

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

REZONANČNÍ ULTRAZVUKOVÁ SPEKTROSKOPIE KOMPAKTŮ TERNÁRNÍ SLITINY CU-AL-NI S TVAROVOU PAMĚTÍ PŘIPRAVENÝCH TECHNOLOGIÍ SPS

RESONANT ULTRASOUND SPECTROSCOPY OF TERNARY CU-AL-NI SHAPE MEMORY ALLOY
COMPACTS FABRICATED VIA SPS TECHNOLOGY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Marek Pavlík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Čížek, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Marek Pavlík
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Jan Čížek, Ph.D.
Akademický rok:	2016/17

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:

Rezonanční ultrazvuková spektroskopie kompaktní slitiny Cu–Al–Ni s tvarovou pamětí připravených technologií SPS

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Díky svým specifickým vlastnostem získávají slitiny s tvarovou pamětí (SMA) v posledních letech zvýšenou pozornost. Jednou z hlavních skupin těchto slitin je ternární systém Cu–Al–Ni. Nově bylo ukázáno, že kromě postupů odléváním lze tyto slitiny vyrábět též postupy práškové metalurgie a následných kompaktačních procesů, jako je např. slinování technologií SPS (spark plasma sintering).

Cílem práce bude charakterizace dodaných SPS kompaktní slitiny Cu–Al–Ni pomocí technologie rezonanční ultrazvukové spektroskopie (ve spolupráci s Ústavem termomechaniky AV ČR v Praze). Nedílnou součástí práce bude tepelné zpracování (žihání) některých vzorků, případně charakterizace tepelně aktivovaných procesů pomocí diferenční kalorimetrie.

Cíle bakalářské práce:

- vypracovat rešerši o problematice slitin s tvarovou pamětí
- [nepovinný] stanovit kritické teploty (vedoucí ke strukturním či fázovým změnám) pomocí kalorimetrie DSC
- provést tepelné zpracování (žihání) pro úpravu vlastností kompaktní
- charakterizovat původní i tepelně zpracované kompakty Cu–Al–Ni pomocí metody RUS

Seznam doporučené literatury:

Mohd Jani, J., Leary, M., Subic, A., Gibson, M. (2014): A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials Design*, vol. 56, pp. 1078–1113, DOI: 10.1016/j.matdes.2013.11.084.

Tang, S. M., Chung, C. Y., Liu, W. G. (1997): Preparation of Cu-Al-Ni-based shape memory alloys by mechanical alloying and powder metallurgy method. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 63, pp. 307-312, DOI: 10.1016/S0924-0136(96)02641-6.

Portier, R. A., Ochin, P., Pasko, A., Monastyrsky, G. E., Gilchuk, A. V., Kolomytsev, V. I., Koval, Y. N. (2013): Spark plasma sintering of Cu-Al-Ni shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 577, pp. S472-S477, DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.02.145

Sedlak, P., Seiner, H., Landa, M., Novak, V., Sittner, P., Manosa, L. (2005): Elastic constants of bcc austenite and 2H orthorhombic martensite in CuAlNi shape memory alloy. *Acta Materialia*, vol. 53 (13), pp. 3643–3661, DOI: 10.1016/j.actamat.2005.04.013

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato práce pojednává o použitelnosti práškové metalurgie pro výrobu slitin s tvarovou pamětí ve složení Cu-Al-Ni. Je součástí série navazujících studií, kdy byly po úspěšné optimalizaci procesu mechanického legování a dále procesu slinování technologií SPS v rámci této práce tepelně zpracovány vybrané vzorky a ty následně charakterizovány metodami DTA a RUS.

V materiálu dochází k výrazným změnám při teplotách 240°C a 300 °C. Měření naznačila přítomnost martenzitické transformace, což nejspíše odpovídá jevu SME. Tato transformace neodpovídá rozsahově celému vzorku, a tak je do budoucna počítáno s dalšími experimenty.

Klíčová slova

Prášková metalurgie, slitina s tvarovou pamětí, diferenční termální analýza, rezonanční ultrazvuková spektroskopie

Abstract

This thesis deals with applicability of powder metallurgy for production of Cu-Al-Ni shape memory alloys. It is part of series of studies, inherently expanding experimental work with samples previously produced through optimized mechanical alloying and compaction via SPS method. In this work, the samples were thermally annealed and characterized by two advanced methods, DTA and RUS.

Significant changes occur within the material at temperatures of 240 °C and 300 °C. The measurements indicated a presence of a martensitic transformation that could correspond to the desired SME phenomenon. Apparently, the changes were not triggered throughout the entire sample volume and further experimental progress is therefore expected in the near future.

Keywords

Powder metallurgy, shape memory alloy, differential thermal analysis, resonant ultrasound spectroscopy

PAVLÍK, M. *Rezonanční ultrazvuková spektroskopie kompaktní ternární slitiny Cu-Al-Ni s tvarovou pamětí připravených technologií SPS*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 42 s. Vedoucí bakalářské práce
Ing. Jan Čížek, Ph.D.

Prohlašuji, že tato práce na téma „*Rezonanční ultrazvuková spektroskopie kompaktní ternární slitiny Cu-Al-Ni s tvarovou pamětí připravených technologií SPS*“ je mým původním dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením Ing. Jana Čížka, Ph.D. a s použitím literatury uvedené v seznamu použité literatury.

V Brně dne 29. května 2017.

.....

Marek Pavlík

Poděkování

Své největší poděkování věnuji vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Janu Čížkovi, Ph.D. za hodnotné připomínky, cenné rady, velkou trpělivost a ochotu pomoci mi za každé situace. Rád bych také poděkoval Mgr. Kseniye Illkové, Ph.D. za velkou pomoc při měření vzorků metodou DTA. Dále velmi děkuji panu doc. Ing. Hanuši Seinerovi, Ph.D. a panu Ing. Martinu Kollerovi za spoustu času, který věnovali měření a vyhodnocení charakteristik RUS. V neposlední řadě děkuji své rodině a především mé přítelkyni za vřelou podporu během studia.

Obsah

Seznam tabulek a obrázků	9
Obrázky	9
Tabulky	9
Značky a symboly	10
1 Úvod	11
2 Teoretická část	12
2.1 Slitiny s tvarovou pamětí	12
2.1.1 Obecný přehled	12
2.1.2 Historie SMA	13
2.1.3 Využití SMA	14
2.1.4 Jiné oblasti využití	16
2.1.5 Slitiny Cu-Al-Ni	17
2.2 Metody práškové metalurgie	17
2.2.1 Mechanické legování	17
2.2.2 Kompaktační metody	19
2.3 Vybrané metody charakterizace kompakťů	20
2.3.1 Diferenční kalorimetrie	20
2.3.2 Rezonanční ultrazvuková spektroskopie	21
3 Praktická část	23
3.1 Materiály	23
3.2 Žihání	28
3.3 Charakterizace kompakťů	29
3.3.1 Metoda DTA	30
3.3.2 Metoda RUS	30
4 Diskuze výsledků	31
5 Závěry	36
6 Další výzkum	37
7 Použitá literatura	38
8 Přílohy	41

Seznam tabulek a obrázků

Obrázky

- Obr. 2.1:** Transformace fází SMA [1]
- Obr. 2.2:** Příklady využití SMA v automobilu [1]
- Obr. 2.3:** Chevron Boeingu [1]
- Obr. 2.4:** Transformace křídla s SMA aktuátory [1]
- Obr. 2.5:** Schematické znázornění pohybu koule v mlecí nádobě [4]
- Obr. 2.6:** Schéma mechanismu SPS [18]
- Obr. 2.7:** Ukázka výpočtu elastických konstant [14]
- Obr. 3.1:** Struktura P01 [19]
- Obr. 3.2:** Struktura P02 [19]
- Obr. 3.3:** Struktura a vnitřní uspořádání vzorku SPS1-1 [17]
- Obr. 3.4:** Struktura a vnitřní uspořádání vzorku SPS2-1 [17]
- Obr. 3.5:** Struktura a vnitřní uspořádání vzorku SPS3-1 [17]
- Obr. 3.6:** Struktura a vnitřní uspořádání vzorku SPS1-2 [17]
- Obr. 3.7:** Struktura a vnitřní uspořádání vzorku SPS2-2 [17]
- Obr. 3.8:** Struktura a vnitřní uspořádání vzorku SPS3-2 [17]
- Obr. 3.9:** Znázornění žíhání vzorku A
- Obr. 4.1:** Měření jednotlivých vzorků metodou DTA
- Obr. 4.2:** Měření vzorků C metodou DTA při různých hmotnostech
- Obr. 4.3:** Detailní znázornění rezonanční frekvence vzorku A
- Obr. 4.4:** Rezonanční frekvence vzorku A
- Obr. 4.5:** Rezonanční frekvence vzorku A-240
- Obr. 4.6:** Rezonanční frekvence vzorku A-300
- Obr. 4.7:** Závislost rezonančních frekvencí vzorků při teplotě 20 °C

Tabulky

- Tabulka 1:** Oblasti využití slitin s tvarovou pamětí [1]
- Tabulka 2:** Údaje původní práškové směsi [17]
- Tabulka 3:** Charakteristika mletí a finálního složení [17]
- Tabulka 4:** Údaje o postupech slinování
- Tabulka 5:** Označení a složení vzorků kompakovaných technologií SPS [17]
- Tabulka 6:** Označení žíhaných vzorků
- Tabulka 7:** Měření SPS kompakovaných vzorků metodou DTA

Značky a symboly

A_f	-	teplota austenit finish
A_s	-	teplota austenit start
MA	-	mechanické legování
M_f	-	teplota martenzit finish
M_s	-	teplota martenzit start
PE	-	pseudoelasticita
BPR	-	hmotnostní poměr koulí k prášku v planetovém mlýně
DSC	-	diferenční kalorimetrie
DTA	-	diferenční termální analýza
RUS	-	rezonanční ultrazvuková spektroskopie
SEM	-	rastrovací elektronová mikroskopie
SMA	-	slitina s tvarovou pamětí
SME	-	efekt slitiny s tvarovou pamětí
SPS	-	technologie spark plasma sintering
XRD	-	rentgenová krystalografie
EMAR	-	elektromagnetická akustická rezonance
OWSMA	-	slitiny s jednosměrnou tvarovou pamětí
OWSME	-	jednocestná paměť
TWSMA	-	slitiny s dvousměrnou tvarovou pamětí
TWSME	-	dvojcestná paměť

1 Úvod

Dnes, 85 let od prvního objevení slitiny s tvarovou pamětí, tento druh materiálu budí stále větší pozornost v řadách vědců, inženýrů i designérů. Vzhledem k jeho specifickým vlastnostem bývá vyhledáván pro celou řadu aplikací, avšak stále je tato škála omezená některými jeho atributy. Mezi jedny z hlavních požadavků patří potřeba dosáhnout snadnější a komerčně dostupnější výroby. V těchto směrech mají dobré výsledky slitiny na bázi Cu. Ty se poměrně často vyrábějí pomocí odlévání, avšak tato metoda má problémy s řízením velikosti zrna. Uvedený problém však řeší prášková metalurgie. Vůbec nejlepší tepelnou stabilitu a jiné dobré vlastnosti prokazuje slitina Cu-Al-Ni, jejíž kompakty jsou v této práci měřeny.

Pro charakterizaci těchto slitin bývá užíváno mnoho různých metod. Mezi ty méně konvenční patří například technologie DTA či RUS. DTA je měření, které zaznamenává exotermické či endotermické reakce probíhající v materiálu při zahřívání či jeho chladnutí. Na naprosto jiném principu funguje měření metodou RUS. Jejím smyslem je buzení a zaznamenávání rezonančních frekvencí, z nichž je schopna zjistit charakteristické vlastnosti daného materiálu.

Cílem této práce je vyšetřit zmíněnými charakterizačními metodami kompakty Cu-Al-Ni vzniklé za různých podmínek mechanického legování, následného slinování a případně tepelného zpracování (žihání).

2 Teoretická část

Se zlepšováním a vyvíjením nových technologií, nebyly klasické materiály schopny nabídnout dostačující vlastnosti, aby všem novým požadavkům vyhověly. Díky těmto potřebám a nejen díky nim byly objevovány a vynalézány nové materiály, které jsou vzhledem k jejich vlastnostem nazývány „chytré“. Mezi tyto můžeme zařadit širokou škálu materiálů. Především tedy kovy, ale patří sem i keramika či polymery. Jak už jejich název napovídá, tyto materiály jsou schopné reagovat na okolní podmínky, jako je například teplota, světlo, tlak či magnetické a elektrické pole. Chovají se tak, protože se jejich struktura vždy snaží být v co nejvýhodnějším energetickém stavu a aby jej dosáhla, je schopna získat velkou sílu i rychlost, kterou jsme schopni využívat.

2.1 Slitiny s tvarovou pamětí

2.1.1 Obecný přehled

Slitiny s tvarovou pamětí (SMA) jsou skupinou kovových slitin, které se, poté co jsou deformovány, za adekvátních podmínek umí navrátit do původního tvaru.

SMA se vyskytují ve dvou odlišných fázích a třech různých krystalových strukturách (austenit, dvojčatový martenzit – twinned martenzit a dislokační martenzit – detwinned martenzit). Názvy struktur odpovídají fázím z Fe-C diagramu, kde je austenit stabilní ve vyšších teplotách a martenzit naopak v těch nižších. Stejně tak je podobná i jejich transformace. Efekt slitin s tvarovou pamětí (SME) závisí právě na této transformaci fází. Jak můžeme vidět na obr. 2.1, slitina v původní formě je v austenitické fázi. Během ochlazování se slitina dostane na teplotu, kdy se austenit začne svévolně přeměňovat na fázi martenzitickou. Tato teplota je označena jako martenzit-start (M_s). Teplota, kdy je transformace dokončena se nazývá martenzit-finish (M_f). Obdobně jsou pojmenovány teploty přeměny austenitu. Austenit-start (A_s), když přeměna začíná a austenit-finish (A_f), když je u konce. Nejvyšší teplota, při které ještě probíhá SME je značena M_d . Tyto procesy změny tvaru můžeme rozdělit do tří skupin. [1]

Jednocestná paměť (OWSME): Po deformaci vnější silou zachovává deformovaný tvar, dokud není ohříváním navrácena do původního stavu.

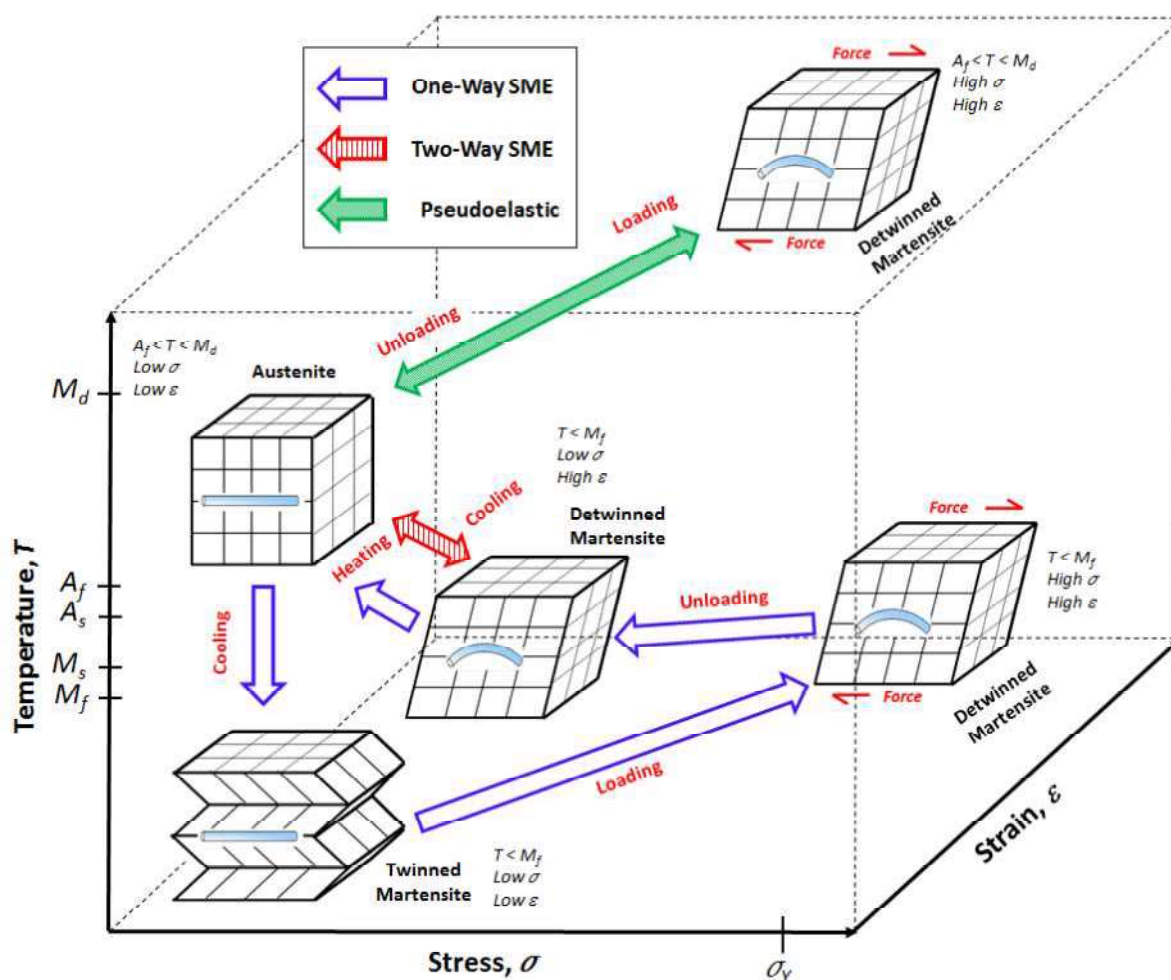
Dvojcestná paměť (TWSME): Na rozdíl od OWSMA si umí zapamatovat tvar jak za vyšší, tak za nižší teploty.

Pseudoelastická (PE): V rozmezí A_f a M_d se SMA vrátí do původního tvaru pouze působením síly bez potřeby tepelné aktivace. [1]

Důležité je, že M_f a A_s nejsou stejné, podobně jako nejsou stejné M_s a A_f . Tento teplotní rozdíl mezi nimi je nazván hystereze. Hystereze je jedna s nejdůležitějších vlastností SMA a určuje potenciál jejich použití. Materiály s velkou hysterezí udržují předdefinovaný tvar v širokém teplotním rozsahu, zato malá hystereze určí, že u materiálu SME proběhne rychle. [1]

2.1.2 Historie SMA

Vývoj těchto chytrých materiálů trvá relativně dlouho, jelikož musel překonat technická a komerční omezení, jako jsou přípustné náklady, doba odezvy nebo omezená velikost součástí. SMA byly poprvé objeveny na slitině Au-Cd Arne Ölanderem v roce 1932. Ten zjistil, že když slitinu plasticky deformuje při ochlazení, tak se při následném zahřátí vrátí do původního tvaru. Poté v roce 1938 pánové Greniger a Mooradian poprvé objevili efekt tvarové paměti (SME) na slitinách mědi s cínem a mědi se zinkem. Avšak až v roce 1962 Wiliam Buehler a Frederick Wang odhalili SME ve slitině nikl-titan (NiTi) nazýván též nitinol (odvozeno od složení materiálu a místa objevení - Naval Ordnance Laboratory). Tím odhalili důležitost těchto slitin, jelikož tato slitina měla lepší mechanické vlastnosti než jiné SMA v té době. Dodnes zůstávají jednou z nejvýraznějších SMA. Od této chvíle se poptávka po „chytrých slitinách“ exponenciálně zvyšovala. [1]



Obr. 2.1: Transformace fází SMA [1]

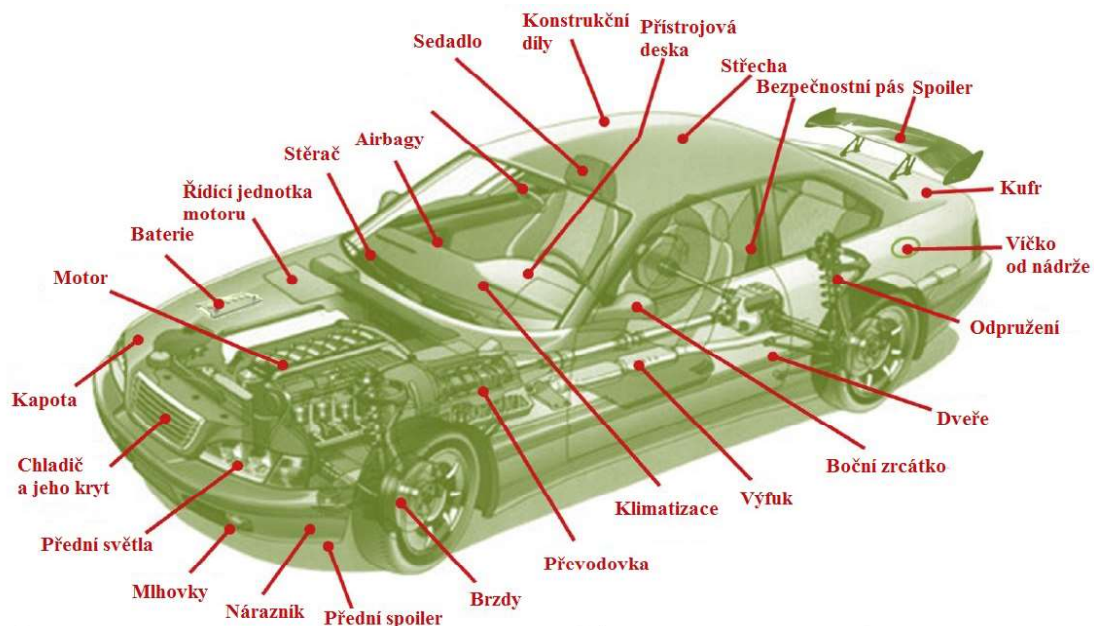
2.1.3 Využití SMA

Využití SMA je obvykle děleno na 4 části dle hlavní funkce paměťové vlastnosti materiálu, jak je zmíněno v Tab. 1. SME využíváme na vytváření pohybu nebo síly a superelasticitu na uchování deformační energie. Pro tyto schopnosti je jejich využití rozvíjeno v leteckém a automobilovém průmyslu, pro vytápění či ventilaci, v biomedicině, elektrotechnice a dokonce i v módním průmyslu. [1]

2.1.3.1 Automobilový průmysl

V současné době moderních automobilů roste počet senzorů a různých pohonných členů kvůli žádanému zvýšení bezpečnosti a pohodlí. Vznikající technologie drive-by-wire nabízí mnoho možností aplikace SMA, jako náhradu elektromagnetických pohonných členů. Některá stávající a možná využití SMA na osobních automobilech jsou uvedena na obr. 2.2. Většina vybraných možností funguje jako lineární pohonný člen (např. seřízení klapek v klimatizaci, kontrola zamykání a sklápění zpětného zrcátka) a jako termické pohonné členy (např. mazání hnacího ústrojí spojky a motoru nebo kontrola teploty motoru). Nicméně díky uvedeným zajímavým vlastnostem SMA, jejich využití leží také v jiných oblastech, do kterých můžeme zařadit třeba aerodynamiku či estetiku. Jednoduchost a malé rozměry SMA značně snižují hmotnost a náklady, což je v automobilovém průmyslu ceněno a mají tak velkou výhodu oproti konvenčním pohonným členům. [1]

General Motors k roku 2013 vlastnilo 247 patentů týkajících se SMA, avšak až sedmá (současná) generace Chevroletu Corvette představovala první automobil skutečně obsahující SMA pohonný člen. Ten slouží k otevírání průduchu umístěném v zavazadlovém prostoru. Pro snadnější odchod vzduchu se průduch otevře při každém zavírání kufru. Po zavření se průduch uzavře také. Aktivace průduchu je zajišťována pomocí SMA drátu, který je zahříván elektrickým proudem. [1,6]



Obr. 2.2: Příklady využití SMA v automobilu [1]

Tabulka 1: Oblasti využití slitin s tvarovou pamětí [1]

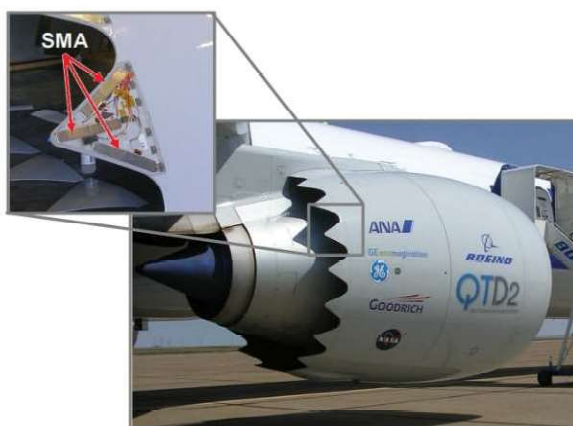
Kategorie	Popis	Příklady
<u>Volné zotavení</u>	<p>Jedinou funkcí paměťového prvku je způsobit pohyb nebo deformaci při kýžené aplikaci.</p> <p>Princip funkce: Paměťový prvek se natáhne, a poté se uvolní (bez zátěže). Zůstává v napnutém stavu, dokud není zahřát nad přechodovou teplotu. Ta způsobí navrácení do původní podoby a následné chlazení pod přechodovou teplotu nezpůsobí žádnou změnu makroskopického tvaru.</p>	NiTi rámy brýlí (TiFlex™, TITANFlex®) a Simon IVC filtr
<u>Vynucené zotavení</u>	<p>Paměťovému prvku je zabráněno navrátit se do svého původního tvaru, čímž se vytváří napětí či síla působící na danou aplikaci.</p> <p>Princip funkce: Při blokování paměťového prvku se po zahřátí nad přechodovou teplotu generuje značná síla.</p>	Hydraulické spojky, spínače a konektory: CryoFit™, Cryocon®, UniLok®, CryOlive®, CryoFlare®, CryoTact®, Permacouple®, Tinel Lock® a BetaFlex™
<u>Pohonný člen</u> <i>(Silový pohonný člen, přiměřené ovládání a dvojcestný efekt s vnější obnovovací silou)</i>	<p>Paměťový prvek působí pohybem proti napětí.</p> <p>Do této skupiny řadíme většinu aplikací. Mohou to být jak OWSMA tak TWSMA.</p> <p>Silový pohonný člen: Paměťový prvek vyvíjí sílu ve značném rozsahu pohybů a často pro mnoho cyklů.</p> <p>Přiměřené ovládání: Paměťový prvek použije pouze své vybrané části k obnovení tvaru, aby přesně přemístil mechanismus, jelikož se transformace objevuje spíše v rozmezí širší škály teplot než u jedné konkrétní teploty.</p> <p>Dvojcestný efekt s vnější obnovovací silou: Paměťový prvek generuje pohyb potřebný k překonání protichůdné síly, a tím vytváří práci. SMA se po zahřátí smrští za účelem zvedání zátěže. Zátěž roztáhne topný článek a resetuje tak mechanismus při chlazení.</p>	Elektrické pohonné členy (VEASE™, SMARt Clamp™), tepelné pohonné členy (Memrysafe®, jističe, otevírání oken či žaluzií, ventily a tepelné stroje.
<u>Superelasticita</u>	Aplikace mají izotermickou povahu a zahrnují skladování potenciálu energie.	Rámy brýlí, rovnátka, Mammelok®, vodítka, kotvy a kostice podprsenek.

2.1.3.2 Letecký průmysl

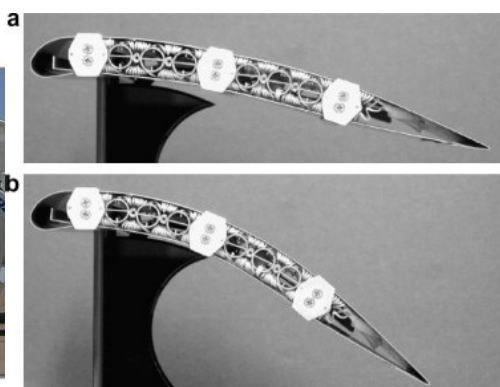
V 70. letech minulého století zaznamenaly SMA úspěch, když byly využity ve stíhacím letounu F-14 jako spojení potrubí CryoFit pro hydraulická vedení. Byl to zřejmě vůbec první velký komerční úspěch SMA, o který se zasloužila firma Raychem Corporation. Tím se enormně zvedl zájem o využití SMA v letectví. Jsou totiž schopny zvládnout vysoké dynamické zátěže a zároveň vyhovět prostorovým omezením, která jsou v leteckém průmyslu běžná. Jako příklad můžeme uvést tlumiče vibrací nebo těsnění. Již v 90. letech se vývoj těchto materiálů v letectví posunul na další stupeň, když některé společnosti zkoušely užívat SMA pro optimalizaci tvaru křídel či motoru za různých letových podmínek. Například Boeing použil SMA na ozubení krytu tryskového motoru (viz. obr. 2.3), které je známo pod názvem chevron (VGC). Při vzletu letadla je chevron ohnutý, čímž mnohonásobně snižuje hluk letadla. Ovšem během letu se díky SMA narovná, a tím zvýší účinnost motorů po zbytek letu. V dnešní době už v leteckém průmyslu najdeme spoustu dalších zajímavých aplikací SMA, jako například změna profilu křídla během letu (obr. 2.4), která vede ke snížení spotřeby paliva nebo nastavování listu rotoru pro optimalizování aerodynamických charakteristik. [1,17]

2.1.4 Jiné oblasti využití

V biomedicíně byla SMA poprvé použita v roce 1971, kdy George F. Andreasen představil superelastická rovnátka ze slitiny Ni-Ti. Nitinol je pro biomedicínu obzvláště vhodný. Sice je mnohem dražší než nerezové oceli, ale prokazuje vynikající žádané vlastnosti, jako jsou vysoká korozivzdornost a kompatibilita s tělem. Dále také nereaguje na magnetické síly, ale může reagovat na teplotu těla. Jako příklad můžeme zmínit stenty, pinzety, háčky pro upevnění šlachy ke kosti či na šití stehů, anebo dokonce obroučky brýlí. SMA jsou úspěšně využívány taktéž v robotice, kde nejčastěji fungují jako mikropohony nebo jako umělé svaly. [1]



Obr. 2.3: Chevron Boeingu [1]



Obr. 2.4: Transformace křídla s SMA aktuátory [1]

2.1.5 Slitiny Cu-Al-Ni

Efekt tvarové paměti slitiny Cu-Al-Ni je znám už od roku 1964. [21] Avšak v poslední době se slitiny na bázi Cu dostávají do středu zájmu, jelikož se skládají z relativně levných prvků a tím pádem je proces výroby mnohem levnější než u slitin Ni-Ti.[2] Složení této slitiny běžně bývá 11-14,5% Al a 3,5% Ni. [20]

Cu-Al-Ni je obzvláště pozoruhodná, protože má vysokou teplotní stabilitu, díky které může fungovat jako jediná z alternativ pro aplikace při teplotách mezi 100-300°C (záleží většinou na množství hliníku ve slitině) [3] a síla, kterou vytváří při navrácení do původního stavu, je druhá největší hned po síle SMA Ni-Ti. Bohužel Cu-Al-Ni SMA je docela křehká. [2]

2.2 Metody práškové metalurgie

Prášková metalurgie se zabývá technickou výrobou práškových kovů, metaloidů, kovových slitin nebo sloučenin a jejich zpracováním do konečného tvaru výrobku, aniž by došlo k roztavení jejich hlavních složek. Práškovou metalurgii můžeme označit za vůbec nejstarší stupeň metalurgie. Ovšem dnes se těmito metodami zcela běžně vyrábí i keramické materiály. [7]

2.2.1 Mechanické legování

Proces mechanického legování (MA z anglického mechanical alloying) byl vynalezen v roce 1968 Johnem Benjaminem a jeho kolegy, jako výsledek hledání nejrozumnějšího způsobu výroby slitiny na bázi niklu pro plynové turbíny. [4]

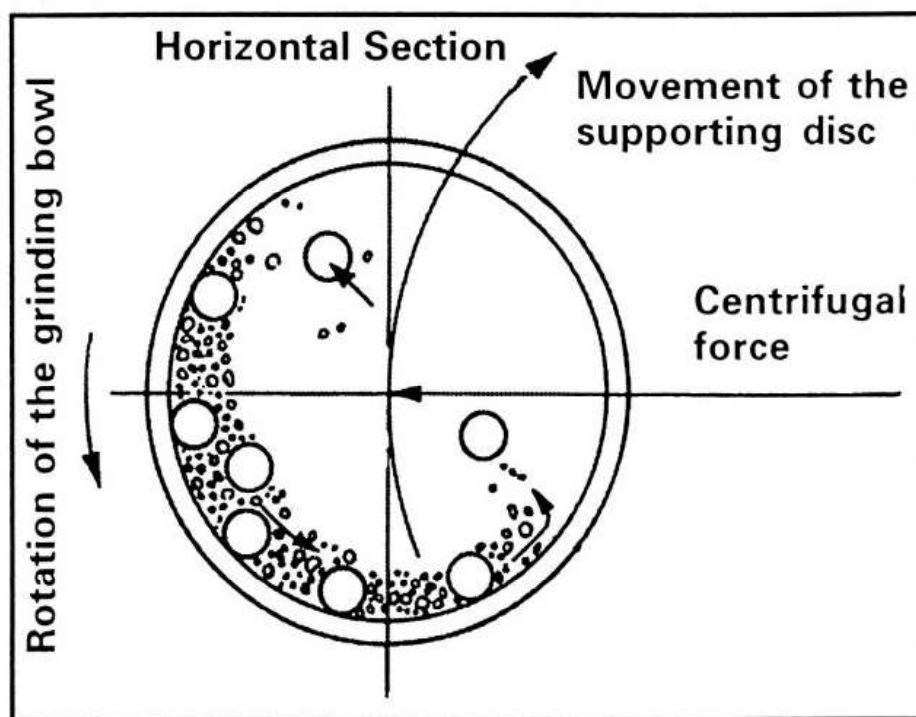
MA je technika zpracovávání kovového prášku zahrnující zplošťování, spojování studenými svary, drcení a opětovného svařování v mlecí nádobě pomocí mlecího média. Mlecí médium mohou být tělesa různých velikostí a chemických složení. Nejčastěji to jsou mlecí koule, které bývají vyrobeny ze stejného materiálu, jako je mlecí nádoba např. nástrojová ocel, nerezová ocel a kalená chromová ocel. [4,5]

Během mletí je celý mlýn vystaven mnoha silám (obr. 2.5). Při každém nárazu dvou kuliček se mezi nimi rozdrťí přibližně 1 000 částic o váze cca 0,2 mg. [5] Nárazy kuliček plasticky deformují částice prášku, takže jsou drceny a praskají, čímž roste jejich tvrdost. Z počátku mletí bývají prachové částice měkké s velkým sklonem ke spojování. Během plastické deformace vznikají nové čisté plochy, díky kterým se prachové částice mohou spojovat a tím v této fázi dochází ke zvětšování velikostí. Jak deformace pokračuje, tvrdost částic stále narůstá a s ní se také zintenzivňuje oddělování křehkých vloček i praskání únavovým mechanismem. Částice takto vzniklé zmenšují velikost, i když jsou stále spojovány pomocí studených svarů. Celková struktura prášku je díky stálému působení mlecích kuliček zjemňována, avšak částice mají stále stejnou velikost. Je zřejmé, že během mletí dochází ke značným deformacím uvnitř částic, jež vedou k tvorbě krystalových defektů, jako jsou například dislokace, vrstevné chyby, vakance nebo zvýšení počtu hranic zrn. Po jisté době vznikne mezi svařováním, které zapřičiňuje růst částic, a rozpadem

rovnováha. V tuto chvíli již každá částice obsahuje všechny prvky, které byly použity jako vstupní materiál. Obvykle proces mletí probíhá za pokojové teploty. [4,5]

Mechanické legování je velmi složitý proces. Abychom dosáhli požadované kvality, fáze či mikrostruktury, toto legování musí být závislé na mnoha proměnných, jako jsou například:

- typ mlýnu,
- mlecí nádoba,
- rychlost mletí,
- čas mletí,
- typ a velikost mlecího média,
- poměr váhy koulí a prášku (ball-to-powder weight ratio – BPR),
- mlecí atmosféra a
- teplota mletí.



Obr. 2.5: Schematické znázornění pohybu koule v mlecí nádobě [4]

Všechny tyto proměnné nejsou kompletně nezávislé. Například optimální čas mletí závisí na typu mlýnu, velikosti mlecího média, teplotě mletí, BPR, atd. [4]

Jedna z možných nevýhod mechanického legování je kontaminace prášku. Malá velikost částic a tvorba nových povrchů při mletí napomáhají ke znečištění. Zejména u vysoce reaktivních kovů, jako je titan nebo zirkon, se může stát, že hladina kontaminace je tak vysoká, až znehodnotí mletý prášek. Nicméně bylo nalezeno

několik principů, které slouží ke snížení hladiny znečištění. Za nejefektivnější můžeme označit tyto:

- použití kovů vysoké čistoty,
- použití vysoce čisté mlecí atmosféry,
- použití mlecího média a mlecí nádoby vyrobených ze stejného materiálu jako je mletý materiál
- a kratší mlecí čas. [8]

MA je využíváno pro jeho neměnné vlastnosti a vysokou odolnost k výrobě slitin v mnoha odvětvích jako jsou letectví, výroba skla, produkce energie, tepelné zpracovávání a jiné. [4]

2.2.2 Kompaktační metody

Kompaktační metody jsou nezbytnou částí práškové metalurgie. Zhutňování keramických, kovových či smíchaných prášků bývá nejčastěji prováděno za vysokých tlaků a teplot, elektrochemickým zpracováním nebo různými kombinacemi těchto procesů. Prášková metalurgie, stejně tak jako tradiční metody odlévání, umožňuje výrobu slitin, které nepotřebují téměř žádné dokončovací operace. Avšak kompaktace poskytuje lepší možnosti v kontrolování výsledného složení a chemické struktury finálního produktu. Vzdálenosti mezi částicemi musí být sníženy z důvodu vzniku vazeb a konečné kompaktní struktury. Je mnoho způsobů jakými mohou být prášky spojovány. Můžeme zmínit např. lisování za tepla, jednoosé lisování (uniaxial pressing), hot isostatic pressing či technologii SPS.

2.2.2.1 Uniaxial pressing

Jednoosé lisování patří mezi jednu z nejjednodušších metod přípravování kompakťů pro slinování. Pro tuto operaci je většinou využíván hydraulický či mechanický tlak. [16] Proces začíná naplněním lisovnice práškem, který má být kompakťován. Kompaktace nebo stlačování do upevněné matrice může být rozděleno na jednofázové a dvoufázové. [16] Během stlačování jsou částice donuceny změnit své pozice na místa, kde je více dostupného prostoru. Tím se částice dostávají stále více k sobě a hustota vzrůstá. Jakmile je všechno zbývající místo vyplněno a není možné žádné jiné přeskupování částic, začnou se objevovat první plastické deformace. Další zvyšování tlaku zapříčiní, vznik koheze mezi dvěma povrchy, což je také nazýváno jako cold welding (svařování za studena). To dává kompaktu strukturální integritu, která umožňuje materiálu další zpracování. Takto spojený materiál je nazýván „green body“. [17]

2.2.2.2 Spark plasma sintering

Spark plasma sintering (SPS) je vysokorychlostní slinovací technologie schopná spékat vodivé i nevodivé materiály. SPS funguje na konceptu mikrojiskrového plasmatu (obr. 2.6). To znamená, že přístroj vyvolá jiskrový výboj s vysokou energií a nízkonapěťovým pulsním proudem, který generuje plasmu o vysoké teplotě zaměřené na malý prostor. Pracovní teploty dosahují až 2 400°C, což je však stále nižší teplota než u konvenčního slinování. Slinování pomocí SPS bývá dokončeno v krátkém rozmezí 2 – 25 minut. [5,17]

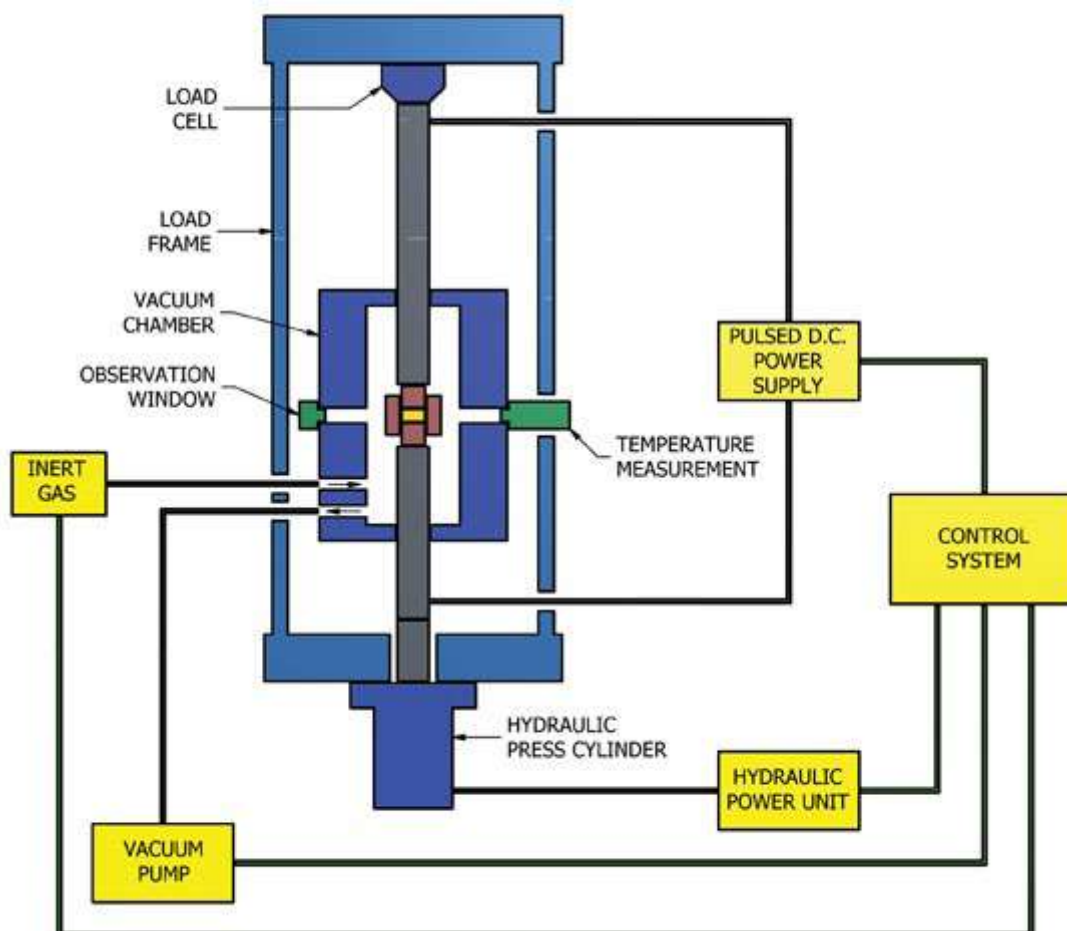
Práškový materiál se syje do grafitových forem, které jsou přímo ohřívány jiskrovými impulsy, díky čemuž má SPS vysokou tepelnou účinnost. Taktéž to umožňuje vysokou kvalitu slinování, homogenizaci a jednoduché zhutnění, jelikož je možné celistvé prohřátí a povrchová čistota. SPS na rozdíl od jiných metod nepotřebuje ke slinování pojivo. [5]

2.3 Vybrané metody charakterizace kompaků

Takto vyrobené kompakty bývají tradičně hodnoceny klasickými metodami jako je například mikroskopie či XRD (z angl. X-ray diffraction). V dalších kapitolách budou zmíněny tři méně konvenční metody, které byly použity pro charakterizaci kompaků této práce.

2.3.1 Diferenční kalorimetrie

Diferenční kalorimetrie (DSC z anglického Differential Scanning Calorimetry) je experimentální metoda, pro kvalitativní i kvantitativní vyhodnocení chemických a fyzikálních dějů, obsahujícími přechody v materiálech a tepelné změny jako jsou např. body tání, krystalizace, skelné přechody, degradace, polymerizace či fázové přeměny. [11,12]



Obr. 2.6: Schéma mechanismu SPS [18]

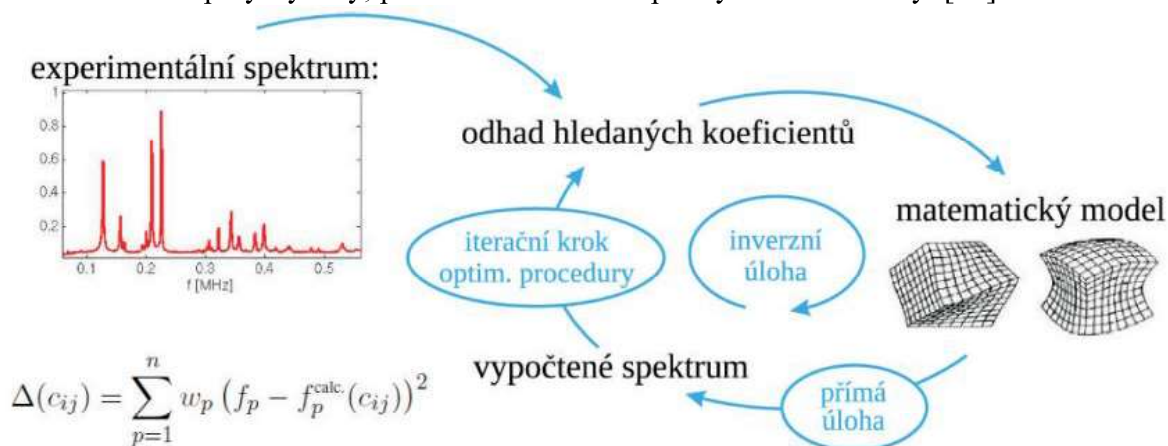
Principem DSC je trvalé udržování stejných teplot mezi zkoumaným materiálem a referenčním vzorkem při daném teplotním růstu či poklesu. Nastavitelnými prvky měření jsou rychlost ohřevu, teplotní rozsah a atmosféra, ve které prvek měříme. Přístroj DSC během měření neustále měří teplotu zkoumaného a referenčního vzorku. Jestliže při ochlazování či zahřívání dojde k tepelně zabarvenému ději, dochází mezi vzorkem referenčním a zkoumaným k teplotní diferenci. Tento rozdíl přístroj okamžitě vyrovná do původní teplotní rovnováhy. Energie, dodaná k takovému vyrovnání, charakterizuje probíhající proces stejně jako teplota, při které k diferenci došlo. DSC je díky tomu velmi využívána. [13]

Diferenční termální analýza (DTA) je velmi podobná technologii DSC, avšak zásadně se liší v tom, že měření rozdílu teplot se provádí, když dodávaný tepelný tok, je stejný jak pro měřený vzorek, tak pro referenční prvek.

2.3.2 Rezonanční ultrazvuková spektroskopie

Rezonanční ultrazvuková spektroskopie (RUS) je experimentální metoda, která se v průběhu 90. let proslavila díky své všestrannosti. Jejím cílem je měření elastických konstant či ultrazvukových útlumů v různých materiálech. Tato technologie je založena na měření mechanických rezonancí vzorku známého tvaru (obvykle krychle či kvádr). Rezonance jsou vyvolávány nejčastěji mechanicky měničem, ale existují i přesnější metody bezkontaktního buzení. Elastické konstanty se vypočítají iteračním přístupem ze známých rozměrů vzorku, jeho hmotnosti a „odhadnutých“ elastických konstant (obr. 2.7). [14,15]

Původně byla RUS vyvinuta k vyšetřování vlastností hornin v geofyzice a její první aplikace, která RUS proslavila, bylo vyšetření mechanických vlastností měsíční horniny. Dodnes byla úspěšně aplikována na biomateriály, keramiku, monokrystaly, texturované polykrystaly, přírodní i umělé kompozity či tenké vrstvy. [14]



Obr. 2.7: Ukázka výpočtu elastických konstant [14]

Experimentální realizace RUS je nejčastěji kontaktní. Ta má ovšem jeden zásadní problém, a tím je přítlačná síla od měničů, která ovlivňuje jak rezonanční frekvence, tak i tvary kmitů. Měníčem je myšlen například generátor kmitů, jak bylo výše zmíněno. Takovýmto ovlivňováním vznikají odchylky řádově v procentech. [14]

Aby bylo těmto chybám zabráněno, existují metody, kdy elastické vibrace mohou být indukovány i bez přímého mechanického kontaktu měničů se vzorkem. Mezi ně řadíme:

Electromagnetic Acoustic Resonance (EMAR) – která funguje na principu střídavého elektromagnetického pole. Ovšem problémem jsou výrazná omezení vzhledem k tomu, že ne všechny materiály správně reagují na takové pole.[14]

Bezkontaktní RUS - v konfiguraci laser – laser, jenž užívá k vybuzení i detekci volných elastických vibrací zkoumaného vzorku laserové paprsky. Vzorek je umístěn na akusticky měkké podložce a snímání probíhá pod objektivem mikroskopu. Tato metoda je tedy dobrá v tom, že lze změřit téměř jakýkoli vzorek. Rezonance materiálu nejsou ničím ovlivňovány a defekt způsobený ablací je díky integrální formulaci zanedbatelný. Odchyšky této metody jsou řádově jen promile až desetiny promile. [14]

3 Praktická část

3.1 Materiály

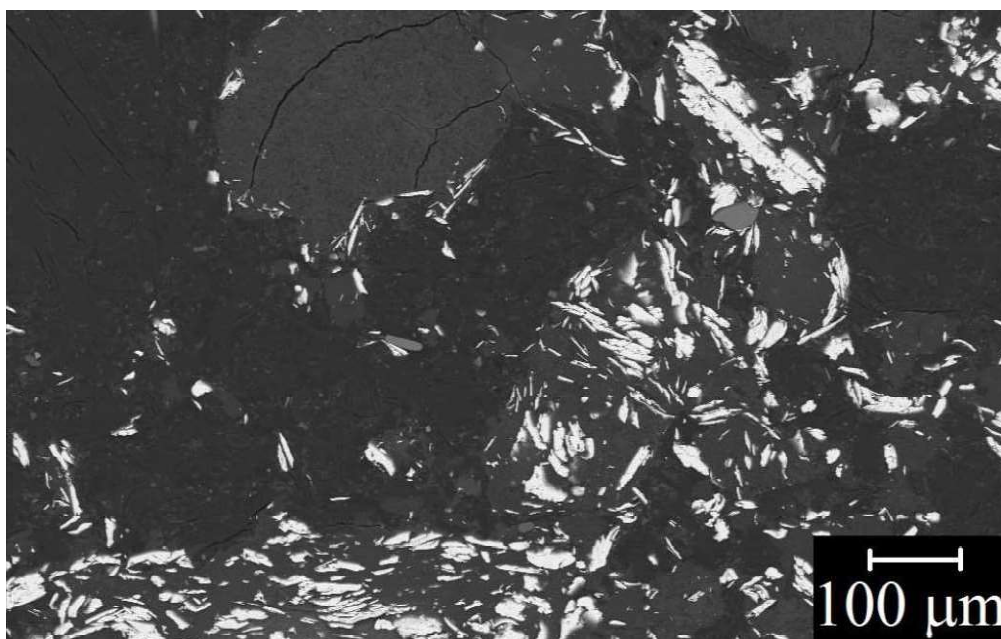
Prášky pro následnou kompaktaci byly připraveny počátečním smícháním komerčně dostupných prášků Cu, Al a Ni dodaných společností GTV VerschleibSchutz GmbH Německo. Směsi byly následně mechanicky legovány v planetovém mlýnu Fritsch Pulverisette 6 dvěma různými rychlostmi, za dvou různých časů. V obou případech bylo do mlecí nádoby z nerezové oceli vsypáno 50 gramů prášku společně s kuličkami z tvrzené oceli o průměru 10 mm v poměru váhy koulí k prášku 5:1. Následně byla nádoba naplněna 100 ml etanolu a po uzavření byla natlakována dusíkem, aby byl vytlačen zbývající vzduch, který by mohl způsobit další oxidaci prášků. [17,19]

Tabulka 2: Údaje původní práškové směsi [17]

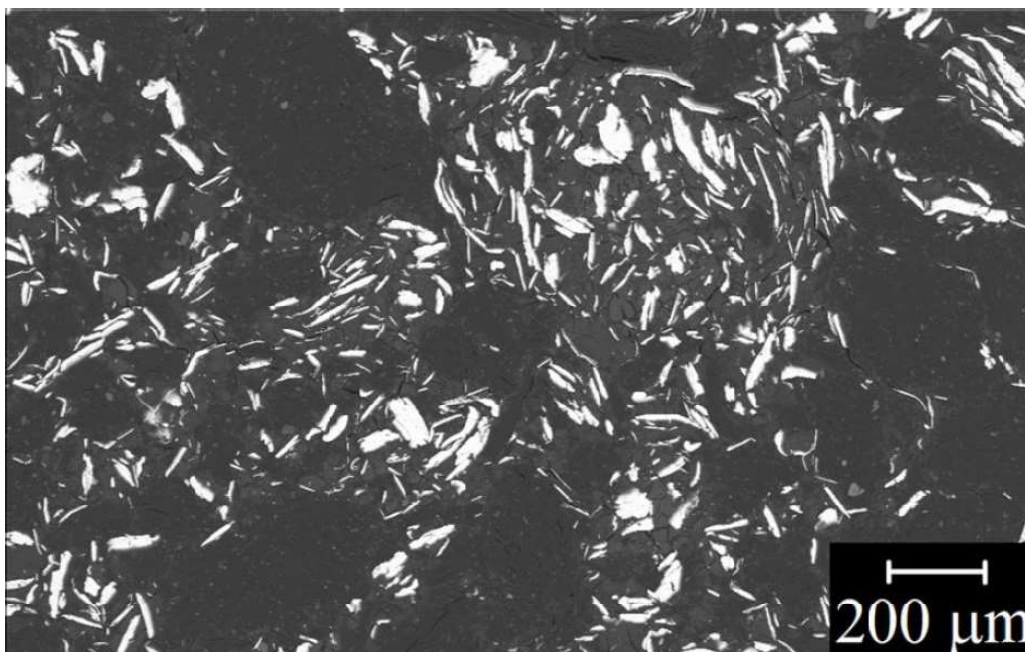
	Prášek Cu	Prášek Al	Prášek Ni
Označení prášku	30.55.3	30.54.1	80.56.1
Čistota (%)	99	99	99
Složení (%)	82	14	4

Tabulka 3: Charakteristika mletí a finálního složení [17]

	Rychlost mletí (rpm)	Čas mletí (hod)	Chemické složení (%)			
			Cu	Al	Ni	O
Prášek 1 (P01)	400	10	39	30	2	29
Prášek 2 (P02)	300	50	46	33	3	18



Obr. 3.1: Struktura P01 [19]



Obr. 3.2: Struktura P02 [19]

Následná kompaktace prášků technologií SPS proběhla ve stroji Thermal Technology LLC Model 10 – 4. Na každý vzorek byly použity přibližně 4 gramy prášku. Slinování technologií SPS bylo pro oba prášky v rámci optimalizace provedeno třemi různými způsoby za různých časů, tlaků i teplot, jak lze vidět v tabulce 4. U vzorků SPS2 a SPS3 bylo zahřívání pozastaveno na teplotě uvedené ve sloupci Teplota 1. Při této teplotě byly pečeny po dobu výdrže, aby došlo k vyvázání organických sloučenin a vyrovnání tepelných gradientů. Poté byla teplota navýšena na teplotu slinování, v níž byly vzorky vystaveny zatěžování. Takto vyrobené vzorky jsou označeny „SPS“. V tabulce 5 můžeme sledovat jejich výsledné složení. Kromě těchto vzorků byly udělány i další vzorky metodou cold pressing, avšak dále s nimi nebylo pracováno, vzhledem k jejich nižší kvalitě. Pro další experimentální činnosti (např. žihání, analýzy RUS) byly kompakty SPS rozřezány na Struers Discotom-2 Abrasive Cutter.

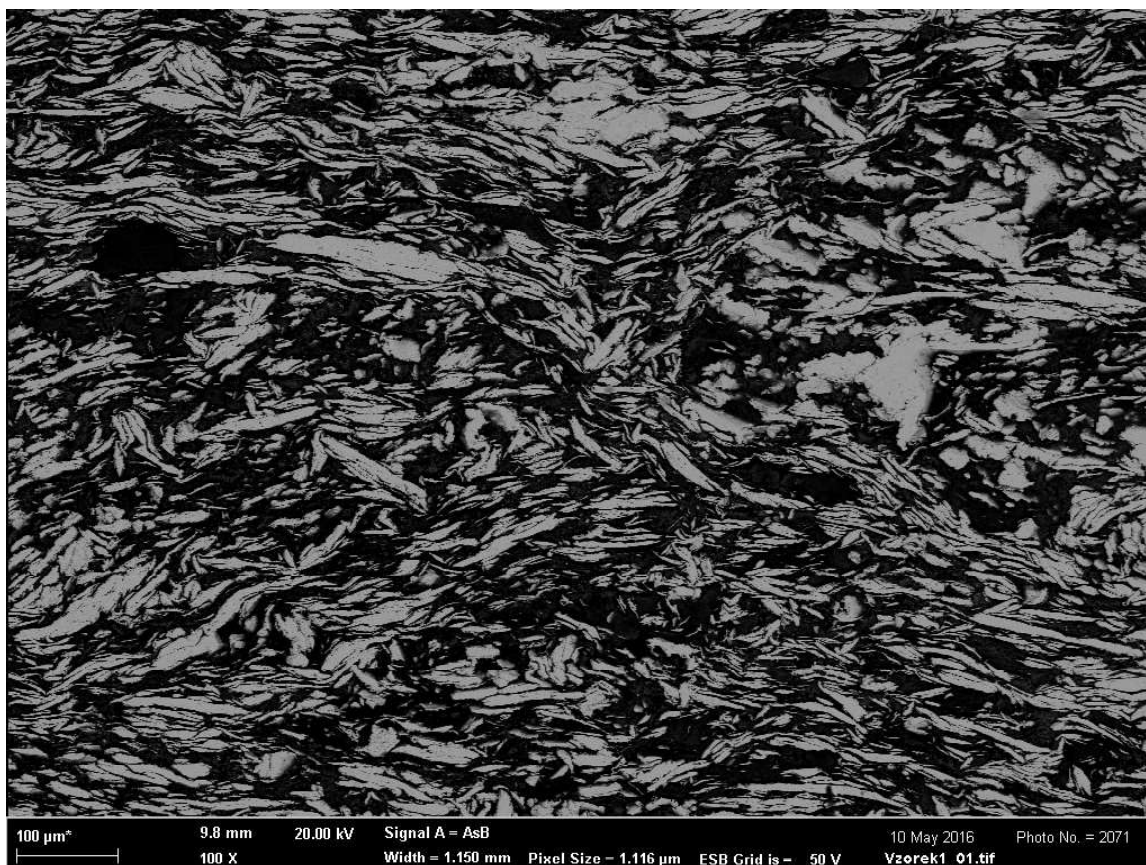
Tabulka 4: Údaje o postupech slinování

	Tlak (MPa)	Ohřívání (°C/min)	Teplota 1 (°C)	Výdrž (min)	Teplota slinování (°C)	Zatěžování (MPa/min)
SPS1	20	100	-	-	600	60/8
SPS2	20	100	550	40	600	60/8
SPS3	20	50	550	40	920	60

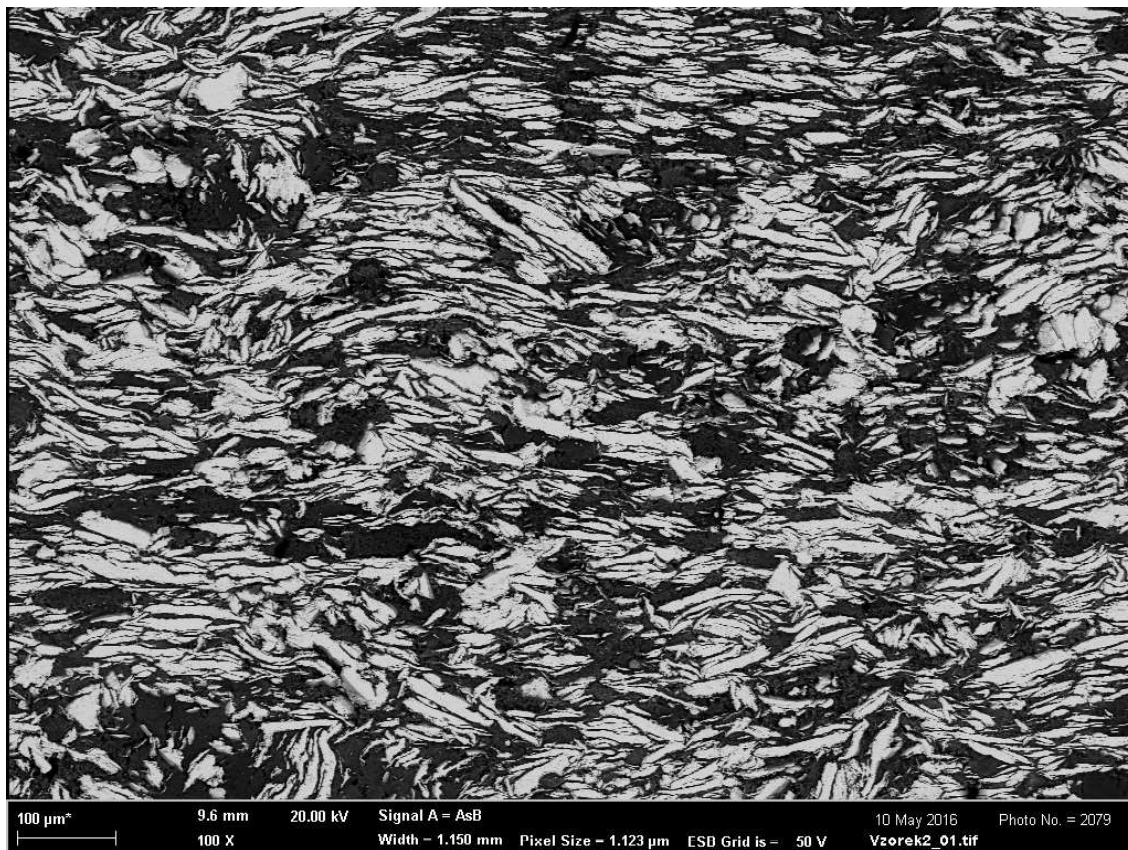
Tabulka 5: Označení a složení vzorků kompakovaných technologií SPS [17]

Vzorek	Slinovací metoda	Prášek	Složení (%)				
			Cu	Al	Ni	O	Si
SPS1-1	SPS1	1	53	23,6	3,1	20,3	
SPS2-1	SPS2	1	63,8	17,6	3,3	15,3	
SPS3-1	SPS3	1	48,4	27,3	2,5	21,9	
SPS1-2	SPS1	2	50,6	25	4,2	18,8	1,4
SPS2-2	SPS2	2	52,7	24,3	3	18,2	1,7
SPS3-2	SPS3	2	50,3	27,8	2,6	19,3	

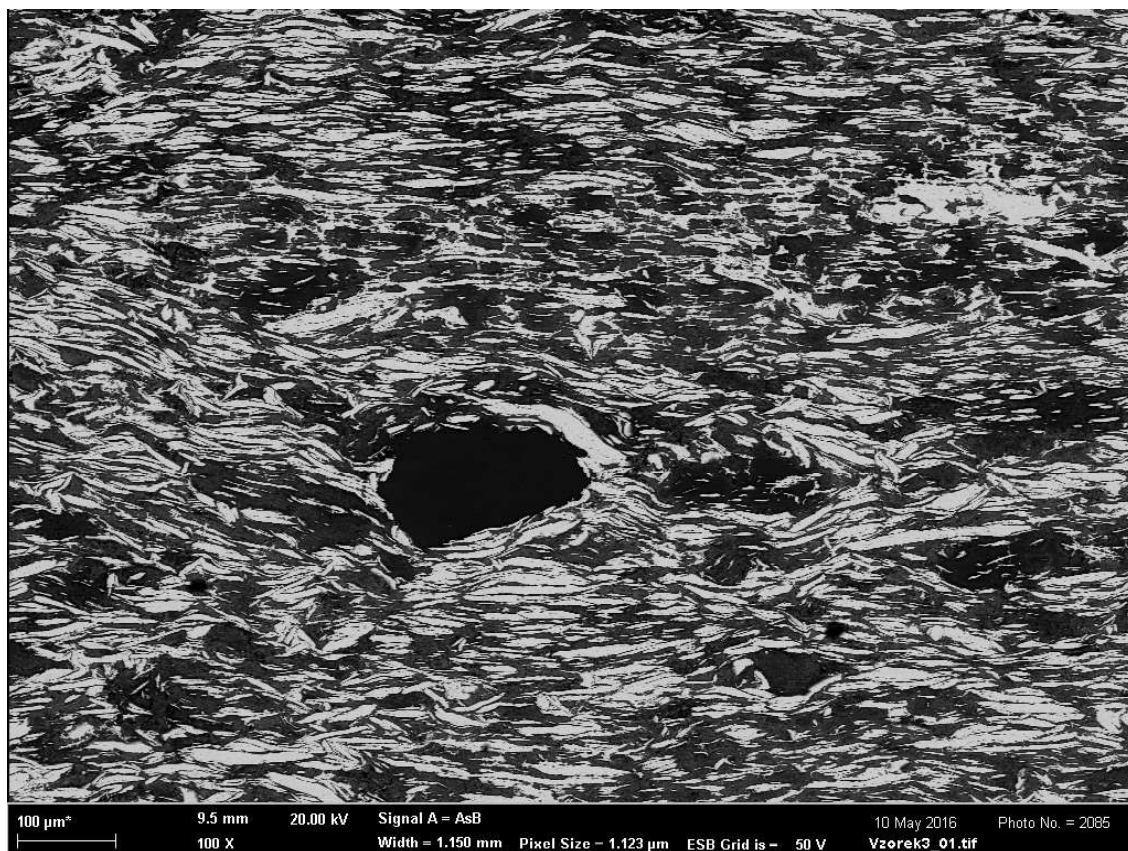
Na následujících snímcích obr. 3.3-3.8 je ukázána morfologie kompakťů slinovaných technologií SPS, které byly vyrobeny v rámci předchozích, tematicky souvisejících prací [17,19] a které posloužily jako vstupní materiály pro vlastní žíhání a analýzy RUS, což bylo předmětem této práce.



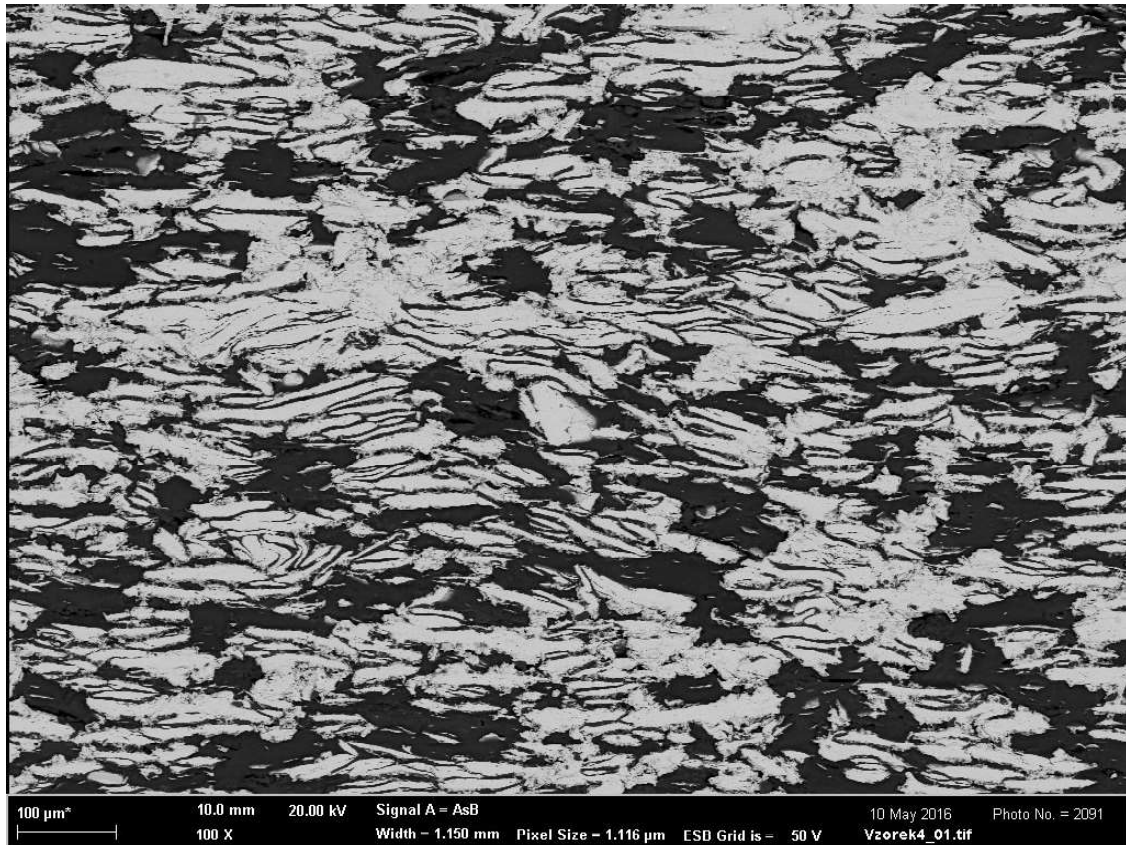
Obr. 3.3: Struktura a vnitřní uspořádání vzorku SPS1-1 [17]



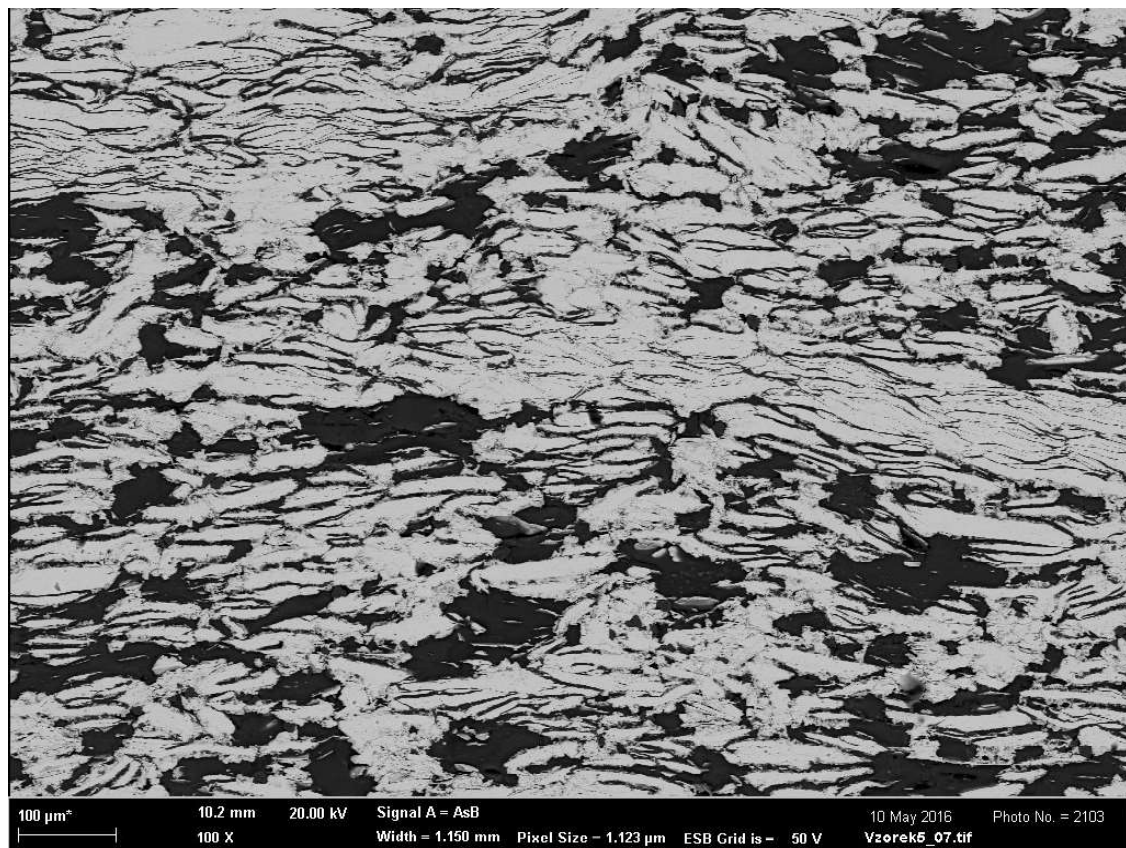
Obr. 3.4: Struktura a vnitřní uspořádání vzorku SPS2-1 [17]



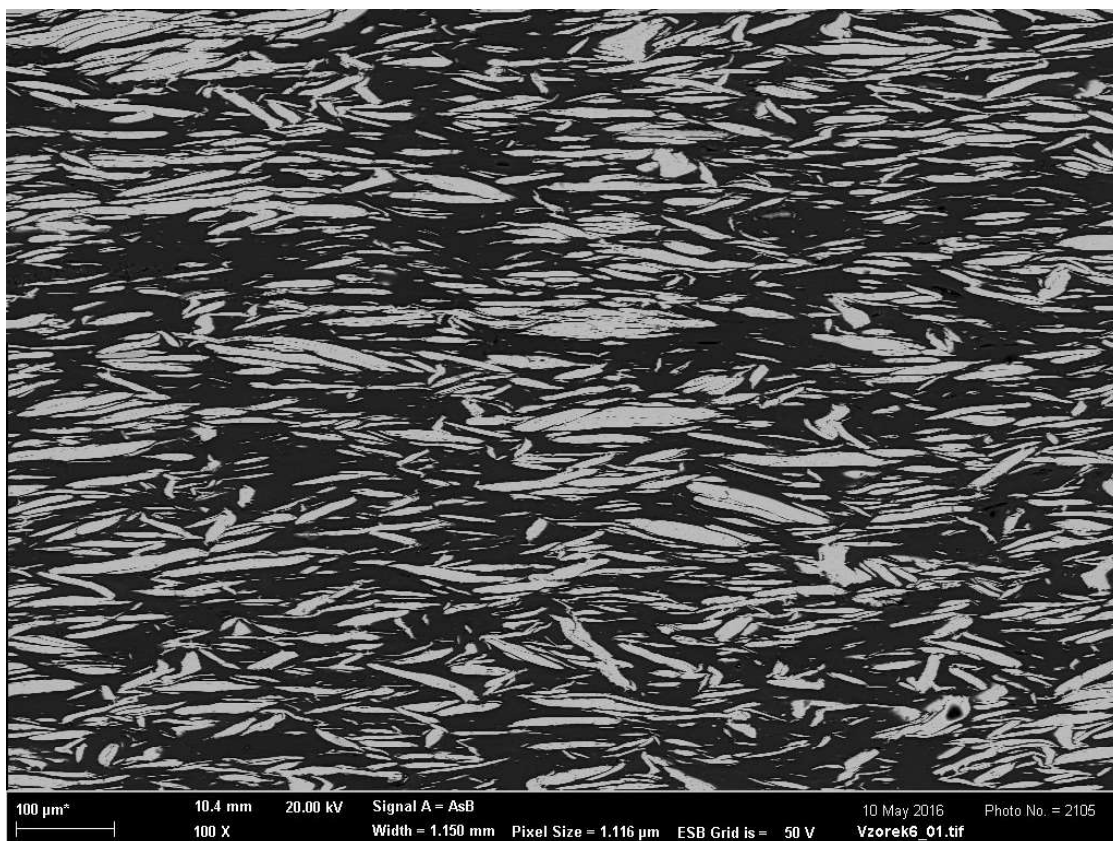
Obr. 3.5: Struktura a vnitřní uspořádání vzorku SPS3-1 [17]



Obr. 3.6: Struktura a vnitřní uspořádání vzorku SPS1-2 [17]



Obr. 3.7: Struktura a vnitřní uspořádání vzorku SPS2-2 [17]



Obr. 3.8: Struktura a vnitřní uspořádání vzorku SPS3-2 [17]

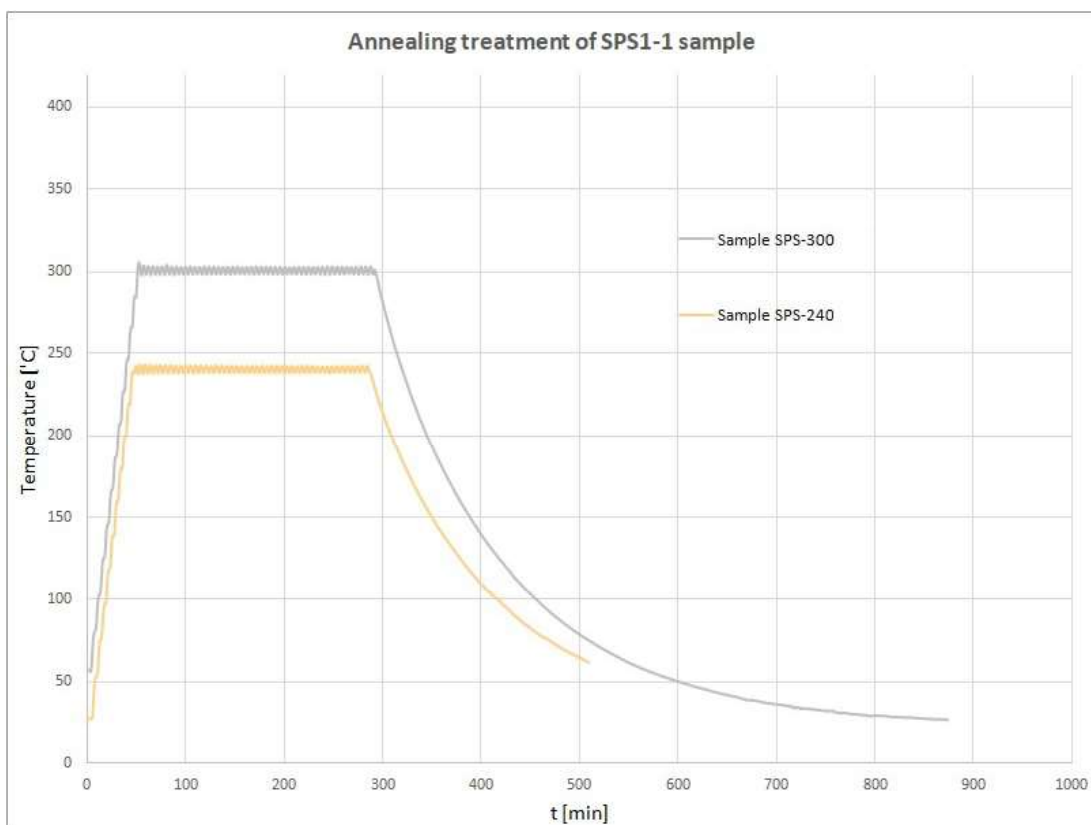
3.2 Žihání

Cílem žihání bylo nastartovat tepelně aktivované procesy, např. difuzi, které by vedly k chemickým a zejména fázovým změnám v kompaktech. Ultimátním cílem pak byla tvorba intermetalických fází daných vzorků, které by potenciálně mohly vést k SME v daných kompaktech.

S ohledem na vnitřní strukturu všech zkoumaných vzorků bylo dále pracováno pouze s těmi, které vykazovaly nejlepší vlastnosti, což jsou SPS1-1, SPS2-1 a SPS3-2. Následné žihání bylo uskutečněno v laboratorní peci při dvou teplotách, 240°C a 300°C. Tyto teploty byly vybrány na základě výsledků analýz metodou DTA, která je popsána v sekci 2.3.1. Pro vyžihání byla použita redukční atmosféra Ar + 7% H₂ o mírném přetlaku (1002 Pa). Ta měla napomoci ke snížení množství adsorbovaného kyslíku, který by mohl potenciálně hrát negativní roli. Rychlost ohřevu činila 5°C/min. Po zahřátí byly vzorky drženy při finální teplotě po 4 hodiny a následně se pec ponechala volně vychladnout. Vzorky byly vyjmuty při snížení teploty pod 60°C.

Tabulka 6: Označení žíhaných vzorků

Žíhaný vzorek	Původní vzorek	Teplota žíhání
A-240	SPS1-1	240
B-240	SPS2-1	240
C-240	SPS3-2	240
A-300	SPS1-1	300
B-300	SPS2-1	300
C-300	SPS3-2	300



Obr. 3.9: Znárodnění žíhání vzorku A

3.3 Charakterizace kompakťů

Před vlastním žíháním vzorků byla nejprve využita metoda DTA, na jejímž základě byly identifikovány vhodné teploty pro žíhání. Ke zjištění požadovaných vlastností byly dále původní i žíhané vzorky podrobeny charakterizaci pomocí vlastní metody RUS.

3.3.1 Metoda DTA

Zkoumání kompaktních metodou DTA proběhlo na přístroji STA504 (Bähr, Germany). Pro tyto účely byly vzorky nařezány na požadované rozměry a očištěny v ultrazvukové čističce v acetonu. Termické chování vzorků bylo studováno v teplotním intervalu 18-950 °C v inertní dynamické atmosféře Ar při průtoku cca 5 litrů za hodinu. Pro měření byly využity kelímky z korundu a jako referenční materiál byl použit oxid hlinitý (Al₂O₃).

Z důvodu rozdílných průběhů případných reakcí ve vzorcích, byly kompakty testovány při různých rychlostech zahřívání (tab. 7). Na základě výsledků testování DTA bylo rozhodnuto provést vlastní žíhání při pomalejším ohřevu.

Tabulka 7: Měření SPS kompaktních vzorků metodou DTA

Vzorky	Rychlost ohřevu [°C/min]
A	10
B	10
C	5 i 10

3.3.2 Metoda RUS

Měření metodou RUS proběhlo na Ústavu termomechaniky AV ČR. Vzorky byly zkoumány s využitím bezkontaktního laserového nastavení, kdy vibrace byly buzeny i snímány pomocí laseru.

Pro získání nejlepší možné aproximace volných elastických vibrací byl povrch pod vzorkem hrubě opracován (drsnot ~ 100 μm). To zajišťuje, že se vzorek bude dotýkat podložky pouze několika body o ploše v jednotkách μm. Díky tomu je nechtěný přenos energie mezi komorou a vzorkem minimální. Z měřených materiálů byly připraveny vzorky tvaru kvádrů o velikostech přibližně 1x2x3 mm, které měly jednu stěnu vyleštěnou do zrcadlového odrazu. Měření probíhala za sníženého tlaku v dusíkové atmosféře (1-1,5 kPa) z důvodu omezení oxidace za vyšších teplot a zároveň kvůli zachování přenosu tepla mezi topnými patronami a vzorkem. Jemné ovládání teploty v blízkosti vzorku bylo zajištěno Peltierovými články. Pro vzruch rezonancí byl použit pulsní infračervený laser Nd: YAG s nominální vlnovou délkou 1,064 μm, dobou trvání pulsu 8 ns a impulsní energií 25 mJ (Quantel ULTRA, USA). Ten byl fokusovaný na spodní stěnu vzorku a na protější (vyleštěné) stěně byly vibrace snímány v jednom bodě pomocí laserového vibrometru (24 MHz frekvenční pásma) společně s mikrodetektozem Polytec Microsystems Analyzer MSA-500, který umožňuje identifikaci modálních tvarů odpovídajících jednotlivým rezonančním vrcholům.

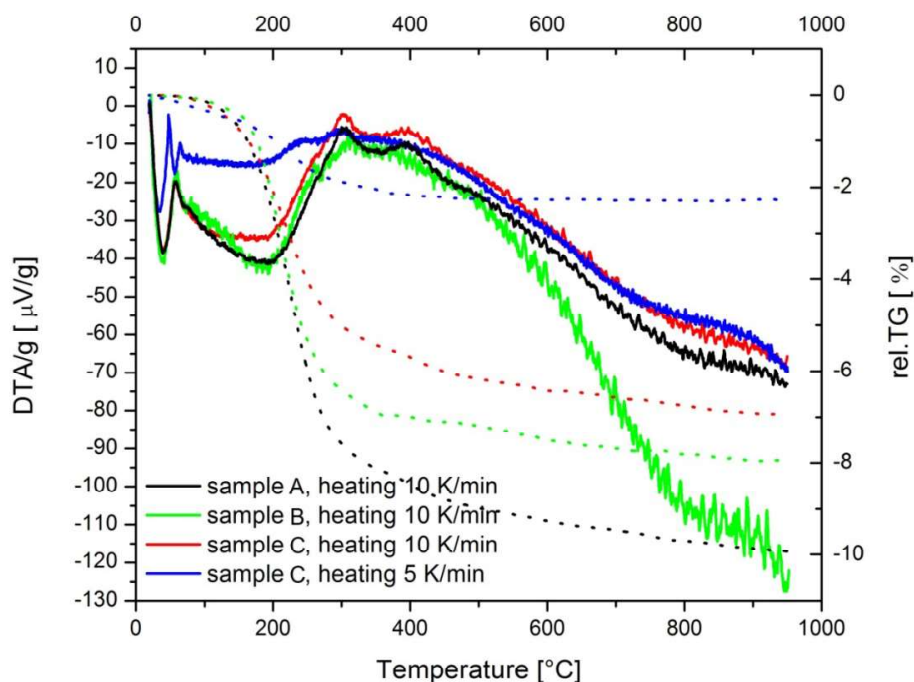
Teplotní vývoje rezonančních frekvencí byly měřeny od pokojové teploty do 600 °C při ohřevu a taktéž i při ochlazení s krokem po 20 °C. Při měření se teplota ohřevu i ochlazení měnila s rychlostí přibližně 3 °C/min.

4 Diskuze výsledků

Vzhledem k tomu, že byly měřeny vzorky různých velikostí a při různých rychlostech ohřevu, odhalilo měření metodou DTA hned několik skutečností.

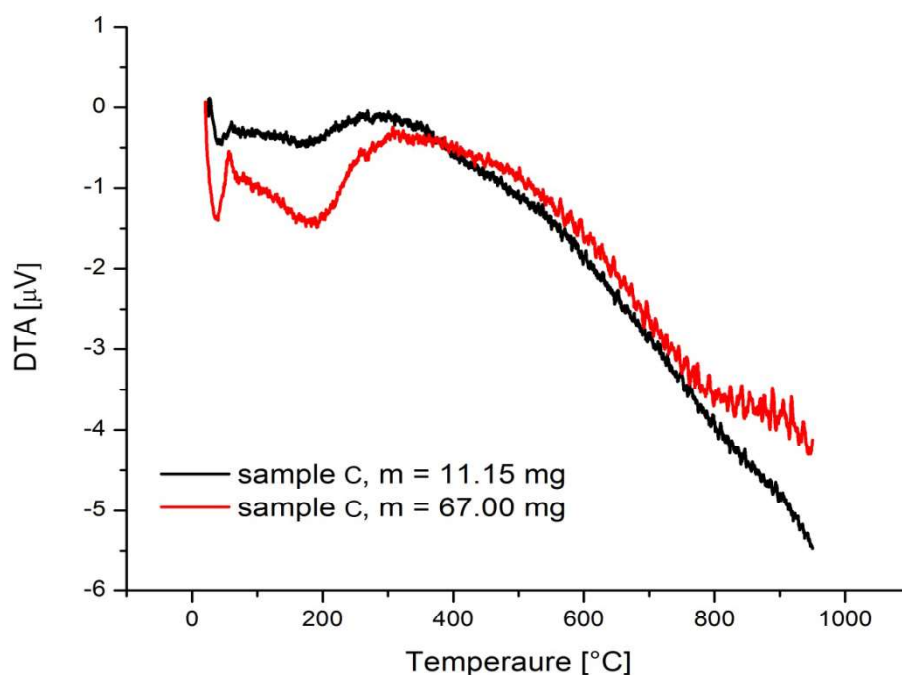
Z grafů měření (obr. 4.1) vyplývá, že chování zkoumaného materiálu je jiné při různých rychlostech ohřevu. Ve vzorku C, který byl zahříván rychlostí 10 °C/min, byly zaznamenány mnohem výraznější jevy, než ve vzorku ohříváném rychlostí 5 °C/min. Taktéž je možno sledovat výraznější úbytek hmotnosti (rel. TG, přerušované křivky v obr. 4.1) u materiálu zahříváného rychleji. To ovšem může být způsobeno očišťováním v acetonu, které podstoupil pouze pomaleji ohříváný vzorek.

Další odhalená závislost je vidět na obr. 4.2, kde jsou porovnávány teplotní závislosti stejných vzorků, avšak s rozdílnými hmotnostmi. Zjištěné rozdíly naznačují, že měření metodou DTA není invariantní vůči faktoru hmotnosti vzorku. Díky rozlišení přístroje nemusejí být některé objemové nevýznamné jevy zaznamenány a měření tak může být nepřesné pro příliš malá tělesa.



Obr. 4.1: Měření jednotlivých vzorků metodou DTA

Naměřené křivky vzorků, jsou v určitých úsecích rozdílné. První vrchol vyskytující se okolo teploty 45 °C odpovídá austenitické transformaci v materiálu. Takový výsledek by naznačoval žádoucí výskyt jevu SME. Plocha pod křivkou tohoto vrcholu odpovídá 7,5 J/g endotermické entalpie transformace. Následují dva exotermické vrcholy okolo 270 °C a 360 °C, které jsou velmi podobné pro vzorky A i C. Vzorek B je ovšem nemá, což může být způsobeno nehomogenitou samotného vzorku nebo jinou tepelnou historií. Tyto vrcholy mohou naznačovat, že se uvolnila energie, jenž byla uložena ve výchozí slitině.



Obr. 4.2: Měření vzorků C metodou DTA při různých hmotnostech

Výchozí slitina je totiž přesycený tuhý roztok, který není v termodynamické rovnováze.

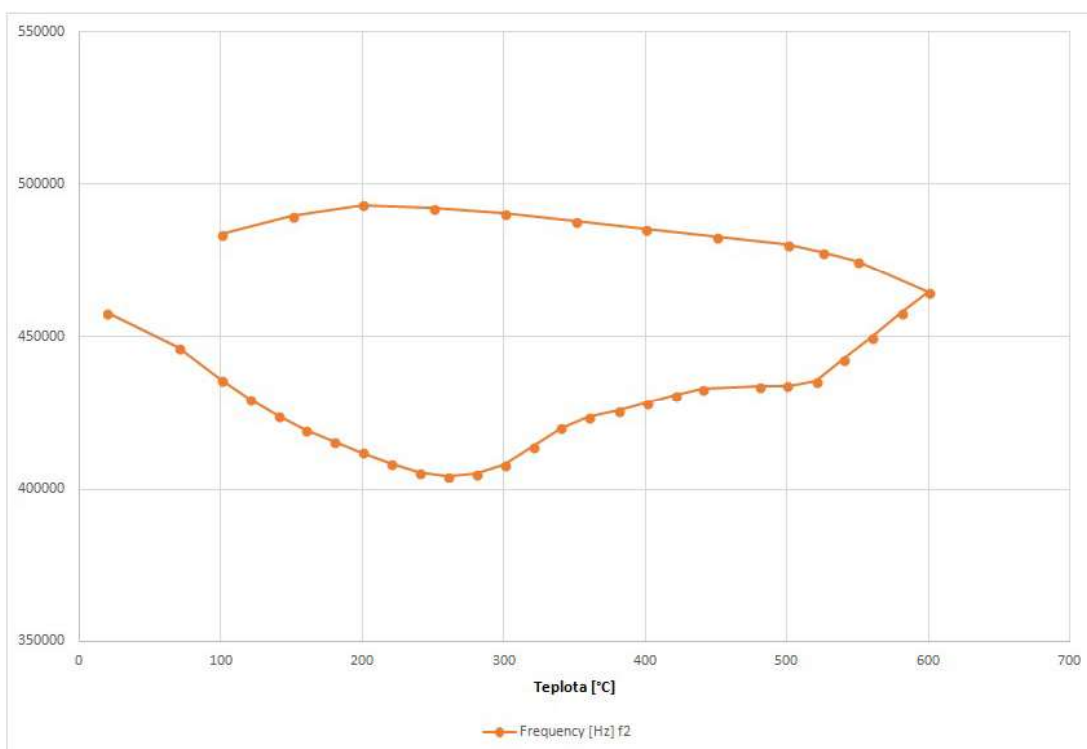
Nutno poznamenat, že křivky nevykazovaly žádný pík v oblasti kolem teploty tání hliníku (660 °C). To může být způsobeno tím, že se ve vzorcích již nevyskytuje žádný volný hliník a je tím tedy mj. potvrzena správnost volby parametrů mletí i vlastního slinování procesem SPS. Na stranu druhou byla zjištěna existence výrazných přeměn probíhajících okolo teplot 240 °C a 300 °C (obr. 4.1). Tyto teploty byly tedy dále použity pro žíhání vzorků, jak bylo poznamenáno v sekci 3.2.

Pro měření metodou RUS byly vybrány 3 reprezentativní vzorky A s různými tepelnými historiemi (A, A-240, A-300). Každým měřením byly vykresleny závislosti jedné nebo dvou dominantních rezonančních frekvencí vzorku na teplotě (obr. 4.4-4.6). Třetí frekvence se většinou ztrácela v šumu. Jsou to rezonanční módy z počátku spektra a s vysokými amplitudami, tudíž se jedná o převážně smykové módy, jejichž frekvence jsou úměrné odmocnině ze smykového modulu G . Pokud tedy frekvence klesá nebo stoupá, znamená to, že stejně (přesněji řečeno úměrně kvadrátu frekvence) klesá nebo stoupá modul G .

Pro SMA je typické, že se vyskytují ve dvou fázích, vysokoteplotním austenitu a nízkoteplotním martenzitu. Nízkoteplotní martenzit je entropicky stabilní fáze, což znamená, že s rostoucí teplotou jeho elastické moduly klesají. Austenit je naopak entropicky nestabilní, čili s rostoucí teplotou moduly rostou. U polykrystalů je tedy možné dobře určit teplotu fázové transformace ze změny směrnice dG/dT .

Změna směrnice však může být také následkem jiných procesů, například rekystalizace, růstu nových fází, precipitace, apod. Ty jsou ale nevratné, čili při ochlazování už pak modul dále stoupá a nezačne nikdy klesat. Jinými slovy pokud při ochlazování elasticita klesá, je to známka entropické nestability.

Na měřených vzorcích je především významná změna směrnice u 300-400 °C. U nežíhaného vzorku pak dochází k další změně při 500 °C (obr. 4.3). Tato druhá změna je nepochybně spojená s nevratným strukturním procesem, tedy zřejmě s difúzním růstem nějaké nové fáze nebo rekystalizací. I při ochlazování je vidět prudký nárůst až do 500 °C, potom se nárůst výrazně zpomalí. Protože se při dalším chlazení směrnice stáčí do opačného znaménka, lze usoudit, že v materiálu je na konci cyklu skutečně jistý podíl entropicky nestabilní fáze, tedy austenitu.

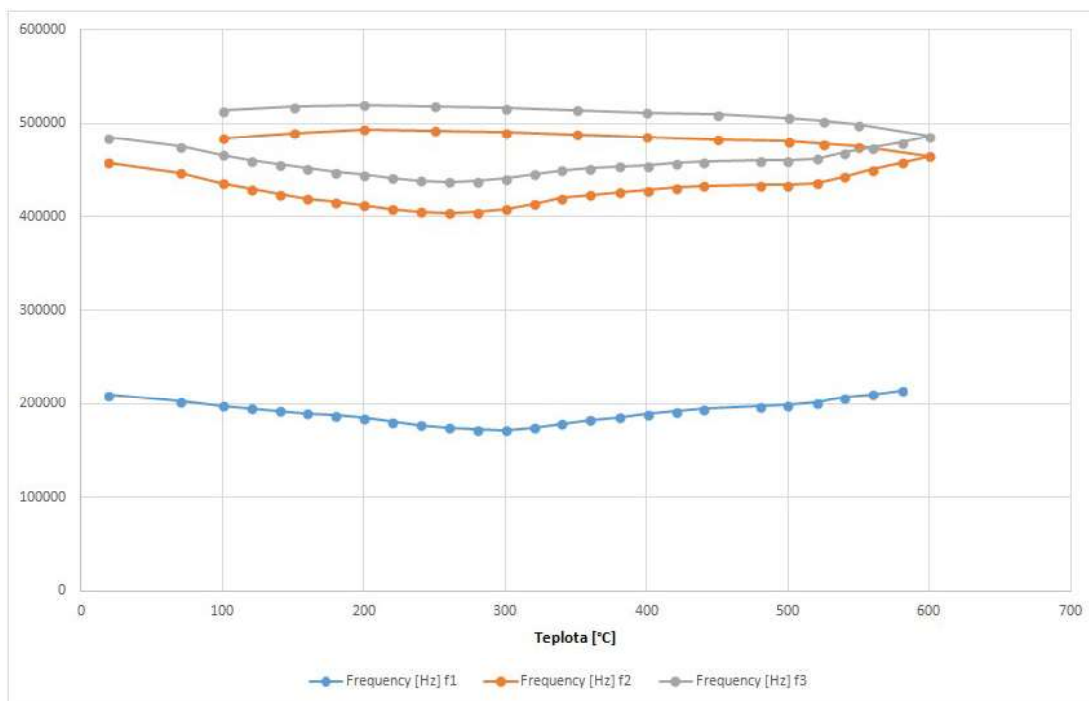


Obr. 4.3: Detailní znázornění rezonanční frekvence vzorku A

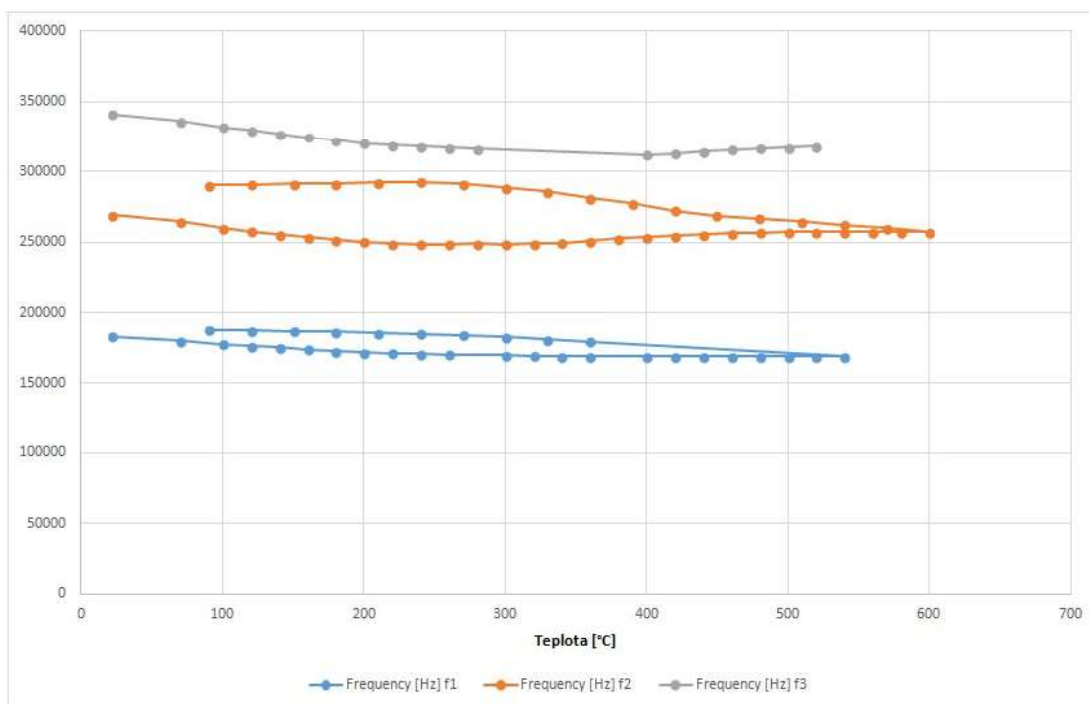
Jedním z možných důvodů, proč toto zalomení vykazuje pouze vzorek A, může být dlouhý proces žíhání zbylých dvou vzorků. Je možné, že krátké zahřátí na 500 °C při měření RUS pokrývá stejné pochody jako delší žíhání v peci při 240 °C a 300 °C. Pozorovaná nevratná přeměna tedy zřejmě proběhne již při vlastním žíhání a není tedy dále pozorována při vlastní metodě RUS.

Na základě toho lze usoudit, že první změna směrnice při ohřevu (300-400 °C) by mohla být způsobena martenzitickou transformací. Odpovídá tomu i tvar minima, kde se z obou stran nejprve pokles zrychluje (konkávní úseky spojené uprostřed jedním konvexním). V monokrystalu měknutí z obou stran zrychluje, pak nastane skok, v polykrystalu (protože zrna jsou v různých napěťových stavech) je transformace přesně takto rozmazána.

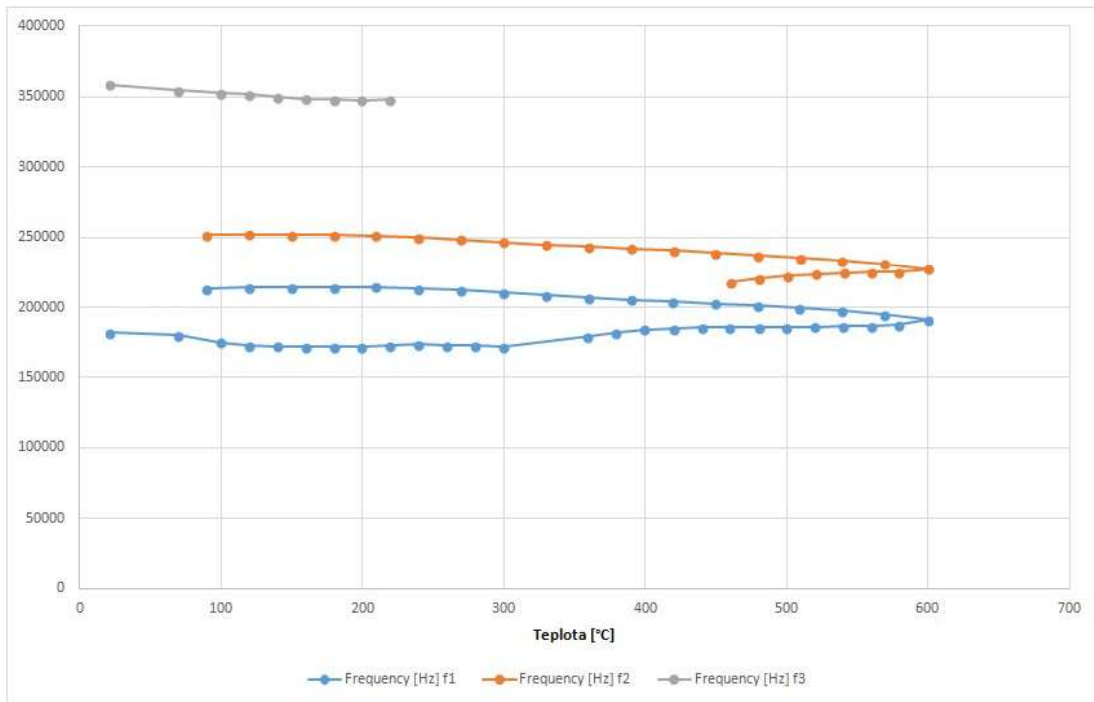
Na obr. 4.7 jsou graficky ilustrovány hodnoty prvních tří dominantních frekvencí při pokojové teplotě. Lze vidět, že žíháním materiálu (vzorky A-240, A-300) došlo ke změně u frekvencí vyšších řádů, kdežto první majoritní frekvence se téměř nezměnila



Obr. 4.4: Rezonanční frekvence vzorku A

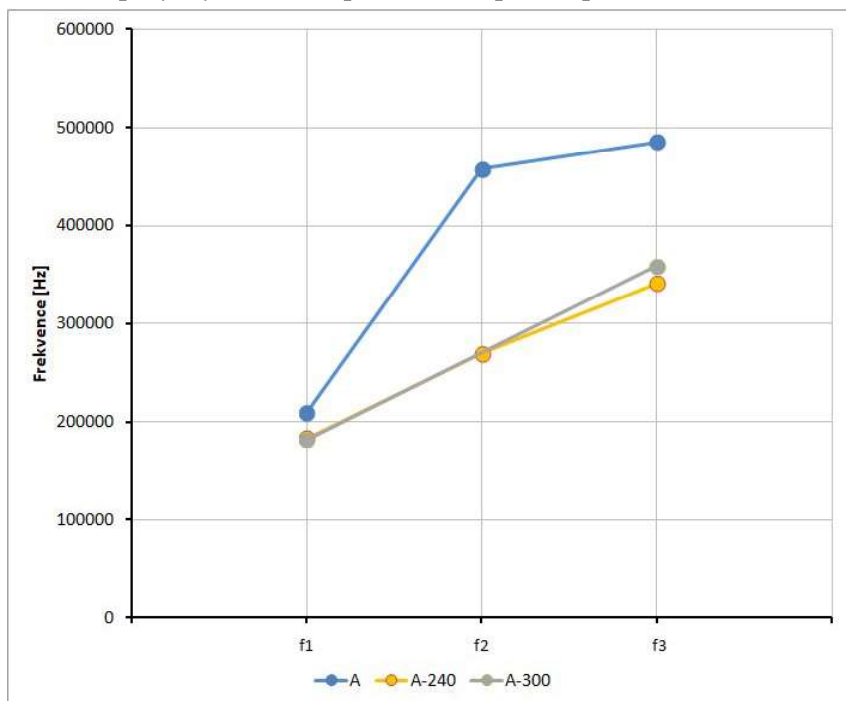


Obr. 4.5: Rezonanční frekvence vzorku A-240



Obr. 4.6: Rezonanční frekvence vzorku A-300

Měření metodou RUS tedy nevyklučují přítomnost martenzitické transformace, naopak ji do jisté míry i naznačují. Pokud to je taková transformace, má ale hodně výraznou hysterezi, protože chlazením zpět k pokojové teplotě se nedosáhlo přechodu zpět do martenzitu. Změna směrnice ale naznačuje její jisté přiblížení. Velká hystereze v polykrystalu kompozitu není překvapivá.



Obr. 4.7: Závislost rezonančních frekvencí vzorků při teplotě 20 °C

5 Závěry

V této práci byly zkoumány kompakty Cu-Al-Ni připravené metodami práškové metalurgie, slinováním technologií SPS a tepelným zpracováním v redukční atmosféře. Následná charakterizace proběhla pomocí metod DTA a RUS. Bylo zjišťováno, zdali kompakty vyrobené metodami práškové metalurgie vykazují vlastnosti SMA. Na základě získaných výsledků a pozorování byly ustanoveny tyto závěry:

- Vzhledem k absenci píků při analýzách DTA kolem teploty 660 °C lze usuzovat, že hliník vyskytující se v kompaktech je vázán ve formě tuhých roztoků či intermetalik. Tím je mj. potvrzena správnost volby parametrů mletí i vlastního slinování procesem SPS.
- V materiálu dochází k výrazným změnám při teplotách 240 °C a 300 °C. Tyto změny mohou být charakteru fázové přeměny a další vzorky byly proto na těchto teplotách žíhány.
- Analýza RUS potvrdila u nežíhaného vzorku přítomnost změn při teplotě 500 °C. Vzhledem k jejich charakteru se nejedná o vratné změny související s efektem SME, ale o jednocestnou transformaci (vzhledem k teplotě nejspíše rekrytalizaci). U žíhaných vzorků již tato změna nebyla pozorována.
- Měření metodou RUS naznačují přítomnost martenzitické transformace s výraznou hysterezí v rozmezí teplot 300-400 °C. Tato transformace nejspíše odpovídá žádanému jevu SME.

6 Další výzkum

Důležitou součástí analýzy zkoumaných kompaků budou i metalografické analýzy a analýzy metodou XRD. S jejich využitím bude možné plně charakterizovat změny v materiálu a doplnit tak informace získané metodami DTA a RUS. Obě tyto analýzy tedy budou dalším experimentálním krokem této série studií.

7 Použitá literatura

- [1] MOHD, J., M. LEARY, A. SUBIC a M. A. GIBSON A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design*. 2014, 56, 1078-1113. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.11.084. ISSN 0261-3069.
- [2] TANG, S. M., C. Y. CHUNG a W. G. LIU Preparation of CuAlNi-based shape memory alloys by mechanical alloying and powder metallurgy method. *Journal of Materials Processing Technology*. 1997, 63(1-3), 307-312. DOI: 10.1016/S0924-0136(96)02641-6. ISSN 0924-0136.
- [3] PORTIER, R. A., P. OCHIN, A. PASKO, G. E. MONASTYRSKY, A. V. GILCHUK, V. I. KOLOMYTSEV a Y. N. KOVAL Spark plasma sintering of Cu–Al–Ni shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 472-477. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.02.145. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838812004343>
- [4] SURYANARAYANA, C. *Mechanical alloying and milling*. New York: Marcel Dekker, 2004. Materials engineering (Marcel Dekker, Inc.), 22. ISBN 082474103X.
- [5] HUSÁK, R. *Mechanické legování a zhutňování kovových kompozitních prášků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 94s. Vedoucí diplomové práce Ing. Hynek Hadraba, Ph.D
- [6] Chevrolet Debuts Lightweight ‘Smart Material’ on Corvette. In: *General Motors*. 2013. Dostupné z: <http://media.gm.com/media/us/en/gm/news.detail.html/content/Pages/news/us/en/2013/Feb/0212-corvette.html>
- [7] SKOTNICOVÁ, K. a M. KURSA. *Prášková metalurgie*. Ostrava, 2013, 153. Dostupné z: https://www.fmfi.vsb.cz/export/sites/fmfi/modin/cs/studijni-opory/resitelsky-tym-3-materialove-izenyrstvi/praskova-metalurgie/Skotnicova_Praskova-metalurgie.pdf
- [8] COURTNEY, T. H. Modeling of mechanical milling and mechanical alloying. *Reviews in Particulate Materials*, 1994, Vol. 2, p. 63-116.

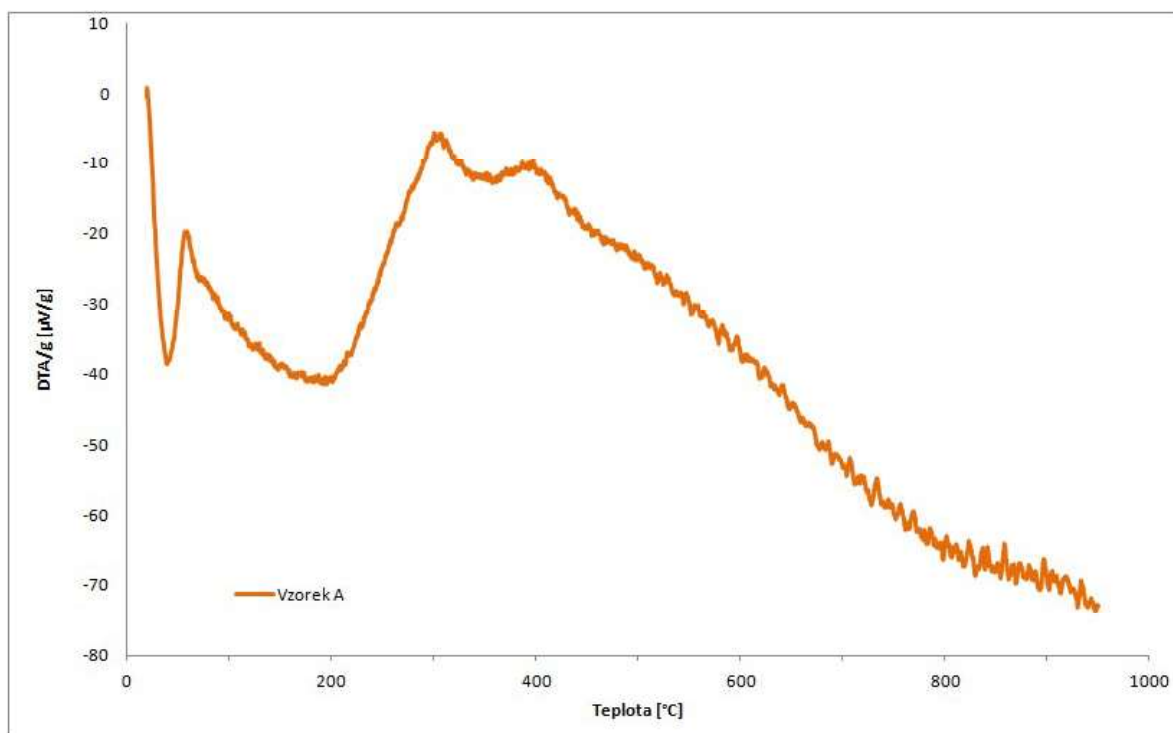
-
- [9] PÉREZ-SÁEZ, R., V. RECARTE, M. NÓ, O. RUANO a J. JUAN. Advanced Shape Memory Alloys Processed by Powder Metallurgy. *Advanced Engineering Materials*. 2000, 2(1-2), 49-53. ISSN 1438-1656. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Jose_San_Juan2/publication/264268610_Advanced_Shape_Memory_Alloys_Processed_by_Powder_Metallurgy/links/53de9ef00cf2a76fb6680190.pdf
- [10] SURESH, K. R., S. MAHENDRAN, M. S. KRUPASHANKARA a L. AVINASH Influence of Powder Composition & Morphology on Green Density for Powder Metallurgy Processes. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2015, 04(01), 18629-18634. DOI: 10.15680/IJIRSET.2015.0401037. ISSN 23476710. Dostupné z: http://www.ijirset.com/upload/2015/january/40_Influence.pdf
- [11] Differential Scanning Calorimetry (DSC) / Differential Scanning Calorimeter. *Linseis*. Selb: Linseis Messgeraete, 2012. Dostupné z: https://www.linseis.com/en/our-products/differential-scanning-calorimetry/?gclid=Cj0KEQiaXeTFBRCGmIq_7rGt_r8BEiQANdPqUioLdUgQ45e9vxyhJaP1tGr40P2fuiC74R4FiJGxX3waAvo_8P8HAQ
- [12] Differential Scanning Calorimetry (DSC) Thermal Analysis. *Anderson Materials Evaluation, Inc.* Columbia: Anderson Materials Evaluation, 2006-2015. Dostupné z: <http://www.andersonmaterials.com/dsc.html#>
- [13] METODY TERMICKÉ ANALÝZY. *Centrum materiálového výzkumu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně - Fakulta chemická, 2017. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-biokoloidu/termicka-analyza-a-kalorimetrie/metody-termicke-analyzy/>
- [14] SEINER, H., P. SEDLÁK a M. LANDA. *Bezkontaktní rezonanční ultrazvuková spektroskopie*. Praha: Ústav termomechaniky, AV ČR, 2011. Dostupné z: https://kolokvium.fjfi.cvut.cz/kolokvia/2011-2012/kolokv_final.pdf
- [15] SCHWARZ, R.B. a J.F. VUORINEN. Resonant ultrasound spectroscopy: applications, current status and limitations. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, 310(1-2), 243-250, 8. Dostupné z: http://ac.els-cdn.com/S0925838800009257-main.pdf?_tid=050c8ca2-42d5-11e7-beb7-00000aacb361&acdnat=1495887013_355f47bf3c7d1116a71da9de70cf3ed0
- [16] UPADHYAYA, G. *Powder metallurgy technology*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002. ISBN 1 898326 40 1.
-

-
- [17] SEIDL, S. *Ternary shape memory alloys fabrication by compactation of mechanically alloyed powder feedstocks*. Brno: Brno University of Technology, Faculty of Mechanical engineering, 2016. 42 s. Supervised by Ing. Jan Čížek, Ph.D.
- [18] Sintering / Green Compact / Diffusing. In: *Allengineering*. Dostupné z: <http://allengineering-info.blogspot.cz/2011/05/sintering-green-compact-diffusing.html>
- [19] REGINÁČ, J. Ternary shape memory alloys powder feedstock fabrication by advanced mechanical alloying. Brno: Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, 2016. 47 p. Supervisor Ing. Jan Čížek, Ph.D.
- [20] BARNES, Clive. Shape Memory and Superelastic Alloys: Copper Applications in Innovative Technology. In: *Innovations*. 1999. Dostupné z: <http://www.copper.org/publications/newsletters/innovations/1999/07/shape.html>
- [21] MIYAZAKI, Shuichi a Kazuhiro OTSUKA. Development of Shape Memory Alloys. *ISIJ International*. 1989, (29), 353-377. ISSN 1347-5460.

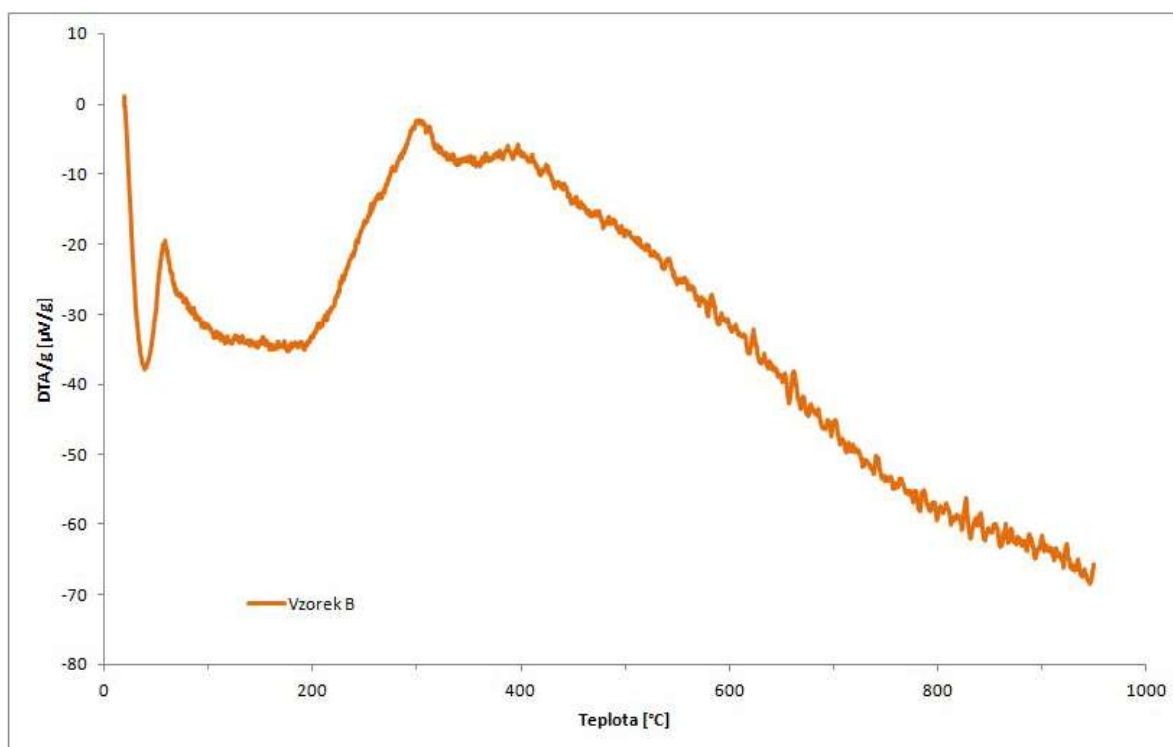
8 Přílohy

Příloha 1: Výsledky měření DTA

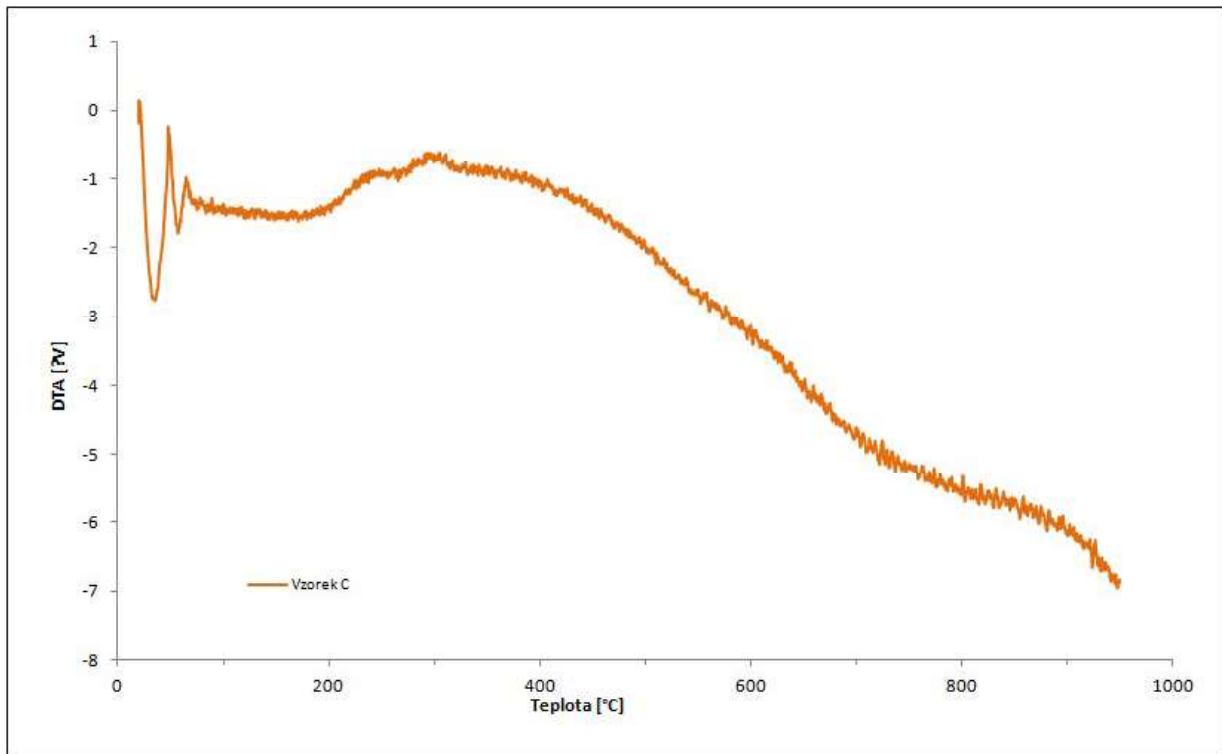
Vzorek A, rychlost ohřevu 10 °C/min



Vzorek B, rychlost ohřevu 10 °C/min



Vzorek C, rychlost ohřevu 5 °C/min



Vzorek C, rychlost ohřevu 10 °C/min

