



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

PŘÍPRAVA INTERMETALICKÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI SYSTÉMU NI-TI Z CS DEPOZITŮ BINÁRNÍ SMĚSI PRÁŠKŮ

REACTION SYNTHESIS OF BULK INTERMETALLIC MATERIALS IN TI NI SYSTEM FORM
KINETIC SPRAYING DEPOSITS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MARTIN DYČKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. VÍT JAN, Ph.D.

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Martin Dyčka

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Příprava intermetalických materiálů na bázi systému Ni-Ti z CS depozitů binární směsi prášků

v anglickém jazyce:

Reaction synthesis of bulk intermetallic materials in Ti Ni system form kinetic spraying deposits

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Příprava intermetalických materiálů na bázi aluminidů niklu klasickou metalurgií vyžaduje velmi náročné postupy vakuové metalurgie. Alternativou k vakuové metalurgii je prášková metalurgie, kde ale jsou výrobky omezeny tvarem extrudovaných profilů, nebo finanční náročností lisovacích forem. Navrhované téma pracuje s myšlenkou přípravy objemového materiálu reakční difuzní syntézou z objemového nástřiku základních materiálů metodou cold-spray.

Cíle bakalářské práce:

Teoretická orientace v problematice přípravy a využití intermetalických materiálů. Experimentální příprava intermetalik z prekurzorů vytvořených nízkoteplotním kinetickým naprašováním, příprava vzorků, jejich difuzní žíhání, analýza změn v mikrostruktuře vzorků a návrh úprav technologie pro konečné získání homogenního intermetalického materiálu.

Seznam odborné literatury:

Diffusion in Solids By Paul Shewmon; Minerals, Metals, & Materials Society

Chemistry in Motion: Reaction-Diffusion Systems for Micro- and Nanotechnology By Bartosz A. Grzybowski; Wiley

Intermetallics By Gerhard Sauthoff; Wiley-VCH Verlag GmbH

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2014/2015.

V Brně, dne 3.2.2015

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá intermetalickými fázemi vznikajícími v binárním systému nikl-titan. V teoretické části jsou popsány intermetalika na bázi titanu, difuze a způsoby výroby intermetalik. V experimentální části byl použit nástřik směsi prášků niklu a titanu vytvořený metodou cold spray. Byly sledovány změny v mikrostrukturu v závislosti na teplotě žíhání. Výsledková část obsahuje fotografie mikrostruktury a lomových ploch, hodnoty mikrotvrdomosti jednotlivých fází a výsledky chemických analýz.

Klíčová slova

Nikl, titan, intermetalika, difuze, cold spray

ABSTRACT

Bachelor's thesis deals with intermetallic compounds which are formed in nickel-titanium binary system. The theoretical part of this thesis deals with the best known titanium based intermetallics, diffusion and possible processing technologies of intermetallic materials. In experimental part, a nickel-titanium coating created by cold spray technique was used. The changes in microstructure depending on annealing temperature were analysed. The results contain photographs of microstructure and fractures, values of microhardness and results of chemical analyses.

Key words

Nickel, titanium, intermetallic compounds, diffusion, cold spray

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

DYČKA, M. *Příprava intermetalických materiálů na bázi systému Ni-Ti z CS depositů binární směsi prášků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 68 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Vít Jan, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma *příprava intermetalických materiálů na bázi systému Ni-Ti z CS depozitů binární směsi prášků* vypracoval samostatně za použití odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny a řádně citovány v seznamu použité literatury této práce.

Datum: 29.5.2015

.....

Martin Dyčka

PODĚKOVÁNÍ

Tímto děkuji vedoucímu mé bakalářské práce doc. Ing. Vítu Janovi, Ph.D. za vedení práce, za mnoho cenných rad, za podporu a trpělivost. Poděkování patří také Mgr. Janu Čuperovi za ochotu a pomoc při získávání potřebných dat. Velké poděkování patří mé přítelkyni, rodině a přátelům za povzbuzování a podporu v těžkých chvílích.

OBSAH:

1. CÍLE PRÁCE	3
2. ÚVOD	4
2.1 <i>Historie použití intermetalik.....</i>	4
3. TEORETICKÁ ČÁST	5
3.1 <i>Intermetalika na bázi titanu</i>	5
3.1.1 FeTi, CoTi.....	5
3.1.2 Ti ₃ Al.....	6
3.1.3 TiAl	7
3.1.4 TiAl ₃	8
3.1.5 NiTi	8
3.2 <i>Difuze</i>	11
3.2.1 Mechanismy difuze	11
3.2.2 První Fickův zákon	14
3.2.3 Druhý Fickův zákon.....	15
3.2.4 Kirkendallův jev.....	16
3.3 <i>Systém Ni-Ti.....</i>	17
3.3.1 Titan	17
3.3.2 Nikl	18
3.3.3 Fázový diagram Ti-Ni.....	18
3.4 <i>Technologie výroby intermetalik.....</i>	20
3.4.1 Odlévání.....	20
3.4.2 Prášková metalurgie.....	21
3.4.2.1 Spékání	21
3.4.2.2 Reakční syntéza.....	22
3.4.2.3 Lisování zatepla.....	23
3.4.2.4 Technologie nástřiků	24
4. Experimentální část.....	25
4.1 <i>Experimentální metody.....</i>	25
4.1.1 Světelná mikroskopie.....	25
4.1.2 Elektronová mikroskopie	26
4.1.3 Měření mikrotvrdosti	28
4.2 <i>Popis experimentálního materiálu</i>	29
4.3 <i>Cold spray.....</i>	29
4.4 <i>Příprava vzorků.....</i>	31
4.5 <i>Termodynamika vzniku intermetalik v systému Ni-Ti</i>	32
5. Výsledky experimentů.....	35
5.1 <i>Vzorek tepelně nezpracovaný</i>	35
5.2 <i>Vzorek žíhaný na 600 °C</i>	37
5.3 <i>Vzorek žíhaný na 700 °C</i>	40
5.4 <i>Vzorek žíhaný na 800 °C</i>	43
5.5 <i>Vzorek žíhaný na 900 °C</i>	46
5.6 <i>Vzorek žíhaný na 1000 °C</i>	50
5.7 <i>Vzorek žíhaný na 1000 °C s následným rychlým ochlazením.....</i>	54
6. DISKUZE VÝSLEDKŮ	57

7. ZÁVĚR	62
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	63
9. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	65
10. SEZNAM OBRÁZKŮ:	66

1. CÍLE PRÁCE

Cílem práce je prozkoumat možnosti výroby nikel-titanových intermetalik v využitím technologie cold spray. Mnoho literárních studií se zabývá výrobou intermetalika NiTi pomocí různých technologií. Další intermetalika složená z těchto 2 prvků a další struktury vyskytující se ve fázovém diagramu Ti-Ni jsou prozkoumány jen málo.

V teoretické části práce bylo cílem vytvořit ucelený přehled a stručný popis používaných intermetalických sloučenin na bázi titanu. Dále popsání fyzikálně-chemických dějů provázejících vznik těchto sloučenin z kineticky naprášeného depozitu. Pozornost je především věnována difuzi, její podstatě, mechanismům a Kirkendallovu jevu.

Experimentální část se zabývá rozborem změn v mikrostruktuře při tepelném zpracování experimentálního materiálu. Především je sledována spojitost s rovnovážným diagramem a rychlost tvorby nových fází i jejich morfologie.

V diskuzi výsledků jsou výsledky všech experimentů porovnány mezi sebou a jsou diskutovány principy vedoucí ke vzniku daných struktur.

2. ÚVOD

Intermetalika je zkrácený a zjednodušující název pro intermetalické fáze a sloučeniny vzniklé kombinací kovů (popřípadě i ostatních prvků), které tvoří obrovské množství různých skupin materiálů. Podle nejjednodušší definice (Schulze, 1967; Girgis, 1983) jsou intermetalika sloučeniny kovů, jež zauímají jinou krystalickou strukturu než jakýkoli ze zúčastněných kovů. Během posledních 20 let byly a stále jsou tyto materiály v popředí zájmu materiálových vědců, zejména díky jejich potenciálnímu použití za vysokých teplot. V průběhu této doby se ovšem objevily některé (pro kovy netypické) vlastnosti: fyzikální, mechanické nebo elektrické, které předurčují použití těchto materiálů v nejrůznějších oborech lidské činnosti, od strojírenství a elektrotechniky až po medicínu. [1]

Mezi intermetaliky je velice obtížné určit nejdůležitější materiály, už proto, že nachází nejrůznější uplatnění a jsou často ve své funkci nenahraditelné nebo jen obtížně nahraditelné. V experimentální části je zkoumán vliv tepelného zpracování na strukturu nástřiku niklu a titanu. Proto pro teoretickou část této práce byla jako studovaná oblast zvolena intermetalika na bázi titanu.

Hlavní vlastnosti intermetalik jsou v souhrnu tyto: vysoká teplota tavení, vysoká tepelná vodivost, nízká hustota, vysoká pevnost, zvláště za vysokých teplot, dobrá odolnost proti oxidaci za zvýšených teplot (díky tvorbě oxidických filmů, pouze však u některých druhů), nízká houževnatost, křehký lom za pokojové teploty a problémy s výrobou. [2] [3] [4]

Intermetalika se dají rozdělit podle složení do několika základních skupin: aluminidy niklu, aluminidy titanu, aluminidy železa a ostatní, jako například silicidy, sloučeniny niklu a titanu a další. [2]

2.1 Historie použití intermetalik

První použití těchto materiálů je nemožné s jistotou určit. Polykomponentní slitiny s nízkou teplotou tavení jsou používány odedávna, ovšem o jejich cíleném využití je možno mluvit až zhruba od konce 19. století. Intermetalické sloučeniny, nebo v počátcích metalurgie spíše slitiny s jejich obsahem, byly používány především pro svou vysokou tvrdost a odolnost vůči opotřebení. Zároveň si však zachovávají některé kovové vlastnosti, díky tomu je lze leštit a vyrábět z nich dekorativní předměty. Nejstarší archeologické nálezy svědčící o použití takových materiálů jsou ze starého Egypta, kde byly nalezeny nástroje s povrchovou vrstvou tvořenou Cu_3As . Stáří těchto nástrojů se datuje do roku 2500 př. n. l. Dalším známým nálezem jsou zrcadla z Číny stará 2000 let vytvořená z cínového bronzu s vysokým obsahem cínu a s obsahem fáze $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$. Milníkem v použití intermetalických sloučenin byl objev amalgamu ($\text{Hg}+\text{Ag}$) v roce 1826 ve Francii. Použití podobných materiálů k dentálním aplikacím je dle archeologických nálezů doloženo však již ze staré Číny kolem roku 600 n. l. [1]

Teprve s prudkým rozvojem poznání počátkem minulého století a rozvojem metalurgie se intermetalické fáze dostaly do popředí vědeckého zájmu. V prvních desetiletích začaly vznikat fázové diagramy a prováděly se experimenty za účelem stanovení mechanických a fyzikálních vlastností. Při těchto měřeních byla zjištěna vysoká křehkost a zkoumány její příčiny. Ovšem tato vlastnost většiny intermetalických fází zabránila jejich použití jako konstrukčního materiálu. První průmyslové aplikace využívaly magnetických vlastností některých intermetalik. Společně s výbornou odolností proti opotřebení byly použity jako magnetické hlavy v kazetových přehrávačích. Objev aluminidů a jejich vlastností v 60. letech znamenal velký posuv v použití intermetalických materiálů. Aluminidy titanu (Ti_3Al a TiAl) se začaly používat pro povrchovou ochranu různých součástí před žářem díky své vysoké stabilitě za vysokých teplot. Významným krokem vpřed ve vývoji žárupevných materiálů bylo použití fáze Ni_3Al jako sekundární vytvrzující fáze v superslitinách na bázi niklu. Tyto slitiny jsou hojně používány dodnes. [1]

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Intermetalika na bázi titanu

Obecně jsou vlastnosti intermetalik na bázi titanu tyto: výborné mechanické vlastnosti za vysokých teplot, výrazně nižší hustota a vyšší měrná pevnost v porovnání se superslitinami na bázi niklu, odolnost proti creepu až do teploty 1000 °C a odolnost proti oxidaci do teplot okolo 900 °C. Titan a jeho slitiny jsou známy díky své odolnosti proti opotřebení, která je ještě lepší než u vysokopevných ocelí; to je také důvod, proč je jejich použití jako nástřiku efektivní způsob ke snížení opotřebení otěrem. Navíc jejich nízký modul pružnosti je činí vhodnými k medicínským aplikacím. Nízký modul pružnosti je výhodný díky tomu, že se tyto materiály pak svým elastickým chováním více blíží k chování kostí. Při nahrazení části kosti například trnem, na němž je kloubní náhrada, pak dochází k rovnoměrnějšímu rozložení napětí mezi kostí a implantátem. [1]

Další potenciální průmyslové využití těchto intermetalik jsou: rotory turbodmychadel, hlavy pístů diesellových motorů, rotory turbokompresorů tryskových motorů nebo lopatky turbín. [2]

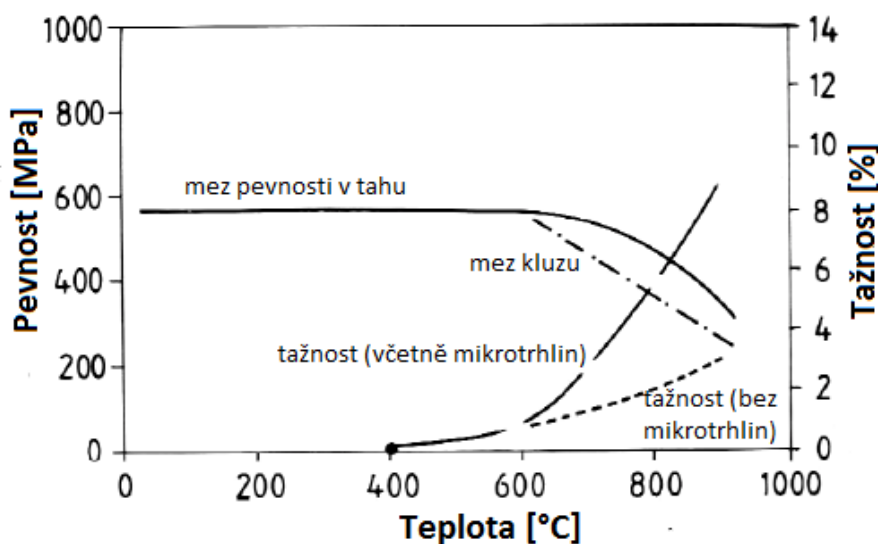
3.1.1 FeTi, CoTi

FeTi s krystalovou strukturou B2 je jedním ze slibných kandidátů pro použití jako absorpční materiál pro absorpci vodíku. Disociovaný vodík mění substrukturu na rhombickou, tj. tvořenou stabilními hydridy. Tento děj je vratný. FeTi s větší koncentrací Ti oproti stechiometrickému poměru se snadněji hydrogenizuje, protože titan funguje jako katalyzátor této reakce. Sekundární fáze, například oxidy, zkracují inkubační dobu vzniku hydridů. Nežádoucí je kontakt s kyslíkem, který již za pokojové teploty reaguje s povrchem a následně znemožňuje reakci s vodíkem. [5]

CoTi je další materiál schopný tvořit hydridy a tudíž je použitelný pro stejný účel. Bylo zjištěno, že ještě lepší vlastnosti pro uložení vodíku mají ternární sloučeniny na bázi (Fe,Co)Ti nebo (Fe,Ni)Ti. Mechanismus plastické deformace byl u CoTi důkladně studován, protože tato fáze vykazuje neobvyklou závislost meze kluzu na teplotě stejně jako NiTi. Toto chování je vysvětlováno změnou počtu valenčních elektronů a tudíž změnou atomových vazeb. Tento mechanismus ale dosud nebyl přesně popsán. [5]

3.1.2 Ti₃Al

Tato fáze zaujímá hexagonální krystalovou strukturu D019, která je také známa jako α_2 fáze. Do oblasti zájmu materiálových vědců se dostala již v 50. letech díky své nízké hustotě. Do teploty 600 °C tento materiál vykazuje křehké chování s žádnou plastickou deformací před dosažení meze pevnosti. Od teploty 600 °C dochází k nárůstu plastických vlastností a již se dá určit mez kluzu (*obr. 1*, [5]). Tato změna je vysvětlována aktivováním dalších skluzových systémů a splněním von Missesova kritéria [6]. V D019 struktuře je obecně k dispozici 5 nezávislých skluzových systémů. Ovšem následující práce prováděné na monokrystalu ukázaly, že napětí potřebná pro pohyb dislokací v různých skluzových systémech se od sebe výrazně liší, proto se při plastické deformaci polykrystalu neaktivují všechny potenciálně vhodné skluzové systémy. Protože u hexagonální struktury nedochází k dvojčatění, což by snížilo vnitřní napjatost, a počet skluzových systémů je nízký, napětí se hromadí na hranici zrn, kde se následně iniciují trhliny. Bylo vytvořeno mnoho prací zabývajících se zvýšením plastických vlastností Ti₃Al. Jako jedna z možných cest se ukázalo legování niobem, přičemž obsah niobu se postupně zvyšoval až k 30 at. %. Tak velký obsah niobu vede ke vzniku vícefázové struktury. [5] [7]



Obr. 1: Závislost meze pevnosti a tažnosti na teplotě.

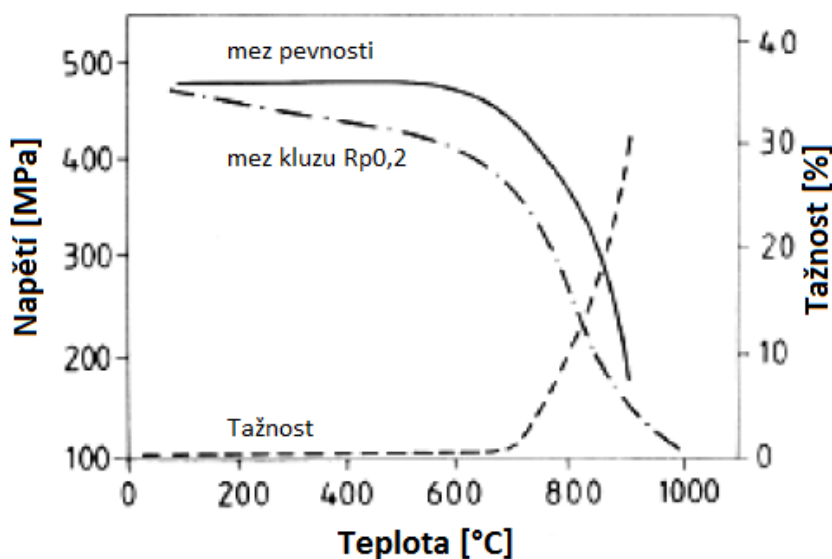
Materiály na bázi Ti₃Al-Nb se používaly na komponenty parních turbín. Nevýhoda této slitiny byla kromě křehkosti také absence odolnosti proti oxidaci za vysokých teplot. Hliník je sice přítomen, ale jeho aktivita je příliš malá na to, aby zformoval ochrannou vrstvu Al₂O₃ na povrchu. Kvůli této nevýhodě se pozornost přesunula k jiným aluminidům titanu s vyšším obsahem hliníku. [5]

3.1.3 TiAl

Aluminid titanu TiAl je také znám jako γ -fáze, krystalizuje v krystalové struktuře L1₀. Její mechanické vlastnosti jsou horší než u Ti₃Al, odolnost proti oxidaci je však výrazně lepší, srovnatelná s vlastnostmi superslitin na bázi niklu. Oproti nim má lepší hustotu a tepelnou vodivost, srovnatelné creepové a oxidační chování, ale má menší tažnost i mez pevnosti. [5]

Podobně jako u Ti₃Al nevykazuje TiAl do teploty přibližně 700 °C žádné plastické vlastnosti. Nad touto teplotou je plastická deformace umožněna díky teplotně aktivovaným dislokacím (*obr. 2*, [5]). Zvýšení pevnostních a plastických vlastností lze docílit snížením množství Al ve slitině, čímž vzniká dvoufázová struktura tvořená TiAl a sekundární fází Ti₃Al. Optimálního poměru mezi pevnostními a plastickými vlastnostmi se dosahuje přesnou mikrostrukturou, která se ovlivňuje především mechanickým nebo tepelným zpracováním. Snížení obsahu hliníku na 48 at. % i níž ovšem způsobuje snížení odolnosti proti oxidaci za vysokých teplot. Minimálně 50 at. % Al je potřeba k vytvoření stabilní vrstvy Al₂O₃ na povrchu. Při sníženém množství hliníku reaguje kyslík s TiAl, přičemž výsledek této reakce je slabá vrstva Al₂O₃ a pod ní velmi křehká vrstva Ti₃Al - většinou již s trhlinami. [5]

Vývoj materiálů na bázi TiAl je světově velice pokročilý, bylo vyzkoušeno mnoho aplikací. Například se z TiAl vyráběly části parních turbín nebo ventily spalovacích motorů. Dále se z něj vyráběly rotory turbodmychadel, oproti tradičním superslitinám došlo k úspoře hmotnosti i ceny. V poslední době se zkoumá, stejně jako u Ti₃Al, vliv legování niobem za účelem dalšího zvýšení mechanických vlastností i odolnosti proti oxidaci. [5]



Obr. 2: Závislost meze pevnosti, smluvní meze kluzu a tažnosti na teplotě pro TiAl.

3.1.4 TiAl₃

Tento aluminid typu MA_3 zaujímá hexagonální krystalovou strukturu $D0_{22}$, která je běžná i pro ostatní aluminidy se stejným stechiometrickým poměrem. Vysoký podíl hliníku je výhodný jak z hlediska nízké hustoty, tak z hlediska odolnosti proti oxidaci. Rozsah homogenity této fáze je úzký, snížení obsahu hliníku vlivem oxidace má velký vliv na vlastnosti. Legováním V, Nb nebo Ta se rozsah homogenity rozšiřuje, což otevírá prostor k dalšímu výzkumu. [5]

Další třífázové aluminidy typu $Al_{65}Ti_{25}M_6$ (kde M je Cr, Fe, Co, Mn, Cu) zaujímají kubickou krystalovou strukturu $L1_2$. Očekávání vyšší plasticity, díky vyššímu počtu nezávislých skluzových systémů dle von Misesova kritéria, vedlo k intenzivnímu výzkumu těchto materiálů. Problémem je již zmíněný úzký rozsah homogenity a stále přetrvávající křehkost. [5]

3.1.5 NiTi

Vzhledem k tomu, že je tento materiál předmětem experimentální části, bude jeho popis nyní věnována podstatně větší pozornost než u ostatních intermetalik.

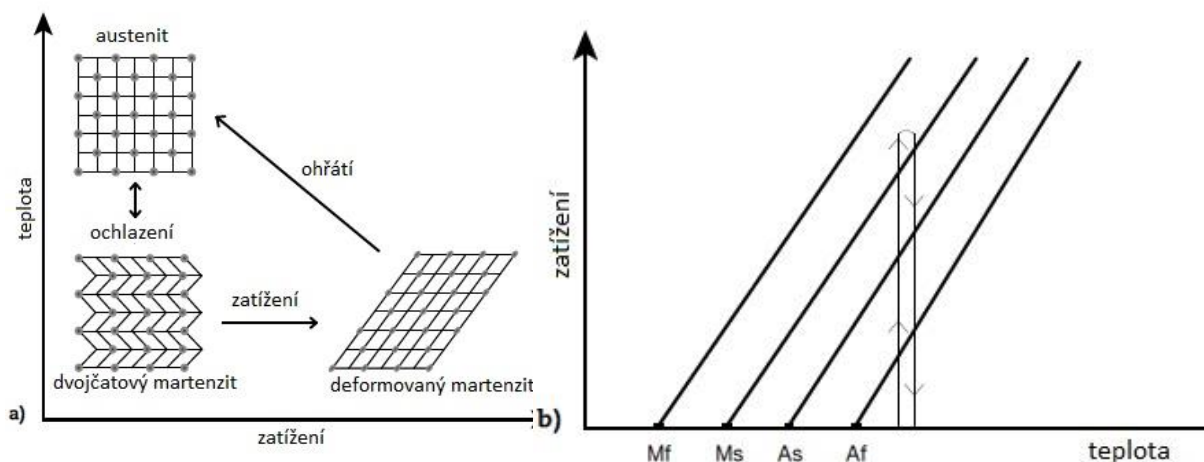
Fáze NiTi má uspořádanou kubickou prostorově středěnou mřížku typu B2. Teplota tání je $1310\text{ }^\circ\text{C}$, má zvětšený rozsah homogenního výskytu ve fázovém diagramu. NiTi je zajímavé tím, že se vyskytuje ve dvou modifikacích v závislosti na teplotě. Za vyšších teplot zaujímá NiTi mřížku austenitického typu B2. Při pomalém ochlazení dochází k rozpadu na směs fází Ni_3Ti a $NiTi_2$. Při rychlém ochlazení však prochází přeměnou martenzitického typu, výsledná struktura je monoklinická s mřížkou B19. Tato transformace umožňuje efekt tvarové paměti. [2] [5]

Úspěch intermetalika NiTi (často též nazývaný nitinol, což vzniklo z názvu výzkumného ústavu Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) přišel právě díky jeho dobře známým vlastnostem: superelasticitě a pseudoplasticitě (*obr. 3*, [2]). Díky těmto vlastnostem byl intenzivně studován jako materiál vhodný pro medicínské aplikace od jeho objevení v roce 1962. Slitina NiTi má jedny z nejlepších vlastností ze všech slitin s tvarovou pamětí. Tyto vlastnosti se daří nadále zlepšit předchozím mechanicko-tepelným zpracováním. Při tomto procesu vzniká vhodnější mikrostruktura a textura. Teplota martenzitické přeměny je pro stechiometrické složení $110\text{ }^\circ\text{C}$, klesá s rostoucím obsahem niklu a je velice citlivá na obsah nečistot (kyslík, uhlík a dusík). Stejně tak snižuje teplotu transformace legování Fe nebo Cr, legování Cu snižuje teplotní hysterezi. Teplota přeměny se dá zvýšit až na teplotu $500\text{ }^\circ\text{C}$ částečným nahrazením atomů niklu atomy paládia, což má však výrazně negativní vliv na tažnost. [2] [5]

Pro popis již zmíněných dějů se obecně využívají pojmy spojené s oceli, například austenit a martenzit. Oba tyto názvy značí konkrétní fáze v systému železo-uhlík. V tomto případě austenit označuje pouze vysokoteplotní fázi a martenzit označuje nerovnovážnou fázi vzniklou bezdifuzní přeměnou. Tento rozdíl je třeba brát na zřetel, jelikož mnoho dalších podobností se najít nedá. Tyto fáze se od svých železných předloh liší jak krystalovou mřížkou, tak i typem tuhého roztoku (intersticiální x substituční). Dalšími převzatými pojmy jsou počátky a konce přeměn s obdobným významem jako u oceli.

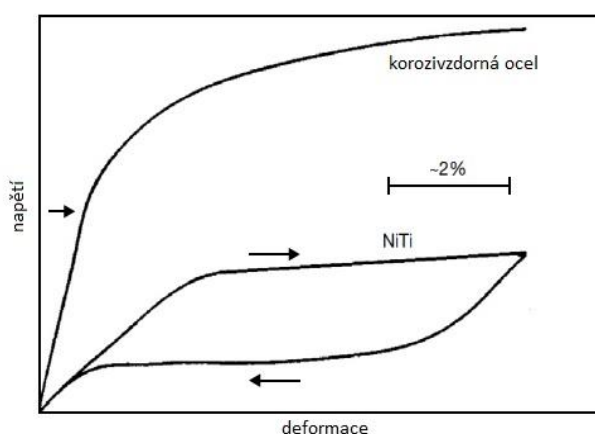
Pseudoplasticita je možná díky vzniku dvojčatového martenzitu. Při jeho zatížení dochází k deformaci změnou krystalové orientace v rovině dvojčatění. Při rychlém ochlazení austenitu vzniká bezdifuzní přeměnou martenzit. To znamená, že sice dojde k určitému pohybu atomů, ale neztrácí vazby se svými původními sousedy. Při následné deformaci martenzitu dochází pouze ke změně orientace dvojčat, ale nedochází k relativnímu pohybu atomů na vzdálenost větší, než je meziatomová vzdálenost (*obr. 3a*, [2]). Díky tomu, že při celém procesu

si všechny atomy zachovaly původní vazby s okolními atomy, se po ohřátí opět vrátí do rovnovážných poloh v austenitu. Superelastická funguje na principu napětově indukované fázové transformace. Po vzniku martenzitu dochází k jeho deformaci stejným způsobem jako u pseudoplastického jevu. Při odstranění vnějšího napětí se pak materiál vrací do rovnovážného austenitického stavu (*obr. 3b*). [2]



Obr. 3: Tvarová paměť NiTi: a) pseudoplastická b) superelastická

Elastickým a plastickým vlastnostem slitiny NiTi se v minulosti věnovala celá řada výzkumných prací. Za zmínku stojí práce Van Humbeeka a Delaeyho (1989), ve které autoři zkoumají tažnost, přičemž její hodnota je až 70 %. Tato slitina vykazuje anomální chování v závislosti meze kluzu na teplotě. Mez kluzu roste s teplotou až do určitého maxima, za tímto bodem se opět snižuje. Toto chování se vyskytuje i u dalších příbuzných fází s mřížkou B2, jako například CoTi, CoZr, ale nevyskytuje se u FeTi ani aluminidů niklu nebo železa. Toto chování je spojeno s kritickým počtem valenčních elektronů. Další zvláštností je elastické chování nitanolu. Z počátku je závislost napětí-deformace přímka jako u konvenčních materiálů. Poté však dochází k vysokému nárůstu deformace při pouze malém zvýšení napětí. Při odlehčení se závislost napětí-deformace vrací po jiné křivce než při zatěžování. Tato závislost je uvedena na *obr. 4*, [2] v porovnání s chováním korozivzdorné oceli. [2] [5]



Obr. 4: porovnání elastické deformace nitanolu a korozivzdorné oceli.

Toto chování se dá vysvětlit tak, že v první fázi dochází k elastické deformaci podle Hookova zákona. Při dostatečném napětí dojde k napětově indukované transformaci na martenzit a při následném zvyšování napětí ke změně orientace krystalové struktury na rovinách dvojčatění, stejně jako u superelastického jevu. Při odlehčení se až po křivku As zmenšuje

pouze elastická deformace způsobena Hookovským chováním materiálu. Při snížení napětí pod úroveň odpovídající A_s se navíc přidá tvarově paměťový efekt. Maximální elastická deformace (ve smyslu vratné deformace) nitinolu je až 10 %, naproti tomu u korozivzdorné oceli je to kolem 1 %. [2]

Některé studie se zabývaly odolností proti opotřebení a korozní odolností nitinolu. Tyto vlastnosti jsou klíčové k určení biokompatibility materiálu. Ta závisí na vlastnostech povrchu, jako jsou chemické složení, krystalová struktura, heterogenita, drsnost a smáčivost. Tyto studie ukázaly, že korozní odolnost nitinolu je srovnatelná s čistým titanem i korozivzdornými ocelmi. Při použití nitinolu v medicínských aplikacích je třeba věnovat velkou pozornost přítomnosti niklu. Ten je v čisté formě alergenní, v některých sloučeninách dokonce toxický a karcinogenní. Proto je třeba zabránit rozkladu NiTi na povrchu a reakcím niklu s okolím. Jednou z možností je tvorba oxidického filmu TiO_2 na povrchu. [2] [8]

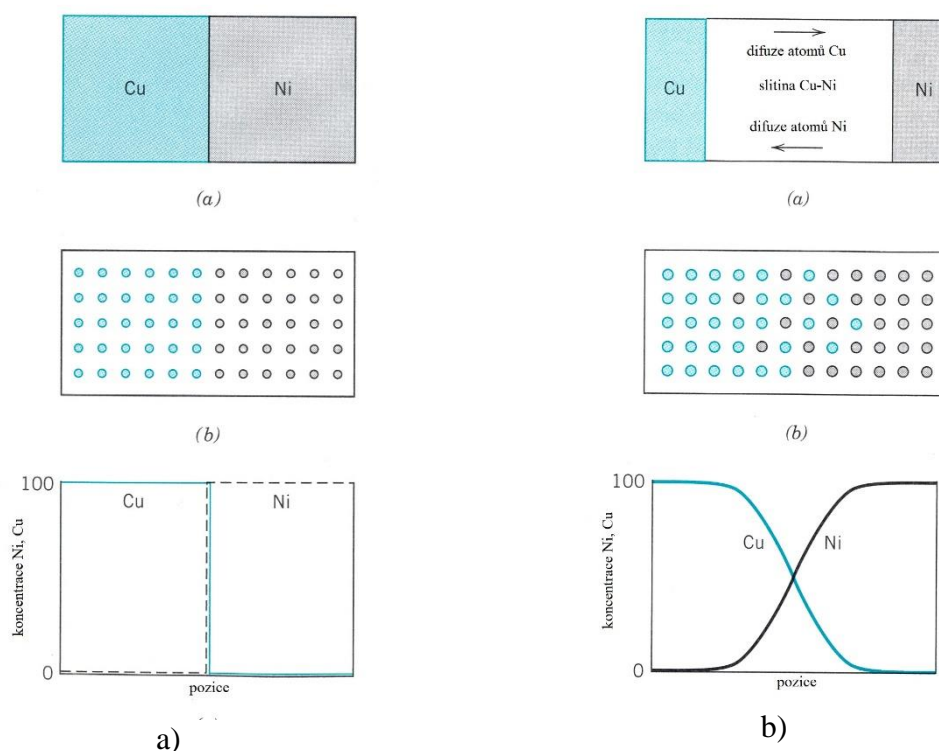
He, Chang a Wonk se ve své práci věnovali porozitě nitinolu a jejímu vlivu na růst tkání. Došli k závěru, že rovnoměrně distribuované spojité póry jsou nejlepší pro růst tkání. NiTi se již v medicíně používá, jeho první použití bylo v ortodoncii, poté náhrady plotének a nyní se zvažují i další aplikace. [2] [8]

Zpracování slitiny NiTi je složité a musí se postupovat opatrně pro dosažení požadovaných vlastností. Tavení je nutno provádět ve vakuu (vacuum induction melting, vacuum arc remelting) nebo inertní atmosféře vzhledem k vysoké reaktivnosti Ti s kyslíkem. Tváření zatepla je snadné, zastudena však materiál vykazuje vysoké deformační zpevnění. Další možností je výroba pomocí práškové metalurgie. Byly vyzkoušeny následující metody: a) reakční syntéza; b) HIP (hot isostatic pressing); c) extruze zatepla; d) injekční vstřikování kovu; e) plazmový nástřik ve vakuu; f) a laserové povlakování ve vakuu. Spojování pomocí svařování nebo pájení je obtížné. [2] [8]

3.2 Difuze

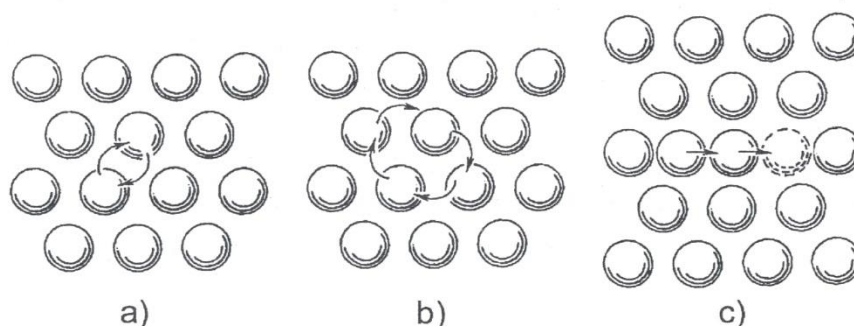
3.2.1 Mechanismy difuze

Difuze je jedním ze způsobů přenosu hmoty, je zvláště významná v tuhém stavu, čili pod teplotou tavení. Do této teploty zaujímají atomy kovů za normálních okolností místa v tzv. uzlových bodech krystalické mřížky. Dlouhou dobu panovala představa, že atomy v těchto uzlových bodech nehybně leží a jsou vázány k okolním atomům pomocí meziatomárních sil. Později byl dokázán fakt, že atomy kmitají kolem svého uzlového bodu a že energie tohoto pohybu je závislá na teplotě, přičemž s rostoucí teplotou roste energie kmitavého pohybu a tím i amplituda. Za těchto okolností lze předpokládat, že může nastat mezní stav, kdy atom svým kmitavým pohybem vytlačí atom v sousedním uzlovém bodě a zaujme jeho místo. Důkaz tohoto procesu je snadno pozorovatelný na příkladu 2 vhodných materiálů (pokud možno s úplnou vzájemnou rozpustností) spojených tak, aby mezi nimi nevznikla žádná mezera. Když se takto vzniklá soustava zahřeje na vyšší teplotu (pro zvýšení pravděpodobnosti přeskoků) a ponechá se na této teplotě po určitou dobu, pak lze pozorovat, že původně ostré rozhraní kovů zmizelo a mezi čistými kovy existuje oblast promísení (*obr. 5, [9]*). Důkaz lze také provést pouze za použití jednoho čistého kovu a to pomocí sledování radioaktivních izotopů v materiálu- tzv. autodifuze. [9]

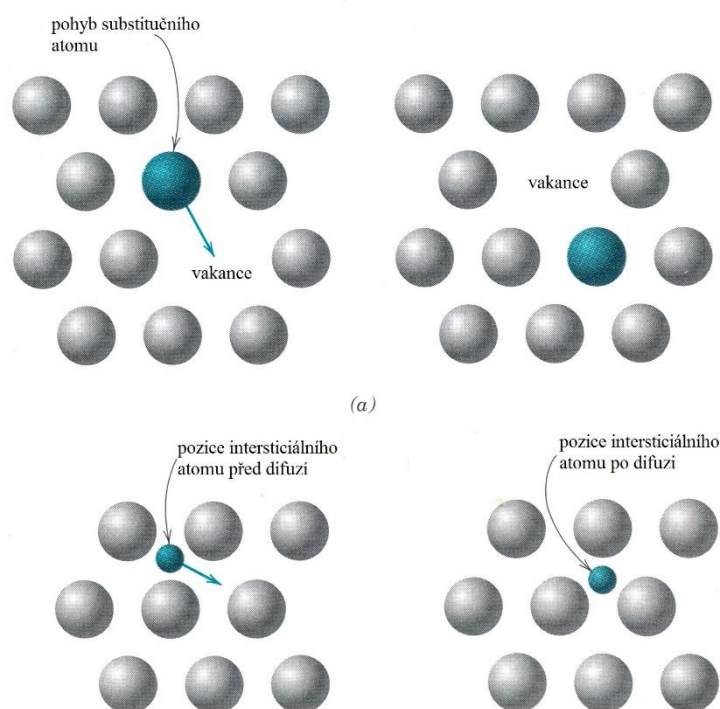


Obr. 5: a) sledování pohybu atomů v čase $t=0$. existuje ostrá hranice mezi mědí a niklem
 b) sledování pohybu atomů v čase $t \neq 0$. Atomy se navzájem promísily a vytvořily neostrou hranici mezi mědí a niklem.

Tato myšlenka je základem skupinového mechanismu výměny atomů v krystalické mřížce (obr. 6, [10]), který se uskutečňuje buď přímou výměnou, nebo kruhovou výměnou. Z energetického hlediska jsou oba tyto druhy výměn velmi náročné. Bylo experimentálně prokázáno, že mechanismem difuze v tuhých látkách je převážně vakantní nebo intersticiální mechanismus (obr. 7, [9]). [9] [10]



Obr. 6: možné mechanismy difuze: a) přímá výměna dvou atomů b) kruhová výměna c) nepřímá intersticiální výměna

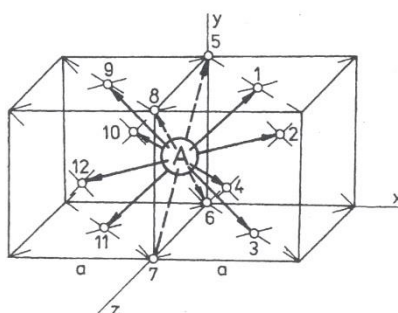


Obr. 7: Nahoře: vakantní mechanismus difuze. Dole: intersticiální mechanismus difuze.

Intersticiální mechanismus difuze je sice méně energeticky náročný, ale platí pouze pro malé atomy, které splňují podmínku pro vznik intersticiálního tuhého roztoku. Tyto atomy bývají umístěny v dutinách, většinou oktaedrického nebo tetraedrického tvaru. Když okolní atomy základního kovu náhodně kmitají, může nastat situace, kdy je intersticiální atom z jedné strany tlačěn a na druhé straně má volnější místo, tím pádem může přeskočit do sousední dutiny. Směr tohoto přeskočení je statisticky náhodný, z geometrie jednotlivých mřížek lze sice určit

možné směry tohoto přeskoků (*obr. 8*, [10]), ovšem ty jsou stejně pravidelně rozmístěny kolem intersticiálního atomu, při makroskopickém pozorování je tudíž tento fakt nepodstatný. [9] [10]

Vakantní mechanismus je nejdůležitější mechanismus difuze. Jedná se o výměnu míst mezi atomem a vakancí (neobsazeným uzlovým bodem). Aktivační energie tohoto pohybu je větší než u intersticiálního mechanismu, protože je potřeba také přičíst energii nutnou na vytvoření vakancí a jejich následný pohyb. Stejně jako u předchozího mechanismu je směr přeskoků náhodný, i když opět lze z geometrie mřížky určit možné směry přeskoků. Vztahem mezi jednotlivými přeskoky atomů a celkovým difuzním tokem se zabývá atomová teorie difuze. [9] [10]



Obr. 8: Možné směry přeskoků atomu A v mřížce FCC.

Bylo již uvedeno, jak je rychlost difuze ovlivněna teplotou a proč tomu tak je. Dalším faktem je, že difuze probíhá proti směru gradientu koncentrace, čili z místa s vyšším obsahem daného prvku do místa s jeho nižším obsahem. Pochopení tohoto faktu je poměrně jednoduché. Máme 2 atomové roviny, obě jsou tvořeny majoritním podílem atomů základního kovu - atomy A, a atomy substitučními v malém objemu - atomy B, přičemž v rovině 1 je větší množství atomů B než v rovině 2. Jak již bylo zmíněno, v materiálu s homogenní koncentrací vakancí má každý atom stejnou pravděpodobnost přeskoků v určitém časovém úseku a směr přeskoků je náhodný, čili makroskopicky do všech stran stejně početný. Čili když uvážíme, že v časovém úseku τ je pravděpodobnost uskutečnění přeskoků X %, pak z roviny 1 do roviny 2 přeskočí více atomů než v opačném směru. Z toho je vidět, že teoreticky difuze probíhá opravdu proti směru gradientu koncentrace. [9] [10]

3.2.2 První Fickův zákon

Fenomenologické pojetí difuze se zabývá jejím celkovým pozorovatelným makroskopickým výsledkem, bez zvažování neustálých nahodilých přeskoků jednotlivých atomů. Základem tohoto přístupu jsou 2 Fickovy zákony, první Fickův zákon byl formulován Adolfem Fickem v roce 1855. Vychází z předpokladu, že koncentrace difundujících látek je v čase a v daném místě neměnná. Difuzní tok je lineárně úměrný lokální změně koncentrace dané látky. Za hybnou sílu difuze je v tomto případě považován gradient koncentrace chemického složení. První Fickův zákon vyjadřuje rychlost, s jakou projde určité množství difundující látky s koeficientem difuze D při gradientu koncentrace dc/dx jednotkovou plochou $A=1\text{m}^2$. Tato rychlost se označuje J . Názorně je tento děj popsán na *obr. 9*, [10]. Při difuzi v kovových materiálech se jen těžko dá docílit neměnnosti koncentrace v průběhu času, proto je tento způsob výhodné ilustrovat na difuzi plynu přes tenkou kovovou fólii. [9] [10]

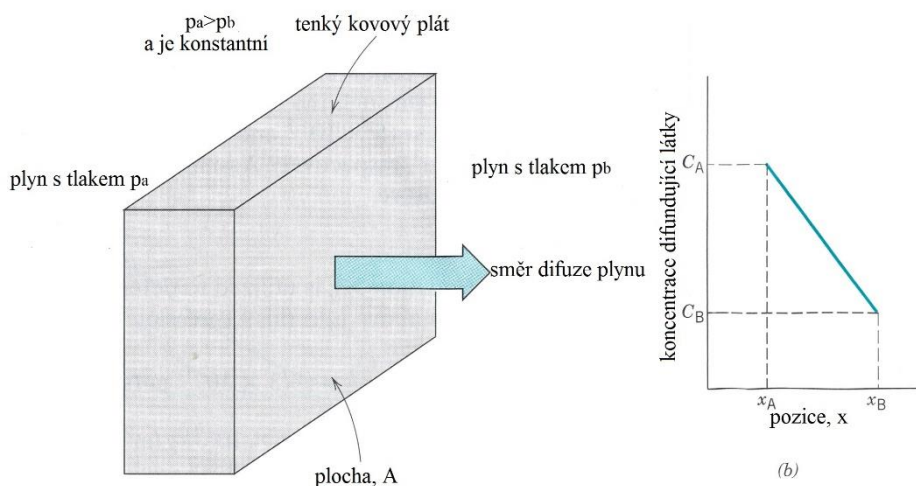
První Fickův zákon lze matematicky zapsat takto:

$$J = -D * \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

kde:

J [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]	-	difuzní tok
D [m^2/s]	-	koeficient difuze
dc/dx [kg/m^4]	-	gradient koncentrace chemického složení
c [kg/m^3]	-	okamžitá objemová koncentrace dané látky
x [m]	-	délková souřadnice

Znaménko – ve vztahu značí, že tok difundující látky probíhá v opačném směru než je gradient její koncentrace.



Obr. 9: Difuze plynu před kovovou fólií - ilustrační obrázek.

3.2.3 Druhý Fickův zákon

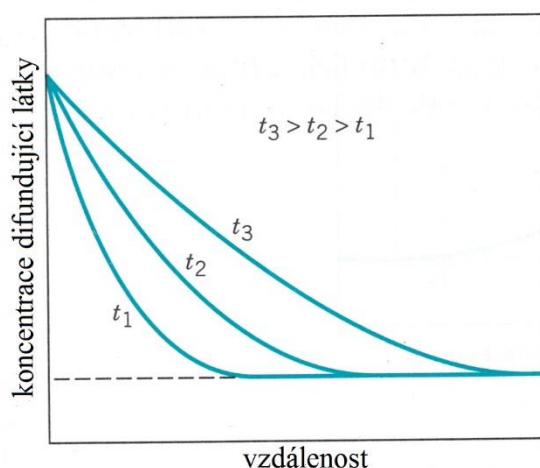
První Fickův zákon má tu nevýhodu, že nebere v úvahu změny koncentrace difundující látky v čase. To ve většině případů difuze v pevných látkách neodpovídá realitě. Druhý Fickův zákon byl odvozen z prvního Fickova zákona s ohledem na zákon o zachování hmoty a uvažuje změny koncentrace difundující látky v čase. Za předpokladu, že je koeficient difuze nezávislý na koncentraci a směru, se dá druhý Fickův zákon napsat v následujícím tvaru:

$$\frac{dc}{dt} = D * \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2)$$

kde:

D [m ² /s]	-	koeficient difuze
d^2c/dx^2 [kg/m ⁴]	-	derivace gradientu koncentrace chemického složení
c [kg/m ³]	-	okamžitá objemová koncentrace dané látky
x [m]	-	délková souřadnice

Závislost koncentrace na čase je zobrazena na *obr. 10*, [9]. Jak je vidět z rovnice výše, rychlost, s jakou difuze probíhá, závisí na gradientu koncentrace. To znamená, že s rostoucím časem se gradient koncentrace bude vyrovnávat a rychlost snižovat. [9] [10]



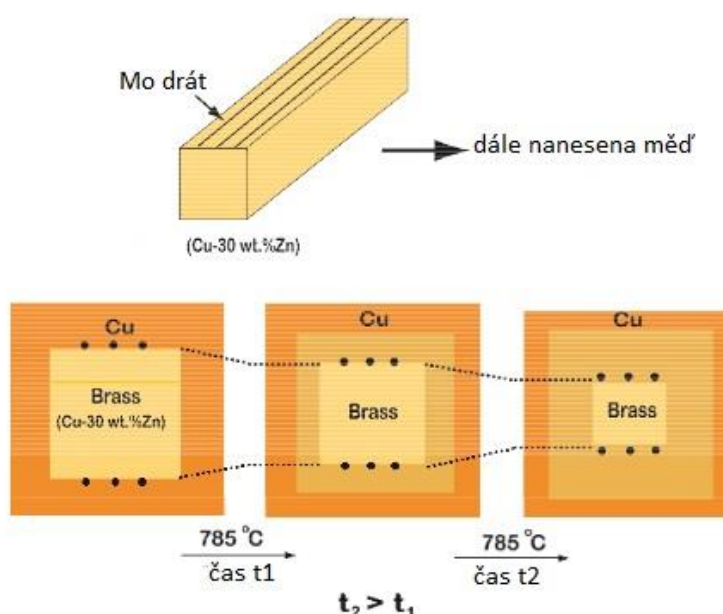
Obr. 10: Různé koncentrační profily v závislosti na čase.

Aplikací tohoto zákona může být například proces cementace, kdy na povrchu součásti dochází k absorpci atomárního uhlíku a k jeho difuzi dále směrem do jádra součásti. Pomocí 2. Fickova zákona a znalosti parametru difuze D můžeme určit potřebnou dobu cementace pro dosažení požadované koncentrace uhlíku v určité hloubce pod povrchem.

3.2.4 Kirkendallův jev

Zatím byl uvažován případ, kdy v případě substitučního tuhého roztoku difundují oba prvky stejnou rychlostí, čili výsledný tok vakancí byl nulový. U mnoha slitin se však vyskytuje jev, kdy různé atomy mají rozdílné rychlosti difuze, čili výsledný tok vakancí není nulový, tento jev se nazývá Kirkendallův jev. Byl pozorován v roce 1947 Ernestem Kirkendallem, kdy pomocí experimentů prokázal, že přednostním mechanismem difuze je skutečně vakantní mechanismus, a nikoliv, jak se do té doby předpokládalo, výměnný mechanismus. [11] [12]

Ve svém experimentu použil leštěnou obdélníkovou tyč z mosazi o složení 70 wt. % Cu a 30 wt. % Zn a na ní do spirály navinutý drátek z molybdenu, který byl použit vzhledem k jeho inertnosti vůči soustavě. Na toto těleso pak byla elektrolyticky nanesena vrstva mědi o tloušťce 2,5 mm. Vzorek byl následně žihán na teplotě 785 °C po různé časové úseky a jeden vzorek byl ponechán nezpracován. Při vyhodnocení experimentu se měřila vzdálenost molybdenových drátků v příčném řezu. Schéma experimentálního tělesa je uvedeno na *obr. 11*, [11]. [12] [13]



Obr. 11: Zkušební vzorek při Kirkendallově pokusu.

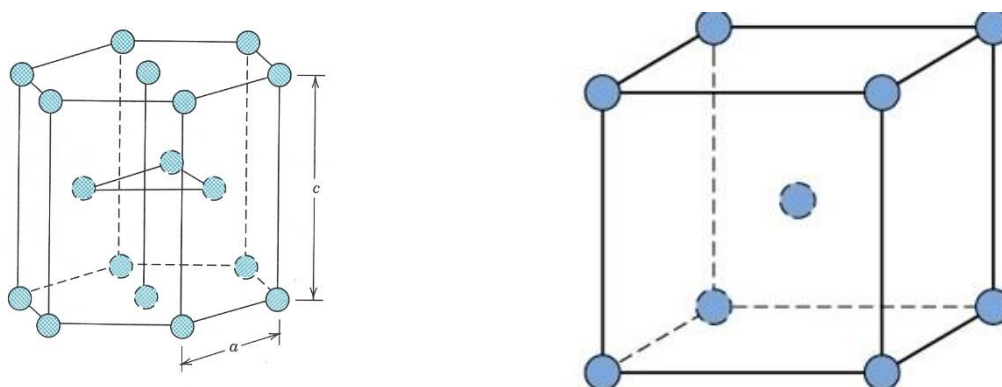
Při vyhodnocení experimentu se měřila vzdálenost molybdenových drátků v řezu dle *obr. 11*. Zjistilo se, že s rostoucí výdrží na teplotě se tato vzdálenost parabolicky snižuje. Toto zjištění potvrdilo představu o vakantním mechanismu difuze, jinak by vzdálenost mezi drátky zůstala stejná. Hlavně se však ukázalo, že koeficient difuze zinku v mědi je jiný než koeficient difuze mědi v zinku. Bylo tedy zřejmé, že pro danou dvojici pevných materiálů již nestačí k popisu difuze pouze jeden difuzní koeficient. Proto byl později zaveden interdifuzní koeficient zahrnující difuzivitu obou prvků. [11] [12]

3.3 Systém Ni-Ti

3.3.1 Titan

Titan je prvek patřící v periodické soustavě prvků do oblasti kovů s neúplně zaplněnou d-sférou. Jeho atomové číslo je 22. Jedná se o polymorfní kov. Při atmosférickém tlaku a do teploty 882 °C zaujímá krystalovou mřížku HCP (*obr. 12*, [10]), v rozsahu teplot od 882 °C do teploty tavení (1670 °C) zaujímá krystalovou mřížku BCC. Titan má nízkou hustotu, což odpovídá asi 60 % hustoty ocelí a superslitin. Jeho pevnost může být výrazně zvýšena legováním a mechanickým zpracováním. Je to nemagnetický prvek. Titan za pokojové teploty vykazuje velmi nízké hodnoty tažnosti, což je dáno malým počtem nezávislých skluzových systémů mřížky HCP. Ta má za normálních podmínek 3 nezávislé skluzové systémy, podle von Missesova kritéria je minimální počet nezávislých skluzových systémů 5, aby byl kov tvárný. Mezi nevýhody jeho použití patří obtížná svařitelnost a vysoká cena. [14]

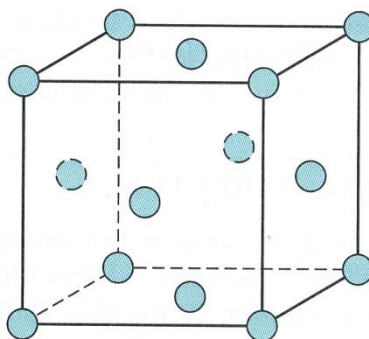
Titan našel uplatnění z počátku ve vojenských technologiích, především ve výrobě leteckých motorů. V dnešní době je mimo tuto oblast používán například pro výrobu golfových holí a jízdních kol. Titan si našel své místo v mnoha odvětvích průmyslu především díky své vysoké měrné pevnosti, korozní odolnosti a možnosti použití jeho slitin až do teplot 600 °C. [14]



Obr. 12: Vlevo: nízkoteplotní modifikace titanu s mřížkou HCP (hexagonální těsně uspořádaná). Vpravo: vysokoteplotní modifikace titanu s mřížkou BCC (kubická prostorově středěná).

3.3.2 Nikl

Nikl (značka Ni) má v periodické soustavě prvků atomové číslo 28. Nikl tvoří krystaly v krystalické mřížce kubické plošně středěné (FCC) v celém rozsahu teplot až do teploty tavení, která je 1455 °C (*obr. 13*, [10]). Hustota niklu při teplotě 20 °C je 8902 kg/m³. Jedná se o feromagnetický kov. Mezi jeho kladné vlastnosti patří vysoká plasticita a odolnost proti chemické korozi, podobně jako chrom vytváří na povrchu tenkou pasivační vrstvu oxidů. Z tohoto důvodu se nikl v technické praxi často používá k povrchové ochraně různých součástí proti korozi. Naopak za nevýhody niklu lze označit jeho vysokou měrnou hmotnost a nízké pevnostní charakteristiky. Kovový nikl je díky FCC struktuře dobře tvárný, má 12 nezávislých skluzových systémů. FCC struktura má nejnižší teoretické napětí potřebné pro pohyb dislokací. Nikl se v technické praxi používá především jako legující prvek při výrobě korozivzdorných ocelí a jako základ superslitin odolávajících creepu za vysokých teplot. Jelikož vykazuje již zmíněnou korozní odolnost, nachází uplatnění jako povrchová ochrana jiných materiálů anebo jako materiál vhodný na výrobu mincí. [15]

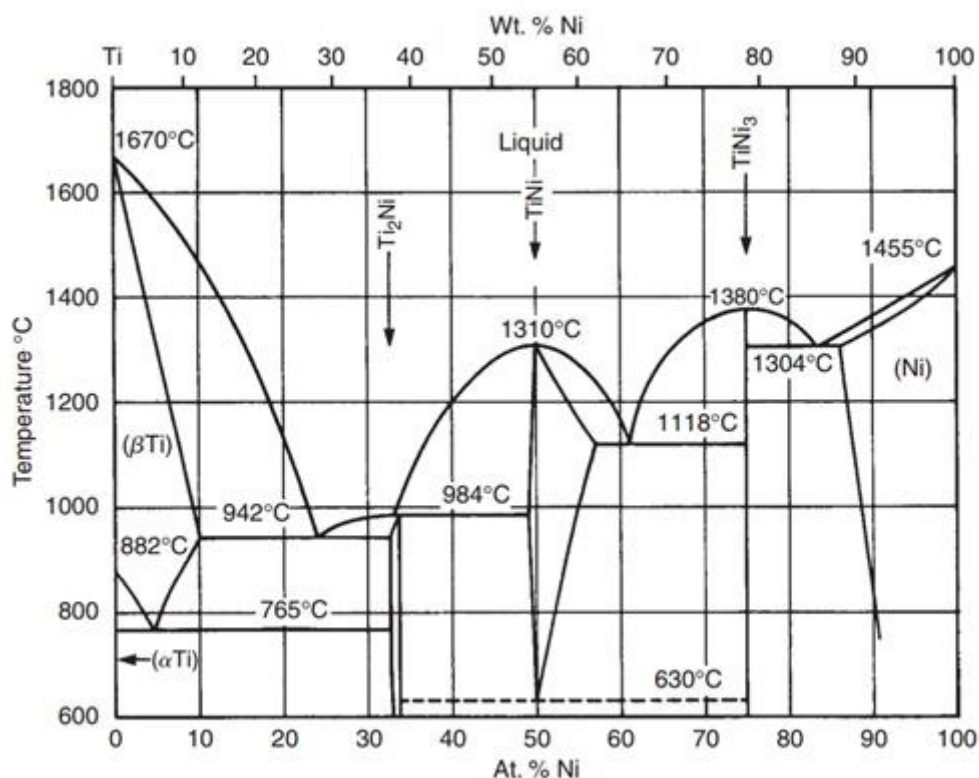


Obr. 13: Krystalová struktura FCC (krychlová plošně středěná) niklu.

3.3.3 Fázový diagram Ti-Ni

Binární rovnovážný diagram Ti-Ni (*obr. 14*, [16]) obsahuje celkem 3 intermetalické fáze: Ti₂Ni, TiNi a TiNi₃. Jak je z diagramu patrné, fáze NiTi se může vyskytovat v určitém rozmezí svého chemického složení, což je pro intermetalické fáze nezvyklé. Stejně tak Ti₂Ni, u které je toto rozmezí podstatně menší. Fáze NiTi je nestabilní za pokojové teploty, pod teplotou 630 °C se rozpadá na směs fází Ti₂Ni a TiNi₃. Titan s niklem tvoří substituční tuhé roztoky, kdy maximální rozpustnost niklu v β-Ti je zhruba 12 at. % při teplotě 942 °C, v α-Ti je tato rozpustnost pouze kolem 1 at. % při teplotě 765 °C. Při ochlazování tuhého roztoku s obsahem niklu od 1 at. % do 33,3 at. % část objemu prochází přes eutektoidní přeměnu. Vzniklá eutektoidní struktura je podle pákového pravidla tvořena α-Ti a Ti₂Ni v poměru zhruba 6:1, chemické složení eutektoidu je 4,5 at. % Ni.

Na druhé straně diagramu má nikl stejnou krystalickou mřížku (FCC) od pokojové teploty až do teploty tavení. Rozpustnost titanu v niklu je maximálně 15 at. % při teplotě 1304 °C a s klesající teplotou se snižuje. Čili při ochlazování tuhého roztoku vhodné koncentrace funguje titan (konkrétně fáze TiNi₃) jako precipitačně vytvrzující fáze v tuhém roztoku Ni(Ti). Možné reakce probíhající v systému Ni-Ti a jejich typ je uveden na *obr. 15*, [2].



Obr. 14: Fázový diagram Ti-Ni.

Maximální obsah niklu v intermetalické fázi NiTi je 56 at. % při teplotě 1118 °C, ale tato maximální koncentrace se se snižující teplotou rychle zmenšuje. Při výrobě čistého NiTi je proto vhodné rychlé ochlazení z oblasti homogenního NiTi, jednak z důvodu jeho nestability za nízkých teplot, ale také kvůli vyhnutí se oblasti změny rozpustnosti.

Reaction	Composition, at.% Ni			Temperature, °C	Reaction type
$L \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$	24	10	33.3	942	Eutectic
$L + \text{TiNi} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}$	32	49.5	33.3	984	Peritectic
$L \leftrightarrow \text{TiNi} + \text{TiNi}_3$	61	57	75	1,118	Eutectic
$L \leftrightarrow \text{TiNi}_3 + (\text{Ni})$	83.5	75	86.3	1,304	Eutectic
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$	4.5	0.2	33.3	765	Eutectoid
$\text{TiNi} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ni} + \text{TiNi}_3$	49.5	33.3	75	630	Eutectoid
$L \leftrightarrow \text{TiNi}$			50	1,310	Congruent
$L \leftrightarrow \text{TiNi}_3$			75	1,380	Congruent
$L \leftrightarrow \text{Ni}$			100	1,455	Melting
$L \leftrightarrow \beta\text{Ti}$			0	1,670	Melting
$L \leftrightarrow (\text{Ni}) + \text{AlNi}_3$			0	880	Allotropic

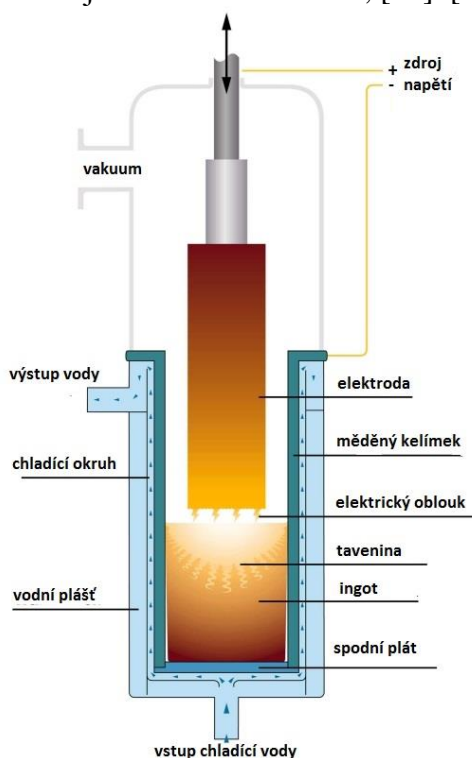
Obr. 15: Reakce probíhající v systému Ni-Ti.

3.4 Technologie výroby intermetalik

3.4.1 Odlévání

Technologie odlévání je obdobná jako u slitin železa nebo neželezných kovů, jen je třeba zohlednit některé specifické vlastnosti intermetalik. Jednou z nich je vysoká reaktivnost některých prvků, například titanu nebo hliníku. Proto si výroba některých intermetalik vyžaduje dražší technologie pracující s ochrannou atmosférou nebo ve vakuu. Další je většinou exotermická reakce při vzniku intermetalických sloučenin. Při správném nastavení výrobního procesu lze díky tomu ušetřit čas i energii. Naopak při špatně zvoleném postupu může dojít k přehřátí taveniny až o několik set stupňů. Tím pádem bude doba tuhnutí značně prodloužena a může dojít k oxidaci některých prvků z taveniny. Intermetalika bohatá na hliník, například Ni_3Al a Fe_3Al , mohou být tavena na vzduchu, při reakci kyslíku s hliníkem vzniká na povrchu ochranná vrstva Al_2O_3 . Aluminidy železa jsou velice citlivé na obsah vodíku, který se do nich může dostat během tavení ze vzduchu rozkladem vodní páry. Z tohoto důvodu je potřeba použít ochrannou atmosféru nebo vakuum. [17] Další výhodou vzniku vrstvy Al_2O_3 je to, že brání vyhořívání legujících prvků. Přesto se však doporučuje tavení v ochranné atmosféře, protože v metalurgickém provozu je ochranná vrstva často narušována kvůli odebrání vzorků taveniny. Pokaždé, když je ochranná vrstva porušena, je tavenina vystavena vzdušné atmosféře a oxiduje. [18]

Nejběžnější je odlévání do pískových forem. Lze také použít dalších technologií, jako přesné lití metodou vytavitelného modelu, tlakové nebo odstředivé lití. Při nižších teplotách taveniny lze použít také lití do ocelových forem. Pro reaktivní materiály, které neformují pasivační vrstvu, se používá vakuové indukční tavení (VIM) a vakuové elektrodové přetavování (VAR). Schéma VAR je uvedeno na *obr. 16*, [19]. [2]



Obr. 16: Schéma VAR (vakuové arcové přetavování).

3.4.2 Prášková metalurgie

Intermetalika se v určitém směru podobají keramice. Podobně jako u keramiky se jejich chemické složení odvíjí od přesného stechiometrického poměru (až na výjimky) a vykazují křehké chování. Vysoké teploty tavení některých prvků, z nichž se intermetalika skládají, případně vysoké teploty tavení samotných intermetalických fází, je činí potenciálně vhodnými pro vysokoteplotní aplikace. Zároveň však tato skutečnost ztěžuje jejich výrobu. Z ekonomického hlediska při výrobě některých materiálů nezbývá jiná možnost, než použít obdobné procesy jako při výrobě keramiky. [18]

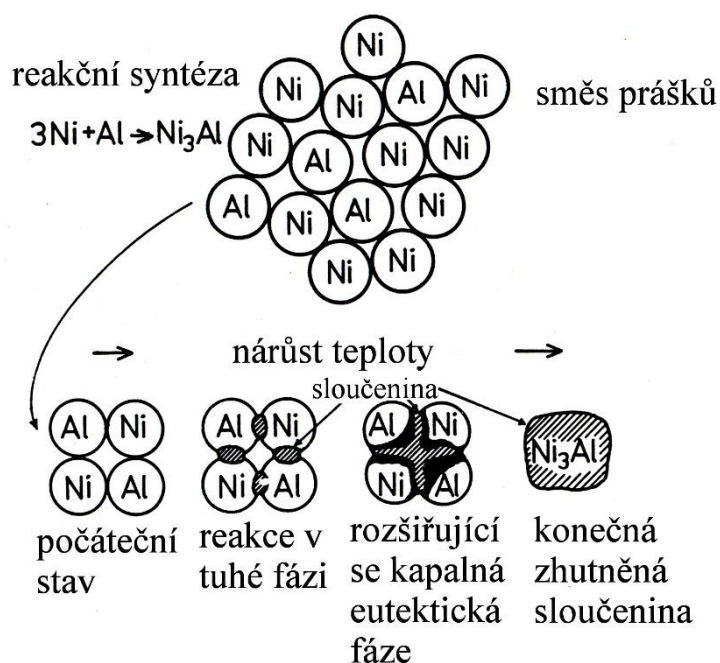
3.4.2.1 Slinování

Běžné procesy práškové metalurgie obsahují 2 základní kroky: formování prášku do předběžného tvaru co nejpodobnějšímu tvaru konečnému a následné slinování.

Formování prášků do předběžného stavu se u jednoduchých malých tvarů provádí na jednoosých lisech. Pro větší a tvarově složitější výrobky by se tímto postupem nedosáhlo dostatečného zhutnění. Pro tyto výrobky lze použít například izostatické lisování zastudena (CIP). Slinování je nejlevnější způsob zhutňování práškových polotovarů. Spočívá v ohřátí prášku na teplotu, při které může probíhat difuze. Díky ní dojde k eliminaci pórů, hybnou silou tohoto procesu je snížení povrchové energie jednotlivých spojujících se částic, která přispívá k celkové energii soustavy. Na proces slinování má největší vliv teplota a velikost částic prášku. Obecně platí, že malé prášky se spékají rychleji než velké. Povrch částic prášku však nesmí být pokryt vrstvou oxidů, ty by proces slinování znemožnily. Se zvyšující se teplotou probíhá proces rychleji. Výskyt taveniny je vítaný, nejenom že vytváří větší kontaktní plochu mezi jednotlivými zrny prášku, ale také urychluje difuzi a vlivem působení kapilárních sil dochází ke zvýšení tlaku na rozhraní zrn prášku. [18] [20]

3.4.2.2 Reakční syntéza

Mnoho studií potvrdilo vhodnost reakční syntézy k výrobě intermetalik. Stejně jako u spékání je zde základem prášek, ale na rozdíl od předchozí metody je tvořen směsí prášků čistých kovů. Při zahřátí dochází mezi zrna k chemické reakci a vzniku intermetalik. Většinou k reakci dojde v momentu, kdy vznikne první tavenina eutektického složení. To z toho důvodu, že eutektické složení má nejmenší teplotu tavení. Při vhodné velikosti prášků a teplotě má tavenina takové kapilární vlastnosti, že během velmi krátké doby rovnoměrně zaplní celý objem výrobku a tím výrazně urychlí difuzi. Díky skutečnosti, že většina reakcí vedoucích ke vzniku intermetalik je exotermní, dochází při vzniku intermetalik na hranici dvou zrn nebo v tavenině, do které se dvě složky právě rozpouští, k velkému vývinu tepla, což celý proces ještě urychluje. V případě dostatečně dlouhé výdrže na reakční teplotě je výsledkem procesu chemicky homogenní struktura, ovšem s přítomností pórů. Schéma průběhu reakční syntézy je uvedeno na obr. 17, [18]. [18]

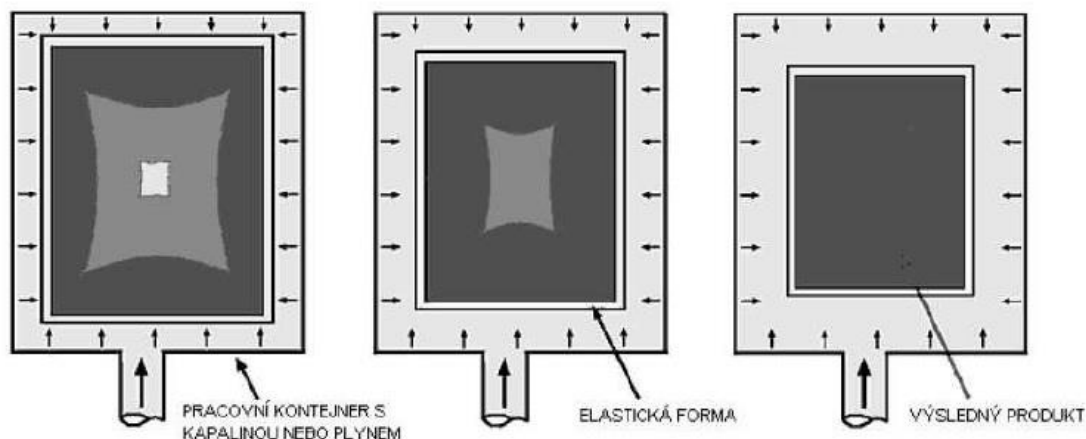


Obr. 17: Schéma reakční syntézy.

3.4.2.3 Lisování zatepla

Difuze a creep jsou hlavní mechanismy, které umožňují vznik hutné součásti při lisování zatepla. Výsledná hustota je závislá na mnoha faktorech, jako jsou tlak, teplota, velikost částic a čas. Při jednoosém lisování dochází ke tření mezi práškem a stěnou lisovací formy, což způsobuje pokles tlaku se zvětšující se hloubkou pod povrchem. Tato základní metoda je tedy vhodná hlavně pro ploché součásti malé tloušťky. [18]

Rovnoměrnější působení tlaku je docíleno u metody HIP (hot isostatic pressing). Na součást působí tlak přes pružnou stěnu (obr. 18, [18]). Forma pro HIP je obvykle vyrobena ze skla, oceli nebo slitin titanu a tantalu v závislosti na použité teplotě. [18]



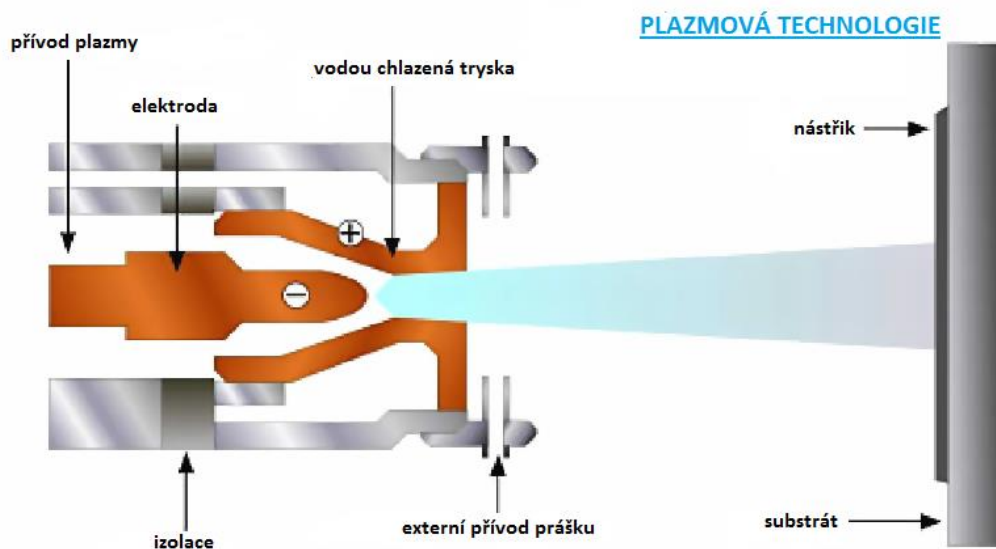
Obr. 18: Schéma stlačování součásti u metody HIP.

Na začátku procesu se forma s práškem zahřeje a celá komora s formou se vakuuje za účelem odstranění znečišťujících plynů. Závěrečná konsolidace se provádí v peci se studenou stěnou, čili vnitřním topením. Plyn o vysokém tlaku a teplotě se používá k přenosu tepla i k vyvíjení tlaku. Nejčastěji se používá dusík nebo argon. Při použití technologie HIP se používají teploty až do 2200 °C a tlaky do velikosti 200 MPa. Po ukončení procesu a vyjmutí zhuštěné součásti bývá její povrch znečištěn materiálem formy. Toto znečištění je třeba odstranit, například chemickým odleptáním nebo obráběním. [18]

3.4.2.4 Technologie nástřiků

Tyto technologie používají ve většině případů trysku, kterou proudí médium nesoucí s sebou částice prášku, které dopadají na substrát. Díky vysoké kinetické energii, a často také vlivem natavení částic prášku v trysce, při dopadu dochází na substrátu k vytvoření jednotlivých kompaktních vrstev, které mohou mít velmi nízkou porozitu. Podmínky procesu se nastavují tak, aby částice měly dostatečnou energii (kinetickou nebo tepelnou), která se při dopadu přemění v teplo, díky kterému se částice zahřeje až k teplotě tavení. Díky vysoké teplotě je snadná její deformace, čímž se docílí téměř stoprocentní hustoty. Pro některé aplikace již je takový výrobek použitelný. Pro jiné aplikace je nutné následné zpracování, například válcováním nebo kování. Výhodou těchto technologií je, že díky nízkému objemu taveniny v daném čase dochází k jen nepatrné segregaci nečistot. Nevýhodou je, že touto technologií lze vyrábět jen tvarově jednoduché výrobky. Je možné snadno přimíchávat i jiné materiály, například keramiku. Typické rychlosti depozice jsou od 0,5 do 2 Kg/s. [18]

Na principu natavení částic prášku při průchodu tryskou fungují plazmové nástřiky. Prášek je unášen proudem plazmy, čímž je velice zrychlen a roztaven. Roztavený prášek je stříkán na substrát, na němž vytvoří vrstvy (*obr. 19*, [21]). S intermetalickým práškem je opět možno nástřikávat i jiné materiály, například keramiku, za účelem vytvoření kompozitní vrstvy. Hustota výsledné vrstvy se pohybuje kolem 85 % teoretické hodnoty v případě, že se proces odehrává při atmosférickém tlaku. Když se proces odehrává ve vakuu, pak je možné dosahovat relativní hustoty až 99 %. 100 % hustoty je možné dosáhnout následujícím zpracováním, například metodou HIP. [18]



Obr. 19: Jedno z možných uspořádání technologie plazmového povlakování.

4. Experimentální část

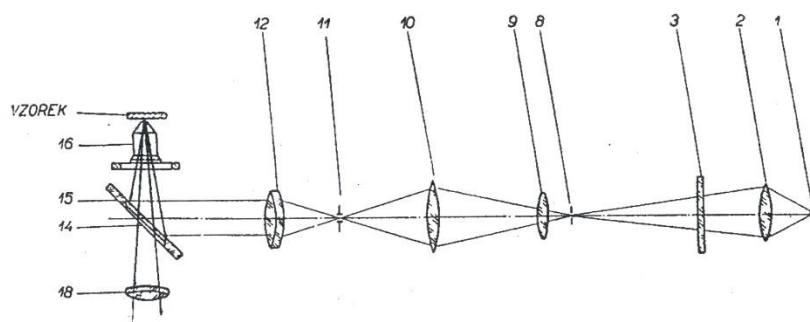
4.1 Experimentální metody

4.1.1 Světelná mikroskopie

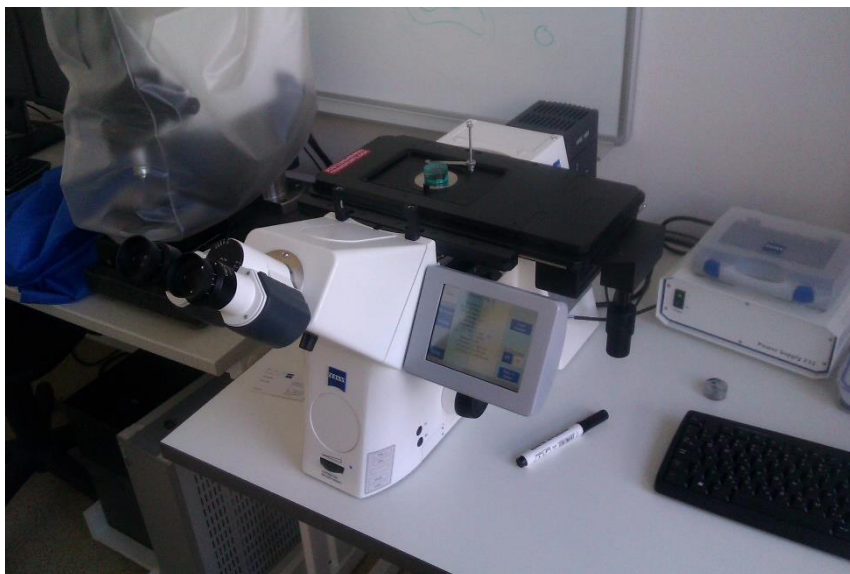
Světelná mikroskopie je základní technika pro kvalitativní i kvantitativní analýzu povrchu metalografického výbrusu. Mezi její hlavní výhody patří snadnost obsluhy a rychlé získání požadovaných informací, mezi nevýhody pak nízká hloubka ostroty a rozlišovací schopnost. Jako zdroj světla se u světelného mikroskopu používá výbojka, žárovka nebo LED diody. Světlo je optickou soustavou přes různé filtry vedeno do objektivu a poté je od vzorku odraženo do okuláru k oku pozorovatele nebo na čip kamery (*obr. 20*, [10]). Použité světelné záření je většinou nepolarizované, ale mikroskop umožňuje také pozorování v polarizovaném světle. Při změně roviny polarizace by u opticky anizotropních materiálů (s jinou mřížkou než kubickou) mělo dojít ke změně barvy. Tento fakt se při vyhodnocování experimentů ukázal jako vhodný nástroj pro orientační fázovou analýzu. [10]

Pro vyhodnocení vzorků v této práci byl použit mikroskop axiovert firmy Zeiss (*obr. 21*). Kromě již zmíněného pozorování v polarizovaném světle mikroskop umožňuje pozorování v tmavém poli (dark field). Tohoto modulu se využilo při orientačním hodnocení velikosti fází v eutektoidní směsi, kamera mikroskopu ale nedokázala tyto informace zachytit. Poslední využitou možností mikroskopu byl modul DIC (diferenciální interferenční kontrast). Tento modul se hodí pro zviditelnění profilu povrchu vzorku, dochází k zvýraznění výškových rozdílů na povrchu výbrusu. Díky tomu je možné určit, která fáze je měkčí nebo tvrdší, měkčí fáze se při broušení odbrousí více než tvrdá. Maximální zvětšení použité při této práci bylo 1000x.

Obraz ze světelného mikroskopu je možné dále matematicky zpracovat pomocí obrazové analýzy, která je součástí softwaru mikroskopu. Byla použita obrazová analýza pro určení porozity a měření velikosti částic. Díky motorizované ose z bylo možné pořídit několik fotografií s konstantním rozdílem polohy v ose z a následně je zpracovat tak, aby byl výsledný obraz ostrý přes celou svou plochu.



Obr. 20: Schéma funkce světelného mikroskopu, 1... zdroj světla, 2... kondenzor, 3... tekutý filtr pro pohlcení tepelných paprsků, 8... aparaturní clona, 9, 10, 12... čočky osvětlovacího tubusu, 11... polní clona, 14... planparalelní sklíčko, 15... kruhové zrcadlo (pro pozorování v tmavém poli), 16... objektiv, 18... achromatická čočka vizuálního tubusu.



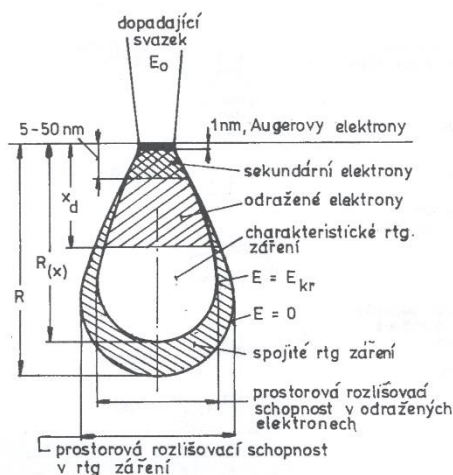
Obr. 21: Použitý mikroskop axiovert firmy Zeiss.

4.1.2 Elektronová mikroskopie

Na rozdíl od světelného mikroskopu, který pro zobrazení používal světlo, používá elektronový mikroskop fokusovaný svazek elektronů. Rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu je závislá na urychlovacím napětí elektronů (tudíž jejich vlnové délce, resp. energii), při vhodném urychlovacím napětí dosahuje elektronový mikroskop řádově lepší rozlišovací schopnosti než světelný mikroskop. Další výhodou elektronové mikroskopie je mnohem větší hloubka ostrosti. Nevýhodou je, že přístroje jsou značně složité a tudíž drahé. Ve světelné mikroskopii dochází většinou k přímému pozorování, u elektronové mikroskopie tomu tak není. Je nutno pomocí vhodného softwaru zpracovat informace z příslušných detektorů, které se poté digitálně převedou na výsledný obraz. Vzorky pro rastrovací elektronovou mikroskopii (REM) musí být vodivé, aby se dopadající elektrony daly ze vzorku odvést. Nahromadění elektronů na nevodivém vzorku způsobuje zkreslení výsledného obrazu. Pokud je vzorek nevodivý, je potřeba ho pokovit nebo nauhličít. Při použití nízkého urychlovacího napětí a malého proudu dopadajících elektronů je po určitou dobu možno pozorovat i nevodivé vzorky, není ale možné provést chemickou analýzu. [10]

Signály při pozorování:

Při interakci urychleného elektronu s pozorovaným vzorkem dochází ke vzniku různých signálů, na *obr. 22*, [10] je znázorněna tzv. „penetrační hruška“, schéma, které ukazuje, v jaké hloubce pod povrchem dochází ke vzniku příslušných signálů. Pro účely této práce bylo použito zpětně odražených elektronů (BSE), sekundárních elektronů (SE) a pro chemické analýzy bylo použito charakteristické rentgenovo záření detekované na energiově disperzním spektrometru (EDS). [10]



Obr. 22: „Penetrační hruška“ - přehled vzniku různých signálů v elektronové mikroskopii.

Zpětně odražené elektrony:

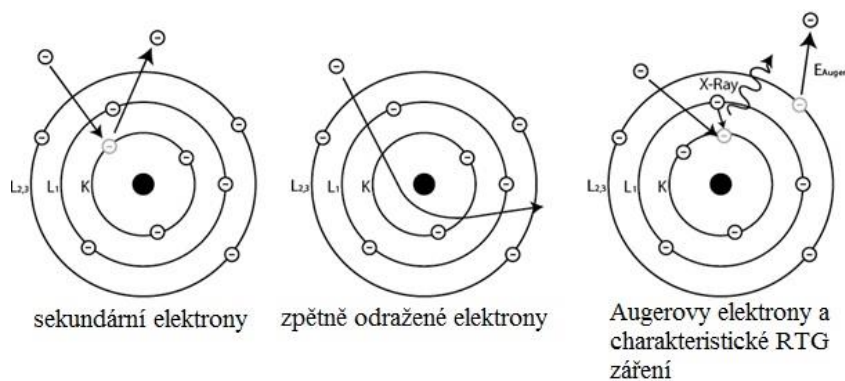
Jsou elektrony, které při kontaktu se vzorkem změni svůj směr pohybu, ale jejich energie zůstane přibližně stejná, což je pravděpodobně důsledek interakce s atomovým jádrem (obr. 23, [22]). [10]

Sekundární elektrony:

Při interakci primárních elektronů dopadajících ve svazku došlo ke srážce s volným elektronem nebo elektronem z elektronového obalu nějakého atomu. Při takové srážce předá dopadající elektron určitou část své energie (podle kvantové teorie přesné kvantum) vázanému elektronu a tím ho excituje na vyšší energiovou hladinu nebo se z něj stane volný elektron. Takto vzniklý volný elektron se nazývá sekundární elektron a může opustit krystal vzorku a být zdrojem pro signál příslušného zobrazovacího detektoru (obr. 23, [22]). [10]

Charakteristické rentgenové záření:

Volné místo v dané energiové hladině po excitovaném nebo vyraženém elektronu je ihned zaplněno elektronem z vyšší energiové hladiny, přičemž rozdíl energií elektronu před a po deexcitaci se vyzáří jako foton, tzv. charakteristické rentgenové záření (obr. 23, [22]). [10]



Obr. 23: Schéma procesu buzení elektronů vedoucího ke vzniku charakteristického rentgenova záření, vznik sekundárních a zpětně odražených elektronů.

Energiově disperzní analýza:

Tato metoda využívá právě vzniku rentgenova záření pro určení chemického složení. Rozdíl potenciální energie elektronu při přechodu mezi dvěma hladinami v atomovém obalu je unikátní pro každý prvek. Po změření této energie je její hodnotě přiřazen jeden z prvků periodické tabulky prvků. Vyzářený foton ztrácí část své energie ještě před tím, než je detekován EDS detektorem v důsledku interakce s hmotou zkoumaného vzorku. Pro kompenzaci jevů s tím spojených se při analýze měřených dat uplatňují korekce na atomové číslo, absorpci a fluorescenci (ZAF korekce).

4.1.3 Měření mikrotvrdomosti

Měření bylo provedeno na mikrotvrdoměru Leco (*obr. 24*). Bylo použito měření podle Vickerse, indentačním tělískem byl diamantový jehlan s vrcholovým úhlem 136° . Vzhledem k malé velikosti fázi bylo použito nejmenší zatížení HV 0,01, což odpovídá síle $F=0,09807\text{ N}$. Doba zatížení byla 15s.

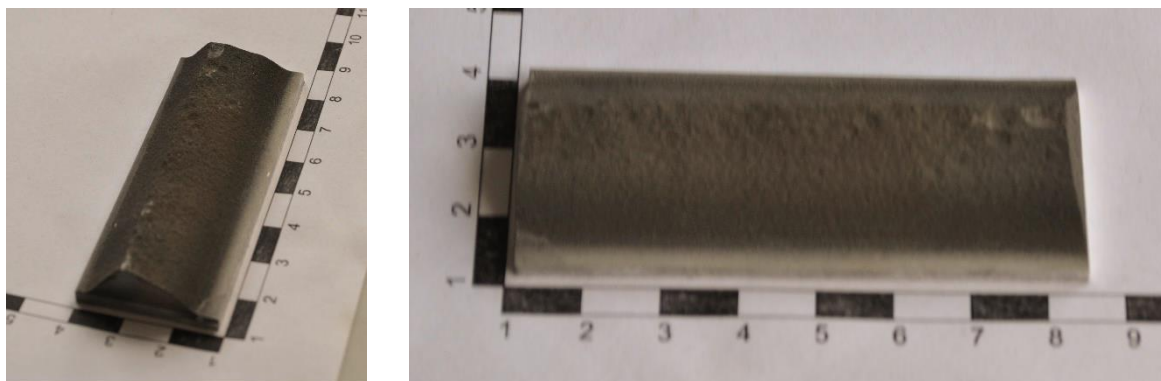
Pro měření tvrdosti intermetalických materiálů nejsou vydány žádné normy, pokud to bylo možné, byly dodrženy standardy používané při měření mikrotvrdomosti ocelí. Tyto standardy jsou: plocha vtisku by měla při měření úhlopříček zaujímat alespoň 25% obrazovky, rozdíl v naměřených hodnotách jednotlivých úhlopříček by neměl překročit 5-8% - vtisk by byl viditelně zdeformovaný, nesmí dojít k popraskání dané fáze ani k proboření. Na každé fázi bylo provedeno několik měření, vzorky byly značně porézní, proto bylo velké nebezpečí zkreslení hodnoty tvrdosti při měření nad pórem. Nejvyšší a nejnižší naměřená hodnota nebyly zahrnuty do hodnocení. Jako výsledná hodnota byl zvolen medián.



Obr. 24: Mikrotvrdoměr Leco použitý pro tuto práci.

4.2 Popis experimentálního materiálu

Experimentální materiál byl vytvořen na univerzitě v Singapuru (Nanyang Technological University) technologií cold spray. Vstupní koncentrace prášků byla 50 at. % niklu a 50 at. % titanu. Jako nosný plyn byl použit vzduch ohřátý na 300 °C. Tryska se nad hliníkovým substrátem tloušťky 4 mm pohybovala rychlostí 100 mm/s. Celkově bylo uskutečněno 20 přejezdů. Výsledná koncentrace niklu byla 8,6 at. % a titanu 91,4 at. %, což ukazuje na značný rozdíl v efektivnosti depozice niklu a titanu. Na *obr. 25* jsou fotografie nástřiku před rozřezáním a zpracováním.

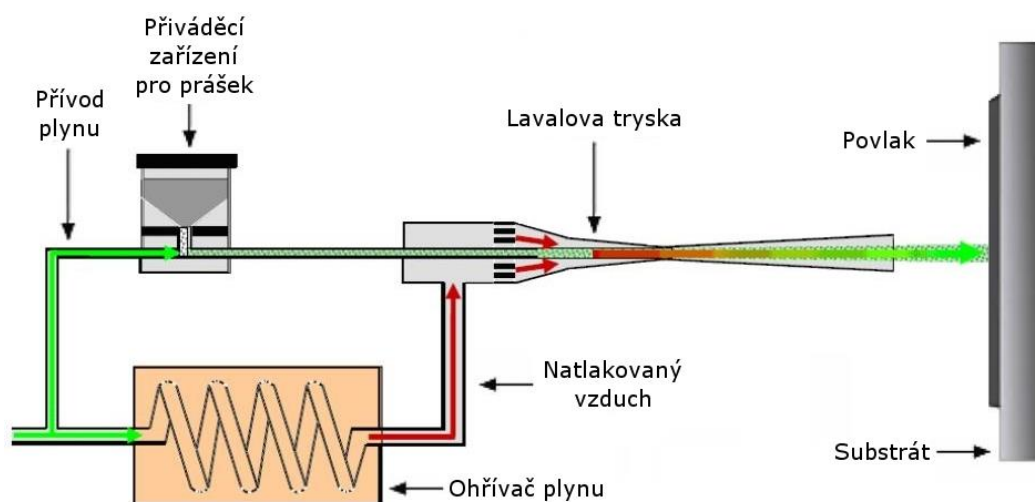


Obr. 25: Fotografie nástřiku.

4.3 Cold spray

Metoda Cold spray byla vyvinuta v 80. letech 20. století na akademii věd v Novosibirsku v tehdejší Sovětské svazu. Sovětským vědcům se podařilo nanést vrstvy různých materiálů na nejrůznější substráty, přičemž se ukázalo, že proces je efektivní a lze ho provést za pokojové teploty. To je hlavní výhoda této technologie, jelikož ji lze použít jako alternativu k plazmovým technologiím. Tyto technologie jsou doprovázeny vysokými provozními teplotami, které některé materiály nevydrží. [23]

Cold spray využívá proud stlačeného plynu, jako například vzduchu, dusíku nebo hélia, který se rozdělí na vstupu na dvě části. Hlavní proud plynu prochází elektrickou pecí, kde se ohřívá. Sekundární proud s menším průtokem prochází přes podavač prášku. Ten je do proudu vzduchu axiálně vsypáván. Oba tyto proudy se znovu spojují před konvergentně divergentní Lavalovou tryskou, kde dojde k urychlení a ohřátí prášku hlavním proudem plynu na rychlost 300-1200 m/s. Schéma funkce je uvedeno na *obr. 26*, [21]. Na rozdíl od používanějších plazmových technologií zde nedochází k natavení prášku a jeho slití na substrátu. Výsledná vrstva se tvoří pomocí značné plastické deformace dopadajícího prášku. Vzhledem k tomu je třeba dbát na použití správné technologie výroby prášků. Například technologie drcení kovového monolitu na prášek požadované zrnitosti je pro metodu cold spray naprosto nevhodné, protože dojde k vyčerpání veškeré plasticity zrníček prášku. [21]



Obr. 26: Schéma metody cold spray.

Ve vývoji povlakovacích technologií je cold spray dalším krokem kupředu v oblasti povlakovacích procesů využívajících vysokou kinetickou energii. Tato technologie sleduje současný trend ve zvyšování rychlosti depozice a snižování teploty celého procesu. Zejména snížení teploty je důležité, protože se tím odbourává mnoho nepříznivých jevů doprovázejících vysokoteplotní technologie. Jsou potlačeny fázové změny v základním prášku a zbytkové napětí způsobené vysokými teplotami je výrazně sníženo. To vede k možnosti vytvářet tenčí vrstvy než pomocí například plazmových technologií. Další výhodou je, že proces lze provádět i ve vzdušné atmosféře. U vysokoteplotních technologií je třeba použít pouze ochrannou atmosféru, protože v kontaktu se vzdušným kyslíkem by některé materiály oxidovaly. Při dopadu by se tyto oxidy oddělily od částic prášku a zůstaly ve struktuře jako nečistoty. Obsah oxidů je zvláště nepříznivý zejména vzhledem k elektrické a tepelné vodivosti. Absence oxidů také zvyšuje pevnost nástřiku a pevnost mezifázového rozhraní mezi nástřikem a substrátem. Celková tvrdost vytvořené vrstvy je vyšší díky deformačnímu zpevnění při dopadu jednotlivých částic prášku. [21]

Metodu cold spray lze použít pro mnoho materiálů. Jako substrát i nastříkávaný prášek se dají díky nízkým teplotám použít polymery a jiné materiály, které by se vysokými teplotami poškodily. Vzhledem k vysoké kinetické energii dopadajících částic je třeba brát v úvahu možné erozivní poškození substrátu, zvláště v případě, že je substrát z měkkého materiálu. Volba materiálu prášku je také omezena, v čisté formě se dají použít pouze ty materiály, které jsou schopny určité plastické deformace při dopadu. Tvrdé a křehké materiály, jako například keramika, se v čisté formě nedoporučuje používat. Limitujícím faktorem samotné technologie je vysoká spotřeba použitých plynů. [21]

4.4 Příprava vzorků

Experimentální materiál byl rozřezán na plátky o tloušťce 5mm na pomaloběžné olejové řezačce Leco VC-50. Aby nedošlo k pozdějšímu ovlivnění struktury vzorku hliníkovým substrátem nebo jeho roztavení při vyšších teplotách, byl tento substrát odstraněn. Následně kvůli úspoře materiálu byly tyto plátky ještě rozpůleny na 2 velikostně shodné kusy.

Tepelné zpracování probíhalo v trubkové elektrické odporové peci s ochrannou atmosférou tvořenou argonem. Vzorky byly žíhány na teplotách 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C a 1000 °C vždy po dobu 2 h. Ohřev probíhal rychlostí 100 °C/min, přičemž vzhledem k nízké tepelné vodivosti titanu byly zařazeny 5 minutové teplotní výdrže po každých 300 °C. Ochlazení probíhalo v peci rychlostí 5 °C/min. Dále bylo vytvořeno několik vzorků žíhaných na 1000 °C po dobu 2 h, ty byly následně rychle ochlazeny ponořením do studené vody.

Po tepelném zpracování byl každý vzorek na vhodném místě naříznut a rozlomen. Menší část byla použita k hodnocení lomové plochy na elektronovém mikroskopu. Druhá část byla použita k vytvoření metalografického výbrusu. Vzorky určené pro metalografické výbrusy byly lisovány za tepla nebo zalévány za studena. Za tepla byly lisovány všechny vzorky, které byly žíhány a pomalu ochlazeny v peci. Za studena byly zalaty rychle ochlazené vzorky a vzorek bez tepelného zpracování. Příprava metalografického výbrusu probíhala pomocí broušení, leštění a chemicko-mechanického leštění.

Broušení probíhalo na brusných papírech se zrníčky z SiC. Zrnitost papírů byla použita dle potřeby, nejvyšší použitá zrnitost byla 4000. Broušení probíhalo na stroji Pedemin-2 od firmy Struers. Následující leštění probíhalo na stejném stroji s použitím diamantových past s velikostí zrn 3 μm a 0,7 μm a leštících pláten od firmy Struers smáčených lihem. Mechanicko-chemické leštění bylo provedeno pomocí suspenze OP-S po dobu 4 minut.

4.5 Termodynamika vzniku intermetalik v systému Ni-Ti

V systému Ni-Ti mohou vzniknout 3 intermetalické fáze: Ti_2Ni , $TiNi$ a $TiNi_3$. Tyto intermetalika mohou vzniknout reakcí čistých kovů, nebo reakcí mezi čistým kovem a jiným intermetalikem. V technické praxi je zajímavé teplo uvolněné při těchto reakcích, čili změna entalpie. Změna Gibbsovy energie (volné entalpie) při reakci udává míru pravděpodobnosti, že reakce samovolně proběhne. V případě, že je změna Gibbsovy energie záporná, reakce je termodynamicky pravděpodobná. Změna entalpie při chemické reakci: [24].



kde:

a, b, c jsou molární množství jednotlivých reaktantů a produktů,
A, B, C jsou reaktanty a produkty reakce,

se vypočítá podle vztahu:

$$\Delta(H_T)_r = \sum_{j=\text{produkty}} n_j (\Delta H_T)_{\text{sluč.}j} - \sum_{i=\text{reaktanty}} n_i (\Delta H_T)_{\text{sluč.}i} \quad [24]. \quad (4)$$

kde:

$\Delta(H_T)_r$ - je změna entalpie doprovázející danou chemickou reakci při konstantní teplotě
 n_j - je molární množství jednotlivých produktů chemické reakce
 n_i - je molární množství jednotlivých reaktantů chemické reakce
 $(\Delta H_T)_{\text{sluč.}}$ - je změna entalpie při vytvoření jednoho molu dané látky ze základních prvků (pro čisté prvky je tedy rovno nule) při konstantní teplotě

Příslušná změna Gibbsovy energie při konstantní teplotě se pak vypočte dle vztahu:

$$\Delta(G_T)_r = \Delta(H_T)_r - T * \Delta(S_T)_r \quad [24]. \quad (5)$$

kde:

$\Delta(G_T)_r$ - je změna volné entalpie (Gibbsovy energie) doprovázející danou chemickou reakci při konstantní teplotě
 T - termodynamická teplota, při které reakce probíhá
 $\Delta(S_T)_r$ - je změna entropie doprovázející danou chemickou reakci při konstantní teplotě

Pro výpočet entalpie i Gibbsovy energie byly použity naměřené hodnoty převzaty z termodynamických tabulek [24]. Pro jednotlivé teploty jsou u čistých kovů i intermetalik známy hodnoty změny Gibbsovy energie G, entropie S a entalpie H při jejich vytvoření ze základních komponent. Poté lze změnu entalpie a Gibbsovy energie reakce popsané rovnicí (3) vypočítat pomocí zjednodušeného vztahu:

$$\Delta(H_T)_r = c * H(C) - [a * H(A) + b * H(B)] \quad [24]. \quad (6)$$

$$\Delta(G_T)_r = c * G(C) - [a * G(A) + b * G(B)] \quad [24]. \quad (7)$$

kde:

G(A), G(B) - jsou Gibbsovy energie jednoho molu reaktantů
 G(C) - je Gibbsova energie jednoho molu produktu
 H(A), H(B) - jsou entalpie jednoho molu reaktantů
 H(C) - je entalpie jednoho molu produktu

V následující *tab. 1* je přehled reakcí čistých kovů za vzniku intermetalik s vypočtenou změnou entalpie a Gibbsovy energie pro různé teploty:

Tab. 1: Změna entalpie a Gibbsovy energie při reakci čistých kovů za vzniku intermetalik.

Reakce	T [°C]	ΔGr [kJ/mol]	ΔHr [kJ/mol]
Ni+2Ti→Ti ₂ Ni	298	-78	-80
	900	-72	-84
	1000	-70	-84
	1100	-69	-85
	1200	-67	-94
Ni+Ti→TiNi	298	-66	-68
	900	-60	-70
	1000	-58	-70
	1100	-57	-71
	1200	-56	-75
3Ni+Ti→TiNi ₃	298	-134	-139
	900	-121	-144
	1000	-118	-145
	1100	-116	-146
	1200	-113	-151

Z dat uvedených v *tab. 1* vyplývá, že všechny reakce, při kterých vznikají intermetalika z čistých kovů, jsou exotermní. Zajímavé je porovnání těchto hodnot s tepelnou kapacitou těchto intermetalik (*tab. 2*).

Tab. 2: Molární tepelná kapacita intermetalik při teplotě 1000 K.

intermetalikum	C _p při 1000K [J/(K* <i>mol</i>)]
Ti ₂ Ni	91
TiNi	62
TiNi ₃	124

V *tab. 2* je vidět, že tepelná kapacita vztažená na 1 mol všech intermetalik je řádově 1000x menší, než energie uvolněná při vzniku jednoho molu těchto intermetalik. To znamená, že například při vzniku jednoho molu NiTi při teplotě 1000K se uvolní energie, která by tento 1 mol ohřála o 1129 °C (při zjednodušeném uvažování konstantní tepelné kapacity). Při odlévání tento fakt není problém, většina uvolněné energie se absorbuje při změně skupenství. Při reakční syntéze, probíhající v tuhém stavu, je však nutno se zamyslet, co se s tímto uvolněným teplem stane. Jeho množství je natolik velké, že by při vzniku velkého množství intermetalik došlo k natažení a možná i destrukci zpracovávané součásti. Při vzniku pouze malého množství nové intermetalické fáze je však možné, že okolní materiál díky tepelné vodivosti dokáže vznikající teplo absorbovat bez rizika lokálního natažení. Uvedený děj se dá s výhodou využít při výrobě intermetalických součástí odléváním, jak již bylo v teoretické části této práce zmíněno. Potenciální úspora energie pro vytápění pece je značná.

Na počátku žhání je rozhraní chemického složení mezi niklovou a titanovou fází nekonečně ostré. Při zvýšení teploty na určitou úroveň dojde ke zvýšení energie kmitavého pohybu atomů, čímž se překoná energetická bariéra a difuze začne probíhat. Z nekonečně ostrého rozhraní se stane spojitě se měnící rozhraní chemického složení. Při dosažení vhodné lokální chemické koncentrace se vytvoří intermetalická fáze. Například do čistého titanu začne difundovat nikl. Jako první se vytvoří intermetalikum nejchudší na nikl - tedy Ti_2Ni . Při pokračující difuzi však částice niklu musí difundovat přes tuto intermetalickou „slupku“. V této situaci mohou nastat 2 případy: zvýšená koncentrace niklu v této oblasti vyvolá reakci za vzniku intermetalika bohatšího na nikl, tedy $NiTi$, nebo fáze Ti_2Ni je stabilní natolik, že k této reakci nedojde. Zjednodušeně platí, že samovolně mohou proběhnout pouze ty reakce, které jsou doprovázeny poklesem Gibbsovy energie. Z toho důvodu byly spočítány změny Gibbsovy energie i pro reakce, kde reagují intermetalika s čistými kovy. Výsledky těchto výpočtů jsou uvedeny v *tab. 3*.

Z výsledků v *tab. 3* vyplývá, že žádné ze vznikajících intermetalik není natolik stabilní, aby již nemohlo za přítomnosti přebytku jednoho z čistých kovů dále reagovat a měnit se na jiné intermetalikum, jehož složení bude lépe odpovídat průměrnému složení ve vyšetřovaném objemu. Z toho lze usuzovat, že výsledné fázové složení při dostatečně dlouhé době žhání bude odpovídat fázovému složení podle fázového diagramu. Tato skutečnost je z hlediska rychlosti difuze a tvorby nové fáze zásadní, jelikož difuze by byla nepochybně pomalejší přes stabilní intermetalikum.

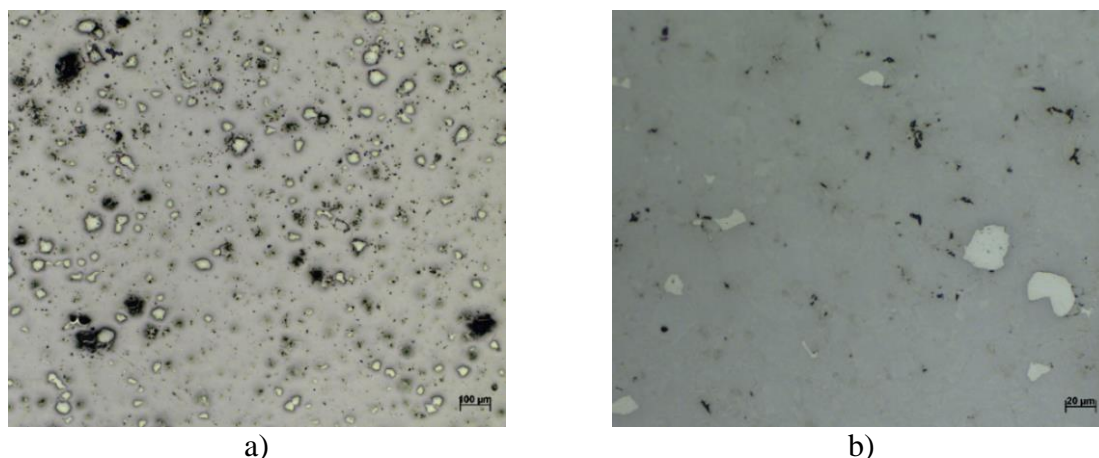
Tab. 3: Změna Gibbsovy energie při reakcích mezi intermetalikem a čistým kovem.

reakce:	Teplota[°C]	ΔGr [kJ/mol]
$NiTi+Ti \rightarrow NiTi_2$	298,15	-12
	600	-12
	800	-12
	1000	-12
$NiTi+2Ni \rightarrow Ni_3Ti$	298,15	-69
	600	-66
	800	-63
	1000	-60
$Ni_3Ti+5Ti \rightarrow 3NiTi_2$	298,15	-100
	600	-97
	800	-95
	1000	-92
$Ni_3Ti+2Ti \rightarrow 3NiTi$	298,15	-62
	600	-60
	800	-58
	1000	-57
$NiTi_2+Ni \rightarrow 2NiTi$	298,15	-53
	600	-50
	800	-49
	1000	-47

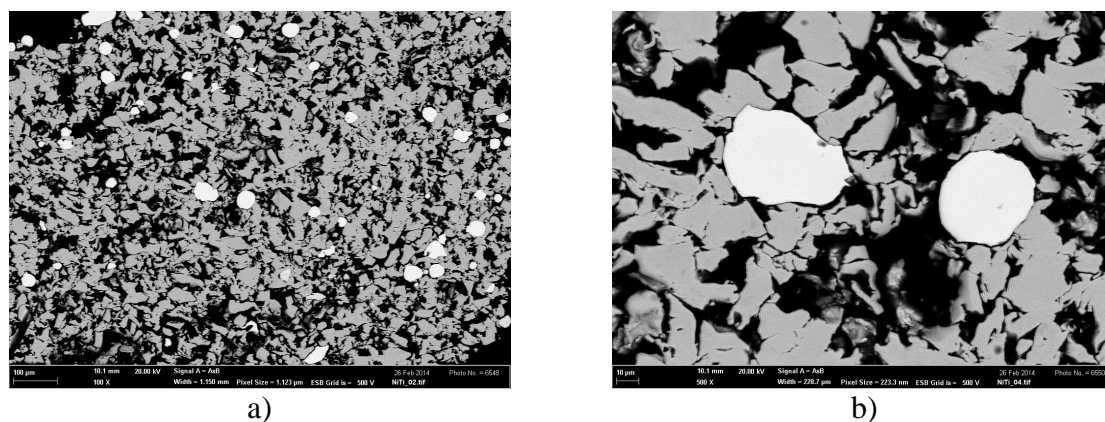
5. Výsledky experimentů

5.1 Vzorek tepelně nezpracovaný

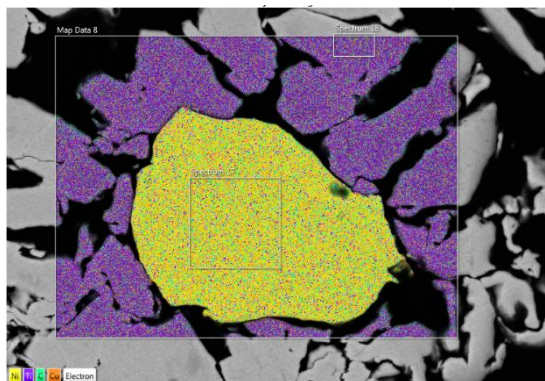
Mikrostruktura tohoto vzorku je tvořena částicemi niklu a titanu. Obsah niklu je 8,6 at. %. Velikost niklových i titanových částic je od 10 do 50 μm . Částice titanu se při výrobě nástřiku spojily tak, že nejsou patrné jejich hranice. Na snímcích ze světelného i elektronového mikroskopu mají niklové částice světlou barvu, titanová matrice je tmavší (*obr. 27, obr. 28*). Správnost tohoto vyhodnocení byla ověřena plošnou EDS mapou (*obr. 29*). Výsledky obrazové analýzy provedeny na fotkách ze SM indikují pouze nízkou pórovitost (kolem 6 %), ovšem když byla obrazová analýza provedena na fotkách z elektronového mikroskopu, ukázalo se, že skutečná porozita je až 30,8 %. Většina objemu pórů se nachází mezi jednotlivými zrny titanu a jsou velmi úzké - při leštění došlo pravděpodobně k jejich zanešení. Tvrdost niklových částic se pohybuje průměrně kolem hodnoty 281 HV 0,01. Tvrdost titanových částic se nepodařilo změřit v důsledku neplatnosti všech měření, vtisky po indentoru byly popraskané nebo se probořily do pórů těsně pod povrchem. Lomová plocha ukazuje, že k porušení materiálu došlo převážně delaminací niklových i titanových částic. Mezi niklovými a titanovými částicemi nebylo pozorováno žádné spojení a tudíž žádná plocha lomu. Naopak mezi titanovými částicemi byla na některých místech pozorována lomová plocha, která svým charakterem odpovídá lomu na rozhraní nedokonale spojených titanových částic (*obr. 30*).



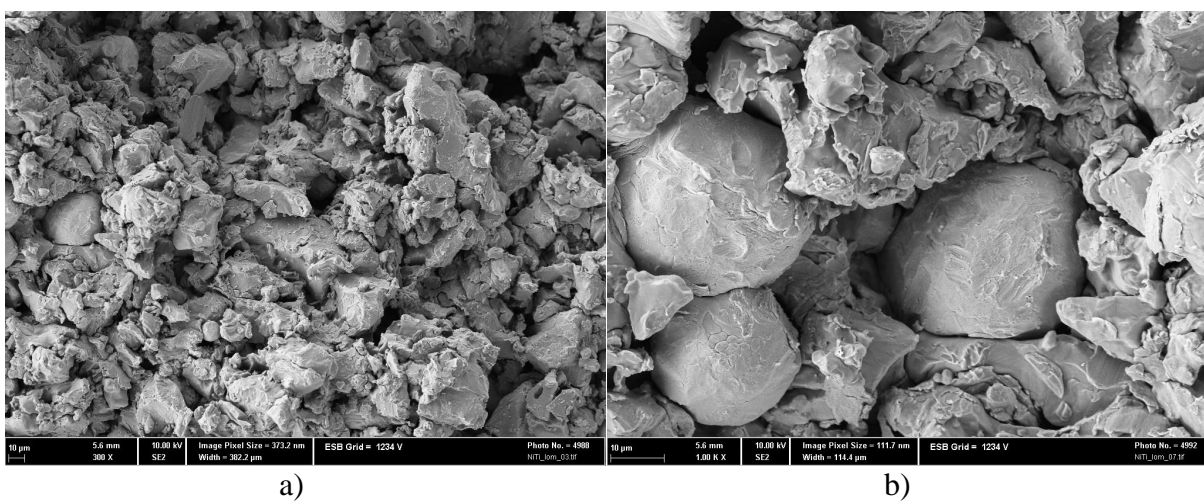
Obr. 27: Mikrostruktura tepelně nezpracovaného vzorku ze SM. A) zv. 100x, B) zv. 500x.



Obr. 28: Mikrostruktura tepelně nezpracovaného vzorku z EM: a) zv. 100x, BSE b) zv. 500x, BSE.



Obr. 29: EDS mapa rozložení jednotlivých prvků na nežihaném vzorku. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.



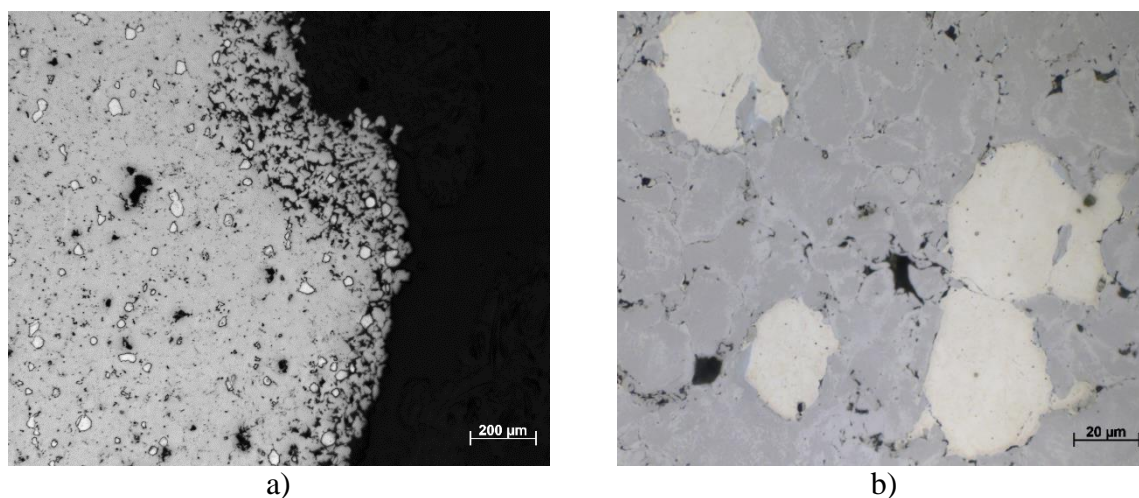
a)

b)

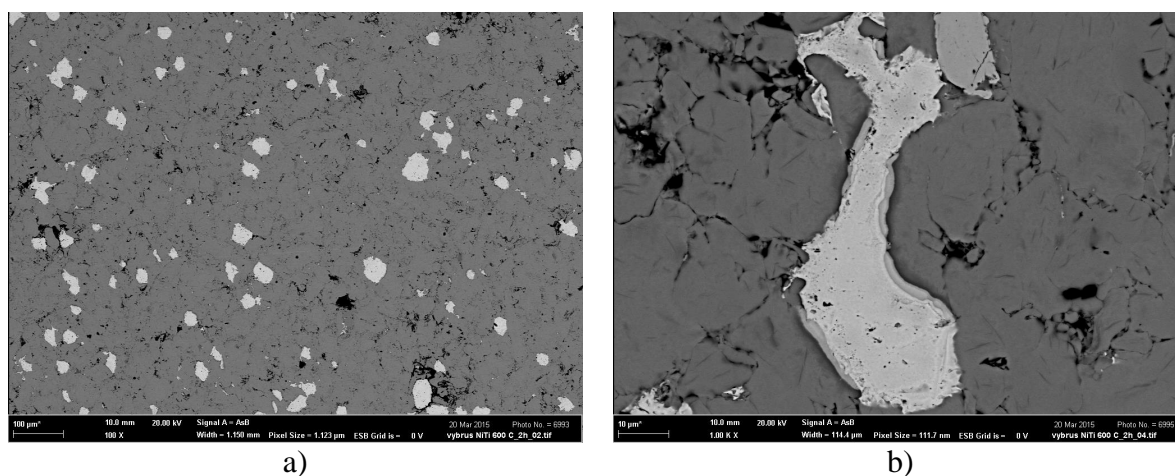
Obr. 30: Snímky lomové plochy nežihaného vzorku pořízené REM: a) zv. 300x, SE, b) zv. 1000x, SE.

5.2 Vzorek žíhaný na 600 °C

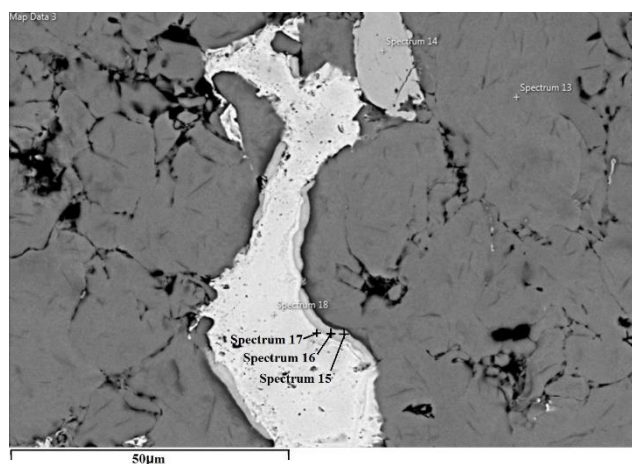
Mikrostruktura tohoto vzorku je velice podobná mikrostruktuře tepelně nezpracovaného vzorku. Na rozhraní nikl-titan však již dochází k reakci mezi těmito dvěma prvky za vzniku intermetalik (*obr. 31, obr. 32*). Bodové EDS analýzy provedené na elektronovém mikroskopu potvrdily přítomnost všech 3 rovnovážných intermetalik, které se vyskytují v rovnovážném diagramu - Ti_2Ni , TiNi i TiNi_3 (*obr. 33, obr. 34, tab. 4*). Největší objem z těchto nově vzniklých fází zaujímá Ti_2Ni . Je však třeba poukázat na velmi malé rozměry těchto fází, což mohlo způsobit velkou nepřesnost měření. Penetrační hruška v tomto případě pravděpodobně pronikla hlouběji, než se tyto fáze vyskytovaly. To způsobilo odchytku od předpokládaného stechiometrického chemického složení. Porozita v jádře oproti nezpracovanému vzorku značně poklesla, a to až na hodnotu 5,5 %. Na krajích vzorku se však zvýšila a dosahuje hodnoty přes 30 % (*obr. 31 a*). Částice niklu dosahují tvrdosti 238 HV 0,01, částice titanu mají tvrdost 307 HV 0,01. Z fotografií lomové plochy je patrné, že lom probíhá delaminací jednotlivých částic. Na lomové ploše se dají jednoznačně identifikovat částice niklu i titanu, na nichž není patrná žádná deformace, ani nejsou vidět žádné lomové fazety (*obr. 35*).



Obr. 31: Snímky mikrostruktury vzorku žíhaného na 600 °C ze SM: a) zv. 100x, b) zv. 1000x.



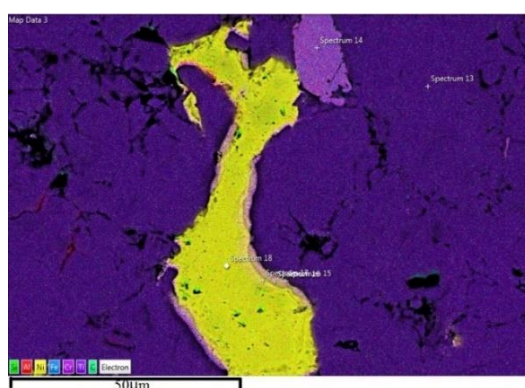
Obr. 32: Mikrostruktura vzorku žíhaného na 600 °C z EM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 1000x, BSE.



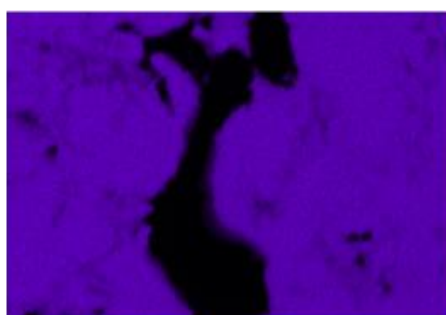
Obr. 33: Provedené bodové analýzy chemického složení na vzorku žíhaném na 600 °C.

Tab. 4: Bodové chemické analýzy vzniklých intermetalik.

Pozice	at.% Ni	at.%Ti	intermetalikum
Spectrum 15	33,9	66,1	Ti ₂ Ni
Spectrum 16	51,2	48,8	TiNi
Spectrum 17	74,6	25,4	TiNi ₃

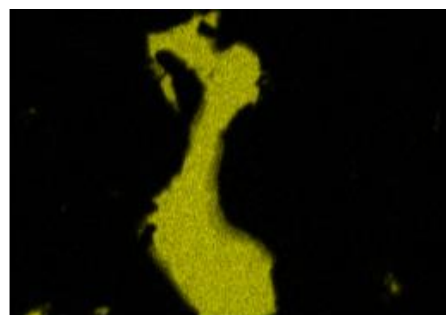


a)



25μm

b)

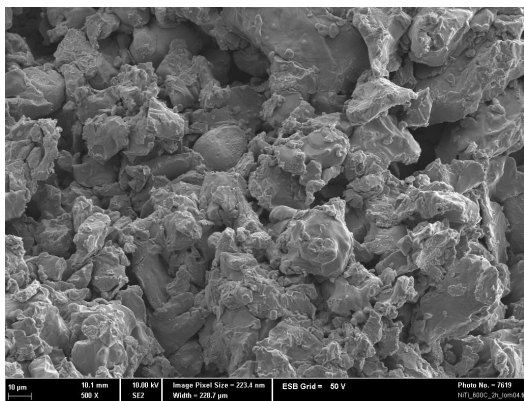


25μm

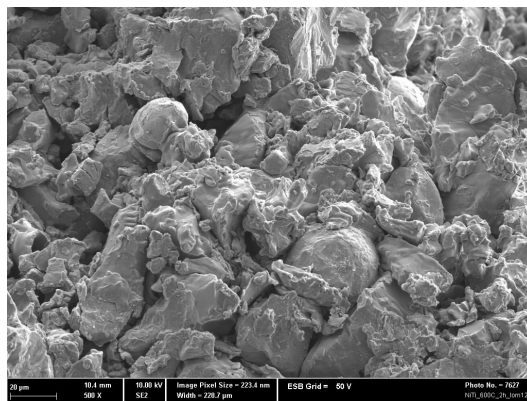
c)

Obr. 34: Mapy rozložení jednotlivých prvků pro vzorek žíhaný na 600 °C. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.

a) všechny prvky, b) pouze titan, c) pouze nikl.



a)

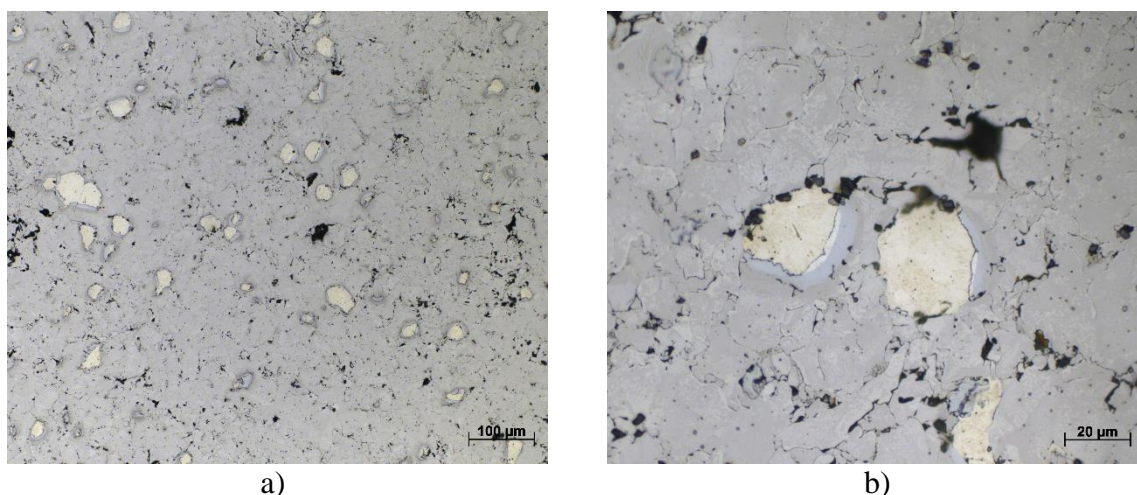


b)

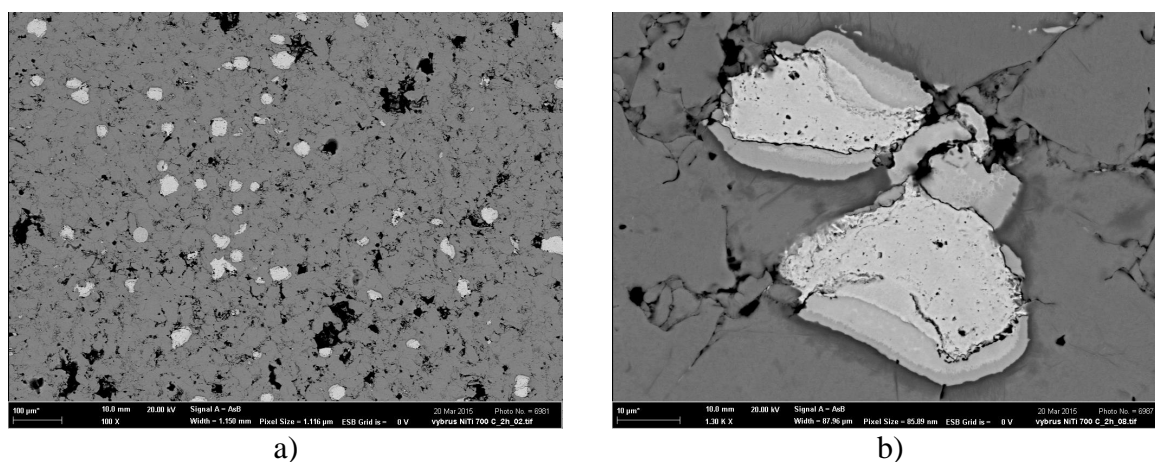
Obr. 35: Snímky lomové plochy vzorku žíhaném na 600 °C pořízeny SEM: a) zv. 500x, SE, b) zv. 500x, SE.

5.3 Vzorek žíhaný na 700 °C

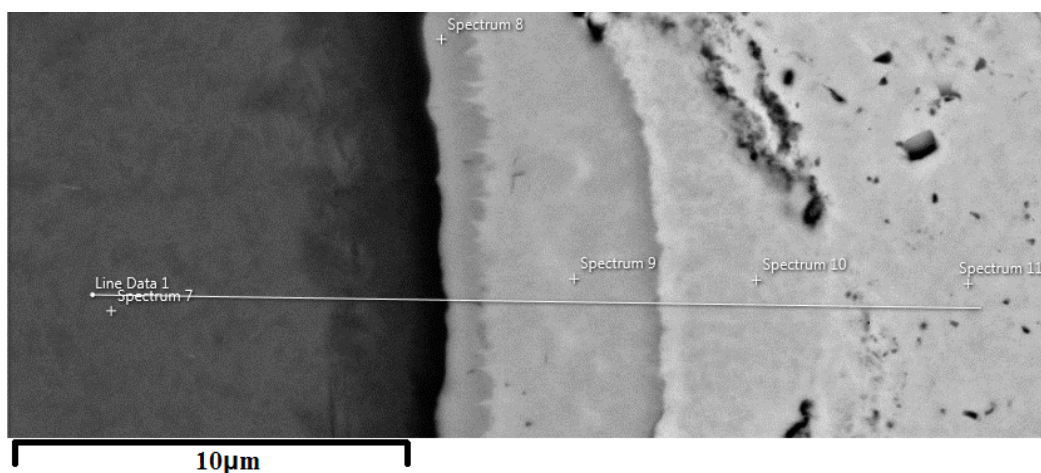
Vzorek žíhaný na 700 °C má výslednou mikrostrukturu podobnou jako předchozí vzorek žíhaný na 600 °C. Teplota je stále pod eutektoidní teplotou a hluboko pod teplotou transformace titanu na β -Ti. Se zvýšenou teplotou se zvyšuje rychlost difuze, ale vzhledem k téměř nulové maximální rozpustnosti niklu v titanu je tvorba nových fází stále pomalá. Struktura je opět tvořena převážně titanovou maticí a diskretními částicemi niklu. Na rozhraní nikl-titan lze pozorovat vznik všech tří rovnovážných intermetalik (*obr. 36, obr. 37*). Při pozorování světelným i elektronovým mikroskopem byl pozorován kontrast mezi vznikajícími intermetaliky. Pro určení, o které fáze se jedná, byly provedeny bodové analýzy i liniová analýza chemického složení přes rozhraní nikl-titan (*obr. 38, obr. 39, tab. 5*). Porozita byla změřena s podobným výsledkem jako u vzorku žíhaného na 600 °C, její hodnota byla 5,5 %. Okrajové části vzorku jsou opět značně porézní, póry v těchto oblastech zabírají přes 30 % plochy. Částice niklu dosahují hodnoty mikrotvrdosti kolem 147 HV 0,01, částice titanu mají tvrdost kolem 267 HV 0,01. Lomová plocha opět prochází pouze přes rozhraní titan-titan. Částice niklu se oddělily delaminací od okolní matrice, na rozhraní titan-titan probíhal lom přes nedokonale slinuté mezifázové rozhraní (*obr. 40*).



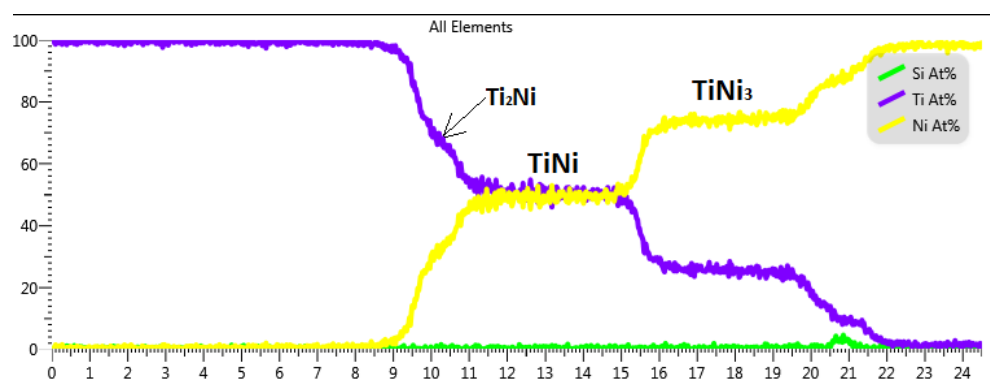
Obr. 36: Snímky mikrostruktury vzorku žíhaného na 700 °C ze SM: a) zv. 200x, b) zv. 1000x.



Obr. 37: Mikrostruktura vzorku žíhaného na 700 °C z EM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 1300x, BSE.



a)

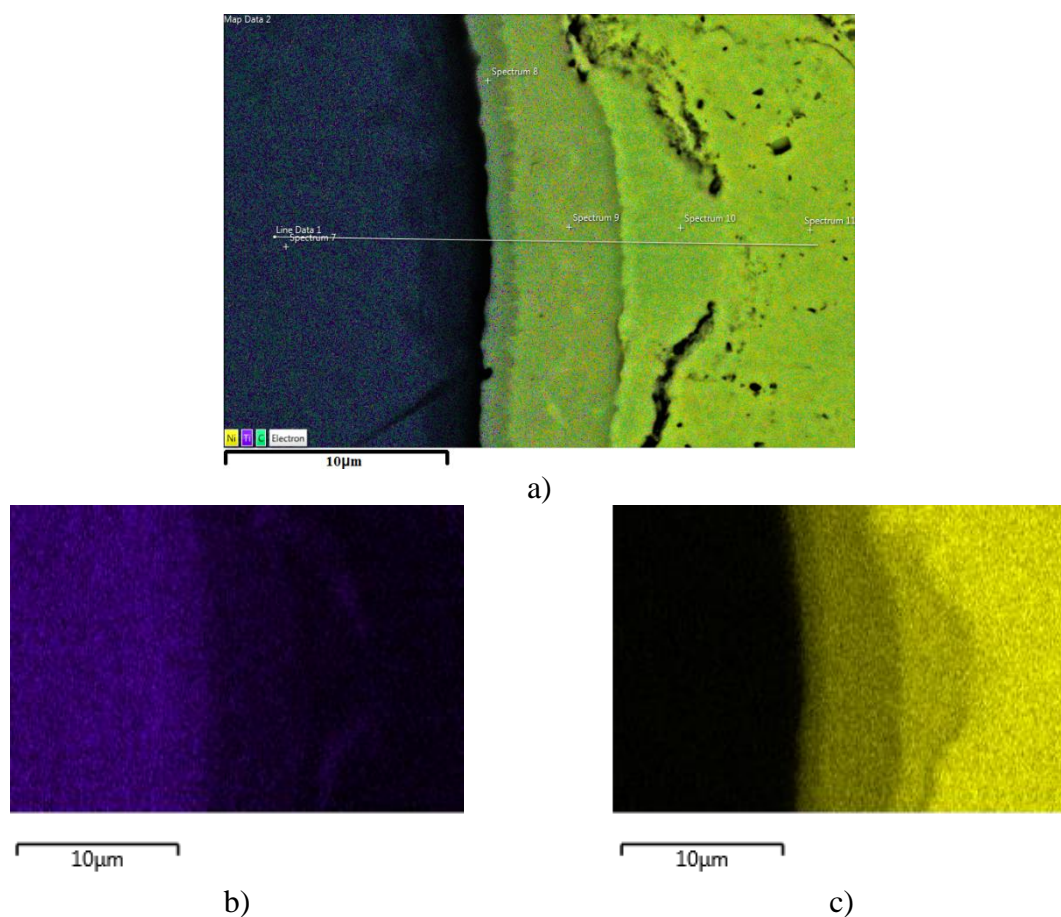


b)

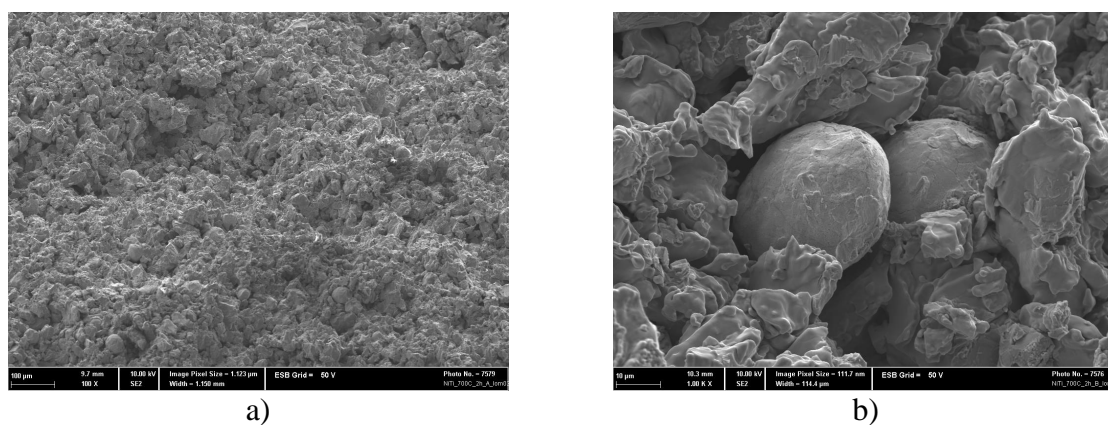
Obr. 38: Liniová analýza chemického složení na vzorku žíhaném na 700 °C: a) analyzované místo, b) průběh koncentrace jednotlivých prvků.

Tab. 5: Bodové chemické analýzy vzniklých intermetalik.

Pozice	at.% Ni	at.%Ti	intermetalikum
Spectrum 7	0,2	99,8	-
Spectrum 8	37	63	Ti ₂ Ni
Spectrum 9	49,6	50,4	TiNi
Spectrum 10	74,9	25,1	TiNi ₃
Spectrum 11	98,8	1,2	-



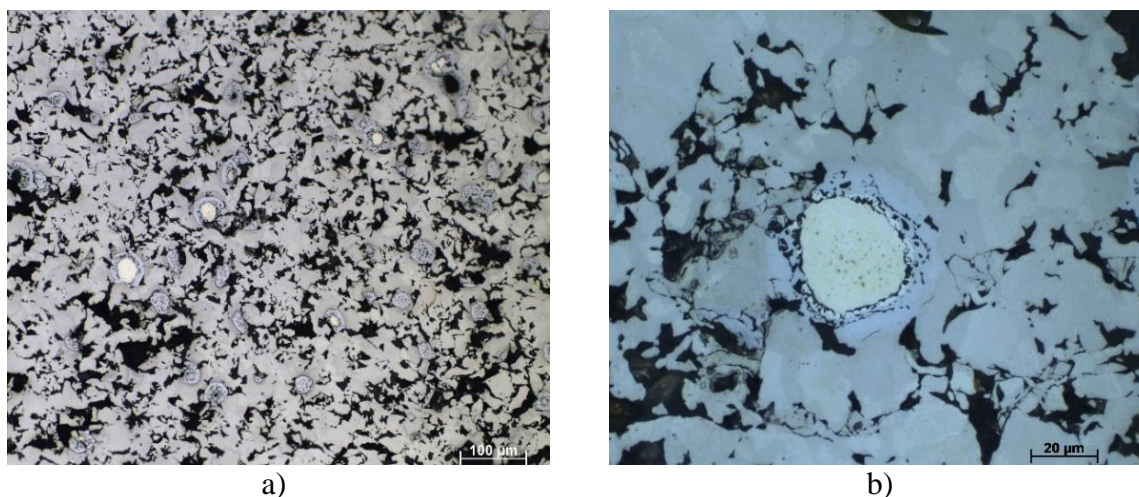
Obr. 39: Mapy rozležení jednotlivých prvků- vzorek žíhaný na 700 °C. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.
 a) všechny prvky, b) pouze titan, c) pouze nikl.



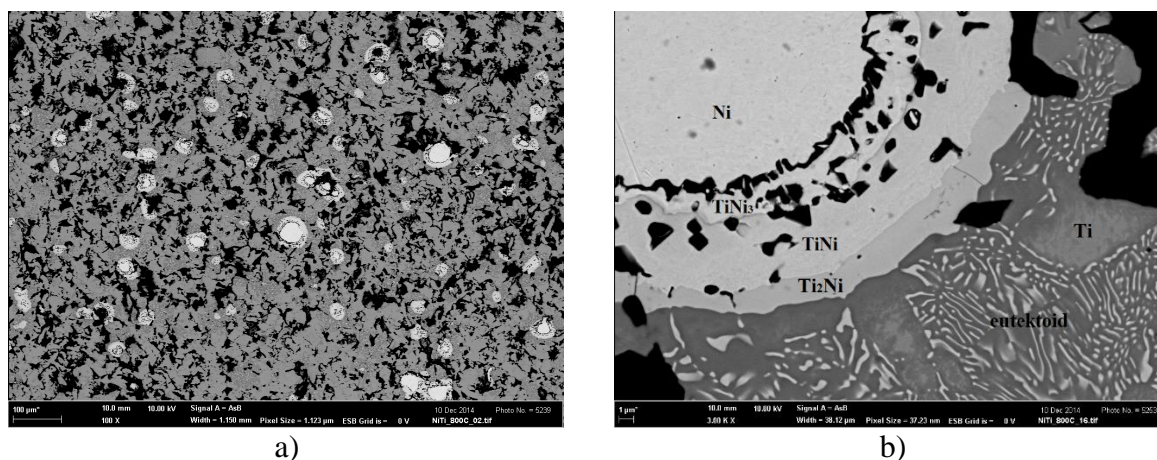
Obr. 40: Snímky lomové plochy vzorku žíhaného na 700 °C pořizeny SEM: a) zv. 100x, SE, b) zv. 1000x, SE.

5.4 Vzorek žíhaný na 800 °C

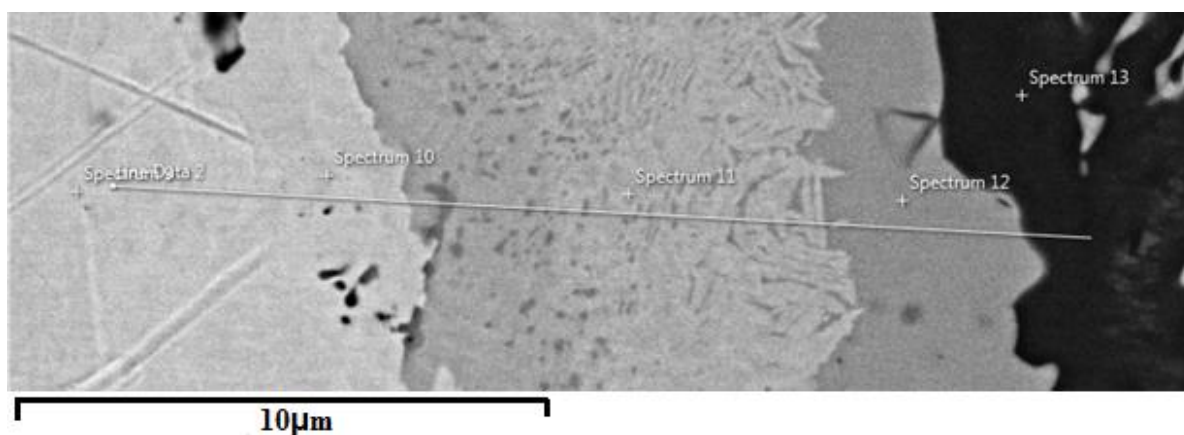
Teplota 800 °C je v rovnovážném diagramu stále pod teplotou transformace čistého titanu na β -Ti, ale je již nad eutektoidní teplotou. Může se tedy již tvořit tuhý roztok niklu v β -Ti. Titanová matrice již není tvořena pouze čistým titanem, ale v okolí niklových jader byly pozorovány oblasti s eutektoidní strukturou (obr. 42b) dokazující právě přítomnost β -Ti před ochlazením. Ve vzdálenějších oblastech od niklu se eutektoid vyskytuje jen minimálně, v těchto oblastech převládá čistý titan. Rozhraní nikl-titan je mimo eutektoidní oblasti tvořeno také stále nerozpuštěným niklem a všemi třemi intermetalickými fázemi obsaženými v rovnovážném diagramu (obr. 41, obr. 42). K jejich identifikování bylo opět použito bodových analýz a liniové analýzy chemického složení (obr. 43, obr. 44, tab. 6). Porozita je výrazně vyšší než u předchozího vzorku, v různých oblastech výbrusu byla změřena v rozmezí 25-26 %. Niklové částice dosahují hodnoty mikrotvrlosti kolem 141 HV 0,01, titan dosahuje mikrotvrlosti 334HV 0,01. Objem částic vzniklého intermetalika Ti_2Ni již byl dostatečně velký pro měření mikrotvrlosti (největší objem má NiTi, v této fázi je však příliš mnoho drobných pórů znemožňujících měření mikrotvrlosti), zde byla naměřena hodnota 868 HV 0,01. Lomová plocha je stále tvořena delaminací jednotlivých částic, ale již jsou vidět také štěpné fazety příslušející pravděpodobně lomu přes vzniklé intermetalické fáze (obr. 45).



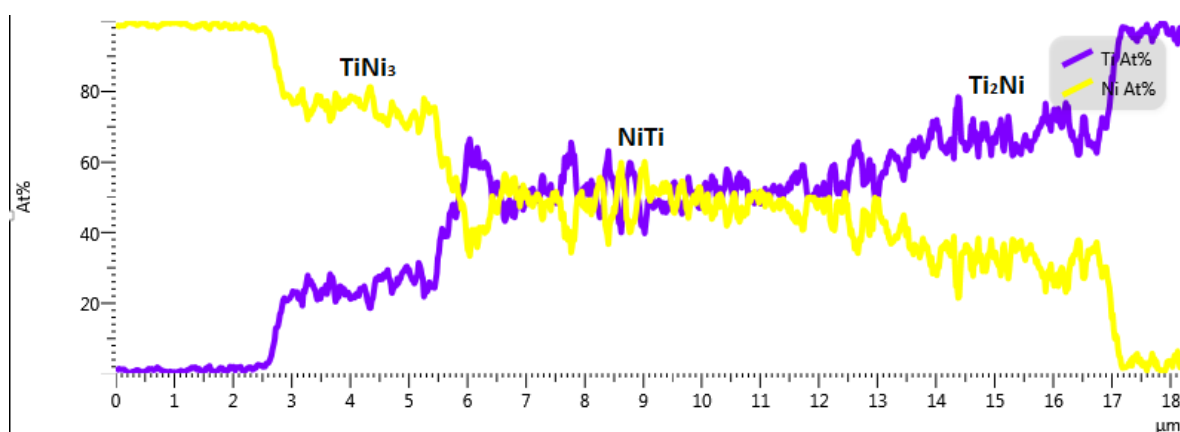
Obr. 41: Snímky mikrostruktury vzorku žíhaného na 800 °C ze SM: a) zv. 200x, b) zv. 1000x.



Obr. 42: Mikrostruktura vzorku žíhaného na 800 °C z EM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 3000x, BSE.



a)

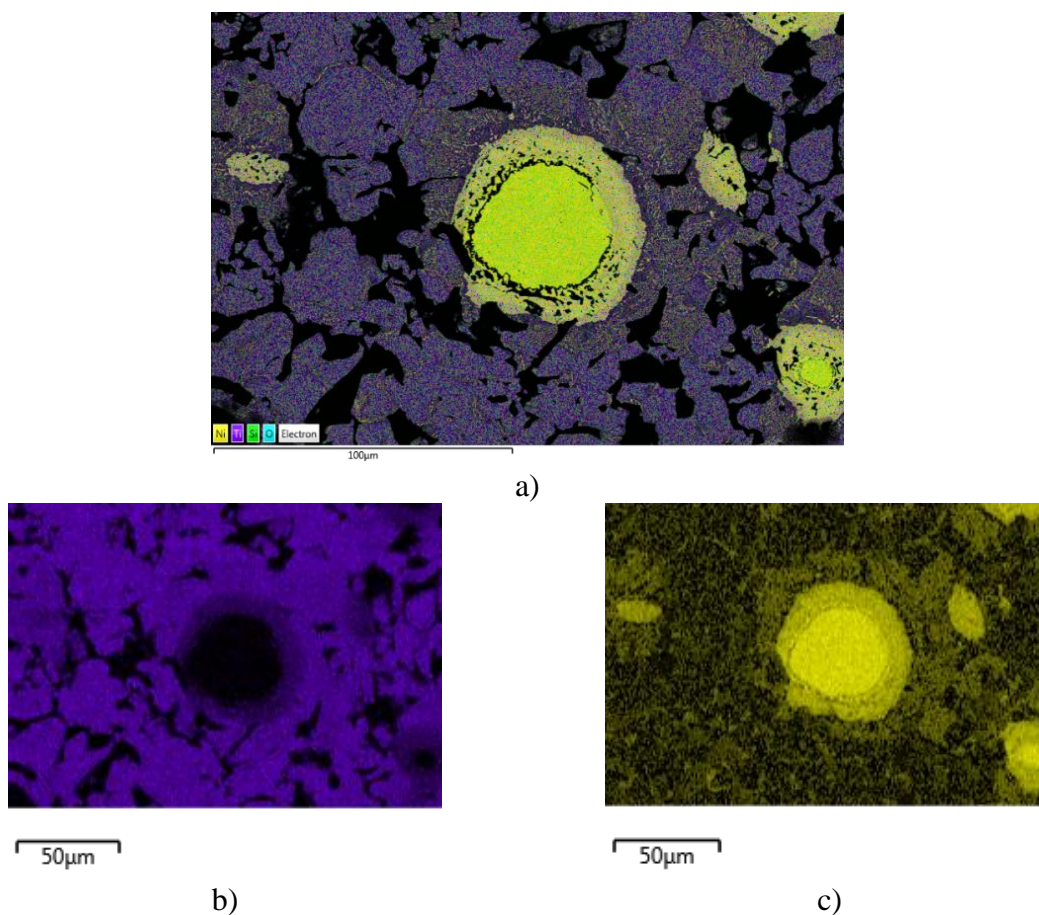


b)

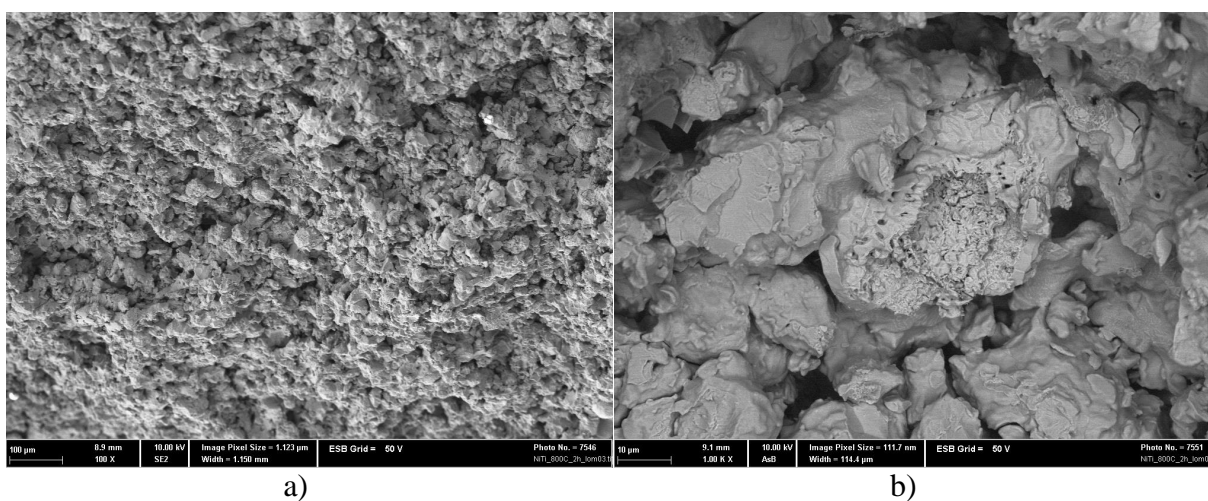
Obr. 43: Liniová analýza chemického složení- vzorek žíhaný na 800 °C: a) analyzované místo, b) průběh koncentrace jednotlivých prvků.

Tab. 6: Bodové chemické analýzy vzniklých intermetalik.

Pozice	at.% Ni	at.%Ti	intermetalikum
Spectrum 9	99,4	0,6	-
Spectrum 10	74,9	25,1	TiNi ₃
Spectrum 11	48,5	51,5	TiNi
Spectrum 12	30,8	69,2	Ti ₂ Ni
Spectrum 13	0	100	-



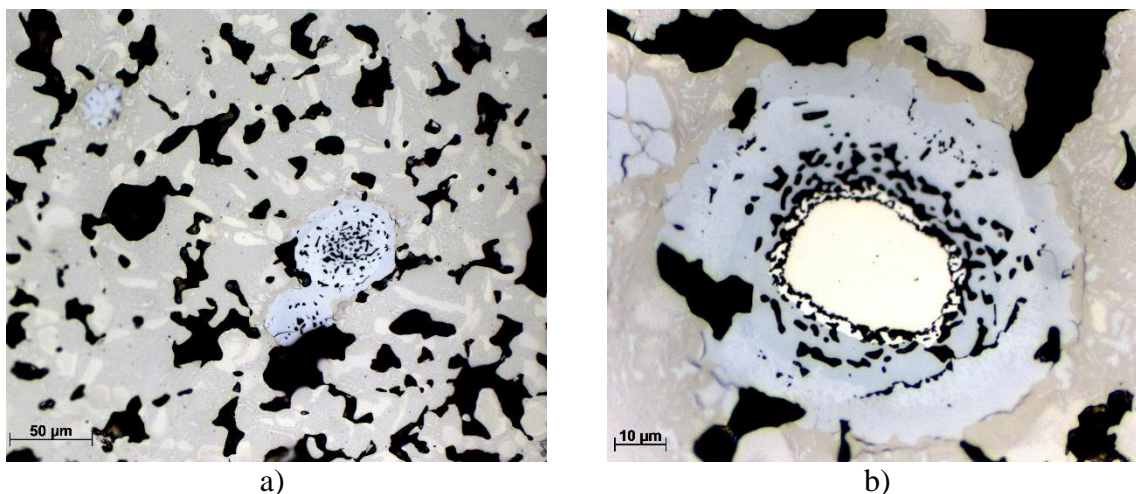
Obr. 44: Mapy rozložení jednotlivých prvků- vzorek žíhaný na 800 °C. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.
 a) všechny prvky, b) pouze titan, c) pouze nikl.



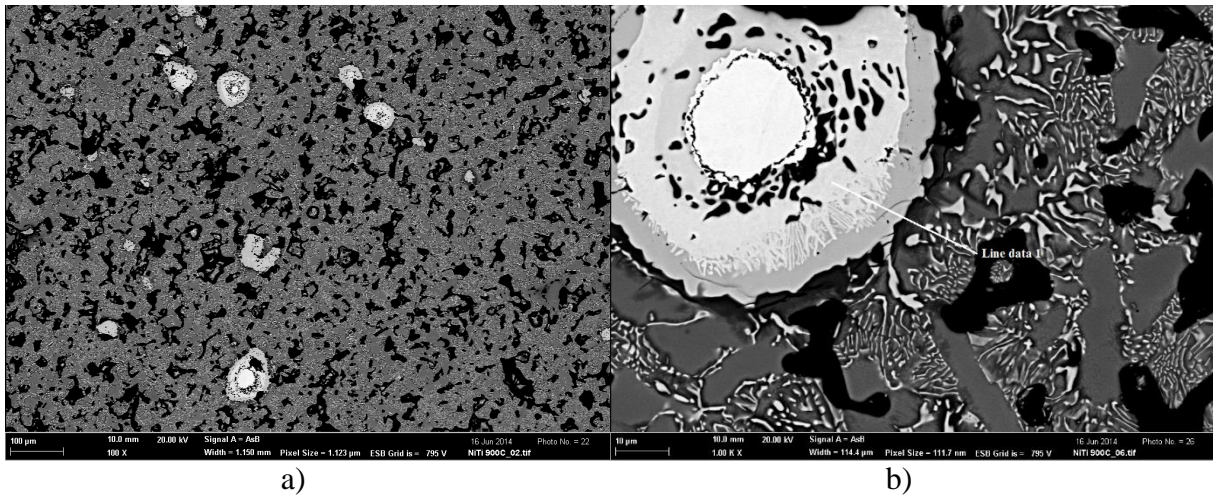
Obr. 45: Snímky lomové plochy vzorku žíhaného na 800 °C pořizeny SEM: a) zv. 100x, SE, b) zv. 1000x, BSE.

5.5 Vzorek žíhaný na 900 °C

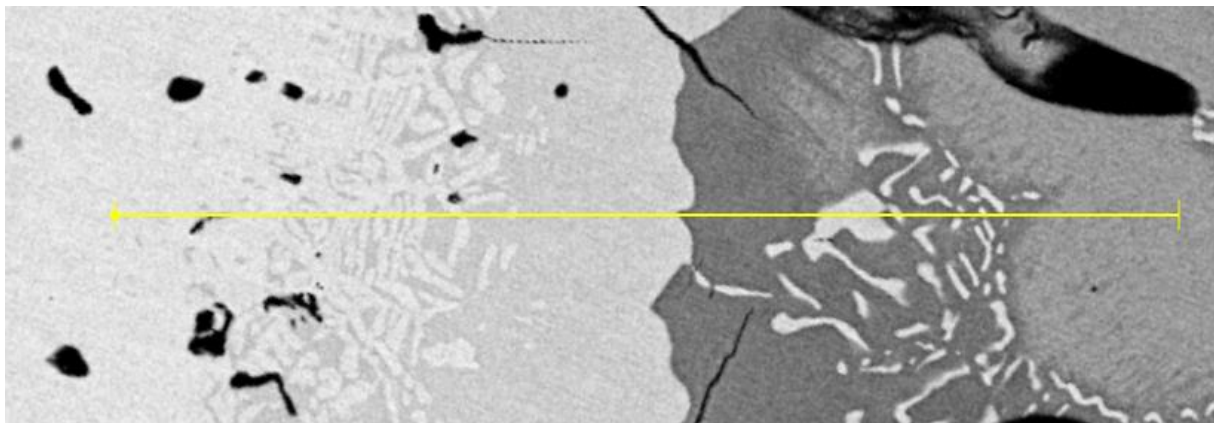
Teplota 900 °C je již nad teplotou transformace titanu na β -Ti. Podle fázového diagramu by tedy všechn titan měl transformovat na β -Ti, čímž by se zvýšila maximální rozpustnost niklu v titanové matici tvořené nyní β -Ti. Díky této vyšší rozpustnosti se významně urychlila difuze niklu v β -titanu. Na rozdíl od předchozího vzorku, kde se eutektoidní oblasti vyskytovaly jen v blízkosti niklových částic, se u tohoto vzorku eutektoidní oblasti vyskytují v celé ploše výbrusu. Kromě eutektoidu je matrice tvořena ještě čistým α -titanem. Tato matrice vznikla proeutektoidním rozpadem β -Ti za vzniku α -Ti (obr. 46, obr. 47). Na rozhraní nikl-titan se opět tvoří oblasti intermetalických fází kolem původních zrn niklu. Menší niklové částice se již úplně rozpustily, na jejich místě jsou masivní intermetalické částice typické svou porozitou. Ve středu původně větších částic niklu lze stále najít čistý nikl. Byly provedeny bodové i liniové chemické analýzy pro určení, o která intermetalika se jedná (obr. 48, obr. 49, obr. 50). Výsledky bodových chemických analýz jsou uvedeny v tab. 7. Pro celkový obraz o rozložení niklu je uvedena mapa chemického složení (obr. 51). Porozita vzorku je srovnatelná s předchozím vzorkem, průměrně dosahuje hodnoty 26,2 %. Póry se zvětšují, ale jejich počet se zmenšuje. To je způsobeno pravděpodobně pokračujícím slinováním titanových částic, díky čemuž dochází k eliminaci drobných pórů mezi nimi. Niklové částice dosahují hodnoty mikrotvrdomosti kolem 120 HV 0,01, titan dosahuje hodnoty 599 HV 0,01, tvrdost eutektoidní struktury je průměrně 311 HV 0,01. Jediným intermetalikem, u kterého se podařila změřit tvrdost, je opět Ti_2Ni , hodnota mikrotvrdomosti je v průměru 1039 HV 0,01. Ostatní intermetalika zaujímají již dostatečně velkou plochu na výbrusu pro měření tvrdosti. Problémem je vysoký výskyt kirkendallových pórů, které znemožňují přesnější měření. Lomová plocha již není tak členitá jak u předchozích vzorků. Charakter lomu je převážně štěpení (obr. 52).



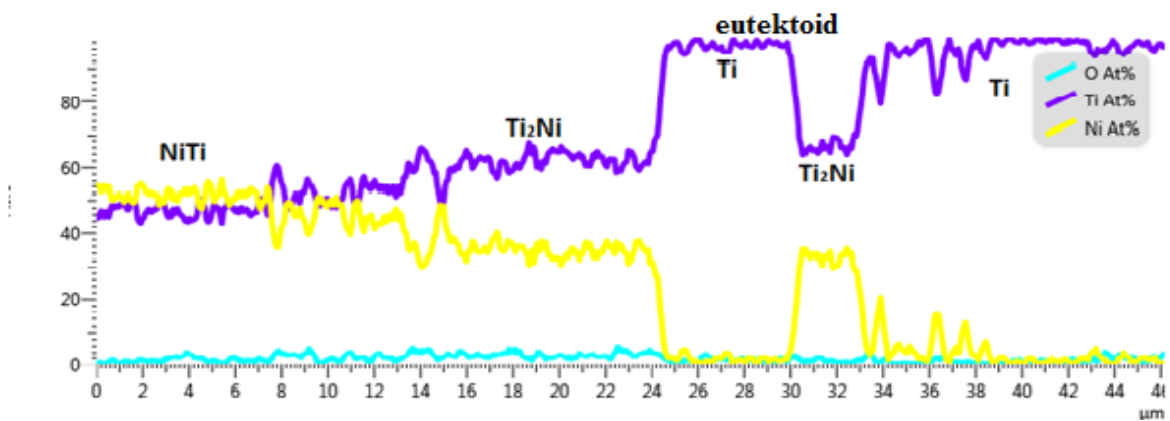
Obr. 46: Snímky mikrostruktury vzorku žíhaného na 900 °C ze SM: a) zv. 500x, b) zv. 1600x.



Obr. 47: Mikrostruktúra vzorku žihaného na 900 °C z EM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 1000x, BSE.

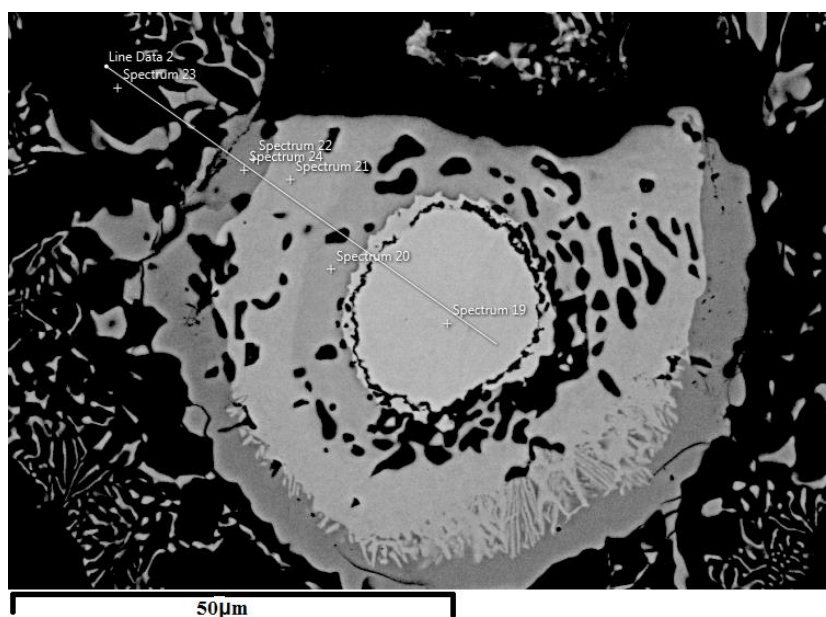


a)

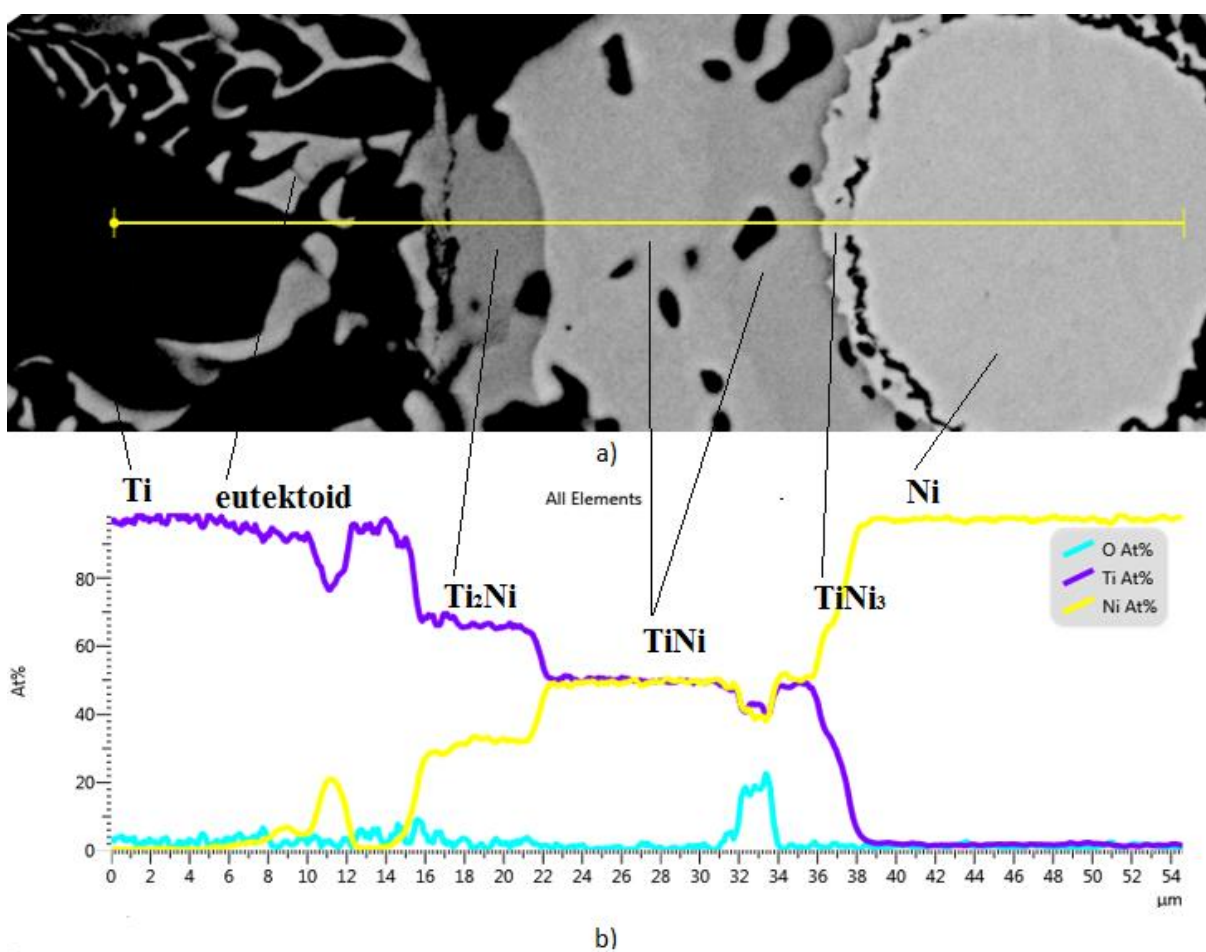


b)

Obr. 48: Liniová analýza chemického složení- vzorek žihaný na 900 °C: a) analyzované miesto, b) průběh koncentrace jednotlivých prvků.



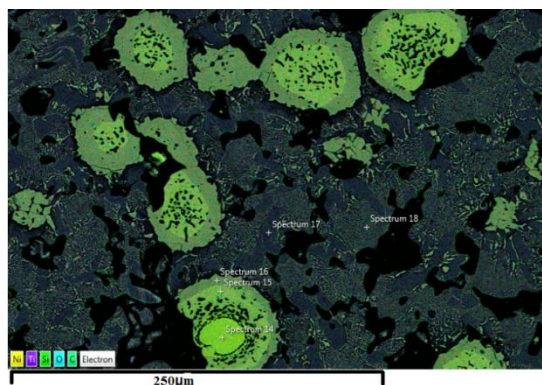
Obr. 49: Místa provedení bodových chemických analýz- vzorek žíhaný na 900 °C.



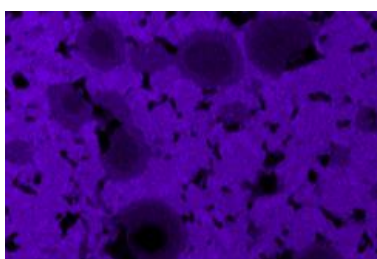
Obr. 50: Liniová analýza chemického složení 2- vzorek žíhaný na 900 °C: a) analyzované místo, b) průběh koncentrace jednotlivých prvků.

Tab. 7: Bodové chemické analýzy vzniklých intermetalik.

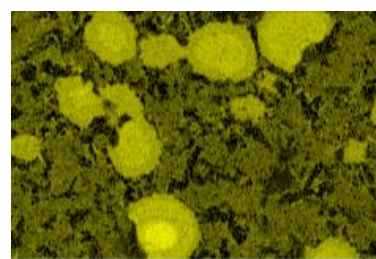
Pozice	at.% Ni	at.%Ti	intermetalikum
Spectrum 19	98,3	1,7	-
Spectrum 20	50,8	49,2	TiNi
Spectrum 21	49,6	50,4	TiNi
Spectrum 22	33	67	Ti ₂ Ni
Spectrum 23	0,2	99,8	-
Spectrum 24	33	67	Ti ₂ Ni



a)



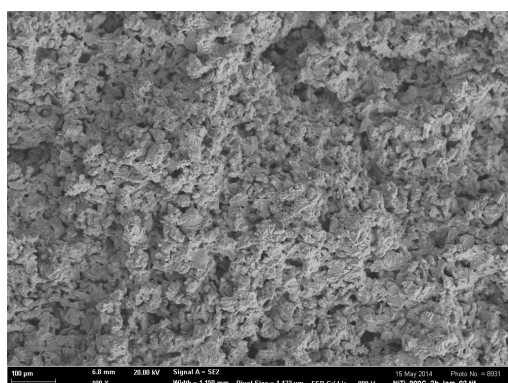
b)



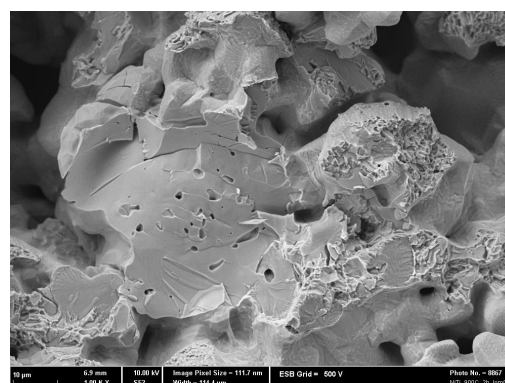
c)

Obr. 51: Mapy rozležení jednotlivých prvků- vzorek žíhaný na 900 °C. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.

a) všechny prvky, b) pouze titan, c) pouze nikl.



a)

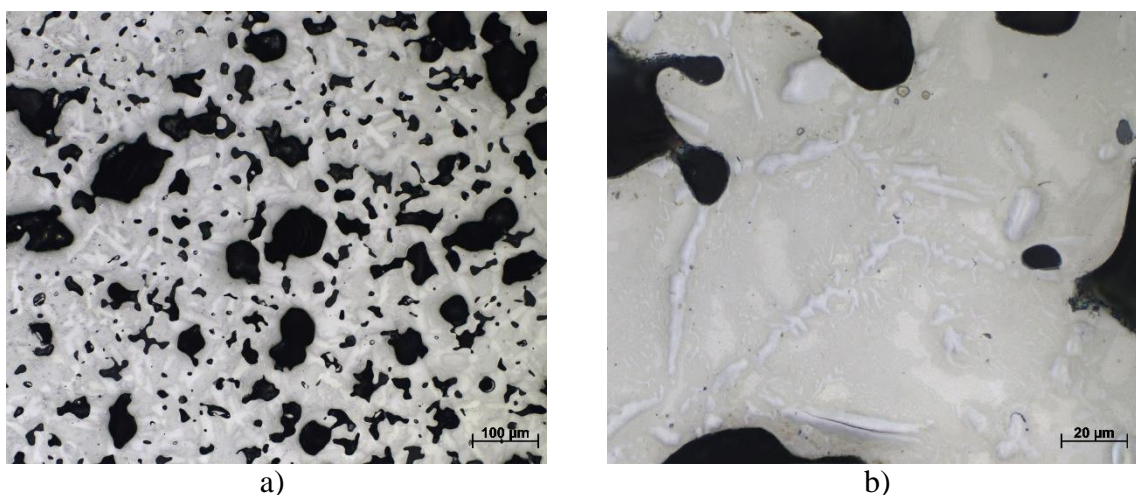


b)

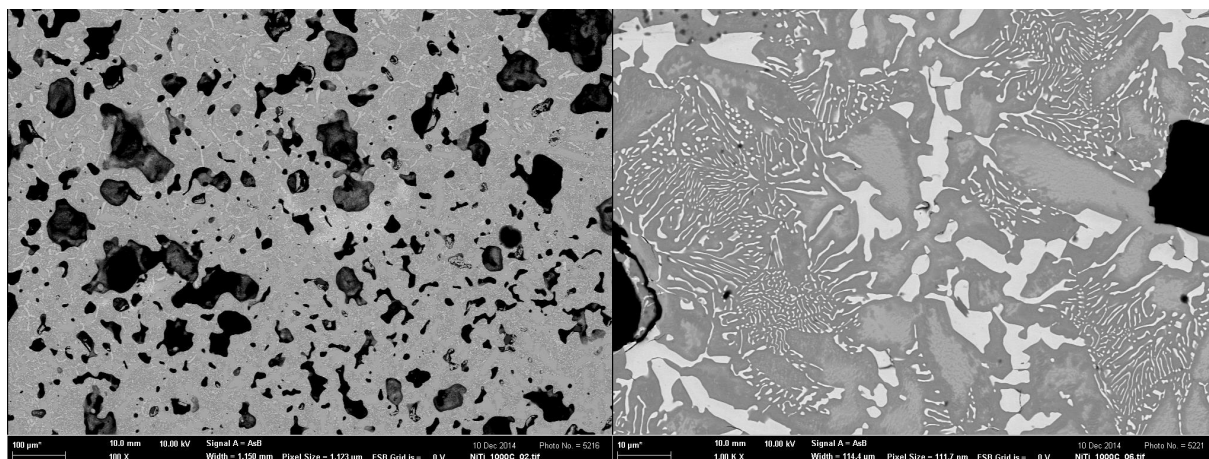
Obr. 52: Snímky lomové plochy vzorku žíhaného na 900 °C pořízeny SEM: a) zv. 100x, SE, b) zv. 1000x, SE.

5.6 Vzorek žíhaný na 1000 °C

V rovnovážném diagramu Ni-Ti je teplota 1000 °C vysoko nad teplotou transformace titanu na β -Ti. Struktura na konci žíhání před poklesem teploty byla tedy velmi pravděpodobně tvořena pouze tuhým roztokem niklu v β -Ti. Výsledná struktura by tedy měla být tvořena eutektoidem a jednou z proeutektoidních fází. Získaná struktura je však kromě eutektoidu tvořena jak čistým α titanem, tak i druhou proeutektoidní fází - intermetalikem Ti_2Ni (obr. 53, obr. 54). Tato struktura vznikla pravděpodobně z nehomogenního β -Ti, který měl v různých místech nadeutektoidní i podeutektoidní koncentraci niklu. Pro určení jednotlivých fází byly použity bodové chemické analýzy i liniová analýza probíhající přes jednu částici Ti_2Ni (obr. 55, obr. 56). Výsledky bodových analýz jsou uvedeny v tab. 8. Rovněž byla provedena kontrola chemického složení eutektoidu. Pro lepší přehled rozložení jednotlivých fází byla také vytvořena EDS mapa chemického složení (obr. 57). Pórovitost se mírně snižuje, průměrně dosahuje hodnoty 23,7 %. Velikost pórů se zvětšuje, jejich počet však nadále klesá. Zaoblený tvar některých pórů by mohl indikovat lokální natavení vzorku. Byly změřeny hodnoty mikrotvrdomosti jednotlivých fází. Titan dosahuje tvrdosti 589 HV 0,01, eutektoid má tvrdost 326 HV 0,01. Tvrdost intermetalika Ti_2Ni nebylo možno změřit vzhledem k jeho malým rozměrům. Lomová plocha je méně členitá než u předchozích vzorků. Lom má výhradně charakter transkrystalického štěpení (obr. 58).



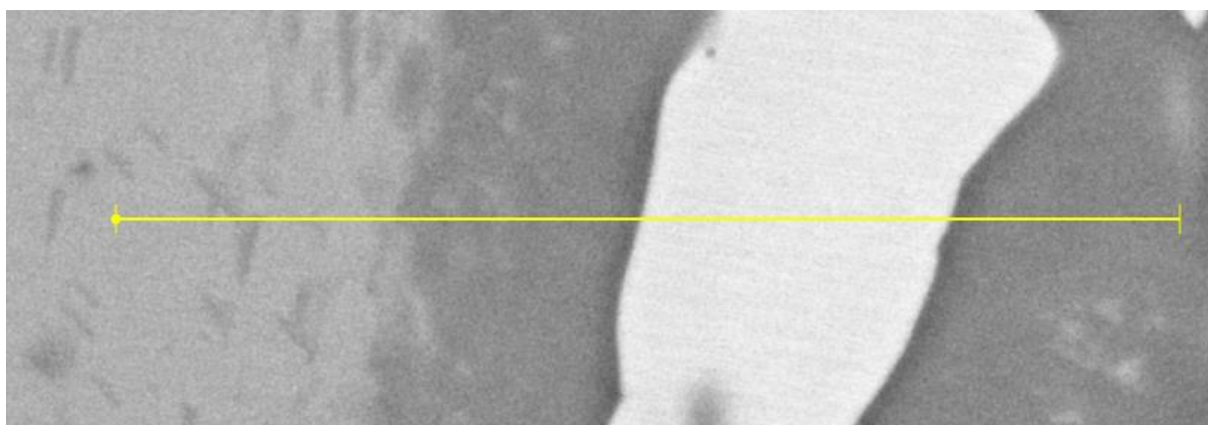
Obr. 53: Snímky mikrostruktury vzorku žíhaného na 1000°C ze SM: a) zv. 200x, b) zv. 1000x.



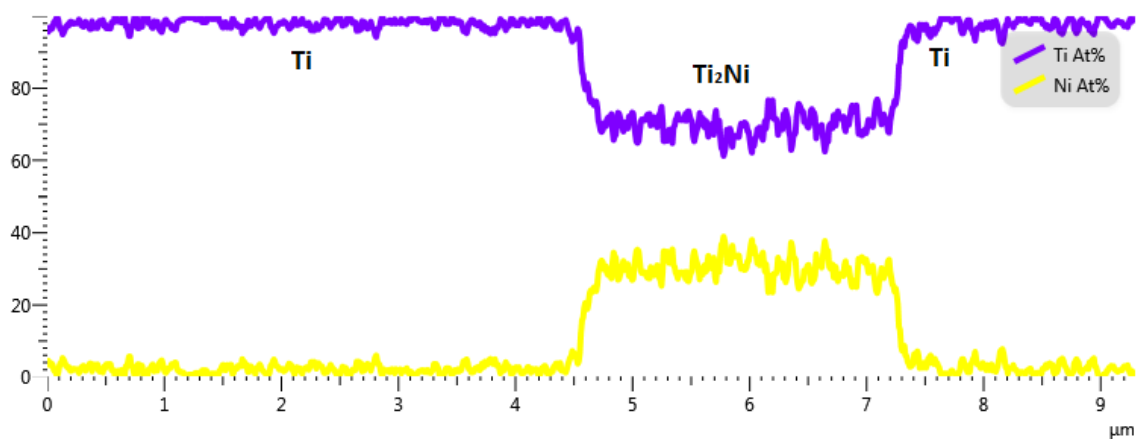
a)

b)

Obr. 54: Mikrostruktura vzorku žíhaného na 1000°C z EM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 1000x, BSE.

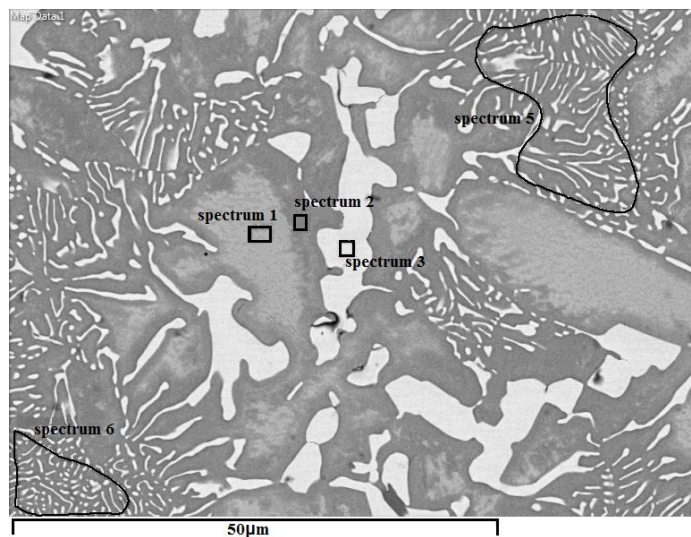


a)



b)

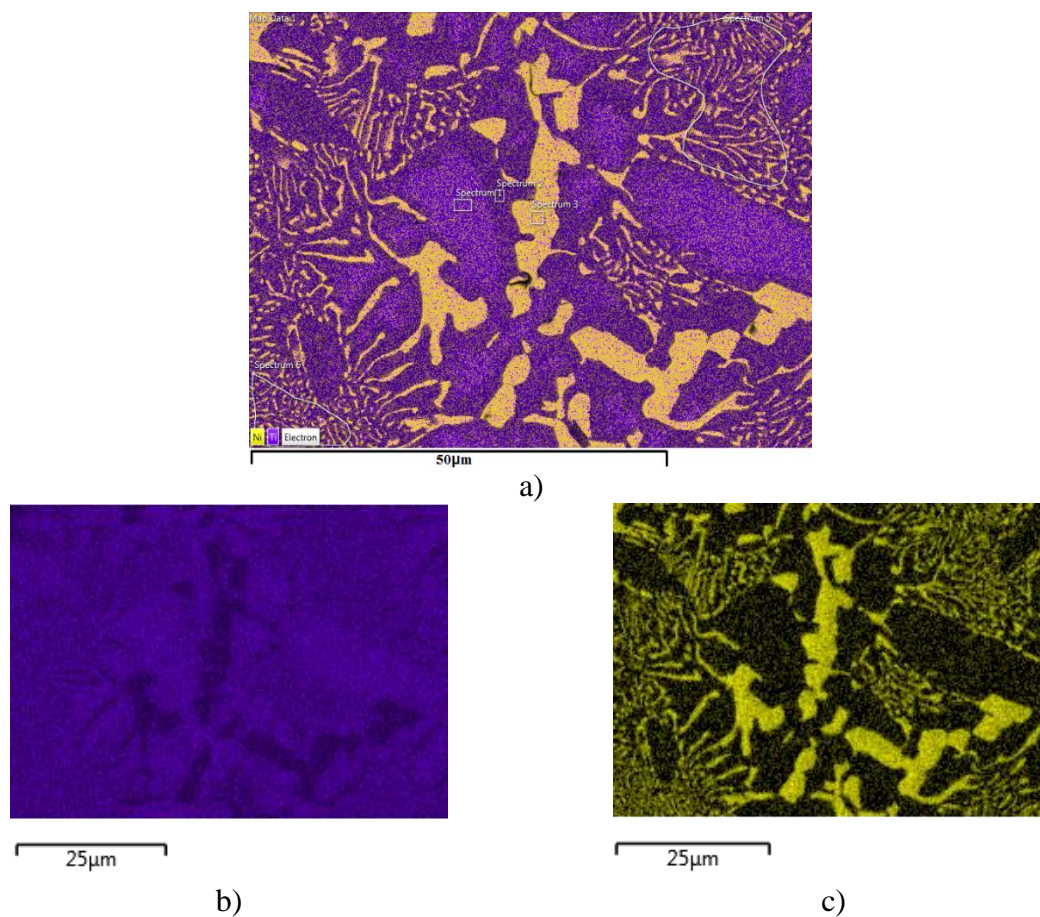
Obr. 55: Liniová analýza chemického složení- vzorek žíhaný na 1000 °C: a) analyzované místo, b) průběh koncentrace jednotlivých prvků.



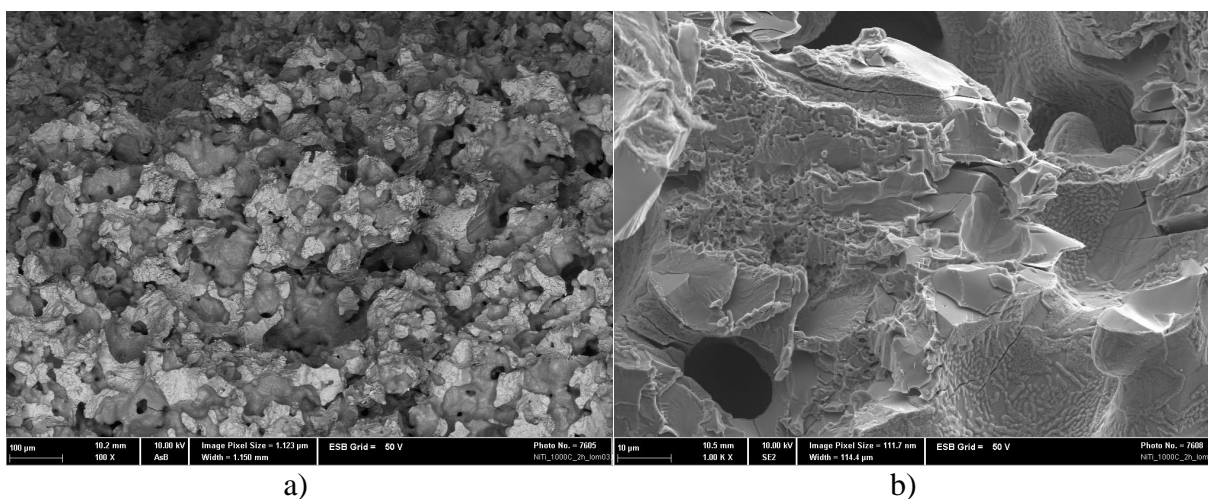
Obr. 56: Místa provedení bodových chemických analýz- vzorek žháný na 1000 °C.

Tab. 8: Bodové chemické analýzy vzniklých intermetalik.

Pozice	at.% Ni	at.%Ti	intermetalikum
Spectrum 1	0	100	-
Spectrum 2	0	100	-
Spectrum 3	32,4	67,6	Ti ₂ Ni
Spectrum 5	6	94	-
Spectrum 6	6	94	-



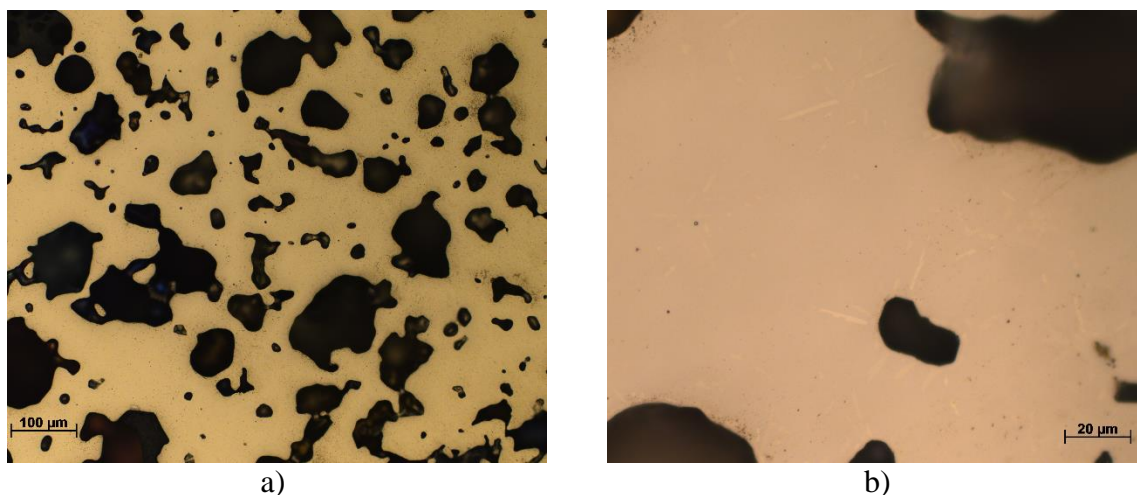
Obr. 57: Mapy rozležení jednotlivých prvků- vzorek žíhaný na 1000 °C. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.
 a) všechny prvky, b) pouze titan, c) pouze nikl.



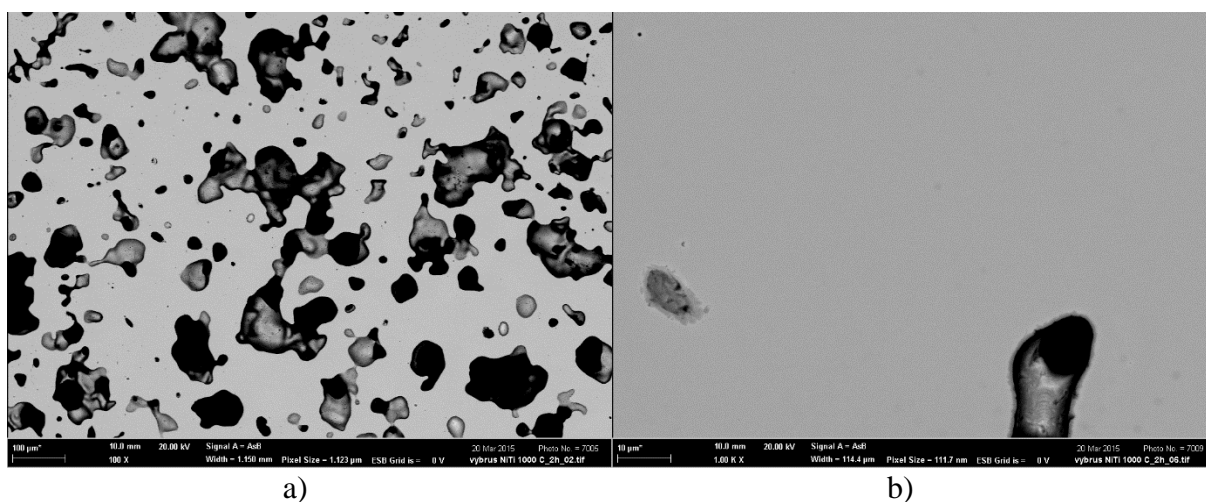
Obr. 58: Snímky lomové plochy vzorku žíhaného na 1000 °C pořizeny SEM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 1000x, SE.

5.7 Vzorek žíhaný na 1000 °C s následným rychlým ochlazením

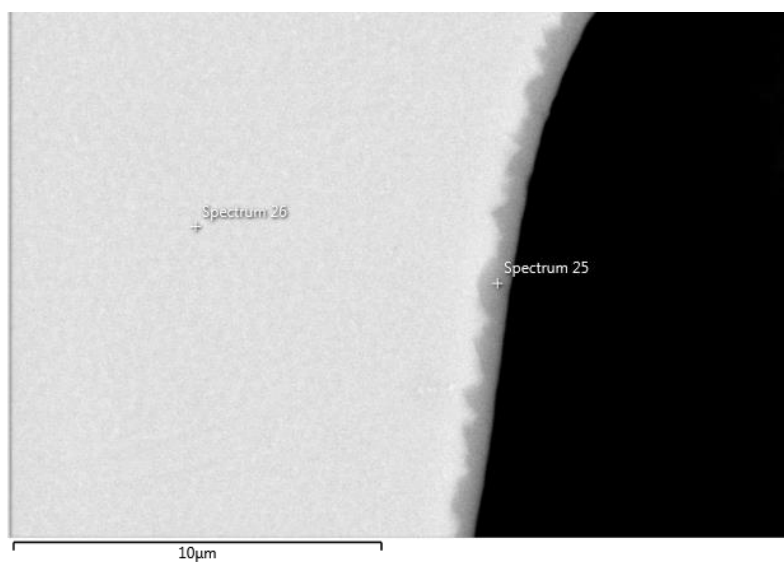
Pro správné vyhodnocení informací získaných ze vzorku žíhaného na 1000 °C byl proveden experiment s žíháním na stejné teplotě po stejnou dobu s následným rychlým ochlazením ve studené vodě. Cílem tohoto experimentu bylo zjistit fázové složení po dvouhodinové výdrži na teplotě 1000 °C, ještě než došlo k ochlazení. Ze snímků ze světelného i elektronového mikroskopu je vidět, že se jedná o jednu fázi (*obr. 59, obr. 60*). Pro zjištění, zda se jedná o α -titan nebo β -titan byla použita analýza EBSD. Jejím výsledkem bylo, že se jedná o α -titan. Byly provedeny bodové chemické analýzy a EDS mapa rozložení jednotlivých prvků (*obr. 61, obr. 62*). Bodová analýza na okraji mezi maticí a pórem ukázala nízkou koncentraci niklu, ale vysokou koncentraci kyslíku (*tab. 9*). Došlo pravděpodobně k vytvoření oxidické vrstvy, ve které je rozpustnost niklu velmi malá. Na základě těchto údajů vyplynulo, že všechny nikl byl rozpuštěn, ale již nebylo možné přesvědčivě určit, do jaké míry byl homogenně rozložen v původním β -titanu. Porozita na tomto vzorku byla naměřena průměrně 30,5%, což je srovnatelné s tepelně nezpracovaným vzorkem. Byla změřena tvrdost titanové matrice, průměrná naměřená hodnota byla 966 HV 0,01. Tak vysoká hodnota dokazuje přesycení α -titanu niklem.



Obr. 59: Snímky mikrostruktury vzorku žíhaného na 1000°C po rychlém ochlazení ze SM: a) zv. 200x, b) zv. 1000x.



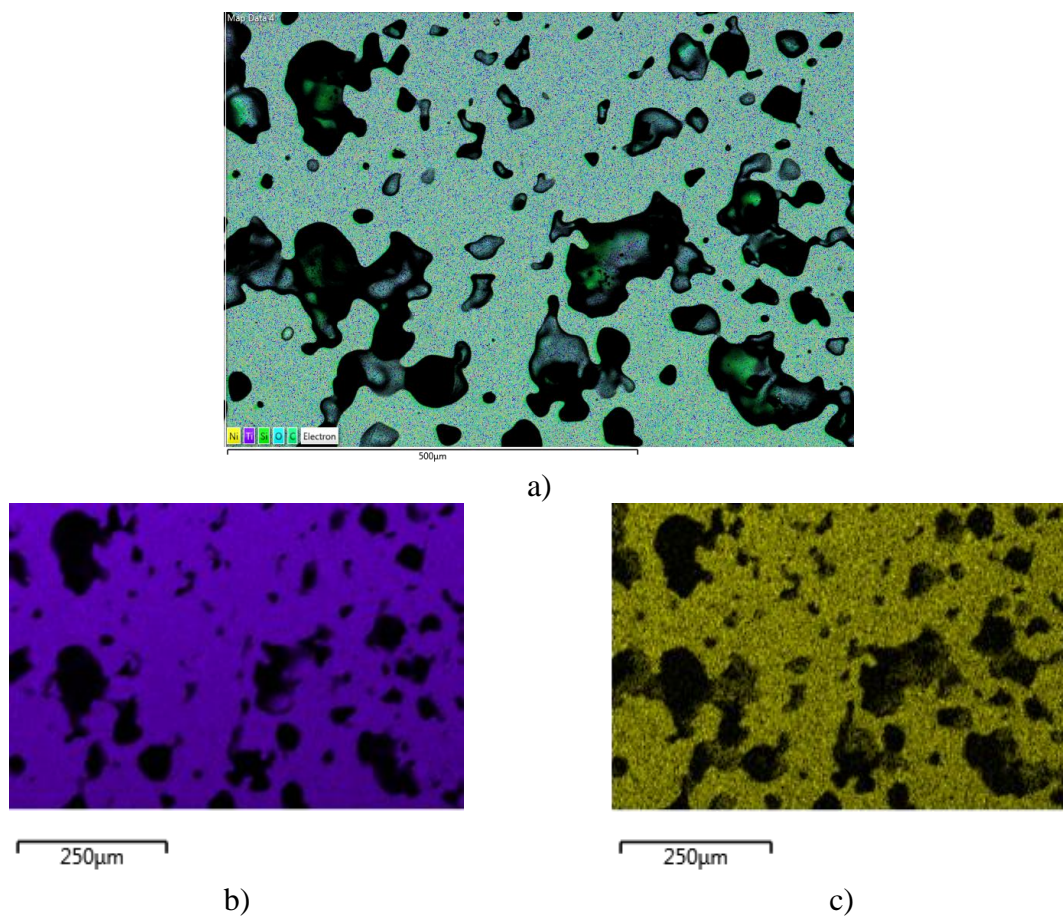
Obr. 60: Mikrostruktura vzorku žíhaného na 1000°C po rychlém ochlazení z EM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 1000x, BSE.



Obr. 61: Místa provedení bodových chemických analýz.

Tab. 9: Bodové chemické analýzy vzniklých intermetalik.

Pozice	at.% Ni	at.%Ti	intermetalikum
Spectrum 25	1,7	98,3	-
Spectrum 26	8,5	91,5	-

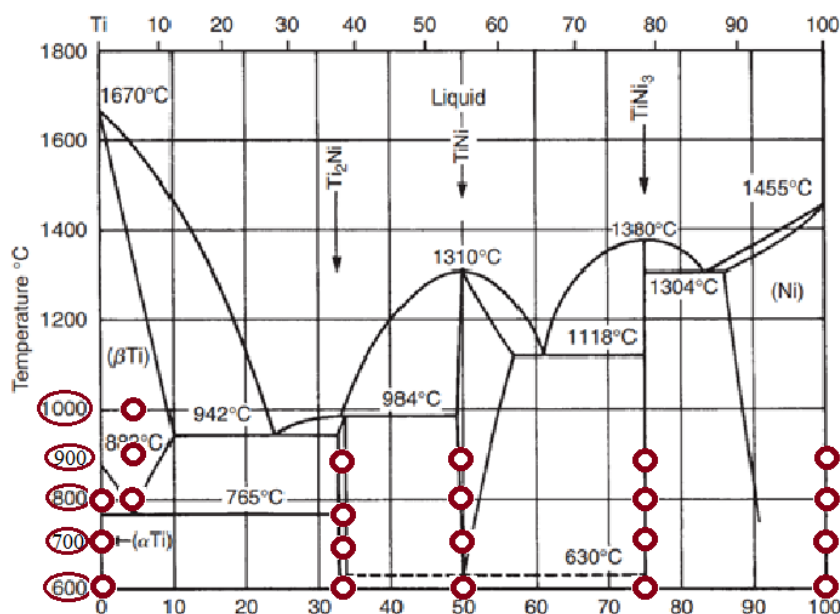


Obr. 62: Mapy rozložení jednotlivých prvků- vzorek žíhaný na 1000 °C s rychlým ochlazením. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.
a) všechny prvky, b) pouze titan, c) pouze nikl.

6. DISKUZE VÝSLEDKŮ

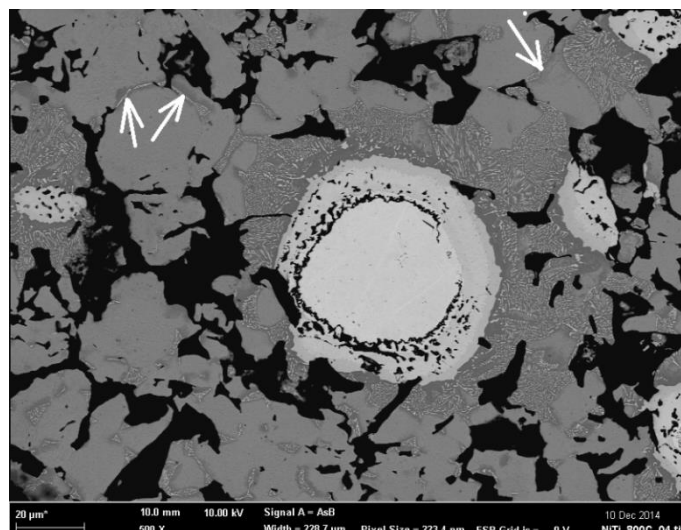
V experimentální části práce byly žháný vzorky vytvořené metodou cold spray na teplotách 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C a 1000 °C po dobu dvou hodin. Byly sledovány změny v mikrostruktuře a jejich souvislost s fázovým diagramem. Dále byl sledován rozdíl v pórovitosti jednotlivých vzorků, tvrdost jednotlivých fází, vzhled lomové plochy - tedy mechanismus porušení a množství vznikajících fází.

Struktura vzorků byla před žháním tvořena částicemi niklu a titanu. Obsah niklu byl změřen průměrně 8,6 at. % Ni. Při měření se však vyskytoval značný rozsah naměřených hodnot, od 6 at. % Ni až po 9,3 at. % Ni. Částice niklu byly distribuovány téměř rovnoměrně v objemu nástřiku. Při následném žhání byly již na teplotě 600 °C objeveny vzniklé intermetalické fáze, pouze však v nízkých objemech. Již od této teploty vznikaly všechny 3 rovnovážná intermetalika. Až do teploty 900 °C se vyskytovaly všechny 3, poté v důsledku homogenizace chemického složení došlo k úplnému rozpuštění niklu a tvorbě pouze intermetalika Ti_2Ni . Tyto výsledky se dají interpretovat pomocí rovnovážného diagramu a kinetiky difuze (*obr. 63*). Na obrázku jsou uvedeny pravděpodobná fázová složení jednotlivých vzorků před ochlazením. Po ochlazení se zachovalo fázové složení pro intermetalika, nikl a α -titan. β -titan prošel eutektoidní reakcí za vzniku eutektoidu a proeutektoidní fáze. Při teplotě 600 °C by podle diagramu nemělo vzniknout intermetalikum $NiTi$, které však vzniklo. Možná vysvětlení jsou, že teplota v peci byla mírně vyšší než nastavená teplota 600 °C, nebo obsah nečistot způsobil snížení teploty rozpadu $NiTi$.



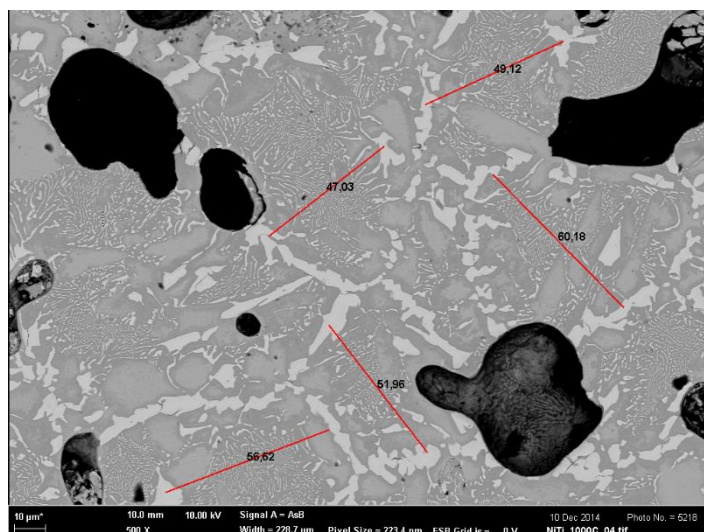
Obr. 63: fázové složení jednotlivých vzorků po 2 hodinovém žhání před ochlazením.

Koncentrace titanu byla průměrně 91,4 at. %. Do teploty 700 °C byla struktura titanové matrice tvořena pouze α -titanem v souladu s fázovým diagramem. Teplota 800 °C se vyskytuje již nad eutektoidní teplotou (765 °C), ale stále pod teplotou transformace titanu na β -titan (882 °C). V důsledku difuze niklu do titanové matrice v okolí niklových částic došlo ke snížení transformační teploty a vznikl β -titan, při následném ochlazení se rozpadl na směs α -titanu a eutektoidu. Eutektoid se také vyskytoval v místech předpokládaných hranic titanových zrn, což ukazuje na význam difuze po hranici zrna (*obr. 64*). Morfologie eutektoidu se shoduje s údaji v dostupné literatuře. [25] [26]



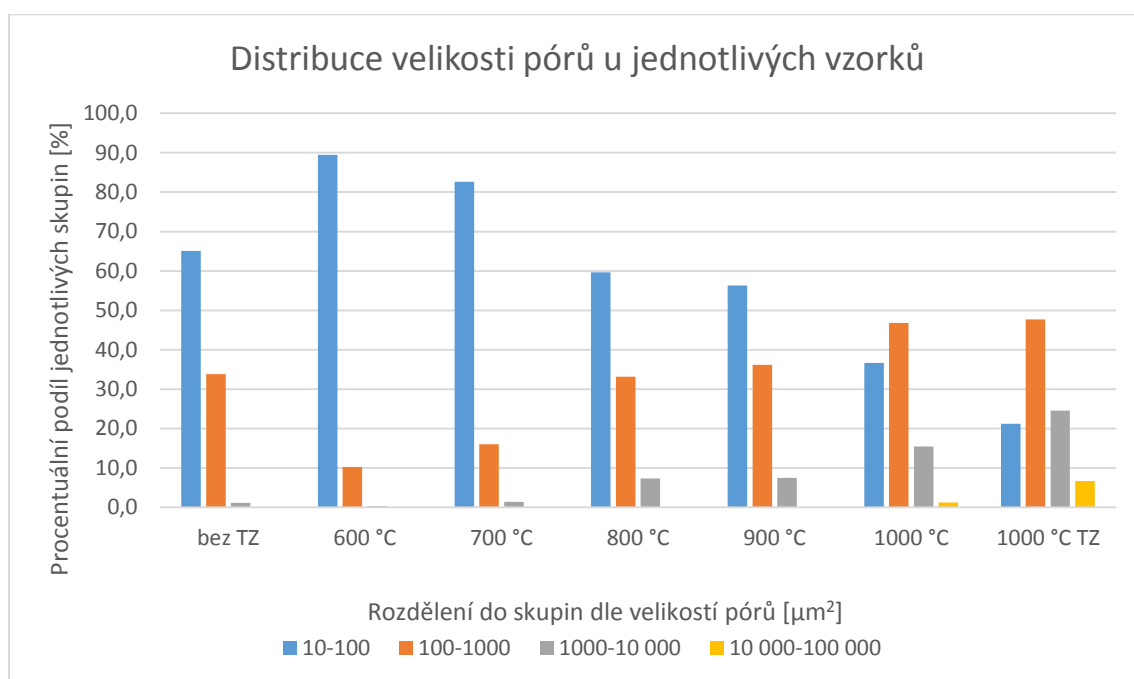
Obr. 64: Eutektoid vytvořený po předpokládané hranici titanových zrn. Vzorek žháný na 800 °C, BSE, zv. 500x.

Difuze niklu přes α -titan je vzhledem k téměř nulové rozpustnosti niklu v α -titanu velice obtížná. Na teplotě 900 °C již všechen titan transformoval na β -titan, což difuzi niklu výrazně usnadnilo. Matrice je tvořena směsí eutektoidu a α -titanu v celém objemu vzorku, což ukazuje na snadnou difuzi niklu β -titanem. Naproti tomu stále existují oblasti čistého niklu obaleného intermetalickými “slupkami“, což znamená, že difuze niklu přes tyto “slupky“ je výrazně pomalejší než jeho následující difuze v β -titanu. Na teplotě 1000 °C již nebyly nalezeny žádné zbytky niklových částic. Struktura byla tvořena α -titanem, eutektoidem i většími kusy intermetalika Ti_2Ni . Tento výsledek je v rozporu s fázovým diagramem, podle něhož měla vzniknout směs pouze eutektoidu a Ti_2Ni . Tato struktura vznikla pravděpodobně v důsledku nehomogenity původního β -titanu. Podle předchozích výsledků se dá usuzovat, že difuze niklu probíhala přednostně po hranicích titanových zrn (tvorba eutektoidu na teplotě 800 °C po hranicích zrn). Toto vysvětlení je podpořeno také rozměry jednotlivých zrn (*obr. 65*). Ty jsou srovnatelné s rozměry původního titanového prášku, jeho velikost byla 10-50 μm . Na hranicích titanových zrn byla koncentrace niklu zvýšena, a proto se v těchto oblastech tvořily kusy fáze Ti_2Ni . Obsah niklu ve zbylém β -titanu byl nižší než eutektoidní koncentrace, proto došlo k proeutektoidnímu rozpadu za vzniku α -titanu.



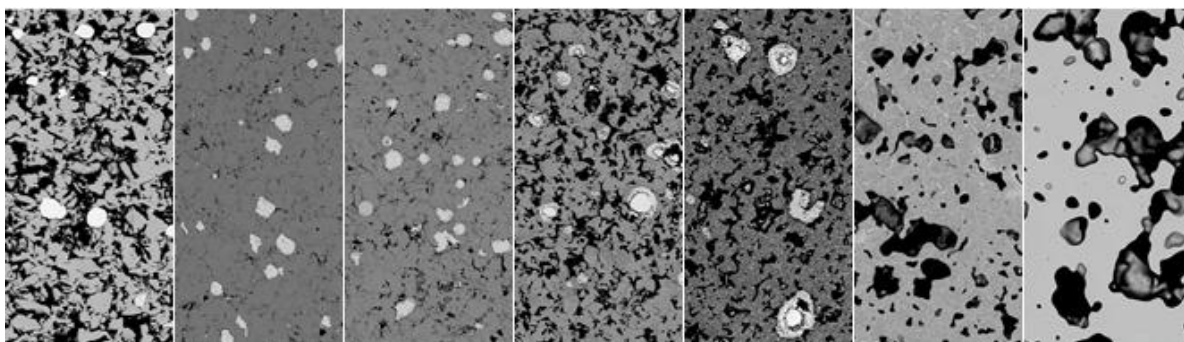
Obr. 65: Rozměry oblastí ohraničených masivními kusy intermetalik, které by mohly indikovat hranice titanových zrn.

Porozita byla měřena pomocí obrazové analýzy, spodní práh detekce byl nastaven na plošný obsah póru $15 \mu\text{m}^2$. U nežíhaného vzorku byla změřena 30,8 % porozita, což je pravděpodobně důsledek použití prášku s vyčerpanou plasticitou, který se při dopadu již jen minimálně deformoval a tudíž nebyl schopen zacelit prázdná místa mezi jednotlivými částicemi prášku. Póry jsou u tohoto vzorku velmi malé a četné. Na vzorcích žíhaných na 600 a 700 °C byla naměřena porozita 4 %, resp. 5,5 %. Oproti tepelně nezpracovanému vzorku je to velký pokles, ovšem vnější rozměry vzorku se v průběhu tepelného zpracování nezměnily. Je možné, že tento pokles byl způsoben vlivem přípravy vzorku a zanesení pórů nečistotami při leštění. Porozita změřená na vzorku žíhaném na 800 °C vykazovala opět nárůst na průměrnou hodnotu 25,2 %. Růst dále pokračoval na vzorku žíhaném na 900 °C, kde byla změřena porozita 26,2 %. Vzorek žíhaný na 1000 °C vykázal mírný pokles porozity na hodnotu 23,7 %. Rychle ochlazený vzorek žíhaný na 1000 °C se přiblížil hodnotou porozity tepelně nezpracovanému vzorku, jeho porozita byla 30,5 %. Velikost pórů se obecně se zvyšující teplotou zvětšuje a jejich množství klesá (obr. 66).



Obr. 66: Graf závislosti procentuálního podílu jednotlivých velikostních skupin pórů na teplotě žíhání.

U obou vzorků žíhaných na 1000 °C má většina pórů zaoblený tvar, takový tvar naznačuje, že v těchto oblastech došlo k lokálnímu natavení. Od teploty 900 °C byla porozita otevřená, o čemž svědčí zalévací hmota ve všech pórech. Pod touto teplotou o otevřené či uzavřené porositě bez dalších experimentů nelze rozhodnout. Srovnání mikrostruktur jednotlivých vzorků a jejich porozity je na obr. 67.



Obr. 67: Srovnání mikrostruktur jednotlivých vzorků pro přehled velikosti a množství pórů.

Fotky pořízeny REM, zv. 100x, BSE.

Zleva: bez TZ, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1000 °C +TZ.

Lomová plocha je u tepelně nezpracovaného vzorku velmi členitá, charakter lomu je delaminace jednotlivých částic. Se vzrůstající teplotou žhání dochází postupně ke zpevňování hranic titanových zrn, charakter lomu se od teploty žhání 800 °C začíná měnit na transkrystalické štěpení. Na teplotě 900 °C se již jedná o dominantní mechanismus. Částice niklu se vždy oddělily delaminací, stejně jako vzniklé intermetalické “slupky“ kolem nich.

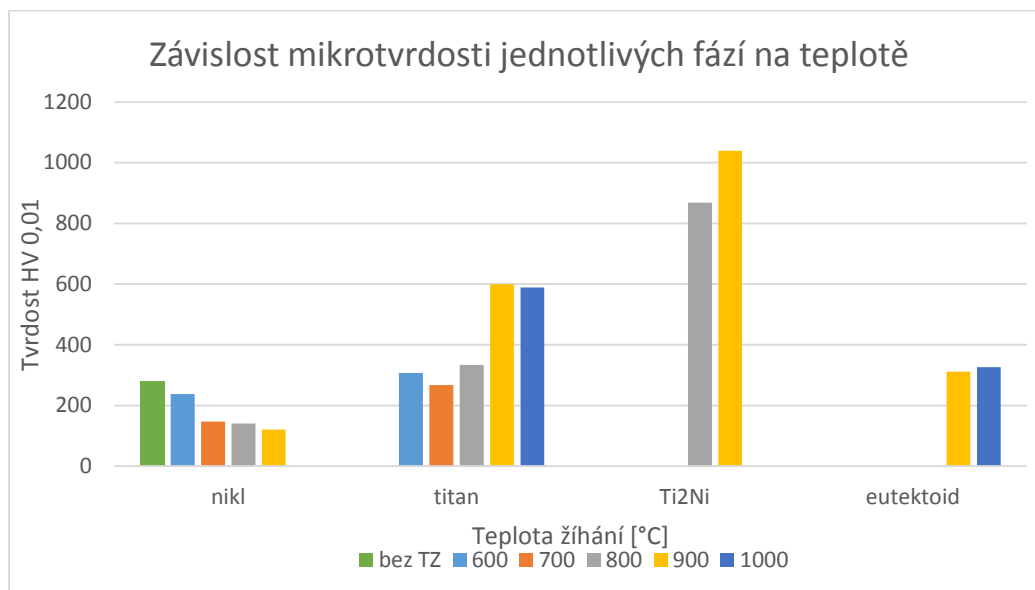
Měření mechanických vlastností se z důvodu malých rozměrů vzorku omezilo pouze na hodnocení mikrotvrdomosti jednotlivých fází a struktur. Ne na všech vzorcích se podařilo změřit hodnotu mikrotvrdomosti všech fází. Na vzorku bez tepelného zpracování nebylo možné změřit mikrotvrdomost titanu z důvodu jeho přílišné křehkosti. Všechny vtisky byly popraskány nebo se probořily do pórů pod povrchem. Měření tvrdosti intermetalik bylo problematické z důvodu malých rozměrů plochy vhodné pro měření na výbrusu. Od vyšších teplot žhání se podařilo změřit hodnoty mikrotvrdomosti pro intermetalikum Ti_2Ni . V oblasti intermetalika $NiTi$ se vyskytovalo mnoho malých pórů, což znemožnilo měření. $TiNi_3$ mělo na mikrotvrdoměru stejný kontrast jako čistý nikl, proto nebylo možné určit hranici mezi těmito dvěma fázemi. Přehled výsledků měření mikrotvrdomosti je uveden v tab. 10. Grafické znázornění závislosti tvrdosti na žhací teplotě pro jednotlivé fáze je uvedeno na obr. 68.

Tab. 10: Výsledky měření mikrotvrdomosti jednotlivých fází.

vzorek:	tvrdost HV 0,01			
	nikl	titan	Ti_2Ni	eutektoid
bez TZ	281	-	-	-
600 °C	238	307	-	-
700 °C	147	267	-	-
800 °C	141	334	868	-
900 °C	120	599	1039	311
1000 °C	-	589	-	326

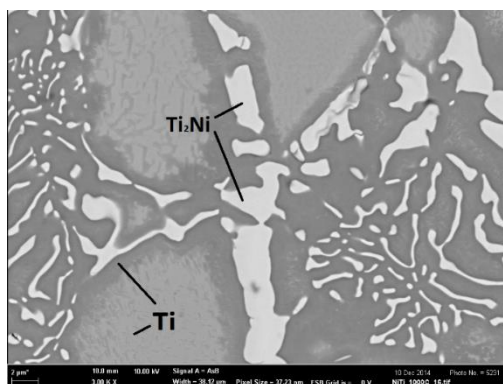
Tvrdomost niklu s rostoucí teplotou žhání klesá. Je to pravděpodobně způsobeno zotavením dislokační struktury, čili poklesem počtu dislokací, po zpevnění při procesu výroby nástřiku. Prvotní pokles vykazují také hodnoty mikrotvrdomosti pro titan. Jak bylo popsáno, již původní prášek byl zpevněn během výroby při drcení, během kinetické depozice mohlo dojít k ještě většímu zpevnění. Při žhání dochází opět k zotavení dislokační struktury a s tím spojenému poklesu tvrdosti. Od teploty žhání 900 °C však dochází k dramatickému nárůstu tvrdosti titanu. Jedná se o α -titan, který však vznikl rozpadem β -titanu. Při rozpadu nebyl

dostatek času k dosažení rovnovážného stavu, a tak je výsledný α -titan přesycen niklem. Ke zvýšení tvrdosti tedy dochází vlivem substitučního zpevnění tuhého roztoku.



Obr. 68: Graf závislosti mikrotvrdosti jednotlivých fází na teplotě.

Intermetalikum Ti_2Ni dosahuje přibližně stejných hodnot tvrdosti pro všechny žihací teploty. Mírný nárůst tvrdosti na teplotě 900 °C oproti teplotě 800 °C je způsoben tím, že při vyšší teplotě byl objem této fáze vyšší. Při menším objemu fáze je měření více ovlivněno tvrdostí fází pod měřenou plochou. Eutektoid dosahuje při všech měřeních přibližně stejných hodnot (obr. 68). Zároveň rozptyl naměřených hodnot byl u této struktury nejmenší. Zajímavý je fakt, že hodnota tvrdosti je menší než tvrdost fází tvořících tuto strukturu - Ti_2Ni + Ti. Struktura eutektoidu je tvořena malými částicemi Ti_2Ni v titanové matici. Výsledná tvrdost takové struktury by měla být mezi hodnotami tvrdosti pro titan a Ti_2Ni . Tvrdost eutektoidu je však srovnatelná s tvrdostí titanu na teplotě žihání 700 °C. Možné vysvětlení je to, že při jeho vzniku dochází vlivem jemnější struktury k menšímu přesycení niklem, efekt substitučního zpevnění pak není zdaleka tak výrazný jako u titanu za vyšších teplot. Tvrdost eutektoidu je pak vyšší než tvrdost titanové fáze, která eutektoid tvoří. Tato hypotéza byla potvrzena rozdílným kontrastem titanu v eutektoidu a mimo něj (obr. 69), ale bodové analýzy chemického složení neprokázaly rozdílnou koncentraci niklu v těchto oblastech.



Obr. 69: Rozdíl kontrastu titanu v eutektoidu a mimo něj.

7. ZÁVĚR

Metodou cold spray byl vytvořen nástřík binární směsi prášků niklu a titanu s nízkým obsahem niklu. Částice materiálu se při dopadu spojily díky plastické deformaci, která však vzhledem k použití nevhodného prášku byla pouze minimální. Absence výraznější plastické deformace způsobila velkou porozitu 30 %, což u nástříků vytvořených metodou cold spray není běžné. Následně bylo provedeno difuzní žíhání při teplotách 600 °C - 1000 °C.

Pro fázovou analýzu bylo použito metod klasické metalografie a analytické elektronové mikroskopie. Byly popsány mikrostruktury jednotlivých vzorků a souvislosti, které vedly k jejich vzniku. Již od nejnižší teploty byla prokázána přítomnost všech rovnovážných intermetalik vyskytujících se ve fázovém diagramu- Ti_2Ni , $TiNi$ a $TiNi_3$. Teprve na teplotě 1000 °C došlo k úplnému rozpuštění niklu a neúplné homogenizaci celé struktury, která byla ve výsledku tvořena eutektoidem, α -titanem a intermetalikem Ti_2Ni . Nebyl zjištěn výskyt žádné nerovnovážné fáze.

Tvrдость niklu se s rostoucí teplotou snižovala v důsledku zotavení dislokační struktury. Tvrдость titanu vykazovala ze začátku stejný průběh, od teploty žíhání 800 °C začala však dramaticky růst až na hodnotu 600 HV 0,01. Tento nárůst byl přisouzen substitučnímu zpevnění niklem. Překvapivě nízká byla tvrдость eutektoidu, jen 326 HV 0,01, což byla nejmenší naměřená hodnota na daných vzorcích.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SAUTHOFF, G. *Intermetallics*. New York: VCH, c1995, xii, 165 p. ISBN 3527293205-.
- [2] CINCA, N., C. R. C. LIMA a J. S. GUILLEMANY, *An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings*, Journal of Materials Research and Technology, Volume 2, Issue 1, January–March 2013, Pages 75-86
- [3] ADEVA, P. *Materiales alternativos de las superaleaciones: compuestos intermetálicos*. Revista de la Asociación Española de Científicos. 1999;1:1-6.
- [4] DEEVI, S. C a V. K. SICCA. *Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications*. Intermetallics. 1996;4:357-75.
- [5] BELIN-FERRÉ, Esther. *Basics of thermodynamics and phase transitions in complex intermetallics*. Hackensack, N.J.: World Scientific, c2008, viii, 399 p. ISBN 9789812790583.
- [6] VON MISES, R., *Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen*, Z. Angew. Math. Mech., 8, 161–185, 1928.
- [7] WHANG, Sung-Hyun, D POPE a C LIU. *High temperature aluminides and intermetallics: proceedings of the Second International ASM Conference on High Temperature Aluminides and Intermetallics, September 16-19, 1991, San Diego, CA, USA*. New York: Elsevier Applied Science, c1992, xii, 746 p. ISBN 1851668225.
- [8] SHABALOVSKAYA, S. A, G. RONDELLI, J. ANDEREGG, J. P. XIONG a M. WU, *Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: Effects of chemical etching and electropolishing*. J Biomed Mater Res Part B: Applied Biomater. 2004;69B:223-31.
- [9] CALLISTER, William D. *Materials science and engineering: an introduction*. 6th ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2003, 820 s. ISBN 0-471-22471-5.
- [10] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, c2003, xii, 516 s. ISBN 80-7204-283-1.
- [11] PÍŠEK, František et al. *Nauka o materiálu. 2.*, rozš. a zcela preprac. vyd. Praha:Academia, 1966, 632, [1] s.
- [12] PAUL, Alope. *The Kirkendall effect in solid state diffusion*. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2004, 155 s. ISBN 90-386-2646-0.
- [13] ROBERTS-AUSTEN, W.C. *On the diffusion of metals*, Phil. Trans. Roy. Soc. A187 (1896) 383-415 (online), dostupné z <http://nptel.ac.in/courses/113108052/module5/lecture29.pdf>
- [14] DONACHIE, Matthew J. *Titanium: a technical guide*. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, c2000, vii, 381 p.
- [15] DAVIS, J. *Nickel, cobalt, and their alloys*. Materials Park, OH: ASM International, c2000, 442 p. ISBN 0871706857.
- [16] MITHELLS, Colin J, Eric A BRANDES a G BROOK. *Smithells light metals handbook*. Boston: Butterworth-Heinemann, 1998, vi, 194 p. ISBN 0750636254.

- [17] RISHEL, L. L., a H. D. BRODY, *Heat-resistant materials*, eds. K. Natesan a D.J. Tillack, pp. 149-157, 1991, Materials Park, OH: ASM International
- [18] STOLOFF, N a Vinod K SIKKA. *Physical metallurgy and processing of intermetallic compounds*. New York: Chapman & Hall, c1996, xiii, 684 p. ISBN 0412989719.
- [19] *VAR proces*, in: <http://inresllc.com> [online]
Dostupné z: http://inresllc.com/assets/galleries/30/tn_var-schematic-resized_1_.jpg
- [20] ASKELAND, Donald R a Pradeep P FULAY. *The science and engineering of materials*. 4th ed. Pacific Grove, CA: Thomson Brooks/Cole, c2003, xxviii, 1003 p. ISBN 0534953735.
- [21] ČÍŽEK, J. *Thermally sprayed bio-ceramic coatings: a study on proces parameters influence on coating properties*, Nanyang Technological University, 2010, 269p.
- [22] *Scanning Electron Microscopy*, in: <http://www.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/> [online], dostupné z: <http://www.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/Figs/PNG/electronemission.png>
- [23] POPYRIN, A. *Cold spray technology*. London: Elsevier, 2007, xii, 328 p. ISBN 0080451551.
- [24] BARIN, Ihsan a Gregor PLATZKI. *Thermochemical data of pure substances*. 3rd ed. New York: VCH, 1995, 2 v. (I, I-69, 1885 p.). ISBN 3527287450-.
- [25] KRISHNAMURTHY, S., A. G. JACKSON, H. JONES a F. H. FROES. *Beta-Eutectoid decomposition in rapidly solidified titanium-nickel alloys*. Metallurgical Transactions A [online]. 1988, vol. 19, issue 1, s. 23-33 [cit. 2015-05-27]. DOI: 10.1007/bf02669812.
- [26] WHITNEY, M., S.F. CORBIN a R.B. GORBET. *Investigation of the influence of Ni powder size on microstructural evolution and the thermal explosion combustion synthesis of NiTi*. Intermetallics [online]. 2009, vol. 17, issue 11, s. 894-906 [cit. 2015-05-27]. DOI: 10.1016/j.intermet.2009.03.018.

9. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

BCC	kubická mřížka prostorově středěná
FCC	kubická mřížka plošně středěná
HCP	hexagonální mřížka těsně uspořádaná
at. %	atomové procenta
wt. %	hmotnostní procenta
Ms	křivka počátku vzniku martenzitu
Mf	křivka konce vzniku martenzitu
As	křivka počátku vzniku austenitu
Af	křivka konce vzniku austenitu

10. SEZNAM OBRÁZKŮ:

Obr. 1: Závislost meze pevnosti a tažnosti na teplotě.	6
Obr. 2: Závislost meze pevnosti, smluvní meze kluzu a tažnosti na teplotě pro TiAl.	7
Obr. 3: Tvarová paměť NiTi: a) tepelný tvarově-paměťový efekt b) mechanický tvarově-paměťový efekt.	9
Obr. 4: porovnání elastické deformace nitinolu a korozi-vzdorné oceli.	9
Obr. 5: a) sledování pohybu atomů v čase $t=0$. existuje ostrá hranice mezi mědí a niklem ...	11
Obr. 6: možné mechanismy difuze: a) přímá výměna dvou atomů b) kruhová výměna c) nepřímá intersticiální výměna	12
Obr. 7: Nahoře: vakantní mechanismus difuze. Dole: intersticiální mechanismus difuze.	12
Obr. 8: Možné směry přeskoků atomu A v mřížce FCC.	13
Obr. 9: Difuze plynu před kovovou fólií - ilustrační obrázek.	14
Obr. 10: Různé koncentrační profily v závislosti na čase.	15
Obr. 11: Zkušební vzorek při Kirkendallově pokusu.	16
Obr. 12: Vlevo: nízkoteplotní modifikace titanu s mřížkou HCP (hexagonální těsně	17
Obr. 13: Krystalová struktura FCC (krychlová plošně středěná) niklu.	18
Obr. 14: Fázový diagram Ti-Ni.	19
Obr. 15: Reakce probíhající v systému Ni-Ti.	19
Obr. 16: Schéma VAR (vakuum arc remelting proces).	20
Obr. 17: Schéma reakční syntézy.	22
Obr. 18: Schéma stlačování součásti u metody HIP.	23
Obr. 19: Jedno z možných uspořádání technologie plazmového povlakování.	24
Obr. 20: Schéma funkce světelného mikroskopu, 1... zdroj světla, 2... kondenzor, 3... tekutý filtr pro pohlcení tepelných paprsků, 8... aparaturní clona, 9,10,12... čočky osvětlovacího tubusu, 11... polní clona, 14... planparalelní sklíčko, 15... kruhové zrcadlo (pro pozorování v tmavém poli), 16... objektiv, 18... achromatická čočka vizuálního tubusu.	25
Obr. 21: Použitý mikroskop axiovert firmy Zeiss.	26
Obr. 22: „Penetrační hruška“ - přehled vzniku různých signálů v elektronové mikroskopii. ...	27
Obr. 23: Schéma procesu buzení elektronů vedoucího ke vzniku charakteristického rentgenova záření.	27
Obr. 24: Mikrotvrdoměr Leco použitý pro tuto práci.	28
Obr. 25: Fotografie nástříku.	29
Obr. 26: Schéma metody cold spray.	30
Obr. 27: Mikrostruktura tepelně nezpracovaného vzorku ze SM. A) zv. 100x, B) zv. 500x.	35
Obr. 28: Mikrostruktura tepelně nezpracovaného vzorku z EM: a) zv. 100x, BSE b) zv. 500x, BSE.	35
Obr. 29: EDS mapa rozložení jednotlivých prvků. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.	36
Obr. 30: Snímky lomové plochy pořízené REM: a) zv. 300x, SE, b) zv. 1000x, SE.	36
Obr. 31: Snímky mikrostruktury vzorku žíhaného na 600 °C ze SM: a) zv. 100x, b) zv. 1000x.	37
Obr. 32: Mikrostruktura vzorku žíhaného na 600 °C z EM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 1000x, BSE.	37
Obr. 33: Provedené bodové analýzy chemického složení.	38

Obr. 34: Mapy rozležení jednotlivých prvků. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.	38
Obr. 35: Snímky lomové plochy pořízeny SEM: a) zv. 500x, SE, b) zv. 500x, SE.	39
Obr. 36: Snímky mikrostruktury vzorku žíhaného na 700 °C ze SM: a) zv. 200x, b) zv. 1000x.	40
Obr. 37: Mikrostruktura vzorku žíhaného na 700 °C z EM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 1300x, BSE.	40
Obr. 38: Liniová analýza chemického složení: a) analyzované místo, b) průběh koncentrace jednotlivých prvků.	41
Obr. 39: Mapy rozležení jednotlivých prvků. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.	42
Obr. 40: Snímky lomové plochy pořízeny SEM: a) zv. 100x, SE, b) zv. 1000x, SE.	42
Obr. 41: Snímky mikrostruktury vzorku žíhaného na 800 °C ze SM: a) zv. 200x, b) zv. 1000x.	43
Obr. 42: Mikrostruktura vzorku žíhaného na 800 °C z EM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 3000x, BSE.	43
Obr. 43: Liniová analýza chemického složení: a) analyzované místo, b) průběh koncentrace jednotlivých prvků.	44
Obr. 44: Mapy rozležení jednotlivých prvků. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.	45
Obr. 45: Snímky lomové plochy pořízeny SEM: a) zv. 100x, SE, b) zv. 1000x, BSE.	45
Obr. 46: Snímky mikrostruktury vzorku žíhaného na 800 °C ze SM: a) zv. 500x, b) zv. 1600x.	46
Obr. 47: Mikrostruktura vzorku žíhaného na 800 °C z EM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 1000x, BSE.	47
Obr. 48: Liniová analýza chemického složení: a) analyzované místo, b) průběh koncentrace jednotlivých prvků.	47
Obr. 49: Místa provedení bodových chemických analýz.	48
Obr. 50: Liniová analýza chemického složení: a) analyzované místo, b) průběh koncentrace jednotlivých prvků.	48
Obr. 51: Mapy rozležení jednotlivých prvků. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.	49
Obr. 52: Snímky lomové plochy pořízeny SEM: a) zv. 100x, SE, b) zv. 1000x, SE.	49
Obr. 53: Snímky mikrostruktury vzorku žíhaného na 1000°C ze SM: a) zv. 200x, b) zv. 1000x.	50
Obr. 54: Mikrostruktura vzorku žíhaného na 1000°C z EM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 1000x, BSE.	51
Obr. 55: Liniová analýza chemického složení: a) analyzované místo, b) průběh koncentrace jednotlivých prvků.	51
Obr. 56: Místa provedení bodových chemických analýz.	52
Obr. 57: Mapy rozležení jednotlivých prvků. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.	53
Obr. 58: Snímky lomové plochy pořízeny SEM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 1000x, SE.	53
Obr. 59: Snímky mikrostruktury vzorku žíhaného na 1000°C po rychlém ochlazení ze SM: a) zv. 200x, b) zv. 1000x.	54
Obr. 60: Mikrostruktura vzorku žíhaného na 1000°C po rychlém ochlazení z EM: a) zv. 100x, BSE, b) zv. 1000x, BSE.	55
Obr. 61: Místa provedení bodových chemických analýz.	55
Obr. 62: Mapy rozležení jednotlivých prvků. Žlutá barva značí nikl, fialová titan.	56

Obr. 63: fázové složení jednotlivých vzorků po 2 hodinovém žhání před ochlazením.....	57
Obr. 64: Eutektoid vytvořený po předpokládané hranici titanových zrn. Vzorek žháný na 800 °C, BSE, zv. 500x.....	58
Obr. 65: Rozměry oblastí ohraničených masivními kusy intermetalik, které by mohly indikovat hranice titanových zrn.....	58
Obr. 66: Graf závislosti procentuálního podílu jednotlivých velikostních skupin pórů na teplotě žhání.....	59
Obr. 67: Srovnání mikrostruktur jednotlivých vzorků pro přehled velikosti a množství pórů. Fotky pořízeny REM, zv. 100x, BSE.....	60
Obr. 68: Graf závislosti mikrotvrdosti jednotlivých fází na teplotě.....	61
Obr. 69: Rozdíl kontrastu titanu v eutektoidu a mimo něj.....	61