tepelného zpracování na mechanické vlastnosti nitinolu	33
3.4.3	Spojovací způsoby.....	33
3.4.4	Leštící metody	34
3.5	Nitinolové prášky	35
3.5.1	Výroba.....	35
3.5.2	Příprava prášku.....	36
3.5.3	Důležitost Ni-Ti poměru	39
3.6	Vliv nastavení parametrů kovového 3D tisku na mikrostrukturu	39
3.6.1	Mikrostruktura tisknutého nitinolu.....	40
3.6.2	Vliv parametrů na epitaxní tuhnutí.....	41
3.6.3	Vliv parametrů zpracování na mikrostrukturu	42
3.6.4	Vliv parametrů v nepřítomnosti epitaxního tuhnutí	44
3.6.5	Vliv vlastností prášku na mikrostrukturu	45

3.6.6	Variace v mikrostruktuře.....	45
3.6.7	Vady mikrostruktury	47
3.6.8	Vliv rychlosti skenování na mikrostrukturu	48
3.6.9	Vliv výkonu laseru na mikrostrukturu.....	49
3.6.10	Kombinace různého výkonu laseru a rychlosti skenování	50
4	NITINOL V MEDICÍNĚ	51
4.1	Specifické aplikace Nitinolu v medicíně.....	53
4.1.1	Elastické nasazení	53
4.1.2	Tepelné nasazení	54
4.1.3	Odolnost proti zalomení	56
4.1.4	Neustálý stres	58
4.1.5	Dynamická interference	59
4.1.6	Hystereze	59
4.1.7	MR kompatibilita	60
4.1.8	Odolnost proti únavě	61
4.1.9	Rovnoměrná plastická deformace	64
4.2	Biokompatibilita.....	64
4.3	Biomechanická kompatibilita.....	67
4.4	Problémy biokompatibility Nitinolu	68
4.5	Nitinol v prostetických aplikacích.....	69
5	NEVYŘEŠENÉ ASPEKTY NITINOLU.....	71
5.1	Tažnost a dvojčatění austenitu	71
5.2	Stresem indukovaná transformace z martenzitu na R-fáze	72
5.3	Změny modulu pružnosti	74
5.4	Zvlněný drát a stresem indukovaná transformace martenzitu na austenit.....	76
5.5	Historie deformací neboli mikrostrukturální paměť	78
6	ZÁVĚR.....	80
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	81
8	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	85
9	SEZNAM TABULEK	89

1 ÚVOD

Aditivní technologie výroby se dostávají stále více do popředí výroby součástí. Není se čemu divit, když jsou tyto metody schopny nabídnout možnosti, které jde velmi těžce získat konvenčními metodami. Aditivní technologie jsou ideálním kandidátem pro prototypování a výzkum součástí nebo materiálů. To je dáno hlavně nižší cenou v porovnání s konvenční výrobou.

Díky aditivním metodám je v dnešní době možno používat materiály, které by bylo velmi těžké zpracovávat konvenčními metodami. Tyto materiály často disponují lepšími vlastnostmi než jejich konvenční varianty. Studium kovových prášků a jejich tištění je relativně nové a stále nejsou prozkoumány všechny intriky těchto metod a materiálů. To často vede k objevení materiálů s neobvyklými specifickými vlastnostmi. Tyto materiály je třeba důkladně studovat, jelikož mohou skrývat veliký potenciál a přínos do různých odvětví.

Se stále se rozšiřujícími možnostmi aditivní výroby se vytváří nové příležitosti pro materiály, kterým nebyla do teď věnována dostatečná pozornost. Mezi jeden z těchto materiálů spadá nitinol. Tento materiál byl objeven v Americe při studiu ve zbrojní laboratoři. Přestože byl jeho objev učiněn již v roce 1959 je jeho použití a zkoumání stále v rané fázi. Jsme však schopni již teď říct, že tento materiál bude průlomový v několika odvětvích. Nitinol disponuje vlastnostmi, které mohou poskytnout alternativní možnosti přístupu k problémům vyskytujícím se například v medicíně.

Tato práce se zabývá aspekty nitinolu, které nám umožní pochopit jeho chování a posunout potenciál tohoto materiálu dále. V práci se dozvíme o vzniku a počátečním vývoji nitinolu, kde objevíme jeho prvotní vlastnosti, které vedly k jeho prozatímnímu úspěchu. Následovně bude rozebrána struktura materiálu, která nám lépe představí chování materiálu za různých podmínek. Z toho nám vyplynou dvě schopnosti materiálu, díky kterým je unikátní. Za zmínku také bude stát samotná aditivní výroba tohoto materiálu, která má velký vliv na jeho vlastnosti. Jednotlivé parametry aditivní výroby jsou schopny ovlivňovat určité chování tohoto materiálu. Projít si také musíme metody vhodné k jeho výrobě. Výroba nezahrnuje pouze tisknutí tohoto materiálu ale i míchání počátečního prášku. Následovně bude odhaleno současné využití materiálu v medicíně, kde je jeho využití zatím nejrozšířenější. Pozornost je věnována biokompatibilitě tohoto materiálu a jejími překážkami. Výzkum nitinolu je v rané fázi a to znamená, že je před námi spousta překážek, které je nutno překonat pro odhalení jeho plného potenciálu. V poslední kapitole bude tedy věnována pozornost těmto překážkám.

2 VLASTNOSTI A VÝVOJ NITINOLU

2.1 Vznik a vývoj

2.1.1 Začátky nitinolu

Studium nitinolu začalo Williamem J. Buehlerem, který pracoval jako dozorčí fyzikální metalurg v námořní zbrojní laboratoři. V této instituci objevil projekt, který se zabýval vyvinutím kovového materiálu k použití v kuželu návratového vozidla U.S. Navy Polaris. Iniciaci projektu zahájil výběrem dvanácti materiálů, ze kterých vykazovala ekvatomová slitina niklu a titanu jednoznačně vyšší odolnost proti nárazu a kujnost. V roce 1959 se již plně věnoval výzkumu ekvatomové slitiny niklu a pojmenoval jeho objev jako NITINOL podle dvou prvků, ze kterých je slitina složena a názvu laboratoře, kde pracoval.

Jeho prvním objevem bylo takzvané „akustické tlumení“. Při manipulaci s nitinolovými vzorky se zjistilo, že vzorky pokojové teploty při pádu na beton vydali hluboké bouchnutí a vzorky vysoké teploty vydali zvuk podobající se zvonění zvonu. Tenhle jev naznačoval tomu, že výrazná změna akustického tlumení souvisí s velkou atomovou strukturní změnou, která souvisí pouze s malou změnou teploty.

Po překvapivém objevu akustického tlumení byly pozorovány další zdánlivě související jedinečné změny. Zajímavější je, že tyto změny se také vyskytovaly v přibližně stejném teplotním rozsahu jako změna akustického tlumení. Příklady některých z těchto korelovatelných jevů byly:

- Leštěný rovinný metalografický povrch slitiny při mírném zahřátí na 100 °C až 200 °C vykazoval zjevnou erupci nebo rekonturu povrchu. Došlo k deskovitému povrchovému smyku a zdálo se, že vzniká podél určitých krystalografických rovin
- Vtisky mikrotvrdosti vytvořené při pokojové teplotě zůstaly stabilní velikosti při pokojové teplotě. Při mírném zahřátí 100 °C až 200 °C, však měly tendenci výrazně zmenšit velikost.
- Metalografické vzorky vyleštěné standardním abrazivem Al₂O₃ (oxid hlinitý) s následným leptáním vždy odhalily typickou jehličkovitou martenzitickou strukturu, kterou bychom typicky našli u kalené oceli. Bylo to až po velmi opatrném diamantovém leštění (s minimálním povrchovým namáháním), kdy byla odhalena skutečná základní struktura.
- Akustické tlumení, napětí a mikrostruktura v kombinaci s menšími teplotními odchylkami, to vše ukazuje na fakt, že jde o rozměrově mobilní slitinu schopnou velkého pohybu atomů v poměrně nízkém teplotním režimu – blízko pokojové teplotě.

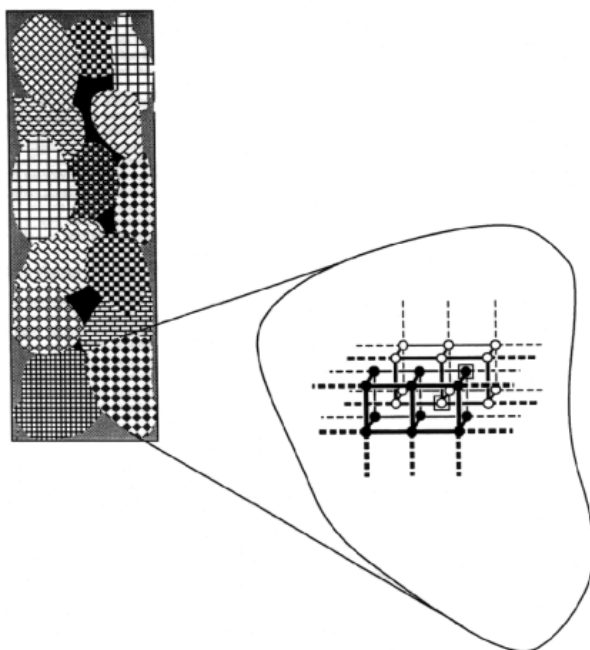
2.1.2 Následující vývoj

Na začátku 60. let byl zhotoven tenký proužek nitinolu, který měl posloužit k demonstraci unikátních vlastností materiálu odolného proti únavě. Proužek byl ohnut do krátkých záhybů připomínajících harmoniku. Vzorek byl poté opakovaně a prudce stlačován a natahován při pokojové teplotě, aniž by došlo k jeho porušení. Na následující schůzi koloval tento vzorek mezi uchazeči. Jeden z uchazečů byl kuřák a na nitinolový vzorek aplikoval teplo pomocí zapalovače. Vzorek se začal natahovat podélně důsledkem působení tepla ze zapalovače. Toto chování ukázalo mechanickou paměť materiálu a bylo vítání k dalšímu výzkumu.

Slitina s mechanickou pamětí jako je nitinol potřebuje dané atomové strukturní charakteristiky. Jako první je předpoklad atomově uspořádané pevné mateřské fáze nazývané jako austenit, existující ve vyšším teplotním režimu. Druhým předpokladem je schopnost atomů při nižší teplotě transformovat pevné látky do velice složitého, nového atomového uspořádání nazývaného martenzit. Transformace z austenitu na martenzit, a naopak probíhá kritickým teplotním rozsahem anebo ve speciálních situacích s aplikovaným stresem a zátěží. Nitinol tedy prochází martenzitickou transformací.

Pod bodem tání slitiny až do 600–700 °C je mřížka neuspořádaná krychlová prostorově středěná. Od teploty 600 °C do teplotního rozsahu transformace austenitu na martenzit se mřížka mění na uspořádanou krychlovou prostorově středěnou. Při ochlazování slitiny rozsahem transformačních teplot se její atomy smykají a vytváří novou fázi martenzitu. Jako kritické rysy je třeba zdůraznit přeměnu austenitu na martenzit a rozsah transformačních teplot, kde se vyskytuje zmíněný smykový mechanismus. U slitin nitinolového typu lze rozsah transformačních teplot měnit v rozmezí od 100 °C až po teplotu kapalného dusíku respektive -195,8 °C a to změnou poměru nikl-titan nebo ternárním legováním s malým množstvím jiných kovových prvků jako je kobalt, železo a nebo vanad.

Nitinol je směšenina malých oblastí monokrystalu, nazývaných zrna, všech náhodných tvarů, orientací a velikostí. Abychom v nitinolu zafixovali požadovaný tvar musíme ho nahřát na teplotu přibližně 500 °C, přičemž musí být v požadované poloze neustále přidržován. Důsledkem zahřívání je restrukturalizace atomové mřížky v jednotlivých zrnech a atomy zrn přebírají austenitickou fázi, která má atomovou strukturu, kde každý atom niklu je obklopen osmi atomy titanu v rozích krychle. Každý atom titanu je rovněž obklopen krychlí atomů niklu. Toto uspořádání je na obrázku 1.



Obrázek 1 - Vzorek multikrystalického kovu. Každý vzor reprezentuje jiná zrna různých tvarů, orientací a velikostí. Černá barva indikuje mezery mezi zrny. Detail na vpravo ukazuje strukturu austenitické fáze atomového nitinolu zvané krystalická mřížka kubická prostorově středěná. Kostky jsou propojeny tak, aby každý roh byl ve středu jiné kostky. Vzdálenost do středu kostky z rohu je kratší než vzdálenost do sousedního rohu. Z toho vyplývá že sousedem každého atomu niklu jsou atomy titanu. [1]

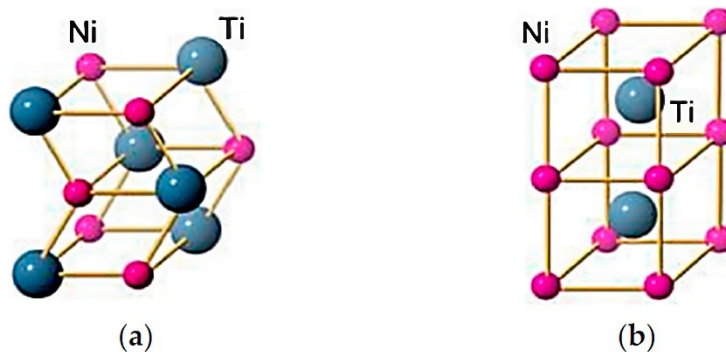
Pokud se například nitinolový drát ochladí pod jeho rozsah přechodové teploty, dojde ke změně austenitové fáze uvnitř zrn na fázi martenzitovou, atomy niklu a titanu v drátu zaujmou složitější trojrozměrné uspořádání. Struktura austenitu je mírně zkreslená, tyto akomodační zkreslení jsou však pouze v atomárním měřítku a nejdou proto vidět. Nitinolový drát je tedy možné ochladit z teplotního rozsahu austenitu přes přechodovou teplotu na teplotu pokojovou bez toho, aniž by došlo ke změně tvaru, a to i přes to že v materiálu proběhla přeměna austenitu na martenzit. Pokud je ochlazený drát vystaven tahovému napětí, proběhne v určité části martenzitu atomový stříh vyvolaný napětím. Větší zátěž vede k větší přeměně. V nitinolu lze celkovou zátěž dosahující hodnoty 8% připsat právě stříhu martenzitu. Zátěže přesahující 8% nejsou způsobeny stříhem martenzitu a nejdou tudíž obnovit.

Při zahřátí slitiny nitinolu, která byla ovlivněna deformací se pohyb atomů opět navýší. Atomy se zvýšenému pohybu přizpůsobí tak, že sklouznou do konfigurace austenitové fáze, čímž se obnoví původní tvar slitiny. U bezpaměťových kovů je deformační napětí absorbováno přeskupením celých zrn, to je dáno tím, že atomy v zrnech jsou pevně uzamčeny ve svých polohách mřížky. Je tedy nemožné dostat jednotlivá zrna zpět do původních poloh. V nitinolu však zůstávají zrna na svém místě a místo toho se pohybují atomy.

Je zapotřebí říct, že nitinol není jediným materiálem, který vykazuje efekt tvarové paměti. Tento efekt lze v určité míře pozorovat ve slitinách mědi a zinku, mědi, zinku a hliníku a slitinách zlata a kadmia. V menších mírách se efekt vyskytuje i v různorodých slitinách jako je železo s platinou, indium s kadmíem, železo s niklem, nikl s hliníkem a nerezových ocelích. Žádná s těchto slitin však neposkytuje kombinované výhody vlastností nitinolu. Mezi tyto vlastnosti se řadí celkové fyzikální a mechanické vlastnosti, velikost rekuperace tepla z deformace, přeměna energie, obecná odolnost proti korozi, kompatibilita s lidskou tkání a tělovými kapalinami pro použití v medicíně, snadnost spolehlivě měnit teplotu obnovy paměti prostřednictvím legovacích variací a rozumné náklady na výrobu slitiny. [1]

2.2 Fáze a krystalové struktury nitinolu

Nitinol má tři různé funkční fáze. V martenzitické fázi má nitinol nízkou symetrii a komplexně zdvojenou monoklinickou strukturu B190 (Obrázek 2a). V austenitické fázi má nitinol vysoce symetrickou a uspořádanou kubickou krystalovou mřížku se středem těla (BCC), označovanou jako struktura B2 (Obrázek 2b). Martenzit se vyznačuje jehličkovitými krystaly seskupenými do tvaru rybí kosti. Austenitová fáze je tvrdá a tuhá, zatímco fáze martenzitu je měkkší, tažnější a má nižší mez kluzu. U některých typů Ni-Ti může být přítomna střední R-fáze, která má romboedrickou strukturu vykazující nízké transformační napětí a nízkoteplotní hysterezi (1–10 °C). Vznik R-fáze může být spojen s jakýmkoliv předchozím zpracováním za studena nebo stárnutím slitin bohatých na Ni, nebo může být způsobeno legováním dalším prvkem, jako je železo. [2]



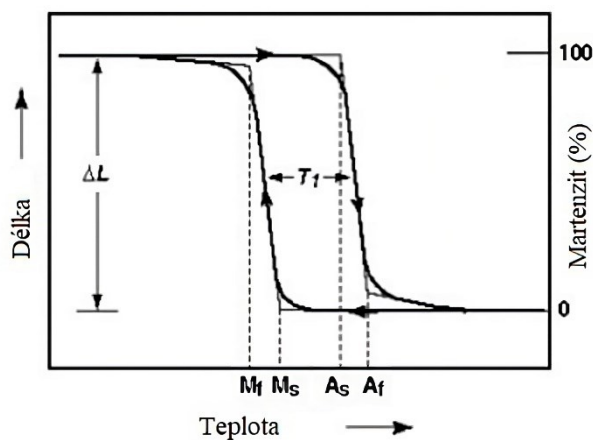
Obrázek 5 - Fáze krystalové struktury NiTi vykazující (a) B19' martenzit a (b) B2 austenit. [2]

2.3 Tvarová paměť

2.3.1 Efekt tvarové paměti

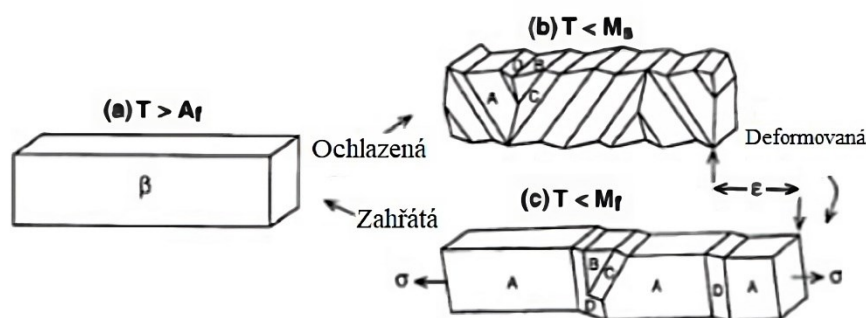
Slitiny s tvarovou pamětí jsou materiály, které mají schopnost vrátit se po zahřátí do předem určeného tvaru. Za studena nebo pod svými transformačními teplotami i ve svých martenzitických formách (Obrázek – 4b) mají velmi nízkou mez kluzu a lze je celkem snadno deformovat do jakéhokoli nového tvaru (Obrázek – 4c). Když se však jedna slitina zahřeje nad svou transformační teplotu, podstoupí změnu krystalové struktury, vrátí se zpět na austenit a obnoví svůj předchozí tvar (Obrázek – 4a). Pokud slitina během této transformace čelí jakémukoli odporu, může generovat extrémně velké síly. Tento proces je známý jako jednosměrný efekt tvarové paměti.

U trénovaných SMA lze pozorovat dvoucestný efekt tvarové paměti v tom smyslu, že k dokončení deformačního cyklu není potřeba žádná mechanická deformace, ale pouze tepelné cyklování. Fázová transformace neprobíhá při jediné teplotě, ale v rozsahu teplot, které se mění s každým slitinovým systémem. Metodou stanovení a pojmenování transformačních teplot je tepelný cyklus vzorku pod zatížením, čímž se vytvoří křivka T- ϵ (Obrázek 3). Většina transformace probíhá v relativně úzkém teplotním rozsahu, i když začátek a konec transformace během zahřívání nebo ochlazování se ve skutečnosti rozkládá v mnohem větším teplotním rozsahu. Transformace také vykazuje hysterezi v tom, že se transformace při ohřevu a při ochlazení nepřekrývají. Tato transformační hystereze (zobrazená jako T₁ na Obrázku 3) se mění podle slitinového systému. K určení transformačních teplot se také používá diferenciální skenovací kalorimetrie a testování elektrického odporu.



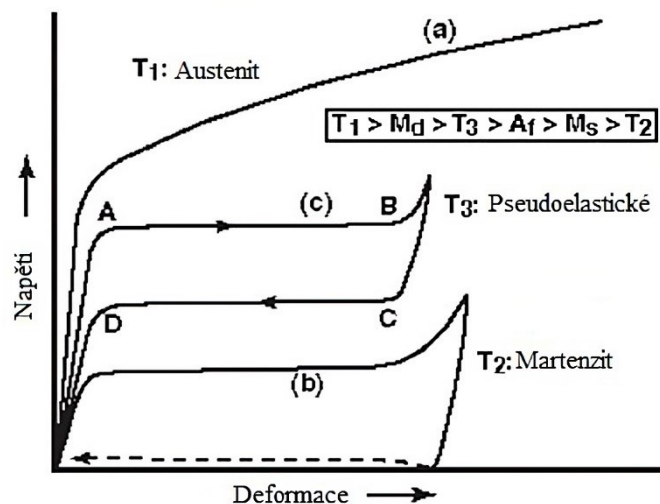
Obrázek 6 - Typická křivka transformace versus teplota pro vzorek při konstantním zatížení, který je chlazen a zahříván. T₁ – transformační hystereze; M_s – začátek martenzitu; M_f – konec martenzitu; A_s – začátek austenitu; A_f – konec austenitu. [3]

Termoelastické martenzity se vyznačují nízkou energií a glisádovými rozhraními, která mohou být řízena malými teplotami nebo změnou napětí. Struktura jehlice martenzitu se v podstatě skládá z dvojčat souvisejících, sebe přizpůsobivých variant. Výsledkem je malé makroskopické deformační napětí. Je také možné získat stresem indukovaný martenzit pod teplotou M_d . V tomto případě nebo při namáhání samoobslužné konstrukce se varianta, která se dokáže transformovat a zajistit největší tvarovou změnu ve směru působícího napětí, stabilizuje a stává se dominantní v konfiguraci (Obrázek 4c). Tento proces tvoří makroskopické napětí, které je obnovitelné, když se krystalová struktura během reverzní transformace přemění na austenit.



Obrázek 7- (a) Krystal fáze beta. (b) Samoobslužné varianty související s dvojčaty, A, B, C, a D, po ochlazení a transformaci na martenzit. (c) Varianta A se stává dominantní při působení stresu. Po zahřátí se materiál vrátí do beta fáze a obnoví svůj původní tvar. [3]

Mechanické vlastnosti slitin s tvarovou pamětí se značně liší v teplotním rozsahu zahrnujícím jejich transformaci. To je vidět na obrázku 5, kde jsou jednoduché křivky napětí-deformace pro slitinu niklu a titanu, která byla testována v tahu pod, mírně nad a značně nad rozsahem transformační teploty. Martenzit se snadno deformuje na několik procent napětí při docela nízkém napětí, zatímco austenit má mnohem vyšší napětí na kluzu a toku. Přerušovaná čára na křivce martenzitu na obrázku 5 ukazuje, že po zahřátí po odstranění napětí si vzorek zapamatoval svůj nenapnutý tvar a vrátil se k němu, když se materiál přeměnil na austenit. V austenitové fázi po napínání a zahřívání nedochází k žádné takové obnově tvaru, protože nedochází k žádné fázové změně. Na Obrázek 5c je materiál testován mírně nad jeho transformační teplotou. Při této teplotě dochází k tzv. superelastickému efektu. Tento efekt se také mnohokrát nazývá pseudoelastická, pseudoelastický efekt nebo superelastická.



Obrázek 8 - Typické křivky napětí-deformace při různých teplotách vzhledem k transformaci, ukazují (a) austenit, (b) martenzit, (c) pseudoelastické chování. [3]

Je to způsobeno stresem indukovanou tvorbou určitého martenzitu nad jeho normální teplotou. Protože byl vytvořen nad svou normální teplotou, martenzit se okamžitě vrátí na nedeformovaný austenit, jakmile se napětí odstraní. Tento proces poskytuje u těchto slitin velmi pružnou elasticitu podobnou té u pryže. Poté se okamžitě napíná a vykazuje rostoucí napětí při konstantním namáhání, je vidět v linii AB. Po odlehčení se však materiál přemění na austenit při nižším napětí, je vidět na linii CD, a dojde k obnově tvaru nikoli po aplikaci tepla, ale po snížení napětí. [3]

Stává se stále obtížnějším indukovat martenzit stresem při zvyšujících se teplotách nad A_f . Nakonec je snadnější deformovat materiál konvenčním mechanismem než indukci a deformací martenzitu. Teplota, při které již martenzit není indukovan napětím, se nazývá M_d . Nad M_d se slitiny deformují jako běžné materiály. Superelasticita je tedy pozorována pouze v úzkém teplotním rozsahu.

Konstrukce dílů s tvarovou pamětí je založena na výrazně odlišných křivkách napětí a deformace martenzitu a austenitu a jejich teplotní závislosti. Obrázek 5 ukazuje tahové křivky slitiny niklu a titanu při různých teplotách. Zatímco austenitická křivka vypadá jako u normálního materiálu, martenzitická je zcela neobvyklá. Při překročení první meze kluzu se může nahromadit několik procent deformace s pouze malým zvýšením napětí. Poté se napětí rychle zvyšuje s další deformací. Deformaci v "plateau oblasti" lze tepelně obnovit. Deformaci, která přesahuje druhou mez kluzu, nelze obnovit. Materiál je poté plasticky deformován konvenčním způsobem. Při teplotách $T > A_f$ je opět při zatížení pozorováno plató. V tomto případě je způsobena stresem indukovaným martenzitem.

Po vyložení se materiál při nižším napětí přemění zpět na austenit. Se zvyšující se teplotou lineárně narůstá jak zátěžové, tak i vykládací plató napětí.

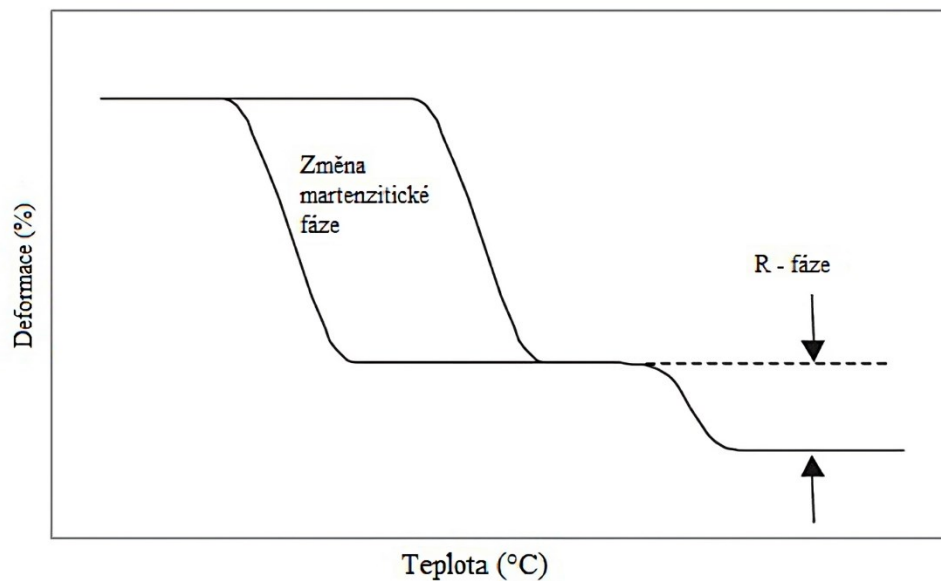
Hystereze je důležitou charakteristikou chování při ohřevu a chlazení slitin s tvarovou pamětí a výrobků z těchto slitin. V závislosti na použité slitině a/nebo jejím zpracování lze transformační teplotu i tvar hysterezní smyčky měnit v širokém rozsahu. Binární slitiny Ni-Ti mají obvykle transformační teploty (A_f) mezi 0 °C a 100 °C s šířkou hysterezní smyčky 25 °C až 40 °C. Slitiny Ni-Ti obsahující měď vykazující premartenzitickou transformaci (běžně nazývanou R-fáze). Na druhou stranu lze u slitin Ni-Ti obsahujících niob po určité termomechanické úpravě realizovat velmi širokou hysterezi přes 150 °C. Ačkoli lze u binárních slitin Ni-Ti dosáhnout nízkých transformačních teplot ($A_f < 0^\circ\text{C}$), tyto slitiny mají tendenci být křehké a obtížně zpracovatelné. Pro kryogenní použití se proto běžně používají slitiny Ni-Ti obsahující Fe.

Standardní termomechanické zpracování slitin Ni-Ti generuje strmou hysterezní smyčku (větší změna tvaru s menší změnou teploty), která je obecně žádoucí v aplikacích, kde je třeba provést určitou funkci při dosažení nebo překročení určité teploty. Speciální zpracování může poskytnout hysterezní smyčku s pozvolnějším sklonem, tj. malou změnu tvaru s teplotou. Toto chování je preferováno v aplikacích, kde je vyžadováno proporcionální řízení.

Tvar hysterezní smyčky není závislý pouze na slitině a zpracování, ale je ovlivněn i samotnou aplikací. Pracuje-li drát (standardní zpracování) proti konstantní zátěži, např. zvedáním určité hmotnosti, dochází k přechodu z martenzitu na austenit nebo naopak ve velmi úzkém teplotním rozmezí (typicky 5 °C). Pokud však drát pracuje proti předpínací pružině, je přechod pozvolnější a závisí na rychlosti pružiny. [4]

2.3.2 Přenos R-fáze

Slitiny na bázi Ni-Ti vykazují fenomén premartenzitického přechodu, který se ve většině případů nazývá R-fáze. To lze potvrdit buď diferenciální skenovací kalorimetrií nebo testováním elektrického odporu, kdy se v křivce objeví silná anomálie v důsledku přechodu R-fáze. Obrázek 6 ukazuje, že přechod R-fáze je také spojen s obnovou deformace, která probíhá s malou hysterezí 1-2 K nebo bez ní. Ačkoli je účinek R-fáze mnohem horší než efekt normální tvarové paměti (maximálně asi 1 %), je důležitý pro mnoho aplikací, jako jsou tepelné pohony, které umožňují vysoký počet cyklů bez zranění. [3]

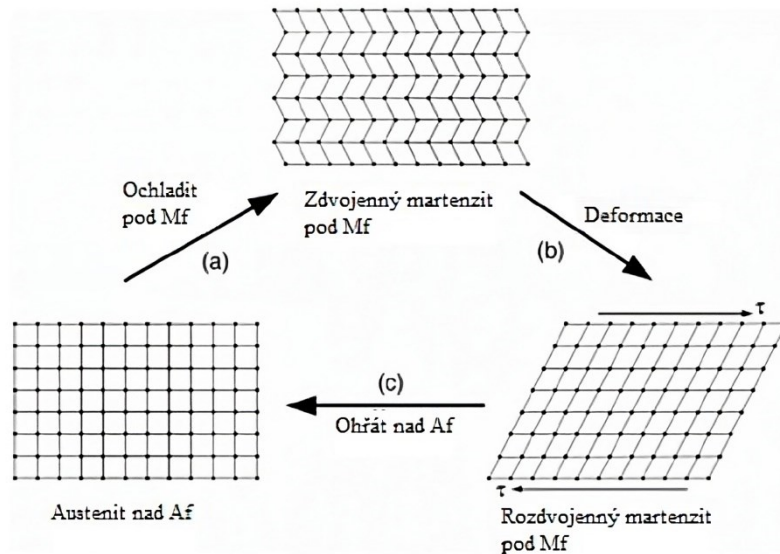


Obrázek 9 - Předmartenzitická (R-fáze) transformace v diagramu závislosti napětí na teplotě. [3]

2.4 Shape memory efekt nitinolu

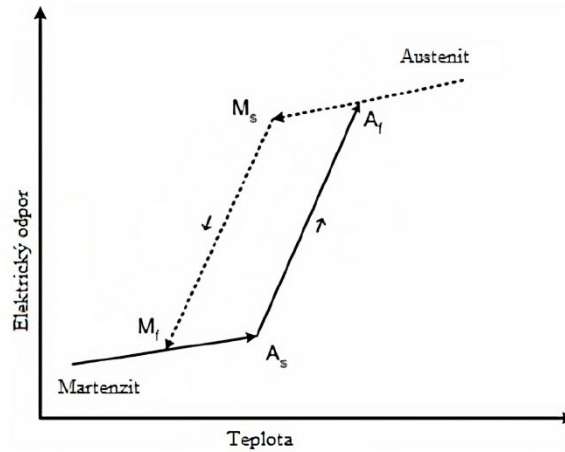
Nitinol získává své schopnosti tvarové paměti z teplotně řízené, reverzibilní změny fáze z austenitické na martenzitickou mikrostrukturu. Obrázek 7 ukazuje schéma procesu, který lze popsat jako cyklus. Martenzit vzniká z mateřské austenitové fáze ochlazením materiálu pod kritickou teplotu (Obrázek 7a). K přeměně v pevné fázi dochází pomocí samo přizpůsobivého zdvojení mřížkové struktury za vzniku martenzitické fáze, která je charakteristická jehličkovitými krystaly uspořádanými ve tvaru rybí kosti.

Je důležité, že proces dvojčatění nenarušuje atomovou vazbu ve struktuře, a proto je proces plně reverzibilní. Pokud je však na zdvojenou martenzitovou mřížku aplikováno napětí, hranice dvojčat se posunou, aby vytvořily tvar, který lépe vyhovuje aplikovanému zatížení (Obrázek 7b). Současný proces, známý jako „detwinning“ (dvojčatění), se může přizpůsobit velkým deformacím v mřížce. Pokud je materiál v tomto stavu zahřátý, vrátí se zpět do své mateřské austenitové fáze a získá svůj původní tvar (Obrázek 7c); proto ten termín „tvarová paměť“.



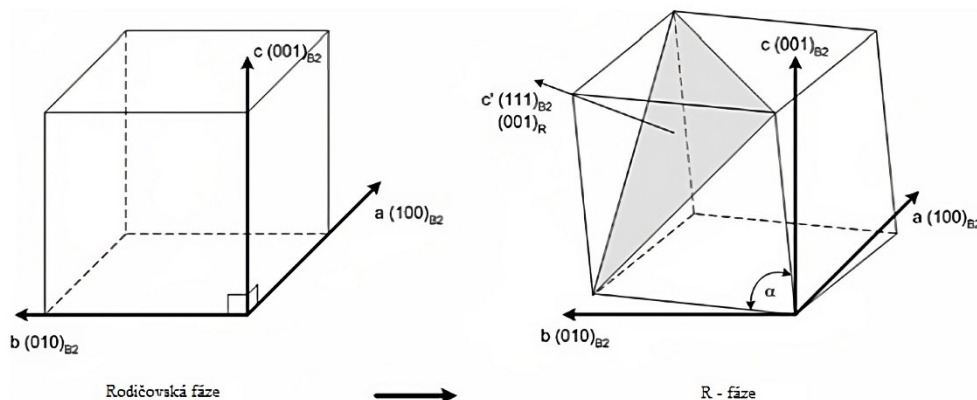
Obrázek 11 - Schematické znázornění transformace tvarové paměti. [5]

Tento vratný proces fázové transformace z austenitické na martenzitickou mikrostrukturu probíhá ve formě tepelné hysterezní smyčky a lze jej sledovat pomocí různých fyzikálních vlastností materiálu včetně elektrického odporu, vnitřního tření a magnetické susceptibility. Elektrický odpor je nejpřímější vlastností materiálu k pozorování, protože jej lze snadno měřit při zahřívání a ochlazování materiálu. K vysvětlení chování nitinolu s teplotou se používá velikost elektrického odporu, protože poskytuje dobrý prostředek pro vizualizaci fázových změn materiálu s ohledem na teplotu. Proces tepelné transformace, charakteristický pro nitinol, je schematicky vyobrazen na obrázku 8, kde je zakreslen elektrický odpor materiálu proti teplotě. Tvorba martenzitu je zahájena ochlazením základní austenitové struktury pod počáteční teplotu martenzitu (M_s), přičemž proces transformace probíhá v rozmezí teplot, dokud není dosaženo konečné teploty martenzitu (M_f). Pod touto teplotou je materiál složen výhradně z dvojčenného martenzitu. Zahřátím materiálu se iniciuje zpětná přeměna zpět na austenit, ke které dochází ve vyšším rozsahu teplot, definovaných počáteční (A_s) a koncovou (A_f) teplotou austenitu, na obrázku 8. Velikost hystereze závisí na složení slitiny, ale typické jsou hodnoty 20–40 °C.

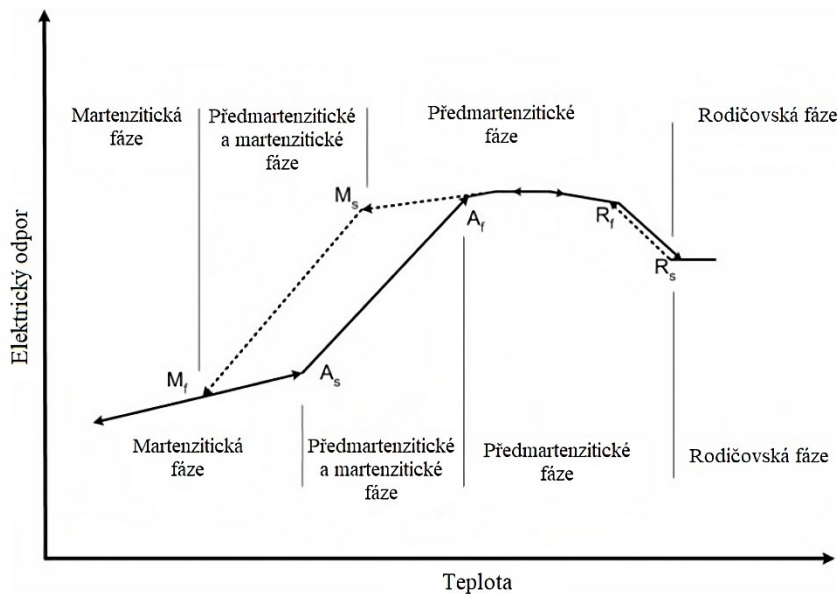


Obrázek 13 - Graf hystereze tepelné fázové transformace. [5]

Po ochlazení se některé druhy nitinolu přemění z vysokoteplotní austenitové fáze na martenzit prostřednictvím přechodné fáze, známé jako R-fáze. Mateřská austenitová fáze je krychlová a při ochlazení se mřížka prodlužuje podél jedné ze svých úhlopříček (Obrázek 9). Tím se zmenší úhel krychle a vznikne romboedrická struktura; odtud název R-fáze. Aby došlo ke složce R-fáze, musí být martenzitická transformace potlačena vzhledem k vytvoření R-fáze. Toho lze dosáhnout úpravou roztokem a procesy stárnutí za účelem zavedení precipitátů NiTi, které podporují růst R-fáze. Pokud je tato struktura ochlazená pod kritickou teplotu R_s (Obrázek 10), vyskytuje se v blízkosti částic NiTi krystaly R-fáze a výsledná mikrostruktura se bude skládat z austenitové i R-fázové složky a je známá jako premartenzitická fáze. Další ochlazování materiálu pod teplotu M_s iniciuje tvorbu martenzitu, se zdvojeným martenzitem tvořícím se ve struktuře premartenzitu. Pod teplotou M_f je materiál složen téměř výhradně z dvojčeneho martenzitu.



Obrázek 15 - Změna mřížky při transformaci R-fáze. [5]



Obrázek 17 - Tepelně aktivované chování při změně fáze s R-fázovou složkou. [5]

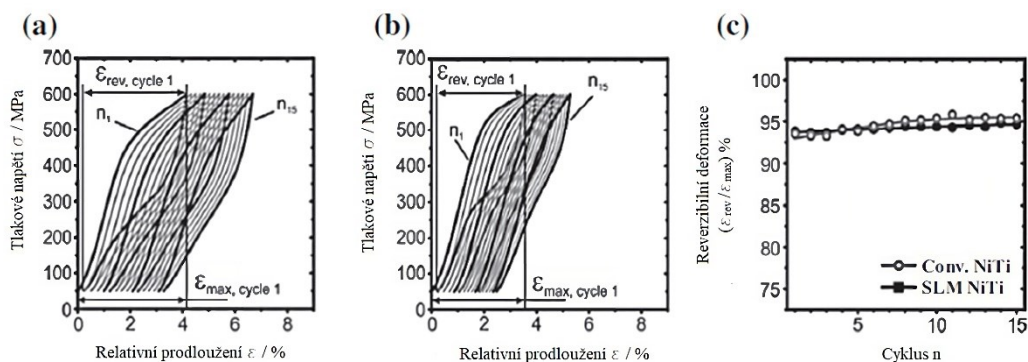
Materiál se vrací do premartenzitické struktury, je-li zahřát nad svou teplotu A_f , a do své mateřské fáze, je-li zahřát nad svou hodnotu R_s . V některých jakostech materiálu se R-fáze vytvoří pod A_f v teplotním rozsahu mezi A_f a M_s . V tomto případě dojde k reverzní transformaci z martenzitu na mateřskou austenitickou fázi v jediném kroku, přičemž materiál vykazuje stabilní fáze nad teplotou A_f . Transformace R-fáze je charakterizována malou teplotní hystezí, typicky menší než $1,5\text{ }^\circ\text{C}$. Přítomnost složky R-fáze ovlivní mechanickou odezvu materiálu a je podrobněji zkoumána dále v článku.

Klíčové teploty pro efekt tvarové paměti jsou teploty M_f (pod kterými je materiál martenzitický) a teploty A_f (nad kterými je materiál plně austenitický). Aby deformace zamrzla do materiálu, musí být zatížení aplikováno pod teplotu M_f (Obrázek 7b). Tato deformace se obnoví zahřátím materiálu nad jeho teplotu A_f (Obrázek 7c). Teplota R_s je také důležitým parametrem, pokud stupeň nitinolu vykazuje přechod R-fáze, protože nad touto teplotou bude materiál plně složen z mateřské austenitické fáze. Analýza efektu tvarové paměti poskytuje dobrý úvod do neobvyklého chování nitinolu, ale transformační teploty, které definují efekt, jsou také důležitými parametry pro analýzu superelastického chování materiálu. [5]

2.4.1 Shape memory efekt nitinolu bohatého na titan

Haberland a Meier porovnávali efekt tvarové paměti nitinolu vyrobeného SLM s konvenčním nitinolem vyrobeným za tepla s podobným složením ($\text{Ni}_{50.2}\text{Ti}$). Pomocí přístroje typu Zwick/Roell Z100 byly kompresní tyče testovány při $20\text{ }^\circ\text{C}$ ($30\text{ }^\circ\text{C}$ pod teplotou A_s) při maximální úrovni napětí 400 MPa , kde je rozdvojení dokončeno, ale plastická deformace není tak významná.

Poté byly vzorky vyloženy a následně zahřáty na 120 °C (33 °C nad teplotou A_f – iniciace austenitické elastické deformace), aby bylo zajištěno úplné zotavení tvaru. Tyto cykly byly opakovány, aby se prozkoumal vývoj chování tvarové paměti. Na obrázku 11, křivky napětí-deformace, stejně jako velikost nevratného napětí, vykazují menší změny u dílů vyrobených SLM, protože počet cyklů se zvyšuje, zatímco u konvenčních materiálů lze pozorovat významné změny. Lze odvodit, že SLM vykazuje stabilnější zotavení pro prvních pět cyklů, ale množství reverzibilního napětí je podobné po cyklu číslo 6. Je třeba poznamenat, že nevratné napětí po 15 cyklech je pro SLM slibnější (2,5 %) ve srovnání s konvenčním materiálem (3,9 %) (Obrázek 11c).



Obrázek 19 - Chování tvarové paměti: křivky napětí-deformace pro (a) SLM a (b) konvenčně vyrobený NiTi (c) poměr mezi reverzibilním a maximálním napětím. [6]

Meier také zkoumal vliv vyšší úrovně zatížení, až 1200 MPa, kde je elastické zatížení detwinovaného martenzitu přibližně vyčerpáno. Při této úrovni axiálního zatížení je nevratné pnutí vyšší u konvenčního (8,2 %) než u SLM NiTi (5,2 %).

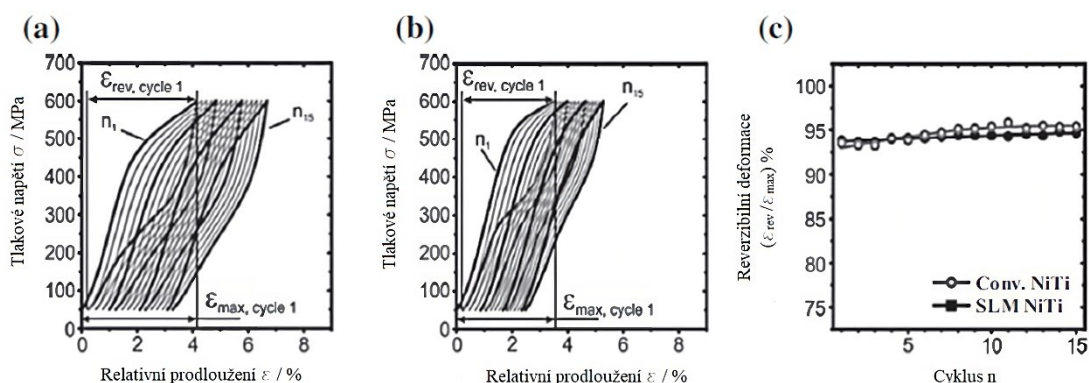
2.4.2 Efekt superelastivity nitanolu bohatého na nikel

Aby materiály bohaté na Ni měly superelastické chování, jsou nutná tepelná zpracování po výrobě (tj. rozpouštěcí žíhání a stárnutí), aby se přizpůsobila transformační teplota a způsobily superelasticitu při požadované teplotě. Tato část shrnuje vliv podmínek tepelného zpracování po procesu na superelastické chování NiTi bohatého na Ni. Tabulka 1 ukazuje parametry tepelného zpracování, které byly dosud použity pro AM (aditivní výroba) NiTi bohaté na Ni.

Tabulka 1 - Parametry tepelného zpracování dosahované různými skupinami. [6]

Teplota rozpouštěcího žíhání (°C)	Délka rozpouštěcího žíhání (h)	Kalení	Teplota stárnutí (°C)	Délka stárnutí (h)	A _f (°C)
950	5,5	H ₂ O	350	24	58
950	5,5	H ₂ O	350, 450	18,10	48
775	10	Olej	400, 500	1	46,6
					16,5

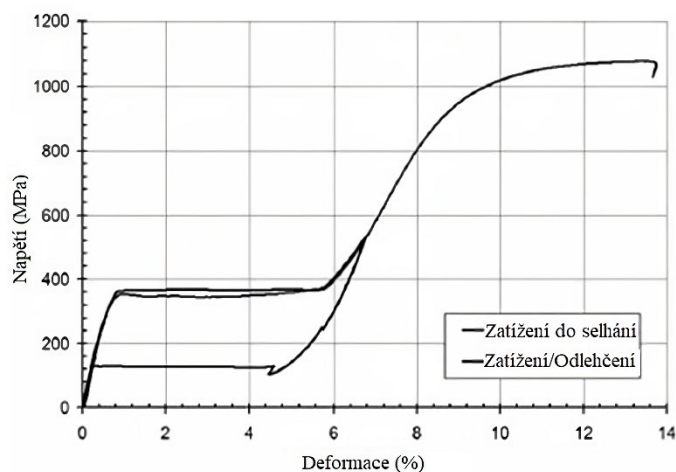
Nejprve je nutné vyhodnotit superelasticitu aditivně vyráběného NiTi oproti konvenčně vyráběnému NiTi. Na vzorcích SLM bohatých na Ni (Ni50.7Ti) byla provedena studie. Vzorky byly žíhány v roztoku při 950 °C po dobu 5,5 hodiny a následně zchlazeny vodou. Poté bylo provedeno ošetření stárnutím při 350 °C po dobu 24 hodin za použití testovacího přístroje typu Zwick/Roell Z100. Jak tepelně zpracované SLM vyrobené, tak konvenční vzorky byly testovány při cyklickém odlehčování tlakem (až 600 MPa) při teplotě 10 °C nad teplotou austenitu (A_f = 87 °C). Je pozoruhodné, že stresem indukovaná fázová transformace je dokončena při 600 MPa. Na obrázku 12, konvenční materiál vykazuje 2,5 % zbytkové deformace a 2,8 % reverzibilní deformace po 15. cyklu, přičemž tyto hodnoty jsou přibližně 3,3 % a 3,4 % pro SLM nitinol, v daném pořadí. V obou případech lze v prvním cyklu pozorovat širokou hysterezi s výraznými plató, zatímco šířka hystereze se snižuje zvýšením počtu cyklů jako indikace degradace superelastického chování během cyklů. Je třeba poznamenat, že nevratné namáhání je nejvyšší po prvním cyklu, zatímco u ostatních cyklů se tato hodnota snižuje. Jak lze odvodit z obrázku 12c, poměr reverzibilního přetvoření k celkovému přetvoření ($\epsilon_{rev}/\epsilon_{max}$) konvenčního je nepatrně vyšší než u SLM nitinolu. Rozdíly jsou však zanedbatelné a oba vzorky vykazují poměr reverzibilního namáhání ($\epsilon_{rev}/\epsilon_{max}$) 95 % po 15 cyklech (Obrázek 12c). [6]



Obrázek 20 - Superelasticitu: cyklické tlakové křivky namáhání a odlehčování pro (a) tepelně zpracované SLM a (b) konvenčně vyrobené NiTi; c) poměr mezi vratným a maximálním namáháním. Oba vzorky vykazují podobnou reverzibilní deformaci ($\epsilon_{rev}/\epsilon_{max}$) po 15 cyklech. [6]

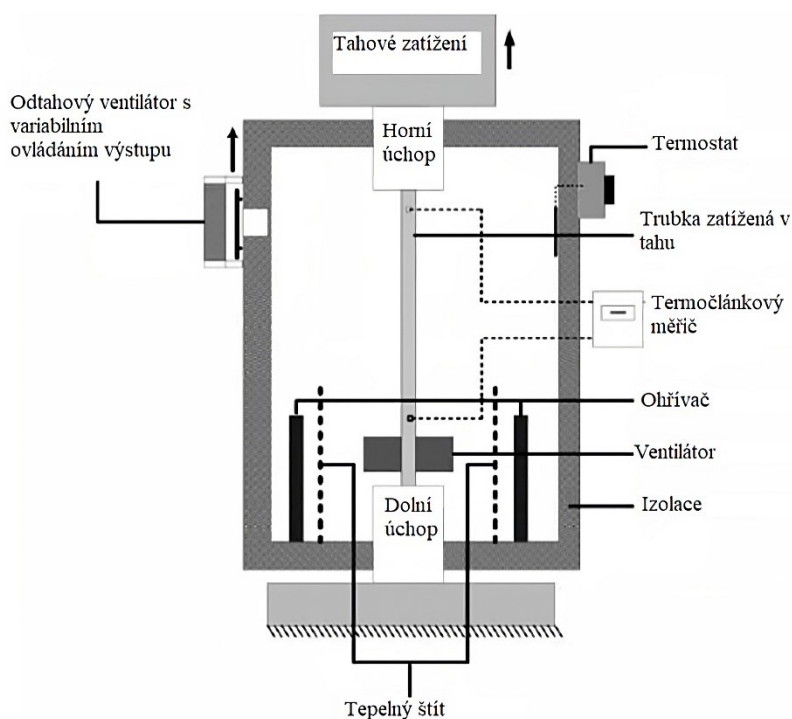
2.5 Mechanické vlastnosti nitinolu

Pokud jsou data DSC přesná, materiál by se měl chovat superelasticky a nevykazovat žádné známky přechodu R-fáze mechanicky při teplotách nad teplotou A_f ($20,0 + 1,4$ °C), kde je materiál ve stavu původního austenitu. Tahové zkoušky byly provedeny na 150 mm délkách přijaté nitinolové trubky, která byla na obou koncích vyztužena 25 mm dlouhými vložkami z nerezové oceli. Tyčinky měly mírný přesah s nitinolovými trubičkami, aby je udržely na místě a bránily trubkám v rozdrčení při uchopení testovacím strojem. Testování bylo prováděno na materiálu během období horkého počasí, kdy okolní teplota v laboratoři byla 31 °C. Teplota vzorku byla naměřena jako 30 °C pomocí termočlánku. Při této teplotě se počítalo s tím, že materiál by měl být plně superelastický, a to i při umožnění odchylek v hodnotách DSC. Válcové vzorky byly zatíženy jednoduchým tahem pomocí statického zkušebního stroje Instron 8802 vybaveného siloměrem +50 kN a měření deformace byla zaznamenávána pomocí elektronického extenzometru o délce 50 mm. Zkouška byla provedena ve dvou krocích: nejprve byl vzorek zatížen a odlehčen, aby se charakterizovalo superelastické chování, a následně byl stejný vzorek zatížen do selhání, aby se určila pevnost v tahu a charakteristiky porušení materiálu. Vzorek byl zatěžován konstantní rychlostí deformace 0,025/s až do napětí 530 MPa, při kterém bylo dosaženo plné transformace na martenzit. Materiál byl poté odlehčen na nulové napětí stejnou rychlostí. Získaná křivka napětí-deformace na obrázku 13 tvoří nelineární smyčku, která je charakteristická pro superelastickou odezvu nitinolu, což potvrzuje, že materiál pracuje nad teplotou A_f . Sklon křivky před transformací na martenzit je konstantní, což ukazuje, že materiál je před tvorbou martenzitu plně austenitický. To naznačuje, že materiál je nad svou teplotou R_s . Vzorek byl poté zatěžován od nulového napětí do porušení při rychlosti deformace 1023/s. Křivka napětí-deformace získaná pro tuto zkoušku je také vynesena na Obrázku 13. Její profil napětí-deformace souhlasí s předchozí zkouškou. Materiál má výtěžnost 960 MPa s pevností v tahu 1078,9 MPa. Celkové přetvoření do porušení bylo 13,9 %, z toho 5,2 % představovalo plastické přetvoření.



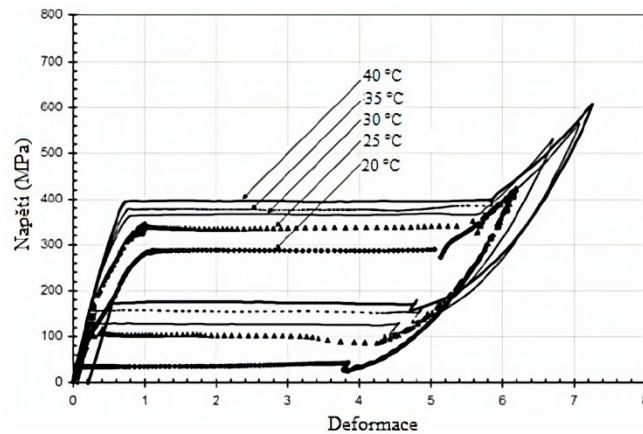
Obrázek 22 - Vlastnosti napětí-deformace pro vzorek nitinolové trubice při 30 °C. [5]

Mechanické testování poskytuje přehled o chování materiálu při zkoušce při 30 °C, avšak superelastické chování je závislé na teplotě. Pro prozkoumání těchto účinků a potvrzení kritických teplot identifikovaných pomocí DSC byly provedeny tahové zkoušky v rozsahu teplot za použití speciálně navržené zkušební komory (Obrázek 14), kde mohla být teplota řízena s přesností +1 °C. Pro cirkulaci vzduchu v komoře byl instalován ventilátor, aby bylo zajištěno rovnoměrné rozložení tepla. Kromě toho byl instalován tepelný štít, aby se zabránilo lokalizovanému zahřívání spodního konce zkušební vzorku, který byl umístěn přímo vedle ohřivačů. Vedení tepla ze zkušební vzorku do držadel zkušebního stroje bylo identifikováno jako potenciální zdroj teplotních gradientů ve vzorku. Aby se tento efekt minimalizoval, byla délka měřidla vzorku vyrobena co nejdelší (200 mm) a ke vzorku byly na obou koncích připojeny termočlánky pro sledování tepelného gradientu podél jeho délky. Během testů bylo zjištěno, že teplotní gradient podél měrné délky vzorku byl $0,005 \pm \text{°C/mm}$. Při každé teplotě byl testován panenský vzorek, aby se negovaly účinky zbytkového martenzitu, o kterém se uvádí, že se tvoří, pokud materiál opakovaně prochází superelastickým rozsahem. Zatěžování bylo aplikováno rychlostí deformace 0,025/s, dokud nebyla dokončena fázová transformace a materiál byl martenzitický. Vzorek byl poté vyložen stejnou rychlostí, aby se prověřilo úplné superelastické chování.

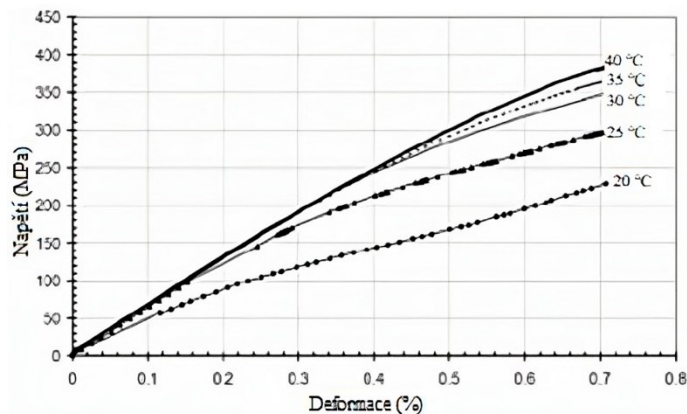


Obrázek 24 - Zkušební komora s řízenou teplotou pro analýzu nitinolových trubek zatížených tahem. [5]

Výsledky testu zobrazené na Obrázku 16 potvrzují, že mechanické chování materiálu je vysoce závislé na teplotě a souhlasí s trendem. Při 20 °C se materiál chová superelastickým způsobem, σ_{as} a σ_{af} 41,5 a 33,5 MPa. Relativně nízká velikost těchto hodnot ukazuje, že materiál pracuje blízko své teplotě A_f . To koreluje s hodnotou získanou pomocí DSC (20,0+1,4 °C). Kontrola křivky napětí-deformace v oblasti martenzitu ukazuje, že nedochází k významným změnám Youngova modulu s teplotou během zatěžování nebo odlehčování. Na rozdíl od toho však sklon křivky napětí-deformace před tvorbou martenzitu vykazuje významný nárůst s rostoucí teplotou. Obrázek 15 ukazuje tuto část grafu podrobněji a potvrzuje trend. Změna průměrného sklonu je způsobena přítomností složky R-fáze. Přechod mezi austenitem a R-fází (charakterizovaný snížením sklonu křivky napětí-deformace) je patrný při deformaci 0,12 % u vzorku testovaného při 20 °C. Při zkoušce při 25 °C nastává změna sklonu při deformaci 0,28 procenta. Nad 25 °C se průměrný sklon křivek začíná sblížovat, což ukazuje, že procento přítomné R-fáze se snižuje s teplotou a že testovací teplota se blíží R_s . Měření DSC odhadla, že teplota R_s je 17,1+2 °C, nicméně zde uvedené mechanické testy naznačují, že R_s je řádově 30–40 °C.

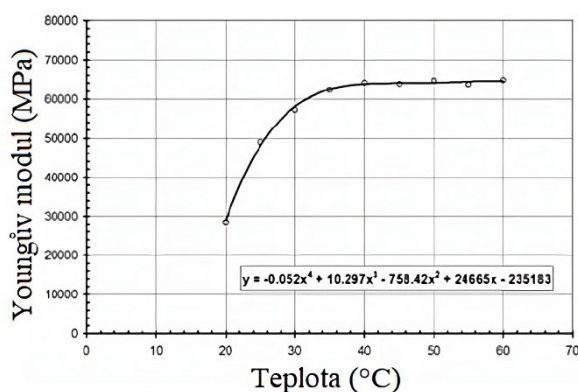


Obrázek 26 - Změny křivky napětí-deformace získané ze vzorků nitinolu v teplotním rozsahu 20–40 °C. [5]



Obrázek 27 - Mechanická odezva získaná ze vzorků nitinolu v teplotním rozsahu 20–40 °C před transformací martenzitu. [5]

Kolísání hodnot Youngova modulu poskytuje prostředek pro sledování eliminace R-fáze, když se teplota zvyšuje, a proto poskytuje kvantitativnější přístup k hodnocení R_s . Další série testů byla provedena na materiálu nitinol, aby se podrobněji prozkoumala mechanická odezva materiálu v premartenzitických fázích při teplotách v rozmezí 20–60 °C. Výsledky zobrazené na obrázku 17 vykreslují změny Youngova modulu s teplotou pro premartenzitovou fázi. Polynom čtvrtého řádu byl přizpůsoben devíti datovým bodům a byl použit k výpočtu hodnot pro dE/dT v celém teplotním rozsahu. Výsledky výpočtů jsou uvedeny v Tabulce 2 a ukazují, že ačkoli je dE/dT velký při 25 °C (2767,1 MPa/°C), snižuje se se zvyšující se teplotou. Množství dE/dT je také vyjádřeno jako procento odpovídajících hodnot Youngova modulu při každé teplotě (Tabulka 2). Nad teplotou 40 °C se odchylka od střední hodnoty Youngova modulu snižuje na 0,2 procenta. To znamená, že teplota R_s leží nad 35 °C, nikoli při 17,1 °C, jak ukazují data DSC. Porovnání výsledků měření DSC a mechanického testování však ukazuje, že u hodnoty A_f bylo dosaženo shody.

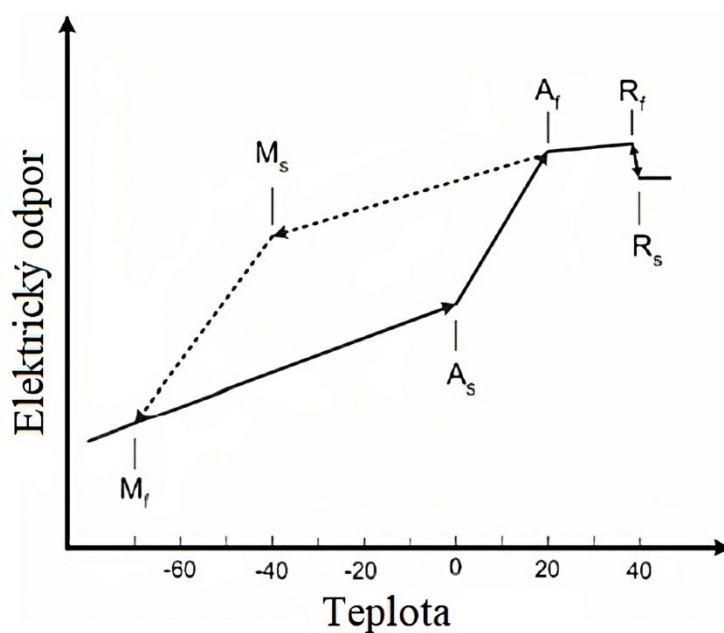


Obrázek 29 - Vztah mezi Youngovým modulem a teplotou před tvorbou martenzitu. [5]

Tabulka 5- Teplotní závislost Youngova modulu v premartenzitické oblasti [5]

Teplota (°C)	E (GPa)	dE/dT (MPa/°C)	$(dE/dT)/E$ (%)
20	28,7	4999,0	17,42
25	47,7	2767,1	5,80
30	57,6	1297,1	2,25
35	61,7	432,9	0,70
40	62,7	18,6	0,03
45	62,4	-101,9	-0,16
50	61,9	-84,5	-0,14

Je možné, že měření DSC byla ovlivněna lokalizovanou výtěžností materiálu, zavedenou při řezání malých vzorků požadovaných pro analýzu DSC. Mechanické řezání mohlo také vést k místní tvorbě zbytkového martenzitu, což změnilo chování materiálu při změně fáze. Vzorky použité pro mechanické testování by nevykazovaly tento účinek, protože vzorky byly mnohem delší než vzorky použité pro DSC a jakákoli poddajnost během řezání by byla lokalizována na koncích vzorků držných v rukojetích zkušebního stroje a neovlivnila by naměřené stres – napětí chování. Obrázek 18 schematicky znázorňuje graf elektrického odporu proti teplotě, získaný použitím transformačních teplot odvozených z DSC analýzy a mechanicky odvozené hodnoty R_s . Hodnota pro R_f byla aproximována na základě tepelné hystereze R-fáze $< 1,5$ °C. Přestože graf nepředstavuje kvantitativní hodnoty odolnosti, poskytuje vodítko, pokud jde o umístění kritických transformačních teplot pro jakost zkoumaného materiálu. K transformaci R-fáze dochází při teplotách v rozmezí 30–35 °C, a proto účinek této fáze není eliminován, dokud se zkušební teplota nezvýší nad 35 °C, na rozdíl od výsledků analýzy dat DSC. Toto je důležitý faktor pro aplikaci mnoha experimentálních technik, včetně TSA, protože modifikace vlastností materiálu během fázového přechodu může často vést k falešným měřením. [5]



Obrázek 30 - Schematický diagram znázorňující zaznamenané teploty fázové transformace. [5]

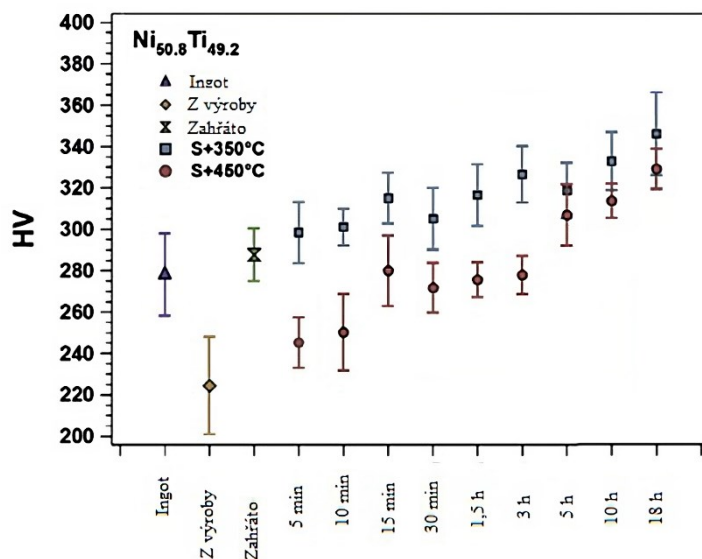
2.5.1 Trvrlost a odolnot vůči korozi

Díky rychlému ochlazení spojenému s AM technikami mají výsledné díly zvýšené zbytkové napětí, tvorbu martenzitických α' zrn, zjemnění zrna a následné dodatečné vytvrzení NiTi matrice. Pokud se použije optimální sada parametrů pro vytvoření struktury bez trhlin a pórů, mohou vysoká zbytková napětí významně zvýšit mikrotrvrlost. Jak uvádí Shishkovsky et al. je mikrotrvrlost NiTi zpracovaného SLM 1,5–2krát větší než u konvenčního litého NiTi. Stojí za zmínku, že se očekává menší tažnost kvůli rostoucí mikrotrvrlosti. [6, 7]

K úrovni mikrotrvrlosti AM NiTi mohou přispívat různé faktory, včetně typu výroby (např. SLM, LENS), materiálového složení, dodatečného tepelného zpracování a parametrů laseru. Pro stejné materiálové složení (elementárně smíšené; Ni55Ti) vykazuje NiTi zpracované SLM vyšší úroveň mikrotrvrlosti než zpracované LENS. Tyto hodnoty jsou přibližně 540–735 HV oproti 380 HV, jak uvádí Shishkovsky et al. a Shiva a kol. [7, 8]

Průměrná mikrotrvrlost je spíše u vzorků NiTi s vyšším obsahem Ti a je to způsobeno tvorbou NiTi₂, která má za následek zvýšenou tvrdost. Tyto hodnoty uvádí Shiva et al. a jsou 380 HV, 440 HV a 525 HV pro elementárně smíšené Ni55Ti, Ni50Ti, respektive Ni45Ti. [6, 8]

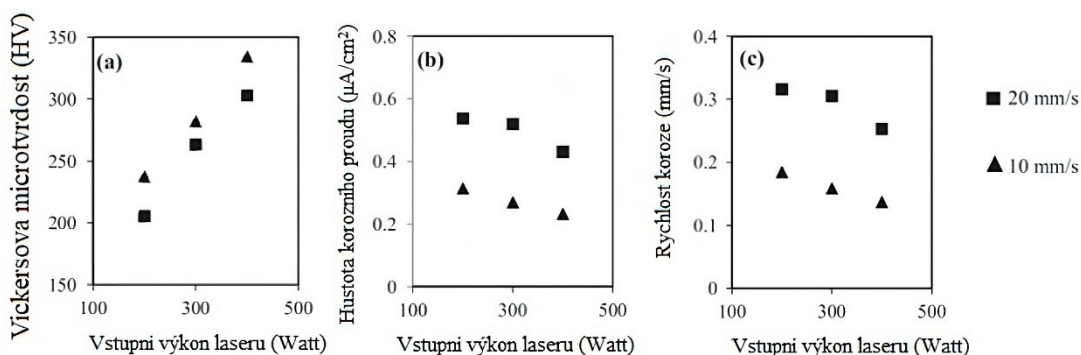
Saedi a kol. použili SLM vzorků nitinolu bohatého na nikl ke zkoumání účinku dodatečných tepelných úprav, tj. rozpouštěcího žíhání (950 °C, 5,5 h, H₂O) a následného stárnutí (350 °C a 18 h a 450 °C po dobu 10 h). Vickersovy testy tvrdosti byly provedeny při pokojové teplotě, proto je třeba poznamenat, že vzorky nemají podobné fáze. Na obrázku 19, tvrdost SLM vyrobeného nitinolu (224 HV) je dramaticky nižší než u původního ingotu (278 HV), avšak rozpouštěcí žíhání kompenzuje tento dramatický pokles tvrdosti na úroveň ještě více než u původního ingotu. To je přičítáno skutečnosti, že rozpouštěcí žíhání řeší křehké precipitáty Ni₄Ti₃, což vede ke snížení křehkosti. Ukázalo se také, že následné stárnutí postupně zvyšuje tvrdost z 288 HV na 345 HV se stárnutím po dobu 18 hodin při 350 °C a na 330 HV při 450 °C. Je pozoruhodné, že tvrdost stárnutého nitinolu při 350 °C je vyšší (až o 54 HV) než tvrdost stárnutého při 450 °C. [9]



Obrázek 31 - Vliv následného tepelného zpracování na Vickersovu tvrdost SLM NiTi bohatého na Ni (Ni_{50,2}Ti). Výsledky ukazují zvýšenou tvrdost v důsledku rozpouštěcího žíhání a také doby stárnutí. Stárnutí při 350 °C vykazuje vyšší tvrdost oproti 450 °C. [9]

Podle Marattukulama et al. se tvrdost LENS zpracovaného NiTi (Ni_{50.05}Ti) zvyšuje přijetím vyšších výkonů laseru. Lze však pozorovat, že výsledná tvrdost součástí NiTi se nepatrně snižuje zvýšením rychlosti skenování (Obrázek 20a).

Zvýšená mikrotvrdost NiTi v důsledku zvýšeného energetického vstupu (tj. vyšší výkon laseru a nižší rychlost skenování) také zvyšuje odolnost proti korozi. Důvodem je, že zvýšený přísun energie má za následek snížení hranic zrn (tj. diskontinuity v pravidelné atomové struktuře krystalu). Hranice zrn jsou nejoblíbenějším místem pro nukleaci precipitátů a nečistot a snížení hranic zrn evidentně snižuje rychlost koroze.



Obrázek 32 - Vliv parametrů zpracování LENS na (a): Vickersovu mikrotvrdost, (b) hustotu korozního proudu a (c) rychlost koroze vyrobených dílů z NiTi. [10]

Marattukalam a kol. zkoumali vliv změny výkonu laseru ($P = 200\text{--}400\text{ W}$) a také rychlosti skenování ($v = 10\text{--}20\text{ mm/s}$) na hustotu korozního proudu (I_{corr}) a rychlost koroze (C.R.) LENS NiTi vzorky. Hodnoty I_{corr} byly nejprve odhadnuty pomocí tříelektrodeového elektrochemického systému a následně byly vypočteny hodnoty rychlosti koroze pomocí výše uvedené rovnice. Výsledky na obrázku 20b a obrázku 20c demonstrují snížení rychlosti koroze se zvyšujícím se příkonem energie (tj. zvýšením výkonu laseru a/nebo snížením rychlosti skenování). [6, 10]

2.5.2 Pevnost v tlaku

Pro porovnání mechanických vlastností tištěného nitinolu a konvenčního nitinolu byly provedeny tlakové zkoušky na vzorcích bohatých na Ti i na Ni vyrobených různými orientacemi (Tabulka 3 a 4). Byly použity vzorky nitinolu bohatého na Ti (Ni_{50,2}Ti) s různými orientacemi a také konvenční nitinol k vyhodnocení kompresního chování SLM vyrobeného nitinolu. Všechny vzorky byly zatíženy při $T = 20\text{ °C}$ ($T < A_s = 50\text{ °C}$) až do selhání za použití kompresního testovacího přístroje typu Zwick/Roell Z100. Je pozoruhodné, že vzorky byly vloženy do ledové vody, aby bylo zajištěno, že jsou plně martenzitické ($M_f = 12\text{ °C} < T$). Výsledky ukázaly, že orientace výroby nemá významný vliv na chování těchto vzorků v tlaku (Tabulka 3 a Obrázek 21). Důvodem je, že lokalizované defekty (např. malé póry a částice) v citlivých oblastech (tj. rozhraní mezi vrstvami) se během komprese zborťí a nehrají kritickou roli při porušení (je třeba poznamenat, že tyto oblasti mohou mít velký význam pro porušení při zatížení tahem). Výsledky také ukázaly, že chování v tlaku SLM vzorků bohatých na Ti je srovnatelné s konvenčním NiTi, avšak k porušení SLM dochází při nižších úrovních napětí (do 750 MPa) ve srovnání s počáteční tvorbou trhlin u konvenčního. [6]

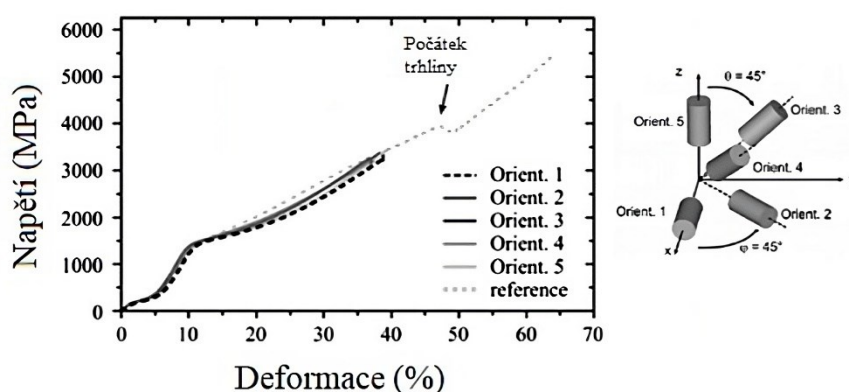
Tabulka 9 - Mechanické chování SLM a konvenčního Ti bohatého (Ni_{50,2}Ti) pro tlakové zatížení až do porušení. [6]

		Počátek plató (MPa)	Mez kluzu (MPa)	Mez pevnosti (MPa)	Lomové napětí (%)
Orientace 1	SLM	155-168	1400-1420	3245-3343	39-40
Orientace 2	SLM	165-166	1400-1420	3256-3349	37-39
Orientace 3	SLM	157-160	1400-1420	3231-3403	39-40
Orientace 4	SLM	148-160	1400-1420	3209-3366	37-39
Orientace 5	SLM	159-167	1400-1420	3458-3469	40-42
Orientace 6	Konvenční	191-210	1400-1420	3942-3975	47
^a Zahájení první trhliny					

Tabulka 13 - Mechanické chování SLM a konvenčního NiTi bohatého na Ni (Ni50,7Ti) pro tlakové zatížení až do porušení. [6]

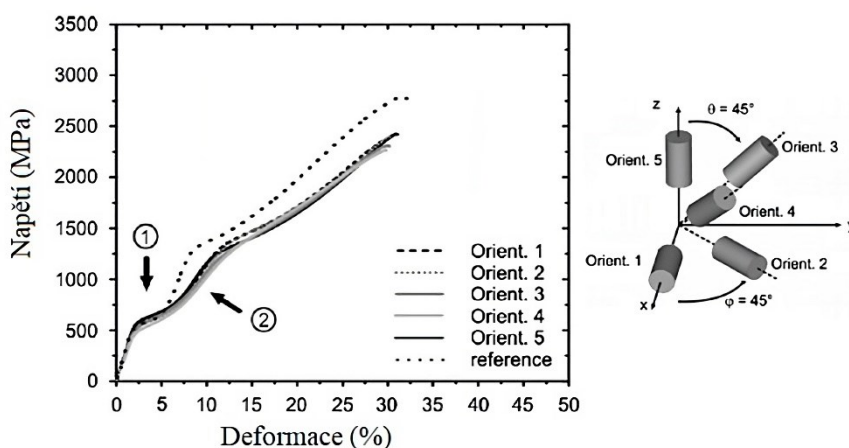
		Počátek plató (MPa)	Mez kluzu (MPa)	Mez pevnosti (MPa)	Lomové napětí (%)
Jak bylo obdrženo					
Orientace 1	SLM	478-550	1246-1338	2291-2363	30,0-30,4
Orientace 2	SLM	524-578	1246-1338	2193-2402	27,7-30,4
Orientace 3	SLM	471-514	1246-1338	2309-2362	30,1-30,6
Orientace 4	SLM	472-588	1246-1338	2257-2720	29,9-32,7
Orientace 5	SLM	466-576	1246-1338	2422-2631	31,1-32,3
SA	SLM	589-738	1060-1100	2994-3037	36,7-37,2
SA+S (350 °C, 24h, H₂O)	SLM	441-444	2030-2100	2447-2449	18,5-21,1
SA+S (450 °C, 5h, H₂O)	SLM	472-486	1800-1880	2365-2494	25,4-25,6
SA+S (450 °C, 24h, H₂O)	SLM	411	1416-1500	2496	29,1
Reference	Konvenční	523	1312-1350	2793	32,1

SA = roztokem žíhaný; S = stárnutý



Obrázek 33 - Křivky napětí-deformace SLM NiTi bohatého na Ti do selhání pro různé směry (vpravo), stejně jako konvenčního NiTi až do iniciace trhliny. Orientace výroby nevykazuje významný vliv na chování v tlaku. Selhání SLM nastává dříve než k iniciaci trhliny u konvenčních. [6]

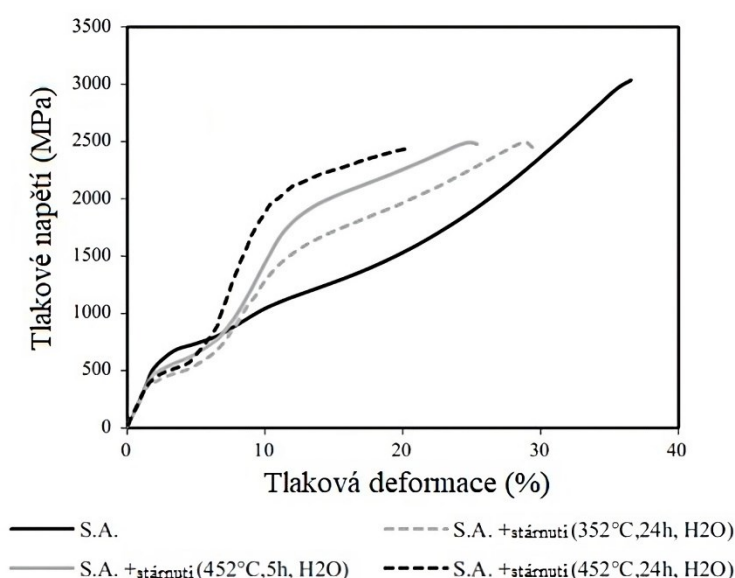
V jiné studii Haberland et al. použili vzorky bohaté na Ni (Ni55.88Ti) s různou orientací ke zkoumání vlivu orientace na kompresní vlastnosti superelastického NiTi. Pomocí kompresního přístroje typu Zwick/Roell Z100 byly SLM a konvenční vzorky testovány až do selhání při $T = 72\text{ °C}$ (SLM: $T > A_f = 62\text{ °C}$) a $T = 17\text{ °C}$ (konvenční: $T > A_f = 7\text{ °C}$), resp. U vzorků bohatých na Ni opět všechny vzorky SLM bez ohledu na orientaci vykazují podobné chování (Tabulka 4 a Obrázek 22). Tyto předem vyrobené materiály však musí projít dalším tepelným zpracováním po procesu (tj. rozpouštěcím žíháním a stárnutím), aby získaly superelasticitu podobnou konvenčnímu NiTi, jinak vykazují mírně odlišné chování, jako je delší plató oblast, plošší křivka a nižší napětí při porušení (Obrázek 22).



Obrázek 34- Křivky napětí-deformace SLM NiTi bohatého na Ni až do selhání pro různé směry (vpravo), stejně jako konvenční NiTi. Vzorky vyrobené s různými orientacemi vykazují podobné chování, ale odlišné od konvenčního NiTi. [11]

V jejich studii byly takto vyrobené vzorky nejprve žíhány v roztoku při 950 °C po dobu 5,5 hodiny a poté zchlazeny vodou. Na obrázku 23, rozpouštěcí žíhání mění chování neošetřených vzorků SLM směrem k zobrazení více ploché zatěžovací křivky (oproti strmé křivce) a většímu napětí a deformaci při porušení. Kromě toho je výsledná plošina sotva viditelná. Tato pozorování jsou připisována skutečnosti, že rozpouštěcí žíhání rozpouští nukleované křehké sraženiny Ni_4Ti_3 dříve vytvořené v částech zpracovaných SLM. Obecně platí, že precipitáty působí jako překážky pro plastickou deformaci uvnitř krystalu, a proto nedostatek zpevnění precipitátů umožňuje větší napětí a deformaci při lomu.

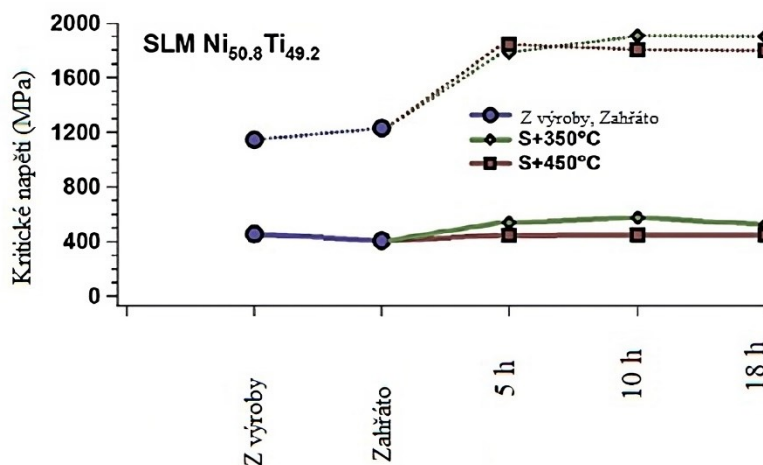
Z obrázku 23 lze odvodit, že všechny staré vzorky vykazují oblasti plató, které jsou indikací pro martenzit vyvolaný stresem. Obecně je následné stárnutí spojeno s tvorbou velkého počtu precipitátů bohatých na Ni (např. Ni₄Ti₃), které brání deformaci plasticity a mají za následek snížení lomového napětí a napětí. Podmínky stárnutí ovlivňují výslednou velikost a distribuci precipitátů bohatých na Ni, kde jemně rozptýlené precipitáty zajišťují plnou regeneraci materiálu po vyložení. Nejnižší hodnoty lomového napětí a deformace jsou pozorovány v důsledku následného mírného stárnutí (350 °C, 24 h). Je zajímavé, že zvýšené podmínky stárnutí (tj. teplota stárnutí a doba) zvyšují chování materiálu směrem k tažnější křivce a také k vyšším hodnotám lomového napětí a deformace. Důvodem je, že zvýšené podmínky stárnutí způsobují snížení množství rozptýlených precipitátů v širších oblastech, které nepůsobí jako překážky v plasticitě dislokací. [11]



Obrázek 35 - Křivky napětí-deformace SLM NiTi bohatého na nikl až do selhání pro rozpouštěcí žíhání i stárnutí NiTi. Roztokové žíhání zvyšuje napětí a deformaci při porušení a zároveň degraduje plató. Následné stárnutí viditelně vykazuje plató, ale nižší napětí a napětí při selhání. [11]

Saedi a kol. také studovali vliv rozpouštěcího žíhání (950°C, 5,5 h, H₂O) a následného stárnutí (350 °C a 450 °C; 5, 10 a 18 h) na mechanické chování SLM NiTi bohatého na nikl (Ni₅₀,8Ti) ve smyslu kritických napětí na začátku plató (tj. indikace martenzitické transformace vyvolané napětím) a meze kluzu (tj. indikace iniciace plasticke deformace). Kompresní testy byly provedeny o 15 °C vyšší než teploty vzorků A_F s použitím 100 kN servohydraulické testovací platformy MTS Landmark při zatížení 2000 MPa. Na obrázku 24, následné stárnutí zvyšuje mez kluzu roztokem ošetřených vzorků přibližně o 700 MPa, ale podmínky stárnutí nevykazují významný vliv. Tato pozorování jsou způsobena efektem

vytvrzování precipitátů (stárnutí). Navíc stárnutí při 350 °C nabízí ve srovnání se stárnutím při 450 °C nepatrně vyšší hodnoty (asi 100 MPa) pro stresem indukovanou martenzitickou transformaci. [9]



Obrázek 36 - Hodnoty kritického napětí na začátku plató (plná čára) a mez kluzu (přerušovaná čára). Stárnutí výrazně zvyšuje mez kluzu, zatímco podmínky stárnutí nejsou tak důležité. [9]

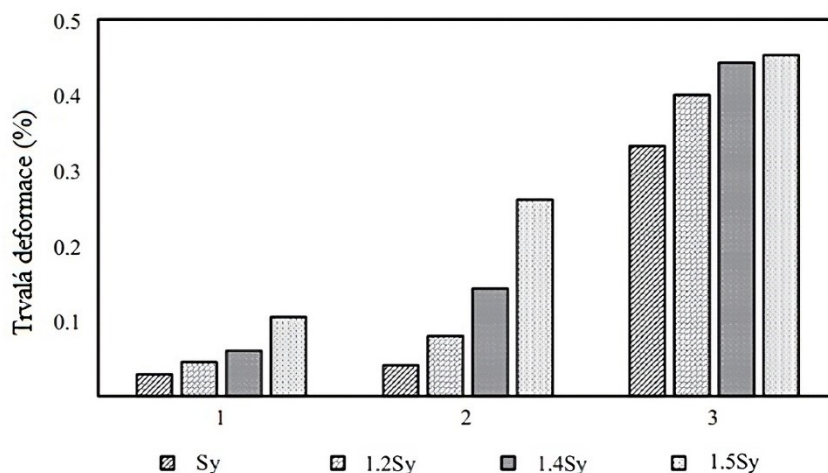
Kromě orientace při výrobě a následného tepelného zpracování jsou aditivně vyráběné díly citlivé také na výkon laseru a rychlost skenování kvůli komplikovanému procesu tavení a následnému rychlému tuhnutí. Ukázalo se, že zvýšená hustota energie z 92 na 195 J/mm³ zvyšuje napětí při porušení a deformace SLM Ni_{50.2}Ti z 1700 na 3200 MPa a z 27 % na 38 %, v tomto pořadí. Pomocí stejného materiálového složení, ale techniky LENS, byla také pozorována nižší úroveň lomového napětí v rozmezí 890–1050 MPa. Lze tedy odvodit, že technika SLM vytváří pevnější NiTi strukturu s vyššími hodnotami lomového napětí. [6]

2.5.3 Únavové chování

Únavové selhání je jedním z hlavních způsobů selhání hustého, a zvláště porézního NiTi. Transformační teplota, defekty mikrostruktury, typ zatížení, austenitická a martenzitická pevnost, objemový podíl a existence nežádoucích sekundárních fází je několik faktorů, které ovlivňují únavové chování NiTi. [12]

Bernard a kol. studovali únavové chování při vysoké cyklické kompresi u LENS vyrobených hustých dílů Ni₅₀Ti pomocí servohydraulického testovacího systému materiálů s kapacitou 250 kN. Únavové testy byly prováděny na vzorcích NiTi při 15 Hz s poměrem napětí 0,1 až 106 cyklů, pokud vzorky dříve nepoškodily. Vzorky s různou pórovitostí byly namáhány při cyklickém zatěžování při několika hodnotách jejich odpovídající maximální meze kluzu v tlaku. Výsledky ukázaly, že žádný ze vzorků nebyl zlomen, což znamená, že tyto vzorky vydrží minimálně 1,5násobek své meze kluzu a až 106 cyklů bez poruchy. Navíc všechny vzorky procházejí počátečním trvalým namáháním, dokud

nedosáhne konstantní hodnoty po určitém počtu cyklů. Zvýšené aplikované napětí způsobuje, že vzorky podléhají zvýšené trvalé deformaci. Je však třeba poznamenat, že tyto nahromaděná zatížení jsou považována za malé. Obrázek 25 porovnává trvalou deformaci tří vzorků s různou pórovitostí, když podstoupí 100 %, 120 %, 140 % a 150 % jejich příslušné meze kluzu. Výsledky ukazují, že trvalá deformace klesá s rostoucí pórovitostí (je třeba poznamenat, že srovnání není založeno na podobně aplikovaném napětí, ale je založeno na stejném poměru maximální meze kluzu každého vzorku). [13]

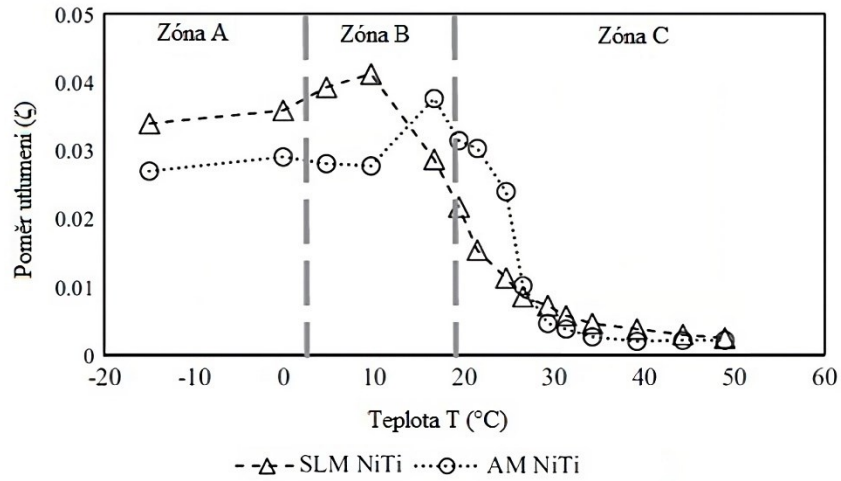


Obrázek 37 - Vliv amplitudy napětí na maximální akumulaci deformace při 106 cyklech vzorků NiTi s různou pórovitostí (Hodnoty S_y jsou 368 ± 60 , 656 ± 84 a 971 ± 20 pro 80 %, 90 % a plně husté, v tomto pořadí.) [6, 13]

2.5.4 Tlumicí vlastnosti

Tlumicí kapacita je schopnost materiálu rozptýlit náhlé otřesy a oscilace. Je to zásadní faktor v různých aplikacích, včetně lékařských zařízení (např. zubní a páteřní implantáty) a automobilového průmyslu (např. tlumiče). de Wild a kol. studovali tlumicí vlastnosti SLM a konvenčního NiTi s podobným materiálovým složením (Ni50.2Ti). Vibrační technika použitá v této studii k měření poměru tlumení je použití konzolového paprsku a je založena na buzení paprsku do jeho základního módu ohybové vibrace (1,5–3 mm). Tímto způsobem lze vypočítat poměr tlumení n měřením a analýzou poklesu amplitudy při sledování sinusového pohybu během určitého časového období (0,4 s). Vzhledem k tomu, že se předpokládá, že tlumení NiTi je fázově závislé, byly testy provedeny uvnitř komory s regulovatelnou teplotou a poměry tlumení byly měřeny při 16 různých teplotách, přičemž se teplota komory plynule měnila od 20 °C do 50 °C (tento teplotní rozsah zahrnuje fázovou přeměnu během ohřevu). Jak ukazuje obrázek 26, teplotní rozsah je rozdělen do tří různých zón, které přibližně demonstrují oblasti plného martenzitu ($M_f < T < A_s$), martenzitu až austenitu ($A_s < T < A_f$) a austenitu ($A_f < T$). Maximální poměr tlumení až 0,04 je patrný pro konvenční i SLM NiTi. Lze také odvodit, že

tlumicí vlastnosti jsou závislé na Ni-Ti fázích a jsou výrazně vyšší pro martenzitickou fázi (SLM NiTi = $0,041 \pm 0,004$, konvenční NiTi: $0,038 \pm 0,004$) ve srovnání s austenitem (SLM NiTi = $0,003 \pm 0,004$, konvenční NiTi = $0,002 \pm 0,004$). [6, 14]



Obrázek 38 - Porovnání tlumících vlastností mezi SLM a konvenčně vyráběným NiTi. Zóna A: Martenzit; Zóna B: Martenzit až austenit; Zóna C: Austenit. [6, 14]

3 METODY VHODNÉ PRO NITINOL

Konvenční metody výroby nitinolu jako je prášková metalurgie a odlévání mohou do nitinolu vnést nečistoty, které degradují vlastnosti efektu tvarové paměti. Dále je známo, že obrábění nitinolu je velice problémové, a to díky jeho vysoké kujnosti, vysokému mechanickému zpevnění a zpětnému odpružení, které má za následek nadměrné opotřebení nástroje. Aditivní výroba je vynikající alternativní cestou k výrobě přesných a složitých tvarových součástí z nitinolu. Mezi hlavní aditivní metody používané pro zhotovení těchto součástí se řadí metoda selektivního laserového tavení neboli SLM, metoda přímého ukládání energie neboli DED a metoda tavení elektronového svazku neboli EBM. [15]

3.1 SLM proces

Proces SLM nabízí vysokou míru volnosti, co se týká vytváření součástí s unikátní geometrií a složitou vnitřní strukturou s čímž se pojí schopnost topologické optimalizace. Je schopen spojit více komponentů do jedné funkční součásti, dokáže vytvořit složité a na míru sestavené gradientní struktury, a to jak z hlediska objemového konstrukční řešení, tak i z hlediska prostorově proměnlivého materiálového složení. Tyto výhody jsou velmi přínosné a díky nim je zapojení této technologie do různých průmyslových odvětví velice lákavé. [16]

Proces začíná vytvořením trojrozměrného modelu součásti, který je následně pomocí počítačového softwaru rozřezán na dvourozměrné vrstvy. Tloušťka jednotlivé vrstvy je následně považována za jeden z procesních parametrů. Dále začíná nanášení prášku na podkladovou desku nebo předchozí vrstvu. Následuje selektivní tavení práškových částic vysokoenergetickým laserovým paprskem podle každého řezaného profilu. Po dokončení tavení nastane snížení platformy o předem stanovenou tloušťku vrstvy a nanášení nové vrstvy prášku. Cyklus se opakuje, dokud není roztavená poslední vrstva součásti.

Proces umožňuje rychlou výrobu trojrozměrných součástí komplikovaných tvarů přímo z prášku bez potřeby zhotovení formy, která je časově a finančně nevýhodná. Důsledkem procesu SLM mají součásti lepší vlastnosti než součásti zhotovené konvenčními metodami, a to díky ultra jemné a odstupňované mikrostruktuře vzniklé rychlými cykly chlazení (s rychlostí ochlazení 10^3 - 10^6 °C/s) a tuhnutí během procesu. [17]

3.2 DED proces

Mezi nejběžnější typ systému DED je práškový laserový depoziční systém optimalizovaný pro kovy neboli LBMD. V tomto procesu se pro nanášení materiálu na substrát používá depoziční hlava. Depoziční hlava je nejčastěji integrovaná kolekce laserové optiky, práškové trysky, potrubí s inertním

plynem a v některých případech obsahuje i senzory. Základnou může být plochá deska, na kterou bude nanášen materiál a tvořit finální díl nebo již hotový díl na který bude přidána další geometrie. Nanášení materiálu je řízeno relativním diferenciálním pohybem mezi substrátem a nanášecí hlavou. Tento diferenciální pohyb je uskutečněn rozhybáním depoziční hlavy, pohybem substrátu nebo kombinací pohybu substrátu a pohybu depoziční hlavy. Typické jsou tři osové systémy kde se nanášení realizuje ve vertikálním smyslu. Jsou však dostupné čtyř až pěti osové systémy používající otočný stůl nebo robotická ramena. Systém LBMD je také možno zabudovat přímo do CNC obráběcího stroje čímž dojde k rozšíření možností stroje.

Kinetická energie částic prášku přiváděných z práškové trysky do lázně taveniny je větší než vliv gravitace na prášek během letu. Výsledkem je, že nevertikální depozice je stejně účinná jako ta vertikální. Velice užitečný je pohyb víceosé nanášecí hlavy. Zejména pokud je substrát velmi velký nebo těžký, je snazší přesně řídit pohyb nanášecí hlavy než pohyb substrátu. Naopak, pokud je substrát jednoduchou plochou deskou, je snazší pohybovat substrátem než nanášecí hlavou.

V procesu LBMD laser vytváří malou roztavenou lázeň, obvykle o průměru 0,25 – 1 mm a hloubce 0,1 – 0,5 mm, na substrátu. Prášek se při vstupu do roztavené lázně roztaví a ztuhne, zatímco se laserový paprsek přesune na jiné místo. Za jistých okolností může dojít k roztavení prášku již během letu a na povrch dorazí již v roztaveném stavu. Toto je však atypické a normálním postupem je volba parametrů, které roztaví substrát a prášek při vstupu do roztavené lázně.

Typická malá tavná lázeň a relativně vysoká rychlost posuvu mají za příčinu velmi vysokou rychlost chlazení a to 103–105 °C/s a velké teplotní gradienty. V závislosti na nanášeném materiálu nebo slitině mohou tyto vysoké rychlosti ochlazování vytvářet jedinečné struktury zrn tuhnutí nebo nerovnovážné struktury zrn, které nejsou možné při tradičním zpracování.

Při nižších rychlostech ochlazení, například při použití vyšších výkonů paprsku nebo nižších rychlostí posuvu, což je více typické při použití elektronových paprsků než laserů pro DED, rostou vlastnosti zrna a jejich vzhled připomíná spíše jako struktury litých zrn.

Průchod paprsku vytváří tenkou stopu ztuhlého kovu naneseného a přivařeného k předchozí vrstvě. Vrstva je generována řadou po sobě jdoucích překrývajících se stop. Míra překrytí stopy je typicky 25% šířky stopy, což vede k opětovnému roztavení dříve naneseného materiálu, a typické tloušťky vrstvy jsou 0,25 – 0,5 mm. Po vytvoření každé vrstvy se nanášecí hlava oddálí od substrátu o jednu tloušťku vrstvy. [18]

3.3 EBM proces

Tavení elektronovým svazkem je alternativou pro rychlou výrobu a prototypování kovových součástí. Tato technologie si rychle získala pozornost díky její schopnosti vytvořit plně husté díly

se stejnými vlastnostmi jako tvářené materiály. Tyto součásti je však možno vytvořit za zlomek nákladů a času potřebného při aditivní výrobě kovových součástí. Metoda EBM vytváří bezkonkurenční poměry pevnosti ku hmotnosti, snižuje náklady na suroviny, snižuje váhu součástí a umožňuje nám provedení nových konstrukčních konfigurací.

Technologie EBM vyniká svou schopností vyrábět především titanové díly, které by jinak trvaly vytvořit několik dní, v řádech hodin. Pro průmyslová odvětví, jako je letecký průmysl, vytváří tato technologie nové příležitosti pro prototypování a malosériovou výrobu součástí. Čas, náklady a problémy spojené s obráběním nebo odléváním jsou eliminovány čímž se titanové díly stávají dostupnými pro funkční testování nebo instalaci na do mechanických systémů.

Jak již napovídá název metody, EBM využívá k roztavení kovového prášku elektronový paprsek. Proces funguje opět na principu vytváření dílů pomocí jednotlivých vrstev nanášených na sebe, kde se proces opakuje, dokud není nanesena poslední vrstva. Uvnitř elektronového děla se wolframové vlákno rozžhaví a vytváří oblak elektronů. Tyto elektrony proudí pistolí přibližně poloviční rychlostí světla. Dvě magnetická pole organizují a řídí rychle se pohybující elektrony. První funguje jako magnetická čočka, která zaostří paprsek na požadovaný průměr. Druhé magnetické pole vychyluje zaostřený paprsek do cílového bodu na práškovém loži. Když vysokorychlostní elektrony narazí na kovový prášek, kinetická energie se okamžitě přemění na tepelnou energii. Zvýšením teploty nad bod tání elektronový paprsek rychle zkapalní titanový prášek.

Díly vyrobené pomocí EBM mají téměř čistý tvar jako díly vyrobené procesem odlévání kovů. Protože elektronový paprsek zcela roztaví daný materiál, zkapalněný materiál se přizpůsobí okolnímu prášku, což poskytuje povrchovou úpravu podobnou odlévání do písku. Proto je nutné provést dokončovací obrábění nebo broušení. [19]

3.4 Tepelné zpracování a dokončovací metody nitinolu

3.4.1 Vliv tepelného zpracování na fázové transformace

Takto vyrobený nitinol bohatý na Ni nebude schopen obnovit plnou pevnost kvůli nukleaci martenzitu v austenitové oblasti. Tepelné zpracování, jako je rozpouštěcí žíhání a stárnutí, lze použít po výrobě SLM, aby se zajistil homogenní rovnovážný stav v celém materiálu a pomohl při obnovení pevnosti. Pomáhá také při odstraňování několika mikrostrukturálních defektů a zbytkových napětí. Následné procesy stárnutí lze použít za účelem úplného obnovení pevnosti prostřednictvím vysrážení fází bohatých na Ni, jako jsou Ni_3Ti , Ni_3Ti_2 a Ni_4Ti_3 . Rozpouštěcí žíhání následované vodním ochlazením by mohlo způsobit významný pokles transformačních teplot nitinolu bohatého na Ni. Metastabilní fáze, jako je Ni_3Ti_2 , se rozpouštějí během rozpouštěcího žíhání, a to potlačuje další srážení, když se používá vodní ochlazení. Rozpouštěcí žíhání také snižuje transformační vlastnosti, jako je šířka

píku (v diferenciální skenovací kalorimetrii). Bylo také zjištěno, že delší doba stárnutí může zvýšit transformační teploty. To by mohlo být způsobeno buď odpařováním Ni za dlouhodobých vysokých teplot, nebo vysrážením fází bohatých na Ni při vysokých teplotách. K oxidaci často dochází během procesů tepelného zpracování při vysokých teplotách. To může vést ke snížení Ti, protože je vysoce reaktivní s kyslíkem, a následně to snižuje transformační teploty. To by dále mohlo mít za následek špatné přeměny martenzitu na austenit a tvorbu elevačních precipitátů.

Když je přeměna martenzitu potlačena ošetřením roztokem a následnými procesy stárnutí, může dojít ke vzniku R-fáze. To je způsobeno zavedením Ni-Ti precipitátů (obvykle Ni_4Ti_3), které by mohly podporovat růst R-fáze.

3.4.2 Vliv tepelného zpracování na mechanické vlastnosti nitinolu

Tepelná napětí během SLM mohou vytvářet martenzitické fáze vyvolané stresem. Roztokové žíhání může homogenizovat kompozici, rozpustit všechny sraženiny a eliminovat všechny fáze vyvolané stresem. Vickerovy testy tvrdosti provedené na vzorku Ni-Ti vyrobeném SLM prokázaly, že hodnota tvrdosti je 224 HV, což je mnohem nižší než tvrdost ingotu (278 HV). Použitím rozpouštěcího žíhání se hodnota tvrdosti zvýšila na 288 HV. Rozpouštěcí žíhání rozpouští křehké sraženiny Ni_4Ti_3 ; tomu bylo připsáno zvýšení tvrdosti. Vzorek, který je podroben procesu stárnutí po dobu 18 hodin při 350 °C. Následně může žíhání případně vykazovat zvýšení tvrdosti až na 345 HV. Vzorky bohaté na Ni byly použity ke studiu vlivu orientace na kompresní vlastnosti superelastického Ni-Ti. Vzorky byly po výrobě žíhány v roztoku při 950 °C po dobu 5,5 hodiny a poté zchlazeny pod vodou. Tepelné zpracování vytváří plochejší křivku zatížení (oproti strmé křivce) a větší napětí a napětí při porušení. To bylo způsobeno rozpuštěním nukleovaných fází Ni_4Ti_3 , které se předtím vytvořily. Obecně tyto precipitáty zabraňují plastické deformaci. Následné procesy stárnutí mohou vést ke snížení lomového napětí a deformace. Bylo však zjištěno, že závažnější podmínky stárnutí (teplota a doba trvání) vytvářejí tažnější křivku a vyšší hodnoty lomového napětí a deformace. Následné stárnutí také zvýšilo mez kluzu o asi 700 MPa. [2]

3.4.3 Spojovací způsoby

Nitinol lze spojovat různými metodami včetně krimpování, pēchování, svařování a pájení. Alternativně lze také aplikovat lepidla, jako jsou kyanoakryláty a epixy. Svařování nitinolu k sobě samému bylo realizováno bez nepříznivých účinků na jeho tvarovou paměť a superelasticitu, ačkoli studie ukazují, že je poměrně obtížné to realizovat kvůli přítomnosti povrchového oxidu NiTi. Tento oxid musí být nejprve odstraněn, aby se dostal k základnímu kovu, má-li být dosaženo žádoucích výsledků. Nepodobné spojení je ještě náročnější. Také například svařování, i když je to možné, vede k degradaci jak pevnosti v tahu, tak odolnosti vůči trvalé deformaci, zejména v oblasti tavení. Slitiny

bohaté na titan jsou náchylnější k praskání svaru. Mikrodporové bodové svařování i laserové mikrosvařování byly testovány pro obrábění nitinolu s výsledky zdůrazňujícími nejen potřebu odstranit povrchové kontaminanty, ale také to, že svařování mění chování nitinolu při fázové transformaci v zóně tavení. Svařování také vedlo k 30% snížení tvrdosti v zóně tavení ve srovnání se základním materiálem. Jiná metoda zahrnuje nitinol se smršťováním spojením dvou protilehlých částí, aby se vytvořil spoj s tvarovou pamětí. Nitinol může být ochlazen a expandován v martenzitickém stavu a později regenerován na jeho protilehlém protějšku s 1,5% kontaktním napětím nebo interferencí po zotavení, které se doporučuje pro efektivní spoj.

3.4.4 Leštící metody

Existují různé metody leštění včetně elektrolytického leštění, galvanického pokovování, povlakování, plazmového elektrolytického leštění (PeP). Nejpoužívanějším procesem je elektrolytické leštění. Jde zejména o kritický krok při výrobě stentu. Elektroleštění bylo široce používáno na nitinolových produktech a má výhody v odstraňování otřepů, klížení, ultračištění a také zlepšuje odolnost nitinolu proti korozi. Elektrolytické leštění má schopnost zlepšit únavovou životnost odstraněním pnutí za studena, tepelně ovlivněných zón a mikrotrhlin a také zaoblením rohů. Při správném provedení má také schopnost snížit hodnotu drsnosti povrchu faktorem 2 a jeho účinnost je tedy závislá na povaze původního povrchu. Může také snížit možnost růstu bakterií na leštěných površích.

V procesu elektrolytického leštění hraje důležitou roli složení elektrolytu, doba leštění, aplikovaný proud a mezera mezi elektrodami. Pečlivý výběr aplikovaného proudu je klíčový, protože zatímco zvýšení proudu vede k lepší drsnosti povrchu, nadměrný proud vede k nestabilnímu stavu obrábění. Pokud je aplikován proud nad 18 A, nadměrná eroze nitinolu znamená, že proces již není elektrolytické leštění, ale elektroobrábění. Použití ultrakrátkého pulzního proudu umožnilo použití tohoto procesu při elektrochemickém leštění nitinolových produktů.

Ačkoli není široce používán pro leštění nitinolu, PeP je další metoda leštění, která je určena rozpouštěním anody a která je použitelná pro elektricky vodivé materiály. Má tedy potenciál leštit nitinol. Jedná se o všestrannou metodu, která je vhodná pro složité kovové díly a která má schopnost poskytovat drsnost povrchu $R_a < 0,02 \mu\text{m}$. Stejně jako elektrolytické leštění je jeho účinnost spojena s povahou výchozího povrchu, a proto není vhodná jako jednokroková metoda pro leštění velmi hrubých povrchů. Také tvorba povlaku plazmové páry má tendenci bránit účinnému ošetření vnitřních dutin, zatímco maximální velikost leštitelné části závisí na dostupnosti energie procesu. [20]

3.5 Nitinolové prášky

3.5.1 Výroba

Pro nitinol byly na experimentální bázi vyvinuty různé postupy práškové metalurgie. Toto úsilí má dva hlavní cíle, výrobu tvarově blízkých komponentů a přesnější řízení transformačních teplot. Byly použity jak předlegované prášky, tak elementární prášky. Předlegované nitinolové prášky mohou být vyrobeny atomizací inertním plynem, hydridací a pulverizací nebo mechanickým spojováním. Prášky jsou poté smíchány, zhutněny a slinovány. uváděné zhutňovací procesy zahrnují izostatické lisování, jednoosé lisování, přímé válcování prášku a konsolidaci atmosférickým tlakem (CAP). Výsledná hustota se liší proces od procesu. Zatímco 68 % bylo uvedeno pro CAP, 95 % hustoty lze dosáhnout izostatickým lisováním za tepla (HIP). Pomocí procesu práškové metalurgie lze smíchat správný poměr dvou prášků nitinolu se známými různými transformačními teplotami, za horka je izostaticky lisovat a slinovat. Požadovaná střední teplota přeměny slinutého dílu může být získána tímto přístupem s dobrou přesností.

Alternativně se elementární Ti a Ni prášky mísí, lisují a slinují. Byl také popsán nitinol vyrobený vstříkáváním za použití elementárních prášků. Protože fúze Ni a Ti je vysoce exotermická, tepelná fúze může být použita k syntéze intermetalického nitinolu. Elementární prášky Ni a Ti lze slinovat buď spalováním nebo tepelným výbuchem. V režimu spalování je syntéza zažehnuta vysokoteplotním zdrojem a poté se šíří celým kusem. V režimu tepelné exploze se zhutněné prášky zahřívají, dokud není dosaženo teploty vznícení. Energie fúze uvolněná při zapálení materiál zahřívá a spéká. Pokud zahřívání překročí bod tání, může dojít k lité struktuře. Jinak jsou nitinolové materiály slinuté z elementárních prášků vysoce porézní a mohou obsahovat další intermetalické fáze Ti_2Ni a $TiNi_3$. K dosažení vyšší hustoty a zlepšených mikrostruktur může být vyžadováno sekundární zpracování, jako je přetavení nebo extruze.

Porézní nitinol v poslední době přitahuje pozornost svým potenciálem jako materiál implantátu. Materiály s porozitou v rozmezí 30–70 % a velikostí pórů 60–100 μm byly syntetizovány slinováním Ni a Ti elementárních prášků při teplotách s přítomností kapalně fáze. I zážehová syntéza porézního nitinolu dosahovala dobrých výsledků, zejména při zvýšené teplotě vznícení.

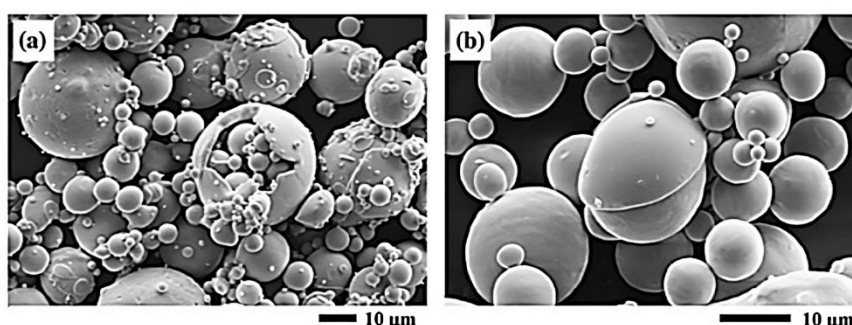
Zdá se, že omezením procesů práškové metalurgie nitinolu je obsah kyslíku. Byly hlášeny slinuté nitinolové materiály s kyslíkem přesahujícím 3000 ppm. Významného zlepšení bylo dosaženo v nedávné studii slitiny NiTiHf, kde byla po slinování elementárních prášků Ti, Ni a Hf s obsahem kyslíku 945, 727-948 a 2200 ppm hlášena hladina kyslíku v rozmezí 1190-1550 ppm. Kyslík na těchto úrovních nemusí významně ovlivnit efekt tvarové paměti nebo superelasticitu, ale může negativně ovlivnit tažnost a odolnost proti únavě. [21]

3.5.2 Příprava prášku

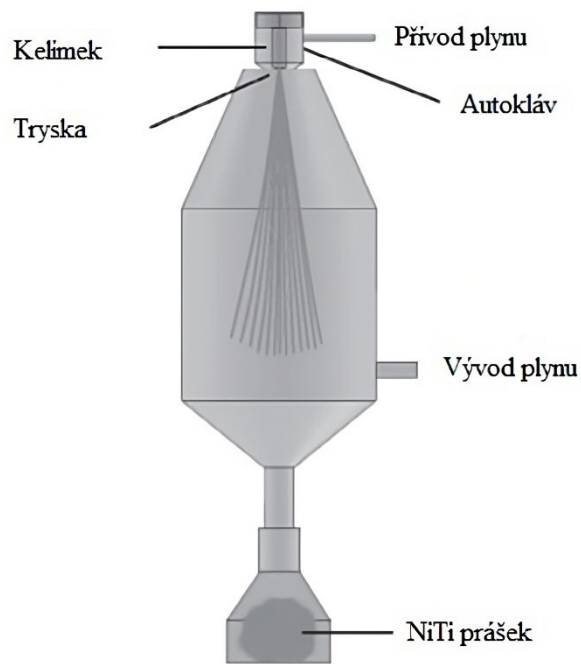
Prvním krokem v aditivní výrobě NiTi je příprava prášku. Na základě požadovaných funkčních vlastností (tj. tvarové paměti nebo superelastivity) konečného produktu je třeba zvolit poměr Ni/Ti. Ingot s vyšší hladinou Ti (tj. bohatý na Ti) má za následek vyšší transformační teploty a vlastnosti tvarové paměti v konečném produktu. Na druhé straně vyšší obsah Ni (bohatý na Ni) produkuje součásti se superelastickým chováním. Dalším postupem je příprava prášku buď z předlegovaného NiTi nebo elementárního niklu a elementárního titanu. Elementární smíchání prášků vede k tvorbě intermetalických fází, čistého niklu a čistého titanu ve výsledných částech. Proto je výhodné použití předem legovaného prášku NiTi. Několik skupin vyrobilo díly s použitím elektivně smíchaných prášků a technik založených na průtoku. Na druhou stranu, předlegované prášky byly použity pro téměř všechna zpracování založená na práškovém loži a také pro několik metod založených na průtoku.

Existují různé techniky výroby prášku včetně hydridování, mechanického otěru, atomizace vody a atomizace plynu. Bez ohledu na způsob se očekává, že obsah nečistot ve finálních prášcích bude vyšší než ve výchozím materiálu, což nakonec ovlivňuje funkční vlastnosti vyrobených produktů NiTi. Kromě atomizace plynem se jiné techniky potýkají s různými problémy, které je činí méně vhodnými pro přípravu prášku.

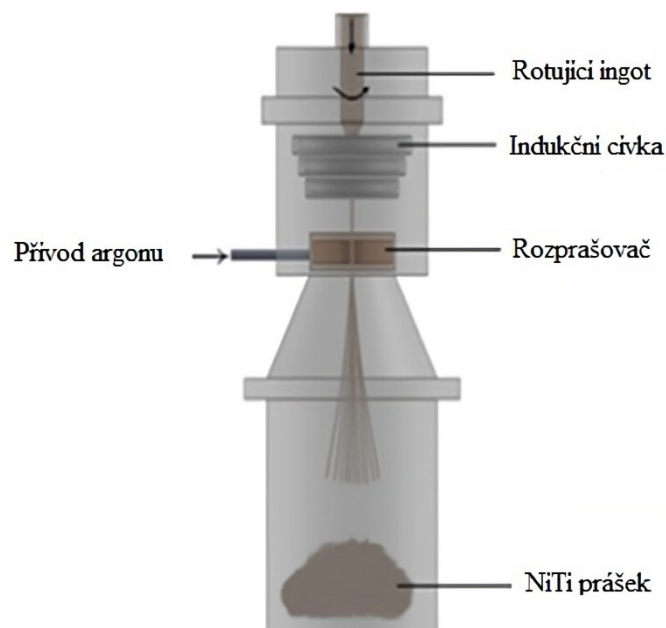
Například výsledné prášky z hydridové metody mají vysoký obsah vodíku, který přímo ovlivňuje funkčnost finálních produktů. Technika mechanického otěru je náročný úkol kvůli špatné zpracovatelnosti NiTi a výsledné prášky mají nepravidelný tvar kvůli vysoké rychlosti tuhnutí. Atomizace vody také zvyšuje obsah vodíku a vytváří prášky nepravidelných tvarů. Na druhé straně je atomizace plynem slibnější technikou, protože inertní atmosféra ve zpracovatelské komoře, stejně jako nižší rychlost tuhnutí částic, vedou k menšímu zachycování nečistot a pravidelnějšímu tvaru konečných prášků.



Obrázek 39 - Morfologie předlegovaných NiTi prášků připravených (a) NANOVAL a (b) procesem EIGA. Technika NANOVAL je spojena s tvorbou vysokého počtu dutých částic, adhezi menších částic k velkým a vysokým obsahem nečistot, zatímco technika EIGA vykazuje několik nedokonalých částic. [6]



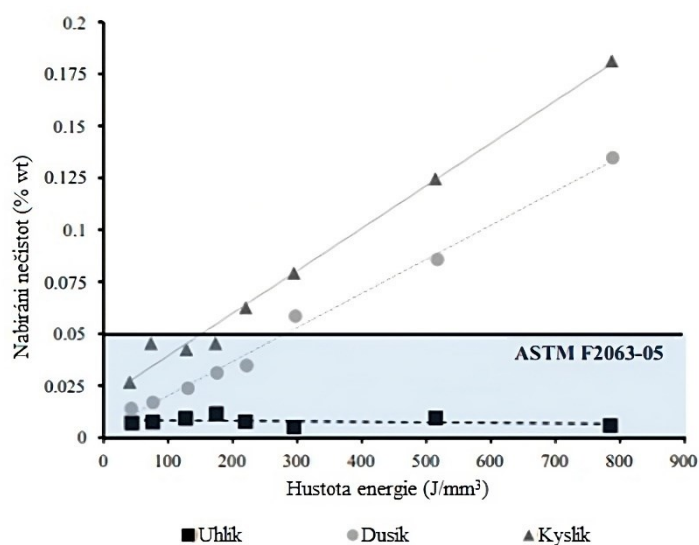
Obrázek 40 - Schéma přípravy NiTi prášku technikou NANOVAL. Ingot NiTi se nejprve roztaví v kelímku v autoklávu a následně se při průchodu tryskou přemění na kapičky prášku. [6]



Obrázek 41 - Schéma přípravy NiTi prášku metodou EIGA. Ingot NiTi je nejprve roztaven pomocí indukční cívky bez jakéhokoli fyzického kontaktu a následně se při průchodu tryskou přemění na kapičky prášku. [6]

Atomizace plynu je rozdělena do dvou hlavních typů: procesy NANOVAL a EIGA. V procesu NANOVAL se ingot taví v grafitovém kelímku v autoklávu pod inertní atmosférou (typicky argon) a tok taveniny je následně veden tryskou. Tento proces také využívá laminární proudění plynu, aby se stabilizoval proud taveniny při průchodu tryskou. V nejužší oblasti trysky (hrdla) se proud plynu dramaticky zrychluje a způsobuje, že tavenina je nestabilní a rozpadá se na kapičky prášku, protože její napínací tlak převyšuje vnější tlak. Nakonec se prášky ztuhnou v atomizační věži a mohou být shromážděny ve vakuové komoře umístěné pod věží (Obrázek 28).

Většina výsledných částic je menší než 45 μm (Obrázek 27a). Hlavními nevýhodami metody NANOVAL je tvorba zřetelného počtu dutých částic, adheze malých částic k větším a existence vysokého obsahu nečistot (uhlík 0,03–0,1 % hmotn.; kyslík 0,05–0,18 % hmotn. %). Vysoký obsah nečistot, zejména uhlíku, je pravděpodobně důsledkem vystavení taveniny grafitovému kelímku. Jemné práškové částice jsou také zodpovědné za zvýšenou hladinu nečistot díky vyššímu poměru povrchu k objemu.



Obrázek 42 - Vliv vložené energie na zachycení nečistot prostřednictvím AM zpracování. Tento údaj ukazuje, že hustota energie by neměla překročit 200 J/mm³, aby byla zajištěna přípustná úroveň obsahu nečistot na základě ASTM F2063-05 v konečném produktu. [6]

Proces EIGA může překonat problémy spojené s NANOVAL nahrazením kelímku indukční cívkou. Při této metodě indukční cívka taví ingot bez jakéhokoli fyzického kontaktu. Roztavený NiTi pak proudí dolů směrem k systému plynových trysek, kde se roztavený NiTi roztrhne a přemění na kapičky. Poté kapičky ztuhnou, když padají do atomizační věže, a prášky mohou být nakonec shromážděny v nádobě na prášek (Obrázek 29). Na obrázku 27b, je ukázáno, že konečné prášky jako výsledek techniky EIGA vykazují značné snížení počtu nedokonalých částic a obsahu nečistot (uhlík

0,01–0,03 % hmotn.; kyslík 0,04–0,1 % hmotn.). Omezením této metody je však široký rozsah velikostí částic a také existence nesférických částic ve výsledných prášcích. Proto je po atomizaci vyžadován postup prosévání a frakcionace, aby se shromáždil požadovaný tvar a velikost částic v různých nádobách. [6]

3.5.3 Důležitost Ni-Ti poměru

Poměr Ni-Ti je klíčový pro výrobu nitinolu, protože mění počet elektronů dostupných pro vazbu, a proto má velký vliv na chování při transformační teplotě výsledného materiálu, což v podstatě určuje jak superelasticitu, tak tvarovou paměť. Studie ukázaly, že transformační teploty jsou velmi citlivé na poměr niklu (Ni) a titanu (Ti), přičemž posun složení slitiny o 1 % vede ke změně transformační teploty slitiny o 100 °C.

U většiny aplikací je třeba teplotu transformace regulovat v rozmezí ± 5 °C, což pak znamená, že složení slitiny musí být řízeno v rozmezí $\pm 0,05$ %. Komerčně je dostupný nitinol s transformačními teplotami v rozmezí -100 °C až 100 °C s hysterezí 30–50 K. Nitinol bohatý na nikl podporuje superelasticitu a studie ukázaly, že když se poměr niklu blíží 60 %, slitina má nižší efekt tvarové paměti, ale zvyšuje se její schopnost tepelného zpracování. U lékařských přístrojů a chirurgických implantátů ASTM F2063 vyžaduje, aby nitinol měl 54,5 – 57 % hmotnosti niklu, přičemž zbytek je titan. [20]

3.6 Vliv nastavení parametrů kovového 3D tisku na mikrostrukturu

Mikrostruktury s různou morfologií, velikostí a texturou zrn lze upravit na míru úpravou parametrů procesu. Tavení a konsolidace vrstvy po vrstvě vytváří složité tepelné gradienty, prostorově se měnící zrna a precipituje ve vytvořené struktuře. V důsledku vysokého výkonu laseru a rychlosti ochlazování může docházet ke komplexním teplotním gradientům, což vede k nerovnováze tuhnutí. Vysoké rychlosti ochlazování v rozmezí 103–108 K/s mohou vytvářet jemnější prášky, zlepšující mechanické vlastnosti a hustotu finálního dílu. Při použití techniky opakovaného laserového skenování, při které druhé skenování uděluje prášku menší energii ve srovnání s metodou jediného skenování. Tavenina tak získala nižší teplotu a kratší dobu tuhnutí. Různé výzkumné práce SLM potvrdily, že zrna se obecně orientují v dráze nejvyššího tepelného gradientu (vertikálně). Zrna mohou vykazovat sloupcové a rovnoosé morfologie s různými velikostmi. Tepelná napětí během SLM zpracování Ni-Ti mohou generovat stresem indukované martenzitické fáze. U SLM výkon laseru a rychlost skenování výrazně ovlivňují mikrostrukturu. I když nebyl zaznamenán velký vliv na mikrostrukturu, změna rychlostí skenování

ovlivnila odpařování Ni a změnila teploty fázové transformace. Dále bylo zřejmé, že hustota výkonu a složitý tepelný proces během tuhnutí také ovlivňuje mikrostrukturu. [6]

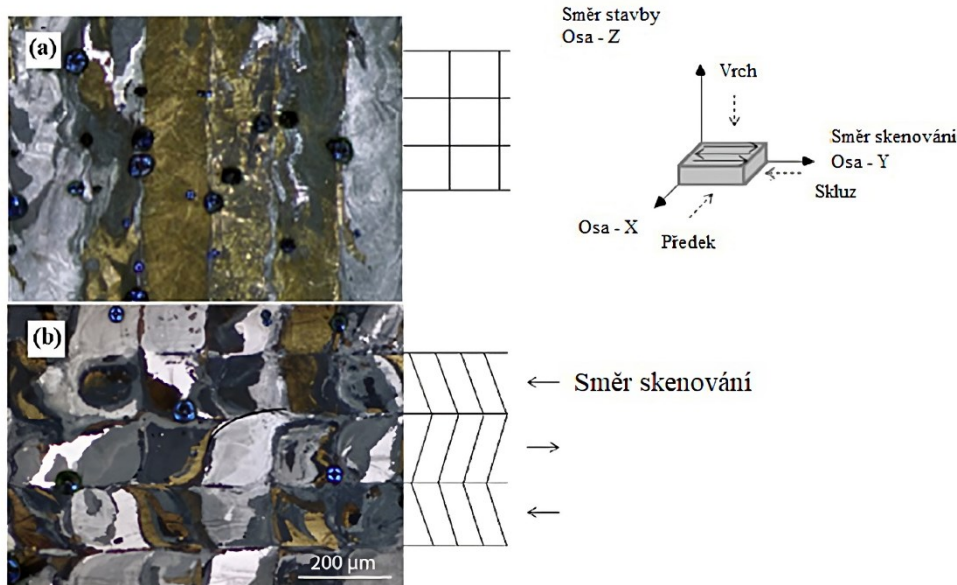
Proces tavení v SLM zahrnuje přetavení dříve slinuté vrstvy s navázáním nové vrstvy způsobem epitaxního tuhnutí. Epitaxní tuhnutí je nezbytné pro silné spojení mezivrstev a pro zabránění nežádoucím intermetalickým fázím a porozitám v těchto oblastech. To může mít za následek růst zrn v podvrstvě, zatímco zrna současné vrstvy jsou slinována. Epitaxní růst může mít za následek zvětšenou délku a šířku zrn. Toto prodloužení může být ve formě destičkového tvaru orientovaného rovnoběžně se směrem laserového paprsku, po stopě vyššího tepelného gradientu (směr skenování).

K udržení tohoto epitaxního tuhnutí a nižší rychlosti chlazení je nezbytná minimální úroveň kritické energie. Nižší rychlosti ochlazování mohou vést k tvorbě hrubších zrn. [2]

3.6.1 Mikrostruktura tisknutého nitinolu

V technikách AM založených na laseru přispívá složitá tepelná historie (tj. vysoký výkon laseru a vysoká rychlost chlazení) k nerovnováznému procesu tuhnutí, který může vést ke změně mikrostruktury. Například vysoká rychlost ochlazování spojená s technikami AM vede k tvorbě jemnějších prášků ve srovnání s konvenčními metodami výroby kovových dílů, a proto se mechanické vlastnosti i hustota konečného produktu zlepšují. v některých rozlohách. V této části jsou podrobně vysvětleny faktory ovlivňující mikrostrukturu včetně parametrů zpracování, vlastností prášku a umístění součásti.

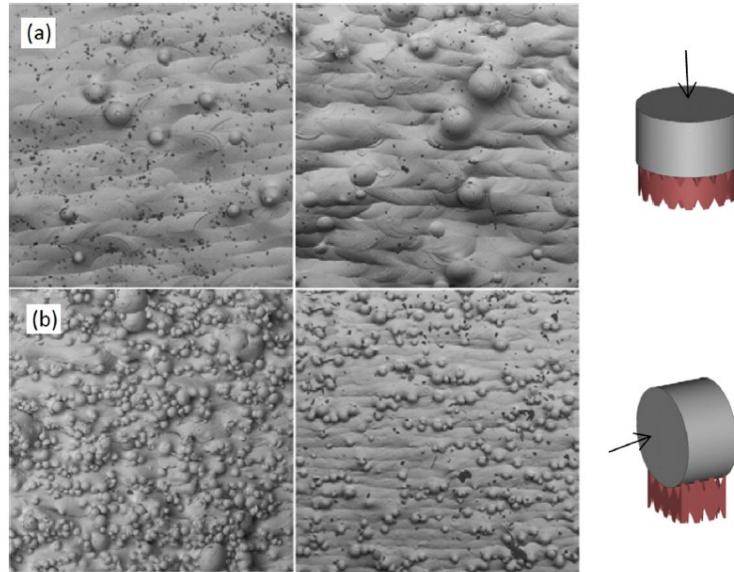
Při optimálních parametrech laseru způsobuje související epitaxní tuhnutí růst zrn umístěných v podvrstvě, zatímco zrna v aktuální vrstvě jsou slinována. Délka a šířka zrn se zvětšuje v důsledku epitaxního růstu. Kromě toho jsou zrna indikována jako protáhlá s destičkovým tvarem rovnoběžným se směrem dráhy laseru, tj. boční pohled (Obrázek 31a). Při pohledu shora na obrázek 31b mají zrna konfiguraci ve tvaru písmene S, což je indikací pohybu laseru. Důvodem je, že zrna mají tendenci se přeorientovat rovnoběžně se směrem nejvyššího tepelného gradientu, který je rovnoběžný se směrem skenování.



Obrázek 44 - Optické snímky SLM NiTi: (a) boční pohled vysvětluje protáhlá zrna zobrazující sloupcovou konfiguraci ve tvaru mřížky a (b) pohled shora popisuje tvorbu zrn ve tvaru S jako výsledek laserových pohybů. [6]

3.6.2 Vliv parametrů na epitaxní tuhnutí

Nitinolové mikrostrukturální charakteristiky jsou vysoce závislé na parametrech zpracování (např. laserové zaostření, výkon laseru a rychlost skenování). Laserové ohnisko musí být určeno tak, aby se minimalizovaly přilnavé částice v konečném produktu a zajistila se vhodná kvalita povrchu (např. hladkost a přesnost). To je zvláště důležité v biomedicínských aplikacích, protože škodlivé uvolňování Ni se zvyšuje s vyšší hladinou adherentních částic. Byla provedena studie vlivu změny průměru laserového paprsku (61 μm a 128 μm) v poloze ohniska pro dva různé husté vzorky SLM Ni50.2Ti. Odpovídající snímky SEM (skenovací elektronový mikroskop) demonstrují redukcí adherentní částice prostřednictvím zaostřeného laserového paprsku (61 μm) (Obrázek 32). V souladu s tím experimenty s buněčnými kulturami prokázaly snížení uvolňování Ni u obou vzorků (hustá: 59,3–32,5 ng/ml, hustá: 48,8–21,7 ng/ml). Je třeba vzít v úvahu, že divergentní laserový paprsek (128 μm) vede k hladšímu povrchu pro vytvoření hustých vzorků (Obrázek 32).

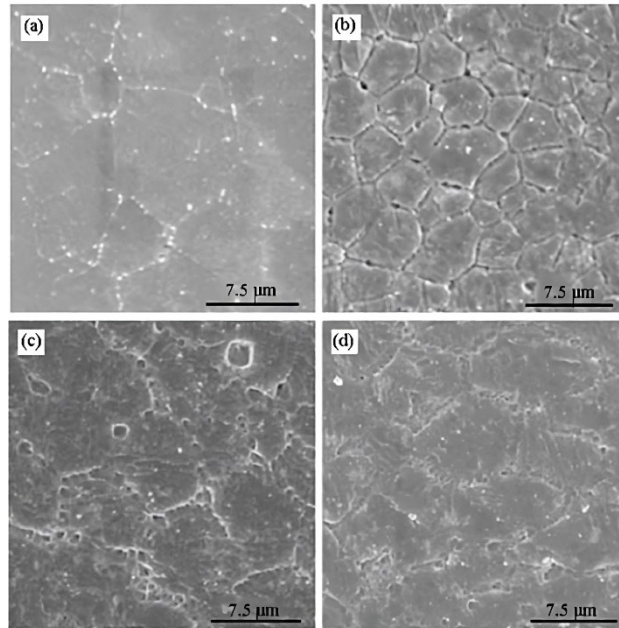


Obrázek 45 - Mikrofotografie SEM ukazující vliv dvou různých průměrů paprsku 128 μm (vlevo) a 61 μm (vpravo) na úroveň přilnavých částic a také na nejvyšší kvalitu povrchu SLM NiTi: (a) vyrobeno vertikálně; b) vyrobené vodorovně. Fokuzovaný laserový paprsek snižuje množství přilnavých částic. Divergentní laser zlepšuje horní povrch vertikálně vyrobeného, zatímco ostře zaostřený laser má za následek hladší povrch pro horizontální. (Šipky ukazují horní povrchy obou vzorků.) [6]

3.6.3 Vliv parametrů zpracování na mikrostrukturu

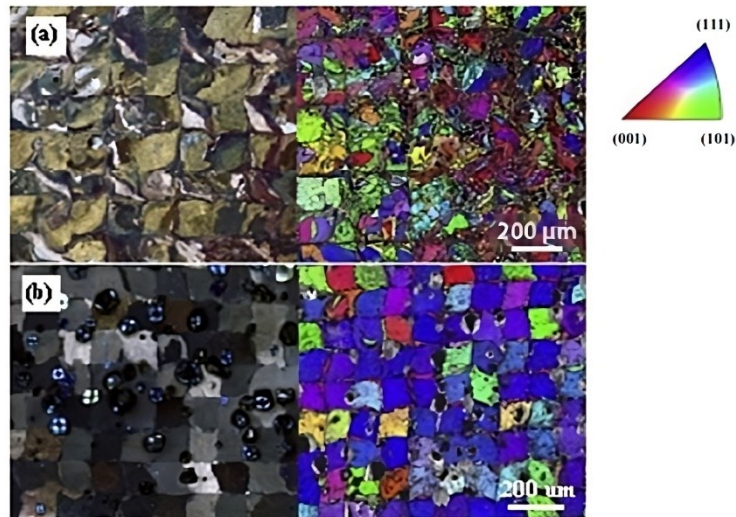
V AM technikách, zatímco laser taví aktuální práškovou vrstvu, také znovu taví dříve slinutou vrstvu. Tento jev je známý jako „epitaxní ztuhnutí“. Přetavení zlepšuje spojení a kontinuitu mezi vrstvami a vede k pevnější struktuře. Je však kritické použít sadu parametrů zpracování, které vedou k úplnému roztavení nanesené vrstvy, jakož i částečnému roztavení podvrstvy. Jinak vazba v mezivrstvách není tak silná a poréznost a intermetalické fáze mají tendenci se vytvářet v těchto oblastech.

Kromě optimálního laserového zaostření je pro vytvoření epitaxního ztuhnutí vyžadována minimální úroveň energie, která se nazývá „kritická energie“. Zvýšená úroveň energetického vstupu tvoří přehřátou lázeň taveniny, která může zkapalnit větší zónu materiálu, a proto trvá déle, než kapalina ztuhne. Za těchto situací se teplota povrchu podvrstvy zvyšuje, což vede ke snížení gradientu teploty na mezivrstvě. S tím související nižší rychlost ochlazování (dT/dt) vede k tvorbě hrubších zrn (Obrázek 33). Výsledky naznačují, že velikost zrn se zvyšuje s vyšším výkonem laseru, zatímco rychlost skenování zřejmě nemá významný vliv na šířku a délku zrn. Je třeba poznamenat, že šířka zrna nemůže být zvětšena za šrafovací prostor (tj. středovou vzdálenost mezi dvěma sousedními skenovacími stopami).



Obrázek 46 - Mikrofotografie SEM ukazující vliv měnících se parametrů laseru na velikost zrna hustých vzorků NiTi za použití techniky LENS: (a) jako přijatý prášek; (b) $P = 300 \text{ W}$, $v = 10 \text{ mm/s}$; (c) $P = 500 \text{ W}$, $v = 10 \text{ mm/s}$; (d) $P = 500 \text{ W}$, $v = 15 \text{ mm/s}$. Zatímco zvýšený výkon laseru zvětšuje šířku a délku zrna, změna rychlosti skenování nevykazuje významný vliv na velikost zrna. [6]

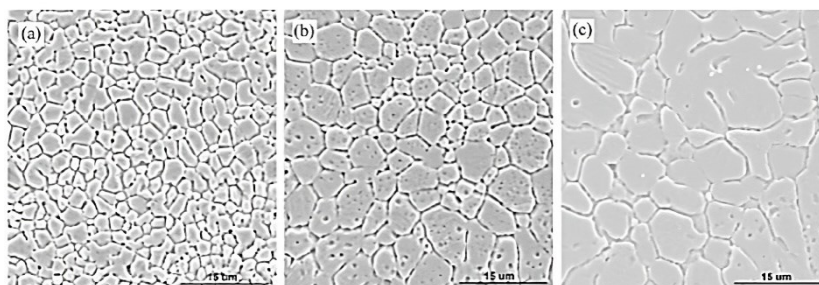
Úroveň vložené energie také ovlivňuje krystalografickou strukturu produktů NiTi. Difrakce zpětného rozptylu elektronů (EBSD) je běžná technika pro vizuální vyjádření krystalografických znaků (např. orientace, tvaru atd.) zrn. Na barevných mapách EBSD je každé barvě přiřazena určitá orientace. Pomocí této techniky lze prokázat, že vyšší výkon laseru (56–100 W) má za následek více krystalografickou strukturu textury, takže tvary zrn přecházejí z tvaru S do obdélníkového tvaru. Navíc vyšší počet orientovaných zrn ve směru tepelného toku (1 1 1) zbarvených modře lze vidět jako výsledek takového zvýšení výkonu laseru (Obrázek 34). Ačkoli je ukázáno, že zrna získají více krystalografických znaků, obrázek 34 ukazuje, že poréznost se zvyšuje v důsledku vyššího výkonu laseru. Zvýšený vstup energie nad vysokou úroveň (např. 74 J/mm^3) zvyšuje drsnost povrchu a snižuje hustotu SLM NiTi v důsledku tvorby pórů mezi sousedními drahami. Důvodem je, že roztavená lázeň je udržována v roztaveném stavu po delší dobu, což vede k nestabilitě expandované roztavené lázně, což může mít za následek nepravidelné dráhy a také vypařování prvků (Obrázek 34b). Stojí za zmínku, že rychlost skenování má na tyto funkce zanedbatelný vliv.



Obrázek 47 - Optické mikrofotografie (vlevo) a barevné mapy EBSD (vpravo) ukazující vliv výkonu laseru na tvar a orientaci zrna: (a) $P = 56 \text{ W}$, $v = 133 \text{ mm/s}$; (b) $P = 92 \text{ W}$, $v = 133 \text{ mm/s}$. Barevná mapa ukazuje různé orientace zrn. Zvýšený výkon laseru zlepšuje krystalografické vlastnosti, avšak výsledný produkt obsahuje vyšší počet pórů mezi sousedními vrstvami. [6]

3.6.4 Vliv parametrů v nepřítomnosti epitaxního tuhnutí

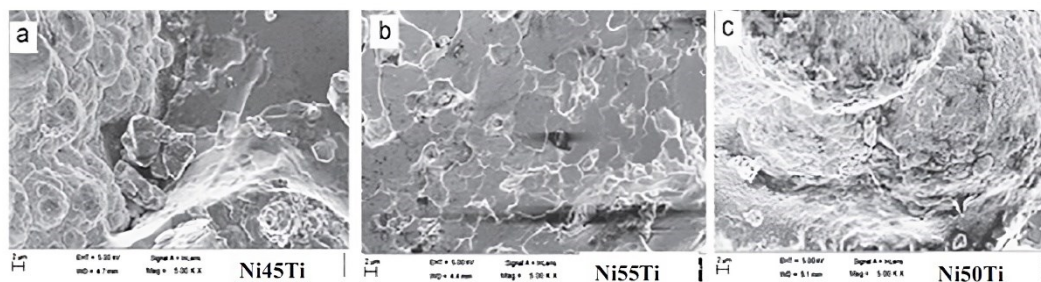
Když je přívod energie méně kritická úroveň, lázeň taveniny dostatečně nepronikne podvrstvou, a proto má tendenci mít válcový tvar v důsledku povrchového napětí. Výsledná zmenšená kontaktní plocha mezi vrstvami má za následek tvorbu porézности, slabé spojení mezi vrstvami, špatné vedení tepla a nízkou rychlost ochlazování. Taková nižší úroveň rychlosti ochlazování vede ke zvětšení a změně orientace výsledných zrn. Ukázalo se, že snížená energie (ze 103 na 38 J/mm^3) zvyšuje porézность (z 8 na 28 %) a také zvětšuje průměrnou velikost zrna (z 2,9 na 9,5 μm) v plně roztavených oblastech LENS NiTi. Bylo však pozorováno, že kontinuita velikosti zrn je jednotnější pro části s vyšší pórovitostí (Obrázek 35).



Obrázek 48 - SEM mikrofotografie ukazující vliv měnících se parametrů laseru na velikost zrna (a) $P = 200 \text{ W}$, $v = 10 \text{ mm/s}$, $t = 0,127 \text{ mm}$, porozita = 92 %; (b) $P = 200 \text{ W}$, $v = 10 \text{ mm/s}$, $t = 0,254 \text{ mm}$, porozita = 85 %; (c) $P = 150 \text{ W}$, $v = 20 \text{ mm/s}$, $t = 0,254 \text{ mm}$, porozita = 72 %. Snížený vstup energie v nepřítomnosti epitaxního růstu má za následek zvětšení zrn. [6]

3.6.5 Vliv vlastností prášku na mikrostrukturu

Dalším důležitým faktorem, který ovlivňuje mikrostrukturu AM NiTi, jsou vlastnosti prášku včetně složení, velikosti a distribuce prášku. Patrné na obrázku 36, ekviatomový NiTi představuje nejrovnoměrnější, nejjemnější a nejlépe zabalená zrna ve srovnání s ostatními dvěma složeními. Ni45Ti vykazuje rovnoměrně rozložená zrna, která jsou nepravidelná a velká. I když je velikost zrn Ni55Ti menší než Ni45Ti, je stále větší než zrna Ni50Ti.



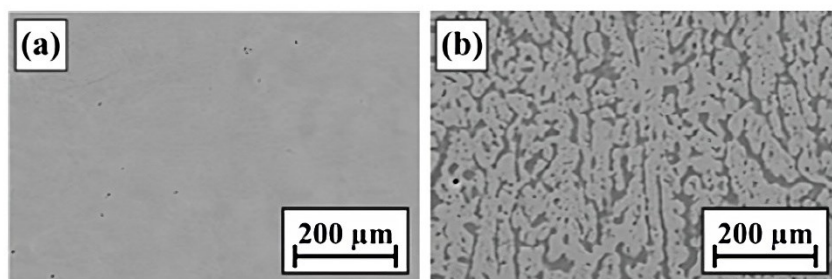
Obrázek 49 - SEM snímky ukazující vliv složení materiálu na mikrostrukturu (a) Ni45Ti, (b) Ni55Ti a (c) Ni50Ti. Ekviatomový NiTi představuje nejrovnoměrnější, nejjemnější a nejlépe zabalená zrna ve srovnání s dvěma složeními. [6]

Kromě materiálového složení je dalším důležitým ovlivňujícím faktorem velikost prášku. Obecně jsou jemnější částice výhodnější, protože konečná část má tendenci být hustší v důsledku menších počátečních částic. Navíc jemnější částice vyžadují nižší úroveň energie, aby uspokojily epitaxní tuhnutí. Pro nalezení nejlepšího rozmezí velikosti částic je však třeba vzít v úvahu různé faktory současně, včetně tekutosti, obsahu nečistot a schopnosti transformace. Vhodné jsou středně velké frakce mezi 25 a 75 µm s přijatelnou velikostí částic, kulovitým tvarem, dobrou tekutostí a hustotou plnění, nízkým obsahem nečistot a vynikající transformační schopností.

3.6.6 Variace v mikrostrukturu

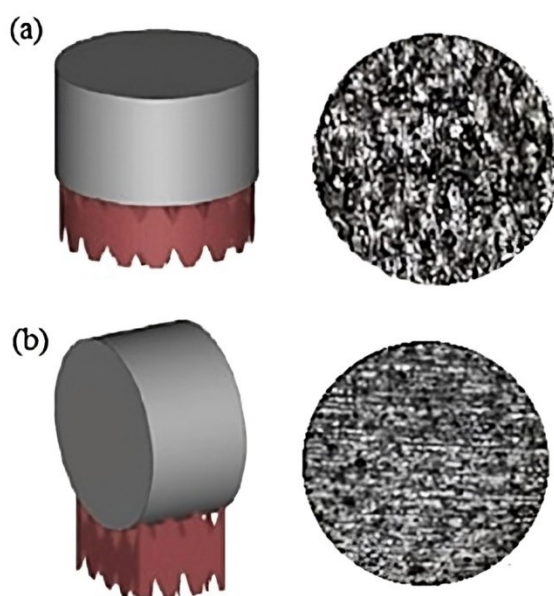
Předpokládá se, že mikrostruktura AM NiTi se bude v rámci součásti neustále měnit. Zrna však mají tendenci být jemnější v oblastech vzdálených od základny vzorku, zatímco hrubší zrna lze pozorovat v úplně spodní oblasti vzorku. To lze přičíst nižší úrovni tepelného toku spojeného s oblastmi v blízkosti podpěr. Obecně je hlavním mechanismem přenosu tepla v AM vedení tepla pevnými tělesy, zatímco vliv konvekce a sálání je zanedbatelný. Za vysokou kapacitu toku je zodpovědné již ztuhlé těleso pod snímací vrstvou v horních oblastech. Na druhé straně je nešťastné, že spodní oblast přenáší teplo, protože jsou většinou na práškovém loži a mají jen několik kontaktů s pevnou podložkou. V důsledku sníženého tepelného toku má tavenina tendenci se zvětšovat a vede k delší době vystavení prášku vysoké teplotě.

To má za následek zvětšení velikosti zrn a také vypařování prvků Ni v matrici NiTi, což způsobuje zvýšení transformačních teplot. Ukázalo se, že oblasti blízko báze SLM Ni49,7Ti zahrnují větší zrna a také dendrity s fázemi bohatými na Ti (např. Ti2Ni) (Obrázek 37). Tyto fáze bohaté na Ti jasně ukazují na nižší tepelný tok v blízkosti substrátu. (oproti horním oblastem). Zvýšené transformační teploty v oblasti dna vzorku byly také hlášeny pomocí DED NiTi. Výsledky ukázaly ekvivalentní transformační teploty (M_p : 57 ± 4 °C, A_p = 98 ± 3 °C) od výšky 3,4 mm.



Obrázek 50 - Mikrostruktura SLM NiTi: (a) ve středu, (b) na okraji v blízkosti podpěr. Tmavě šedé částice indikují tvorbu Ti2Ni. Oblasti poblíž nosičů vykazují zvětšená zrna a také fáze bohaté na Ti v důsledku nižší kapacity tepelného toku. [6]

Poloha vzorku během zpracování je také další kritickou otázkou, kterou je třeba zvážit. Bylo prokázáno, že povrch válce, který je vyroben horizontálně, je hrubší ve srovnání s povrchem postaveným vertikálně (Obrázek 38). Důvodem je, že líc vodorovně vyrobeného dílu je tvořen bočními stěnami laserových skenovacích drah. Aby bylo možné vytvořit hladší povrch v horní části válců, je třeba si uvědomit, že horizontálně vyrobený NiTi vyžaduje ostrý zaostřený laser (průměr paprsku 61 μ m), zatímco vertikálně potřebuje divergentní laserové zaostření (průměr paprsku 61 μ m).

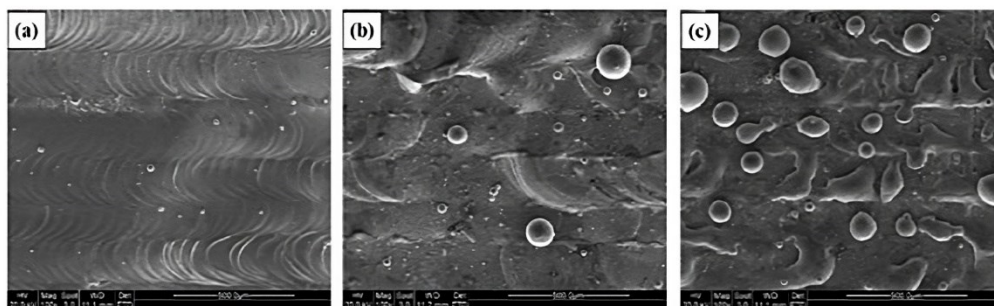


Obrázek 51 - Plně husté NiTi tyče: (a) vyrobené vertikálně mají hladký povrch, (b) vyrobené horizontálně mají za následek hrubší povrch. [6]

3.6.7 Vady mikrostruktury

Běžnými strukturálními defekty u AM vyrobených NiTi jsou poréznost a tvorba trhlin. V této části jsou diskutovány faktory odpovědné za vznik těchto defektů a také nápravná opatření k minimalizaci jejich účinků.

Uvnitř částí AM NiTi bylo možné pozorovat dva typy pórovitosti, sférickou a nepravidelnou. Sférické póry vznikají díky směsi okolního plynu s práškem NiTi. Během procesu nemá zachycený plyn dostatek času uniknout z lázně taveniny. Na druhou stranu nepříznivý kuličkový efekt je zodpovědný za tvorbu nepravidelných pórů. Jedním ze způsobů, jak zmírnit tvorbu takových porézností, je zvolit parametry zpracování tak, aby bylo zajištěno, že proběhne epitaxní tuhnutí. Bylo prokázáno, že silnějšího spojení mezi vrstvami lze dosáhnout v důsledku zvýšeného energetického vstupu zvýšením výkonu laseru a snížením rychlosti skenování. Ukázalo se, že změna šrafovacího prostoru významně neovlivňuje tvorbu pórů (poznámka: vzdálenosti šraf jsou zvoleny tak, aby se zajistilo překrývání následných stop). Nemělo by se stát, že zvýšení energetického vstupu nad vysokou úroveň (tato hodnota je uváděna jako více než 74 J/mm³ pro SLM NiTi) může vést k tvorbě pórů. Další technikou pro minimalizaci efektu shlukování, a tedy snížení možnosti tvorby pórů je snížení obsahu kyslíku ve výrobní komoře proplachováním inertní atmosféry (např. argonu) uvnitř výrobní komory. Během výroby nové vrstvy by mohl být mezi novou a dříve nanesenou vrstvou zachycen kyslík. Vytvořené dutiny mají tendenci expandovat a vytvářet velké póry v důsledku laserového tepla, když skenuje novou vrstvu. Ke snížení jevu shlukování je zapotřebí hladina kyslíku pod 0,1 % (Obrázek 39).

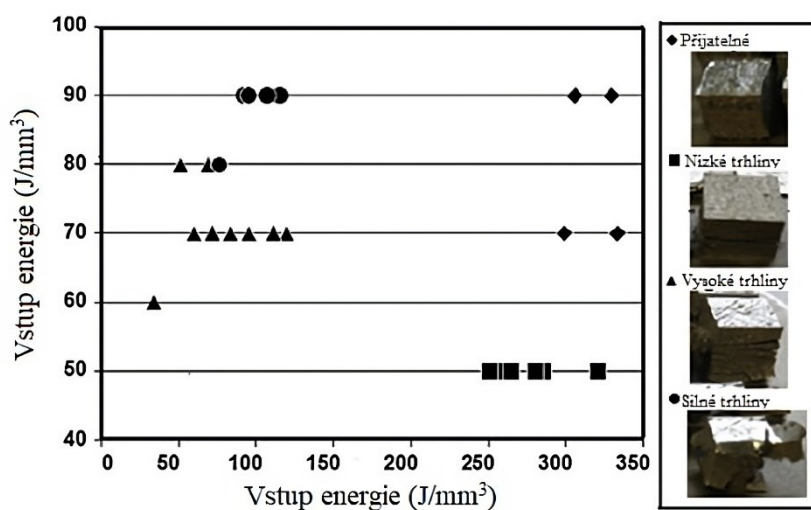


Obrázek 52 - SEM snímky SLM NiTi zpracované při různém obsahu kyslíku ve výrobní komoře: (a) 0,1 %, (b) 2 % a (c) 10 %. Nízká hladina kyslíku během výroby snižuje kuličkový efekt a tím i mikrostrukturální defekty v konečném produktu. [6]

Existuje několik důvodů, které mohou přispět k tvorbě trhlin ve vyrobeném NiTi dílu. Zbytková napětí jsou jedním z hlavních důvodů pro iniciaci trhlin ve vzorcích NiTi, které jsou často způsobeny vysokými teplotními gradienty spojenými s AM technikami. Efekt kuličkování mezi vrstvami je dalším důvodem pro tvorbu trhlin, kterýžto efekt lze minimalizovat výběrem optimální sady parametrů pro zajištění epitaxního tuhnutí a také poskytnutím inertní atmosféry během výroby.

Stojí za zmínku, že odpařování může také způsobit iniciaci trhlin tvorbou nadměrných pórů ve struktuře. Přestože během AM vznikají trhliny, tyto trhliny se nešíří díky rychlému ochlazení, které brání šíření.

Byl zkoumán vliv parametrů zpracování na tvorbu trhlin v hustém SLM Ni44.3Ti. Ačkoli se očekávalo snížení počtu produkovaných trhlin s energií až do prahového bodu (kde dojde k úplné konsolidaci), v této studii nebyl pozorován žádný trend. To potvrzuje obrázek 40. V této studii se předpokládá, že energetické vstupy vyšší než 300 J/mm³ a výkon laseru vyšší než 70 J/mm³ vedou k přijatelným trhlínám. [6]



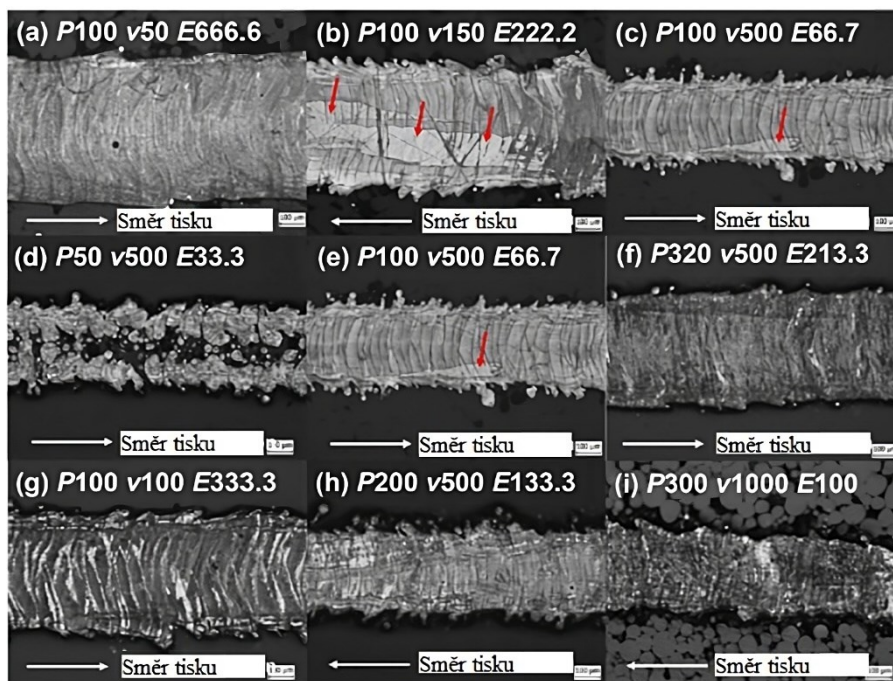
Obrázek 53 - Vznik trhlin byl důsledkem různého energetického vstupu pro SLM Ni44.3Ti. Přijatelné trhliny jsou pozorovány pro energetické vstupy vyšší než 300 J/mm³ s výkonem laseru vyšším než 70 J/mm³. [6]

3.6.8 Vliv rychlosti skenování na mikrostrukturu

Byl proveden experiment, kde byly tištěny nitinolové dráty při stejném laserovém výkonu 100 W, ale v kombinaci s různými rychlostmi skenování 50, 150 a 500 mm/s. Na obrázku 41a–c nebyly pozorovány žádné patrné vnitřní póry. Hloubka hranice vrstvy byla asi 30 μm při tisku rychlostí 500 mm/s, což bylo téměř v souladu s tloušťkou vrstvy použité při tisku. Se snížením rychlosti na 150 mm/s se vytvořila sloupcová zrna, což naznačuje, že přebytečná laserová energie znovu roztavila předchozí vrstvy v tisku. Podobná pozorování byla zaznamenána u SLM z nerezové oceli a Ti6Al4V. Vznik asymetrických sloupcových zrn lze přičíst historii vysoké dynamické teploty v procesu tavení a tuhnutí. Tento typ textury nastává, když je hloubka průniku laseru větší než tloušťka práškového lože, takže energie může znovu roztavit ztuhlé vrstvy. Nebylo však pravděpodobné, že by to vyvolalo významnou redistribuci prvků v drátu.

Při dalším snížení rychlosti skenování na 50 mm/s došlo ke sloučení hranic zrn v centrální oblasti vzorku. Toto přehřátí může sloužit jako sekundární tepelné zpracování v procesu SLM, čímž se zvyšuje

velikost zrna. Toto dodatečné zahřívání způsobilo zvýšení teploty fázové transformace z $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ při P100 v150 a P100 v50 na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ při P100 v500.



Obrázek 54 - Mikrostruktury tištěných stentů s vyznačeným výkonem laseru, rychlostí skenování a hustotou energie. První řádek (a–c) označuje stejný výkon laseru při různých rychlostech skenování; druhý řádek (d–f) označuje stejnou rychlost skenování při různých výkonech laseru; třetí řádek (g–i) označuje kombinaci různých výkonů laseru a rychlostí skenování. Všechny obrázky byly následně zpracovány pomocí standardní šedé barvy. Červené barevné šipky označují tvorbu sloupcových zrn. Měřítka: $100\text{ }\mu\text{m}$. [22]

3.6.9 Vliv výkonu laseru na mikrostrukturu

Na obrázku 41d–f, nitinolové dráty byly tištěny stejnou rychlostí skenování 500 mm/s , ale v kombinaci s různými výkony laseru 50 W , 100 W a 320 W , v tomto pořadí. Při rychlosti skenování 500 mm/s byla pozorována vysoká vnitřní poréznost tisku při výkonu laseru 50 W , což odpovídá nízké hustotě energie $33,3\text{ J/mm}^3$. Se zvýšením výkonu laseru na 100 W (hustota energie $66,7\text{ J/mm}^3$) byla vytištěna téměř plně hustá vzpěra s malým zrnem sloupce vytvořeným uvnitř s tloušťkou vrstvy $30\text{ }\mu\text{m}$. Stejná teplota M_s byla získána při tisku při 50 W a 100 W při rychlosti skenování 500 mm/s , což naznačuje, že podobné krystalické struktury nebo fáze byly vytvořeny při tisku s nízkým výkonem laseru. To dále naznačuje, že mikrostruktury nebyly významně ovlivněny procesem tisku s nízkým výkonem laseru.

Byl však pozorován výrazný skok teploty M_s při zvýšení výkonu laseru z 200 na 320 W , zejména v malém rozsahu $280\text{--}300\text{ W}$, což může indikovat práh přechodu energie pro vypařování niklu. Vysoký výkon laseru (320 W) měl tendenci přetavit předchozí vrstvy a pravděpodobně způsobil redistribuci

niklových prvků v hranicích zrn. To dále usnadnilo tvorbu sekundární fáze, čímž se snížila superelastická drátů.

3.6.10 Kombinace různého výkonu laseru a rychlosti skenování

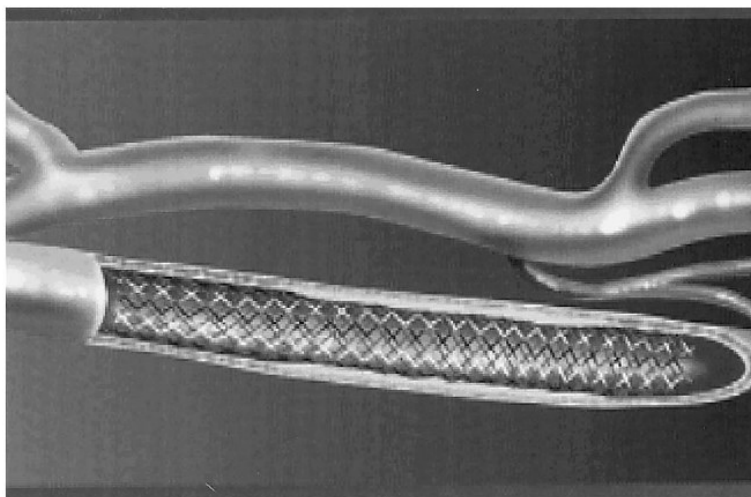
Na obrázku 41g–i, byly vytištěny tři skupiny nitinolových drátů, aby se prozkoumaly mikrostruktury vytvořené při tisku na P100 v100, P200 v500 a P300 v1000. Jasně charakteristické mikrostrukturální rysy byly pozorovány za zvolených podmínek tisku, tj. sloučení hranic vrstev při P100 v100. Navíc, kromě hustoty energie, bylo vidět, že výkon laseru byl dalším důležitým indikátorem mikrostrukturního vývoje v tisku tenkých nitinolových drátů. [22]

4 NITINOL V MEDICÍNĚ

Nitinol se stal klíčovým slovem ve světě lékařského inženýrství. Výrobci nitinolu zaznamenali explozivní růst. Obecně to nebyly původní velké společnosti, které přežily, ale jádro podnikatelů, jejichž víra v technologii byla tak silná, že založili malé společnosti, v době kdy snahy větších společností začaly klesat. Pozornost se obrátila k superelasticitě namísto komplikovanějšího efektu tvarové paměti a k lékařským aplikacím, zejména implantátům. Lidské tělo nabízelo izotermické prostředí, které zdánlivě vyřešilo mnoho konstrukčních složitostí. Ukázalo se, že tělesná teplota je dokonale vyladěna na ideální superelastický bod základních binárních slitin nitinolu a nevyžaduje kryogenní slitiny spojek a spojovacích prvků nebo velmi vysoké slitiny ovladačů.

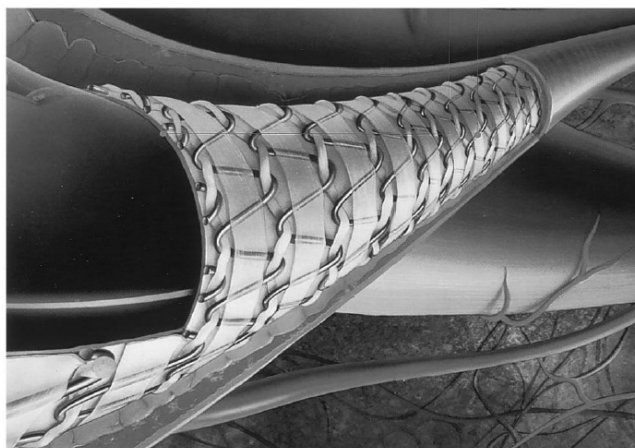
Proč se začal nitinol používat ve zdravotnictví? Superelastická byla jistě dobře známá od počátku 70. let 20. století. Náklady na materiál se snížily, ale ne natolik, aby poháněly trh, a ve skutečnosti náklady na materiál tvoří pouze malý zlomek celkových nákladů na zdravotnický prostředek a jen zřídka umožňují nebo znemožňují aplikaci. Zdá se, že pro náhlý úspěch existují tři hlavní důvody. Snad nejdůležitější je, že samotný lékařský průmysl je veden ke stále méně invazivním lékařským postupům. To zase vyvolalo poptávku po nových zdravotnických pomůckách, které opravdu nelze vyrobit z konvenčních materiálů. Dalšími faktory byla dostupnost mikrotrubiček a schopnost laserem řezat hadičky s velmi vysokou přesností. A konečně bychom neměli podceňovat důležitost „uvolnění“ technologie od technologů a společností materiálových věd k produktovým designérům a lékařům.

Pravděpodobně nejlepší ilustrací všech těchto bodů je také nejslavnější superelastický lékařský prostředek: samoroztažitelný stent. Slovo stent pochází od zubaře Dr C.T. Stent, který na konci roku 1800 vyvinul dentální zařízení, které pomáhá při vytváření otisku zubů. V současné době je termín stent vyhrazen pro zařízení používaná k lešení nebo vyztužení vnitřního obvodu tubulárních průchodů nebo lumenů, jako je jícn, žlučový kanál, a co je nejdůležitější, řada krevních cév včetně koronárních, karotidových, kyčelních, aorty a stehenních tepen (Obrázek 42). Stentování v kardiovaskulárním systému se nejčastěji používá v návaznosti na balónkovou angioplastiku, což je postup, při kterém je balónek umístěn do nemocné cévy a expandován, aby se znovu otevřel ucpaný lumen (tzv. stenóza). Tyto balónky se zavádějí perkutánně (nechirurgicky), nejčastěji přes stehenní tepnu. Balónové létání poskytuje okamžité zlepšení průtoku krve, ale 30 % pacientů se během jednoho roku zotavilo a potřebují další léčbu. Bylo prokázáno, že umístění stentu bezprostředně po angioplastice významně snižuje sklon k restenóze.



Obrázek 55 - Stent je zobrazen v řezu vnitřní krční tepnou, udržuje průchodnost cévy a průtok krve do mozku. Stent také připevňuje volné zbytky ke stěně cévy, čímž snižuje riziko embolizace a mrtvice. [23]

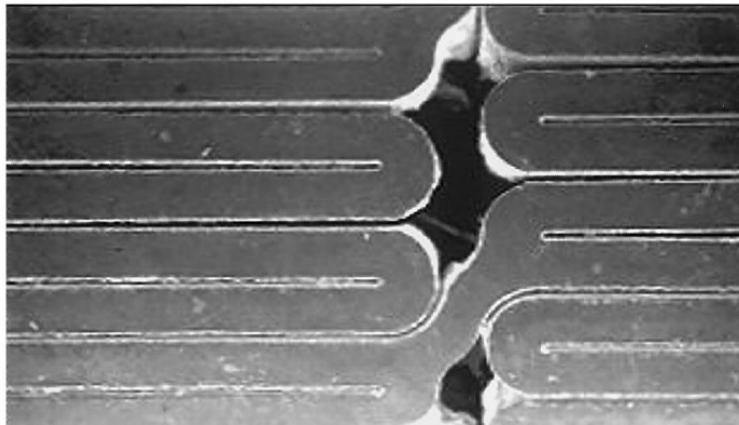
Stenty se také používají k podpoře štěpů, např. při léčbě aneurysmat (Obrázek 43). Aneurysma je způsobeno oslabením arteriální stěny, která se pak vyfoukne a představuje riziko prasknutí. Chirurgické opravy jsou často obtížné. Při endovaskulárním přístupu se štěp umístí přes aneurysma a ukotví ve zdravé části tepny alespoň na proximálním krčku aneurysmatu. Krev je tak vyloučena z vaku aneurysmatu. Štěpy jsou typicky podporovány a ukotveny samoexpandujícími strukturami stentu.



Obrázek 56 - Výrobek Hemobahn obsahuje superelastický Nitinolový drát do PTFE. Stentgrafty, jako jsou tyto, se používají k vyloučení aneurismů, k poskytnutí umělé náhrady poraněných cév nebo k prevenci restenózy po angioplastice. [23]

Většina dnešních stentů je z nerezové oceli 316L a jsou roztahovány proti stěně cévy plastickou deformací způsobenou nafouknutím balónku umístěného uvnitř stentu. Nitinolové stenty jsou naproti tomu samoroztažitelné, jsou tvarově nastaveny do otevřené konfigurace, stlačeny do katétru, poté vytlačeny z katétru a ponechány expandovat proti stěně cévy. Typicky je vnější průměr vyrobeného stentu asi o 10 % větší než céva, aby se zajistilo, že kotvy stentu budou pevně na místě. Nitinolové stenty

jsou nyní dostupné jak v Evropě, tak v USA. Vyrábějí se z pleteného nebo svařovaného drátu, laserem řezaného nebo fotoleptaného plechu a laserem řezaných trubek. Je zřejmé, že preferovaná zařízení jsou laserem řezaná z trubek, čímž se zabrání překrývání a svarům (Obrázek 44).



Obrázek 57 - Stenty jsou často vyrobeny z laserem řezaných hadiček. V tomto případě laserový paprsek prořízne zářez menší než 25 μm v tloušťce přes 200 μm . [23]

Proč používat nitinol pro výrobu stentů a dalších zařízení? Nejviditelnějším rysem superelastického nitinolu je, že jeho pružnost je 10-20krát větší než u nerezové oceli. Lze tedy pozorovat zařízení, která odpruží s napětím až 11 %. Tato flexibilita hraje roli v některých povrchových aplikacích stentů, jako jsou karotidové a femorální tepny, kde mohou být cévy vystaveny vnějším tlakům, které by mohly způsobit rozdrčení konvenčních stentů. Takové deformace byly pozorovány u nerezových stentů a mohou vést k vážným následkům. Ačkoli povrchové aplikace vyžadující flexibilitu jsou vzácné, existuje mnoho jemných aspektů superelastivity, které ve skutečnosti řídí výběr nitinolu pro všechny aplikace stentů, dokonce i ty, které nejsou vystaveny deformacím.

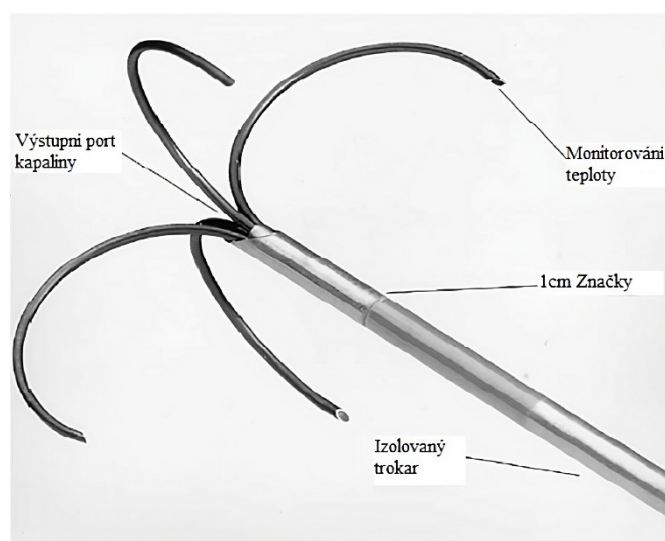
4.1 Specifické aplikace Nitinolu v medicíně

4.1.1 Elastické nasazení

Jedním z nejčastějších důvodů použití nitinolu je umožnit efektivní nasazení zdravotnického prostředku. Moderní medicína neustále směřuje ke stále méně invazivním postupům. Celé operace se zvyšující se složitostí se provádějí přes malé, nepropustné portály do těla nazývané trokary. Cévní onemocnění se opravují perkutánním protažením drátů a nástrojů jehlami do stehenní tepny a dále do srdce, mozku atd. Tyto postupy vyžadují nástroje a zařízení, která mohou procházet velmi malými otvory a poté elasticky vypružit zpět do požadovaných tvarů.

Mnoho z těchto zařízení by mohlo být vyrobeno z jakéhokoli flexibilního materiálu, ale jednoznačně nitinol umožňuje největší svobodu v designu. Pravděpodobně prvním takovým produktem, který byl uveden na trh, byl Homer Mammalok, který radiologové používají k ‚označení‘ umístění nádoru prsu. Skládá se z nitinolového drátěného háčku a nerezové kanylované jehly. Drátěný háček se vytáhne do kanyly jehly a poté se kanyla zavede do prsu a upraví se, dokud se neověří, že její hrot je v místě nádoru. Háček se poté posune dopředu, čímž se vytvoří těsná konfigurace háku. V případě potřeby lze zařízení vytáhnout do jehly, přemístit a znovu nasadit, dokud se neověří, že poloha je pro chirurga správně označena. Zařízení z nerezové oceli by vyžadovalo, aby byl průměr drátu mnohem menší, za předpokladu, že geometrie háku zůstane pevná. Takový jemný drát by byl příliš chatrný na to, aby háček účinně ukotvil. Umožnilo by to také neúmyslné proříznutí a ponechání kousků drátu v prsu.

Koncept elastického nasazení zakřiveného zařízení přes rovnou jehlu nebo kanylu je pravděpodobně nejběžnějším použitím nitinolu pro lékařské nástroje. Mezi novější přístroje patří přístroj na ablaci prostaty TUNA, vychylovací punkční jehla Daum a přístroj na ablaci tkáně RITA (Obrázek 45). Zatímco poslední dvě zařízení dodávají zakřivené jehly, další zařízení, jako jsou provlékače stehů, navijedče, vychylovací uchopovače a nůžky, se v endoskopické chirurgii používají od počátku 90 - tých let. [23]



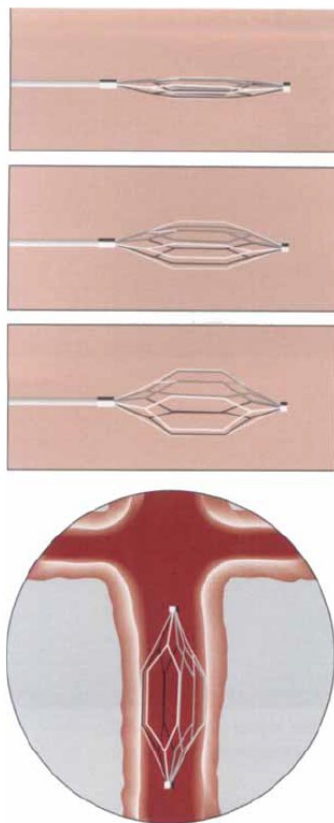
Obrázek 58 - Zařízení pro tkáňovou ablací RITA využívá čtyři ostře zakřivené tubulární jehly, které se po zavedení přes trokar nasazují z rovné jehly. [23]

4.1.2 Tepelné nasazení

Většina samoexpandibilních implantátů, jako jsou stenty a filtry, využívá tepelnou tvarovou paměť nitinolu. Zařízení s přechodovou teplotou 30 °C lze komprimovat při pokojové nebo nižší teplotě. Zůstane stlačený, dokud se teplota nezvýší na >30 °C. Poté se roztáhne do svého přednastaveného tvaru.

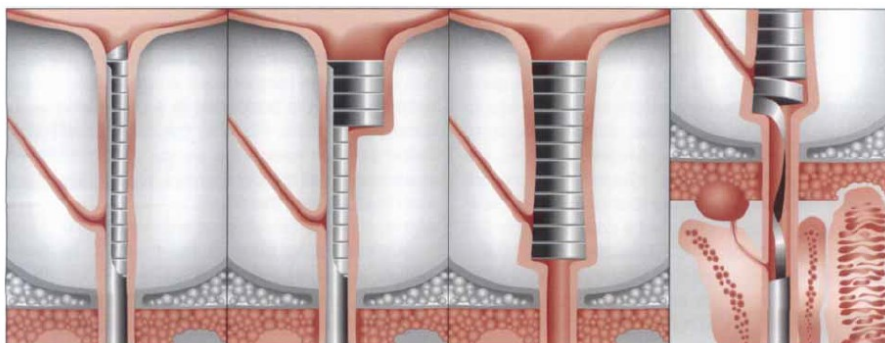
Pokud by toto zařízení mohlo být během zavádění do těla udržováno v chladu, neroztáhlo by se až do požadovaného místa, kde by tělesné teplo zahřeje to. To je samozřejmě poměrně obtížné dosáhnout. Všechna samoexpandibilní zařízení jsou proto v zaváděcích systémech omezena, aby se zabránilo předčasnému nasazení. Obrázek 46 ukazuje nasazení filtru TrapEase (Cordis) vena cava z dodávky 6 F při 37 °C. Zařízení by teoreticky mohla být postavena s přechodovými teplotami 40 °C nebo vyššími. Tato zařízení by musela být po dodání na místo zahřátá, aby došlo k jejich expanzi.

Simon vena cava filter byl první vaskulární implantát s tvarovou pamětí vyvinutý pro tepelné nasazení. Zařízení má přechodovou teplotu kolem nebo pod pokojovou teplotou, je přednastaveno v katétru v nízkoteplotním stavu. Proplachování katétru chlazeným fyziologickým roztokem udržuje zařízení v tomto stavu při jeho umístění v místě nasazení. Po uvolnění z katétru se zařízení zahřeje tělesným teplem a obnoví svůj „předprogramovaný“ tvar.



Obrázek 59 - Nasazení filtru TrapEase vena cava. [24]

Zajímavým zvratem funkce tepelného nasazení je „tepelné získávání“ dočasných zařízení, jako jsou prostatické stenty. Spirálové stenty vyrobené například od Engineers & Doctors nebo EndoCare lze získat z prostaty ochlazením zařízení studeným roztokem, který způsobí, že Nitinol ztratí svou tuhost. Stent se stává měkkým a poddajným a lze jej vytáhnout pomocí uchopovacích kleští (Obrázek 47). [24]



Obrázek 60 - Nasazení a vytažení horizontového stentu (Endocare). [24]

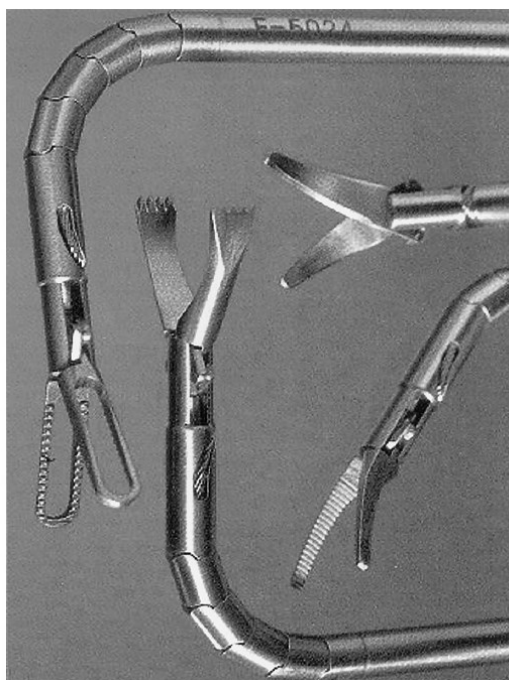
4.1.3 Odolnost proti zalomení

Tato konstrukční vlastnost stentu do určité míry vyplývá ze zvýšené elasticity superelastického nitinolu, ale je také výsledkem tvaru křivky napětí-deformace. Když jsou deformace lokálně zvýšeny nad plató, napětí se výrazně zvyšují. To způsobí, že se napětí rozdělí do oblastí s nižším napětím, namísto zvýšení samotného maximálního napětí. Zauzlování nebo lokalizaci napětí je tedy zabráněno vytvořením rovnoměrnějšího napětí, než jaké by bylo možné realizovat s konvenčním materiálem.

Prvními aplikacemi, které tuto funkci využívaly, byly angioplastické vodící dráty, které musí být vedeny klikatými cestami bez zauzlování. Jakmile jsou dráty na svém místě, tvoří vodítko, přes které se posunují další zařízení, včetně angioplastických balónek, stentů, filtrů atd. Dráty musí být velmi dlouhé, když se dostávají do míst v distálnějších částech těla, jako je mozek z femorální přístupový bod. Cesty mohou být také velmi klikaté a plné bočních větví, takže je velmi důležité, aby dráty byly říditelné a kroutivé. I velmi malé trvalé deformace způsobí švihnutí drátu a zničení schopnosti vést drát bočními větvemi nebo ostrými ohyby. Aby se zlepšila kluznost, jsou dráty obecně potaženy teflonem nebo hydrofilním povlakem a často používají spirálový obal z jemné Pt pro zlepšení radioopacity na distální špičce. Není pochyb o tom, že nitinolové vodící dráty hrály důležitou roli v úspěchu angioplastické medicíny.

Další ranou aplikací jsou záchytné koše s nitinolovým dřikem odolným proti zalomení, stejně jako superelastický koš pro odběr kamenů z ledvin, močového měchýře, žlučových cest atd. Ještě dalším příkladem s důmyslným zvratem je řada laparoskopických nástrojů vyrobených společností Surgical Innovations (Obrázek 48). Hřídel nástrojů se skládá z řady dutých kloubů navlečených na lanku z nerezové oceli. Když je lanko uvolněné, klouby jsou volné a bez tvaru; když je ovladač napnutý, klouby se stahují k sobě a hřídel je tlačena do specifických, předem určených tvarů. Cílem inovace je poskytnout prostředek pro průchod dřikem trokarem a poté reformování tuhého komplexního tvaru, jakmile je konec nástroje skrz trokar a do těla. Pohon byl původně opletený z nerezové oceli, aby se nelámala, když se klouby zaaretovaly do jejich tvarovaného tvaru. Problém s opleteným kabelem byl v tom, že zařízení po uvolnění napětí tak ochablo, že bylo obtížné procházet trokarem. Řešením bylo nahradit lanka

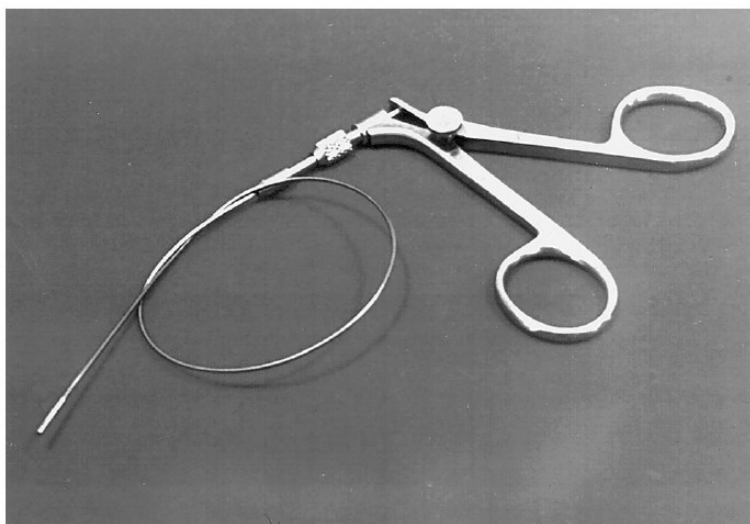
pohonu nitinolovou tyčí, která poskytuje určitou tuhost v uvolněném stavu, ale lze ji ohýbat klouby bez plastické deformace.



Obrázek 61 - Endoskopické nástroje Surgical Innovations používají nitinolové tyče k ovládnání nůžek, chapadel atd. Opletené lanko z nerezové oceli (viditelné ve středu chapadla) se používá k napnutí kloubů a uzamkne nástroj v předem určeném tvaru, jakmile projde trokarem. [23]

Od začátku až poloviny 90. let 20. století byly k dispozici superelastické hadičky a na trhu se objevila řada katetrizačních produktů a dalších endovaskulárních zařízení využívajících nitinol jako vnitřní lumen. Zajímavým příkladem je intraaortální balónková pumpa (IABP) používaná při výkonech srdečních asistencí. Použití nitinolu umožnilo zmenšení velikosti zařízení ve srovnání s konstrukcemi na bázi polymerových trubek a zvýšilo flexibilitu a odolnost proti zalomení ve srovnání s konstrukcemi trubek z nerezové oceli.

Zlomení tenkostěnných ocelových trubek omezuje použití mnoha intervenčních zařízení. Například bioptické kleště vyrobené z nerezové oceli jsou velmi choulostivé nástroje, které mohou být zničeny i velmi mírným nesprávným zacházením. Nitinolové nástroje naproti tomu zvládnou vážné ohýbání bez vybočení, zalomení nebo trvalé deformace. Obrázek 49 ukazuje 1,5 mm bioptické kleště, které sestávají z tenkostěnné nitinolové hadičky s nitinolovým ovládacím drátem uvnitř. Dohromady je lze ohýbat kolem poloměrů menších než 3 cm bez zauzlování, a přitom umožňují otevírání a zavírání distálních čelistí chapadla bez zvýšeného odporu. Tento nástroj funguje hladce, i když se ohýbá kolem klikatých drah. Je však třeba zdůraznit, že tloušťka stěny nitinolové trubky namáhané ohybem by měla být alespoň 10 % vnějšího průměru, aby vydržela vyboulení.



Obrázek 62 - Nitinolová hadička s vnitřním ovládacím drátem umožňuje tomuto uchopovači o průměru 0,8 mm pracovat v uzlu. [23]

4.1.4 Neustálý stres

Dalším důležitým rysem superelastických materiálů je to, že vykazují konstantní napětí při zatížení při velkých deformacích. Síla, kterou působí superelastické zařízení, je tedy určena teplotou, nikoli napětím jako u běžných materiálů. Protože tělesná teplota je v podstatě konstantní, lze navrhnout zařízení, které aplikuje konstantní napětí v širokém rozsahu tvarů.

Ortodontický oblouk byl prvním produktem, který tuto vlastnost využil. Nerezová ocel a další konvenční aparáty vyžadují úpravu ošetrujícím ortodontistou, často do té míry, že způsobují bolest. Jak léčba pokračuje, zuby se pohybují a síly vyvíjené aparátem se rychle uvolňují, což zpomaluje proces korekce.

Opětovné utažení ortodontistou proces recykluje, pouze s úzkým optimálním obdobím léčby. Naproti tomu nitinolové dráty se mohou pohybovat se zuby a vyvíjet konstantní sílu po velmi širokou dobu ošetření a polohu zubu. K dispozici jsou různé stupně tuhosti drátu, které umožňují ortodontistovi „naprogramovat“ zátěž při léčbě a zajistit, aby léčba pokračovala správně s menším počtem návštěv a menší bolestí. Nitinolové oblouky byly představeny koncem 70. let. Odhadujeme, že více než 30 % dnes používaných obloukových drátů tvoří nitinol.

Dalším příkladem této vlastnosti jsou superelastické obruče brýlí. Ty jsou nyní k dostání téměř v každé oční optice a jsou nejoblíbenější ze všech obrub prodávaných v USA a Evropě, přestože se jejich cena pohybuje v horních 5 %. Tyto rámy lze otočit o celých 180° bez trvalé deformace, ale co je důležitější, rámy tlačí na hlavu s konstantním a pohodlným namáháním. Nejen, že „sedí“ je méně důležité, ale malé ohyby a zkroucení, které se mohou objevit, nezpůsobují nositeli nepohodlí. Je třeba poznamenat, že tento konkrétní výrobek je velmi náročným výrobkem z hlediska technologie výroby, vyžadující svařování nebo pájení odlišného materiálu a sofistikované technologie pokovování.

4.1.5 Dynamická interference

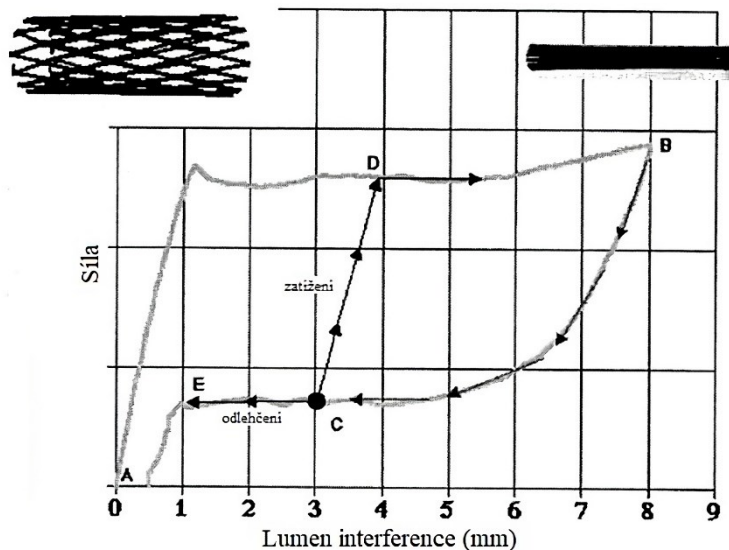
Dynamická interference se týká dlouhodobého charakteru nitinolových napětí. Abychom to ilustrovali, porovnááme samoroztažitelný nitinolový stent s balónkovým expandovaným nerezovým stentem. Po expanzi balónku se balónek vyfoukne, což způsobí, že stent „odskočí“ směrem k jeho menšímu, nedeformovanému tvaru. Toto odpružení nebo uvolnění se nazývá akutní zpětný ráz a je vysoce nežádoucí vlastností. Aby bylo možné naplnit lumen o průměru 5 mm, může být nutné rozšířit stent z nerezové oceli na 6,0 mm, aby bylo jisté, že se vrátí zpět na průměr lumenu alespoň 5 mm. Tato nadměrná expanze může poškodit cévu a způsobit restenózu. Navíc, pokud se průměr cévy časem uvolní nebo dojde k dočasnému spasmu, nerezový stent nebude sledovat cévní stěnu. Interferenční napětí se sníží a stent by mohl dokonce embolizovat.

Naproti tomu expanzní síly v nitinolovém stentu mají dlouhodobý charakter. Stent je v cévě příliš velký a pokračuje v působení vnější síly, dokud plně nedosáhne svého předem naprogramovaného průměru. Nitinol se také pokusí vyplnit podlouhlý nebo nepravidelně tvarovaný průřez a dynamicky aplikovat sílu během změn tvaru průřezu.

4.1.6 Hystereze

Superelastická hystereze nitinolu byla dlouho považována za nevýhodu, protože snižuje účinnost akumulace energie: zařízení vyžadující 5 J k deformaci může při odlehčení vrátit pouze 2 J mechanické energie. Tato hystereze je žádoucím prvkem v konstrukci stentu. Superelastický stent by měl poskytovat pouze velmi lehkou chronickou vnější sílu (COF) proti cévní stěně a zároveň by měl být vysoce odolný proti rozdrčení – poddajný v jednom směru a tuhý ve druhém. Toto je velmi důležitá vlastnost při návrhu stentu. Nitinol nabízí jak velmi nízkou dynamickou vnější sílu, tak velmi vysokou radiální odporovou sílu (RRF).

To je ukázáno na obrázku 50. Stent je vyroben v rozšířeném průměru (A), poté stlačen do katétru (B). Všimněte si, že toto je zjednodušeno v tom, že je nepravděpodobné, že by skutečná komprese byla provedena při tělesné teplotě; skutečná cesta z A do B by sledovala jinou křivku, možná martenzitickou deformaci. Jakmile je stent v těle, rozvine se po vykládací dráze z B do C, v tomto bodě se stent dostane do kontaktu se stěnou cévy. Nejzajímavější je, že bod C vykazuje vychýlenou tuhost: zatímco COF sledují vykládací plošinu (C až D), odolnost stentu vůči další kompresi je mnohem vyšší (po C až E). Všimněte si také, že pokud je stent později znovu roztažen na větší průměr, vyplněný kruh (B) na Obrázek 50 se posune doleva, ale tuhost zůstane stejná.

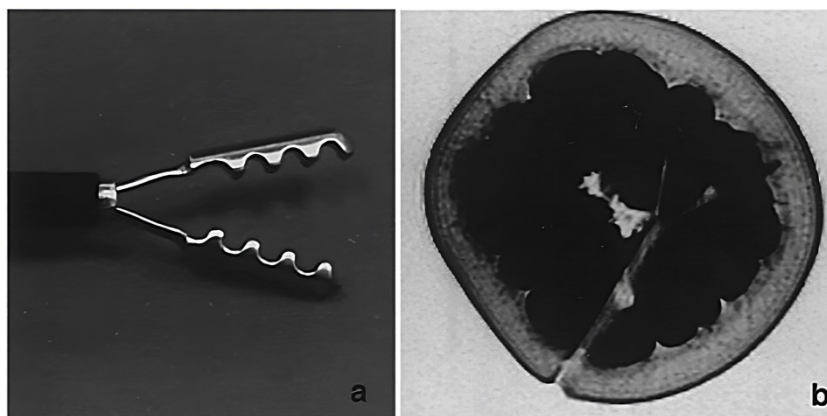


Obrázek 63 - Cyklus výkonnosti produktu stentu je zobrazen na typické superelastické křivce napětí-deformace. Osa x představuje interferenci průměru stentu s cévou (např. neomezený stav vlevo představuje nastavený průměr tvaru 10 mm, 1 mm interference průměr 9 mm atd.). Stent se upevní v katétru, sleduje křivku od A do B, a poté se odlehčí, dokud se v bodě C nedosáhne rovnovážného napětí. Zatížení a vyjmutí (D a E) vykazují dramaticky odlišné poddajnosti. [23]

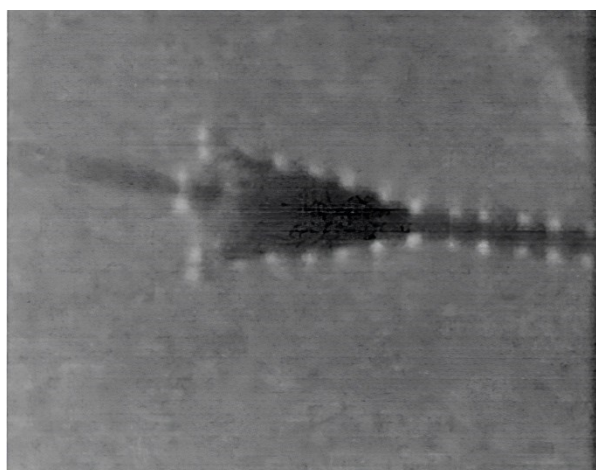
Touha mít vysoké RRF a přitom nízké COF vede konstruktéry zařízení k použití vysokých teplot A_f . Snížení A_f snižuje COF a RRF o stejnou hodnotu. Změna konstrukce stentu za účelem snížení COF o stejnou hodnotu (např. zmenšení šířky vzpěry) by způsobila proporcionální snížení RRF. To vede konstruktéry k tomu, aby zvolili co nejvyšší teplotu A_f , a přitom si byli naprosto jisti, že A_f zůstává pod tělesnou teplotou.

4.1.7 MR kompatibilita

Nitinol je neferomagnetický s nižší magnetickou susceptibilitou než nerezová ocel. Kompatibilita s MRI přímo souvisí s citlivostí materiálu vzhledem k lidské tkáni. Proto nitinol poskytuje jasný, ostrý obraz s mnohem méně artefakty než nerezová ocel, podobně jako čistý titan. Obrázek 51 ukazuje MRI snímek chapadla používaného při operaci žlučníku s odpovídající světelnou fotografií stejného konce nástroje. Stejný drapák vyrobený z nerezové oceli by byl zcela k nepoznání. Podobně Obrázek 52 ukazuje MR snímky nitinolového stentu vyvíjeného z katétru – i jemné rysy stentů jsou viditelné pouze s velmi malými artefakty. Se zvýšeným používáním otevřených postupů MRI se kompatibilita MR stane důležitým požadavkem pro návrh nástrojů a implantátů.



Obrázek 64 - Nitinolový bezkloubový drapák (a) je zobrazen na MRI, když je vložen do grapefruitu (b). [23]



Obrázek 65 - MR snímek zavádění stentu z katétru. [23]

4.1.8 Odolnost proti únavě

Pro charakterizaci únavového chování nitinolu bylo vykonáno mnoho práce a tyto laboratorní výzkumy jsou obvykle zaměřeny na tahové napětí nebo rotační ohýbání drátu. Únavová prostředí lze rozdělit do dvou skupin: řízená napětím a řízená stresem. První popisuje prostředí, ve kterém se zařízení střídavě deformuje mezi dvěma nastavenými tvary, zatímco druhý popisuje vlivy cyklického zatěžování. Je dobře známo, že nitinol nabízí výjimečnou odolnost proti únavě v prostředí s vysokým namáháním a kontrolovaným namáháním, zatímco v prostředí s kontrolovaným stresem se může rychle unavit. Nedávnou a velmi rychle se rozvíjející aplikací, která využívá vynikající vlastnosti nitinolu při únavě řízené námahou, jsou zubní vrtačky pro výkony v kořenových kanálcích (Obrázek 53). V minulosti konvenční vrtačky odbočovaly z kurzu, aby sledovaly měkký nerv zubu, což vedlo k velkým ohybovým napětím a častému zlomení uvnitř zubu. Nitinolové vrtáky jsou schopny tolerovat prostředí s vysokou únavou.

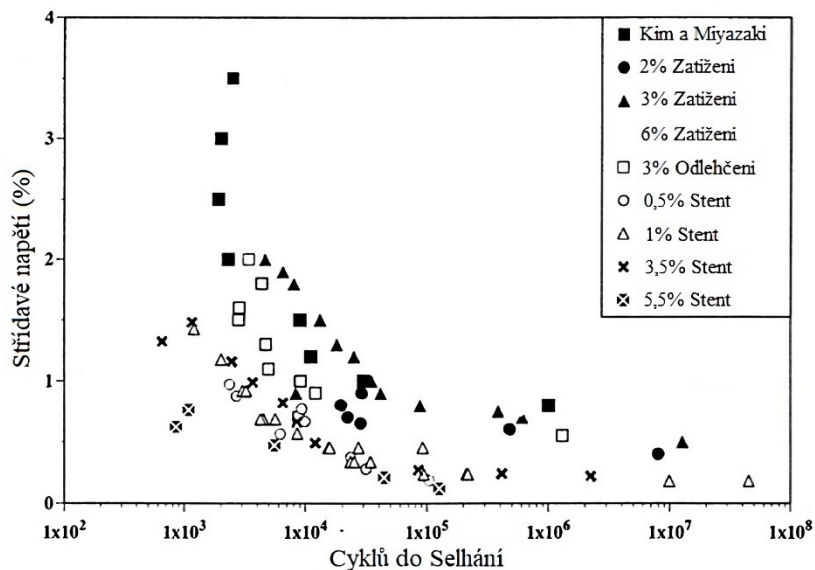


Obrázek 66 - Nitinolové vrtáky používané pro procedury kořenových kanálků jsou mnohem odolnější vůči selhání, když se vrták vychýlí z kurzu po měkkém nervu zubu. [23]

Prakticky řečeno, většina únavových prostředí v těle zahrnuje nepravidelný cyklický pohyb proti vysoce poddajné tkáni, a je tedy kombinací kontroly stresu a napětí. Únava je také komplikována superpozicí středního napětí nebo deformace na vrcholu cyklické složky. Vezměme si stent jako příklad. Ve většině míst k cyklickému stresu přispívá pouze srdeční tep. Frekvence cyklování je tepová frekvence (mírně přes 1 Hz) a cyklická amplituda v cévě je systolicko-diastolický tlak (až 100 mmHg). Cyklický tlak však nepůsobí na stent, ale na krevní cévu. Pokud známe poddajnost stentované cévy, můžeme odhadnout amplitudu cyklického namáhání a určit únavovou životnost zařízení.

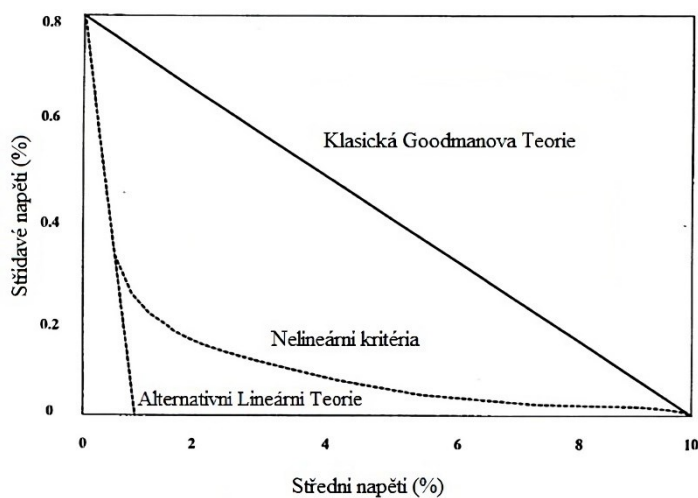
Bohužel je velmi obtížné určit poddajnost krevní cévy; compliance silně závisí na věku pacienta a typu onemocnění přítomného v cévě. Nejhorší odhady případů, pro mladé zdravé cévy jsou 5% průměrný pohyb pro 100 mmHg tlakové rozdíly. Stent to významně snižuje, typicky na 2 %.

Nejdůležitějším příspěvkem ke střední deformaci je interferenční lícování s cévou, ale deformace v důsledku klikaté anatomie cévy dále zvyšují střední deformaci. Pro lepší pochopení cyklického a středního zatížení přispívajícího k životnosti únavy se provádí rozsáhlá únavová práce. Obrázek 54 ukazuje řadu dat deformačního cyklu pro superelastický NiTi drát a stenty při kontrole napětí jako funkci střední deformace. Obecně data navazují na data Kim a Miyazaki v rotačním ohýbání. Je zajímavé, že je tak dobrá shoda mezi rotačním ohýbáním drátu a stentů vyrobených laserem řezanou hadičkou a testovaných v obvodovém směru.



Obrázek 68 - Výsledky několika únavových testů jsou superponovány, včetně testů na drátu (prvních pět popisků) a testů stentů vyříznutých laserem z hadičky (poslední čtyři popisky). Legenda popisuje střední kmeny použité v jednotlivých testech. Údaje o stentu byly stanoveny po uvolnění na střední napětí, testy drátu jsou označené (buď zatížení nebo uvolnění na střední napětí). Referenční údaje Kim a Miyazaki byly testovány bez průměrného napětí. [23]

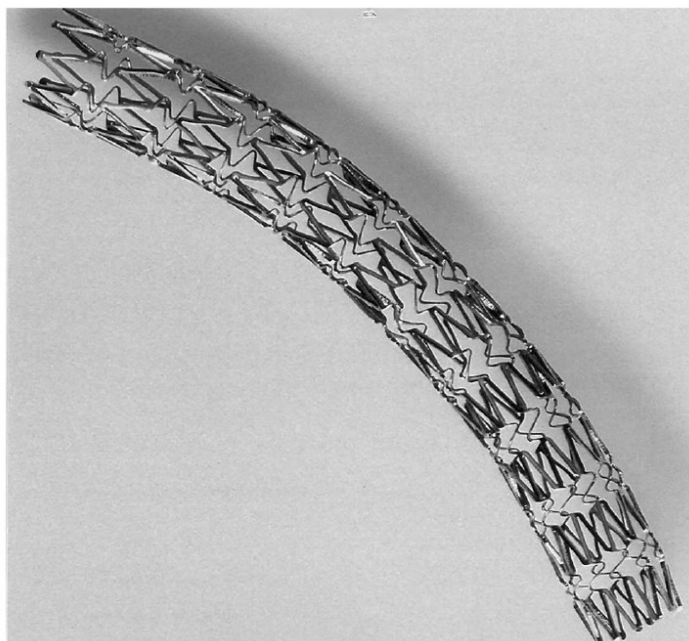
Pro analýzu životnosti zařízení vystaveného jak cyklickému, tak statickému namáhání lze použít upravený Goodmanův diagram (Obrázek 55). Nejprve se při konstrukci os používá deformační přístup. Ale pak, jak by se dalo očekávat na základě tvaru křivek napětí-deformace, čára samotná je nelineární, odchýlí se od meze únosnosti podél tečny k prvnímu výtěžku (spojenému s martenzitem vyvolávajícím napětí), poté končí při druhé průtažnosti (spojená se skutečnou plastickou deformací). I když jsou tyto základní diagramy užitečné, je ještě zapotřebí hodně práce, abychom plně porozuměli komplikovanému únavovému prostředí stentu a dalších zdravotnických prostředků.



Obrázek 69 - Modifikovaný Goodmanův diagram lze použít k analýze účinků středního napětí na únavovou životnost. Klasická Goodmanova teorie spojuje mez únosnosti s mezí pružnosti, ale která mez pružnosti omezuje klasickou elasticitu nebo superelasticitu? Důkazy naznačují, že skutečná křivka je nelineární, odchýlí se podél klasické meze pružnosti a končí na hranici superelastivity. [23]

4.1.9 Rovnoměrná plastická deformace

Až do tohoto bodu jsme se zaměřovali na výhody samoexpandibilních nitinolových stentů, ale bylo by nesprávné si myslet, že jsou vždy lepší než balónkové roztažitelné stenty. Expanze balónku poskytuje extrémně přesné umístění a velmi vysokou radiální sílu pro nejvíce kalcifikované léze. To však neznamená, že by nitinol nehrál žádnou roli. Stent Paragon (Obrázek 56) je balónkový roztažitelný nitinolový stent. Stent má teplotu A_f výrazně nad tělesnou teplotou, a je tedy vždy martenzitický. Vyrábí se v uzavřené konfiguraci, nalisuje se na balónek a poté se roztáhne stejně jako běžné stenty z nerezové oceli. Má některé výhody oproti nerezové oceli (např. MR kompatibilita) a některé nevýhody (nižší pevnost zejména po menších roztažnostech). Jedna výhoda však stojí za zvláštní zmínku. Balónky jsou složeny, aby se dostaly do stentu, a proto obecně nevytvářejí jednotné síly. Neobvykle vysoká rychlost mechanického zpevnění martenzitického nitinolu způsobuje, že deformace je rovnoměrnější, a tím vede k nižším špičkovým napětím a deformacím.



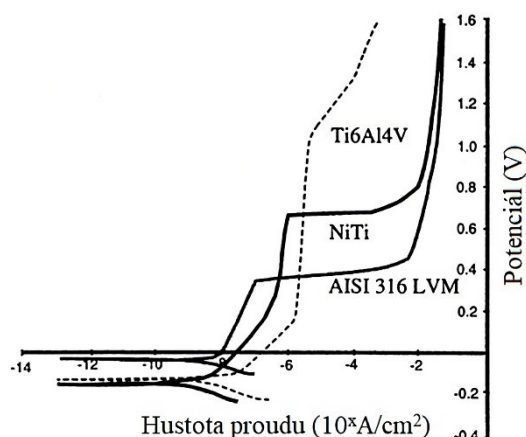
Obrázek 70 - Stent Paragon je jedinečný v tom, že je vyroben z martenzitického nitinolu a nepoužívá tvarovou paměť ani superelastické vlastnosti. [23]

4.2 Biokompatibilita

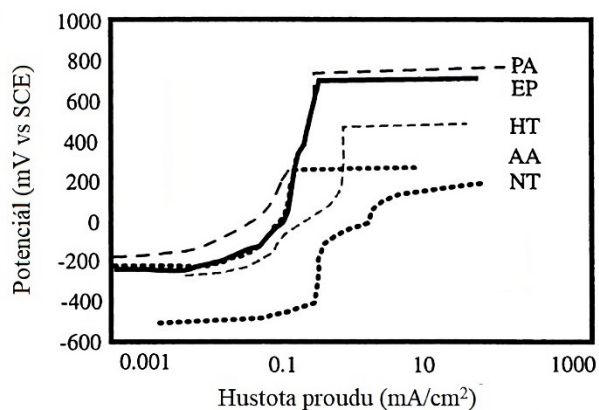
Pojem „biokompatibilita“ lze jednoduše definovat jako schopnost materiálu přijímat tělo. Vzhledem k tomu, že všechny materiály generují při implantaci do těla „reakci cizího těla“, stupeň biokompatibility souvisí s rozsahem této reakce. Biokompatibilita tedy přímo souvisí s korozním chováním materiálu ve specifikovaném roztoku a tendencí slitiny uvolňovat potenciálně toxické ionty.

Přehledy literatury obecně naznačují, že nitinol má extrémně dobrou biokompatibilitu díky tvorbě pasivní vrstvy oxidu titanu podobné té, která se vyskytuje na slitinách Ti. Toto zjištění potvrzuje základní termodynamická data, která specifikují, že volná energie tvorby oxidu titanu je upřednostňována před jinými oxidy niklu nebo titanu. Tato oxidová vrstva slouží dvěma účelům. Zvyšuje stabilitu povrchových vrstev tím, že chrání sytký materiál před korozi. Vytváří fyzikální a chemickou bariéru proti oxidaci Ni a upravuje oxidační cesty Ni.

Několik srovnávacích studií ukázalo, že v simulovaných fyziologických roztocích je NiTi odolnější vůči chemickému rozkladu než nerezová ocel 316L, ale méně než Ti-6Al-4V. Na obrázku 57 jsou porovnány typické křivky anodické polarizace pro tři materiály. Bylo provedeno studium účinků elektrolytického leštění a následného tepelného zpracování nitinolových stentů na jejich korozní odolnost v Hankově fyziologickém roztoku při 37 °C. Na obrázku 58 jsou ukázány anodické polarizační křivky těchto stentů a ilustruje, že elektrolyticky leštěné nebo elektrolyticky leštěné a chemicky pasivované stenty mají nejvyšší odolnost proti korozi. Ukázalo se, že tyto dvě úpravy podporují tenkou a velmi rovnoměrnou vrstvu oxidu na bázi Ti. Proto se zdá, že pro ochranu materiálu před korozi je nejdůležitější spíše stejnoměrnost než tloušťka oxidu.

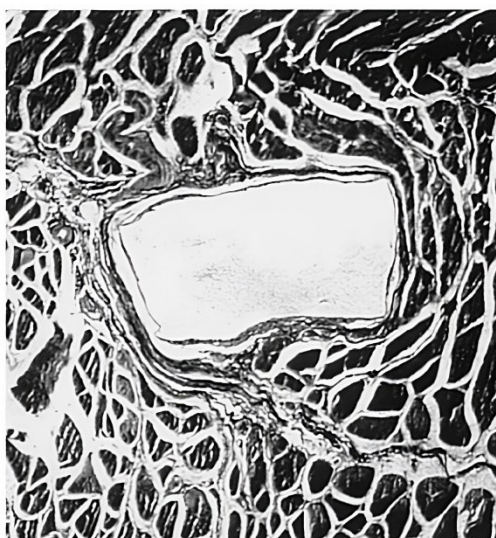


Obrázek 71 - Potenciodynamické výsledky jsou porovnány pro tři běžné lékařské materiály v 37°C Hankově roztoku, což ukazuje, že NiTi je zhruba mezi Ti-6-4 a 316L. Tyto výsledky byly potvrzeny mnoha nezávislými výzkumníky. [23]



Obrázek 72 - Testování anodické polarizace při 37°C Hankovo řešení porovnává několik různých povrchových úprav nitinolu: NT, přírodní oxid zpracovávající; EP, elektrolyticky leštěné; AA, elektrolyticky leštěný a stárnutý na vzduchu, aby se vrátil světle modrý oxid; a PA, elektrolyticky leštěné a pasivované. [23]

Během in vitro studií rozpouštění ve slinách se zjistilo, že přístroje NiTi uvolňovaly průměrně 13,05 mg Ni 1. den, což je výrazně pod odhadovaným průměrným dietním příjmem 200–300 mg 1. den. Kromě toho byla u ortodontických pacientů s NiTi aparátem měřena koncentrace Ni v krvi po dobu 5 měsíců. Výsledky neukazují žádné významné zvýšení hladiny niklu v krvi během této studie. Dále byla také provedena in vivo studie pasivovaných NiTi stentů. Implantace materiálu do paravertebrálních svalů králíka a studium zánětlivé reakce po dobu 3 až 12 týdnů prokázaly dobrou biologickou odpověď na NiTi. Analýza vláknitého pouzdra obklopujícího NiTi stenty odhalila pokles tloušťky jako funkce času. Na obrázku 59 jsou ukázány typické vláknité pouzdro obklopující implantáty po 12 týdnech.

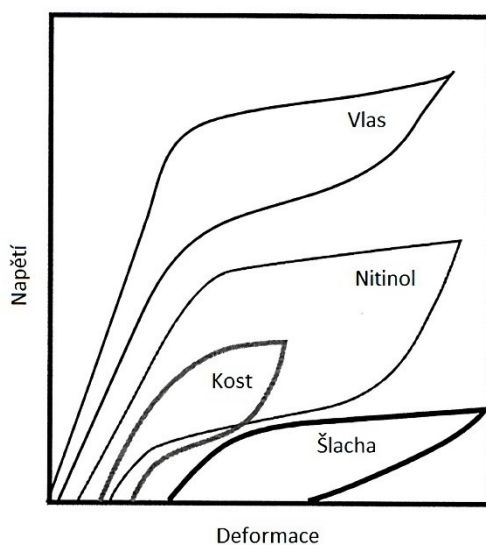


Obrázek 73 - V řezu je zobrazena nitinolová vzpěra 12 týdnů po implantaci. [23]

Tato laboratorní vyšetření potvrzují klinické zprávy z Japonska, Německa, Číny a Ruska pocházející z počátku 80. Snad nejdelší a nejrozsáhlejší historie se týká zubního implantátu, který se v Japonsku používá od počátku 80. V USA schválila FDA několik implantátů nitalolové třídy III, mezi nimi Simon vena cava filter a SMART, radius a symphony stenty. FDA také schválila systém kostní kotvy Mitek, další trvale implantované nitalolové zařízení.

4.3 Biomechanická kompatibilita

Nerezová ocel, titan a další kovy jsou ve srovnání s biologickými materiály velmi tuhé a při odezvě na tlak z okolní tkáně se dají jen málo, pokud vůbec. Mimořádná poddajnost nitalolu z něj jednoznačně činí kov mechanicky nejpodobnější biologickým materiálům (Obrázek 60). Ve skutečnosti je i hystereze mezi napětím a deformací, která je metalurgii tak cizí, samozřejmostí u biologických materiálů. Ačkoli je nitalol ve světě metalurgie výjimkou, nerezová ocel je ve světě biologie chybou. Tato zlepšená fyziologická podobnost podporuje růst kosti a správné hojení sdílením zátěže s okolní tkání. Této vlastnosti využívá velké množství ortopedických pomůcek, včetně kyčelních implantátů, kostních rozpěrek, kostních svorek, lebek a podobně.



Obrázek 74 - Křivky napětí-deformace několika přírodních biologických materiálů jsou superponovány s křivkami nerezové oceli a nitalolu. Blízká podobnost nitalolu s přírodními materiály vede k rychlejšímu hojení a menšímu traumatu okolní tkáně. [23]

Tato druhá aplikace je zvláště zajímavá v tom, že využívá porézní nitalol, který dále využívá výše uvedené výhody, zejména růst kostí. Syntéza spalování nebo využití tepla tání k „zapálení“ tvorby sloučeniny NiTi z niklu a titanu se ukázalo jako účinný způsob výroby porézní „houby“ nitalolu s hustotami 40–90 %. Houba si zachovává superelastické vlastnosti a tvarovou paměť, má snížený modul pružnosti, urychluje prorůstání kostí a má zlepšenou přilnavost k okolní tkáni. Aplikace těchto

konkrétních zařízení byla průkopníkem v Rusku a vyžaduje mnohem více pozornosti, než se jí dosud dostalo v USA.

Důležitou roli u stentů hraje také koncept fyziologické kompatibility. Plavidla jsou obecně spíše klikatá; Angioplastické balónky jsou na druhé straně tvrdé, nepoddajné a rovné, když jsou plně nafouknuté, často na tlaky přesahující 15 atmosfér. Stenty z nerezové oceli jsou tak vždy rozmístěny v přímé konfiguraci, což nutí cévu, aby byla rovná. To vede k vysokým ohybovým napětím a potenciálním problémům s restenózou. Nitinolové stenty jsou na druhé straně mnohem poddajnější a budou se konturovat ke stěně cévy při minimalizaci těchto ohybových napětí. Abychom byli důkladní, měli bychom říci, že tato vlastnost stentu zvaná „konturovatelnost“ do značné míry souvisí s designem, ale přesto hrají důležitou roli materiály. [23]

4.4 Problémy biokompatibility nitinolu

Nikl je toxický prvek a způsobuje kontaktní alergii. V Evropě je asi 20 % ženské populace alergických na používání niklu. Pro dobrou biokompatibilitu by měl mít nitinol dobrou odolnost proti korozi, takže uvolňování niklu by mělo být minimální. Různá studie zkoumali korozní chování NiTi při tělesné teplotě. Některé studie byly provedeny v roztoku slin a některé studie byly provedeny v Hankově roztoku. Pro zlepšení biokompatibility nitinolu se také studoval vliv částečné substituce niklu stříbrem na biokompatibilitu a korozní chování nitinolu ve slinném roztoku a při tělesné teplotě. Byly navrženy umělé sliny po studium korozního chování různých biomateriálů ve směsi roztoku 25 mužů a 25 žen. Toto složení roztoku umělých slin se použilo i pro in vitro biokompatibilitu a korozní chování NiTi-Ag intermetalického materiálu s tvarovou pamětí. Pro ortodontické použití byl ve většině studií použit testovací roztok při pH 7 (neutrální), v běžném životě se však pH obvykle pohybuje od 4 do 5,5 (kyselé) a po jídle dokonce klesne pod tuto hodnotu. Korozní odolnost nitinolu výrazně klesá se středním okyselením. Zubní pasty používané k čištění zubů obsahují až 1 % fluoridu sodného (NaF) a/nebo Na₂FPO₄. Uvádí se také, že odolnost nitinolu proti korozi významně klesá v roztoku fluoridovaných slin.

Biomateriál, když je implantován do lidského těla nebo jako rovnátka, zažívá specifické mechanické a elektrochemické interakce s prostředím. Z tohoto důvodu by biomateriály, například nerezová ocel, slitiny Co-Cr, slitiny titanu a nitinol, měly mít vlastnosti, aby zůstaly stabilní v takovém nepřátelském prostředí. Uvádí se, že titan a nikl se uvolňují z nitinolu do okolního tělesného prostředí v důsledku interakce biomateriálu s okolním prostředím. Potenciální nebezpečí nitinolu je spojeno s negativními účinky uvolňování niklových iontů do lidského těla. Nitinol má špatné korozní vlastnosti v prostředí obsahujícím halogenidy. Bylo zjištěno, že se z nitinolových rovnátek v prostředí slin uvolňuje v průměru 13 μg /den iontů niklu.

Tvorba biofilmu v důsledku interakce bakterií s biomateriálem ovlivňuje biofunkčnost biomateriálu. Biofilm má za následek některá infekční onemocnění a ovlivňuje životnost implantátu. Pochopení a kontrola tvorby biofilmu zlepší životnost implantátu a zdraví pacienta. Biofilm vede k diferenciální tvorbě kyslíkových buněk a kyselých metabolických produktů se hromadí v blízkosti povrchu implantátu, což vede k urychlení katodové reakce. Biofilm obsahuje 75–95 % vody a zbytek jsou mikroorganismy. Biofilmy obecně snižují odolnost materiálu implantátu proti korozi a také mění způsob koroze probíhající na povrchu implantátu.

Stříbro je známé svými schopnostmi zabíjet bakterie a povlaky s přídavkem stříbra jsou dobré proti řadě bakterií a existují zprávy o slitinách s tvarovou pamětí NiTi-Ag. Výzkumníci pracují na zlepšení koroze a biokompatibility nitinolu třemi různými způsoby. Přidáním třetího prvku do nitinolu, tvorbou tenkých filmů na povrchu nitinolu nebo slitinami s tvarovou pamětí na bázi titanu bez obsahu niklu. [25]

4.5 Nitinol v prostetických aplikacích

Několik autorů zkoumalo použití nitinolu uvnitř ruční protézy a akční členy. V roce 2007 byla provedena studie, která zkoumala použití svazků drátů ze slitiny s tvarovou pamětí pro ovládání kloubů prstů. Práce nejprve kvantifikuje požadavky na dynamický výkon lidské ruky a pokračuje testováním několika svazků drátů ze slitiny s tvarovou pamětí na sílu a rychlost ovládání. Článek dochází k závěru, že svazek drátů o průměru 15, 150 μm vytvoří dostatečnou sílu potřebnou pro základní uchopovací akce. Další studie je zaměřena na chlazení drátu prostřednictvím adaptivní řídicí strategie a vhodného tepelného pohlcování, aby se drát ochladil podobnými rychlostmi jako zahřívání a mechanická kostra zařízení. [26]

Existuje také malý počet prací, které zkoumají alternativní využití tvarové paměti a superelastických vlastností v protetice a ortotice. Viscuso a kol. využívají superelasticitu nitinolu v ortéze horní končetiny pro pacienty s mrtvicí. Zařízení plně neomezuje pohyb v lokti. Drát byl tepelně zpracován a poté byly na každé straně výztuhy použity dva rovné dráty o průměru 2 mm, aby byla zajištěna stabilní korekční síla. Použitím nitinolu bylo umožněno použití konstantního zatížení spíše než deformace. V malých studiích se 2 pacienty byly zjištěny velmi příznivé výsledky. [27]

Pittaccio a kol. také zkoumali využití nitinolu pro pacienty s cévní mozkovou příhodou se zaměřením na posilovač aktivovaný tvarovou pamětí pro kotník v raných fázích péče po cévní mozkové příhodě. Toto zařízení, když bylo aktivováno, aplikovalo dorzální flexi kotníku pomocí elektrického odporu, než umožnilo materiálu vychladnout přirozenou konvekcí. Hlavní problém identifikovaný v této studii se týká dlouhých dob chlazení. [28]

Tarkesh a Elahinia zkoumají použití aktuátorů v ortézách kotníkových nohou se zaměřením na osoby s padací nohou. Konkrétně diskutují o požadavcích na řízení složitého nelineárního vztahu

mezi napětím, martenzitickou frakcí a teplotou transformace, aby bylo možné adekvátně řídit konstrukci aktuátorů ze slitiny s tvarovou pamětí, a doporučují použití ovládání PID/Sliding mode pro aktivní ortézy kotníku. [29]

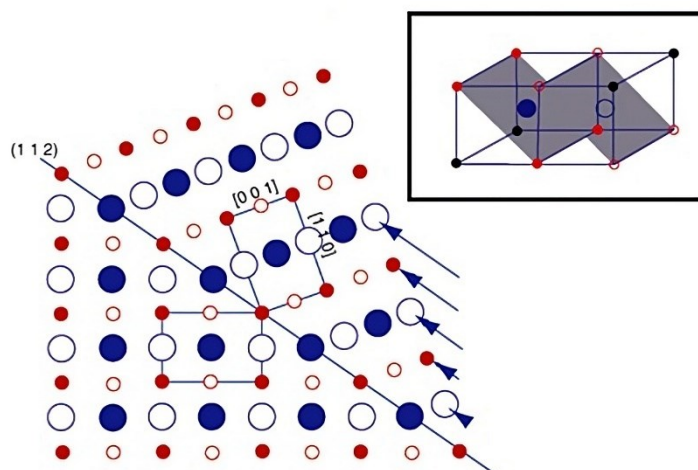
Nakonec Xu a kol. porovnává použití superelastických schopností nitinolu pro ochranu proti přetížení ohybem v oseintegrovaném transfemorálním protetickém upevňovacím systému, porovnáním nitinolu a ocelových komponent v krátké studii konečných prvků. [30]

5 NEVYŘEŠENÉ ASPEKTY NITINOLU

5.1 Tažnost a dvojčatění austenitu

Jednou z nejzásadnějších „záhad“ ohledně nitinolu je jeho tažnost, zejména austenitické fáze B2 deformované nad její teplotou M_d , kde lze vyloučit příspěvky martenzitu. To lze studovat buď mechanickým testováním při zvýšené teplotě nebo přidáním malého množství třetího prvku k potlačení tvorby martenzitu (např. 3 % železa nahrazujícího nikl). To, co dělá tažnost B2 neobvyklou, je to, že se jedná o jednoduchou krychlovou strukturu (se dvěma atomy). Nejsou pozorovány žádné superdislokace a Burgersův vektor je $\langle 1\ 0\ 1 \rangle$, což poskytuje pouze tři nezávislé a spíše vysokoenergetické skluzové systémy. Protože pro neomezenou plastickou deformaci je zapotřebí pět kluzných systémů, je třeba se divit, proč má plně uspořádaná jednoduchá krychlová intermetalická směs více než 30% tažnost v tahu. Je dost neobvyklé najít tažnou intermetalickou sloučeninu, ale taková tažnost v plně uspořádané slitině s jednoduchou krychlovou strukturou je jistě kontraintuitivní.

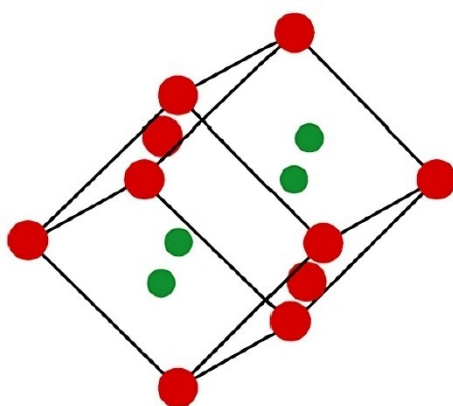
S výše uvedeným možná souvisí i druhá „nemožnost“, která se ukazuje, že se odehrává během deformace austenitické fáze: objevení se dvojčat, nebo přesněji „pseudodvojčat“ a „složitých dvojčat“. Použití normálního bcc $(1\ 1\ 2)$ twinningového smyku na strukturu B2 nereprodukuje původní uspořádání B2 (Obrázek 61), a proto bylo zdvojení považováno za „nemožné“. Taková dvojčata však byla pozorována. Je důležité zdůraznit, že tato dvojčata jsou pozorována vysoko nad teplotou M_d a nemají nic společného s martenzitickou fází.



Obrázek 75 - Pseudotwinning struktury B2. Vložka (vpravo nahoře) zobrazuje dvě buňky B2 se dvěma $(1\ 1\ 0)$ stínovanými rovinami. Atomové pozice ukazují průřezy těchto dvou rovin, s $(1\ 1\ 2)$ dvojitou rovinou zobrazenou na hraně. Mateřská struktura je zobrazena pod rovinou dvojčat a polohy zdvojených atomů jsou zobrazeny výše (se šipkami označujícími smykové posuny). [31]

Aplikací smyku $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ ($1\ 1\ 2$) na strukturu B2 se změní řazení a tím se vytvoří nová fáze. Teoreticky je struktura ta, která je na obrázku 62, ale difrakční obrazce nejsou plně v souladu s teoretickou strukturou, což naznačuje, že možná dochází k nějakému místnímu promíchání po dvojčatném smyku. Druhé dvojče na rovinách $(1\ 1\ 4)$ bylo také pozorováno, v tomto případě doprovázené malým zamícháním, které obnovuje původní strukturu B2 – v tomto smyslu je $(1\ 1\ 4)$ skutečným dvojčetem.

Tyto twinningové módy mohou mít více než jen vědecký zájem. Existuje zřetelná možnost, že doplněním počtu deformačních režimů jsou zodpovědné za neobvyklou tažnost nitinolu. Pokud ano, může to mít důsledky pro jiné intermetalické systémy.



Obrázek 76 - Teoretická struktura odvozená z pseudotwinningu.
[31]

5.2 Stresem indukovaná transformace z martenzitu na R-fáze

Zde obrácíme svou pozornost na stresem indukovanou konkurenci mezi fázemi a zdůrazňujeme dříve nepublikovanou sekvenci: stresem indukovanou sekvenci $B19 \Rightarrow R \Rightarrow B19$. Aplikace napětí stabilizuje jak R-fáze, tak B19-fáze, ale jakékoli dané napětí stabilizuje B19-fáze mnohem více než R-fáze (jak dokazuje nižší míra napětí transformace $B2 \Leftrightarrow B19$). Vezměme si jako příklad často zmiňovanou řadu křivek namáhání deformací na obrázku 63.

Na první pohled se trendy na obrázku 63 zdají očekávané, se dvěma plošinami při nižších teplotách a jednou při vyšších, ale několik bodů si zaslouží diskusi.

Jak se teplota zvyšuje, R-fáze se zkracuje a je méně výrazná. To očekáváme na základě neustále se měnícího romboedrického úhlu a zvýšeného zkreslení během ochlazení při nižších teplotách, větší namáhání lze vyrovnat přeskupením variant R fáze.

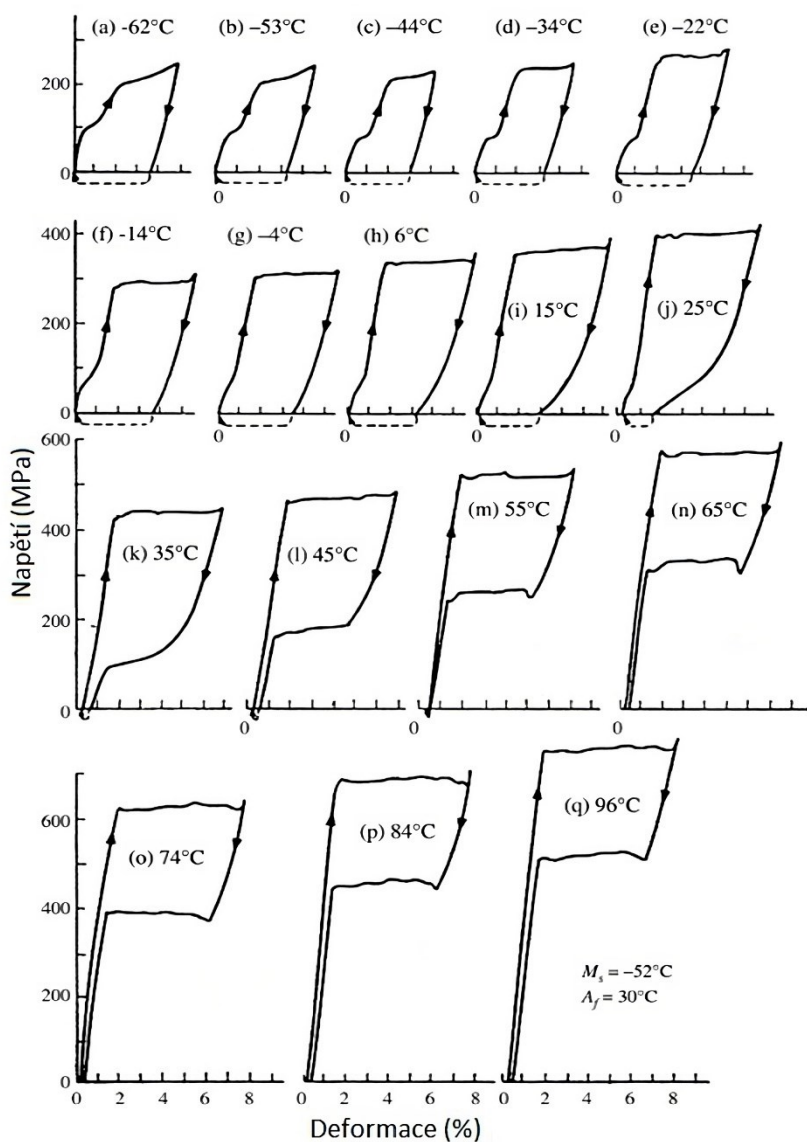
Platí R-fáze pozorované mezi -34 a 25 °C není platí vyvolané stresem, ale spíše platí reorientace R-fáze. Výchozí struktura není B2-fáze, ale R-fáze. Víme to, protože pokud by R bylo napětí indukované

z B2-fáze, plató by se s rostoucí teplotou zvětšovalo. Ve skutečnosti tato série experimentů nedokázala zachytit výskyt stresem indukované A \Rightarrow R-fáze.

Mezi -34 a 25 °C vidíme jak R-fáze plató, tak B19 plató, což znamená, že B19 je indukován stresem z R fáze. elastická energie se zvyšuje, dokud se R-fáze nepřemění na B19, který je schopen pojmout větší napětí a dále snížit deformační energii. Ačkoli jsou mechanismy této transformace dobře známé, nebyly podrobně prozkoumány.

R-fáze re-orientace plató se zvyšuje se snižující se teplotou, i když se následující plató B19 zvyšuje. To je způsobeno skutečností, že vyšší teploty pomáhají překonat energetickou bariéru pohybu dvojčat – pohyb dvojčat je snazší, když je v konstrukci více tepelné energie.

Nejkurióznější na obrázku 53 však je, že víme, že pod -34 °C je výchozí strukturou fáze B19, ale stále pozorujeme plošinu kvůli R fázi. To znamená, že plató R-fáze je plató vyvolané stresem, ale nyní napětí vyvolané z fáze B19. Struktura se s rostoucím napětím opět transformuje z B19 – do R-fáze na B19. Příroda objevila zvláštní malou mezeru. Při namáhání, které je příliš nízké na to, aby pohnulo dvojčaty B19, lze energii napětí snížit přeměnou na R-fázi, aby bylo možné využít jeho mobilnější rozhraní. Další deformace však brzy nasytí varianty R-fáze a deformační energie se opět zvýší, až dává větší smysl stát se znovu B19. Stresem vyvolaná transformace B19 na R fázi nebyla v literatuře nikdy rozpoznána, ačkoli existují rozsáhlé důkazy, že existuje a je dokonce běžná.



Obrázek 77 - Typická řada tahových křivek jako funkce teploty. [31]

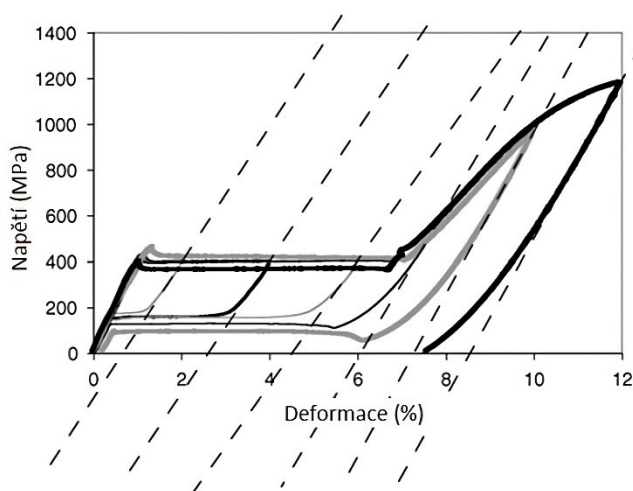
5.3 Změny modulu pružnosti

Termín „modul pružnosti“ vyvolává velký zmatek při použití u slitin NiTi, a to jak proto, že samotný termín je tak obtížné definovat, tak i proto, že se mění s teplotou. Teplotní závislost modulu je dobře známá, i když je pro konstruktéry matoucí. Nicméně vědecká interpretace modulu (jak by byl měřen dynamicky) není obecně tak praktický jako makroskopický sklon křivky napětí-deformace při daném přetvoření. Možná lépe definovaný jako „tuhost“ než „modul“, sklon určuje takové věci, jako je rovnovážná poddajnost cévy stentu, napětí vyvinuté v upevňovacím prvku a rozsah aktuátoru.

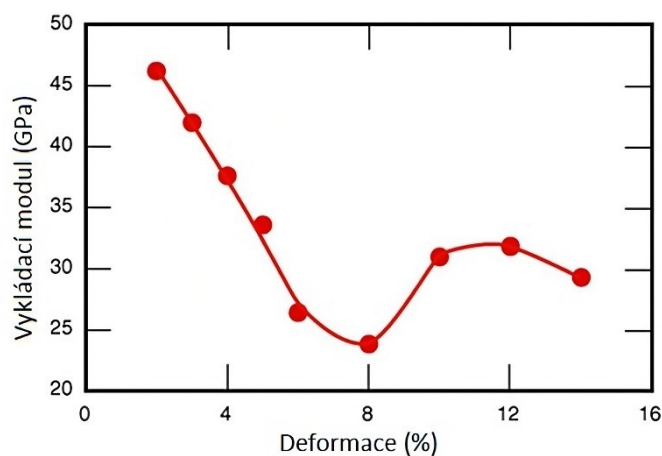
Uvažujme řadu křivek superelastické napětí-deformace na obrázku 64. Odlehčovací tuhosti (indikována přerušovanými čarami) nejsou konstantní s přetvořením. To samo o sobě není překvapivé. Objemový podíl martenzitu roste s deformací, a protože martenzit má nižší modul než austenit,

očekáváme snížení tuhosti podle pravidla směsí. Ve skutečnosti bylo poukázáno na to, že přímé pravidlo směsí je nedostatečné a že modul by měl klesat rychleji. Ale skutečná změna (Obrázek 65) je mnohem komplikovanější, tuhost klesá hluboko pod modul martenzitické fáze a poté se opět zvyšuje. Navíc je tento stejný trend pozorován při všech teplotách v termoelastickém rozsahu.

Příčina těchto změn není jasná, zejména zvýšení tuhosti, při odlehčení a při vyšších deformacích, kde je objemový podíl martenzitu konstantní nebo dokonce roste. Jednou z možností je, že existují aelastické příspěvky v důsledku reverze hranic dvojčat směrem k jejich náhodně orientovanému stavu. Takové anelastické efekty by mohly uměle snižovat tuhost odlehčení s rostoucí deformací, dokud nezačne plastická deformace. Generování dislokací může vymezit hranice dvojčat, čímž se sníží anelastický příspěvek. Existují také náznaky, že se s deformací může objevit ještě další fáze amorfní fáze, která může přispívat k pozorované změně modulu.



Obrázek 79 - Série tahových zkoušek na různá napětí (ne cykly, ale každý jedinečný vzorek). Odlehčovací tuhosti jsou znázorněny přerušovanými čarami. Drát o průměru 0,75 mm je zpracován za studena a regenerován s 50,8 % niklu a zkušební teplota je 0 °C (A_f je přibližně -15 °C). [31]

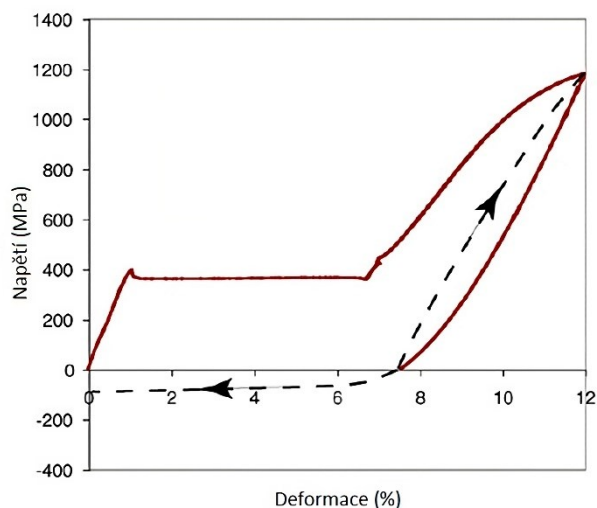


Obrázek 78 - Vynesený modul (tuhost) se vynese proti deformačnímu přetvoření. [31]

5.4 Zvlněný drát a stresem indukovaná transformace martenzitu na austenit

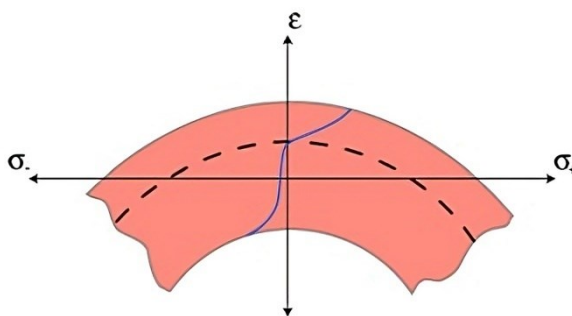
I když slovo zvlněný nemusí být zvláště popisný název, jakmile se člověk dotkne takto upraveného nitinolového drátu, jeho význam se hned vyjasní. Původ tohoto efektu je sám o sobě dříve neznámý. Typický způsob, jak zažít tento efekt, je vzít drát s A_f nižším než pokojová teplota, natáhnout ho dostatečně daleko, aby se stabilizoval martenzit (dočasně se zvýší A_f), a poté drát ohnout. Ohýbání předpjatého drátu způsobuje vznik ostrých zalomení, přičemž každý zlom je doprovázen náhlým snížením ohybového momentu. Jinými slovy, jakmile poloměr ohybu překročí určitou kritickou úroveň, zapadne do ostrých nerovnoměrností poloměru.

Abychom pochopili, co se děje, musíme se nejprve zamyslet nad obrázkem 64, který ukazuje potlačení reverzního napětí se zvýšenou deformací. (Slitiny Ni–Ti–Nb jsou ideální pro demonstraci tohoto chování, protože jsou zvláště náchylné ke stabilizaci martenzitu s deformací.) V případě na obrázku 64 12% deformace zcela potlačí reverzi a drát zůstává martenzitický po vyložení, i když je vysoko nad svou nedeformovanou A_f teplotou. To vytváří drát, který vykazuje vysoce zaujaté vlastnosti (tah versus komprese). Obrázek 66 schematicky znázorňuje vlastnosti. V tahu není možný žádný dvojité pohyby, takže je pozorováno elastické zatížení, dokud se nerealizuje proudové napětí. Velmi malé tlakové napětí však stačí k posunutí hranic martenzitu z dislokační sítě, která je dočasně stabilizovala a tím se materiál přemění na austenit, čímž se austenit z martenzitu vyvolá napětím a vznikne dlouhá plošina při stlačení.



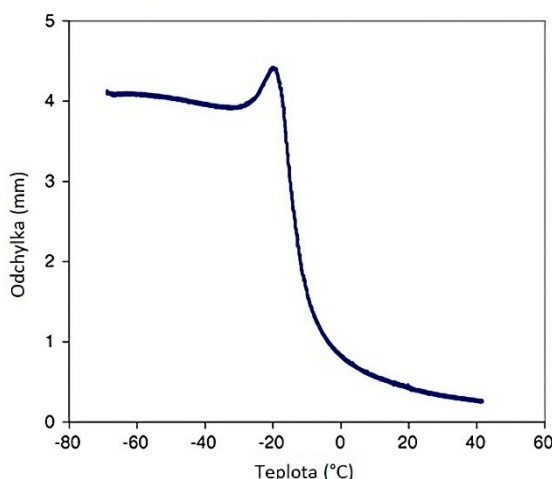
Obrázek 80 - Po 12% tahové deformaci při 0 °C je martenzit dočasně stabilizován dislokační sítí a je zabráněno superelastickému návratu do austenitu. [31]

Nyní zvážíme, co se stane, když se takový drát ohne. V nenapjatém nitanolovém drátu ohyb způsobuje migraci neutrální osy prudce do konkávní nebo kompresní strany mnohem více než v normálním materiálu kvůli kratší platě a většímu transformačnímu napětí v tlaku oproti tahu. U dostatečně předpjatého drátu se však neutrální osa prudce přesune na tahovou stranu (Obrázek 67 znázorňuje koncept). Navíc, když neutrální vlákno prochází tloušťkou drátu, maže asymetrii komprese napětí – jakmile je materiál deformován v tlaku a přeměněn na austenit, dočasné zvýšení A_f se vymaže a materiál se opět chová normálně a posune neutrální osu. zpět na kompresní stranu.



Obrázek 81 - Ohýbání vytváří neutrální osu (přerušovaná čára) bez napětí sítě. Na výše uvedeném profilu ohnutého drátu je superponovaná křivka napětí-deformace (otočená o 90°) s vysoce asymetrickými vlastnostmi předpjatého nitanolu znázorněnými modře. Snadný tok materiálu na tlakové straně tlačí neutrální osu prudce na tahovou stranu. [31]

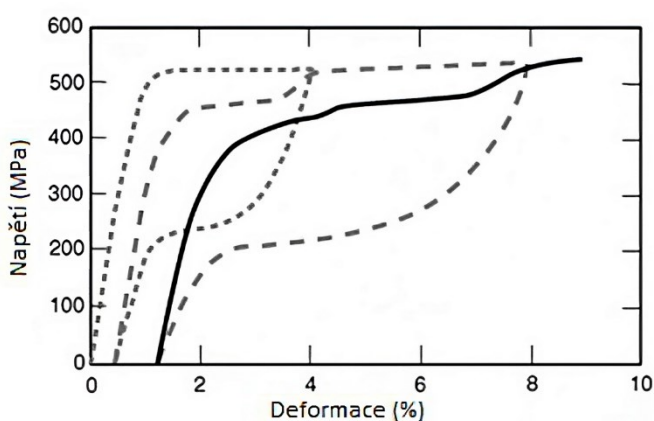
Jedním z projevů výše uvedeného je účinek, který má předpětí v tahu na jednoduchý tříbodový test tepelné obnovy ohybem. Poloměr ohybu se ve skutečnosti zmenšuje, než se začne při zahřívání narovnávat (Obrázek 68).



Obrázek 82 - Tepelné zotavení drátu ohnutého výše uvedeným způsobem probíhá neobvyklým způsobem, ohýbá se na ostřejší poloměr, než se konečně narovná. Tento test je čtyřbodový ohybový test – jednotky průhybu lze považovat za libovolné. [31]

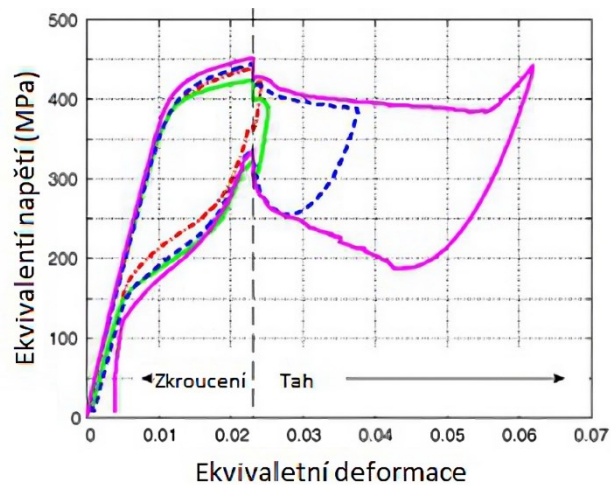
5.5 Historie deformací neboli mikrostrukturální paměť

Poslední neobvyklý aspekt nitinolu, který má být představen, se týká jeho schopnosti pamatovat si způsoby deformace. Jedním z dobře známých projevů je plastické měknutí, které si „pamatuje“ detaily týkající se deformace v tahu. Obrázek 69 ukazuje účinek zestárnutého nitinolového drátu. Drát je natažen o 4 % a odlehčen, poté znovu natažen na 8 % a odlehčen, poté opět natažen o více než 8 %. Druhý cyklus ukazuje zřetelné snížení průtokového napětí až na původní 4% deformaci, poté zvýšení na původní úroveň průtokového napětí. Třetí cyklus ukazuje dva poklesy, které odpovídají původním dvěma úsekům. Tato „paměť“ naznačuje, že přeměna martenzitu je snadná až do bodu, kdy jednotlivé desky musí „přerazit novou půdu“, ale jaké mikrostrukturální prvky jsou zodpovědné za její usnadnění? První odpovědí by mohlo být, že je to způsobeno vytvořením dislokační sítě během transformace, která vytváří vodící mikronapětí, ale „okamžité“ zahřátí na 150 °C stačí k tomu, aby materiál zapomněl na všechny předchozí deformace; to má tendenci nasměrovat člověka k martenzitovým embryím, která zůstanou po superelastickém zotavení a fungují jako „semena“, což podporuje vznik stejných martenzitových variant podruhé. Existují různé hypotézy, ale všechny jsou v tuto chvíli neprokázané.



Obrázek 83 - Starý 50,8% nitinolový drát je natažen třikrát do progresivně většího napětí. Důkazy každého předchozího cyklu zůstávají na tvaru následných deformací. Materiál si „pamatuje“, jak daleká byla každá deformace. [31]

Výše uvedená pozorování byla v posledních několika letech značně zkomplikována zdánlivě souvisejícím pozorováním: vzpomínkou na dřívější způsoby deformace. Koncepce je na obrázku 70, znázorňující následné kroucení a následně tah. Co je obzvláště zajímavé, je vykládací křivka. Úroveň vykládacího napětí předvídá změnu režimu a prudce se zvyšuje těsně před změnou režimu. To potvrzuje, že materiál nějak „ví“, co s ním bylo uděláno (způsob a velikost předchozí deformace). Stejný účinek je pozorován, jestliže napětí předchází kroucení a vyskytuje se v rozsahu deformace při změně režimu. [31]



Obrázek 84 - Tenkostěnné trubky z 50,8 % Ni nitinolu se deformují ve 2 % v krutu a poté v různé míře v tahu (všechno se provádí při kontrole napětí, takže během kroucení nevzniklo žádné axiální napětí). Ekvivalentní napětí jsou von Misesovým výpočtem. [31]

6 ZÁVĚR

Úkolem této práce bylo rozšířit obecný pohled na nitinol jako materiál velkého potenciálu. Tímto materiálem se v České republice zabývá pouze hrstka subjektů. Práce má tedy sloužit jako nástroj pro rozšíření vědomí o tomto materiálu a poskytnutí základu pro jakýkoliv následující výzkum a s tím související využití.

Objevení výjimečnosti nitinolu se stalo skoro náhodou, kdy se při pádu vzorků ozval jiný zvuk v závislosti na okolních laboratorních podmínkách. To vedlo k uvědomění, že v materiálu musí probíhat atomová přeměna v závislosti na malé změně teploty. Tento jev vedl k dalšímu studiu nitinolu, až k objevení jeho dvou unikátních vlastností.

První z těchto vlastností je superelastická. Superelastická je vlastnost, která je přítomna pouze pokud je materiál namáhán při určité teplotě. Konkrétně se jedná o teplotu nad austenitem, kdy je materiál schopen se transformovat na martenzit pomocí tahu či tlaku a po odlehčení se okamžitě vrátit zpět do austenitu. Pokud chceme, aby materiál disponoval superelasticitou je nutné po výrobě provést tepelné zpracování žháním a stárnutím. To přizpůsobí transformační teplotu a zajistí superelasticitu při požadované teplotě.

Druhou unikátní vlastností je tvarová paměť. Slitiny s tvarovou pamětí jsou materiály, které mají schopnost vrátit se po zahřátí do předem určeného tvaru. Nitinol své schopnosti tvarové paměti získá z teplotně řízené reverzibilní změny fáze z austenitické struktury na martenzitickou. To že je proces plně reverzibilní je velice důležité.

Výše uvedené vlastnosti posunuli nitinol dopředu v medicíně. Toto odvětví je neustále tlačeno k méně invazivním lékařským postupům. To znamená, že se stále musí vyvíjet nové materiály, které tyto podmínky splní. Nitinol má výhodu v tom, že oproti nerezové oceli jakožto jeho konkurenci je až 20krát pružnější. To mu dává jistou flexibilitu, kterou nelze nahradit. Dobrým příkladem je použití nitinolu pro stenty aplikované do femorálních tepen, kde mohou cévy být vystaveny vnějším tlakům, kterým není nerezová ocel schopna odolat. Nerezový stent se zdeformuje což může nést vážné následky.

Další kapitolou nitinolu by podle mého názoru měly být odvětví mimo medicínu. Jsem si jistý, že jeho unikátní schopnost superelasticity a tvarové paměti by našla své využití například v leteckém průmyslu, automobilovém průmyslu a strojírenském průmyslu. Tvarová paměť nitinolu by časem mohla být využita v dopravních prostředcích, kde by bylo možno redukovat malé promáčkliny na karoserii dopravních prostředků způsobené lehkými nehodami.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KAUFFMAN, GEORGE B., a ISAAC MAYO. „*The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications*”. *The Chemical Educator* 2, č. 2 (1. červen 1997): 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00897970111a>
- [2] Chekotu, Josiah Cherian, Robert Groarke, Kevin O’Toole, a Dermot Brabazon. „*Advances in Selective Laser Melting of Nitinol Shape Memory Alloy Part Production*”. *Materials* 12, č. 5 (leden 2019): 809. <https://doi.org/10.3390/ma12050809>
- [3] Gallardo Fuentes, J.m., P. Gumpel, a J. Strittmatter. „*Phase Change Behavior of Nitinol Shape Memory Alloys*”. *Advanced Engineering Materials* 4, č. 7 (2002): 437–52. [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(20020717\)4:7<437::AID-ADEM437>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1527-2648(20020717)4:7<437::AID-ADEM437>3.0.CO;2-8)
- [4] Stöckel, Dieter. „*The shape memory effect-phenomenon, alloys and applications*”. *Proceedings: Shape Memory Alloys for Power Systems EPRI* 1 (1995): 1–13. <https://mrkspecialitymaterials.com/pdf/Tech%20Paper%20-%20Shape%20memory%20effect.pdf>
- [5] Eaton-Evans, J, J M Dullieu-Barton, E G Little, a I A Brown. „*Observations during Mechanical Testing of Nitinol*”. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science* 222, č. 2 (1. únor 2008): 97–105. <https://doi.org/10.1243/09544062JMES797>
- [6] Elahinia, Mohammad, Narges Shayesteh Moghaddam, Mohsen Taheri Andani, Amirhesam Amerinatanzi, Beth A. Bimber, a Reginald F. Hamilton. „*Fabrication of NiTi through Additive Manufacturing: A Review*”. *Progress in Materials Science* 83 (1. říjen 2016): 630–63. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.001>
- [7] Shishkovsky, I., I. Yadroitsev, a I. Smurov. „*Direct Selective Laser Melting of Nitinol Powder*”. *Physics Procedia, Laser Assisted Net shape Engineering* 7 (LANE 2012), 39 (1. leden 2012): 447–54. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.10.060>
- [8] Shiva, S., I. A. Palani, S. K. Mishra, C. P. Paul, a L. M. Kukreja. „*Investigations on the Influence of Composition in the Development of Ni–Ti Shape Memory Alloy Using Laser Based Additive Manufacturing*”. *Optics & Laser Technology* 69 (1. červen 2015): 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2014.12.014>
- [9] Saedi, Soheil, Ali Sadi Turabi, Mohsen Taheri Andani, Christoph Haberland, Haluk Karaca, a Mohammad Elahinia. „*The Influence of Heat Treatment on the Thermomechanical Response of Ni-Rich NiTi Alloys Manufactured by Selective Laser Melting*”. *Journal of Alloys and Compounds* 677 (25. srpen 2016): 204–10. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.161>

- [10] Marattukalam, Jithin J., Amit Kumar Singh, Susmit Datta, Mitun Das, Vamsi Krishna Balla, Srikanth Bontha, a Sreeram K. Kalpathy. „*Microstructure and Corrosion Behavior of Laser Processed NiTi Alloy*“. *Materials Science and Engineering: C* 57 (1. prosinec 2015): 309–13. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.067>
- [11] Haberland, Christoph, Horst Meier, a Jan Frenzel. „On the Properties of Ni-Rich NiTi Shape Memory Parts Produced by Selective Laser Melting“, 97–104. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 2013. <https://doi.org/10.1115/SMASIS2012-8040>.
- [12] Mahtabi, M. J., Nima Shamsaei, a M. R. Mitchell. „*Fatigue of Nitinol: The State-of-the-Art and Ongoing Challenges*“. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 50 (1. říjen 2015): 228–54. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.06.010>
- [13] Bernard, Sheldon, Vamsi Krishna Balla, Susmita Bose, a Amit Bandyopadhyay. „*Compression Fatigue Behavior of Laser Processed Porous NiTi Alloy*“. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 13 (1. září 2012): 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.04.010>
- [14] Wild, Michael de, Fabian Meier, Therese Bormann, Chaim B. C. Howald, a Bert Müller. „*Damping of Selective-Laser-Melted NiTi for Medical Implants*“. *Journal of Materials Engineering and Performance* 23, č. 7 (1. červenec 2014): 2614–19. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0889-8>
- [15] Wang, C., X. P. Tan, Z. Du, S. Chandra, Z. Sun, C. W. J. Lim, S. B. Tor, C. S. Lim, a C. H. Wong. „*Additive Manufacturing of NiTi Shape Memory Alloys Using Pre-Mixed Powders*“. *Journal of Materials Processing Technology* 271 (1. září 2019): 152–61. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.03.025>
- [16] *Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals*. Elsevier, 2021. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-01200-4>
- [17] Sing, S. L., a W. Y. Yeong. „*Laser powder bed fusion for metal additive manufacturing: perspectives on recent developments*“. *Virtual and Physical Prototyping* 15, č. 3 (2. červenec 2020): 359–70. <https://doi.org/10.1080/17452759.2020.1779999>
- [18] Gibson, Ian, David Rosen, a Brent Stucker. „*Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*“. New York, NY: Springer New York, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3>
- [19] Chang, Kuang-Hua. „*Chapter 14 - Rapid Prototyping*“. In *E-Design*, editoval Kuang-Hua Chang, 743–86. Boston: Academic Press, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382038-9.00014-4>

- [20] Mwangi, James Wamai, Linh T. Nguyen, Viet D. Bui, Thomas Berger, Henning Zeidler, a Andreas Schubert. „*Nitinol Manufacturing and Micromachining: A Review of Processes and Their Suitability in Processing Medical-Grade Nitinol*”. *Journal of Manufacturing Processes* 38 (1. únor 2019): 355–69. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.01.003>
- [21] Wu, Ming H. „*Fabrication of Nitinol Materials and Components*”. *Materials Science Forum* 394–395 (2002): 285–92. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.394-395.285>
- [22] Yan, Lina, Sin Liang Soh, Niyong Wang, Qianhui Ma, Wen Feng Lu, S. Thameem Dheen, A. Senthil Kumar, a Jerry Ying Hsi Fuh. „*Evaluation and Characterization of Nitinol Stents Produced by Selective Laser Melting with Various Process Parameters*”. *Progress in Additive Manufacturing* 7, č. 6 (1. prosinec 2022): 1141–53. <https://doi.org/10.1007/s40964-022-00289-4>
- [23] Duerig, T, A Pelton, a D Stöckel. „*An Overview of Nitinol Medical Applications*”. *Materials Science and Engineering: A* 273–275 (15. prosinec 1999): 149–60. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00294-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00294-4)
- [24] Stoeckel, D. „*Nitinol medical devices and implants*”. *Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies* 9, č. 2 (1. leden 2000): 81–88. <https://doi.org/10.3109/13645700009063054>
- [25] Wadood, Abdul. „*Brief Overview on Nitinol as Biomaterial*”. *Advances in Materials Science and Engineering* 2016 (6. listopad 2016): e4173138. <https://doi.org/10.1155/2016/4173138>
- [26] O’Toole, K., M. McGrath, a D. Hatchett. „*Transient characterisation and analysis of shape memory alloy wire bundles for the actuation of finger joints in prosthesis design*”, 2007. <https://www.semanticscholar.org/paper/Transient-characterisation-and-analysis-of-shape-of-O%27Toole-McGrath/a420bcb2594a6e11e9f3a12f0821cbd8508b48ed>
- [27] Viscuso, S., S. Pittaccio, M. Caimmi, G. Gasperini, S. Pirovano, E. Villa, S. Besseghini, a F. Molteni. „*Pseudoelastic Nitinol-Based Device for Relaxation of Spastic Elbow in Stroke Patients*”. *Journal of Materials Engineering and Performance* 18, č. 5 (1. srpen 2009): 805–13. <https://doi.org/10.1007/s11665-009-9418-6>
- [28] Pittaccio, S., S. Viscuso, M. Rossini, L. Magoni, S. Pirovano, E. Villa, S. Besseghini, a F. Molteni. „*SHADE: A Shape-Memory-Activated Device Promoting Ankle Dorsiflexion*”. *Journal of Materials Engineering and Performance* 18, č. 5 (1. srpen 2009): 824–30. <https://doi.org/10.1007/s11665-009-9405-y>
- [29] Tarkesh, Ehsan, a Mohammad Elahinia. „*Nonlinear Control Techniques for a SMA Active Ankle Foot Orthosis*”, 397–403. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 2009. <https://doi.org/10.1115/IMECE2007-43788>

- [30] Xu, Wei, Fei Shao, a Steven Hughes. „*Development of SMA overload protection device for osseointegrated trans-femoral implant prosthetic limb attachment system*“. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 1. prosinec 2002. <https://doi.org/10.1117/12.480371>
- [31] Duerig, T. W. „*Some Unsolved Aspects of Nitinol*“. *Materials Science and Engineering: A*, Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, 438–440 (25. listopad 2006): 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.072>

8 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Vzorek multikrystalického kovu. Každý vzor reprezentuje jiná zrna různých tvarů, orientací a velikostí. Černá barva indikuje mezery mezi zrny. Detail na vpravo ukazuje strukturu austenitické fáze atomového nitinolu zvané krystalická mřížka kubická prostorově středěná. Kostky jsou propojeny tak, aby každý roh byl ve středu jiné kostky. Vzdálenost do středu kostky z rohu je kratší než vzdálenost do sousedního rohu. Z toho vyplývá že sousedem každého atomu niklu jsou atomy titanu.....	4
Obrázek 2 - Fáze krystalové struktury NiTi vykazující (a) B19' martenzit a (b) B2 austenit.	5
Obrázek 3 - Typická křivka transformace versus teplota pro vzorek při konstantním zatížení, který je chlazen a zahříván. T_1 – transformační hystereze; M_s – začátek martenzitu; M_f – konec martenzitu; A_s – začátek austenitu; A_f – konec austenitu.....	6
Obrázek 4- (a) Krystal fáze beta. (b) Samoobslužné varianty související s dvojčaty, A, B, C, a D, po ochlazení a transformaci na martenzit. (c) Varianta A se stává dominantní při působení stresu. Po zahřátí se materiál vrátí do beta fáze a obnoví svůj původní tvar.	7
Obrázek 5 - Typické křivky napětí-deformace při různých teplotách vzhledem k transformaci, ukazují (a) austenit, (b) martenzit, (c) pseudoelastické chování.	8
Obrázek 6 - Předmartenzitická (R-fáze) transformace v diagramu závislosti napětí na teplotě	10
Obrázek 7 - Schematické znázornění transformace tvarové paměti	11
Obrázek 8 - Graf hystereze tepelné fázové transformace.....	12
Obrázek 9 - Změna mřížky při transformaci R-fáze	12
Obrázek 10 - Tepelně aktivované chování při změně fáze s R-fázovou složkou.....	13
Obrázek 11 - Chování tvarové paměti: křivky napětí-deformace pro (a) SLM a (b) konvenčně vyrobený NiTi (c) poměr mezi reverzibilním a maximálním napětím.....	14
Obrázek 12 - Superelasticitu: cyklické tlakové křivky namáhání a odlehčování pro (a) tepelně zpracované SLM a (b) konvenčně vyrobené NiTi; c) poměr mezi vratným a maximálním namáháním. Oba vzorky vykazují podobnou reverzibilní deformaci ($\epsilon_{rev}/\epsilon_{max}$) po 15 cyklech.....	15
Obrázek 13 - Vlastnosti napětí-deformace pro vzorek Nitinolové trubice při 30 °C.....	16
Obrázek 14 - Zkušební komora s řízenou teplotou pro analýzu nitinolových trubic zatížených tahem	17
Obrázek 15 - Změny křivky napětí-deformace získané ze vzorků Nitinolu v teplotním rozsahu 20–40 °C	18
Obrázek 16 - Mechanická odezva získaná ze vzorků Nitinolu v teplotním rozsahu 20–40 °C před transformací martenzitu.....	18
Obrázek 17 - Vztah mezi Youngovým modulem a teplotou před tvorbou martenzitu	19
Obrázek 18 - Schematický diagram znázorňující zaznamenané teploty fázové transformace.....	20

Obrázek 19 - Vliv následného tepelného zpracování na Vickerovu tvrdost SLM NiTi bohatého na Ni (Ni ₅₀ ,2Ti). Výsledky ukazují zvýšenou tvrdost v důsledku rozpouštěcího žíhání a také doby stárnutí. Stárnutí při 350 °C vykazuje vyšší tvrdost oproti 450 °C.	22
Obrázek 20 - Vliv parametrů zpracování LENS na (a): Vickersovu mikrotvrdost, (b) hustotu korozního proudu a (c) rychlost koroze vyrobených dílů z NiTi.	22
Obrázek 21 - Křivky napětí-deformace SLM NiTi bohatého na Ti do selhání pro různé směry (vpravo), stejně jako konvenčního NiTi až do iniciace trhliny. Orientace výroby nevykazuje významný vliv na chování v tlaku. Selhání SLM nastává dříve než k iniciaci trhliny u konvenčních.....	24
Obrázek 22- Křivky napětí-deformace SLM NiTi bohatého na Ni až do selhání pro různé směry (vpravo), stejně jako konvenční NiTi. Vzorky vyrobené s různými orientacemi vykazují podobné chování, ale odlišné od konvenčního NiTi.	25
Obrázek 23 - Křivky napětí-deformace SLM NiTi bohatého na nikl až do selhání pro rozpouštěcí žíhaný i stárnutý NiTi. Roztokové žíhání zvyšuje napětí a deformaci při porušení a zároveň degraduje plató. Následné stárnutí viditelně vykazuje plató, ale nižší napětí a napětí při selhání.....	26
Obrázek 24 - Hodnoty kritického napětí na začátku plató (plná čára) a mez kluzu (přerušovaná čára). Stárnutí výrazně zvyšuje mez kluzu, zatímco podmínky stárnutí nejsou tak důležité	27
Obrázek 25 - Vliv amplitudy napětí na maximální akumulaci deformace při 106 cyklech vzorků NiTi s různou pórovitostí (Hodnoty S_y jsou 368 ± 60 , 656 ± 84 a 971 ± 20 pro 80 %, 90 % a plně husté, v tomto pořadí.)	28
Obrázek 26 - Porovnání tlumicích vlastností mezi SLM a konvenčně vyráběným NiTi. Zóna A: Martenzit; Zóna B: Martenzit až austenit; Zóna C: Austenit.	29
Obrázek 27 - Morfologie předlegovaných NiTi prášků připravených (a) NANOVAL a (b) procesem EIGA. Technika NANOVAL je spojena s tvorbou vysokého počtu dutých částic, adhezí menších částic k velkým a vysokým obsahem nečistot, zatímco technika EIGA vykazuje několik nedokonalých částic.....	36
Obrázek 28 - Schéma přípravy NiTi prášku technikou NANOVAL. Ingot NiTi se nejprve roztaví v kelímku v autoklávu a následně se při průchodu tryskou přemění na kapičky prášku.	37
Obrázek 29 - Schéma přípravy NiTi prášku metodou EIGA. Ingot NiTi je nejprve roztaven pomocí indukční cívky bez jakéhokoli fyzického kontaktu a následně se při průchodu tryskou přemění na kapičky prášku.	37
Obrázek 30 - Vliv vložené energie na zachycení nečistot prostřednictvím AM zpracování. Tento údaj ukazuje, že hustota energie by neměla překročit 200 J/mm ³ , aby byla zajištěna přípustná úroveň obsahu nečistot na základě ASTM F2063-05 v konečném produktu.....	38
Obrázek 31 - Optické snímky SLM NiTi: (a) boční pohled vysvětluje protáhlá zrna zobrazující sloupcovou konfiguraci ve tvaru mřížky a (b) pohled shora popisuje tvorbu zrn ve tvaru S jako výsledek laserových pohybů	40
Obrázek 32 - Mikrofotografie SEM ukazující vliv dvou různých průměrů paprsku 128 lm (vlevo) a 61 lm (vpravo) na úroveň přilnavých částic a také na nejvyšší kvalitu povrchu SLM NiTi: (a) vyrobeno vertikálně; b) vyrobené vodorovně. Fokuzovaný laserový paprsek snižuje množství přilnavých částic. Divergentní laser zlepšuje horní povrch vertikálně vyrobeného, zatímco ostře zaostřený laser má za následek hladší povrch pro horizontální. (Šipky ukazují horní povrchy obou vzorků.)	42

- Obrázek 33 - Mikrofotografie SEM ukazující vliv měnících se parametrů laseru na velikost zrna hustých vzorků NiTi za použití techniky LENS: (a) jako přijatý prášek; (b) $P = 300 \text{ W}$, $v = 10 \text{ mm/s}$; (c) $P = 500 \text{ W}$, $v = 10 \text{ mm/s}$; (d) $P = 500 \text{ W}$, $v = 15 \text{ mm/s}$. Zatímco zvýšený výkon laseru zvětšuje šířku a délku zrna, změna rychlosti skenování nevykazuje významný vliv na velikost zrna.....43
- Obrázek 34 - Optické mikrofotografie (vlevo) a barevné mapy EBSD (vpravo) ukazující vliv výkonu laseru na tvar a orientaci zrna: (a) $P = 56 \text{ W}$, $v = 133 \text{ mm/s}$; (b) $P = 92 \text{ W}$, $v = 133 \text{ mm/s}$. Barevná mapa ukazuje různé orientace zrn. Zvýšený výkon laseru zlepšuje krystalografické vlastnosti, avšak výsledný produkt obsahuje vyšší počet pórů mezi sousedními vrstvami.....44
- Obrázek 35 - SEM mikrofotografie ukazující vliv měnících se parametrů laseru na velikost zrna (a) $P = 200 \text{ W}$, $v = 10 \text{ mm/s}$, $t = 0,127 \text{ mm}$, porozita = 92 %; (b) $P = 200 \text{ W}$, $v = 10 \text{ mm/s}$, $t = 0,254 \text{ mm}$, porozita = 85 %; a (c) $P = 150 \text{ W}$, $v = 20 \text{ mm/s}$, $t = 0,254 \text{ mm}$, 30 porozita = 72 %. Snížený vstup energie v nepřítomnosti epitaxního růstu má za následek zvětšení zrn.....44
- Obrázek 36 - SEM snímky ukazující vliv složení materiálu na mikrostrukturu (a) Ni45Ti, (b) Ni55Ti a (c) Ni50Ti. Ekviatomový NiTi představuje nejrovnoměrnější, nejjemnější a nejlépe zabalená zrna ve srovnání s ostatními dvěma složeními45
- Obrázek 37 - Mikrostruktura SLM NiTi: (a) ve středu, (b) na okraji v blízkosti podpěr. Tmavě šedé částice indikují tvorbu Ti2Ni. Oblasti poblíž nosičů vykazují zvětšená zrna a také fáze bohaté na Ti v důsledku nižší kapacity tepelného toku.....46
- Obrázek 38 - Plně husté NiTi tyče: (a) vyrobené vertikálně mají hladký povrch, (b) vyrobené horizontálně mají za následek hrubší povrch46
- Obrázek 39 - SEM snímky SLM NiTi zpracované při různém obsahu kyslíku ve výrobní komoře: (a) 0,1 %, (b) 2 % a (c) 10 %. Nízká hladina kyslíku během výroby snižuje kuličkový efekt a tím i mikrostrukturální defekty v konečném produktu47
- Obrázek 40 - Vznik trhlin byl důsledkem různého energetického vstupu pro SLM Ni44.3Ti. Přijatelné trhliny jsou pozorovány pro energetické vstupy vyšší než 300 J/mm^3 s výkonem laseru vyšším než 70 J/mm^3 48
- Obrázek 41 - Mikrostruktury tištěných stentů s vyznačeným výkonem laseru, rychlostí skenování a hustotou energie. První řádek (a–c) označuje stejný výkon laseru při různých rychlostech skenování; druhý řádek (d–f) označuje stejnou rychlost skenování při různých výkonech laseru; třetí řádek (g–i) označuje kombinaci různých výkonů laseru a rychlostí skenování. Všechny obrázky byly následně zpracovány pomocí standardní šedé barvy. Červené barevné šipky označují tvorbu sloupcových zrn. Měřítko: $100 \mu\text{m}$49
- Obrázek 42 - Stent je zobrazen v řezu na vnitřní krční tepnu, udržuje průchodnost cév a průtok krve do mozku. Stent také připevňuje volné zbytky ke stěně cévy, čímž snižuje riziko embolizace a mrtvice. 52
- Obrázek 43 - Výrobek Hemobahn obsahuje superelastický Nitinolový drát do PTFE. Stentgrafty, jako jsou tyto, se používají k vyloučení aneurismů, k poskytnutí umělé náhrady poraněných cév nebo k prevenci restenózy po angioplastice.....52
- Obrázek 44 - Stenty jsou často vyrobeny z laserem řezaných hadiček. V tomto případě laserový paprsek prořízne zářez menší než $25 \mu\text{m}$ v tloušťce přes $200 \mu\text{m}$53
- Obrázek 45 - Zařízení pro tkáňovou ablací RITA využívá čtyři ostře zakřivené tubulární jehly, které se po zavedení přes trokar nasazují z rovné jehly.....54
- Obrázek 46 - Nasazení filtru TrapEasevenacava55

Obrázek 47 - Nasazení a vytažení horizontového stentu (Endocare).....	56
Obrázek 48 - Endoskopické nástroje Surgical Innovations používají nitinolové tyče k ovládnání nůžek, chapadel atd. Opletené lanko z nerezové oceli (viditelné ve středu chapadla) se používá k napnutí kloubů a uzamkne nástroj v předem určeném tvaru, jakmile projde trokarem	57
Obrázek 49 - Nitinolová hadička s vnitřním ovládacím drátem umožňuje tomuto uchopovači o průměru 0,8 mm pracovat v uzlu.	58
Obrázek 50 - Cyklus výkonnosti produktu stentu je zobrazen na typické superelastické křivce napětí-deformace. Osa x představuje interferenci průměru stentu s cévou (např. neomezený stav vlevo představuje nastavený průměr tvaru 10 mm, 1 mm interference průměr 9 mm atd.). Stent se upevní v katétru, sleduje křivku od A do B, a poté se odlehčí, dokud se v bodě C nedosáhne rovnovážného napětí. Zatížení a vyjmutí (D a E) vykazují dramaticky odlišné poddajnosti.	60
Obrázek 51 - Nitinolový bezkloubový drapák (a) je zobrazen na MRI, když je vložen do grapefruitu (b).	61
Obrázek 52 - MR snímek zavádění stentu z katétru.....	61
Obrázek 53 - Nitinolové vrtáky používané pro procedury kořenových kanálků jsou mnohem odolnější vůči selhání, když se vrták vychýlí z kurzu po měkkém nervu zubu.	62
Obrázek 54 - Výsledky několika únavových testů jsou superponovány, včetně testů na drátu (prvních pět popisek) a testů stentů vyříznutých laserem z hadičky (poslední čtyři popisky). Legenda popisuje střední kmeny použité v jednotlivých testech. Údaje o stentu byly stanoveny po uvolnění na střední napětí, testy drátu jsou označeny (buď zatížení nebo uvolnění na střední napětí). Referenční údaje Kim a Miyazaki byly testovány bez průměrného napětí.	62
Obrázek 55 - Modifikovaný Goodmanův diagram lze použít k analýze účinků středního napětí na únavovou životnost. Klasická Goodmanova teorie spojuje mez únosnosti s mezí pružnosti, ale která mez pružnosti omezuje klasickou elasticitu nebo superelasticitu? Důkazy naznačují, že skutečná křivka je nelineární, odchýlí se podél klasické meze pružnosti a končí na hranici superelasticity.....	63
Obrázek 56 - Stent Paragon je jedinečný v tom, že je vyroben z martenzitického nitinolu a nepoužívá tvarovou paměť ani superelastické vlastnosti.	64
Obrázek 57 - Potenciodynamické výsledky jsou porovnány pro tři běžné lékařské materiály v 37°C Hankově roztoku, což ukazuje, že NiTi je zhruba mezi Ti-6-4 a 316L. Tyto výsledky byly potvrzeny mnoha nezávislými výzkumníky..... Chyba! Záložka není definována.	
Obrázek 58 - Testování anodické polarizace při 37°C Hankovo řešení porovnává několik různých povrchových úprav nitinolu: NT, přírodní oxid zpracovávající; EP, elektrolyticky leštěné; AA, elektrolyticky leštěný a stárnutý na vzduchu, aby se vrátil světle modrý oxid; a PA, elektrolyticky leštěné a pasivované.....	66
Obrázek 59 - V řezu je zobrazena nitinolová vzpěra 12 týdnů po implantaci Chyba! Záložka není definována.	
Obrázek 60 - Křivky napětí-deformace několika přírodních biologických materiálů jsou superponovány s křivkami nerezové oceli a nitinolu. Blízká podobnost nitinolu s přírodními materiály vede k rychlejšímu hojení a menšímu traumatu okolní tkáně. Chyba! Záložka není definována.	
Obrázek 61 - Pseudotwinning struktury B2. Vložka (vpravo nahoře) zobrazuje dvě buňky B2 se dvěma (1 1 0) stínovanými rovinami. Atomové pozice ukazují průměty těchto dvou rovin, s (1 1 2)	

dvojitou rovinou zobrazenou na hraně. Mateřská struktura je zobrazena pod rovinou dvojčat a polohy zdvojených atomů jsou zobrazeny výše (se šipkami označujícími smykové posuny).....	71
Obrázek 62 - Teoretická struktura odvozená z pseudotwinningu	72
Obrázek 63 - Typická řada tahových křivek jako funkce teploty	74
Obrázek 64 - Série tahových zkoušek na různá napětí (ne cykly, ale každý jedinečný vzorek). Odlehčovací tuhosti jsou znázorněny přerušovanými čarami. Drát o průměru 0,75 mm je zpracován za studena a regenerován s 50,8 % niklu a zkušební teplota je 0 °C (Af je přibližně -15 °C).....	75
Obrázek 65 - Vynesený modul (tuhost) se vynese proti deformačnímu přetvoření.....	75
Obrázek 66 - Po 12% tahové deformaci při 0 °C je martenzit dočasně stabilizován dislokační sítí a je zabráněno superelastickému návratu do austenitu.	76
Obrázek 67 - Ohýbání vytváří neutrální osu (přerušovaná čára) bez napětí sítě. Na výše uvedeném profilu ohnutého drátu je superponovaná křivka napětí-deformace (otočená o 90°) s vysoce asymetrickými vlastnostmi předpjatého Nitinolu znázorněnými modře. Snadný tok materiálu na tlakové straně tlačí neutrální osu prudce na tahovou stranu.....	77
Obrázek 68 - Tepelné zotavení drátu ohnutého výše uvedeným způsobem probíhá neobvyklým způsobem, ohýbá se na ostřejší poloměr, než se konečně narovná. Tento test je čtyřbodový ohybový test – jednotky průhybu lze považovat za libovolné.	77
Obrázek 69 - Starý 50,8% nitinolový drát je natažen třikrát do progresivně většího napětí. Důkazy každého předchozího cyklu zůstávají na tvaru následných deformací. Materiál si „pamatuje“, jak daleká byla každá deformace.	78
Obrázek 70 - Tenkostěnné trubky z 50,8 % Ni nitinolu se deformují ve 2 % v krutu a poté v různé míře v tahu (všechno se provádí při kontrole napětí, takže během kroucení nevzniklo žádné axiální napětí). Ekvivalentní napětí jsou von Misesovým výpočtem.....	79

9 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Parametry tepelného zpracování dosahované různými skupinami.	15
Tabulka 2- Teplotní závislost Youngova modulu v premartenzitické oblasti.....	19
Tabulka 3 - Mechanické chování SLM a konvenčního Ti bohatého (Ni50,2Ti) pro tlakové zatížení až do porušení.....	23
Tabulka 4 - Mechanické chování SLM a konvenčního NiTi bohatého na Ni (Ni50,7Ti) pro tlakové zatížení až do porušení.	24