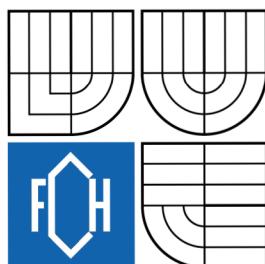


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FACULTY OF CHEMISTRY  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

# HODNOCENÍ HOMOGENITY INGOTŮ SLITIN NI-TI METODOU DSC

DSC EVALUATION OF HOMOGENITY OF NI-TI ALLOYS INGOTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. MONIKA KUBĚNOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

RNDr. ANTONÍN DLOUHÝ, CSc.

BRNO 2009

zadani

## **ABSTRAKT**

Slitiny NiTi o blízkém ekvatomárním složení niklu a titanu patří do skupiny materiálů, které vykazují tvarovou paměť. Slitiny NiTi jsou velmi atraktivní funkční materiály a to nejen díky své tvarové paměti s vysokou pevností, houževnatostí, ale i svými unikátními fyzikálními vlastnostmi. Výroba těchto slitin je velmi obtížná. Striktním požadavkem výroby je dodržení chemického složení slitiny, které spolu s tepelně-mechanickými úpravami výrazně ovlivňují výsledné vlastnosti slitiny. Tato práce je zaměřena na hodnocení homogenity ingotu ze slitiny NiTi o nominálním složení 50,8 at.% Ni, který byl připraven vakuovým indukčním tavením v kelímku  $Y_2O_3$ . Hodnocení homogenity se opírá zejména o metodu DSC. V práci jsou korelovány DSC výsledky s mikrostrukturou slitiny, která byla analyzována metodami SEM a TEM.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

DSC, slitina s tvarovou pamětí NiTi, homogenita

## **ABSTRACT**

Alloy NiTi with near equiatomic composition of nickel and titan belongs into a group of metal materials with a shape-memory effect (Shape memory alloys). NiTi alloys are a quite attractive functional materials not only as practical shape memory alloys with high strength and ductility but also as those exhibiting unique physical properties. The production of these alloys is very complex. The necessary condition for production of these materials is complying with chemical composition. Final characteristics of alloy are influenced by these boundaries and also by a mechanical-heat treatment. This work deals with DSC evaluation of homogeneity of ingot structure of NiTi alloy containing 50,8 at.% Ni. The alloy was melted in  $Y_2O_3$  crucible. In the end the results of DSC method are compared to the microstructure of alloy obtained by SEM and TEM methods.

## **KEYWORDS**

DSC, NiTi shape memory alloy, homogeneity

KUBĚNOVÁ, M. Hodnocení homogenity ingotů slitin Ni-Ti metodou DSC. Brno, 2009, 45 s. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústavu chemie materiálů. Vedoucí diplomové práce RNDr. Antonín Dlouhý, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis diplomanta

*Poděkování:  
Na tomto místě bych ráda poděkovala  
RNDr. Antonínu Dlouhému, CSc.  
za vedení a podporu při tvorbě  
této práce.*

# OBSAH

<b>1 Úvod</b>	<b>6</b>
<b>2 Teoretická část</b>	<b>7</b>
2.1 Stručná historie slitin s tvarovou pamětí . . . . .	7
2.2 Martenzitická transformace a tvarová paměť . . . . .	8
2.2.1 Tvarová paměť . . . . .	8
2.2.2 Martenzitická transformace a tvarově-paměťový efekt . . . . .	8
2.2.3 Martenzitická transformace-krystalografie . . . . .	11
2.2.4 Martenzitická transformace-termodynamický aspekt . . . . .	12
2.3 Charakteristika slitiny NiTi . . . . .	14
2.3.1 Fázový diagram oblasti blízké ekvatomárnímu složení slitiny NiTi . . . . .	15
2.3.2 Precipitace fáze Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> a koncentrace Ni v matici . . . . .	16
2.3.3 Vliv doby stárnutí na průběh martenzitické transformace . . . . .	18
2.3.4 Příprava slitin NiTi s tvarovou pamětí . . . . .	19
2.3.5 Fyzikálně-chemické reakce mezi taveninou a žárovzdorninou . . . . .	19
<b>3 Experimentální část</b>	<b>22</b>
3.1 Analyzovaná slitina . . . . .	22
3.2 Příprava vzorků pro DSC, TEM a SEM . . . . .	22
3.3 Příprava vzorků na analýzu obsahu kyslíku . . . . .	24
<b>4 Výsledky a diskuze</b>	<b>25</b>
4.1 Výsledky měření metodou DSC . . . . .	25
4.2 Mikrostruktura . . . . .	30
4.3 Obrazová analýza . . . . .	35
4.4 Analýza obsahu kyslíku . . . . .	36
<b>5 Závěr</b>	<b>37</b>
<b>6 Literatura</b>	<b>38</b>
<b>7 Seznam symbolů, veličin a zkratk</b>	<b>41</b>
<b>8 Seznam příloh</b>	<b>43</b>
<b>Příloha A</b>	<b>44</b>
<b>Příloha B</b>	<b>45</b>

# 1 ÚVOD

Systém NiTi o ekvatomárním složení niklu a titanu patří do skupiny kovových materiálů s tvarovou pamětí, pro které je v anglické literatuře zaveden termín Shape Memory Alloys (SMAs). S tvarovou pamětí úzce souvisí další vlastnost těchto slitin při mechanickém namáhání nazývaná superelastická. Oba tyto jevy spolu s dobrou korozní odolností, odolností proti opotřebení, vysokým specifickým elektrickým odporem a biokompatibilitou činí slitiny NiTi velmi zajímavými pro použití v praxi.

S rostoucím zájmem o slitiny NiTi (v současné době o Ni-Ti-Me, kde Me představuje legující komponentu) vzrůstá i význam jejich přípravy a zpracování. Striktním požadavkem výroby je dodržení chemického složení, homogenity slitiny, které spolu s tepelně-mechanickými úpravami výrazně ovlivňují její výsledné vlastnosti. Tyto slitiny jsou obvykle připravovány vysokofrekvenčním indukčním vakuovým tavením v grafitovém kelímku. Při použití grafitového kelímku dochází k nežádoucí adsorpci uhlíku z kelímku do taveniny a vzniku fáze TiC. Z tohoto důvodu je cíl mnoha studií snížit obsahu uhlíku vhodnou úpravou podmínek tavby nebo použitím kelímku z jiného materiálu, který by nekontaminoval taveninu.

Tato práce je zaměřena na hodnocení homogenity ingotu ze slitiny NiTi o nominálním složení 50,8 at.% Ni, který byl připraven vakuovým indukčním tavením v kelímku  $Y_2O_3$ . Hodnocení homogenity se opírá zejména o metodu diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).

Dílejší cíle práce jsou shrnuty do následujících bodů:

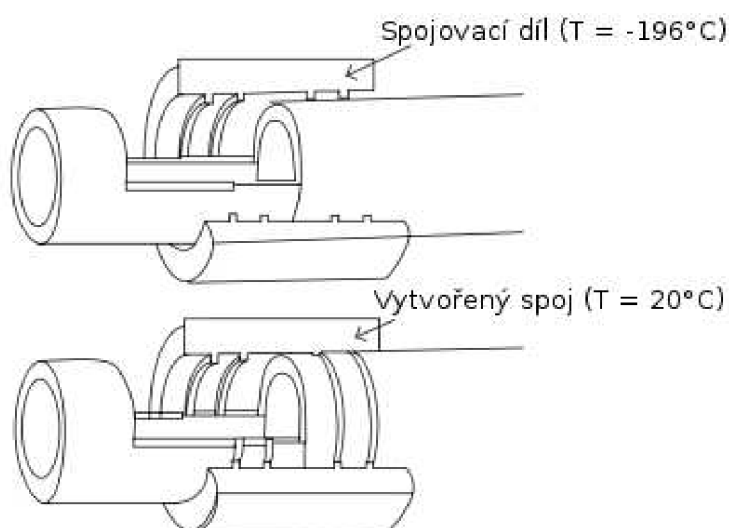
- a) pomocí metody DSC změřit teploty fázových přechodů vzorků odebraných z různých částí analyzovaného ingotu,
- b) rozбором transformačních teplot stanovit změny chemického složení a segregace Ni v objemu kelímku,
- c) data získaná z DSC korigovat se stavem mikrostruktury studovaných pomocí SEM.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Stručná historie slitin s tvarovou pamětí

V 90 letech 18. století byla objevena v oceli fáze, která dostala název po svém objeviteli Adolfu Martensovi, martenzit. Tato fáze vzniká při transformaci, která je označovaná podle názvu svého produktu jako martenzitická. Byl to první krok směřující k objevu slitin s tvarovou pamětí. Martenzitická transformace pozorovaná v oceli je nevratná. Koncept termoelastické martenzitické transformace, který vysvětluje vratnou martenzitickou transformaci, byl objeven až v roce 1949 Kurdjumovem a Khandrosenem při pozorování tepelně vratné martenzitické struktury ve slitinách CuZn a CuAl [8]. Po roce 1952 byly objeveny další slitiny s touto schopností, např. slitiny InTl a CuZn [2].

Experimenty NiTi uskutečněné v roce 1963 zbudily zájem o využívání jevu tvarové paměti v inženýrských aplikacích. Tato slitina byla původně zkoumána za jiným účelem. V literatuře se uvádí výzkum zaměřený na využití slitiny k výrobě tepelných krytů (heat shielding) [3]. Objev její vratné tvarové změny spolu s dobrými mechanickými vlastnostmi<sup>1</sup> vzbudil o slitinu velký zájem. Podle instituce Naval Ordnance Laboratory (NOL), kde byla objevena, byla slitina pojmenována "NiTiNOL". Po objevu této slitiny byl započat aktivní výzkum slitin s tvarovou pamětí. Zkoumal se vliv mechanického a tepelného zpracování, složení a mikrostruktury na jev tvarové paměti [4].



Obrázek 2.1: Spoj ze slitiny Cryofit. Spojovací díl je před montáží držen v lázni tekutého dusíku při teplotě  $-197^{\circ}\text{C}$ . Za těchto podmínek je spojovací díl volný a následnou aplikací a ohřevem se objímka uzavře [5].

V roce 1965 studie ukázaly výrazné snížení transformačních teplot u slitiny TiNi přidáním legujícího prvku Co nebo Fe. Tato nová slitina představovala první slitinu s tvarovou pamětí, která byla komerčně využita pod názvem Cryofit. Ten byl poprvé použit při spojování trubek ve stíhacím letounu F14 (viz obr. 2.1) [5]. V roce 1989 byla věnovaná velká pozornost

<sup>1</sup>ve srovnání s ostatními materiály vykazující efekt tvarové paměti

systemu NiTiNb, který vykazoval martenzitickou transformaci s širokou teplotní hysterezí. Tato slitina našla využití např. při opravách nulkeárních reaktorů [10]. Další výzkum byl zaměřen na systém NiTiCu, který se začal široce využívat v inženýrských aplikacích, díky zlepšené únavové životnosti [11] a nízké ceně [2].

Od svého objevu našla tato slitina NiTi mnoho komerčních využití. Komerční výrobou stentů v devadesátých letech 20. století nastal průlom i ve využívání této slitiny v biomedicínských aplikacích [2].

## 2.2 Martenzitická transformace a její souvislost s efektem tvarové paměti

### 2.2.1 Tvarová paměť

Budeme-li mít slitinu, kterou ochladíme a následně zdeformujeme tak, že se podstatně změní její tvar, a po zahřátí nad určitou charakteristickou teplotu se slitina vrátí ke svému původnímu tvaru, tato schopnost je nazývána tvarovou pamětí a slitina je označena za slitinu s tvarovou pamětí (viz obr. 2.1). Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, jev tvarové paměti je jedinečná vlastnost slitin vykazující vratnou martenzitickou transformaci. Podmínkou reverzibility (thermoelastičnosti) martenzitické transformace je její malá hnací síla, kterou lze posoudit na základě rozsahu teplotní hystereze [6].

### 2.2.2 Martenzitická transformace a tvarově-paměťový efekt

Martenzitická transformace je bezdifúzní transformace probíhající v pevných fázích. Při transformaci dochází k současnému kolektivnímu organizovanému pohybu atomů, proto je někdy označována jako military transformation. Naopak difúzí řízená transformace je označována termínem civilian. Martenzitická transformace (nebo-li displacive phase transition) probíhá obvykle velmi rychle. Ačkoliv jsou relativní posunutí atomů malá, menší než je meziatomová vzdálenost (jde o relativní přesuny atomů vzhledem k jejich nejbližším sousedům), lze transformaci pozorovat makroskopicky na povrchu zkoumaného vzorku. K elastické deformaci dochází v oblasti, kde nová martenzitická fáze (označena symbolem  $\alpha'$ ) vystupuje na povrch (viz obr. 2.2).[7]

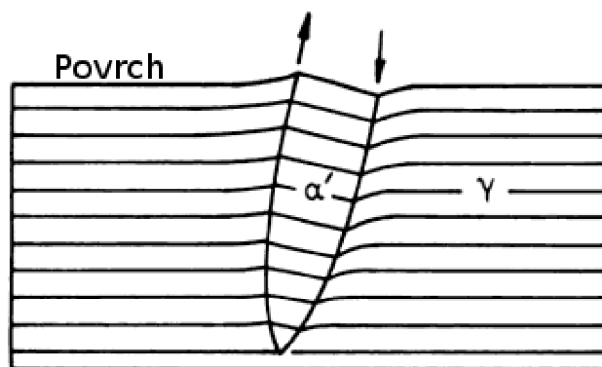
Martenzit se tvoří z vysokoteplotní fáze ( $\gamma$  fáze, která je více stabilní za vysokých teplot) nazývané austenit<sup>2</sup>. [7] Martenzit je naopak více stabilní za nízkých teplot a je tudíž označován za nízkoteplotní fázi. Obě fáze se od sebe liší nejen krystalovou strukturou, ale mají i jiné vlastnosti. Austenit má obvykle kubickou krystalovou mřížku a vykazuje značnou mechanickou pevnost. Martenzit má krystalovou mřížku s nižší symetrií (tetragonální, ortorombická nebo monoklinická<sup>3</sup>), je houževnatý a lehce tvarovatelný. Nižší symetrie krystalové mřížky dovoluje vytvářet různé krystalografické varianty martenzitu, které se liší orientací vzhledem k původní mřížce austenitu. Například u slitiny NiTi může být přítomných až 24 variant martenzitu [7].

Martenzit během transformace vytváří krystaly připomínající tvarem elipsoid (viz obr. 2.3). První krystaly martenzitu  $\alpha'$ , které vznikají z austenitu, nabývají rozměrů plně šíře austenitických zrn a teprve potom dochází k tvorbě menších krystalů vyplňujících zbylý prostor. Ve

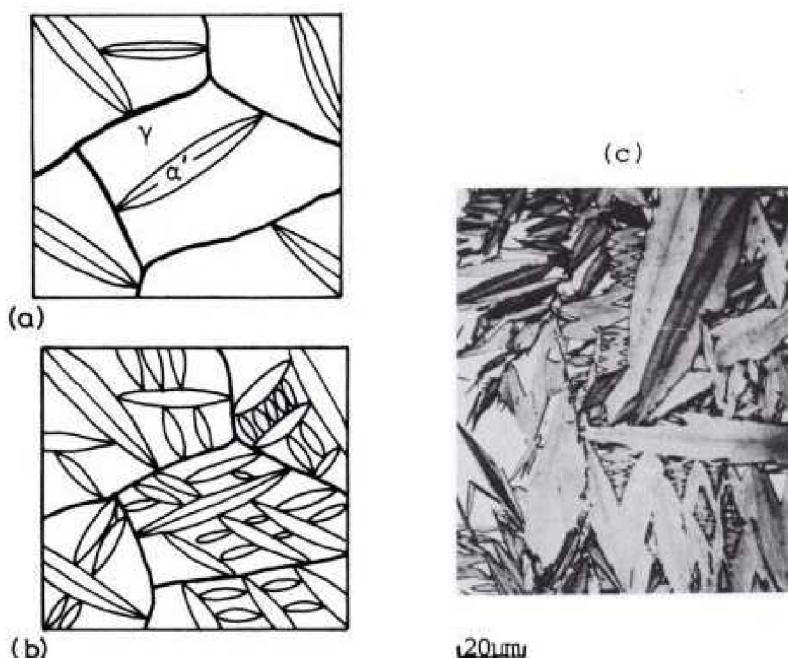
<sup>2</sup>Podle anglického metalurga Sira Austena (Williama Chandlera Robertse, 1947-1902).

<sup>3</sup>Monoklinická martenzitická struktura se vyskytuje pouze u slitin na bázi NiTi.[9]





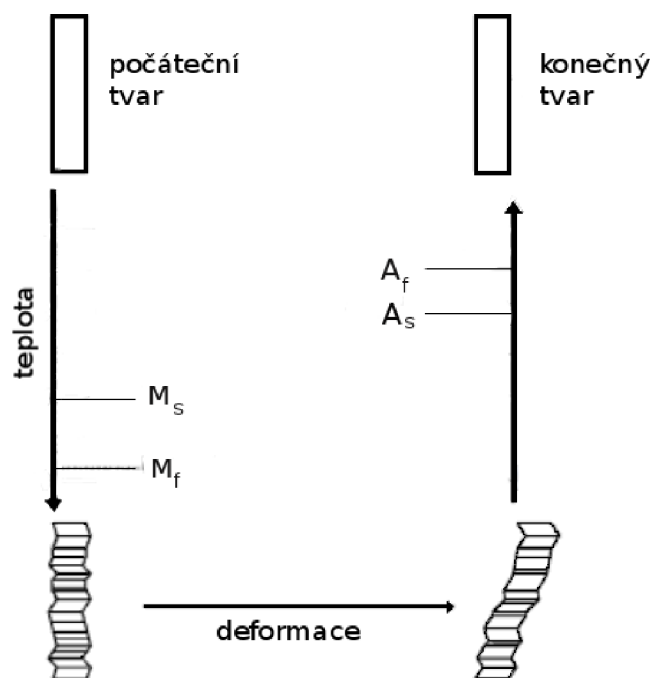
Obrázek 2.2: Ilustrace zdeformovaného hladkého povrchu vzorku nové fáze (označena symbolem  $\alpha'$ ) během martenzitické transformace. Deformace způsobuje lokální rotaci původního hladkého povrchu [7].



Obrázek 2.3: Růst martenzitických krystalů ve tvaru elipsoidu uvnitř zrna austenitu. Na snímku (c) je martenzitická struktura slitiny Fe-Ni. Symboly  $\alpha'$  a  $\gamma$  označují martenzitickou a austenitickou fázi [7].

skutečnosti nedochází ke 100% přeměně austenitu na martenzit. Po ukončení transformace obsahuje martenzit menší podíl austenitické fáze, která může být příčinou vysokého vnitřního (elastického) napětí v materiálu. Toto napětí brání během transformace růstu okolních martenzitických krystalů [7].

Teplota, při které se začínají vytvářet první zárodky martenzitu, je označovaná symbolem  $M_s$  (*Martensite start temperature*) (viz obr. 2.4). Symbol  $M_f$  (*Martensite finish temperature*) v obrázku 2.4 značí teplotu, při které je ukončena transformace tzn. při dalším ochlazení ne-

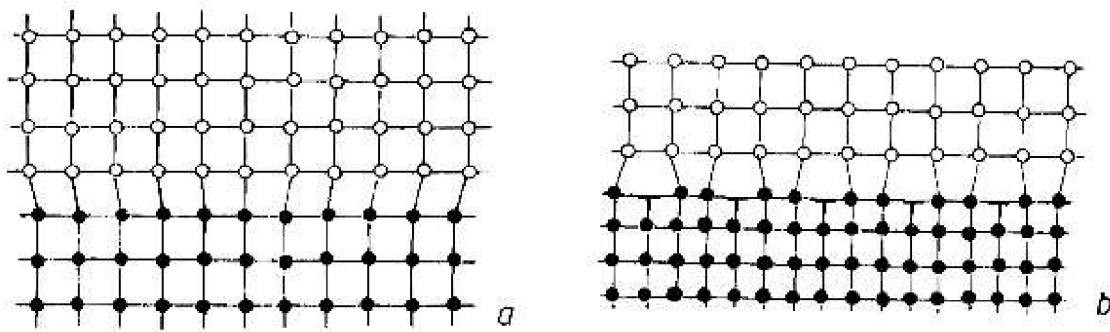


Obrázek 2.4: Tepelně a mechanicky namáhaná slitina s tvarovou pamětí. Teplota  $M_s$  je teplota počátku martenzitické transformace a  $M_f$  teplota ukončení transformace. Teploty  $A_s$  a  $A_f$  ohraničují zpětnou transformaci z martenzitické do austenitické fáze [15].

dochází ke zvyšování objemového podílu martenzitické fáze. Při ohřevu z nízkoteplotní fáze symbol  $A_s$  (*Austenitic start temperature*) označuje teplotu, při které začíná zpětná transformace martenzitu na austenit a symbol  $A_f$  (*Austenitic finish temperature*) značí teplotu, při které je veškerý martenzit přeměněn zpět na austenit. Rozdíl teplot ohraničujících transformaci během ohřevu a chlazení odpovídá rozsahu teplotní hystereze martenzitické transformace. Během této transformace bez aplikovaného vnějšího napětí nedochází k výrazné změně tvaru. Vložíme-li dostatečně velké napětí při teplotě nižší než je  $M_f$  (namáhaná slitina bude v martenzitickém stavu), bude docházet k přeorientování martenzitických variant doprovázené změnou tvaru namáhané součástky viz obr. 2.4. Přeorientování martenzitických variant vede ke zvýšení počtu variant příznivě orientovaných vzhledem ke směru působícího napětí. Nedojde-li k plastické deformaci, pak tato transformace bude vratná a při ohřátí zdeformované slitiny se obnoví její původní tvar. Slitina bude mít tvarovou paměť. Budeme-li namáhat součástku v austenitickém stavu, kterou budeme během namáhání ochlazovat pod teplotu  $M_f$  a následně ohřívat nad teplotu  $A_f$ , pak teploty počátku a konce martenzitické transformace budou záviset na velikosti působícího vnějšího napětí. Čím větší bude vkládané napětí, tím vyšší budou transformační teploty. Během této transformace dojde ke změně tvaru namáhané součástky v nízkoteplotní fázi [15].

Z toho tedy plyne, že martenzitická transformace může být indukována nejen změnou teploty, ale i vložením dostatečně velkého vnějšího napětí. Schopnost transformovat se nad teplotou  $A_f$  je spojena s dlouhou nelineární elastickou deformací (až 18%<sup>4</sup>) při namáhání slitin s tvarovou pamětí. Tato vlastnost je označena jako superelasticitá [22].

<sup>4</sup>Lineární elastická deformace běžných kovových materiálů je malá (výjimečně nad 0,7 %). [16]

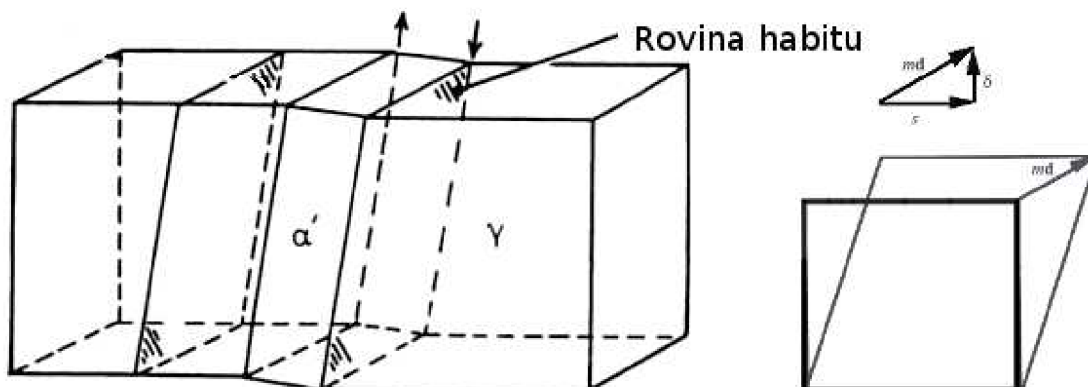


Obrázek 2.5: Rozhraní dvou fází: koherentní (a) a semikoherentní (b) [17].

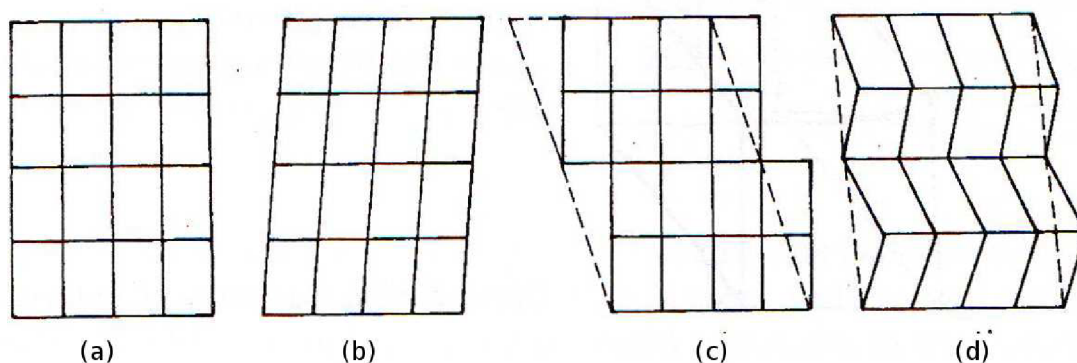
### 2.2.3 Martenzitická transformace-krytalografie

Aby mohla proběhnout bezdifúzní transformace, je zapotřebí transformační rozhraní (rozhraní mezi počáteční a konečnou fází), které nevyžaduje při iniciaci a růstu nové fáze difúzi. Takové rozhraní je koherentní nebo semikoherentní (viz obr. 2.5). Obě rozhraní oddělují fáze, které mají podobné mřížkové parametry. Semikoherentní rozhraní navíc obsahuje dislokace, které kompenzují větší rozdíl v mřížkových parametrech ve srovnání s menším rozdílem mřížkových parametrů jednotlivých fází na koherentním rozhraní [17].

Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole 2.2.2, martenzitickou transformaci lze pozorovat makroskopicky na povrchu zkoumaného vzorku. Během transformace dochází na průřezu povrchu s krystaly martenzitu k viditelné deformaci projevující se rotací povrchu (viz obr. 2.2). Aby tato deformace a zároveň bezdifúzní transformace byla elastická (vratná), nesmí docházet ke tvorbě nespojitostí mezi transformovanou a počáteční fází. Studium bezdifúzní transformace prokázalo, že uvnitř rozhraní existuje rovina společná pro obě fáze, která zůstává během transformace invariantní (jsou zachovány směry a úhly). Taková rovina je nazývána rovinou habitu. Aby během transformace nedocházelo ke vzniku nespojitostí (plastické deformaci),



Obrázek 2.6: Zobrazení roviny habitu a schéma tvarové deformace (označované jako invariant-plane strain) doprovázející martenzitickou transformaci, kde symbol  $s$  označuje smykové posunutí,  $\delta$  normálové posunutí a  $md$  celkový vektor posunutí [7, 18].



Obrázek 2.7: Deformace mřížky při martenzitické deformaci: (a) mřížka austenitu, (b) mřížka martenzitu, (c) homogenní deformace a skluz, (d) homogenní deformace a dvojčatění [14].

kteří by způsobila výraznější rotace roviny habitu, probíhá transformace homogenním smykem, který je s touto rovinou rovnoběžný. Někdy je transformace doprovázena až 4% expanzí způsobenou napětím, které je kolmé na rovinu habitu (viz obr. 2.6) [7]. Normálové napětí je velmi malé ve srovnání se smykovým napětím, které je až 8x větší [18]. Transformace je svou povahou podobná deformaci dvojčatění [14].

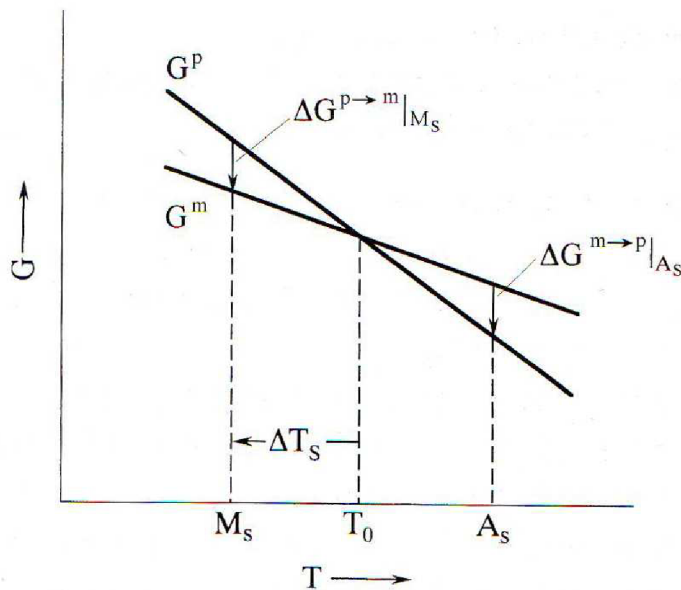
V roce 1924, Bain popsal martenzitickou transformaci z mřížky kubicky plošně centrované (fcc) do mřížky tetragonální prostorově centrované (bct) s minimálním pohybem atomů a minimální deformací počáteční mřížky. Při vyšetřování této transformace uskutečněné v modelové fcc mřížce, kde stlačením ve směru osy  $z$  a prodloužením ve směru os  $x$  a  $y$  se vytvořila jedna elementární buňka bct, byla zjištěna nepřítomnost invariantní roviny [7]. K popisu krystalografie martenzitické transformace proto nestačí pouze homogenní deformace mřížky. Následuje ještě jedna deformace, která se nejčastěji uskutečňuje skluzem nebo tvorbou dvojčat (viz obr. 2.7), v některých případech i tvorbou vrstevných chyb. Vzniká tak tzv. substruktura martenzitu, charakterizovaná podle povahy nehomogenní deformace buď spleť dislokačních čar, velkým počtem jemných dvojčat nebo vrstevnými chybami. Tato deformace může být plastická (nevratná) [14]. Tvarově paměťová slitina NiTi se transformuje bez nevratné plastické transformace a její struktura se skládá z velkého množství jemných dvojčat [7].

#### 2.2.4 Martenzitická transformace-termodynamický aspekt

Příčinou martenzitické transformace a obecně všech fázových přeměn v pevných krystalických látkách (jde o změny v uspořádání atomů v mřížce kdy krystalografické modifikace doprovází i morfologické změny krystalických zrn) je nestabilita počáteční fáze způsobená změnou vnějších podmínek. Během těchto přeměn vznikají nové konečné fáze, které jsou za daných podmínek oproti počátečním fázím stabilní.

Relativní stabilita systému při izotermických a izobarických podmínkách je determinována Gibbsovou volnou energií  $G$ . Absolutní hodnotu  $G$  nelze určit. Lze určit pouze její změnu, která je definována rovnicí:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T = \text{konst.}) \quad (2.1)$$



Obrázek 2.8: Schématické znázornění závislosti  $G$  na  $T$  austenitické ( $G^p$ ) a martenzitické ( $G^m$ ) fáze a jejich vztah v rozmezí teplot  $M_s$  a  $A_s$ . V grafu představuje  $T_0$  rovnovážnou teplotu a  $\Delta G$  hnací sílu transformace ( $\Delta G < 0$ ) [22].

kde  $\Delta H$  je změna entalpie,  $T$  absolutní teplota a  $\Delta S$  změna entropie. Entalpie představuje míru tepla obsaženého v systému a entropie je míra jeho neuspořádanosti.

Stabilní stav má minimální hodnotu  $G$ , platí tedy:

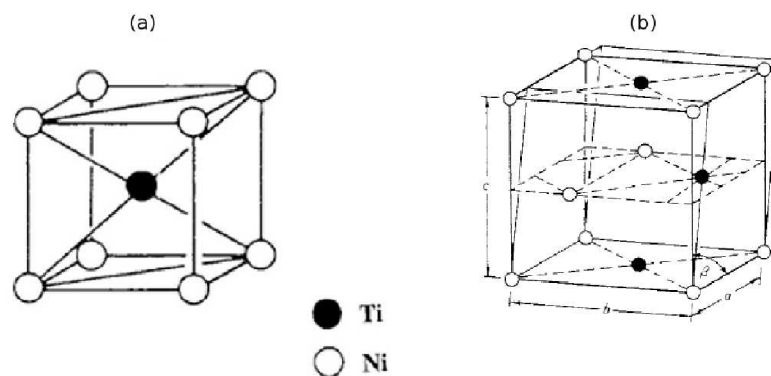
$$dG = 0 \quad (2.2)$$

Z rovnice 2.1 plyne, že stabilní stav bude takový, který má nejlepší kompromis mezi vysokou entropií a nízkou entalpií. Podmínka dána rovnicí 2.2 platí i pro metastabilní stavy, které mají hodnotu  $G$  v lokálním minimu, ale přitom nedosáhly nejnižší možné hodnoty  $G$ . Pro nestabilní stavy platí  $dG \neq 0$ .

Neexistuje transformace, která by vedla k nárůstu hodnoty  $G$ . Systém směřuje vždy do stavu s nižší energií. Toto kritérium je vyjádřeno pro transformaci probíhající ze stavu 1 o  $G_1$  do stavu 2 o  $G_2$  rovnicí:

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (2.3)$$

Transformace nemusí proběhnout přímo do stabilního stavu, ale může probíhat přes několik metastabilních stavů, které jsou pro systém méně energeticky náročné (překonávání menších energetických bariér změnou teploty a nebo tlaku).



Obrázek 2.9: Krystalové struktury fáze B2 (a) (strukturní typ CsCl, uspořádaná struktura,  $a = 0,3015$  nm) a B19' (b)[23] ( $a = 0,2889$  nm,  $b = 0,4120$  nm,  $c = 0,4622$  nm a  $\beta = 96,8^\circ$  [24]) pro systém Ni-Ti o složení 50:50. Parametry elementárních buněk byly měřeny při pokojové teplotě [9][21].

Pro martenzitickou transformaci indukovanou změnou teploty za konstantního tlaku při neměnném chemickém složení, lze závislost Gibbsovi volné energie na teplotě pro austenitické a martenzitické fáze reprezentovat přímkami (viz obr. 2.8). Rovnovážná teplota  $T_0$  je teplota, při které jsou obě fáze v rovnováze  $\Delta G = 0$ .

Změny Gibbsovi volné energie doprovázející martenzitickou transformaci reprezentují nejen změny vazebné energie  $\Delta G_c$ , ale mají na ně vliv i další faktory:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e \quad (2.4)$$

kde  $\Delta G_s$  a  $\Delta G_e$  představují mechanickou volnou energii (tj. povrchovou a deformační). Mechanická volná energie je vždy kladná a snižuje účinek chemických faktorů. Aby martenzitická transformace proběhla musí tedy být  $\Delta G < 0$ . Toho se docílí podchlazením systému pod rovnovážnou teplotu [14, 22, 7].

### 2.3 Charakteristika slitiny NiTi

Intermetalická sloučenina<sup>5</sup> s obsahem 50 at.% Ni a 50 at.% Ti je považována za standardní paměťovou slitinu [19]. Martenzitická transformace probíhá mezi vysokoteplotní fází s B2 strukturou a nízkoteplotní fází s monoklinickou strukturou B19' (viz obr. 2.9). Časteji v těchto slitinách nacházíme dvoukrokovou transformaci probíhající z B2 do trigonální fáze (R-fáze) a následně do fáze B19'. Tento fenomén závisí na stavu mikrostruktury počáteční fáze B2, obsahu Ni, tepelně-mechanickém zpracování a koncentraci legujících prvků [22].

Komerčně se vyrábí slitiny NiTi s obsahem mezi 49,3 a 51 at.% Ni (pro využití jako SMA s obsahem do 50,3 at.% Ni). Hustota se pohybuje od 6,45 do 6,5 g/cm<sup>3</sup>. Se zvyšujícím se obsahem niklu klesá tažnost slitin. Binární slitiny komerčně vyráběné transformují v rozsahu teplot od -50 °C do 100 °C [24].

<sup>5</sup>Intermetalické slitiny jsou látky ve složení blízkým stechiometrii intermetalických sloučenin.

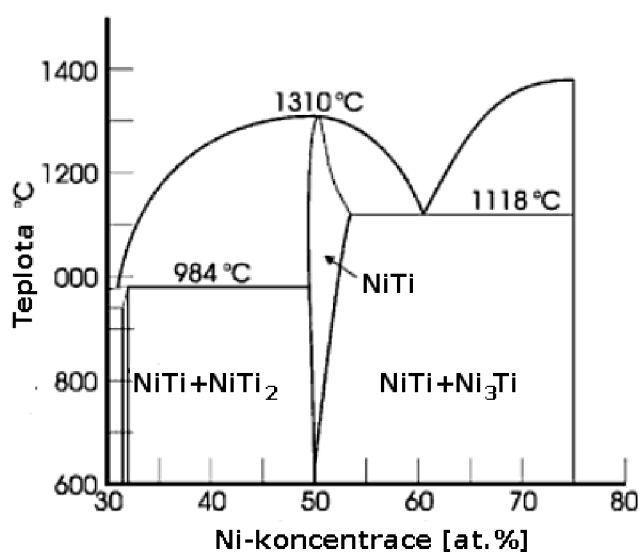
### 2.3.1 Fázový diagram oblasti blízké ekvatomárnímu složení slitiny NiTi

Stabilita jednotlivých fází v závislosti na teplotě a složení v systému NiTi o rozsahu 30 až 80 at.% Ni je demonstrována fázovým diagramem na obr. 2.10. Intermetalická sloučenina NiTi se snižující se teplotou vykazuje klesající rozpustnost niklu v části fázového diagramu s vyšším obsahem niklu. Ochlazením slitiny NiTi s vyšším obsahem niklu pod teplotu 1118 °C vede k precipitaci niklem bohaté fáze Ni<sub>3</sub>Ti a nebo může dojít k přímé eutektické transformaci za vzniku NiTi a Ni<sub>3</sub>Ti. Struktura Ni<sub>3</sub>Ti má hexagonální mřížku o parametrech  $a = 0,5109$  nm,  $c = 0,8319$  nm [25]. Obsahuje-li slitina více titanu, tak pod teplotou 984 °C se z ní začne precipitovat fáze bohatá na titan NiTi<sub>2</sub>. Fáze má kubickou strukturu o mřížkovém parametru  $a = 1,1234$  nm [26]. Podobnou strukturu jako fáze NiTi<sub>2</sub> má sloučenina Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O, která je běžně pozorována ve struktuře slitin NiTi [22].

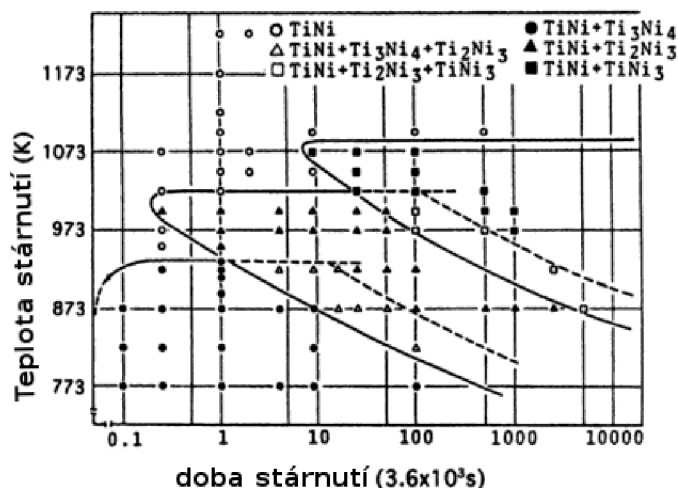
Slitiny obsahující více než 50,5 at.% Ni se při ochlazení z oblasti vysokých teplot nebo kalení z vysokých teplot po následném stárnutí rozpadají na soustavu více fází. Příkladem může být rozpad slitiny NiTi o složení 52 at.% Ni, který je zobrazen na diagramu TTT (Time-Temperature-Transformation) (viz obr. 2.11). Z diagramu jsou zřejmé tři teplotní oblasti, ve kterých probíhá rozpad slitiny NiTi odlišným způsobem:

- 1) během stárnutí při teplotě 680 °C probíhají reakce  
 $\text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_4\text{Ti}_3 \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$
- 2) během stárnutí v teplotním rozsahu 680 °C až 750 °C probíhají reakce  
 $\text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$
- 3) během stárnutí v teplotním rozsahu 750 °C až 800 °C probíhá reakce  
 $\text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$

Konečným výsledkem rozpadu slitiny NiTi je ve všech třech teplotních oblastech dvofázové rovnovážné složení NiTi a Ni<sub>3</sub>Ti. Fáze Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> a Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> jsou metastabilní. Krystalograficky lze fázi Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> popsat jako romboedrickou strukturu s parametry  $a = 0,6702$  nm a  $\alpha = 113,85^\circ$ , prostorová grupa R3 [22].



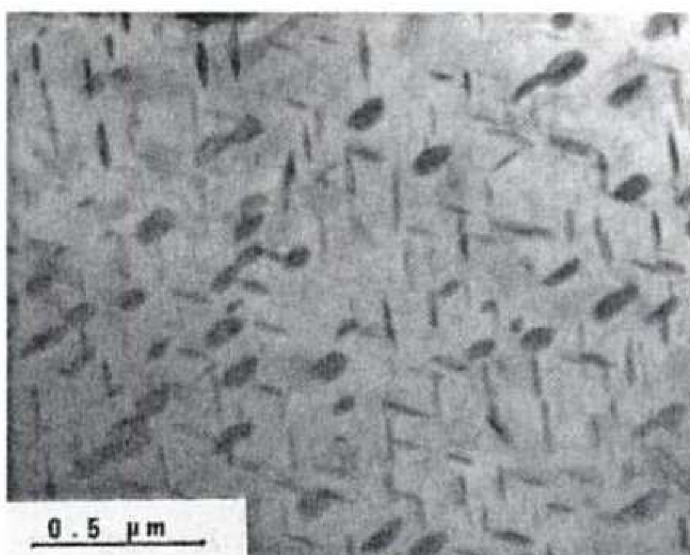
Obrázek 2.10: Fázový diagram slitiny NiTi [15].



Obrázek 2.11: TTT diagram slitiny NiTi o složení 52 at.% Ni [22].

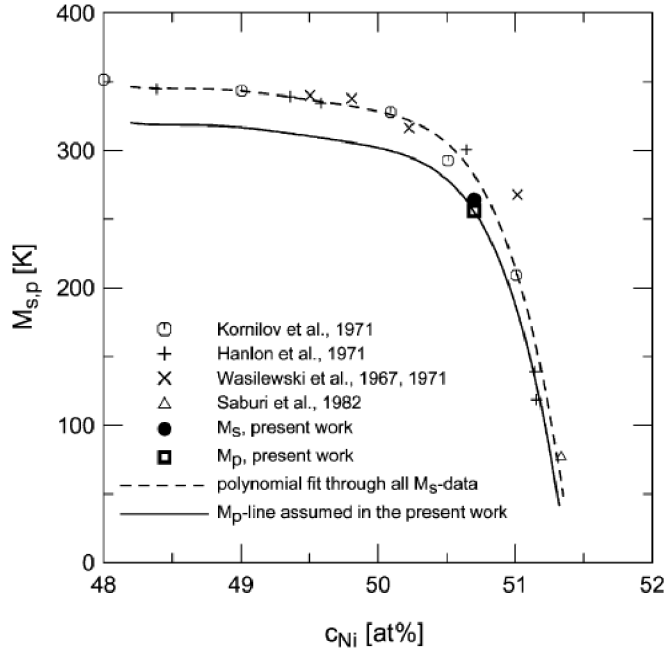
### 2.3.2 Precipitace fáze $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ a koncentrace Ni v matici

Koherentní precipitáty  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ , které vznikají během procesu stárnutí slitin NiTi, mají deskovitý (lentikulární) tvar, viz obr. 2.12. Precipitáty ovlivňují funkční vlastnosti tvarově paměťových slitin NiTi a představují účinný mechanismus vedoucí, převážně u slitin bohatých na nikl, k nastavení teplot martenzitické transformace v požadovaném oboru. Pro přesné nastavení  $M_s$  případně  $M_p$  se využívá toho, že změny  $M_s$  ( $M_p$ ) vyvolané malými změnami koncentrace niklu v B2 matici jsou velmi výrazné a mohou dosahovat i 100 °C při 1% změně obsahu niklu (viz obr. 2.13).



Obrázek 2.12: Trnasmisní elektronový snímek zobrazující lentikulární precipitáty  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  [22].





Obrázek 2.13: Závislost teploty  $M_s$  a  $M_p$  na  $c_{Ni}$  žíhaných slitin NiTi.[22]

K růstu precipitátů dochází difúzí niklu z matrice do nové fáze  $Ni_4Ti_3$ . Díky tomu dochází ke snížení koncentrace niklu v matrici a zároveň ke zvýšení  $M_s$  ( $M_p$ ). Při krátkých časech stárnutí (600 s) se mění koncentrace niklu jen v blízkosti precipitátů, při dlouhých časech stárnutí (100 h) dochází k úplnému přerozdělení nadbytečného niklu v matrici [27]. Khalil-Allafi a spolupracovníci navrhli mechanismus, pomocí kterého může nehomogenní rozdělení koncentrace niklu v okolí  $Ni_4Ti_3$  precipitátů ovlivňovat průběh martenzitické transformace [29]. Průběh závisí na nehomogenním složení, které se vyvíjí v matrici během stárnutí růstem precipitátů a na rozdílné hodnotě velikosti nukleační bariéry pro R-fázi (malá) a fázi B19' (velká) [29].

Zjistíme-li objemový podíl precipitátů  $V_f$  (objem fáze ku celkovému objemu) můžeme vypočítat koncentraci transformující matrice podle vztahu:

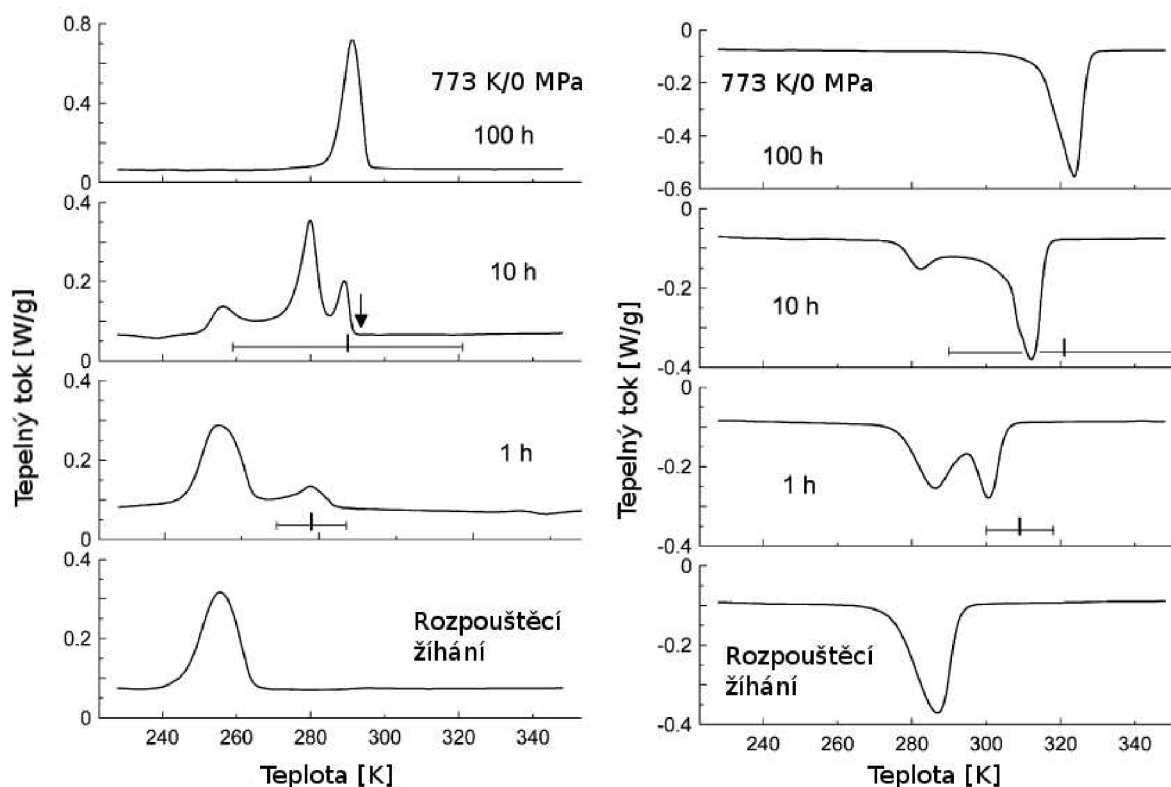
$$c_{Ni} = \frac{c_0 - V_f \cdot c_p}{1 - V_f} \quad (2.5)$$

kde  $c_0$  je nominální koncentrace niklu ve slitině a  $c_p$  koncentrace niklu ve fázi  $Ni_4Ti_3$ . Z vypočítané koncentrace niklu v transformující matrici  $c_{Ni}$  lze zjistit hodnoty  $M_s$  a  $M_p$  použitím rovnic polynomických křivek, kterými byly proloženy body v grafu závislosti  $M_s$  na  $c_{Ni}$  (viz obr. 2.13), ve tvaru:

$$M_s(c_{Ni}) = (a_0 - a_1 \cdot c_{Ni} + a_2 \cdot c_{Ni}^2 - a_3 \cdot c_{Ni}^3 + a_4 \cdot c_{Ni}^4 - a_5 \cdot c_{Ni}^5)K \quad (2.6)$$

$$M_p(c_{Ni}) = (b_0 - b_1 \cdot c_{Ni} + b_2 \cdot c_{Ni}^2 - b_3 \cdot c_{Ni}^3 + b_4 \cdot c_{Ni}^4 - b_5 \cdot c_{Ni}^5)K \quad (2.7)$$

kde  $a_{0-5}$  a  $b_{0-5}$  představují koeficienty a jsou uvedeny v tabulce 2.1 [30].



Obrázek 2.14: DSC křivky chlazení (levý sloupec) a ohřevu (pravý sloupec) slitiny NiTi o složení 50,7 at.% Ni po různých dobách stárnutí [30].

Tabulka 2.1: Koeficienty  $a_0$  až  $a_5$  a  $b_0$  až  $b_5$  získané z dat  $M_s$  a  $M_p$  v závislosti na  $c_{Ni}$ . [30]

Koeficienty $a_{0-5}$		Koeficienty $b_{0-5}$	
$a_0$	2027077615,	$b_0$	2027077588,5
$a_1$	205968221,1	$b_1$	205968221,1
$a_2$	8370845,646	$b_2$	8370845,646
$a_3$	170093,5974	$b_3$	170093,5974
$a_4$	1728,050544	$b_4$	1728,050544
$a_5$	7,022069029	$b_5$	7,022069029

### 2.3.3 Vliv doby stárnutí na průběh martenzitické transformace

Při studii martenzitické transformace výžíhané slitiny NiTi o složení 50,7 at.% Ni při různých žíhacích teplotách bylo zjištěno, že transformace může probíhat jedнокrokově, dvoukrokově i víceukrokově. Konkrétní průběh transformace závisí na mikrostruktuře, která je určena nastavenými podmínkami při žíhání [30, 6].

Průběh transformace je možné měřit metodami diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), diferenciální termickou analýzou (DTA) nebo rezistometrií [19]. Metoda DSC poskytuje jednoduché přesné relativně časově nenáročné dobře reprodukovatelné hodnocení transformačních

teplot.

Na obr. 2.14 jsou zobrazeny záznamy z DSC analýzy vzorků, které po rozpoutčím žháním při teplotě 850°C po dobu 15 až 30 min stárnuly 0 h, 1 h, 10 h, a 100 h při teplotě 500°C a vnějším napětí 0 MPa. DSC záznam vzorku, který byl podroben pouze rozpouštěcímu žháním, vykazuje jeden pík, který reprezentuje jednokrokovou martenzitickou transformaci z fáze B2 do B19'. Je-li slitina podrobena po rozpouštěcím žháním stárnutí, dochází k precipitaci fáze Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>. Důsledkem této precipitace je vícezkroková transformace. Při vícezkrokové transformaci, píky reprezentují mikrostrukturně odlišné oblasti, kde při dané teplotě dochází k transformaci. Při dlouhých časech stárnutí se transformuje slitina opět jednokrokově [30, 6].

Při pozorování vícezkrokové martenzitické transformace *in situ* transmisním elektronovým mikroskopem bylo zjištěno, že po stárnutí 500°C po dobu 10 hodin, odpovídá první pík DSC křivky chlazení (viz obr.2.14) transformaci fáze B2 do R-fáze, druhý pík transformaci R-fáze do B19', třetí pík charakterizuje přímou transformaci z fáze B2 do fáze B19', která probíhá v oblastech mikrostruktury vzorku bez precipitátů. Při ohřevu dochází nejprve ke zpětné transformaci v oblastech bez přítomnosti precipitátů a následně k rovněž přímé zpětné transformaci v oblastech s precipitáty Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> [30, 6].

### 2.3.4 Příprava slitin NiTi s tvarovou pamětí

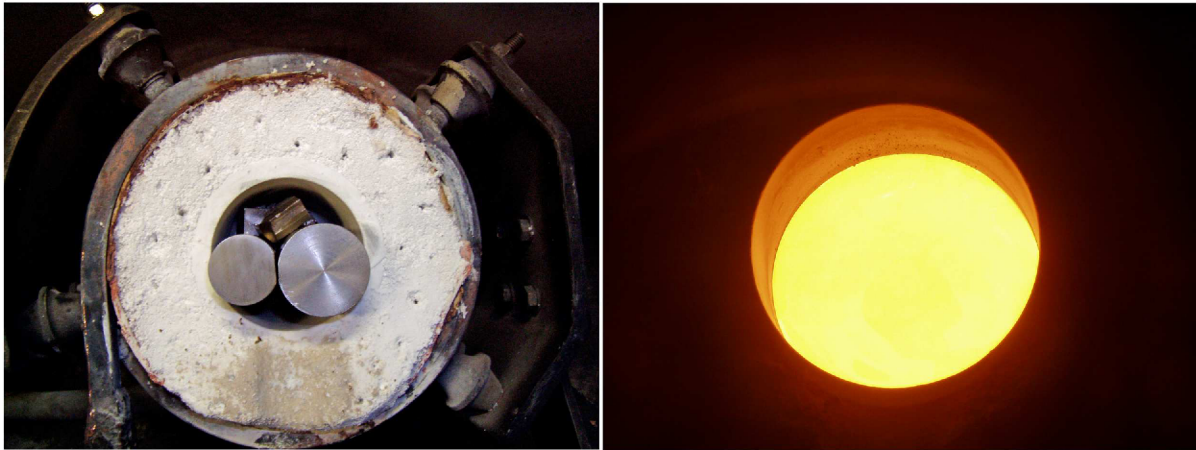
Příprava slitin NiTi se realizuje převážně ve vakuu. Používají se různé způsoby tavení (elektro-  
novým svazkem, obloukové tavení, vysokofrekvenční tavení v grafitovém kelímku, plazmové tavení, ...). Při tavení slitin NiTi působí nepříznivě především uhlík a kyslík, protože vytvářejí při vyšších koncentracích nekovové vměstky v podobě oxidických sloučenin a karbidů. Další problémy spočívají v dodržování podmínek krystalizace eliminujících makro- a mikrosegregace. Tvorba nízkotavitelné fáze Ti<sub>2</sub>Ni způsobuje výraznou náchylnost k tvorbě trhlin za tepla [19]. Některé studie uvádějí kladný účinek těchto precipitátů díky nárůstu kritického skluzového napětí deformace skluzem (plastické deformace) při vratné martenzitické transformaci indukované vnějším napětím [31].

Jedna z nejčastěji používaných metod je vakuové indukční tavení. Při vakuovém indukčním tavením může být chemické homogenity dosaženo vhodnou volbou velikosti střídavého napětí a opakovaného tavení (přetavení). Při této metodě má zásadní vliv na kvalitu ingotu materiál kelímku. Hojně se využívá grafitový kelímek, který nekontaminuje taveninu kyslíkem. Naopak absorpce uhlíku z kelímku do taveniny a vznik fáze TiC představuje vážný problém. Větší afinitu k uhlíku má titan, proto se také zkoušelo snížit obsah uhlíku v ingotu vhodným uspořádáním výchozích materiálových komponent v kelímku. Snížení obsahu uhlíku v ingotu se dosahuje také volbou vhodné tavící teploty. Byl použit i kelímek CaO, kde byla koncentrace uhlíku a kyslíku pod 500 ppm [19]. V této práci je analyzována homogenita ingotu taveného v kelímku Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (viz obr. 2.15).

### 2.3.5 Fyzikálně-chemické reakce mezi taveninou a žárovzdorninou

Pokud tavenina obsahuje prvky s vysokou afinitou ke kyslíku nebo k uhlíku, (např. prvky titan, hliník) mohou mezi ní a stěnou kelímku, která je tvořena oxidem, probíhat reakce, které můžeme zapsat ve tvaru:





Obrázek 2.15: Tavba analyzované slitiny NiTi o složení 50,8 at.% Ni v  $Y_2O_3$  kelímku, podmínky tavby (viz kapitola 3.1) [20].

Me značí kov a R označuje prvek, z jehož oxidu je použit materiál kelímku při tavbě. Reakce 2.8 je složena ze dvou reakcí:



Přísada silného dezoxidovadla (kov) do taveniny vyvolá pokles aktivity kyslíku v tavenině. Tento pokles stačí k tomu, aby se žáruvzdorný materiál sousedící s taveninou stal vůči tavenině nestabilní. Rozkládající se oxid (O) přechází do taveniny, zde pak reaguje podle rovnice 2.10.

Uvedené metalurgické pochody jsou převážně děje izotermické a izobarické. Termodynamickou pravděpodobnost reakce 2.8 lze tedy určit na základě celkové  $\Delta G$  pomocí van'Hoffovy reakční izotermy, která má tvar:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{a_{Me_mO_n}^b a_R^{ax}}{a_{R_xO_y}^a a_{Me}^{bm}} \quad (2.11)$$

$a$  představuje aktivitu daného prvku, sloučeniny,  $T$  absolutní teplotu,  $R$  plynovou konstantu a  $ax$ ,  $a$ ,  $b$  a  $bm$  jsou koeficienty produktů a reaktantů.

$\Delta G$  může nabývat tří různých hodnot:

- 1) průběh děje v uvažovaném směru je termodynamicky nepravděpodobný  
 $\Delta G > 0$ ,
- 2) děj se nachází v rovnovážném stavu  
 $\Delta G = 0$ ,
- 3) průběh děje v uvažovaném směru je termodynamicky pravděpodobný  
 $\Delta G < 0$ .

Pro praktické použití je nutné upravit, rovnici 2.11 tak, aby bylo možno predikovat chování

teveniny ve styku se žárovzdorninou. Nerovnost  $\Delta G > 0$  musí být splněna, aby reakce mezi ta-  
veninou a žáruvzdorným materiálem neprobíhala v nezačteném směru. Tak získáme nerovnici  
ve tvaru:

$$a_R > \left[ \frac{a_{R_x O_y}^a}{a_{Me_m O_n}^b} \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right) \right]^{\frac{1}{ax}} a_{Me}^{\frac{bm}{ax}} \quad (2.12)$$

Pro daný typ žáruvzdorného materiálu a danou teplotu lze nerovnost 2.12 dále upravit podle  
predikčního kritéria:

$$a_R > A_i a_i^{B_i} \quad (2.13)$$

$a_R$  je aktivita prvku vyredukovaného z žáruvzdorného materiálu,  $a_i$  je aktivita  $i$ -té složky sli-  
tiny,  $A_i$  je konstanta určená pomocí termodynamických dat z rovnice 2.11:

$$A_i = \left[ \frac{a_{R_x O_y}^a}{a_{Me_m O_n}^b} \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right) \right]^{\frac{1}{ax}} \quad (2.14)$$

Konstanta  $B_i$  je určena podílem stechiometrických koeficientů:

$$B_i = \frac{bm}{ax} \quad (2.15)$$

Pokud je slitina tvořena  $n$  složkami, musíme získat  $n-1$  nerovností (odvozeny z rovnice 2.12)  
vyjádřením konstant  $A_i$  a  $B_i$ . Vyhovuje-li složení ve všech  $n-1$  nerovnostech, pak tato slitina  
nebude při dané teplotě reagovat s použitým typem žáruvzdorného materiálu. Není-li některá  
z nerovnic splněna, bude slitina s žáruvzdorným materiálem reagovat. Z nesplněné nerovnosti  
se určí prvek, který se podílí na reakci.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Analyzovaná slitina

Hodnocení homogenity struktury metodou DSC bylo prováděno pro ingot slitiny NiTi o nominálním složení 50,8 at.% Ni (988,4 g 99,6% Ti; 1251,6 g 99,99% Ni; obsah nečistot viz tab. 3.1). Slitina byla tavena v Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kelímku od firmy Treibacher Industrie AG. Doba výdrže taveniny po roztavení vsázky na teplotě 1660 °C byla 10 minut. Poté byla tavenina odlita do grafitové kokily s vnitřním povalkem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Výsledný rozměr kónického ingotu byl: výška 180 cmm, spodní průměr 30 mm a horní průměr 70 mm (viz obr. 3.1).

Tabulka 3.1: Obsah nečistot v surovinách v ppm.

Ni o čistotě 99,99 %

Ag	B	Ca	Cr	Ga	Mg	N	P	Sb	Sn	Zn	Al
<4	<5	<10	<5	<1	<5	<5	<2	<1	<1	<5	<4
Bi	Cd	Cu	H	Mn	Na	Pb	Se	Te	As	C	Co
<0,2	<1	<5	<5	<2	<5	2	<1	<0,5	<1	<30	85
Fe	In	Mo	O	S	Si	Tl					
<5	<1	<5	<40	<5	<10	<0,5					

Ti o čistotě 99,6 %

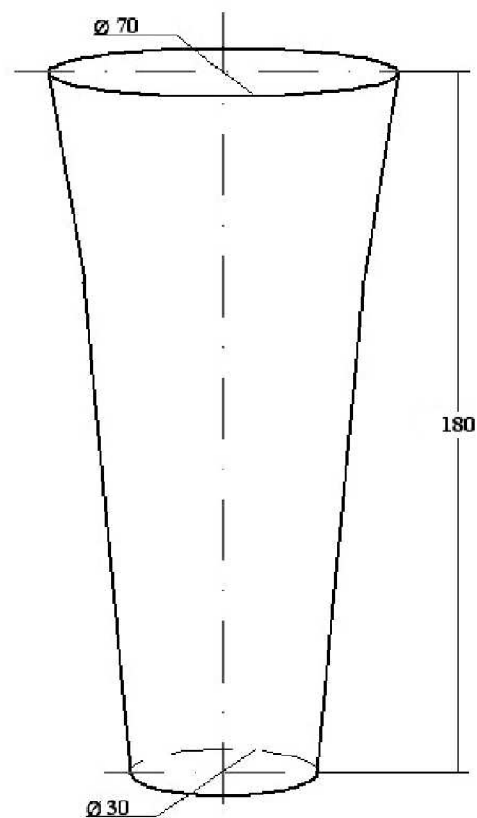
Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	Sn	Ta	V
500	2	500	200	300	20	500	500	200	200	10	500

#### 3.2 Příprava vzorků pro DSC, TEM a SEM

Ingot byl v lázni dielektrika ND20 elektrojiskrově rozřezán na menší části. Z těchto menších částí bylo vyříznuto 18 vzorků pro DSC analýzu. Polovina vzorků byla odebrána ze středové části (z osy) a druhá polovina z vnější části (u povrchu) ingotu rozděleného vertikálně na čtvrtiny (viz obr. 3.1 a 3.3). Vzdálenost mezi vzorky, které byly odebírány od dna směrem k vrcholu ingotu, se pohybovala okolo 15 mm. Přesná poloha vzorků je uvedena v tabulce 3.2. Výška dna ingotu je označena za nulu. Vzorky byly odebrány systematicky podél výšky ingotu *h* tak, aby byla získána data o celkovém složení ingotu. Dále byly odebrány ploché vzorky ze spodní, střední a dolní části (z výšek 17, 112 a 160 mm). Ploché vzorky byly tepelně zpracovány rozpouštěcím žiháním při 850 °C po dobu 30 min na vzduchu s následným kalením do vody. Následně z nich byly vyřezány vzorky pro DSC analýzu (viz obr. 3.2). Ploché vzorky odebrány ze střední části ingotu byl rozřezán na dvě části, které byly podrobeny stárnutí na vzduchu při vyšších teplotách 450 a 500 °C po dobu 60 min. Z obou částí byly opět odebrány vzorky pro DSC analýzu. Povrch všech vzorků pro DSC analýzu byl mechanicky obroušen na brusných papírech o zrnitosti 400 až 600.

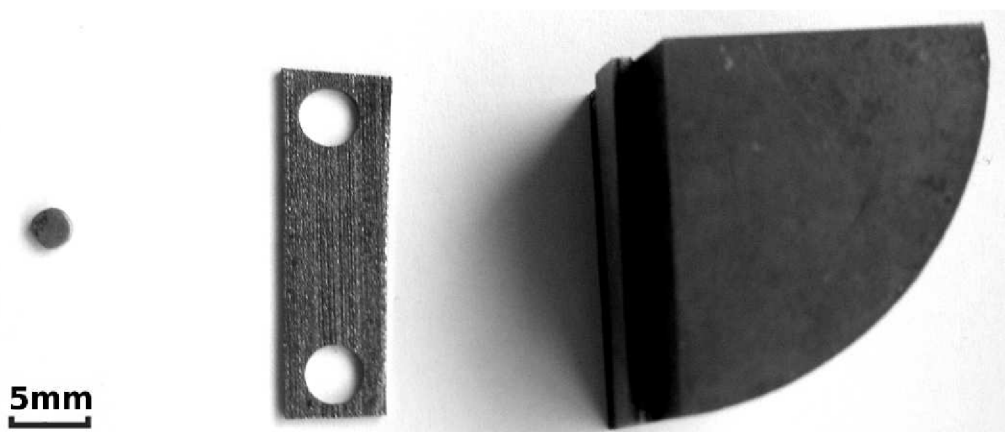
DSC analýza byla provedena na přístroji 204F PHOENIX NETZSCH v nastaveném teplotním režimu od -100 do 150 °C při rychlosti ohřevu a ochlazení 10 °C/min.

Fólie pro pozorování v TEM byly připraveny broušením DSC vzorků na tloušťku pohybující se



Obrázek 3.1: Tvar a rozměry ingotu.

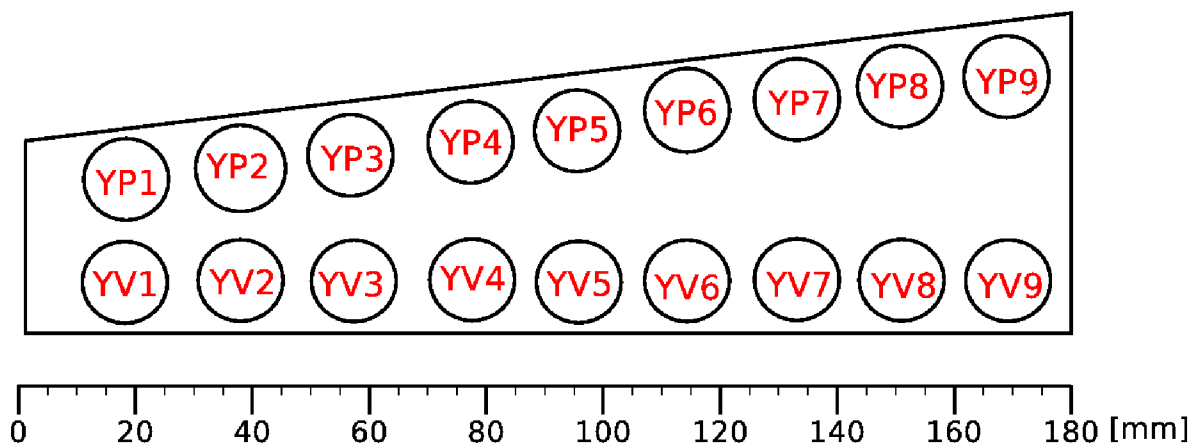
okolo 0,15 mm. Finální ztenčení a perforace byla provedena elektrolytickým leštěním. Složení elektrolytu: 950 ml kyseliny octové a 50 ml kyseliny chloristé. Teplota elektrolytu se pohybovala okolo 12 °C. Výsledkem procesu byla fólie s dostatečně tenkými oblastmi pro pozorování mikrostruktury TEM Philips CM12 pracujícím při urychlovacím napětí 120 kV.



Obrázek 3.2: Fotografie částí ingotu. Z části (napravo na snímku) byla vyřezána ploška a z ní byl následně vyřezán vzorek pro DSC analýzu (vlevo na snímku).

Tabulka 3.2: Poloha a označení vzorků.

vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9
vzdálenost ode dna ingotu [mm]	17	31	51	73	93	112	132	152	160



Obrázek 3.3: Schéma označení vzorků pro DSC analýzu odebraných z plochy čtvrtiny ingotu (V označuje polohu u středové osy a P u povrchu).

Pro SEM analýzu byly použity ploché vzorky v litém a vyžíhaném stavu odebrané ze spodní, střední a horní části ingotu (z výšek 17, 112 a 160 mm). Analyzován byl vnitřní okraj (viz obr. 3.2). SEM analýza byla provedena na přístroji SEM Jeol JSM-6460 pracující při urychlovacím napětí 20 kV v režimu zpětně odražených elektronů.

### 3.3 Příprava vzorků na analýzu obsahu kyslíku

Ze střední části ingotu (z výšky 112 mm) bylo elektrojiskrově nařezáno osm krychlí o rozměrech pohybující se okolo 4 mm. Povrch krychlí byl broušen na brusných papírech o zrnitosti 400 s následným ponořením do etanolu a odmaštění v roztoku n-hexanu. Obsah kyslíku byl analyzován termoevoluční metodou.



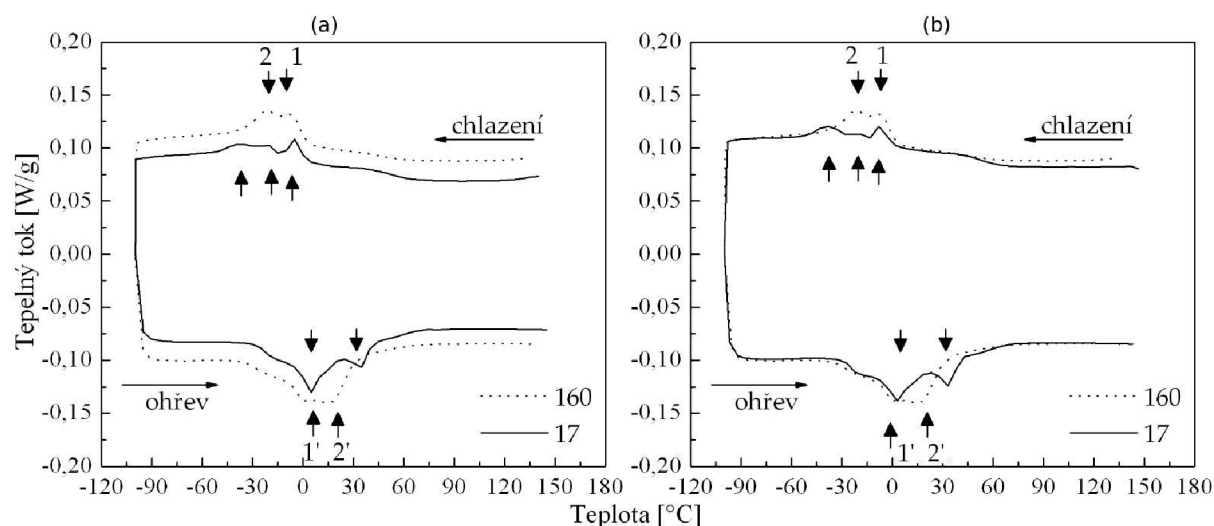
## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Výsledky měření metodou DSC

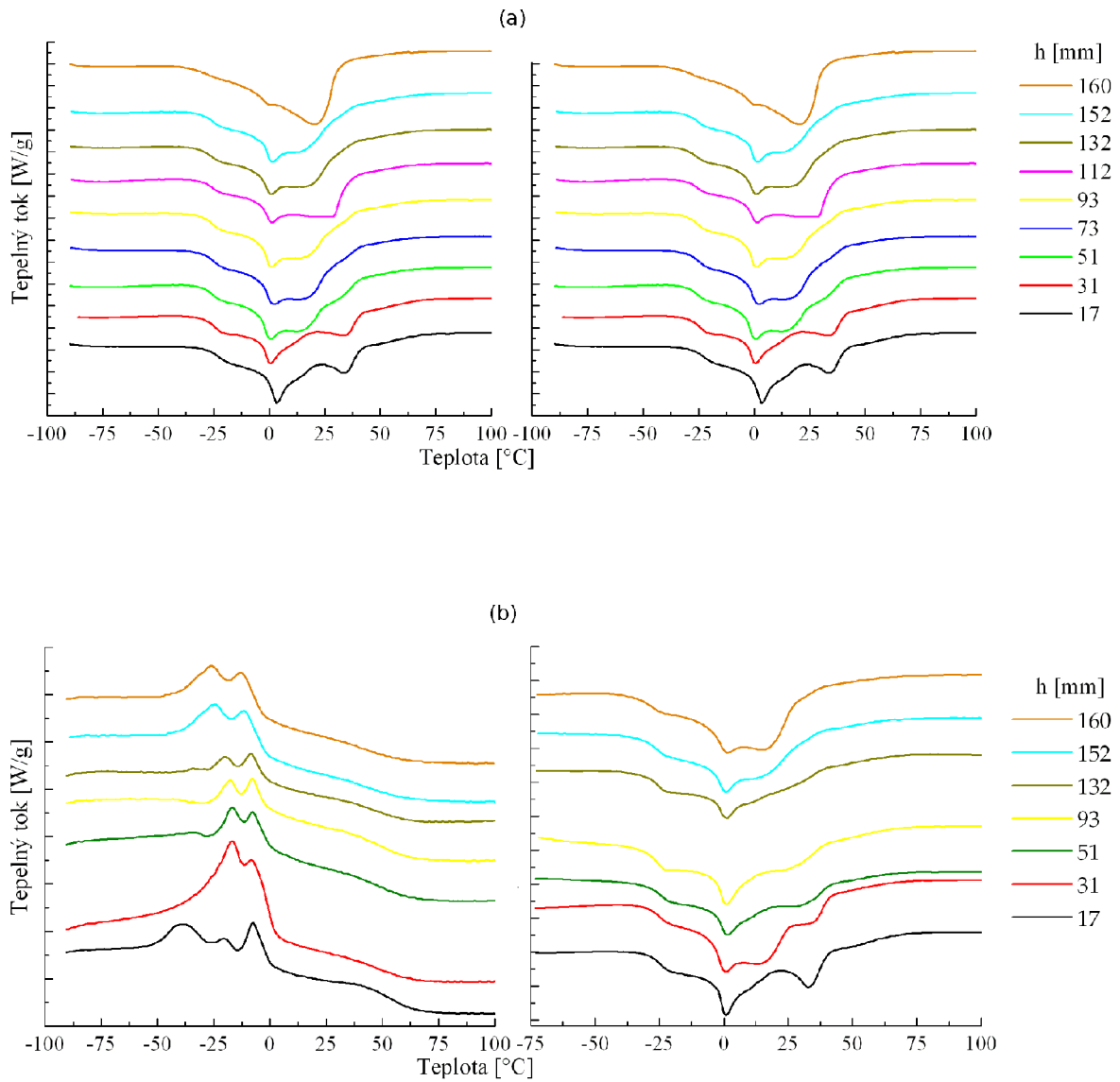
Na obrázku 4.2 jsou prezentovány DSC křivky charakterizující průběh martenzitické transformace tepelně nezpravené slitiny (litý stav). Analyzováno bylo 16 vzorků, 9 vzorků bylo odebráno z osy a 7 vzorků u povrchu ingotu. Vzorky byly odebírány po dvojicích (z osy a u povrchu) z různých výšek. Z DSC záznamů (viz obr. 4.2) plyne, že u všech vzorků dochází k vícekové (dvoukové a tříkové) martenzitické transformaci. Na obrázku 4.1 jsou šipkami znázorněny jednotlivé kroky transformace u vzorků odebraných z osy a u povrchu z výšek 17 a 160 mm. Vzorky, které byly odebrány z horní části v ose i u povrchu ingotu transformují dvoukovově. Pro oba páry transformačních píků (1-1') byla vyhodnocena teplotní hystereze pohybující se okolo 8 °C. Takto malá teplotní hystereze je charakteristická pro transformaci probíhající z B2 do R-fáze [22]. U druhých párů píků (2-2') byla pozorována větší teplotní hystereze o hodnotách nad 30 °C (43 a 37 °C), která vypovídá o martenzitické transformaci z R fáze do B19'. Vzorky, které byly odebrány ze spodní části se transformují jako jediné ze sady vzorků tříkovově na křivce chlazení, zpětná transformace probíhá dvoukovově.

Extrapolované hodnoty počátků martenzitické transformace pro obě sady vzorků se pohybovaly okolo 8 °C ( $8 \pm 2$  °C). Z průměru teplot  $M_p$ , který byl 20 °C ( $\pm 7$  °C), byla vypočítána z rovnice 2.7 koncentrace niklu rovnající se 50,7 at% ( $\pm 0,5$  at%). Vyhodnocené teploty jednotlivých kroků transformace z DSC záznamů naleznete v příloze (viz 8).

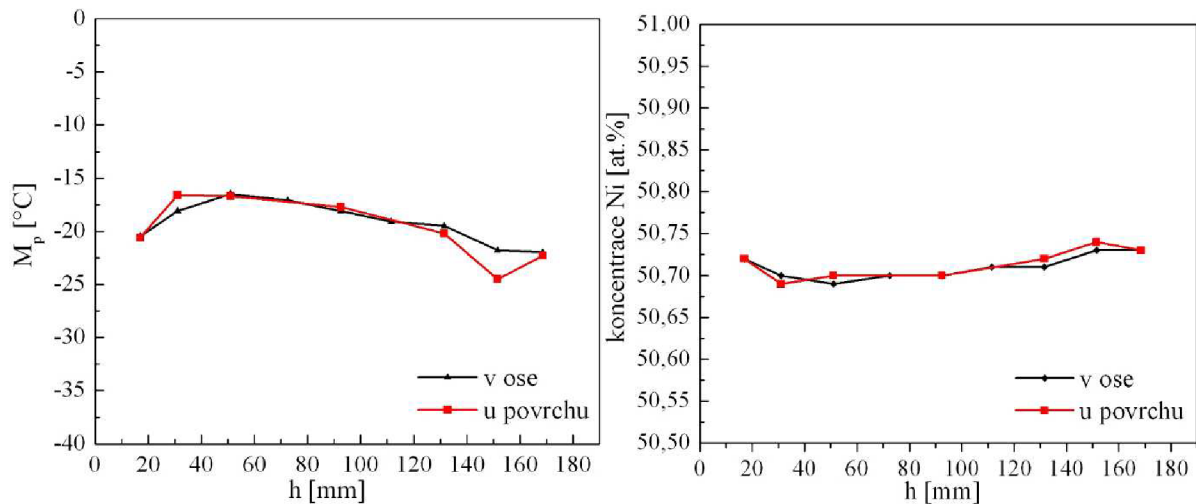
V další fázi byla provedena DSC měření na vzorcích, které byly různými způsoby tepelně zpracovány. Na DSC křivkách vzorků, které byly podrobeny rozpouštěcímu žíhání při 850 °C po dobu 30 min, nebyla pozorována přítomnost transformace (viz obr. 4.5). Vzorky, které byly



Obrázek 4.1: DSC křivky vzorků odebraných z osy (a) a u povrchu (b) ve spodní a horní části ingotu NiTi o nominálním složení 50,8 at.% Ni taveného vakuovým indukčním tavením v  $Y_2O_3$  kelímku.



Obrázek 4.2: DSC záznamy při ochlazení a hřevu z oblasti B2 do B19' a zpět slitiny v litém stavu. Legenda označuje výšky odebraných vzorků z analyzovného ingotu (a) z osy (b) u povrchu.



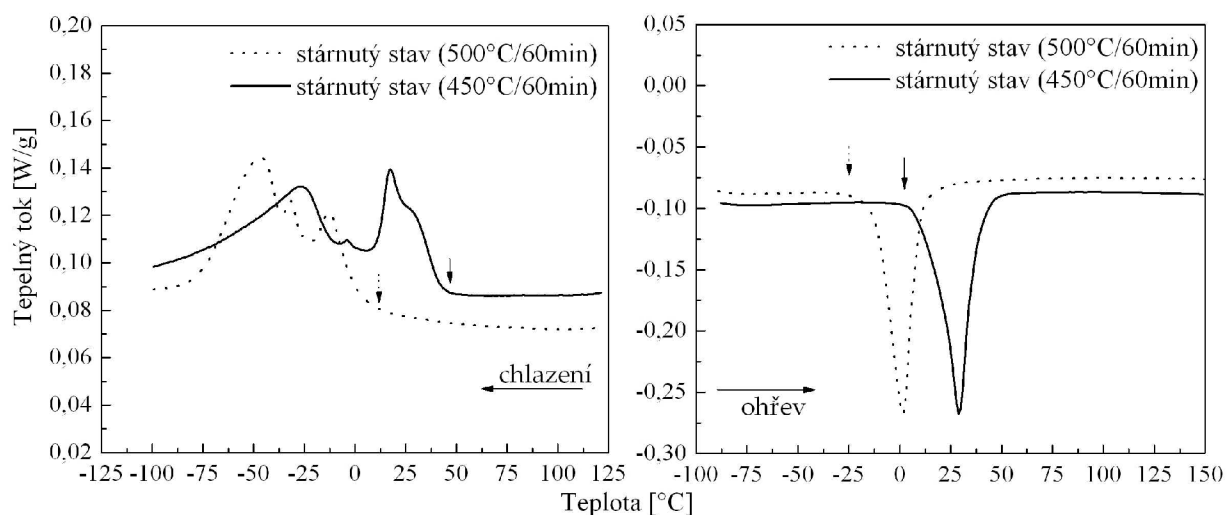
Obrázek 4.3: Závislost teploty  $M_p$  a  $c_{Ni}$  (z rov. 2.7) na vzdálenosti vzorku ode dna ingotu odebraného u povrchu a z osy.

po rozpouštěcím žíhání následně vystaveny stárnutí za vyšších teplot, se opět transformovaly (viz obr. 4.6 a 4.4). Martenzitická transformace měla tříkrokový průběh a zpětný průběh transformace byl jedнокrokový z B19' do B2 pro oba vzorky, které stáruly při odlišných teplotách (450 °C, 500 °C). Na obr. 4.4 je viditelné posunutí počátku martenzitické (o 40 °C) a zpětné transformace (o 30 °C) k nižším teplotám u vzorku, který stárnul při vyšší teplotě ve srovnání s počátkem transformace do B2 a do B19' vzorku, který stárnul při nižší teplotě.

Pozorované vícekrokové transformace obecně souvisí s mikrostrukturní nehomogenitou, která vede k lokálním fázovým transformacím.[33, 34, 35, 36, 37] Rozpouštěcím žíháním dochází ke zhomogenizování struktury, která vykazuje přímou jedнокrokovou martenzitickou transformaci z B2 do fáze B19' při zachování blízkého ekvatomárního složení transformující matrice.

Následné stárnutí slitiny s vyšším obsahem niklu při teplotách od 300 do 600 °C v krátkých časech stárnutí vede k vyprecipitování fáze  $Ni_4Ti_3$  (viz kap.2.3.2). Koherentní precipitáty  $Ni_4Ti_3$  ochuzují matici o nikl a navíc zvyšují celkovou vnitřní energii [22]. Přítomnost těchto precipitátů zvyšuje energetickou bariéru pro přímou transformaci z B2 do B19'. Z tohoto důvodu se fáze B2 přednostně transformuje do R-fáze, která je energeticky výhodnější, a následně do fáze B19'. Vzorky, které stáruly při teplotách 450 a 500 °C po dobu 60 min, se transformovaly tříkroově: z B2 do R-fáze, z R-fáze do B19' a z B2 přímo do B19'. Přímá transformace probíhá v oblastech, ve kterých nepůsobí napěťové pole vyvolané přítomností koherentních precipitátů  $Ni_4Ti_3$  [32].

Z DSC křivek lze vyhodnotit hodnotu latentního tepla martenzitické transformace, která je rovna ploše pod úsekem DSC křivky, na kterém probíhá entalpická změna nebo změny během transformace. V tabulce 4.1 jsou prezentovány hodnoty latentních tepel martenzitické trans-

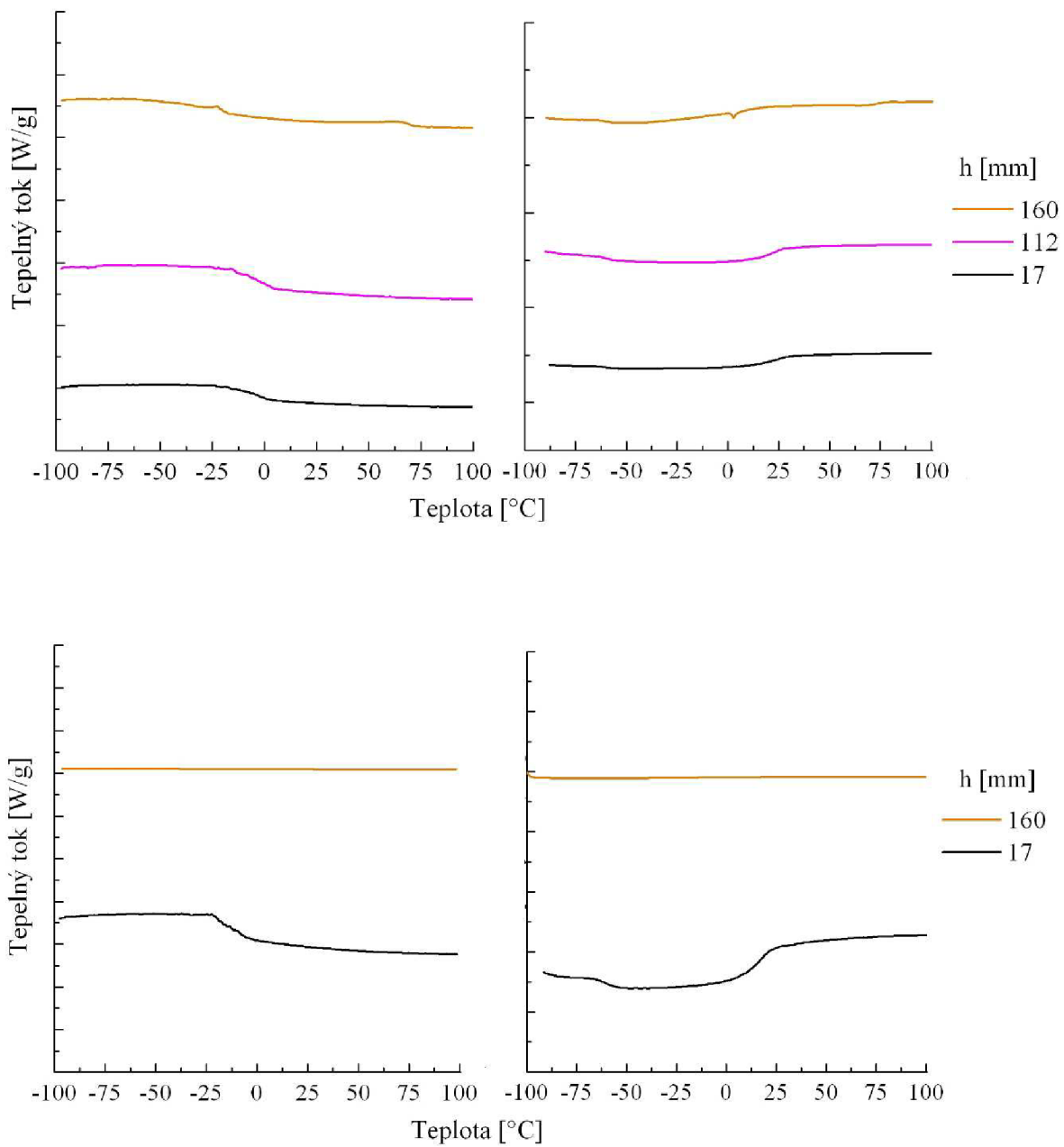


Obrázek 4.4: DSC křivky stárnutých vzorků odebraných z osy z výšky 112 mm z ingotu NiTi o nominálním složení 50,8 at.% Ni taveného vakuovým indukčním tavením v  $Y_2O_3$  kelímku. Šipky označují počátky transformací.

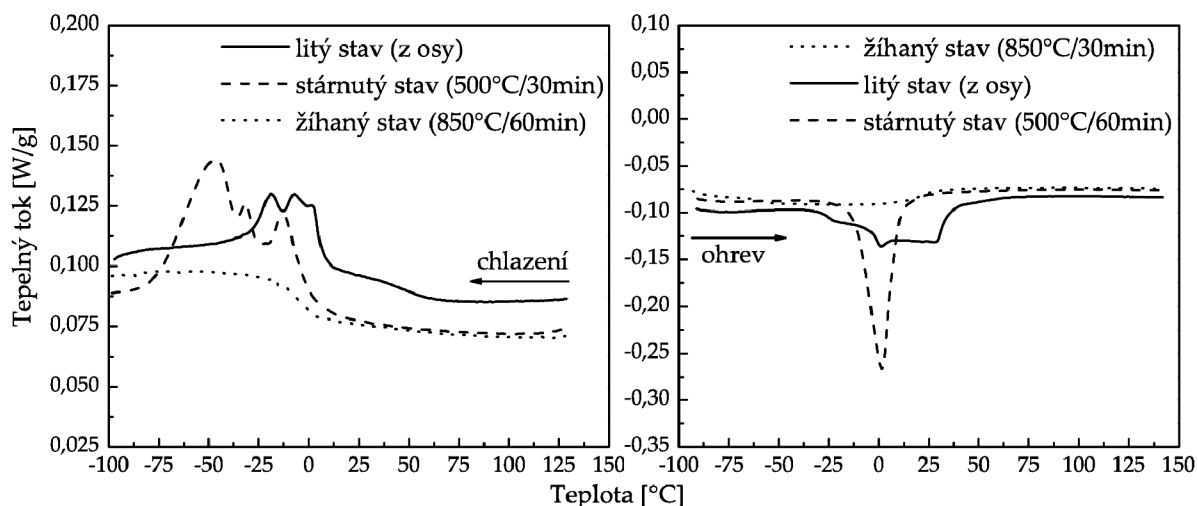
formace analyzovaných vzorků metodou DSC. Latentí tepla vzorků, která po rozpouštěcím žhání stárnuje po dobu 60 min při teplotách 450 a 500 °C, jsou téměř shodná. Ve srovnání s hodnotami latentních tepel vzorků v litém stavu je jejich hodnota minimálně dvojnásobná.

Tabulka 4.1: Hodnoty latentních tepel martenzitické transformace slitiny NiTi o nominálním složení 50,8 at.% Ni získané vyhodnocením naměřených DSC křivek.

Výška odebrání vzorků		Latentní teplo [J/mol]			
[mm]	vzorek v litém stavu odebrný z osy	vzorek v litém stavu odebraný u povrchu	stárnutý vzorek 450 °C/30 min	stárnutý vzorek 500 °C/30 min	
160	1036	854	-	-	
152	689	588	-	-	
132	744	297	-	-	
112	798	-	1707	1739	
93	725	437	-	-	
73	849	-	-	-	
51	951	479	-	-	
31	538	980	-	-	
17	737	690	-	-	
Standardní latentní teplo NiTiNOLu (NiTi Alloy Company SMA Microdevices)				2531 J/mol	



Obrázek 4.5: DSC křivky žháných vzorků odebraných z osy (a) a u povrchu (b) z různých výšek ingotu NiTi o nominálním složení 50,8 at.% Ni taveného vakuovým indukčním tavením v  $Y_2O_3$  kelímku..



Obrázek 4.6: DSC křivky tepečně zpracovaných vzorků odebraných ze středu ingotu NiTi o nominálním složení 50,8 at.% Ni taveného vakuovým indukčním tavením v  $Y_2O_3$  kelímku.

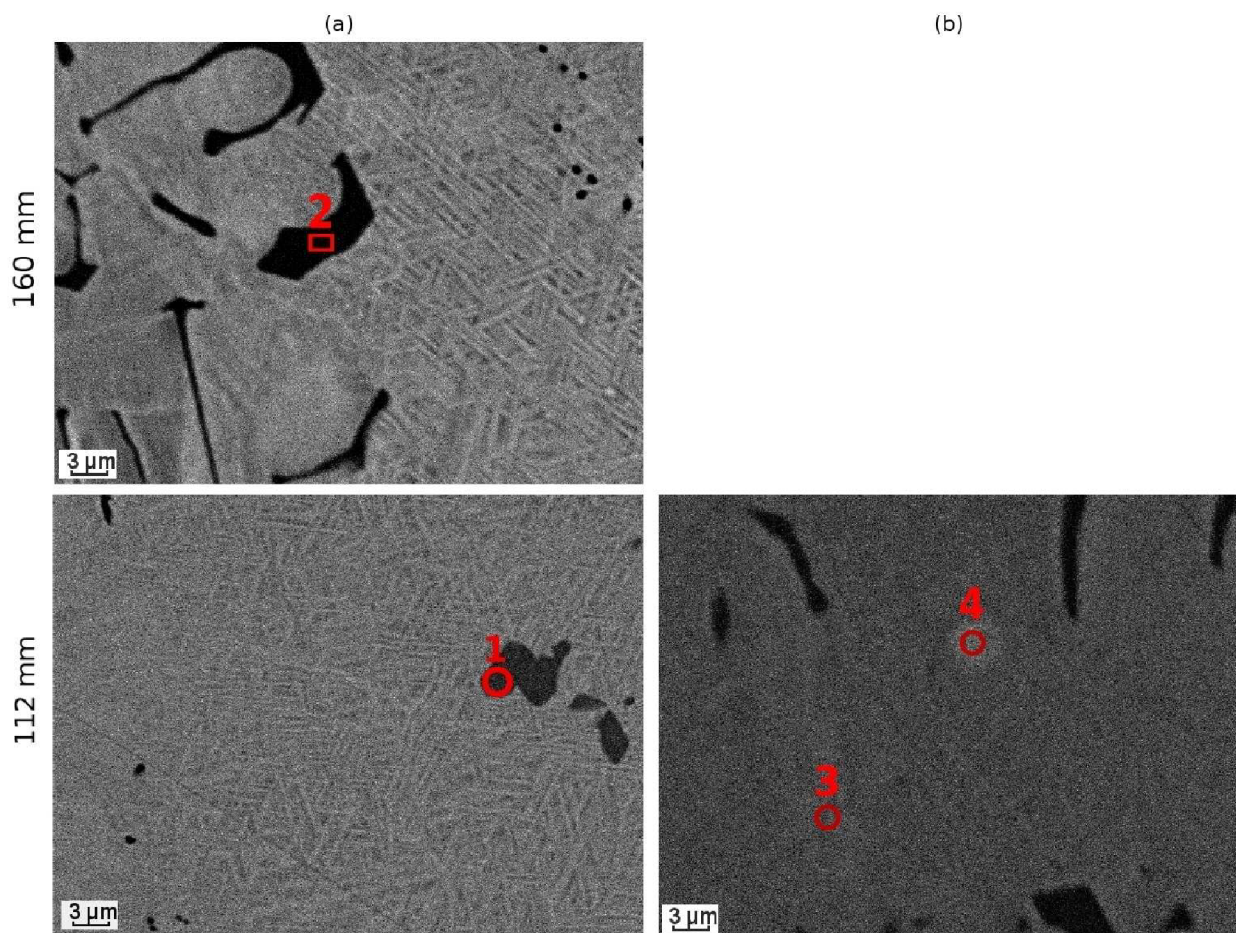
Objasnění nepřítomnosti transformace na DSC křivkách vzorků, které byly podrobeny rozpouštěcímu žíhání, vyžadovalo studium jejich mikrostruktury. Bližší studium objasnění rozdílů počátků transformace slitin, které byly podrobeny stárnutí při vyšších teplotách (450 a 500 °C) nebylo náplní této práce. Pravděpodobně tento rozdíl, byl způsoben faktorem, který více stabilizuje počáteční fázi při vyšší teplotě stárnutí.

## 4.2 Mikrostruktura

Analýza mikrostruktury byla provedena pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a transmisního elektronového mikroskopu (TEM) s analýzou chemického složení metodou EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy).

Na obr. 4.7 jsou SEM snímky mikrostruktury vzorků v litém stavu po rozpouštěcím žíháním odebraných ze střední a horní části ingotu (z výšek 112 a 116 mm). V označených místech na SEM snímku byla provedena chemická analýza. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tab. 4.2.

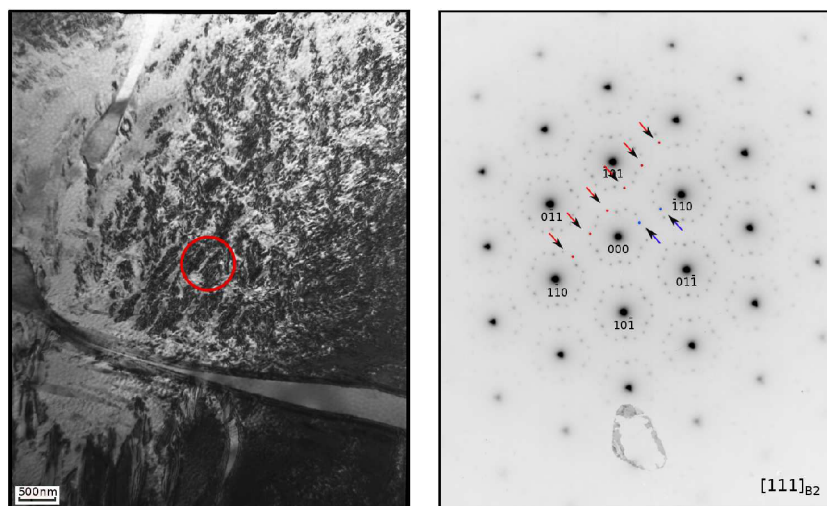
Chemickou analýzou byla potvrzena přítomnost oxidické fáze  $Ti_4Ni_2O$ , která se vyskytuje v mikrostruktuře před a po zpracování rozpouštěcím žíháním. Ve struktuře bylo nalezeno i několik míst obsahující yttrium. Chemické složení matrice vzorků v litém stavu bylo nehomogenní (průměrné složení se pohybovalo okolo 50 at.% Ni). Matrice žíhaných vzorků byla naopak homogenní a její chemické složení se výrazně neodchylovalo při analýzách, které byly provedeny z různých míst. Koncentrace niklu v matrici po rozpouštěcím žíhání se pohybovala nad 51 at.% Ni. Ve studii Somsena se uvádí, že při vyšších koncentracích Ni (pohybujících se okolo 51 at.% Ni) martenzitická fázová přeměna mezi fázemi B2 a B19' vymizí [39]. Příčina nepřítomnosti transformace vyžíhaných vzorků je tedy ve vyšší koncentraci niklu v matrici přesahující 51 at.%. Nominální složení bylo ve struktuře ingotu evidentně přerozděleno fází  $Ti_4Ni_2O$  a matrici, která byla niklem obohacena.



Obrázek 4.7: Mikrostruktura vzorků odebraných z horní a střední části ingotu z oblasti jeho osy. Sloupec (a) zobrazuje SEM snímky mikrostruktury vzorku v litém stavu, sloupec (b) prezentuje snímek vyžíhaného vzorku.

Tabulka 4.2: Výsledky chemické analýzy metodou EDS v místech označených na obr. 4.7 .

Označení	$c_{\text{Ni}}$ [at.%]	$c_{\text{Ti}}$ [at.%]	$c_{\text{O}}$ [at.%]	$c_{\text{Y}}$ [at.%]
1	52,(1)	33,(8)	14,(1)	-
2	58,(1)	31,(8)	10,(1)	-
3	48,(8)	51,(2)	-	-
4	21,(2)	19,(1)	36,(7)	23



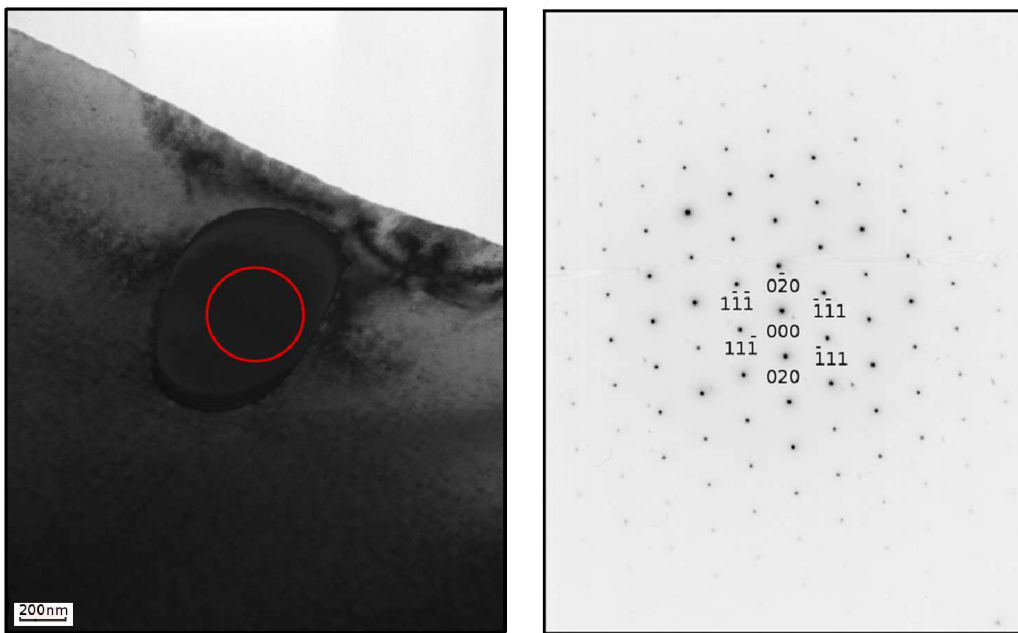
Obrázek 4.8: Mikrostruktura vzorku v litém stavu odebraného ze středu u osy ingotu s difraktoqramem B2 fáze, zóny [111].

Pro získání detailnějšího popisu mikrostruktury matrice byla provedena pozorování TEM.

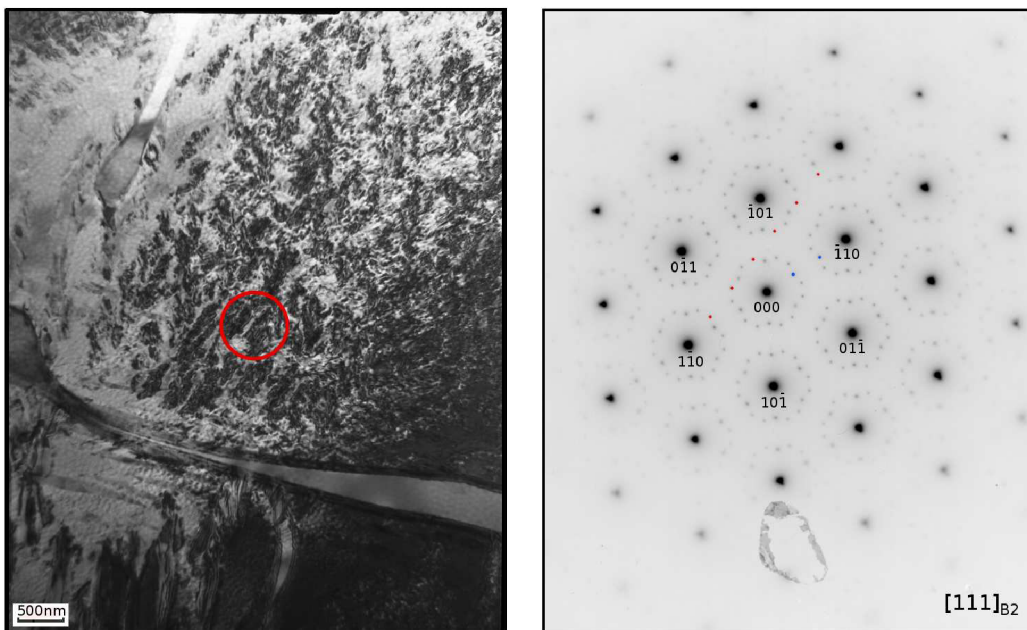
Na obr. 4.8 je znázorněna mikrostruktura matrice vzorku v litém stavu s difrakčním snímkem, který byl pořízen z matrice. Difrakční snímek vypovídá o přítomnosti kubické krystalografické struktury B2 bez stop po jiných krystalograficky odlišných fázích. Při dalším vyšetřování struktury byla pozorována fáze  $Ti_4Ni_2O$  (viz obr. 4.9). Přítomnost fáze byla již prokázána při analýze mikrostruktury slitiny SEM s analýzou chemického složení metodou EDS. Dále byla objevena v mikrostruktuře tepelně neupravené slitiny místa obsahující v matrici fáze  $Ni_4Ti_3$  a R-fázi (viz. obr.4.10). Přítomnost fáze  $Ni_4Ti_3$  potvrzují průběh víceetapové transformace popsané výše v textu pozorované na naměřených DSC křivkách. V mikrostruktuře vyžáhané slitiny fáze  $Ni_4Ti_3$  pozorována nebyla (viz obr. 4.11).

TEM analýza prokázala přítomnost fáze  $Ni_4Ti_3$  ve slitině v litém stavu. Přítomnost fáze snížila obsah niklu v matrici pod 51 at.% a tím umožnila matrici se transformovat.

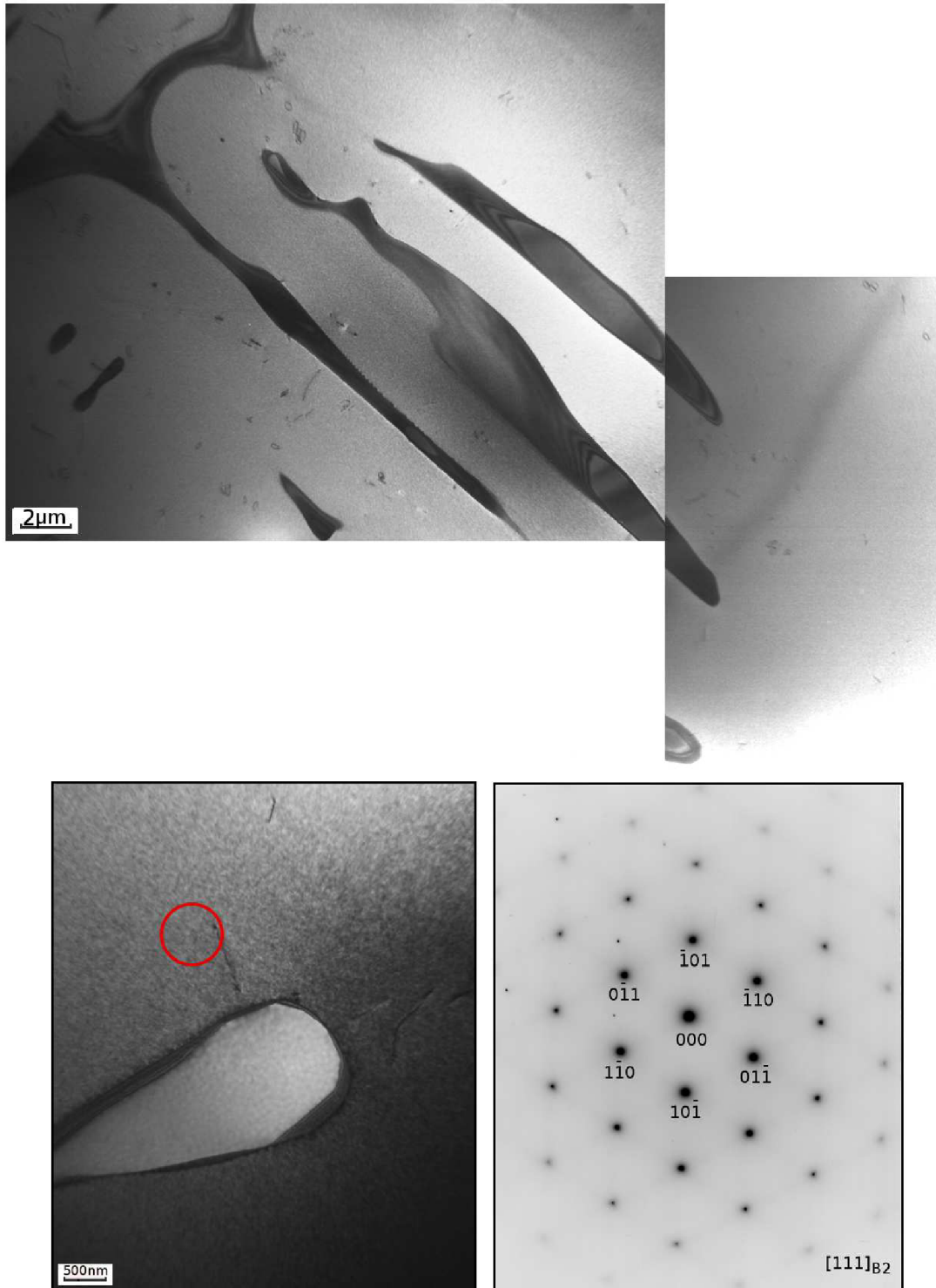




Obrázek 4.9: Mikrostruktura vzorku v litém stavu odebraného ze středu u osy ingotu s difrakto-gramem fáze  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ , zóna  $[101]$  v kubické mřížce.



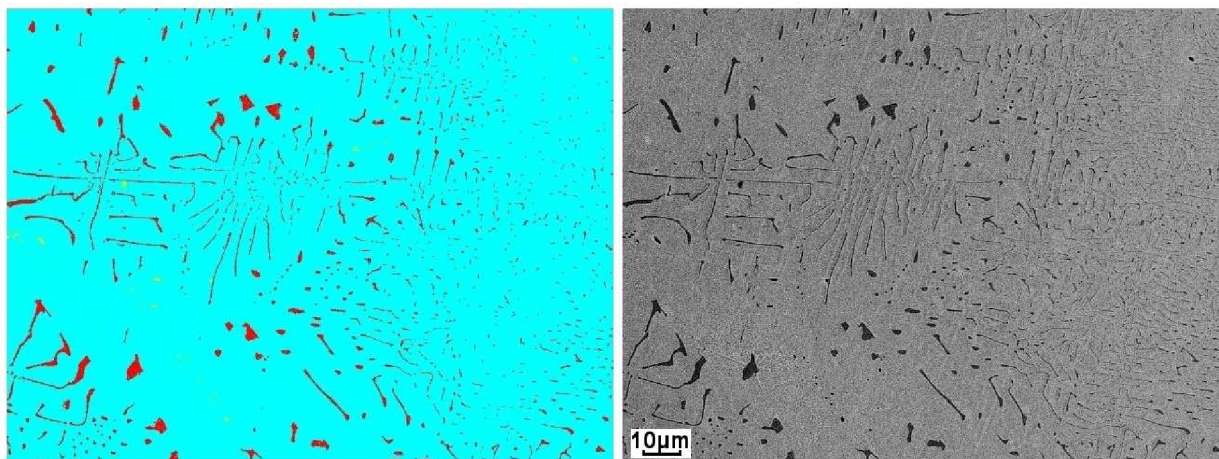
Obrázek 4.10: Mikrostruktura vzorku v litém stavu odebraného z osy ze dna ingotu s difrakcí byla pořízena z označeného místa na TEM snímku (z matrice). Difraktogram obsahuje difrakční stopy, které přísluší R-fázi (červeně naznačeny)  $(110)\text{B}_2$  a fázi  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  (modře naznačeny)  $(123)\text{B}_2$ . Zóna  $[101]\text{B}_2$ .



Obrázek 4.11: Mikrostruktura vyžíhané slitiny (vzorek byl odebrán ze středu ingotu). Difrakce je pořízená z označeného místa na TEM snímku o větším zvětšení. Difraktogram „čisté“ matrice v austenitickém stavu, osa zóny [111]

### 4.3 Obrazová analýza

Kvantitativní odhad přerozdělení Ni v mikrostruktuře ingotu a výsledné koncentrace Ni v matici vyžaduje vyhodnocení objemového podílu oxidické fáze  $Ti_4Ni_2O$  závislosti na poloze vzorku v ingotu. Objemový podíl byl vyhodnocen ze SEM snímků použitím software ACC firmy SOFO. Na obr. 4.12 je demonstrován způsob vyhodnocení.



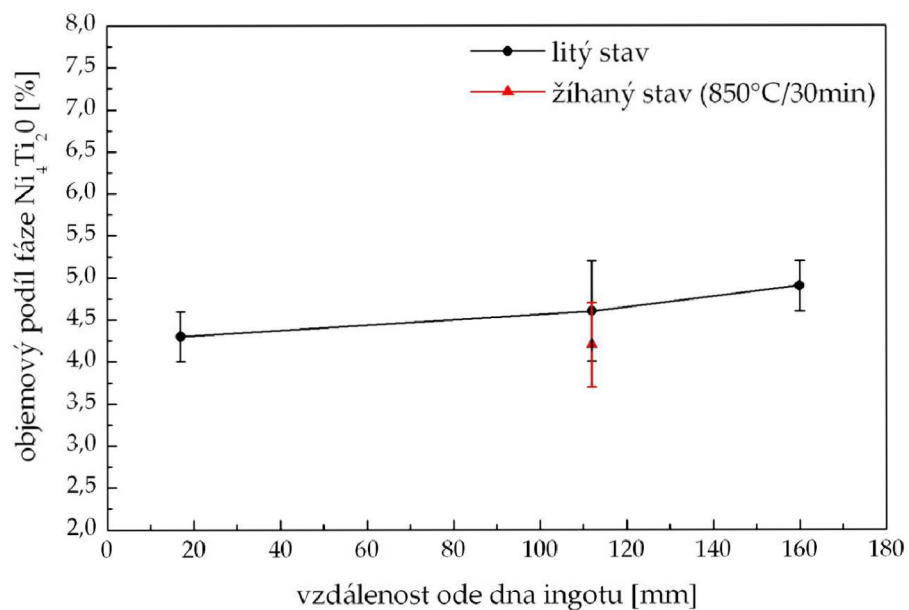
Obrázek 4.12: Zjištění podílu oxidické fáze  $Ti_4Ni_2O$  ze SEM snímku vzorku v litém stavu odebraného z výšky 160 mm. Vyhodnocení se opírá o označení pixely s vyšší hodnotou šedi až do černé. Těmito pixelům byla přiřazena jednotná červená barva. Stejný postup byl aplikován pro pixely matrice. Vyhodnocen byl podíl zastoupení červených pixelů na snímku.

Hrubší inkluze fáze  $Ti_4Ni_2O$  byly pozorovány u povrchu vzorku odebraného z horní části ingotu oproti pozorovaným inkluzím ve vzorcích odebraných ze středu a ode dna. Analyzovány byly vzorky litého stavu a jeden vzorek po rozpouštěcím žíhání. Objemový podíl oxidické fáze se vzrůstající výškou  $h$  v ingotu jen mírně roste, rozdíl se pohybuje okolo 0,5 % (viz obr. 4.13). Kvantitativní analýza objemového podílu fáze  $Ti_4Ni_2O$  byla provedena u žíhaného vzorku odebraného jen ze středu ingotu, objemový podíl se pohyboval okolo 4 %. Odhad střední koncentrace Ni v matici pro nominální koncentraci niklu ve slitině rovnou 50,8 at.% Ni lze provést na základě rovnice 2.5. Pro 4% objemový podíl  $Ti_4Ni_2O$  je koncentrace Ni v matici rovna 51,7 at.%.

Při zjištěném objemovém podílu oxidické fáze je pro obnovení transformace  $B2 \leftrightarrow B19'$  třeba, aby během stárnutí došlo k vyprecipitování fáze  $Ni_4Ti_3$  v objemovém podílu od 11 do 33 %. Tím dojde k efektivnímu snížení koncentrace Ni v matici do rozmězí od 49 do 51 at.% a následnému obnovení transformace. Bilanci Ni mezi B2 maticí, oxidickou fází  $Ti_4Ni_2O$  a fází  $Ni_4Ti_3$  pak vyjadřuje rovnice:

$$c_{Ni}^{ingot} = (1 - V_{Ti_4Ni_2O} - V_{Ni_4Ti_3})c_{Ni}^{matrix} + V_{Ti_4Ni_2O}c_{Ni}^{Ti_4Ni_2O} + V_{Ni_4Ti_3}c_{Ni}^{Ni_4Ti_3} \quad (4.1)$$

Kde  $V$  je objemový podíl fáze v %.



Obrázek 4.13: Graf závislosti objemového podílu oxidické fáze  $Ti_4Ni_2O$  v mikrostruktuře na poloze vzorku v analyzovaném ingotu.

#### 4.4 Analýza obsahu kyslíku

Obsah kyslíku v analyzovaném ingotu slitiny NiTi se pohyboval okolo 2179 ppm ( $\pm 13$ ).

## 5 ZÁVĚR

Experimenty provedené v rámci této práce lze shrnout do následujících závěrů:

Pomocí metody DSC byl vyhodnocen průběh vícekrokové martenzitické transformace u vzorků odebraných z různých částí studovaného ingotu slitiny NiTi o nominálním složení 50,8 at.% Ni, který byl připraven vakuovým indukčním tavením v kelímku  $Y_2O_3$ .

Slitina byla v dalším kroku podrobena rozpouštěcímu žíhání při 850 °C po dobu 30 min na vzduchu s následným kalením do vody. Z DSC analýzy žíhané slitiny nebyla zjištěna přítomnost transformace.

V posledním kroku slitina stárnula při vyšších teplotách 450 a 500 °C po dobu jedné hodiny. Na DSC záznamech stárnuté slitiny byla opět zjištěna přítomnost vícekrokové martenzitické transformace.

Transformační chování tepelně zpracované a nezpracované slitiny bylo vysvětleno ovlivněním koncentrace niklu v matrici přítomností fází  $Ti_4Ni_2O$  a  $Ni_4Ti_3$  v mikrostruktuře slitin. Rozpouštěcím žíhání došlo k rozpuštění fáze  $Ni_4Ti_3$  a tím se zvýšila koncentrace niklu v matrici nad 51 at%, která vedla k vymizení transformace. Vyprecipitování fáze  $Ni_4Ti_3$  během stárnutí slitiny opět snížilo obsahu niklu v matrici a tím se obnovila její schopnost se transformovat.

V mikrostruktuře byly nalezeny i menší místa s vysokým obsahem yttria.

Byla provedena analýza obsahu kyslíku termoevoluční metodou. Vyšší obsah kyslíku (2179 ppm) a přítomnost yttria ve struktuře slitiny je bezesporu zapříčiněny kontaminací taveniny kelímkem.

## 6 LITERATURA

- [1] Kurdjumov, J. V., Khandros L. G.: *First reports of the thermoelstic behaviour of the martensite phase of Cu-Cd alloys*, Doklady Akademii Nauk SSSR 66 (1949) 211–213.
- [2] Lagoudas, D. C.: *Shape memory alloys: modeling and engineering application*, Springer, 2008.
- [3] Buehler, W. J., Gilfrich, J. V., Wiley, R. C.: *Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition NiTi*, Journal of Applied Physic 34 (1963) 1475.
- [4] Jackson, C. M., Wagner, H. J., Wasilewski, R. J.: *55-NiTi–The alloy with a memory: Its physical metallurgy, properties and applications*, Tech. Rep. NASA SP-5110, NASA Technology Utilization Office, Washington, D. C. (1972).
- [5] Hodgson, D. E., Brown, J. W.: *Using Nitinol Alloys*, Shape Memory Alloys, California, 2000.
- [6] Bojda, O.: *Fyzikálně chemické aspekty přípravy slitin s tvarovou pamětí*, VUT Brno FCH.
- [7] Porter, D. A., Easterling, K. E.: *Phase Transformations in Metals and Alloys*, second edition, 1992.
- [8] Kurdjumov, J. V., Khandros L. G.: *First reports of the thermoelstic behaviour of the martensite phase of Cu-Cd alloys*, Doklady Akademii Nauk SSSR 66 (1949) 211–213.
- [9] Otsuka, K., Ren, X.: *Physical metallurgy of Ni-Ti based shape memory alloys*, Progress in Material Science 50 (2005), 511-678.
- [10] Wu, M. H., Schetky, L. M.: *Industrial applications for shape memory alloys*, Proceedings International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, 2000.
- [11] Miyazaki, S., Mizukoshi, K., Ueki, T., Sakuma, T., Liu, Y.: *Fatigue life of 50-Ti at.*, Science and Engineering, 1999.
- [12] Ullakko, K., Huang, J. K., Kantner, C., O'Handlley, R. C., Koskorin, V. V.: *Large magnetic-field- induce strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals*, Applied Physics Letters 69 (13), 1969.
- [13] Karaca, H. E., Karaman, I, Basaran, B.Chumlyakov, Y. I., Maier, H. J.: *Magnetic field and stress induced martensite reorientation in NiMnGa ferromagnetic shape memory alloy single crystals*, Acta Materialia 54 (1), 2006.
- [14] Ptáček, L. a kolektiv: *Nauka o materiálu I.*, Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2003.
- [15] Tilley, R. J. D.: *Understanding Solids The Science of Materials*, John Willey and sons, LTD, 2004
- [16] Novák, V.: *Intermetalika a jevy tvarové paměti*, Fyzikální ústav Akademie věd ČR, 45-61
- [17] Kratochvíl, B.: *Chemie a fyzika pevných látek*, Ediční středisko VŠCHT Praha, 1994.

- [18] Bhadhesia, H. K. D. H.: *Martensitic Transformation*, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, pp. 5203–5206, 2001.
- [19] Szurman, I., Kurs: *Technologické aspekty tavení a odlévání slitin na bázi Ni-Ti*, Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava, číslo 1, rok 2006, ročník IL, řada hutnická, článek č. 1294.
- [20] Fotografie byly poskytnuty panem doc. Ing. Ladislav Zemčík, CSc.
- [21] Tang, W., Sundman, B., Sandström, R., Qiu, C.: *New modelling of the B2 phase and its associated martensitic transformation in the Ti-Ni system*, Acta mater. Vol. 47, No. 12, pp. 3457-3468, 1999.
- [22] Otsuka, K., Wayman, C. M.: *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, 1998.
- [23] Funakubo, H.: *Shape memory alloys*, Gordon and Breach, New York, 1987.
- [24] Welsch, G., Boyer, R., Collings, E. W.: *Materials Properties Handbook*
- [25] Poole, D. M., Hume-Rothery, W.: J. Inst. Met. 83, 1954-55
- [26] Gachon, J. C., Notin, M., Hertz, J.: Thermochim. Acta 48 (1981) 155
- [27] Baskin, G. F., Rieck, G. D.: Met. Trans, 5 (1974), 1827
- [28] Ren, X., Miura, N., Zhang, J., Otsuka, K., Tanaka, K., Koiwa, M., Suzuki, T., Chum-Lyakov, Yu. I., Asai, M.: Mater. Sci. Engng, A312, 196.
- [29] Khalil-Allafi, J., Eggerer, G., Ren, X.: Acta Mater., 50 (2002) 793.
- [30] Khalil-Allafi, J., Dlouhy, A., Eggeler, G.: *Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations*, Acta Materialia 50 (2002), 4255–4274.
- [31] Tae-Hyun, N., Jae-Hwa, L., Jung-Min, N., Ki-Won, K., Gyu-Bong, Ch., Yeon-Wook, K.: *Microstructures and mechanical properties of Ti-45 at.% Ni-5 at.% Cu*, Materials Science and Engineering A 483–484 (2008) 460–463.
- [32] Chiang, L. J., Li C. H., Hsu, Y. F., Wang, W. H.: *Age-induced four-stage transformation in Ni-rich NiTi shape memory alloys*, Journal of Alloys and Compounds 458 (2008), 231-237.
- [33] Egger, G., Khalil-Allafi, J., Gollerthan, S., Somsen, C., Schmahl, W., Sheptyakov, D.: Smart Mater. Struct. 14 (2005) 186.
- [34] Wang, Z.G., Zu, X.T., Feng, X.D., Mo, H.Q., Zhou, J.M.: Mater. Lett. 58 (2004) 3141.
- [35] Fan, G., Chen, W., Yang, S., Zhu, J., Ren, X., Otsuka, K.: Acta. Mater. 52 (2004) 4351.
- [36] Zhou, Y., Zhang, J., Fan, G., Ding, X., Sun, J., Ren, X., Otsuka, K.: Acta. Mater. 52 (2005) 4325.
- [37] Liu, Y., Yang, H., Voigt, A.: Mater. Sci. Eng. A 360 (2003) 350.

- [38] Zhang, J.S., Cai, W., Ren, X.B., Otsuka, K., Asai, M.: Mater. Trans., JIM 40 (12) (1999) 1367.
- [39] Somsen, Ch.: *Mikrostrukturelle Untersuchungen an Ni-reichen Ni-Ti Formgedächtnislegierungen*, Shaker Verlag.



## 7 SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

- B19' – monoklinická krystalografická soustava
- R – rhomboedrická krystalografická soustava
- B<sub>2</sub> – kubická krystalografická soustava
- DSC – diferenciální skenovací kalorimetrie
- DTA – diferenciální termická analýza
- SMA – slitina s tvarovou pamětí
- $M_s$  – teplota počátku martenzitické transformace
- $M_p$  – teplota při které DSC pík dosáhl maxima v průběhu martenzitické transformace
- $M_f$  – teplota konce martenzitické transformace
- $A_s$  – teplota počátku zpětné martenzitické transformace
- $A_f$  – teplota konce zpětné martenzitické transformace
- TEM – transmisní elektronová mikroskopie
- SEM – skenovací elektronová mikroskopie
- NOL – Naval Ordnance Laboratory
- $G$  – Gibbsova volná energie
- $G_0$  – standardní Gibbsova volná energie
- $H$  – entalpie
- $S$  – entropie
- $G_c$  – vazebné Gibbsova volná energie
- $G_s$  – povrchová Gibbsova volná energie
- $G_e$  – elatická (deformační) Gibbsova volná energie
- TTT – diagram čas-teplota-transformace
- $c_{Ni}$  – koncentrace transformující matice
- $c_0$  – nominální koncentrace niklu ve slitině
- $c_p$  – koncentrace niklu ve fázi Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>
- $R$  – plynová konstanta (8,314 J/Kmol)
- $T$  – absolutní teplota [K]
- $V_f$  – objemový podíl fáze

*ACC* – Adaptive Contrast Control

*EDS* – Energy dispersive X-ray spectroscopy

## **8 SEZNAM PŘÍLOH**

**PŘÍLOHA A:** Vyhodnocení teplot fázových přechodů z DSC křivek vzorků v litém stavu odebraných z osy ingotu z různých výšek.

**PŘÍLOHA B:** Vyhodnocení teplot fázových přechodů z DSC křivek vzorků v litém stavu odebraných ingotu z různých výšek.

## PŘÍLOHA A

Extrapolované transformační teploty vyhodnoceny z části DSC křivky při režimu ochlazení

	$T_s^1$ [°C]	$T_p^1$ [°C]	$T_f^1$ [°C]	$T_s^2$ [°C]	$T_p^2$ [°C]	$T_f^2$ [°C]	$T_s^3$ [°C]	$T_p^3$ [°C]	$T_f^3$ [°C]
V9	6,(6)	-7,(3)	-24,(0)	45,(0)	-22,(0)	-35,(0)	-	-	-
V8	8,(5)	-8,(2)	-15,(1)	-2,(1)	-21,(8)	-33,(4)	-	-	-
V7	9,(1)	-8,(2)	-17,(2)	7,(7)	-19,(5)	-29,(4)	-	-	-
V6	10,(6)	-7,(2)	-16,(8)	6,(5)	-19,(1)	-29,(1)	-	-	-
V5	8,(9)	-7,(4)	-16,(0)	3,(2)	-18,(1)	-28,(3)	-	-	-
V4	7,(7)	-8,(1)	-26,(1)	7,(9)	-17,(1)	-29,(6)	-	-	-
V3	8,(7)	-8,(3)	-22,(9)	3,(8)	-16,(5)	-28,(3)	-	-	-
V2	8,(8)	-8,(3)	-11,(4)	7,(6)	-18,(1)	-24,(5)	-	-35,(3)	-43,(4)
V1	7,(0)	-5,(4)	-9,(0)	-1,(0)	-20,(5)	52,(0)	-	-	-

Extrapolované transformační teploty vyhodnoceny z části DSC křivky při režimu ohřevu

	$T_s^1$ [°C]	$T_p^1$ [°C]	$T_f^1$ [°C]	$T_s^2$ [°C]	$T_p^2$ [°C]	$T_f^2$ [°C]	$T_s^3$ [°C]	$T_p^3$ [°C]	$T_f^3$ [°C]
V9	-	1,(3)	-	20,(7)	33,(5)	-35,(0)	-	-	-
V8	-	-	-	-8,(5)	1,(4)	33,(5)	-	-	-
V7	-	-	-	-10,(7)	1,(0)	33,(1)	-	-	-
V6	-	-	-	-11,(0)	0,(9)	33,(2)	-	-	-
V5	-	-	-	-9,(5)	1,(3)	29,(9)	-	-	-
V4	-	-	-	-10,(1)	3,(0)	51,(1)	-	-	-
V3	-	-	-	-11,(3)	0,(4)	35,(4)	-	-	-
V2	-	-	-	-8,(6)	0,(6)	23,(1)	-	-	-
V1	-7,(0)	3,(2)	22,(0)	15,(0)	33,(4)	45,(0)	-	-	-

## PŘÍLOHA B

Extrapolované transformační teploty vyhodnoceny z části DSC křivky při režimu ochlazení

	$T_s^1$ [°C]	$T_p^1$ [°C]	$T_f^1$ [°C]	$T_s^2$ [°C]	$T_p^2$ [°C]	$T_f^2$ [°C]	$T_s^3$ [°C]	$T_p^3$ [°C]	$T_f^3$ [°C]
P9	6,(1)	-7,(9)	-23,(2)	-6,(4)	-22,(3)	-33,(9)	-	-	-
P8	6,(1)	-11,(8)	-24,(2)	7,(9)	-24,(5)	-38,(9)	-	-	-
P7	7,(6)	-8,(6)	-14,(7)	9,(7)	-20,(2)	-27,(8)	-	-	-
P6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P5	6,(6)	-7,(9)	-12,(2)	1,(7)	-17,(7)	-23,(8)	-	-	-
P4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P3	10,(4)	-7,(8)	-12,(1)	5,(7)	-16,(7)	-22,(3)	-	-	-
P2	7,(6)	-8,(7)	-26,(5)	5,(0)	-16,(6)	-29,(2)	-	-35,(3)	-43,(4)
P1	9,(1)	-7,(8)	-11,(0)	9,(4)	-20,(6)	-	-0,(2)	-	-50,(9)

Extrapolované transformační teploty vyhodnoceny z části DSC křivky při režimu ohřevu

	$T_s^1$ [°C]	$T_p^1$ [°C]	$T_f^1$ [°C]	$T_s^2$ [°C]	$T_p^2$ [°C]	$T_f^2$ [°C]	$T_s^3$ [°C]	$T_p^3$ [°C]	$T_f^3$ [°C]
P9	-	1,(3)	-	20,(7)	33,(5)	-35,(0)	-	-	-
P8	-	-	-	-8,(5)	1,(4)	33,(5)	-	-	-
P7	-	-	-	-10,(7)	1,(0)	33,(1)	-	-	-
P6	-	-	-	-11,(0)	0,(9)	33,(2)	-	-	-
P5	-	-	-	-9,(5)	1,(3)	29,(9)	-	-	-
P4	-	-	-	-10,(1)	3,(0)	51,(1)	-	-	-
P3	-	-	-	-11,(3)	0,(4)	35,(4)	-	-	-
P2	-	-	-	-8,(6)	0,(6)	23,(1)	-	-	-
P1	-7,(0)	3,(2)	22,(0)	15,(0)	33,(4)	45,(0)	-	-	-